



Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment

Nadjet Khelidj

► To cite this version:

Nadjet Khelidj. Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2006. English. NNT: 2006ENAM0033. pastel-00002025

HAL Id: pastel-00002025

<https://pastel.hal.science/pastel-00002025>

Submitted on 8 Dec 2006

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.



Ecole doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur

de

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité "Mécanique et Matériaux"

présentée et soutenue publiquement par

Nadjet KHELIDJ

le 04 octobre 2006

VIEILLISSEMENT D'ISOLANTS DE CABLES EN POLYETHYLENE EN AMBIANCE NUCLEAIRE

Directeur de thèse : Jacques VERDU

Co-directeur de thèse : Xavier COLIN

Jury :

M. Jean-Jacques PIREAUX, Professeur, LISE, FUNDP, Namur Président
M. Emmanuel BALANZAT, Directeur de Recherche CNRS, CIRIL, Caen.. Rapporteur
M. Jean-Luc GARDETTE, Professeur, LPMM, UBP, Aubière Rapporteur
Mme. Carole MONCHY-LEROY, Ingénieur de Recherche, EDF, Moret
sur Loing Examineur
M. Jacques VERDU, Professeur, LIM, ENSAM, Paris..... Examineur
M. Xavier COLIN, Maître de Conférences, LIM, ENSAM, Paris Examineur
M. Patrice THEROND, Ingénieur Principal, EDF, Villeurbanne..... Invité

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux
ENSAM, CER de Paris

A mes parents,

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent à Mr. Verdu, qui, il y a 3 ans, m'a permis de faire cette thèse en m'accueillant au sein de son laboratoire. Sachez que cela a été un plaisir et un honneur de travailler avec vous ; vous avez toujours fait preuve d'une grande disponibilité et d'une formidable générosité que je tenais à souligner ici.

J'aimerais remercier les membres du département MMC d'EDF R&D avec qui j'ai eu énormément de plaisir à travailler (Carole, Valéry, Charles), mais également ceux qui n'étaient pas directement impliqués dans mon travail, mais que j'ai eu la chance de côtoyer (Marc, Mr. Mialon). Je voudrais m'adresser en particulier à toi, Carole : tu m'as témoigné ta confiance tout au long de cette thèse, tu m'as toujours soutenue dans mes démarches, tu as toujours été là pour me conseiller (et pas seulement sur le travail de thèse), et pour tout cela, je te remercie très chaleureusement ... et promis, nous resterons en contact !

Je remercie très sincèrement Mr. Jean-Jacques Pireaux de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que Mrs. Emmanuel Balanzat et Jean-Luc Gardette d'avoir accepté la fonction de rapporteur. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail.

Cette thèse, financée par EDF R&D, fait partie d'un projet – MORGANE – initié par le SEPTEN. Je tenais donc à remercier vivement Mr. Patrice Thérond, ingénieur au SEPTEN, pour ses remarques au cours de nos différentes réunions, ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude à Mrs. Jean-Louis Pons et Serge Colombier, qui ont contribué à ce travail, notamment par la fourniture des antioxydants. Je vous remercie d'avoir toujours répondu présents à mes demandes, et de vos conseils lors des réunions que nous avons pu avoir.

Cette thèse a également permis d'initier certaines collaborations avec d'autres laboratoires, et notamment celui du Pr. Carrot à Saint-Etienne. Je tenais à le remercier, ainsi que son équipe, du dynamisme dont ils ont fait preuve à chacune de nos rencontres.

Je souhaite adresser un très grand merci à tous les membres du laboratoire. J'y ai été accueillie, il y a 3 ans, avec une gentillesse et une générosité que je n'oublierai jamais. J'y ai rencontré des personnes formidables, que j'espère et je suis sûre, je continuerai de voir. En particulier, Paulo, je voudrais te dire à quel point j'ai de la chance de t'avoir rencontré. Ton humour et ta bonne humeur m'ont été très précieux !

Merci aussi à Odile, notre secrétaire, qui nous aide beaucoup en s'occupant de tout ce qui est lié aux sujets administratifs ; comme tu le dis si bien : « voilà, ça, c'est fait » !!

Je ne peux oublier évidemment mes supers co-bureaux, Walid et Eskandar : merci pour l'ambiance qui régnait dans notre bureau ; j'ai été très heureuse de le partager avec vous.

En particulier, Walid, je sais que tu as toujours été très attaché à notre mascotte « gaspard », et qui trônait jusqu'à présent sur mon bureau, alors, promis, je te le confierai avant de partir ; j'espère que tu en prendras soin !

Je ne peux pas citer chaque doctorant ou post-doc avec qui j'ai partagé de très bons moments, alors je vous adresse à tous un grand merci général pour votre extrême sympathie, et les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons pu avoir autour du traditionnel café du matin, ou d'un déjeuner !

J'aimerais également remercier en particulier une personne formidable que j'ai rencontrée au cours de cette thèse et qui à l'époque, faisait partie des doctorants du laboratoire. Il s'agit d'un certain Rennan ! Tout simplement, merci d'être là et merci pour ce que tu es...

Enfin, je terminerai en remerciant ma famille, et en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenue. Merci Papa, Merci Maman.....

SOMMAIRE

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	3
------------------------------------	----------

Chapitre I. Etude Bibliographique

Introduction	9
---------------------------	----------

I. Analyse mécanistique des phénomènes de dégradation	12
--	-----------

I.1. Généralités sur le vieillissement radiochimique des matériaux polymères	12
--	----

I.2. Influence des vieillissements radio et thermo-oxydants sur les différentes échelles structurales du matériau	17
---	----

I.2.1. Modifications à l'échelle moléculaire	17
--	----

I.2.2. Modifications à l'échelle macromoléculaire	31
---	----

I.2.3. Modifications à l'échelle macroscopique	36
--	----

II. Analyse cinétique des mécanismes de vieillissement	44
---	-----------

II.1. Les modèles empiriques	45
------------------------------------	----

II.1.1. Le modèle d'Arrhenius	45
-------------------------------------	----

II.1.2. Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF)	46
--	----

II.2. Les modèles semi-empiriques	46
---	----

II.2.1. Le schéma d'autooxydation « standard »	46
--	----

II.2.2. Le schéma « standard » généralisé : modèle de Gillen, Clough et Wise ...	50
--	----

II.2.3. Le modèle de Decker, Mayo et Richardson	51
---	----

II.2.4. Le modèle de Gillen et Clough	52
---	----

II.3. Vers une approche non empirique de la durée de vie	54
--	----

II.3.1. Unicité du site actif (cas des homopolymères)	54
---	----

II.3.2. Principe de la modélisation	56
---	----

II.3.2.1. Point de départ du modèle : le schéma mécanistique	56
--	----

II.3.2.2. Schéma cinétique appliqué au « noyau »	56
--	----

II.3.3. Exemple d'application	58
III. Les phénomènes de stabilisation des polymères	65
III.1. Quelques généralités	65
III.1.1. Les inhibiteurs radicalaires	66
III.1.2. Les décomposeurs d'hydroperoxydes	69
III.1.3. Les mélanges synergétiques de stabilisants	71
III.2. La perte des antioxydants au cours du vieillissement	73
Conclusion	80

Chapitre II. Présentation des Matériaux, Méthodes Expérimentales et Numériques

Introduction	85
I. Présentation des matériaux	85
I.1. Le matériau dans son contexte industriel	85
I.2. Choix des matériaux pour l'étude	87
II. Préparation des échantillons	89
II.1. Le polyéthylène pur	89
II.2. Le polyéthylène stabilisé	90
II.3. Les élastomères EPDM	91
III. Techniques expérimentales	94
III.1. Echelle moléculaire	94
III.1.1. La spectroscopie Infra-Rouge	94
III.1.2. La spectroscopie Ultra-Violette	95
III.2. Echelles macromoléculaire et morphologique	95
III.2.1. La Gravimétrie	95
III.2.2. La Chromatographie de Perméation sur Gel (GPC)	97
III.2.3. La Rhéométrie à l'état fondu	98
III.3. Echelle microstructurale : l'Analyse Enthalpique Différentielle	100
III.4. Le vieillissement accéléré : choix et conditions	101
IV. Simulation Numérique	105

V. Caractérisation initiale des matériaux	106
V.1. Le Polyéthylène	106
V.1.1. Echelle moléculaire	106
V.1.1.1. Spectrophotométrie IR	106
V.1.1.2. Spectrophotométrie UV	107
V.1.2. Echelles macromoléculaire et morphologique	109
V.1.2.1. Détermination des masses molaires et des distributions par GPC	109
V.1.2.2. Détermination de la viscosité dynamique par Rhéométrie	109
V.1.3. Détermination des transitions thermiques et du taux de cristallinité par DSC	110
V.2. Les stabilisants	112
V.3. Détermination des coefficients d'extinction molaires IR et UV	113
V.3.1. En spectrophotométrie IR	114
V.3.2. En spectrophotométrie UV	115
V.4. Les élastomères EPDM	116
V.4.1. Analyse spectrophotométrique IR	116
V.4.2. Détermination des transitions thermiques et du taux de cristallinité par DSC	117
Conclusion	120

Chapitre III. La Radiooxydation du Polyéthylène Pur

Introduction	123
I. Caractéristiques générales du domaine (3) : le régime de Radiooxydation	127
II. Etude cinétique détaillée du régime de Radiooxydation – Construction du schéma de radiolyse	131
II.1. Les fondements de l'étude de DMR	131
II.2. Les modifications du modèle de DMR	135
II.2.1. Mise en évidence des contradictions de l'étude de DMR	135
II.2.2. Proposition d'un nouveau schéma mécanistique	136

II.3. La modélisation du régime de Radiooxydation – confrontation aux données expérimentales de DMR	140
Conclusion	142

Chapitre IV. La Thermooxydation du Polyéthylène Pur

Introduction	147
I. Résolution analytique du régime de Thermooxydation	151
II. Etude Expérimentale et Résolution Numérique du régime de Thermooxydation – confrontation modèle/expérience	154
Conclusion	172

Chapitre V. La RadioThermooxydation du Polyéthylène Pur

Introduction	177
I. Caractéristiques générales du domaine (2) : le régime de RadioThermooxydation	178
II. Effet du débit de dose sur le profil de concentration des produits d'oxydation	182
Conclusion	189

Chapitre VI. Effets des Antioxydants sur le Vieillissement du Polyéthylène

Introduction	193
I. La stabilisation du PE par l'antioxydant Phénolique	195
I.1. Partie expérimentale	195

I.2. Résultats du vieillissement thermooxydant	197
I.3. Proposition de modèle	206
I.4. La stabilisation dans le cadre du vieillissement radiochimique	208
I.5. Effet de la stabilisation sur la courbe durée de vie-débit de dose ...	211
II. La stabilisation du PE par l'antioxydant Thiodipropionate ..	212
Conclusion	216
Conclusion générale & Perspectives	219
Références Bibliographiques	227
Annexes	241
Annexe I	243
Annexe II	245
Annexe III	249

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la prédiction de durée de vie d'isolants de câbles en ambiance nucléaire est un problème aussi ancien que les centrales nucléaires elles-mêmes, autrement dit un problème d'environ un demi-siècle.

Le polyéthylène (et ses copolymères) étant l'un des isolants les plus utilisés, il a fait l'objet d'une littérature particulièrement abondante et son comportement est l'un des mieux connus.

Dès les années 1950, les principaux traits de son comportement radiochimique intrinsèque (en l'absence d'oxygène) étaient connus et quantifiés. Cependant, il est rapidement apparu que plus le débit de dose était faible, plus l'oxydation était importante, et qu'aux débits de dose d'intérêt, sur le plan industriel, le matériau périssait essentiellement par oxydation radicalaire en chaîne.

Les années 1960-1980 virent se développer de nombreux travaux sur la cinétique d'oxydation radio-amorcée avec prise en compte du contrôle cinétique par la diffusion de l'oxygène ; cependant, l'existence possible d'actes d'amorçage thermique (par décomposition des hydroperoxydes) était généralement ignorée.

Les années 1980-2000 furent caractérisées par un foisonnement de travaux analytiques de haute qualité, mais par une stagnation certaine des recherches en cinétique visant à synthétiser les résultats disponibles et à les exploiter efficacement pour la prédiction de la durée de vie.

L'émergence des méthodes numériques en modélisation cinétique, au début des années 2000, permet d'espérer un déblocage de cette situation. L'objectif principal de cette thèse est de participer à cette évolution en tentant d'apporter à EDF un outil de prédiction de durée de vie représentant un saut qualitatif par rapport aux modèles existants.

L'objectif industriel est la prédiction de durée de vie d'isolants de câbles à base de copolymères éthylène-propylène ; cependant, compte tenu de la démarche choisie, cet objectif était hors de portée de cette thèse. Nous avons donc décidé de nous limiter à l'étude du polyéthylène qui constitue de toute façon la première étape obligée de l'étude des copolymères. On peut rappeler par ailleurs que le comportement des copolymères à

prédominance d'éthylène est proche de celui du polyéthylène pur. Par exemple, d'après Decker et al. [Decker et al., 1973], la vitesse d'oxydation de copolymères EPR à 30% de propylène diffère de celle du polyéthylène d'un facteur inférieur à 2.

Quoiqu'il en soit, plutôt que de se focaliser sur un matériau, cette thèse vise un objectif méthodologique : comment mettre en place une démarche de prédiction de durée de vie non empirique, dont les résultats intermédiaires soient capitalisables ?

Ceci impose trois grandes étapes :

Première étape : l'établissement d'un modèle cinétique, dérivé d'un schéma mécanistique, rendant compte de l'évolution du polyéthylène « pur » dans un large intervalle de température (typiquement de l'ambiante à la température de fusion) et sur toute l'étendue de l'échelle des débits de dose inférieurs à 1 kGy.h^{-1} .

Deuxième étape : détermination des paramètres cinétiques complémentaires propres aux antioxydants utilisés. On verra apparaître ici une double complication liée à la diversité des antioxydants disponibles et à la complexité de leurs processus (physiques et chimiques) de consommation.

Troisième étape : détermination des paramètres cinétiques complémentaires propres au(x) comonomère(s) utilisé(s). Il faut savoir, ici, que la complexité du modèle cinétique croît de façon quasi-exponentielle avec le nombre d'espèces réactives. Jusqu'ici, les auteurs ont traité ces problèmes de cooxydation en faisant l'hypothèse simplificatrice qu'ils étaient en présence d'une espèce réactive virtuelle unique, dont les propriétés étaient intermédiaires entre celles des motifs comonomères. Cependant, la validité de cette hypothèse n'étant pas démontrée, et notre objectif général étant d'éradiquer l'empirisme, nous ne pouvons pas nous en satisfaire. Il faut donc s'affronter au problème de la modélisation cinétique de processus complexes comportant de l'ordre d'une vingtaine d'actes élémentaires (contre six dans le cas d'un site réactif unique).

Quatrième étape : étude des polymères chargés. Ici, nous allons rencontrer deux types de difficultés : a) les problèmes généraux liés aux critères de rupture des polymères chargés : comment la fragilisation locale de la matrice affecte-t-elle le comportement à la rupture global du composite ? Cette question, loin d'être triviale, est peu abordée par les mécaniciens qui, pour l'instant, se focalisent surtout sur les problèmes d'élasticité/viscoélasticité.

b) les problèmes propres aux charges réactives, et en particulier au noir de carbone, dont on connaît le rôle antioxydant. On entre alors ici dans le domaine de la chimie hétérogène qui demandera certainement des efforts importants de modélisation (prise en compte de la diffusion des espèces réactives, modèles 3D, etc.).

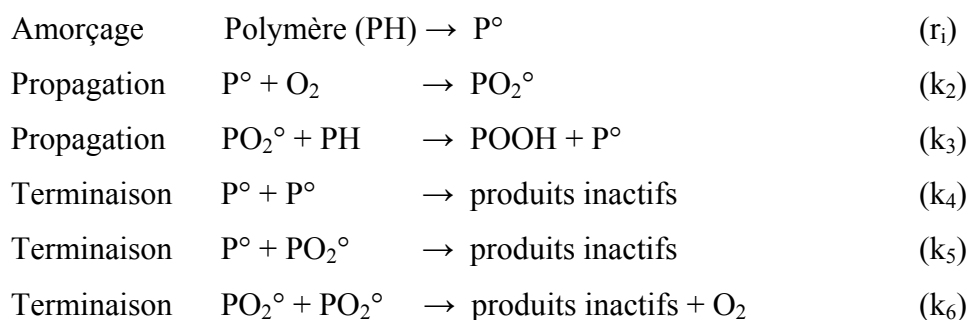
La présente thèse est essentiellement focalisée sur la première étape de cette démarche, mais présentera une incursion dans la deuxième étape.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

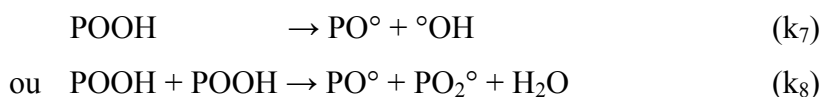
INTRODUCTION

La durée en service des polymères, et plus spécifiquement des polyoléfines, est déterminée par leur stabilité à l'oxydation. En effet, à la suite d'un processus autooxydant, la structure moléculaire du polymère change, conduisant irrémédiablement à une chute de ses propriétés d'utilisation, le critère mécanique étant le plus souvent retenu.

Malgré l'utilisation des polymères de façon abondante dans de nombreuses applications industrielles (peintures, câbles d'isolation de centrales nucléaires, pièces dans le domaine aéronautique, etc.), il faudra attendre les années 1940 pour que soit établi le schéma « standard » encore utilisé de nos jours, par les chercheurs de la RAPRA [Bolland et Gee, 1946]. Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne qui, dans le cas le plus simple, compte six étapes élémentaires :



Des équipes de recherche, américaines [Tobolsky et al., 1959] et russes [Ivanchenko et al., 1969] principalement, se sont intéressées à ce schéma et ont essayé de l'améliorer. Très rapidement, il s'est avéré que la prise en compte d'une ramification par décomposition des hydroperoxydes était nécessaire :



Cette découverte a considérablement compliqué la résolution des équations issues du schéma mécanistique précédent, et les moyens de calcul de l'époque n'étant pas suffisamment

sophistiqués, les auteurs ont donc été contraints à poser des hypothèses simplificatrices. On peut en citer quelques-unes ici :

- o l'état stationnaire : $\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = 0$; $\frac{d[\text{radicaux}]}{dt} = 0$;
- o les longues chaînes cinétiques ;
- o des relations mathématiques « pratiques » entre les constantes de vitesse de terminaison : $k_5^2 = 4k_4k_6$;
- o etc.

Les années 1970 apparaissent comme une période de crise. En effet, si, compte tenu des moyens expérimentaux de l'époque, un maximum semble avoir été atteint du point de vue de la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères au cours de leur vieillissement [Decker et al., 1973], sur le plan de la modélisation cinétique par contre, la situation reste au point mort.

Les années 1980 et 1990 ne sont pas plus saluaires pour la recherche sur la cinétique d'oxydation, et ce dans la plupart des secteurs concernés. Néanmoins, un domaine fait figure d'exception en la matière ces années-là : il s'agit du vieillissement radiochimique.

La raison principale de ce phénomène semble résider dans les exigences de sécurité dans le domaine électronucléaire, imposant donc des efforts particuliers en matière de prédiction de durée de vie. Une autre explication peut venir de la simplification de l'analyse cinétique - du moins dans une certaine fenêtre de température et de débit de dose - du fait de la constance de la vitesse d'amorçage radiolytique.

Les progrès les plus remarquables réalisés dans ce secteur sont à attribuer aux laboratoires Sandia aux Etats-Unis [Gillen et Clough, 1982], aux équipes du JAERI au Japon [Seguchi et al., 1983], ou encore à des équipes françaises en collaboration avec des laboratoires étrangers [Petruj et Marchal, 1980 ; Audouin et al., 1994].

Dans les années 2000, la mise en œuvre d'outils modernes de résolution numérique des schémas cinétiques (Matlab par exemple) a permis au laboratoire (LTVP à l'époque) de relancer les investigations en matière de modélisation cinétique [Colin et al., 2004]. Les modèles ayant révélé d'excellentes qualités prédictives, le laboratoire s'est investi dans ce

domaine, tout en ayant pour objectif d'apporter des améliorations supplémentaires au fur et à mesure de la levée des différents verrous scientifiques auxquels il a été confronté, et qui constituaient d'ailleurs à l'époque une des raisons de la désaffectation pour l'analyse cinétique des phénomènes de vieillissement.

Ce chapitre du mémoire sera structuré en trois parties principales :

Une première partie sera consacrée à l'étude mécanistique des phénomènes de dégradation des polymères soumis principalement aux effets de l'irradiation et de la température en présence d'oxygène. Cette section sera structurée de façon à ce que le lecteur puisse d'ores et déjà avoir une vision de la logique de notre démarche qui se veut multi-échelles et multidisciplinaire. En effet, les conséquences du vieillissement radio et thermo-oxydant sur les polymères seront décrites selon les différentes échelles structurales du matériau : moléculaire, macromoléculaire et enfin, macroscopique en utilisant et en maîtrisant les concepts théoriques propres à la cinétique chimique, la physico-chimie macromoléculaire, la science des matériaux, etc. afin de relier les différentes échelles entre elles.

Une fois les mécanismes élucidés, nous nous attacherons à présenter et critiquer les différentes approches proposées dans la littérature afin de modéliser le vieillissement des polymères. En particulier, nous montrerons que la majorité des modèles avancés fait appel à des vieillissements accélérés à partir desquels les auteurs extrapolent de façon abusive des lois de comportement qu'ils considèrent valables dans les conditions de service du matériau en question. Ces modèles, pour la plupart purement empiriques, conduisent donc souvent à des inexactitudes graves. Partant de ce constat, nous nous attacherons à développer une méthodologie plus rigoureuse de prédiction de durée de vie basée sur un modèle qui part d'un schéma mécanistique raisonnable duquel on dérive le schéma cinétique. L'expérimentation sert alors à tester le modèle et à identifier ses paramètres.

Enfin, nous terminerons par l'analyse des phénomènes de stabilisation des polymères en vue de se rapprocher au maximum des matériaux réellement utilisés dans l'industrie nucléaire.

I. Analyse mécanistique des phénomènes de dégradation

I.1. Généralités sur le vieillissement radiochimique des matériaux polymères

L'étude des mécanismes physico-chimiques de vieillissement des polymères exposés aux radiations ionisantes (vieillissement radiochimique) a suscité un grand intérêt technique et scientifique dans les années 1950-70 où se sont illustrés les noms de Charlesby, Bovey, Chapiro entre autres. Cet intérêt est quelque peu retombé dans les années 1980-90, mais il est relancé à l'heure actuelle par l'émergence de nouveaux besoins industriels, en particulier en termes de prolongation de la durée de vie des installations nucléaires.

On appelle vieillissement tout phénomène se traduisant par une évolution plus ou moins lente et irréversible de la structure, de la composition ou de la morphologie d'un matériau polymère.

On appelle vieillissement radiochimique tout phénomène de vieillissement résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes, qui se caractérisent par une haute énergie, c'est-à-dire une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique [Schnabel, 1981]. Il s'agit alors de particules chargées (électrons, protons, particules alpha, ions lourds), ou de radiations électriquement neutres telles que les radiations de photons ou de neutrons ; les radiations de photons comprenant les rayonnements ultra-violet, X, et gamma.

Dans le cas du vieillissement radiochimique, c'est la structure du motif monomère qui est affectée par ces interactions, et la transformation chimique induite affecte alors des sites répartis aléatoirement le long des macromolécules.

La quantité d'énergie absorbée par le polymère est appelée la dose et s'exprime en Gray (Gy) (NFX 02210) ; le Gray correspondant à l'absorption d'un Joule par kilogramme de matière. Aujourd'hui encore, de nombreux auteurs continuent cependant à utiliser l'ancienne unité : le rad et qui vaut un centième de Gray. L'intensité du rayonnement, définie comme

l'énergie absorbée par la matière par unité de temps, est appelée débit de dose ; son unité officielle est le Gy.s⁻¹.

Il faut bien souligner que l'amorçage radiochimique présente un caractère non sélectif [Chapiro, 1962 ; Schnabel, 1981 ; Grassie et Scott, 1985 ; Clough, 1988 ; Verdu, 1990], contrairement à l'amorçage photochimique où les radiations des photons UV ou visibles sont absorbées sélectivement au niveau de certains groupements de la macromolécule, appelés groupes chromophores, induisant ainsi une rupture des liaisons située préférentiellement au voisinage des sites d'absorption [Grassie et Scott, 1985].

Une autre grandeur importante souvent rapportée dans la littérature est celle du rendement radiochimique G d'une réaction, qui est défini comme le nombre d'espèces chimiques formées pour 100 eV absorbés. Considérons le processus suivant :



et l'état d'avancement tel que x moles de B sont formées par kg de matériau. Le nombre d'événements radiochimiques est alors :

$$n = x \cdot N_A \text{ où } N_A \text{ est le nombre d'Avogadro} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Soit W la dose correspondante en Gy. Sa valeur en centaines d'eV est :

$$\omega = \frac{W}{1,6 \cdot 10^{-17}} = 6,25 \cdot 10^{16} W$$

Le rendement radiochimique est donc :

$$G(B) = \frac{n}{\omega} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} x}{6,25 \cdot 10^{16} W} \text{ , soit } G(B) = 9,63 \cdot 10^6 \frac{x}{W}$$

Le rendement radiochimique d'un processus donné dépend de la nature de la radiation. Cette dernière détermine en effet le mode précis de transfert d'énergie et l'atténuation dans l'épaisseur traversée. Moore et Choi [Moore et Choi, 1991] ont comparé les résultats de l'irradiation du PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)) par quatre sources différentes. Ils ont étudié la coupure de chaîne (s) et la destruction des esters (de). Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

Source	Protons	Rayons X	Electrons	UV lointains
G(s)	28	20	13,5	7,2
G(s)/G(de)	0,23	0,29	0,18	0,026

Tableau I.1. Rendement en coupures de chaînes (s) exprimé en nombre de coupures par macromolécule initiale et par $J.cm^{-2}$. Rapport des coupures aux destructions d'esters (de). D'après Moore et Choi [Moore et Choi, 1991].

Cet exemple illustre bien l'influence de la nature de la radiation, tant sur le plan quantitatif que sur le plan qualitatif. On voit par exemple que la destruction d'esters est favorisée relativement à la coupure de chaîne dans le cas des UV lointains et des électrons. En revanche, la coupure est particulièrement favorisée dans le cas des rayons X.

Plus récemment, N. Dély [Dély, 2005] a également mis en évidence l'influence de la nature de l'irradiation sur l'oxydation d'un élastomère de type EPDM : il a montré que pour un débit de dose donné (100 kGy.h^{-1}), la vitesse d'oxydation, déterminée lors de mesures en pression, est quatre fois plus importante pour des irradiations aux électrons ($E = 1 \text{ MeV}$) que pour des ions (^{13}C , $E = 10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$). Les valeurs de rendement d'oxydation ($G(-\text{O}_2)$) trouvées sont également très affectées par le type de radiation : N. Dély trouve un rapport 4 entre des échantillons irradiés aux ions et aux électrons.

En ce qui concerne la manière dont l'énergie est « déposée » dans la matière, une notion importante est celle de transfert d'énergie linéaire (LET) dans le cas de l'irradiation par des particules. Le LET est la quantité d'énergie dissipée par unité de longueur par une particule chargée traversant le matériau. Le LET dépend du nombre atomique des atomes constituant le matériau, de la masse de la particule et de sa charge. Le LET augmente lorsque ces trois grandeurs augmentent. Plus la particule est grosse, plus la dégradation liée à son interaction avec le matériau est concentrée au voisinage de sa trajectoire. Nous n'entrerons pas dans les détails de ce type de phénomène qui suscite de plus en plus d'intérêt à cause des applications industrielles des ions lourds. Le lecteur pourra se référer par exemple aux auteurs suivants : [O'Donnel et Sangster, 1970 ; Christophorov, 1971 ; Swallow, 1973 ; Schnabel et coll., 1989 et 1991, Balanzat et al., 1994].

On rencontre souvent dans la littérature des valeurs de rendements en coupures de chaînes ($G(s)$) ou en réticulations ($G(x)$), ces deux réactions jouant, comme on le verra plus tard, un rôle essentiel dans la modification des propriétés mécaniques du matériau, en

particulier le comportement à la rupture (fragilisation), puisqu'elles affectent directement le squelette macromoléculaire. Le tableau suivant présente quelques valeurs de rendements en coupures de chaînes, réticulations, ou gaz, pour un certain nombre de polymères irradiés en absence d'oxygène.

Polymère	G(s)	G(x)	$\frac{G(s)}{G(x)}$	G(gaz total)	Produits volatils	T(°C)	Références
Polyéthylène <i>basse densité</i> <i>haute densité</i>		2.0 1.9 1.3 2.1 3.3 6.2 1.8 2.4 3.3 4.5			H ₂	ambiante 133 30 100 150 220 30 100 150 220	Benson, 1968 Mandelkern, 1972 Wu et al., 2000
Polypropylène <i>atactique</i> <i>isotactique</i>	0.24 0.24 0.62	0.27 0.16 0.50	0.9 1.5		H ₂ (2.3) ; CH ₄ (0.1) H ₂ (2.3) ; CH ₄ (0.1)	ambiante	Schnabel et Dole, 1963 ; Geymer, 1972
Polyisobutylène	1.5-5.0	< 0.05		0.9-2.1		ambiante	Turner, 1963 ; Alexander et al., 1955 ; Ayrey et Turner, 1964 ; Böhm, 1972
Polystyrène	0.02	0.03	0.67			ambiante	Alberino et Graessley, 1968
Poly- α -méthylstyrène	0.25 0.5				α -méthylstyrène (25) ; H ₂ (0.035) ; CH ₄ (0.035)	ambiante	Kotliar, 1959
Poly(méthacrylate de méthyle)	1.2-2.6			1.3-3.0	CO ; CO ₂ ; HCOOCH ₃ ; CH ₄ ; H ₂ ; CH ₃ OH ; CH ₃ OCH ₃	ambiante	Kardash et Krongauz, 1971
Poly(acétate de vinyle)	0.06-0.1	0.1-0.4		1.35	H ₂ (0.64) ; CH ₄ (0.34) ; CO (0.18) ; CO ₂ (0.06)	30-50	Wall et Brown, 1957 ; Alexander et Tomms, 1958 ; Burlant et al., 1959 ; Todd, 1960 ; Shultz et al., 1963 ; Brovkova et Bagdasarjan, 1969 ; Itzhaki et Alexander, 1961 ; Wündrich, 1969 ; David et al., 1972
							Miller et al., 1963 ; Mittelhauser et Graessley, 1969 ; Schnabel et Schamberg, 1967 ; Yonetani et Graessley, 1970 ; Graessley, 1972
Poly(phényl vinyle cétone)	0.31	0.24	1.3				David et al., 1970 ⁽¹⁾
Polytétrafluoroéthylène	0.35 0.1-0.2			0.33	CF ₄ ; C ₂ F ₆ ; C ₃ F ₈	36 ambiante	David et al., 1970 ⁽²⁾
Polychlorotrifluoroéthylène	0.67					20	Tagawa et al., 1975 ; Golden, 1960 ; Ferse et al., 1968
Polyoxyméthylène	11.1	6.5	1.7		HCHO (4) ; H ₂ (1.7) ; CH ₄ (0.14) ; CO (0.13)	14	Florin et Wall, 1961
Poly(oxyde d'éthylène)	2.0	1.8	1.1		H ₂ ; CH ₄ ; CO	ambiante	Fischer et Langbein, 1967
Poly(oxyde de tétrafluoroéthylène)	1.8		> 10		COF ₂	0	Salovey et Dammont, 1963 ; Schnabel, 1970
Polyoxyde de tétraméthylène	0.69	0.93	0.74	0.8		ambiante	Barnaba et al., 1966
Poly(oxyde de propylène)	0.22 0.51	0.15 0.31	1.46 1.65		H ₂ (0.97) ; CO (0.2) ; CH ₄ (0.06) H ₂ (1.12) ; CO (0.41) ; CH ₄ (0.07)	ambiante	Golden, 1965
Poly(oxyde de propylène) <i>atactique</i> <i>isotactique</i>						ambiante	Roberts et al., 1971

Tableau I.2. Rendements en coupures de chaînes, réticulations, et gaz pour quelques polymères irradiés en conditions anaérobies.

Les radicaux produits lors de l'irradiation d'un matériau résultent d'interactions photons-matière qui consistent en une cascade de processus hétérogènes que nous ne détaillerons pas ici. On peut toutefois noter qu'il existe trois effets principaux des interactions entre les rayonnements électromagnétiques et la matière : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la production de paires (transformation d'un photon en négaton et positon).

I.2. Influence des vieillissements radio et thermo-oxydants sur les différentes échelles structurales du matériau

I.2.1. Modifications à l'échelle moléculaire

La détermination des produits de dégradation, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif, est relativement simple et met en œuvre des techniques de caractérisation expérimentale classiques. C'est ainsi que les radicaux peroxydes $\text{PO}_2^\bullet$ peuvent être appréhendés grâce à la technique de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), la teneur en doubles liaisons par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou spectrophotométrie Infra Rouge, les hydroperoxydes POOH par des méthodes de dosage chimique, et enfin les espèces carbonyles et hydroxyles par spectrophotométries Infra Rouge et Ultra Violette.

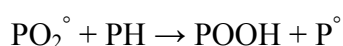
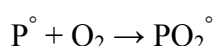
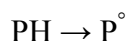
Si la technique de spectrophotométrie IR est très largement employée, en revanche, le recours à la RMN, et en particulier à l'état solide, est assez rare dans le domaine des études de vieillissement. Concernant la technique de dosage chimique pour la détermination des espèces hydroperoxydes, une équipe en France s'est particulièrement attachée à ce problème : il s'agit de l'équipe du Pr. Gardette à Clermont-Ferrand. On pourra d'ailleurs se reporter avantageusement à un article paru dans *Polymer Photochemistry* [Gardette et Lemaire, 1986] où une analyse approfondie de différentes méthodes de titration ont été passées en revue, conduisant les auteurs à une présentation des avantages mais également des limites des méthodes de titration des hydroperoxydes dans les polymères solides. On y apprend par exemple que la méthode iodométrique, assez répandue dans la littérature, ne peut être utilisée que pour des hydroperoxydes thermiquement stables jusqu'à une température de 80°C.

De nombreux travaux se sont attachés à la détermination et la quantification des différentes espèces issues de la dégradation du polymère, et ce, de manière plus ou moins fine. Nous allons tenter d'en donner un aperçu dans ce qui suit, en notant d'ores et déjà que la

quantité de travaux sur le vieillissement thermo-oxydant des polymères est bien inférieure à celle dédiée aux modifications d'origine radio ou photochimique.

Dans un récent travail de l'équipe de Clermont-Ferrand [Rivaton et al., 2005], l'identification et la quantification des principales modifications chimiques résultant de la radiooxydation de films d'EPDM et d'EPR ont été entreprises.

Le schéma d'oxydation simplifié dans ce cadre est le suivant :



En associant la technique de titration chimique et la spectrophotométrie IR, les rendements de formation des espèces cétones, acides carboxyliques, alcools et hydroperoxydes, ont été déterminés. Ils sont reportés dans le tableau suivant :

Produits	G(EPDM)	G(EPR)
Hydroperoxydes	15.0	6.0
Cétones	13.9	3.0
Acides	4.4	2.0
Alcools	4.1	2.0
Peroxydes	0.3	0.2
ENB (diène)	32.1	---

Tableau I.3. Rendements en produits d'oxydation formés et en unités ENB (Ethylidène Norbornène) disparues. D'après Rivaton et al. [Rivaton et al., 2005].

Les différences de comportement entre EPDM et EPR sont ici éloquentes : l'EPDM se dégrade bien plus rapidement que l'EPR, et le graphe suivant, qui présente les évolutions des concentrations en acides carboxyliques et en cétones d'un EPDM et d'un EPR radiooxydés en fonction de la dose, vient renforcer cette constatation : on assiste en effet à une accumulation des espèces acides carboxyliques bien plus rapide dans l'EPDM que dans l'EPR.

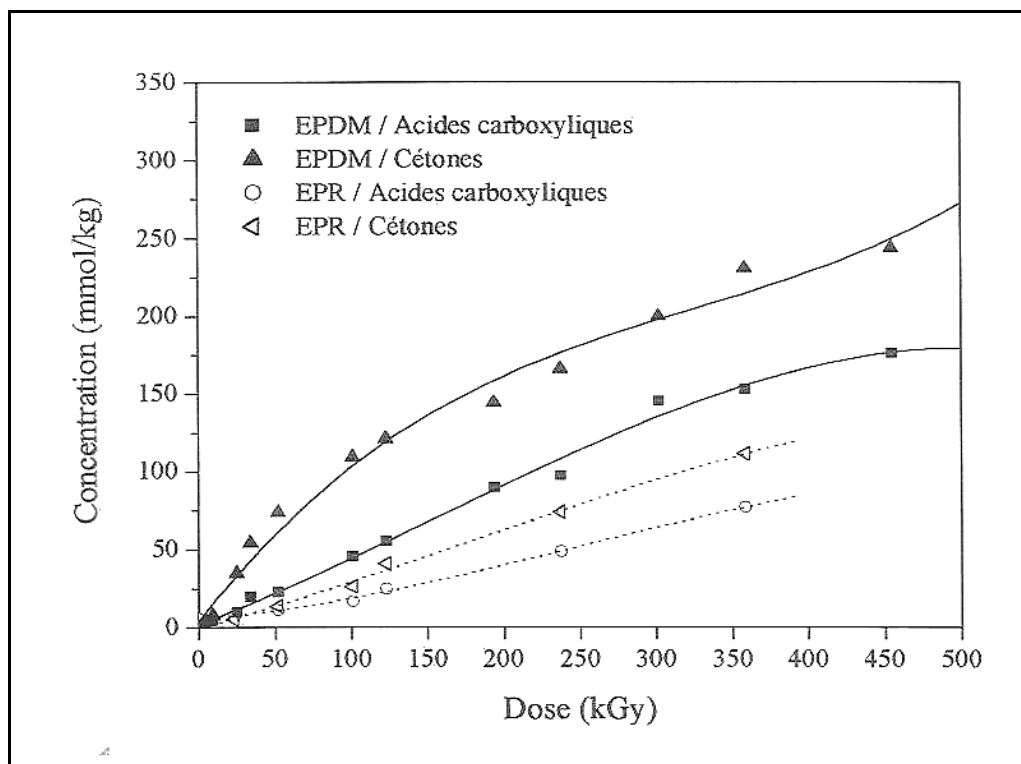


Figure I.1. Evolutions des concentrations en acides carboxyliques et en cétones d'un EPDM et d'un EPR radiooxydés en fonction de la dose. D'après S. Cambon [Cambon, 2001].

Les auteurs ont également mené des expériences sous argon, et ont constaté que le rendement de consommation des doubles liaisons des ENB, qui était de 32,1 sous oxygène, n'est plus que de 4,5 sous argon. Ils en concluent alors que la présence de l'oxygène accélère la consommation des doubles liaisons du diène.

Il est intéressant de comparer les résultats du tableau I.3. à ceux obtenus par l'équipe de Mayo [Decker et al., 1973] trente ans plus tôt, pour des copolymères éthylène-propylène se distinguant principalement par leur teneur en unités éthylène, et soumis à de la radio-oxydation amorcée par des irradiations gamma pendant 70 heures à 45°C, et à deux débits de dose : 6,5 et 17,5 Gy/min. Notons, pour pouvoir comparer aux résultats précédents, que le copolymère se rapprochant le plus de celui étudié par l'équipe française d'un point de vue de la fraction molaire en éthylène est celui noté EP-B.

Au-delà de ce parallèle entre produits d'oxydation résultant d'un phénomène photo ou radio-amorcé, les deux principaux intérêts de l'étude de Decker, Mayo et Richardson sont :

- d'une part, la comparaison des comportements des copolymères EP (éthylène-propylène) et de leurs homopolymères PE (polyéthylène) et PP (polypropylène), et

- d'autre part, le traitement cinétique des phénomènes, et en particulier les aspects méthodologiques, que nous exposerons dans la partie II. de ce chapitre.

Le tableau ci-dessous reprend les principales caractéristiques des échantillons étudiés et les résultats de rendements associés :

Polymère	Fraction molaire en Ethylène	G _{POOH}		G _{POOP}		G _{C=O}		G _{POH}		G _{AO2}	
		6,5 Gy/min	17,5 Gy/min	6,5 Gy/min	17,5 Gy/min	6,5 Gy/min	17,5 Gy/min	6,5 Gy/min	17,5 Gy/min	6,5 Gy/min	17,5 Gy/min
IPP	0,0	111	68	3	3	15	11	11	8	132	85
APP	0,0	119	70	4	3,5	12	9,5	21,2	20	156	101
EP-A	0,37	42,4	25	3	3,4	9,5	7,5	9,9	7,9	60	39,5
EP-B	0,73	18	11,5	4	3,6	6	5,2	-	-	26	19
EP-C	0,86	14	8,0	3	3,3	5,0	4,7	-	-	21	15,5
PE-1 (χ_c = 50%)	1,00	9,2	5,5	3	3,2	4,2	4,1	-	-	16	12,0
PE-2 (χ_c = 75%)	1,00	5,6	3,5	3	3,0	3,2	3,6	-	-	12	9,7

Tableau I.4. Rendements en produits d'oxydation formés et en consommation d'oxygène lors d'oxydations gamma-amorcées pendant 70 heures à 45°C, et à 6,5 et 17,5 Gy/min pour des films de PP (iso et atactiques), PE et copolymères éthylène-propylène. D'après Decker, Mayo et Richardson [Decker et al., 1973].

Ce tableau révèle ainsi des tendances très intéressantes. On observe que les produits principaux de l'oxydation du PP sont les hydroperoxydes POOH, ces derniers diminuant considérablement avec la teneur en unités éthylène, et ce pour les deux débits de dose ; tandis qu'on observe une constance quasi parfaite du rendement en espèces peroxydes pour le plus fort débit de dose ; la variation restant relativement faible pour le débit de 6,5 Gy/min. De même, les rendements en consommation d'oxygène sont très affectés par la teneur en unités éthylène, et diminuent lorsque l'on se rapproche du polyéthylène pur.

La figure suivante a précisément pour but de mettre en lumière l'influence de la composition du polymère sur les variations des rendements en produits d'oxydation.

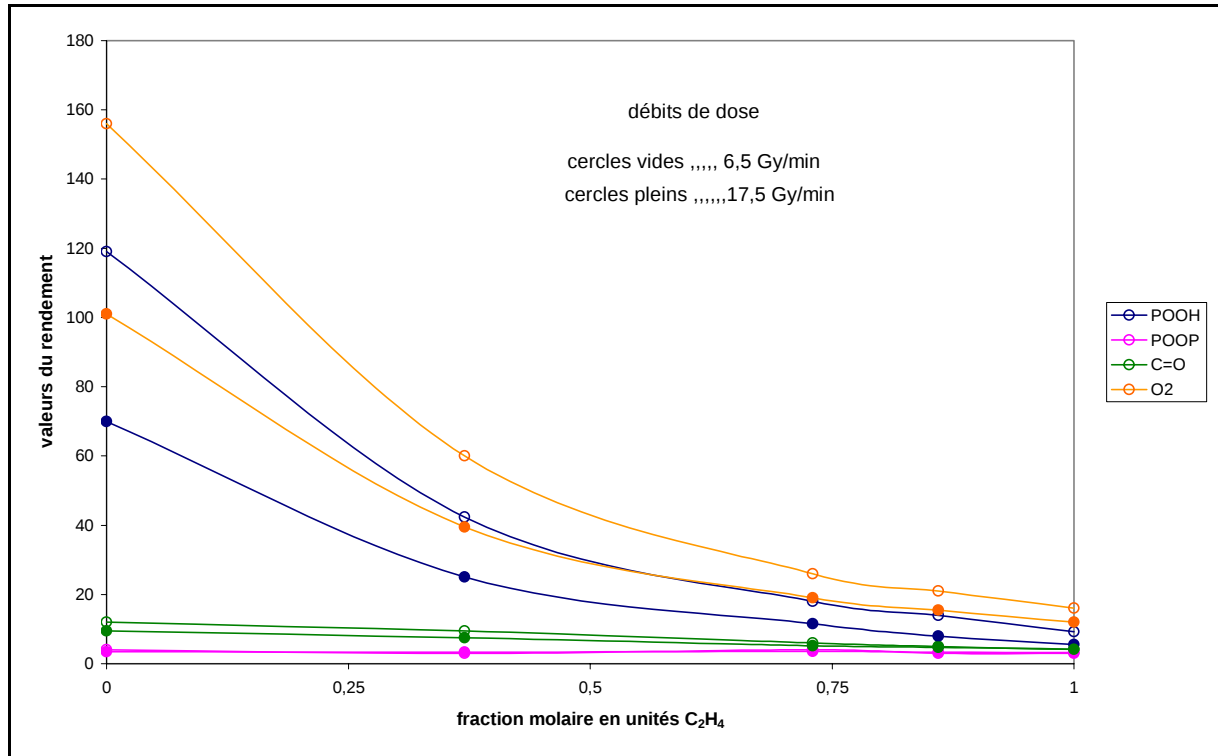


Figure I.2. Oxydations gamma amorcées des APP (PP atactiques), PE et de leurs copolymères à 45°C : (○) débit de dose de 6,5 Gy/h et (●) débit de dose de 17,5 Gy/min. Le rendement en POOP reste quasi constant d'un débit à l'autre. Graphes tracés à partir des données issues des travaux de Decker et al. [Decker et al., 1973].

D'après la figure présentée ci-dessus, les rendements en espèces peroxydes POOP et carbonyles $C=O$ ne semblent presque pas varier avec la composition du polymère, tandis que les hydroperoxydes POOH voient leur rendement décroître très nettement lorsque la teneur en unités éthylène dans le polymère augmente, et ce, quel que soit le débit de dose. Quant au rendement en consommation d'oxygène, il suit la même tendance que celui des POOH.

Les décroissances des valeurs de rendements en POOH et en consommation d'oxygène sont très marquées entre 0 et 75% d'unités éthylène environ, c'est-à-dire que les variations observées ont lieu principalement lorsque l'on passe du polypropylène pur au copolymère désigné par EP-B. Les auteurs soulignent le fait que dans le cas du copolymère EP-A (à 37% d'éthylène), les rendements $G_{\Delta O_2}$ et G_{POOH} ne représentent que 39 et 35% respectivement de ceux du polypropylène APP, tandis que pour le copolymère EP-B, plus riche en unités éthylène (73%), les taux sont de 18 et 16% respectivement. On déduit alors de ce résultat que les longueurs des chaînes cinétiques (l_{cc}) – qui représentent le nombre de molécules de dioxygène absorbées lors de la propagation par radical moyen impliqué dans l'amorçage –

diminuent lorsque la teneur en éthylène augmente : elle est de 13 pour l'APP et de 1,8 pour l'EP-B à 6,5 Gy/min. La formule utilisée pour calculer ces valeurs est donnée ci-dessous :

$$lcc = \frac{G_{\Delta O_2} - G_i/2}{G_i} \quad \text{avec } G_i = 11 \text{ pour l'APP et l'EP-B d'après les auteurs.}$$

Si l'on s'intéresse maintenant aux effets spécifiques de la cristallinité sur l'oxydation des polymères, on s'aperçoit que les rendements en espèces carbonyles et peroxydes diminuent de façon assez modérée avec la cristallinité. Par contre, pour ce qui est des rendements en hydroperoxydes et en consommation d'oxygène, on observe une décroissance très nette lorsque le taux de cristallinité augmente, et ce, de façon quasi-linéaire. La figure suivante permet de s'en rendre compte en comparant les deux copolymères EP-B et EP-C ainsi que les deux homopolymères PE-1 et PE-2 (le copolymère EP-A étant amorphe).

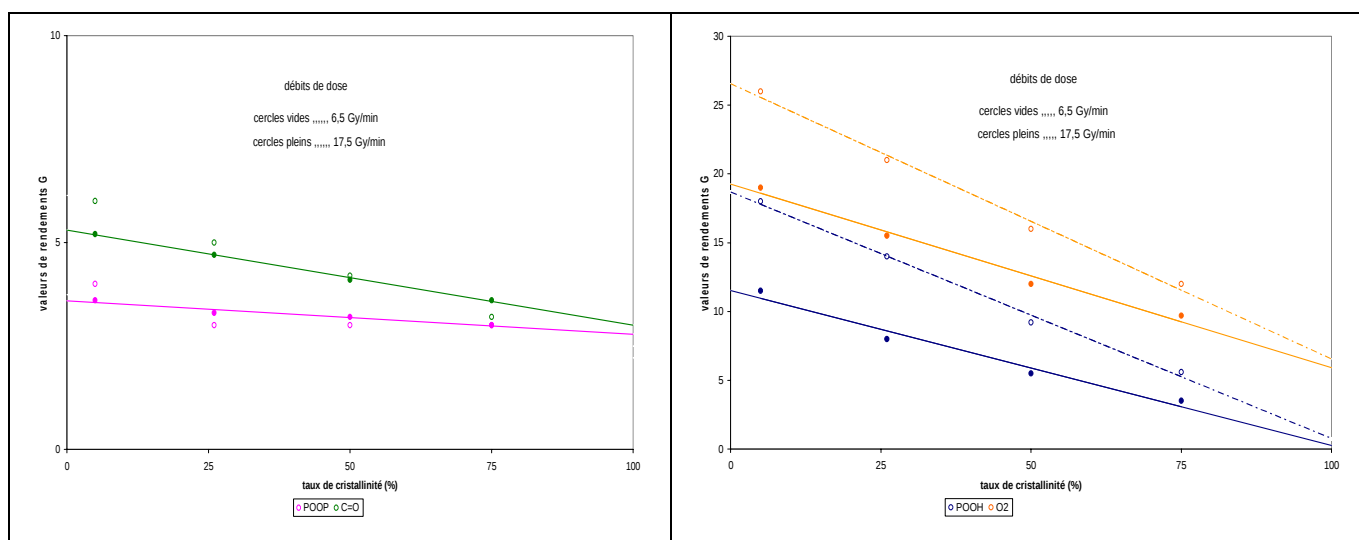


Figure I.3. Dépendance des valeurs de rendements G en produits d'oxydation avec la cristallinité :
 (○) débit de dose de 6,5 Gy/min ; (●) débit de dose de 17,5 Gy/min. Graphes tracés à partir des données issues des travaux de Decker et al. [Decker et al., 1973].

Plus récemment, N. Dély [Dély, 2005] a présenté de nombreux résultats concernant l'influence de divers paramètres (dose, débit de dose, pression en oxygène) sur les valeurs de rendements en différents produits d'oxydation et en consommation d'oxygène, pour un élastomère de type EPDM soumis à de la radiooxydation. La figure suivante rassemble des résultats de sources différentes : les valeurs expérimentales de Dély obtenues lors d'irradiations aux électrons d'un EPDM hexadiène à $P_{O_2} = 15$ mbar ; celles de Corbin [Corbin, 2001] obtenues pour le même élastomère que celui de Dély mais à une pression en

oxygène de 1000 mbar ; celles issues des travaux de Cambon [Cambon, 2001] lors d'irradiations gamma d'un EPDM norbornène et d'un EPR sous flux dynamique d'oxygène à $I = 1 \text{ kGy.h}^{-1}$; et enfin celles relatives aux travaux de Decker [Decker et al., 1973] présentés ci-dessus, appliquées à l'élastomère noté EP-C, et à du polypropylène à $P_{O_2} = 830 \text{ mbar}$ [Decker et Mayo, 1973]. Notons que les valeurs de rendements rapportées dans la figure suivante sont exprimées en mol.J^{-1} , alors que dans notre cas, tout comme dans l'article de Decker et al. [Decker et al., 1973], les rendements sont exprimés pour 100 eV d'énergie absorbée. Le lien entre les deux unités est le suivant :

$$G_{(\text{mol.J}^{-1})} = \frac{1}{9,6.10^6} G_{(100\text{eV})^{-1}} \simeq 10^{-7} G_{(100\text{eV})^{-1}}$$

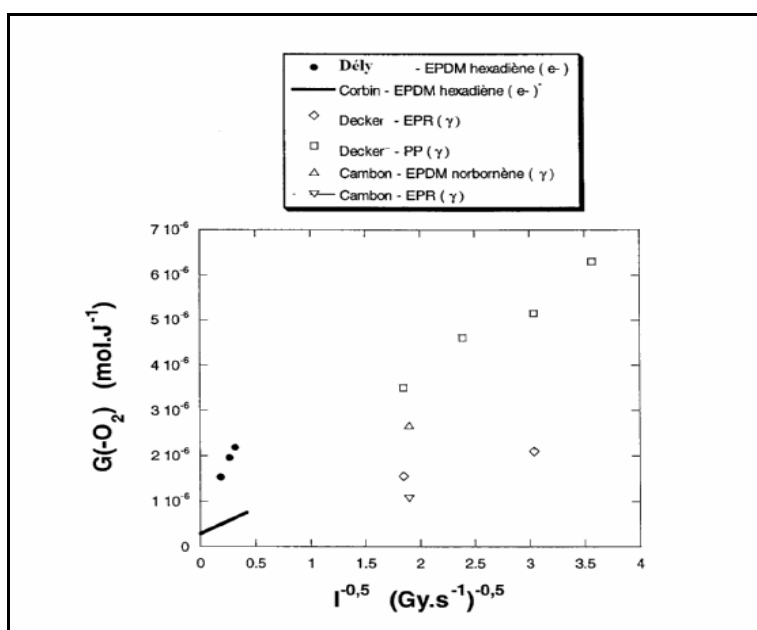


Figure I.4. Evolution du rendement en consommation d'oxygène en fonction de $I^{0.5}$. D'après Dély [Dély, 2005].

- (●) irradiations aux électrons d'EPDM hexadiène à $P_{O_2} = 15 \text{ mbar}$; valeurs de Dély [Dély, 2005]
- (—) irradiations aux électrons d'EPDM hexadiène à $P_{O_2} = 1000 \text{ mbar}$; valeurs de Corbin [Corbin, 2001]
- (◇) irradiations γ du EP-C à $P_{O_2} = 870 \text{ mbar}$; valeurs de Decker et al. [Decker et al., 1973]
- (□) irradiations γ du PP à $P_{O_2} = 870 \text{ mbar}$; valeurs de Decker et Mayo [Decker et Mayo, 1973]
- (Δ) irradiations γ d'EPDM norbornène sous flux dynamique d'oxygène ; valeurs de Cambon [Cambon, 2001]
- (▽) irradiations γ d'EPR sous flux dynamique d'oxygène ; valeurs de Cambon [Cambon, 2001].

Bien que Dély et Corbin aient utilisé le même matériau, les différences entre les valeurs obtenues sont en partie dues au fait que Corbin a utilisé une méthode indirecte qui ne peut pas prendre en compte tous les produits d'oxydation. En outre, on observe que la valeur du rendement pour l'EPR de Cambon est inférieure à celle de l'EPDM, ce qui paraît logique puisque l'unité diénique est connue pour augmenter la consommation d'oxygène. Bien que les polymères rassemblés dans ce graphe soient assez différents, on peut en ressortir une tendance générale : les valeurs de rendements varient d'un échantillon à l'autre, et d'une méthode à l'autre, d'un facteur 2 voire 3 au maximum.

Globalement, pour des irradiations aux électrons, l'évolution de $G(O_2)$ avec $I^{-0.5}$ est linéaire, comme l'affirmaient Mayo et son équipe [Decker et al., 1973], puisque les auteurs avaient proposé une expression de rendement d'une espèce quelconque X de la forme suivante :

$$G(X) = \alpha + \beta I^{-1/2}$$

En revanche, à première vue, il semblerait qu'il n'y ait pas d'effet significatif du débit de dose sur $G(O_2)$ pour des irradiations aux ions.

D'autre part, l'auteur observe une augmentation du rendement en consommation d'oxygène avec la dose qui tend ensuite à saturation vers 300 kGy, et ce, quels que soient le débit de dose, le type d'irradiation, ou la pression en oxygène.

Concernant les gaz de radiolyse, il semble que l'effet de l'oxygène sur le rendement en hydrogène produit - gaz majoritaire issu de la radiooxydation - est quasi nul pour des irradiations aux ions C et relativement léger pour des irradiations aux électrons. En effet, pour des irradiations aux électrons, on observe une diminution légère ($\sim 10\%$) de $G(H_2)$ entre 1 et 200 mbar de pression d'oxygène (figure I.5). La valeur moyenne selon l'auteur est de $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$, soit environ 3,2 si l'on se réfère au système d'unités $(100 \text{ eV})^{-1}$ classiquement adopté, bien que n'étant pas SI.

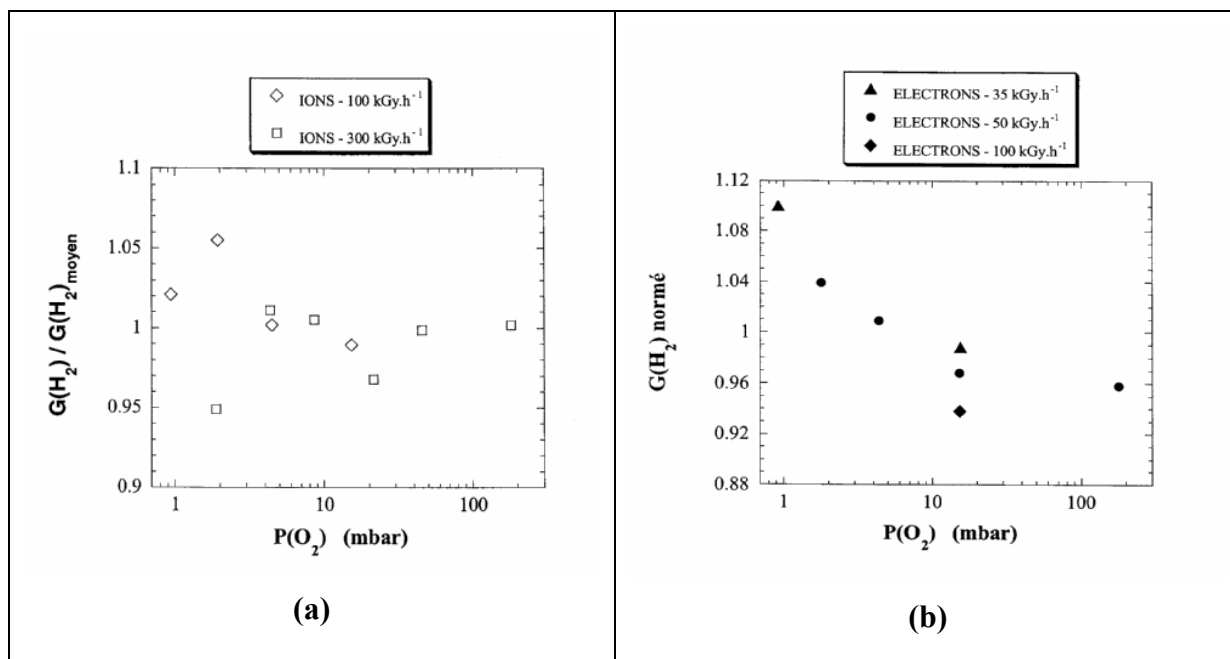


Figure I.5. Evolutions, avec la pression en oxygène, des rendements en production de H_2 normés à la valeur moyenne des points sur la figure (a) lors d'irradiations aux ions ^{13}C ($E = 10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$) aux débits de dose de 100 et 300 kGy.h^{-1} et (b) lors d'irradiations aux électrons à 3 débits de dose : 35, 50 et 100 kGy.h^{-1} .

Du point de vue de la thermooxydation, la dégradation des polymères est amorcée par la décomposition d'espèces très instables, les hydroperoxydes.

La thermo-oxydation résulte de ce que l'on appelle une réaction radicalaire en chaîne ramifiée, autrement dit une réaction en chaîne qui produit son propre amorceur. L'instabilité des polyoléfinés résulte principalement de l'existence d'atomes d'hydrogène dits labiles. Evidemment, dans le cas d'espèces hydrocarbonées pures, cette réaction d'arrachement d'hydrogène est relativement difficile du fait des valeurs assez élevées des énergies de dissociation des liaisons C-C (350 kJ.mol^{-1}) et C-H (390 kJ.mol^{-1}). Par contre, dans le cas de polymères, du fait de la présence de produits secondaires (résidus catalytiques, hydroperoxydes issus du processus de polymérisation, etc.) [Carlsson et Wiles, 1976] inhérents aux processus mêmes de synthèse des polymères, cette réaction devient bien plus facile. Les macroradicaux alkyles qui en résultent, réagissent alors très rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes qui se transforment finalement en espèces hydroperoxydes après l'arrachement d'un second atome d'hydrogène.

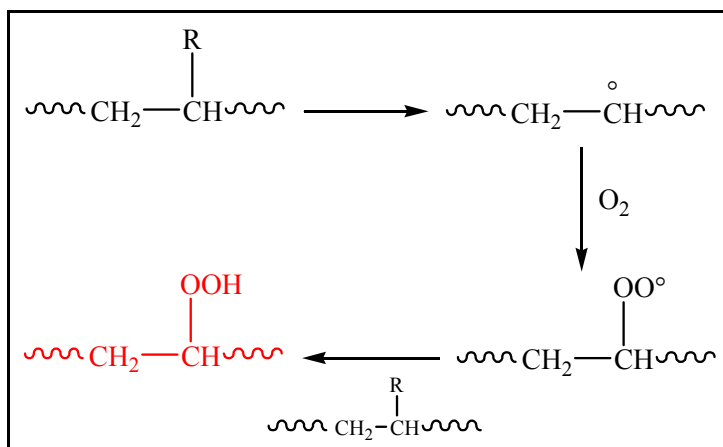


Figure I.6. Schéma des étapes de la formation des espèces hydroperoxydes.

Les hydroperoxydes jouent donc un rôle clé dans l'oxydation des polymères hydrocarbonés puisqu'ils apparaissent comme la première espèce qui, par sa décomposition thermique, va engendrer la formation de la plupart des autres produits d'oxydation (alcools, cétones, etc.) [Reich et Stivala, 1969 ; Reich et Stivala, 1972 ; Kamiya et Niki, 1978]. La connaissance de leur mode de décomposition est donc cruciale pour la compréhension des mécanismes d'oxydation. Un consensus à ce sujet est encore loin d'être atteint ; en effet, les divergences concernant le caractère uni ou bimoléculaire de la décomposition persistent malgré les avancées réalisées depuis quelque temps.

Ainsi, Tüdös et son équipe [Tüdös et al., 1985] démontrent, à partir d'études des mécanismes d'amorçage primaire et de décomposition des hydroperoxydes sur des échantillons de polyéthylène (PE) et de polypropylène (atactique et isotactique), que la décomposition thermique des hydroperoxydes du PE vieilli à 160°C se fait selon un mode unimoléculaire, et ce, que la fonction hydroperoxyde se trouve au sein du squelette ou qu'elle soit en fin de chaîne :

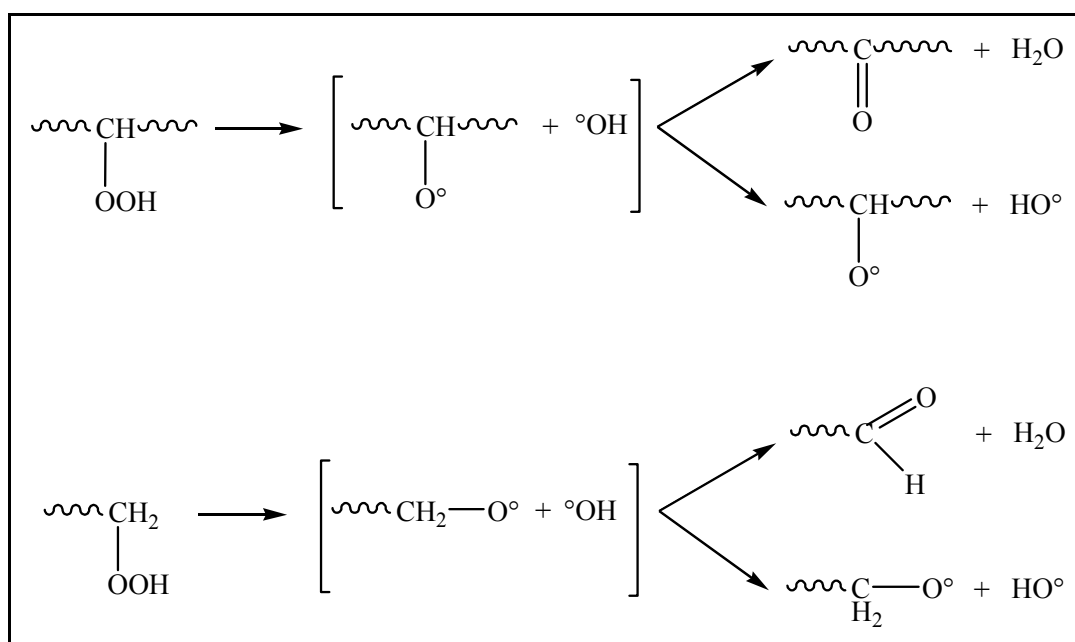


Figure I.7. Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes du PE. D'après Tüdös et al. [Tüdös et al., 1985].

Chien [Chien, 1968] a préparé des échantillons de polyéthylène hydroperoxydé (PEH) par autoxydation à basse température, amorcée par un amorceur radicalaire classique : l'AIBN. Les expériences en vue de suivre la décomposition des PEH ont été menées en solution (chlorobenzène) et à l'état solide. Elles conduisent aux mêmes conclusions, à savoir que initialement, la décomposition des PEH est très rapide, et qu'après que la grande majorité des hydroperoxydes ait été décomposée, la vitesse de réaction diminue pour atteindre une valeur inférieure au dixième de la vitesse initiale. Dans la gamme de température 100-135°C, plus de 85% des hydroperoxydes se décomposent via le processus rapide.

L'auteur arrive donc à la conclusion selon laquelle la décomposition se ferait selon deux réactions consécutives d'ordre 1 : en effet, aucune dépendance des constantes de vitesse en fonction de la concentration initiale en PEH n'a été observée. D'autre part, il semblerait que contrairement au cas du polypropylène, le PEH ne contienne pas d'hydroperoxydes « voisins », c'est-à-dire que le groupe noté P ne peut pas être un groupe hydroperoxyde.

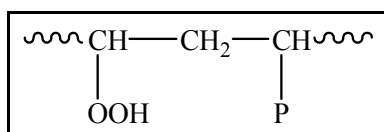


Figure I.8. Polyéthylène hydroperoxydé : PEH. D'après Chien [Chien, 1968].

En effet, il a été montré [Chien et al., 1968 ; Chien et Jabloner, 1968] que lorsqu'il y avait des hydroperoxydes voisins sur la même chaîne (comme dans les hydroperoxydes de polypropylène), une décomposition intramoléculaire a lieu ; or, ce n'est pas le cas du polyéthylène.

À partir des dépendances en température de la décomposition, une estimation des énergies d'activation des processus rapide et plus lent est proposée : 25 et 27 kcal/mol respectivement, soit environ 105 et 113 kJ/mol.

Enfin, plusieurs expériences ont été menées afin de déterminer le rendement en radicaux à l'issue de l'ensemble de ces mécanismes : la valeur de 0,2 a été obtenue à 100°C. Cette valeur suggère que c'est le phénomène de recombinaison dans la cage qui est prépondérant vis-à-vis de la seconde voie possible (diffusion hors de la cage) envisagée par l'équipe de Tüdos [Tüdos et al., 1985] :

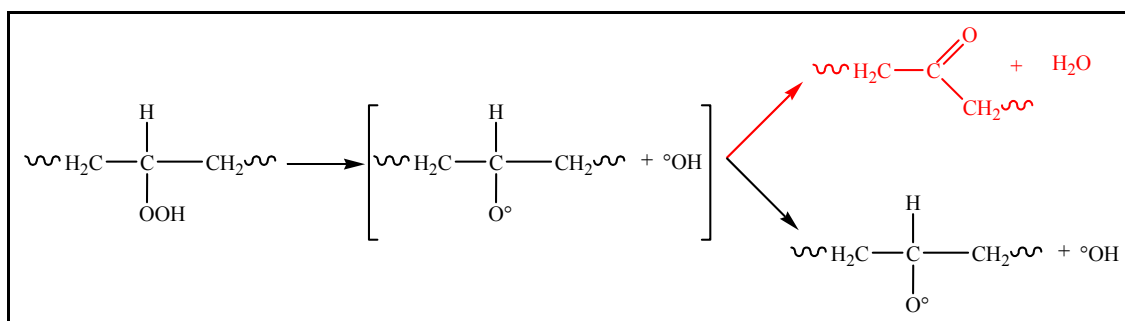


Figure I.9. Recombinaison dans la cage des radicaux issus de la décomposition du PEH comme voie prépondérante. D'après Chien [Chien, 1968].

Ce processus peut constituer un élément de réponse quant à la stabilité, vis-à-vis de l'oxydation, bien connue du polyéthylène [Hansen et al., 1963] comparée à celle du polypropylène.

La décomposition thermique des hydroperoxydes peut se résumer par l'équation suivante :



avec – en mode unimoléculaire : $\delta = 1$, $\alpha = 2$, $\beta = 0$, et $k_1 = k_{1u}$

et – en mode bimoléculaire : $\delta = 2$, $\alpha = 1$, $\beta = 1$, et $k_1 = k_{1b}$

Il a été montré [Colin et al., 2003] que l'importance relative du mode de décomposition des hydroperoxydes (uni ou bimoléculaire), à une température donnée, peut être déterminée à partir des vitesses de formation des radicaux (les vitesses d'amorçage) :

$$v_{1u} = k_{1u} [\text{POOH}] \quad \text{pour la décomposition unimoléculaire}$$

$$v_{1b} = k_{1b} [\text{POOH}]^2 \quad \text{pour la décomposition bimoléculaire}$$

L'égalité de ces deux vitesses nous donne alors l'expression d'une concentration critique en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}}$, telle que :

- 1) si la concentration initiale en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_0$ est inférieure à la concentration critique $[\text{POOH}]_c$, le mode unimoléculaire prédomine dans les tout premiers temps de l'exposition. Cependant, les espèces hydroperoxydes s'accumulent au bout d'un certain temps, et lorsque leur concentration devient supérieure à celle critique, la décomposition passe en mode bimoléculaire.
- 2) si, au contraire, la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à la valeur critique, l'amorçage est essentiellement bimoléculaire durant toute l'exposition.

Etant donné que les constantes de vitesse k_{1u} et k_{1b} obéissent à la loi d'Arrhenius, on peut donner l'expression suivante :

$$[\text{POOH}]_c = A \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right) \quad \text{où } A \text{ est une constante, et } E_u \text{ et } E_b \text{ les énergies d'activation}$$

des constantes de vitesse liées respectivement aux modes unimoléculaire et bimoléculaire.

E_u étant supérieur à E_b (typiquement pour un PE, $E_u - E_b \approx 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$), la concentration critique en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_c$ augmente avec la température. Ainsi, la situation 2) est atteinte pour le PE dans la gamme des basses températures (typiquement pour $T < 80^\circ\text{C}$).

Enfin, S. Cambon [Cambon, 2001] avait, dans ses travaux de thèse, mis en évidence le rôle important de la double liaison du termonomère diène dans les processus de dégradation par voie radiochimique, en faisant une étude parallèle d'un EPDM et d'un EPR. Un travail similaire a été réalisé par des équipes roumaines [Zaharescu et al., 1998], les échantillons étant cette fois soumis non pas à de la radiooxydation, mais à de la thermooxydation. La figure suivante montre bien que l'oxydation de l'EPDM est bien plus rapide que celle du

copolymère EPR, confirmant ainsi que la double liaison du diène (éthylidène norbornène) diminue la stabilité thermique de l'EPDM.

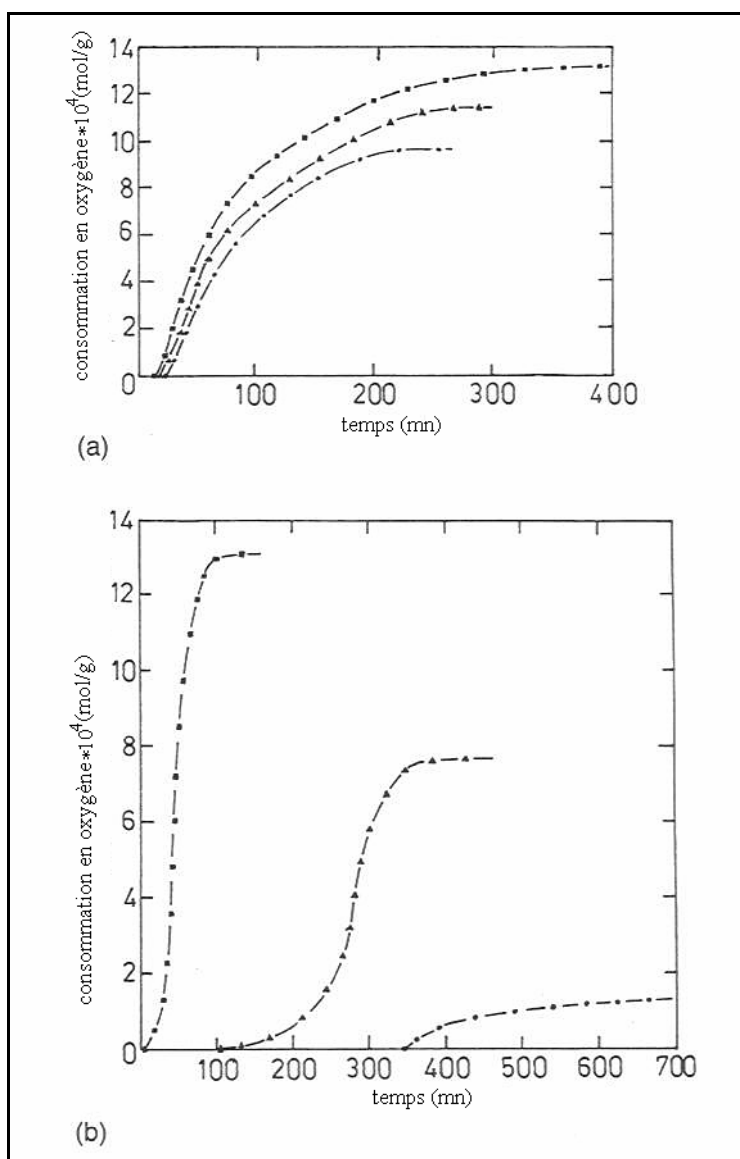


Figure I. 10. Evolution de la consommation en oxygène en fonction du temps pour (a) l'EPDM et (b) l'EPR lors de traitements thermiques isothermes à (■) 185°C ; (▲) 175°C et (●) 165°C. D'après Zaharescu et al. [Zaharescu et al., 1998].

Les rares études sur les EPDM soumis à de la thermooxydation se sont en général focalisées sur l'influence de la double liaison du termonomère sur l'oxydabilité de l'élastomère, mais très peu se sont intéressées à l'influence de la teneur en l'un ou l'autre des monomères. Cet aspect fait partie de nos préoccupations et a fait l'objet d'une amorce d'étude qui nécessitera d'être poursuivie dans l'avenir. En effet, nous avons mené des expériences de thermooxydation sur quatre EPDM différant essentiellement par leur proportion d'unités

propylène relativement à l'éthylène. Ces données devraient alors permettre d'étudier les effets de la cooxydation sur le comportement de ces élastomères vis-à-vis du vieillissement.

I.2.2. Modifications à l'échelle macromoléculaire

L'irradiation peut entraîner trois types de modifications structurales dans les polymères :

- des coupures « statistiques » de chaînes (le terme « dégradation » s'applique en toute rigueur à ce phénomène),
- des soudures de chaînes (réticulation),
- des modifications des groupements latéraux (par exemple, formation d'insaturations, greffage de groupements oxygénés, etc.).

Les deux premiers types de modifications, qui affectent le squelette macromoléculaire, ont une incidence importante sur le comportement mécanique, même aux faibles conversions. Le troisième type, qui ne modifie pas le squelette macromoléculaire, n'affecte pas le comportement mécanique mais peut modifier d'autres propriétés d'utilisation (couleur, indice de réfraction, constante diélectrique du matériau, etc.).

Dans la suite de ce mémoire, nous utiliserons, par abus de langage, le terme « dégradation » pour désigner tout processus altérant les propriétés d'utilisation quelles qu'elles soient.

Les différents types de processus (coupures, réticulations, modification des groupements latéraux) peuvent par ailleurs :

- s'accompagner de dégagements de gaz (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , etc.),
- se produire au sein de la phase amorphe ou de la phase cristalline dans un polymère semi-cristallin. Dans ce dernier cas, ils entraînent la formation de défauts cristallins.

Revenons sur les deux réactions principales qui affectent le squelette macromoléculaire : les coupures statistiques et les réticulations de chaînes. Dans le cas où les irradiations sont menées en absence d'oxygène, la prédominance de l'une des réactions par rapport à l'autre dépend d'abord de l'énergie de liaison monomère-monomère. Ainsi, si cette dernière est faible, la coupure de chaîne sera favorisée, tandis que c'est la réticulation qui se produira si

elle est forte. Sur la base de ces corrélations entre comportement radiochimique et énergie de liaison, Bovey [Bovey, 1958] a pu établir une liste (non exhaustive) de polymères subissant préférentiellement de la réticulation ou des coupures de chaînes (tableau I.5).

Polymères subissant des réticulations	Polymères subissant des coupures de chaînes
Esters polyacryliques Poly(acide acrylique) Polyacrylamide Polyvinyle alkyle éthers Polyvinyle méthyle cétone Polystyrène Polyesters Nylon Polyéthylène Polyméthylène Polypropylène Polyéthylène chloré Polyéthylène chlorosulfoné Caoutchouc naturel Copolymères butadiène-acrylonitrile Copolymères styrène-acrylonitrile Néoprène Polydiméthylsiloxanes	Polyméthacrylate de méthyle Poly(acide méthacrylique) Polyméthacrylamide Polychlorure de vinyle Polychlorure de vinylidène Polytétrafluoroéthylène Polychlorotrifluoroéthylène Cellulose Polyisobutylène Poly- α -méthylstyrène

Tableau I.5. Polymères subissant des coupures de chaînes ou des réticulations prédominantes en conditions anaérobies. D'après Bovey [Bovey, 1958].

L'acte primaire de la dégradation radiochimique des polymères consiste en général en la rupture d'une liaison latérale, en particulier la liaison C-H. S'ensuivent alors des coupures ou réticulations à partir du macroradical résultant :

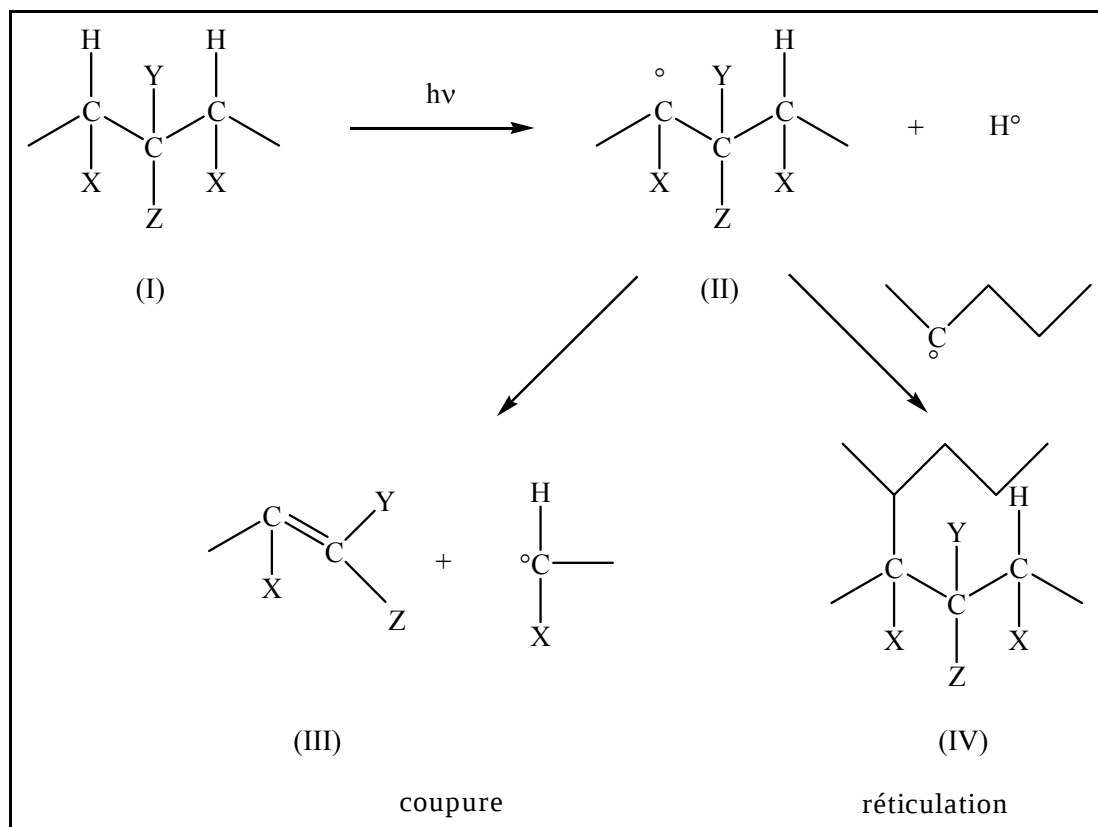


Figure I.11. Acte primaire de la dégradation radiochimique du polyéthylène.

L'acte primaire radiochimique conduit à un macroradical « latéral » (II). Ce dernier peut :

- soit se réarranger par coupure de chaîne (coupure β) (III),
- soit se coupler à un autre macroradical du même type (IV) et donner une réticulation.

Bien entendu, la coupure β n'est favorisée que si l'énergie de liaison monomère-monomère est faible. On peut noter qu'il peut également se produire des réactions de dismutation (transfert d'un atome d'hydrogène) à partir de l'espèce (II).

On peut toutefois souligner qu'en présence d'oxygène, le radical (II) va prioritairement réagir par addition à O_2 pour donner un radical peroxyde :

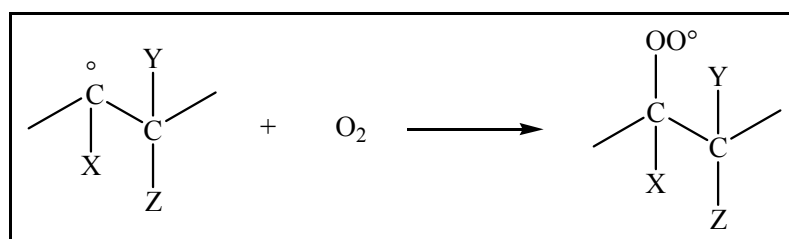


Figure I.12. Réaction de formation d'un radical peroxyde.

On voit donc que :

- pour un polymère subissant la coupure de chaîne prédominante, l'addition d'oxygène prévient la coupure β et ce dernier joue alors un rôle stabilisant. C'est par exemple le cas du poly(méthacrylate de méthyle), ou PMMA,
- pour un polymère subissant une réticulation, l'addition d'oxygène prévient la création de réticulation. C'est par exemple le cas du polypropylène (PP), et du polystyrène (PS).

Dans le cas des polymères linéaires avec des indices de polymolécularité proches de 2, on peut calculer les concentrations en coupures s et en réticulations x des chaînes, qui sont liées aux masses moléculaires moyennes en nombre et en masse :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = [s - x]$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \left[\frac{s}{2} - 2x \right]$$

Evidemment, ces relations ne sont applicables qu'en deçà du point de gel, c'est-à-dire tant que le polymère reste totalement soluble (faibles taux de conversion).

De ces équations, on peut déduire que la coupure prédomine lorsque $s > 4x$, tandis que c'est la réticulation qui devient majoritaire lorsque $s < 4x$.

En revanche, lorsque le point de gel est dépassé, une fraction du polymère devient insoluble ; on peut alors exprimer les rendements en coupures $G(s)$ et en réticulations $G(x)$ grâce à la formule de Charlesby-Pinner [Charlesby et Pinner, 1959] :

$$v_s + v_s^{1/2} = \frac{G(s)}{2G(x)} + \frac{100 N_A}{\bar{M}_{w0} \cdot G(x) \cdot W} \quad \text{où } v_s \text{ est la fraction soluble déterminée par un essai d'extraction dans un solvant du polymère de départ.}$$

Ainsi, en portant $v_s + v_s^{1/2}$ en fonction de W^{-1} , on obtient une droite dont la pente donne accès à $G(x)$ et dont l'ordonnée à l'origine est $G(s)/2G(x)$.

Notons que dans le cas où l'on est en présence d'un processus de coupure de chaîne très largement majoritaire ($s \gg 4x$) ou lorsque l'on se trouve en deçà du point de gel (nécessité de

connaître M_w), on peut avoir recours à des méthodes plus simples que la technique traditionnellement utilisée de la SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique), en particulier la viscosimétrie en solution ou à l'état fondu, pour laquelle :

$$[\eta] = K M^\beta$$

avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque dans le cas des solutions diluées ou la viscosité newtonienne (extrapolée à cisaillement nul) dans le cas de mesures à l'état fondu.

$\beta \approx 0,7$ (solutions) ou $3,4$ (fondu). K est une constante dépendant en particulier de la température.

Enfin, on peut également rappeler la destruction des cristallites comme résultat de la dégradation radiochimique des chaînes de polymère. Ainsi, lorsque le squelette carboné est affecté au sein d'une cristallite, le défaut formé peut ou non migrer vers la surface par un processus diffusionnel. Dans un cas comme dans l'autre, le taux de cristallinité diminue. Ceci a expérimentalement été observé par Kusky [Kusky, 1972]. Ici également, on peut définir un rendement de la destruction des cristaux $G(\text{crist})$, défini par le nombre d'unités cristallines détruites par 100 eV absorbés.

Il est à noter que l'exposition d'un polymère semi-cristallin à des radiations est un des rares cas où l'on peut constater une dégradation de la phase cristalline au cours du temps.

Dans ses travaux, N. Celette [Celette, 2001] a montré que les scissions de chaînes sont les conséquences majoritaires de la dégradation d'un EPDM soumis à des irradiations gamma sous oxygène.

Les laboratoires américains Sandia ont également énormément travaillé sur les élastomères et en particulier les EPDM. Une étude relativement récente [Assink et al., 2002] y a été menée sur la dégradation par vieillissement thermique d'un EPDM commercial. Les échantillons ont été vieillis dans des étuves à circulation d'air à 140°C. Outre des mesures de propriétés mécaniques que nous expliciterons dans la prochaine section, les auteurs ont mené des expériences de taux de gel grâce auxquelles on voit que le vieillissement de l'EPDM soumis à de la thermooxydation à 140°C subit, dans les tout premiers instants du vieillissement, de la scission de chaîne, phénomène qui laisse ensuite place à de la réticulation.

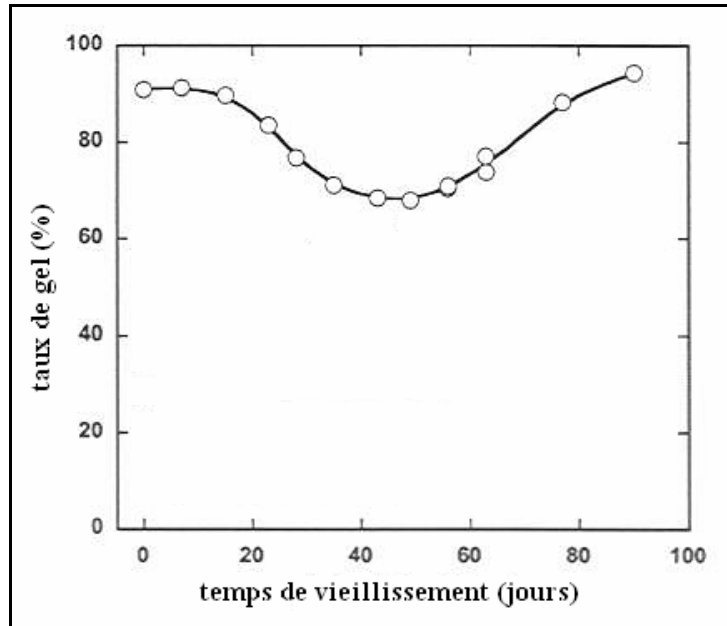


Figure I.13. Taux de gel d'un terpolymère EPDM en fonction du temps de vieillissement à 140°C.

D'après Assink et al. [Assink et al., 2002].

Les propriétés mécaniques sont directement liées aux grandeurs macromoléculaires, telles que les nombres de coupures de chaînes et de ponts intermoléculaires.

I.2.3. Modifications à l'échelle macroscopique

Au cours de la dégradation des polymères, un certain nombre de leurs propriétés physiques sont modifiées, comme les propriétés électriques, optiques ou encore mécaniques.

Il est vrai que la fonction première d'un câble d'isolation électrique, objet de notre étude, est précisément l'isolation électrique, et il semblerait alors judicieux de prendre comme critère de fin de vie, un critère diélectrique. En effet, la dégradation engendre une augmentation de la polarité, conduisant à une augmentation de la dissipation et une perte de la rigidité diélectrique. Cependant, en pratique, il a été montré que la propriété la plus sensible est, dans la majorité des cas, l'allongement à la rupture. Par conséquent, l'IEC (Commission Internationale d'Electrotechnique) recommande d'utiliser cette propriété afin de décrire la dégradation des polymères amorcée radiochimiquement ; l'extension au vieillissement thermooxydant s'est, quant à elle, très vite imposée. C'est ainsi que l'on définit la durée de vie selon un critère mécanique. En effet, il s'agit du temps au bout duquel l'allongement à la rupture du polymère atteint 50% de sa valeur initiale (à savoir du polymère non vieilli). Typiquement, les graphes donnant la durée de vie se présentent comme suit :

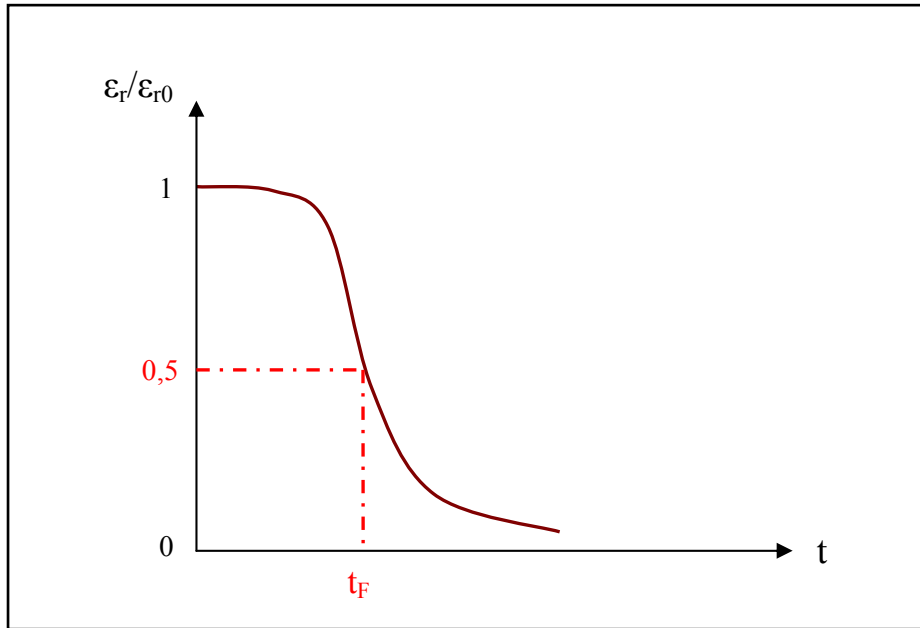


Figure I.14. Représentation schématique de la durée de vie t_F .

Le vieillissement des polymères se traduit globalement par une translation de la courbe module-température le long de l'axe des abscisses. A $T > T_g - \Delta T$ - avec $\Delta T \sim 50$ K - le module élastique peut être fortement affecté, alors qu'à $T < T_g - \Delta T$, il ne subit que des variations du second ordre.

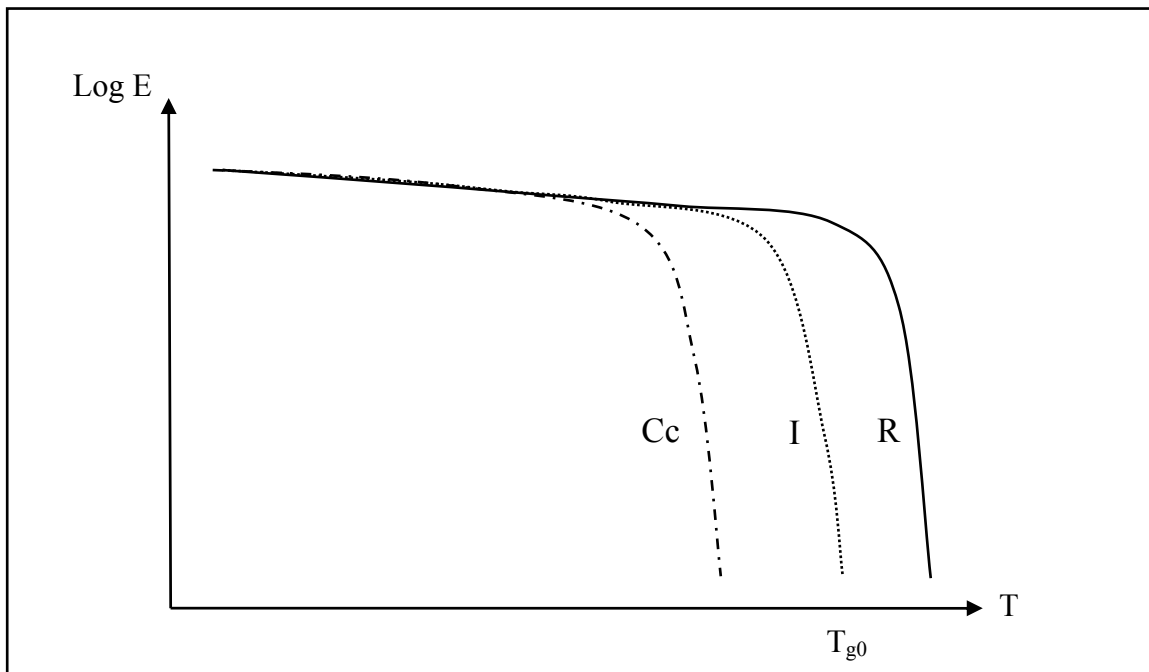


Figure I.15. Courbe module-température, avec (I) la courbe initiale ($T_g = T_{g0}$) ; (Cc) la courbe après vieillissement par coupure de chaîne ($T_g < T_{g0}$) et (R) la courbe après vieillissement par réticulation ($T_g > T_{g0}$).

Cependant, ce type de représentation est rarement utilisé dans l'étude du vieillissement, puisque, comme nous l'avons vu plus haut, ce sont les propriétés à la rupture qui sont en général les plus importantes d'un point de vue pratique.

Dans le cas des polymères linéaires ne subissant que des coupures de chaînes lors du vieillissement, il existe une masse molaire critique M'_c telle que :

- si $M < M'_c$, le polymère est fragile
- si $M > M'_c$, le polymère est tenace, éventuellement ductile.

On peut représenter schématiquement ce phénomène grâce à la figure suivante :

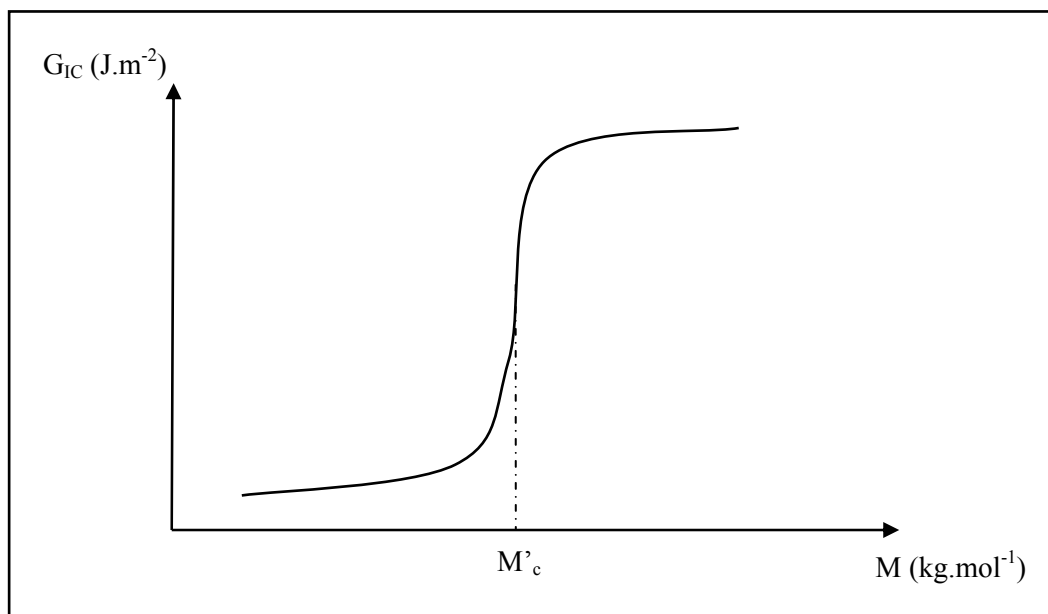


Figure I.16. Variation de la ténacité en fonction de la masse molaire moyenne en masse. Représentation de la masse molaire critique M'_c .

Lors de ses travaux de thèse, B. Fayolle [Fayolle, 2001] a montré que pour tous les polymères amorphes et les polymères semi-cristallins à phase amorphe vitreuse (modérément ou fortement polaires), la masse molaire critique M'_c est proche du seuil d'enchevêtrement :

$$M'_c = q M_E \quad \text{avec } 2 < q < 10$$

où M_E est la masse molaire entre enchevêtrements, déterminée au plateau caoutchoutique. Selon la théorie de l'élasticité caoutchoutique, la relation entre le module au plateau et la masse moléculaire entre enchevêtrements est donnée par l'expression suivante :

$$G_{\text{plateau}} \approx \frac{\rho RT}{M_E} \quad \text{où } \rho \text{ est la densité du matériau, } R \text{ la constante des gaz parfaits et } T \text{ la température absolue.}$$

Pour les polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (apolaires tels que le PE, le PP, le PTFE, etc.), $M'_c \gg M_E$ avec typiquement $q \sim 50-60$.

Dans tous les cas, le critère de fin de vie qui s'impose se trouve dans cette équation :

$$M = M'_c, \text{ soit pour le nombre de coupures de chaînes : } s_F = \frac{1}{M'_{nc}} - \frac{1}{M_{n0}} = \frac{p_c}{M'_{wc}} - \frac{p_0}{M_{w0}} \quad (p$$

étant l'indice de polymolécularité). Typiquement, pour le PP, l'auteur trouve une masse critique d'environ 200 kg.mol^{-1} (figure suivante).

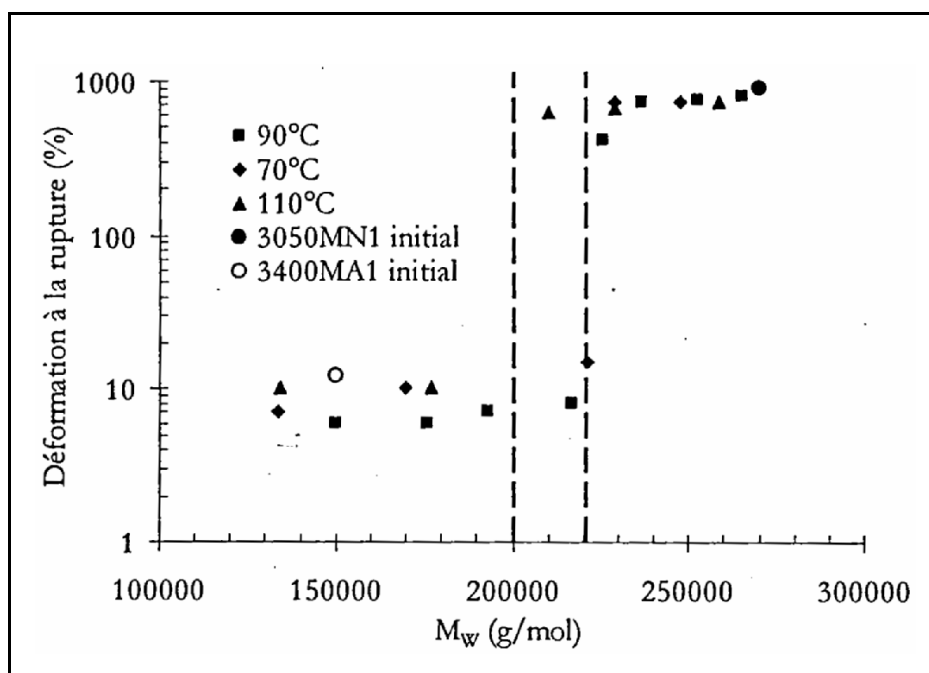


Figure I.17. Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire en masse d'un échantillon de polypropylène 3050 MN1 au cours de l'oxydation pour des températures d'exposition de 70, 90 et 110°C. Définition de la transition ductile-fragile. D'après B. Fayolle [Fayolle, 2001].

Ainsi, pour un PP de $M_{w0} = 270 \text{ kg.mol}^{-1}$, et en supposant que l'indice de polymolécularité p initial est de 2 (l'auteur ne donne pas la valeur) et qu'il ne varie pas au cours de la dégradation, le nombre de scissions de chaînes critique est $s_F = 2,6.10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$, soit un taux d'avancement $x = \frac{s_F - s_0}{s_\infty - s_0} = \frac{s_F}{s_\infty} = 0,01\%$ (s_0 étant nul et $s_\infty = \frac{1}{m_{\text{motif monomère}}}$). Par ce calcul, on voit donc que la fragilisation du polymère a lieu pour un taux d'avancement très

bas, expliquant par là même que le seuil de fragilisation est indétectable par les mesures analytiques classiques (spectrophotométrie IR notamment).

Dans le cas de la réticulation, la fragilisation se traduit par une augmentation de la contrainte au seuil σ_y . En effet, on a vu qu'avec la réticulation, T_g augmente ; or, la loi de Kambour relie cette dernière à la contrainte au seuil :

$\sigma_y = C (T_g - T)$ où C est une constante intrinsèque au polymère de l'ordre de 0,5 à 1 MPa.K⁻¹.

De même que pour un polymère ne subissant que des coupures, pour un polymère se fragilisant par réticulation, il existe une transition ductile-fragile caractérisée par une température particulière T_F telle que $\sigma_F = C (T_g - T_F)$ et :

- si $T < T_F$, $\sigma_y > \sigma_F$ et le comportement fragile est prédominant
- si $T > T_F$, $\sigma_y < \sigma_F$ et la déformation plastique peut avoir lieu.

Enfin, lorsque le polymère, comme c'est le cas dans le PE, subit à la fois des coupures de chaînes et de la réticulation, que peut-on dire ?

L'existence d'un processus de réticulation se superposant au processus de coupure de chaînes, complique considérablement le problème. En effet, dans le cas de la coupure seule par exemple, le critère de fin de vie peut prendre la forme d'une valeur seuil : M'_c telle que si $M > M'_c$ le matériau est ductile alors que si $M < M'_c$, il est fragile. Lorsque coupure et réticulation coexistent, l'état structural est représenté par deux paramètres : s et x .

La transition ductile-fragile va donc être représentée non plus par un point sur l'axe des M (ou des s), mais par une courbe dans le plan (s, x) .

L'établissement de cette courbe dont, pour l'instant, nous ne connaissons rien, même pas la tendance, fait partie des préoccupations que nous aurons à traiter dans les années à venir.

Etant donné que dans le cas d'un échantillon épais, la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion, seule la couche près de la surface du matériau, dont l'épaisseur dépend de la température, de la pression d'oxygène et du débit de dose, est sujette à l'oxydation [Makhliis, 1972 ; Emanuel et Buchachenko, 1982]. Ceci est particulièrement important dans le cas du polyéthylène. Puisque les processus radiochimiques impliquant l'oxygène conduisent à une dégradation de la couche en surface et à l'accumulation de groupes polaires dans cette même couche, tandis que le volume interne du polymère privé d'air est sujet à une réticulation intense [Makhliis, 1972], avec le temps, le matériau devient hétérogène dans son épaisseur. Ceci peut avoir une influence considérable sur les mécanismes de modification des propriétés

d'usage du polyéthylène au cours du vieillissement radiochimique, et doit être impérativement pris en compte dans la prédiction de durée de vie de ces matériaux.

Bykov et son équipe [Bykov et al., 1987] ont montré que la radiooxydation d'un polyéthylène basse densité (PEbd) s'accompagne de la formation d'un système bicouche avec une frontière bien distincte et immobile entre les couches oxydées et réticulée, la résistance du matériau dépendant de la relation entre les épaisseurs des couches. Les auteurs ont travaillé sur des PEbd de différentes épaisseurs allant de 0,05 à 3,6 mm. Les échantillons ont été gamma irradiés à de faibles débits de dose avec une source ^{60}Co à l'air, et dans un milieu constitué d'oxygène pur à une pression de 1 MPa. Lorsque la dose est augmentée, les auteurs observent que la frontière entre les couches devient de plus en plus nette, mais que sa position demeure inchangée, ce qui met en évidence le caractère stationnaire des processus mis en jeu. Des mesures directes au microscope de la couche oxydée (par observation de la profondeur des fissures en surface) montre une dépendance de celle-ci avec le débit de dose en loi puissance avec un exposant $-1/2$.

L'étude de l'influence de l'épaisseur de l'échantillon montre que :

- pour un film mince (épaisseur $\sim 0,19$ mm), l'oxydation est uniforme sur toute l'épaisseur.
- pour un échantillon épais (épaisseur $\sim 1,5$ mm) soumis à de faibles doses, mais à des débits de dose variables, on est en présence d'un comportement qui se superpose à celui du film mince. Par contre, plus le débit de dose est faible, et par conséquent plus le rapport de l'épaisseur de la couche oxydée à l'épaisseur totale de l'échantillon ($2\delta/h$) est grand, plus la chute de la contrainte (propriété mécanique étudiée dans ce cas) est importante.

Cependant, en même temps, l'élongation à la rupture reste relativement constante quelle que soit l'épaisseur des échantillons dans la gamme 0,15-0,25 pour les valeurs du rapport $2\delta/h = 1 ; 0,23$ et $0,53$. D'où, le comportement mécanique du matériau massif est fortement influencé par celui de la couche oxydée. Notons d'ailleurs qu'il a été montré [Audouin et al., 1994] qu'il existe une couche critique de l'ordre de $200\text{ }\mu\text{m}$ au-delà de laquelle le matériau est entièrement fragilisé.

Avant d'évaluer l'épaisseur de la couche oxydée, les auteurs tentent de donner une signification physique de cette grandeur. Pour cela, deux approches sont présentées :

- a) ils supposent que le passage des couches oxydée à réticulée a lieu pour une certaine concentration en oxygène bien définie,
- b) ils estiment que la distribution de la vitesse d'oxydation à travers l'épaisseur de l'échantillon est approximée par un rectangle :

$$v_{ox}(x) = \begin{cases} v_{ox}^0, & 0 \leq x \leq \delta \\ 0, & \delta < x < h/2 \end{cases} \quad \text{où } x \text{ est la position dans l'épaisseur de l'échantillon,}$$

h l'épaisseur totale et v_{ox} la vitesse d'oxydation.

Après une série de simplifications mathématiques, on aboutit à l'expression de l'épaisseur de la couche oxydée suivante :

$$\delta = \sqrt{\frac{2c_0 D}{v_{ox}^0}} \quad (1.1)$$

avec c_0 la concentration en oxygène en surface et D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon.

D'après les auteurs, cette formule décrit de façon satisfaisante les résultats expérimentaux pour $\frac{1}{h\sqrt{I}} < 5$, où I est le débit de dose.

Grâce à des mesures de vitesses d'oxydation dans les films minces ($\delta \gg h/2$) et les échantillons épais ($\delta < h/2$), on en déduit l'épaisseur de couche oxydée (ECO) à partir de l'équation (1.1) pour un débit de dose donné.

Enfin, la possibilité d'évaluer l'ECO à partir des données de v_{ox} permet de diminuer considérablement le temps des tests vu que la vitesse d'oxydation peut être mesurée assez précisément pour des doses de seulement 1 à 5 Mrad (1 à $5 \cdot 10^4$ Gy). Cependant, des mesures pertinentes de la structure bicouche sous un microscope ne sont possibles que pour des doses de 80 à 100 Mrad (0,8 à 1 MGy).

Assink et son équipe [Assink et al., 2002] ont suivi, grâce à des mesures classiques de propriétés mécaniques, ainsi que des mesures de relaxation par RMN ^1H , la dégradation par

vieillissement thermique d'un EPDM commercial. Un des points intéressants de cette étude est la mise en évidence d'une compétition entre scission de chaîne et réticulation. La figure suivante présente ce phénomène :

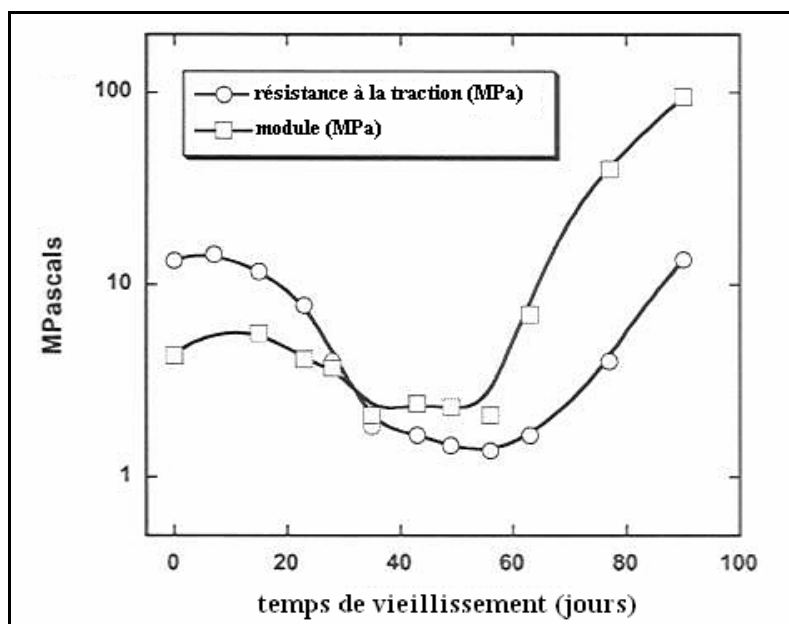


Figure I.18. Résistance à la traction et module d'un terpolymère EPDM en fonction du temps de vieillissement à 140°C. D'après Assink et al. [Assink et al., 2002].

On y observe très clairement que les deux propriétés mécaniques (module et résistance à la traction) décroissent jusqu'au cinquantième jour de vieillissement, cette tendance rendant compte des scissions de chaînes. Ensuite, à partir du cinquantième jour, et jusqu'à quatre-vingt dix jours environ, le phénomène inverse se produit : les deux quantités augmentent ; ce qui nous laisse penser que des processus de réticulation prennent alors le relais. On remarquera la similitude de ces courbes avec celle de variation du taux de gel (fig. I.13 p. 33).

Enfin, nous verrons par la suite que le problème de l'effet du vieillissement sur la déformation à la rupture des polymères, et en particulier, du polyéthylène, est très complexe, et peut nécessiter le recours à des théories liées aux phénomènes de cavitation.

II. Analyse cinétique des mécanismes de vieillissement

Les processus de vieillissement d'un polymère liés à l'exposition de ce dernier à différents facteurs environnementaux tels que les irradiations ou la température, sont très diversifiés et complexes. Malgré une littérature abondante sur le sujet depuis plus d'un demi siècle, aucun modèle ne peut, pour l'instant, avoir la prétention de représenter une telle diversité de manière exhaustive.

La prédiction de la durée de vie d'un polymère soumis aux conditions décrites précédemment est généralement basée sur un schéma mécanistique constitué d'un « noyau » principal : le schéma standard d'oxydation établi dans les années 1940 par les chercheurs de la RAPRA pour les polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés [Bolland et Gee, 1946]. Ce dernier regroupe les réactions élémentaires subies par tout substrat (PH) sous les effets combinés de l'irradiation ($h\nu$) et de la température (T) en présence d'oxygène (O_2). Autour de ce noyau, nous allons ajouter plusieurs « couches » optionnelles de façon à décrire au final le problème tel qu'il a été posé par l'industriel. Certaines de ces couches sont propres aux insaturations (doubles liaisons F), aux stabilisants (une couche par système de stabilisation SH ou D), ou encore à d'autres espèces. D'autres enfin sont liées au caractère hétérogène de l'oxydation (contrôle de la cinétique par les phénomènes diffusionnels). Notons que dans le cadre de notre approche, la structure du schéma mécanistique pourra être à tout moment réajustée : si l'on observe de trop gros écarts entre les calculs et les données expérimentales, on pourra rajouter de nouvelles couches qui, dans un premier temps, n'avaient pas été identifiées ou avaient été sous-estimées.

Ce schéma mécanistique de base a été plus ou moins simplifié selon les auteurs pour aboutir à des modèles souvent simplistes et très éloignés de la réalité des expériences. D'autre part, même lorsque le schéma est considéré dans son intégralité, les hypothèses qui l'accompagnent sont souvent très réductrices et ne permettent pas une bonne appréhension du problème.

Dans cette partie, nous tenterons d'examiner et de critiquer les modèles cinétiques proposés par les différents auteurs jusqu'à aujourd'hui, en partant des modèles les plus simplistes, pour arriver à celui comportant le moins d'hypothèses.

II.1. Les modèles empiriques

II.1.1. Le modèle d'Arrhenius

Il s'agit de la méthodologie la plus communément utilisée pour prédire les durées de vie des matériaux par extrapolation des résultats obtenus à température élevée. On postule l'existence d'un principe de superposition temps-température : le facteur de déplacement correspondant a_T serait de la forme : $a_T = \exp\left(-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)\right)$ où T_R est une température de référence arbitraire.

Cette approche renferme plusieurs hypothèses implicites :

- 1) que la cinétique d'évolution d'une propriété P est simplement (relation de proportionnalité par exemple) liée à la cinétique de dégradation du matériau : $\frac{dP}{dt} = k \cdot v_{ox}$, avec k une constante et v_{ox} la vitesse d'oxydation,
- 2) que la vitesse d'oxydation obéit à la loi d'Arrhenius, c'est-à-dire que la dégradation est assimilée à un mécanisme élémentaire unique, puisque l'on ne peut appliquer la loi d'Arrhenius qu'à une constante de vitesse d'un acte élémentaire,
- 3) que le critère de fin de vie P_F du matériau est indépendant de la température ou du débit de dose, une hypothèse qui, par définition, ne peut être testée qu'en temps réel, et enfin,
- 4) que les mécanismes chimiques conduisant au vieillissement ne varient pas avec la température ou le débit de dose, et ainsi, que E_a ne change pas dans la région d'extrapolation.

La faiblesse inhérente, largement reconnue [Howard, 1973 ; Howard et Gilroy, 1975] de l'approche « arrhenienne », réside dans le fait que la validité de la dernière hypothèse n'est pas connue a priori, et peut dépendre de nombreux facteurs. Par exemple, la compétition entre des mécanismes d'oxydation multiples au sein d'un matériau, ou entre la réaction et la diffusion de l'oxygène, pourrait conduire à des énergies d'activation fonctions de la température. De même, les risques inhérents à une extrapolation au travers des transitions du matériau sont bien connus : un exemple classique d'échec de la méthodologie arrhenienne est

révélé dans l'étude comparative de l'insolubilité d'antioxydants dans un polymère à l'état solide relativement au fondu [Howard et Gilroy, 1975 ; Bair, 1973].

De plus, l'hypothèse 2) est totalement aberrante, puisque l'on sait bien que le vieillissement est en réalité un mécanisme complexe résultant de la combinaison de plusieurs processus élémentaires ayant des énergies d'activation différentes (de 0 à 140-150 kJ/mol).

II.1.2. Le modèle de Williams, Landel et Ferry (WLF)

Cette approche ne diffère de la précédente que par l'expression du facteur de déplacement : $a_T = \exp\left(\frac{-C_1(T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)}\right)$.

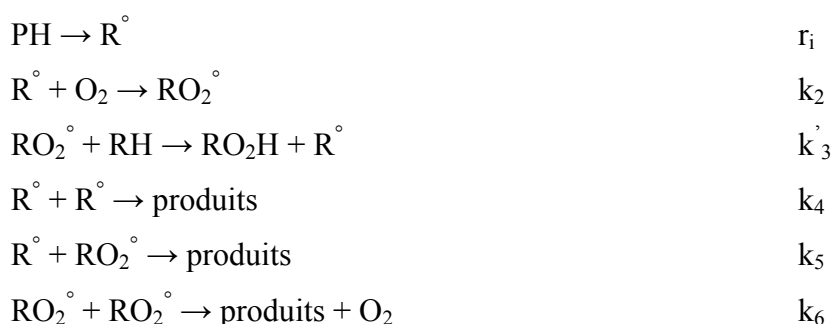
Le modèle WLF sera le plus adapté pour de très nombreuses applications où les phénomènes viscoélastiques (fluage, relaxation, etc.) prédominent.

Bien entendu, pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cadre du modèle d'Arrhenius, la méthode WLF de superposition temps-température ne permet en aucun cas de prédire de façon rigoureuse les durées de vie des matériaux étudiés.

II.2. Les modèles semi-empiriques

II.2.1. Le schéma d'autooxydation « standard »

Pour traiter l'oxydation de matériaux organiques, la plupart des chercheurs ont basé leur analyse sur le schéma cinétique simplifié suivant, dérivé des travaux de Bolland [Bolland, 1946] et Bateman [Bateman, 1947] il y a environ soixante ans.



On fait souvent allusion à ce schéma, qui met en jeu trois processus de terminaison bimoléculaires, comme schéma d'autooxydation « standard ». Historiquement, les analyses à l'état stationnaire basées sur ce schéma cinétique étaient toujours fondées sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, mais incorrectes.

La première hypothèse est celle des longues chaînes cinétiques, ce qui permet aux auteurs d'écrire que $k_2 [R^\circ][O_2]$ est égal à $k'_3 [RH][RO_2^\circ]$, et de négliger l'oxygène généré dans l'étape de terminaison mettant en jeu les deux radicaux peroxy [Bateman et al., 1951].

Notons que la notion de longueur de chaîne cinétique est une grandeur instantanée qui varie avec le temps tant que persiste le phénomène d'autoaccélération.

La seconde hypothèse est celle de la relation entre les constantes de vitesse de terminaison : $k_5^2 = 4k_4k_6$.

Ces simplifications nous conduisent à l'expression suivante pour la vitesse de consommation d'oxygène :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{C_1 [O_2]}{1 + C_2 [O_2]} \quad (1.2)$$

où

$$C_1 = \frac{k_2 r_i^{0.5}}{(2k_4)^{0.5}} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{k_6^{0.5} k_2}{k_4^{0.5} k_3} \quad (1.3)$$

avec $k_3 = k'_3 [RH]$.

Cette approche a été adoptée par de nombreux auteurs dans les années 1980 en photo et radiooxydation [Furneaux et al., 1981 ; Cunliffe et Davis, 1982 ; Seguchi et al., 1981] et reprise par Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1989] et Audouin et al. [Audouin et al., 1994].

D'après les équations (1.2) et (1.3), la vitesse d'oxydation serait proportionnelle à la racine carrée de la vitesse d'amorçage r_i , conséquence de l'hypothèse des longues chaînes cinétiques. Néanmoins, de nombreuses études [Decker et Mayo, 1973 ; Decker, 1976 ; Arakawa et al., 1981 ; Morita et al., 1990 ; Gillen et Clough, 1992 et Baccaro et al., 1993] ont montré que les vitesses d'oxydation dans les matériaux polymères n'ont pas une dépendance en $r_i^{0.5}$, mais plutôt en r_i^n où n est compris entre 0,5 et 1,0. Il semblerait donc que ces résultats

soient dus à l'échec de l'hypothèse des longues chaînes cinétiques. En effet, en général, les valeurs issues d'études détaillées en vue de déterminer les longueurs de chaînes cinétiques (lcc) sont souvent très faibles. Par exemple, Dole a estimé une lcc d'environ 3 pour un polyéthylène exposé à des irradiations gamma à l'air [Dole, 1973], sur la base de la détermination de rendements en radicaux par des techniques de RPE [Waterman et Dole, 1970], combinées à des données de consommation d'oxygène [Matsuo et Dole, 1959]. Decker et Mayo, quant à eux, ont obtenu des valeurs de lcc dans la gamme 2,9-5,5 pour des films minces de polypropylène γ -irradiés en présence d'air à 22°C et en utilisant des débits de dose faibles à modérés.

L'autre hypothèse ($k_5^2 = 4k_4k_6$) est clairement incorrecte. La non validité de cette dernière a été vérifiée expérimentalement il y a de nombreuses années [Uri, 1961]. Il y a au moins deux arguments que l'on peut mettre en avant afin de démontrer que l'on peut, a priori, s'attendre à ce que cette hypothèse soit inadéquate ; les deux arguments conduisant à la conclusion selon laquelle k_4 et k_5 devraient être du même ordre de grandeur, et que k_6 devrait être radicalement plus faible.

Tout d'abord, considérons les réactions de terminaison entre deux radicaux en solution. Les radicaux alkyles de petite taille réagissent entre eux selon une cinétique limitée par la diffusion essentiellement avec des constantes de vitesse autour de $2 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les vitesses de terminaison impliquant deux radicaux peroxydes en solution sont bien plus faibles, et dépendent de la structure moléculaire. Les constantes de vitesse approximatives sont :

- pour les radicaux peroxydes primaires : $3 \cdot 10^8 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- pour les radicaux peroxydes secondaires : $10^7 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- pour les radicaux peroxydes tertiaires : $10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Il est également important de noter que l'on peut s'attendre à ce que la différence entre les valeurs de k_6 , et de k_4 et k_5 dépende fortement de la macromolécule en question. Par exemple, dans le polypropylène, les réactions de terminaison mettant en jeu des peroxydes tertiaires devraient jouer un rôle important, tandis qu'il s'agirait plutôt de peroxydes secondaires dans le cas du polyéthylène. La situation est en réalité bien plus complexe, puisque même au sein d'un type de polymère donné, la réactivité des radicaux macroperoxydes peut dépendre de la morphologie et des conditions de dégradation, tel que cela a été démontré par Carlsson et Wiles [Carlsson et al., 1985].

Le second argument concernant les vitesses de terminaison s'applique spécifiquement à la chimie radicalaire au sein d'une matrice solide. En effet, dans les solides, du fait de la mobilité fortement réduite des macroradicaux, les temps de vie de ces derniers peuvent être bien plus importants qu'en solution. Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux vitreux ou semi-cristallins. Les mouvements des radicaux alkyles impliquent non seulement des déplacements de la chaîne polymère, mais ils peuvent également provenir de réactions d'arrachement d'hydrogènes successives [Clough, 1987]. Une succession de telles réactions d'arrachement est à l'origine d'un mécanisme important par lequel un macroradical peut se mouvoir et trouver très facilement un autre radical avec lequel réagir. Ce type de mécanisme de terminaison par migration de valence n'est pas envisageable dans le cas des radicaux peroxy, car un radical $\text{PO}_2^\bullet$ qui arrache un hydrogène ne donne pas un nouveau radical $\text{PO}_2^\bullet$. Etant donné que pour que la réaction de terminaison ait lieu, les deux radicaux en question doivent s'approcher très près l'un de l'autre, on comprend alors qu'il est bien plus aisé pour un radical alkyle mobile de réagir avec un autre radical alkyle, ou même avec un radical peroxy, que pour deux radicaux peroxy relativement immobiles de se retrouver. Ceci nous amène donc à conclure que ce mécanisme de migration des radicaux alkyles a pour effet d'augmenter les valeurs des constantes de vitesse k_4 et k_5 dans une matrice solide, tandis que cela n'affecte en rien la troisième réaction de terminaison contrôlée par k_6 .

Enfin, on peut terminer en citant Bateman [Bateman et al., 1951] qui a présenté une analyse où il a rejeté l'hypothèse de la relation $k_5^2 = 4k_4k_6$, mais où celle des longues chaînes cinétiques a été maintenue. Au contraire, Gorelik [Gorelik et al., 1979] a obtenu une expression de la vitesse d'oxydation à partir du schéma cinétique présenté ci-dessus en considérant une longueur de chaîne cinétique quelconque, mais en adoptant la relation entre les trois constantes de vitesse de terminaison.

Gillen, Clough et Wise [Gillen et al., 1995] ont présenté une solution cinétique (dans l'état stationnaire) généralisée du schéma « standard » en rejetant toutes les hypothèses simplificatrices et ont montré qu'à basse température, typiquement proche de l'ambiante, $k_4 \gg k_5 > k_6$, et donc que $k_5^2 < 4k_4k_6$, d'où le modèle de ma thèse. La solution cinétique proposée a également été combinée à des expressions mettant en jeu les phénomènes de diffusion de manière à en tirer des profils d'oxydation théoriques représentatifs de situations

où l'oxydation est limitée par la diffusion. La partie suivante se propose de donner quelques éléments de ces travaux.

II.2.2. Le schéma « standard » généralisé : modèle de Gillen, Clough et Wise

La première hypothèse émise est celle de l'état stationnaire appliqué aux espèces $[R^\circ]$ et $[RO_2^\circ]$, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{d[R^\circ]}{dt} &= k_1 [\text{polymère}] - k_2 [R^\circ][O_2] + k_3 [RO_2^\circ] - 2k_4 [R^\circ]^2 - k_5 [R^\circ][RO_2^\circ] = 0 \\ \frac{d[RO_2^\circ]}{dt} &= k_2 [R^\circ][O_2] - k_3 [RO_2^\circ] - k_5 [R^\circ][RO_2^\circ] - 2k_6 [RO_2^\circ]^2 = 0\end{aligned}$$

Après de multiples manipulations mathématiques, on arrive à l'expression suivante de la vitesse de consommation d'oxygène :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{-k_2^2 [O_2]^2 (1-\rho)}{4k_4 \left(1 + \frac{g}{B}\right)} \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{1}{\eta}} \right] \cdot \left[1 - \frac{(1-\rho)g^2}{4B \left(1 + \frac{g}{B}\right)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{1}{\eta}} \right) \right] \quad (1.4)$$

$$B = \frac{4k_4 k_6}{k_5^2}$$

où g , ρ , et η sont des paramètres que l'on n'explicitera pas ici.

Par rapport à l'expression simplifiée (1.2), l'équation (1.4) renferme deux paramètres supplémentaires indépendants qui viennent de la non prise en compte des deux hypothèses simplificatrices étudiées auparavant.

Le modèle proposé ici conduit à une dépendance en loi puissance de la vitesse d'oxydation en fonction de la vitesse d'amorçage avec un exposant pouvant varier de 0,45 environ à 1,0, tandis que dans le cas de l'hypothèse des longues chaînes cinétiques, on trouve une valeur constante de 0,5. Les auteurs s'attendent à ce que B soit bien plus petit que l'unité. Lorsque B est petit, le modèle généralisé prédit que certaines conditions peuvent conduire à des dépendances de la vitesse d'oxydation avec la concentration en oxygène assez

inhabituellen, telle qu'une dépendance approximative en racine carrée sur plusieurs décades de la valeur de la pression en oxygène.

Les solutions généralisées dans le cas de l'oxydation ont été combinées avec des expressions de diffusion afin de prédire la forme des profils d'oxydation limitée par la diffusion. En général, les profils sont similaires à ceux trouvés par des théories plus simples d'oxydation limitée par la diffusion, englobant des formes allant du U à des allures aux contours moins marqués. Cependant, dans certains cas, des figures inhabituelles qu'on ne retrouve pas dans d'autres modèles sont prédites pour de faibles valeurs de B. Celles-ci incluent des situations de longues chaînes cinétiques où l'on prévoit une décroissance quasi linéaire de la vitesse d'oxydation en fonction de la distance dans le matériau, et des cas de chaînes cinétiques modérées où une diminution à peu près linéaire conduit éventuellement à une rupture de pente abrupte.

Enfin, on peut également insister sur le fait que les valeurs des constantes cinétiques données par les différents auteurs dépendent du modèle utilisé, ce qui implique l'existence de disparités marquées lorsque l'on passe d'un modèle à un autre.

II.2.3. Le modèle de Decker, Mayo et Richardson

Mayo et ses collaborateurs ont publié, dans les années 1970, une série d'articles extrêmement importants dont l'un [Decker et al., 1973] traite des mécanismes et de la cinétique d'oxydation du polyéthylène dans le cadre de la radiooxydation. Dans la suite, nous désignerons les auteurs de ces travaux (Decker, Mayo et Richardson) par « DMR » et nous parlerons de « modèle de DMR ».

La partie mécanistique a déjà été traitée dans le paragraphe I., et l'étude cinétique détaillée des phénomènes telle que décrite par les auteurs sera développée dans le chapitre III de ce mémoire. Nous y montrerons notamment qu'il existe un certain nombre d'incohérences dans leurs travaux, et nous verrons comment à partir des modifications que nous avons apportées au modèle proposé par DMR, nous avons pu améliorer la cohérence au niveau des données de rendements radiochimiques, fournir une explication raisonnable de l'existence des scissions de chaînes induites par l'oxydation, et ainsi proposer un nouveau modèle.

Très peu d'auteurs se sont intéressés aux effets combinés de la radio et de la thermooxydation. Nous allons nous intéresser aux travaux de Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1985] qui sont les premiers (en 1985 !) à avoir compris qu'il était nécessaire de prendre en compte deux phénomènes d'amorçage : l'un lié à la radiolyse du polymère, et l'autre à la décomposition thermique des hydroperoxydes.

II.2.4. Le modèle de Gillen et Clough

Les quelques modèles que nous venons de voir montrent bien à quel point l'analyse cinétique de l'oxydation des polyoléfines, et du PE en particulier, pose problème alors que d'un point de vue mécanistique, tout le monde s'accorde sur l'origine de la dégradation du matériau : elle résulte d'un mécanisme radicalaire en chaîne. En fait, lors du traitement cinétique des phénomènes de vieillissement dans le cas d'expositions sous air, à température ambiante, et à des débits de dose relativement faibles (nous verrons plus tard plus en détail ce que nous entendons par « relativement faibles » et sur quel critère nous définissons cette limite), la principale difficulté vient du fait que, au-delà d'une certaine frontière dans le domaine (temps-température), les principaux produits de réaction, à savoir les hydroperoxydes, ne peuvent plus être considérés comme stables. Leur décomposition thermique génère des radicaux qui contribuent à l'amorçage de nouvelles chaînes. Des cas de ce type ont été, pendant très longtemps, considérés comme hors de portée dans le cadre d'une modélisation cinétique. Cependant, dans les années 1980, Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1985] ont proposé un modèle dérivé d'un schéma mécanistique tout à fait réaliste, où les deux processus d'amorçage sont couplés.

La figure suivante présente l'allure de la courbe durée de vie en fonction du débit de dose prédite par le modèle de Gillen et Clough (GC), comparée à celle théorique que l'on cherche à modéliser numériquement et dont on explicitera les caractéristiques ultérieurement lors du traitement cinétique dans le corps de ce mémoire.

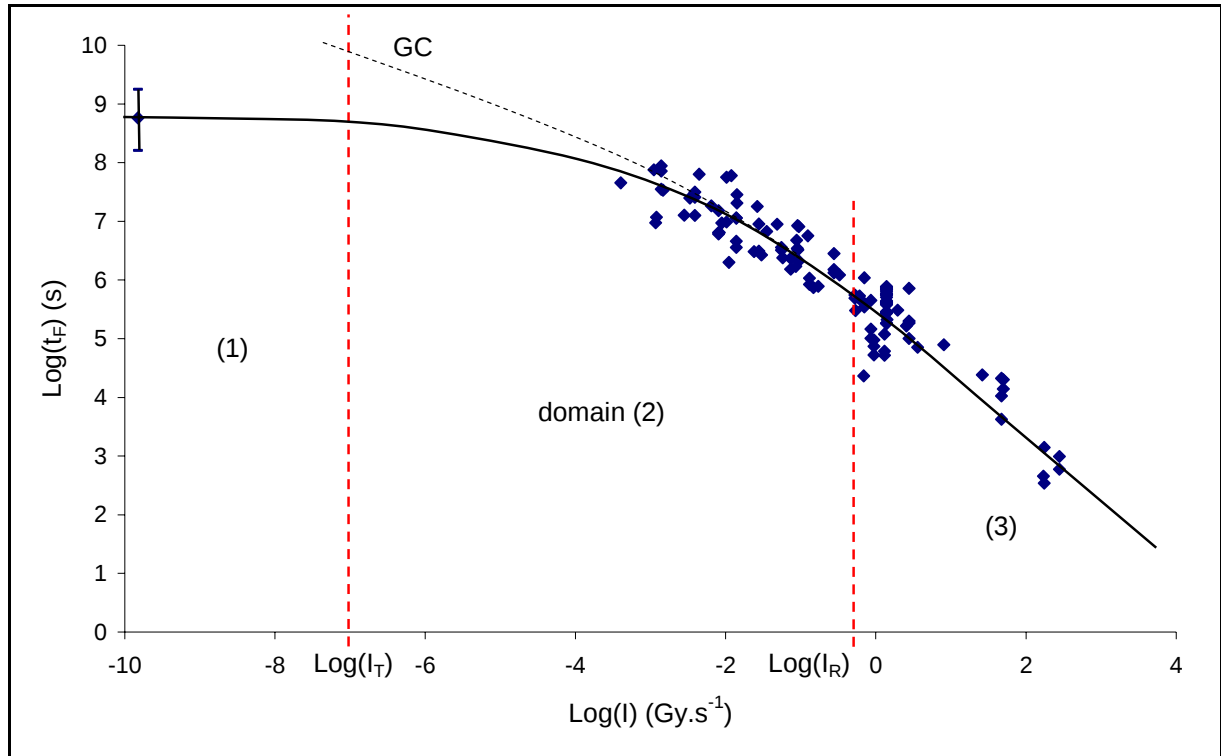


Figure I.19. *Grappe en coordonnées logarithmiques de valeurs de t_F issues de la littérature pour des échantillons de PE non stabilisés exposés à température ambiante et à des irradiations gamma, en fonction du débit de dose (122 valeurs provenant de 22 auteurs).*

La courbe de Gillen et Clough (GC) prédit que la durée de vie devrait tendre vers l'infini lorsque le débit de dose tend vers 0, ce qui, évidemment est impossible. Ainsi, si P est une propriété caractéristique de l'état de dégradation du matériau, les auteurs donnent l'expression suivante : $P = AI(Bt + C \exp(Kt) - C) = f(t)$, où A , B , C , et K sont des paramètres cinétiques. Il en résulte que si P_F est le critère de fin de vie, alors la durée de vie t_F est telle que $t_F = f^{-1}(P_F)$.

Or, en réalité, puisque les hydroperoxydes se décomposent (c'est-à-dire que le vieillissement thermique peut se produire dans de telles échelles de temps), on s'attend à ce que la durée de vie garde une valeur finie. En d'autres termes, la courbe $\text{Log}(t_F) = f(\text{Log}(I))$ devrait présenter une asymptote horizontale.

Le modèle de Gillen et Clough échoue à prédire cette caractéristique extrêmement importante du fait du mauvais choix des conditions aux limites. En effet, ils partent de l'hypothèse qu'à $t = 0$, la teneur en espèces hydroperoxydes est nulle. Or, en réalité, les polymères (et en particulier les grades industriels ayant subi des opérations de mise en œuvre)

contiennent toujours de faibles (souvent indétectables) quantités d'espèces instables telles que les hydroperoxydes.

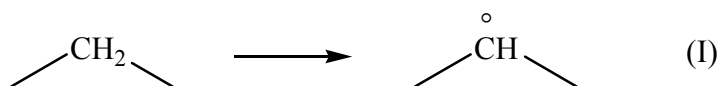
II.3. Vers une approche non empirique de la durée de vie....

Le modèle présenté dans cette section est celui qui a été développé au laboratoire il y a une dizaine d'années, et ne traite que du cas de la thermooxydation. L. Achimsky [Achimsky, 1996] l'avait utilisé dans le cadre de l'étude cinétique de la thermooxydation du polypropylène. Celui qui a été développé au cours de la présente thèse et qui sera présenté ultérieurement dans ce mémoire prend en compte les effets combinés de la thermooxydation et de la radiooxydation. Il aura pour base le modèle décrit ici, et sera enrichi de différentes réactions liées notamment à la stabilisation du polymère.

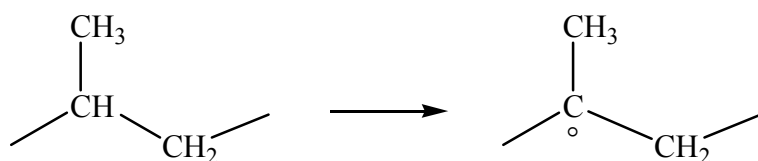
II.3.1. Unicité du site actif (cas des homopolymères)

Comme nous l'avons déjà vu, grâce à l'introduction de méthodes de résolution numérique des schémas cinétiques (systèmes d'équations différentielles non linéaires), il est aujourd'hui possible de supprimer la grande majorité des hypothèses simplificatrices nécessaires pour une résolution analytique, mais qui « plombaient » la crédibilité des modèles classiques. La seule hypothèse (très rarement explicitée dans la littérature) qui reste pour l'instant incontournable, est celle d'unicité du site actif. Dans toutes les espèces réactives - PH, POOH, P[°], PO₂[°], etc. - il n'y a qu'un seul type de radical P, correspondant à l'hydrogène le plus labile, par exemple :

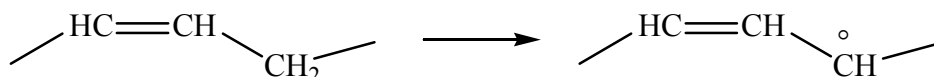
a) pour le Polyéthylène (PE) :



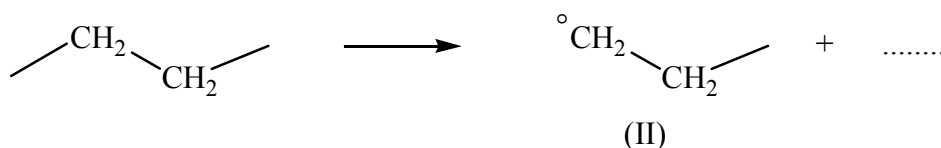
b) pour le Polypropylène (PP) :



c) pour le Polybutadiène (PBD) :



Dans tous les cas, par exemple celui du PE, on peut envisager l'existence d'autres espèces radicalaires, par exemple :



Cependant, du point de vue de l'analyse cinétique, ces radicaux « secondaires » (II) seront assimilés au radical « principal » (I) pour les raisons suivantes :

- a) (II) s'isomérise rapidement en (I) ;
- b) la réactivité de (II) n'est pas très différente de celle de (I) ;
- c) (II) est en faible concentration vis-à-vis de (I).

Notons qu'il n'est pas impossible de prendre en compte l'existence simultanée de plusieurs sites réactifs différents ; l'unicité du site actif est d'ailleurs une hypothèse que nous excluons totalement dans l'étude que nous ferons des terpolymères Ethylène-Propylène-Diène-Monomère (EPDM), où nous considérerons la contribution de deux sites réactifs - l'un lié au monomère éthylène, et l'autre au propylène - contrairement au modèle de N. Dély [Dély, 2005] où un seul site réactif a été pris en compte. Il est néanmoins vrai que cela

nécessite des moyens de calculs bien plus performants puisque le nombre de réactions à prendre en compte augmente quasi exponentiellement avec le nombre de sites réactifs.

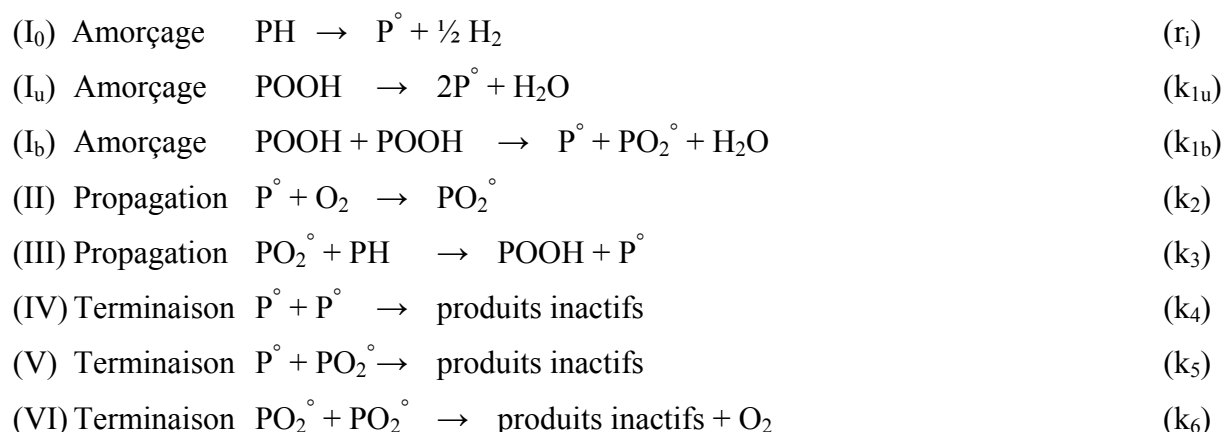
II.3.2. Principe de la modélisation

II.3.2.1. Point de départ du modèle : le schéma mécanistique

Le modèle cinétique a pour point de départ le schéma mécanistique d'oxydation. La base est un « noyau » commun à tous les cas de vieillissement radio-thermoxydant d'un substrat aliphatique PH à température relativement basse, telle que la décomposition de PH est négligeable. En effet, en première approche, nous ferons l'hypothèse qu'à température modérée (typiquement $T \leq 200^\circ\text{C}$), la fin de vie du polymère intervient pour de faibles taux de conversion du vieillissement. Autrement dit, on considérera que la consommation du substrat est négligeable pendant toute la durée de l'exposition : $[\text{PH}] \cong [\text{PH}]_0$.

Si cette hypothèse s'avérait être erronée, il serait alors nécessaire d'ajouter une nouvelle équation différentielle au modèle cinétique, prenant en compte cette consommation.

Le noyau du schéma mécanistique est donné ci-dessous :



II.3.2.2. Schéma cinétique appliqué au « noyau »

En appliquant le formalisme classique de la cinétique chimique, on peut écrire le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned}\frac{d[P^\circ]}{dt} &= r_i + 2k_{lu}[POOH] + k_{lb}[POOH]^2 - k_2[O_2][P^\circ] + k_3[PO_2^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] \\ \frac{d[PO_2^\circ]}{dt} &= k_{lb}[POOH]^2 + k_2[O_2][P^\circ] - k_3[PO_2^\circ][PH] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 \\ \frac{d[POOH]}{dt} &= -k_{lu}[POOH] - 2k_{lb}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\circ][PH] \\ \frac{\partial[O_2]}{\partial t} &= D \frac{\partial^2[O_2]}{\partial x^2} - k_2[O_2][P^\circ] + k_6[PO_2^\circ]^2\end{aligned}$$

avec D le coefficient de diffusion du dioxygène dans le polymère.

Les conditions initiales sont fixées de la manière suivante, l'origine des épaisseurs x étant prise au centre de l'échantillon dont l'épaisseur totale est L :

- à t = 0 et pour tout x : $[PO_2^\circ] = 0$; $[P^\circ] = 0$; $[POOH] = [POOH]_0$; $[PH] = [PH]_0$; $[O_2] = [O_2]_s$; $[O_2]_s$ est la concentration à l'équilibre de O_2 dans le polymère.
- à x = + L/2 et x = - L/2 (à la surface de l'échantillon) et pour tout t : $[O_2] = [O_2]_s$.

Ce schéma permet ainsi, selon le choix des valeurs de constantes de vitesse, de générer toutes les formes de courbes cinétiques observées expérimentalement, y compris celles qui, classiquement, étaient considérées comme les plus difficiles à simuler (figure I.20.).

Les premiers travaux relatant la dégradation d'un polymère par vieillissement oxydant grâce au développement d'un modèle basé sur une résolution numérique où toutes les hypothèses simplificatrices, qui ont été jusqu'ici plus ou moins employées pour résoudre les équations de cinétique, sont exclues, sont à attribuer à l'équipe du Pr. Verdu [Colin et Verdu, 2002]. L'étude portait sur la thermooxydation de thermodurs (époxy et bismaléimides), c'est-à-dire que le noyau a été résolu dans le cas spécifique où $r_i = 0$. Le lecteur pourra se reporter à l'article paru dans la *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, noté en référence.

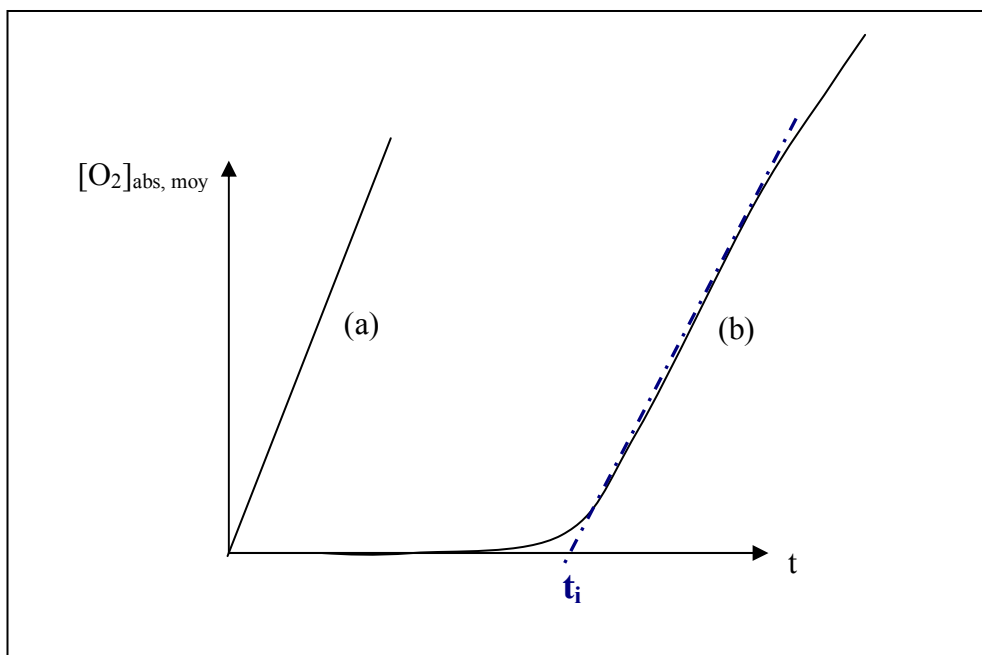


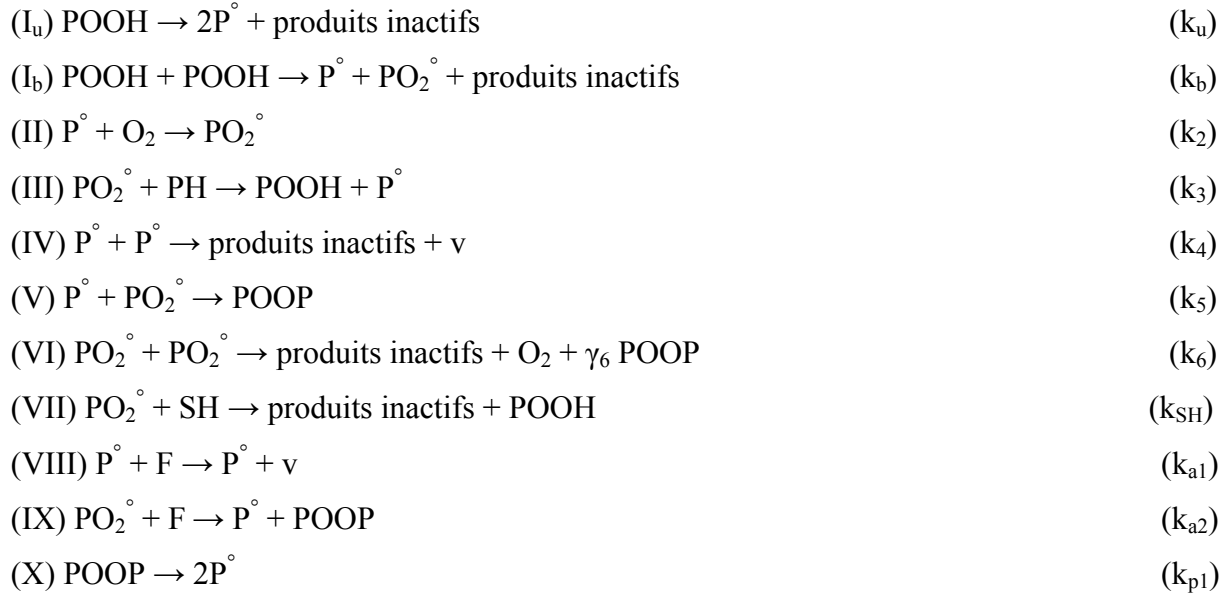
Figure I.20. *Courbe cinétique de la quantité d'oxygène absorbé au cours de vieillissements (a) radiochimique et (b) thermique. Définition du temps d'induction de l'oxydation t_i .*

II.3.3. Exemple d'application

En 2003, en collaboration avec le Pr. Verdu, Rincon-Rubio [Rincon-Rubio et al., 2003] s'est attaché à la complexification du modèle présenté ci-dessus. En effet, il est parti du noyau - déjà résolu numériquement l'année précédente [Colin et Verdu, 2002] – et y a ajouté un certain nombre de couches optionnelles liées notamment à la présence de doubles liaisons et aux stabilisants.

Le modèle développé décrit la thermooxydation d'élastomères stabilisés avec la prise en compte des phénomènes de diffusion de l'oxygène dans le polymère. Toutes les hypothèses évoquées auparavant, à savoir les longues chaînes cinétiques, la relation mathématique entre les constantes de vitesse de terminaison, ou encore l'existence d'un état stationnaire pour les produits d'oxydation, sont omises.

Le schéma mécanistique sur lequel est basé le schéma cinétique est le suivant :



F représente une double liaison dans le polymère, v un lien de réticulation C-C stable résultant de l'addition d'un radical alkyle sur une double liaison (réaction (VIII) du schéma mécanistique) ou de réactions de terminaison mettant en jeu deux radicaux alkyles (réaction IV du schéma mécanistique), γ_6 est le rendement en ponts peroxydes POOP résultant des réactions de terminaison entre deux radicaux peroxydes, et enfin SH est un stabilisant inhibiteur de radicaux, de type phénol encombré ou amine.

Le schéma cinétique dérivé est constitué du système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -k_u [\text{POOH}] - 2k_b [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PO}_2^\circ][\text{PH}] + k_{SH} [\text{PO}_2^\circ][\text{SH}] \\
 \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} &= 2k_u [\text{POOH}] + k_b [\text{POOH}]^2 + 2k_{p1} [\text{POOP}] - k_2 [\text{O}_2][\text{P}^\circ] + k_3 [\text{PO}_2^\circ][\text{PH}] + k_{a2} [\text{PO}_2^\circ][\text{F}] - 2k_4 [\text{P}^\circ]^2 - k_5 [\text{P}^\circ][\text{PO}_2^\circ] \\
 \frac{d[\text{PO}_2^\circ]}{dt} &= k_b [\text{POOH}]^2 + k_2 [\text{O}_2][\text{P}^\circ] - k_3 [\text{PO}_2^\circ][\text{PH}] - k_{SH} [\text{PO}_2^\circ][\text{SH}] - k_{a2} [\text{PO}_2^\circ][\text{F}] - k_5 [\text{P}^\circ][\text{PO}_2^\circ] - 2k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \\
 \frac{d[\text{POOP}]}{dt} &= -k_{p1} [\text{POOP}] + k_{a2} [\text{PO}_2^\circ][\text{F}] + k_5 [\text{P}^\circ][\text{PO}_2^\circ] + \gamma_6 k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \\
 \frac{d[\text{F}]}{dt} &= -k_{a2} [\text{PO}_2^\circ][\text{F}] - k_{a1} [\text{P}^\circ][\text{F}] \\
 \frac{d[v]}{dt} &= k_4 [\text{P}^\circ]^2 + k_{a1} [\text{P}^\circ][\text{F}]
 \end{aligned}$$

avec pour conditions initiales :

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_0 ; [\text{P}^\circ] = [\text{PO}_2^\circ] = 0 ; [\text{POOP}] = [\text{POOP}]_0 ; [\text{F}] = [\text{F}]_0 ; [v] = 0.$$

Bien que conscients que dans la matrice solide, toutes les étapes élémentaires - à part les étapes unimoléculaires – peuvent être contrôlées par la diffusion, les auteurs estiment que la plupart des espèces réactives sont des macromolécules assez mobiles. Ils supposent qu'à l'état caoutchoutique, les réactions les mettant en jeu ne sont pas contrôlées par la diffusion. En revanche, le dioxygène O_2 et le stabilisant SH sont des entités réactives de petite taille capables de se mouvoir au sein du matériau et de participer à des échanges entre ce dernier et l'atmosphère environnante. On obtient alors les équations différentielles suivantes :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2 [P^\circ] [O_2] + k_6 [PO_2^\circ]^2$$

$$\frac{\partial [SH]}{\partial t} = D_{SH} \frac{\partial^2 [SH]}{\partial x^2} - k_{SH} [PO_2^\circ] [SH]$$

D_{O_2} et D_{SH} étant les coefficients de diffusion respectifs de O_2 et SH dans l'élastomère, considérés comme constants. Ces grandeurs sont accessibles assez facilement d'un point de vue expérimental.

Les conditions initiales et aux limites associées aux deux équations précédentes sont :

- à $t = 0$ et pour tout x , $[O_2] = C_s$
 $[SH] = [SH]_0$

$$[O_2](0, t) = C_s \frac{\partial [O_2](w/2, t)}{\partial x} = 0$$

- pour $t > 0$

$$\frac{\partial [SH](0, t)}{\partial x} = 0 \qquad \frac{\partial [SH](w/2, t)}{\partial x} = 0$$

l'origine des abscisses étant prise de façon arbitraire au milieu de l'épaisseur de l'échantillon.

Les figures suivantes donnent un exemple de courbes cinétiques générées par le modèle :

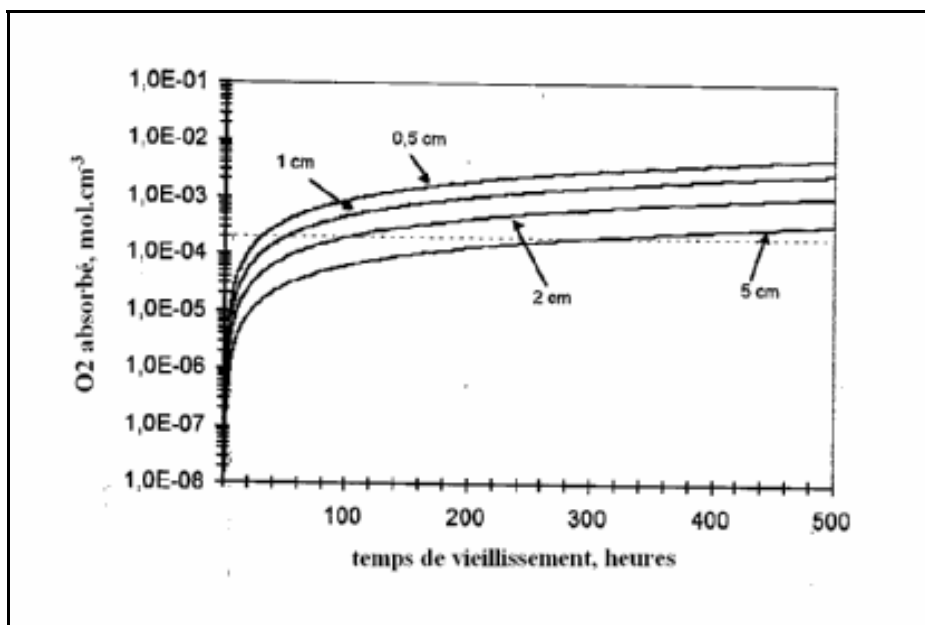


Figure I.21. Courbes théoriques de consommation d'oxygène dans des plaques de caoutchouc naturel soumises à une oxydation sous air à 150°C ; les épaisseurs des échantillons étant indiquées sur les figures. D'après Rincon-Rubio et al. [Rincon-Rubio et al., 2003].

Les échantillons les plus épais subissent un vieillissement moins rapide et présentent un niveau de consommation d'oxygène moindre à un temps de vieillissement donné.

Les paramètres du modèle sont donnés ci-après :

Paramètre	Valeur à 80°C	E _a (kJ/mol)
k _u	7.10 ⁻⁸ s ⁻¹	100
k _b	7.10 ⁻³ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	80
k _{1p}	7.10 ⁻⁸ s ⁻¹	100
k ₂	10 ⁹ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	10
k ₃ [PH]	1,5 s ⁻¹	45
k ₄	10 ¹³ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	10
k ₅	10 ¹² cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	10
k ₆	10 ⁹ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	10
γ ₆	0,5	-
k _{a1}	30 cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	45
k _{a2}	30 cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	45
k _{SH}	10 ⁵ cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹	15
C _S	10 ⁻⁶ mol.cm ⁻³	-
[SH] ₀	0,8.10 ⁻⁵ mol.cm ⁻³	-
[F] ₀	0,0147 mol.cm ⁻³	-
[POOH] ₀	10 ⁻⁷ mol.cm ⁻³	-
[POOP] ₀	0 mol.cm ⁻³	-
v ₀	0 mol.cm ⁻³	-
D _{O2}	5.10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹	30
D _{SH}	10 ⁻¹⁰ cm ² .s ⁻¹	100

Tableau I.6. Paramètres utilisés pour la simulation de la thermooxydation à 80-150°C de caoutchoucs stabilisés. D'après Rincon-Rubio et al. [Rincon-Rubio et al., 2003].

Les auteurs ont également pu modéliser les profils d'oxydation dans toute l'épaisseur de l'échantillon et l'on voit bien, d'après la figure suivante, que la concentration en oxygène tend vers une valeur stationnaire aux temps de vieillissement très longs, du moins par rapport aux périodes d'induction associées ; celles-ci étant de 3 heures à 150°C et 2730 heures à 80°C.

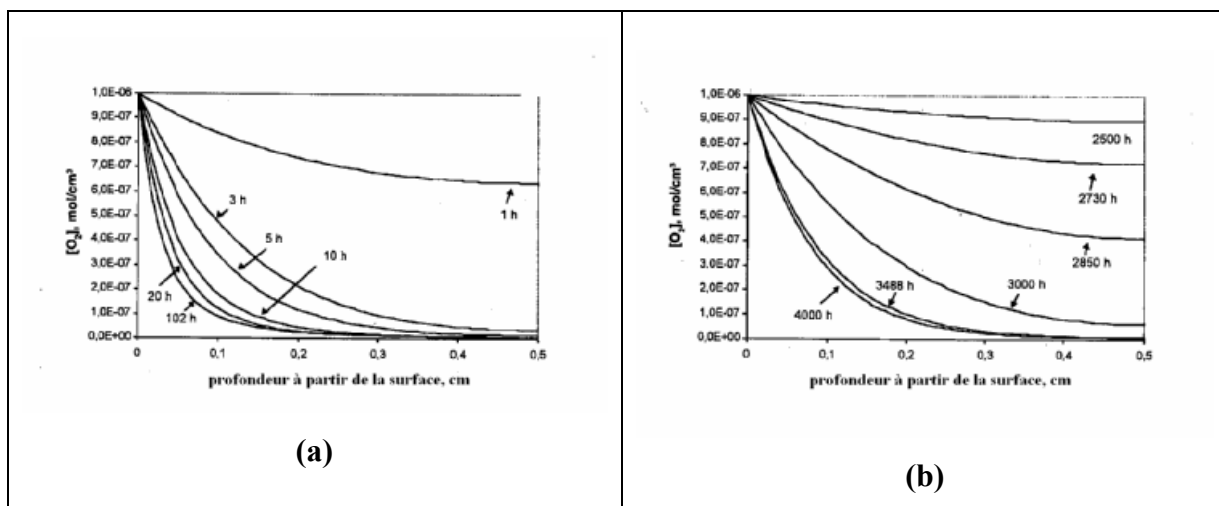


Figure I.22. Profils théoriques de concentration en oxygène dans une plaque de caoutchouc naturel soumise à une oxydation aux temps de vieillissement indiqués sur les figures à (a) 150°C et (b) 80°C. Les paramètres du modèle sont ceux du tableau I.6. D'après Rincon-Rubio et al. [Rincon-Rubio et al., 2003].

La deuxième étape du travail a été la détermination des paramètres cinétiques manquants grâce à l'étude d'échantillons minces de polyisoprène non stabilisés, afin de s'affranchir des phénomènes de diffusion. Le modèle est alors utilisé en méthode inverse.

On observe que l'accord avec les données expérimentales relatives à la thermooxydation de films minces de polyisoprène non stabilisés est très bon (figure suivante), ce qui laisse penser que l'utilisation du modèle en tant que méthode inverse en vue de déterminer certains paramètres cinétiques, peut être mise à profit.

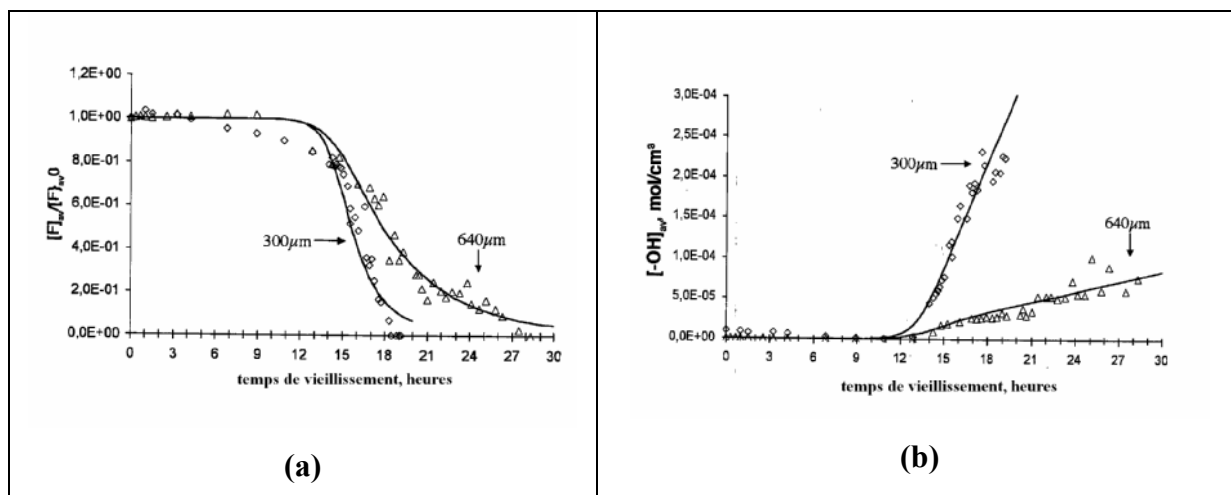


Figure 1.23. Comparaisons, pour des films de polyisoprène non stabilisés de 300 et 640 μm soumis à une oxydation à 80°C sous air, des données expérimentales issues des mesures par spectrophotométrie IR aux courbes théoriques générées par le modèle (a) de la disparition des doubles liaisons, et (b) de la formation des groupes hydroxyles. D’après Rincon-Rubio et al. [Rincon-Rubio et al., 2003].

Cette section avait pour but de donner un aperçu des fondements du modèle dont le « noyau » nous servira de base dans l’étude de nos propres systèmes, et qui, on le verra, devra prendre en compte un certain nombre de nouvelles équations afin de décrire de la façon la plus réaliste possible les phénomènes de dégradation radiothermoxydante dans nos polymères.

La résolution du schéma cinétique fera appel à des outils mathématiques efficaces et facilement accessibles par calcul numérique, ce qui nous permettra de nous affranchir d’un certain nombre d’hypothèses simplificatrices qui altéreraient gravement la signification physique des modèles. Dans cette étude, toute la programmation sera faite sur Matlab.

III. Les phénomènes de stabilisation des polymères

III.1. Quelques généralités

Nous avons vu que le mode principal de dégradation des polymères est lié à un mécanisme radicalaire d'oxydation. Nous pouvons donc comprendre aisément le choix des types de stabilisation auxquels il est fait appel afin d'inhiber ou du moins ralentir la dégradation du matériau. Dans le cas d'un vieillissement d'origine thermique, il s'agit principalement :

- d'inhibiteurs de radicaux (accélérateurs de la terminaison), et
- de décomposeurs d'hydroperoxydes instables (ralentisseurs de l'amorçage).

Dans le cas d'un vieillissement d'origine photochimique, des anti UV, parmi lesquels les pigments de type TiO_2 ou encore le noir de carbone, sont souvent utilisés puisqu'ils entrent en compétition avec le polymère au niveau de l'absorption des photons. Selon certains auteurs [Grassie et Scott, 1985], le noir de carbone est particulièrement efficace. Ce composé, dont les mécanismes de stabilisation sont encore aujourd'hui mal connus, est ajouté au polymère pendant l'étape de fabrication du matériau. Ce qui fait de lui un très bon filtre UV, c'est que non seulement il absorbe toute la lumière incidente, mais en plus, du fait de la présence de groupements phénoliques et quinonoïdes au sein de sa structure chimique, il présente un effet antioxydant supplémentaire. Malgré ces avantages, l'utilisation de ce composé est limitée par sa couleur. Les HALS (amines encombrées) sont également très utilisées au niveau industriel. D'un point de vue académique, l'étude de cette catégorie de stabilisants est très compliquée et les mécanismes associés font d'ailleurs l'objet de nombreuses controverses.

Dans la suite, nous porterons notre attention sur les stabilisants utilisés dans le cas du vieillissement thermique.

Nous pouvons très schématiquement représenter la stratégie de stabilisation de la plupart des polyoléfines soumises aux effets de la température et de l'oxygène de la manière suivante :

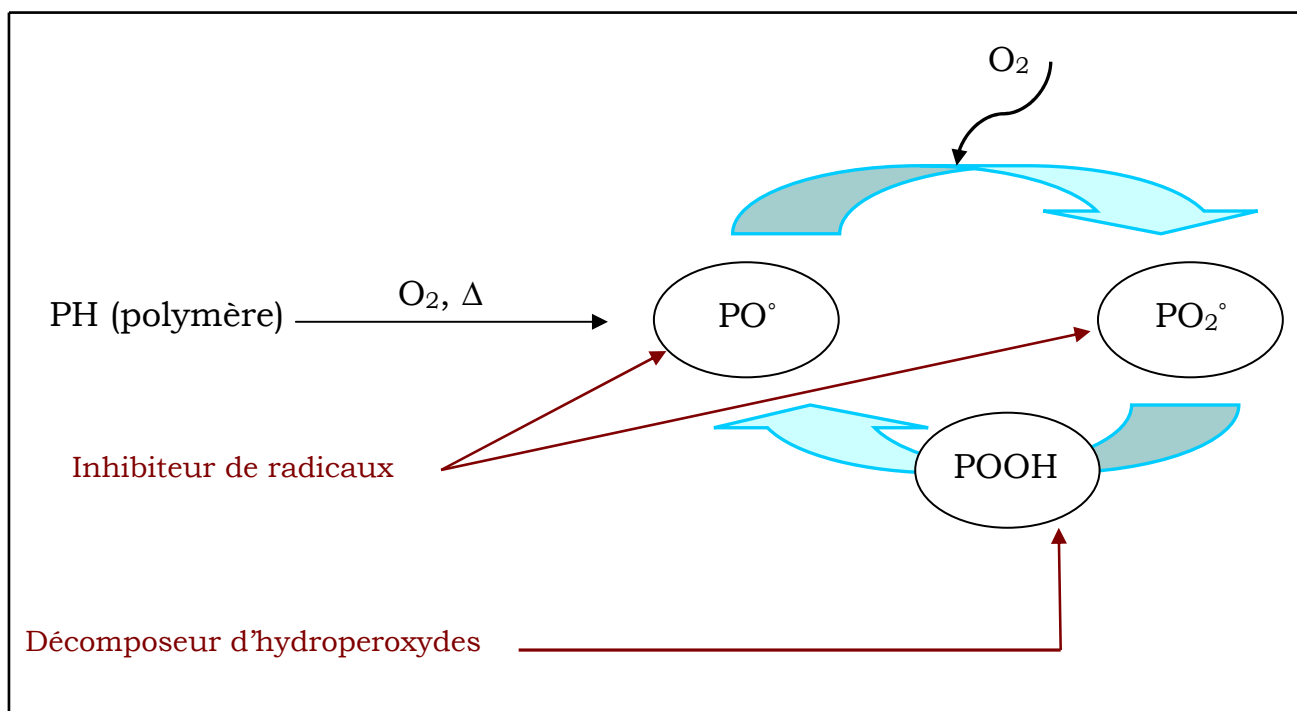
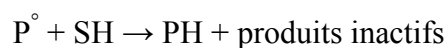


Figure I.24. Schéma général de la stratégie de stabilisation des polymères hydrocarbonés PH soumis aux effets de la température et de l'oxygène.

III.1.1. Les inhibiteurs radicalaires

Leur mécanisme d'action est basé sur l'effet proton donneur induisant la terminaison du radical réactif et la formation d'un radical stable. En général, la stabilité du radical formé vient de l'existence d'une résonance dans un cycle aromatique, d'où l'utilisation d'un noyau aromatique plus ou moins substitué. Les antioxydants les plus couramment employés pour ce type de stabilisation sont les phénols encombrés et les amines aromatiques.

On pourra écrire les équations liées à la stabilisation de la manière suivante (SH étant l'antioxydant considéré) :



Le mécanisme de stabilisation le plus probable connu à ce jour pour un phénol encombré a été proposé par Grassie et Scott [Grassie et Scott, 1985] avec pour exemple le BHT ou 2,6-di-tert-butyl phénol.

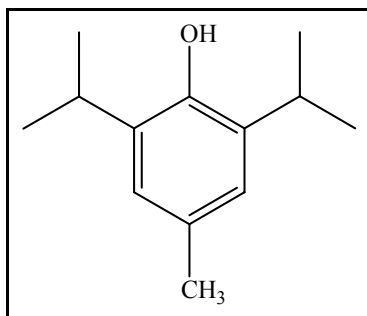
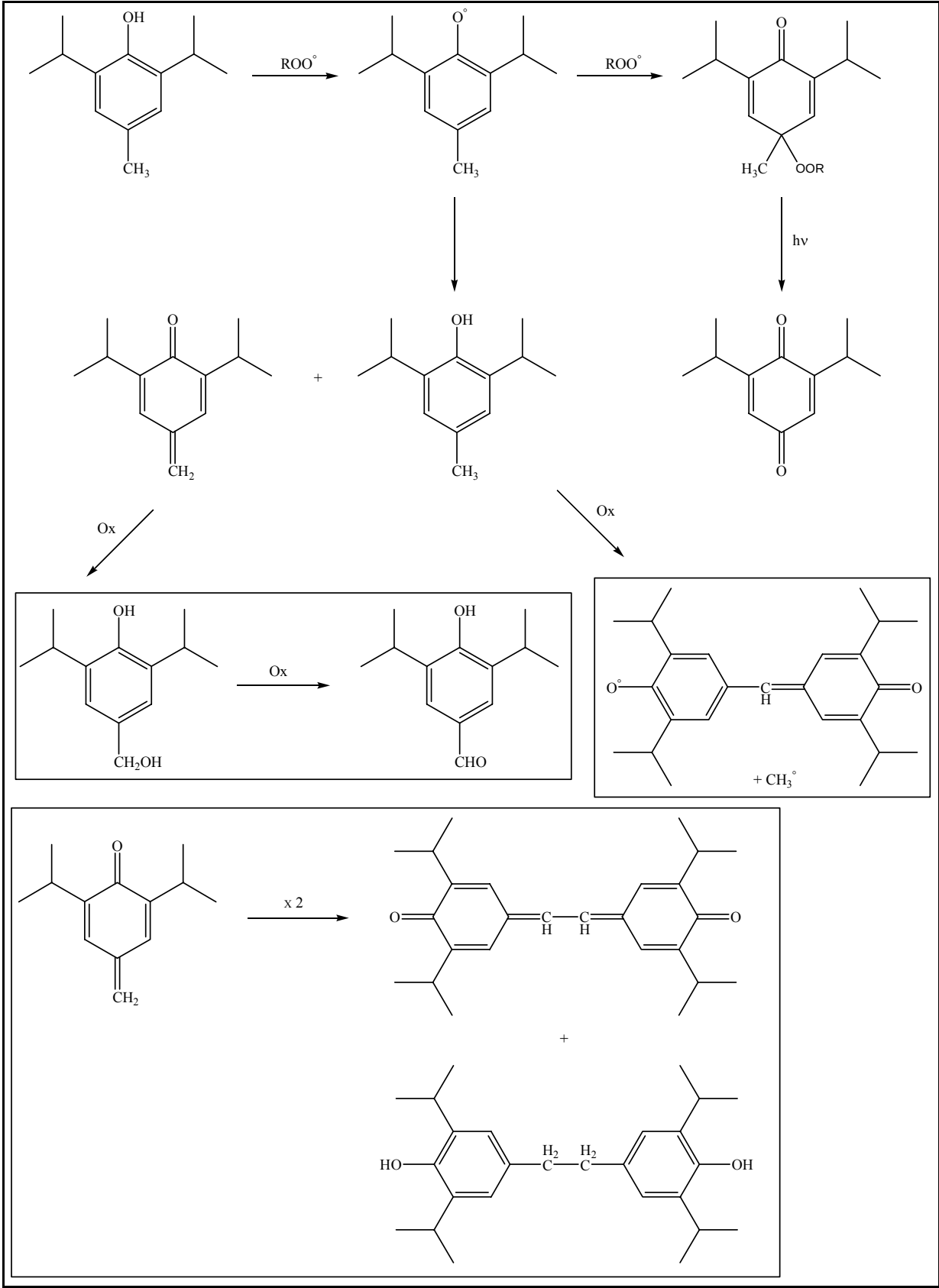
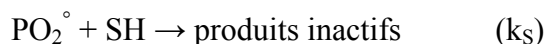


Figure I.25. Formule chimique du BHT.

Bien que très peu utilisé pour une stabilisation à haute température du fait de sa masse moléculaire faible, nous le présentons ici car son mécanisme d'action est représentatif de celui des autres phénols encombrés de manière générale.



Dans les modèles cinétiques utilisés par Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1985 ; 1989 ; 1992] et par certains auteurs russes [Emanuel et Buchachenko, 1982], on considère que dans la phase initiale de l'exposition, l'antioxydant capture tous les radicaux peroxydes PO_2° . Dans ce cas, la terminaison est unimoléculaire :



Selon l'hypothèse de l'état stationnaire, vitesse de terminaison = vitesse d'amorçage, soit $k_s [SH][PO_2^\circ] = r_i$.

Or, la vitesse de consommation du stabilisant est : $-\frac{d[SH]}{dt} = k_s [SH][PO_2^\circ] = r_i$.

Autrement dit, selon ces auteurs, le stabilisant serait consommé à vitesse constante et disparaîtrait totalement au temps t_s tel que :

$$[SH] = [SH]_0 - r_i t_s = 0 \quad \text{soit} \quad t_s = \frac{[SH]_0}{r_i}.$$

Le modèle peut éventuellement constituer une approximation intéressante, permettant en particulier de montrer pourquoi les antioxydants ne sont pas de bons stabilisants radiochimiques, mais il comporte cependant une incohérence majeure. En effet, si $k_s [SH][PO_2^\circ]$ est constant et que $[PO_2^\circ]$ est constante (du fait de l'état stationnaire), alors $[SH]$ est constante, et il n'y a alors pas de consommation du stabilisant. Si PO_2° varie, c'est que l'hypothèse de l'état stationnaire n'est pas applicable. Ceci montre donc qu'il faudra revenir, dans le cours de la thèse, sur la modélisation cinétique de la stabilisation en essayant d'éliminer ces incohérences.

III.1.2. Les décomposeurs d'hydroperoxydes

Nous avons vu que la décomposition des hydroperoxydes joue un rôle primordial dans la dégradation du polymère du fait de la mise en place d'une autoaccélération de l'oxydation lors du vieillissement. De ce fait, le recours à des réducteurs d'hydroperoxydes est un facteur clé dans la stabilisation des polymères. Les antioxydants les plus couramment employés dans ce cas sont les phosphites et les dérivés soufrés, et plus particulièrement les composés de type ester de thiodipropionate. Il est toutefois à noter que l'inconvénient principal des phosphites

Selon Shelton [Shelton, 1975], les véritables acteurs de la stabilisation par décomposition des hydroperoxydes ne sont pas les sulfures dans leur état initial, mais bien les produits de leurs oxydations successives, tels que l'acide sulfénique ou encore l'acide thiosulfoxyde.

Il faut également noter que très souvent, la stabilisation des polymères est assurée par un système d'antioxydants, à savoir la combinaison d'un antioxydant primaire (les inhibiteurs de radicaux) et d'un antioxydant secondaire (les décomposeurs d'hydroperoxydes). Cette opération permet ainsi d'avoir un effet de synergie de la stabilisation.

III.1.3. Les mélanges synergétiques de stabilisants

Scott [Scott, 1965] a décrit l'existence de deux types de synergies : l'homosynergie, qui met en jeu deux antioxydants dont le mécanisme d'action est le même mais dont l'efficacité est différente (par exemple deux phénols variant par leur degré d'encombrement), et l'hétérosynergie où l'on fait agir des antioxydants différant par leur mode de stabilisation (par exemple, un inhibiteur de radicaux avec un décomposeur d'hydroperoxydes). Nous n'entrerons pas dans le détail de ces notions, et par abus de langage, nous emploierons le terme synergie pour désigner l'hétérosynergie.

Un mélange assez fréquemment réalisé dans le milieu industriel pour la stabilisation des polyoléfines est celui mettant en jeu le thiodipropionate de dilauryle (DLTDP) et le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol.

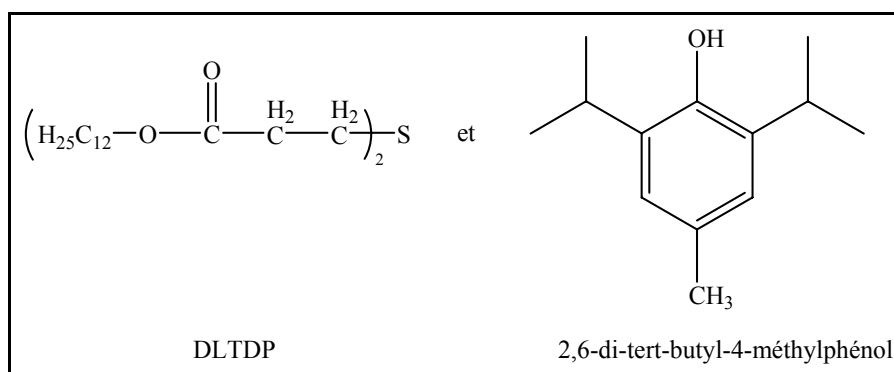


Figure I.28. Formules chimiques des deux antioxydants principalement employés pour la stabilisation des polyoléfines.

On peut représenter le mécanisme d'action d'un mélange synergétique comme indiqué sur la figure suivante, où l'on observe une régénération du stabilisant primaire par l'antioxydant secondaire. Cependant, il est important de souligner que Rychly, en collaboration avec le LTVP [Verdu et al., 2003], a montré que, au lieu de rendre compte des effets de synergie en termes de mécanismes chimiques, on peut en réalité y voir un effet purement cinétique.

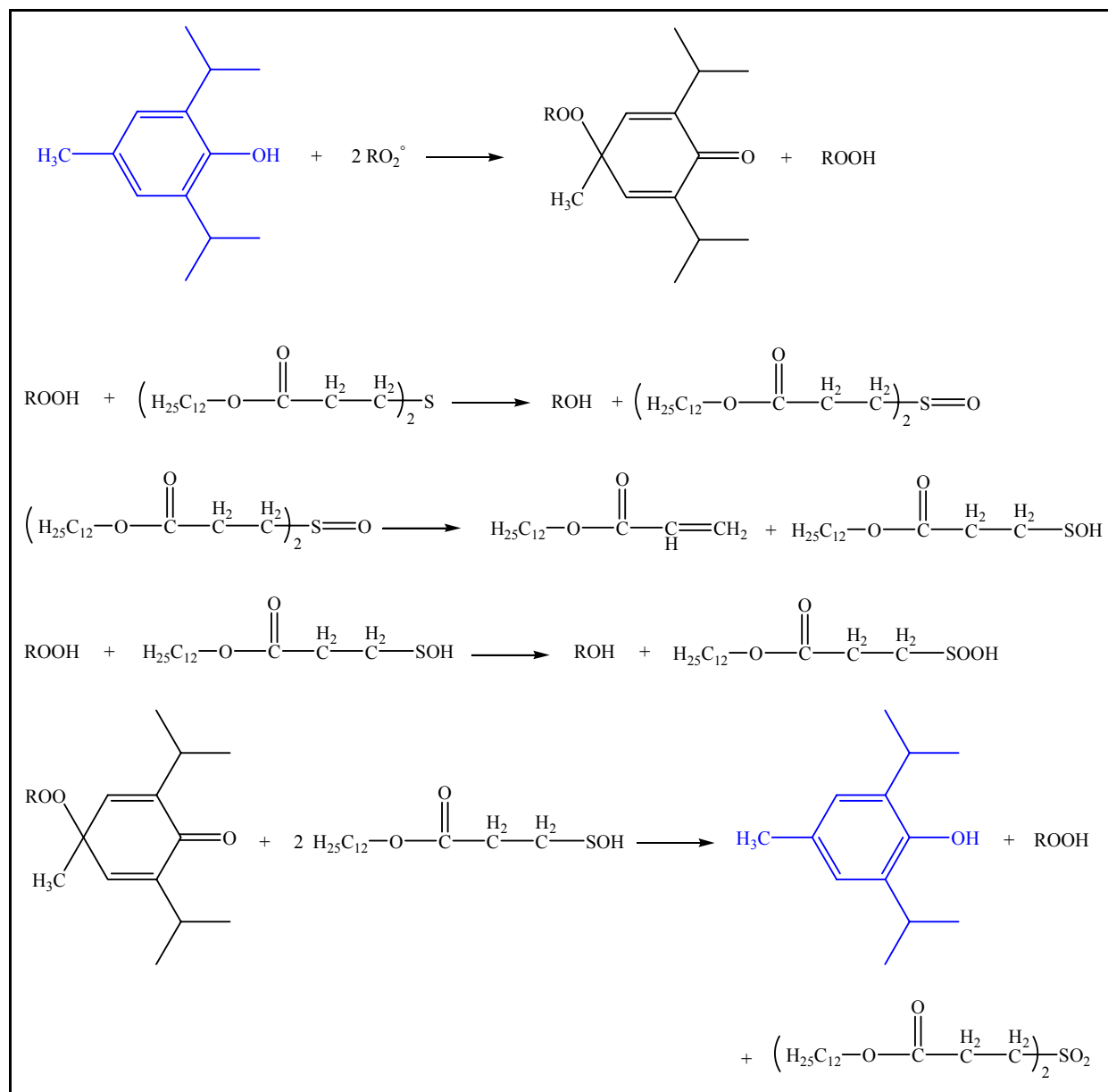


Figure I.29. Mécanisme d'action simplifié d'un mélange synergétique de stabilisants.

III.2. La perte des antioxydants au cours du vieillissement

Nous savons qu'un polymère semi-cristallin est constitué d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. Cette caractéristique implique alors que la distribution des molécules de stabilisants dans le polymère ne peut être uniforme. Bogaevskaya et son équipe [Bogaevskaya et al., 1967] ont d'ailleurs montré que les composés de faible masse moléculaire se concentrent dans la phase amorphe et en particulier au niveau des frontières et des défauts des sphérolites. Frank et Lehner [Frank et Lehner, 1970] ont également confirmé le rejet du stabilisant des cristallites en croissance lors du refroidissement du matériau, pour s'accumuler dans la phase amorphe entre les sphérolites et dans les régions non cristallines des sphérolites. Enfin, la distribution de différents types de composés de faibles masses moléculaires dans divers polymères a été étudiée à l'université du Sussex [Billingham et al., 1976, 1977 ; Calvert et Ryan, 1978 ; Ryan et al., 1978], où les auteurs ont eu recours à des techniques de microscopie, de spectroscopie UV et de fluorescence selon la nature du composé en question. Dans tous les cas, ils ont observé un rejet net des stabilisants vers les régions amorphes au niveau des limites des entités sphérolitiques au cours de la croissance des sphérolites.

Indépendamment des problèmes de solubilité et de migration des stabilisants, une telle distribution des stabilisants dans les polymères semble être très avantageuse pour la protection du matériau puisque c'est la partie amorphe de la plupart des polymères, et en particulier les polyoléfines, qui constitue la région la plus sensible à la dégradation. Ainsi, la non uniformité de la distribution d'un stabilisant augmente sa concentration dans la phase amorphe protégeant ainsi plus efficacement le matériau contre la dégradation.

Cependant, cette concentration ne peut augmenter indéfiniment car la solubilité de l'antioxydant (molécule relativement polaire) dans le polymère (apolaire) est faible, voire très faible. Lorsque la concentration dépasse le seuil de solubilité, le stabilisant en excès tend à se séparer du polyéthylène et à former une phase séparée. Cette dernière peut rester présente au sein du polymère sous forme d'une dispersion de particules de faibles dimensions ou constituer un réseau liquide continu qui va lui permettre de s'écouler rapidement vers la surface (exsudation). Parvenu à la surface, le stabilisant peut, en fonction de la température, former un film gras, une pellicule cristallisée, ou disparaître par évaporation.

Bair [Bair, 1973] s'est intéressé aux phénomènes d'exsudation des antioxydants où, grâce au recours à la microscopie en surface, il a réussi à observer la séparation de phase puis l'exsudation d'un stabilisant de type phénolique dans une matrice polyéthylène. Le matériau utilisé est un film mince de polyéthylène d'environ 127 μm (0.005 in), et la concentration en antioxydant - déterminée par analyse UV - est de 0,075% en masse. La figure suivante présente la surface du film mince non vieilli : on n'observe rien de particulier, et à part les traces dues au moule lors de la fabrication du film, il semble propre.

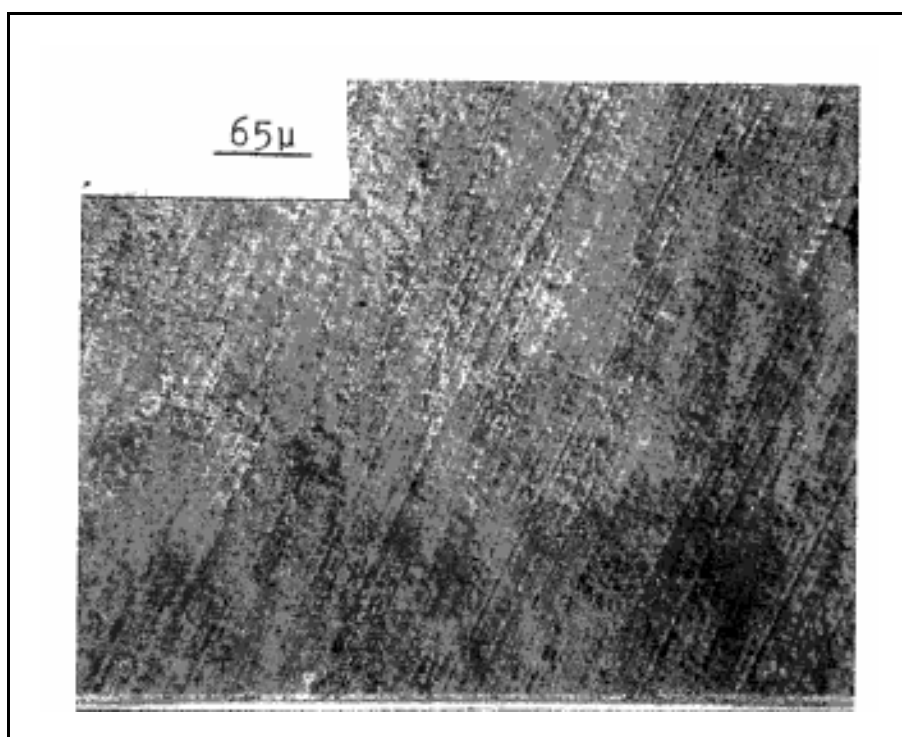


Figure I.30. Micrographie en surface d'un mélange de polyéthylène et 0,075% d'antioxydant non vieilli. D'après Bair [Bair, 1973].

La figure I.31 quant à elle, correspond au même film que celui présenté auparavant, mais après un vieillissement à 70°C pendant trois jours. Cette fois-ci, on note l'existence de petites « plaquettes » cristallines correspondant au composé exsudé et dont les dimensions transversales sont d'environ 25 μm et l'épaisseur de 0,7 μm .

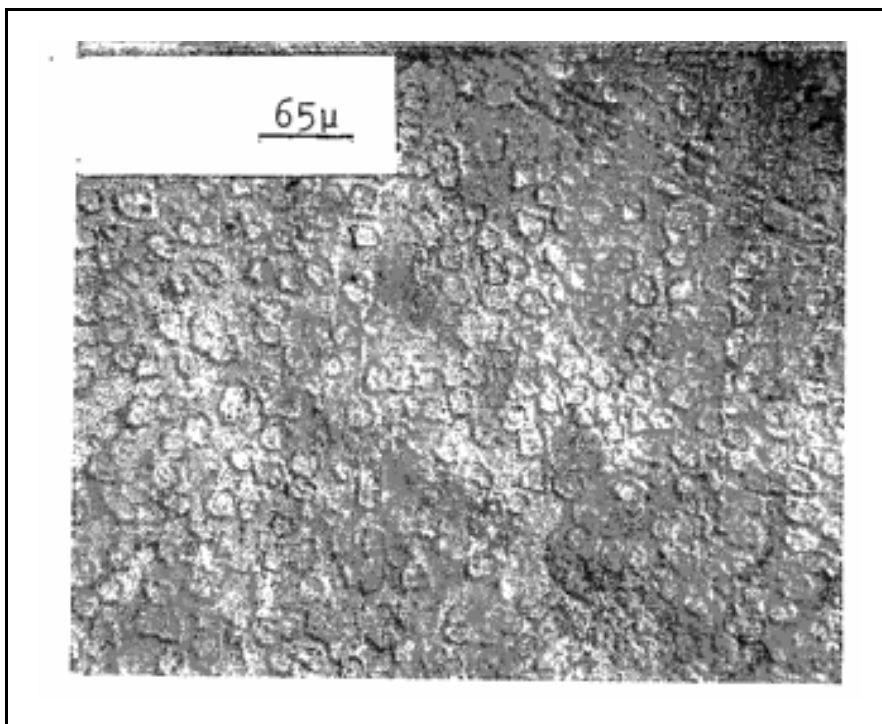


Figure I.31. *Photomicrographie de la même surface que celle présentée sur la figure I.30., mais après un vieillissement à 70°C pendant trois jours. D'après Bair [Bair, 1973].*

Enfin, l'auteur identifie le matériau exsudé comme étant l'antioxydant grâce à une microanalyse avec faisceau d'électrons de la surface du film, où il montre que seule la région localisée au sein des « plaquettes » cristallines contient du soufre. En effet, l'antioxydant contient un atome de soufre puisqu'il s'agit du 4,4'-thiobis (3-méthyl-6 ter.butyl phénol).

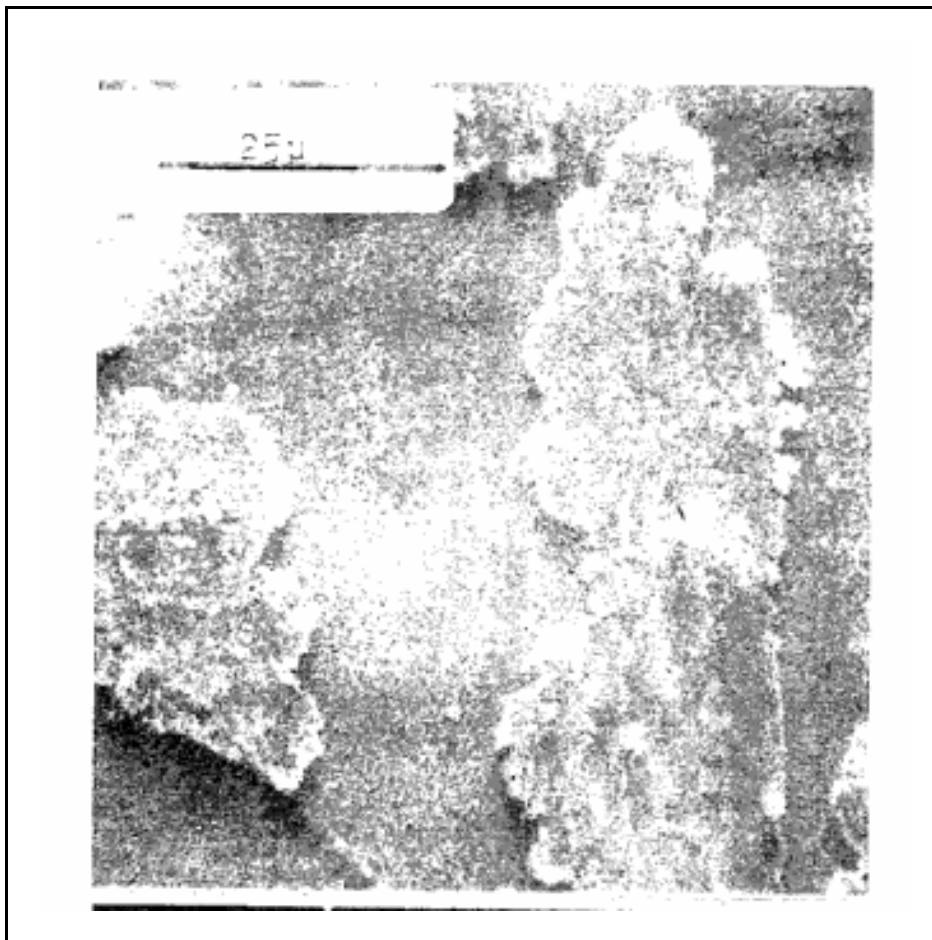


Figure I.32. Micrographie à balayage électronique de la surface d'un film de polyéthylène stabilisé à 0,075% par un antioxydant après un vieillissement à 70°C pendant trois jours. D'après Bair [Bair, 1973].

Ces clichés apportent des informations sans équivoque quant à l'existence d'une séparation de phase et d'une exsudation de l'antioxydant au cours du vieillissement.

La perte physique des stabilisants dépend finalement non seulement des propriétés propres au stabilisant et au polymère mais également de l'ampleur des interactions entre la molécule d'additif et la matrice polymère. En effet, les antioxydants généralement utilisés étant polaires, plus le polymère sera polaire, plus fortes seront ses interactions avec les groupements polaires de l'additif et donc, plus faible sera l'effet de perte du stabilisant. C'est ainsi que les forces d'interaction non seulement améliorent la solubilité du stabilisant dans la matrice mais également réduisent sa vitesse de diffusion. Lorsque à la fois, le polymère et l'additif sont polaires, ces forces se manifestent par la formation de liaisons hydrogène, ou d'interactions dipôle-dipôle qui sont alors bien plus « efficaces » que dans le cas où le polymère est complètement apolaire, et où seules les forces d'interaction de Van der Waals

entre les parties non polaires du stabilisant et la matrice entrent en action. C'est pourquoi les molécules d'antioxydants possèdent en général de longs groupements alkyles qui améliorent leur compatibilité avec la matrice tout en diminuant la vitesse de diffusion.

On connaît aujourd'hui bien les recettes pour diminuer la vitesse de perte physique des antioxydants, mais, de façon générale, les modifications de structure permettant de ralentir la diffusion se traduisent par une diminution de la solubilité (augmentation de la taille des molécules), ou une dilution de la fonction stabilisante (greffage de longues chaînes alkyles). Le greffage ou la copolymérisation, ou encore l'utilisation de stabilisants polymères ont suscité d'abondants travaux de recherche mais peu de réalisations industrielles, pour différentes raisons :

- de coût et de faible flexibilité d'emploi,
- de faible solubilité (les conditions de miscibilité de deux polymères étant draconiennes),
- probablement de faible mobilité. En effet, le vieillissement étant souvent un phénomène de surface, la diffusion du stabilisant peut permettre de bénéficier d'un « effet réservoir », les zones internes alimentant la zone superficielle en stabilisant.

Il apparaît donc que le stabilisant idéal n'existe pas, tout système de stabilisation est donc une solution de compromis.

Dans le cas d'un vieillissement d'origine radiochimique, des travaux récents de l'équipe du Pr. Gardette [Rivaton et al., 2006] ont montré l'inefficacité des antioxydants dans la protection du polymère. Dans cette étude, les auteurs ont évalué l'efficacité de deux stabilisants de natures différentes : un phénol encombré (l'Irganox 1035) et une amine (le Vulkanox 4010 NA). Grâce à des mesures en spectroscopie IR, ils sont arrivés à la conclusion que lorsque le polymère est soumis à une oxydation amorcée par un rayonnement UV, les antioxydants ne protègent en aucun cas le polymère en question. S'il est exposé à un rayonnement γ , seul un des antioxydants (le Vulkanox 4010 NA) présente un effet stabilisant, qui semble d'ailleurs très limité.

Une explication concernant l'inefficacité des stabilisants lors d'une oxydation amorcée par un rayonnement UV est alors proposée. Selon les auteurs, elle est due à deux effets antagonistes : les stabilisants en question présentent une structure chimique particulière

puisque'ils sont aromatiques (figure suivante), et contiennent donc des groupes chromophores capables d'absorber la lumière UV incidente. Ceci donne alors lieu à un ensemble de réactions de nature photochimique, engendrant ainsi la création d'espèces radicalaires susceptibles d'amorcer les réactions de photooxydation du polymère par arrachement d'un atome d'hydrogène du squelette macromoléculaire. En même temps, ces mêmes antioxydants sont capables de piéger les radicaux PO° et PO_2° formés au cours du vieillissement. De ce fait, l'efficacité globale du stabilisant correspondrait à la moyenne entre ces deux effets antagonistes, à savoir l'amorçage de la réaction d'oxydation, et la protection du polymère, qui reste la fonction première de la molécule. Les auteurs concluent alors sur la nécessité de protéger les stabilisants par d'autres molécules.

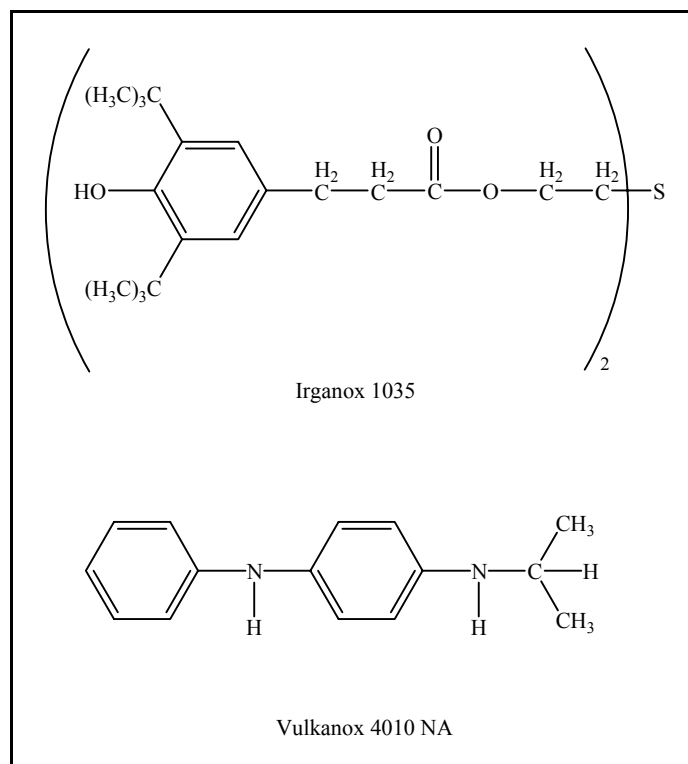


Figure I.33. Formules chimiques des deux antioxydants Irganox 1035 et Vulkanox 4010 NA.

Concernant l'efficacité très limitée des antioxydants lors d'une oxydation amorcée par un rayonnement gamma, les auteurs apportent plusieurs explications. D'une part, la concentration en espèces radicalaires formées lors de l'étape d'amorçage (qui, en irradiations gamma est statistique, contrairement à la photo ou la thermooxydation, et concerne principalement les sites éthyléniques) est bien trop importante pour être enrayée par l'antioxydant, même lorsque ce dernier est utilisé à une concentration de 1%. D'autre part, la disparition des bandes d'absorption caractéristiques des groupements aromatiques, observée

en IR, montre que les stabilisants peuvent se dégrader. Des détails concernant les causes du phénomène de dégradation des antioxydants sont exposés dans l'article.

CONCLUSION

La présente étude bibliographique a eu pour objet de présenter quelques-uns des innombrables travaux réalisés sur la prédiction de durée de vie des polyoléfinés, mais elle a également mis en lumière le chemin encore long qui reste à parcourir afin d'arriver à une appréhension complète des phénomènes.

Si aujourd'hui les mécanismes de dégradation sont bien connus, et ce, quelle que soit la nature de l'amorçage (photochimique, radiochimique ou encore thermique), le traitement cinétique reste quant à lui encore sujet à de nombreuses controverses. Comme nous le verrons plus tard, l'originalité de notre démarche réside dans un souci permanent de relier les propriétés macroscopiques (d'usage) aux grandeurs macromoléculaires et moléculaires de manière à définir complètement et de façon rigoureuse les caractéristiques fonctionnelles du matériau à l'état vieilli.

Le schéma mécanistique que nous proposons, et duquel découle le schéma cinétique, est composé d'un « noyau » correspondant à un ensemble de réactions radicalaires en chaînes avec les trois étapes classiques d'amorçage (amorçages radiochimique et thermique), de propagation et de terminaison. A ce noyau, viennent se greffer des couches optionnelles de manière à décrire, au final, le problème tel qu'il a été posé par l'industriel : caractère hétérogène de l'oxydation (contrôle de la cinétique par les phénomènes diffusionnels), couches liées à la stabilisation, etc.

Le choix d'un matériau aussi simple (du moins d'un point de vue de la structure chimique !) que le polyéthylène comme point de départ d'une étude peut sembler a priori inapproprié. Pourtant, non seulement ce polymère est largement représenté au sein des câbles des centrales d'EDF, mais en plus, une compilation de résultats expérimentaux issus de la littérature sur plusieurs échantillons de polyéthylène de structures différentes et sur des EPR et EPDM avec des proportions relatives en unités éthylène et propylène variées, et que nous présenterons ultérieurement, révèle des tendances qui varient très peu autour d'une courbe moyenne dans certaines conditions que nous expliciterons plus tard. Nous mettrons alors en évidence le caractère quasi-universel du comportement de ces matériaux, légitimant ainsi le choix du polyéthylène comme composé modèle.

Ceci ne nous a cependant pas empêché de chercher à étendre le modèle au cas des copolymères et terpolymères de l'éthylène, polymères qui ont d'ailleurs fait l'objet de nombreux travaux récents dans le cadre de thèses notamment [Cambon, 2001 ; Celette, 2001 ; Corbin, 2001 ; Dély, 2005].

Enfin, le traitement de la stabilisation des polymères est un point crucial dans notre étude. Dans la suite, nous ne traiterons que le cas de la stabilisation contre les effets thermiques du vieillissement, les antioxydants utilisés n'apportant aucune protection au polymère contre les effets du vieillissement d'origine radiochimique, comme cela a été démontré récemment par une équipe de Clermont-Ferrand [Rivaton et al., 2006].

PRESENTATION des MATERIAUX, METHODES EXPERIMENTALES et NUMERIQUES

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter, dans un premier temps, les matériaux objets de notre étude, tout en les plaçant dans leur contexte industriel. Nous tenterons également de justifier nos choix quant à l'adoption de certains matériaux – plus simples que ceux utilisés industriellement - nous permettant de construire le modèle, et nous verrons la manière dont nous avons procédé pour tendre petit à petit vers le matériau final tel qu'il est employé dans l'industrie. Nous verrons également la méthode de préparation des échantillons, ainsi que les techniques expérimentales qui seront mises en œuvre afin de les caractériser. Les conditions d'étude de l'oxydation seront également exposées dans ce chapitre. Enfin, nous décrirons les caractéristiques principales de nos échantillons à l'état initial (c'est-à-dire à l'état non vieilli).

I. Présentation des matériaux

I.1. Le matériau dans son contexte industriel

Les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail sont destinés à l'isolation électrique des câbles électriques utilisés en centrales nucléaires. Il existe trois catégories de câbles classés selon leur fonction et les conditions de leur exploitation :

- **les câbles qualifiés K1** sont installés dans l'enceinte du réacteur de la centrale (lieu où se déroulent les fissions atomiques produisant l'énergie électrique) et doivent continuer à fonctionner pendant un accident thermodynamique interne au bâtiment réacteur (BR). Les polyéthylènes (PEbd, PEhd, PE réticulé) occupent une place importante dans l'isolation de câbles de puissance rigides dont le gainage est souvent réalisé en hypalon. Pour les câbles souples, des caoutchoucs sont utilisés pour l'isolation et la gaine. Il peut s'agir de câbles EPR/Hypalon (ou EPR/CSPE), ou de câbles SH (sans halogène) constitués par exemple d'une gaine externe en EVA (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle) et d'une enveloppe isolante principalement à base d'EPR.

- **les câbles qualifiés K2** sont installés dans le bâtiment réacteur mais leur fonctionnement n'est pas exigé en cas d'accident thermodynamique. L'isolation et la gaine externe de la plupart de ces câbles sont en PVC. On parle alors de câbles PVC/PVC.
- enfin, **les câbles qualifiés K3** se situent hors du bâtiment réacteur, et assurent le fonctionnement en régime normal de la centrale. Il s'agit là aussi de câbles PVC/PVC.

La figure suivante présente le schéma d'un câble électrique de type EPR/Hypalon :

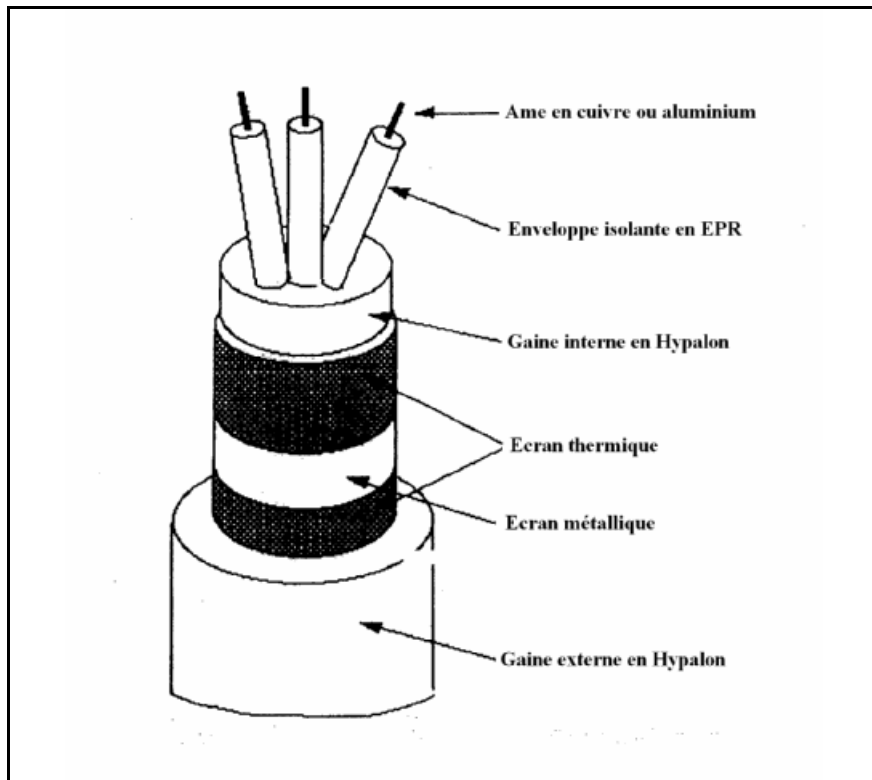


Figure II.1. Schéma d'un câble EPR/Hypalon.

Les matériaux objets de notre étude correspondent à la partie isolante des câbles qualifiés K1. Lors d'un fonctionnement en conditions normales, les câbles installés dans le bâtiment réacteur subissent l'effet combiné de la température et de l'irradiation. La contrainte thermique oscille entre 40 et 50°C et les débits de dose d'irradiation (irradiations gamma) se situent dans une gamme comprise entre 0,01 et 0,1 Gy.h⁻¹. La dose ainsi cumulée, pour des durées de 40, voire 50 ans, peut alors atteindre 35 à 44 kGy.

I.2. Choix des matériaux pour l'étude

Les matériaux utilisés pour cette étude sont des polyoléfines à base éthylénique. Nous avons vu que l'isolation des câbles était constituée non seulement de copolymères, voire de terpolymères à base d'éthylène et de propylène, mais également d'homopolymères polyéthylènes. Le but ultime de notre travail étant la prédiction de la durée de vie des polymères utilisés en tant qu'isolants de câbles dans les centrales d'EDF, et sachant que pour atteindre cet objectif, il est nécessaire que soit mise en place une démarche rigoureuse de compréhension des mécanismes de dégradation ainsi que du comportement résultant des modifications chimiques, structurales et morphologiques du matériau, il nous a semblé primordial de partir du cas « le plus simple », à savoir, le polyéthylène pur, afin d'asseoir notre modèle. Comme nous l'avons vu précédemment, une fois le « noyau » du modèle établi, il suffira d'ajouter les couches optionnelles associées à la stabilisation du matériau, ou encore liées à l'existence d'un second site actif dans le cas des copolymères EPR, de manière à tendre vers le polyéthylène stabilisé et enfin le copolymère EPR, voire le terpolymère EPDM.

Le polyéthylène utilisé pour notre étude nous a été fourni par la société BOREALIS. Il a été synthétisé par un procédé de catalyse homogène, l'amorçage de la polymérisation étant réalisé par les métallocènes. Ce type de procédé permet une polymérisation régulière du PE, (et stéréorégulière du PP), du fait de l'homogénéité des sites actifs des systèmes métallocènes. Les polymères ainsi obtenus présentent une distribution beaucoup plus étroite (≈ 2) qu'avec une catalyse Ziegler-Natta ($> 3-4$), et de façon générale les performances des produits sont bien supérieures.

Le choix des antioxydants pour l'étude des systèmes stabilisés nous a, en grande partie, été dicté par le milieu industriel puisqu'ils font partie des systèmes les plus couramment employés. Nous avons voulu étudier des matériaux appartenant à chacune des catégories principales d'antioxydants, à savoir un inhibiteur radicalaire et un décomposeur d'hydroperoxydes. Nous ne pouvons révéler les formules chimiques exactes de ces deux molécules, mais la compréhension des phénomènes observés ne nécessite pas cette information, pourvu que l'on explicite les fonctions principales des deux molécules : il s'agit donc d'un phénol encombré dans le cas de l'inhibiteur de radicaux, et d'un thiodipropionate d'alkyle pour le décomposeur d'hydroperoxydes. Nous conviendrons d'appeler AO I^{re} le phénol encombré et AO II^{re} le thiodipropionate.

Quant aux EPDM, ils nous ont été fournis par la société DuPont Dow Elastomers. Il s'agit des grades référencés Nordel IP 3430, 4520, 3670 et 3745P et diffèrent par leur taux d'éthylène et de diène (éthylidène norbornène ou ENB). Notons que les séquences éthylène/propylène sont réparties de façon statistique. Le tableau suivant donne les caractéristiques principales des élastomères selon les données du constructeur.

Grade	% en masse Et (ASTM D- 3900)	% en masse ENB (ASTM D- 6047)	Mw (kg/mol) (GPC)	Distributions en masses MWD (Dupont Dow method EPRG-2)
Nordel IP 3430	42	0.7	135	étroite
Nordel IP 4520	50	4.9	115	moyenne
Nordel IP 3670	58	1.8	210	moyenne
Nordel IP 3745P	70	0.5	150	étroite

Tableau II.1. Propriétés principales des différents grades NORDEL d'EPDM fournis par DuPont Dow. D'après DuPont Dow Elastomers.

Nous avons cherché à étudier des EPDM à teneur variable en unités éthylène afin d'étudier l'influence de cette dernière sur la cooxydation des élastomères. De plus, nous avons essayé, autant que possible, de choisir des grades à faible teneur en diènes (ENB) afin de limiter, dans un premier temps, l'influence de ce dernier sur notre étude. Comme on peut le voir sur le tableau (Nordel IP 4520), cela n'a pas été toujours possible.

II. Préparation des échantillons

II.1. Le Polyéthylène pur

Le matériau fourni est supposé exempt de stabilisants et autres additifs. Cependant, nous avons cherché à le vérifier grâce à des analyses par spectrophotométrie UV et IR, et dont les spectres seront présentés dans le dernier paragraphe de ce chapitre. En effet, les processus de mise en œuvre nécessitent l'ajout d'un minimum de stabilisants afin d'éviter toute oxydation du matériau lors de ces opérations qui exigent souvent des conditions sévères de température.

Dans notre cas, le spectre UV du matériau fourni ne présente aucun pic d'absorption qui pourrait correspondre à un stabilisant classiquement utilisé dans l'industrie, et dont on connaît bien les longueurs d'onde d'absorption. De plus, l'analyse IR révèle les trois pics caractéristiques d'un PE sans aucun pic supplémentaire significatif qui serait lié à une autre molécule. Nous pouvons donc l'utiliser tel quel sans avoir recours à une étape de purification, afin de procéder à la réalisation des échantillons.

Afin de s'affranchir des phénomènes liés au contrôle de la cinétique par la diffusion de l'oxygène, nous avons choisi de travailler sur des films minces qui ont été réalisés au moyen d'une presse DARAGON. On porte les deux plateaux de la presse à une température de 180°C, puis on y place une première feuille de téflon sur laquelle on dépose la poudre de PE. L'ensemble est alors maintenu à cette température pendant environ 1 minute de façon à permettre la fusion du polymère, et l'on recouvre ensuite le tout avec la seconde feuille de téflon. On applique alors une force correspondant à une pression d'environ 200 bars sur les plateaux pendant 3 minutes. On laisse alors refroidir à température ambiante (hors des plateaux), et on décolle délicatement le film des feuilles de téflon.

L'épaisseur, que l'on contrôle avec un comparateur sur marbre, est de l'ordre de $50 \pm 10 \mu\text{m}$. Il faut noter qu'il est très difficile d'obtenir des épaisseurs parfaitement homogènes sur tout le film, car ni les plaques de téflon, ni les plateaux de la presse ne sont rigoureusement plans. Cependant, travaillant sur des films d'une surface d'environ 9 cm^2 , on estime que sur un même échantillon, l'épaisseur reste globalement constante.

Il est certain que ce procédé de mise en forme entraîne une légère thermooxydation du matériau, mais nous pensons qu'elle reste très limitée et n'influe en rien nos analyses ultérieures (rien n'a été détecté sur les spectres IR). Quand bien même les produits de cette légère thermooxydation devraient être pris en compte, nous pourrions toujours leur appliquer le même raisonnement que celui utilisé pour les hydroperoxydes, à savoir qu'il ne s'agit pas forcément de la valeur absolue de la teneur initiale en hydroperoxydes qui nous intéresse pour le modèle, mais plutôt d'une concentration « cinétiquement équivalente » qui prendrait en compte tout ce qui pourrait influencer l'amorçage de la dégradation comme les défauts éventuels dans le polymère liés au mode de polymérisation de ce dernier (les doubles liaisons résiduelles dans un PEbd par exemple), les résidus catalytiques employés lors de la synthèse, etc.

II.2. Le Polyéthylène stabilisé

Nous avons fabriqué des films de PE contenant différentes concentrations en antioxydants. Le mode opératoire est le suivant : dans un premier temps, le stabilisant est dissous dans un solvant volatil. Il s'agit de l'acétone pour l'AO I^{re} et du chloroforme pour l'AO II^{re}. La solution est alors mélangée manuellement à la poudre de PE métallocène placée dans une boîte de Pétri (environ 1 g) pendant quelques minutes. Elle est alors soumise à un courant d'azote tout en étant mélangée de manière à faire évaporer le solvant. Une fois le mélange sec, on obtient une poudre que l'on fait passer dans une presse chauffante afin d'obtenir des films minces, et selon le même procédé que celui décrit précédemment pour la réalisation de films minces de PE pur. Le tableau suivant donne les teneurs en antioxydants des différents films de PE fabriqués. Les échantillons désignés par des chiffres sont ceux stabilisés par l'AO I^{re}, tandis que ceux signalés par des lettres sont stabilisés par l'AO II^{re}.

Echantillon	[AO I ^{re}] (% en masse)	[AO II ^{re}] (% en masse)
1	0.10	
2	0.22	
3	0.31	
4	0.45	
5	0.50	
6	1.0	
7	1.9	
A		0.11
B		0.21
C		0.32
D		0.50
E		0.76
F		1.0
G		3.8

Tableau II.2. Teneurs en antioxydants primaire et secondaire des différents films de PE.

II.3. Les élastomères EPDM

Pour plus de clarté, nous appellerons Et x l'EPDM contenant x % d'unités éthylène ; par exemple, Et 42 sera l'EPDM dont la teneur en unités éthylène est de 42% en masse. Selon leur teneur en monomère éthylène, les élastomères ne se présentent pas de la même manière. Ainsi, pour l'Et 70, le matériau est sous forme de granulats, tandis que les Et 42, 50 et 58 se présentent comme des blocs très denses.

Bien que le matériau fourni soit censé être exempt de stabilisants, nous avons procédé à une purification de ce dernier afin de nous assurer un échantillon complètement vierge. En effet, les processus de mise en œuvre nécessitent l'ajout d'un minimum de stabilisants afin d'éviter toute oxydation du matériau lors de ces opérations qui exigent souvent des conditions sévères de température notamment. D'ailleurs, un spectre ultra-violet d'un des matériaux tel que fourni par l'industriel montre la présence de molécules contenant un noyau aromatique (absorption autour de 280 nm), correspondant très probablement à un stabilisant.

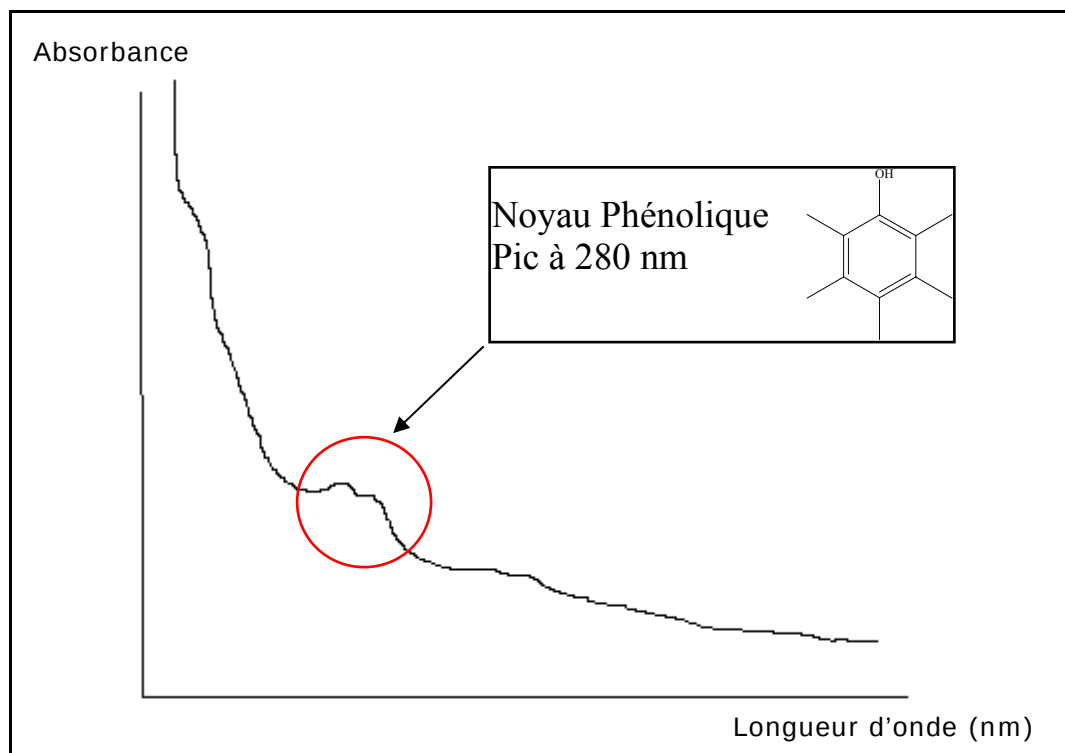


Figure II.2. Exemple de spectre UV d'un échantillon d'EPDM à l'état initial. Mise en évidence de la présence de stabilisants de nature phénolique (pic à 280 nm).

La procédure de purification consiste à faire une extraction des stabilisants par précipitation et se fait comme suit : environ 1 g d'échantillon est prélevé et mélangé, sous agitation relativement vigoureuse, à environ 25 mL de cyclohexane, solvant apolaire qui pourra donc créer des interactions préférentielles avec la matrice polymère. On maintient l'agitation pendant 3 heures. On passe alors à la phase de précipitation : la solution précédente est versée au goutte à goutte dans un bécher de 100 mL de méthanol. La dernière étape consiste à filtrer la solution afin de récupérer le polymère que l'on fait sécher sous vide.

Notons que les EPDM ne sont pas étudiés sous forme de films fabriqués à la presse comme dans le cas des PEs. En effet, étant donné les taux d'unités éthylène variables d'un EPDM à un autre, conférant ainsi des caractéristiques morphologiques très différentes pour chaque élastomère, les premières tentatives de création de films minces par presse ne se sont pas avérées fructueuses pour tous les élastomères : si les EPDM à plus forts taux d'éthylènes (Et 58 et 70) ne présentaient pas de problème particulier, les Et 42 et 50, en revanche, ne se prêtaient pas du tout à ce type de mise en forme.

Afin de pouvoir comparer tous les EPDM entre eux en excluant toute influence du processus de fabrication des échantillons, nous avons choisi de les étudier de la même

manière, et donc de recourir au mode de mise en œuvre pouvant s'appliquer à tous les élastomères. C'est pourquoi le suivi de l'oxydation des échantillons par spectrophotométrie IR se fera sur des solutions de polymère dans du cyclohexane, dont on aura déposé quelques gouttes sur une pastille de KBr (épaisseur de film de l'ordre de 20 μm). Parallèlement à cela, nous avons choisi de mener des études par gravimétrie de l'oxydation des élastomères. Dans ce cas, le suivi de l'oxydation des échantillons se fera sur des « films minces » conçus par dissolution du polymère dans du cyclohexane, puis dépôt d'une quantité contrôlée de la solution dans des coupelles dont les dimensions sont rigoureusement notées. En effet, un calcul prenant en compte la masse de polymère dissous dans un volume donné de cyclohexane, ainsi que le diamètre de la coupelle, permettra de calculer l'épaisseur de l'échantillon correspondante. Les détails du calcul se trouvent en annexe I.

III. Techniques expérimentales

III.1. Echelle moléculaire

III.1.1. La spectroscopie Infra-Rouge

L'évolution des grandeurs moléculaires liée aux modifications chimiques induites par l'oxydation du polymère peut être accessible par divers moyens d'analyse habituels. Néanmoins, dans les cas qui nous intéressent, la spectroscopie infra-rouge apparaît comme l'outil le plus simple à mettre en œuvre. Cette technique permet, à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier BRUKER modèle IFS 28 et enregistrés en mode absorbance. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5 à 25 μm), ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} , et pour chaque spectre réalisé, 32 enregistrements (scans) ont été accumulés.

Les mesures sont réalisées en transmission, les résultats seront donc à prendre comme des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau.

L'analyse des spectres obtenus a été entreprise grâce au logiciel OPUS. La mesure de la densité optique (DO) des pics qui nous intéressent permet, au moyen de la loi de Beer-Lambert, d'accéder à une estimation de la concentration des espèces associées. La loi de Beer-Lambert est donnée ci-dessous :

$$C = \frac{DO}{\varepsilon.l} \quad \text{où } DO \text{ est la densité optique mesurée}$$

ε le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

l l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

Nous donnerons les valeurs des coefficients d'absorption molaire des espèces objets de notre étude, ainsi que les nombres d'onde caractéristiques de ces dernières dans la dernière partie de ce chapitre, lors de la caractérisation initiale de nos échantillons.

III.1.2. La spectroscopie Ultra-Violette

La spectroscopie UV nous sera très utile principalement pour l'étude de la cinétique de disparition des antioxydants de type phénolique dont le noyau aromatique présente une absorption dans le domaine UV à une longueur d'onde d'environ 280 nm.

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible PERKIN-ELMER modèle Lambda 5, muni d'une sphère d'intégration et enregistrés en mode absorbance. La gamme spectrale étudiée s'étend de 200 à 400 nm, la largeur de la fente est de 2 nm, et la vitesse de balayage de 60 nm/min. Cette sphère d'intégration est un outil indispensable à l'analyse des films de polymère, puisqu'elle permet de mesurer la transmission diffuse et non pas seulement la transmission régulière de ces derniers. Pour plus détails quant à la description de la sphère et à son mode d'utilisation, on pourra se reporter avantageusement au dossier « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique » publié dans les Techniques de l'Ingénieur et rédigé par le Pr. Jean-Luc Gardette [Gardette, 1997].

L'analyse des données se fait de la même manière que pour la spectrométrie IR, en utilisant la loi de Beer-Lambert, mais sans l'aide de logiciel, inexistant sur notre appareil. Les mesures sont donc réalisées graphiquement.

III.2. Echelles macromoléculaire et morphologique

III.2.1. La Gravimétrie

La méthode gravimétrique permet de caractériser l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de son vieillissement. La superposition de deux phénomènes antagonistes peut être observée :

- la prise de masse due à une prédominance de l'incorporation de l'oxygène lors du vieillissement thermooxydant (1),
- la perte de masse due à une prédominance d'émission d'espèces volatiles (H₂O, CO₂, etc.) (2).

Néanmoins, suivant le type de polymère étudié, il est fréquent qu'une des deux tendances l'emporte sur l'autre.

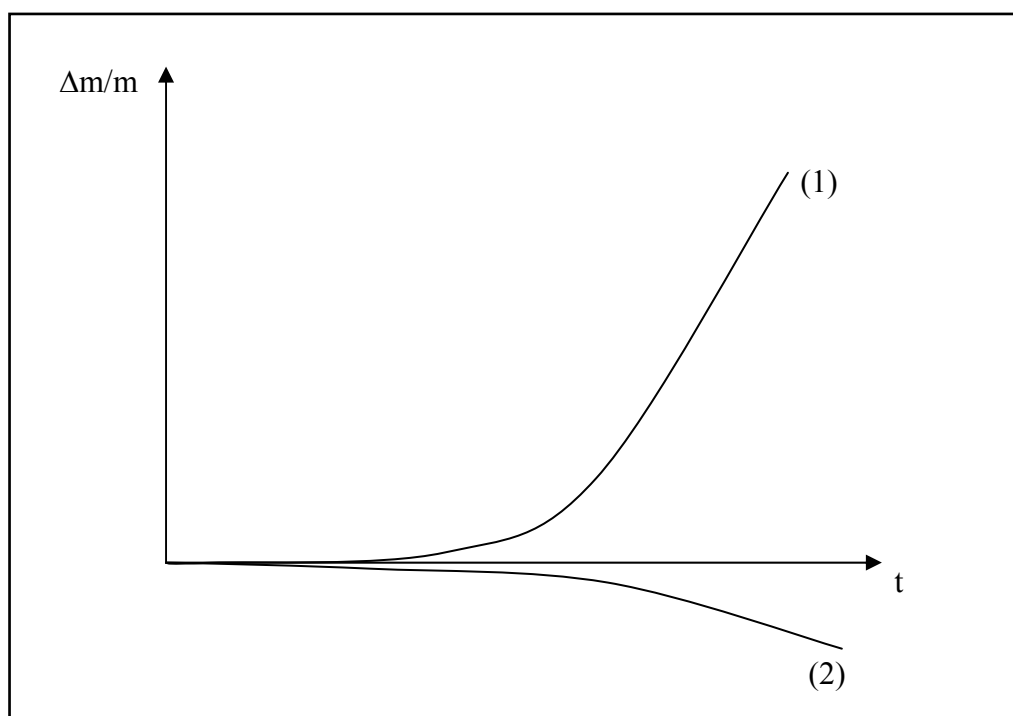


Figure II.3. *Tendances caractéristiques de l'évolution de la masse d'échantillons de polymères soumis à un vieillissement thermooxydant.*

Dans le cas particulier de nos élastomères, les courbes typiques obtenues par gravimétrie présentent plutôt les allures suivantes :

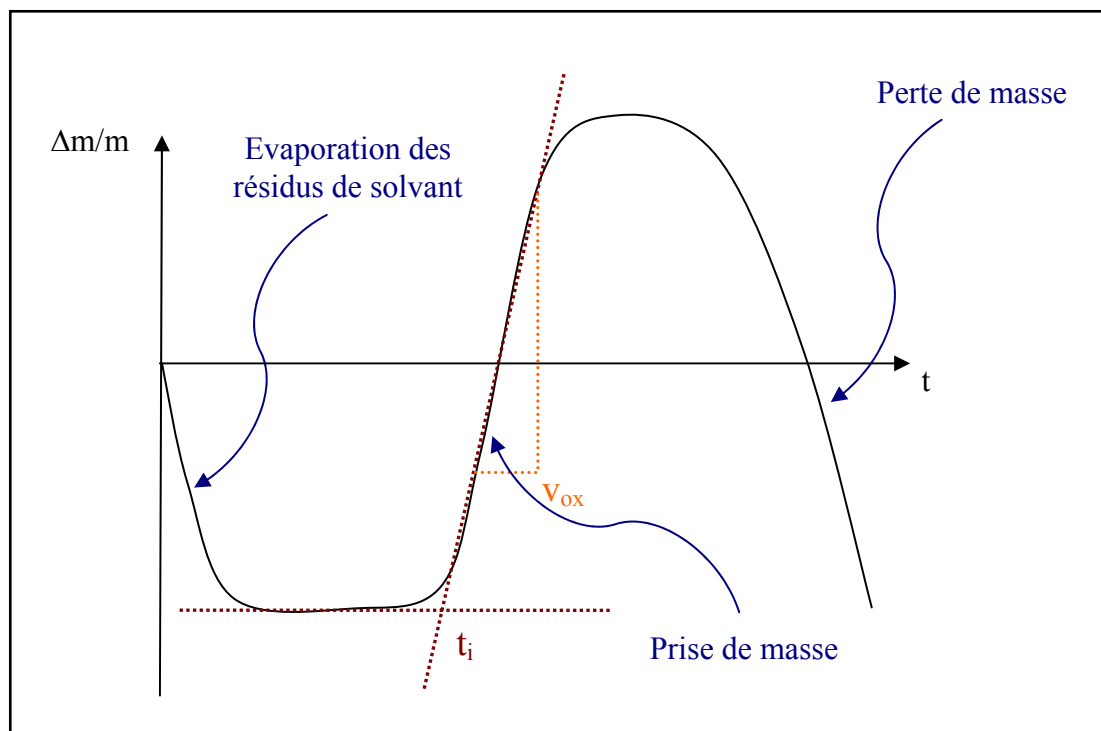


Figure II.4. Courbes gravimétriques typiques des élastomères EPDM soumis à un vieillissement thermooxydant.

De même que pour les analyses spectrophotométriques IR, la gravimétrie nous donne accès à des paramètres tels que le temps d'induction de l'oxydation ainsi que la vitesse d'oxydation.

III.2.2. La Chromatographie de Perméation sur Gel (GPC en anglais)

Il s'agit d'une technique analytique très courante, aussi bien en laboratoire qu'en milieu industriel, permettant de séparer les macromolécules en solution selon leur taille, ou pour être plus précise, selon leur volume hydrodynamique. Elle permet d'avoir accès aux distributions de masses molaires pour les homopolymères, ainsi qu'à la distribution des compositions dans le cas des copolymères. Du fait de la nature du matériau à étudier (le PE), nous avons dû avoir recours à de la GPC à chaud.

L'appareil utilisé est un Waters 150C ALC/GPC équipé de trois colonnes Styragel de porosités 10^5 , 10^4 et 10^3 , permettant des fenêtres d'exclusion respectives de $[4.10^6-5.10^4]$, $[6.10^5-5.10^3]$, $[3.10^4-5.10^2]$. La température de l'ensemble injecteur/colonne/détecteur est réglée à 145°C . Le solvant utilisé est le 1, 2, 4-trichlorobenzène, et le détecteur est un réfractomètre.

L'étalonnage préalable de l'appareil (corrélation entre le temps de rétention du polymère dans la colonne et sa masse moléculaire) est réalisé avec 17 échantillons de polystyrène standard (étalonnage dit de Moore).

III.2.3. La Rhéométrie à l'état fondu

La Rhéométrie vient compléter les essais réalisés par GPC, et permet d'accéder à une estimation de la masse molaire en masse de l'échantillon.

Dans la zone terminale (voir la figure suivante), c'est-à-dire à basse fréquence, la fonction module complexe est dominée par la composante visqueuse G'' qui varie proportionnellement à la fréquence (alors que G' varie selon ω^2).

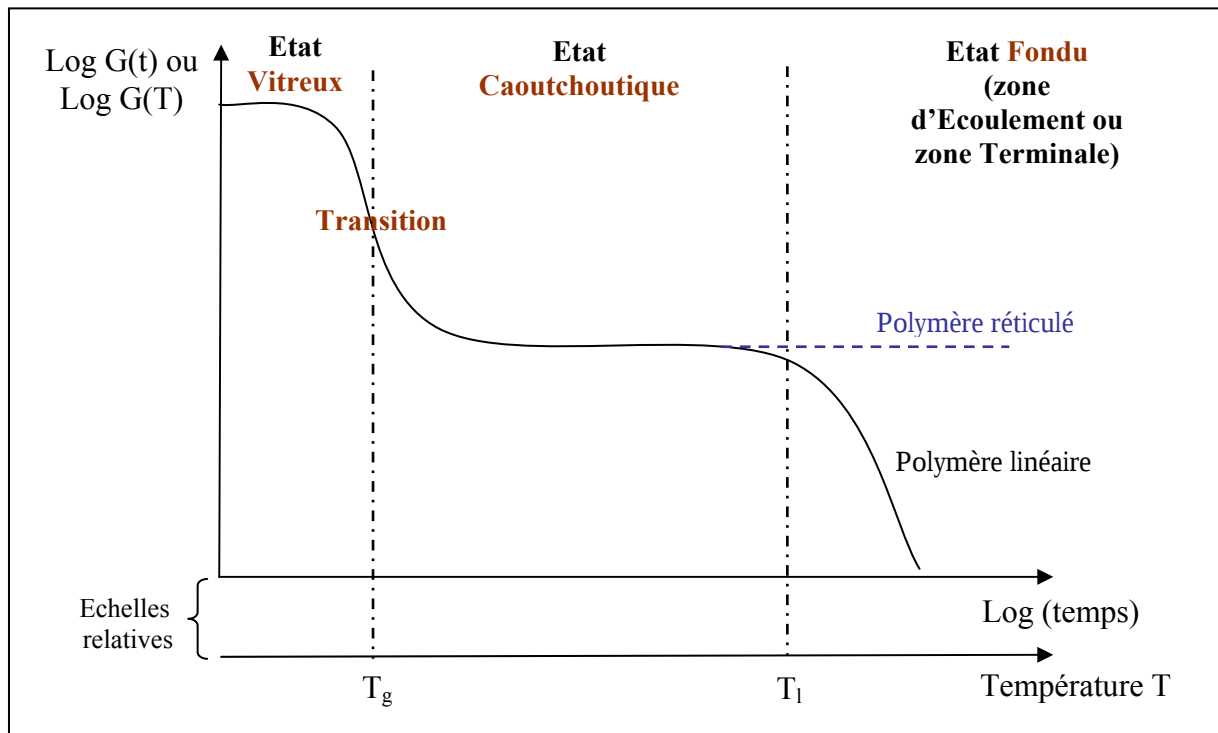


Figure II.5. Fonction module de relaxation G en fonction du temps et de la température. Définition des différentes zones de comportement des polymères. $T_l = T_f$ pour les polymères semi-cristallins.

A basse fréquence, le comportement d'un polymère est donc celui d'un fluide très visqueux, et il existe de ce fait des relations directes avec les grandeurs rhéologiques. Ainsi, par définition, la viscosité dynamique est $\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega}$ et $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$. La fonction

module dynamique dans la zone terminale fournit donc une estimation de la viscosité Newtonienne limite $\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma})$ qui est reliée à la masse moléculaire moyenne par une relation simple : $\eta_0 = K \cdot \bar{M}^{3,4}$, η_0 est exprimée en Pa.s, K est une constante dépendant principalement de la température de l'essai et $\bar{M}$ est la masse molaire moyenne en masse en g/mol. Pour déterminer K, il suffit d'analyser un échantillon de masse connue. Nous l'avons fait pour un certain nombre de polyéthylènes de haute densité, et nous avons trouvé une valeur de $4,19 \cdot 10^{-14} \text{ Pa.s.(g.mol}^{-1})^{-3,4}$, ce qui est très proche de la valeur donnée par le fabricant de $5,01 \cdot 10^{-14} \text{ Pa.s.(g.mol}^{-1})^{-3,4}$. Cependant, ce paramètre peut aussi dépendre du coefficient de friction monomérique au sein du polymère, et ce dernier peut évoluer entre un polyéthylène haute densité synthétisé par les méthodes classiques, et un polyéthylène catalysé par des métallocènes. De ce fait, le coefficient K utilisable pour le PE métallocène devrait être du même ordre de grandeur que celui trouvé et donné précédemment, mais n'est pas directement applicable à notre cas.

Le rhéomètre utilisé est de type ARES, de marque Rheometric Scientific. Les mesures de couple sont réalisées à l'aide d'un capteur 2STDK. Il s'agit d'un rhéomètre à amplitude de déformation imposée avec un capteur destiné à mesurer la contrainte induite dans l'échantillon. Ce système permet de travailler dans de plus larges gammes de fréquence et avec une meilleure sensibilité que les rhéomètres à contrainte imposée. L'ARES peut effectuer des mesures en cisaillement continu ou dynamique en utilisant des géométries à plateaux parallèles, cône et plan ou encore à cylindres coaxiaux (couette). L'utilisation des divers types de géométries permet d'adapter au mieux la mesure au matériau étudié.

Nous avons utilisé la configuration à plateaux parallèles avec des plateaux de 25 mm de diamètre, et la distance entre plateaux a été choisie égale à 1mm. Suite à un balayage en déformation, nous avons choisi de fixer l'amplitude de déformation à 10% de façon à maximiser les valeurs du couple lors des essais en mode dynamique. La température des essais est de 160°C.

III.3. Echelle microstructurale : l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou DSC en anglais)

L'AED ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) fait partie des méthodes les plus communément utilisées pour la caractérisation des polymères. Cette technique permet de mesurer la différence d'énergie absorbée par un échantillon comparativement à une référence inerte en fonction de l'évolution du programme de température. Contrairement à l'ATD (Analyse Thermique Différentielle) où la grandeur mesurée est le « gradient » de température entre l'échantillon et la référence, l'AED, elle, mesure le « gradient » de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Ainsi, tout phénomène endothermique (fusion de la partie cristalline d'un polymère semi-cristallin) ou exothermique (cristallisation d'un polymère semi-cristallin) subi par l'échantillon sera détecté par cette technique.

La DSC permet donc d'accéder à des grandeurs de première importance pour la caractérisation des matériaux telles que la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes, ainsi que les températures de fusion et de cristallisation, et le taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins. Cette technique, très simple à mettre en œuvre, nécessite néanmoins un étalonnage rigoureux de l'appareil.

Les mesures ont été réalisées au moyen d'une DSC Q1000 commercialisée par TA Instruments, munie d'un système de refroidissement par azote liquide. Selon le matériau à analyser, nous avons mis au point différents programmes de température, les vitesses de chauffe et de refroidissement étant de 10°C/min, et le gaz de balayage l'azote. Les capsules utilisées sont en aluminium. Les échantillons doivent être pesés avec la plus grande précision possible ; on recommande d'utiliser des masses inférieures à 15 mg, sans toutefois être en dessous de 5 mg. Pour chaque essai, nous nous efforçons de peser 5 mg d'échantillon. Rappelons que la capsule de référence est vide.

Comme nous l'avons vu précédemment, une des grandeurs à laquelle nous pouvons avoir accès par cette technique est le taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins. Nous l'évaluons de la manière suivante :

$$\chi = 100 * \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\infty}}$$

où χ est le taux de cristallinité du polymère étudié (en %),

ΔH_f est l'enthalpie de fusion du polymère étudié (en J/g),

ΔH_∞ est l'enthalpie de fusion d'un polymère qui aurait une cristallinité de 100% (en J/g).

L'enthalpie de fusion de l'échantillon analysé est déterminée à partir de la surface du pic endothermique correspondant au processus de fusion des cristaux du polymère. Quant à l'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin, il existe des valeurs standard disponibles pour de nombreux polymères [Wunderlich, 1990]. Dans notre cas, nous utiliserons la valeur de 290 J/g [*Polymer Handbook*, 1989] qui est celle relative au PE, et par extension, nous l'appliquerons également aux élastomères EPDM. En effet, dans les EPDM à fort taux d'éthylène, nous considérons que nous sommes en présence de cristaux de PE, le propylène étant là pour créer du désordre moléculaire et limiter ainsi la cristallinité.

III.4. Le vieillissement accéléré : choix et conditions

La plupart des travaux déjà réalisés se sont attachés à l'étude du vieillissement des polymères dans des conditions très sévères, c'est-à-dire très fortes températures, ou forts débits de dose, ou parfois même les deux, et qui ne sont en aucun cas représentatives des conditions réelles d'utilisation des matériaux. En effet, nous rappelons que, dans notre cas, les câbles se trouvent dans une ambiance assez « douce » avec, en conditions normales d'utilisation, des températures n'excédant pas 50°C (40°C en général) et des débits allant de 0,01 à 0,1 Gy/h.

Il est vrai que les contraintes relatives au temps d'étude, et bien souvent aussi aux coûts d'exposition, ne permettent pas de travailler dans des environnements proches de ceux réellement présents en centrales. Néanmoins, nous ne pouvons concevoir un modèle de prédiction de durée de vie suffisamment fiable avec des paramètres extrapolés à partir d'expérimentations aussi éloignées de la réalité ; d'autant plus que, comme nous le verrons plus tard, nous sommes persuadés de l'existence d'un changement cinétique (sur les temps d'induction d'oxydation et la vitesse d'oxydation) à la température de 80°C.

En fait, nous avons des arguments en faveur de l'hypothèse selon laquelle ce changement cinétique est essentiellement lié à la compétition entre divers processus de combinaison

bimoléculaire des radicaux PO_2° (voir plus loin ainsi que la communication lors du MoDeSt 3 [Colin et al., 2004]). D'autre part, une analyse cinétique sommaire nous montre que les effets de cette compétition doivent se répercuter directement sur la vitesse d'oxydation en régime stationnaire, et que l'analyse des durées de période d'induction n'apporterait aucune information supplémentaire décisive. Le problème se ramène donc à une étude du régime stationnaire à basse température, ce qui nous permet de mettre en place la stratégie suivante : dans un premier temps, on établit un pré-vieillissement des échantillons à une température relativement haute ($T = 100^\circ\text{C}$), mais pas de façon aléatoire, puisque cette exposition doit durer un temps légèrement inférieur au temps d'induction d'oxydation à haute température ($T = 100^\circ\text{C}$), de façon à ne pas perturber le système, tout en écourtant considérablement le temps d'étude. Ensuite, les échantillons sont soumis à la température d'intérêt ($T \ll 80^\circ\text{C}$), représentative des conditions réelles d'utilisation du matériau. La figure suivante schématise la procédure décrite ci-dessus, et permet de comprendre la manière dont nous procédons afin de déterminer la période d'induction :

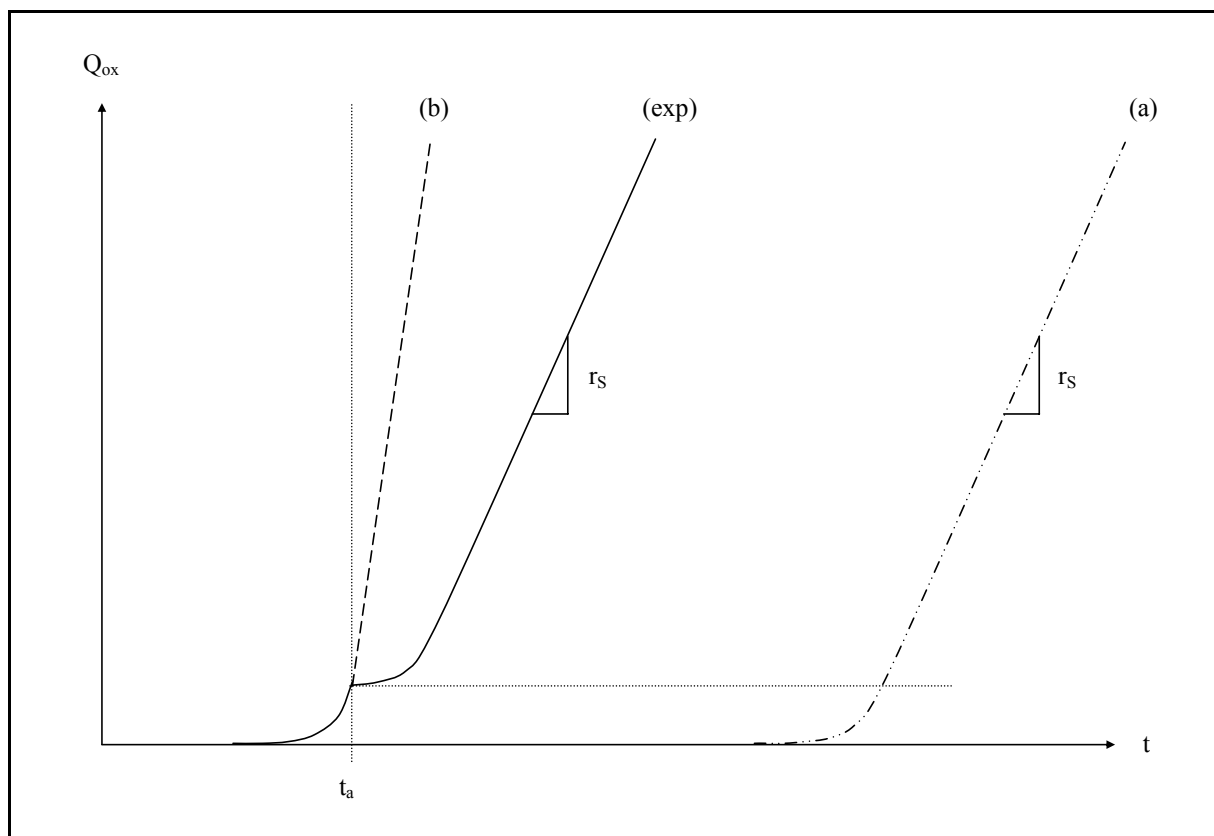


Figure II.6. Schéma relatif aux tests d'accélération mis en place afin de déterminer la vitesse d'oxydation à l'état stationnaire à basse température. L'échantillon est d'abord pré-vieilli à haute température (T_b) pendant un temps t_a légèrement inférieur au temps d'induction obtenu à cette même température ($0 < t < t_a$). Puis, à $t > t_a$, il est exposé à la température T_a qui nous intéresse. Q_{ox} représente la conversion du processus d'oxydation ; (exp) est la courbe expérimentale ; (b) est la courbe obtenue lors d'une exposition complète à la température T_b ; et (a) est la courbe obtenue lors d'une exposition complète à la température T_a . Enfin, r_s est le même pour les courbes (exp) et (a).

Evidemment, pour pouvoir procéder de cette manière, il faut préalablement connaître le temps d'induction d'oxydation du matériau en question à 100°C . Ainsi, la première étape consiste à exposer l'échantillon à 100°C et suivre l'évolution de la formation des groupements « témoins » de l'oxydation du matériau par spectroscopie IR, par exemple les espèces carbonyles à 1720 cm^{-1} environ. Une fois ce temps déterminé, nous pouvons passer au vieillissement tel que décrit précédemment avec un échantillon vierge (non vieilli).

D'un point de vue expérimental, nous avons procédé à un vieillissement uniquement thermooxydant. En effet, c'est à ce niveau que les lacunes sont les plus importantes dans la littérature, alors que le régime cinétique de radiooxydation a très largement été étudié depuis

plusieurs années (notamment au laboratoire [Papet, 1987]). Toutes les données relatives à la radiooxydation seront donc extraites de la littérature.

En thermooxydation, les films de PE sont exposés dans des étuves ventilées et régulées en température à $\pm 1^\circ\text{C}$. Notons qu'ils sont déposés dans des boîtes de Pétri - afin d'éviter tout contact avec le plateau métallique qui pourrait avoir un rôle de catalyseur de l'oxydation – et sont recouverts d'une grille de protection afin de prévenir leur envol dans l'étuve. Dans le cas des EPDM, les pastilles de KBr sont directement mises en étuve (pour les mesures spectrophotométriques), ainsi que les coupelles contenant la solution de polymère (pour les mesures de prise de masse). Les températures d'exposition choisies sont données dans le tableau suivant :

Matériau	Températures d'exposition
PE pur	40, 45, 50, 60, 70, 80 et 90°C
PE stabilisé	100, 110 et 120°C
EPDM	120, 140, 160 et 180°C

Tableau II.3. Programmes de vieillissement sous air des différents échantillons. Etude expérimentale de la thermooxydation.

Bien entendu, dans le cas des systèmes stabilisés, étant donné les temps d'induction extrêmement longs, nous sommes contraints de recourir à de fortes températures. Cela ne pose pas de problème vis-à-vis de ce qui a été présenté précédemment concernant les extrapolations aux conditions réelles d'utilisation du matériau, puisque ces expériences ne nous servent qu'à déterminer les constantes liées à la stabilisation, les paramètres du noyau du modèle étant déjà déterminés grâce aux expériences à basse température réalisées sur le matériau pur.

IV. Simulation Numérique

Les systèmes d'équations différentielles permettant de simuler le vieillissement oxydant des polymères ne sont pas linéaires, d'où l'impossibilité de les résoudre analytiquement sans l'émission d'hypothèses simplificatrices. Aujourd'hui, des moyens numériques existent et nous permettent donc d'envisager, plus ou moins sereinement, la résolution des schémas cinétiques sans faire appel à ces simplifications.

Des algorithmes permettant d'obtenir des solutions satisfaisantes pour un coût de calcul raisonnable sont commercialisés sous les noms ODE23s et ODE23tb par la société MATLAB. Dans notre cas, nous avons fait nos calculs à l'aide de la version 7 de Matlab.

V. Caractérisation initiale des matériaux

Nous allons ici caractériser les matériaux objets de notre étude avant qu'ils n'aient subi tout processus d'oxydation, et ce, à toutes les échelles de structure possibles et utiles pour la suite du travail.

V.1. Le Polyéthylène

V.1.1. Echelle moléculaire

V.1.1.1. Spectrophotométrie IR

Le spectre IR du PE fourni par le fabricant est donné ci-dessous :

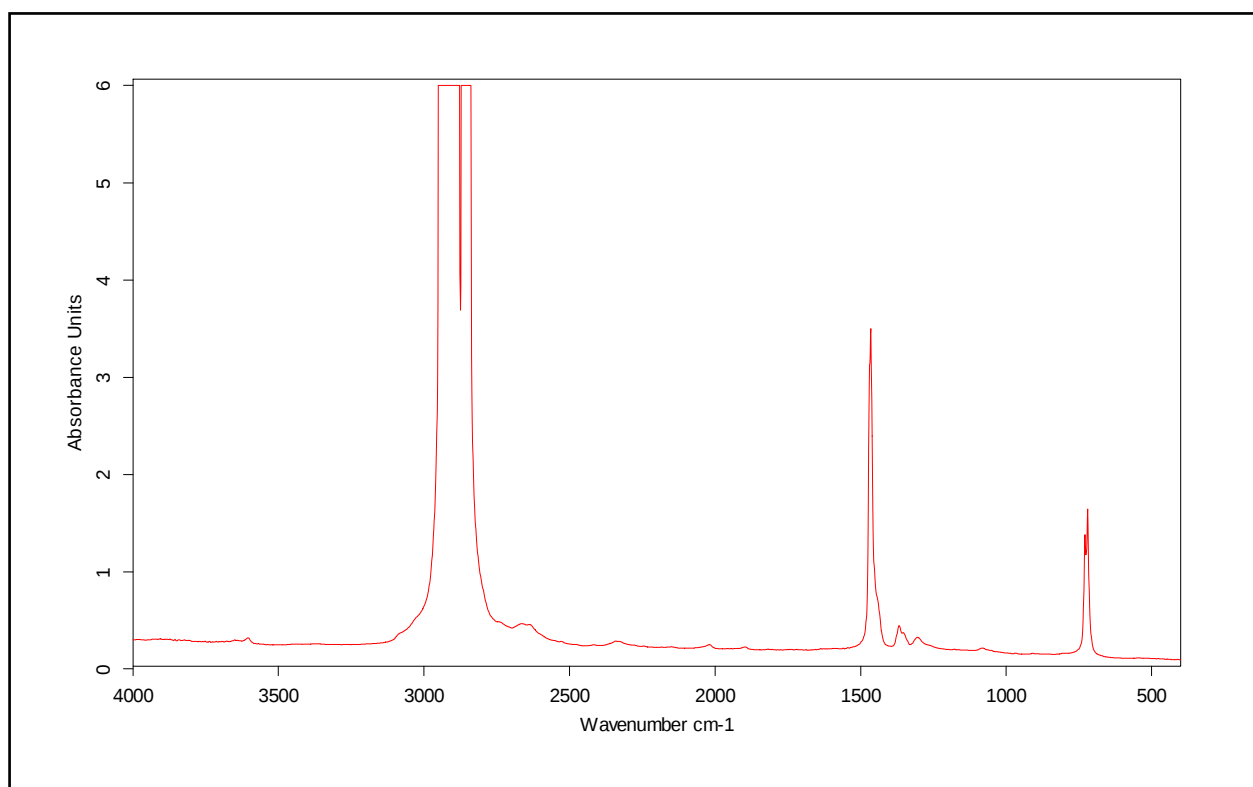


Figure II.7. Spectre IR du PE de base non vieilli en mode absorbance.

Ce spectre est typique de celui d'un PE avec les trois bandes caractéristiques relatives à ce polymère : un massif s'étendant sur la gamme 2950-2830 cm^{-1} , un pic très marqué à 1463

cm^{-1} et enfin, un pic à 721 cm^{-1} . L'attribution des bandes principales est donnée dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution des pics
2950-2830	(1) $\nu_s \text{CH}_3$, $\nu_a \text{CH}_2$, $\nu_s \text{CH}_2$, νCH
1463	(2) δCH_2
721	(3) $\gamma -(\text{CH}_2)_n-$ avec $n \geq 4$

Tableau II.4. Attribution des principales bandes d'absorption IR du polyéthylène métallocène à l'état non vieilli.

- (1) ν = vibrations de valence de la liaison C-H, avec s = symétrique et a = antisymétrique,
 (2) δ = vibrations de déformation de la liaison C-H,
 (3) γ = vibrations du squelette.

Notons que le massif s'étendant de 2950 à 2830 cm^{-1} est saturé et ne pourra donc pas faire l'objet d'une estimation quantitative de la concentration en espèces associée. Enfin, rappelons que tout résultat issu des mesures par cette technique correspond à des valeurs moyennes sur toute l'épaisseur traversée par le faisceau.

V.1.1.2. Spectrophotométrie UV

Le PE ne possédant aucun noyau aromatique ou autre fonction chromophore pouvant absorber dans le spectre ultra-violet, nous ne nous attendons évidemment pas à une quelconque absorption relative au polymère lui-même. En effet, nous employons cette technique comme moyen de vérification de l'absence de stabilisants, qui, classiquement, sont des espèces phénoliques ayant une absorption marquée dans le domaine UV à une longueur d'onde de l'ordre de 280 nm .

La figure suivante présente donc le spectre UV réalisé sur un film réalisé à partir du PE fourni par notre fabricant :

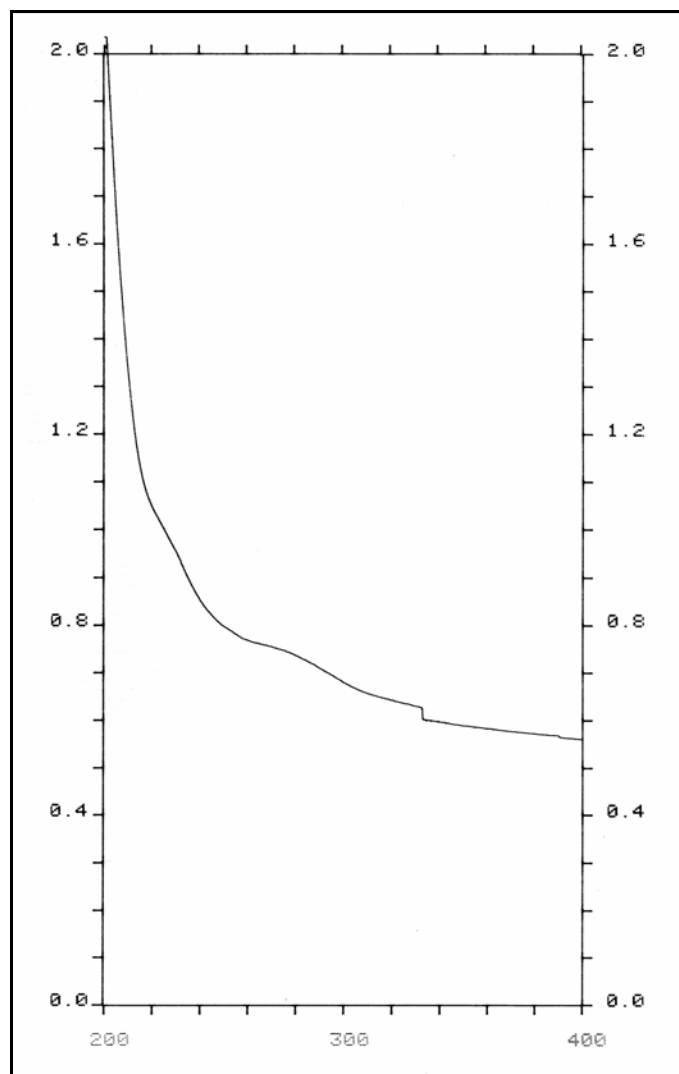


Figure II.8. *Spectre UV du PE de base non vieilli en mode absorbance.*

Il est vrai que l'on constate une légère variation de la ligne de base vers 280 nm, mais elle ne nous paraît pas significative pour justifier une procédure d'extraction qui de toute façon, ne nous permettrait pas d'avoir une courbe parfaitement lisse et donc un composé totalement exempt de stabilisant. Ainsi, dans toute la suite de notre travail, nous considérerons le matériau comme « pur ».

Notons par ailleurs que certains auteurs [Heacock et al., 1968] ont suggéré l'existence de triènes conjugués dans les chaînes de PE, auquel cas le chromophore ne serait pas extractible.

V.1.2. Echelles macromoléculaire et morphologique

V.1.2.1. Détermination des masses molaires et des distributions par GPC

Les résultats de GPC rapportés ici ont été réalisés au cours d'un projet antérieur au présent travail. Les masses molaires moyennes en nombre et en masse, ainsi que l'indice de polymolécularité obtenus pour notre échantillon sont les suivants :

- masse moléculaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ de l'ordre de 44 kg.mol^{-1} ,
- masse moléculaire moyenne en masse $\bar{M}_w$ de l'ordre de 110 kg.mol^{-1} ,
- indice de polymolécularité I_p voisin de 2,5.

Comme l'on pouvait s'y attendre, du fait du mode de catalyse employé pour la synthèse de notre PE, la distribution des masses molaires est très étroite comparativement à ce que l'on obtiendrait pour un PE synthétisé par catalyse Ziegler-Natta par exemple. Une distribution étroite des masses confère au polymère une meilleure aptitude à la mise en œuvre ainsi que des propriétés mécaniques finales accrues.

V.1.2.2. Détermination de la viscosité dynamique par Rhéométrie

En général, nous utilisons la rhéométrie comme moyen de vérification de la masse molaire moyenne en masse déterminée par GPC. Comme expliqué plus haut, ne connaissant pas la valeur exacte du coefficient reliant la viscosité au plateau à la masse molaire moyenne en masse, nous ne pourrions donner que la valeur de la viscosité « newtonienne ».

La figure suivante présente l'évolution de la viscosité dynamique η' , et des modules élastique et visqueux G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation. On observe le plateau « newtonien » autour de 1800 Pa.s .

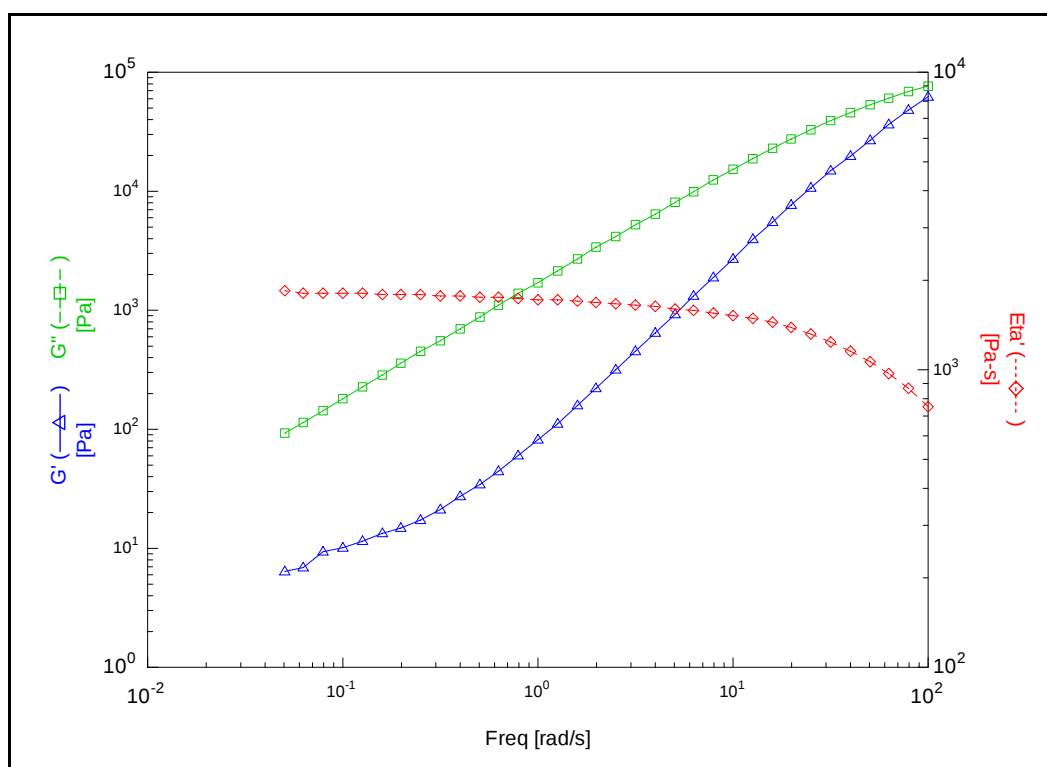


Figure II. 9. Courbes donnant l'évolution de la viscosité dynamique η' , et des modules élastique et visqueux G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation lors d'un essai de rhéologie à 160°C et pour une déformation imposée de 10%.

V.1.3. Détermination des transitions thermiques et du taux de cristallinité par DSC

L'appareil a été étalonné à l'aide d'un échantillon d'Indium Lot #G17N60 dont la température et l'enthalpie de fusion sont respectivement de 156,60°C et 28,170 J/g. Nous avons choisi le programme de température recommandé par la norme ASTM D3418 [Annual Book of ASTM Standards, 1995] pour la détermination des températures de transition des polymères par Analyse Thermique :

- 1) on met en place un cycle préliminaire pendant lequel nous n'enregistrerons pas les courbes et qui se présente de la manière suivante :
 - a) à partir de la température ambiante, on fait une rampe de 10°C/min jusqu'à une température égale au moins à la température théorique de fusion de l'échantillon + 30°C (on prendra 170°C),
 - b) on maintient la température pendant 10 min,

c) on refroidit à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à arriver à une température d'au moins 50°C en-dessous de la valeur théorique de cristallisation de l'échantillon (on descendra jusqu'à 30°C).

2) Ensuite, le second cycle, qui est celui qui nous donnera les grandeurs qui nous intéressent, est mis en place :

- a) on chauffe à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à environ 170°C ,
- b) on maintient la température pendant 10 min,
- c) enfin, on refroidit à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à environ 30°C .

Nous pouvons ainsi déterminer les températures de fusion (T_f), de cristallisation (T_c), ainsi que les enthalpies de fusion (ΔH_f) et de cristallisation (ΔH_c) du matériau. La figure suivante présente le thermogramme obtenu :

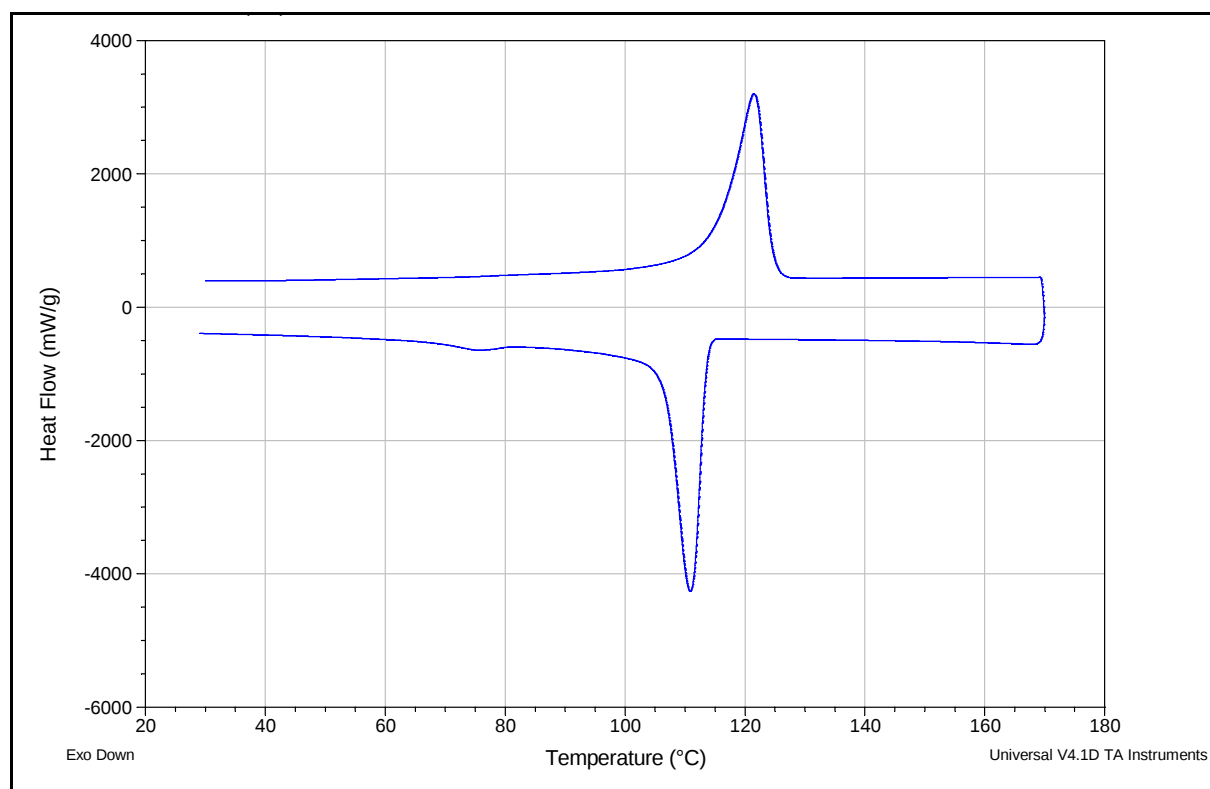


Figure II.10. Thermogramme de la poudre de PE métallocène initiale réalisé à des vitesses de chauffe et de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Grandeur mesurée	Valeur
T_f	122,0°C
T_c	110,9°C
ΔH_f	154,2 J/g
ΔH_c	120,5 J/g

Tableau II.5. Caractéristiques thermiques du PE.

Connaissant l'enthalpie de fusion de notre matériau ainsi que celle d'un polyéthylène qui serait 100% cristallin, nous pouvons avoir accès à son taux de cristallinité :

$$\chi = 100 * \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{\infty}} = 100 * \frac{154,2}{290} \cong 53\%$$

V.2. Les stabilisants

Nous ne pouvons présenter ici les spectres IR et UV complets des deux antioxydants utilisés dans cette étude (pour raisons de confidentialité). Néanmoins, nous pouvons donner quelques bandes caractéristiques des fonctions importantes relatives à chacun d'entre eux. Elles sont récapitulées dans le tableau suivant :

Antioxydant	Infra-rouge		Ultra-Violet	
	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fonction	Longueur d'onde (nm)	Fonction
AO I ^{re}	3646	ν OH du phénol	278-280	Noyau phénolique
	2963-2874	ν C-H		
	1737	ν C=O de l'ester		
	1410	δ OH du phénol		
	1319-1141	ν C-O de l'ester		
AO II ^{re}	2918-2852	ν C-H	-----	-----
	1737	ν C=O de l'ester		
	1241	δ -S-CH ₂ -		
	717	γ -(CH ₂) _n - avec n $\geq$ 4 adjacents		

Tableau II.6. *Caractéristiques spectrophotométriques des deux antioxydants primaire et secondaire.*

Nous avons ensuite comparé les bandes trouvées avec celles caractéristiques des deux antioxydants données dans la littérature [Atlas of Polymer and Plastics Analysis, 1984], ce qui nous permet de valider la nature des produits fournis.

V.3. Détermination des coefficients d'absorption molaires IR et UV

Nous verrons dans la partie traitant de l'oxydation du PE pur, les coefficients d'absorption molaires relatifs aux fonctions carbonyles et hydroxyles que nous avons utilisés. Pour l'heure, nous nous intéressons ici aux coefficients liés aux fonctions carbonyles et hydroxyles en IR dans les deux antioxydants, ainsi que ceux correspondant à la fonction hydroxyle en UV pour l'AO I^{re}.

Nous avons donc cherché à déterminer ces coefficients, en fabriquant des films stabilisés à plusieurs concentrations connues en chacun des deux stabilisants, d'une épaisseur de l'ordre de 75 μ m. Les analyses IR ont été réalisées sur les deux familles de stabilisants, et l'UV uniquement sur les films stabilisés par l'AO I^{re}.

En UV, nous nous sommes intéressés à la bande d'absorption du noyau phénolique qui apparaît à 280 nm environ.

V.3.1. En spectrophotométrie IR

En IR, nous avons suivi les pics relatifs aux vibrations de valence de la fonction OH et du groupement ester du stabilisant phénolique, respectivement à 3646 et 1737 cm^{-1} , ainsi que les bandes caractéristiques de l'ester présent dans l'AO I^{re}.

Le graphe ci-dessous présente la courbe d'étalonnage réalisée pour la détermination du coefficient du groupement ester dans l'AO I^{re} :

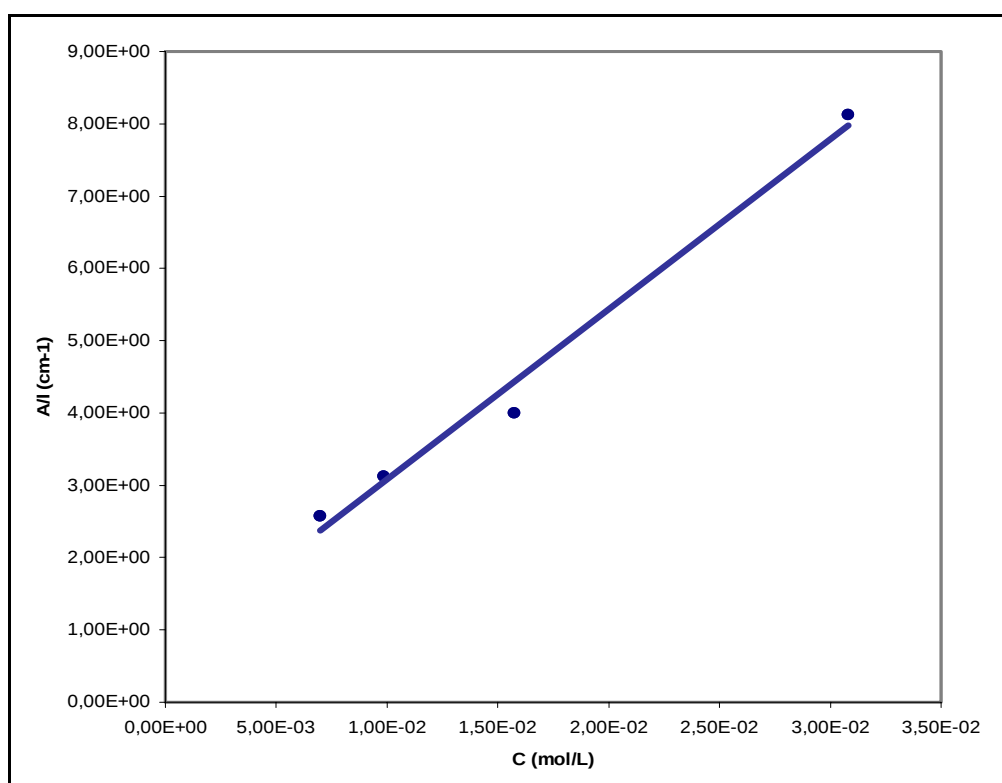


Figure II.11. Evolution du rapport de l'absorbance IR à l'épaisseur en fonction de la concentration en groupements esters dans l'AO I^{re}.

En portant le rapport de l'absorbance repérée à 1737 cm^{-1} et de l'épaisseur de l'échantillon en fonction de la concentration en fonctions chimiques, on obtient une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9995. La pente de cette droite nous donne le coefficient d'absorption molaire du groupement ester dans l'AO I^{re} ; il est de $230\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dans la littérature, on trouve des valeurs comprises entre 200 et $500\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ selon les auteurs, ce qui est en accord avec la valeur déterminée ici.

On procède de la même manière pour le groupement hydroxyle du stabilisant phénolique, et l'on trouve un coefficient de $63 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, le coefficient de corrélation de la droite extrapolée étant ici un peu moins bon que précédemment (0,9808). Cette valeur est néanmoins très proche de celle avancée par la plupart des auteurs qui est de $70 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [Carlsson et Wiles, 1969, ou encore Geuskens et Kabamba, 1982].

Enfin, pour l'AO II^{re}, nous suivons le groupement ester uniquement qui se situe à un nombre d'onde de 1737 cm^{-1} . On trouve ici un coefficient de l'ordre de $1080 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, le coefficient de la courbe de tendance étant de 0,9819. La valeur du coefficient d'absorption molaire trouvée nous semble un peu élevée pour un ester, mais là encore, des divergences très importantes entre les différents auteurs existent, ce qui ne nous permet pas vraiment d'avoir une référence à laquelle nous pouvons totalement nous fier. On peut même citer un ouvrage [*Technique of Organic Chemistry*, 1951] qui donne une plage de coefficient allant de 300 à $1300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. La valeur que nous avons trouvée se trouvant dans cette gamme, nous la maintiendrons pour le reste de l'étude.

V.3.2. En spectrophotométrie UV

Ici, nous nous intéressons au groupement OH du noyau phénolique de l'AO I^{re}. La bande d'absorption qui nous intéresse est donc celle apparaissant à 280 nm. Nous trouvons un coefficient d'absorption molaire de $1439 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, valeur que l'on peut comparer à celle donnée par certains auteurs dans la littérature, et notamment P. Vogel [Vogel] qui propose $1450 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Nous pouvons donc valider notre résultat.

Le tableau suivant récapitule les résultats trouvés ci-dessus :

	Analyse IR		Analyse UV	
	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\lambda (\text{nm})$	$\epsilon (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
AO I ^{re}	1737	230	280	1439
	3646	63		
AO II ^{re}	1737	1080		

Tableau II.7. Bandes d'absorption caractéristiques en IR et UV, et valeurs des coefficients d'absorption molaires des deux antioxydants.

V.4. Les élastomères EPDM

V.4.1. Analyse spectrophotométrique IR

La figure suivante présente une superposition des spectres IR des quatre EPDM fournis par le constructeur à l'état non vieilli :

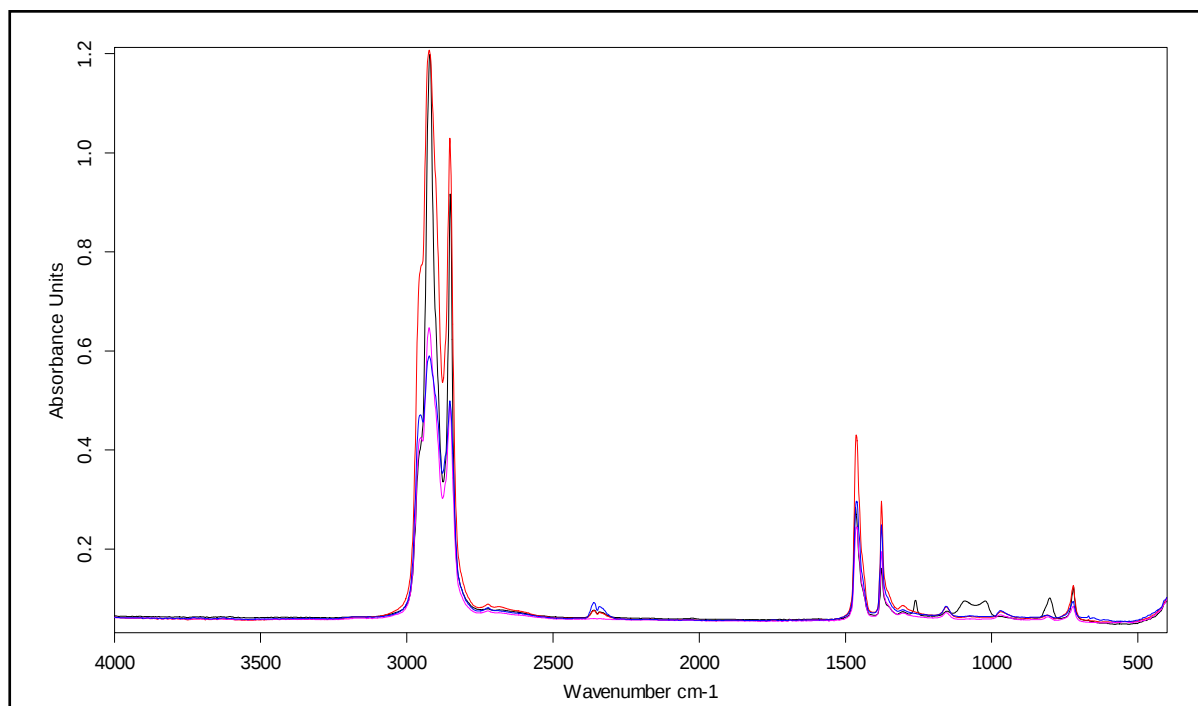


Figure II.12. Spectres IR des élastomères EPDM de base non vieillis en mode absorbance (en bleu : Et 42, en rose : Et 50, en rouge : Et 58 et en noir : Et 70).

L'attribution des différentes bandes d'absorption est donnée dans le tableau ci-après :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des pics
2954-2849	ν_s CH ₃ , ν_a CH ₂ , ν_s CH ₂ , ν CH
1461	δ CH ₂
1376	δ_s CH ₃
1155	δ CH ₃ isolé
965	γ CH trans vinylène
722	γ -(CH ₂) _n - avec $n \geq 4$

Tableau II.8. Attribution des principales bandes d'absorption IR des élastomères EPDM à l'état non vieilli.

Nous avons cherché à vérifier que les proportions en unités éthylène et propylène étaient conformes à celles données par le fournisseur. Pour cela, nous avons utilisé la méthode développée par Wei [Wei, 1961], et basée sur le rapport des intensités de la bande caractéristique de la vibration d'un groupement méthyle isolé (1155 cm^{-1}) et celle spécifique aux unités éthylènes (722 cm^{-1}). L'équation que nous allons utiliser est la suivante :

$$\text{Log}_{10} \left(\frac{A_{1155\text{ cm}^{-1}}}{A_{722\text{ cm}^{-1}}} \right) = 0,0286 C_3 - 1,3730, \text{ avec } C_3 \text{ le pourcentage molaire en unités propylène}$$

dans l'élastomère. Nous comparons dans le tableau suivant les résultats obtenus par l'analyse IR aux données fournies par le fournisseur :

Elastomère	% massique en unités propylène selon le fournisseur	% molaire en unités propylène selon le fournisseur	% molaire en unités propylène déterminé par IR
Et 42	57,3	47,5	41,1
Et 50	45,1	37,0	34,8
Et 58	40,2	31,4	30,0
Et 70	29,5	21,9	20,2

Tableau II.9. Caractérisation de la composition des élastomères par IR et comparaison aux données du fournisseur.

Si l'on prend en compte le fait que la formule donnée par Wei [Wei, 1961] s'applique à des copolymères et non à des terpolymères tel que c'est notre cas ici, et que les pics caractéristiques en IR ne sont pas toujours bien définis donnant ainsi lieu à une évaluation des absorbances souvent sur- ou sous-estimée, nous pouvons considérer que les valeurs données par notre fournisseur sont fiables.

V.4.2. Détermination des transitions thermiques et du taux de cristallinité par DSC

Nous avons utilisé la même procédure que celle appliquée au polyéthylène, à savoir, celle recommandée par la norme ASTM D3418 [Annual Book of ASTM Standards, 1995]. Etant donnée la nature des échantillons à analyser, la DSC nous permet principalement de déterminer la température de transition vitreuse des élastomères. La figure suivante présente

une superposition des thermogrammes obtenus pour chaque échantillon. On pourra retrouver chacune des courbes séparément dans l'annexe II.

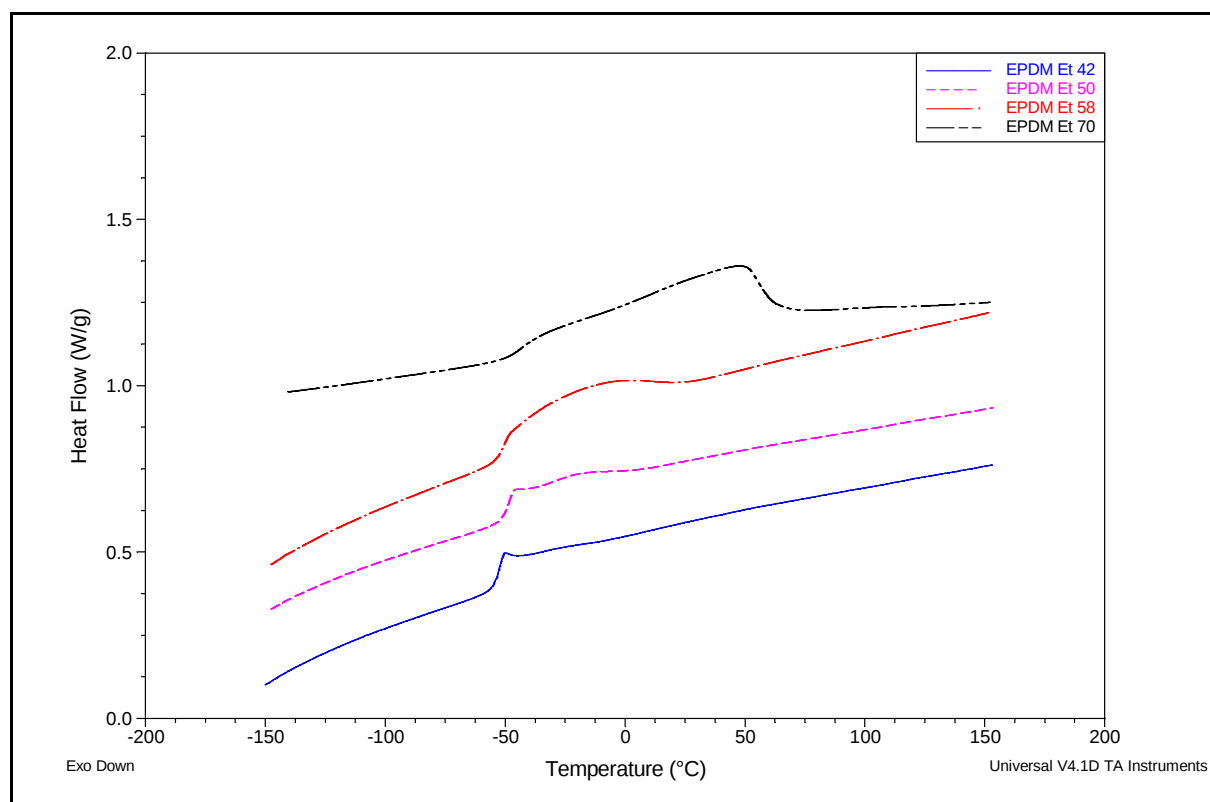


Figure II.13. *Thermogrammes des quatre élastomères EPDM réalisés à une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min.*

Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ (%)
Et 42	-53,3	...	...	...
Et 50	-49,6	-18,5	2,6	0,9
Et 58	-49,4	-14,6	21,9	7,6
Et 70	-47,2	46,7	39,3	13,5

Tableau II.10. *Caractéristiques thermiques des élastomères EPDM.*

Notons que pour le calcul du taux de cristallinité, nous avons utilisé l'enthalpie de fusion d'un PE 100% cristallin (290 J/g) ; ce choix ayant été justifié précédemment.

Les élastomères sont en général amorphes à température ambiante ; cependant, comme semblent l'indiquer le tableau ainsi que les thermogrammes ci-dessus, à partir d'un taux d'unités éthyléniques suffisamment élevé, il apparaît une zone endothermique liée à la fusion des cristallites de PE. Celle-ci n'est significative que pour un taux d'éthylène très élevé (70%) conférant ainsi à l'élastomère associé une cristallinité de l'ordre de 13,5 %.

CONCLUSION

A ce stade, nous avons donc défini les matériaux objets de notre étude, nous les avons caractérisés à différentes échelles de structure, et nous avons déterminé les conditions des campagnes de vieillissement que nous allons mener.

Les études relatives au vieillissement thermooxydant sont nombreuses dans la littérature, mais elles se rapportent dans la majorité des cas à des situations drastiques (très hautes températures). Or, en service, les matériaux ne sont pas soumis à un environnement aussi extrême ; c'est pourquoi, nous avons décidé de mener des campagnes de vieillissement dans des conditions proches de celles liées à l'utilisation en conditions réelles.

Quant à l'étude cinétique en régime radiooxydant, celle-ci ayant fait l'objet de nombreux travaux, nous utiliserons les données issues de la littérature pour alimenter notre modèle.

Nous pouvons donc maintenant passer à l'étude des vieillissements thermo-, radio- et radio-thermo-oxydant de nos échantillons.

LA RADIOOXYDATION DU POLYETHYLENE PUR

INTRODUCTION

La principale difficulté d'analyse du vieillissement radiochimique du polyéthylène dans des conditions « douces » (faible débit de dose, température proche de l'ambiante), souvent traduite dans le langage des praticiens par le terme « synergie température – irradiation » et analysée de façon plus pertinente par les chercheurs du Sandia National Laboratory, résulte de la coexistence de deux modes d'amorçage des chaînes radicalaires d'oxydation. Le premier est la radiolyse du polymère, le second est la décomposition des hydroperoxydes produits par l'oxydation. Personne, à notre connaissance, n'est parvenu jusqu'ici à produire un modèle englobant ces deux processus et basé sur des principes indiscutables. Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1985] s'en sont cependant approchés. Leur modèle, même s'il est fondé sur des options mécanistiques discutables, couple de façon pertinente les deux modes d'amorçage. Malheureusement, nous le verrons, ses prédictions à long terme sont faussées par un mauvais choix des conditions aux limites.

Pour illustrer notre approche du problème, considérons d'abord une compilation des résultats de la littérature portant sur des échantillons minces (épaisseurs inférieures à 1 mm) de polyéthylène non stabilisés, exposés à l'air, à température ambiante. La durée de vie à fragilisation (essais de traction) a été portée en fonction du débit de dose dans un graphe logarithmique. Malgré la diversité des microstructures (ramifications, extrémités de chaînes, cristallinité, etc.), tous les points se situent au voisinage d'une courbe à concavité négative. Malheureusement, nous ne disposons pas de points à faible débit de dose (typiquement $\leq 10^{-4}$ Gy.s⁻¹) correspondant, par exemple, aux conditions d'utilisation d'isolants électriques dans l'industrie électronucléaire.

Notre problème est d'étendre cette courbe vers les faibles débits de dose, c'est-à-dire les durées de vie élevées. Dans le modèle de Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1985], la durée de vie tend vers l'infini lorsque le débit de dose tend vers zéro (l'allure de la courbe correspondante (GC) est présentée dans la figure III.1.), ce qui signifie que le polymère ne doit pas s'oxyder en l'absence de rayonnement, hypothèse absurde : on sait bien que le polyéthylène se thermooxyde à des températures de 80°C ou inférieures, et que ces processus n'ont pas de seuil de température.

A 80°C (et même à 150°C), la thermolyse du polymère est négligeable. S'il subit une thermooxydation, c'est donc qu'il contient initialement des espèces instables, capables de produire les premiers radicaux, à des températures aussi basses. Ces espèces sont très vraisemblablement des hydroperoxydes en faible concentration, mais le raisonnement resterait le même s'il s'agissait d'autres irrégularités structurales ou impuretés. Si ces espèces sont capables d'amorcer la thermooxydation à 80°C, elles sont capables de le faire à 20°C, mais à une vitesse beaucoup plus faible. Par exemple, s'il s'agit d'hydroperoxydes, l'énergie d'activation de leur décomposition est de l'ordre de 100 kJ.mol⁻¹, la vitesse est donc réduite d'un facteur de l'ordre de 1000 entre 80 et 20°C.

Si le polymère subit une thermooxydation, il doit avoir une durée de vie finie, même en l'absence d'irradiation. C'est là le défaut de la démarche de Gillen et Clough : ayant considéré que la concentration initiale en POOH était nulle, la thermooxydation « pure » ne pouvait pas démarrer. Il leur suffisait de changer légèrement les conditions initiales, c'est-à-dire de considérer une concentration initiale non nulle (même très faible) de POOH pour que le modèle décrive correctement la tendance de variation de la durée de vie avec le débit de dose, c'est-à-dire l'existence d'une asymptote horizontale, dans le graphe de la figure III.1., dont l'ordonnée correspond à la durée de vie en thermooxydation, en l'absence d'irradiation.

Des complications peuvent apparaître lorsque l'on étudie des débits de dose très élevés (formation de bulles, claquage de l'échantillon) et des échantillons épais (régimes contrôlés ou non par la diffusion). Si, cependant, on se limite aux échantillons minces et aux débits de dose modérés ($\leq 1000 \text{ Gy.s}^{-1}$), on se trouve dans un domaine où le matériau périt par oxydation radicalaire en chaîne non contrôlée par la diffusion [Papet et al., 1985]. On s'attend alors à ce que la courbe maîtresse de la figure III.1. ait un caractère monotone et puisse être décomposée en trois parties correspondant à trois domaines de débit de dose :

- le domaine (3) ($I > I_R$ avec $I_R \sim 1 \text{ Gy.s}^{-1}$ sur la figure III.1.) : dans ce domaine, la contribution de la décomposition des hydroperoxydes POOH à l'amorçage est négligeable ; l'amorçage ne résulte que de la radiolyse du polymère.
- Le domaine (1) ($I < I_T$ avec $I_T \sim 10^{-7} \text{ Gy.s}^{-1}$ sur la figure III.1.) : dans ce domaine, l'amorçage par radiolyse est négligeable par rapport à la décomposition des hydroperoxydes.
- Le domaine (2) ($I_R > I > I_T$) : dans ce domaine, aucun mode d'amorçage n'est négligeable par rapport à l'autre.

Remarquons que les valeurs de I_R et I_T ne sont données qu'à titre indicatif et auront toujours un caractère conventionnel, donc sont susceptibles d'être modifiées par la suite.

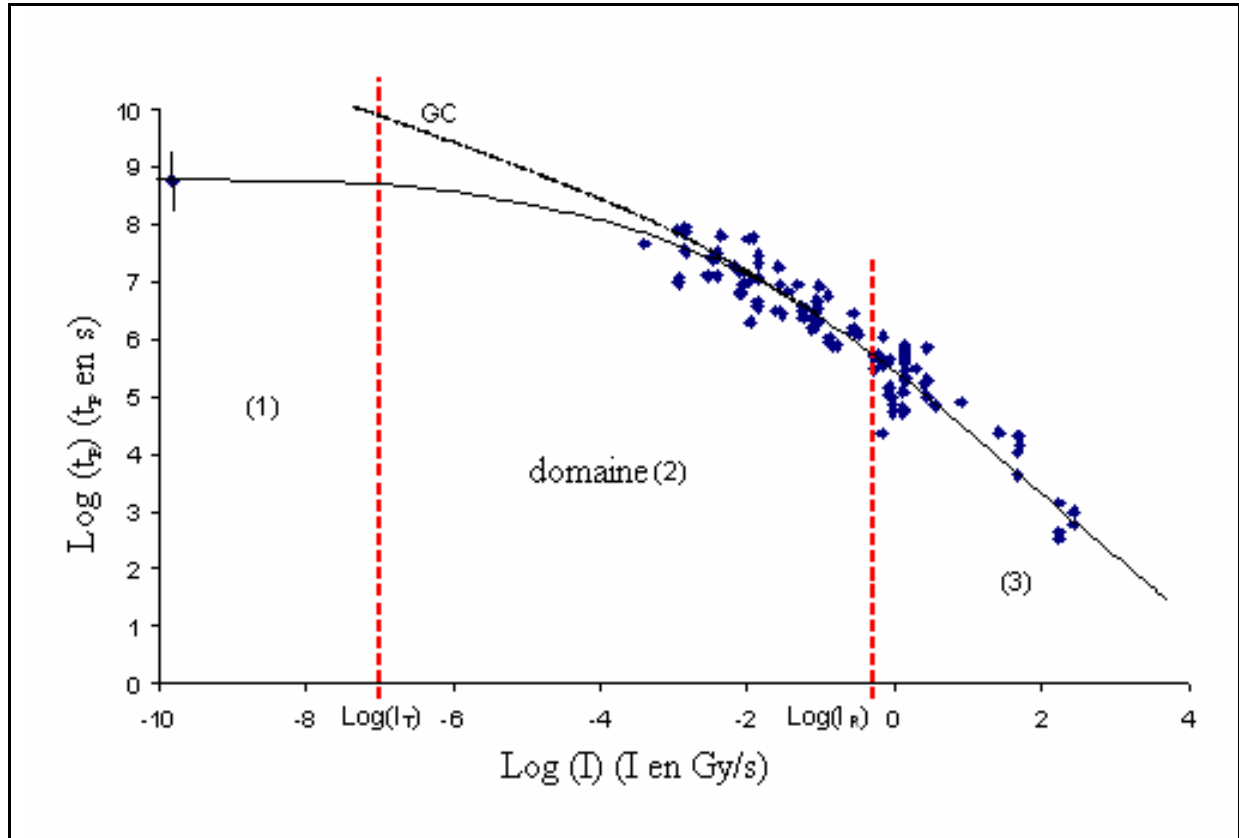


Figure III.1. *Graphique en coordonnées logarithmiques des valeurs de la littérature de la durée de vie t_F à température ambiante, en fonction du débit de dose I (122 valeurs issues de 22 auteurs) pour des échantillons de polyéthylène non stabilisés. Les références relatives aux points expérimentaux sont notées en annexe IV.*

On peut noter que la thermooxydation « pure » n'existe pas en toute rigueur car les matériaux subissent toujours l'irradiation liée à la radioactivité naturelle dont le débit de dose est, en moyenne, de l'ordre de 10^{-10} Gy.s⁻¹. C'est ce qui motive la limitation de l'échelle des débits de dose au voisinage de cette valeur.

L'ordonnée de l'asymptote horizontale, sur la figure III.1., n'a pas été choisie au hasard : elle correspond à la durée de vie du polyéthylène non stabilisé, telle qu'on peut la prédire à partir du graphe d'Arrhenius de résultats de la littérature obtenus à des températures inférieures à 80°C (figure III.2.).

On remarquera la relativement faible dispersion des points malgré la grande diversité des microstructures. On pourra alors parler de comportement « universel » du polyéthylène aussi bien dans le cas de l'amorçage radiochimique (figure III.1.) que dans celui de l'amorçage thermique (figure III.2.).

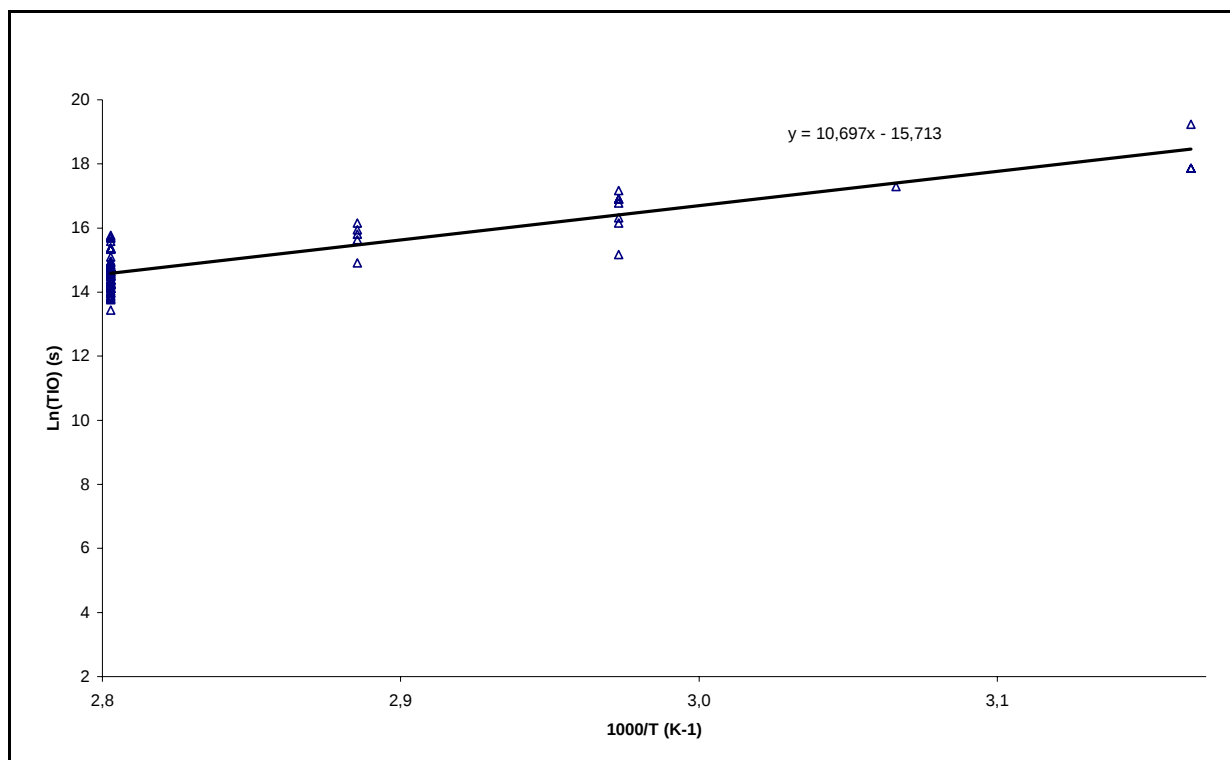


Figure III.2. Graphe d'Arrhenius du temps d'induction d'oxydation pour différents échantillons minces de polyéthylène soumis à une oxydation « purement » thermique à des températures inférieures à 80°C. Données issues de la littérature (55 valeurs provenant de 9 auteurs) et données expérimentales obtenues au laboratoire.

I. Caractéristiques générales du domaine (3) : le régime de Radiooxydation

Aux très forts débits de dose, typiquement supérieurs à $5.10^{-1} \text{ Gy.s}^{-1}$, la fragilisation du polymère est atteinte bien avant qu'une quelconque décomposition significative des hydroperoxydes ne soit détectée. De ce fait, dans ce régime, la source principale des radicaux est la radiolyse du polymère, c'est-à-dire, la coupure des liaisons latérales de la chaîne macromoléculaire. Dans le cas du polyéthylène, la radiolyse conduit à la formation de radicaux H° très réactifs qui se recombinent rapidement par arrachement d'un hydrogène. Ainsi, l'équation bilan de la réaction d'amorçage peut être écrite comme suit :



où r_i est la vitesse d'amorçage (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), proportionnelle au débit de dose I (Gy.s^{-1}) : $r_i \approx 1,038.10^{-7} G_i.I$ (dans la suite, le préfacteur sera arrondi à 10^{-7}), et G_i le rendement radiochimique exprimé en nombre de radicaux P° formés pour 100 eV absorbés.

Une étude cinétique détaillée, que nous exposerons dans le prochain paragraphe, montre que pour le PE, $G_i \approx 8$.

Ainsi, les caractéristiques générales de la cinétique de radiooxydation du PE en excès d'oxygène et à basse température, peuvent être décrites en utilisant le schéma mécanistique suivant :



Ce schéma conduit à un système d'équations différentielles duquel des expressions cinétiques analytiques des caractéristiques de radiooxydation peuvent être déterminées. En effet, si l'on écrit les expressions des vitesses de réaction à partir du schéma cinétique, on se rend compte qu'elles peuvent toutes s'écrire selon le même modèle :

$r_{X,\infty} = a_X I + b_X I^{1/2}$, où a_X I représente la contribution des étapes d'amorçage (I_i) et/ou de terminaison (VI), et $b_X I^{1/2}$ celle de la réaction de propagation (II et III), ou encore un réarrangement unimoléculaire des radicaux PO_2° .

En utilisant une définition généralisée du rendement radiochimique d'espèces X : $r_{X,\infty} = 10^{-7} G_X I$, et en divisant cette dernière équation par $10^{-7} I$, on obtient l'expression suivante du rendement : $G_X = 10^7 a_X + 10^7 b_X I^{-1/2}$, ce qui permet de déterminer les coefficients a_X et b_X à partir de tracés linéaires de $G_X = f(I^{-1/2})$.

Ainsi, si l'on écrit les équations relatives à certaines grandeurs pertinentes dans le cas qui nous intéresse (vitesses de consommation d'oxygène, ou encore de scissions de chaînes), nous pourrions connaître les expressions des coefficients a_X et b_X relatifs à chacune de ces grandeurs, en fonction des différents paramètres cinétiques.

Par exemple, la vitesse stationnaire de consommation d'oxygène $r_{O_2,\infty}$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$r_{O_2,\infty} = a_{O_2} I + b_{O_2} I^{1/2} \quad \text{où } a_{O_2} = 10^{-7} \frac{G_i}{2} \quad \text{et } b_{O_2} = k_3 [PH] \left(10^{-7} \frac{G_i}{2k_6} \right)^{1/2}.$$

De même, la vitesse stationnaire de scissions de chaînes $r_{s,\infty}$ est :

$$r_{s,\infty} = a_s I + b_s I^{1/2} \quad \text{où } a_s = 10^{-7} G_s \quad \text{et } b_s = 0 \quad (\text{en effet, les scissions de chaînes ne peuvent se produire que lors des étapes d'amorçage et/ou de terminaison}).$$

Le rendement en scissions de chaînes G_s est indépendant du débit de dose et de l'ordre de 3,0 à 3,3 [Colin et al., 2004]. D'où, après un temps d'exposition donné t , le nombre de scissions de chaînes s est donné par : $s = r_{s,\infty} t = 10^{-7} G_s I t = 10^{-7} G_s d$, où d est la dose correspondante : $d = I t$.

Dans le cas de l'oxydation du polyéthylène en excès d'oxygène, nous allons supposer, en première approche, que la fragilisation résulte majoritairement des phénomènes de scissions de chaînes. Dès lors que l'on néglige, en première approche, un quelconque processus de réticulation, nous pouvons tenter d'utiliser une méthode aujourd'hui bien vérifiée dans le cadre de polymères subissant exclusivement, ou quasi-exclusivement, un processus de coupures de chaînes, tel que le polypropylène. Selon cette méthode, la fragilisation se produit

lorsque la masse molaire du polymère devient inférieure à une valeur critique M_{nF} ou M_{wF} [Fayolle et al., 2000]. Le nombre de scissions de chaînes correspondant s_F est alors :

$$s_F = \frac{1}{M_{nF}} - \frac{1}{M_{n0}} = \frac{p}{M_{wF}} - \frac{p_0}{M_{w0}} \quad \text{où } p \text{ est l'indice de polymolécularité.}$$

A partir d'une compilation de données de la littérature relatives aux propriétés en traction d'échantillons de polyéthylène purs (un certain nombre de références ont été consignées dans le compte-rendu du congrès IEEE [Colin et al., 2004]), il nous a été possible de tracer l'élongation à la rupture en fonction de la masse molaire des différents matériaux. Il est néanmoins important de souligner que nous ne pouvons pas considérer que ces résultats (figure III.3.) sont définitifs, et ce, en raison de la faible quantité de données expérimentales dans le domaine de transition, et des nombreuses possibilités expliquant l'origine de la dispersion des points (cristallinité, morphologie, branchement, etc.).

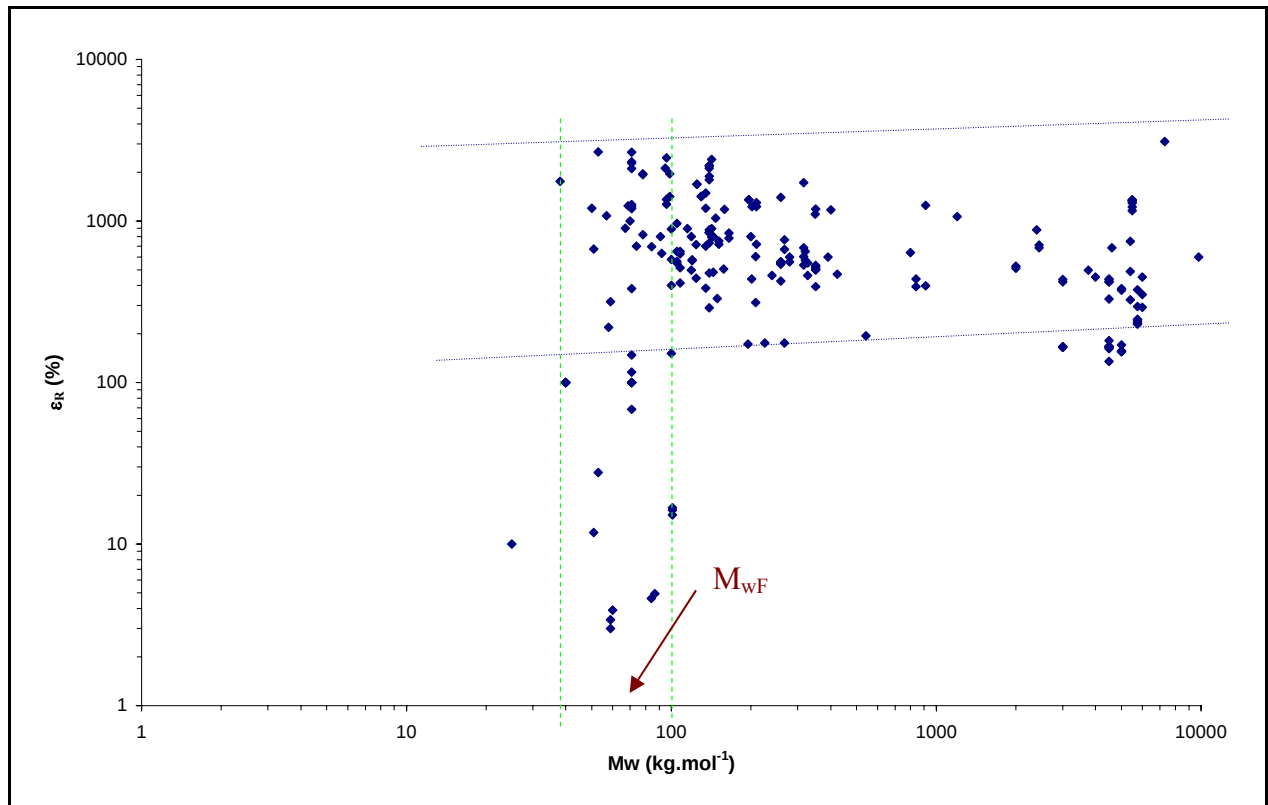


Figure III.3. *Graphique en coordonnées logarithmiques des valeurs de la littérature de la déformation à la rupture ϵ_r en fonction de la masse molaire moyenne en masse M_w (172 valeurs provenant de 35 auteurs différents) d'échantillons de polyéthylène vierges.*

Néanmoins, une valeur de M_{wF} de l'ordre de $70 \pm 30 \text{ kg.mol}^{-1}$ peut, du moins de manière provisoire, être utilisée. On s'attend alors à ce que la fragilisation se produise à de très faibles taux de conversion du processus de scission de chaînes, de sorte que, en première approximation, l'indice de polymolécularité pourra être considéré comme constant. L'expression donnant le nombre de scissions de chaînes se présente alors de la manière suivante :

$$s_F = p_0 \left(\frac{1}{M_{wF}} - \frac{1}{M_{w0}} \right).$$

D'après cette relation, si l'on considère un échantillon de polyéthylène ayant les caractéristiques suivantes : $M_{w0} = 200 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $p_0 = 3$, on obtient une valeur du nombre de coupures de chaînes critique s_F de l'ordre de $(5,0 \pm 3,5).10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$, ce qui conduit (puisque $G_S \approx 3$) à une dose létale d_F telle que :

$$d_F = 10^7 \frac{s_F}{G_S} \approx 1,6.10^5 \text{ Gy}, \text{ ce qui correspond à une valeur tout à fait réaliste.}$$

D'où, si l'on résume ce que nous venons de voir, nous pouvons dire que le régime de Radiooxydation (domaine (3) de la figure III.1.) est défini pour un débit de dose supérieur à $0,5 \text{ Gy.s}^{-1}$, et se caractérise par une loi d'évolution de la durée de vie en fonction du débit de dose assez simple :

$$t_F = d_F I^{-1} \text{ avec } d_F \text{ la dose létale de l'ordre de } 160 \text{ kGy.}$$

II. Etude cinétique détaillée du régime de Radiooxydation – Construction du schéma de radiolyse

L'étude de Decker, Mayo et Richardson à laquelle nous faisons référence [Decker et al., 1973] est particulièrement intéressante d'un point de vue méthodologique. C'est sur ces travaux que va reposer la construction de notre schéma de radiooxydation.

Dans un premier temps, nous allons exposer les principes de base sur lesquels repose l'analyse mécanistique et cinétique des trois auteurs. Ensuite, nous allons montrer qu'une lecture attentive de cet article va nous permettre de mettre en évidence quelles sont les incohérences que nous avons pu relever, et comment nous avons pu les lever grâce à une modification de leur modèle. Enfin, la proposition d'un nouveau schéma mécanistique nous permettra non seulement d'améliorer la cohérence au niveau des données de rendements radiochimiques, mais également de fournir une explication rationnelle de l'existence des scissions de chaînes induites par l'oxydation.

II.1. Les fondements de l'étude de DMR

Les auteurs se sont placés dans des conditions (en particulier, l'épaisseur des films est uniforme et de l'ordre de 50 μm) telles que tout phénomène contrôlé par la diffusion de l'oxygène à travers l'échantillon puisse être banni.

Il s'agit de l'oxydation amorcée radiochimiquement de deux types de polyéthylènes non stabilisés (un PE basse densité et un PE haute densité), à 45°C sous air, et à deux débits de dose. Bien que les débits de dose utilisés pour cette étude soient légèrement inférieurs (0,108 et 0,292 Gy.s^{-1}) à celui donné comme valeur seuil à partir de laquelle nous avons défini le domaine de Radiooxydation (0,5 Gy.s^{-1}), nous considérons que ces travaux entrent dans le cadre du domaine (3) étant donnée la nature de l'étape d'amorçage (radiolyse du polymère) ; d'ailleurs, ceci n'est pas aberrant puisque les ordres de grandeur des débits sont les mêmes.

La vitesse d'oxydation s'avère être insensible à une quelconque augmentation de la pression d'oxygène, ce qui laisse supposer que l'oxygène est en excès. Seules les étapes de

terminaison mettant en jeu les radicaux PO_2° pourront donc être prises en compte. Ces réactions de terminaison sont supposées de nature bimoléculaire, ce qui est, du moins en partie, vrai puisque les espèces peroxydes POOH (provenant, à l'évidence, d'une combinaison bimoléculaire des PO_2°) constituent la part majoritaire des produits de terminaison. Ainsi, le schéma mécanistique proposé est le suivant :



On peut alors en dériver le schéma cinétique suivant :

$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = r_i - k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] + k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] \quad (3.1)$$

$$\frac{d[\text{PO}_2^\circ]}{dt} = k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] - k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \quad (3.2)$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] - k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] \quad (3.4)$$

En utilisant l'hypothèse classique de l'état stationnaire appliqué à la concentration en radicaux, on obtient l'expression suivante de la teneur en radicaux peroxydes :

$$[\text{PO}_2^\circ] = \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2}, \text{ de sorte que les vitesses } r \text{ et les rendements } G \text{ en espèces hydroperoxydes}$$

et d'oxydation correspondants sont donnés par :

$$r_{\text{POOH}} = \frac{d[\text{POOH}]}{dt} = k_3 [\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \rightarrow G_{\text{POOH}} = \frac{r_{\text{POOH}}}{10^{-7} I} = \frac{k_3 [\text{PH}] G_i^{1/2}}{(2 \cdot 10^{-7} k_6)^{1/2}} I^{-1/2} = \beta I^{-1/2} \quad (3.5)$$

$$r_{\text{ox}} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = r_{\text{POOH}} + \frac{r_i}{2} \rightarrow G_{\text{ox}} = \frac{r_{\text{ox}}}{10^{-7} I} = \beta I^{-1/2} + \frac{G_i}{2} \quad (3.6)$$

$$\text{où } \beta = \frac{k_3 [\text{PH}] G_i^{1/2}}{(2 \cdot 10^{-7} k_6)^{1/2}}.$$

Les produits d'oxydation sont constitués, d'une part d'espèces issues de la réaction de terminaison, et d'autre part d'hydroperoxydes ; d'où l'équation suivante :

$$G_{\text{Ter}} = G_{\text{ox}} - G_{\text{POOH}} = \frac{G_i}{2} \quad (3.7)$$

Si, après un temps d'exposition donné t , la concentration d'une espèce X est donnée par $[X]$, le rendement correspondant G_X est calculé en supposant la vitesse associée (vitesse de formation de X) constante :

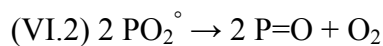
$$G_X = \frac{[X]}{10^{-7} I t} \quad (3.8)$$

Le rendement G_X pourra donc s'exprimer facilement en fonction du débit de dose I de la manière suivante :

$$G_X = \alpha + \beta I^{-1/2} \quad (3.9)$$

où α (la composante « d'ordre zéro » de G_X) est liée aux réactions d'amorçage ou de terminaison, tandis que $\beta I^{-1/2}$ (la composante « d'ordre $\frac{1}{2}$ » de G_X) est associée à l'étape de propagation.

Outre les espèces peroxydes, les auteurs trouvent également des carbonyles. La composante « d'ordre zéro » de $G_{\text{C=O}}$ est alors attribuée à un processus de terminaison de type :



Les espèces carbonyles et peroxydes représentant les produits majoritaires de la terminaison, il a été supposé qu'il ne pouvait y avoir aucun autre processus de terminaison, de sorte que selon DMR :

$$G_i = 2G_{\text{POOP}} + G_{\text{C=O}} \quad (3.10)$$

Le tableau suivant présente les valeurs de rendements G trouvées par DMR, ainsi que les composantes « d'ordre 0 et $\frac{1}{2}$ », dans le cas de la radiooxydation du PE basse densité irradié à un débit de dose de 0,108 Gy/s :

Espèces	G	α	$\beta I^{-1/2}$
Absorption d'oxygène	16	6	10
POOH	9,2	0	9,2
POOP	3,0	3	0
P=O	4,2	4,0	0,2
G _i	10	-	-

Tableau III.1. Rendements globaux, composantes « d'ordre zéro et $\frac{1}{2}$ » pour un échantillon de PE basse densité irradié à 0,108 Gy/s sous air et à 45°C. D'après DMR [Decker et al., 1973].

La figure suivante illustre la variation des rendements en certaines espèces en fonction de l'inverse de la racine carrée du débit de dose, ainsi que l'extrapolation réalisée par les auteurs de la droite $G = f(I^{1/2})$ pour de très forts débits de dose, afin de déterminer les composantes α (partie « d'ordre zéro ») des rendements en absorption d'oxygène et en formation des espèces carbonyles.

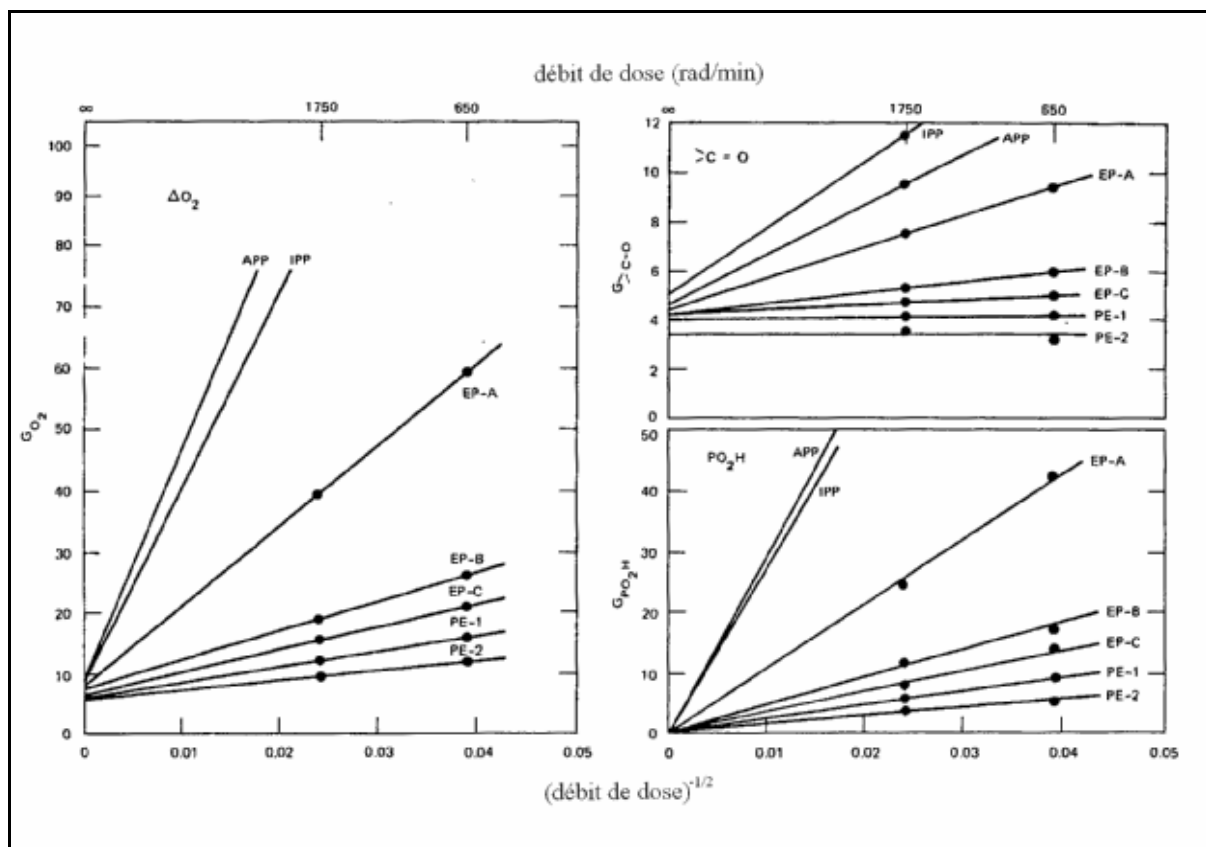
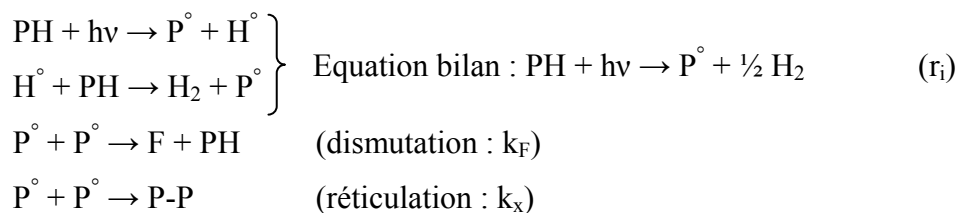


Figure III.4. Rendements radiochimiques G en fonction des débits de dose dans le cas de l'oxydation d'échantillons de PP, PE et EPR à 45°C sous air. D'après DMR [Decker et al., 1973].

Parallèlement à cette étude sous air, les auteurs ont également mené des expériences d'irradiation en atmosphère inerte. Les principaux produits de réaction déterminés sont : les réticulations x , les doubles liaisons F et le dihydrogène H_2 . Les rendements associés sont les suivants :

$$G_x = 2,0 ; G_F = 1,8 ; G_{H_2} = 4,1.$$

D'après le schéma mécanistique suivant :



on devrait obtenir :

$$G_i = 2G_{H_2} \text{ et } G_i = 2(G_x + G_F) \quad (3.11)$$

Ces deux équations conduisent à des résultats cohérents, à savoir, un rendement radiochimique G_i égal à 8. Or, si l'on se réfère à la définition même de G_i , il s'agit du rendement en radicaux de la radiolyse du PE, et plus précisément, le nombre de radicaux formés pour 100 eV absorbés lors de cette radiolyse : on s'attend alors à ce que cette grandeur soit indépendante de la présence ou non d'oxygène dans l'environnement d'irradiation.

II.2. Les modifications du modèle de DMR

II.2.1. Mise en évidence des contradictions de l'étude de DMR

Les résultats que nous venons de voir suscitent un certain nombre d'interrogations, notamment :

1) **au sujet de G_i** , il existe trois méthodes pour le calculer, celles-ci donnant trois valeurs différentes du rendement. En effet,

a) à partir de l'équation donnant le bilan au niveau des produits de terminaison (équation (3.10)), DMR obtiennent un rendement égal à environ **10** :

$$G_i = 2G_{POOP} + G_{C=O} = 2 * 3 + 4,2 \approx 10.$$

- b) d'après le schéma cinétique (équation (3.6)), on devrait avoir un rendement de **12** :

$$G_{ox} = \frac{G_i}{2} + \beta I^{-1/2} ; \text{ d'où } G_i = 2\alpha_{ox} = 2 * 6 = 12.$$

- c) enfin, selon les expériences menées en atmosphère inerte, les auteurs obtiennent une valeur de **8** :

$$G_i = 2G_{H_2} = 2(G_x + G_F) = 2 * 4,1 = 2(2,0 + 1,8) \approx 8.$$

Comment expliquer ce manque de cohérence ?

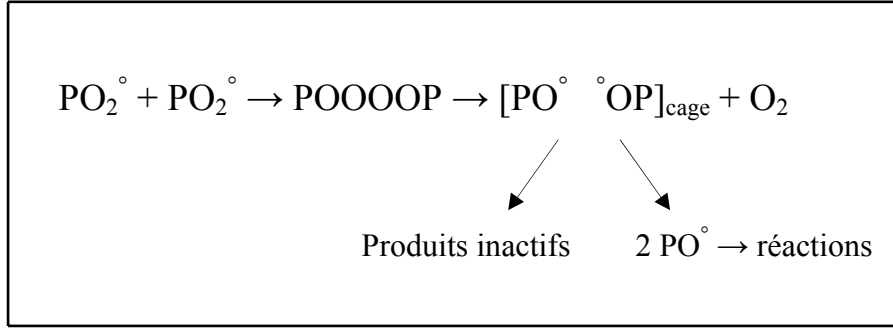
- 2) **concernant les groupes carbonyles**, les auteurs proposent le mécanisme suivant pour expliquer l'origine de la contribution « d'ordre zéro » du rendement de ces derniers : $2 PO_2^\circ \rightarrow 2 P=O + O_2$.

- a) Nous pouvons alors nous demander par quel mécanisme une combinaison bimoléculaire de radicaux peroxydes peut donner deux espèces carbonyles.
- b) D'autre part, pourquoi le processus de dismutation, pourtant bien connu de Russel [Russel, 1957], n'est-il pas envisagé ici ?
- c) Enfin, d'où vient la composante (très faible, certes) « d'ordre $\frac{1}{2}$ » du rendement en carbonyles $G_{C=O}$?

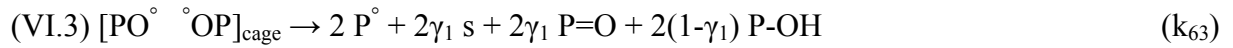
- 3) **concernant les variations de masses molaires**, aucun phénomène de scission de chaînes n'est évoqué par les auteurs, de sorte que la formation de quantités relativement importantes d'espèces peroxydes laisse supposer que la réticulation doit constituer le processus prédominant. Or, en réalité les données viscosimétriques rapportées par DMR, ne montrent qu'une très légère augmentation de la viscosité en solution, indiquant par là que la réticulation est presque équilibrée par les phénomènes de coupures de chaînes. Dans ce cas, quel serait le mécanisme de scission de chaînes ?

II.2.2. Proposition d'un nouveau schéma mécanistique

Une manière possible de répondre, du moins partiellement, à toutes les interrogations que nous venons de soulever, est de considérer qu'une fraction des combinaisons bimoléculaires des radicaux peroxydes PO_2° n'est pas terminante, et que certaines paires de radicaux PO° diffusent hors de la cage :



Les radicaux PO° peuvent donner des groupements carbonyles selon un mécanisme de β scission, ou encore arracher des hydrogènes, de sorte que le schéma mécanistique complet que nous proposons serait le suivant :



où γ_1 est le rendement de formation des carbonyles au cours du processus de réaction non terminante (VI.3).

Ici, étant donné qu'une partie des carbonyles provient de la combinaison non terminante des radicaux peroxydes, on peut supposer que l'autre fraction est issue du mécanisme de dismutation de Russel. Les équations résolues à l'état stationnaire conduisent aux expressions de rendements suivantes :

$$G_{\text{ox}} = \beta' I^{-1/2} + \frac{G_i}{2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \quad (3.12)$$

$$G_{\text{POOH}} = \beta' I^{-1/2} \quad (3.13)$$

$$G_{\text{POOP}} = \frac{k_{61}}{k_t} \frac{G_i}{2} \quad (3.14)$$

$$G_{C=O} = \frac{k_{62} + 2\gamma_1 k_{63}}{k_t} \frac{G_i}{2} \quad (3.15)$$

$$G_{OH} = \frac{k_{62} + 2(1-\gamma_1)k_{63}}{k_t} \frac{G_i}{2} \quad (3.16)$$

$$G_x = G_{POOP} \quad (3.17)$$

$$G_s = \frac{\gamma_1 k_{63}}{k_t} G_i \quad (3.18)$$

où $k_t = k_{61} + k_{62}$

$$\text{et } \beta' = \frac{k_3 [PH] G_i^{1/2}}{(2 \cdot 10^{-7} k_{60})^{1/2}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2}$$

Par conséquent, d'après la définition de G_i donnée par DMR :

$$2G_{POOP} + G_{C=O} = G_i \left(1 + \frac{2\gamma_1 k_{63} - k_{62}}{2k_t} \right) \quad (3.19)$$

D'après l'équation (3.12), la composante « d'ordre zéro » de G_{ox} est donnée par :

$$\alpha_{ox} = \frac{G_i}{2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \quad (3.20)$$

Sachant que G_i doit être égal à 8, les deux relations précédentes (3.19 et 3.20) ne sont compatibles qu'à la condition que :

$$\frac{k_{63}}{k_t} = 0,5 \text{ et } \gamma_1 - \frac{k_{62}}{k_t} = 0,5 \quad (3.21)$$

Si l'on reprend point par point les termes de la relation (3.21), on arrive aux conclusions suivantes :

- $\frac{k_{63}}{k_t} = 0,5$: la combinaison non terminante bimoléculaire des radicaux peroxydes ne serait donc en aucun cas négligeable, puisqu'elle représenterait la moitié des processus de combinaison des PO_2° .
- $\gamma_1 > 0,5$: les phénomènes de β scissions – conduisant à la formation de groupes carbonyles – seraient favorisés vis-à-vis des processus d'arrachement d'hydrogène.

- Parmi les réactions de terminaison, le couplage (VI.1) serait prédominant par rapport à la dismutation (VI.2) à 45°C. En effet, les calculs numériques montrent que 75% des événements de terminaison conduisent à des ponts peroxydes (voir le tableau III.3).

Enfin, les radicaux alkoxydes diffusant hors de la cage sont vraisemblablement les principaux précurseurs des scissions de chaînes.

Dans le régime de radiooxydation, le comportement cinétique ne dépend que de deux paramètres : G_i et $\frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6}}$.

Ce dernier terme peut être relativement facilement calculé à partir des équations (3.12) ou (3.13). En effet, dans le PE, $[PH] \approx 60 \text{ mol.L}^{-1}$, et chaque radical peroxyde étant entouré d'une quantité très importante de liaisons C-H arrachables, il semble raisonnable de supposer que la réaction de propagation n'est pas contrôlée par la diffusion et qu'ainsi k_3 se caractérise par une valeur très proche de celle déterminée sur des composés modèles. Ainsi, d'après Korcek et al. [Korcek et al., 1972] :

$$k_3 = k_{30} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)$$

où $k_{30} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_3 \approx 73 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

En supposant, en première approche, que cette valeur s'applique au cas du polyéthylène, il devient alors possible de calculer les constantes de vitesse associées aux processus de combinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes, à 45°C :

k_{60} (étape intermédiaire) $\approx (4,0 \pm 0,6) \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

k_{61} (couplage donnant les peroxydes) $\approx (2,0 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

k_{62} (processus de Russel) $\approx (6,4 \pm 1,5) \cdot 10^5 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

k_{63} (combinaison non terminante des radicaux peroxydes) $\approx (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

γ_1 (scissions de chaînes) $\approx (57 \pm 10) \%$.

Nous pouvons enfin rappeler que pour des valeurs de k_2 suffisamment élevées (typiquement pour $k_2 > 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), la cinétique est insensible aux variations de cette constante de vitesse. Dans notre modélisation, nous prenons $k_2 \approx 10^8 - 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

II.3. La modélisation du régime de Radiooxydation – confrontation aux données expérimentales de DMR

L'étude des résultats de DMR a mis en lumière un certain nombre d'incohérences que nous avons pu supprimer grâce à l'ajout au schéma mécanistique « standard » d'un processus non terminant correspondant à 35 à 40% de l'ensemble des événements de combinaison bimoléculaire des radicaux peroxy.

Parmi les processus terminants, le couplage des radicaux alkoxy dans la cage semble être le phénomène prédominant. L'autre mécanisme de terminaison (qui n'a d'ailleurs pas été envisagé par les auteurs), serait alors le processus de dismutation de Russel aujourd'hui bien connu. En effet, $\frac{k_{61}}{k_{62}} \approx 3,2$ à 45°C.

Toutes ces modifications ont été possibles parce qu'une valeur du rendement radiochimique G_i inférieure à celle donnée par les auteurs, a été déterminée ($G_i \approx 8$). Tout ceci a contribué à améliorer la cohérence des résultats de rendements avancés par DMR, et à fournir une explication raisonnable quant à l'existence des scissions de chaînes induites par l'oxydation.

Nous avons réalisé tous nos calculs sur chaque échantillon étudié par les auteurs (le PE basse densité : PE1 et le PE haute densité : PE2), et pour chaque débit de dose (0,108 et 0,292 Gy.s⁻¹) à 45°C. Les résultats des calculs trouvés grâce à notre modèle, et en appliquant la valeur de 8 pour G_i , sont donnés dans les tableaux III.2. et III.3. :

	type	χ_c (%)	densité	I (Gy.s ⁻¹)	G _{ox}	G _{POOH}	G _{POH}	G _{POOP}	G _{P=O}	G _s
<i>Expérience</i>	PE1	50	0,92	0,108	16	9,2		3	4,2	
<i>Modélisation</i>					16,0	9,2	12,5	3,0	4,2	3,2
<i>Expérience</i>	PE2	75	0,96	0,108	12	5,6		3	3,2	
<i>Modélisation</i>					12,0	5,6	9,3	3,0	3,2	2,2
<i>Expérience</i>	PE1	50	0,92	0,292	12	5,5		3,2	4,1	
<i>Modélisation</i>					12,0	5,5	8,0	3,2	4,1	3,3
<i>Expérience</i>	PE2	75	0,96	0,292	9,7	3,5		3	3,6	
<i>Modélisation</i>					9,7	3,5	6,3	3,0	3,6	2,6

Tableau III.2. Rendements radiochimiques déterminés par DMR. Comparaison à ceux prédits par notre modèle cinétique.

type	χ_c (%)	I Gy.s ⁻¹	k ₆₀ (cage) L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k ₆₁ (couplage) L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k ₆₂ (Russel) L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	k ₆₃ (diffusion) L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	POOP %	Russel %	Diffusion hors de la cage %
PE1	50	0,108	3,5.10 ⁶	2,1.10 ⁶	6,8.10 ⁵	1,9.10 ⁶	44,7	14,5	40,9
PE2	75	0,108	4,7.10 ⁶	2,2.10 ⁶	7,4.10 ⁵	1,8.10 ⁶	46,6	15,9	37,6
PE1	50	0,292	3,5.10 ⁶	1,7.10 ⁶	4,4.10 ⁵	1,4.10 ⁶	49,1	12,5	38,3
PE2	75	0,292	4,3.10 ⁶	2,1.10 ⁶	7,0.10 ⁵	1,5.10 ⁶	48,5	16,2	35,3

Tableau III.3. Constantes de vitesse de terminaison et proportions des divers processus de combinaison des radicaux peroxydes utilisées pour la modélisation cinétique.

CONCLUSION

Lorsque nous portons sur un graphe, la durée de vie t_F de différents échantillons minces de polyéthylène soumis à un vieillissement radio-thermo-oxydant, en fonction du débit de dose, nous obtenons une courbe maîtresse, mettant ainsi en évidence un comportement cinétique que nous pouvons qualifier de quasi-universel. De ce fait, nous pourrions considérer que les paramètres structuraux tels que les branchements ou encore la cristallinité, définissant chaque matériau, ne jouent qu'un rôle secondaire dans le cadre de la durabilité du polyéthylène dans le domaine des débits de dose modérés à forts ($I \geq 10^{-3} \text{ Gy.s}^{-1}$). Nous pouvons même ajouter, au vu de ce que nous avons montré dans la partie bibliographie de ce mémoire, que la stabilisation thermique a elle-même un rôle mineur : en effet, les antioxydants généralement utilisés ne jouent un rôle notable contre les effets du vieillissement que dans le domaine des faibles débits de dose, régime dominé par la thermooxydation (domaine (1) de la figure III.1.).

Nous avons également pu définir trois domaines de débit de dose, chacun d'eux étant caractéristique d'un régime cinétique spécifique : le domaine dans lequel l'amorçage radiochimique peut être négligé (domaine (1)), celui dans lequel l'amorçage par décomposition thermique des hydroperoxydes joue un rôle négligeable (domaine (3)), et enfin, celui où les deux types d'amorçage (radiolyse et décomposition des hydroperoxydes) jouent un rôle significatif (domaine (2)).

Ceci nous permet de traiter la durabilité de nos matériaux dans un cadre bien précis où les effets d'un paramètre (débit de dose I , température T) peuvent être considérés comme étant prédominants par rapport à un autre, nous donnant ainsi la possibilité de proposer des modèles cinétiques adaptés à chaque situation. Il est très important de souligner que ceci n'est possible que si nous pouvons apporter une justification raisonnable quant aux simplifications que nous apportons. C'est ce que nous avons fait dans ce chapitre, où, la fragilisation du matériau intervenant avant même que ne soit décelée une quelconque trace significative de décomposition thermique des hydroperoxydes du fait des forts débits de dose caractérisant ce régime cinétique de radiooxydation, nous avons considéré que la source principale des radicaux était la radiolyse du polymère.

Néanmoins, le but ultime auquel nous essayons de tendre est la proposition d'un modèle cinétique couvrant l'ensemble du domaine des débits de dose, où aucun paramètre ne pourra plus être négligé : c'est ce que nous verrons dans la suite de ce mémoire.

Enfin, nous avons revisité les résultats de travaux datant de plus de trente ans [Decker et al., 1973] sur l'oxydation amorcée radiochimiquement d'échantillons de polyéthylène. Cette étude a été prise comme base de l'élaboration d'un schéma mécanistique plus complet, duquel nous avons dérivé un schéma cinétique, noyau de notre modèle. La confrontation des résultats fournis par notre modélisation à ceux déterminés expérimentalement par DMR montre un accord très bon entre les deux, nous permettant ainsi de valider notre modèle de radiooxydation.

Il s'agit maintenant pour nous de vérifier notre modèle numérique dans le régime cinétique de thermooxydation « pure », où, comme nous le verrons plus tard, seule l'étape d'amorçage sera modifiée par rapport à la radiooxydation. Cette étude fera l'objet du prochain chapitre.

LA THERMOOXYDATION DU POLYETHYLENE PUR

INTRODUCTION

Nous reprenons, schématiquement, la figure présentée dans le chapitre précédent (fig. III.1.) qui nous avait permis de définir les trois régimes cinétiques principaux et dont nous cherchons à connaître les caractéristiques. Ceci nous permettra de rappeler dans quel domaine de débit de dose nous nous plaçons dans ce chapitre :

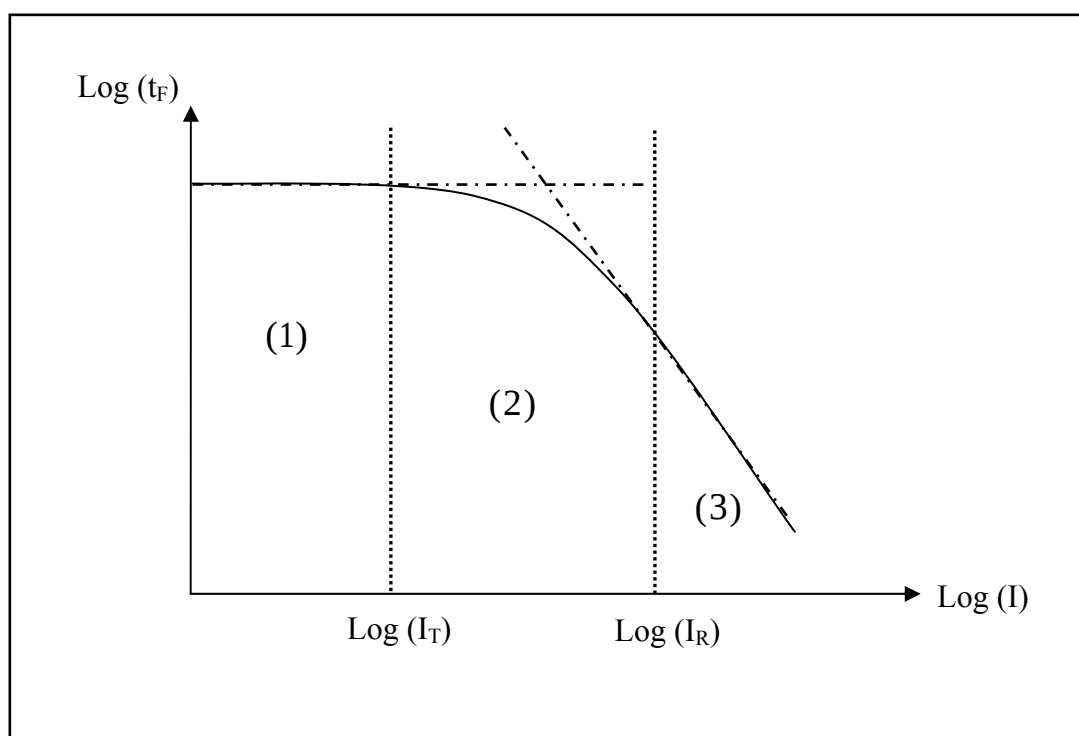


Figure IV.1. Représentation schématique de l'évolution de la durée de vie en fonction du débit de dose. Rappel des trois régimes cinétiques.

Pour de très faibles débits de dose ($I < I_T$), la source principale des radicaux est la décomposition thermique d'espèces très instables : les hydroperoxydes POOH. Celle-ci peut se réaliser selon deux modes bien distincts : on parle alors de décomposition unimoléculaire ($\delta = 1$, $\alpha = 2$, $\beta = 0$ et $k_1 = k_{1u}$) ou bimoléculaire ($\delta = 2$, $\alpha = 1$, $\beta = 1$ et $k_1 = k_{1b}$).

L'étape d'amorçage constituant le schéma mécanistique d'oxydation thermique se présentera donc sous la forme suivante :



L'importance relative de chacun de ces modes au cours de l'exposition du matériau, à une température donnée, peut être déterminée à partir des vitesses de formation des radicaux, autrement dit, les vitesses d'amorçage :

$v_{1u} = k_{1u} [\text{POOH}]$ pour le mode unimoléculaire

$v_{1b} = k_{1b} [\text{POOH}]^2$ pour le mode bimoléculaire

L'égalité de ces deux vitesses génère une expression donnant une concentration critique en espèces hydroperoxydes :

$$[\text{POOH}]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}}, \text{ de telle sorte que :}$$

- a) si la teneur initiale en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_0$ est inférieure à la concentration critique correspondante $[\text{POOH}]_c$ ($[\text{POOH}]_0 < [\text{POOH}]_c$), le mode unimoléculaire prédomine dans les tout premiers instants de l'exposition. Cependant, les espèces hydroperoxydes s'accumulent au cours du temps. De ce fait, lorsque leur concentration devient supérieure à la concentration critique $[\text{POOH}]_c$, le mode de décomposition passe de uni- à bimoléculaire.
- b) Si, en revanche, la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à la valeur critique ($[\text{POOH}]_0 > [\text{POOH}]_c$), l'amorçage est essentiellement bimoléculaire, et ce, pendant toute la durée de l'exposition.

Les constantes de vitesse k_{1u} et k_{1b} obéissant toutes deux à la loi d'Arrhenius, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$[\text{POOH}]_c = A \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right), \text{ où } A \text{ est une constante, et } E_u \text{ et } E_b \text{ les énergies d'activation}$$

des constantes de vitesse uni- et bimoléculaires respectivement.

Etant donné que $E_u > E_b$ (typiquement, pour le PE, $E_u - E_b \approx 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$), $[\text{POOH}]_c$ augmente avec la température. D'où, la situation décrite en b) est atteinte, pour le polyéthylène, dans le cas d'un vieillissement thermique mené dans une gamme de températures faibles (typiquement pour $T < 80^\circ\text{C}$).

Une démonstration de la prédominance du mode de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes à basse température (au moins inférieure à 150°C), se trouve dans un article publié récemment [Colin et al., 2003].

Par conséquent, à température ambiante, nous pourrions adopter le schéma mécanistique en boucle fermée suivant, afin d'estimer la durée de vie t_F du polyéthylène dans le domaine (1) :



Le schéma présenté ici ne prend en compte qu'un amorçage de type bimoléculaire, conformément à la démonstration présentée plus haut justifiant la prédominance de ce dernier vis-à-vis de la décomposition unimoléculaire dans les conditions qui nous intéressent. Cette opération a pour but de simplifier les équations cinétiques en vue d'une résolution analytique du problème. Néanmoins, lors des calculs numériques, rien ne nous empêche d'avoir recours aux deux processus de décomposition (uni et bimoléculaire) de manière à affiner nos résultats. Il faudra alors ajouter au système précédent la réaction suivante :



Le but de notre travail sera, à partir des données expérimentales (que nous aurons obtenues au laboratoire ainsi que celles trouvées dans la littérature), de déterminer les paramètres cinétiques associés au schéma de thermooxydation. Pour que le modèle soit validé, il devra répondre à un certain nombre de critères, à savoir :

- être en accord avec tous les résultats expérimentaux relatifs au polyéthylène soumis à une oxydation thermique dans une large gamme de température (40-200°C), et dans le cadre d'un vieillissement non contrôlé par la diffusion (échantillons minces de polymère),
- simuler les phénomènes de discontinuité observés pour le temps d'induction d'oxydation t_i et la vitesse stationnaire de consommation de l'oxygène r_s en fonction de la température,

- et enfin, toujours être comparable avec les données quantitatives obtenues par Decker, Mayo et Richardson [Decker et al., 1973] lors de l'étude du vieillissement radiochimique du polyéthylène à 45°C.

I. Résolution analytique du régime de Thermooxydation

Le schéma mécanistique décrit plus haut génère le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2k_{1u} [POOH] + k_{1b} [POOH]^2 - k_2 [P^\bullet][O_2] + k_3 [PO_2^\bullet][PH] + 2k_{63} [PO^\bullet \text{ } ^\bullet OP]_{\text{cage}} \quad (4.1)$$

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b} [POOH]^2 + k_2 [P^\bullet][O_2] - k_3 [PO_2^\bullet][PH] - 2k_{60} [PO_2^\bullet]^2 \quad (4.2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u} [POOH] - 2k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PO_2^\bullet][PH] \quad (4.3)$$

$$\frac{d[PO^\bullet \text{ } ^\bullet OP]_{\text{cage}}}{dt} = k_{60} [PO_2^\bullet]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63}) [PO^\bullet \text{ } ^\bullet OP]_{\text{cage}} \quad (4.4)$$

$$r_{\text{ox}} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [P^\bullet][O_2] - k_{60} [PO_2^\bullet]^2 \quad (4.5)$$

Les simulations seront basées sur les solutions numériques relatives à ce système sans le recours à de quelconques hypothèses simplificatrices. Néanmoins, dans un premier temps, afin d'illustrer les tendances générales du comportement en thermooxydation de nos échantillons, nous allons nous intéresser à la résolution analytique des phénomènes en adoptant une analyse tout à fait classique, basée sur l'hypothèse de l'état stationnaire appliqué aux concentrations en radicaux et en hydroperoxydes POOH.

Nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d[PO^\bullet \text{ } ^\bullet OP]_{\text{cage}}}{dt} = 0 &\Rightarrow [PO^\bullet \text{ } ^\bullet OP]_{\text{cage}} = \frac{k_{60}}{(k_{61} + k_{62} + k_{63})} [PO_2^\bullet]^2 \\ \frac{d[\text{radicaux}]}{dt} = 0 &\Rightarrow [PO_2^\bullet]^2 = \frac{k_{1b}}{k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) [POOH]^2 \quad \text{avec } k_t = k_{61} + k_{62} \end{aligned}$$

k_t étant finalement la vraie constante de vitesse de terminaison.

D'où :

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -2k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PH}] \left(\frac{k_{1b}}{k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} [\text{POOH}] \\
 \Rightarrow [\text{POOH}] &= \frac{[\text{POOH}]_\infty}{1 + b \exp(-Kt)} \\
 \text{avec } [\text{POOH}]_\infty &= \frac{k_3 [\text{PH}] \left(\frac{k_{1b}}{k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2}}{2k_{1b}} \left([\text{POOH}]_\infty \text{ est tel que } \frac{d[\text{POOH}]}{dt} \rightarrow 0 \right) \\
 \Rightarrow [\text{POOH}]_\infty &= \frac{k_3 [\text{PH}]}{2(k_{1b} k_{60})^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2}} \\
 \text{avec } b &= \frac{[\text{POOH}]_\infty - [\text{POOH}]_0}{[\text{POOH}]_0} = \frac{k_3 [\text{PH}]}{2(k_{1b} k_{60})^{1/2} [\text{POOH}]_0} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} - 1 \\
 \text{et } K &= k_3 [\text{PH}] \left(\frac{k_{1b}}{k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2}
 \end{aligned}$$

Après plusieurs étapes de calcul (dont le détail pourra être consulté en annexe III de ce mémoire), nous arrivons à l'expression suivante de la vitesse de consommation de l'oxygène :

$$r_{\text{ox}} = \frac{k_3^2 [\text{PH}]^2}{2k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \frac{1}{1 + b \exp(-Kt)} \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} \frac{1}{1 + b \exp(-Kt)} \right) \quad (4.6)$$

La vitesse stationnaire associée r_s est donc donnée par [Audouin et al., 2000] :

$$r_s = \frac{k_3^2 [\text{PH}]^2}{2k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} \right) = \frac{k_3^2 [\text{PH}]^2}{2k_{\text{tapp}}} \quad (4.7)$$

où

$$k_{\text{tapp}} = \frac{k_{60}}{\left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} \right)} \quad (4.8)$$

k_{tapp} est la constante de vitesse de terminaison fictive d'un schéma dans lequel tous les actes de combinaisons bimoléculaires des radicaux peroxy PO_2° seraient terminants.

Dans le cas de l'amorçage bimoléculaire, l'autoaccélération qui a lieu à la fin de la période d'induction est très forte, de sorte que la durée t_i de cette dernière peut être estimée en prenant le critère suivant : t_i est le temps à partir duquel la vitesse d'oxydation r_{ox} prend la moitié de sa valeur à l'état stationnaire. Traduit en termes mathématiques simples, cela donnerait :

$$\frac{r_{ox}}{r_s} = \frac{1}{2} \quad (4.9)$$

En introduisant cette relation dans les équations (4.6) et (4.7), nous obtenons :

$$t_i = \frac{1}{K} \text{Ln} \left(\frac{b}{R-1} \right) \quad (4.10)$$

$$\text{avec } R = \frac{1 + \sqrt{1 + 2\gamma(1 + \gamma)}}{1 + \gamma} \text{ et } \gamma = \frac{k_{63}}{2k_t}.$$

R est une fonction faiblement décroissante de γ (par exemple, $R = 2$ pour $\gamma = 0$, et $R = 1,62$ pour $\gamma = 1$), si bien que t_i augmente lorsque γ augmente.

II. Etude Expérimentale et Résolution Numérique du régime de Thermooxydation – Confrontation modèle/expérience

Nous avons réalisé des expériences de vieillissements isothermes sous air et à des températures allant de 100 à 40°C, à l'aide de fours ventilés et régulés en température à $\pm 1^\circ\text{C}$, en accord avec la procédure de vieillissement accéléré décrite précédemment (chapitre II, paragraphe III.4.). Ce travail était nécessaire dans la mesure où les données relatives à notre domaine d'étude sont très rares : il s'agit donc ici d'augmenter le nombre de résultats expérimentaux dans la gamme des basses températures, en particulier dans la fenêtre 40-80°C.

Le suivi a été réalisé par spectrophotométrie IR, la bande autour de 1720 cm^{-1} étant utilisée afin de déterminer, via la loi de Beer-Lambert, la concentration en cétones. Pour ce faire, nous avons utilisé la valeur du coefficient d'absorption molaire classiquement adoptée, qui est de $200\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

La première étape consiste à déterminer la valeur du temps d'induction d'oxydation de nos échantillons à une température élevée (T_b) – ici, 100°C . Nous mènerons donc l'oxydation « à son terme », c'est-à-dire jusqu'à atteindre l'état stationnaire pour la vitesse de formation des cétones.

Une fois la valeur trouvée, nous utiliserons de nouveaux échantillons que nous mettrons à vieillir de façon accélérée à 100°C , mais cette fois-ci jusqu'à un temps légèrement inférieur à la période d'induction déterminée précédemment. Le vieillissement reprend ensuite à la température d'intérêt (T_a) jusqu'à atteindre l'état stationnaire. Dans ce cas, nous avons accès à une autre grandeur : la vitesse stationnaire de formation des cétones à la température T_a .

Nous reprenons, pour rappel, le schéma présenté au chapitre II., qui illustre assez bien notre procédure :

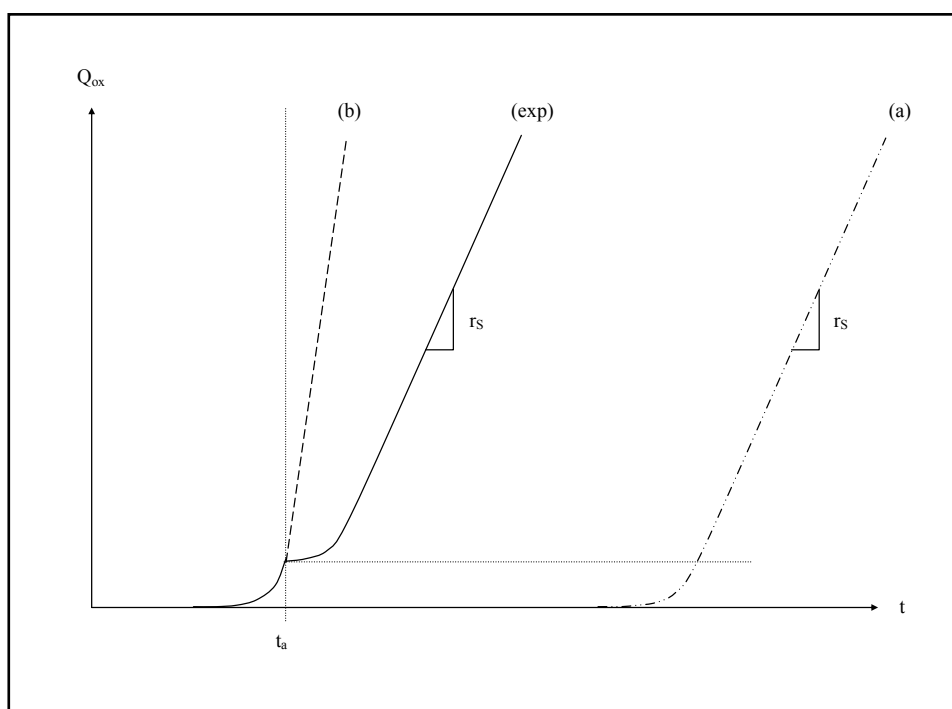


Figure IV.2. Schéma relatif aux tests d'accélération mis en place afin de déterminer la vitesse d'oxydation à l'état stationnaire à basse température. L'échantillon est d'abord pré-vieilli à haute température (T_b) pendant un temps t_a légèrement inférieur au temps d'induction obtenu à cette même température ($0 < t < t_0$). Puis, à $t > t_0$, il est exposé à la température T_a qui nous intéresse. Q_{ox} représente la conversion du processus d'oxydation ; (exp) est la courbe expérimentale ; (b) est la courbe obtenue lors d'une exposition complète à la température T_b ; et (a) est la courbe obtenue lors d'une exposition complète à la température T_a . Enfin, r_s est le même pour les courbes (exp) et (a).

Concrètement, le vieillissement oxydant à 100°C de films minces de polyéthylène pur génère des spectres IR dont certaines bandes caractéristiques vont apparaître, puis s'accroître au fil du temps : c'est le cas, notamment, de la bande à 1720 cm^{-1} représentant les cétones. La figure suivante, obtenue en agrandissant la partie du spectre IR qui nous intéresse, montre bien cette évolution :

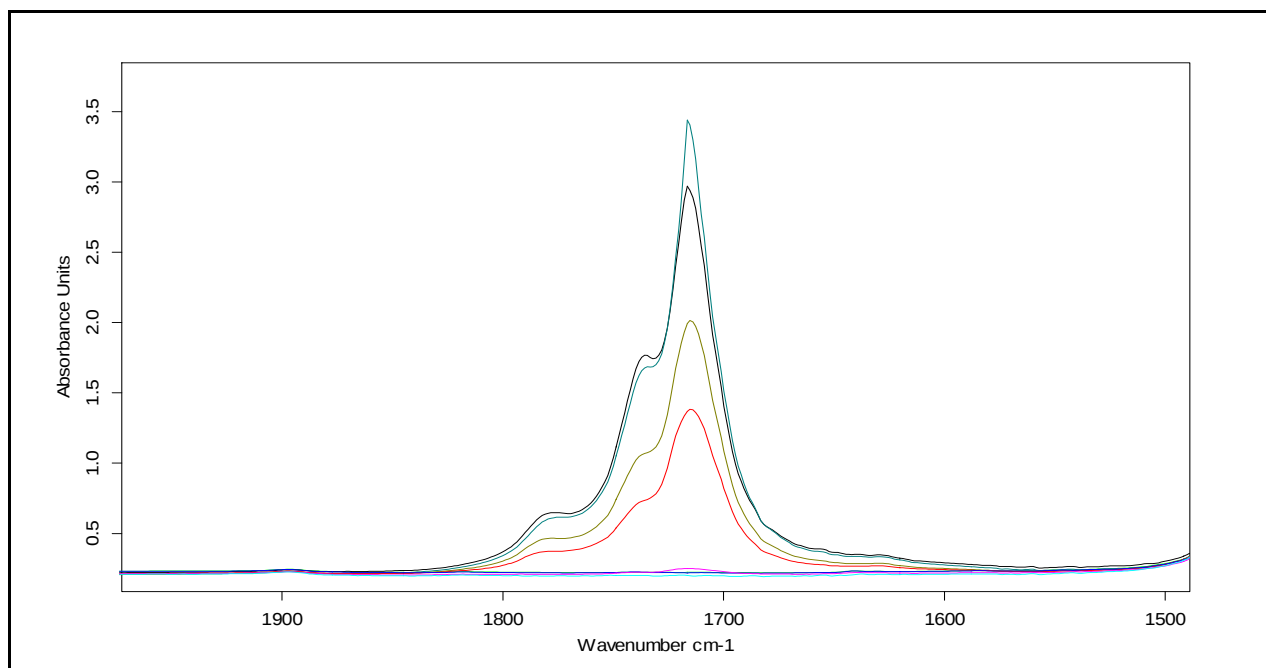


Figure IV.3. Superposition des spectres IR relatifs à différents temps de vieillissement d'échantillons minces ($\sim 50 \mu\text{m}$) de polyéthylène non stabilisé vieilli à 100°C sous air.
Agrandissement de la partie relative aux groupements cétones.

Des absorbances recueillies à partir de la figure précédente, nous pouvons représenter l'évolution des groupements cétones au cours du temps, et en déduire ainsi le temps d'induction d'oxydation :

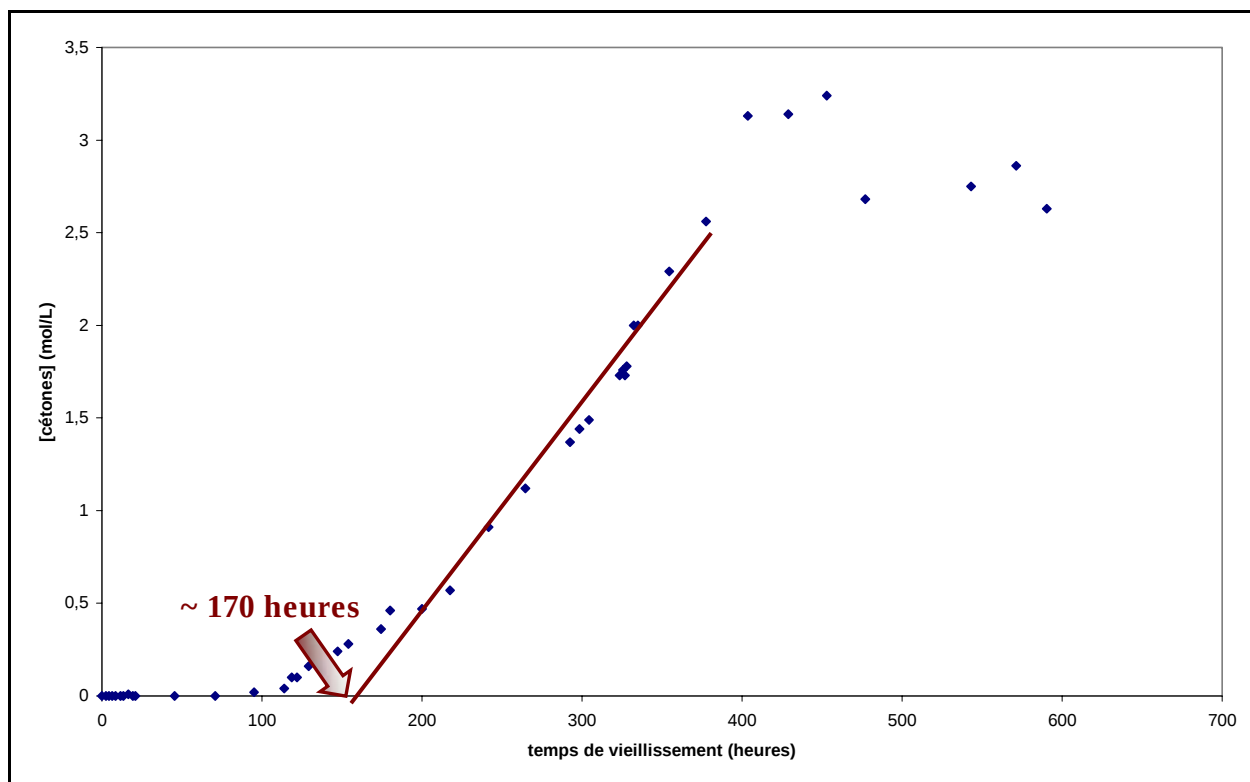


Figure IV.4. Evolution de la concentration en groupements cétones d'un film de polyéthylène non stabilisé de 50 μm d'épaisseur, vieilli à 100°C sous air.

Nous trouvons donc une période d'induction de l'ordre de 170 heures pour un vieillissement à 100°C. Forts de cette information, nous pouvons dès lors entreprendre les pré-oxydations à 100°C de nouveaux échantillons purs pendant un peu moins de 170 heures, et les mettre ensuite à vieillir à plus basse température. Quelques unes des courbes cinétiques obtenues sont rapportées ci-après :

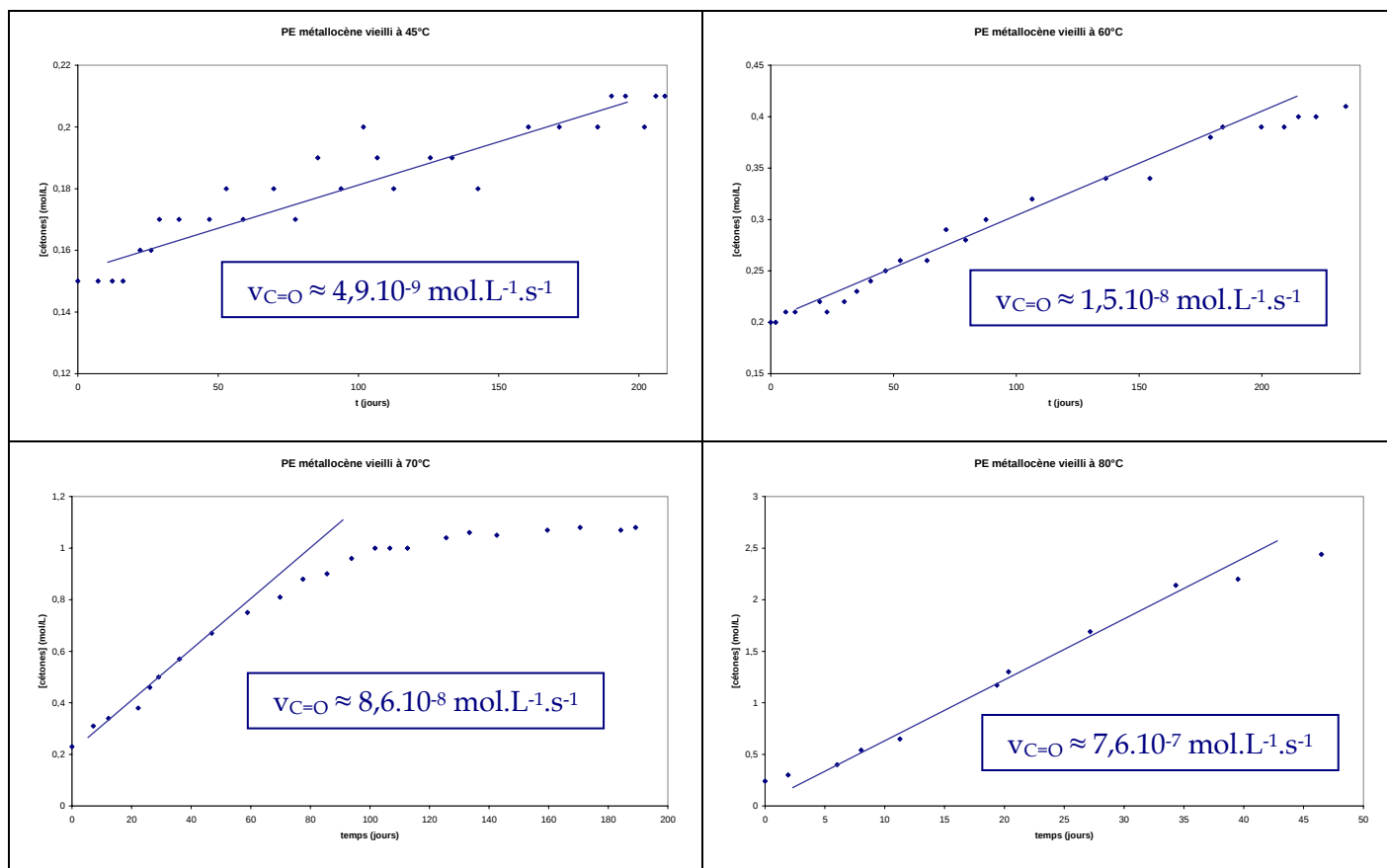


Figure IV.5. Evolutions de la concentration en groupements cétones de films de polyéthylène non stabilisés de 50 μm d'épaisseur, pré-oxydés à 100°C, et vieillis à basses températures (45, 60, 70 et 80°C) sous air. Détermination des vitesses de formation des carbonyles.

Les données ainsi récoltées sont ajoutées à celles récupérées dans la littérature de manière à balayer la gamme de température la plus large possible, typiquement entre 40 et 200°C. Nous aboutissons alors aux trois figures suivantes, où sont rapportées les variations du temps d'induction d'oxydation t_i , ainsi que des vitesses maximales (état stationnaire) d'oxydation (r_s) et de formation des carbonyles ($r_{C=O, s}$), respectivement, en fonction de la température de vieillissement de divers échantillons minces de polyéthylène non stabilisés (ou extraits selon les cas).

On notera que les données sont représentées sous la forme d'un graphe d'Arrhenius, et ce, de manière à mettre en évidence les éventuels changements de comportement cinétique. Conformément à ce qui avait été démontré précédemment, il ne sera nullement nécessaire de distinguer les divers échantillons de polyéthylène en fonction de leur cristallinité, du mode de polymérisation par lequel ils ont été obtenus, ou encore du degré de branchement.

Les références relatives aux points expérimentaux des graphes IV.6 à IV.8 sont notées en annexe IV.

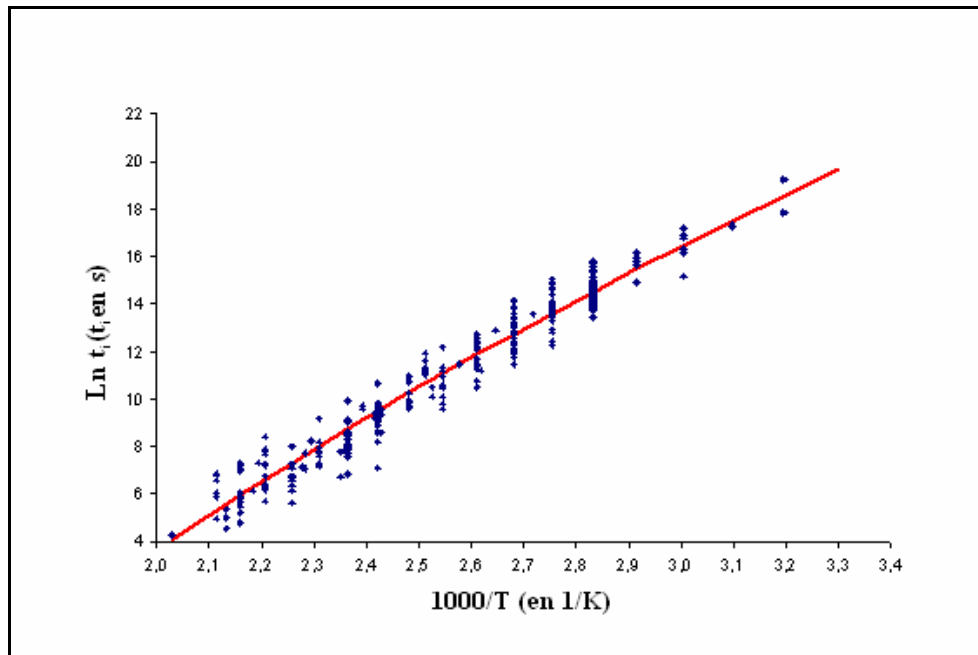


Figure IV.6. *Graphe d'Arrhenius du temps d'induction d'oxydation t_i . Les points représentent les valeurs expérimentales, et la ligne continue la modélisation cinétique. Le jeu de paramètres utilisé étant celui présenté tableau IV.3.*

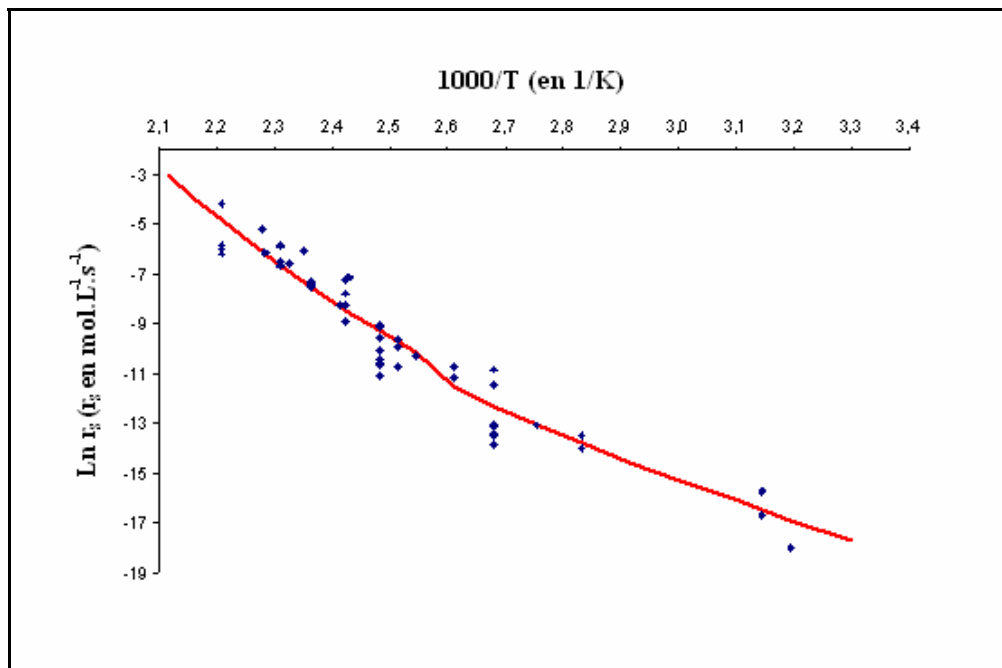


Figure IV.7. *Graphe d'Arrhenius de la vitesse d'oxydation stationnaire r_s . Les points représentent les valeurs expérimentales, et la ligne continue la modélisation cinétique. Le jeu de paramètres utilisé étant celui présenté tableau IV.3.*

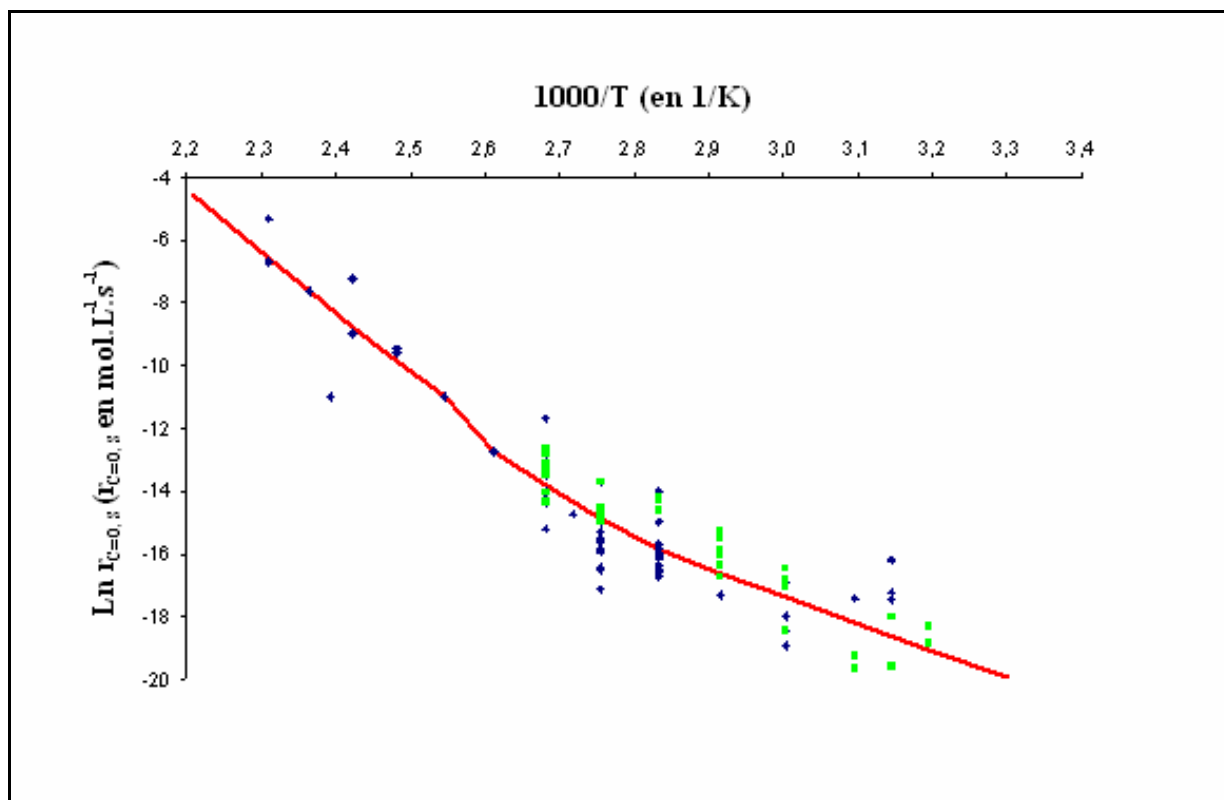


Figure IV.8. Graphe d'Arrhenius de la vitesse stationnaire de formation des carbonyles $r_{C=O,S}$. Les points représentent les valeurs expérimentales compilées de la littérature ($\blacklozenge$), ainsi que celles issues de nos propres expérimentations ($\blacksquare$), et la ligne continue la modélisation cinétique.

Pour chacun des paramètres représentés ici, nous avons appliqué la méthode des moindres carrés afin d'accéder aux paramètres arrheniens associés. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.1.

		t_i	r_s	$r_{C=O,S}$
T $\geq$ 90°C	Facteur pré-exponentiel (en s ou mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,7.10^{-10}$	$5,5.10^{13}$	$1,3.10^{17}$
	Énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	-108	138	160
T $\leq$ 80°C	Facteur pré-exponentiel (en s ou mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,5.10^{-7}$	$1,2.10^5$	$1,8.10^2$
	Énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	-89	75	62

Tableau IV.1. Paramètres d'Arrhenius des différentes grandeurs caractéristiques de la thermoxydation étudiées avant et après la discontinuité à $\sim 80^\circ\text{C}$.

Il apparaît clairement qu'il se produit un changement de régime cinétique (variation des pentes des graphes arrheniens) autour de 80°C. Comment expliquer ce phénomène ?

On peut, raisonnablement, imaginer deux scénarii pour expliquer l'existence de cette discontinuité, l'un lié à une variation relative à des processus élémentaires, et l'autre aux effets de la mobilité moléculaire :

- 1) si l'on suppose qu'il n'existe pas de discontinuité relative à la dépendance des constantes de vitesse élémentaires avec la température, on peut imaginer que la discontinuité observée provient de l'établissement d'une compétition entre plusieurs processus élémentaires caractérisés par différentes énergies d'activation,
- 2) si, au contraire, on soutient la thèse de la discontinuité relative à la dépendance, avec la température, des constantes de vitesse élémentaires, le comportement observé résulte alors de l'existence d'une transition entre un régime où la vitesse de réaction est gouvernée par la réactivité intrinsèque des réactifs, et un régime où la vitesse de réaction est gouvernée par la mobilité des réactifs dans la matrice polymère.

Pour trancher entre ces deux hypothèses, nous allons dans un premier temps, examiner chacune des réactions élémentaires à l'état stationnaire. Nous pouvons facilement caractériser chaque espèce réactive par sa concentration, ce qui nous permet de définir trois catégories de réactifs : ceux qui sont en concentration relativement élevée (désignés par F : c'est le cas de PH et O₂), ceux en concentration moyenne (désignés par M : il s'agit des hydroperoxydes POOH), et enfin, ceux qui sont en faible concentration (désignés par f : il s'agit des radicaux P° et PO₂°).

Pour plus de clarté, nous avons rassemblé ces informations dans le tableau suivant :

Réaction élémentaire		Type de réaction	Existence de plusieurs processus en compétition ?
<i>Amorçage</i>	POOH + POOH	M + M	Oui (unimoléculaire, bimoléculaire, décomposition catalysée)
<i>Propagation</i>	$P^{\bullet} + O_2$	f + F	Non
<i>Propagation</i>	$PO_2^{\bullet} + PH$	f + F	Non
<i>Terminaison</i>	$PO_2^{\bullet} + PO_2^{\bullet}$	f + f	Oui (réactions (VI.0), (VI.1), (VI.2) et (VI.3))

Tableau IV.2. Caractéristiques principales des processus élémentaires susceptibles d'être impliqués dans le phénomène de discontinuité de la dépendance en température de la cinétique d'oxydation.

Il est clair que si le contrôle par la diffusion était impliqué (scénario 2)), le processus concerné en premier serait la combinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes $PO_2^{\bullet}$ qui nécessite la rencontre entre deux espèces de faibles concentrations.

Le tableau ci-dessus met également en évidence l'existence, pour certaines réactions, de plusieurs processus en compétition : c'est le cas des étapes d'amorçage et de combinaison des radicaux peroxydes.

Si l'on s'intéresse aux expressions analytiques de la vitesse stationnaire d'oxydation r_s et de la période d'induction t_i (équations (4.7) et (4.10)), on s'aperçoit que, pour r_s , la discontinuité observée provient très probablement d'une singularité relative à la dépendance en température de k_{tapp} , tandis que pour t_i , à la fois k_{tapp} et k_{lb} pourraient être impliqués.

Reprenons, une à une, chacune des expressions des grandeurs évoquées plus haut afin d'illustrer et d'approfondir notre analyse. Intéressons-nous d'abord à r_s : l'équation (4.7) peut être réécrite de la manière suivante :

$$k_{tapp} = \frac{k_3^2 [PH]^2}{2r_s} \quad (4.11)$$

Une détermination directe de la constante de vitesse k_3 est difficile à envisager. Néanmoins, ce qui importe lorsque l'on fait de la modélisation cinétique, ce n'est pas de connaître la valeur exacte de k_3 , mais plutôt de considérer la bonne valeur du rapport k_3^2/k_{tapp} . Dans notre cas, nous avons décidé, en première approximation, d'utiliser une valeur de k_3 dérivée d'études sur des composés modèles. Ces données sont issues des travaux de Korcek et de son équipe [Korcek et al., 1972] :

$$k_3 = k_{30} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \text{ avec } k_{30} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{et } E_3 = 73 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Dans le polyéthylène, [PH] représente la concentration en unités méthylène dans la phase amorphe et est prise de l'ordre de 60 mol.L^{-1} .

Connaissant l'expression de k_3 et la valeur de [PH], nous pouvons maintenant calculer les valeurs $k_{t \text{ app}}$ à partir des valeurs expérimentales de r_s , et ce, grâce à l'équation (4.11). On en déduit donc le graphe d'Arrhenius de $k_{t \text{ app}}$ représenté sur la figure IV.9.

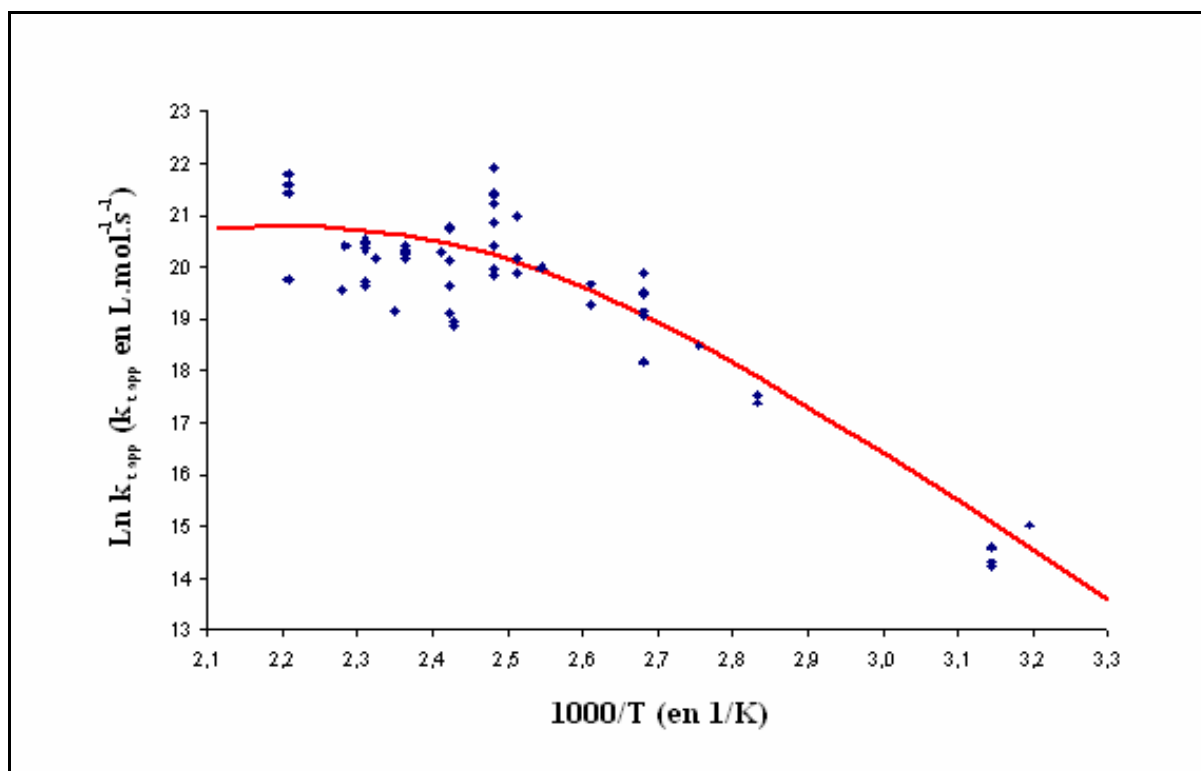


Figure IV.9. Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de terminaison apparente $k_{t \text{ app}}$. Les points représentent les valeurs expérimentales déterminées à partir de l'équation (4.11), et la ligne continue la modélisation cinétique.

Cette figure appelle les commentaires suivants :

- 1) il semble que l'énergie d'activation apparente de $k_{t \text{ app}}$ tend vers une valeur proche de zéro au-dessus de 80°C environ,
- 2) si l'on réalise une interpolation de ce graphe à 45°C , on obtient une valeur de $k_{t \text{ app}}$ proche de celle déterminée à partir des résultats de Decker et al. [Decker et al., 1973]. Ceci peut constituer une justification de l'hypothèse selon laquelle les étapes de

propagation et de terminaison sont les mêmes quand on a une oxydation amorcée thermiquement ou radiochimiquement.

Nous venons donc de définir la dépendance de $k_{t\text{ app}}$ avec la température, mais se pose la question de l'origine réelle de la discontinuité de cette dépendance : peut-on l'expliquer uniquement par l'existence d'une compétition entre les différentes réactions de combinaisons bimoléculaires des radicaux peroxy ?

Quelques éléments de réponse se trouvent dans l'équation (4.8) qui exprime la relation entre $k_{t\text{ app}}$ et les constantes de vitesse élémentaires. Celle-ci peut se réécrire de la manière suivante :

$$k_{t\text{ app}} = \frac{2k_{60}k_t^2}{(k_t + k_{63})(2k_t + k_{63})} = \frac{2k_{60}k_t^2}{k_{63}^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{k_t}{k_{63}}\right)\left(1 + \frac{2k_t}{k_{63}}\right)} \quad (4.12)$$

Ainsi, l'énergie d'activation apparente de $k_{t\text{ app}}$ peut prendre une valeur nulle seulement si :

a) E_{60} , E_{63} et $E_t = 0$. Cette première solution n'est pas acceptable, puisque alors, comment expliquer la dépendance en température de $k_{t\text{ app}}$ aux températures inférieures à 80°C ?

b) $E_{60} \approx 2(E_{63} - E_t)$, d'où $E_{63} > E_t$, c'est-à-dire que $2k_t/k_{63} \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow \infty$. Dans ce cas, l'énergie d'activation apparente de $k_{t\text{ app}}$ serait proche de zéro au-dessus de 80°C, et de l'ordre de E_{60} au-dessous. Nous rappelons que k_t est la somme de deux composantes : $k_t = k_{61} + k_{62}$ et donc que cette grandeur n'obéit pas à la loi d'Arrhenius ; mais à haute température, on s'attend à ce qu'elle ait le même comportement que celui de la composante ayant la plus forte énergie d'activation. En comparant les données relatives à la consommation d'oxygène et celles liées à la formation d'espèces carbonyles, nous pouvons distinguer les deux types de processus de terminaison élémentaires : en effet, le rendement en carbonyles est nul pour la réaction de couplage (VI.1) et égal à l'unité pour la dismutation (VI.2). De ce fait, nous avons la relation suivante : $E_{62} > E_{61}$.

Le couplage prédomine à basse température, alors qu'à température élevée, c'est la dismutation selon Russel [Russel, 1956] qui est majoritaire. D'où, nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$E_{60} \approx 2(E_{63} - E_{62}) \text{ et } E_{63} > E_{62} > E_{61}.$$

Enfin, en utilisant les paramètres cinétiques donnés dans le tableau suivant, et en prenant comme limite de la teneur initiale en hydroperoxydes $[POOH]_0$ la valeur de $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, nous avons essayé de simuler les courbes cinétiques d'oxydation, à différentes températures.

Constante de vitesse (s^{-1} ou $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Facteur pré-exponentiel (s^{-1} ou $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Énergie d'activation (kJ.mol^{-1})
k_{1u}	$8,0.10^{12}$	140
k_{1b}	$2,8.10^9$	105
k_2	$1,0.10^8$	0
k_3	$1,5.10^{10}$	73
k_{60}	$4,9.10^{19}$	80
k_{61}	$2,0.10^6$	0
k_{62}	$1,2.10^6$	5
k_{63}	$8,0.10^{12}$	50

Tableau IV.3. Jeu de constantes de vitesses utilisé pour les simulations.

La démarche utilisée pour établir les simulations est la suivante : nous avons d'abord déterminé les deux paramètres clés en thermooxydation, à savoir t_i et r_s , à partir des courbes cinétiques de consommation d'oxygène résultant de la résolution numérique du système d'équations différentielles (4.1) à (4.5). Ensuite, les graphes d'Arrhenius de t_i et r_s ont pu être tracés : ils figurent sur les graphes (IV.6) et (IV.7).

Les deux tracés montrent bien que les courbes théoriques coïncident bien avec les données expérimentales, aux erreurs expérimentales près. Surtout, le point important est que la transition à 80°C est très bien simulée, et ce aussi bien pour t_i que pour r_s , prouvant par là qu'il n'est point besoin d'ajouter de quelconques paramètres ajustables.

Néanmoins, dès lors que nous nous intéressons aux produits « secondaires », tels que les scissions de chaînes, ou encore les espèces carbonyles, les difficultés apparaissent. Nous allons étudier ces deux cas séparément :

1) les scissions de chaînes :

Les coupures de chaînes (S) sont censées résulter de scissions β des radicaux PO° . D'où, nous nous attendons à ce qu'elles ne proviennent que de l'étape d'amorçage (uni ou bimoléculaire), ou de la combinaison bimoléculaire non terminante des radicaux PO_2° (réaction (VI.3)) :



où γ_1 est le rendement en scission de chaîne par radical alkoxy.

D'où, le nombre de moles de scissions de chaînes par unité de masse est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [\text{POOH}] + \gamma_1 k_{1b} [\text{POOH}]^2 + 2\gamma_1 k_{63} [\text{PO}^\circ \text{ } ^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (4.13)$$

Nous disposons, grâce à la littérature, de nombreuses données relatives à S et à Q_{ox} , le nombre de molécules d'oxygène consommées par unité de masse de polymère [Iring et al., 1976, 1978 et 1980 ; Klemchuk et Horng, 1984 ; Horng et Klemchuk, 1985 ; Tudos et Iring, 1988 et Khelidj et al., 2006]. Il nous a donc semblé intéressant de porter, sur un graphe, le rapport Q_{ox}/S (c'est-à-dire le nombre de molécules d'oxygène absorbées par scission de chaîne) en fonction de la température (voir la figure IV.10).

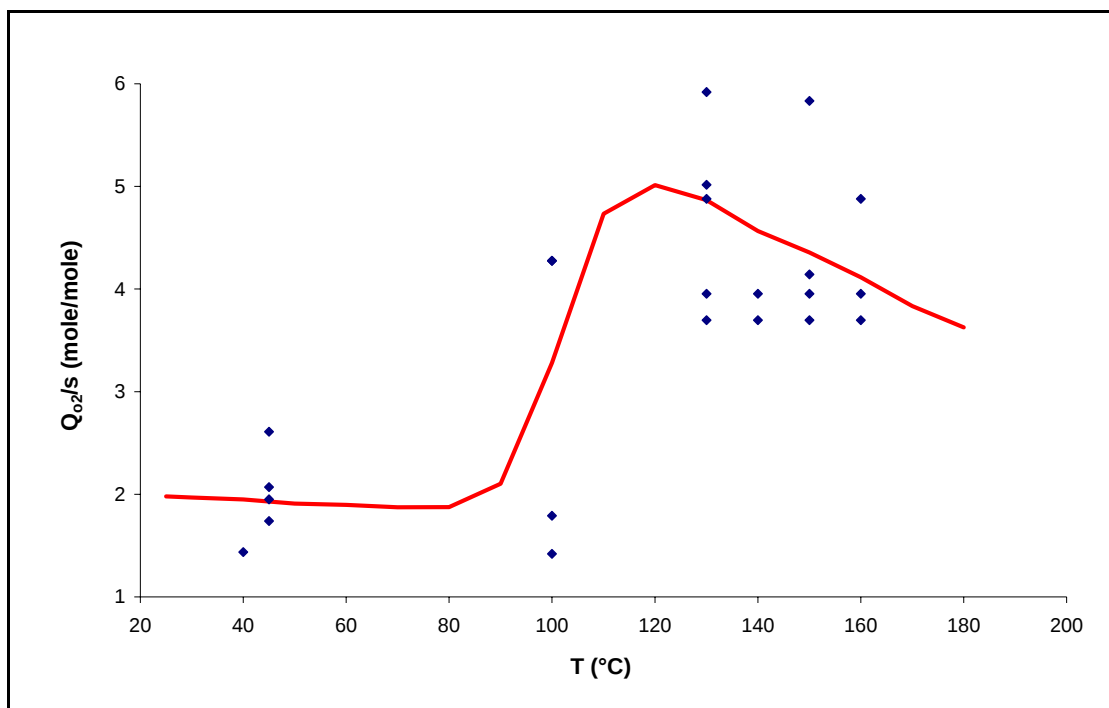


Figure IV.10. Variation du rapport Q_{ox}/S en fonction de la température. Les points représentent les valeurs expérimentales, et la ligne continue la modélisation cinétique.

Malgré l'existence d'une dispersion des points assez remarquable, mais néanmoins non surprenante, il est clair que la courbe présente une discontinuité dans la région de température correspondant à la fusion (100-120°C) puisque, comme on peut le voir sur le graphe, $Q_{ox}/S \approx 2$ pour les températures strictement inférieures à 100°C, et $Q_{ox}/S \approx 5$ pour les températures supérieures ou égales à 120°C. En d'autres termes, cela signifie que le rendement en scissions de chaînes est bien plus important à l'état solide qu'à l'état liquide.

Afin d'avoir un bon ajustement avec les données expérimentales, nous avons besoin de considérer le facteur γ_1 comme dépendant de la température, comme cela est suggéré dans la figure IV.11. :

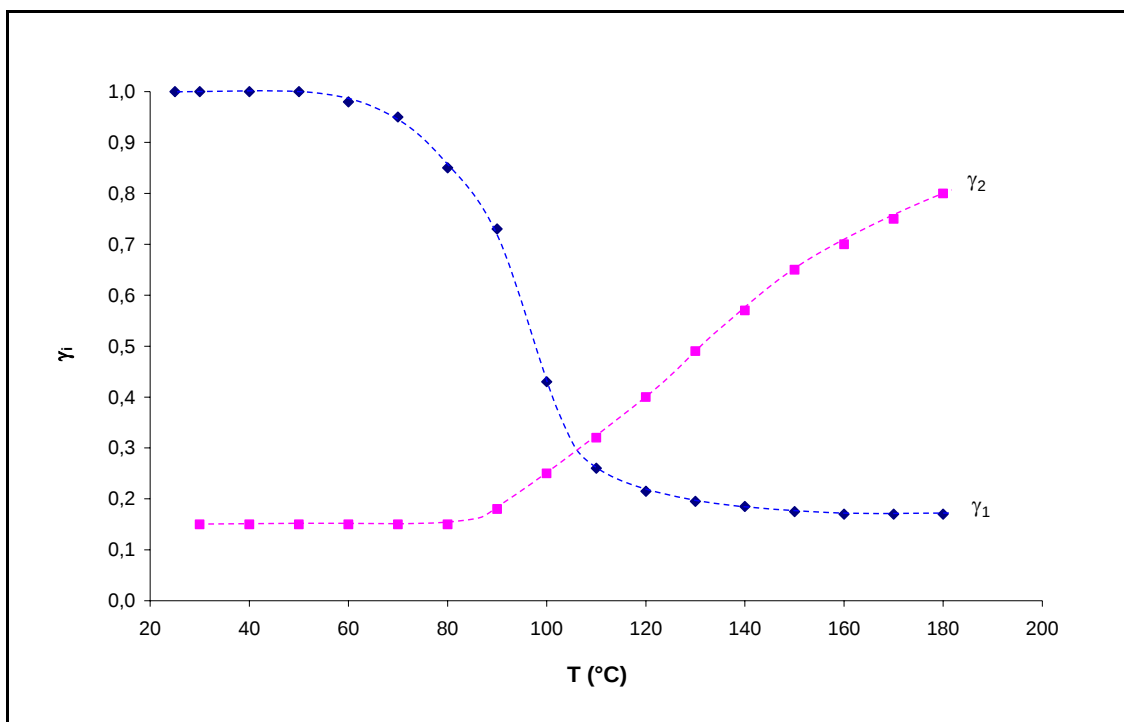
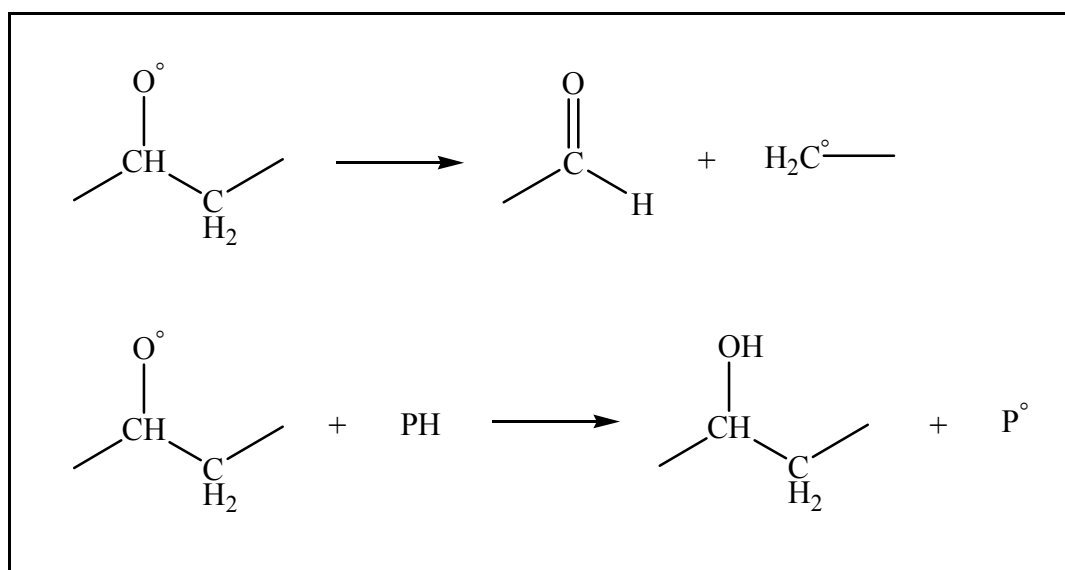


Figure IV.11. Evolutions théoriques des rendements en scissions de chaînes γ_1 et en formation d'espèces carbonyles γ_2 avec la température.

Nous avons donc une valeur de γ_1 de 1 environ pour un échantillon à l'état solide, et d'environ 0,2 à l'état liquide.

Les scissions de chaînes sont en fait en compétition avec l'arrachement d'un hydrogène d'une macromolécule par les radicaux PO° :



Par conséquent, nous pouvons expliquer les résultats précédents de la manière suivante : la scission de chaîne est un réarrangement unimoléculaire qui ne dépend que très peu de la mobilité macromoléculaire, et donc, qui est insensible à la fusion.

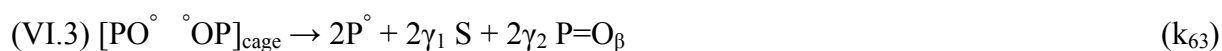
En revanche, l'arrachement d'hydrogène est un processus bimoléculaire, dépendant éventuellement de la mobilité macromoléculaire : le rendement associé peut donc augmenter de façon significative lorsque l'on passe de l'état solide à l'état liquide, alors que, globalement, il n'y a aucune discontinuité importante sur la vitesse d'oxydation globale.

Donc, pour résumer, ce que l'on perçoit comme une diminution du rendement en coupures de chaînes en passant à l'état liquide, n'est pas tant dû à une diminution des phénomènes de scissions de chaînes en soi, qu'à une diminution relative de ces processus du fait de l'augmentation des événements liés à la réaction compétitive (l'arrachement d'hydrogène).

2) les espèces carbonyles

Le cas des carbonyles est bien plus compliqué encore, en partie du fait que sous cette appellation se cachent de nombreuses espèces différentes : les aldéhydes provenant des scissions β , les cétones issues de la réaction de terminaison de dismutation des radicaux peroxy (VI.2), les produits « tertiaires » tels que les acides formés à partir de l'oxydation des radicaux primaires $-\text{CH}_2^\circ$ résultant de scissions β , ou de l'oxydation des aldéhydes, etc. Une étude rigoureuse dans ce domaine demanderait d'abord la réalisation de déconvolutions extrêmement soignées de la bande IR relative aux carbonyles. Malgré cela, il paraît difficile d'accéder à une solution sans équivoque de ce problème.

Nous avons voulu essayer de le traiter, mais en le simplifiant en première approche, puisque nous ne distinguerons que deux espèces de carbonyles : celles issues des scissions β des radicaux PO° (réactions (I_a), (I_b) et (VI.3)) que l'on caractérisera par un rendement γ_2 , et celles provenant du mécanisme de dismutation de Russel (réaction (VI.2)) dont le rendement vaut 1. Nous pouvons alors réécrire certaines réactions du schéma mécanistique donné plus haut de la manière suivante :



où $\text{P}=\text{O}_\beta$ est un carbonyle provenant de la scission β d'un radical PO° et $\text{P}=\text{O}_K$ une cétone.

Par conséquent, la vitesse globale de formation des carbonyles est donnée par :

$$r_{\text{P=O}} = \frac{d[\text{P=O}]}{dt} = \gamma_2 k_{1u} [\text{POOH}] + \gamma_2 k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_{62} [\text{PO}^\circ \text{ } ^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} + 2\gamma_2 k_{63} [\text{PO}^\circ \text{ } ^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad (4.14)$$

Quelle interprétation physique donner à γ_2 ? Pour répondre à cette question, considérons le modèle très simplifié suivant, où nous estimons que l'absorbance mesurée par IR résulte de la somme de trois contributions relatives, respectivement, aux cétones (K), aux aldéhydes (A) et aux acides carboxyliques (C). Nous pouvons donc écrire :

$$A_{1720\text{cm}^{-1}} = (\epsilon_K [\text{K}] + \epsilon_A [\text{A}] + \epsilon_C [\text{C}]) \cdot l \quad (4.15)$$

où ϵ_i est le coefficient d'absorption molaire à 1720 cm^{-1} de l'espèce i , et l l'épaisseur de l'échantillon.

Afin de déterminer une concentration « moyenne » en espèces carbonyles, nous utilisons un coefficient molaire d'absorption « moyen » égal à celui des cétones (ϵ_K). De ce fait, nous pouvons écrire :

$$[\text{P=O}] = \frac{A_{1720\text{cm}^{-1}}}{\epsilon_K \cdot l} = [\text{K}] + \frac{\epsilon_A}{\epsilon_K} [\text{A}] + \frac{\epsilon_C}{\epsilon_K} [\text{C}] \quad (4.16)$$

Ces quantités sont reliées au schéma mécanistique par les équations suivantes :

$$[\text{P=O}_K] = [\text{K}] \quad (4.17)$$

et

$$[\text{P=O}_\beta] = \frac{\epsilon_A}{\epsilon_K} [\text{A}] + \frac{\epsilon_C}{\epsilon_K} [\text{C}] \quad (4.18)$$

L'évolution du rendement γ_2 avec la température est tracée sur le graphe IV.11. Cette figure suscite les commentaires suivants : étant donné qu'il se forme une espèce aldéhyde par scission de chaîne, la contribution des aldéhydes à l'absorption IR à 1720 cm^{-1} ($(\epsilon_A/\epsilon_K)[\text{A}]$)

devrait varier selon une courbe affine de $\gamma_1 = f(T)$ et ainsi, être inférieure lorsque le polymère est à l'état liquide que lorsqu'il est à l'état solide. Or, nous voyons bien que γ_2 varie dans le sens opposé, ce qui montre que la composante liée à l'acide ($(\epsilon_C/\epsilon_K)[C]$) est largement prédominante à température élevée ; ce qui, finalement, n'est pas surprenant si l'on considère que les acides sont issus de l'oxydation des aldéhydes. La concentration en acides n'est pas nécessairement supérieure à celle des aldéhydes, mais nul doute qu'à 1720 cm^{-1} :

$$\frac{\epsilon_C}{\epsilon_K} \gg \frac{\epsilon_A}{\epsilon_K}.$$

En effet, le maximum de l'absorbance de la vibration de valence du groupement carbonyle dans les acides carboxyliques s'étend de 1710 à 1720 cm^{-1} , tandis que le pic des aldéhydes couvre une gamme de nombre d'onde bien supérieure : $1750\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats, s'il en était nécessaire, montrent la complexité de l'interprétation des données cinétiques relatives à la formation des espèces carbonyles.

Les données de la littérature de la vitesse maximale (à l'état stationnaire) de la formation des carbonyles $r_{P=O, s}$ pour des échantillons de polyéthylène non stabilisés, ont été compilées et rapportées sur la figure IV.8. Les valeurs que nous avons déterminées au laboratoire, en conformité avec la procédure d'accélération décrite dans la figure IV.2., ont été superposées dans ce même graphe.

Les valeurs de γ_2 présentées dans la figure IV.11. ont été utilisées afin d'obtenir le meilleur accord possible avec les données expérimentales. Encore une fois, nous pouvons voir que la transition à 80°C est bien simulée (voir la figure IV.8.).

CONCLUSION

A l'issue de cette étude, nous pouvons donc dire que nous avons atteint les objectifs que nous nous étions fixés et que nous avons énoncés au début de ce chapitre.

En effet, nous avons proposé un schéma mécanistique, ainsi que le modèle cinétique associé, dans le cadre de l'oxydation thermique du polyéthylène non stabilisé soumis à un régime qui n'est pas contrôlé par la diffusion (échantillons minces), et ce, dans une large gamme de température (20-200°C).

Les principales caractéristiques de ce schéma sont les suivantes : il est constitué d'une étape d'amorçage principalement dominée par la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes, de la propagation classique, et surtout de réactions de terminaison consistant d'une part, en un couplage et d'autre part, un processus de dismutation de radicaux alkoxydes PO° « enfermés » dans une cage, et issus de combinaisons des radicaux peroxydes PO_2° . Ces réactions coexistent avec un processus de combinaison non terminante des radicaux peroxydes.

Pour que notre modèle soit validé, il devait répondre à plusieurs critères : être en accord avec tous les résultats expérimentaux relatifs à notre cas d'étude, simuler les phénomènes de discontinuité observés pour la période d'induction d'oxydation et la vitesse stationnaire de consommation de l'oxygène avec la température, et enfin, toujours prédire les données quantitatives de Decker, Mayo et Richardson [Decker et al., 1973] dans le cadre de travaux sur le vieillissement radiochimique du polyéthylène à 45°C.

Notre modèle cinétique répond à chacun de ces critères. En effet, il prédit correctement les allures des courbes relatives à l'absorption de l'oxygène, ainsi qu'aux formations des espèces carbonyles, peroxydes et hydroperoxydes, dans la gamme de température 40-200°C.

En outre, il simule parfaitement la discontinuité à 80°C observée dans les graphes d'Arrhenius du temps d'induction d'oxydation et de la vitesse stationnaire d'oxydation, et ce, sans le recours à de quelconques paramètres ajustables supplémentaires.

Enfin, les données quantitatives de DMR sont bien prédites et tous les processus élémentaires ainsi que les valeurs des constantes de vitesse associées et déterminées dans le

régime de thermooxydation, restent valides dans le cadre de l'oxydation amorcée radiochimiquement, excepté, bien évidemment, pour l'étape d'amorçage dont la nature est différente d'un régime à l'autre.

LA RADIOTHERMOOXYDATION DU POLYETHYLENE PUR

INTRODUCTION

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici aux deux régimes asymptotiques définis précédemment sur la courbe $\text{Log}(t_F) = f(\text{Log } I)$. Nous les avons caractérisés très précisément et nous avons pu définir les lois d'évolution respectives des durées de vie en fonction du débit de dose. A présent, il est nécessaire d'opérer un couplage de ces deux régimes cinétiques afin de construire un schéma mécanistique représentatif des conditions d'utilisation réelles de nos matériaux dans les câbles de centrales : c'est le régime de RadioThermooxydation.

Une fois le couplage de la thermo et de la radio-oxydations réalisé, nous pourrions dire que l'étude du vieillissement du matériau pur soumis aux effets de la température, de l'irradiation, et de l'oxygène, aura été achevée. Reste que si l'on veut se rapprocher du matériau industriel, nous devons prendre en compte le fait que ce dernier ne se présente en aucune façon sous forme de films minces. Nous devons donc nous préoccuper des effets de la diffusion de l'oxygène à travers l'épaisseur de l'échantillon.

Le problème du couplage diffusion-réaction était résolu depuis longtemps dans le cadre de l'hypothèse de l'état stationnaire, il a récemment été résolu dans le cas général au laboratoire. Nous n'y reviendrons ici que pour prédire l'allure de la variation de l'épaisseur de la couche oxydée avec le débit de dose, dans le cas d'échantillons non stabilisés sachant que, de toute façon, les stabilisants sont susceptibles de modifier ces profils.

I. Caractéristiques générales du domaine (2) : le régime de RadioThermooxydation

Nous rappelons que, conformément à la figure IV.1. du chapitre précédent, le domaine qui sera traité ici concerne le régime caractérisé par un débit de dose intermédiaire entre celui définissant la limite supérieure du régime de thermooxydation (I_T) et celui déterminant la limite inférieure du régime de radiooxydation (I_R).

Aux débits de dose intermédiaires ($I_T < I < I_R \approx 0,5 \text{ Gy.s}^{-1}$), les deux réactions d'amorçage spécifiques à chacun des régimes précédemment étudiés contribuent de façon significative à l'amorçage radicalaire des chaînes. Il n'est donc plus question de négliger une source de radicaux primaires par rapport à l'autre.

Par conséquent, à température ambiante, le schéma mécanistique suivant devra être pris en compte afin de décrire correctement la cinétique d'oxydation radiothermique du polyéthylène pur en excès d'oxygène :



Ce schéma conduit à un système d'équations différentielles relativement complexe, duquel nous ne pourrions extraire que des expressions cinétiques numériques. Cependant, nous pouvons essayer de déterminer une expression analytique simplifiée de la durée de vie du polymère, à la condition toutefois, d'émettre deux hypothèses :

- a) pendant la période d'exposition initiale (en d'autres termes, pendant la période d'induction), les hydroperoxydes POOH sont essentiellement formés par oxydation amorcée radiochimiquement, de sorte que :

$$[\text{POOH}] = k_3 [\text{PH}] \left(\frac{10^{-7} G_i}{2k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} t, \text{ avec } k_t = k_{61} + k_{62}.$$

b) cependant, lorsque la concentration en hydroperoxydes $[\text{POOH}]$ commence à augmenter et devient suffisamment proche de la concentration stationnaire que l'on obtiendrait si nous étions en conditions d'oxydation thermique « pure » (notée $[\text{POOH}]_\infty$), la réaction s'accélère fortement et le critère de fin de vie s_F est alors rapidement atteint.

Choisissons maintenant un nombre arbitraire q , supérieur à l'unité, mais du même ordre de magnitude. Nous pouvons alors définir une concentration critique en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_F$ correspondant à la valeur relevée au pied de la courbe décrivant cette autoaccélération : $[\text{POOH}]_F = \frac{[\text{POOH}]_\infty}{q}$. A partir d'une recherche rapide dans la littérature, il nous a semblé raisonnable de prendre q de l'ordre de la dizaine. Prenons, en première approximation, la valeur de 5 issue des données en température trouvées par Luongo [Luongo, 1960] et Petruj et Marchal [Petruj et Marchal, 1980].

On obtient alors les relations suivantes :

$$[\text{POOH}]_F = k_3 [\text{PH}] \left(\frac{10^{-7} G_i}{2k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} t_F = \frac{[\text{POOH}]_\infty}{q}$$

$$\text{d'où } k_3 [\text{PH}] \left(\frac{10^{-7} G_i}{2k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} I^{1/2} t_F = \frac{k_3 [\text{PH}]}{2(k_{1b} k_{60})^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2}} \frac{1}{q}$$

$$\text{soit } t_F = (2 \cdot 10^{-7} G_i k_{1b})^{-1/2} q^{-1} I^{-1/2}$$

$$\text{donc, } t_F = a \cdot I^{-1/2} \text{ avec } a = (2 \cdot 10^{-7} G_i k_{1b})^{-1/2} q^{-1}.$$

Cette relation est donc censée décrire – avec les hypothèses associées – la loi d'évolution de la durée de vie du polymère avec le débit de dose dans le domaine désigné (2) auparavant. Or, nous connaissons par ailleurs les caractéristiques des deux régimes cinétiques asymptotiques (1) et (3). Le traitement analytique des trois régimes nous donne une loi d'évolution de la durée de vie avec le débit de dose du type : $t_F = K \cdot I^\alpha$, avec K et α deux constantes dépendant du domaine de débit de dose considéré. Schématiquement, nous avons (fig. V.1.) :

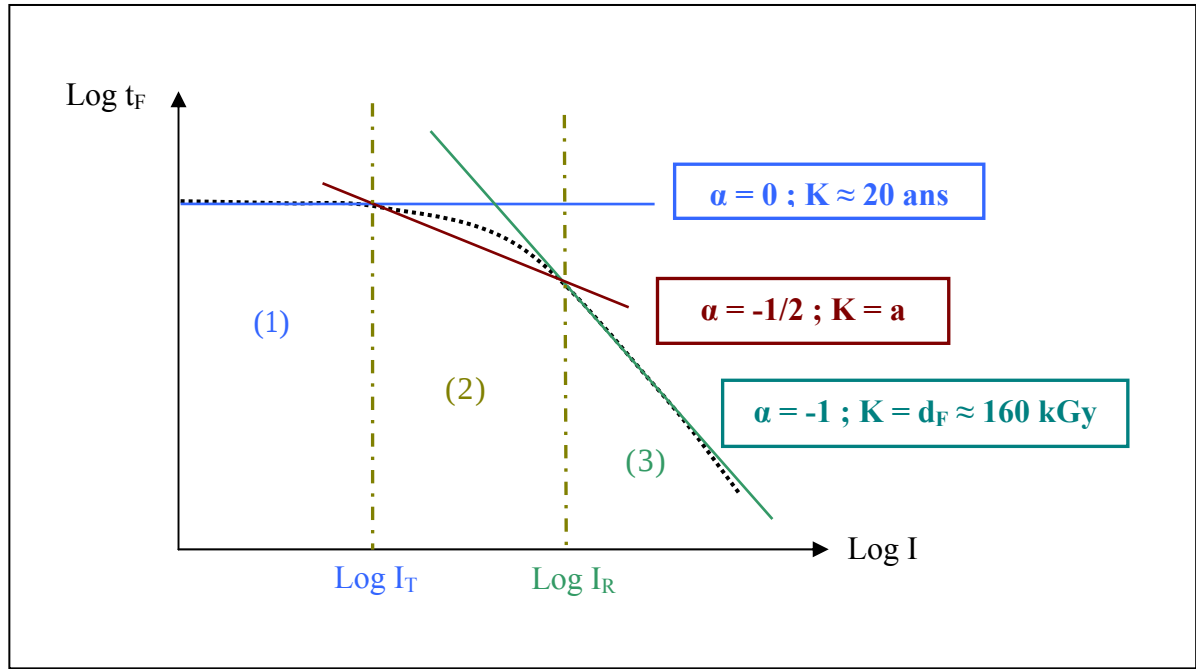


Figure V.1. Représentation schématique des trois régimes cinétiques. Lois d'évolution de la durée de vie avec le débit de dose pour chaque régime asymptotique (déterminées par résolution analytique).

La courbe théorique déterminée plus haut doit avoir des intersections communes avec les deux autres droites relatives aux deux régimes extrêmes (1) et (3), aux points d'abscisse I_T et I_R respectivement. Par conséquent :

- pour $I = I_R$, nous pouvons écrire $t_F = a.I_R^{-1/2} = d_F.I_R^{-1}$, d'où $a = d_F.I_R^{-1/2} \approx 2,3.10^5 \text{ Gy}^{1/2}.\text{s}^{1/2}$.
- Pour $I = I_T$, nous pouvons écrire $t_F = a.I_T^{-1/2} \approx 20 \text{ ans}$, d'où $I_T \approx 1,6.10^{-7} \text{ Gy.s}^{-1}$.

Ainsi, dans le régime des débits de dose intermédiaires (domaine (2)), typiquement pour $1,6.10^{-7} < I < 5.10^{-1} \text{ Gy.s}^{-1}$, nous pouvons estimer la durée de vie du polymère de la manière suivante : $t_F = a.I^{-1/2}$ avec $a \approx 2,3.10^5 \text{ Gy}^{1/2}.\text{s}^{1/2}$.

Nous pouvons donc schématiser l'évolution des idées, dans ce domaine, par la figure V.2. :

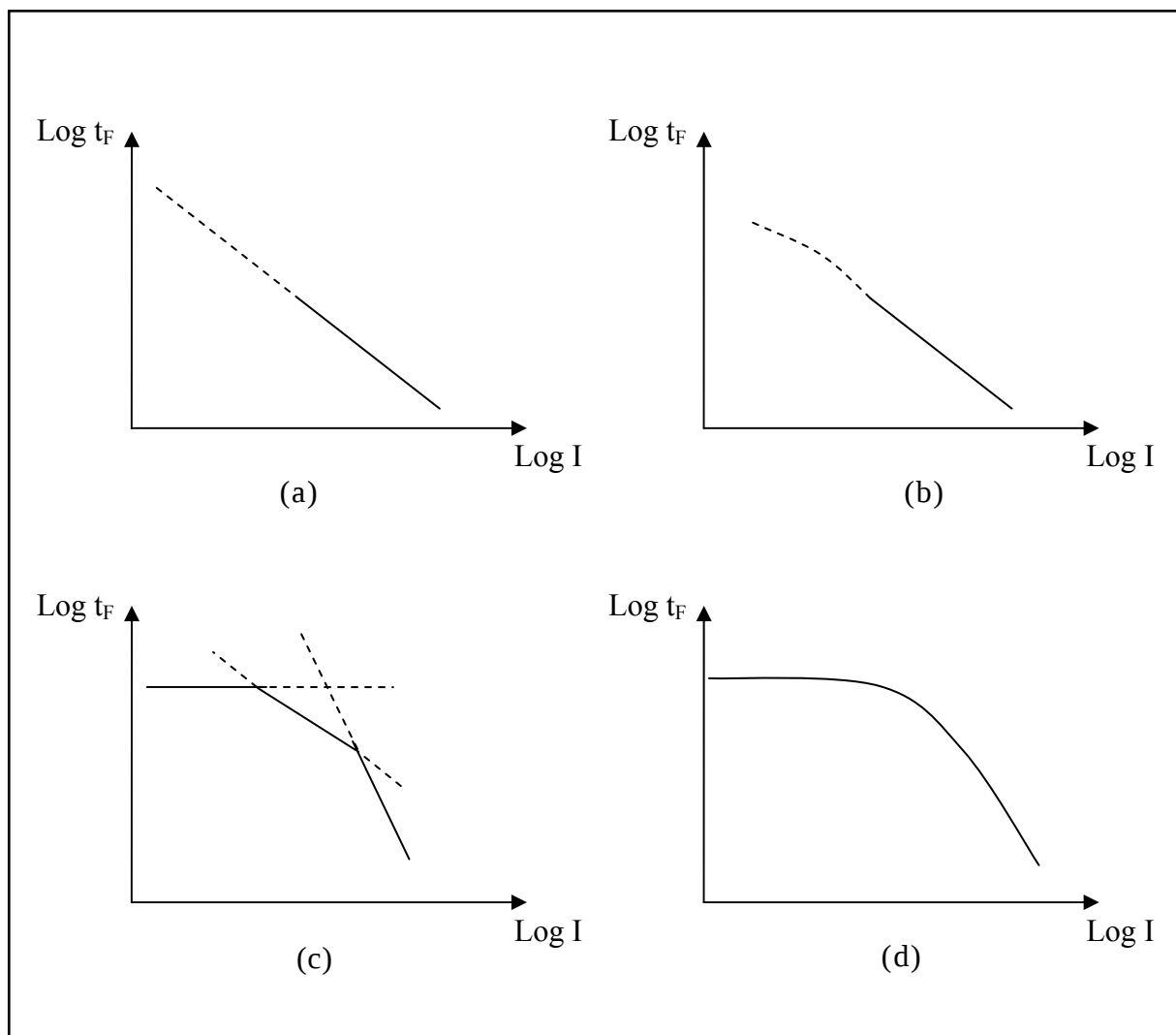


Figure V.2. Schématisation de l'évolution des idées en ce qui concerne l'effet du débit de dose sur la durée de vie (en régime non contrôlé par la diffusion).

Dans un premier temps, on considère que la fin de vie est un point isodose, autrement dit que la droite $\text{Log } t_F = f(\text{Log } I)$ est une droite de pente -1 (courbe (a)). Gillen et Clough [Gillen et Clough, 1985], prenant en compte la décomposition des hydroperoxydes (mais avec $[\text{POOH}]_0 = 0$), obtiennent la courbe (b) qui s'infléchit aux faibles débits de dose, mais où t_F tend vers l'infini lorsque I tend vers 0. Notre modèle analytique (courbe (c)) prend en compte la finitude de la durée de vie en vieillissement thermique. Enfin, le modèle numérique vers lequel nous tendons décrira de façon continue la variation de t_F dans toute l'échelle des débits de dose I (courbe (d)).

II. Effet du débit de dose sur le profil de concentration des produits d'oxydation

En première approche, les relations structure-solubilité et structure-diffusivité [Van Krevelen, 1976] nous apprennent que les propriétés de transport de l'oxygène dans le PE devraient peu évoluer avec le taux de conversion de l'oxydation. Nous allons donc considérer que la concentration d'équilibre de l'oxygène dans le PE $[O_2]_S$ et son coefficient de diffusion D sont constants dans le temps. Alors, l'approche numérique proposée par Rincon-Rubio et al. [Rincon-Rubio et al., 2003], et rappelée dans le chapitre I, peut être mise en œuvre.

L'allure de la dépendance de l'épaisseur de la couche oxydée δ peut être prédite à partir de la loi d'échelle présentée en chapitre I et que nous pouvons simplifier sous la forme :

$$\delta = A \cdot v_{ox}^{-1/2} \quad \text{où } A \text{ est constante à température donnée.}$$

Sachant que les effets de l'irradiation s'ajoutent à ceux de la thermooxydation, on s'attend qu'à température donnée, la vitesse de consommation d'oxygène soit d'autant plus élevée que le débit de dose est lui-même élevé. En admettant que la durée de vie est fonction décroissante de la vitesse d'oxydation, on s'attend à une variation de l'épaisseur de la couche oxydée ayant l'allure de la figure V.3.

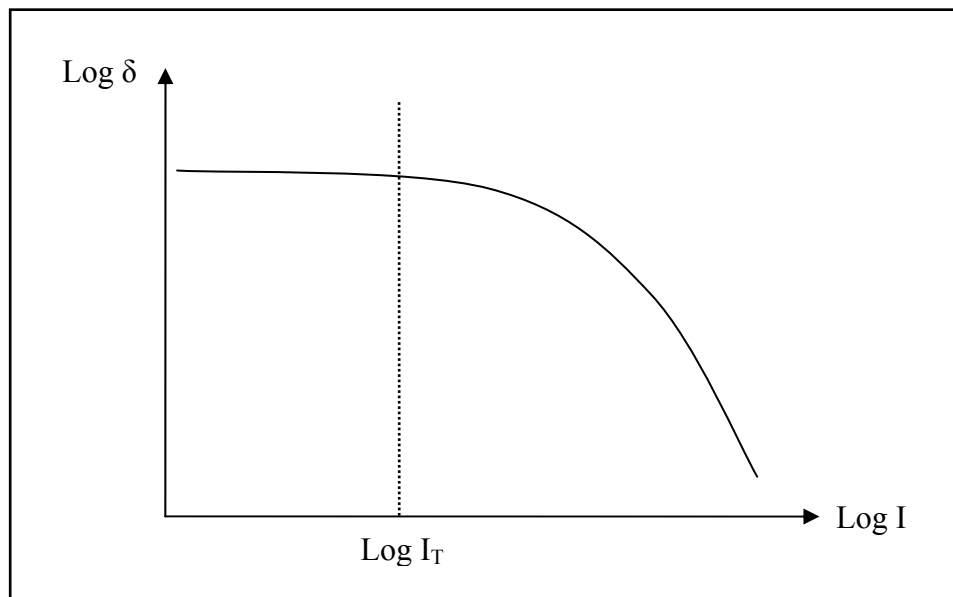
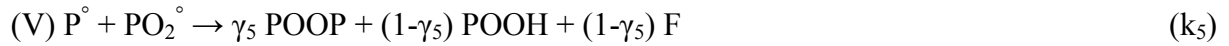


Figure V.3. Allure présumée de la dépendance de l'épaisseur de la couche oxydée avec le débit de dose.

Notons que le raisonnement ci-dessus est rigoureusement valable aux faibles conversions. Aux fortes conversions, l'autoaccélération propre à la thermooxydation peut poser des problèmes de détermination de v_{ox} et de δ qui sont alors fortement évolutives dans le temps.

Dans le cas général, qui nous intéresse ici, le schéma mécanistique de radio-thermo-oxydation s'écrit :



F représentant les doubles liaisons C=C, γ_4 le rendement en ponts alkyles et γ_5 le rendement en ponts peroxydes.

Ce schéma conduit au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d[P^\circ]}{dt} = & r_i + 2k_{1u} [POOH] + k_{1b} [POOH]^2 - k_2 [P^\circ] [O_2] + k_3 [PO_2^\circ] [PH] \\ & - 2k_4 [P^\circ]^2 - k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] + 2k_{63} [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{cage} \end{aligned} \quad (5.1)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_{1b} [POOH]^2 + k_2 [P^\circ] [O_2] - k_3 [PO_2^\circ] [PH] - k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] - 2k_{60} [PO_2^\circ]^2 \quad (5.2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u} [POOH] - 2k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PO_2^\circ] [PH] + (1-\gamma_5) k_5 [P^\circ] [PO_2^\circ] \quad (5.3)$$

$$\frac{d[PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{cage}}{dt} = k_{60} [PO_2^\circ]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63}) [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{cage} \quad (5.4)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [P^\circ][O_2] + k_{60} [PO_2^\circ]^2 + D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

Ce système admet pour conditions initiales :

$$\text{à } t = 0, \text{ pour tout } x, [P^\circ] = [PO_2^\circ] = [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{\text{cage}} = 0$$

$$[POOH] = [POOH]_0 = 5.10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[PH] = [PH]_0 = 60 \text{ mol/L}$$

$$[O_2] = C_s = P_{O_2} . S$$

et pour conditions aux limites :

$$\text{pour tout } t, \text{ à } x = \pm \frac{L}{2}, [O_2] = C_s.$$

Nous avons résolu ce système d'équations différentielles à l'aide du solveur ODE 23s du logiciel Matlab, en prenant les valeurs suivantes des paramètres, déterminées sur des films minces et rapportées dans les chapitres précédents :

Paramètre	Facteur pré-exponentiel	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	Unité	Valeurs à 25°C
$r_i = 10^{-7} G_i I$, avec $G_i = 8$				
k_{1u}	$8,0.10^{12}$	140	s ⁻¹	$2,3.10^{-12}$
k_{1b}	$2,8.10^9$	105	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	$1,1.10^{-9}$
k_2	$1,0.10^8$	0	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	$1,0.10^8$
k_3	$1,5.10^{10}$	73	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	$2,4.10^{-3}$
k_4	$8,0.10^{11}$	0	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	$8,0.10^{11}$
k_5	$2,3.10^{11}$	0	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	$2,3.10^{11}$
k_{60}	$4,9.10^{19}$	80	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	$4,6.10^5$
k_{61}	$2,0.10^6$	0	s ⁻¹	$2,0.10^6$
k_{62}	$1,2.10^6$	5	s ⁻¹	$1,6.10^5$
k_{63}	$8,0.10^{12}$	50	s ⁻¹	$1,4.10^4$
D	$4,3.10^{-5}$	35	m ² .s ⁻¹	$3,1.10^{-11}$
$C_S = S.P_{O_2}$, avec $S = 1,8.10^{-8}$ mol.L ⁻¹ .Pa ⁻¹				
$\gamma_4 = 0,5$				
$\gamma_5 = 0,5$				

Tableau V.1. Jeu de paramètres utilisé pour les simulations.

Nous avons ainsi calculé la distribution des espèces réactives dans l'épaisseur de l'échantillon et son évolution au cours du temps, c'est-à-dire :

$$[P^\circ] = f_1(x, t), [PO_2^\circ] = f_2(x, t), [POOH] = f_3(x, t), [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{\text{cage}} = f_4(x, t) \text{ et } [O_2] = f_5(x, t).$$

A partir de ces distributions, nous avons calculé deux caractéristiques importantes :

i) la durée de vie t_F . On considère que la fragilisation des échantillons est obtenue quand la concentration en espèces hydroperoxydes à la surface du matériau atteint une concentration

critique, c'est-à-dire quand : $[POOH]_{S,F} = \frac{[POOH]_{S,\infty}}{q}$, $[POOH]_{S,\infty}$ étant la concentration à

la surface des échantillons dans le cas de la thermooxydation « pure ».

ii) l'épaisseur de la couche oxydée (notée ECO ou δ).

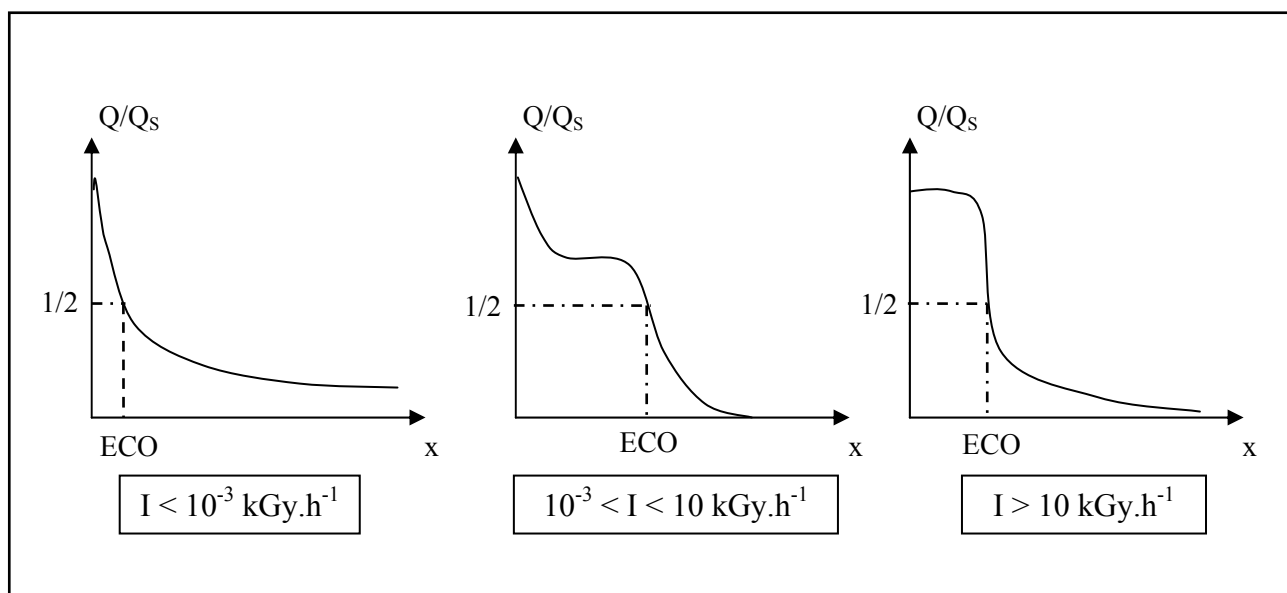


Figure V.4. Allures des profils d'oxydation – en fonction du débit de dose - normalisés dans l'épaisseur des échantillons en régime stationnaire à 25°C.

La distribution des produits d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon s'écrit :

$$Q(x) = \int_0^x -\frac{d[O_2]}{dt} = \int_0^x \left(k_2 [O_2][P^\bullet] - k_{60} [PO_2^\bullet]^2 \right) dt.$$

Le tracé de Q suivant x donne accès, en utilisant un critère arbitraire (par exemple, $Q/Q_s = 1/2$), à l'épaisseur de la couche oxydée ECO (voir la figure V.4.).

Nous avons donc déterminé ces deux caractéristiques à une température de 25°C, pour une large gamme de débits de dose : entre $5,4 \cdot 10^{-10} \text{ kGy.h}^{-1}$ et 10^2 kGy.h^{-1} .

Nous avons ensuite comparé ces prédictions aux données expérimentales compilées de la littérature (voir les figures V.5. et V.6.).

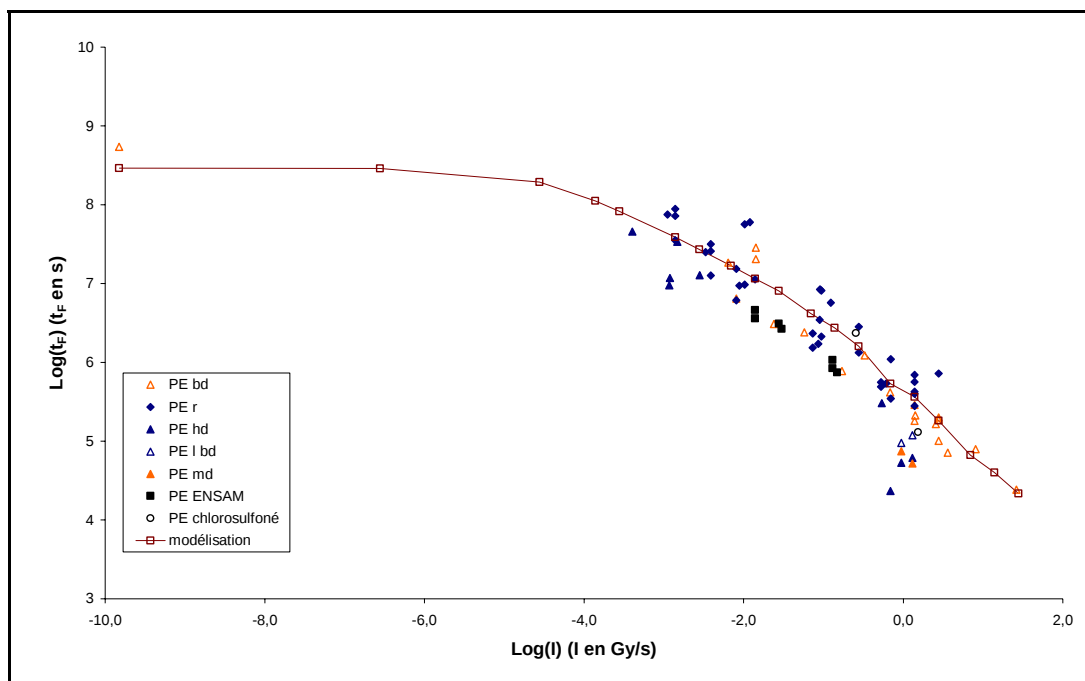


Figure V.5. Durée de vie en fonction du débit de dose pour différents échantillons de polyéthylène.

Comparaison des données issues de la littérature, et de celles réalisées au laboratoire, avec les prédictions fournies par le modèle. Nous avons pris les valeurs suivantes pour le calcul : $[POOH]_{s,\infty} = 2,1 \text{ mol/L}$ et $q = 13$.

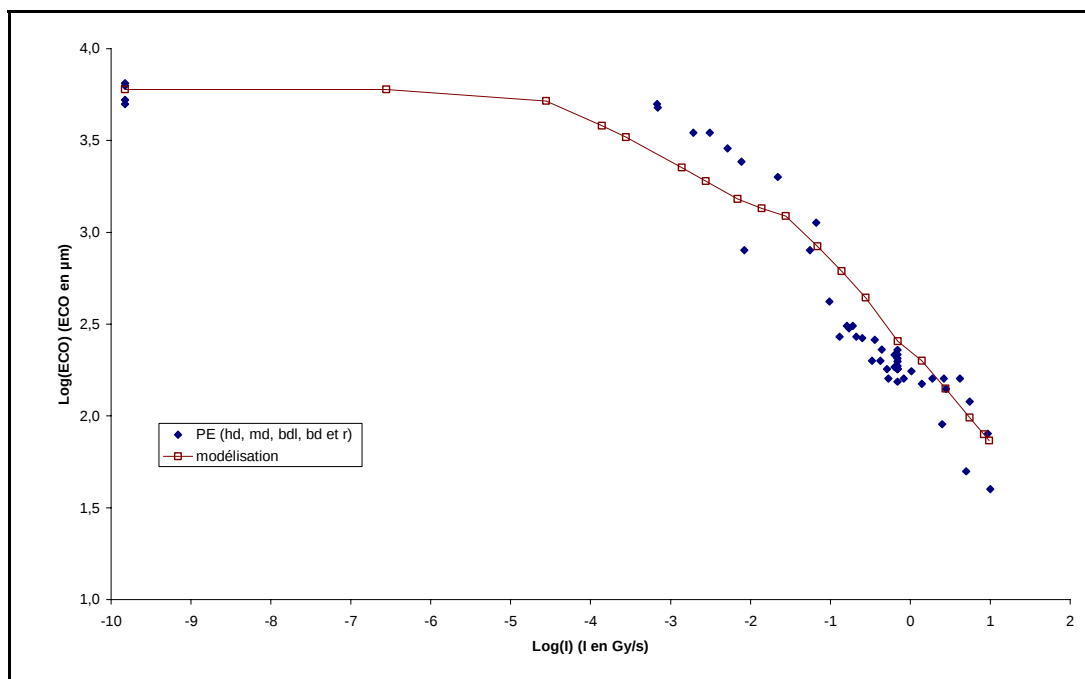


Figure V.6. Epaisseur de la couche oxydée (ECO) en fonction du débit de dose pour différents échantillons de polyéthylène. Comparaison des données issues de la littérature, et de celles réalisées au laboratoire, avec les prédictions fournies par le modèle.

Nous pouvons donc observer un très bon accord entre la théorie et l'expérience, et ce, pour les deux caractéristiques étudiées ; ce qui témoigne du très bon pouvoir prédictif de notre modèle.

CONCLUSION

L'étude du vieillissement du polyéthylène pur soumis à divers facteurs environnementaux tels que la température, l'irradiation et l'oxygène, est donc maintenant achevée. L'objectif que nous nous étions fixés, et consistant à décrire la courbe représentant l'évolution de la durée de vie du matériau en fonction du débit de dose, est atteint, puisque nous connaissons désormais tous les paramètres relatifs au modèle cinétique du vieillissement radiothermooxydant du matériau pur.

La comparaison des données expérimentales à nos simulations démontre que le modèle que nous avons mis au point, et qui prend en compte les phénomènes de diffusion de l'oxygène à travers le matériau, est fiable.

Nous avons également tenté de définir chacun des régimes cinétiques (les deux extrêmes + le domaine intermédiaire) par des expressions de la durée de vie, obtenues par résolution analytique. Le tableau suivant résume les paramètres trouvés :

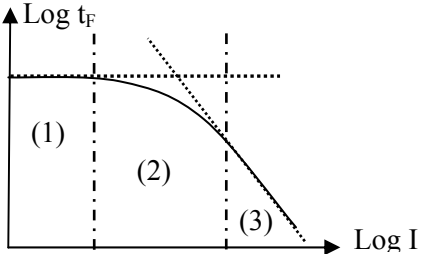
	Domaine de validité en I (Gy/s)	Dépendance de la durée de vie t_F avec le débit de dose I
Radiooxydation « pure » (régime (3))	$I > 0,5$	$d_F I^{-1}$ avec $d_F \approx 160 \text{ kGy}$
Thermooxydation « pure » (régime (1))	$I < 1,6 \cdot 10^{-7}$	$\sim 20 \text{ ans}$
RadioThermooxydation (régime (2))	$1,6 \cdot 10^{-7} < I < 0,5$	$a I^{-1/2}$ avec $a \approx 2,3 \cdot 10^5 \text{ Gy}^{1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$

Tableau V.1. Tendances de la variation de la durée de vie t_F avec le débit de dose I pour les trois régimes cinétiques définis précédemment.

Il s'agit maintenant de greffer au noyau du modèle les équations relatives à la stabilisation de notre système. Pour cela, nous avons mis en place un certain nombre d'expérimentations mettant en jeu deux types de stabilisants appartenant aux deux familles les plus fréquemment utilisées dans l'industrie du câble : un inhibiteur de radicaux (phénol encombré) et un décomposeur d'hydroperoxydes (thiodipropionate), et ce, afin d'aboutir à un modèle cinétique relatif au vieillissement radiothermooxydant du polyéthylène stabilisé. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

EFFETS DES ANTIOXYDANTS SUR LE VIEILLISSEMENT DU POLYETHYLENE

INTRODUCTION

Il existe une grande diversité d'antioxydants, chacun relevant d'un schéma cinétique particulier. Nous avons choisi, pour notre part, de nous focaliser sur les deux familles de stabilisants les plus couramment employés dans l'industrie du câble. Il s'agit d'un sulfure et d'un phénol encombré. Ce dernier fera d'ailleurs l'objet d'une étude plus poussée du fait que nous disposons d'au moins deux techniques pour suivre la cinétique de vieillissement d'un polyéthylène stabilisé par ce type d'antioxydant ; la fonction phénol présentant une absorbance caractéristique en spectroscopie UV, ce qui n'est pas le cas du décomposeur d'hydroperoxydes (le sulfure) dont les effets ne seront étudiés que par spectroscopie IR. De plus, l'avantage des phénols est d'avoir été abondamment étudiés, ce qui permet de bénéficier de données relativement fiables, en particulier sur les propriétés physiques (solubilité, diffusivité, etc.).

La famille des phénols encombrés est très vaste. Nous avons choisi d'étudier l'un de ceux les plus employés sur le plan pratique, et dont la masse molaire importante garantit une très faible diffusivité, probablement négligeable à température ambiante. L'une des conséquences de la taille de la molécule, c'est sa faible solubilité dans le polyéthylène, ce qui, néanmoins, n'empêche pas une bonne efficacité. Celle-ci se traduit par des durées de vie extrêmement longues aux températures voisines de l'ambiante et impose donc des températures relativement élevées pour l'étude expérimentale. Nous avons choisi pour notre étude les températures de 100, 110 et 120°C, c'est-à-dire les températures les plus hautes possibles au-dessous du point de fusion du polyéthylène. Pour les concentrations initiales, nous avons choisi des valeurs comprises entre 0,1 et 1,9%, afin d'avoir la gamme la plus large possible et ce, bien que nous soyons conscients que les plus fortes concentrations (1% et plus) ne sont en pratique jamais employées. Cependant, nous ne présenterons ici que les résultats des échantillons stabilisés de 0,1 à 0,45%, ceux correspondant aux plus fortes concentrations (0,5 à 1,9%) ne présentant pas à l'heure actuelle de dégradation significative : bien que pour certains, la consommation du stabilisant soit complète, la teneur en produits de dégradation formés (les cétones) est quasi-nulle, ce qui nous laisse penser que les temps d'induction associés sont bien supérieurs à 300 jours.

L'expérimentation vise alors à analyser la consommation du stabilisant et son effet sur la vitesse d'oxydation.

L'antioxydant secondaire (le décomposeur d'hydroperoxydes) est un thiodipropionate, également assez courant dans le milieu industriel. Sa masse molaire est légèrement inférieure à celle du phénol encombré mais toujours suffisamment importante pour garantir une faible diffusivité. L'efficacité de cet antioxydant semble, d'après nos premiers résultats, légèrement inférieure à celle de l'inhibiteur de radicaux.

I. La stabilisation du PE par l'antioxydant Phénolique

I.1. Partie expérimentale

Les essais portaient sur des échantillons de polyéthylène stabilisés par 0,10 ; 0,22 ; 0,31 ; 0,45 ; 0,50 ; 1,0 et 1,9% d'un antioxydant de type phénol encombré, exposés à des températures de 100, 110 et 120°C dans l'air. La consommation de l'antioxydant a été suivie par spectrophotométrie UV à 280 nm environ (bande $n-\pi^*$ du noyau aromatique). Pour les échantillons vierges (non vieillis), le graphe absorbance (rapportée à l'épaisseur des échantillons) – prise à partir d'une ligne de base tangente au spectre – en fonction de la concentration nominale en stabilisant est présenté figure VI.1.

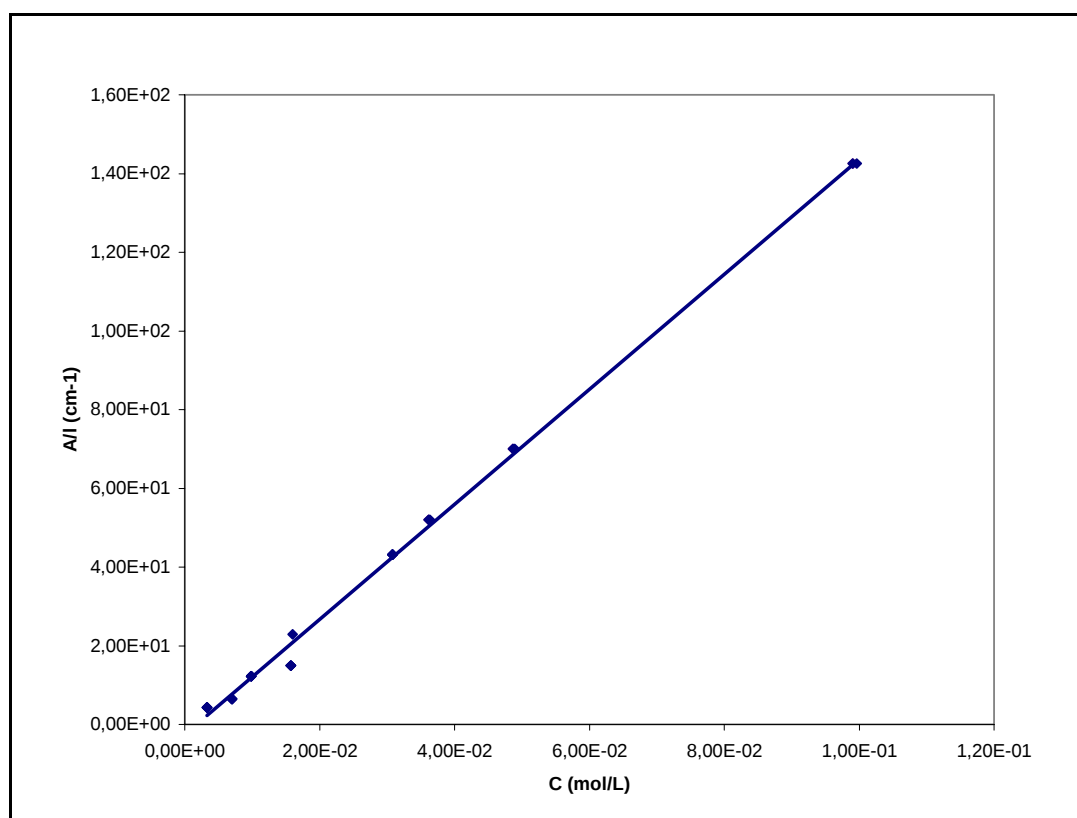


Figure VI.1. Évolution du rapport de l'absorbance UV à l'épaisseur en fonction de la concentration en groupements phénoliques dans l'AO I^e.

On voit que le mélange PE-AO I^e obéit à la loi de Beer-Lambert aux incertitudes près. L'absorptivité molaire calculée à partir de ces résultats est de $1439 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui est en

bon accord avec les données bibliographiques [Vogel]. L'utilisation de la spectrophotométrie UV pour l'étude de la consommation de l'antioxydant peut soulever des objections, en particulier relatives aux possibles interférences avec le spectre des produits de réaction du phénol, notamment les cyclohexadiénones [Kovarova-Lerchova et al., 1978]. Il semble cependant que ces produits ont des bandes très larges et absorbent surtout à des longueurs d'onde plus élevées que le phénol. Nous présentons dans la figure suivante un spectre UV obtenu pour un échantillon de PE stabilisé à 0,3% et vieilli à 100°C pendant presque 1000 heures, ainsi qu'une schématisation des spectres déconvolués du polyéthylène, du phénol et des produits d'oxydation de ce dernier :

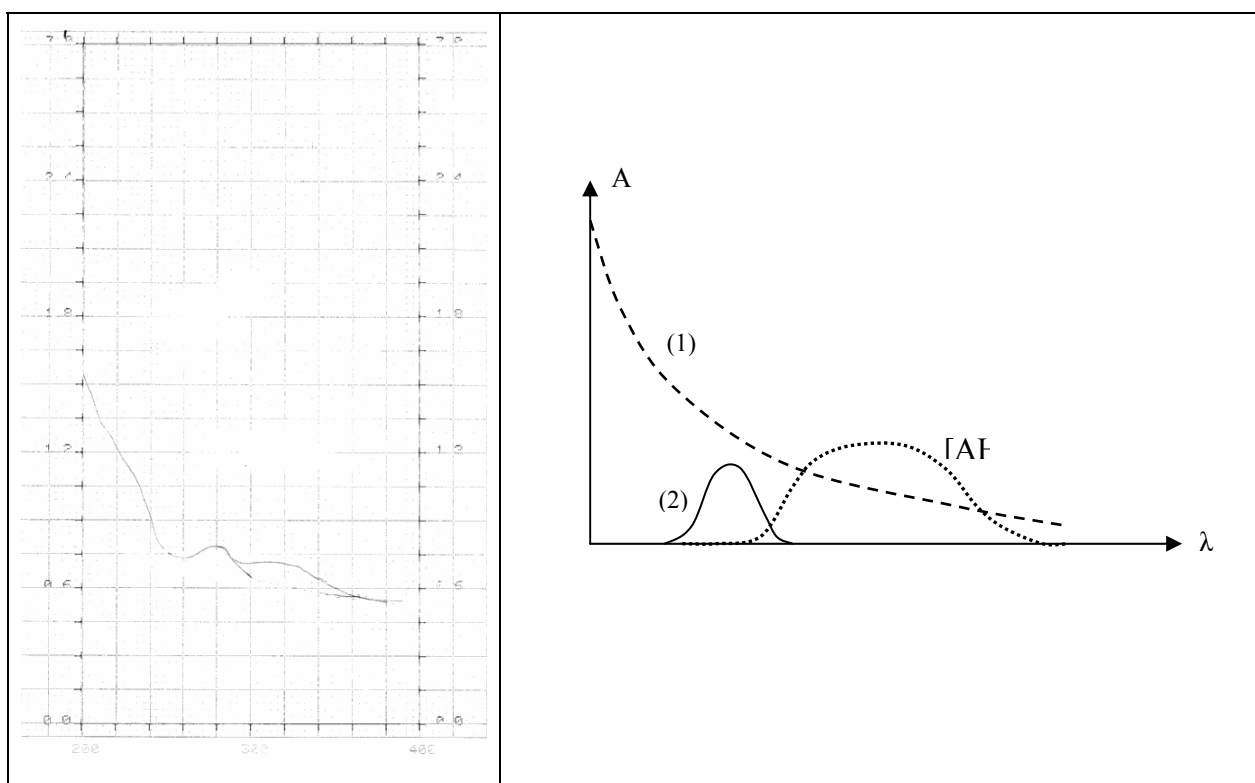


Figure VI.2. (a) Spectre UV d'un échantillon de PE stabilisé à 0,3% de AO I^e vieilli à 100°C pendant près de 1000h.
(b) Schématisation des spectres (déconvolués) du PE (1), du phénol (2) et des produits d'oxydation du phénol (3).

Nous ne pouvons pas totalement écarter un risque de surestimation de la concentration, surtout aux fortes conversions, mais l'erreur commise n'est pas de nature à modifier nos conclusions. Plus problématique est peut-être l'erreur liée à une éventuelle hétérogénéité du mélange (voir plus loin). Sa prise en compte pourrait, dans l'avenir, nous conduire à développer d'autres méthodes d'analyse, en particulier chromatographiques.

I.2. Résultats du vieillissement thermooxydant

Les courbes cinétiques de consommation du phénol sont présentées sur les figures VI.3 à VI.5 : chacune est relative à une température de vieillissement donnée et regroupe les quatre concentrations pour lesquelles le vieillissement est arrivé à son terme, du moins, au vu des données que nous recherchons.

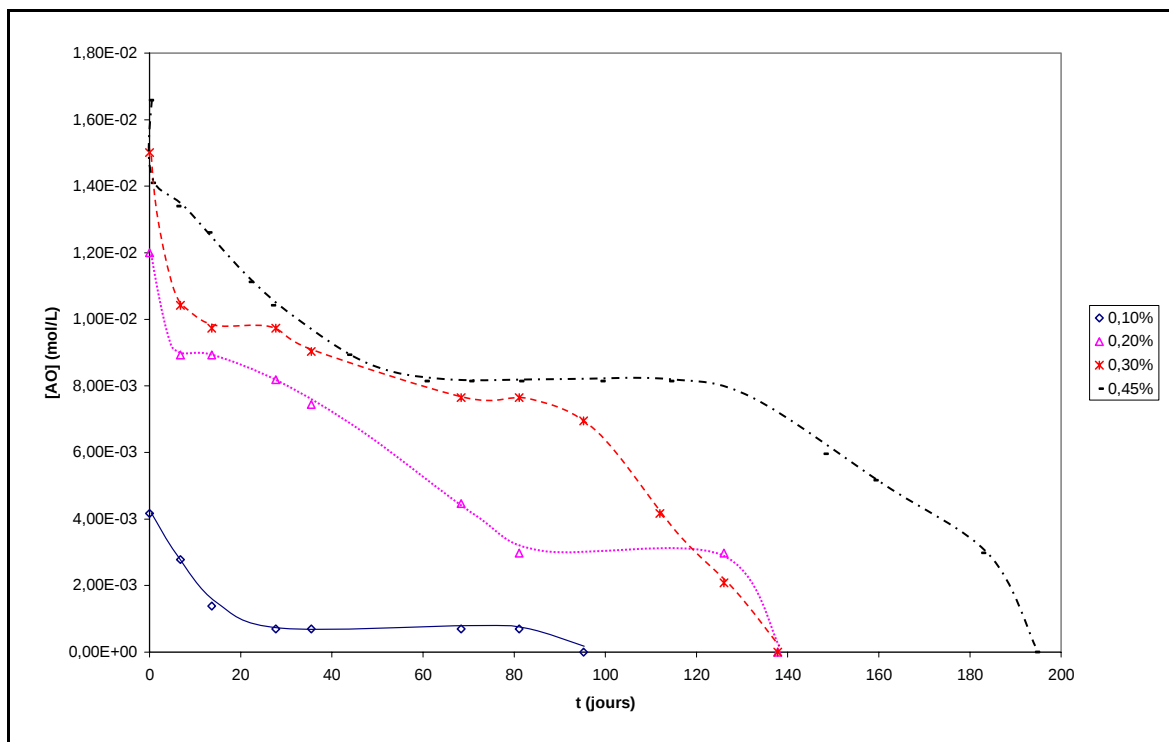


Figure VI.3. *Superposition des courbes cinétiques de consommation de l'AO I^{re} relatives à différentes concentrations en stabilisants pour des échantillons de PE vieillis à 100°C sous air.*

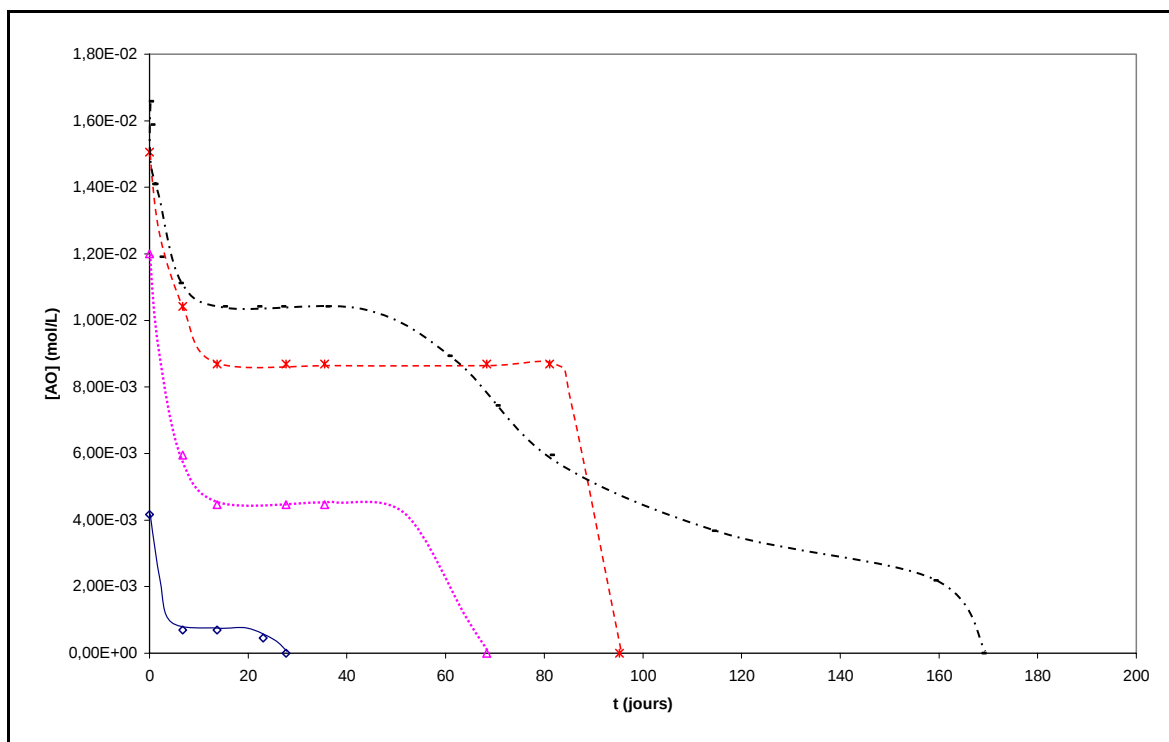


Figure VI.4. *Superposition des courbes cinétiques de consommation de l'AO I^{re} relatives à différentes concentrations en stabilisants pour des échantillons de PE vieillis à 110°C sous air. La légende est la même que celle du graphe précédent.*

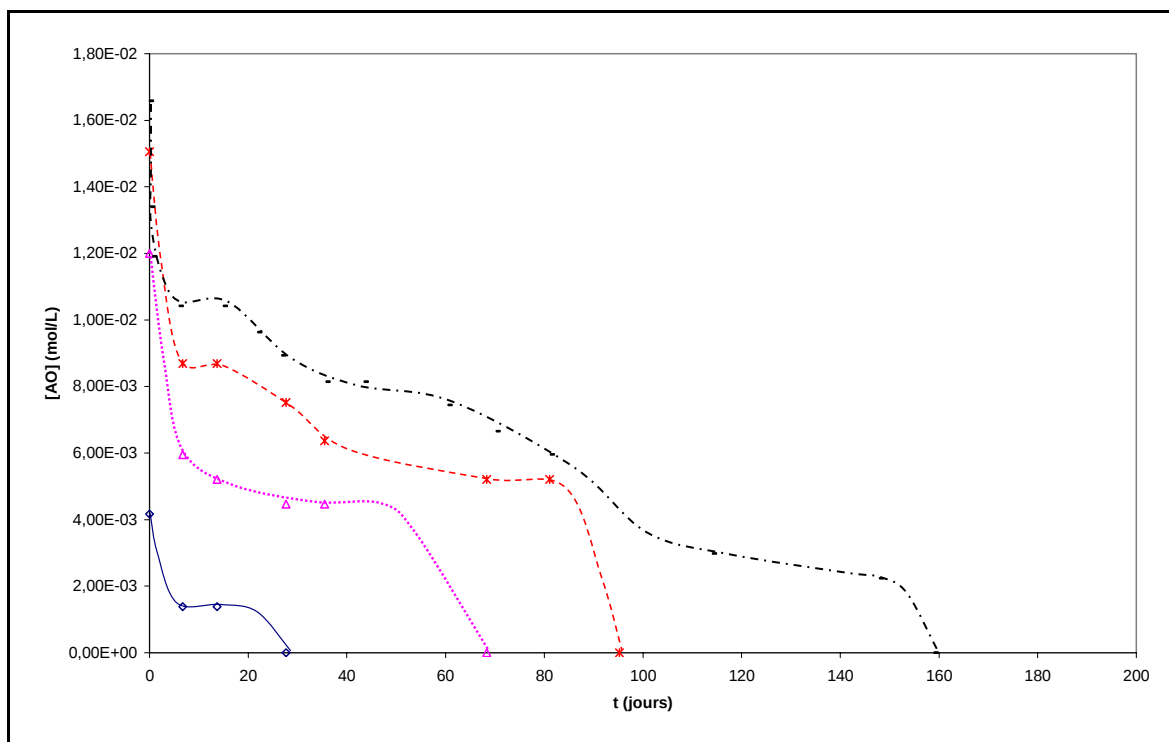


Figure VI.5. *Superposition des courbes cinétiques de consommation de l'AO I^{re} relatives à différentes concentrations en stabilisants pour des échantillons de PE vieillis à 120°C sous air. La légende est la même que celle du graphe précédent.*

Sur les figures VI.6 à VI.11, nous avons superposé les courbes de consommation du phénol aux courbes cinétiques d'accumulation des carbonyles pour les quatre concentrations et les trois températures de vieillissement, et ce, dans le cas où l'on a effectivement observé une dégradation significative du polymère :

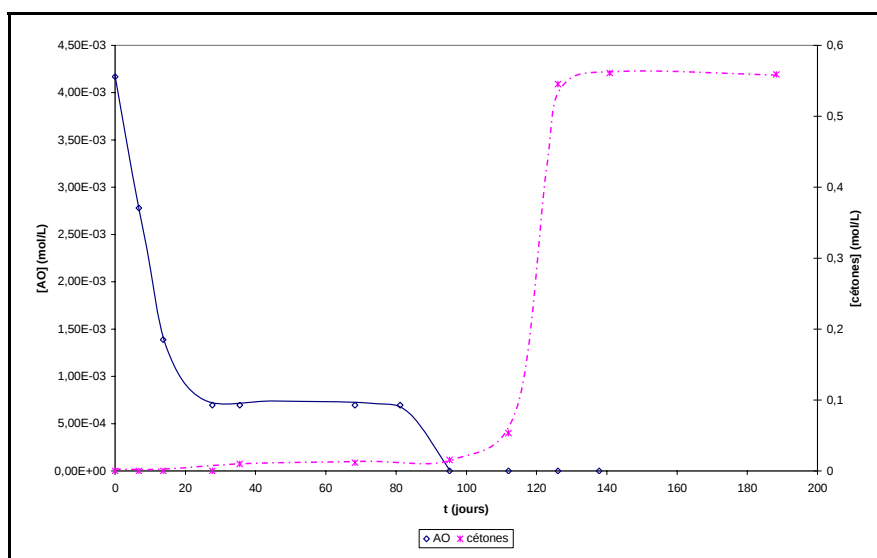


Figure VI.6. Superposition des courbes cinétiques de consommation du phénol (résultats obtenus par spectroscopie UV) à celles d'accumulation des cétones (résultats obtenus par spectroscopie IR) pour le PE stabilisé à 0,1% et vieilli à 100°C sous air.

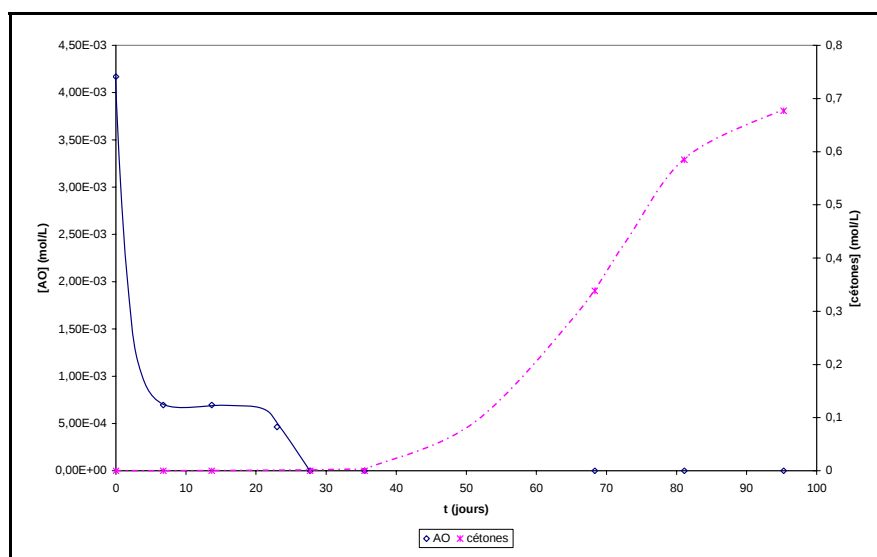


Figure VI.7. Superposition des courbes cinétiques de consommation du phénol (résultats obtenus par spectroscopie UV) à celles d'accumulation des cétones (résultats obtenus par spectroscopie IR) pour le PE stabilisé à 0,1% et vieilli à 110°C sous air.

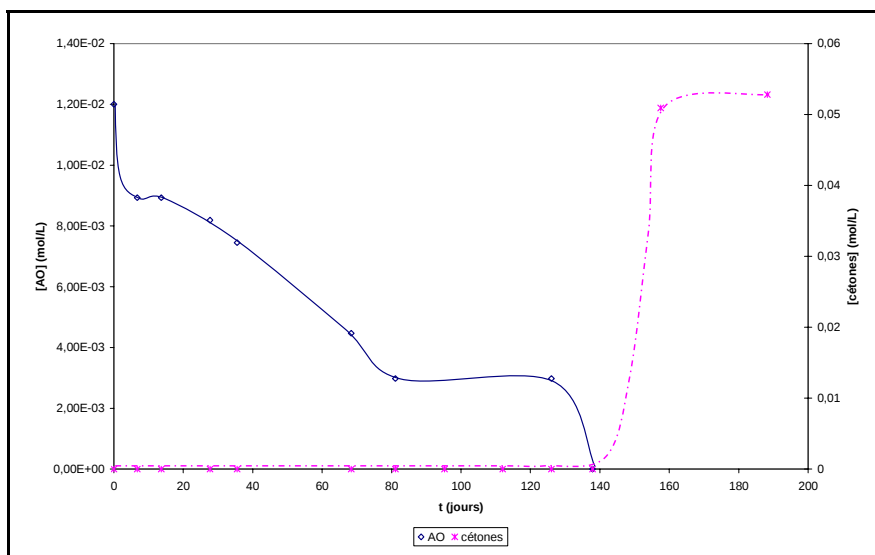


Figure VI.8. *Superposition des courbes cinétiques de consommation du phénol (résultats obtenus par spectroscopie UV) à celles d'accumulation des cétones (résultats obtenus par spectroscopie IR) pour le PE stabilisé à 0,2% et vieilli à 100°C sous air.*

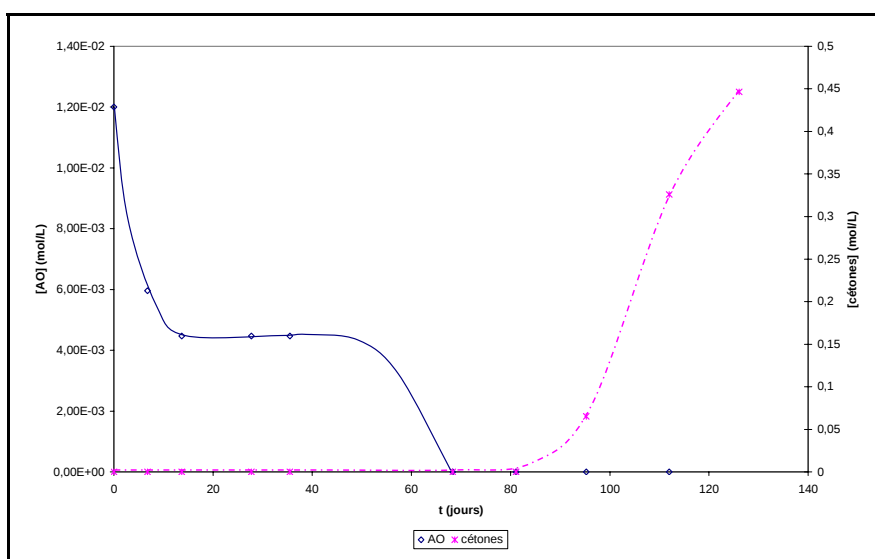


Figure VI.9. *Superposition des courbes cinétiques de consommation du phénol (résultats obtenus par spectroscopie UV) à celles d'accumulation des cétones (résultats obtenus par spectroscopie IR) pour le PE stabilisé à 0,2% et vieilli à 110°C sous air.*

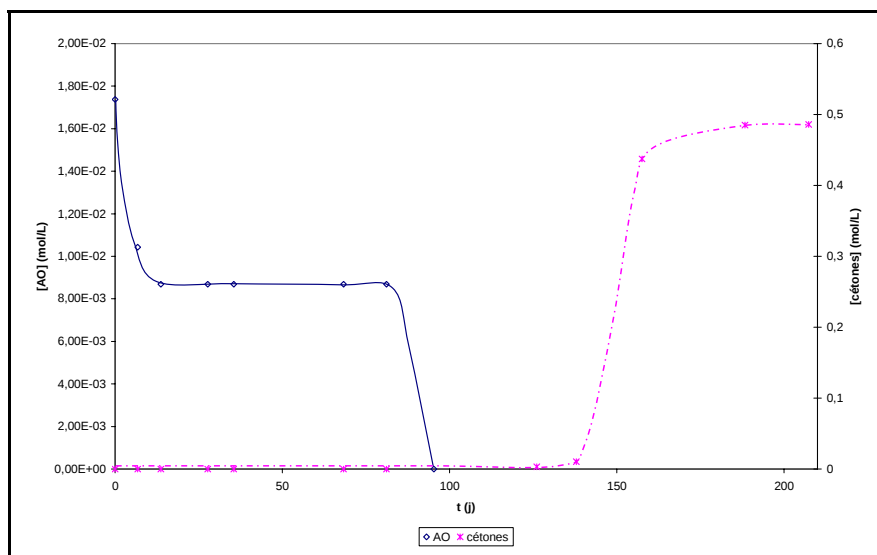


Figure VI.10. Superposition des courbes cinétiques de consommation du phénol (résultats obtenus par spectroscopie UV) à celles d'accumulation des cétones (résultats obtenus par spectroscopie IR) pour le PE stabilisé à 0,3% et vieilli à 110°C sous air.

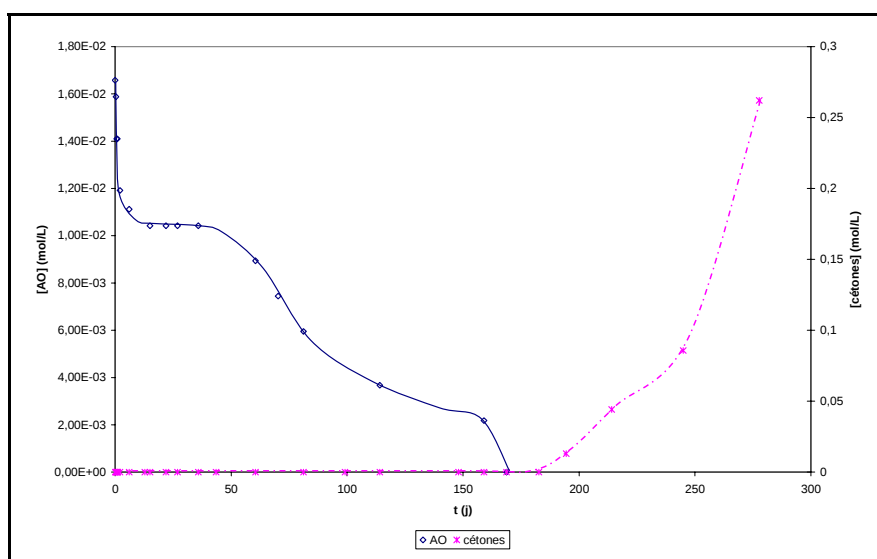


Figure VI.11. Superposition des courbes cinétiques de consommation du phénol (résultats obtenus par spectroscopie UV) à celles d'accumulation des cétones (résultats obtenus par spectroscopie IR) pour le PE stabilisé à 0,45% et vieilli à 110°C sous air.

Les courbes cinétiques de consommation du phénol ont toutes les caractéristiques communes suivantes :

- une perte initiale rapide, de 20 à 70% de la concentration initiale, après un temps n'excédant pas 20 jours. Sachant que le coefficient de diffusion D du stabilisant dans le polyéthylène est de l'ordre de $5,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 100°C [Moisan, 1980], le temps

caractéristique de sa diffusion hors de l'échantillon d'épaisseur L devrait être :

$$\tau_D = \frac{L^2}{D} \simeq 987 \text{ s}, \text{ soit environ 16 minutes à } 100^\circ\text{C} \text{ (2 min à } 120^\circ\text{C)}, \text{ pour un film d'épaisseur}$$

de l'ordre de $75 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La diffusion est donc assez rapide pour gouverner ce processus.

Cette perte initiale aurait pu être due à la consommation chimique liée à la présence d'hydroperoxydes au départ de l'exposition ; cependant, l'existence, par la suite, d'un palier de durée finie serait difficile à expliquer. En effet, l'arrêt de la consommation ne pourrait alors être expliqué que par la destruction totale des hydroperoxydes, et dans ce cas, la durée de vie devrait être infinie, ce qui n'est évidemment pas le cas.

L'explication de la chute initiale a en fait été donnée par divers auteurs comme Bair [Bair, 1973], Langlois [Langlois, 1992] ou encore Gedde [Gedde et al., 1994] : la concentration initiale est largement supérieure à la concentration d'équilibre, laquelle pourrait être de l'ordre de 0,01% [Roe et al., 1974], c'est-à-dire dix fois inférieure à la concentration la plus faible étudiée ici. Le stabilisant en excès (ou une partie du stabilisant en excès : voir plus loin) s'élimine par exsudation et s'évapore, ou demeure sous forme d'une phase séparée à la surface de l'échantillon.

La cinétique d'exsudation n'a jamais, à notre connaissance, été analysée en détail. Langlois et al. [Langlois et al., 1993] avaient proposé de modéliser le phénomène par un processus du premier ordre :

$[AH] = [AH]_\infty + ([AH]_0 - [AH]_\infty) \exp(-kt)$, où $[AH]_\infty$ serait la concentration au palier et k une constante de vitesse dont la valeur varierait entre $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ à 20°C et $18,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ à 130°C , avec une énergie d'activation apparente de $13,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ici, $[AH]_\infty$ serait de l'ordre de la moitié de $[AH]_0$.

Pour Langlois [Langlois et al., 1993], comme pour Gedde [Gedde et al., 1994], l'exsudation cesserait lorsque la totalité du stabilisant en excès par rapport à la concentration d'équilibre serait éliminée. Nos résultats, par contre, semblent incompatibles avec cette interprétation pour au moins deux raisons :

i) la concentration au palier est largement supérieure à la concentration d'équilibre dont on rappelle qu'elle est de l'ordre de 0,01%, soit environ $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ [Roe et al., 1974],

ii) à une température donnée, la hauteur du palier devrait être indépendante de la concentration initiale, alors que dans notre cas, elle est une fonction croissante de cette dernière.

Il semble donc que le stabilisant puisse se trouver sous trois formes distinctes :

- une partie en excès, exsudable, en concentration $[AH]_e$,
- une partie en excès, non exsudable, en concentration $[AH]_n$,
- une partie en solution dans le polyéthylène, en concentration $[AH]_s$,

sachant que :

$$[AH]_e + [AH]_n + [AH]_s = [AH]_0 \text{ (concentration totale déterminée par UV).}$$

Considérons valable le résultat rapporté par Roe et al. [Roe et al., 1974] : $[AH]_e = 0,01\%$ soit environ $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, et prenons le cas de l'échantillon contenant initialement 0,2% de phénol. Dans le cas de l'échantillon vieilli à 120°C, la concentration asymptotique $[AH] = [AH]_n + [AH]_s$ selon notre modèle, est environ le tiers de la concentration initiale. On aurait donc :

$$[AH]_0 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_e \approx 0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_n \approx 0,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_s \approx 0,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

De même, pour une température de vieillissement de 100°C, pour l'échantillon contenant initialement 0,1% de phénol, on a :

$$[AH]_0 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_e \approx 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_n \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_s \approx 0,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il apparaît donc que la concentration résiduelle au premier plateau est une fonction croissante de la concentration nominale (figure VI.12).

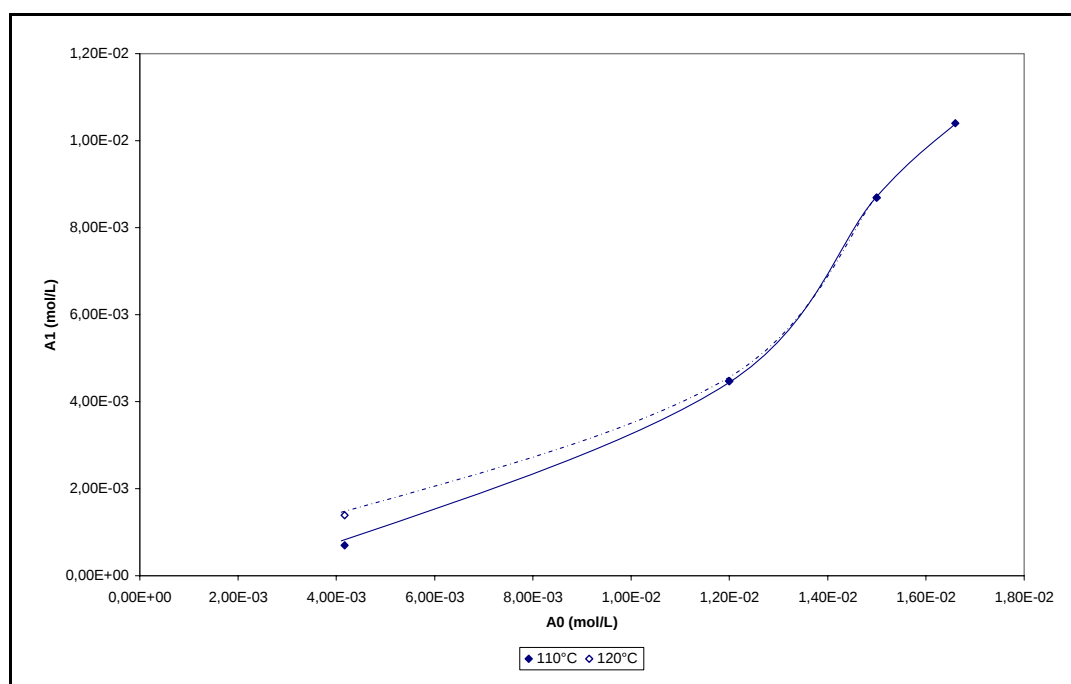


Figure VI.12. Concentration de l'antioxydant au premier plateau en fonction de la concentration nominale, pour les échantillons vieillis à 110 et 120°C.

Le cas des échantillons contenant 0,3 et 0,45% de stabilisant (et vieillis à 100°C) est plus complexe à analyser car la courbe comporte plusieurs paliers. Nous avons retenu ici le premier plateau car il correspond à la dépendance la plus simple (monotone).

Les courbes ont sensiblement la même allure sigmoïdale à 110 et 120°C. Elles mettent en évidence l'existence d'une concentration critique au voisinage de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (0,29%). Au voisinage de cette concentration, la proportion de stabilisant exsudable augmente brutalement.

Quant aux courbes à 100°C, elles sont plus ambiguës ; mais elles n'excluent pas un comportement identique au précédent.

Selon le modèle adopté, on aurait, au-delà de la période initiale (≤ 20 jours) d'exsudation, deux formes de stabilisant : l'un dissous dans le polymère ($[\text{AH}]_s$), l'autre sous forme de phase dispersée composée majoritairement d'antioxydant ($[\text{AH}]_n$), sachant que, toujours, $[\text{AH}]_n \gg [\text{AH}]_s$.

A une température donnée, on s'attend à ce que $[\text{AH}]_s$, concentration d'équilibre, soit indépendante de la concentration initiale (et de la concentration au plateau). On s'attend,

d'autre part, à ce que les actes de stabilisation mobilisent essentiellement le stabilisant dissous dans le polymère.

Cependant, les résultats mettent en évidence deux faits majeurs :

- i) la totalité du stabilisant finit par être détruite, autrement dit, le stabilisant non dissous n'est pas pour autant protégé de l'oxydation,
- ii) la stabilité globale du polymère, jugée tant à partir de la consommation de l'antioxydant après le premier plateau qu'à partir du temps d'induction de l'oxydation du polymère, est une fonction croissante de la concentration globale (dissous + non dissous) en stabilisant.

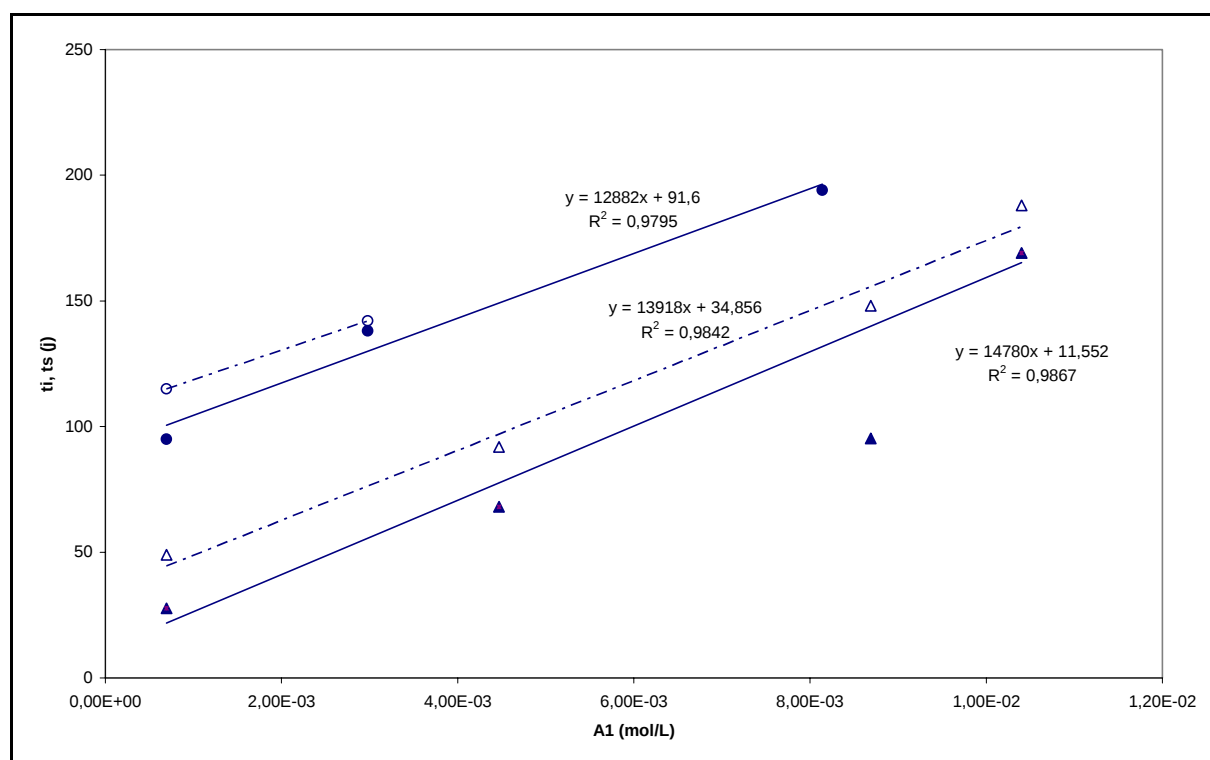


Figure VI.13. Temps de disparition totale du stabilisant t_s (●, ▲) et temps d'induction des carbonyles t_i (○, △) en fonction de la concentration en stabilisant au plateau, pour les échantillons vieillis à 100°C (○, ●) et 110°C (△, ▲).

Il apparaît donc que le temps de stabilité du matériau (quel que soit le critère choisi) est une fonction croissante quasi-linéaire de la concentration au premier plateau, la pente étant :

$$\frac{\Delta t_i}{\Delta [AH]_1} \sim 10^4 \text{ J.L.mol}^{-1}$$
 (indépendante, en première approximation, de la température, au voisinage de 100-110°C).

L'explication la plus simple qui vient à l'esprit est que la fraction exsudable serait la fraction de stabilisant en excès présente dans la zone amorphe intersphérolitique et, peut-être, dans une partie de la zone amorphe intrasphérolitique étroitement connectée à la précédente. La fraction en excès non exsudable serait piégée dans des zones amorphes (vraisemblablement intrasphérolitiques) isolées des zones intersphérolitiques ou n'ayant accès à ces dernières que par des chemins de tortuosité élevée.

I.3. Proposition de modèle

Avant toute chose, il convient de noter que nous ne savons pas dans quelle mesure les résultats obtenus sont :

- extrapolables à basse température en ce qui concerne notre antioxydant,
- généralisables à d'autres antioxydants.

La complexité du comportement observé va nécessiter d'entreprendre une étude expérimentale de grande amplitude pour identifier et quantifier tous les mécanismes élémentaires à l'œuvre dans le cadre du vieillissement oxydant.

En ce qui concerne l'antioxydant qui nous intéresse ici, et dans l'intervalle de température étudié, on voit que la première étape du modèle doit être le calcul de la concentration au plateau $[AH]_1$.

D'après nos résultats, on pourrait approximer la fonction $[AH]_1 = f([AH]_0)$ par deux droites : l'une de pente 0,2 (entre 0 et $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), l'autre de pente 1,9 (au-dessus de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Soit : $[AH]_1 = \alpha + \beta [AH]_0$

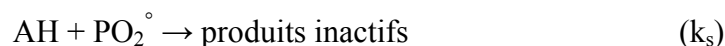
avec $\alpha = 0$ et $\beta = 0,2$ pour $[AH]_0 \leq 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,

$\alpha = -17.10^{-3}$ et $\beta = 1,9$ pour $[AH]_0 > 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

En fait, la courbe $[AH]_1 = f([AH]_0)$ a un caractère légèrement sigmoïdal, l'approximation linéaire n'est donc valable qu'au-dessous de $[AH]_0 = 0,45\% = 1,66.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Néanmoins, ceci est suffisant pour la plupart des cas pratiques.

Pour la deuxième étape du modèle, nous allons faire l'hypothèse que seul l'antioxydant dissous dans la matrice (concentration $[AH]_s$) est actif. L'antioxydant en excès non exsudable est donc donné par : $[AH]_n = [AH]_1 - [AH]_s$.

$[AH]_s$ est déterminé par mesures physiques [Bair, 1973 ; Moisan, 1980, etc.]. Nous allons faire l'hypothèse que la consommation du stabilisant crée un déséquilibre qui sera immédiatement comblé par le stabilisant en excès (tant qu'un excès subsistera), ce qui revient à écrire :



D'où :

$$\frac{d[AH]_n}{dt} = -r_n$$

$$\frac{d[AH]}{dt} = r_n - k_s [AH][PO_2^\circ]$$

avec $r_n = k_s [AH][PO_2^\circ]$ lorsque $[AH]_n > 0$, soit $[AH] = [AH]_s$

et $r_n = 0$ lorsque $[AH]_n = 0$, alors $[AH] < [AH]_s$

Ce type de schéma, où le temps d'induction dépend avant tout de l'effet « réservoir » lié à la présence de la phase séparée non exsudable de stabilisant, est probablement à même d'expliquer le caractère brutal de la disparition du stabilisant à la fin du plateau (sauf dans le cas de la concentration de 0,45%). En effet, lorsque la « réserve » de stabilisant a été consommée, la concentration résiduelle est très faible car la solubilité de l'antioxydant (c'est-à-dire $[AH]_s$) est elle-même faible. Il n'est alors pas étonnant qu'il soit rapidement consommé.

Une caractéristique intéressante du système étudié, c'est que le temps d'induction t_i de l'apparition des carbonyles (c'est-à-dire de l'oxydation du polymère) est un peu plus long que le temps de disparition totale du stabilisant t_s , mais reste du même ordre.

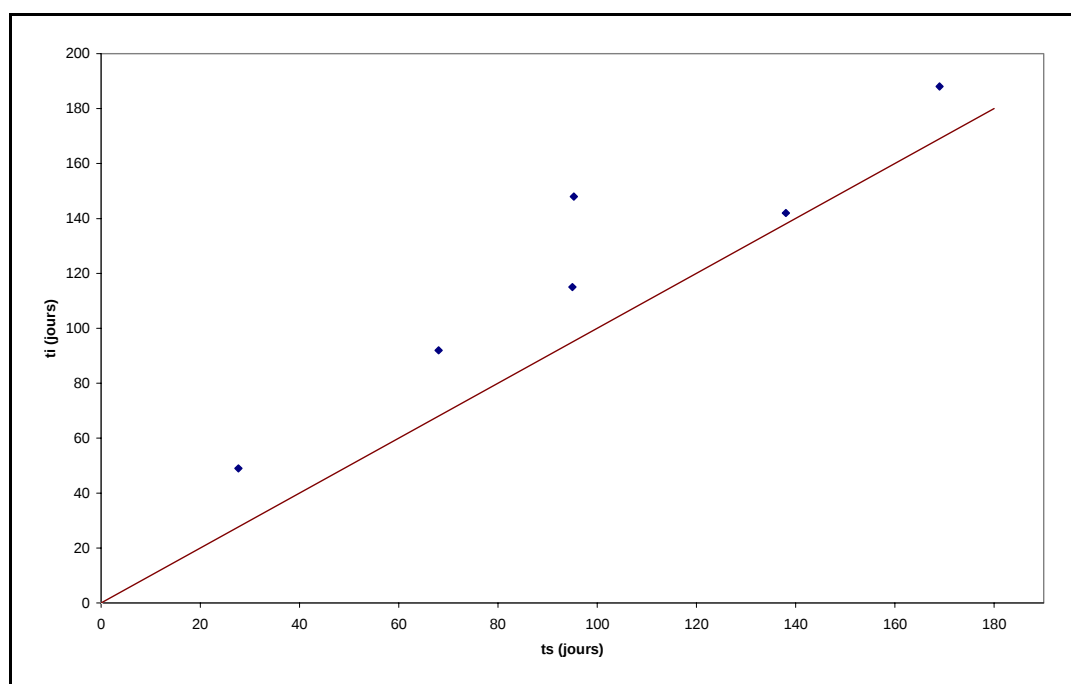


Figure VI.14. Temps d'induction (carbonyles) en fonction du temps de disparition totale de l'antioxydant. La droite correspond à l'égalité des deux temps.

Pour le polyéthylène pur, le temps d'induction à 110°C est de l'ordre de 50 heures. L'écart entre t_i et t_s à 110°C est de l'ordre de 20 à 25 heures, sauf pour l'échantillon stabilisé à 0,3% où il atteint 53 heures. On voit donc que, lorsque la totalité du stabilisant a disparu, l'échantillon se trouve dans un état proche de l'état initial du polyéthylène pur, mais cependant moins stable en général. L'explication possible est que le stabilisant a pu limiter l'oxydation mais n'a pas pu empêcher une légère augmentation de la concentration en hydroperoxydes. Ceux-ci vont alors contribuer à raccourcir la période d'induction résiduelle. Rappelons que le phénol génère lui-même des hydroperoxydes :



I.4. La stabilisation dans le cadre du vieillissement radiochimique

Les modèles classiques basés sur une hypothèse d'état stationnaire prédisent que le stabilisant doit disparaître à la vitesse d'amorçage r_i , soit, en excès d'oxygène :



Par conséquent :

$$\frac{d[\text{PO}_2^\circ]}{dt} = r_i - k_s [\text{AH}][\text{PO}_2^\circ]$$

Soit, à l'état stationnaire :

$$r_i = k_s [\text{AH}][\text{PO}_2^\circ] = -\frac{d[\text{AH}]}{dt}, \text{ soit } [\text{AH}] = [\text{AH}]_0 - r_i \cdot t$$

La concentration du stabilisant s'annule donc pour :

$$t_s = \frac{[\text{AH}]_0}{r_i}.$$

Sachant que $[\text{AH}]_0$ est de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et que $r_i = 10^{-7} G_i I$, il vient :

$$t_s = \frac{10^{-2}}{10^{-7} G_i I} \Rightarrow d_s = I \cdot t_s = \frac{10^5}{G_i}$$

où d_s est la dose correspondant à la disparition totale du stabilisant. Sachant que G_i est de l'ordre de 10, on arrive à : $d_s \sim 10^4 \text{ Gy}$.

On voit donc que la dose de destruction du stabilisant est inférieure à la dose létale du polymère qui est plutôt de l'ordre de 10^5 Gy . Il n'est donc pas étonnant, si le calcul est bon, d'observer que l'antioxydant n'a pas d'effet significatif sur la durée de vie du polymère.

On a cependant vu auparavant que cette démarche est discutable : en effet, si l'état stationnaire existe réellement, alors $[\text{PO}_2^\circ] = \text{constante}$ et, puisque $r_i = \text{constante}$, $[\text{AH}] = \text{constante}$; il n'y a donc pas de consommation du stabilisant. Si celui-ci est consommé, c'est que $[\text{PO}_2^\circ]$ varie, et il n'y a alors pas d'état stationnaire.

D'autre part, si, à $t = 0$, $[\text{PO}_2^\circ] = 0$, alors la vitesse initiale de disparition du stabilisant doit être nulle. Autrement dit, la courbe de consommation du stabilisant doit avoir la forme de la figure suivante :

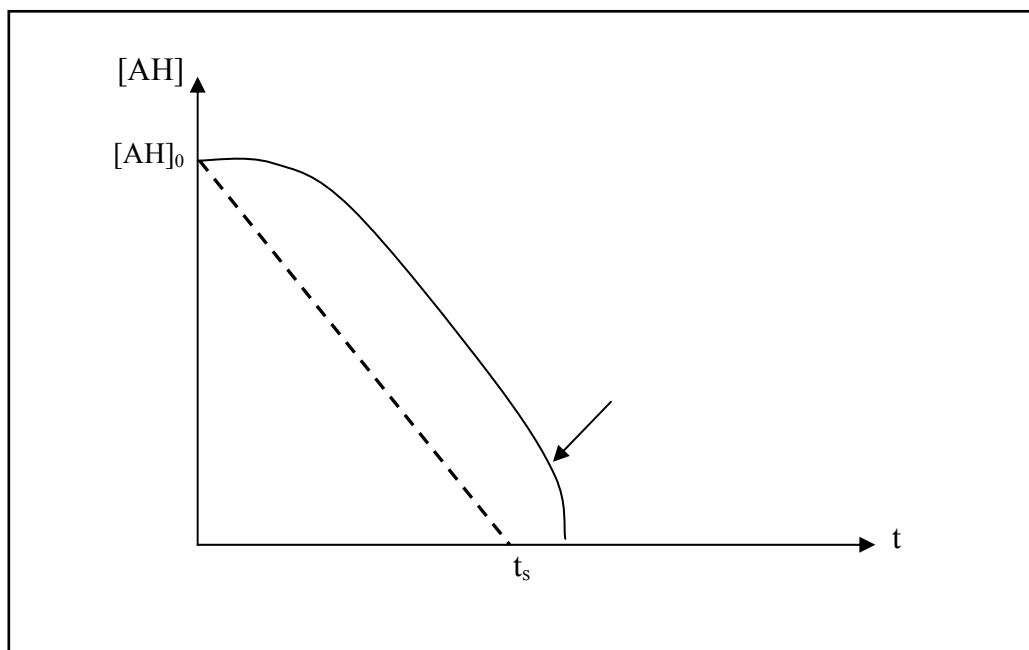


Figure VI.15. Consommation du stabilisant en vieillissement radiochimique :

- *pointillés : modèle classique,*
- *trait plein : allure présumée.*

La question, ici, est de savoir si le palier horizontal initial est négligeable ou non. On notera également que le modèle classique considère que la terminaison se fait uniquement par réaction des radicaux peroxydes avec le stabilisant. Il est évident qu'il existe nécessairement une concentration critique de stabilisant telle que la terminaison entre radicaux peroxydes devient majoritaire, aux valeurs inférieures :



La concentration critique de AH correspond à :

$$k_s [\text{PO}_2^\circ] [\text{AH}] = 2k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2, \text{ d'où } [\text{AH}]_c = 2 \frac{k_6}{k_s} [\text{PO}_2^\circ].$$

Cette concentration peut être très faible mais elle n'est pas nulle. Lorsque [AH] s'approchera de $[\text{AH}]_s$, on observera une accélération liée à l'augmentation de la concentration en radicaux peroxydes (flèche sur la figure VI.15.).

I.5. Effet de la stabilisation sur la courbe durée de vie - débit de dose

D'après ce que nous venons de voir, l'antioxydant devrait avoir un effet sur la durée de vie en régime de thermooxydation, et quasiment pas d'effet en régime de radiooxydation. La figure suivante présente ce phénomène :

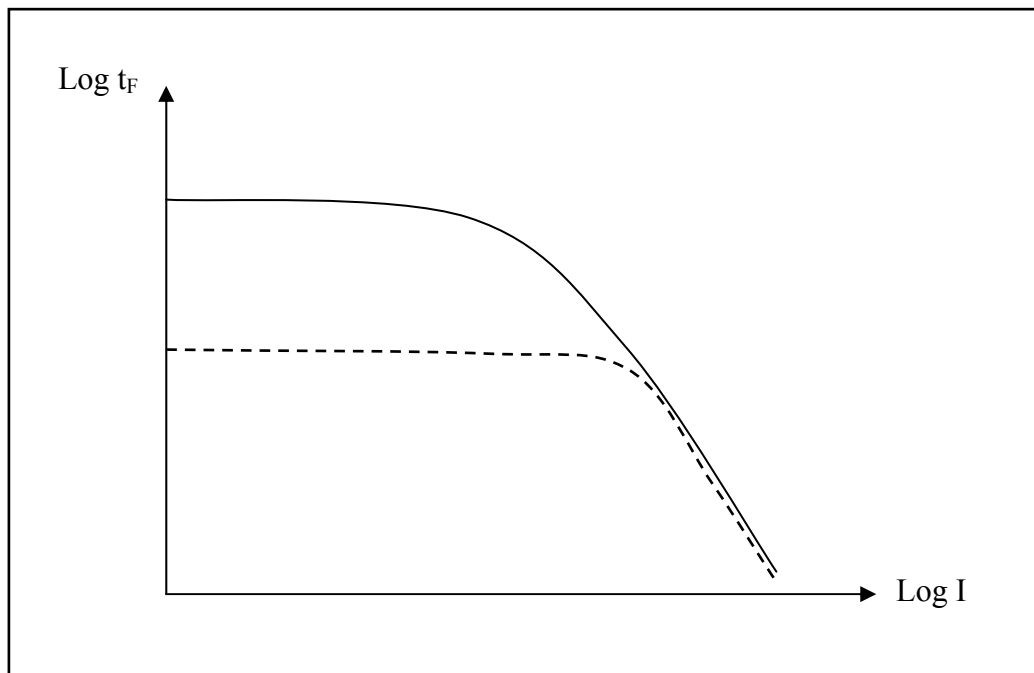


Figure VI.16. Allure présumée de la courbe durée de vie – débit de dose :

- *pointillés : polymère non stabilisé,*
- *trait plein : polymère stabilisé par un antioxydant.*

II. La stabilisation du PE par l'antioxydant Thiodipropionate

Les essais portaient sur des échantillons de polyéthylène stabilisés par 0,11 ; 0,21 ; 0,32 ; 0,50 ; 0,76 ; 1,0 et 3,8% d'un antioxydant de type thiodipropionate, exposés à des températures de 100, 110 et 120°C dans l'air. La consommation de l'antioxydant n'a pu être suivie puisque la technique de spectrophotométrie UV n'est pas appropriée pour ce type de stabilisant, et parce que nous ne disposons pas, à l'heure actuelle au laboratoire, d'autres méthodes expérimentales pour le suivi de la cinétique de sa disparition.

Notons que les échantillons ont été placés dans des étuves différentes selon la nature de l'antioxydant qu'ils contiennent afin d'éviter toute perturbation éventuelle de chacun des systèmes.

Les courbes cinétiques de formation des carbonyles des échantillons stabilisés à 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,76 et 1% et pour les températures pour lesquelles nous pouvons en tirer des données significatives, sont présentées sur les figures suivantes :

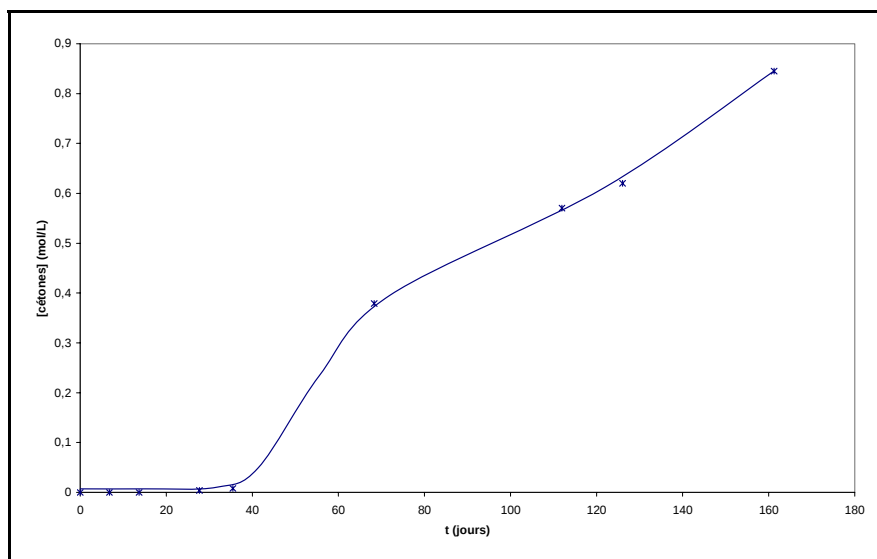


Figure VI.17. Courbe cinétique d'accumulation des cétones déterminée par spectroscopie IR, pour le PE stabilisé à 0,1% et vieilli à 100°C sous air.

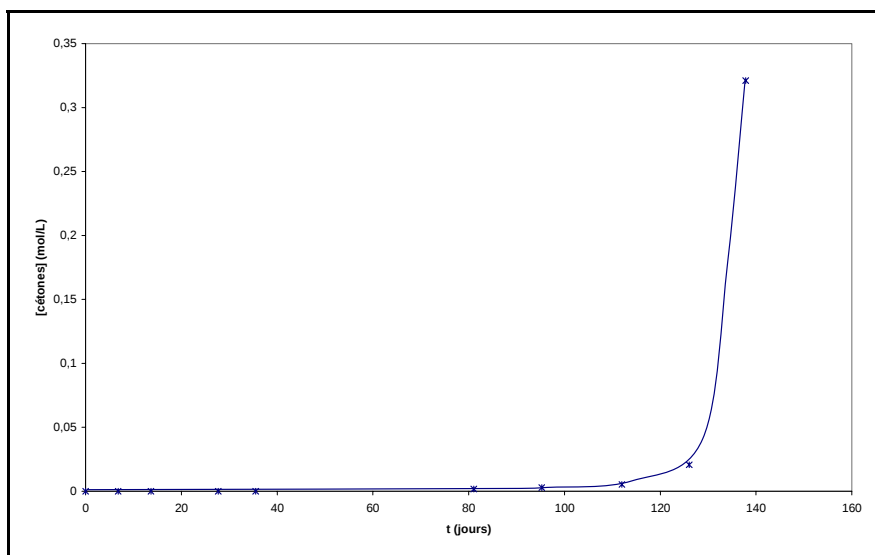


Figure VI.18. *Courbe cinétique d'accumulation des cétones déterminée par spectroscopie IR, pour le PE stabilisé à 0,2% et vieilli à 100°C sous air.*

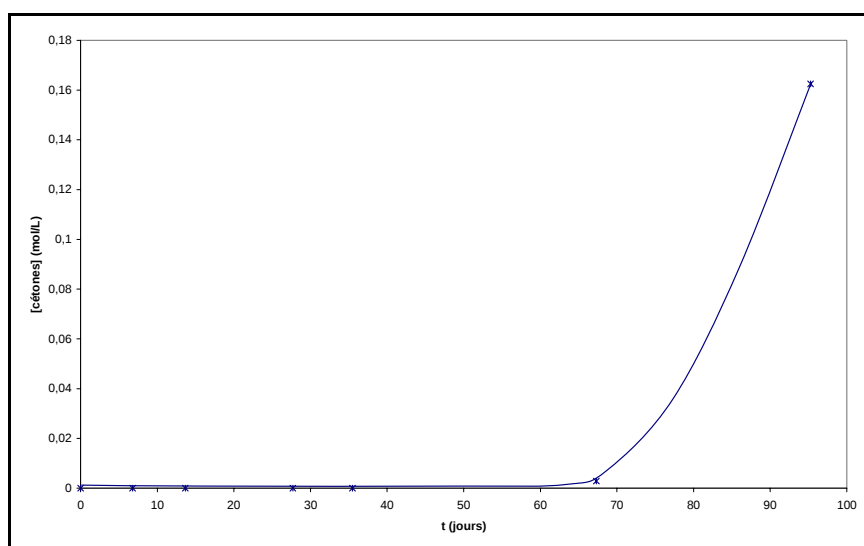


Figure VI.19. *Courbe cinétique d'accumulation des cétones déterminée par spectroscopie IR, pour le PE stabilisé à 0,2% et vieilli à 110°C sous air.*

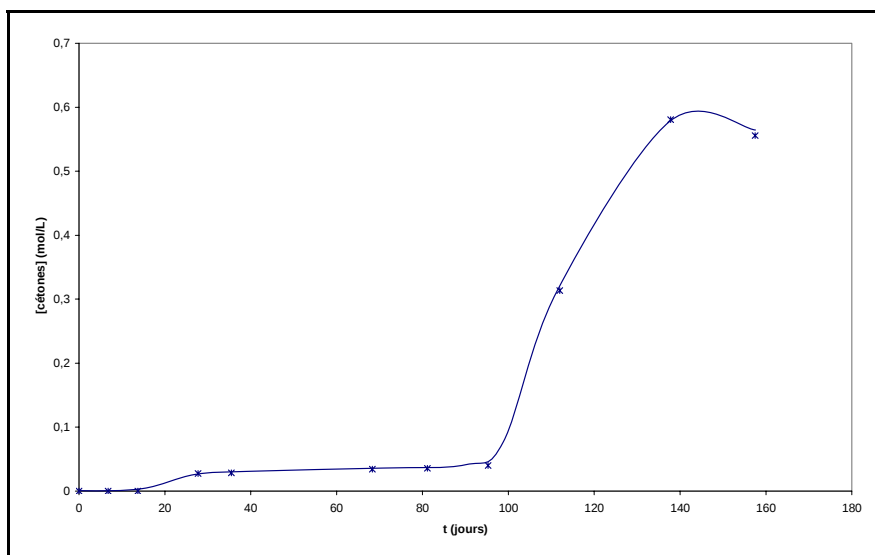


Figure VI.20. *Courbe cinétique d'accumulation des cétones déterminée par spectroscopie IR, pour le PE stabilisé à 0,5% et vieilli à 110°C sous air.*

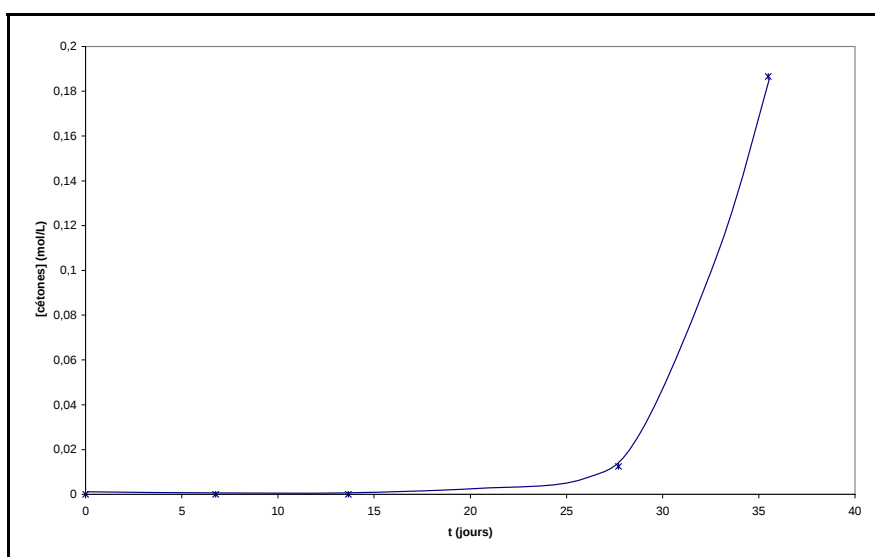


Figure VI.21. *Courbe cinétique d'accumulation des cétones déterminée par spectroscopie IR, pour le PE stabilisé à 0,5% et vieilli à 120°C sous air.*

Nous ne présentons pas les courbes pour les PEs stabilisés à 0,1% et vieillis à 110 et 120°C ainsi que celles relatives au 0,2% à 120°C et au 0,3% à 120°C, tout simplement parce qu'elles ne sont pas exploitables, du fait qu'à ces températures et à ces concentrations, les échantillons s'effritent extrêmement rapidement et ne sont donc plus utilisables.

Quant aux autres échantillons stabilisés à des concentrations plus élevées, nous ne pouvons pas encore nous prononcer sur la valeur du temps d'induction, car l'oxydation n'est pas encore significative : le vieillissement suit donc son cours.

Le tableau suivant récapitule les temps d'induction (carbonyles) trouvés :

Concentration en stabilisant (%)	T de vieillissement (°C)	t _i (jours)	Rappel t _i (jours) pour le stabilisant phénolique
0,1%	100	43	115
0,2%	100	130	142
	110	74	92
0,5% (0,45% pour le phénol)	110	100	188
	120	30	

Tableau VI.1. Récapitulatif des temps d'induction (carbonyles) déterminés par spectroscopie IR pour des échantillons de PE stabilisés par des thiodipropionates et vieillis à 100, 110 et 120°C sous air. Comparaison avec les résultats obtenus pour les échantillons stabilisés par l'antioxydant phénolique. D'un point de vue purement qualitatif, il semblerait que de manière générale, la stabilisation par l'antioxydant I^{re} est plus efficace que celle par le thiodipropionate (AO II^{re}).

CONCLUSION

Nous avons étudié les deux espèces les plus courantes d'antioxydants : un capteur de radicaux du type phénol encombré, et un décomposeur d'hydroperoxydes du type sulfure.

Il est clair qu'en régime « radiochimique », aucun de ces stabilisants n'est efficace : le phénol, parce qu'il est consommé trop rapidement, le sulfure parce que les hydroperoxydes ne jouent pas un rôle important en régime « radiochimique ».

Nous avons donc porté notre effort sur le régime de « thermooxydation » et obtenu des résultats que l'on peut résumer comme suit : malgré sa masse molaire relativement élevée, le phénol étudié migre assez rapidement aux températures étudiées. Aux concentrations considérées ($\geq 0,1\%$), le stabilisant est largement en excès par rapport à sa solubilité dans le polyéthylène ($0,01\%$). Une partie du stabilisant en excès disparaît rapidement par exsudation. L'autre partie en excès reste cependant dans le polymère et va contribuer à la stabilisation en servant de réservoir à la partie soluble (et réactive). Un modèle cinétique prenant en compte ce mécanisme a été proposé.

Il n'y a pas, a priori, de raison que l'autre stabilisant étudié, le sulfure, se comporte différemment du phénol ; cependant, en l'absence d'outils analytiques pour étudier sa consommation, nous en sommes réduits aux hypothèses. Quoiqu'il en soit, nous disposons de données expérimentales permettant, en principe, d'estimer les paramètres cinétiques caractérisant la stabilisation en régime de thermooxydation.

Cependant, la complexité inattendue des phénomènes gouvernant la consommation des antioxydants, exige la mise en œuvre d'un programme expérimental d'ampleur largement supérieure à celui qu'il était possible de réaliser dans le cadre de cette thèse, pour parvenir à des valeurs suffisamment précises et obtenues dans des intervalles de température suffisamment amples pour des prévisions fiables de durée de vie.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Notre étude peut être considérée comme la première étape d'une démarche visant à établir un modèle non empirique de prédiction de durée de vie pour les isolants à base de polyoléfines, en ambiance nucléaire. Cette première étape portait sur la détermination des paramètres cinétiques propres au polyéthylène (homopolymère). Une deuxième étape devait porter sur la détermination des paramètres propres aux antioxydants. Elle a été abordée, mais nécessitera encore un volume de recherches important pour être menée à terme.

En ce qui concerne l'étude du polyéthylène non stabilisé, l'originalité de notre approche repose sur deux points principaux : la stratégie d'analyse cinétique qui consiste à reconnaître d'abord l'existence de deux régimes cinétiques asymptotiques : le régime « radiochimique » pour les débits de dose élevés, et le régime « thermooxydant » pour les débits de dose tendant vers zéro. Ayant identifié les paramètres relatifs à ces deux régimes, nous pouvons aborder le cas général où ils sont couplés. Cependant, la complexité du cas général défie les possibilités de l'analyse cinétique classique basée sur une résolution analytique des équations décrivant la vitesse d'évolution des concentrations des espèces réactives.

Le deuxième point original de cette thèse repose sur l'utilisation de solutions numériques des équations ci-dessus, ce qui permet de faire l'économie de nombreuses hypothèses simplificatrices plus ou moins discutables.

Cependant, l'analyse des régimes asymptotiques, malgré l'abondance des recherches qu'ils avaient suscitée, n'était pas exempte de difficultés. En ce qui concerne le régime « radiochimique » par exemple, nous comptons nous baser sur l'étude historique de l'équipe de Mayo (1973), mais nous avons découvert quelques petites incohérences qui nous ont conduit à ajouter au schéma de base un acte élémentaire supplémentaire : la combinaison bimoléculaire non terminante des radicaux peroxy. Outre le fait qu'elle rend totalement cohérents les résultats de Mayo et de son équipe, cette modification du schéma permet de rendre compte du fait que la vitesse globale de thermooxydation n'obéit pas à la loi d'Arrhenius ; son énergie d'activation apparente tendant à diminuer à basse température (ce qui, au passage, semble être une caractéristique très générale).

Mais cette modification introduit une difficulté supplémentaire : puisque les paramètres cinétiques ne peuvent pas être extrapolés à partir des données obtenues à température élevée, il faut les déterminer aux températures proches de l'ambiante où le vieillissement est tellement lent que très peu de chercheurs ont eu la patience de l'étudier.

Etant limités par le temps, nous avons choisi de préoxyder le polymère à température élevée de manière à atteindre la fin de la période d'induction. Ainsi, de retour à basse température, nous pouvons observer des modifications de structure mesurables dans des laps de temps raisonnables. Cependant, ces résultats auraient été très difficiles à exploiter si nous n'avions pas disposé d'un modèle cinétique adéquat pour les lire.

Les paramètres cinétiques étant ainsi déterminés, leurs énergies d'activation connues, et leur validité physique vérifiée plausible, nous disposons d'un modèle cinétique comportant sept constantes de vitesse et les énergies d'activation correspondantes, un rendement radiochimique d'amorçage, une condition aux limites : la concentration initiale en hydroperoxydes, et deux paramètres physiques de transport de l'oxygène dans le polyéthylène : la solubilité et la diffusivité.

Le modèle peut apparaître complexe, mais il rend compte de la totalité du comportement du polyéthylène (caractère linéaire ou non linéaire des courbes cinétiques selon les conditions, durée de vie à fragilisation) dans l'intervalle 20-130°C de température, et 0-10³ Gy.s⁻¹ de débit de dose. Il rend également compte de la forme des profils de concentration des produits d'oxydation dans tout le domaine considéré.

En termes de qualités prédictives, il semble que ce modèle soit, de loin, le plus performant jamais élaboré.

Les extensions possibles seront abordées dans la partie « Perspectives » suivante.

PERSPECTIVES

Nous avons proposé dans l'introduction une démarche en quatre étapes. La première étape, qui consiste à modéliser l'évolution du polyéthylène non stabilisé, est pratiquement accomplie dans cette thèse. Certaines questions, par exemple relatives au critère de fragilisation, sont en voie d'être affinées, en particulier dans le cadre de la collaboration ENSAM-Université de Saint-Étienne, mais nous n'attendons pas de bouleversement majeur de cette étude.

La deuxième étape a été abordée, mais nous sommes encore loin d'avoir répondu à toutes les questions qui peuvent se poser, en pratique, sur l'effet des stabilisants sur la durabilité du polyéthylène. Si le comportement des systèmes étudiés n'avait dépendu que de la réactivité des stabilisants, nous aurions accompli une bonne partie du chemin ; cependant, il apparaît que la consommation des stabilisants résulte d'une combinaison complexe de mécanismes physiques et chimiques, et que les données de la littérature (pourtant abondantes) sur les processus physiques sont loin d'être suffisantes.

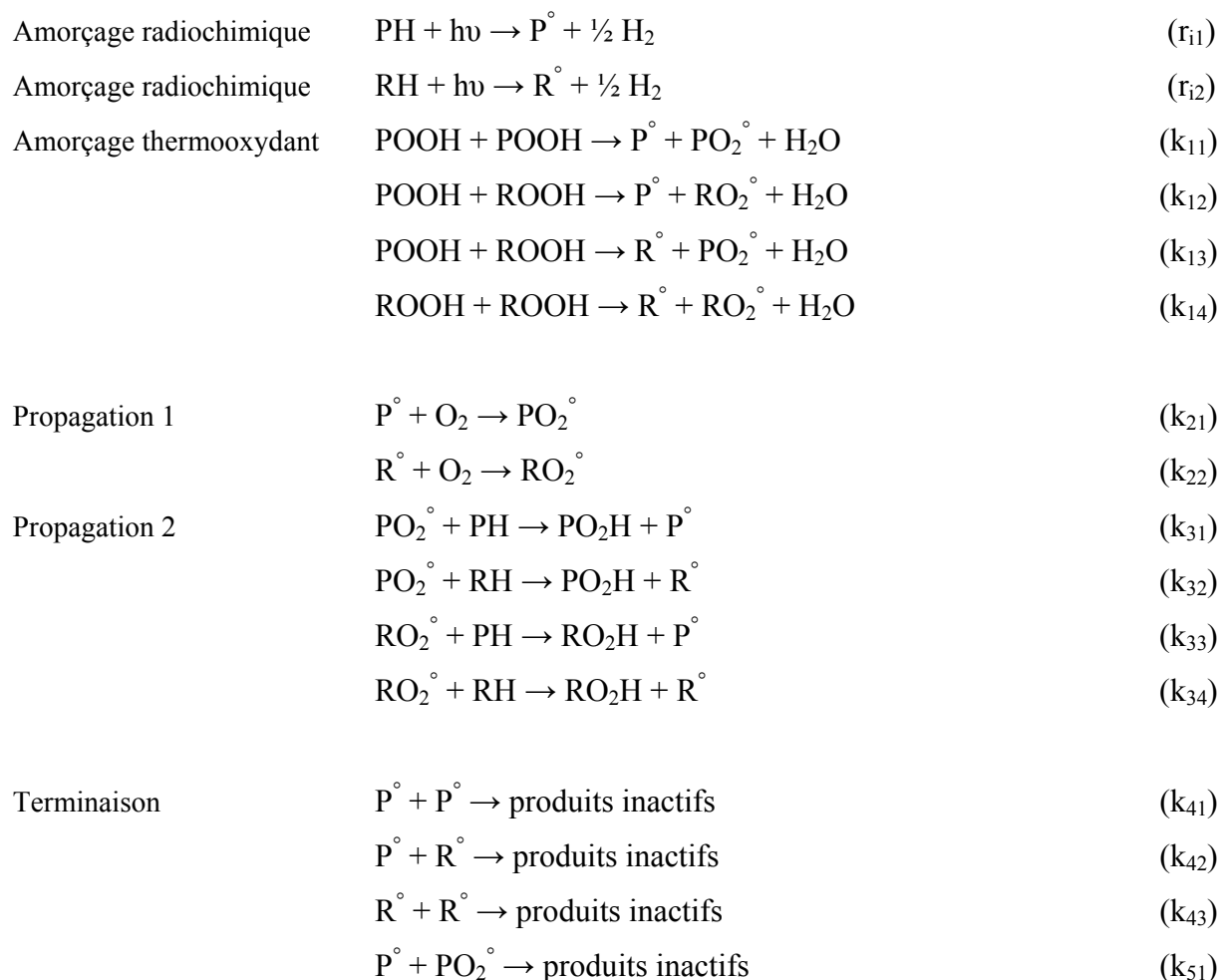
Dans l'avenir, il faudra probablement :

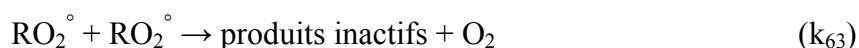
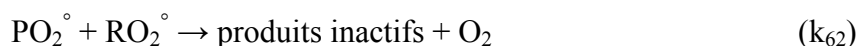
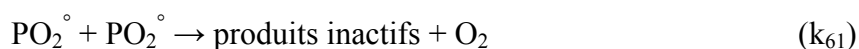
- dans le cas du phénol étudié, compléter les essais de vieillissement par des expositions à des températures plus basses que 100°C. Il faut que nous parvenions à des données assez précises sur l'énergie d'activation des actes élémentaires de stabilisation, ce qui n'est pas évident compte tenu de la complexité des mécanismes. Des essais de vieillissement sous azote, pour confirmer le mécanisme d'exsudation, seront nécessaires.
- Dans le cas du sulfure étudié, les mêmes compléments expérimentaux s'imposent, mais en plus, il faudra mettre au point un procédé d'analyse permettant de déterminer les concentrations résiduelles de stabilisant, ce qui n'est pas évident étant donnée la faible absorption UV de ces molécules (faible sensibilité de la détection UV en HPLC).
- Pour les deux types de stabilisants ci-dessus, il faudra ensuite réaliser un programme d'essais comparatifs permettant d'établir, au moins de façon sommaire, les relations structure-propriétés pour les familles des phénols et des sulfures, de manière à pouvoir

estimer les paramètres cinétiques dans n'importe quel cas. L'ensemble des études ci-dessus devra être répété pour les autres familles de stabilisants, en particulier les phosphites et amines encombrées (HALS).

Le volume de recherches nécessaires pour parvenir à un état de connaissances acceptable, c'est-à-dire à la possibilité de réaliser une base de données capable d'alimenter le modèle en toutes circonstances, justifierait facilement une deuxième thèse avec un doctorant rompu aux méthodes analytiques. Contrairement à ce que l'on a longtemps pensé, les synergies éventuelles entre stabilisants ne posent pas de problèmes particulièrement aigus, car le modèle est capable de les simuler sans paramètre ajustable supplémentaire.

La troisième étape, qui porte sur le passage de l'homopolymère au copolymère, implique un saut dans l'échelle des complexités, qui peut être illustré par le schéma mécanistique suivant, relatif à la cooxydation d'un polymère comportant deux sites oxydables : RH et PH. On ne considère ici que la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes :





On voit donc qu'il s'agit d'identifier 22 constantes de vitesse, là où, dans le cas d'un site unique, il n'y en avait que 6 ! Le problème, déjà très difficile à résoudre avec 6 paramètres, devient extrêmement compliqué avec 22. Il ne pourra vraisemblablement être résolu qu'avec bon nombre de simplifications, mais lesquelles ? Et comment les valider ?

Il nous semble, avec le recul, que démarrer cette étude avec un système à trois comonomères (l'éthylène, le propylène et le diène qui, étant insaturé, est très réactif), était trop ambitieux. Nous proposons donc de démarrer avec des copolymères statistiques éthylène-propylène, avec différentes concentrations en unités propylène, et de tenter de résoudre le problème de cinétique relatif au schéma ci-dessus. Il faut savoir que, grâce à nos études préalables sur le polyéthylène et sur le polypropylène, nous connaissons un certain nombre de ces paramètres, en particulier r_{11} , r_{12} , k_{11} , k_{14} , k_{21} , k_{22} , k_{31} , k_{34} , k_{41} , k_{43} , k_{51} , k_{54} , k_{61} , et k_{63} . Seules les constantes des réactions mixtes doivent être déterminées, et peut-être peuvent-elles l'être par voie semi-empirique, mais ceci reste à établir.

Si les délais d'obtention des copolymères étaient suffisamment courts, une telle étude pourrait être réalisée dans le cadre d'un stage post-doctoral d'un an, sous réserve d'absence de complications inattendues.

Le problème étant résolu, on pourrait alors passer au terpolymère sur lequel on dispose de nombreuses données bibliographiques qu'il s'agira avant tout de synthétiser en utilisant le modèle cinétique comme grille de lecture.

Enfin, la quatrième étape (polymères chargés) fait l'objet d'études par le GEMPPM (INSA Lyon, G. Vigier) et le LMS (Ecole Polytechnique, E. Chabert). C'est à l'issue de ces études que nous pourrions apprécier l'ampleur du travail qui reste à accomplir en termes de modélisation cinétique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

Achimsky L., thèse de doctorat de l'Ensam-Paris (directeur : J. Verdu), « Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylène », 1996.

Alberino L.M. et Graessley W.M., *J. Phys. Chem.*, **72**, 4229, 1968.

Alexander P. et Tomms D.J., *Radiat. Res.*, **9**, 509, 1958.

Alexander P., Black R.M. et Charlesby A., *Proc. R. Soc. London., Ser. A.*, **232**, 31, 1955.

Allen N.S. et Katami H., *Polymer Durability, Degradation, Stabilization and Lifetime Prediction*, Chapitre 33, pp.537-554, 1996.

Arakawa K., Seguchi T., Watanabe Y., Hayakawa N., Kuriyama I. et Machi S., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, p.2123, 1981.

Assink R.A., Gillen K.T. et Sanderson B., *Polymer*, **43**, pp.1349-1355, 2002.

ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Plastics, **08.02**, Plastics (II): D 2383-D 4322, D3418-82, pp.336-340, 1995.

Atlas of Polymer and Plastics Analysis, **03**, « Additives and Processing Aids », Hummel/Scholl, 1984.

Audouin L., Achimsky L., et Verdu J., dans *Handbook of Polymer Degradation, second ed.*, Marcel Dekker, New York, p.727, 2000.

Audouin L., Langlois V., Verdu J. et de Bruijn J.C.M., *J. Mat. Sci.*, **29**, p.569, 1994.

Audouin L. et Verdu J., dans *Radiation Effects on Polymers, ACS*, Chapitre 29, pp.473-484, 1991.

Ayrey G. et Turner D.T., *Polymer*, **5**, 589, 1964.

Baccaro S., Buontempo U. et d'Atanasio P., *Rad. Phys. and Chem.*, **42**, 211, 1993.

Bair H.E., *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 6, pp.435-439, 1973.

Balanzat E., Bouffard S., Le Moël A. et Betz N., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, **91**, pp.140-145, 1994.

Barnaba P., Cordischi D., Delle Site A. et Mele A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 3672, 1966.

Bateman L., Gee G., Morris A.L. et Watson W.F., *Disc. Far. Soc.*, **10**, 250, 1951.

Bateman L., *Q. Rev. (London)*, **8**, 147, 1947.

Baum B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, pp.281-288, 1959.

Benson S.W., *Adv. Chem. Ser.*, **77**, 74, 1968.

Billingham N.C., Calvert P.D., Prentice P. et Ryan T.G., *Polymer Preprints*, **18**, p.476, 1977.

Billingham N.C., Prentice P. et Walker T.J., *J. Polym. Sci., Part C, Symposium n°57*, p.287, 1976.

Bogaevskaya T.A., Gatovskaya T.V. et Kargin V.A., *Vysokomol. Soedin.*, **B 9**, p.665, 1967.

Böhm G.G.A., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed.), Academic Press, New York, Chapitre 12, vol. 2, 1972.

Bolland J.L., *Proc. Roy. Soc.*, **A186**, 218, 1946.

Bolland J.L.B. et Gee G., « Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber ABD Related Materials II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins », *Trans. Faraday Soc.*, **42**, pp.236-243, 1946.

Bolland J.L.B. et Gee G., « Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber ABD Related Materials III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation », *Trans. Faraday Soc.*, **42**, pp.244-252, 1946.

Bovey F.A., « Effect of Ionizing Radiation on Synthetic and Natural Polymers », Wiley Interscience, New York, 1958.

Brovkova V.A. et Bagdasaryan Kh., *Khim. Vysok. Energ.*, **3**, 174, 1969.

Burlant W., Green D. et Taylor C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 296, 1959.

Bykov Ye.V., Bystritskaya Ye.V. et Karpukhin O.N., *Polymer Science USSR*, **29**, 7, pp.1479-1485, 1987.

Calvert P.D. et Billingham N.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, pp. 357-370, 1979.

Calvert P.D. et Ryan T.G., *Polymer*, **19**, p.611, 1978.

Cambon S., thèse de doctorat de l'université Blaise Pascal (directeur : J-L. Gardette), « Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM », 2001.

Carlsson D.J., Dobbin C.J.B. et Wiles D.M., *Macromolecules*, **18**, 1793, 1985.

Carlsson D.J. et Wiles D.M., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C14**, 65, 1976.

Carlsson D.J. et Wiles D.M., *Macromolecules*, **2**, p.597, 1969.

Celette N., thèse de doctorat de l'université Claude Bernard Lyon I (directeur : J. Davenas), « Vieillissement sous irradiation d'EPDM : Modification des propriétés d'usage », 2001.

Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Wiley-Interscience, New York, « Primary Radiation-Chemical Processes », Chapitre II, 1962.

Charlesby A. et Pinner S.H., *Proc. Roy. Soc., Londres*, **A249**, 367, 1959.

Chien J.C.W. et Jabloner H., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, p.393, 1968.

Chien J.C.W., « Polymer Reactions. II. Thermal Decomposition of Polyethylene Hydroperoxide », *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, pp.375-379, 1968.

Chien J.C.W., Vandenberg E.J. et Jabloner H., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **6**, p.381, 1968.

Christophorov L.G., « Atomic and molecular radiation physics », Wiley, New York, 1971.

Clough R., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, New York, « Radiation-Resistant Polymers », 1988.

Clough R.L., *J. Chem. Phys.*, **87**, 1588, 1987.

Clough R.L., Gillen K.T. et Quintanan C.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, pp.359-377, 1985.

Colin X., Audouin L. et Verdu J., *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, pp.309-321, 2004.

Colin X., Fayolle B., Audouin L. et Verdu J., *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, pp.67-74, 2003.

Colin X., Khelidj N., Audouin L. et Verdu J., « On a Transition around 85°C in PE Oxidation Kinetics. Its Consequences on Kinetic Modelling », *3rd International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation (MoDeSt 3)*, Lyon (France), 2004.

Colin X., Khelidj N., Audouin L. et Verdu J., « Radiochemical Aging of Polyethylene. A Simplified Approach for Lifetime Prediction », *Proceedings de l'ICSD 2004, 8th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, **1**, p.296, 2004.

Colin X. et Verdu J., *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, Hermes Science Publications, Paris, **12**, pp.163-186, 2002.

Corbin D., thèse de doctorat de l'université de Caen (directeur : E. Balanzat), « Etude de l'oxydation et de la tenue d'élastomères irradiés : conséquences sur l'intégrité des câbles électriques lors d'une situation accidentelle d'un réacteur à eau pressurisée », 2001.

Cunliffe A.V. et Davis A., *Polym. Degrad. Stab.*, **4**, pp.17-37, 1982.

David C., Borsu M. et Geuskens G., *Eur. Polym. J.*, **6**, 959, 1970⁽¹⁾.

David C., Demarteau W., Derom F. et Geuskens G., *Polymer*, **11**, 61, 1970⁽²⁾.

David C., Fuld D. et Geuskens G., *Makromol. Chem.*, **139**, 269, 1970 ; **160**, 135, 1972.

Decker C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, p.3321, 1976.

Decker C. et Mayo F.R., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **11**, pp.2847-2877, 1973.

Decker C., Mayo F.R. et Richardson H., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **11**, pp.2879-2898, 1973.

Dély N., thèse de doctorat de l'université de Caen (directeur : E. Balanzat), « Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de dioxygène », p.196, 2005.

Dole M., dans *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. Ed. M. Dole, Academic Press, New York, **11**, p.263, 1973.

Dudurov V.V., *Kinet. Katal.*, **4**, 214, 1963.

Emanuel N.M. et Buchachenko A.L., *Chemical Physics of Ageing and Stabilization of Polymers*, Moscou, p.359, 1982.

Emanuel N.M., *Polym. Sci. USSR*, **27**, pp.1505-1526, 1985.

Farmer E.H. et Shipley F.W., *J. Polym. Sci.*, **1**, 293, 1946.

Farmer E.H., *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 86, 1947.

Fayolle B., thèse de doctorat de l'Ensam-Paris (directeur : J. Verdu), « Fragilisation du Polypropylène Induite par Oxydation », 2001.

Fayolle B., Audouin L. et Verdu J., *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, p.333, 2000.

Ferse A., Wuckel L. et Koch W., *Kolloid-Z.Z. Polym.*, **224**, 33, 1968.

Fischer H. et Langbein W., *Kolloid-Z.Z. Polym.*, **216-217**, 329, 1967.

Florin R.E. et Wall L.A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **65A**, 375, 1961.

Frank H.P. et Lehner H., *J. Polym. Sci., Part C, Symposium n°31*, p. 193, 1970.

Furneaux G.C., Ledbury K.J. et Davis A., *Polym. Degrad. Stab.*, **3**, pp.431-442, 1981.

Gardette J.L., « Caractérisation des Polymères par Spectrométrie Optique », *Techniques de l'Ingénieur, Traité « Analyses et Caractérisation »*, **P 3762**, 1997.

Gardette J.L. et Lemaire J., « Advantages and Limits of Hydroperoxide Titration Methods in Solid Polymers », *Polymer Photochemistry*, **7**, pp.409-416, 1986.

Gedde U.W., Viebke J., Leijström H. et Ifwarson M., *Polym. Eng. Sci.*, **34**, p. 1773, 1994.

Geuskens G. et Kabamba M.S., *Polym. Degrad. Stab.*, **4**, pp.69-76, 1982.

Geymer D.O., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed.), Academic Press, New York, Chapitre 1, vol. 2, 1972.

Gillen K.T. et Clough R.L., « Investigation of Cable Deterioration Inside Reactor Containment », *Nuclear Technology*, **59**, pp.344-354, 1982.

Gillen K.T. et Clough R.L., *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, **23**, p.2683, 1985.

Gillen K.T. et Clough R.L., dans *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, **2**, p.167, 1989.

Gillen K.T. et Clough R.L., *Polymer*, **33**, p.4358, 1992.

Gillen K.T., Celina M. et Clough R.L., *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, pp.429-447, 1999.

Gillen K.T., Wise J. et Clough R.L., *Polym. Degrad. Stab.*, **47**, pp.149-161, 1995.

Golden J.H., *J. Polym. Sci.*, **45**, 533, 1960.

Golden J.H., *Makromol. Chem.*, **81**, 51, 1965.

Gorelik B.A., Goldberg V.M., Ivanov A.I. et Semenenko E.I., *Vysokomol. Soedin., Ser. B.*, **21**, 298, 1979.

Graessley W.W., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed.), Academic Press, New York, Chapitre 4, vol. 2, 1972.

Grassie N. et Scott G., *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, London, 1985, « Degradation in special environments », Chapitre 7.

Grassie N. et Scott G., *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, London, 1985, « Antioxidants and stabilisers », Chapitre 5.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, pp.29-50, 1995.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, pp.131-144, 1996.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **55**, pp.21-43, 1997.

Hansen R.H., Martin W.M. et de Benedictis T., *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **39**, 6, T301, 1963.

Hawkins W.L., Matreyek W. et Winslow F.H., *J. Polym. Sci.*, **41**, pp.1-10, 1959.

Heacock J.F., Mallory F.B. et Gay F.P., *J. Polym. Sci. A1*, **6**, p.2921, 1968.

Horng P.L. et Klemchuk P.P., *Polym. Stab. Degrad.*, pp.235-246, 1984.

Horng P.L. et Klemchuk P.P., dans *Klemchuk PP, editor. Polym. Stab. Degrad., ACS Symposium series 280, Washington, DC: ACS; pp.235-246, 1985.*

Howard J.B. et Gilroy H.M., *Polym. Engin. Sci.*, **15**, 268, 1975.

Howard J.B., *Polym. Engin. Sci.*, **13**, 429, 1973.

Iring M., Laszlo-Hedvig S., Barabas K., Kelen T., Tüdös F., *Europ. Polym. J.*, **14**, pp.439-442, 1978.

Iring M., Laszlo-Hedvig S., Kelen T., Tüdös F., *J. Polym Sci: Symp.*, **57**, pp.55-63, 1976.

Iring M., Tüdös F., Fodor Zs., Kelen T., *Polym. Degrad. Stab.*, **2**, pp.143-153, 1980.

Itzhaki R.F. et Alexander P., *Radiat. Res.*, **15**, 553, 1961.

Ivanchenko P.A., Kharitonov V.V. et Denisov Y.E.T., *Polym. Sci. USSR*, **11**, pp.1840-1852, 1969.

Kamiya Y. et Niki E., « Oxidative Degradation », dans *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Ed. H.H.G. Jellinek*, Chapitre 3, 79-147, 1978.

Kardash N.S. et Krongauz V.A., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **197**, 836, 1971.

Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C. et Prunier V., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, pp.1593-1597, 2006.

Klemchuk P.P. et Horng P.L., *Polym. Degrad. Stab.*, **7**, pp.131-151, 1984.

Korcek S., Chenier J.H.B., Howard J.A. et Ingold K.U., *Can. J. Chem.*, **50**, p.2285, 1972.

Kotliar A.M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 134, 1959.

Kovarova-Lerchova, J., Pilar J., Samay G., et Pospisil, J., *Eur. Polym. J.*, **14**, pp. 601-605, 1978.

Kusky R.P., *J. Polym. Sci.*, **A1**, 10, p.1745, 1972.

Lacoste J. et Carlsson D.J., *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **30**, pp.493-500, 1992.

Langlois V., thèse de doctorat de l'Ensam-Paris (directeur : J. Verdu), « Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé », 1992.

Langlois V., Audouin L., Verdu J. et Courtois P., *Polym. Degrad. Stab.*, **40**, pp. 399-409, 1993.

Luongo J.P., *J. Polym. Sci.*, **42**, p.139, 1960.

Luongo J.P., *J. Polym. Sci.*, **B1**, p.141, 1963.

Makhlis F.A., *Rad. Phys. Chem. of Polym.*, Moscou, p.326, 1972.

Mallegol J., Carlsson D.J. et Deschenes L., *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, pp.259-267, 2001.

Mandelkern L., *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed.), Academic Press, New York, Chapitre 13, vol. 1, 1972.

Matsuo H. et Dole M., *J. Phys. Chem.*, **63**, 837, 1959.

Michaels A.S. et Bixler H.J., *J. Polym. Sci.*, **50**, pp.393 et 413, 1961.

Miller S.M., Spindler M.W. et Vale R.L., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 2537, 1963.

Mittelhauser H.M. et Graessley W.W., *Polymer*, **10**, 439, 1969.

Moisan J.Y., *Europ. Polym. J.*, **16**, p. 979, 1980.

Moore J.A. et Choi J.O., *ACS Symposium Series 475*, ACS Washington, Chapitre 11, pp.156-192, 1991.

Morita Y., Yagi Y. et Kawakami W., dans *Radiation Effects on Polymers*, ACS Symposium Series 475, Chapitre 30, pp.485-499, 1991.

O'Donnel J.H. et Sangster D.F., « Principles of radiation chemistry », Arnold, Londres, 1970.

Papet G., thèse de doctorat de l'Ensam-Paris (directeur : J. Verdu), « Etude cinétique du vieillissement radiochimique du polyéthylène », 1987.

Papet G., Audouin L. et Verdu J., *Rad. Phys. Chem.*, **33**, p.329, 1985.

Park G.S. et Crank J., « Diffusion in Polymers », Academic Press Inc., New York, pp.49 et 63, 1981.

Petruj J. et Marchal J., *Radiat. Phys. and Chem.*, **16**, pp.27-36, 1980.

Polymer Handbook, Third Edition, Bandrup, J. et Immergut E.H., John Wiley & Sons, New York, 1989.

Reich L. et Stivala S.S., « Kinetics and Mechanism of Oxidative Degradation of Polymers », dans *Elements of Polymer Degradation*, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, Chapitre 5, 228-293, 1972.

Reich L. et Stivala S.S., « Oxidation of Simple Hydrocarbons in the Absence of Inhibitors and Accelerators », dans *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, Kinetics and Mechanisms*, Ed. Marcel Dekker, INC., Chapitre 2, 31-127, 1969.

Rincon-Rubio L.M., Colin X., Audouin L. et Verdu J., *Rubber Chemistry and Technology*, **76**, 2, pp.460-482, 2003.

Rivaton A., Cambon S. et Gardette J.L., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **227**, pp.343-356, 2005.

Rivaton A., Cambon S. et Gardette J.L., *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, pp.136-143, 2006.

Roberts G.P., Budzol M. et Dole M., *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1729, 1971.

Roe R.J., Bair H.E. et Gieniewski C., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **18**, p. 843, 1974.

Russel G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, p.3871, 1957.

Ryan T.G., Calvert P.D. et Billingham N.C., dans *Advances in Chemistry Series*, **169**, « Stabilization and Degradation of Polymers », D.L. Allara et W.L. Hawkins, Eds Am. Chem. Soc., Washington D.C., p.261, 1978.

Salovey R. et Dammont F.R., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 2155, 1963.

Schnabel W. et coll., *Int. J. Radiat. Appl. Instr. C* **33**, 23 (1989) et *C* **37**, 131 (1991).

Schnabel W. et Dole M., *J. Phys. Chem.*, **67**, 295, 1963.

Schnabel W. et Schamberg E., *Makromol. Chem.*, **104**, 9, 1967.

Schnabel W., *Makromol. Chem.*, **131**, 287, 1970.

Schnabel W., *Polymer Degradation, Principals and Practical Applications*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1981, « Degradation by High Energy Radiation », Chapitre 5.

Scott G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam, 1965.

Seguchi T., Arakawa K., Masayuki I., Hayakawa N. et Machi S., *Radiat. Phys. and Chem.*, **21**, pp.495-501, 1983.

Seguchi T., Hashimoto S., Arakawa K., Hayakawa N., Kawakami W. et Kuriyama I., *Radiat. Phys. and Chem.*, **17**, pp.195-201, 1981.

Seguchi T. et Yamamoto Y., *JAERI* 1299, p.16, 1986.

Shelton J.R., *Rubber Chem. Techno.*, **49**, 147, 1975.

Shultz A.R., Roth P.I. et Berge J.M., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1651, 1963.

Swallow A.J., « Radiation chemistry », Longman, Londres, 1973.

Tagawa T., Tsuchida E., Shinohara I., Hagiwara M. et Kagiya T., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 287, 1975.

Technique of Organic Chemistry, Weissberger A., Interscience Publishers, New York, 1951.

Tobolsky A.V., Metz D.J. et Merosbian A.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1942, 1959.

Todd A., *J. Polym. Sci.*, **42**, 223, 1960.

Trotignon J.P., Verdu J., Dobracginsky A. et Piperaud M., « Précis des Matières Plastiques », Nathan, Paris, p.34, 1996.

Tüdos F., Iring M., *Acta Polym.*, **39 (1/2)**, pp.19-26, 1988.

Tüdos F., Iring M., Kelen T., « Oxidation of Polyolefins », *Proceedings of the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, Ed. A.V. Patsis, **1**, pp.86-98, 1985.

Turner D.T., *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, L. Bateman (Ed.), Wiley, New York, p.536, 1963.

Uri N., dans *Autoxidation and Antioxidants*, Ed. W.O. Lundberg, Interscience Publishers, New York, p.55, 1961.

Van Krevelen D.W., « Properties of Polymers. Their estimation and correlation with chemical structure – 3rd edition », Elsevier, New-York, pp.406 et 412-413, 1976.

Verdu J., *Techniques de l'Ingénieur*, Plastiques : Vieillissement chimique, A-3151, 1990.

Verdu J., Rychly J. et Audouin L., *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, pp.503-509, 2003.

Vogel P., Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), « Théorie « simpliste » de la couleur (spectroscopie UV-Visible) », p.20.

Wall L.A. et Brown D.W., *J. Phys. Chem.*, **61**, 129, 1957.

Waterman D.C. et Dole M., *J. Phys. Chem.*, **74**, 1906, 1970.

Wei P.E., « Determination of ethylene-propylene copolymer composition by infrared analysis », *Analytical Chemistry*, **33**, pp.215-217, 1961.

Winslow F.H., Aloisio C.J., Hawkins W.L., Matreyek W. et Matsuoka S., *Chem. Ind.*, **533**, p.1465, 1963.

Wu G., Katsumura Y., Kudoh H., Morita Y. et Seguchi T., *JAERI-conf 2000-001*.

Wunderlich B., *Thermal Analysis*, Academic Press Inc., Londres, 1990.

Wündrich K., *Kolloid Z.Z. Polym.*, **226**, 116, 1968 ; *Angew. Makromol. Chem.*, **8**, 167, 1969.

Yonetani K. et Graessley W.W., *Polymer*, **11**, 222, 1970.

Zaharescu T., Vilcu R. et Podina C., *Polymer Testing*, **17**, pp.587-596, 1998.

ANNEXES

ANNEXE I

PREPARATION DES « FILMS » d'EPDM pour l'ANALYSE GRAVIMETRIQUE

Nous avons cherché à préparer des films caractérisés par une épaisseur de l'ordre de 100 μm . Connaissant les dimensions géométriques d'une coupelle (contenant recevant la solution de polymère), nous pouvons déterminer quelle quantité de solution, et à quelle concentration de polymère, nous devons déposer dans la coupelle afin d'atteindre cette épaisseur de 100 μm .

On assimile la coupelle à un cylindre dont la hauteur correspondrait à l'épaisseur de film désirée, à savoir, 100 μm . Le diamètre étant de 5,6 cm, nous obtenons donc un volume de polymère de :

$$V = \pi \left(\frac{5.6}{2} \right)^2 \times 100 \cdot 10^{-4} \approx 0.246 \text{ cm}^3.$$

Si l'on considère la densité des élastomères égale à 0,86 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, nous arrivons à une masse de polymère à déposer d'environ 0,212 g.

Quelle quantité de solution doit-on alors utiliser pour atteindre l'épaisseur souhaitée ?

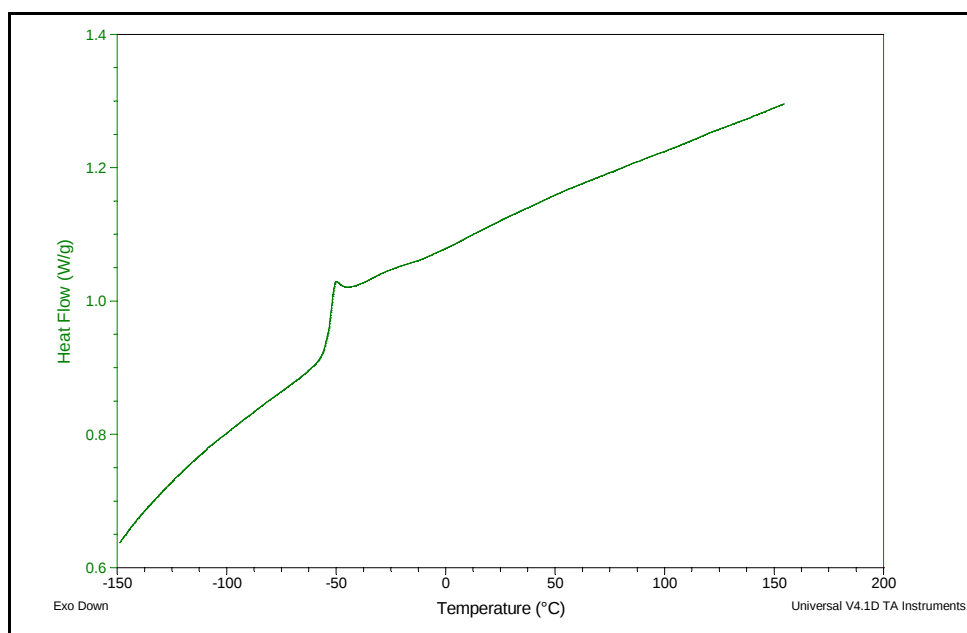
La solution de polymère est obtenue par le mélange de 1 g de l'élastomère et de 50 mL de cyclohexane, dont la densité est de 0,78 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ceci nous donne donc une masse de solvant d'environ 39g. Nous sommes donc en présence d'une solution à 2,5% en masse de polymère. Sachant que d'après nos calculs précédents, il nous faut déposer une masse d'élastomère de 0,212 g, la quantité de solution à disposer dans la coupelle est de 8,5 g environ.

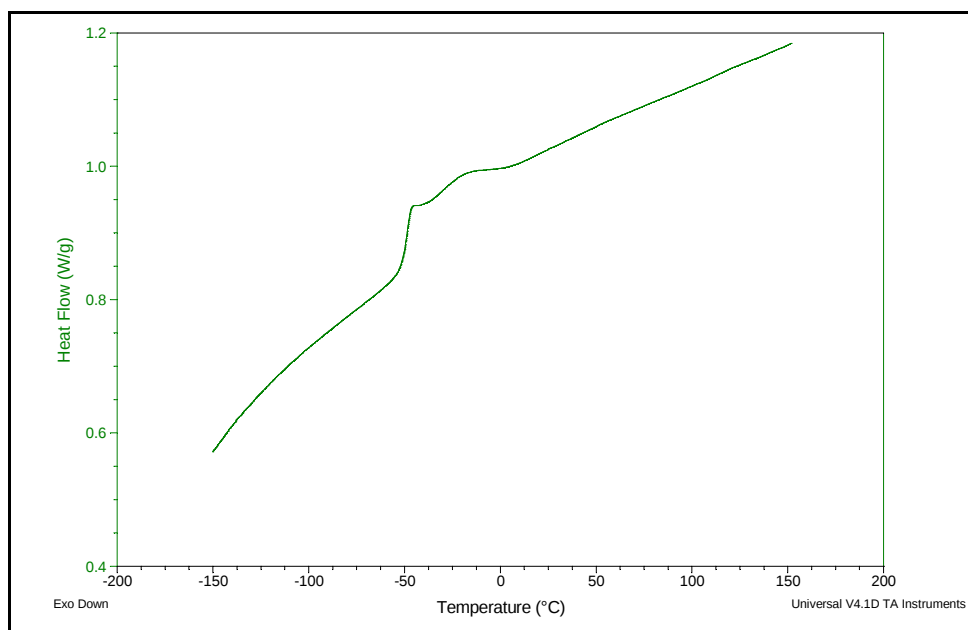
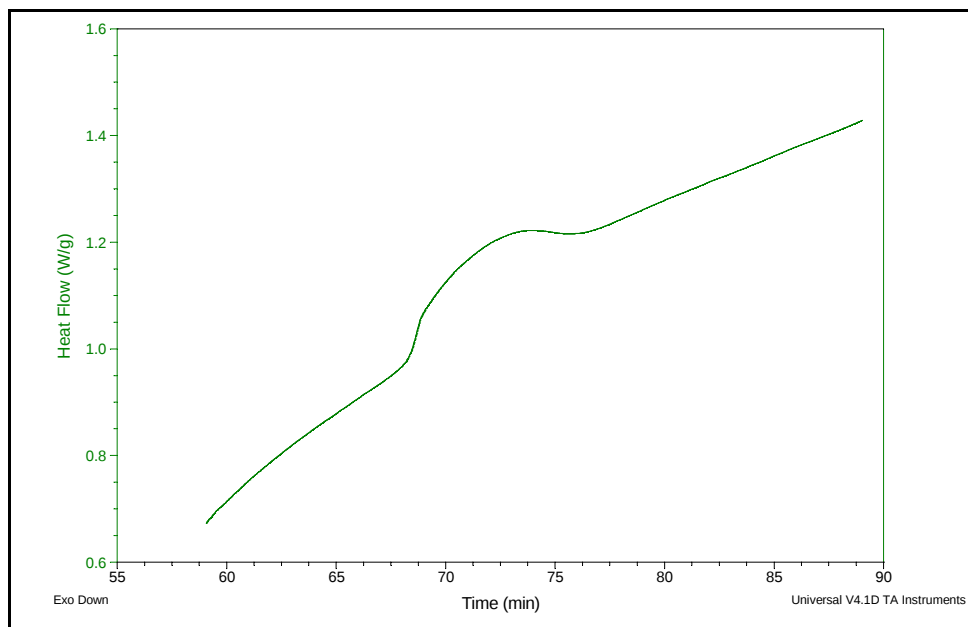
ANNEXE II

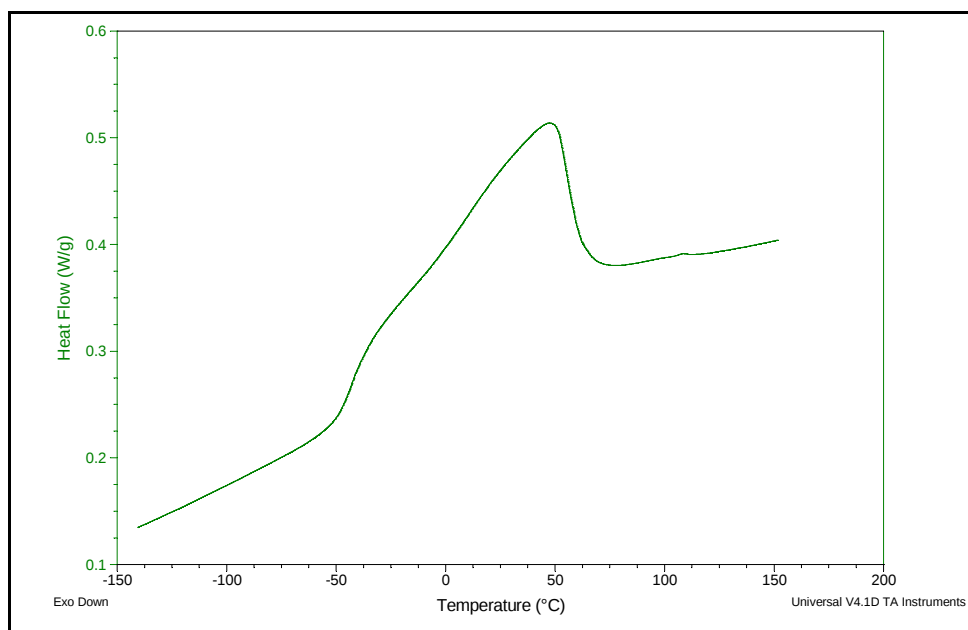
ANALYSES DSC DES ELASTOMERES EPDM

Nous présentons ici les quatre thermogrammes obtenus pour les élastomères Et 42, 50, 58 et 70 réalisés sur la DSC Q1000 de TA Instruments avec un programme de température conforme à la norme ASTM D3418 [Annual Book of ASTM Standards, 1995]. Notons que seule la montée en température est présentée :

1) EPDM Et 42



2) EPDM Et 50**3) EPDM Et 58**

4) EPDM Et 70

ANNEXE III

RESOLUTION ANALYTIQUE DU SYSTEME D'EQUATIONS DIFFERENTIELLES RELATIF A LA THERMOOXYDATION DU PE PUR

Nous rappelons le schéma mécanistique duquel découle le schéma cinétique que nous allons résoudre analytiquement :



$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = k_{1b} [\text{POOH}]^2 - k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] + k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] + 2k_{63} [\text{PO}^\circ \text{ }^\circ\text{OP}]_{\text{cage}}$$

$$\frac{d[\text{PO}_2^\circ]}{dt} = k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_2 [\text{O}_2] [\text{P}^\circ] - k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_{60} [\text{PO}_2^\circ]^2$$

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -2k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ]$$

$$\frac{d[\text{PO}^\circ \text{ }^\circ\text{OP}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{60} [\text{PO}_2^\circ]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63}) [\text{PO}^\circ \text{ }^\circ\text{OP}]_{\text{cage}}$$

En appliquant l'hypothèse de l'état stationnaire aux radicaux, nous aboutissons aux équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PO}^\circ \text{ } ^\circ \text{OP}]}{dt} \Big|_{\text{cage}} = 0 &\Rightarrow [\text{PO}^\circ \text{ } ^\circ \text{OP}]_{\text{cage}} = \frac{k_{60}}{(k_{61} + k_{62} + k_{63})} [\text{PO}_2^\circ]^2 \\ \frac{d[\text{radicaux}]}{dt} = 0 &\Rightarrow 2k_{1b} [\text{POOH}]^2 + 2k_{63} [\text{PO}^\circ \text{ } ^\circ \text{OP}]_{\text{cage}} - 2k_{60} [\text{PO}_2^\circ]^2 = 0 \\ &\Rightarrow [\text{POOH}]^2 = \frac{k_{60} k_t}{k_{1b} (k_t + k_{63})} [\text{PO}_2^\circ]^2, \text{ avec } k_t = k_{61} + k_{62} \\ &\Rightarrow [\text{PO}_2^\circ]^2 = \frac{k_{1b}}{k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) [\text{POOH}]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{D'où } \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -2k_{1b} [\text{POOH}]^2 + k_3 [\text{PH}] \left(\frac{k_{1b}}{k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} [\text{POOH}] \\ &\Rightarrow [\text{POOH}] = \frac{[\text{POOH}]_\infty}{1 + b \exp(-Kt)} \\ \text{avec } [\text{POOH}]_\infty &= \frac{k_3 [\text{PH}] \left(\frac{k_{1b}}{k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2}}{2k_{1b}} \left([\text{POOH}]_\infty \text{ est tel que } \frac{d[\text{POOH}]}{dt} \rightarrow 0 \right) \\ &\Rightarrow [\text{POOH}]_\infty = \frac{k_3 [\text{PH}]}{2(k_{1b} k_{60})^{1/2}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \\ \text{avec } b &= \frac{[\text{POOH}]_\infty - [\text{POOH}]_0}{[\text{POOH}]_0} = \frac{k_3 [\text{PH}]}{2(k_{1b} k_{60})^{1/2} [\text{POOH}]_0} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} - 1 \\ \text{et } K &= k_3 [\text{PH}] \left(\frac{k_{1b}}{k_{60}} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} [\text{PO}_2^\circ]^2 &= \frac{k_{1b}}{k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \frac{k_3^2 [\text{PH}]^2}{4k_{1b} k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \\ &\Rightarrow [\text{PO}_2^\circ] = \frac{[\text{PO}_2^\circ]_\infty}{1 + b \exp(-Kt)} \quad \text{avec } [\text{PO}_2^\circ]_\infty = \frac{k_3 [\text{PH}]}{2k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \end{aligned}$$

Nous avons aussi :

$$\begin{aligned}
 [P^\circ] &= \frac{1}{k_2 [O_2]} \left(\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} - k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PH][PO_2^\circ] + 2k_{60} [PO_2^\circ]^2 \right) \\
 \Rightarrow [P^\circ] &= \frac{1}{k_2 [O_2]} \left(\frac{bK [PO_2^\circ]_\infty \exp(-Kt)}{(1 + b \exp(-Kt))^2} - \frac{k_{1b} [POOH]_\infty^2}{(1 + b \exp(-Kt))^2} + \frac{k_3 [PH][PO_2^\circ]_\infty}{1 + b \exp(-Kt)} + \frac{2k_{60} [PO_2^\circ]_\infty^2}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \right) \\
 \Rightarrow [P^\circ] &= \frac{k_3^2 [PH]^2}{2k_2 k_{60} [O_2]} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(b \left(1 + \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_{60}}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \right) \cdot \exp(-Kt) + \frac{k_{63}}{k_t} + \frac{3}{2} \right)
 \end{aligned}$$

d'où pour $t \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned}
 [P^\circ]_\infty &= \frac{3}{4} \frac{k_3^2 [PH]^2}{k_2 k_{60} [O_2]} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \left(1 + \frac{2}{3} \frac{k_{63}}{k_t} \right) \\
 \Rightarrow [P^\circ] &= \frac{[P^\circ]_\infty}{1 + \frac{2}{3} \frac{k_{63}}{k_t}} \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{k_{63}}{k_t} + \frac{2}{3} b \left(1 + \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_{60}}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \right) \cdot \exp(-Kt) \right)
 \end{aligned}$$

$$\text{Or } \frac{k_{1b}}{k_{60}} < 10^{-3}$$

$$\Rightarrow [P^\circ] \approx \frac{[P^\circ]_\infty}{1 + \frac{2}{3} \frac{k_{63}}{k_t}} \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{k_{63}}{k_t} + \frac{2}{3} b \exp(-Kt) \right)$$

De plus, nous pouvons exprimer la vitesse d'oxydation de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 r_{ox} &= -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [O_2] [P^\circ] - k_{60} [PO_2^\circ]^2 \\
 \Rightarrow r_{ox} &= \frac{d[PO_2^\circ]}{dt} - k_{1b} [POOH]^2 + k_3 [PH][PO_2^\circ] + k_{60} [PO_2^\circ]^2 \\
 \Rightarrow r_{ox} &= \frac{3k_3^2 [PH]^2}{4k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{k_{63}}{k_t} + \frac{2}{3} b \left(1 + \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_{60}}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \right) \cdot \exp(-Kt) \right) \\
 &\quad - \frac{k_3^2 [PH]^2}{4k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^2 \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \\
 \Rightarrow r_{ox} &= \frac{k_3^2 [PH]^2}{2k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} + b \left(1 + \sqrt{\frac{k_{1b}}{k_{60}}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \right) \cdot \exp(-Kt) \right)
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow r_{ox} = \frac{r_s}{1 + \frac{k_{63}}{2k_t}} \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} + b \left(1 + \sqrt{\frac{k_{lb}}{k_{60}}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right)^{1/2} \right) \cdot \exp(-Kt) \right)$$

$$\text{avec } r_s = \frac{k_3^2 [PH]^2}{2k_{60}} \left(1 + \frac{k_{63}}{k_t} \right) \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} \right)$$

$$\text{Or } \frac{k_{lb}}{k_{60}} < 10^{-3}$$

$$\Rightarrow r_{ox} \approx \frac{r_s}{1 + \frac{k_{63}}{2k_t}} \frac{1}{(1 + b \exp(-Kt))^2} \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} + b \exp(-Kt) \right)$$

$$\Rightarrow r_{ox} \approx \frac{r_s}{1 + \frac{k_{63}}{2k_t}} \frac{1}{1 + b \exp(-Kt)} \left(1 + \frac{k_{63}}{2k_t} \frac{1}{1 + b \exp(-Kt)} \right)$$

ANNEXE IV

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES LIEES AUX POINTS DES COURBES III.1., IV.6., IV.7. et IV.8.

Références liées à la courbe III.1.

Assink R.A., Gillen K.T. et Sanderson B., *Polymer*, **43**, pp.1349-1355, 2002.

Brenner W., Adler A., Oswald H.J., Turi E.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, p.2689, 1969.

Budrugaec P., *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **247**, pp.19-30, 1997.

Celina M. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, pp.613-626, 1996.

Ciutacu S. et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **29**, pp.321-329, 1990.

Clough R.L. et Gillen K.T., « Investigation of Cable Deterioration Inside Reactor Containment », *Nuclear Technology*, **59**, pp.344-354, 1982.

Expérimentations de l'ENSAM.

Fischer H. et al., *Kunststoffe*, **58**, p.625, 1968.

Geetha R., *Polym. Degrad. Stab.*, **23**, p.91, 1988.

Gillen K.T. et al., *Polymer*, **27**, p.225, 1986.

Gillen K.T. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, pp.429-447, 1999.

- Gillen K.T., Bernstein R. et Celina M., *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, pp.335-346, 2003.
- Gillen K.T., Celina M., Clough R.L. et Wise J., *TRIP*, **5**, 1997.
- Gillen K.T., Clough R.L., *Polym. Degrad. Stab.*, **24**, pp.137-168, 1989.
- Gillen K.T., Clough R.L., *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, pp.679-687, 1981.
- Harrington R. et Giberson R., *Mod. Plastics*, **36**, p.199, 1958.
- Harrington R., *Rubber Age*, **82**, p.461, 1957.
- Horhg P.L. et Klemchuk P.P., *Polymer Stabilisation and Degradation*, pp.235-246, 1984.
- Kubo J. et Otsuhata K., *Radiat. Phys. Chem.*, **39**, pp.261-268, 1992.
- Mares G. et al., *Polym. Degrad. Stab.*, **32**, pp.31-38, 1991.
- Medel F., Gomez-Barrena E., Garcia-Alvarez F., Rios R., Gracia-Villa L. et Puertolas J.A., *Biomaterials*, **25**, pp.9-21, 2004.
- Michel A., Hoang T.V., Guyot A., *J. Macromol. Sci., Part A, Chem.*, **12**, p.411, 1978.
- Morell W., Rost H., *International Conference on Nuclear Power Plants Aging*, San Diego, Californie, 1985.
- Morita Y., Yagi Y. et Kawakami W., *Radiation Effects on Polymers*, ACS, chap. 30, pp.485-499, 1991.
- Papet G., thèse de doctorat de l'Ensam-Paris (directeur : J. Verdu), « Etude cinétique du vieillissement radiochimique du polyéthylène », 1987.
- Plastics Additives Handbook, edited by R. Gachter and H. Muller, Hanser Publishers, Munich, p.40, 1983.

Publications du CERN.

Reynolds A.B., Bell R.M., Bryson N.M.N., Doyle T.E., Hall M.B., Mason L.R., Quintric L., Terwilliger P.L., *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, pp.103-110, 1995.

Sandelin M.J. et Gedde U.W., *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, p.331, 2004.

Seguchi T. et al., *American Nuclear Society 1984 Annual Meeting*, New Orleans, 1984.

Seguchi T., Arakawa K., Hayakawa N., Machi S., *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, pp.671-678, 1981.

Seguchi T., Arakawa K., Ito M., Hayakawa N., Machi S., *Radiat. Phys. Chem.*, **21**, p.495, 1983.

Spadaro G. et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **23**, p.445, 1984.

Torikai A., *Polym. Degrad. Stab.*, **16**, p.199, 1986.

Voigt J., *Hoechst AG*, 1969.

Wilski H., *Kolloid Z.Z. Polym.*, **251**, p.703, 1973.

Wilski H., *Kunststoffe*, **53**, p.862, 1963.

Wright B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, p.1905, 1963.

Wuckel L., Koch W., *Isotopenpraxis*, **8**, 1, 1972.

Références liées à la courbe IV.6.

Allen N.S. et Katami H., dans *Polymer Durability, Degradation, Stabilisation and Lifetime Prediction*, chap. 33, pp.537-554, 1996.

Allen N.S., Edge M., Holdsworth D., Rahman A., Catalina F., Fontan E., Escalona A.M., et Sibon F.F., *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, pp.57-67, 2000.

Bair H.E., *Polym. Eng. Sci.*, **13**, pp.435-439, 1973.

Baum B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, pp.281-288, 1959.

Baum B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, pp.281-288, 1959.

Biggs B.S., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.*, **No. 525**, p.137, 1953.

Biggs B.S., *Natl. Bur. Standards Circular 525, Polymer Degradation Mechanisms*, p.137, 1953.

Blum G.W., Shelton J.R. et Winn H., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, p.464, 1951.

Broska R. et Rychly J., *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, pp.271-278, 2001.

Chan M.G. et Hawkins W.L., *Polym. Eng. Sci.*, p.264, 1967.

Chirinos-Padron A.J., Hernandez P.H., Allen N.S., Vasilion C., Marshall G.P. et De Poortere M., *Polym. Degrad. Stab.*, pp.177-189, 1987.

Chirinos-Padron A.J., Suarez F.A. et Berroteran H., *Polym. Degrad. Stab.*, **14**, pp.295-306, 1986.

Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N.S. et Fontan E., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **147**, p.213, 2002.

Costa L., Luda M.P. et Trossarelli L., *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, pp.41-54, 1997.

Dinoiu V., Gorghiu L.M., Jipa S., Zaharescu T., Setnescu R., Dumitrescu C., *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, pp.615-622, 2004.

Dudurov V.V., *Kinet. Katal.*, **4**, p.214, 1963.

Emanuel N.M., *Polymer Science USSR*, **27**, pp.1505-1526, 1985.

Expériences de l'ENSAM.

Expériences du CEA Grenoble.

Gijsman P. et Verdun F., *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, pp.533-542, 2001.

Gol'dberg V.M., Kolesnikova N.N., Paverman, Kavun S.M., Stott P.E. et Gelbin M.E., *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, pp.371-385, 2001.

Gol'dberg V.M., Vidovskaya L.A. et Zaikov G.E., *Polym. Degrad. Stab.*, **20**, pp.93-121, 1988.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, pp.29-50, 1995.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, pp.131-144, 1996.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **55**, pp.21-43, 1997.

Hartless R.L. et Trozzolo A.M., *Coatings Plast. Prepr. (USA)*, **34**, p.177, 1974.

Hawkins W.L., dans *Degradation and Stabilisation of Polymers*, chap.4, pp.77-94, 1972.

Hawkins W.L., Matreyek W. et Winslow F.H., *J. Polym. Sci.*, **41**, pp.1-10, 1959.

Henman T.J., dans *Developments in Polymer Degradation*, **6**, p.124, 1985.

Holmstrom A. et Sorvik E.M., *J. Polym. Sci.*, **16**, pp.2555-2586, 1978.

Horhg P.L. et Klemchuk P.P., *Polymer Stabilisation and Degradation*, pp.235-246, 1984.

Igarashi S., Yamamoto O. et Kambe H., *Kolloid-Z*, **97**, p.199, 1964.

Iring M , Tudos F., Fodor Z. et Kelen T. et, *Polym. Degrad. Stab.*, **2**, pp.143-153, 1980.

Iring M., Foldes E., Barabas K., Kelen T., Tudos F. et Odor L., *Polym. Degrad. Stab.*, **14**, pp.319-332, 1986.

Iring M., Laszlo-Hedvig S., Barabas K., Kelen T. et Tudos F., *Eur. Polym. J.*, **14**, pp.439-442, 1978.

Jacobson K., Costa L., Bracco P., Augustsson N. et Stenberg B., *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, pp.141-150, 2001.

Jipa S., Zaharescu T., Gorghiu L.M., Dumitrescu C., Gigante B., Esteves M.A. et Brites M.J.S., *Polymer Testing*, **23**, pp.911-917, 2004.

Jipa S., Zaharescu T., Setnescu R., Setescu T., Dumitru M., Gorghiu L.M., Kappel W. et Mihalcea I., *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, pp.209-216, 2003.

Kaplan M.L. et Roth H.D., *Chem. Comm.*, p.970, 1970.

Karlsson K., Smith G.D. et Gedde U.W., *Polym. Eng. Sci.*, **32**, p.649, 1992.

Kato M. et Osawa Z., *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, pp.457-461, 1999.

Klemchuk P.P. et Horhg P.L., *Polym. Degrad. Stab.*, **7**, p.131, 1984.

Lacoste J. et Carlsson D.J., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **30**, pp.493-500, 1992.

Luongo J.P., *J. Polym. Sci.*, **42**, pp.139-150, 1960.

Mallegol J., Carlsson D.J. et Deschenes L., *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, pp.259-267, 2001.

Mark H., Alfrey T. et Mesrobian R.B., « Etat actuel de la chimie et de la physique des molécules géantes », Masson, Paris, pp.270-284, 1950.

Meltzer T.H., Kelley J.J. et Goldey R.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, p.84, 1960.

Mesrobian R.B. et Tobolsky A.V., *J. Polym. Sci.*, **2**, p.463, 1947.

Meyer C.S., dans *Industrial and Engineering Chemistry*, pp.1095-1098, 1952.

Muratoglu O.K., Bragdon C.R., O'Connor D.O., Jasty M. et Harris W.H., *The Journal of Arthroplasty*, **16**, pp.149-160, 2001.

Notley N.T., *Trans. Farad. Soc.*, **60**, p.88, 1964.

Petruj J. et Marchal J., *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, pp.27-36, 1980.

Phease T.L., Billingham N.C. et Bigger S.W., *Polymer*, **41**, pp.9123-9130, 2000.

Rosa D.S., Sarti J., Mei L.H.I., Filho M.M. et Silveira S., *Polymer Testing*, **19**, pp.523-531, 2000.

Rudin A., Schreiber H.P. et Waldman M.H., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, p.137, 1961.

Scott G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, **2**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993.

Scott G., dans *Stabilisation and Degradation of Polymers*, chap.4, pp.30-55, 1977.

Setnescu R., Jipa S. et Osawa Z., *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, pp.377-383, 1998.

Tudos F., Iring M. et Kelen T., dans *Int. Conf. On Adv. in the Stab. and Contr. Degrad. of Polym.*, **1**, pp.86-98, mai 1984- mai 1985.

Vago J., Fodor Z., Nagy T.T., Iring M., Kelen T. et Tudos F., *Polym. Bull.*, **10**, p.559, 1983.

Wilson J.E., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, pp.2201-2205, 1955.

Winslow F.H. et Matreyek W., *Chicago Meeting, ACS Division of Polymer Chemistry*, **5**, p.552, 1954.

Zlatkevich L., *Polym. Degrad. Stab.*, **19**, pp.51-60, 1987.

Références liées à la courbe IV.7.

Biggs B.S., *Natl. Bur. Standards Circular 525, Polymer Degradation Mechanisms*, p.137, 1953.

Chan M.G. et Hawkins W.L., *Polym. Eng. Sci.*, p.264, 1967.

Gol'dberg V.M., Vidovskaya L.A. et Zaikov G.E., *Polym. Degrad. Stab.*, **20**, pp.93-121, 1988.

Grievesson B.M., Haward R.N. et Wright B., dans *Thermal Degradation of Polymers, SCI Monograph 13, Society of Chemical Industry (London)*, p.420, 1960.

Hawkins W.L., Matreyek W. et Winslow F.H., *J. Polym. Sci.*, **41**, pp.1-10, 1959.

Horhg P.L. et Klemchuk P.P., *Polymer Stabilisation and Degradation*, pp.235-246, 1984.

Iring M., Kelen T., Fodor Z., Tudos F., *Polym. Bull.*, **7 (9/10)**, p.489, 1982.

Iring M., Laszlo-Hedvig S., Barabas K., Kelen T. et Tudos F., *Eur. Polym. J.*, **14**, pp.439-442, 1978.

Iring M., Laszlo-Hedvig S., Kelen T., Tudos F., Fuzes L., Gamay G. et Bodor G., *J. Polym. Sci.*, **57**, pp.55-63, 1976.

Mark H., Alfrey T. et Mesrobian R.B., « Etat actuel de la chimie et de la physique des molécules géantes », Masson, Paris, pp.270-284, 1950.

Meltzer T.H., Kelley J.J. et Goldey R.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, p.84, 1960.

Mesrobian R.B. et Tobolosky A.V., *J. Polym. Sci.*, **2**, p.463, 1947.

Tudos F., Iring M. et Kelen T., *Int. Conf. on Adv. in the Stab. and Contr. Degrad. of Polym.*, **1**, pp.86-98, mai 1984-mai 1985.

Vago J., Fodor Z., Nagy T.T., Iring M., Kelen T., et Tudos F., *Polym. Bull.*, **10**, p.559, 1983.

Winslow F.H., Aloisio C.J., Hawkins W.L., Matreyek W. et Matsuoka S., *Chem. Ind. (London)*, p.533, 1963.

Références liées à la courbe IV.8.

Allen N.S. et Katami H., dans *Polymer Durability, Degradation, Stabilization and Lifetime Prediction*, chap. 33, pp.537-554, 1996.

Allen N.S., Edge M., Holdsworth D., Rahman A., Catalina F., Fontan E., Escalona A.M. et Sibon F.F., *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, pp.57-67, 2000.

Baum B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, pp.281-288, 1959.

Chan M.G. et Hawkins W.L., *Polym. Eng. Sci.*, p.264, 1967.

Costa L., Luda M.P. et Trossarelli L., *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, pp.41-54, 1997.

Expériences de l'Ensam-Paris.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, pp.29-50, 1995.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, pp.145-157, 1996.

Gugumus F., *Polym. Degrad. Stab.*, **55**, pp.21-43, 1997.

Iring M., Laszlo-Hedvig S., Barabas K., Kelen T. et Tudos F., *Eur. Polym. J.*, **14**, pp.439-442, 1978.

Iring M., Tudos F., Fodor Z. et Kelen T., *Polym. Degrad. Stab.*, **2**, pp.143-153, 1980.

Lacoste J. et Carlsson D.J., *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **30**, pp.493-500, 1992.

Luongo J.P., *J. Polym. Sci.*, **42**, pp.139-150, 1960.

Mallegol J., Carlsson D.J. et Deschenes L., *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, pp.259-267, 2001.

Munro H.S. et Allaker R.S., *Polym. Degrad. Stab.*, **15**, pp.367-373, 1986.

Petruj J. et Marchal J., *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, pp.27-36, 1980.

Scott G., dans *Stabilisation and Degradation of Polymers*, chap. 4, pp.30-55, 1977.

Tudos F., Iring M. et Kelen T., *Int. Conf. on Adv. in Stab. and Contr. Degrad. of Polym.*, **1**, pp.86-98, mai 1984-mai 1985.

RESUME

Cette thèse porte sur la prédiction de durée de vie du polyéthylène en ambiance nucléaire. Elle se caractérise par la recherche d'une solution non empirique au problème. Il s'agit d'établir un modèle décrivant l'évolution du polymère (y compris l'hétérogénéité induite par un contrôle de la cinétique d'oxydation par la diffusion de l'oxygène) à toute température comprise entre l'ambiante et la température de fusion du polymère, et à tout débit de dose compris entre 0 et 1 kGy.h⁻¹, avec des durées de vie s'étalant sur plusieurs dizaines d'années.

La difficulté majeure était la prise en compte d'un processus d'amorçage dual : par radiolyse du polymère et par décomposition thermique des hydroperoxydes. Nous l'avons résolue en considérant d'abord les régimes asymptotiques où l'un des processus est négligeable par rapport à l'autre. Ayant identifié les paramètres cinétiques propres à chacun des régimes, nous avons ensuite construit un modèle numérique englobant tous les processus. Dans le cas du polyéthylène non stabilisé, ce modèle a d'excellentes qualités prédictives, tant en ce qui concerne la durée de vie à fragilisation, qu'en ce qui concerne l'épaisseur de la couche oxydée.

Nous sommes ensuite passés à l'étude d'échantillons de polyéthylène stabilisés par un phénol encombré et par un sulfure. L'analyse de la consommation du phénol révèle l'existence de mécanismes non encore étudiés, en particulier l'existence d'un effet « réservoir » lié à la présence d'une phase de phénol en excès. Un modèle cinétique a été élaboré, mais nous ne savons pas encore dans quelle mesure les caractéristiques prises en compte sont spécifiques aux stabilisants étudiés ou généralisables.

Mots clés : Polyéthylène, Oxydation thermique, Irradiation, Cinétique, Durée de vie.

ABSTRACT

This thesis deals with lifetime prediction for polyethylene in nuclear environment. It is mainly characterised by the search for a non empirical solution. We have tried to elaborate a model describing the polymer evolution (including the skin-core heterogeneity due to the kinetic control of oxidation by oxygen diffusion) at any temperature between ambient and the melting point of the polymer, and at any dose rate between 0 and 1 kGy.h⁻¹, with lifetimes extending to several decades of years.

The main difficulty was to take into account the dual character of initiation which results from the combination of polymer radiolysis and hydroperoxide thermal decomposition. The problem was resolved considering first the asymptotic regimes where one initiation process can be neglected relatively to the other one. The kinetic parameters specific to those regimes being identified, we have built a numerical model including all the processes. In the case of unstabilised polyethylene, this model displays excellent predictive qualities, as well in lifetime, as in thickness distribution of oxidation products.

The study of stabilised polyethylenes was then initiated with samples respectively stabilised by a hindered phenol, and a thiodiester. In the case of phenol, the study of consumption kinetics reveals the existence of complex mechanisms, especially the existence of a "reservoir effect" linked to the presence of a separated phase of phenol in excess. A kinetic model has been proposed, but we still don't know how the results can be generalised to other phenolic stabilisers.

Keywords: Polyethylene, Thermal Oxidation, Irradiation, Kinetics, Lifetime.