



HAL
open science

Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM

Wissam Bannouf

► **To cite this version:**

Wissam Bannouf. Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2014. Français. NNT : 2014ENAM0048 . tel-01126685

HAL Id: tel-01126685

<https://pastel.hal.science/tel-01126685>

Submitted on 6 Mar 2015

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.

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

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Wissam BANNOUF

le 2 décembre 2014

Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Jury

M. Emmanuel BALANZAT, Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, CEA
Mme Isabelle ROYAUD, Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine
Mme Florence DELOR-JESTIN, Maître de conférences, HDR, ICCF, ENSCCF
M. Jean-François LARCHE, Ingénieur de Recherche, Nexans NRC, Lyon
M. Grégory MARQUE, Ingénieur de Recherche, MMC, EDF R&D
M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, Arts Et Métiers ParisTech

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

**T
H
È
S
E**

SOMMAIRE

Introduction générale	5
CHAPITRE I : Etude bibliographique	9
1. Présentation des EPDM	10
1.1. Synthèse du polymère linéaire.....	10
1.2. Réticulation.....	11
2. Vieillissements thermique et radiochimique du polyéthylène et de ses copolymères	13
2.1. Modifications à l'échelle macroscopique	14
2.2. Modifications à l'échelle morphologique.....	16
2.3. Modifications à l'échelle macromoléculaire	19
2.4. Modifications à l'échelle moléculaire	25
2.4.1. Schéma standard d'oxydation	25
2.4.2. Amorçage radiochimique	26
2.4.3. Amorçage thermique	28
2.4.4. Propagation.....	34
2.4.5. Combinaisons bimoléculaires de radicaux	36
2.4.6. Produits d'oxydation	37
3. Influence de la température sur la durée de vie et la vitesse maximale d'oxydation.....	42
3.1. Graphe d'Arrhénius du temps d'induction à l'oxydation.....	42
3.2. Carte débit de dose – température	44
4. Stabilisation du polyéthylène et de ses copolymères	46
4.1. Décomposeurs d'hydroperoxydes	46
4.1.1. Phosphites organiques	47
4.1.2. Thioesters (ou sulfures organiques)	48
4.2. Capteurs de radicaux	50
4.2.1. Antioxydants phénoliques	50
4.2.2. HALS ou HAS	52
4.3. Effets synergiques et antagonistes	56
4.4. Perte physique des antioxydants.....	60
4.4.1. Solubilité	60
4.4.2. Evaporation	61

4.4.3.	Diffusivité.....	62
5.	Méthodes de prédiction de la durée de vie.....	64
5.1.	Modèles empiriques.....	64
5.1.1.	Méthode Arrhénienne.....	64
5.1.2.	Méthode à facteur d'accélération	66
5.2.	Méthode optimale de prédiction de la durée de vie : Modèle cinétique.....	67
6.	Conclusion	69
	CHAPITRE II : Matériaux, techniques et méthodologies expérimentales.....	71
1.	Introduction.....	72
2.	Présentation des matériaux de l'étude.....	72
2.1.	La matrice polymère et ses antioxydants.....	72
2.2.	Les formulations	74
3.	La mise en œuvre des échantillons	76
3.1.	Voie solide.....	76
3.2.	Voie solvant.....	77
3.3.	Conditions de vieillissement.....	78
3.3.1.	Vieillessement thermique dans les étuves ventilées	78
3.3.2.	Vieillessement radiochimique.....	79
4.	Techniques expérimentales.....	80
4.1.	Spectrométrie Infrarouge	80
4.2.	Spectroscopie UV-visible	81
4.3.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	82
4.3.1.	Mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO)	82
4.3.2.	Mesure du taux de cristallinité et de l'enthalpie de fusion.....	83
5.	Caractérisation initiale des matériaux : méthodologie.....	84
5.1.	Analyse IR	84
5.1.1.	Matrice PE pure.....	84
5.1.2.	Matrice EPDM pure	85
5.1.3.	Matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010	88
5.1.1.	Cas de la matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944	90

5.2.	Analyse UV	91
5.2.1.	Matrice PE pure.....	91
5.2.2.	Matrice EPDM pure	92
5.2.3.	Matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010	93
5.2.4.	Matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944	94
5.3.	Mesure du TIO.....	94
5.3.1.	Matrice PE pure.....	94
5.3.2.	Matrice EPDM pure	95
5.3.3.	Matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010	96
5.3.1.	Matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944	98
6.	Conclusion	99
CHAPITRE III : Le modèle cinétique : Prise en compte de la perte physique et de la consommation chimique des antioxydants.....		101
1.	Introduction.....	102
2.	Schéma mécanistique et modèle cinétique de radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM pure.....	102
2.1.	Etape d'amorçage	103
2.2.	Etape de propagation	104
2.3.	Etape de terminaison	105
2.4.	Modèle cinétique	105
3.	Schéma mécanistique et modèle cinétique de radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM stabilisée.....	108
3.1.	Antioxydant phénolique	108
3.1.1.	Antioxydant monofonctionnel de type BHT	108
3.1.2.	Antioxydant multifonctionnel de type Irganox 1010	111
3.2.	Antioxydant de type HALS	116
3.2.1.	Mécanisme	116
3.2.2.	Modèle cinétique	117
4.	Simulation des résultats de la littérature	119
5.	Prédiction de la durée de vie	123
6.	Conclusion	126

CHAPITRE 4 : Analyse et modélisation cinétique du vieillissement radiothermique de la matrice EPDM pure et stabilisée	127
1. Introduction.....	128
2. Vieillissement thermique de la matrice EPDM pure	129
2.1. Résultats expérimentaux.....	129
2.2. Modélisation cinétique	133
3. Vieillissement thermique de la matrice EPDM stabilisée par le phénol.....	135
3.1. Suivi de la disparition des antioxydants	135
3.1.1. Analyse IR.....	135
3.1.2. Analyse DSC : TIO	143
3.2. Suivi de l'accumulation des produits d'oxydation	147
3.3. Modélisation cinétique	152
4. Vieillissement thermique de la matrice EPDM stabilisée par le HALS	157
4.1. Suivi de la disparition des antioxydants	157
4.1.1. Analyse IR.....	157
4.1.2. Analyse DSC : TIO	162
4.2. Suivi de l'accumulation des produits d'oxydation	165
4.3. Modélisation cinétique	169
5. Vieillissement thermique de la matrice EPDM stabilisée par le mélange phénol/HALS.....	176
5.1. Suivi de la disparition des antioxydants	176
5.1.1. Analyse IR.....	176
5.1.2. Analyse DSC : TIO	183
5.2. Suivi de l'accumulation des produits d'oxydation	186
5.1. Modélisation cinétique	190
6. Vieillissement radiothermique sous irradiation γ à basse température.....	196
6.1. Résultats expérimentaux.....	196
6.2. Modélisation cinétique	211
7. Conclusion	220
Conclusion générale et perspectives	221
Références bibliographiques	225

Introduction générale

Le suivi et l'évaluation de la durabilité des câbles électriques à isolation synthétique installés dans les centrales nucléaires en vue de la prédiction de leur durée de vie est l'une des principales préoccupations d'EDF depuis de nombreuses années. Le schéma d'un câble électrique de bâtiment réacteur est présenté sur la *Figure 1*.

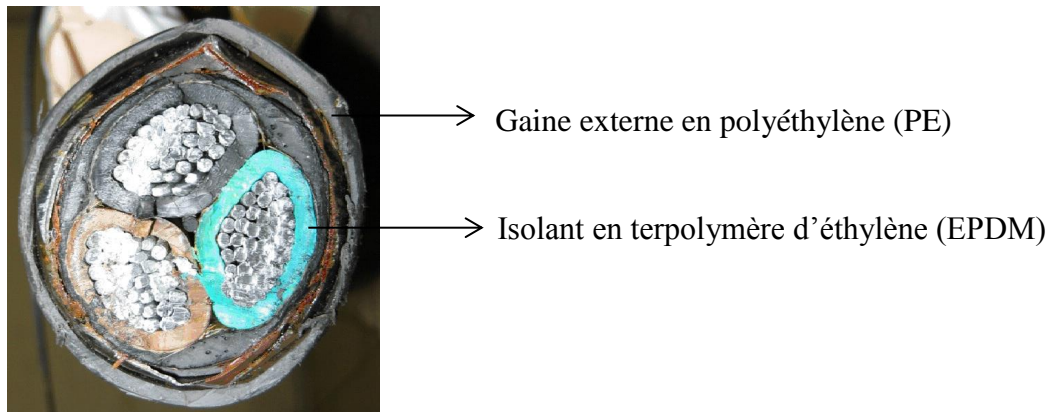


Figure 1 : Câble électrique de bâtiment réacteur

1000 km de câbles électriques sont installés dans une centrale nucléaire dont 50 km dans un bâtiment réacteur.

Il existe trois grandes catégories de câbles notées K1, K2 et K3 (voir *Figure 2*), qui sont classées selon leur fonction et leurs conditions d'exploitation :

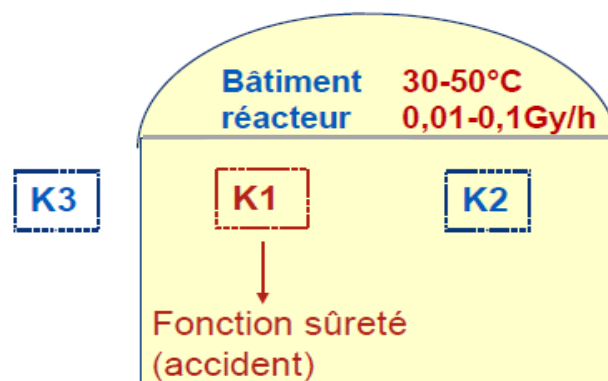


Figure 2 : Schéma d'un bâtiment réacteur de centrale nucléaire

- Les câbles K1 sont installés dans l'enceinte du réacteur de la centrale nucléaire et doivent continuer à fonctionner après un accident thermodynamique interne au bâtiment réacteur. Ils doivent donc être capables d'endurer de fortes variations de température et de débit de dose.

En conditions normales de service, ces câbles subissent une contrainte thermique oscillant entre 30 et 50°C et des débits de doses variant entre 0,01 Gy.h⁻¹ et 0,1 Gy.h⁻¹. La dose cumulée sur une durée de 40 ans, voire de 50 ans, peut atteindre 35 à 44 kGy. La nature des matériaux est donc primordiale afin de permettre une protection optimale des câbles. Les gaines externes et les isolants sont très souvent en polyéthylène (PE), en copolymère éthylène-propylène (EPR) ou en terpolymère éthylène-propylène-diène (EPDM).

- Les câbles K2 sont installés dans le bâtiment réacteur mais leur fonctionnement n'est pas exigé en cas d'accident thermodynamique. La plupart de ces câbles sont en PVC.

- Les câbles K3 se situent hors du bâtiment réacteur et assurent le fonctionnement en régime normal de la centrale. La plupart de ces câbles sont en PVC.

Les matériaux, objets de notre étude, correspondent à la partie isolante en EPDM des câbles K1. Ces câbles étant soumis à de fortes contraintes environnementales, comme vu précédemment sur la *Figure 2*, on doit s'assurer que leur dégradation reste suffisamment faible pour qu'ils remplissent toujours leur fonction à long terme (typiquement 40 ans). Pour cela, les mécanismes de vieillissement de ces câbles doivent être compris, ainsi que les différentes modifications structurales qu'ils occasionnent dans le matériau.

Les premières approches développées pour répondre à cette problématique de durée de vie sont des approches empiriques. Malheureusement, d'un point de vue industriel, ces approches ne sont pas capitalisables et souffrent de nombreuses limites. C'est pourquoi, depuis quelques années, EDF développe, en partenariat avec l'ENSAM de Paris, une approche plus générique basée sur la compréhension et la modélisation cinétique du vieillissement par thermo- et radio-oxydation des polymères purs et stabilisés.

La stabilisation des polymères est capitale pour retarder et ralentir leur dégradation et ainsi, garantir leur tenue mécanique à long terme. Les stabilisants peuvent être utilisés seuls ou en combinaison pour générer de nombreux avantages (en particulier, un effet de synergie).

Leurs modes d'action sont très variés. Ils peuvent :

- agir en renforçant la stabilité initiale du polymère,
- inhiber tout type de résidus pro-dégradants initialement présents dans le polymère,
- être des désactivateurs d'une oxydation souvent auto-accélérée,
- agir comme une barrière vis-à-vis d'une agression extérieure, etc.

C'est pourquoi l'analyse cinétique de la disparition (par perte physique et consommation chimique) des stabilisants au cours du vieillissement par thermo et radio-oxydation de la matrice EPDM est importante.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'impact de la nature et de la concentration des antioxydants sur le comportement à long terme d'un EPDM formulé.

Pour ce faire, nos travaux seront organisés en quatre chapitres :

- Le premier chapitre sera une synthèse bibliographique qui permettra de mettre en évidence les différents mécanismes établis jusqu'à ce jour. Nous verrons également les principales modifications aux différentes échelles structurales des élastomères au cours de leur vieillissement thermique et radiochimique. Cette partie permettra également de dresser un bilan des différentes méthodes de prédiction de durée de vie utilisées jusqu'à ce jour.
- Le second chapitre présentera les matériaux de l'étude ainsi que leurs conditions de mise en forme et de vieillissement. Les différentes techniques de caractérisation utilisées tout au long de cette thèse seront également décrites.
- Le troisième chapitre détaillera le modèle cinétique. Les différentes équations dérivées d'un schéma mécanistique d'oxydation de la matrice EPDM complété par les réactions de stabilisation contre l'oxydation par un phénol et un HALS seront présentées. Les phénomènes de perte physique et de consommation chimique de ces deux antioxydants seront également explicités.
- Le quatrième chapitre analysera les résultats expérimentaux obtenus après vieillissement thermique et radiochimique de la matrice EPDM pure et stabilisée. Les principales modifications à l'échelle moléculaire de la matrice EPDM seront décrites, ainsi que la perte physique et la consommation chimique des antioxydants. L'ensemble de ces résultats expérimentaux seront confrontés aux simulations numériques pour vérifier la validité du modèle cinétique.
- Enfin, on conclura et on dressera des perspectives à cette étude.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

1. Présentation des EPDM

Les EPDM sont des terpolymères majoritairement à base d'éthylène, mais aussi de propylène et de diène, que l'on retrouve dans de nombreux secteurs industriels tels que l'automobile, le bâtiment, le nucléaire, etc. Ce sont des élastomères qui possèdent de nombreux avantages, car ils présentent une bonne résistance chimique vis-à-vis de nombreux facteurs environnementaux (oxygène, haute température, etc.). On retrouve notamment ce type de polymère dans l'industrie du câble.

1.1. Synthèse du polymère linéaire

Les EPDM sont synthétisés par un procédé de polymérisation en solution en une seule étape, dans un hydrocarbure aliphatique (hexane), par réaction entre l'éthylène, le propylène et le diène en présence d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Les EPDM peuvent être également obtenus par polymérisation en suspension, en présence de ce même catalyseur.

Les différents types commerciaux d'EPDM se différencient par :

- Le rapport entre unités propylène et unités éthylène (pourcentage d'éthylène compris entre 40 et 75% en masse). Il est connu que les EPDM possédant une forte teneur en éthylène sont partiellement cristallins [1],
- La nature du diène : le 5-éthylène 2-norbornène (ENB), le 1,4-hexadiène (HD) ou le dicyclopentadiène (DCPD) (*Figure 3*).

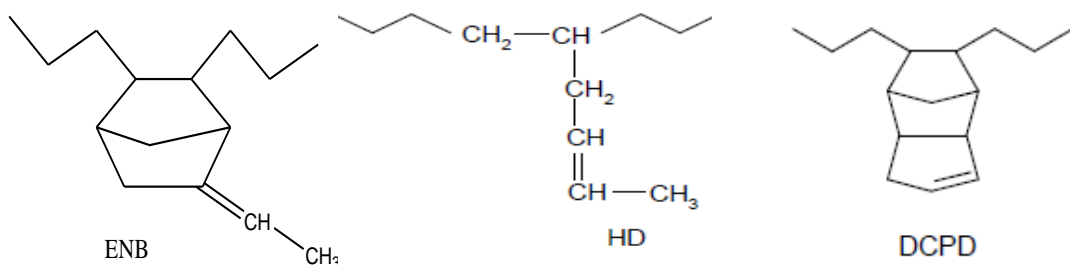


Figure 3 : Monomères diéniques couramment utilisés dans les EPDM.

Ces monomères diéniques possèdent une double liaison suffisamment réactive pour copolymériser avec les unités éthylène et propylène.

- Le taux de diène (généralement compris entre 0,5 et 10% en masse),
- La masse molaire moyenne et la largeur de distribution des masses molaires (indice de polydispersité).

1.2. Réticulation

La réticulation d'un EPDM se fait préférentiellement par l'action d'un peroxyde et non pas de soufre. La simplicité du mode d'action du peroxyde permet aussi la réticulation de polymères ne présentant pas de doubles liaisons (par exemple PE, EPR...). L'inconvénient du peroxyde est son prix important.

La présence du diène dans l'EPDM permet d'augmenter l'efficacité de la réticulation.

Les mécanismes de réticulation d'un EPR ou d'un EPDM par un peroxyde organique ont été largement étudiés. Vallat et al. ont proposé le mécanisme radicalaire suivant pour un EPR [3]:

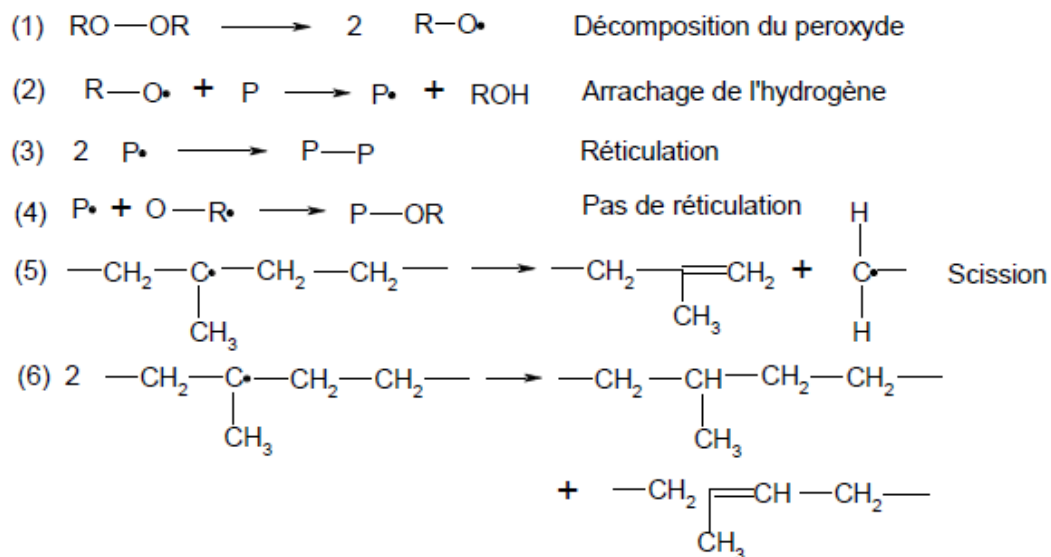


Figure 4 : Mécanisme de réticulation d'un EPR par un peroxyde [3].

La décomposition des peroxydes conduit à la formation de radicaux alcoyles (1) qui peuvent réagir avec les chaînes de polymère par arrachement d'un hydrogène labile pour produire un macroradical (2). La combinaison de deux macroradicaux crée un nœud de réticulation (3).

Cependant cette réaction n'est pas totalement efficace car elle est en compétition avec les réactions (4), (5) et (6).

Orza et al. ont étudié la réticulation d'un EPDM par spectroscopie RMN[4, 5]. Le mécanisme découlant de ces études est relativement complexe car il implique l'attaque radicalaire simultanée de deux unités monomères distinctes (le propylène et le diène). Ce mécanisme est résumé sur la **Figure 5** :

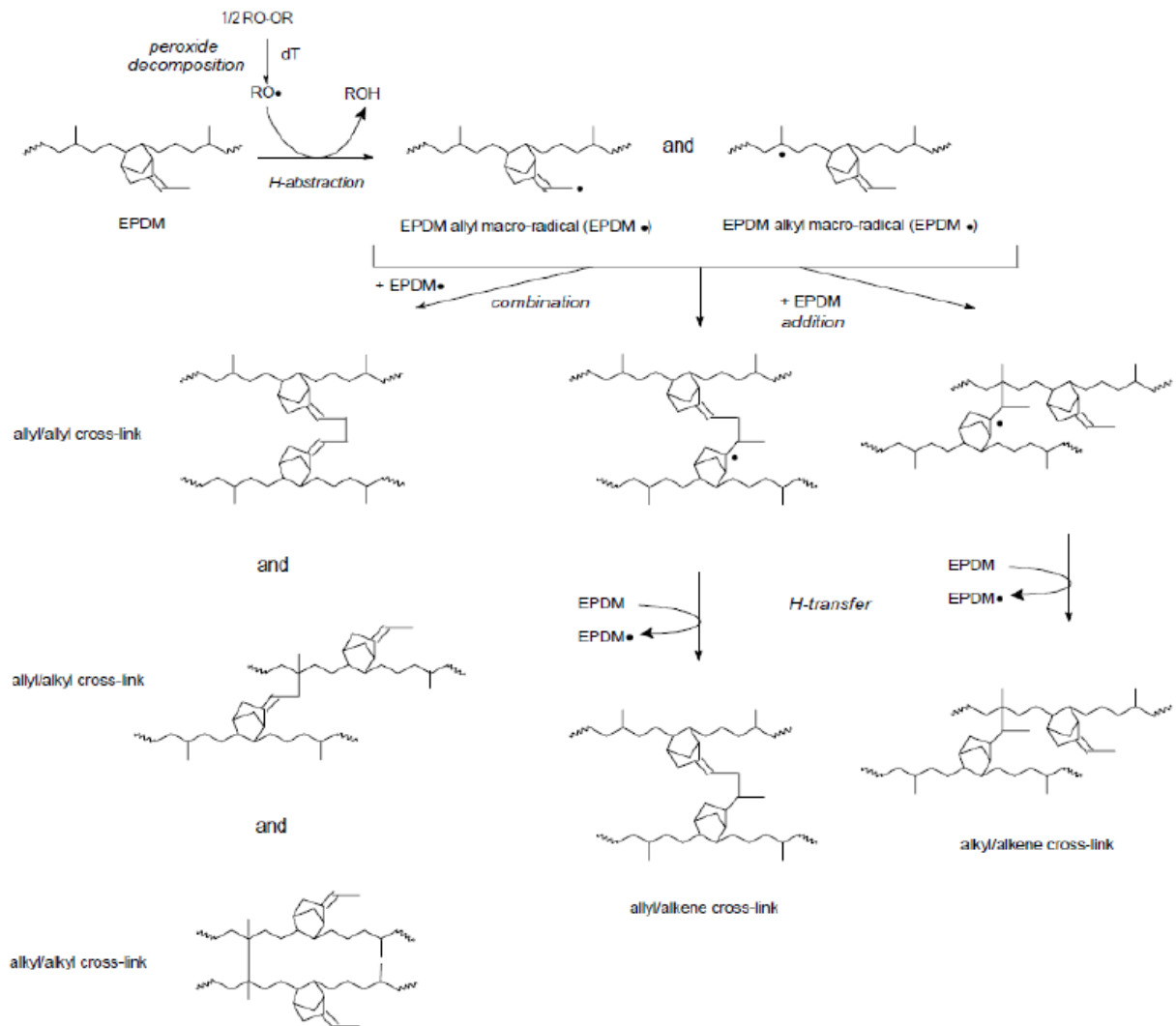


Figure 5 : Mécanisme de réticulation d'un EPDM par un peroxyde [5, 6].

2. Vieillissements thermique et radiochimique du polyéthylène et de ses copolymères

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de l'action combinée de ces causes (on parlera alors de couplage) [7].

Il existe de nombreux travaux traitant du vieillissement thermique et radiochimique des matrices PE et EPDM [8-15].

Khelidj et al [9] ont proposé une approche originale pour déterminer la durée de vie de ces deux matrices pures en fonction du débit de dose. Leur approche repose sur la simulation d'une compilation de durées de vies tirées de la littérature par un modèle cinétique dérivé d'un mécanisme réactionnel de thermo-radio-oxydation. Ils se sont inspirés du modèle de Gillen et Clough [10], mais ils ont changé ses conditions initiales. En effet, ils ont considéré une concentration initiale non nulle en hydroperoxydes. Cette modification est nécessaire pour que le modèle décrive correctement la variation de la durée de vie avec le débit de dose (**Figure 6**), en particulier pour rendre compte d'une valeur finie de la durée de vie lorsque le débit de dose tend vers zéro (vieillissement thermique pur).

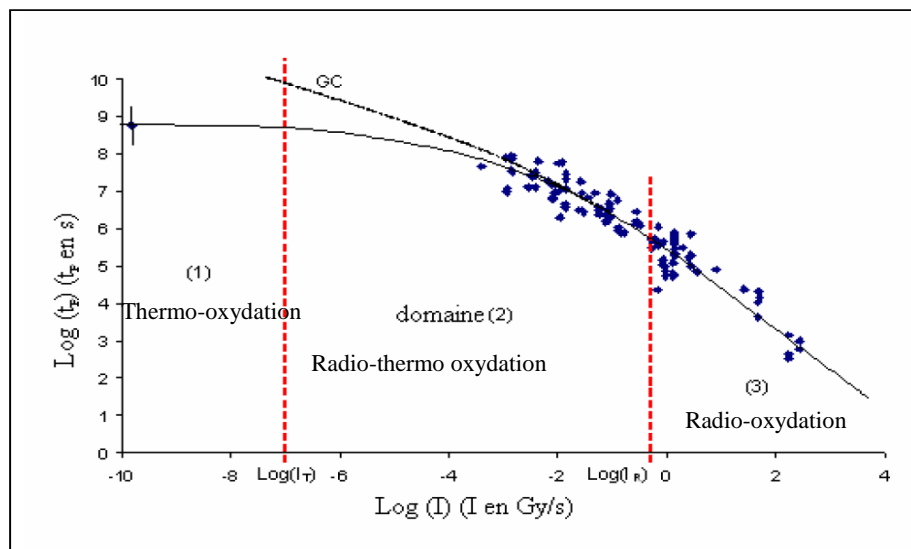


Figure 6 : Durée de vie t_F à température ambiante en fonction du débit de dose I pour des matrices PE pures [8]. Comparaison des prédictions du modèle cinétique avec les valeurs compilées de la littérature.

La **Figure 6** met en évidence 3 domaines de vieillissement distincts :

- Le domaine (3) (quand $I > I_R$ avec $I_R \sim 0,5 \text{ Gy.s}^{-1}$) : 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 (rupture de liaisons C-H).
- Le domaine (1) (quand $I < I_T$ avec $I_T \sim 10^{-7} \text{ Gy.s}^{-1}$) : Dans ce domaine, la contribution de la radiolyse du polymère à l'amorçage est négligeable. L'amorçage ne résulte que de la décomposition des POOH (rupture de la liaison O-O).
- Le domaine (2) (quand $I_R > I > I_T$) : Dans ce domaine, aucun mode d'amorçage n'est négligeable devant l'autre.

De plus, on constate que les durées de vie des matrices PE et EPDM se superposent. On en déduit que les matrices EPDM se comportent de la même manière qu'une matrice PE du moment qu'elles possèdent un fort pourcentage d'éthylène (typiquement $> 60\%$ mol).

Les processus de vieillissement sont généralement analysés à 4 échelles différentes de la structure. En partant de la plus grande et en allant vers la plus petite, il s'agit des échelles macroscopiques, morphologiques, macromoléculaires et moléculaires. A chacune de ces échelles, on suit l'évolution (au cours du temps) d'une grandeur pertinente dans le but d'établir des relations cause/effet entre ces différentes échelles.

Nous allons maintenant passer en revue ces différentes échelles dans le cas du vieillissement thermique et radiochimique de la matrice PE et de ses copolymères.

2.1. Modifications à l'échelle macroscopique

L'oxydation se traduit par la détérioration des propriétés mécaniques des polymères, en particulier de leurs propriétés à la rupture. Au voisinage du temps d'induction, les polymères linéaires voient l'allongement à la rupture qui diminue de manière catastrophique. A titre d'exemple, Fayolle et al. [16] ont étudié le mécanisme de thermo-oxydation de la matrice PE pure. Ils ont ainsi comparé l'évolution de l'allongement à la rupture avec l'accumulation des groupes carbonyles au cours du temps. Ils ont aussi mis en évidence une corrélation entre ces deux grandeurs, la fragilisation se produisant lorsque la concentration en carbonyles atteint une valeur critique de l'ordre de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (**Figure 7**).

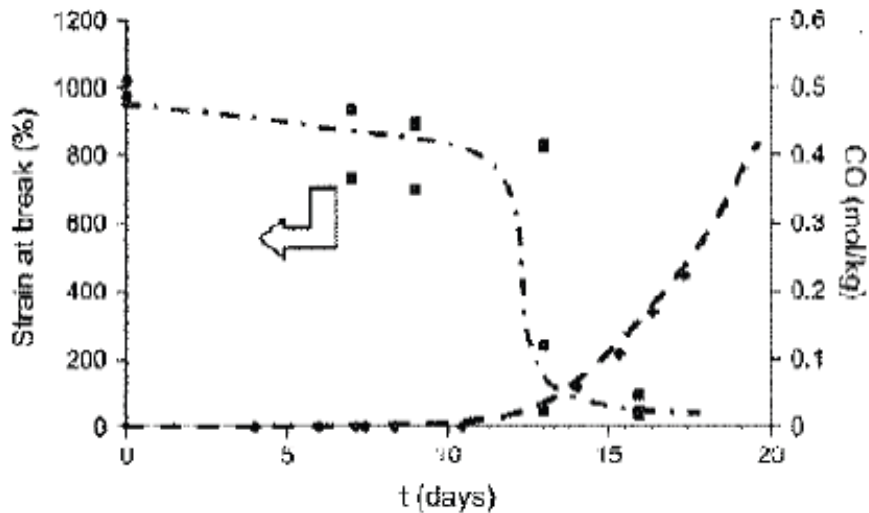


Figure 7 : Evolution de l'allongement à la rupture et de la concentration en groupes carbonyles à 80°C dans l'air pour la matrice PE pure [16].

Dans le cas des EPDM, O.Tonguç [17] a étudié l'effet de la dose absorbée ainsi que de la fonction d'ENB sur les propriétés mécaniques. Il a ainsi comparé trois paramètres : l'allongement à la rupture, la dureté et le module de Young. Il a observé que pour les échantillons possédant une teneur massique en ENB de l'ordre de 5% :

- L'allongement à la rupture diminue (**Figure 8 a**)
- La dureté augmente (**Figure 8 b**)
- Le module d'Young augmente, mais plus lentement que pour les EPDM ayant des teneurs massiques en ENB plus importantes, en raison d'une densité de réticulation plus faible (**Figure 8 c**)

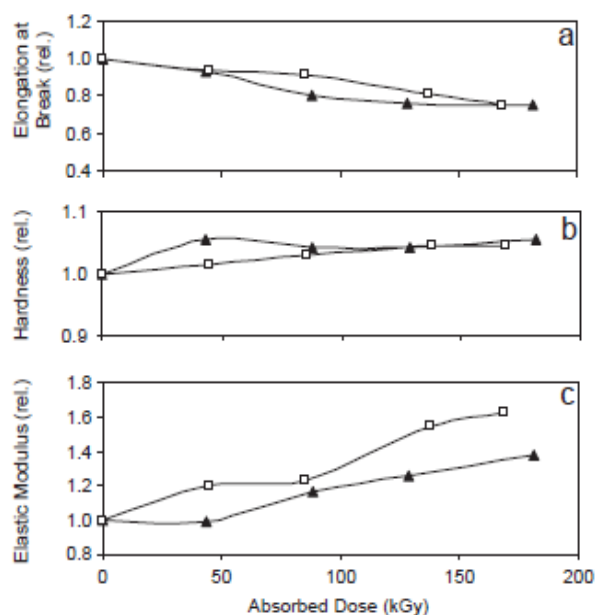


Figure 8 : Variation des propriétés mécaniques d'une matrice EPDM en fonctions de ses teneurs massiques en ENB et éthylène (▲: 5 % ENB et 50,8% éthylène, ◻: 5,6% d'ENB et 5,6% d'éthylène) au cours de son vieillissement radiochimique dans l'air sous 64,6 Gy/h à température ambiante [17].

D'une manière générale, lors d'un vieillissement thermique ou radiochimique, on dégrade les propriétés mécaniques de la matrice polymère. On passe d'un comportement ductile à un comportement fragile. Cela se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture.

Ces observations à l'échelle macroscopique peuvent être expliquées par des modifications aux échelles plus petites, en particulier aux échelles morphologique, macromoléculaire et moléculaire comme nous allons le voir dans la suite de ce chapitre.

2.2. Modifications à l'échelle morphologique

Le vieillissement thermique et/ou radiochimique implique une évolution de la cristallinité de la matrice polymère. La plupart des auteurs affirment que les coupures de chaînes sont les principales causes de cette évolution [18-21].

Plusieurs auteurs [20, 22, 23], tels que Assink et al [22] ont étudié le vieillissement radiochimique des matrices EPDM et par DSC et par RMN du carbone 13. Ils ont montré que le taux de cristallinité est une fonction croissante du nombre de coupures de chaînes dans la phase amorphe (**Figure 9**).

Ces auteurs constatent par RMN une augmentation de la largeur de raie de la phase amorphe au cours de l'irradiation. Ils expliquent ce phénomène par la formation de nœuds de réticulation et de groupements fonctionnels polaires qui induisent une réduction de la mobilité moléculaire dans la phase amorphe au cours du vieillissement radiochimique. Tous ces changements conduisent à une augmentation de l'hétérogénéité de la structure locale et donc, une augmentation de la dispersion chimique (*Figure 9*).

Grace aux résultats de DSC, les auteurs expliquent également cet élargissement de raie par un réarrangement local des plus courts segments de chaînes formés par coupure des chaînes dans la phase amorphe, c'est-à-dire par une augmentation de la cristallinité (*Figure 10*). Cette augmentation de cristallinité serait donc le résultat d'un processus de chimicristallisation [22, 24].

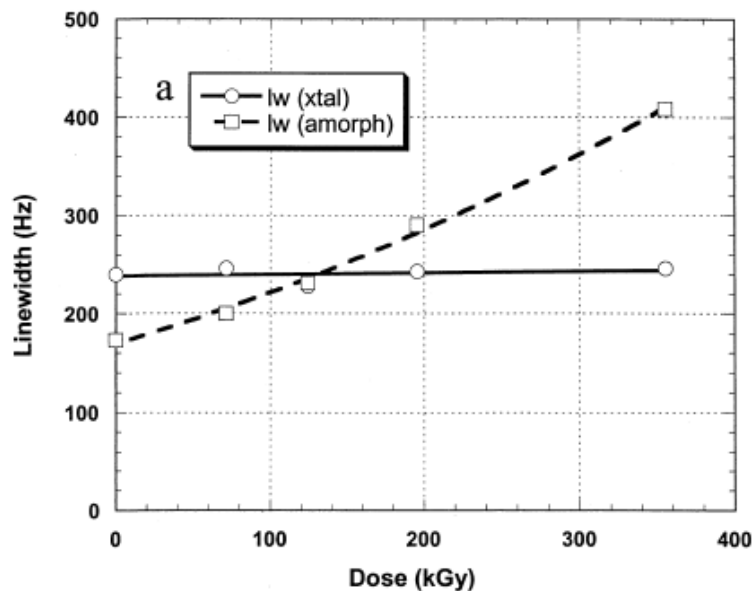


Figure 9 : Evolution des largeurs de raies des phases cristalline et amorphe observées par RMN du C^{13} au cours du vieillissement radiochimique d'une matrice PE dans l'air sous 0,74 kGy/h à 23°C [22].

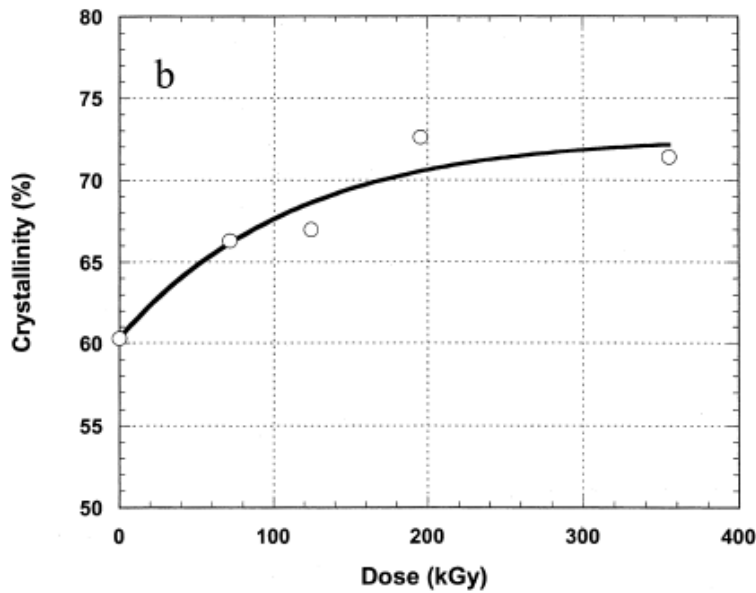


Figure 10: Evolution du taux de cristallinité au cours du vieillissement radiochimique d'une matrice PE dans l'air sous 0,74 kGy/h à 23°C [22].

La cristallinité joue également un rôle important sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère. La nature du matériau à savoir cristallin, semi-cristallin... implique des différences sur l'évolution du module élastique. A titre d'exemple, Humbert et al. [25] ont étudié la variation du module élastique d'une matrice PE en fonction de son taux de cristallinité. Ils ont montré, à l'aide de différentes techniques de caractérisation (DMA, Raman, SAXS), qu'il existe une relation linéaire entre le module élastique et le taux de cristallinité (**Figure 11**).

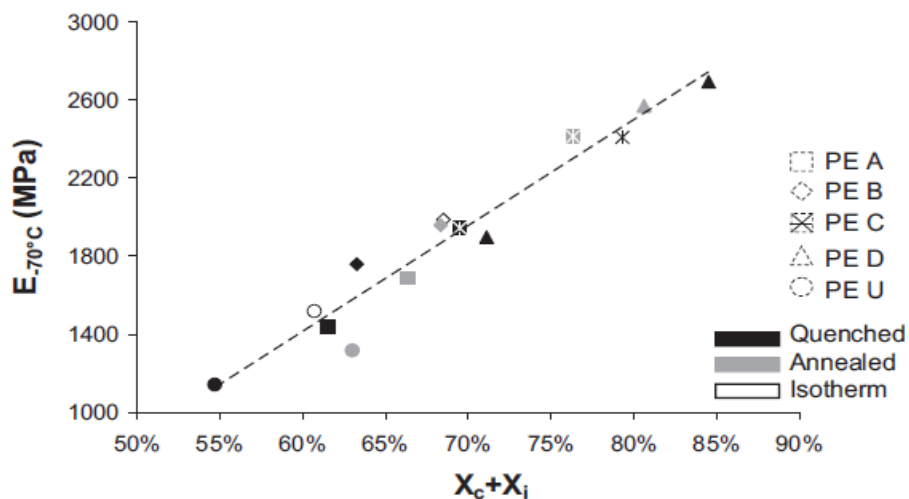


Figure 11 : Evolution du module élastique de la matrice PE en fonction de son taux de cristallinité d'un PE.

Ainsi, les modifications à l'échelle morphologique ont des répercussions importantes sur les propriétés mécaniques.

2.3. Modifications à l'échelle macromoléculaire

Tout vieillissement chimique peut se ranger dans l'une de ces trois catégories suivantes:

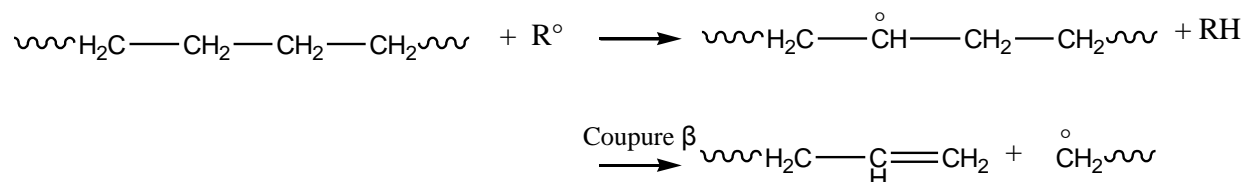
- a) Coupures de chaînes
- b) Soudures de chaînes (c'est-à-dire réticulation intermoléculaire)
- c) Modifications de groupes latéraux : réaction chimique entre groupes latéraux permettant la formation d'insaturations, greffage de groupements oxygénés, etc.

Les coupures et soudures de chaînes sont des modifications du squelette macromoléculaire. Ces mécanismes peuvent coexister (ou entrer en compétition) dans un processus de vieillissement. La prédominance d'un mécanisme sur l'autre dépend du type de vieillissement (thermique, irradiation γ , α , etc.), ainsi que la nature du réactif chimique (oxygène, atmosphère inerte, eau...). Ils ont des conséquences directes sur le comportement mécanique (même à faible conversion). Ils vont faire l'objet de ce prochain paragraphe.

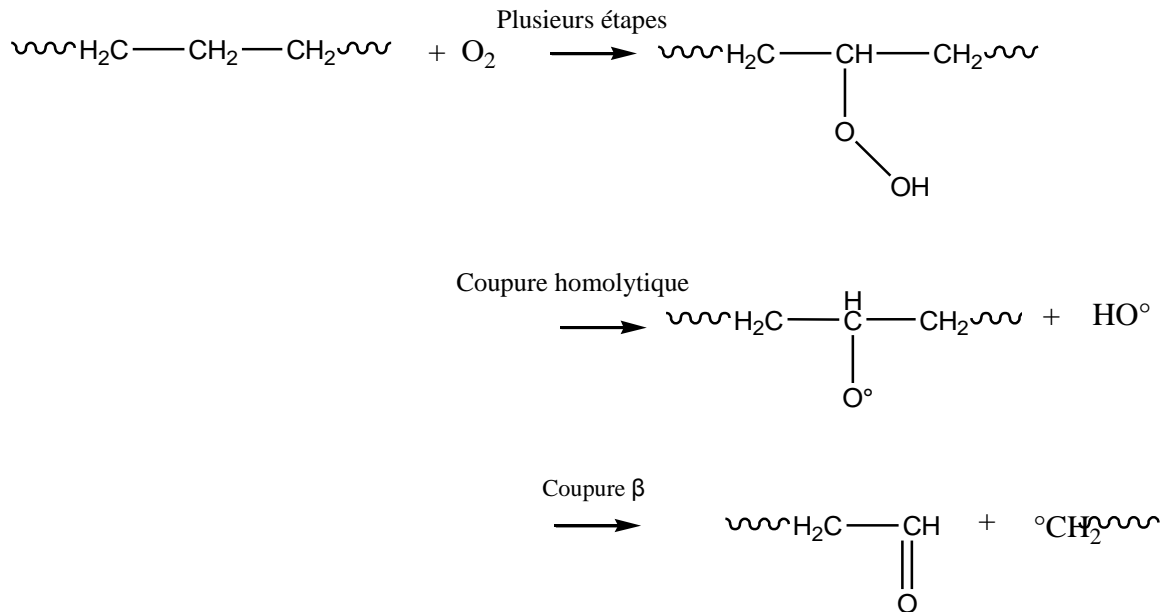
Il existe deux types de coupures de chaînes : la dépolymérisation et la coupure de chaînes statistique. Dans le premier cas, elles se produisent uniquement dans les polymères possédant de faibles liaisons monomère-monomère. Dans le second cas, elles se produisent aléatoirement car tous les sites réactifs de la macromolécule sont identiques.

En vieillissement thermique et radiochimique, les principaux mécanismes de coupures de chaînes sont les suivants :

Coupure β de radicaux alkyles P° (en absence d' O_2) :

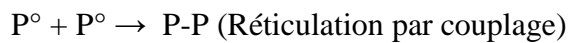
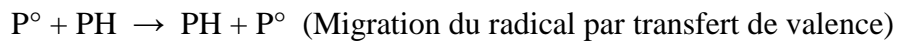


Coupure β de radicaux alkoxydes PO° (en présence d' O_2) :

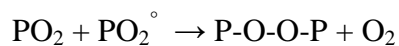
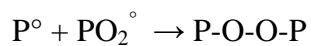


Les principaux mécanismes de soudures de chaînes sont les suivants :

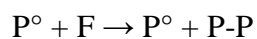
Couplage de radicaux alkyles P° (en absence d' O_2):



Couplage des radicaux alkyles P° et peroxy PO_2° (en présence d' O_2) :



Addition des radicaux P° et PO_2° aux doubles liaisons :



où F représente une double liaison.

D'après N. Khelidj [8], dans le cas de la matrice PE, l'acte primaire radiochimique est pratiquement toujours la rupture homolytique d'une liaison latérale conduisant à un macroradical du type (II) (**Figure 12**). Ce dernier peut :

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

On peut toutefois souligner qu'en présence d'oxygène, le radical (II) va préférentiellement réagir avec l' O_2 pour donner un radical peroxy (V).

L'interaction polymère/rayonnement en milieu aérobie ou anaérobie favorise les coupures ou les soudures de chaînes. La prédominance d'une voie sur l'autre dépendrait de l'énergie de la liaison monomère-monomère (**Figure 12**). Les coupures de chaîne seraient favorisées si cette énergie est faible. Dans le cas contraire, la réticulation serait prédominante.

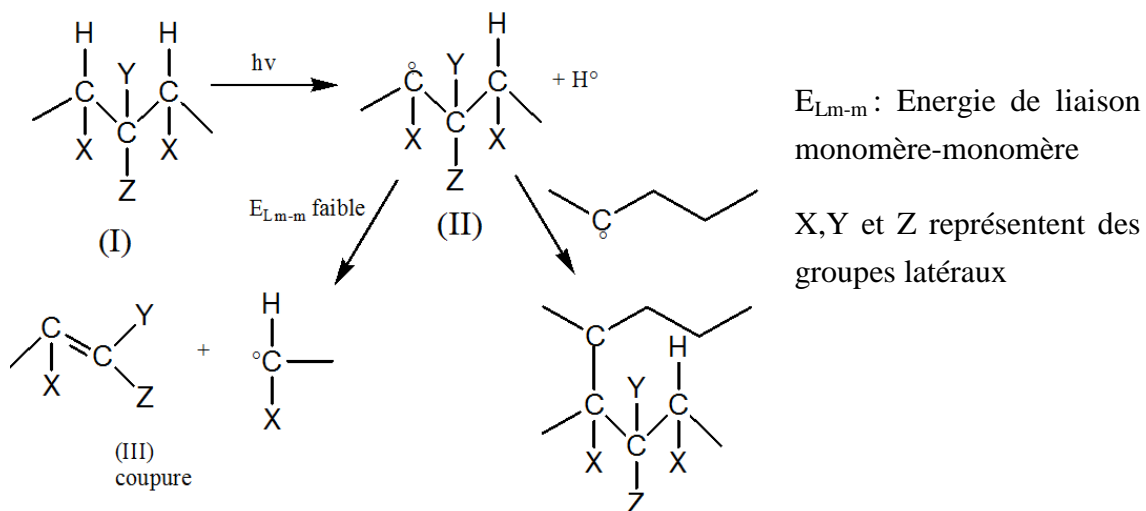


Figure 12 : Acte primaire radiochimique dans la matrice PE [8].

J. Tireau [26] a regardé l'origine des coupures de chaînes dans le cas de la thermo-oxydation de la matrice PE. Il a ainsi relevé que les coupures de chaînes sont essentiellement dues aux coupures β des radicaux alkoxydes [8, 27, 28]. Cette réaction conduirait à la formation de groupes aldéhydes pouvant à leur tour rapidement s'oxyder et ainsi, former des groupes acides [27].

Kumar et al. [29] ont étudié les différentes modifications macromoléculaires d'un EPDM entre 80°C et 130°C dans l'air par analyses IR et rhéologiques. Ils ont observé l'augmentation des bandes d'absorption IR des groupes carbonyles à 1720 cm⁻¹ et des hydroxyles à 3400 cm⁻¹.

Ils ont aussi montré une évolution de l'angle de déphasage entre la contrainte de cisaillement et la déformation δ . Rappelons que cette grandeur est reliée aux modules de conservation G' et de perte G'' :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. I - 1}$$

Ce rapport décrit l'équilibre entre le comportement visqueux et élastique dans la matrice polymère. De plus, l'évolution de $\tan \delta$ nous renseigne sur la compétition entre les coupures et les soudures de chaînes. En effet, une augmentation de la valeur de $\tan \delta$ caractérise une augmentation de la mobilité macromoléculaire par coupures de chaînes. Les auteurs ont ainsi montré une baisse de la mobilité moléculaire puisque $\tan \delta$ diminue (*Figure 13*).

On observe également un temps critique, correspondant à l'abscisse du point croisement des courbes cinétiques de $\tan \delta$, qui est une caractéristique d'un système gélifiant. Rappelons que la gélification est un phénomène pour lequel un matériau subit une transition de l'état liquide à l'état solide, souvent appelée "réticulation" [29, 30].

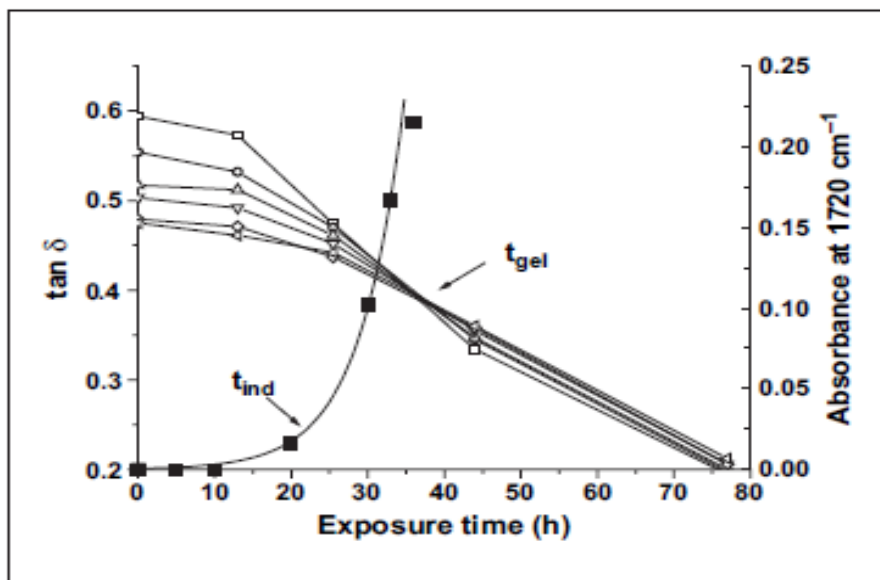


Figure 13 : Evolution de $\tan \delta$ au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM à 100°C dans l'air suivant les fréquences 0,01 à 30 Hz. t_{gel} et t_{ind} sont respectivement le temps de gel et d'induction à l'oxydation [29].

Tableau 1 : Valeurs de t_{ind} et t_{gel} entre 80 et 130°C dans l'air.

Températures (°C)	t_{ind} (h)	t_{gel} (h)
80	130	100
100	23	32
120	10	12.5
130	4.5	6.5

Les auteurs affirment qu'au début du vieillissement thermique, il y a formation de groupes carbonyles et prédominance de coupures de chaîne. Une fois le régime d'état stationnaire des groupes carbonyles atteint, la réticulation prédomine à son tour. Ainsi, on a toujours $t_{gel} > t_{ind}$ (**Tableau 1**).

Dans le cas d'un vieillissement radiochimique, certains auteurs [17, 31, 32] ont regardé l'influence de la dose sur les modifications macromoléculaires des matrices EPDM.

A titre d'exemple, certains auteurs [17, 32] tel que Liu et al. ont étudié la radio-oxydation dans l'air à température ambiante de deux copolymères éthylène-styrène (ESI) possédant des fractions massiques en styrène différentes (40 et 69%). Ils ont ainsi montré l'effet stabilisant des structures aromatiques (« effet d'éponge ») (**Figure 14**).

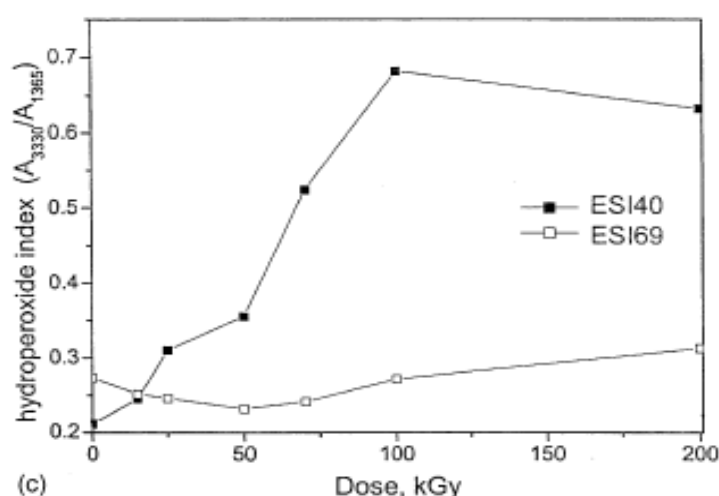


Figure 14 : Effet de la fraction massique en styrène sur la formation des hydroperoxydes au cours du vieillissement radiochimique des matrices ESI40 et ESI69 dans l'air à température ambiante [32].

Ils ont aussi montré, grâce à la GPC, que les coupures de chaînes se produisent aux faibles doses d'irradiation, alors que la réticulation prédomine aux fortes doses. En effet, ces auteurs ont observé une augmentation du taux de gel et une diminution du taux de gonflement (*Figure 15*). Le fait d'avoir un taux de gel nul dans les premiers instants d'irradiation indique que la réticulation ne prédomine pas aux faibles doses.

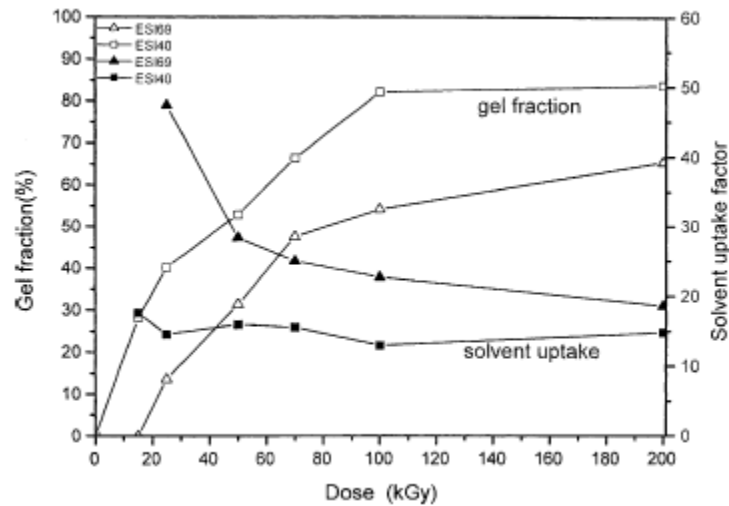


Figure 15 : Evolution du taux de gel et du gonflement dans un solvant au cours du vieillissement radiochimique des matrices ESI40 et ESI69 dans l'air à température ambiante [32].

De la même manière, Assink et al. [33] ont étudié la thermo-oxydation d'une matrice EPDM dans l'air à 140°C. Les auteurs ont mené des expériences sur le taux de gel et ont observé que les coupures de chaînes prédominent dans les tous premiers instants du vieillissement, mais deviennent ensuite négligeables devant la réticulation (*Figure 16*).

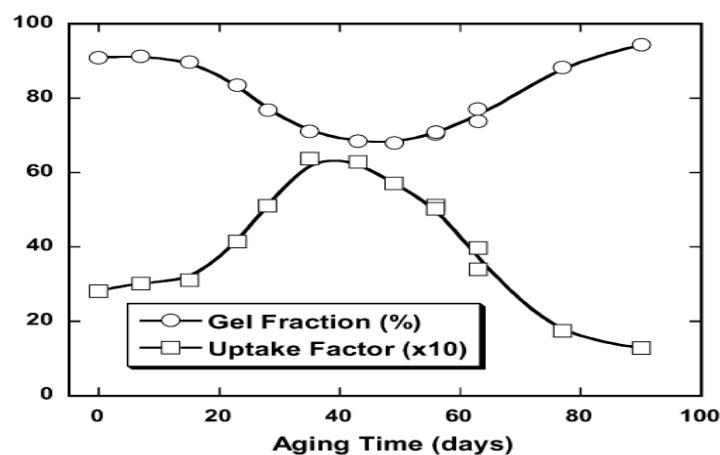


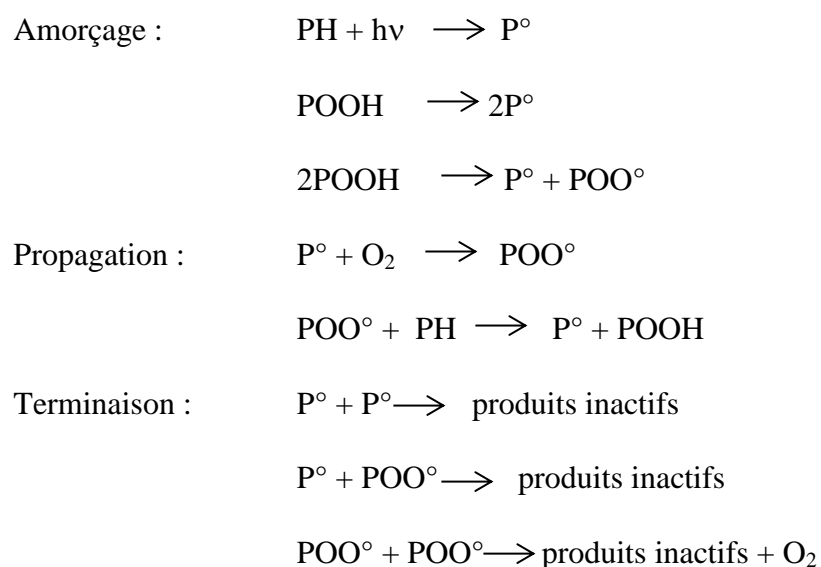
Figure 16 : Evolution du taux de gel et du gonflement dans un solvant au cours du vieillissement thermique d'une matrice EPDM à 140°C dans l'air [33].

2.4. Modifications à l'échelle moléculaire

2.4.1. Schéma standard d'oxydation

Hoffmann et al [29] ont été les premiers à étudier le vieillissement naturel des caoutchoucs. Ces auteurs ont établi un lien entre le vieillissement du caoutchouc et la présence d'oxygène dans l'atmosphère. Le vieillissement du caoutchouc serait dû à la consommation d'oxygène au cours du temps.

Dans la suite de Hoffmann, Bolland et Gee [35-37] ont été les premiers à proposer un schéma mécanistique d'oxydation des caoutchoucs. Ce schéma repose sur 3 étapes principales:



Ce mécanisme réactionnel fut par la suite généralisé à l'ensemble des polymères hydrocarbonés, aussi bien saturés qu'insaturés, et éventuellement, adapté à leur complexité chimique [38, 39].

2.4.2. Amorçage radiochimique

Le vieillissement radiochimique correspond à l'ensemble des processus résultant directement ou indirectement de l'interaction entre un matériau et des radiations ionisantes (rayons X, γ , α , β , etc.). Les radiations ionisantes se caractérisent par une haute énergie, c'est-à-dire par une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique [40].

L'énergie déposée au sein du matériau par les radiations est appelée dose (nous la noterons D). Son unité SI est le Gray (Gy). Elle correspond à un Joule absorbé par kilogramme de matière. Le débit de dose (que nous noterons I) est exprimé en Gray par seconde (Gy/s). Il correspond à l'énergie absorbée par kilogramme de matière et par unité de temps. Cependant, certains auteurs utilisent encore parfois les anciennes unités comme : le Rad pour la dose qui correspond à 10^{-2} Gy, et le Rad/h pour le débit de dose.

On définit le rendement radiochimique G comme le nombre d'événements pour une énergie absorbée de $1,6 \cdot 10^{-17}$ J ou 100 eV (unité SI : mol/J) [41]. Ces événements peuvent être de diverses natures : rupture de liaison chimique, production de gaz, formation de produits de dégradation, consommation d'oxygène, coupures de chaînes, réticulation, etc.

Contrairement au vieillissement photochimique, l'amorçage radiochimique se fait de manière non sélective avec la formation de macroradicaux. Puis entrent en jeu des réactions d'oxydation en chaîne impliquant des radicaux alkyles et peroxy [40, 42-44].

Dans leurs travaux, Rivaton et al. [45, 46] distinguent deux types de mécanismes radiochimiques pour une matrice EPDM. Le premier est caractéristique d'un vieillissement sous atmosphère inerte (**Figure 17**) et le second est caractéristique d'un vieillissement sous pression partielle d'oxygène (**Figure 18**).

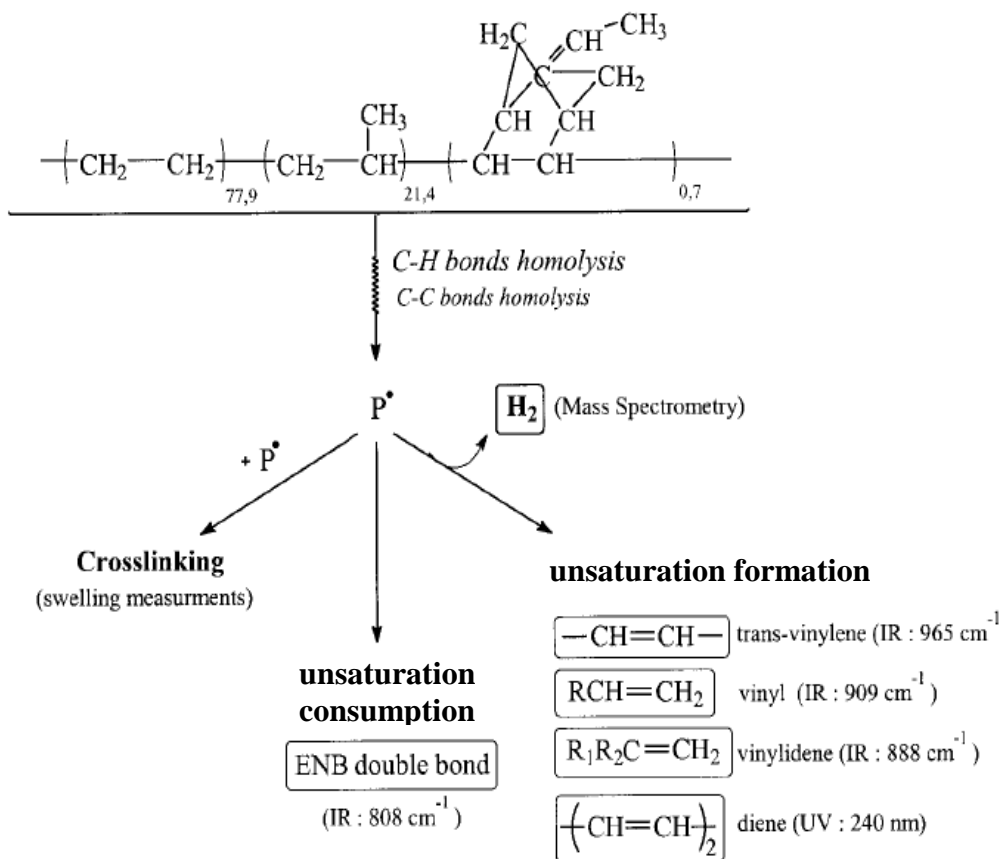


Figure 17 : Mécanismes de radiolyse d'une matrice EPDM sous atmosphère inerte [45].

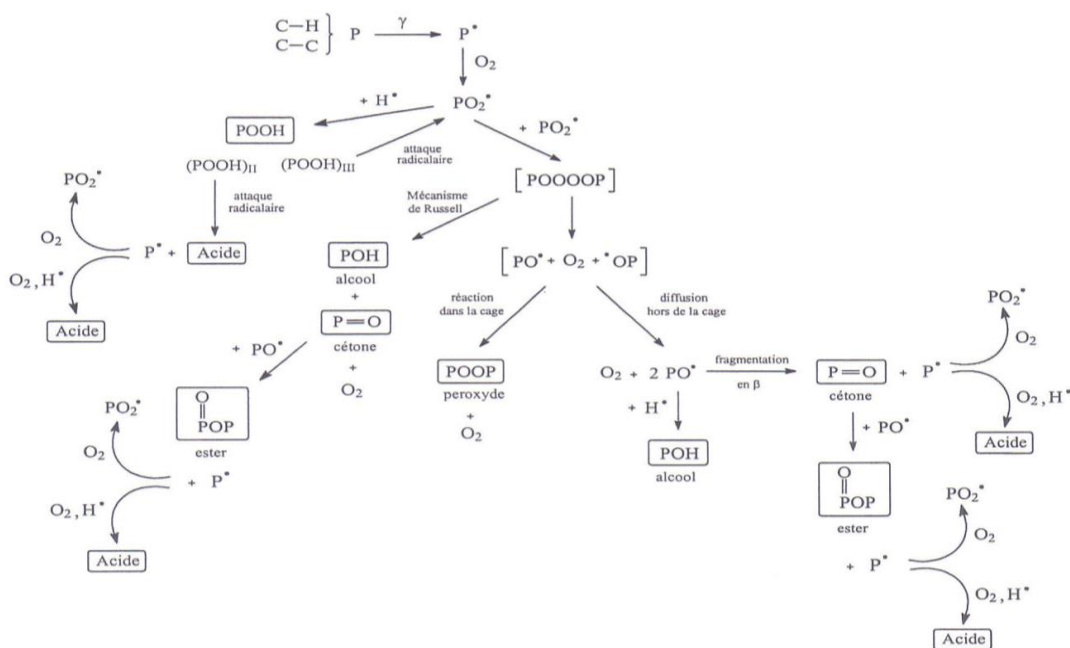


Figure 18 : Mécanismes général de radiooxydation d'une matrice EPDM en atmosphère oxydante [46].

Grace aux différentes techniques de caractérisation, telles que les spectrométries IR et UV, mais aussi la spectroscopie de masse en phase gazeuse, ces auteurs ont mis en évidence la consommation des insaturations du monomère ENB par analyse IR, le dégagement d'hydrogène et la formation de structures diéniques. Ces auteurs ont également observé que la matrice EPDM réticule davantage que la matrice EPR en absence d'oxygène (**Figure 19**).

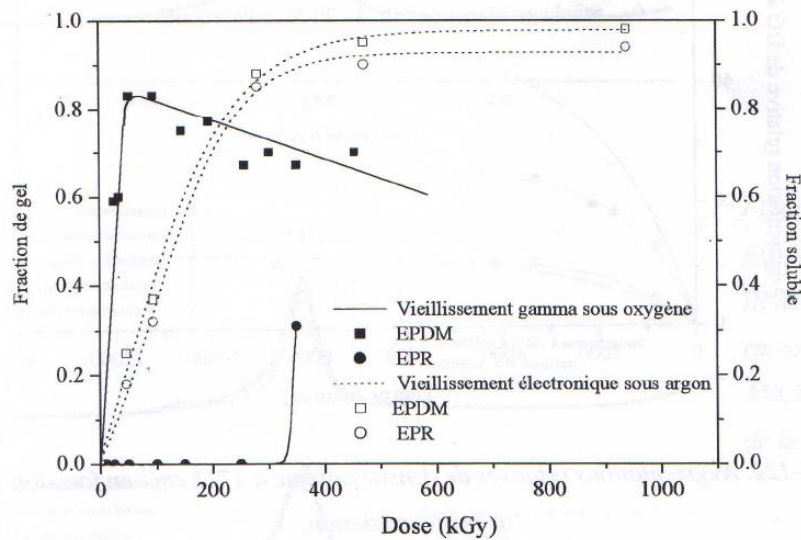


Figure 19 : Evolution des fractions de gel d'une matrice EPDM et d'une matrice EPR au cours des différents types de vieillissement. Mise en évidence de l'influence de l'oxygène et du termonomère ENB [46, 1].

2.4.3. Amorçage thermique

En absence d'irradiation, l'amorçage de l'oxydation peut être soit extrinsèque ou intrinsèque. Dans le premier cas, l'oxydation est amorcée par des impuretés ou des défauts de structure de la matrice polymère. Il s'agit principalement d'impuretés liées à la synthèse du polymère, tels que des restes de catalyseur. L'amorçage intrinsèque se caractérise, quant à lui, par la décomposition des liaisons chimiques du polymère.

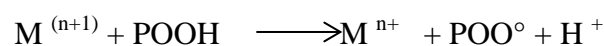
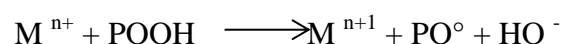
On peut distinguer trois types de liaison [47] :

- a) $\sim\text{C}-\text{C}\sim \rightarrow \sim\text{C}^\circ + \circ\text{C}\sim \quad E_L = 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- b) $\sim\text{C}-\text{H}\sim \rightarrow \sim\text{C}^\circ + \text{H}^\circ \quad E_L = 390 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- c) $\sim\text{O}-\text{O}\sim \rightarrow \sim\text{O}^\circ + \circ\text{O}\sim \quad E_L = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$

En comparant les énergies de dissociation de ces liaisons, on constate que la réaction c) requière le moins d'énergie. On considère donc que les réactions a) et b) sont négligeables en raison de conditions cinétiques et thermodynamiques défavorables. A température basse à modérée (typiquement pour $T < 200^{\circ}\text{C}$), les hydroperoxydes sont donc les principaux amorceurs de l'oxydation. Comme ces espèces sont formées au cours de la propagation de l'oxydation (voir plus loin), leur décomposition sera considérée intrinsèque quand elle n'est pas assistée par des facteurs externes (par exemple, catalysée par des ions métalliques).

2.4.3.1. Décomposition des POOH catalysée par les ions métalliques

Les résidus catalytiques favorisent la décomposition des hydroperoxydes lors de la mise en œuvre du polymère [48-50].



Hoàng et al [48, 51] ont étudié la dégradation thermique de matrices PE de différentes densités synthétisées par voie métallocène. Les auteurs ont observé des temps d'induction plus faibles pour les polymères contenant des catalyseurs métalliques (**Tableau 2**). Ils ont également observé une chute plus rapide de la concentration en hydroperoxydes causée par leur décomposition (**Figure 20**) [52].

Tableau 2 : Temps d'induction à l'oxydation de différentes matrices PE dans l'air à 90°C [48, 51].

PE samples	$t_{\text{Cr } 0.1}$ (h)
mPE-REF	1280
mPE-MMD	1210
mPE-MI	1230
mPE-HD	1590
mPE-ASH	1240
HDPE-Cr-1	80
HDPE-Cr-2	63

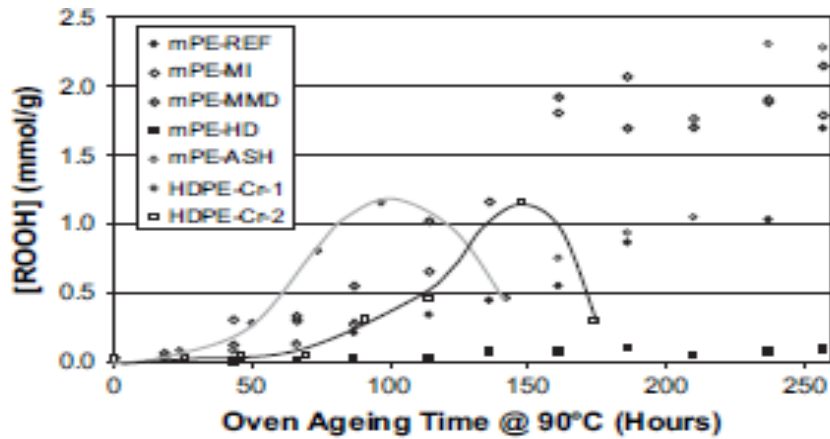


Figure 20: Evolution de la concentration des hydroperoxydes au cours du vieillissement thermique de différentes matrices PE dans l'air à 90°C [48, 51].

De la même manière, ils ont observé que les PE possédant la plus forte concentration d'insaturations, de types vinyle et vinyldène, ont les plus brèves durées de vie [48, 51] (Figure 21).

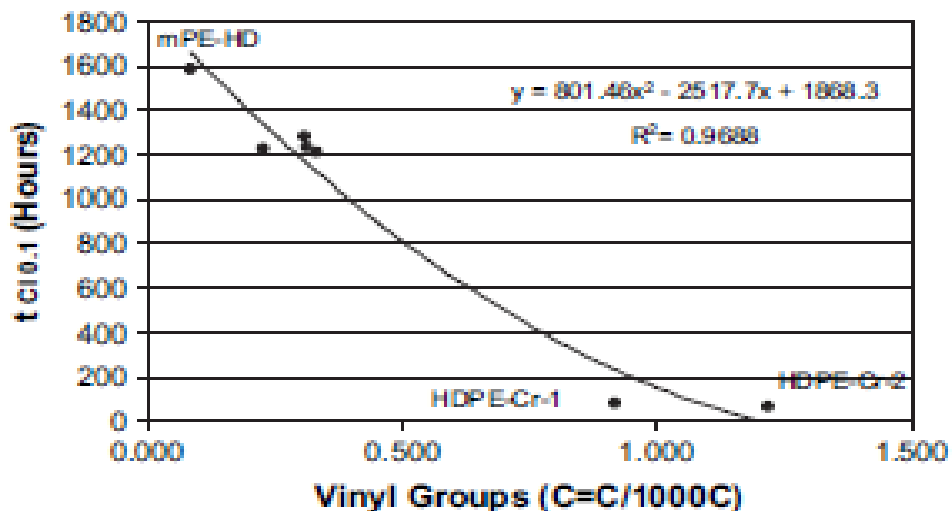


Figure 21 : Corrélation entre concentration d'insaturations, de type vinyle, et temps d'induction à l'oxydation des matrices PE dans l'air à 90°C pour le PE [48, 51].

Ces auteurs concluent que les catalyseurs métalliques réduisent la durée de vie de la matrice polymère en accélérant la décomposition des hydroperoxydes, et conduisent à des concentrations d'insaturations, de type vinyle et vinyldène, élevées.

2.4.3.2. Décomposition unimoléculaire des POOH

En absence de traces de catalyseurs, les hydroperoxydes peuvent se décomposer selon deux modes uni- ou bimoléculaire. Pour certains auteurs [53-57], leur décomposition est essentiellement unimoléculaire.



Tüdos et al [57] ont été les premiers à montrer que la décomposition des hydroperoxydes est unimoléculaire. Ils ont étudié le vieillissement thermique d'une matrice PE à 160°C dans l'air. Ils ont observé par différentes techniques de caractérisation spectrométrique (IR) et chromatographique (en phase gazeuse), la formation de groupes cétones et aldéhydes (**Figure 22**).

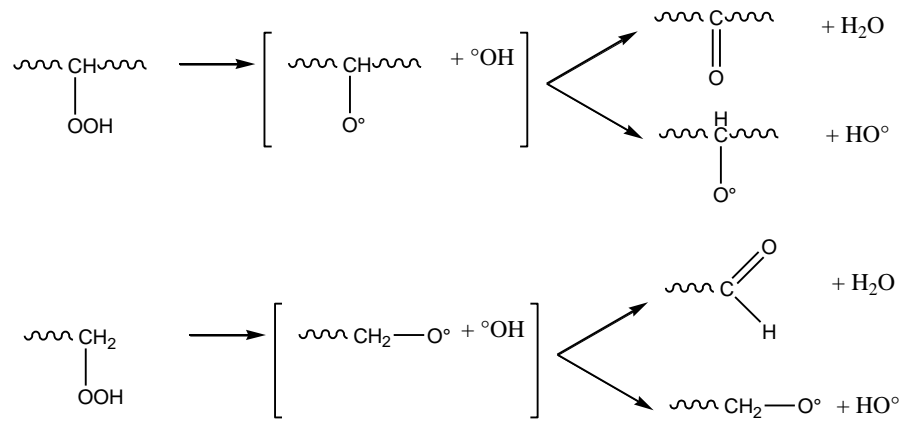
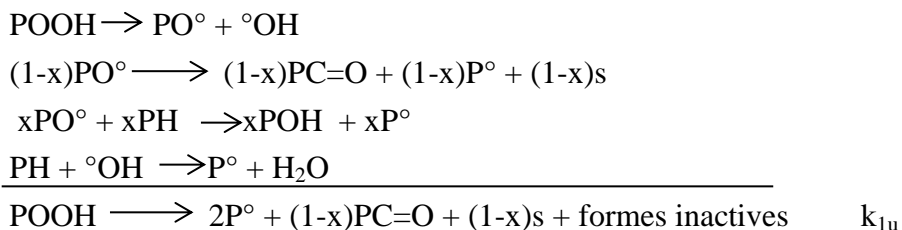


Figure 22 : Décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes d'une matrice PE [58].

Colin et al. [47, 59, 60] ont montré que la réaction précédente est en fait une réaction « bilan » composée de 4 actes élémentaires :



avec, x le rendement de formation des alcools ($x \leq 100\%$)

s représentant les coupures de chaînes,

et PC=O les groupes carbonyles.

Il est à noter que les réactions des radicaux PO° et HO° sont tellement rapides qu'elles n'interviennent pas dans la cinétique. On peut donc considérer que la décomposition des POOH conduit directement à la formation de radicaux P° .

2.4.3.3. Décomposition bimoléculaire des POOH

D'autres auteurs affirment que la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes ne peut pas être négligée et serait même prédominante à basse température (typiquement pour $T < 200^\circ\text{C}$).

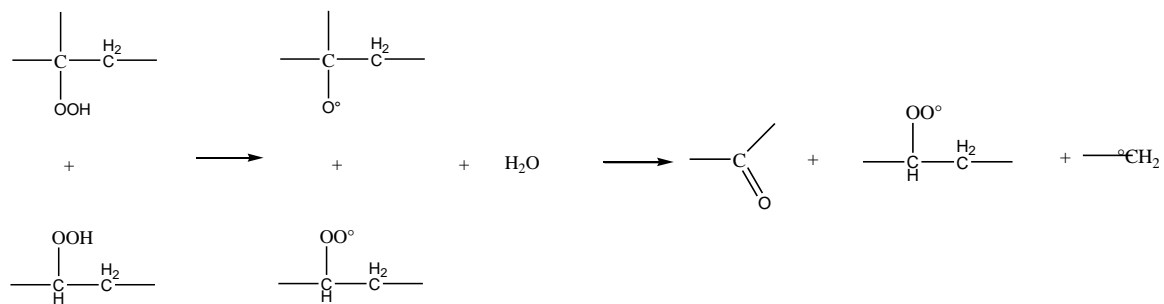


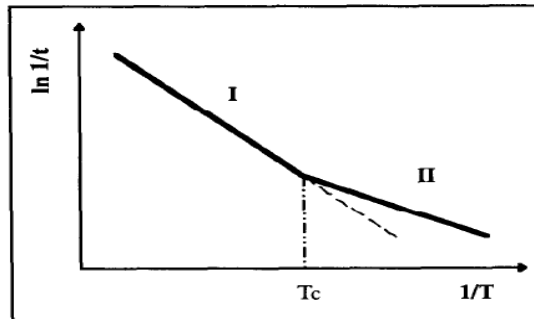
Figure 23 : Décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes d'une matrice PE [58].

Achimsky et al [61] envisagent une compétition entre une décomposition uni- et bimoléculaire des hydroperoxydes. Les auteurs ont comparé les énergies d'activation respectives de ces deux réactions. L'énergie d'activation du mode unimoléculaire (E_{1u}) serait beaucoup plus grande que celle du mode bimoléculaire (E_{1b}). Ces auteurs affirment également qu'il existerait une température critique au-delà de laquelle il y aurait passage du mode unimoléculaire au mode bimoléculaire :

$$T_c = \frac{E_{1u} - E_{1b}}{R \ln v_{1u0} / v_{1b0}} \quad \text{Eq. I - 2}$$

avec, $v_{1b} = v_{1b0} \exp\left(\frac{-E_{1b}}{RT}\right)$ et $v_{1u} = v_{1u0} \exp\left(\frac{-E_{1u}}{RT}\right)$ les vitesses respectives des modes uni- et bimoléculaire.

Ainsi, à basse température (typiquement pour $T < 80^\circ\text{C}$), la décomposition bimoléculaire prédominerait car $E_{1b} < E_{1u}$ (**Figure 24**).



I : unimoléculaire

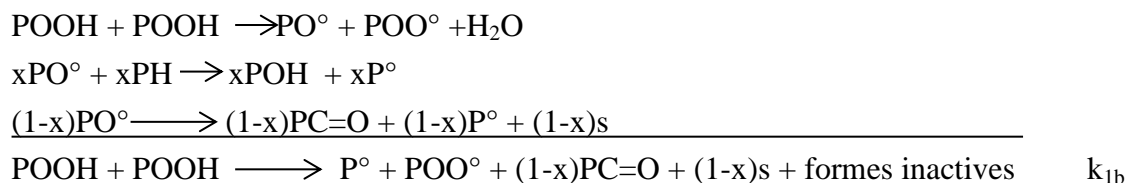
II : bimoléculaire

t : temps d'induction

T_c : température critique

Figure 24 : Température critique T_c séparant les deux modes de décomposition des POOH [61].

De la même manière que précédemment, d'après Colin et al. [47], la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes serait une réaction « bilan » qui peut être résumée de la manière suivante :



Ces mêmes auteurs [62] ont montré que la molécularité de la décomposition des hydroperoxydes peut être déterminée à partir des vitesses de formation des radicaux (c'est-à-dire à partir des vitesses d'amorçage) :

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

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

Quand $v_{1u} = v_{1b}$, la concentration des POOH atteint une valeur critique :

$$[\text{POOH}]_c = k_{1u}/k_{1b} \quad \text{Eq. I - 3}$$

Ainsi, si la concentration initiale en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_0$ est inférieure à la concentration critique $[\text{POOH}]_c$, le mode unimoléculaire prédomine au tout début de l'exposition. Par contre, dès que la concentration en POOH devient supérieure à $[\text{POOH}]_c$, l'amorçage devient majoritairement bimoléculaire.

D'une manière générale, la concentration $[\text{POOH}]_c$ étant de l'ordre de $[\text{POOH}]_0$ (c'est-à-dire très faible) aux températures inférieures à 200°C , on peut considérer que la décomposition des POOH est principalement bimoléculaire. De plus, sachant que les constantes de vitesse uni- et bimoléculaire obéissent à la loi d'Arrhenius, on montre que $[\text{POOH}]_c$ obéit aussi à la loi d'Arrhenius :

$$[\text{POOH}]_c = A \exp\left(-\frac{E_{1u}-E_{1b}}{RT}\right) \quad \text{Eq. I - 4}$$

avec A étant le facteur pré-exponentiel :

$$A = \frac{k_{1uo}}{k_{1bo}} \quad \text{Eq. I - 5}$$

2.4.4. Propagation

La propagation de l'oxydation se fait en deux étapes. Tout d'abord, l'addition de l'oxygène O_2 sur les radicaux alkyles P° conduit à la formation de radicaux peroxy POO° .

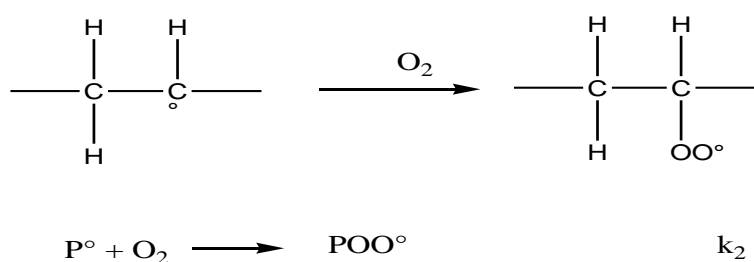


Figure 25 : Première étape de la propagation : Addition de l' O_2 sur un radical alkyle.

Certains auteurs [53, 63] ont montré que la vitesse de cette réaction est quasi- indépendante de la température (son énergie d'activation est très faible $E_2 \approx 0$) et de la structure de la matrice polymère. La constante de vitesse correspondante k_2 est de l'ordre de 10^8 - $10^9 \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

La seconde étape de la propagation est beaucoup plus lente. Elle correspond en l'arrachement d'un hydrogène labile du polymère par un radical peroxy. Les radicaux peroxy POO° sont ainsi transformés en hydroperoxydes.

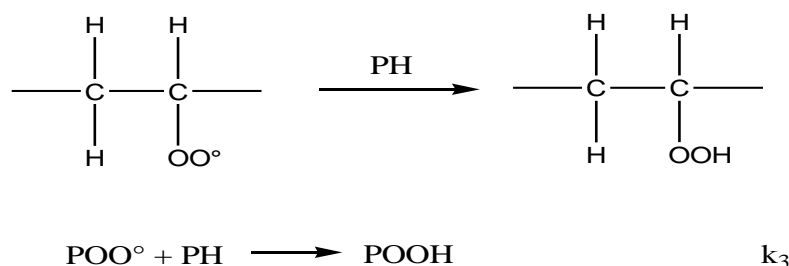


Figure 26 : Seconde étape de la propagation : Arrachement d'un hydrogène labile par un radical peroxy.

L'arrachement d'un atome d'hydrogène implique la rupture de la liaison C-H. Cette réaction nécessite donc une énergie d'activation [64]. On sait que, la constante de vitesse k_3 diminue dans l'ordre suivant :

Hydrogène allylique < hydrogène tertiaire < hydrogène secondaire < hydrogène primaire

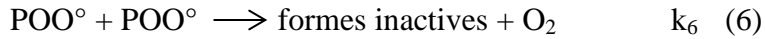
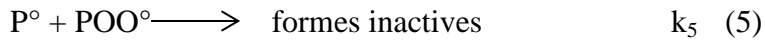
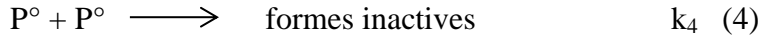
D'après Korcek et al. [64], $\text{Log}(k_3)$ serait une fonction linéaire de l'énergie de dissociation E_D de la liaison C-H. Les paramètres d'Arrhenius et l'ordre de grandeur de la constante de vitesse k_3 à 30°C des liaisons C-H méthyliques les plus courantes sont rapportés dans le **Tableau 3**. Ces valeurs ont été compilées des travaux de recherche antérieurs menés au laboratoire PIMM [65-67].

Tableau 3 : Paramètres d'Arrhenius et ordre de grandeur à 30°C de la constante vitesse k_3 des liaisons C-H méthyliques les plus courantes.

Liaison C-H méthylique	k_{30} ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	E_3 (kJ.mol^{-1})	k_3 à 30°C ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Polymère
-CH ₂ -CH ₂ -	$1,5.10^{10}$	73	$4,0.10^{-3}$	PE
>N-CH ₂ - ou -O-CH ₂ -	$1,8.10^9$	63	$2,5.10^{-2}$	PA, PET, PBT
-CH=CH-CH ₂ -	$4,0.10^9$	68	$7,7.10^{-3}$	PBD

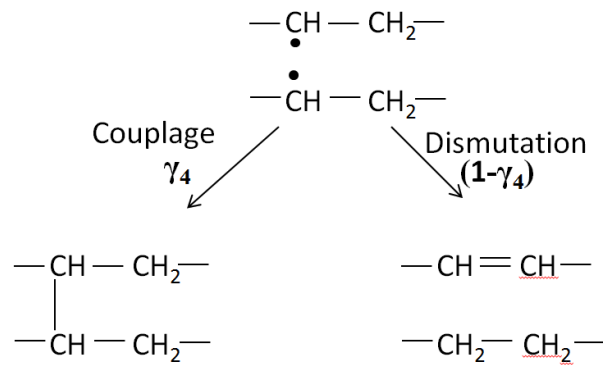
2.4.5. Combinaisons bimoléculaires de radicaux

L'étape de terminaison peut être représentée par l'une des trois réactions suivantes :



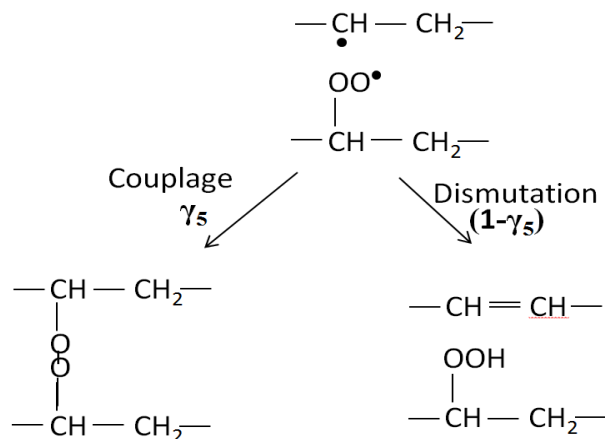
Les réactions (4) et (5) sont des réactions bilan résultant de la compétition entre couplage et dismutation des radicaux alkyles et peroxy.

Réaction (4) :



où γ_4 est le rendement de la réticulation.

Réaction (5) :



où γ_5 est le rendement de la réticulation.

Figure 27 : Les différentes étapes de terminaison des radicaux alkyles et peroxy.

Selon Achimsky [67], la réaction (6) ne se composerait pas d'un seul acte élémentaire. Il s'agirait là aussi d'une réaction bilan. Un intermédiaire tetra-oxyde POOOOP très instable serait d'abord formé. Sa décomposition très rapide mènerait à deux radicaux alkoxy qui peuvent soit se coupler, soit dismuter, soit diffuser hors de la cage.

Réaction (6) :

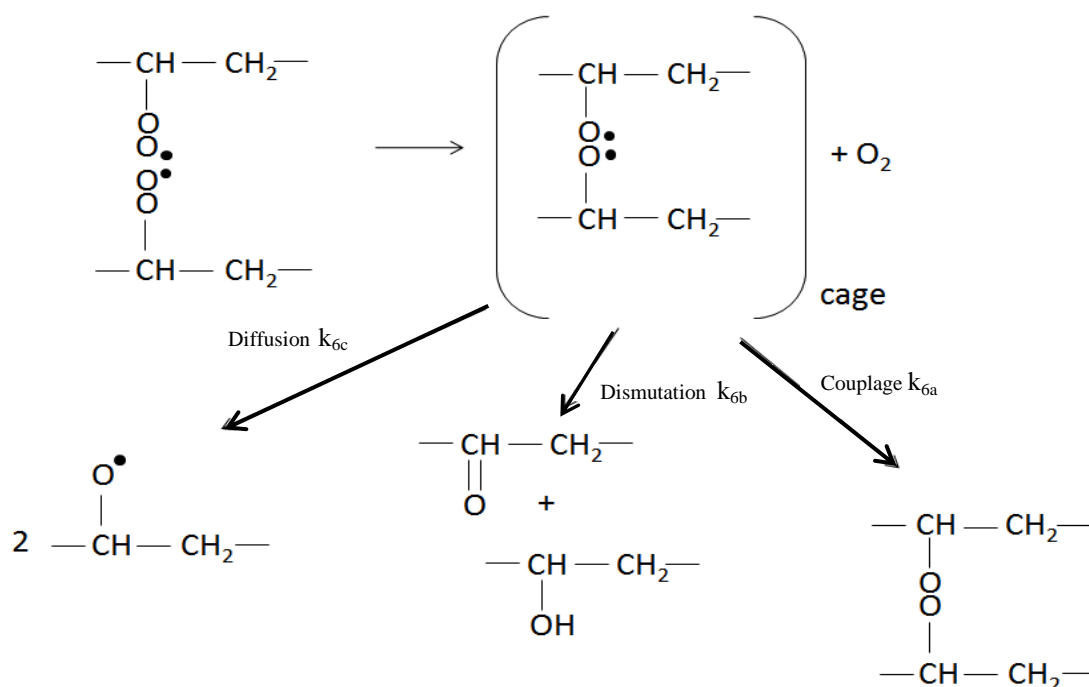


Figure 28 : Les différentes étapes de terminaison des radicaux peroxy.

2.4.6. Produits d'oxydation

2.4.6.1. Les cétones

Parmi les différentes voies possibles de formation des groupes cétones [68-71], le mécanisme de Russell [72] fait l'unanimité (réaction 6b). Il résulte de la recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxy et conduit à la formation d'une cétone, d'un alcool et d'une molécule d'oxygène (**Figure 28**). Ce mécanisme n'est possible qu'avec des radicaux peroxy primaires ou secondaires, car il requiert la présence d'atome d'hydrogène sur le carbone portant la fonction peroxy (POO°). Par conséquent, ce mécanisme ne se produit pas sur les unités propylène d'une matrice EPDM [1, 7].

Dans ce cas, la réaction entre deux radicaux peroxy tertiaires POO° permet la création de radicaux alkoxyles PO° et d'oxygène. Si ces derniers parviennent à diffuser hors de la cage, ils peuvent subir une coupure de chaîne β permettant ainsi, la formation de groupes cétones (**Figure 29**) [7]. Il y a deux possibilités de coupure de chaînes :

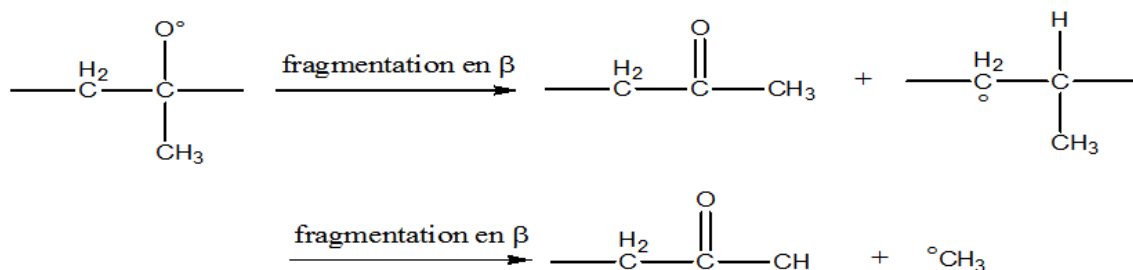


Figure 29 : Coupures β des radicaux alkoxyles tertiaires [7].

La formation de groupes cétones peut s'effectuer également par l'attaque des hydroperoxydes primaires ou secondaires par des radicaux peroxy ou alkoxyles. Cette attaque se manifeste par l'arrachement de l'hydrogène labile de l'hydroperoxyde, formant ainsi un radical intermédiaire évoluant en cétone (**Figure 30**).

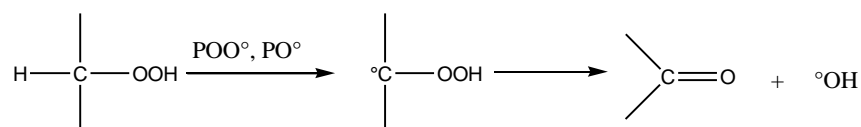


Figure 30 : Formation de groupes cétones par décomposition induite des hydroperoxydes secondaires [7].

Rabek [73] a montré que la formation de cétones peut se faire par décomposition des hydroperoxydes tertiaires. Les produits de cette réaction sont alors une cétone, un trans-vinylène et une molécule d'eau (**Figure 31**).

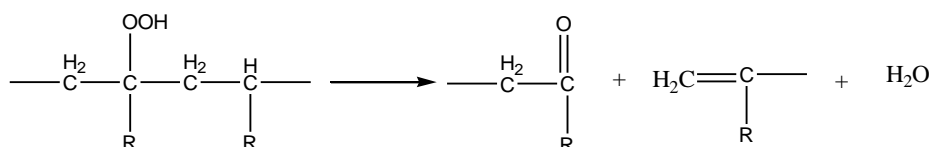


Figure 31 : Formation des groupes cétones à partir de la décomposition des hydroperoxydes tertiaires [73].

2.4.6.2. Les alcools

Le mécanisme de Russell (**Figure 28**) prévoit la formation d'alcools à partir des recombinaisons bimoléculaires des radicaux peroxy. La formation de radicaux alkoxytes PO° permet aussi d'arracher un hydrogène labile d'une chaîne polymère PH et ainsi, de former un alcool (**Figure 32**).

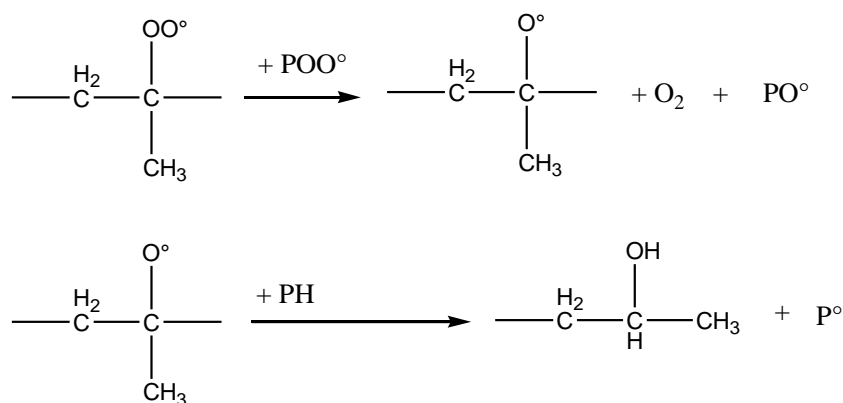


Figure 32 : Formation d'alcool à partir de radicaux peroxy tertiaires [1, 7,].

La formation d'alcool peut également se produire par la recombinaison dans la cage de radicaux peroxy débouchant sur les espèces radicalaires de type peracyles $P-COOO^\circ$ et hydroperoxyde HO_2° (**Figure 33**) [1]. Le radical peracyle arrache un atome d'hydrogène d'une chaîne de polymère PH pour donner un peracide qui réagit alors avec un macroradical P° pour donner un alcool et un radical carboxyle.

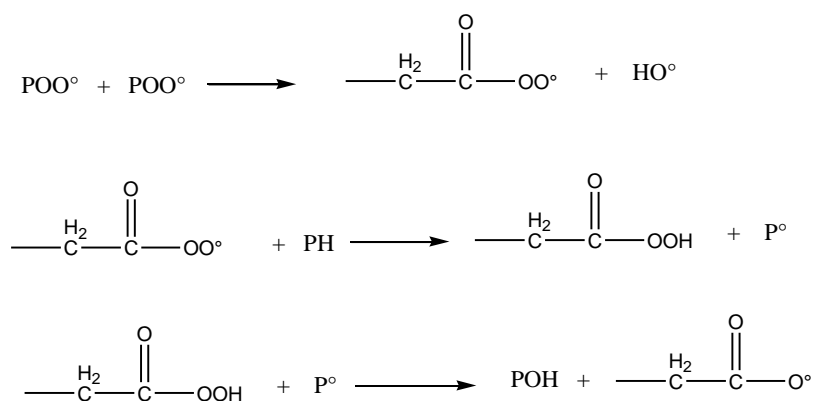


Figure 33 : Formation d'alcools par recombinaison des radicaux peroxy [7, 73]

Pour finir, Dély [7] a présenté deux autres voies possibles permettant la formation d'alcool, la première étant la réaction de radicaux alkoxy et hydroperoxydes (**Figure 34**). La seconde résulte de la réaction de radicaux peroxy et hydroxydes (**Figure 35**).

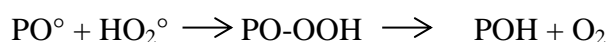


Figure 34 : Formation d'alcool par recombinaison de radicaux alkoxy et hydroperoxydes [7, 73].

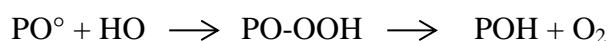


Figure 35 : Formation d'alcool par recombinaison de radicaux peroxy et hydroxydes [7, 73].

2.4.6.3. Les acides carboxyliques

La formation d'acide carboxylique peut se produire par l'attaque radicalaire des hydroperoxydes secondaires (c'est-à-dire au niveau des unités éthylène d'un EPDM) (**Figure 36**) [1]. L'atome d'hydrogène en α du groupement hydroperoxyde est arraché par un radical peroxy ou alkoxy. Il s'agit donc d'une décomposition induite des hydroperoxydes secondaires.

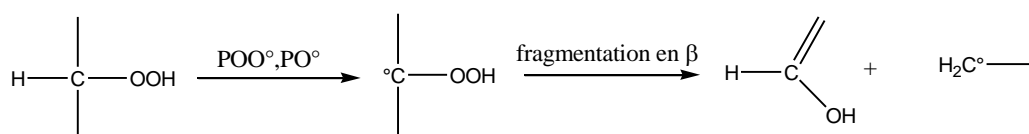


Figure 36 : Formation d'acides carboxyliques à partir d'hydroperoxydes secondaires.

La décomposition d'un hydroperoxyde tertiaire conduit à un radical alkoxy tertiaire qui va conduire à une cétone et un macroradical alkyle primaire par coupure β . Ce dernier peut alors réagir avec l'oxygène dissout dans la matrice polymère pour donner un radical peroxy primaire qui peut arracher un atome d'hydrogène d'une chaîne de polymère pour donner un hydroperoxyde primaire. Ce dernier peut évoluer vers un acide carboxylique (**Figure 37**).

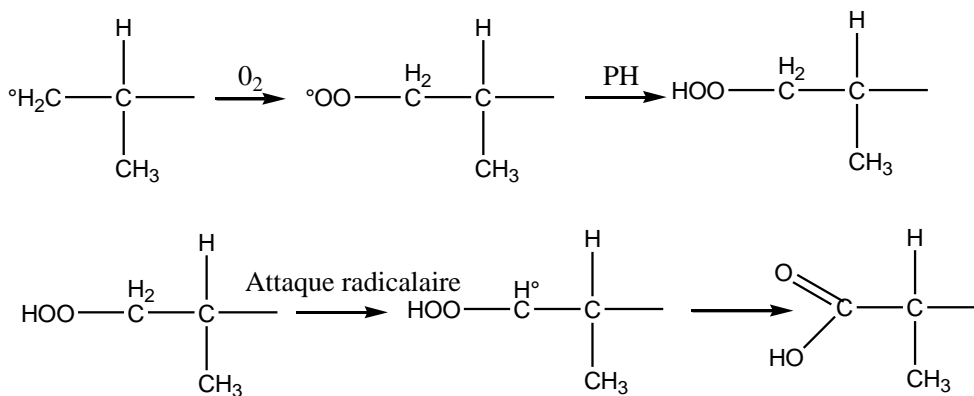


Figure 37 : Suggestion de formation d'acide carboxylique [1, 7].

Les acides carboxyliques peuvent également provenir de l'arrachement d'hydrogène par les radicaux (**Figure 38**).



Figure 38 : Formation d'acide carboxylique à partir d'un radical carboxyle [7, 73].

2.4.6.4. Les esters

La formation d'esters est produite lors de l'attaque d'une cétone par un radical alkoxylo PO° suivant la **Figure 39** :

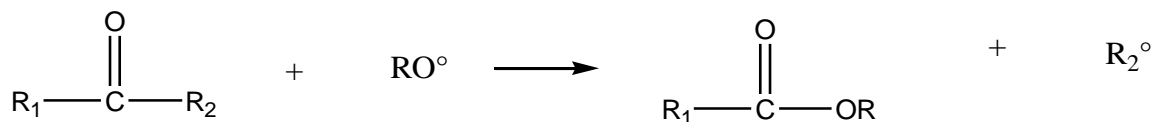


Figure 39 : Mécanisme de formation d'ester à partir d'une cétone (par substitution radicalaire) d'après [1, 7].

Dans sa thèse, N. Dély [7] a rappelé les mécanismes de radio-oxydation observés par Cambon [1]. Ainsi, dans le cas d'une matrice EPDM/ EPR irradiée sous air, il y a formation de radicaux peroxy POO° formés en très large majorité durant l'étape de propagation. Ces radicaux sont à l'origine de la formation de nombreuses espèces oxydées. De plus, les hydroperoxydes peuvent se décomposer suite à une attaque radicalaire pour aboutir à des acides carboxyliques [41]. Pour finir, la recombinaison bimoléculaire prépondérante lors de l'étape de terminaison est le couplage de deux radicaux POO° , formant ainsi un intermédiaire tétra-oxyde P-O-O-O-P très instable [1, 46]. Cette espèce intermédiaire évolue alors vers le mécanisme de Russell [68] (formation de cétone, d'alcool et d'oxygène) ou bien vers la création de radicaux alkoxy PO° et d'oxygène. Les radicaux PO° peuvent se recombiner dans une cage et ainsi, former des ponts peroxydes POOP, ou s'en échapper pour donner lieu à de nombreuses espèces oxydées : cétone, alcool, ester, acide carboxylique, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et eau. D'autres espèces oxydées (perester, peracide, gamma-lactone, etc.) se forment ainsi, mais en plus en faible concentration [7].

3. Influence de la température sur la durée de vie et la vitesse maximale d'oxydation

3.1. Graphe d'Arrhénius du temps d'induction à l'oxydation

En compilant les durées de vie tirées de la littérature, Colin et al. [62] ont observé un comportement quasi-universel en thermo-oxydation des matrices PE pures entre 90°C-200°C. Khelidj et al. [8] ont étendu cette étude sur une gamme de température comprise entre 40°C et 220°C. Ces auteurs ont ainsi confirmé le comportement quasi-universel en thermo-oxydation des matrices PE pures. Ils ont ensuite démontré que le temps d'induction et la vitesse d'oxydation obéissent à une loi d'Arrhénius. Cependant, ils observent un changement de régime cinétique vers 80°C. Il serait dû à une compétition entre les réactions bimoléculaires de recombinaison dans la cage et de diffusion hors de la cage des radicaux alkoxy PO° (voir *Figure 40* et *Figure 41*).

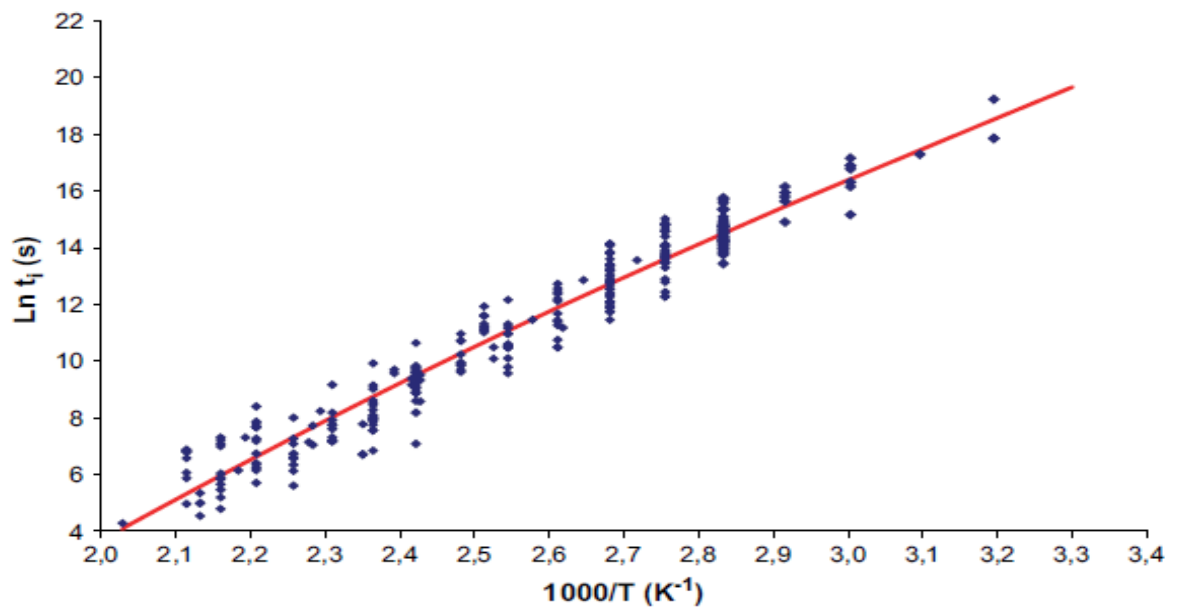


Figure 40 : Graphe d'Arrhénius du temps d'induction à l'oxydation t_i des matrices PE entre 40 et 220°C en excès d'oxygène [8].

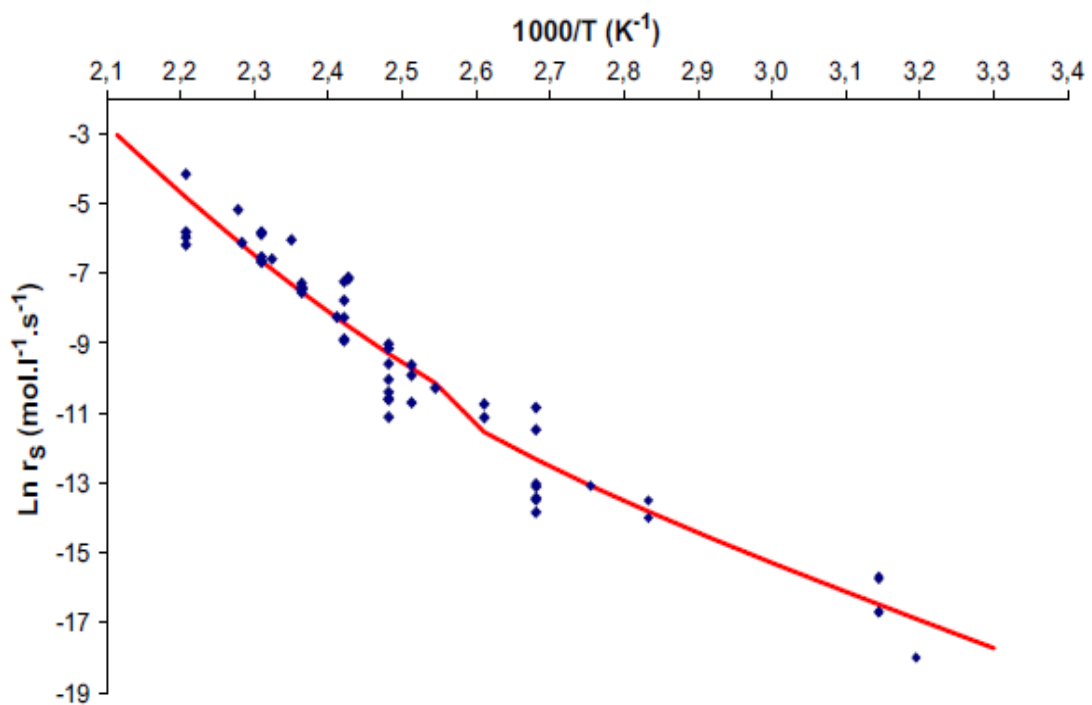


Figure 41 : Graphe d'Arrhénius de la vitesse maximale d'oxydation r_s des matrices PE entre 40 et 160°C en excès d'oxygène [8].

3.2. Carte débit de dose – température

Nous avons vu que l'irradiation des matrices polymère a une influence sur les modifications aux échelles moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique. Selon le débit de dose, la dégradation du polymère ne se produit pas de la même manière. Il est donc primordial de déterminer le facteur limitant le processus d'oxydation.

Il s'agit de différencier les domaines où prédominent respectivement la radio-oxydation et la thermo-oxydation et le domaine intermédiaire où aucun de ces deux modes de vieillissement n'est plus négligeable, l'un vis-à-vis de l'autre.

T. Devanne [74] a schématisé ces différents domaines comme indiqué sur la **Figure 42**.

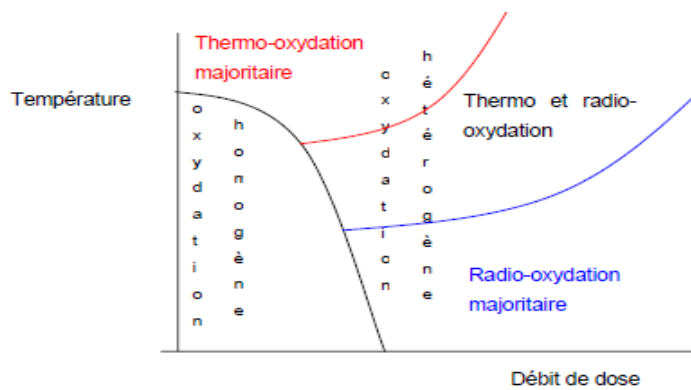
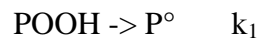


Figure 42 : Allure de la carte débit de dose – température [74].

Lorsque l'on se situe dans la zone « thermo et radio-oxydation », il y a compétition entre les deux modes d'amorçage, thermique et radiolytique :



k_1 étant la constante de vitesse de l'amorçage thermique (choisi ici unimoléculaire) et r_i la vitesse d'amorçage radiochimique.

On suppose que l'amorçage sous irradiation ne dépend pas de la température et est proportionnel au débit de dose, tandis que la constante d'amorçage thermique est thermiquement activée. Ces deux hypothèses conduisent respectivement à :

$$r_i = \alpha \times I \quad \text{Eq. I - 6}$$

I étant le débit de dose.

$$\text{et } r_1 = k_1[POOH]^\delta \quad \text{Eq. I - 7}$$

$$\text{sachant que: } k_1 = k_{10}e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad \text{Eq. I - 8}$$

Quand $k_{th} = k_{ir}$, on obtient l'équation suivante:

$$T = \frac{E_1}{R \ln\left(\frac{k_{10}[POOH]^\delta}{\alpha I}\right)} \quad \text{Eq. I - 9}$$

Cette frontière est susceptible de se déplacer au cours du temps vers les débits de dose plus élevés car la vitesse d'amorçage thermique évolue au cours du temps. En effet, comme les hydroperoxydes s'accumulent progressivement pendant l'irradiation, leur vitesse de décomposition augmente, ce qui favorise l'amorçage thermique à long terme.

Cette carte a été appliquée sur une étude menée au CEA de SACLAY par S. Esnouf [75]. Cet auteur a déterminé, à partir de données de la littérature, les équations des courbes frontières séparant les différents régimes cinétiques pour une matrice EPDM (*Figure 43*).

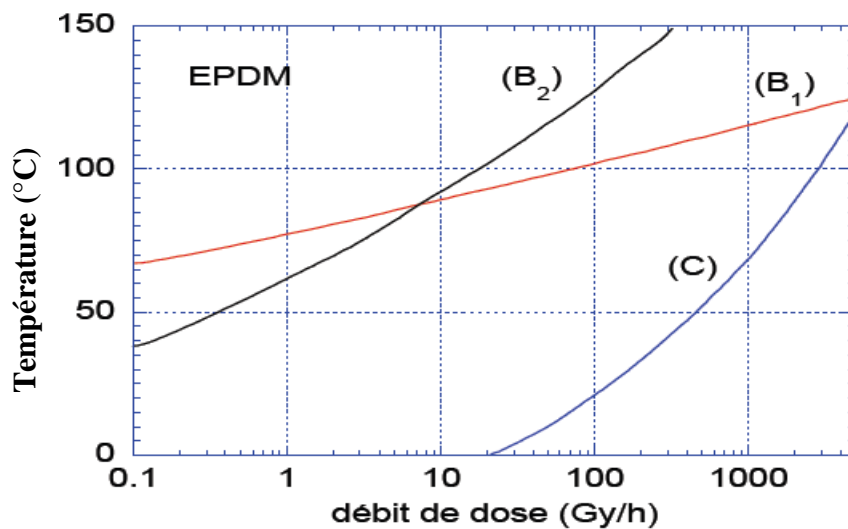


Figure 43 : Carte (I,T) d'une matrice EPDM [75].

(B₁) et (B₂) sont les courbes frontières thermo-oxydantes. Leurs équations proviennent de deux sources bibliographiques différentes [76, 77].

(C) est la frontière radio-oxydante.

Cette carte permet d'estimer le débit de dose critique I_c au-dessus duquel l'oxydation de la matrice EPDM est hétérogène. Entre 40 et 50 °C, I_c est de l'ordre de 500 Gy/h. Ces conclusions sont en bon accord avec les observations expérimentales [78].

4. Stabilisation du polyéthylène et de ses copolymères

L'oxydation des polymères peut être retardée, voire complètement bloquée, par l'ajout d'antioxydants. Dans le cas d'un vieillissement thermique, il s'agit principalement d'inhibiteurs de radicaux (qui accélèrent la terminaison) et de décomposeurs d'hydroperoxydes par voie non radicalaire (qui ralentissent l'amorçage).

Dans le cas d'un vieillissement photochimique, les inhibiteurs de radicaux sont les plus utilisés. Ils lèguent facilement aux radicaux un atome d'hydrogène (par exemple, les phénols encombrés ou les amines aromatiques secondaires) ou captent les radicaux (par exemple, les amines encombrées (HALS)). Ces réactions transforment les radicaux en produits inactifs.

Les mécanismes de stabilisation par les HALS font encore aujourd'hui l'objet de nombreuses controverses.

Le noir de carbone est également un antioxydant particulièrement efficace. En effet, Allen et al. [79] ont montré que ce composé est un très bon filtre UV, car il absorbe toute la lumière incidente mais, en plus, du fait de la présence de groupements phénoliques et quinoniques greffés sur sa surface, il présente un effet antioxydant supplémentaire. Malgré ces avantages, l'utilisation de ce composé est limitée par sa couleur.

4.1. Décomposeurs d'hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes est une étape clé de la stabilisation. En effet, ces derniers prennent rapidement le contrôle de la vitesse d'amorçage dès les premières étapes de l'oxydation. Les antioxydants les plus couramment employés, dans ce cas, sont les phosphites organiques et les dérivés soufrés, plus particulièrement les composés de type ester de thiodipropionate.

4.1.1. Phosphites organiques

Les phosphites réduisent de façon très efficace à haute température les hydroperoxydes en alcools, qui sont des espèces chimiques stables (*Figure 44*). Ils sont souvent utilisés en combinaison avec les antioxydants phénoliques car le mécanisme d'action de ces derniers génère un hydroperoxyde (voir plus loin, *Figure 49*).



R étant un groupement alkyl.

Figure 44: Décomposition des hydroperoxydes par les phosphites.

Les phosphites réagissent de façon stœchiométrique avec les POOH et sont ainsi transformés en phosphates. L'inconvénient principal des phosphites est leur sensibilité à l'hydrolyse [80-82]. Leurs produits d'hydrolyse sont des dérivés acides susceptibles de corroder les équipements de transformation et de stockage. Ils sont surtout réputés efficaces à haute température, c'est-à-dire dans les conditions de mise en œuvre [52, 83]. Cependant, Neri et al. [83] suspectent aussi que les phosphites puissent réagir directement avec l'oxygène par un mécanisme de transfert de charges à haute température.

En plus de la décomposition des hydroperoxydes, les composés organophosphorés seraient impliqués dans une variété de réactions impliquant des radicaux libres. En effet, Kriston et al. [84] affirment que la réaction entre des phosphites trialkyles et des radicaux alkoxydes conduit à une série de dérivés phosphoriques, ainsi que de radicaux alkyles et alkoxydes selon les trois réactions suivantes :

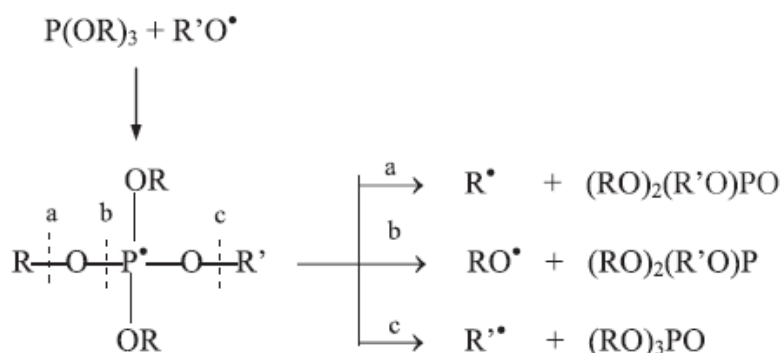


Figure 45 : Réaction entre les phosphites trialkyles et les radicaux alkoxydes [84].

Ces trois voies réactionnelles ont été discutées par plusieurs autres auteurs [85, 86]. Cependant comme elles produisent des radicaux P° et PO° très réactifs, elle ne devrait pas pour jouer un rôle stabilisant important.

Les phosphites aromatiques seront préférés aux phosphites aliphatiques pour leur plus grande stabilité intrinsèque au cours du temps.

4.1.2. Thioesters (ou sulfures organiques)

De la même manière que les phosphites, les dérivés soufrés, font partie de la famille des décomposeurs d'hydroperoxydes (**Figure 46**). Ils sont dérivés de l'acide 3,3-thiodipropionique. Ils sont plus efficaces car, contrairement aux phosphites, tous leurs sous-produits de transformation ont aussi une action stabilisante [87, 88].

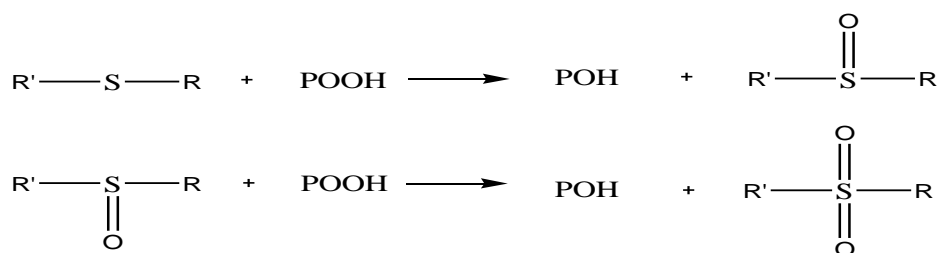


Figure 46: Décomposition des hydroperoxydes par les thioesters.

Le mécanistique d'action des thioesters serait le suivant [58] :

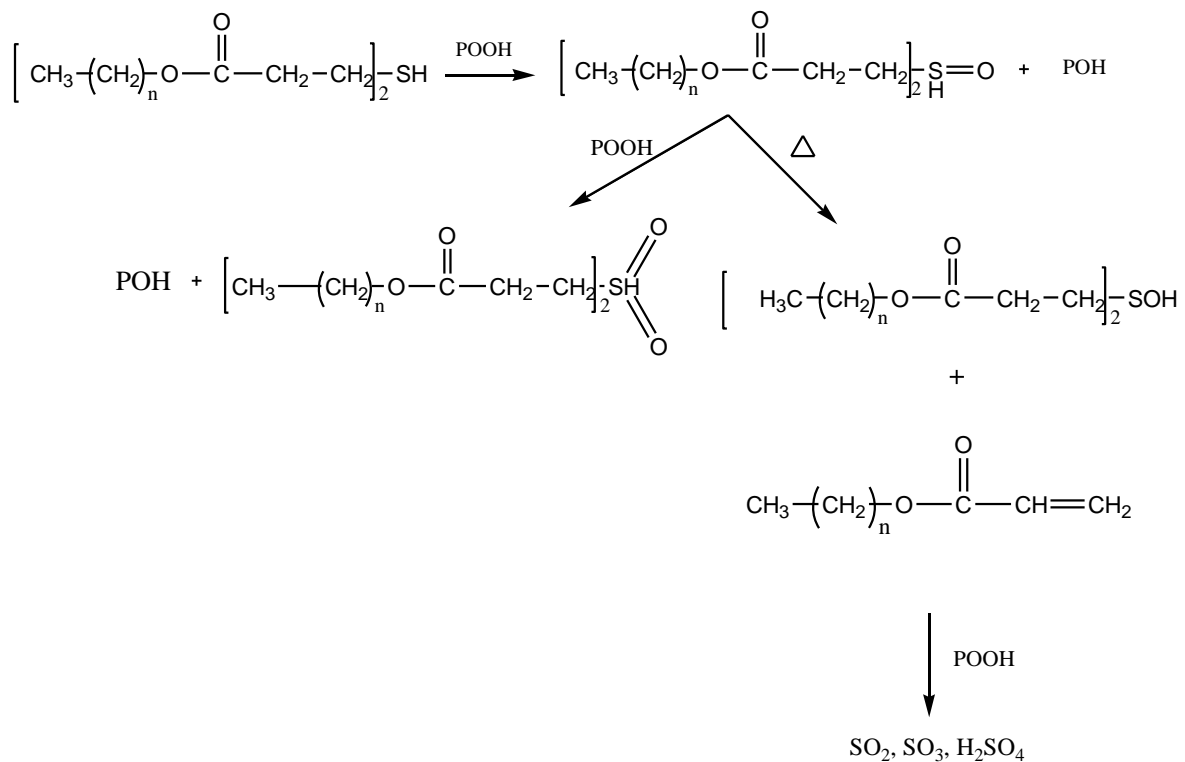


Figure 47 : Schéma réactionnel de stabilisation par les thioesters.

Il a également été montré que les molécules possédant un atome électronégatif sont capables de se comporter comme des accepteurs d'hydrogène favorisant ainsi la réduction des hydroperoxydes [89].

Carlsson et al. [90] ont montré que des complexes métalliques comportant des composés sulfurés tel que le complexe de la **Figure 48**, sont des décomposeurs d'hydroperoxydes très efficaces. Ils réduisent les hydroperoxydes de films PP pré-oxydés à température ambiante.

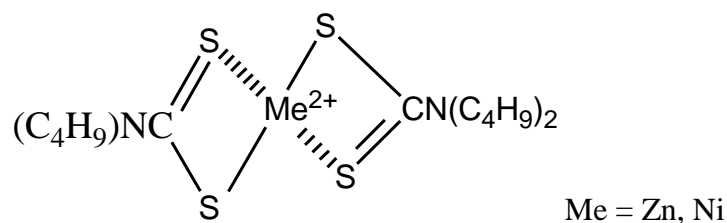


Figure 48 : Complexe métallique : décomposeur d'hydroperoxydes.

Les dérivés soufrés sont particulièrement efficaces pour stabiliser les matrices polymère au cours de leur vieillissement thermique sur de longues durées. Leur sensibilité photochimique limite leur utilisation dans des applications industrielles nécessitant, en plus, une tenue au vieillissement climatique.

Ils sont réputés efficaces à basse température (typiquement pour $T < 150^{\circ}\text{C}$) et perdent leur efficacité à haute température dans les conditions de mise en œuvre [89].

4.2. Capteurs de radicaux

La chimie d'action de ces antioxydants est basée sur l'effet donneur de proton induisant la terminaison d'un radical réactif et la formation d'un radical stable (*Figure 49*).

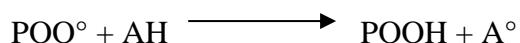


Figure 49: Mécanisme de stabilisation des radicaux par addition de protons.

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 secondaires aromatiques.

4.2.1. Antioxydants phénoliques

Les antioxydants phénoliques de type 2,4 di-tert-butylphénol sont, de loin, les antioxydants les plus utilisés industriellement. Leur efficacité réside dans le fait qu'ils protègent la matrice polymère contre l'oxydation à long terme et à basse température. De plus, le type de substituant sur le noyau aromatique (qui se distingue de par sa nature chimique et de sa masse moléculaire) entraîne une stabilisation du radical formé (*Figure 50*), ce qui évite d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation.

L'efficacité d'un antioxydant va donc dépendre des paramètres suivants :

- réactivité intrinsèque (constante de vitesse de réaction) ;
- réactivité liée à la mobilité moléculaire (encombrement stérique) ;
- efficacité liée à la vitesse d'évaporation (volatilité à la température d'utilisation).

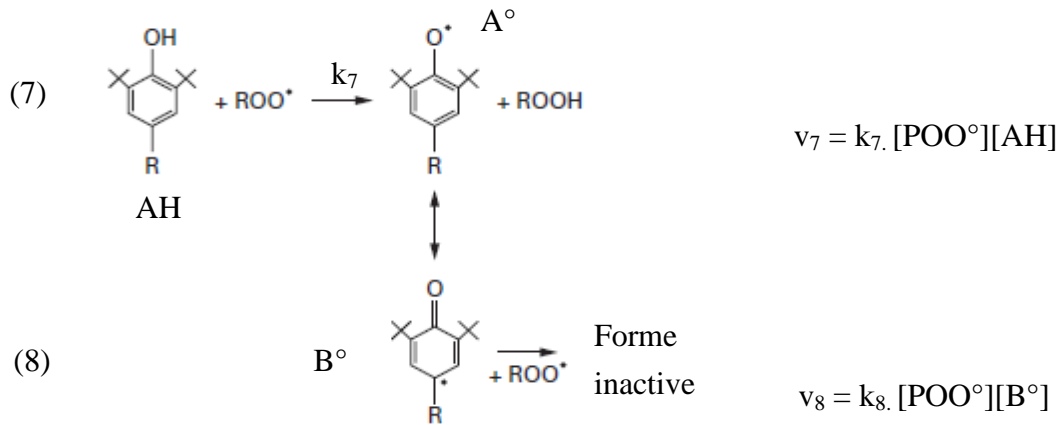


Figure 50 : Mécanisme de stabilisation des antioxydants phénoliques et expression des vitesses réactionnelles correspondantes [58].

Le radical A^\bullet s'isomérise rapidement en radical B^\bullet plus stable ne propageant plus l'oxydation radicalaire [58, 91] :

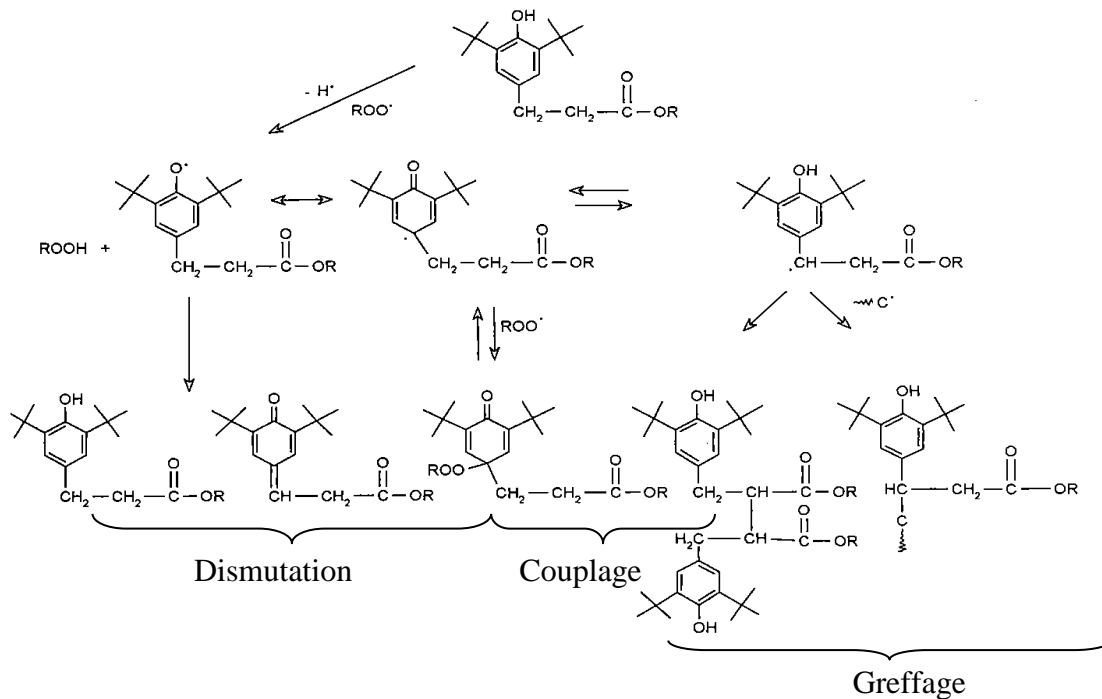
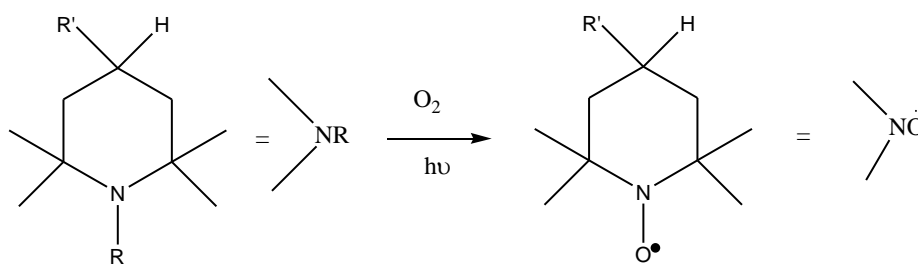


Figure 51 : Réactions possibles avec l'antioxydant phénolique et ses différents sous-produits [58].

En conclusion, si la réaction (7) est unanimement acceptée, le devenir des radicaux phénoxys B^\bullet (8) reste sujet à discussion.

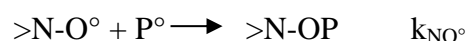
4.2.2. HALS ou HAS

Les HALS (Hindered Amine Light Stabilisers) ou plus simplement HAS (Hindered Amine Stabilizers) sont des dérivés de la 2,2,6,6-tétraméthyle pipéridine. Les amines à encombrement stérique se transforment rapidement en radicaux nitroxyles NO° qui sont les formes actives du stabilisant [92-94] :

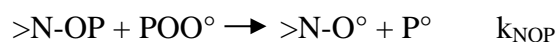


Les HALS interviennent dans le mécanisme d'oxydation des polymères en agissant comme des inhibiteurs de radicaux.

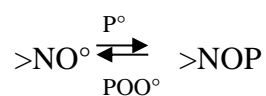
De nombreux auteurs tels que Gugumus [95] affirment que l'espèce stabilisante est le radical nitroxyle $>\text{NO}^\circ$. Cette espèce formée durant l'oxydation peut réagir avec un radical alkyle selon la réaction suivante:



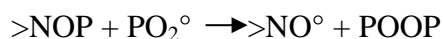
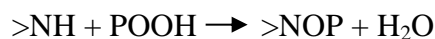
Cependant, la capacité des radicaux nitroxyles à capter les radicaux alkyles ne suffit pas à expliquer l'efficacité des HALS. Il a été montré que les alkoxyamines $>\text{N-OP}$, résultant de la réaction précédente, sont eux-mêmes des stabilisants efficaces selon la réaction suivante [59, 89] :



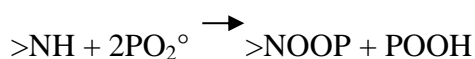
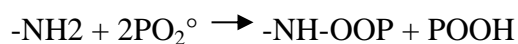
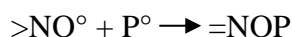
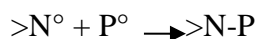
Il y aurait ainsi régénération du radical nitroxyle. Ce cycle réactionnel est appelé « cycle de Denisov » :



Plusieurs mécanismes ont été suggérés concernant la formation des radicaux nitroxyles. Sedlar et al. ont proposé le mécanisme suivant [96] :



De la même manière, Zaharescu et al. [97] ont mis en évidence les effets des amines secondaires sur l'oxydation des EPDM. Ils ont proposé le schéma mécanistique suivant :



Les HALS sont souvent incorporés sous forme d'amines $>\text{NH}$ dans les matrices polymères. Certains auteurs [98, 99] ont cherché à voir comment elles se transforment en radicaux $>\text{NO}^\circ$. Comme il s'agit d'une transformation rapide, ils l'ont attribué à une réaction avec les hydroperoxydes.

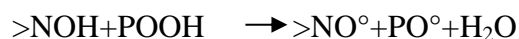
Cependant, d'autres auteurs, tels que Faucitano et al. [100], ont attribué cette transformation à une réaction avec les POO° . Ils ont proposé le mécanisme suivant :



Ce mécanisme considère sur la formation d'un radical aminyl $>\text{N}^\circ$ qui s'oxyde ensuite pour former un radical nitroxy $>\text{NO}^\circ$.

Sedlar et al. [101] ont montré que les radicaux nitroxyles sont régénérés par une réaction entre les composés alkoxyamines et les radicaux peroxy. Les radicaux nitroxyles ainsi régénérés, permettent aux HALS d'être efficaces même à faible concentration. Le mécanisme de stabilisation par les amines à encombrement stérique fait encore l'objet de nombreuses études et publications.

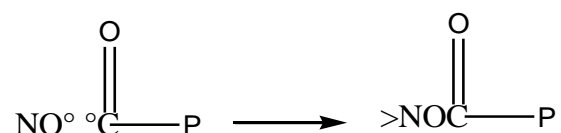
Il a été montré dernièrement que leur forme oxydée peut aussi, et de manière très efficace, décomposer les hydroperoxydes [90] :



Cependant, comme cette réaction génère un radical PO° très réactif, elle ne devrait pas jouer un rôle stabilisant important [58, 59].

Si une partie du stabilisant n'était pas consommée par des réactions secondaires, le cycle de Denisov : $>\text{NO}^\circ \rightleftharpoons >\text{NOP}$, pourrait assurer la stabilisation de la matrice polymère pendant un temps infini. Cependant, il existe des réactions secondaires, en particulier avec des produits d'oxydation, par exemple : les radicaux acylperoxydes, les radicaux acyles, etc. qui consomment progressivement l'antioxydant.

A titre d'exemple, Klemchuk et al. ont proposé [102, 103] la réaction suivante:



Ces réactions conduisent à des sous-produits de réaction qui n'ont plus de pouvoir stabilisant, ou dont le pouvoir stabilisant est plus faible que celui des fonctions stabilisantes $>\text{NO}^\circ$ et des $>\text{N-OP}$. Il est à noter que certains HALS peuvent être suffisamment basiques (de pKa élevé) pour réagir chimiquement avec des matrices polymères «acides» et accélérer leur dégradation. L'oxydation des alcanes génère des aldéhydes. Toda et al. [94] et Felder [104] ont suggéré que la formation des radicaux nitroxydes résulte de l'oxydation des aldéhydes. D'après, Toda et al. [94], la formation d'un radical nitroxyde résulterait de la réaction d'un peracide avec une amine (**Figure 52**) selon la réaction suivante :

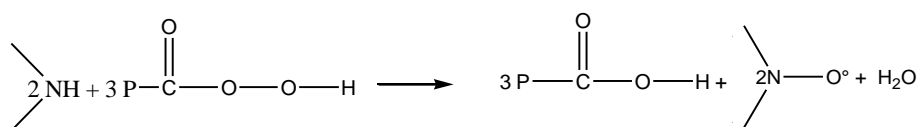


Figure 52 : Formation d'un radical nitroxyde par réaction d'une amine avec un radical peracide.

En revanche, Felder [104] a suggéré la réaction d'une amine avec un alcoperoxyde conduisant à un acide et un radical nitroxyde (**Figure 53**) :

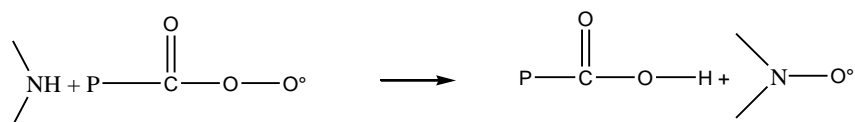
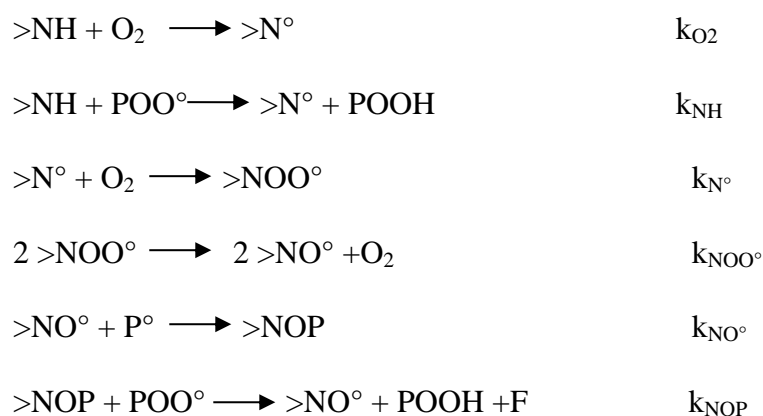


Figure 53 : Formation d'un radical nitroxyle par réaction d'une amine avec un alcoperoxyde.

Plus récemment, Zahradnickova et al. [105] ont observé que le radical nitroxyle peut être formé par la réaction d'une amine avec un peracide d'un PP oxydé.

Mis à part le cycle de Denisov, plusieurs autres mécanismes de régénération ont été proposés [102, 106, 107]. Tous considèrent le radical nitroxyle comme une espèce stabilisante.

De la même manière que pour les antioxydants phénoliques, on peut ajouter au schéma mécanistique d'oxydation du polymère stabilisé par les HALS l'ensemble des réactions suivantes :



Vu la complexité du schéma cinétique, le calcul des constantes cinétiques n'est pas trivial.

Pour une matrice PE stabilisée par 0,1 à 0,5% en masse de TMQ à 110°C et 120 °C dans l'air, Richaud et al. [89] ont proposé les ordres de grandeur des constantes de vitesses k_{O_2} à k_{NOP} regroupés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Constantes de vitesse calculées à 120°C et 110°C.

Constantes de vitesse	120°C (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	110°C (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
k _{O2}	2.0 x 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
k _{NH}	10 ⁴	2.75 x 10 ³
k _N	10 ⁶	10 ⁶
k _{NOO}	10 ⁶	10 ⁶
k _{NO}	10 ¹⁰	10 ¹⁰
k _{NOP}	1.5 x 10 ⁴	7.0 x 10 ³

Au cours de la thèse, l'un des objectifs sera de comparer nos résultats expérimentaux à ceux obtenus par Richaud et al. [89] pour un autre type de HALS : le Chimassorb 944.

4.3. Effets synergiques et antagonistes

Les antioxydants sont en général utilisés en combinaison avec d'autres antioxydants pour limiter au mieux l'oxydation des matrices polymère et la formation de défauts de structure pendant les étapes de mise en œuvre et d'utilisation à long terme.

A titre d'exemple, J. Verdu [109] a montré que les mélanges d'antioxydants (phénol + phosphite) permettaient d'obtenir une stabilisation très largement supérieure à celle obtenue avec ces mêmes stabilisants, mais utilisés seuls (**Figure 54**).

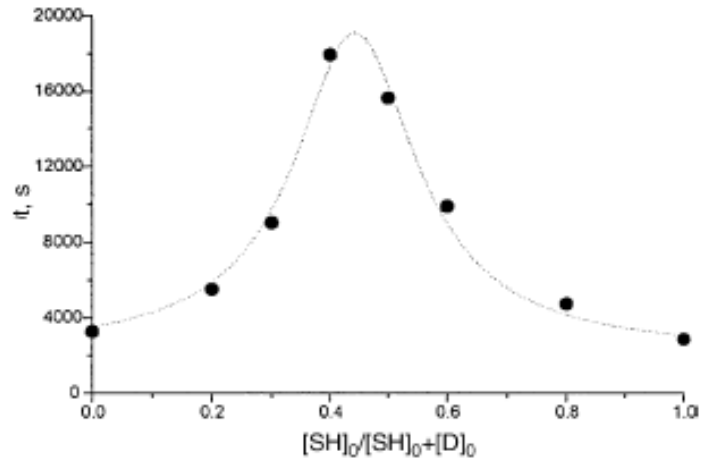


Figure 54 : Mise en évidence des effets synergique d'un mélange (phénol + phosphite) : Evolution du temps d'induction avec la concentration en antioxydants pour un polypropylène vieilli à 140°C dans l'air. D désigne le phosphite et SH le phénol.

Ainsi, une combinaison bien choisie de ces deux stabilisants peut non seulement ralentir l'amorçage, mais aussi la propagation de la réaction d'oxydation.

Zaharescu et al. [110] ont mis en évidence les effets synergiques d'un mélange (phénol + amine secondaire aromatique). Pour cela, ils ont mesuré la consommation d'oxygène au cours du vieillissement thermique de matrices EPDM et EPR stabilisées par différentes combinaisons de ces deux types d'antioxydants (**Figure 55**).

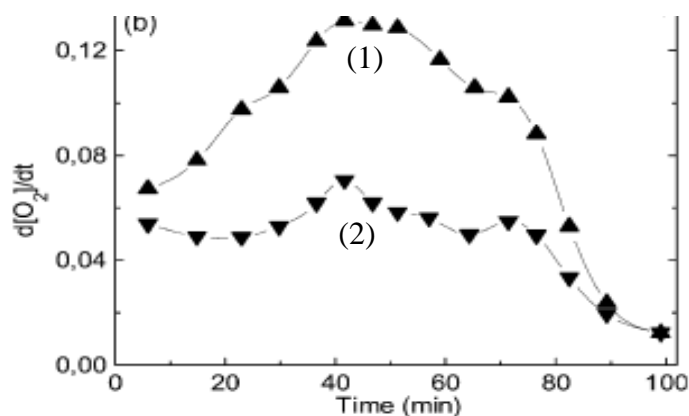


Figure 55 : Evolution de la vitesse de consommation d'oxygène au cours du vieillissement thermique dans l'air à 180°C d'une matrice EPR stabilisée par un phénol seul (1) et un mélange (phénol + amine secondaire aromatique) dans l'air à 180°C (2).

Pena et al. [111] ont montré que la concentration globale en antioxydants jouait aussi un rôle. En effet, plus cette concentration est élevée et moins il y a d'effet synergique. De plus, ils ont montré que la structure chimique des antioxydants est d'une importance capitale.

Des effets de synergie ont également été observés pour des mélanges :

- Phénol + phénol [112]
- Phénol + phosphite organique [113]
- Phénol + HALS [110, 111]
- HALS+ HALS....[114]

En revanche, selon Yamashita et al. [115], la combinaison d'un HALS et d'un antioxydant phénolique génèrerait plutôt un effet antagoniste, contrairement à ce qui a été affirmé par d'autres auteurs [116, 117].

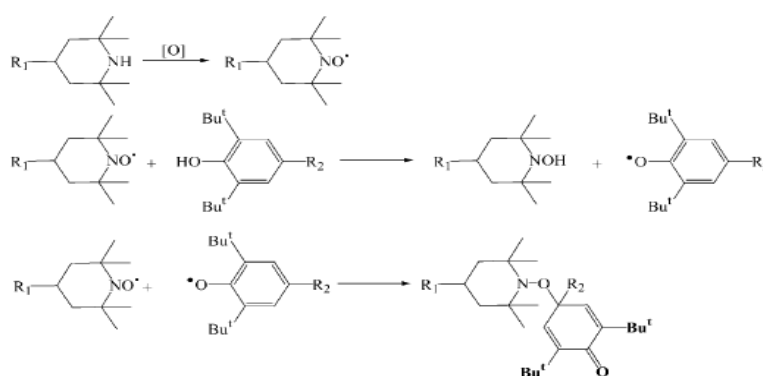


Figure 56 : Origine de l'effet antagoniste entre un HALS et un antioxydant phénolique.

Les auteurs ont comparé la décomposition des hydroperoxydes à 120°C d'une matrice cumène stabilisée par un HALS seul et des mélanges (HALS + phénol) (**Figure 57**). Ils ont observé que la décomposition des hydroperoxydes est beaucoup plus rapide dans le cas des mélanges des deux antioxydants (HALS + phénol), ce qui accélère la dégradation de la matrice polymère. La décomposition des hydroperoxydes est plus lente lorsque la matrice polymère est stabilisée par un HALS ou le phénol seul.

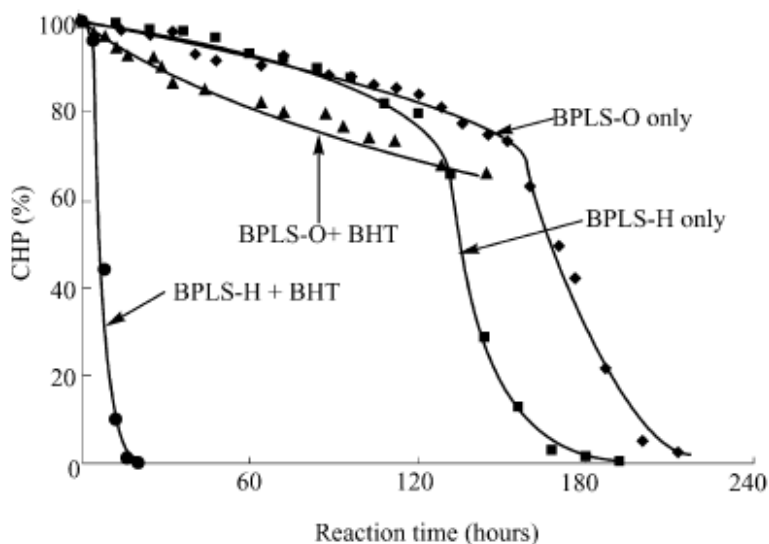


Figure 57 : Décomposition des hydroperoxydes d'une matrice cumene stabilisée par un HALS seul (BPLSH ou BPLS-O) ou en combinaison avec un phénol (BHT) dans le chlorobenzène désaéré à 120°C. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

Les auteurs concluent que le phénomène antagoniste entre le HALS et le phénol n'est pas principalement le résultat de la réaction des radicaux $>NO^\circ$ avec le phénol, mais aussi de la réaction avec les radicaux libres formés par décomposition des hydroperoxydes.

D'autres phénomènes antagonistes ont été observés entre un phénol et un HALS, mais aussi pour des mélanges (HALS + noir de carbone) [111].

Il a été montré que chaque famille d'antioxydants a une activité optimale sur une plage de températures spécifique [52].

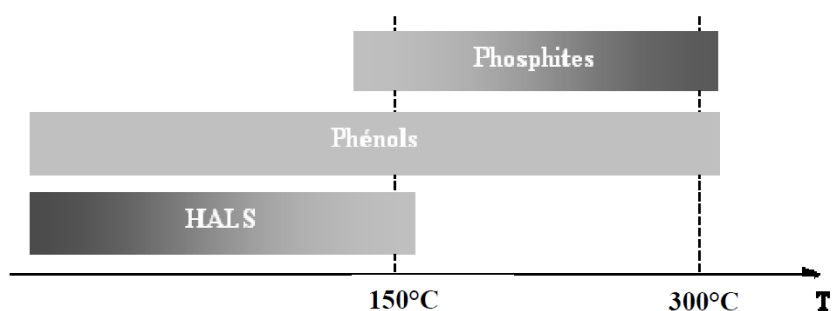


Figure 58 : Plage de température d'activité optimale des différentes familles d'antioxydants.

4.4. Perte physique des antioxydants

Rappelons qu'il existe deux modes distincts de disparition des antioxydants :

- La consommation chimique (réactions de stabilisation)
- La perte physique (par évaporation, diffusion, etc.)

Les vitesses d'évaporation et de diffusion dépendent étroitement de la concentration locale (ou solubilité) de l'antioxydant dans la matrice polymère. Avant de présenter ces deux modes de perte physique, il convient donc de définir la solubilité de l'antioxydant dans la matrice polymère.

4.4.1. Solubilité

La solubilité d'un additif dépend de plusieurs paramètres tels que la structure du polymère, la température, la masse molaire de l'antioxydant, etc.

La solubilité d'un adjuvant dans une matrice polymère peut être définie comme la concentration d'équilibre de l'adjuvant atteinte après un temps infini de contact d'un échantillon de polymère pure avec une source saturée en adjuvants [118].

Moisan [119] a montré que la solubilité d'un antioxydant suit une loi d'Arrhenius et est une fonction décroissante de sa masse molaire (*Figure 59*) :

$$\log S_0 = p \cdot \Delta H_s + q \quad \text{Eq. I - 10}$$

où ΔH_s est l'enthalpie de dissolution et p et q sont deux paramètres qui prennent pour valeur 0,578 et 4,29 respectivement.

Cet auteur a également montré que la solubilité serait inversement proportionnelle à la densité du polymère [120].

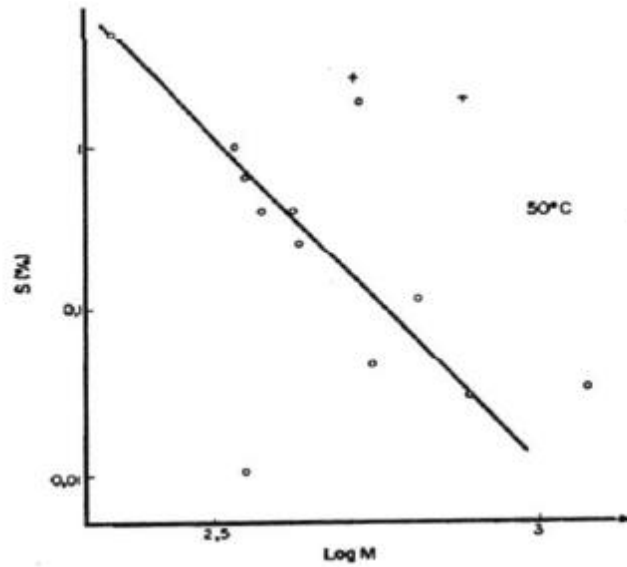


Figure 59 : Variation de la solubilité des antioxydants en fonction de leur masse molaire à 50°C.

4.4.2. Evaporation

Pendant la mise en œuvre et le vieillissement en conditions de service, certains auteurs [121, 122] ont observé une perte physique d'antioxydants, conduisant à une importante réduction de la durée de vie de la matrice polymère.

Möller et Gevert [123] ont étudié l'évaporation des antioxydants phénoliques de films de PE. Ils ont comparé les courbes cinétiques des pertes d'antioxydants obtenues par spectrométrie IR et UV avec les prévisions d'un modèle cinétique (**Figure 60**).

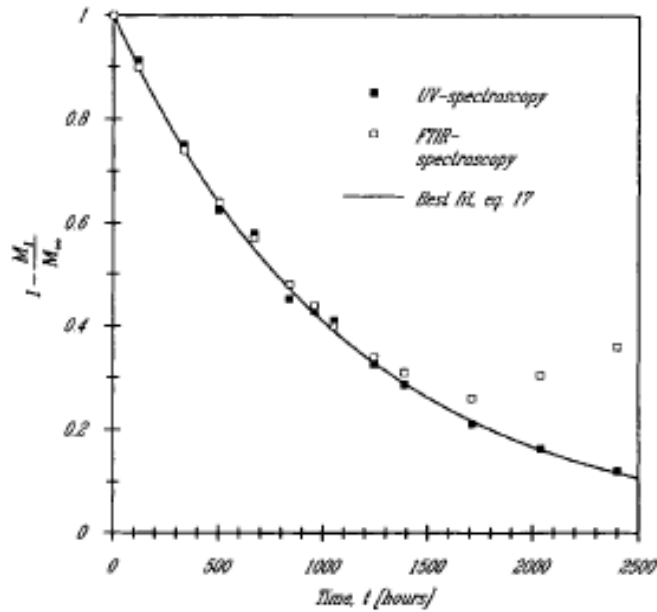


Figure 60 : Comparaison des pertes physiques des antioxydants phénoliques mesurées par différentes techniques de caractérisation au cours du vieillissement thermique d'une matrice PE.

On constate une divergence entre les résultats de spectrométries IR et UV. En effet, on remarque que, à partir de 1500 h, la bande d'absorption IR des esters à 1740 cm^{-1} augmente, ce qui proviendrait de l'oxydation de la matrice polymère.

Ils concluent que les vitesses de perte des antioxydants obéissent à une loi d'Arrhénius :

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. I - 11}$$

α étant le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation.

4.4.3. Diffusivité

Moisan [119] a montré que la diffusivité des antioxydants suit une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad \text{Eq. I - 12}$$

où D est le coefficient de diffusion

et E_d est l'énergie d'activation

Cependant, il a aussi observé une rupture de pente sur le graphe d'Arrhenius des antioxydants thioesters qui coïncide avec le point de fusion de ces stabilisants. La fusion se produirait dans la source de stabilisants, ce qui affecterait son état physique et introduirait un artefact dans l'analyse de la thermo-dépendance de la solubilité [118].

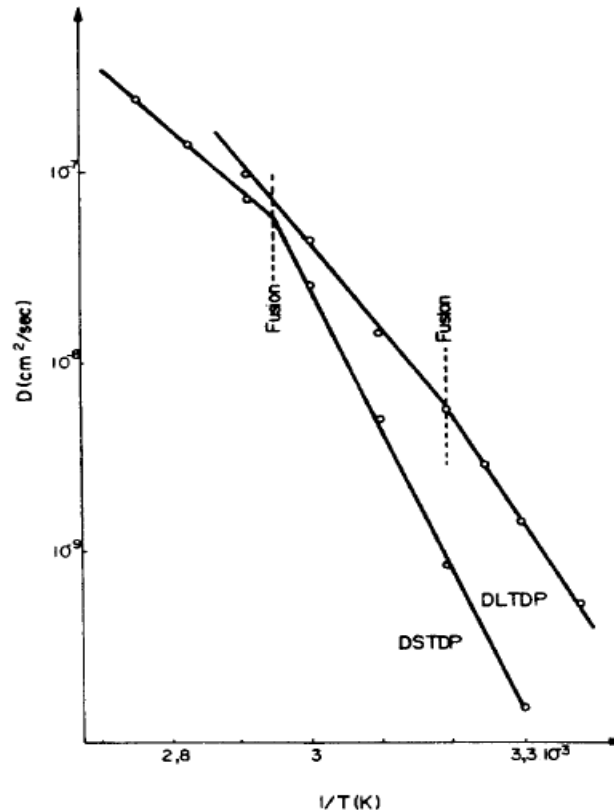


Figure 61 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion des antioxydants thioesters.

Colin et al. [62] ont montré que ces paramètres obéissent à une loi de compensation qui peut être généralisée à toutes les familles d'antioxydants :

$$\ln D_0 = a + b E_D \quad (\text{où } D_0 \text{ donné en } m^2 \cdot s^{-1} \text{ et } E_D \text{ en } kJ \cdot mol^{-1}) \quad \text{Eq. I - 13}$$

avec $b \approx 3.4 \cdot 10^{-4}$ pour toutes les familles ; $a \approx -24$ à $-27,4$ selon les familles de PE et $a \approx -29$ dans le cas du PP, quelle que soit la famille. La valeur de b correspond à une température de compensation de l'ordre de 350 K, donc probablement suspecte et révélatrice du caractère non Arrhénien de la thermo-dépendance de D .

5. Méthodes de prédiction de la durée de vie

Les industriels portent un intérêt majeur à la durée de vie des matrices polymères. Différentes approches de prédiction de la durée de vie ont été mises en place.

5.1. Modèles empiriques

5.1.1. Méthode Arrhénienne

Cette méthode a longuement été utilisée pour des polymères soumis à la thermo-oxydation. Cependant cette approche n'a pu être appliquée à toutes les conditions. En effet, lorsque le mécanisme de dégradation présente plusieurs processus avec des énergies d'activation différentes, cette loi n'est plus valable. Elle devient optimale pour des temps de vieillissement très longs afin d'écourter les durées des essais de vieillissement. De plus, la gamme de températures doit être assez large pour y déceler des effets non Arrhénien.

Cette méthode est basée sur l'hypothèse qu'il existe un principe d'équivalence temps-température exprimé par la relation :

$$t_F(T) = t_{F_0} \cdot \exp \frac{E}{RT} \quad \text{Eq. I - 14}$$

où, t_{F_0} est le coefficient pré-exponentiel (de même unité que t_F).
E est l'énergie d'activation (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).
R est la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
T est la température absolue (en K).

L'utilisation de cette méthode implique la réalisation d'essais de vieillissement thermique accéléré. Les données ainsi obtenues permettent d'extrapoler les performances des matériaux à des températures plus basses.

Cette méthode suppose donc que l'on ne modifie pas les mécanismes de dégradation susceptibles de se produire lors de l'utilisation à long terme du matériau, dans le domaine de températures exploré.

La durée de vie t_F correspond au temps au bout duquel une propriété d'usage P atteint une valeur critique P_1 , appelée critère de fin de vie ou critère de déchéance (**Figure 62**).

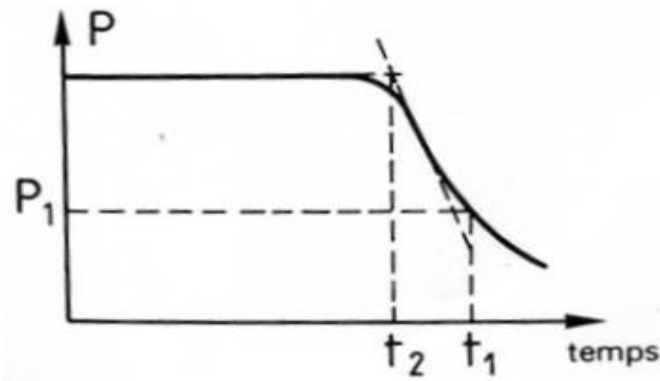


Figure 62 : Evolution d'une propriété P en fonction du temps : t_2 = temps d'induction et t_1 = durée de vie ($t_1 > t_2$).

Une fois le critère choisi et les essais de vieillissement accéléré effectués, la relation entre durée de vie et température d'exposition est portée sur un diagramme d'Arrhénius communément appelé profil d'endurance thermique (**Figure 63**).

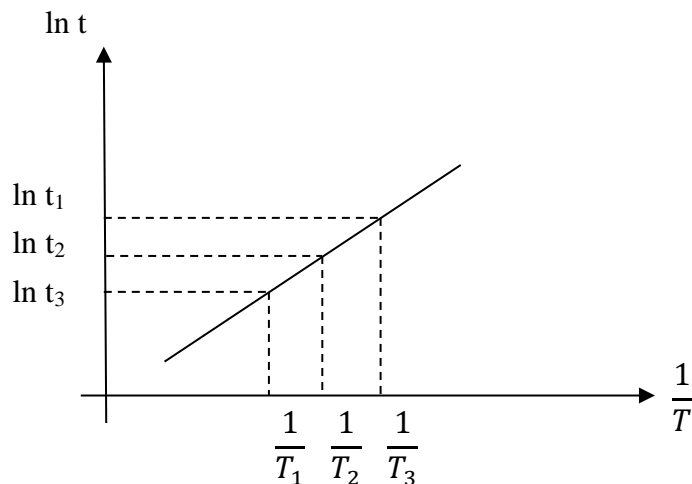


Figure 63 : Principe de l'extrapolation Arrhenienne.

Cependant ce modèle ne permet pas de prédire de manière rigoureuse la durée de vie des matériaux [124, 125]. En effet,

- Il ne permet pas d'expliquer les phénomènes intrinsèques du matériau au cours de la fragilisation,
- Les paramètres t_{F0} et E de la loi d'Arrhenius n'ont pas de "sens physique" et sont liés au couple matériau-environnement étudié,
- Il existe souvent des discontinuités dans le graphe d'Arrhénius notamment dans l'intervalle de températures exploré, c'est-à-dire dans l'intervalle d'extrapolation.

5.1.2. Méthode à facteur d'accélération

E. Richaud [59] a résumé cette méthode de la manière suivante : (x) heures de vieillissement accéléré correspondent à (FA.x) heures d'exposition naturelle, avec (FA) le facteur d'accélération.

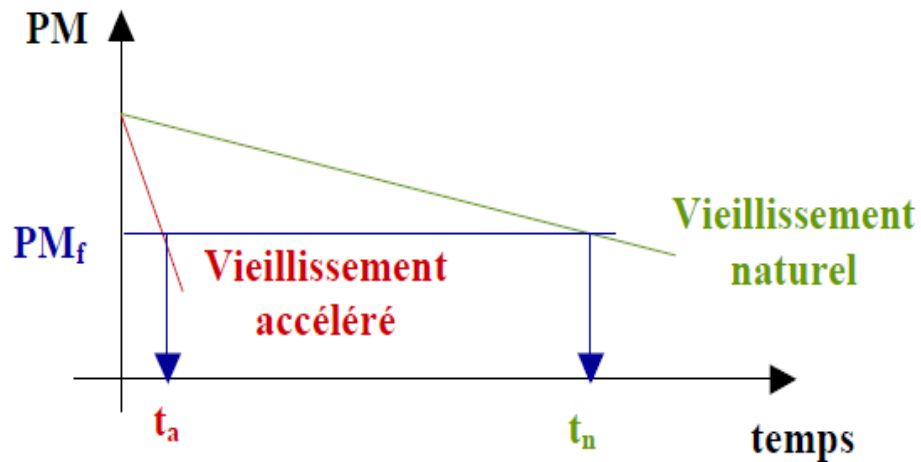


Figure 64 : Principe de prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération [59].

Cette approche suppose que si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies (température, pression partielle d'oxygène, etc.), c'est-à-dire si le vieillissement accéléré "simule bien" le vieillissement naturel, alors les courbes cinétiques de vieillissement accéléré et naturel sont homothétiques, et l'on peut définir un facteur d'accélération (FA) caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies, tel que les durées de vie en vieillissement naturel (t_N) et accéléré (t_A) sont liées par une relation de proportionnalité [59] :

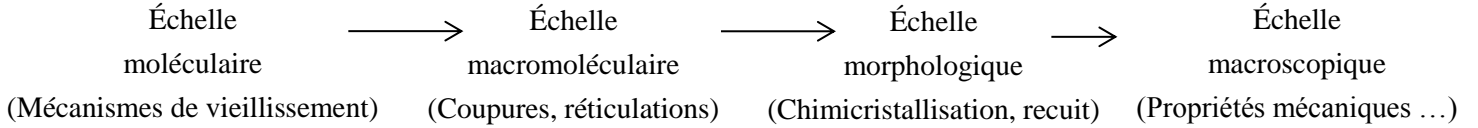
$$FA = \frac{t_N}{t_A} \quad \text{Eq. I - 15}$$

Cependant, cette méthode requiert que :

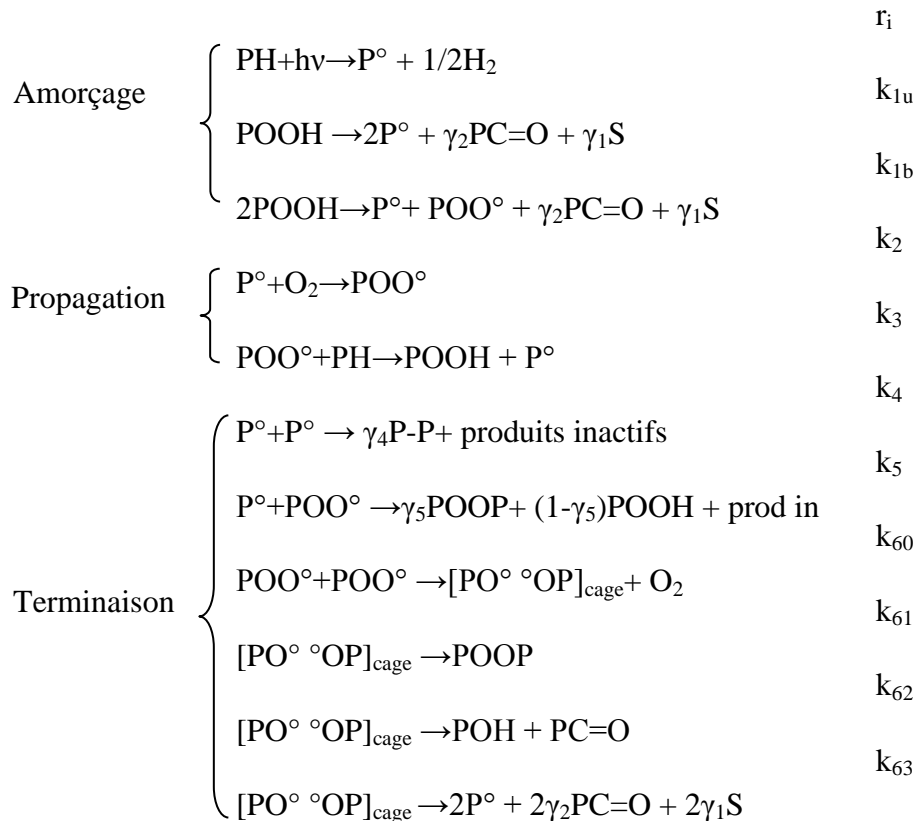
- Les données expérimentales coïncident avec les données simulées,
- On dispose d'une multitude de données expérimentales pour vérifier la représentativité des essais de vieillissement accéléré.

5.2. Méthode optimale de prédiction de la durée de vie : Modèle cinétique

Cette méthode a pour objectif de modéliser l'état du matériau aux échelles moléculaire, macromoléculaire et morphologique, puis d'utiliser des relations structure-propriétés pour en déduire les propriétés à l'échelle macroscopique.



Le modèle cinétique permet donc de simuler les effets de l'oxydation au cours du temps. Celui-ci est dérivé du schéma mécanistique le plus réaliste possible [126]. Depuis sa création, ce dernier est en constante évolution afin de décrire de la manière la plus précise possible les phénomènes mis en jeu pendant l'oxydation des matrices polymère [127-129]. Ce schéma, validé dans différentes conditions de températures et pressions partielles d'oxygène, est présenté ci-dessous :



où, r_i : est la vitesse d'amorçage radiolytique ($\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$),

$r_i = \phi I$ où I est l'intensité de l'irradiation,

$k_{1u}, k_{61}, k_{62}, k_{63}$: sont les constantes de vitesses des réactions unimoléculaires (s^{-1}),

$k_{1b} \dots k_{60}$: sont les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$),

γ_2 , γ_1 , γ_4 et γ_5 : sont les rendements respectifs en carbonyles, coupures de chaînes, ponts alkyle-alkyle et en ponts dialkylperoxydes dans les réactions considérées.

En absence d'irradiation, il s'agit d'un processus en «boucle fermée», amorcé par la décomposition des hydroperoxydes POOH en radicaux alkyles P° , transformés en radicaux peroxy PO_2° en présence d'oxygène, qui arrachent des atomes d'hydrogène du substrat polymère PH pour reformer des hydroperoxydes POOH. Les constantes de vitesse de ces réactions ont été déterminées à partir des courbes de consommation d'oxygène à différentes températures et pressions partielles d'oxygène ou compilées de la littérature.

A partir du schéma précédent et en appliquant le formalisme classique de la cinétique chimique, on peut écrire le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = r_i + 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ] + 2k_{63}[PO^\circ OP]_{cage} \quad \text{Eq. I - 16}$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_{60}[POO^\circ]^2 \quad \text{Eq. I - 17}$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] + (1 - \gamma_5)[P^\circ][POO^\circ] \quad \text{Eq. I - 18}$$

$$\frac{d[PO^\circ OP]_{cage}}{dt} = k_{60}[POO^\circ]^2 - (k_{61} + k_{62} + k_{63})[PO^\circ OP]_{cage} \quad \text{Eq. I - 19}$$

$$\frac{\partial O_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2[O_2][P^\circ] + k_{60}[POO^\circ]^2 \quad \text{Eq. I - 20}$$

D étant le coefficient de diffusion d'oxygène dans la phase amorphe (en $m^2.s^{-1}$), et $[O_2]$ étant la concentration d'oxygène.

En surface du matériau ($x = \pm L$, $2L$ étant l'épaisseur de la plaque), $[O_2]$ obéit à la loi d'Henri, c'est-à-dire qu'à tout instant on considère que la dissolution de O_2 en surface du matériau est instantanée :

$$[O_2] = [O_2]_s = S_{O_2} \cdot P_{O_2}$$

S_{O_2} est le coefficient de solubilité de l'oxygène dans la phase amorphe ($\text{mol.l}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$),

P_{O_2} est la pression partielle d'oxygène dans l'environnement extérieur (Pa).

Les conditions initiales du système précédent sont :

$$\text{A } t = 0 \forall x, [P^\circ] = [POO^\circ] = 0; [POOH] = [POOH]_0; [PH] = [PH]_0 \text{ et } [O_2] = [O_2]_0 = S_{O_2} \cdot P_{O_2}$$

Ce schéma permet ainsi, selon le choix des conditions de vieillissement (T , P_{O_2} , etc.), de générer toutes les formes de courbes cinétiques observées expérimentalement, y compris celles qui, classiquement, étaient considérées comme les plus difficiles, voire impossibles, à simuler jusqu'alors.

Le but est de simuler le comportement à long terme du matériau pour prédire sa durée de vie dans les conditions d'usage.

6. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de donner un aperçu des outils expérimentaux et théoriques qui seront utilisés et complétés au cours dans cette thèse.

Si le vieillissement thermique et radiochimique des matrices PE et EPR est bien compris et modélisé, celui des matrices EPDM reste à faire. Il s'agit de relier entre elles, de manière non empirique, les différentes échelles auxquelles se produisent les différentes modifications structurales pendant le vieillissement : les échelles moléculaire, macromoléculaire puis macroscopique.

Si l'effet stabilisant d'un antioxydant utilisé seul est également bien compris et modélisé, celui des mélanges d'antioxydants reste à établir. Leurs actions combinées peuvent conduire à des effets synergiques ou antagonistes selon la nature et les proportions relatives des antioxydants considérés. Ce point fera l'objet d'une attention particulière dans cette thèse.

CHAPITRE II : Matériaux, techniques et méthodologies expérimentales

1. Introduction

Ce chapitre présente les matériaux utilisés pour cette étude. Leurs conditions de préparation et de vieillissement sont également précisées. Enfin, leurs principales caractéristiques physico-chimiques à l'état initial (non vieilli) sont examinées à différentes échelles structurales. Plusieurs relations structure / propriétés, qui seront utilisées par la suite pour suivre le vieillissement, sont explicitées.

2. Présentation des matériaux de l'étude

2.1. La matrice polymère et ses antioxydants

Deux matrices polymère ont été utilisés pour cette étude : un polyéthylène haute densité (PEhd) et un terpolymère éthylène-propylène-diène monomère (EPDM). Le PEhd a été fourni par la société Boréal. Il présente les caractéristiques suivantes :

Tableau 5 : Caractéristiques du PEhd.

$\text{---} \left(\text{CH}_2\text{---CH}_2 \right)_n \text{---}$	PEhd (Boréal)
Forme	poudre
Température de fusion (°C)	129.5 ± 2
Taux de cristallinité (%)	62 ± 5
Masse moléculaire (kg/mol)	179 – 188
Densité	0.944

L'EPDM a été fourni par la société Dow Chemical Company sous la référence « Nordel IP 3745P ». Sa formule chimique générale est donnée à la **Figure 65**.

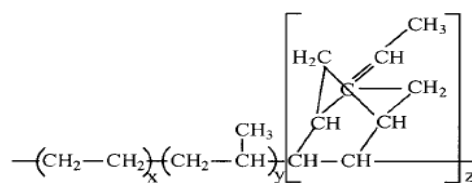


Figure 65 : Formule générale d'un EPDM.

Ses principales caractéristiques sont données au **Tableau 6** :

Tableau 6 : Caractéristiques de l'EPDM.

	EPDM : Nordel IP 3745P
Forme	Granulés
% en masse d'éthylène	70
% en masse d'ENB	0.5
Taux de cristallinité (%)	12
Masse moléculaire (kg/mol)	150
Densité	0.880

Nous avons sélectionné une matrice EPDM avec un fort taux d'éthylène et une faible teneur en ENB pour pouvoir comparer son comportement à long terme avec celui d'une matrice PE.

Le choix des antioxydants s'est porté sur l'Irganox 1010 et le Chimassorb 944 dont les formules chimiques sont données **Figure 66 et Figure 67**. Ils ont été fournis par la société Ciba Specialty Chemicals (maintenant BASF). Ces deux antioxydants sont les plus communément employés dans les formulations utilisées dans l'industrie des câbles nucléaires pour les protéger contre l'oxydation.

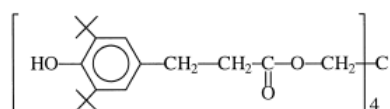


Figure 66 : Formule de l'Irganox 1010.

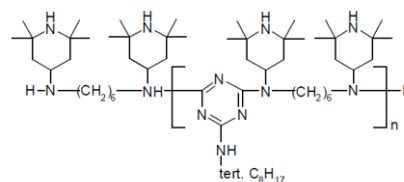


Figure 67 : Formule du Chimassorb 944.

L'Irganox 1010 et le Chimassorb 944 font tous les deux partie de la famille des inhibiteurs de radicaux. Le premier est un phénol encombré et le second est un HALS. Ces antioxydants présentent les propriétés suivantes :

Tableau 7 : Propriétés des antioxydants.

	Irganox 1010	Chimassorb 944
Forme	Poudre	Granulés
Masse molaire(g/mol)	1178	2000-3100
Point éclair (°C)	297	>150
Température de fusion (°C)	110-125	100-135

Les différentes formulations d'EPDM étudiées ont été réticulées par le peroxyde de dicumyle fourni par la société Sigma Aldrich (N° Cas : 80-43-3). Sa formule chimique et ses caractéristiques sont respectivement données à la **Figure 68** et au **Tableau 8**.

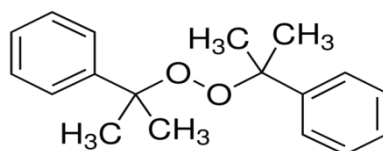


Figure 68 : Formule du peroxyde de dicumyle.

Tableau 8 : Propriétés du peroxyde de dicumyle.

	Dicumyl peroxide
Masse molaire (g/mol)	270,37
Densité à 25°C	1,56
Température de décomposition (°C)	90

2.2. Les formulations

L'objectif est de suivre le comportement à long terme sous irradiation et sous vieillissement thermique d'une matrice EPDM stabilisée. Il s'agit de voir si la stabilisation par un mélange de ces deux antioxydants procure un effet de synergie ou d'antagonisme. C'est la raison pour laquelle plusieurs formulations ont été étudiées. Les **Tableau 9** et **Tableau 10** récapitulent les différents taux (respectivement en phr et pourcentage massique) des deux antioxydants incorporés dans la matrice EPDM.

La nomenclature qui sera utilisée dans la suite de ce manuscrit est la suivante :

- Pour les matrices PE et EPDM non stabilisées on écrira : « Pure ».
- Pour les antioxydants Irganox 1010 et Chimassorb 944, on utilisera respectivement les notations "IRG" et "CHI".
- Pour la matrice EPDM stabilisée, on notera « x-y » les pourcentages massiques d'IRG (x) et de CHI (y).

Tableau 9 : Composition en phr des formulations d'EPDM fabriquées chez Nexans.

	Matrice pure	Matrice stabilisée								
	IRG-CHI 0-0	IRG-CHI 0,1-0	IRG-CHI 0,3-0	IRG-CHI 0,5-0	IRG-CHI 0-0,1	IRG-CHI 0-0,3	IRG-CHI 0-0,5	IRG-CHI 0,2-0,1	IRG-CHI 0,1-0,2	IRG-CHI 0,15-0,15
Gomme EPDM (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Peroxyde (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Irganox 1010 (g)	0	0,1	0,3	0,5	0	0	0	0,2	0,1	0,15
Chimassorb 944 (g)	0	0	0	0	0,1	0,3	0,5	0,1	0,2	0,15

Le **Tableau 10**, nous renseigne sur la composition en pourcentage massique des formulations EPDM fabriquées chez Nexans. Celui-ci a été calculé de la manière suivante :

$$\%_{AO} = \frac{\text{masse AO}}{\text{masse AO} + \text{masse peroxyde} + \text{masse EPDM}} \times 100 \quad \text{Eq. II - 1}$$

où AO désigne l'antioxydant correspondant

Tableau 10 : Composition en pourcentage massique (% w/w) des formulations d'EPDM fabriquées chez Nexans.

	Matrice pure	EPDM stabilisée								
	IRG-CHI 0-0	IRG-CHI 0,1-0	IRG-CHI 0,3-0	IRG-CHI 0,5-0	IRG-CHI 0-0,1	IRG-CHI 0-0,3	IRG-CHI 0-0,5	IRG-CHI 0,2-0,1	IRG-CHI 0,1-0,2	IRG-CHI 0,15-0,15
Gomme EPDM	97,0	97,0	96,8	96,6	97,0	96,8	96,6	96,8	96,8	96,8
Peroxyde	3	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
Irganox 1010	0	0,097	0,29	0,48	0	0	0	0,19	0,097	0,15
Chimassorb 944	0	0	0	0	0,097	0,29	0,48	0,097	0,19	0,15

3. La mise en œuvre des échantillons

L'incorporation des stabilisants et du peroxyde s'est faite de 2 manières différentes : par voie solide chez NEXANS, et par voie solvant au laboratoire.

3.1. Voie solide

La méthode industrielle possède plusieurs avantages :

- Incorporation des additifs (antioxydants, agents de réticulation, etc.) en une étape,
- Respect des conditions d'environnement : aucun solvant n'est utilisé,
- Rapidité de l'opération : gain de temps,
- Gestion de quantités plus importantes.

La mise en œuvre se déroule en trois étapes : La première étape consiste en l'incorporation des additifs, la seconde à l'homogénéisation du mélange et, la dernière, en la réticulation de la matrice polymère. Le mode opératoire est le suivant :

1. Dans un mélangeur interne de type Brabender, on introduit et on mélange le polymère ainsi que les antioxydants à 140°C pendant 3 minutes. La vitesse de rotation est de 50 tr/min. Le temps du mélangeage est le plus court possible afin de limiter les phénomènes de thermo-oxydation.

Le mélange est ensuite calandré sept fois dans un mélangeur cylindrique porté à 130°C. La vitesse de rotation est de 4 tr/min. Cette étape est nécessaire pour une bonne dispersion des antioxydants dans la matrice EPDM. A la fin de cette étape, on obtient une bande de matière d'une épaisseur voisine d'environ 2 mm.

2. On introduit ensuite cette bande ainsi que le peroxyde dans un mélangeur interne à 90°C pendant 3 min. La vitesse de rotation reste de 50 tr/min. L'ajout du peroxyde se fait en dernier lieu afin d'éviter l'activation de sa décomposition et la réticulation prématurée de la matrice polymère. Une fois le mélangeage effectué, la pâte d'EPDM subit une seconde fois un calandrage.

3. La dernière étape consiste en la réticulation de l'EPDM. Afin de ne pas avoir de contrôle de la cinétique d'oxydation par la diffusion de l'oxygène dans la suite de cette étude, nous avons élaboré des films suffisamment minces. Pour cela, le mélange est introduit dans un moule métallique équipé de clinquants de façon à obtenir des films d'environ de 300 µm d'épaisseur. Le moule est placé entre les deux plateaux d'une presse à 170°C (température de vulcanisation) puis maintenu à cette température pendant environ 1 minute de façon à permettre le ramollissement du polymère. On applique ensuite une force d'environ 200

bars pendant 15 minutes. Ce temps de cuisson a été préalablement déterminé par DSC pour assurer une réticulation maximale des échantillons par l'action du peroxyde. Elle se termine par un refroidissement à température ambiante, permettant ainsi le décollement du film EPDM stabilisé et réticulé du moule.

Le contrôle de l'épaisseur des films a été réalisé à l'aide d'un micromètre d'une précision de $\pm 1 \mu\text{m}$. On obtient des films d'épaisseur variable allant de 250 μm à 350 μm . Ceci implique un contrôle de l'épaisseur avant chaque analyse physico-chimique.

3.2. Voie solvant

La mise en œuvre par voie solvant présente deux variantes :

1. La première méthode est qualifiée de « méthode sandwich ». Dans un premier temps, le stabilisant est dissout dans un solvant volatil à température ambiante, à savoir le dichlorométhane. En parallèle, deux films minces de matrice EPDM pure sont obtenus par pressage pendant 30 secondes à 170°C. On fait tomber au goutte à goutte la solution concentrée en antioxydants au centre de ces films. Les films sont ensuite laissés sous une hotte le temps que le solvant s'évapore. Enfin, ils sont pressés à 130°C pendant 30 secondes après leur superposition. On obtient ainsi un film mince stabilisé.
2. La deuxième méthode est appelée « méthode par trempage ». Elle consiste en la fabrication d'un film de matrice EPDM pure (pendant 30 secondes à 170°C) que l'on découpe en petits morceaux. Ces morceaux sont ensuite gonflés dans une solution de dichlorométhane concentrée en antioxydants pendant quelques minutes. Une fois le solvant évaporé, les morceaux de films sont pressés à 130°C pendant 30 secondes.

Au préalable, le mode opératoire pour incorporer le peroxyde dans l'EPDM a été le suivant :

- a) Dissolution de granulés EPDM dans un mélange de cyclohexane et de dichlorométhane pendant 24 heures,
- b) Après dissolution totale de l'EPDM, ajout du peroxyde. Agitation magnétique de la solution pendant 4 heures,
- c) Evaporation du solvant sous une hotte à température ambiante. On obtient ainsi une pâte d'EPDM qui est conservée dans un dessiccateur pendant toute une journée pour faire évaporer le solvant résiduel.

3.3. Conditions de vieillissement

Une fois la fabrication des films minces réalisée, deux types de vieillissements accélérés ont été effectués :

- Une campagne de vieillissement thermique dans des étuves ventilées à plusieurs températures au laboratoire PIMM.
- Une campagne d'irradiation gamma dans l'air à basse température (se rapprochant de la température ambiante) dans un laboratoire extérieur,

3.3.1. Vieillissement thermique dans les étuves ventilées

Les matériaux ont subi des vieillissements dans l'air entre 80°C à 160°C (*Tableau 11*). Nous avons essayé de balayer le plus grand intervalle de températures possible permettant de réaliser des prélèvements sur les trois années de thèse. De plus, cela nous a permis d'étudier le comportement d'une matrice EPDM stabilisée par un mélange phénol/HALS à des températures inférieures à 100°C, pour lesquelles il existe très peu de données dans la littérature. Les hautes températures sont justifiées par le fait que la matrice stabilisée possède des temps d'induction à l'oxydation relativement longs.

Tableau 11 : Conditions de vieillissement thermique.

Matrice	Températures d'exposition
PEhd pure	80°C, 90°C, 120°C
EPDM pure et stabilisée	80°C, 90°C, 120°C, 140°C, 150°C, 160°C

Les étuves ventilées sont réglées à ± 1 °C. Les conditions d'exposition sont les suivantes :

- Pour l'analyse infrarouge : Sachant que l'EPDM commence à couler à haute température (typiquement $T > 120^\circ\text{C}$) et que le KBr n'absorbe pas en infrarouge, les films d'EPDM ont été déposés sur des pastilles KBr. Ces pastilles ont été placées dans une boîte de Pétri avant leur introduction dans les étuves. Ainsi, il n'y a eu aucun contact entre les films EPDM et une pièce métallique qui aurait pu catalyser et ainsi, provoquer une oxydation prématurée du matériau.
- Pour les analyses UV et DSC : les films ont été déposés sur une feuille en téflon (PTFE) placé dans une boîte de Pétri avant d'être introduits dans les étuves.

3.3.2. Vieillessement radiochimique

Les échantillons ont été irradiés par un rayonnement gamma dans l'air à température ambiante au SCK.CEN de Mol en Belgique.

3.3.2.1. Description du dispositif

Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une source de ^{60}Co d'intensité allant de $0,1 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ à $10 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$. La chambre d'irradiation, dénommée « Brigitte », permet de placer plusieurs échantillons dans plusieurs positions, qui sont fonction du débit de dose. Pour des raisons évidentes de sécurité, l'enceinte d'irradiation est placée au fond d'une piscine remplie d'eau.

Le *Tableau 12* présente les caractéristiques de cette installation.

Tableau 12 : Caractéristiques de la chambre d'irradiation « Brigitte ».

Brigitte	Pos A1	Pos A2	Pos B
Source gamma	^{60}Co	^{60}Co	^{60}Co
Débit de dose (Gy/h)	10-35000	10-12000	500-25000
Diamètre (mm)	80	80	220
Hauteur (mm)	900	900	900

Sachant que l'EPDM commence à couler aux fortes doses d'irradiation (prédominance d'un phénomène de coupures de chaînes), pour ne pas détériorer le dispositif, les échantillons ont été déposés sur une feuille en Kapton (un polyimide inerte sous radiation gamma) avant d'être placés sur les portes-échantillons dans l'enceinte.

Le débit de dose moyen a été calculé en mesurant, à l'aide de dosimètres, la dose délivrée par les sources de ^{60}Co pendant une certaine durée. Ces dosimètres sont constitués de PMMA poly-(méthyl méthacrylate). L'absorbance du dosimètre a été mesurée par spectroscopie UV et a été reliée à la dose absorbée à l'aide de courbes de calibration fournies avec les dosimètres.

La température varie selon le débit de dose. Elle avoisine les 45°C lorsque le débit de dose est de $0,1 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$, les 51°C lorsqu'il est de $1 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$, et enfin les 63°C lorsqu'il est de $10 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$.

3.3.2.2. Campagne d'irradiation : choix des débits de doses et des doses

Les conditions de vieillissement dans le bâtiment réacteur d'une centrale sont de l'ordre de $0,01 \text{ Gy.h}^{-1}$ à $0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$ dans l'air. Pour accélérer ce vieillissement sur des durées raisonnables compatibles avec celle d'une thèse (3 ans) et ne pas trop s'éloigner des conditions d'exploitation, nous avons choisi d'étudier le comportement de notre matrice EPDM à des débits de dose de $0,1 \text{ kGy.h}^{-1}$, 1 kGy.h^{-1} et 10 kGy.h^{-1} dans l'air. Pour chaque débit de dose, sept doses (soit sept durées) de prélèvement ont été fixées à l'aide du modèle de vieillissement radio-thermo-oxydation établi pour la matrice PE dans une étude précédente au laboratoire PIMM [8] (voir fin du Chapitre 3).

Les conditions de vieillissement radiochimique sont récapitulées au **Tableau 13** :

Tableau 13 : Conditions de vieillissement radiochimique.

0,1 kGy/h	45°C	1 kGy/h	51°C	10 kGy/h	63°C
Dose (kGy)	Temps (h)	Dose (kGy)	Temps (h)	Dose (kGy)	Temps (h)
2,5	25	5	5	15	1,5
5	50	10	10	50	5
7,5	75	15	15	100	10
10	100	30	30	200	20
15	150	50	50	500	50
30	300	75	75	2000	200
50	500	100	100	5000	500

Nous verrons, par la suite, que le débit de dose est un paramètre clé de la cinétique de radiooxydation de la matrice EPDM.

4. Techniques expérimentales

4.1. Spectrométrie Infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet de caractériser les échantillons à l'échelle moléculaire. Elle permet ainsi de rendre compte des modifications chimiques induites lors d'un vieillissement radiochimique ou thermochimique. En effet, cette technique détecte les modes de vibration des liaisons chimiques. Elle permet ainsi d'analyser qualitativement et quantitativement les différentes fonctions chimiques présentes au sein du polymère.

Les spectres IR représentent l'absorbance de chaque liaison chimique en fonction du nombre d'onde. A partir de l'absorbance et de la loi de Beer-Lambert, on peut ainsi estimer la concentration de l'espèce chimique absorbante. Cette loi s'écrit :

$$A = \epsilon \cdot e \cdot C \quad \text{Eq. II - 2}$$

où, A est à l'absorbance (appelée également densité optique).

ϵ est le coefficient d'extinction (ou d'absorptivité) molaire exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

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

et C est la concentration de l'espèce chimique absorbante exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'appareil utilisé pour acquérir les spectres est un spectromètre IR de type Perkin Elmer Frontier. Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans un domaine allant de 4000 à 400 cm^{-1} . La résolution spectrale minimale est 4 cm^{-1} et, pour chaque échantillon prélevé après vieillissement, 4 spectres IR ont été enregistrés.

L'exploitation des résultats a été effectuée à l'aide du logiciel Spectrum (fourni par Perkin Elmer). Sachant que les films peuvent être inhomogènes dans l'épaisseur (en particulier, dans le cas du vieillissement thermique), les résultats seront donc à prendre comme des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau IR.

4.2. Spectroscopie UV-visible

Les films de polymère donnent généralement lieu à une transmission diffuse importante. Cette transmission diffuse peut être mesurée grâce à une sphère d'intégration [1].

Le spectromètre UV utilisé est un Perkin Elmer modèle Lambda 5. Les spectres UV ont été enregistrés en mode transmission dans une gamme spectrale s'étendant de 200 à 400 nm. La largeur de la fente est 2 nm et la vitesse de balayage 60 nm/min.

Cette technique permet de mesurer les transitions électroniques de certaines molécules lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement dans le domaine UV. Ainsi, on va pouvoir quantifier la cinétique de disparition des antioxydants phénoliques au cours du vieillissement.

L'analyse des spectres UV sera faite de la même manière que l'exploitation des spectres IR (loi de Beer Lambert) grâce au même système d'exploitation (Spectrum). Certains pics d'absorption UV sont trop rapprochés les uns des autres et même, parfois, se superposent.

Pour les quantifier, nous avons donc été obligés de les déconvoluer à l'aide du logiciel Nejma-PF4.

4.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

4.3.1. Mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO)

La DSC permet de déterminer la concentration des antioxydants grâce à la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) sous un flux d'oxygène à 190°C. Le TIO correspond au temps nécessaire pour obtenir une consommation totale des antioxydants. Il s'agit aussi du temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polymère.

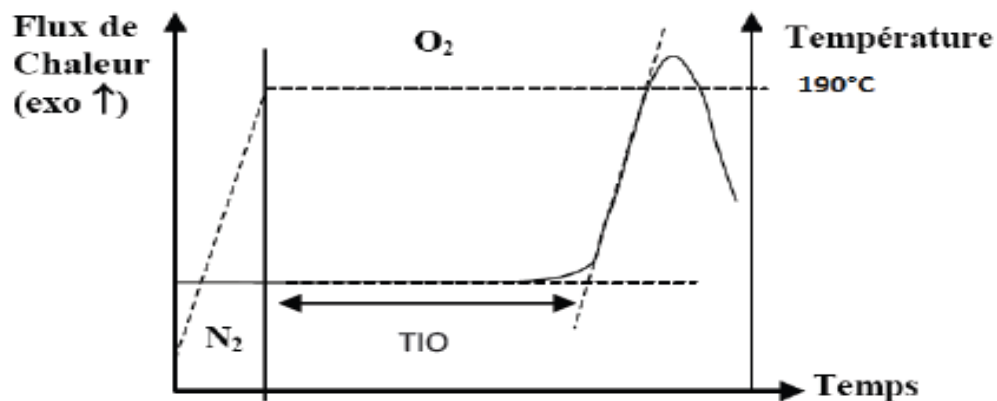


Figure 69 : Méthode de détermination du temps d'induction à l'oxydation sous flux d'oxygène à 190°C [21].

Typiquement, on peut écrire :

$$\text{TIO} = K_T [\text{AO}] + \text{TIO}_0 \quad \text{Eq. II - 3}$$

où K_T est une constante qui ne dépend que de la température et du couple matrice polymère/antioxydant étudié,

[AO] est la concentration en antioxydants,

et TIO_0 est le temps d'induction de la matrice polymère pure (exempt d'antioxydants). A 190°C, dans l'oxygène, TIO_0 est inférieur à la minute pour la matrice PE pure, contre 120-180 min pour une matrice PE stabilisée. Il sera donc négligé dans cette étude.

Le calorimètre DSC utilisé est un TA Instruments de type Q20. Des échantillons de 5-9 mg ont été placés dans des coupelles en aluminium ouvertes (pour être en contact avec l'atmosphère). La DSC mesure la différence du flux de chaleur entre une coupelle vide (prise comme référence) et la coupelle contenant l'échantillon. Le programme est le suivant :

1. Rampe de température sous azote à 10°C/min de 40°C à 190°C.
2. Isotherme sous azote de 5 minutes à 190°C (pour stabiliser la température),
3. Changement de gaz : passage de l'azote à l'oxygène,
4. Arrêt de l'enregistrement une fois l'oxydation terminée.

4.3.2. Mesure du taux de cristallinité et de l'enthalpie de fusion

La DSC permet également de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques (par exemple la fusion de la partie cristalline d'un polymère semi-cristallin) et exothermiques (par exemple la cristallisation d'un polymère) dûs à des changements physiques ou à une réaction chimique.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre DSC TA Instruments de type Q1000. Contrairement au DSC Q20, la DSC Q1000 est équipé d'un système de refroidissement par azote liquide.

Le taux de cristallinité X_c (%) a été calculé par la relation suivante :

$$X_c = 100 \times \frac{\Delta H_f}{\Delta H_\infty} \quad \text{Eq. II - 4}$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion de l'échantillon et ΔH_∞ l'enthalpie de fusion de la phase cristalline d'un polyéthylène car on suppose que seuls les segments polyéthylènes peuvent cristalliser (290 J/g).

L'enthalpie de fusion de l'échantillon correspond à l'aire de la surface du pic de fusion (processus endothermique).

5. Caractérisation initiale des matériaux : méthodologie

La caractérisation initiale des films de matrices PEhd et d'EPDM pures et stabilisées s'est faite par spectrométries IR et UV et par DSC. Ces techniques ont aussi été utilisées pour suivre leur cinétique d'oxydation.

Au cours de cette caractérisation, certaines données manquantes telles que les coefficients d'extinction molaires ϵ et les constantes de proportionnalité K_T et K_T' des courbes d'étalonnage seront déterminés. Ces paramètres nous permettront d'accéder aux concentrations des espèces chimiques qui nous intéressent.

De plus, nous savons que les granulés de polymère contiennent une faible quantité d'antioxydants (généralement comprise entre 0,005% et 0,5% en masse) afin d'éviter leur pré-oxxydation pendant les étapes de transport et de stockage. Nous allons donc chercher à connaître le degré de pureté exact des deux matrices (PE et EPDM) de départ.

5.1. Analyse IR

5.1.1. Matrice PE pure

La **Figure 70** représente le spectre IR (en transmission) de la matrice PE pure de départ avant et après 28 jours de vieillissement dans l'air à 80°C.

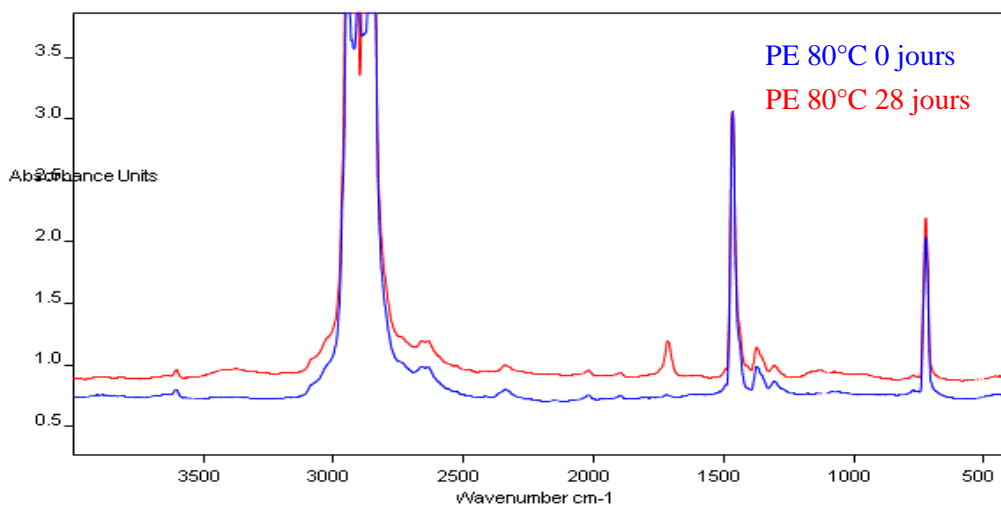


Figure 70 : Spectres IR de la matrice PE pure avant et après 28 jours de vieillissement dans l'air à 80°C.

On observe les cinq principales bandes d'oxydation IR. De nombreuses études IR ont déjà été menées sur le PE et ont permis l'attribution de ces bandes (**Tableau 14**) [130, 131]:

Tableau 14 : Attribution des principales bandes d'absorption IR de la matrice PE pure.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution des bandes vibrationnelles
3130-2690	Elongation asymétrique et symétrique de CH ₂
1465	Déformation de cisaillement dans le plan de CH ₂
1366	Déformation de balancement de CH ₂ de la phase amorphe
1300	Déformation de torsion hors du plan de CH ₂
720-728	Déformation de rotation dans le plan de CH ₂

Le vieillissement thermo-oxydant conduit à l'apparition de trois nouvelles bandes d'absorption IR caractéristiques des produits d'oxydation de la matrice PE :

- Une bande centrée à 3395 cm⁻¹ attribuée aux hydroxyles.
- Une bande centrée à 1713 cm⁻¹ attribuée aux carbonyles.
- Et un massif entre 1415 et 1516 cm⁻¹ attribué aux liaisons C-O-C.

Nous savons que les liaisons phénols (O-H) et ester de l'Irganox 1010 $\left(\begin{array}{c} \text{---O---C---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$ se situent respectivement vers 3640- 3650 cm⁻¹ et 1740-1745 cm⁻¹ [8, 59, 132]. On ne détecte aucun de ces bandes d'absorption sur les spectres IR, ce qui signifie que la matrice est bien pure.

5.1.2. Matrice EPDM pure

Nous avons aussi caractérisé la matrice EPDM de départ par spectrométrie IR et UV et par TIO. Il s'agit de vérifier son degré de pureté, sinon les pourcentages massiques d'antioxydants qui y sont incorporés.

Les spectres IR de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,5% en masse d'Irganox 1010 avant vieillissement sont présentés sur la **Figure 71**.

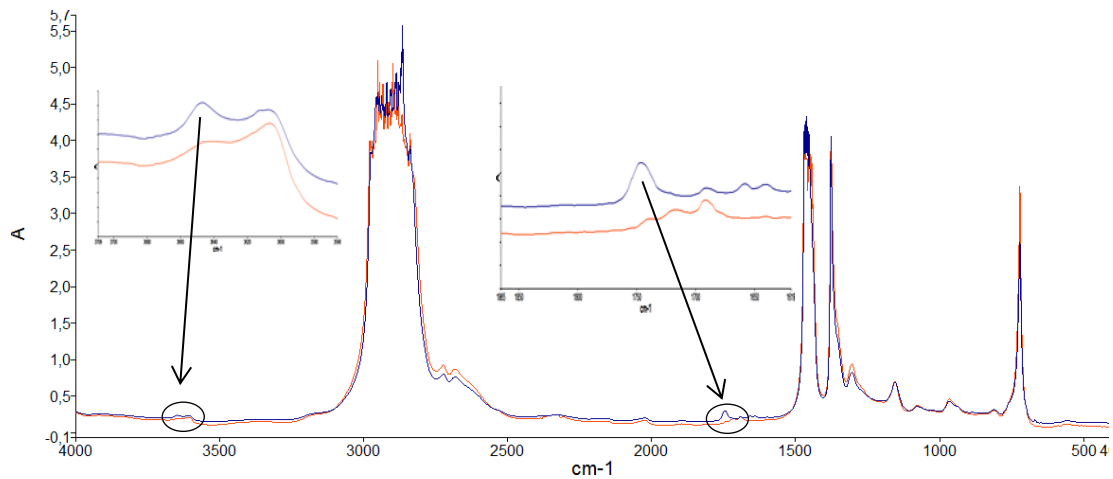


Figure 71 : Spectres IR de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,5% en masse d'Irganox 1010 avant vieillissement.

L'attribution des différentes bandes d'absorption IR est donnée au **Tableau 15** [1].

La **Figure 71** met en évidence la présence de bandes d'absorption caractéristiques d'un antioxydant phénolique (à 1745 et 3642 cm^{-1}).

Les mesures de spectrométrie UV et de TIO confirmeront l'hypothèse que la matrice EPDM de départ est pure (voir plus loin).

Tableau 15 : Attribution des bandes d'absorption IR de la matrice EPDM pure.

Attribution des bandes vibrationnelles	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Vibration de valence de CH de la double liaison ENB	3045
Vibration de valence symétrique et vibration de valence asymétrique de CH des groupements CH ₃ et CH ₂	2750-3270
Combinaison des vibrations de déformation symétrique des groupements CH et CH ₃ des unités propylène	2724
Vibration de valence de C=C de la double liaison ENB	1686
Vibration de déformation asymétrique des groupements CH ₃ Vibration de cisaillement des groupements CH	1463
Vibrations de déformation symétrique des CH ₃ des groupements – C(CH ₃)	1378
Vibration de torsion de CH ₂	1305
Vibration caractéristique de la structure –CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	1153
Vibration de valence de C-C du squelette carboné	966
Vibration de balancement dans le plan du groupement CH ₃ ou vibration de valence C-C du squelette	934
Vibration de déformation hors du plan des CH de la double liaison ENB (conformation trans)	811
Vibration de déformation des groupements CH ₂ des unités propylène	811
Vibration de balancement caractéristique de séquences méthylène	720
Vibration de déformation hors du plan des CH de la double liaison ENB (conformation cis)	562

5.1.3. Matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010

Dans un premier temps, nous avons essayé de corrélérer la concentration en Irganox 1010 à l'intensité de bandes d'absorption IR caractéristiques des fonctions chimiques de l'antioxydant phénolique (**Figure 72**)

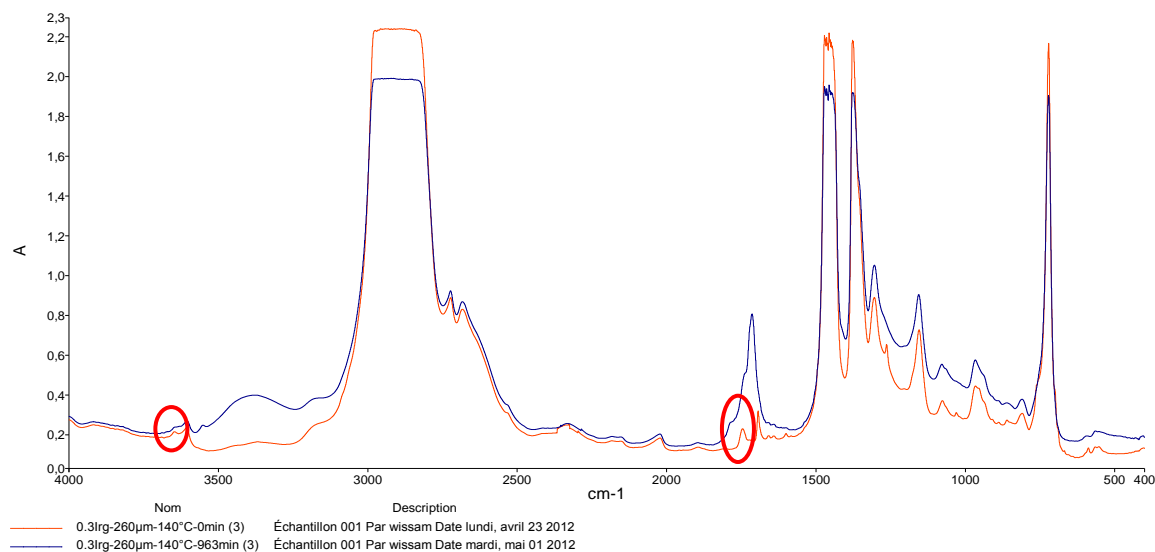
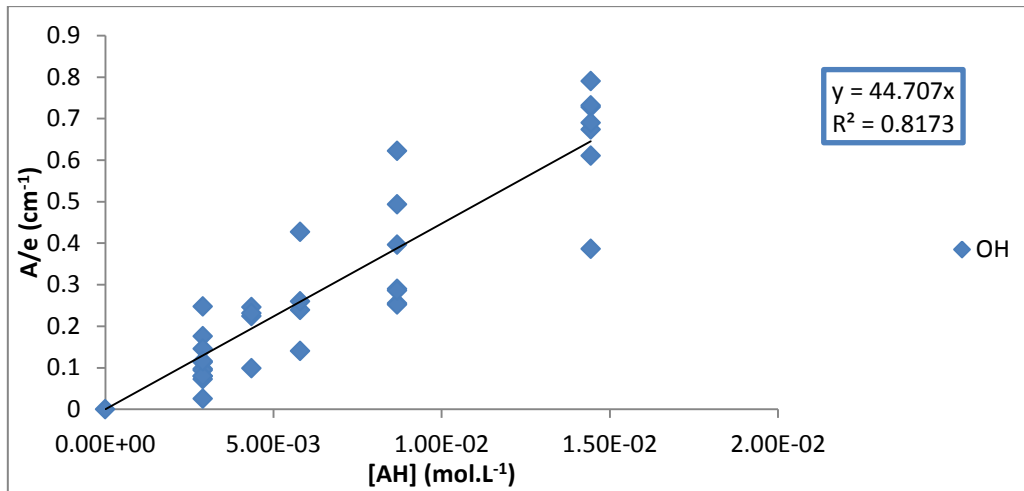


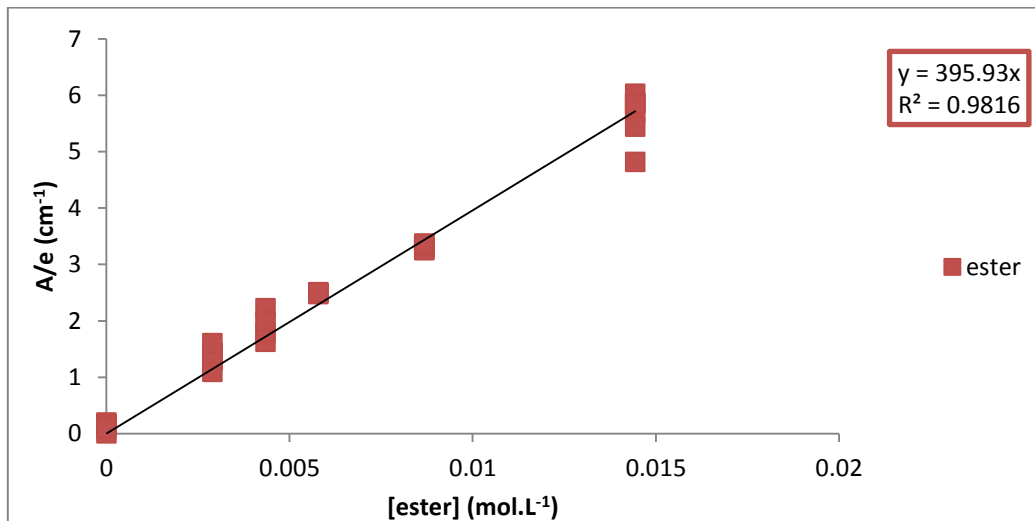
Figure 72 : Spectres IR d'une matrice EPDM stabilisée par 0,3% en masse d'Irganox 1010 avant et après 16 heures de vieillissement à 140°C dans l'air.

On voit que l'intensité des deux bandes d'absorption IR à 1743 cm^{-1} (groupe ester) et à 3644 cm^{-1} (groupe phénol) augmentent avec la quantité d'Irganox 1010. On remarque également une diminution de ces deux pics au cours du vieillissement. Le but étant de déterminer la cinétique de consommation de cet antioxydant, la connaissance des coefficients d'extinction molaire associés à ces deux pics est donc primordiale.

La **Figure 73** ci-dessous représente l'augmentation de l'absorbance normalisée (par l'épaisseur) avec la concentration en Irganox 1010 des matrices EPDM. La régression linéaire de ces points permet de tracer la droite d'étalonnage passant par l'origine. La pente de cette droite donne accès au coefficient d'extinction molaire de l'espèce considérée. On constate ainsi que le coefficient d'extinction molaire de l'ester est de l'ordre de $396\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et celui du groupe phénolique est de l'ordre de $45\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces valeurs sont très proches de celles données par la plupart des auteurs dans la littérature [1, 7, 8].



(a)



(b)

Figure 73 : Absorbance IR à 3646 cm⁻¹(a) et 1746 cm⁻¹(b) normalisée par l'épaisseur des films en fonction de la concentration en Irganox 1010 dans la matrice EPDM avant vieillissement.

La connaissance de ces deux coefficients d'extinction molaire nous permettra de calculer par la suite la concentration en antioxydant phénolique dans la matrice EPDM avant et après vieillissement. Il s'agira alors de découpler sa perte physique de sa consommation chimique.

5.1.1. Cas de la matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944

Sachant que la bande de déformation NH d'une amine secondaire aromatique est rarement détectable par spectroscopie IR [133], nous nous sommes tournés vers la fonction triazine du HALS à 1534 cm^{-1} .

La **Figure 74** montre les spectres IR de la matrice EPDM stabilisée par 3 différentes fractions massiques de Chimassorb 944. On constate que plus la concentration en triazine augmente, plus son absorbance devient intense. La droite d'étalonnage permettant le calcul du coefficient d'extinction molaire est présentée sur la **Figure 75**.

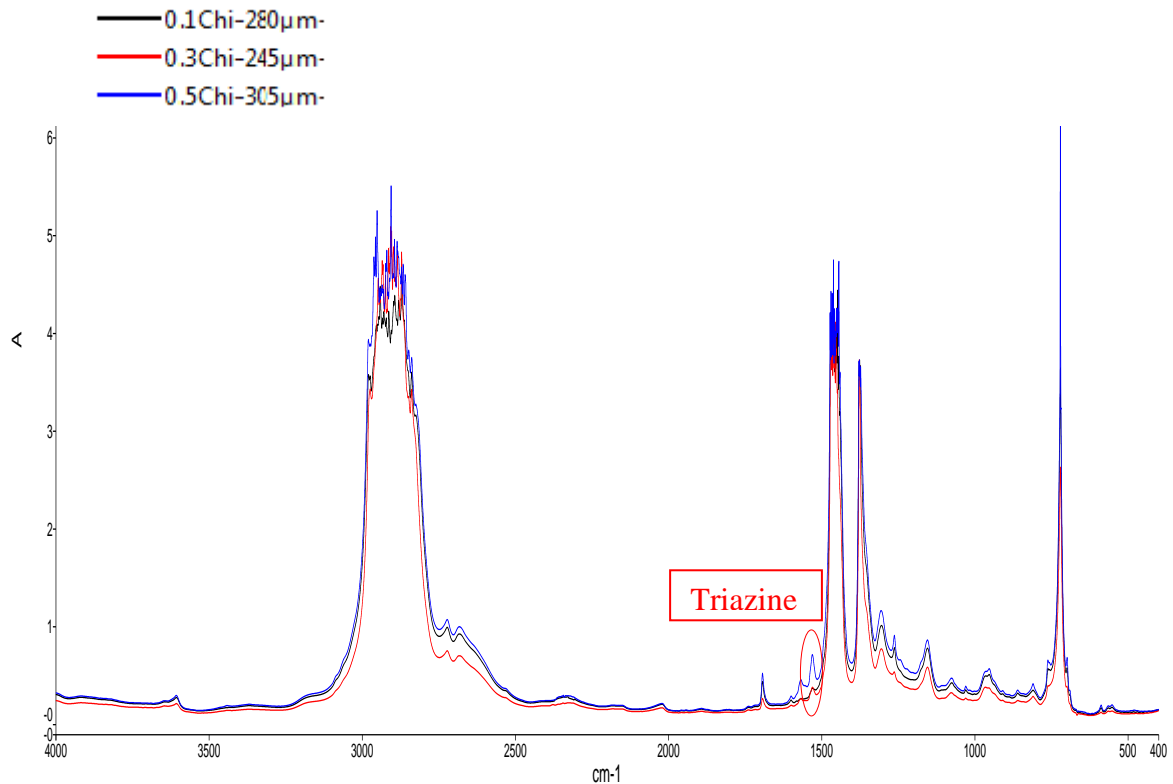


Figure 74 : Spectre IR d'une matrice EPDM stabilisée par 0,1%, 0,3%, 0,5% en masse de Chimassorb 944 avant vieillissement.

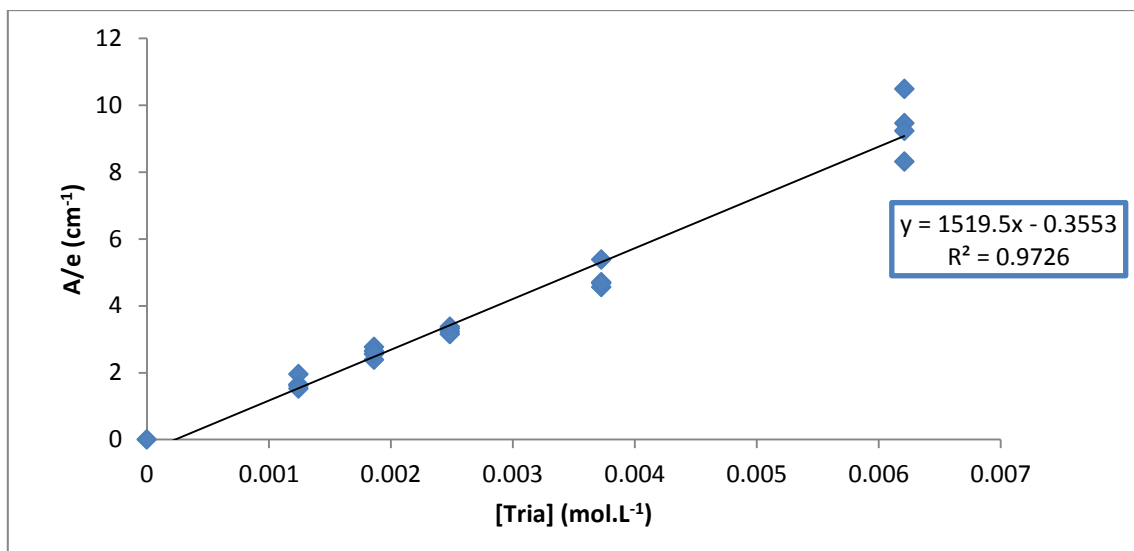


Figure 75 : Absorbance IR à 1534 cm⁻¹ normalisé par l'épaisseur des films en fonction de la concentration en Chimassorb944 dans les films dans la matrice EPDM avant vieillissement.

On trouve ici un coefficient d'extinction molaire de l'ordre de 1519 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Cette valeur sera utilisée par la suite pour suivre la perte physique du Chimassorb 944 au cours du vieillissement de la matrice EPDM. Cette valeur est proche de celle obtenue par CIBA (1697 L.mol⁻¹.cm⁻¹) dans un rapport interne [134].

5.2. Analyse UV

5.2.1. Matrice PE pure

La **Figure 76** montre le spectre UV de la matrice PE de départ avant vieillissement. On ne constate aucune bande d'absorption justifiant la présence d'une molécule additionnelle. Les antioxydants phénoliques ont une absorption marquée autour de 280 nm. Notre matrice PE est donc exempte de tout stabilisant et ne nécessite aucune purification au préalable. L'analyse UV est donc en adéquation avec l'analyse IR.

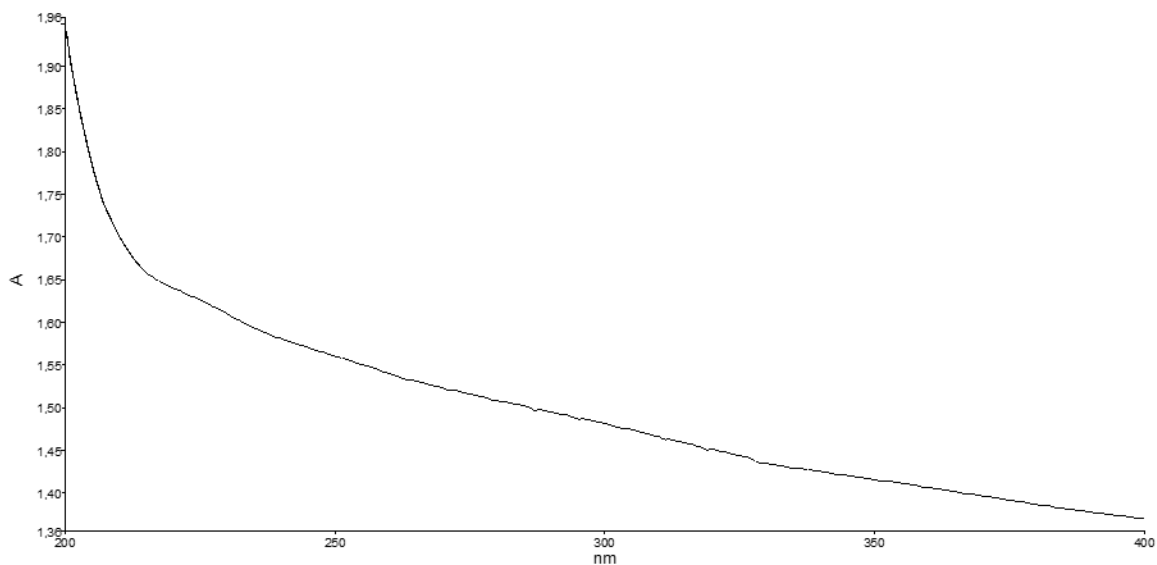


Figure 76 : Spectre UV de la matrice PE pure avant vieillissement.

5.2.2. Matrice EPDM pure

La **Figure 77** montre le spectre UV-visible de la matrice EPDM de départ avant vieillissement. On remarque une légère variation de la ligne de base vers 280 nm. On constate un doublet de faible intensité. Il ne nous paraît pas assez significatif pour justifier la présence d'un antioxydant phénolique.

Il faut noter que l'épaisseur des films analysés est relativement importante ($\sim 300\mu\text{m}$), ce qui augmente significativement la sensibilité de la mesure UV.

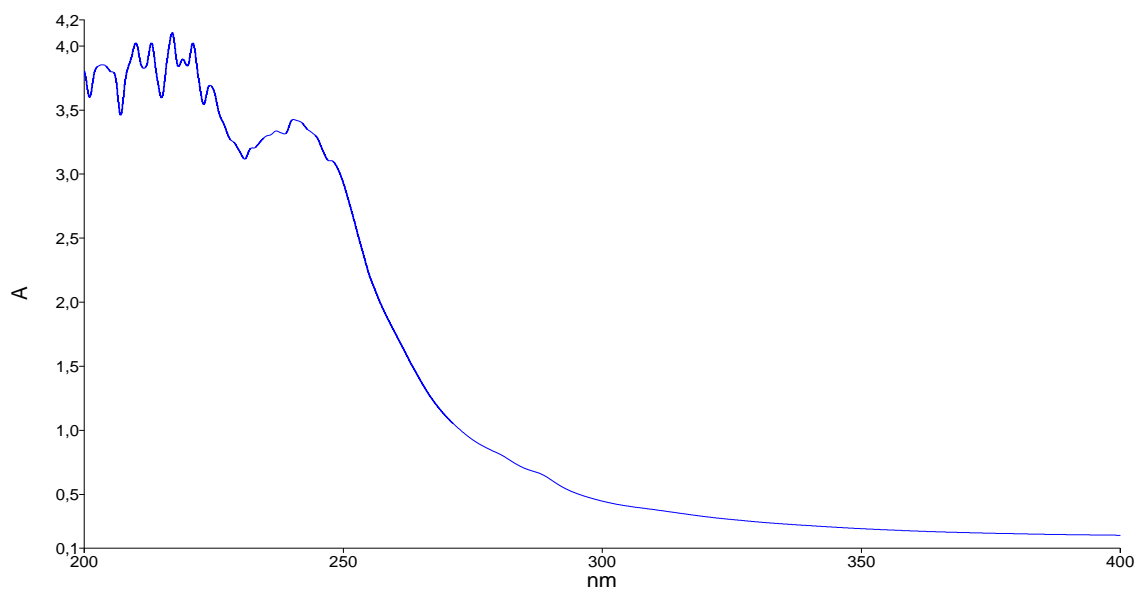


Figure 77 : Spectre UV-visible de la matrice EPDM pure avant vieillissement.

5.2.3. Matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010

Les spectres UV de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% en masse d'Irganox 1010 avant et après 13 heures de vieillissement à 140°C dans l'air sont présentés sur la **Figure 78**.

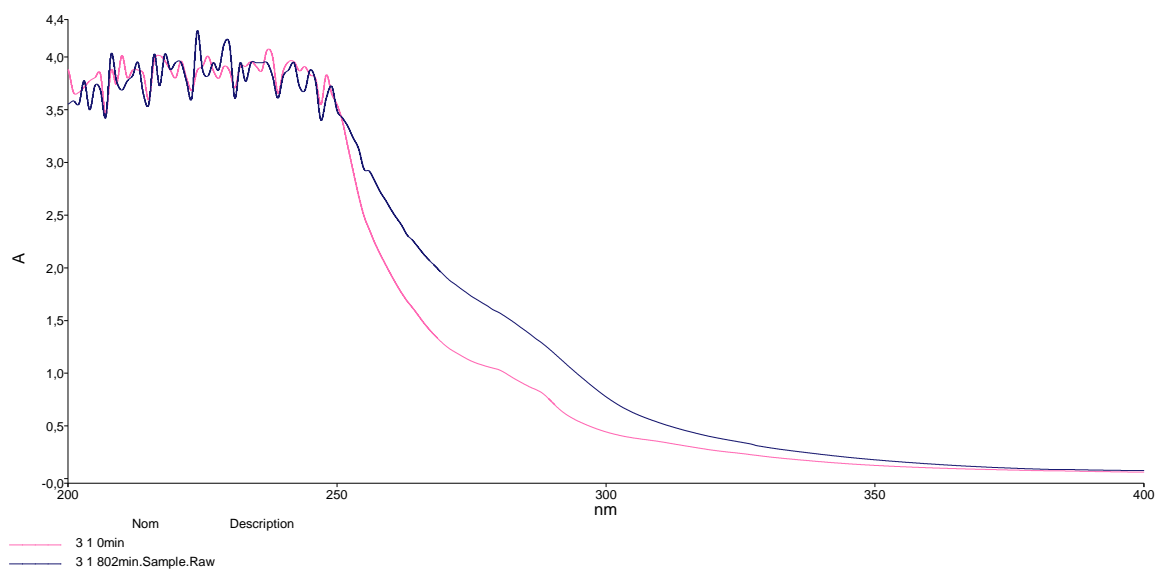


Figure 78 : Spectres UV de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% en masse d'Irganox 1010 avant et après 13 heures de vieillissement à 140°C dans l'air.

On remarque l'apparition de deux bandes d'absorption UV : l'une vers 280 nm et l'autre vers 288 nm. Dans le cas de l'Irganox 1010, Rivaton *et al.* [68] avaient déjà observé un doublet à 280 et 286 nm qu'ils avaient attribué aux groupements phénoliques. On constate que ces pics diminuent au cours du vieillissement. Cependant la faible intensité de ces pics ne nous permet pas de quantifier correctement la concentration en antioxydants phénoliques dans cette étude. Nous nous sommes donc essentiellement basés sur les résultats de spectrométrie IR et de DSC pour suivre la disparition des antioxydants au cours du vieillissement. La spectroscopie UV-visible ne sera donc utilisée que pour estimer la quantité initiale en antioxydants phénoliques dans la matrice EPDM.

5.2.4. Matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944

La spectrométrie UV ne nous a pas permis de suivre la disparition du Chimassorb 944 au cours du vieillissement car les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons NH ne sont pas visibles.

5.3. Mesure du TIO

5.3.1. Matrice PE pure

Le temps d'induction à l'oxydation correspond au temps à partir duquel un échantillon se dégrade sous oxygène pour une température donnée. La **Figure 79** montre le thermogramme DSC de la matrice PE pure avant vieillissement. On remarque que ce matériau est caractérisé par une valeur quasi-nulle de TIO. Typiquement :

$$\text{TIO}_0 \approx 0,15 \text{ minutes} \approx 9 \text{ secondes}$$

Cela confirme les résultats obtenus par spectrométries IR et UV, c'est-à-dire que la matrice PE de départ est exempts de tout antioxydant.

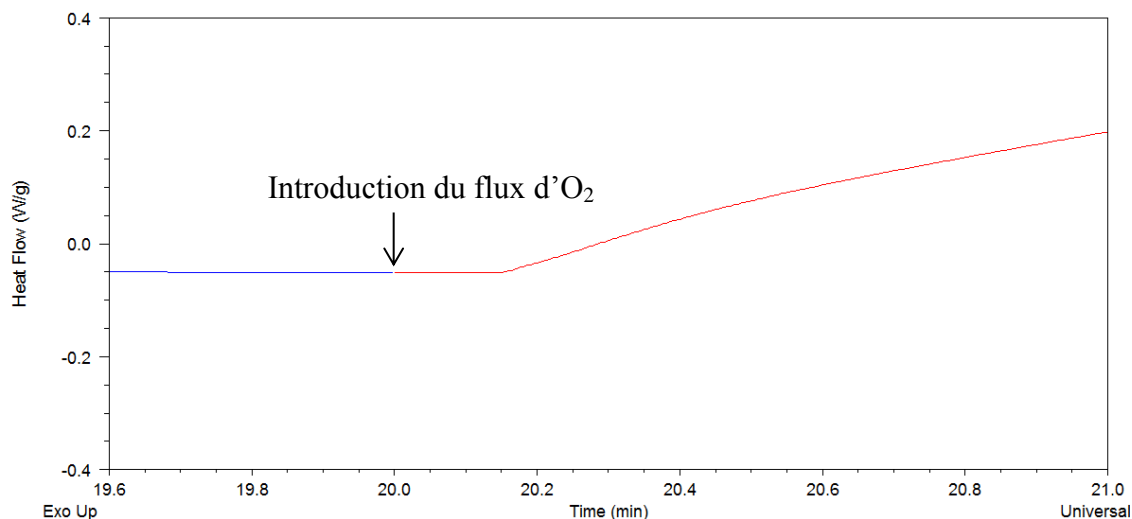


Figure 79 : Thermogramme DSC sous oxygène à 190°C de la matrice PE pure avant vieillissement.

5.3.2. Matrice EPDM pure

La **Figure 80** représente le thermogramme DSC de la matrice EPDM de départ sous oxygène à 190°C. On remarque la présence d'un temps d'induction de l'ordre de 30 secondes. L'oxydation se fait donc de manière quasi-instantanée. La DSC vient là aussi confirmer les résultats de spectrométries IR et UV.

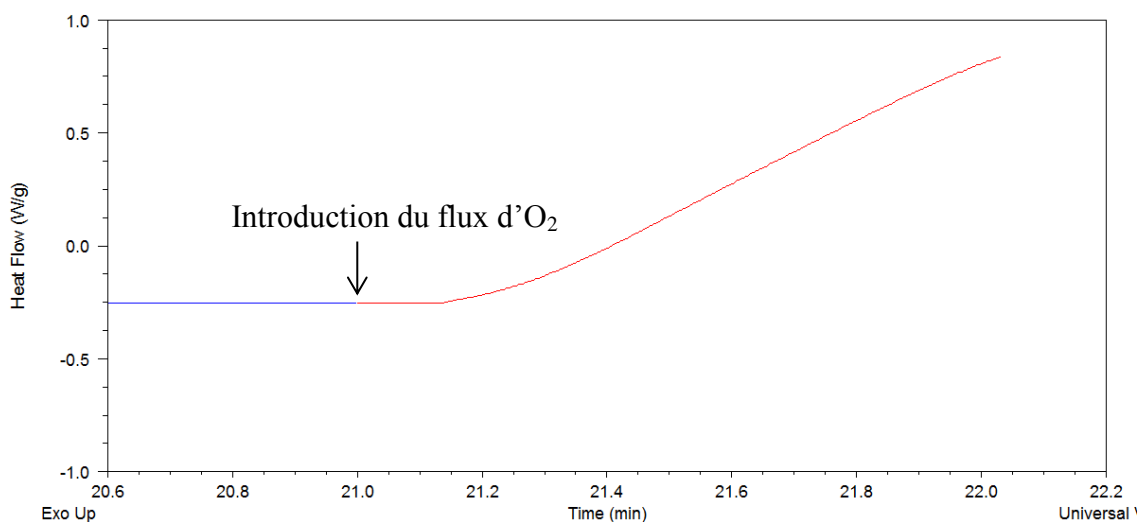


Figure 80 : Thermogramme DSC sous oxygènes à 190°C de la matrice EPDM pure avant vieillissement.

5.3.3. Matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010

Nous avons vu que le temps d'induction à l'oxydation (TIO) correspond au temps à partir duquel une matrice polymère se dégrade sous oxygène. A 190°C, une matrice pure présente une valeur de TIO quasi-nulle. Pour une matrice stabilisée, le TIO correspond au temps nécessaire pour faire disparaître la totalité des fonctions stabilisantes : aussi bien phénoliques (OH) de l'Irganox 1010 et qu'amines (NH) du Chimassorb 944.

La **Figure 81** représente les thermogrammes DSC obtenus pour la matrice d'EPDM stabilisée par différentes fractions massiques d'Irganox 1010.

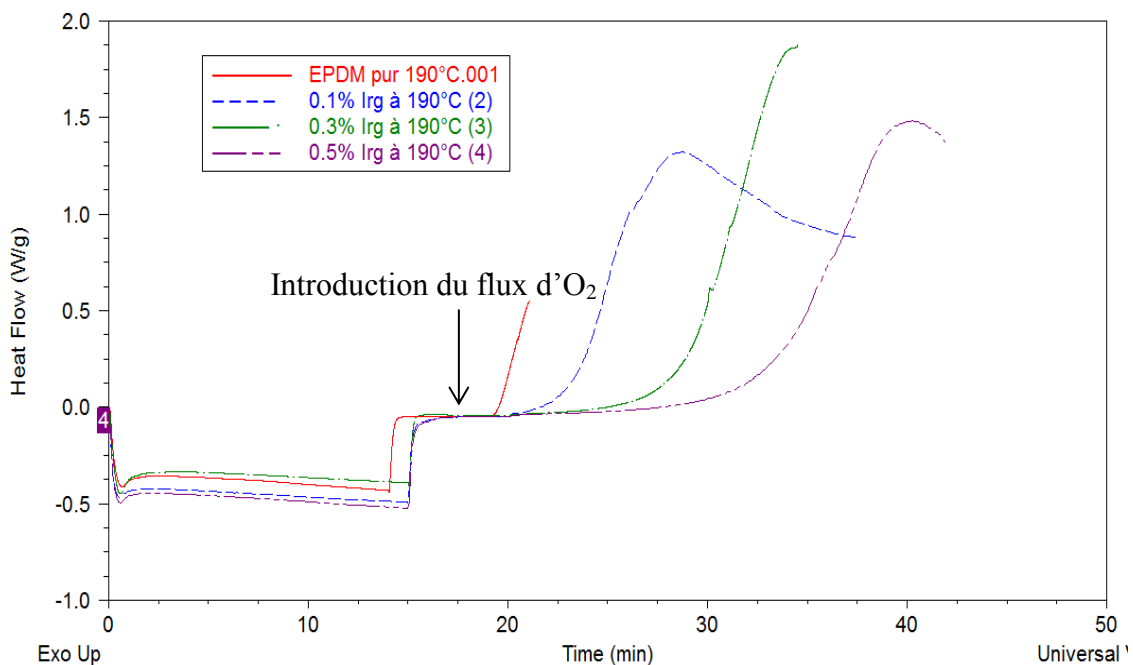


Figure 81 : Thermogrammes DSC sous oxygène à 190°C avant vieillissement de la matrice EPDM stabilisée par 0 ; 0,1; 0,3 et 0,5% en masse d'Irganox 1010.

Comme attendu, les résultats indiquent une augmentation du TIO avec la concentration en Irganox 1010.

Dans la suite de cette étude, la concentration en antioxydant phénolique sera déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$TIO = K_T \times n_{AH} \times [AO] + TIO_0 \text{ Eq. II - 5}$$

$$\text{ou bien } TIO = K_T \times [AH] + TIO_0 \text{ Eq. II - 6}$$

où AO désigne l'antioxydant phénolique, n_{AH} sa fonctionnalité ($n_{AH} = 4$ pour l'Irganox 1010), et AH les fonctions phénoliques.

K_T est une constante qui ne dépend que de la température et du couple matrice EPDM/antioxydant phénolique étudié,

TIO_0 est le temps d'induction à l'oxydation de la matrice EPDM pure à 190°C (soit $TIO_0 \approx 0,5$ min).

Nous avons cherché à déterminer la constante K_T . La **Figure 82** représente l'évolution du TIO en fonction de la concentration en fonctions phénoliques de l'Irganox 1010. On obtient :

$$K_T \approx 818 \text{ min.L.mol}^{-1} \text{ à } 190^\circ\text{C.}$$

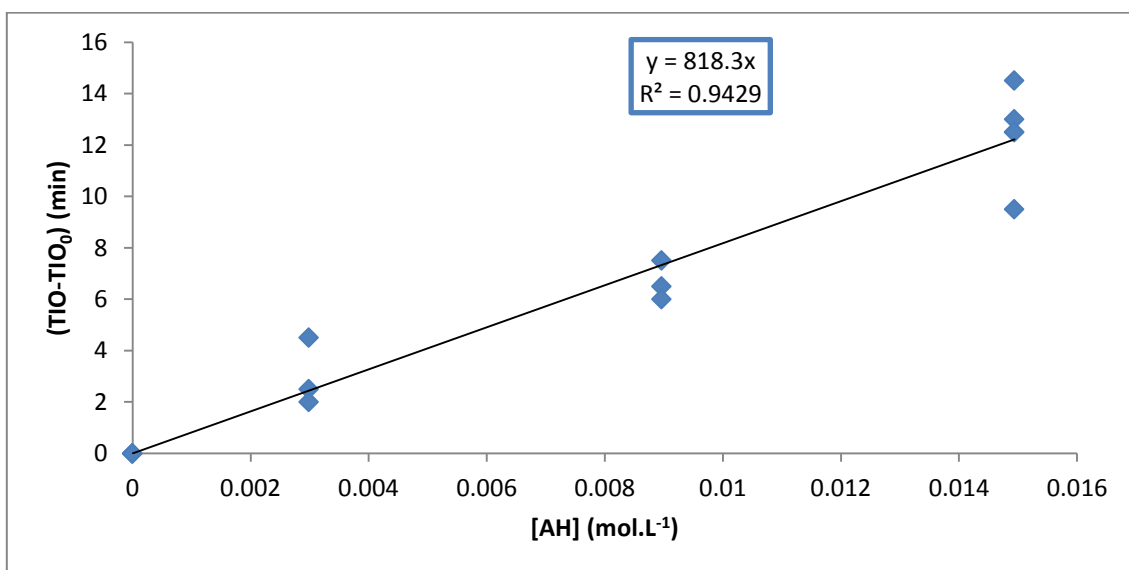


Figure 82 : Variation de TIO sous O₂ à 190°C avec la concentration en fonctions phénoliques de l'Irganox 1010 dans la matrice EPDM.

Cette droite d'étalonnage sera utilisée par la suite pour remonter à la concentration en antioxydant phénolique connaissant la valeur du TIO.

5.3.1. Matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944

La **Figure 83** représente les thermogrammes DSC de la matrice EPDM stabilisées par différentes fractions massiques en Chimassorb 944. On constate un aplatissement du pic exothermique d'oxydation (diminution de la perte initiale) avec l'augmentation de la concentration de HALS.

Comme pour les antioxydants phénoliques, nous relèverons les valeurs de TIO au cours du vieillissement de la matrice EPDM. L'évolution du TIO sera comparée aux autres techniques de caractérisation.

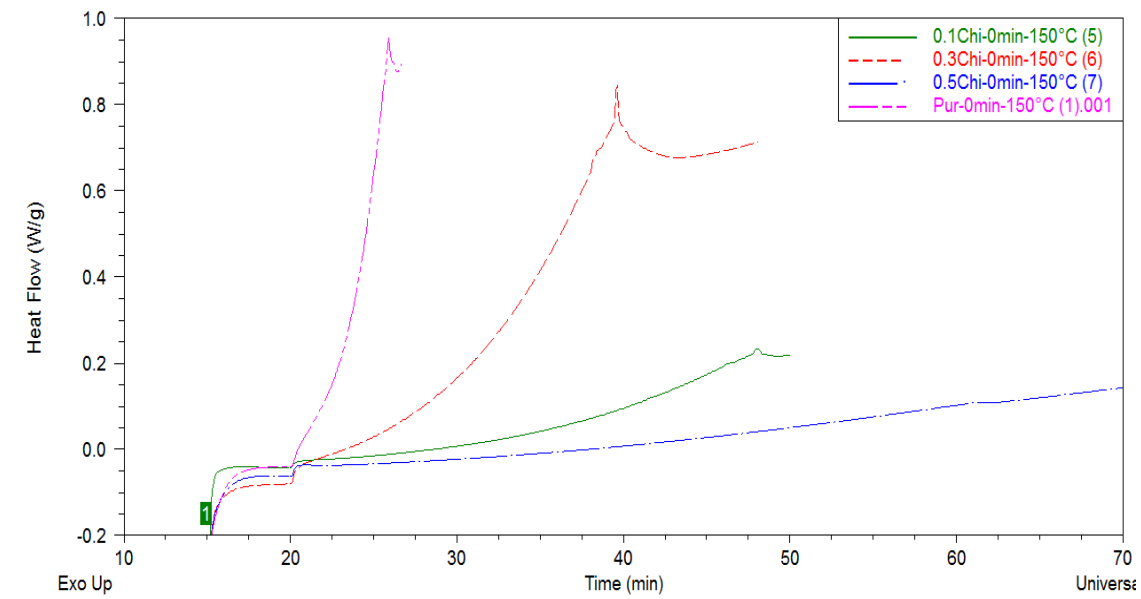


Figure 83 : Thermogrammes DSC sous oxygène à 190°C avant vieillissement de la matrice EPDM stabilisée par 0 ; 0,1 ; 0,3 et 0,5% en masse de Chimassorb 944.

La concentration en antioxydant HALS sera déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathbf{TIO} = \mathbf{K_T'} \times \mathbf{n_{NH}} \times [\mathbf{AO}] + \mathbf{TIO_0} \quad \text{Eq. II - 7}$$

$$\text{ou bien } \mathbf{TIO} = \mathbf{K_T'} \times [\mathbf{NH}] + \mathbf{TIO_0} \quad \text{Eq. II - 8}$$

où AO désigne l'antioxydant HALS, n_{NH} sa fonctionnalité ($n_{NH} = 9,2$ pour le Chimassorb 944), et NH les fonctions amines.

K_T' est une constante qui ne dépend que de la température et du couple matrice EPDM /HALS étudié.

Nous avons cherché à déterminer la constante K_T' . La **Figure 84** représente l'évolution du TIO en fonction de la concentration en fonctions amines du Chimassorb 944. On obtient :

$$K_T' \approx 817 \text{ min.L.mol}^{-1} \text{ à } 190^\circ\text{C}.$$

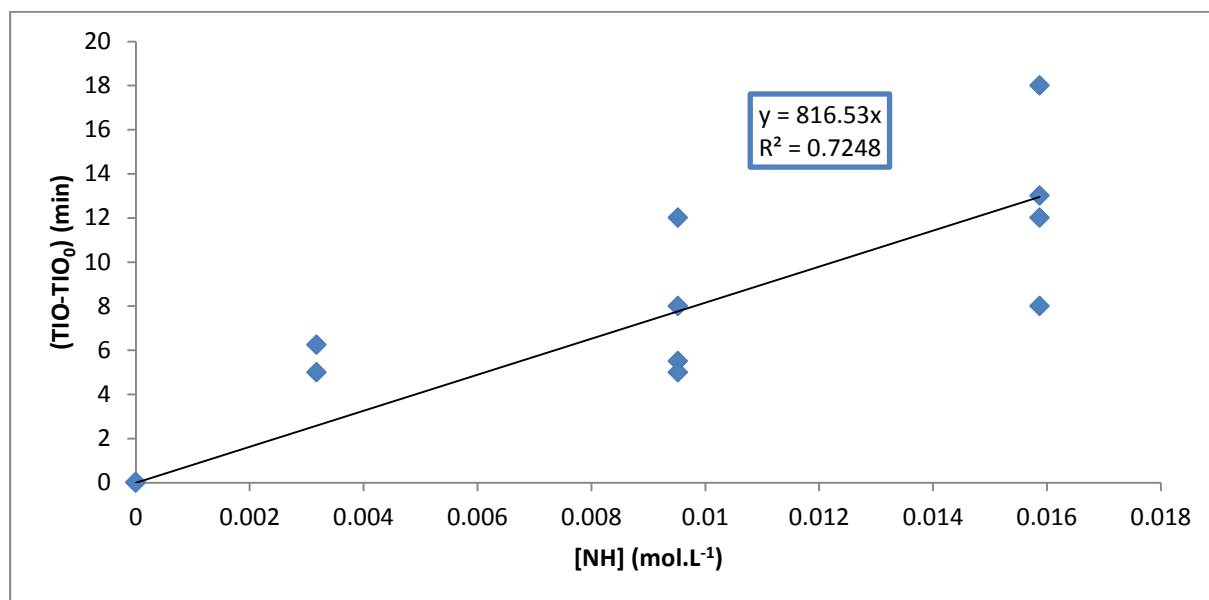


Figure 84 : Variation du TIO à 190°C sous O₂ avec la concentration en fonctions amines du Chimassorb 944 dans la matrice EPDM.

6. Conclusion

La caractérisation initiale des matrices PE et EPDM est primordiale. Pour cela, les granulés de PE et d'EPDM de départ ont été caractérisés par spectrométries IR, UV et par DSC (TIO). Nous avons pu ainsi vérifier que les matériaux étaient purs et ne nécessitaient pas de processus de purification préalable.

Pour déterminer les cinétiques de perte physique et de consommation chimique du phénol au cours du vieillissement de la matrice EPDM, nous suivrons ses bandes d'absorption IR à 1745 et 3645 cm⁻¹ respectivement. La cinétique de perte physique du HALS pourra être suivie par spectrométrie IR grâce à la bande d'absorption située à 1530 cm⁻¹. L'étude par DSC (TIO) permettra de suivre la cinétique globale de disparition de ces deux antioxydants.

La connaissance des coefficients d'extinction molaire ϵ et des constantes de proportionnalité K_T et K_T' nous permettra de quantifier les concentrations de ces deux antioxydants tout au long du vieillissement thermique et radiochimique.

CHAPITRE III : Le modèle cinétique : Prise en compte de la perte physique et de la consommation chimique des antioxydants

1. Introduction

Il est maintenant bien admis que la durée de vie d'une matrice polymère est limitée par son oxydation autant thermique que radiochimique en environnement nucléaire. Il a été vu que la thermo-oxydation des polyoléfines peut être décrite de manière satisfaisante par un schéma mécanistique dit « en boucle fermée » [48]. Selon ce schéma, l'oxydation est amorcée par son principal produit de propagation : les hydroperoxydes (POOH).

La prise en compte d'une seconde source importante de radicaux, la radiolyse du polymère, permet alors de décrire de manière satisfaisante la radio-thermo-oxydation des polyoléfines. L'objectif est maintenant de rajouter les réactions de stabilisation par deux types d'antioxydants couramment employés par les câbliers : les phénols et les amines stériquement encombrés (HALS ou HAS).

De ce schéma ainsi complété, nous dériverons un modèle cinétique général de radio-thermo-oxydation des matrices EPDM stabilisées par les mélanges phénols/HALS, qui devra prendre aussi en compte certains phénomènes physiques importants, comme la perte physique (par évaporation ou même, par exsudation) des antioxydants.

2. Schéma mécanistique et modèle cinétique de radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM pure

Nous sommes partis de l'hypothèse que la matrice EPDM pure étudiée présente la même cinétique d'oxydation que la matrice PE pure (cette hypothèse sera rigoureusement vérifiée dans cette thèse). En effet, il a été montré au Chapitre 1 (*Figure 6*) que ces deux matrices présentent des durées de vie comparables quelles que soient les conditions d'irradiation. Nous sommes donc partis du modèle cinétique établi par Colin et al [135] décrivant la radio-thermo-oxydation d'une matrice PE pure, dans lequel nous avons rajouté les différentes réactions de stabilisation par deux types d'antioxydants usuels : les phénols et les amines stériquement encombrés (HALS ou HAS).

Le mécanisme standard de radio-thermo-oxydation d'un polymère hydrocarboné est un processus radicalaire se divisant en trois grandes étapes à savoir : l'amorçage, la propagation et la terminaison (*Figure 85*).

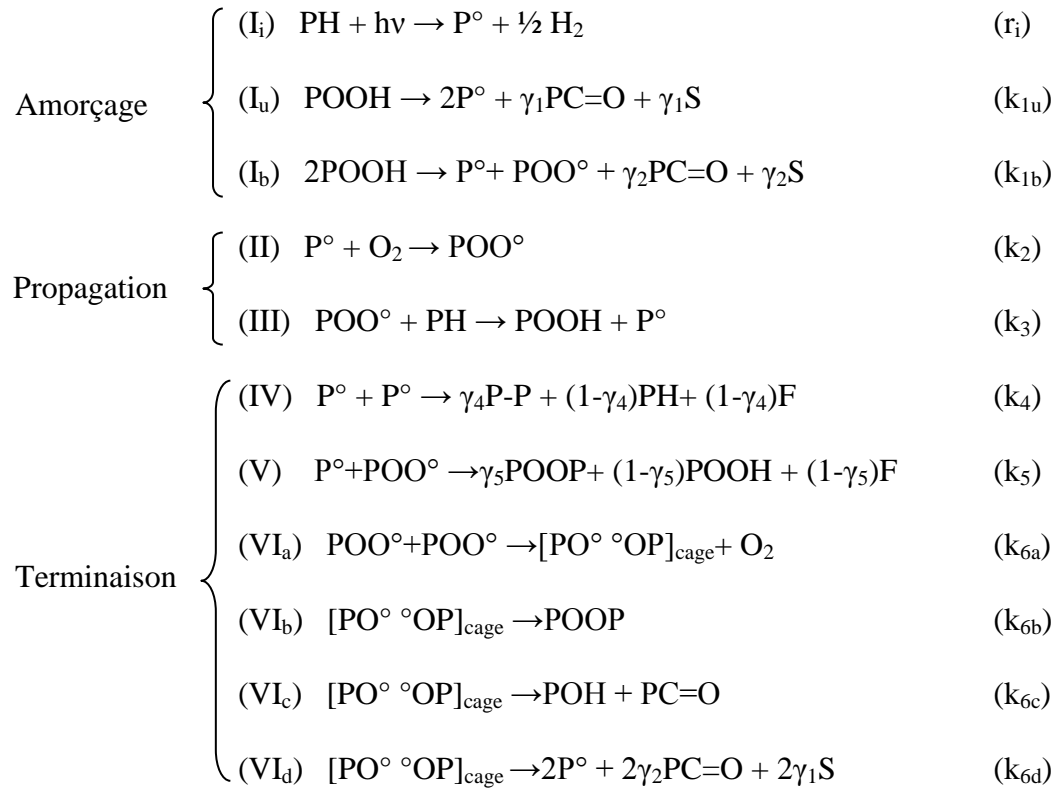


Figure 85 : Schéma mécanistique de radio-thermo-oxydation d'une matrice PE pure.

PC=O, S et F désignent respectivement un groupe carbonyle, une coupure de chaîne et une double liaison.

r_i est la vitesse d'amorçage par radiolyse (en mol.L⁻¹.s⁻¹).

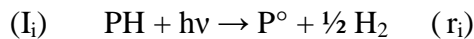
k_{1u}, k_{6b}, k_{6c} et k_{6d} sont les constantes de vitesse des réactions unimoléculaires (en s⁻¹).

k_{1b}, k₂, k₃, k₄, k₅, k_{6a} sont les constantes de vitesse des réactions bimoléculaires (en L.mol⁻¹.s⁻¹).

γ₁, γ₂, γ₄ et γ₅ sont les rendements en coupures de chaînes, en carbonyles, en ponts alkyle-alkyle et en ponts dialkylperoxydes dans les réactions concernées.

2.1. Etape d'amorçage

Sous irradiation, l'amorçage débute par l'arrachement d'hydrogène du substrat du polymère PH.

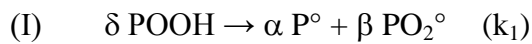


La vitesse d'amorçage r_i est directement liée au débit de dose I par la relation :

$$r_i \approx 10^{-7} \cdot G \cdot I \quad \text{Eq. III - 1}$$

où G est le rendement radiochimique.

L'amorçage peut également se produire par voie thermique, c'est-à-dire par décomposition des espèces les plus thermolabiles : les hydroperoxydes POOH :

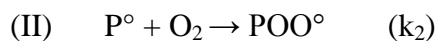


Deux cas de figure peuvent se présenter :

- La décomposition des POOH est unimoléculaire. On a :
 $\delta = 1, \alpha = 2, \beta = 0, k_1 = k_{1u},$
 et $r_{1u} = k_{1u} [\text{POOH}]$ est la vitesse d'amorçage correspondante.
- La décomposition des POOH est bimoléculaire et, dans ce cas :
 $\delta = 2, \alpha = 1, \beta = 1, k_1 = k_{1b},$
 et $r_{1b} = k_{1b} [\text{POOH}]^2$ est la vitesse d'amorçage correspondante.

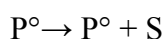
2.2. Etape de propagation

La propagation se déroule en deux étapes successives. La première étape très rapide est quasiment indépendante de la température et de la structure du polymère. L'oxygène dissout dans le polymère réagit directement avec les radicaux alkyles P° , formant ainsi des radicaux peroxy POO° .



La constante de vitesse k_2 de cette réaction est de l'ordre de 10^8 à $10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

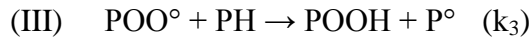
A noter que, en défaut d'oxygène, les radicaux P° peuvent aussi réagir par d'autres voies que l'addition avec l'oxygène et notamment, se recombiner par coupure β :



avec S : une coupure de chaîne, dont la cinétique peut être déterminée par des mesures de masses molaires, par exemple, par rhéologie à l'état fondu.

Dans le cadre de cette thèse, les expérimentations ont été effectuées à des pressions partielles d'oxygène proches de l'excès d'oxygène (air à pression atmosphérique). Ainsi, cette dernière réaction a été négligée.

La seconde étape de propagation se fait par arrachement d'hydrogène du substrat polymère PH :



Il se forme ainsi des hydroperoxydes. Cette étape est relativement lente puisqu'elle dépend de l'arrachabilité de l'atome d'hydrogène. La constante de vitesse k_3 suit une loi d'Arrhenius. Dans le cas de CH méthyléniques, son facteur pré-exponentiel k_{30} est de l'ordre de $10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et son énergie d'activation proche de 73 kJ.mol^{-1} .

2.3. Etape de terminaison

La terminaison est caractérisée par la recombinaison bimoléculaire des radicaux formés au cours des étapes précédentes. Elle est donc composée de trois grandes étapes $\text{P}^\circ + \text{P}^\circ$, $\text{P}^\circ + \text{PO}_2^\circ$ et $\text{PO}_2^\circ + \text{PO}_2^\circ$. Les radicaux P° ont une durée de vie plus courte que les radicaux POO° car ils sont beaucoup plus réactifs.

Khelidj et al [136] ont montré que la terminaison des radicaux POO° n'est pas totalement efficace, car de nombreux radicaux alkoxydes PO° diffusent hors de la cage (plus de 45% à 40°C) pour amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation.

2.4. Modèle cinétique

L'ensemble de ces réactions peut être traduit en un système d'équations différentielles qui constitue le modèle cinétique de radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM pure :

$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = r_i + 2k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + 2k_{6d}[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad \text{Eq. III - 2}$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_{6a}[POO^\circ]^2$$

Eq. III - 3

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] + (1 - \gamma_5)[P^\circ][POO^\circ]$$

Eq. III - 4

$$\frac{d[PO^\circ OP]_{cage}}{dt} = k_{6a}[POO^\circ]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d})[PO^\circ OP]_{cage}$$

Eq. III - 5

$$\frac{dO_2}{dt} = -k_2[O_2][P^\circ] + k_{6a}[POO^\circ]^2$$

Eq. III - 6

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- A t = 0 :

$$[P^\circ] = [POO^\circ] = [PO^\circ OP]_{cage} = 0$$

$$[POOH] = [POOH]_0 = (3 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

[PH] = [PH]₀. Cette concentration est déterminée à partir de l'unité monomère du polymère [PH]₀ = 60 mol.L⁻¹ dans le cas d'une matrice PE et = 54 mol.L⁻¹ dans le cadre d'une matrice EPDM contenant 70% w/w d'éthylène et 0,5% w/w d'ENB, c'est-à-dire dans le cas de notre matrice EPDM.

Et [O₂] = [O₂]₀ = C_s où C_s est la concentration d'oxygène dans l'EPDM en équilibre avec l'environnement extérieur sous une pression partielle d'oxygène P_{O₂} (Pa). Cette concentration est déterminée avec la loi de Henry :

$$C_s = S_{O_2} \cdot P_{O_2} \quad \text{Eq. III - 7}$$

où S_{O₂} est le coefficient de solubilité de l'oxygène dans la matrice EPDM (mol.L⁻¹.Pa⁻¹).

S_{O₂} = 1,8.10⁻⁸ mol.L⁻¹.Pa⁻¹ dans le cas d'une matrice PE. En première approche on conservera cette valeur pour notre matrice EPDM. Dans l'air (à pression atmosphérique), il vient donc :

$$C_s = 1,8 \cdot 10^{-8} \times 0,21 \cdot 10^5 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- A t > 0 :

$$[O_2] = C_s$$

Les valeurs des paramètres cinétiques obtenus par Colin et al. [135] ont été utilisées pour simuler les courbes expérimentales d'accumulation des produits d'oxydation (en particulier des produits carbonyles). Le **Tableau 16** récapitule l'ensemble de ces résultats.

Tableau 16: Paramètres utilisés pour simuler la radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM pure.

Paramètres cinétiques	Facteur pré-exponentiel	Energie d'activation kJ.mol ⁻¹
r_i (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	=10 ⁻⁷ . G.I avec G = 8	–
k_{1u} (s ⁻¹)	8,0.10 ¹²	140
k_{1b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2,8.10 ⁹	105
k_2 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,0.10 ⁸	0
k_3 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1,5.10 ¹⁰	73
k_4 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	8,0.10 ¹¹	0
k_5 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2,3.10 ¹¹	0
k_{6a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	4,9.10 ¹⁹	80
k_{6b} (s ⁻¹)	2,0.10 ⁶	0
k_{6c} (s ⁻¹)	1,2.10 ⁶	5
k_{6d} (s ⁻¹)	8,0.10 ¹²	50
γ_1	0,17 - 1,00	–
γ_2	0,15 - 0,80	–
γ_4	0,50	–
γ_5	0,50	–

3. Schéma mécanistique et modèle cinétique de radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM stabilisée

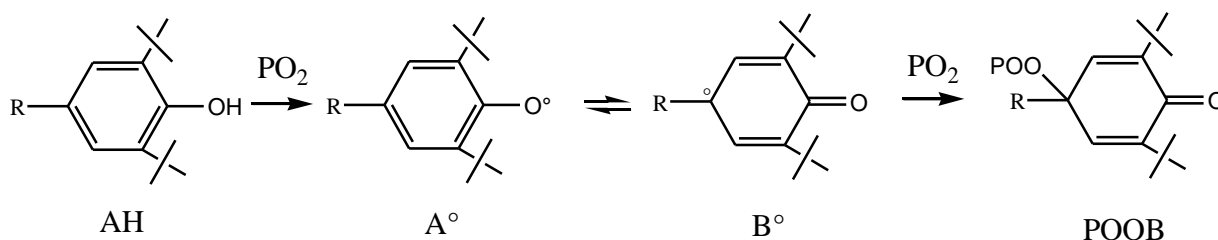
3.1. Antioxydant phénolique

3.1.1. Antioxydant monofonctionnel de type BHT

3.1.1.1. Mécanisme

Le mécanisme de stabilisation par les antioxydants phénoliques monofonctionnels a été présenté au chapitre 1. Nous avons vu que ces antioxydants possèdent une fonction O-H de plus faible énergie de dissociation ($335\text{-}355\text{ kJ.mol}^{-1}$) que la liaison C-H méthynique (378 kJ.mol^{-1}) ou méthylénique (393 kJ.mol^{-1}) d'une polyoléfine. Ainsi, ils sont capables d'interrompre de manière efficace la propagation de l'oxydation en transférant leur atome d'hydrogène aux radicaux libres. Ils font partie de la famille des capteurs de radicaux.

Leur mécanisme d'action peut être résumé comme suit (*Figure 86*) :

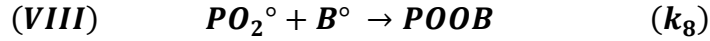


où AH est la fonction phénolique, A° le radical phénoxy, B° le radical isomérisé et POOB la fonction quinone greffé au polymère.

Figure 86 : Mécanisme d'action d'un antioxydant phénolique monofonctionnel.

L'acte primaire est l'arrachement de l'atome d'hydrogène de l'antioxydant phénolique par un radical POO° . Il y a ainsi formation du radical phénoxy A° qui peut rapidement s'isomériser pour former un radical B° stabilisé par résonance, c'est-à-dire peu réactif. Ce dernier ne peut pratiquement qu'interrompre la propagation d'une nouvelle chaîne d'oxydation en réagissant avec un second radical libre POO° .

L'ensemble des actes de stabilisation peuvent donc être réduit aux deux réactions élémentaires suivantes :



3.1.1.2. Modèle cinétique

Les équations différentielles résultant de ces deux réactions sont les suivantes:

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_7[AH][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 8}$$

$$\frac{d[B^\circ]}{dt} = k_7[AH][POO^\circ] - k_8[B^\circ][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 9}$$

Dans ce cas, les équations 2 et 3 doivent être réécrites de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d[POO^\circ]}{dt} = & k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_{6a}[POO^\circ]^2 - \\ & k_7[AH][POO^\circ] - k_8[B^\circ][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[POOH]}{dt} = & -k_{1u}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] + (1 - \gamma_5)k_5[P^\circ][POO^\circ] + \\ & k_7[AH][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 11} \end{aligned}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- A t = 0:

$$[P^\circ] = [POO^\circ] = [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{\text{cage}} = 0$$

$$[POOH] = [POOH]_0 = (3 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[PH] = [PH]_0 = 54 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[O_2] = [O_2]_0 = C_s$$

$$[AH] = [AH]_0$$

$$\text{et } [B^\circ] = 0$$

- A t > 0:

$$[O_2] = C_s$$

3.1.1.3. Prise en compte de la perte physique par évaporation

Lorsqu'un polymère stabilisé est soumis aux conditions environnementales, il peut subir une perte physique de l'antioxydant par diffusion, évaporation ou même par exsudation.

Dans le cas de films minces, la traversée de l'interface polymère-air nécessite un temps non négligeable par rapport au temps de diffusion. La cinétique de perte physique est alors gouvernée par la vitesse d'évaporation ou d'exsudation. On observe ainsi un profil de stabilisant plat. D'après la littérature, la vitesse d'exsudation obéirait à une cinétique d'ordre zéro :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\delta_{AO} \quad \text{Eq. III - 12}$$

Alors que la vitesse d'évaporation obéirait plutôt à une cinétique du premier ordre :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\beta_{AO} \cdot [AO] \quad \text{Eq. III - 13}$$

avec [AO] est la concentration du stabilisant (mol.L⁻¹), δ_{AO} et β_{AO} sont les coefficients d'exsudation (mol.L⁻¹.s⁻¹) et d'évaporation (s⁻¹) respectivement.

Ainsi, dans le cas de l'exsudation d'un phénol monofonctionnel, les équations différentielles III – 6 et III – 7 deviennent respectivement :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_7[AH][POO^\circ] - \delta_{AH} \quad \text{Eq. III - 14}$$

$$\frac{d[B^\circ]}{dt} = k_7[AH][POO^\circ] - k_8[B^\circ][POO^\circ] - \delta_{B^\circ} \quad \text{Eq. III - 15}$$

De manière analogue, dans le cas de l'évaporation d'un phénol monofonctionnel, les équations différentielles III – 8 et III – 9 deviennent respectivement :

$$\frac{d[AH]}{dt} = -k_7[AH][POO^\circ] - \delta_{AH}[AH] \quad \text{Eq. III - 16}$$

$$\frac{d[B^\circ]}{dt} = k_7[AH][POO^\circ] - k_8[B^\circ][POO^\circ] - \delta_{B^\circ}[B^\circ] \quad \text{Eq. III - 17}$$

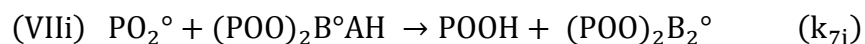
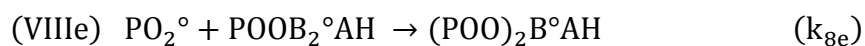
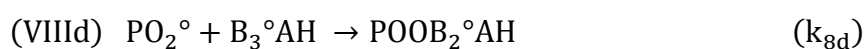
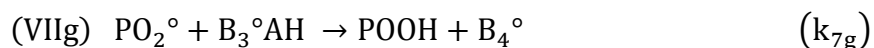
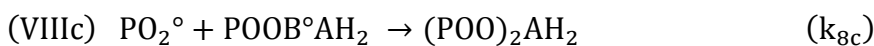
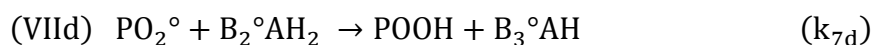
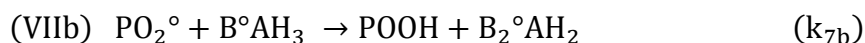
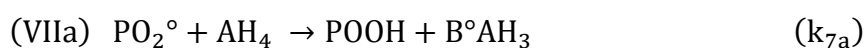
Le modèle cinétique est maintenant applicable aux antioxydants phénoliques monofonctionnels. Dans le cas d'un phénol multifonctionnel, tel que l'Irganox 1010 (quatre fonctions phénoliques O-H), les mécanismes de stabilisation sont bien plus complexes. Le nombre de réactions élémentaires augmente de manière quasi-exponentielle avec la fonctionnalité de la molécule.

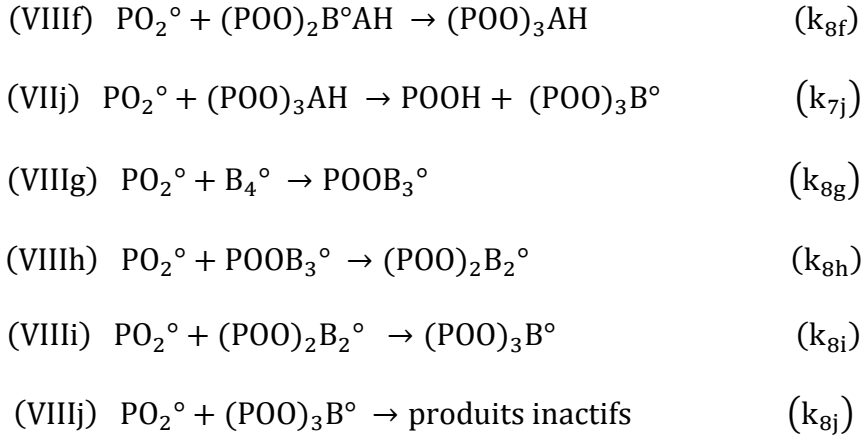
3.1.2. Antioxydant multifonctionnel de type Irganox 1010

3.1.2.1. Mécanisme

L'Irganox 1010 est tétrafonctionnel, c'est-à-dire qu'il comporte quatre fonctions OH.

Afin de simuler au mieux les courbes de consommation chimique de cet antioxydant, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des réactions de stabilisation. Elles sont au nombre de 20 :





où AH₄, B[°]AH₃, POOAH₃, B[°]₂AH₂, POOB[°]AH₂, (POO)₂AH₂, B[°]₃AH, POOB[°]₂AH, (POO)₂B[°]AH, (POO)₃AH, POOB[°]₃, (POO)₂B[°]₂, (POO)₃B[°] et B[°]₄ sont respectivement l'antioxydant phénolique tétrafonctionnel et ses différents produits de réaction de fonctionnalité décroissante.

3.1.2.2. Modèle cinétique

Dans le modèle qui suit on a considéré, à juste titre, que lorsque les produits de réaction de l'Irganox 1010 se greffent aux chaînes du polymère, ces derniers ne peuvent plus s'exsuder ou s'évaporer. Ainsi, les seules molécules capables de quitter la matrice polymère sont AH₄, B[°]AH₃, B[°]₂AH₂, B[°]₃AH et B[°]₄. Les équations différentielles décrivant l'oxydation du polymère, la perte physique et la consommation chimique du stabilisant sont donc les suivantes :

$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = r_i + 2k_{1u}[\text{POOH}] + k_{1b}[\text{POOH}]^2 - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + 2k_{6d}[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad \text{Eq. III - 18}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = & k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_{6a}[\text{POO}^\circ]^2 - \\
& 4k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{AH}_4] - 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ\text{AH}_3] - 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOAH}_3] - 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] - \\
& 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] - 2k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{AH}_2] - k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] - \\
& k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_2\text{AH}] - k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}] - k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_3\text{AH}] - \\
& k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] - 2k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] - k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] - 3k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] - \\
& 2k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_2\text{AH}] - k_8[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}] - 4k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_4] - \\
& 3k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_3] - 2k_8[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{B}^\circ_2] - k_8[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_3\text{B}^\circ] \quad \text{Eq. III - 19}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POOH}]}{dt} = & -k_{1u}[\text{POOH}] - 2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{POO}^\circ][\text{PH}] + (1 - \gamma_5)[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + \\ & 4k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{AH}_4] + 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ\text{AH}_3] + 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOAH}_3] + 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] + \\ & 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] + 2k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{AH}_2] + k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] + \\ & k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_2\text{AH}] + k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}] + k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_3\text{AH}] \end{aligned} \quad \text{Eq. III - 20}$$

$$\frac{d[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}}}{dt} = k_{6a}[\text{POO}^\circ]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d})[\text{PO}^\circ\text{OP}]_{\text{cage}} \quad \text{Eq. III - 21}$$

$$\frac{d\text{O}_2}{dt} = -k_2[\text{O}_2][\text{P}^\circ] + k_{6a}[\text{POO}^\circ]^2 \quad \text{Eq. III - 22}$$

$$\frac{d[\text{AH}_4]}{dt} = -4k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{AH}_4] - \{\delta_{\text{AH}_4} \text{ ou } \beta_{\text{AH}_4}[\text{AH}_4]\} \quad \text{Eq. III - 23}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{B}^\circ\text{AH}_3]}{dt} = & 4k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{AH}_4] - 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ\text{AH}_3] - k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ\text{AH}_3] - \{\delta_{\text{B}^\circ\text{AH}_3} \text{ ou } \beta_{\text{B}^\circ\text{AH}_3}[\text{B}^\circ\text{AH}_3]\} \\ \text{Eq. III - 24} \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{POOAH}_3]}{dt} = k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ\text{AH}_3] - 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOAH}_3] \quad \text{Eq. III - 25}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{B}^\circ_2\text{AH}_2]}{dt} = & 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ\text{AH}_3] - 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] - 2k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] - \\ & \{\delta_{\text{B}^\circ_2\text{AH}_2} \text{ ou } \beta_{\text{B}^\circ_2\text{AH}_2}[\text{B}^\circ_2\text{AH}_2]\} \end{aligned} \quad \text{Eq. III - 26}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POOB}^\circ\text{AH}_2]}{dt} = & 3k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOAH}_3] - 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] + 2k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] - \\ & k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] \end{aligned} \quad \text{Eq. III - 27}$$

$$\frac{d[(\text{POO})_2\text{AH}_2]}{dt} = -2k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{AH}_2] + k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] \quad \text{Eq. III - 28}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{B}^\circ_3\text{AH}]}{dt} = & 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_2\text{AH}_2] - k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] - 3k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] - \\ & \{\delta_{\text{B}^\circ_3\text{AH}} \text{ ou } \beta_{\text{B}^\circ_3\text{AH}}[\text{B}^\circ_3\text{AH}]\} \end{aligned} \quad \text{Eq. III - 29}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{POOB}^\circ_2\text{AH}]}{dt} = & 2k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ\text{AH}_2] - k_7[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_2\text{AH}] + 3k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{B}^\circ_3\text{AH}] - \\ & 2k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_2\text{AH}] \end{aligned} \quad \text{Eq. III - 30}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}]}{dt} = & 2k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{AH}_2] - k_7[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}] + 2k_8[\text{PO}_2^\circ][\text{POOB}^\circ_2\text{AH}] - \\ & k_8[\text{PO}_2^\circ][(\text{POO})_2\text{B}^\circ\text{AH}] \end{aligned} \quad \text{Eq. III - 31}$$

$$\frac{d[(POO)_3AH]}{dt} = k_7[PO_2^\circ][(POO)_2B^\circ AH] - k_7[PO_2^\circ][(POO)_3AH] \quad \text{Eq. III - 32}$$

$$\frac{d[POOB^\circ_3]}{dt} = k_7[PO_2^\circ][POOB^\circ_2AH] + 4k_8[PO_2^\circ][B^\circ_4] - 3k_8[PO_2^\circ][POOB^\circ_3] \quad \text{Eq. III - 33}$$

$$\frac{d[(POO)_2B^\circ_2]}{dt} = k_7[PO_2^\circ][(POO)_2B^\circ AH] + 3k_8[PO_2^\circ][POOB^\circ_3] - 2k_8[PO_2^\circ][(POO)_2B^\circ_2] \quad \text{Eq. III - 34}$$

$$\frac{d[(POO)_3B^\circ]}{dt} = k_7[PO_2^\circ][(POO)_3AH] + 2k_8[PO_2^\circ][(POO)_2B^\circ_2] - k_8[PO_2^\circ][(POO)_3B^\circ] \quad \text{Eq. III - 35}$$

$$\frac{d[B^\circ_4]}{dt} = k_7[PO_2^\circ][B^\circ_3AH] - 4k_7[PO_2^\circ][B^\circ_4] - \{\delta_{B^\circ_4} \text{ ou } \beta_{B^\circ_4}[B^\circ_4]\} \quad \text{Eq. III - 36}$$

$$\frac{d[Q]}{dt} = k_8[PO_2^\circ][(POO)_3B^\circ] \quad \text{Eq. III - 37}$$

où Q désigne les produits inactifs de l'Irganox 1010.

Les évolutions des concentrations des fonctions phénoliques et des groupes ester peuvent donc s'écrire :

$$[Ar - OH] = 4[AH_4] + 3[B^\circ AH_3] + 3[POOAH_3] + 2[B^\circ_2AH_2] + 2[POOB^\circ AH_2] + 2[(POO)_2AH_2] + [B^\circ_3AH] + [POOB^\circ_2AH] + [(POO)_2B^\circ AH] + [(POO)_3AH] \quad \text{Eq. III - 38}$$

$$[Es] = [Es]_0 - \{\text{exsud ou évap}\} \quad \text{Eq. III - 39}$$

$$\text{avec, exsud} = \int_0^t (4\delta_{AH_4} + 4\delta_{B^\circ AH_3} + 4\delta_{B^\circ_2AH_2} + 4\delta_{B^\circ_3AH} + 4\delta_{B^\circ_4}) dt$$

$$\text{évap} = \int_0^t (4\beta_{AH_4}[AH_4] + 4\beta_{B^\circ AH_3}[B^\circ AH_3] + 4\beta_{B^\circ_2AH_2}[B^\circ_2AH_2] + 4\beta_{B^\circ_3AH}[B^\circ_3AH] + 4\beta_{B^\circ_4}[B^\circ_4]) dt$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- A t = 0:

$$[P^\circ] = [POO^\circ] = [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{\text{cage}} = 0$$

$$[POOH] = [POOH]_0 = (3 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[PH] = [PH]_0 = 54 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[O_2] = [O_2]_0 = C_s$$

$$[AH_4] = [AH_4]_0$$

$$\text{et } [B^\circ AH_3] = [POOAH_3] = [B^\circ_2 AH_2] = [POOB^\circ AH_2] = \dots = [B^\circ_4] = 0$$

On rappelle que différents formulations d'EPDM stabilisées ont été élaborées dans cette étude. A titre d'information, le **Tableau 17** donne les concentrations en Irganox 1010 dans les formulations fabriquées chez Nexans ne contenant que cet antioxydant.

Tableau 17 : Composition des formulations d'EPDM fabriquées chez Nexans stabilisées exclusivement par l'Irganox 1010.

$[AH_4]_0$	0,1% w/w	0,15% w/w	0,2% w/w	0,3% w/w	0,5% w/w
mol.L ⁻¹	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

- A t > 0:

$$[O_2] = C_s$$

3.1.2.3. Détermination des paramètres cinétiques

La prise en compte de la fonctionnalité du stabilisant permet de rendre compte de toutes les réactions de stabilisation. Cependant, la difficulté réside maintenant en la détermination des 20 constantes de vitesse et des 5 coefficients d'évaporation.

Pour simplifier ce problème, nous avons posé les deux hypothèses suivantes:

- 1) Toutes les fonctions phénoliques OH et tous les radicaux phénoxy B[°] présentent les mêmes réactivités vis-à-vis du radical peroxy PO₂[°]. Ainsi, on peut donc écrire :

$$k_{7a} = k_{7b} = k_{7c} = k_{7d} = k_{7e} = k_{7f} = k_{7g} = k_{7h} = k_{7i} = k_{7j} = \mathbf{k_7}$$

$$k_{8a} = k_{8b} = k_{8c} = k_{8d} = k_{8e} = k_{8f} = k_{8g} = k_{8h} = k_{8i} = k_{8j} = \mathbf{k_8}$$

- 2) Toutes les molécules d'antioxydant non greffées au polymère sont capables de s'exsuder ou de s'évaporer et présentent une masse molaire très proche (typiquement comprise entre 1178 g.mol⁻¹ pour AH₄ et 1174 g.mol⁻¹ pour B[°]₄). On peut donc supposer qu'elles ont le même coefficient d'exsudation ou d'évaporation. On peut donc écrire :

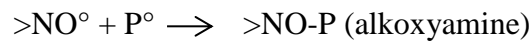
$$\delta_{AH4} = \delta_{B^{\circ}AH3} = \delta_{B^{\circ}2AH2} = \delta_{B^{\circ}3AH} = \delta_{B^{\circ}4} = \delta$$

$$\beta_{AH4} = \beta_{B^{\circ}AH3} = \beta_{B^{\circ}2AH2} = \beta_{B^{\circ}3AH} = \beta_{B^{\circ}4} = \beta$$

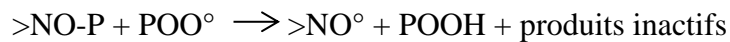
3.2. Antioxydant de type HALS

3.2.1. Mécanisme

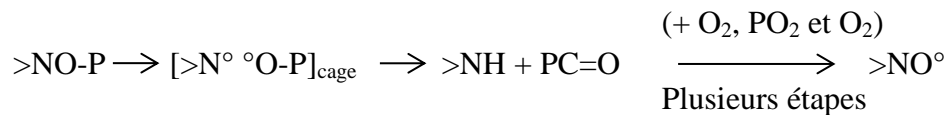
Les mécanismes de stabilisation d'un HALS ont été présentés au chapitre 1. On a vu que les radicaux nitroxyles $>NO^{\circ}$ captent les radicaux P° :



On a aussi vu que l'alkoxyamine peut amorcer un cycle de régénération de la fonction stabilisante. En effet, il peut réagir avec les radicaux POO° pour se recombiner et ainsi régénérer le radical $>NO^{\circ}$:



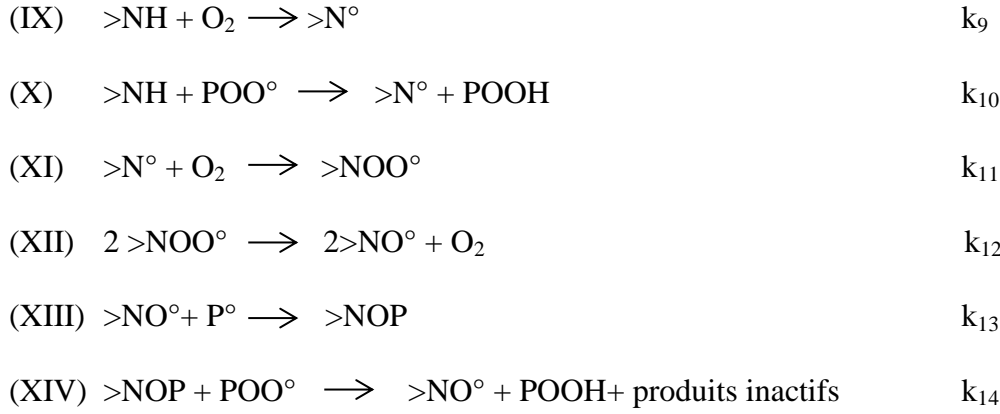
Il pourrait également régénérer le radical NO° en raison de sa propre instabilité :



En première approche, on adoptera le premier mécanisme de régénération.

Le cycle de régénération de la fonction stabilisante n'est pas pour autant infini. En effet, les HALS subissent aussi des réactions secondaires avec d'autres espèces très réactives résultant de l'oxydation de la matrice polymère, tel que les peracides ou des radicaux acylperoxy, qui conduisent progressivement à sa destruction.

Plus schématiquement, l'ensemble des actes de stabilisation d'un HALS peut être réduit aux six réactions élémentaires suivantes :



Sachant que le Chimassorb 944 possède une masse molaire élevée comprise entre 2000 et 3100 g.mol⁻¹, on a considéré qu'il est trop lourd pour quitter la matrice polymère. Nous avons donc négligé sa perte physique par évaporation ou exsudation.

3.2.2. Modèle cinétique

Les équations différentielles qui découlent de ce mécanisme sont les suivantes :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ] + 2k_{6d}[PO^\circ OP]_{cage} - k_{13}[>NO^\circ][P^\circ] \quad \text{Eq. III - 40}$$

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\circ][O_2] - k_3[POO^\circ][PH] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_{6a}[POO^\circ]^2 - k_{10}[>NH][POO^\circ] - k_{14}[>NOP][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 41}$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1u}[POOH] - 2k_{21b}[POOH]^2 + k_3[POO^\circ][PH] + (1 - \gamma_5)k_5[P^\circ][POO^\circ] + k_{10}[>NH][POO^\circ] + k_{14}[>NOP][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 42}$$

$$\frac{d[PO^\circ OP]_{cage}}{dt} = k_{6a}[POO^\circ]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d})[PO^\circ OP]_{cage} \quad \text{Eq. III - 43}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = -k_2[O_2][P^\circ] + k_{6a}[POO^\circ]^2 - k_9[>NH][O_2] - k_{11}[>N^\circ][O_2] + k_{12}[>NOO^\circ]^2 \quad \text{Eq. III - 44}$$

$$\frac{d[>NH]}{dt} = -k_{10}[>NH][POO^\circ] - k_9[>NH][O_2] \quad \text{Eq. III - 45}$$

$$\frac{d[>N^\circ]}{dt} = k_{10}[>NH][POO^\circ] + k_9[>NH][O_2] - k_{11}[>N^\circ][O_2] \quad \text{Eq. III - 46}$$

$$\frac{d[>NOO^\circ]}{dt} = k_{11}[>N^\circ][O_2] - 2k_{12}[>NOO^\circ]^2 \quad \text{Eq. III - 47}$$

$$\frac{d[>NO^\circ]}{dt} = k_{13}[>NOO^\circ]^2 - k_{13}[>NO^\circ][P^\circ] + k_{14}[>NOP][POO^\circ] \quad \text{Eq. III - 48}$$

$$\frac{d[>NOP]}{dt} = -k_{14}[>NOP][POO^\circ] + k_{13}[>NO^\circ][P^\circ] \quad \text{Eq. III - 49}$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- A $t = 0$:

$$[P^\circ] = [POO^\circ] = [PO^\circ \text{ } ^\circ OP]_{\text{cage}} = 0$$

$$[POOH] = [POOH]_0 = (3 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[PH] = [PH]_0 = 54 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[O_2] = [O_2]_0 = C_s$$

$$[>NH] = [>NH]_0$$

$$[>N^\circ] = [>NOO^\circ] = [>NO^\circ] = [>NOP^\circ] = 0$$

On rappelle que différentes formulations d'EPDM stabilisées ont été élaborées dans cette étude. A titre d'exemple, le **Tableau 18** donne les concentrations en Chimassorb 944 des formulations fabriquées chez Nexans ne contenant que cet antioxydant.

Tableau 18 : Composition des formulations d'EPDM fabriquées chez Nexans stabilisées exclusivement par le HALS.

[NH] ₀	0,1% w/w	0,15% w/w	0,2% w/w	0,3% w/w	0,5% w/w
mol.L ⁻¹	3,2.10 ⁻³	4,8.10 ⁻³	6,4.10 ⁻³	9,5.10 ⁻³	1,6.10 ⁻²

- A $t > 0$:

$$[O_2] = C_s$$

Ici aussi, pour réduire le nombre de constantes de vitesse à identifier (6 au total), des simplifications ont été réalisées. Elles sont issues de considérations purement cinétiques :

- k_{11} serait de l'ordre de $10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En effet, on s'attend à ce que la constante de vitesse d'addition de $>\text{N}^\circ$ avec l'oxygène soit proche de la constante de propagation k_2 ($\text{P}^\circ + \text{O}_2$) qui est indépendante de la structure du polymère et de la température.
- Avec un raisonnement analogue, k_{12} serait de l'ordre de $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, c'est-à-dire proche de k_{6d} ($2\text{POO}^\circ \rightarrow 2\text{PO}^\circ + \text{O}_2$).
- Enfin, k_{13} serait de l'ordre de $10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, c'est-à-dire proche de k_4 ($\text{P}^\circ + \text{P}^\circ$). Cependant, signalons que, le modèle cinétique est peu sensible à ce paramètre dès qu'il devient supérieur à $10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Il ne reste donc plus que trois constantes de vitesse à déterminer. Pour ce faire, on peut partir des ordres de grandeurs déterminés entre 110 et 120°C par Richaud et al. pour la matrice PE stabilisée par un TMQ oligomérique (**Tableau 19**) [89].

Tableau 19 : Valeurs des constantes de vitesse k_9 , k_{10} et k_{14} à 110 et 120°C pour la matrice PE stabilisée par le TMQ.

Constantes de vitesse	Valeurs à 110°C	Valeurs à 120°C
$k_9 (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	10^{-4}	$2,0.10^{-4}$
$k_{10} (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$2,8.10^3$	10^4
$k_{14} (\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$	$7,0.10^3$	$1,5.10^4$

4. Simulation des résultats de la littérature

En utilisant le modèle cinétique en méthode inverse, il sera possible de déterminer ainsi toutes les constantes de vitesse et les coefficients de perte physique (par évaporation ou exsudation) des antioxydants à partir des données expérimentales obtenues dans ce travail de thèse et/ou dans la littérature.

A titre d'exemple, la **Figure 87** montre la disparition du groupe phénol d'une matrice PE initialement stabilisée par 1 et 1,7% w/w de Nonox à 200°C sous 0,4 bar d'oxygène. Dans ce cas, la perte physique est régie par une cinétique d'ordre 1, c'est-à-dire par une cinétique d'évaporation. On constate un bon accord entre les simulations (lignes continues) et les résultats expérimentaux (points).

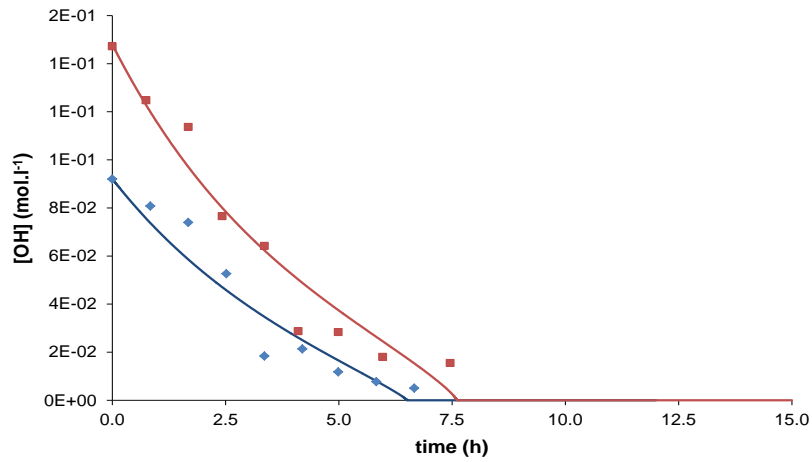


Figure 87 : Disparition du groupe phénol du Nonox au cours du vieillissement thermique à 200°C sous 0,4 bar d'O₂ de la matrice PE stabilisée par 1 et 1,7% w/w. Comparaison de la théorie (lignes continues) à l'expérience (points).

Le **Tableau 20** compile les valeurs des constantes de vitesse de stabilisation et des coefficients d'évaporation des antioxydants phénoliques ayant permis de simuler au mieux une grande quantité de données expérimentales compilées de la littérature.

Tableau 20 : Paramètres utilisés pour simuler la disparition des antioxydants phénoliques de la matrice PE au cours de son vieillissement radio-thermique. Les données expérimentales ont été compilées de la littérature.

T (°C)	I (Gy.s ⁻¹)	P _{O2} (bar)	Phénol	n _{AH}	[AO] (mol.L ⁻¹)	k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₈ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	β _{AO} (s ⁻¹)	Référence
200	0	0,40	Nonox	2	4,6.10 ⁻²	7,0.10 ⁶	10 ⁹	5,5.10 ⁻⁵	[137]
					7,4.10 ⁻²	8,0.10 ⁶		6,0.10 ⁻⁵	
32	0,35	0,21	BHT	1	7.10 ⁻⁴	1,1.10 ²		9,0.10 ⁻⁷	[138]
		0,21	Vitamine E	2	3,6.10 ⁻⁴	4,2.10 ²		5,0.10 ⁻⁷	[139]
					4,1.10 ⁻³	7,0.10 ²		5,0.10 ⁻⁷	
			Irganox 1010	4	1,2.10 ⁻³	1,0.10 ²		5,0.10 ⁻⁸	
200	0	0,40	MBP 5	2	1,9.10 ⁻²	8,0.10 ⁶		1,7.10 ⁻⁴	[140]
					3,8.10 ⁻²	8,0.10 ⁶		1,1.10 ⁻⁴	
50		0,21	Irganox 1010	4	1,35.10 ⁻³	1,0.10 ³		1,7.10 ⁻⁷	[141]
25					1,35.10 ⁻³	1,0.10 ²		1,7.10 ⁻⁸	
110					5.10 ⁻⁴	7,5.10 ⁴		1,0.10 ⁻⁷	
30	1,7.10 ⁴	0,01	Vitamine E	2	5,5.10 ⁻⁴	7,5.10 ⁴		8,0.10 ⁻⁵	[143]
		0,21			5,5.10 ⁻⁴	3,0.10 ³		1,0.10 ⁻⁶	
105	0	0,21	Irganox 1010	4	6,38.10 ⁻⁴	5,0.10 ³		1,0.10 ⁻⁸	[144]
80			Hostanox O10	1	1,25.10 ⁻³	6,0.10 ³		8,0.10 ⁻⁵	[145]
105			Nonox WSP	2	1,4.10 ⁻³	1,0.10 ⁷		6,0.10 ⁻⁷	[146]
80					1,4.10 ⁻³	5,0.10 ³		2,0.10 ⁻⁷	
60					1,4.10 ⁻³	1,0.10 ⁶		1,0.10 ⁻⁷	
85			Irganox 1010	4	2,39.10 ⁻³	1,0.10 ⁴		1,0.10 ⁻⁶	[147]
160						3,8.10 ⁴		2,0.10 ⁻⁶	[148]
150					4,2.10 ⁻³	2,4.10 ⁴	4,8.10 ⁻⁷		
140						9,2.10 ³	2,8.10 ⁻⁷		

L'ensemble des valeurs de k₇ a été porté sur un graphe d'Arrhenius pour déterminer ses paramètres d'Arrhenius (**Figure 88**).

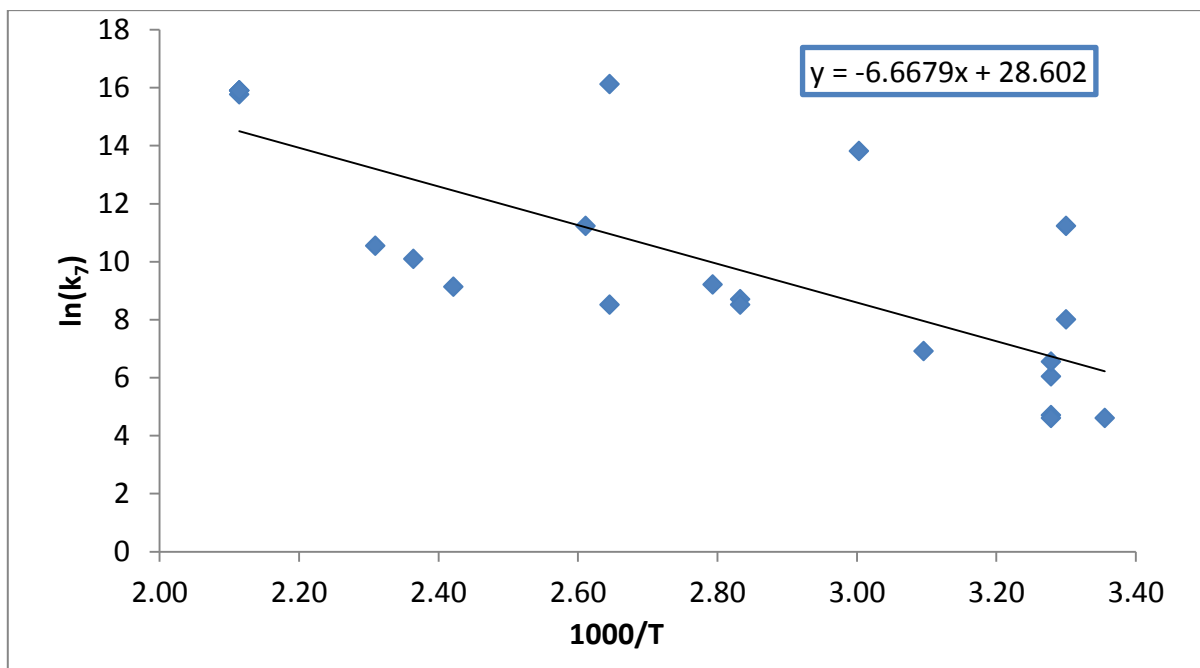


Figure 88 : Droite d'Arrhenius de la constante de vitesse k_7 . Valeurs déterminées à partir des données expérimentales de la littérature (voir Tableau 20).

Le **Tableau 20** et la **Figure 88** appellent les commentaires suivants :

- Comme attendu, l'ordre de grandeur de la constante de vitesse k_8 ($\text{PO}_2^\circ + \text{A}^\circ$) correspond à celui d'une recombinaison bimoléculaire entre d'un radical alkyle avec un radical peroxy ($\text{P}^\circ + \text{POO}^\circ$). Elle est indépendante de la structure du phénol et de la température. Comme le modèle cinétique est insensible à k_8 dès que cette constante de vitesse devient supérieure à $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, elle a été arbitrairement fixée à $10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ en accord avec des analyses cinétiques précédentes menées dans la littérature [149].
- Au contraire, la constante de vitesse k_7 est beaucoup plus faible. Elle est pratiquement indépendante de la structure du phénol, mais obéit à une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation E_7 de cette réaction serait de l'ordre 55 kJ.mol^{-1} et son facteur pré-exponentiel k_{70} serait de l'ordre de $3.10^{12} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Ces deux valeurs sont tout à fait réalistes. En effet, comme $E_7 < E_3$ (73 kJ.mol^{-1}), on confirme que les antioxydants phénoliques stabilisent efficacement la matrice PE même à basse température. De plus, l'ordre de grandeur de k_{70} est bien celui qui était attendu dans le cas d'une réaction bimoléculaire.

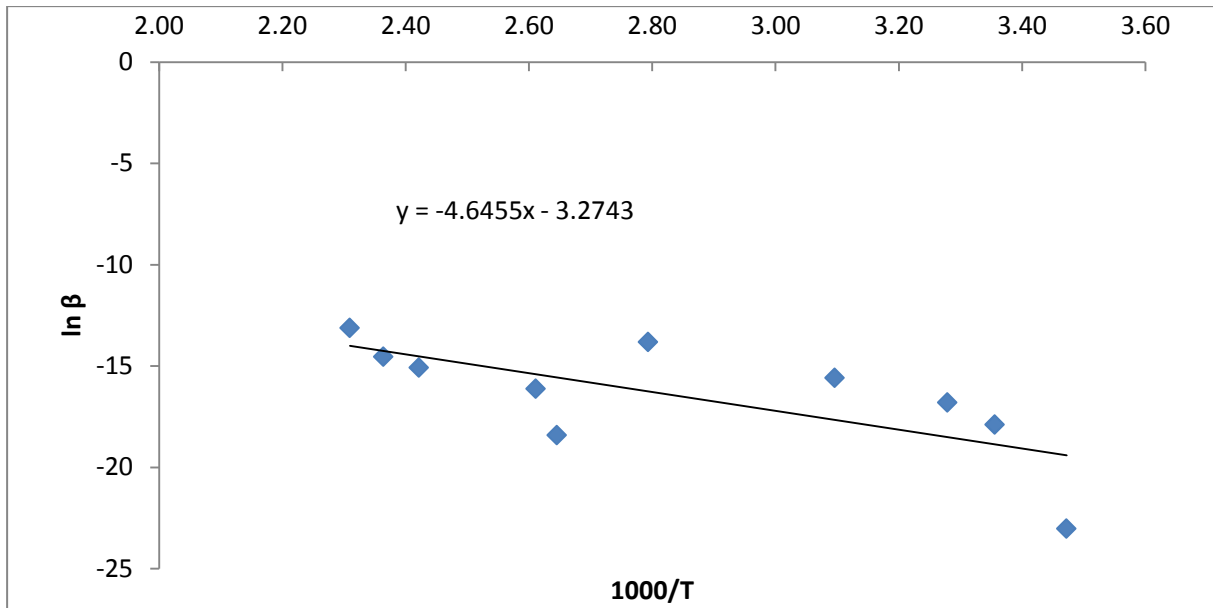


Figure 89 : Diagramme d'Arrhenius du coefficient d'évaporation β de l'Irganox 1010.

Comme attendu, le coefficient d'évaporation β est une fonction décroissante de la masse moléculaire de l'antioxydant mais aussi, une fonction croissante de la température. L'ensemble des valeurs de β de l'Irganox 1010 a aussi été porté sur un graphe d'Arrhenius pour déterminer ses paramètres d'Arrhenius (**Figure 89**). L'énergie d'activation E_β serait de l'ordre $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et son facteur pré-exponentiel β_0 serait de l'ordre de $3,8\cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ces deux valeurs sont proches de celles trouvées par J.Tireau dans sa thèse pour la matrice PEhd stabilisée par l'Irganox 1010 [26]. En effet, d'après cet auteur, entre 40 et 80°C, E_β serait de l'ordre de $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et β_0 serait de l'ordre de $4,5\cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

5. Prédiction de la durée de vie

La durée de vie d'un polymère stabilisé par un antioxydant phénolique seul ou mélangé avec un second antioxydant phénolique peut être maintenant prédite pour n'importe quelle température et débit de dose.

On sait que la fragilisation du polymère s'effectue lorsque sa concentration en hydroperoxydes est relativement proche de la concentration stationnaire $[\text{POOH}]_s$ déterminée dans le cas d'un vieillissement purement thermique, c'est-à-dire quand :

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_F = \frac{[\text{POOH}]_s}{q} \quad \text{où } q \text{ est un nombre arbitraire proche de } 1.$$

A titre d'exemple, à 25°C dans l'air, on sait que :

$$[\text{POOH}]_s = 1,23 \text{ mol.l}^{-1} \text{ et } q \approx 6 [9]$$

La **Figure 90** représente l'évolution de la durée de vie à 25°C dans l'air en fonction du débit de dose pour la matrice PE pure et stabilisée par différentes concentrations d'un antioxydant phénolique tétrafonctionnel (l'Irganox 1010). On constate que les antioxydants phénoliques sont efficaces aux faibles débits de dose, c'est-à-dire dans le domaine où la thermo-oxydation prédomine sur la radio-oxydation. Dans ce domaine, les phénols permettent d'augmenter la durée de vie du polymère. Comme attendu, la durée de vie est une fonction croissante de la concentration en antioxydant phénolique. En revanche, on constate que les antioxydants phénoliques sont totalement inefficaces dans le domaine où la radio-oxydation prédomine. Les durées de vie des matrices PE pures et stabilisées sont confondues. Les paramètres cinétiques qui ont permis d'obtenir ces évolutions sont données au **Tableau 21**. Ces valeurs ont été calculées en extrapolant à 25°C les lois d'Arrhenius préalablement identifiées pour la matrice PE pure au (**Tableau 16**) et l'antioxydant phénolique (**Figure 88** et **Figure 89**).

Tableau 21 Paramètres cinétiques utilisés pour calculer la durée de vie à 25°C de la matrice PE pure et stabilisée par l'Irganox 1010 au cours de son vieillissement radio-thermique.

Paramètres cinétiques	Valeurs à 25°C
r_i (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	$8.10^{-7} \cdot I$
k_{1u} (s ⁻¹)	$2,3.10^{-12}$
k_{1b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,1.10^{-9}$
k_2 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$1,0.10^8$
k_3 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,4.10^{-3}$
k_4 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$8,0.10^{11}$
k_5 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$2,3.10^{11}$
k_{6a} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$4,6.10^5$
k_{6b} (s ⁻¹)	$2,0.10^6$
k_{6c} (s ⁻¹)	$1,6.10^5$
k_{6d} (s ⁻¹)	$1,4.10^4$
k_7 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$5,1.10^2$
β (s ⁻¹)	$6,4.10^{-9}$
γ_1	1,00
γ_2	0,15
γ_4	0,50
γ_5	0,50

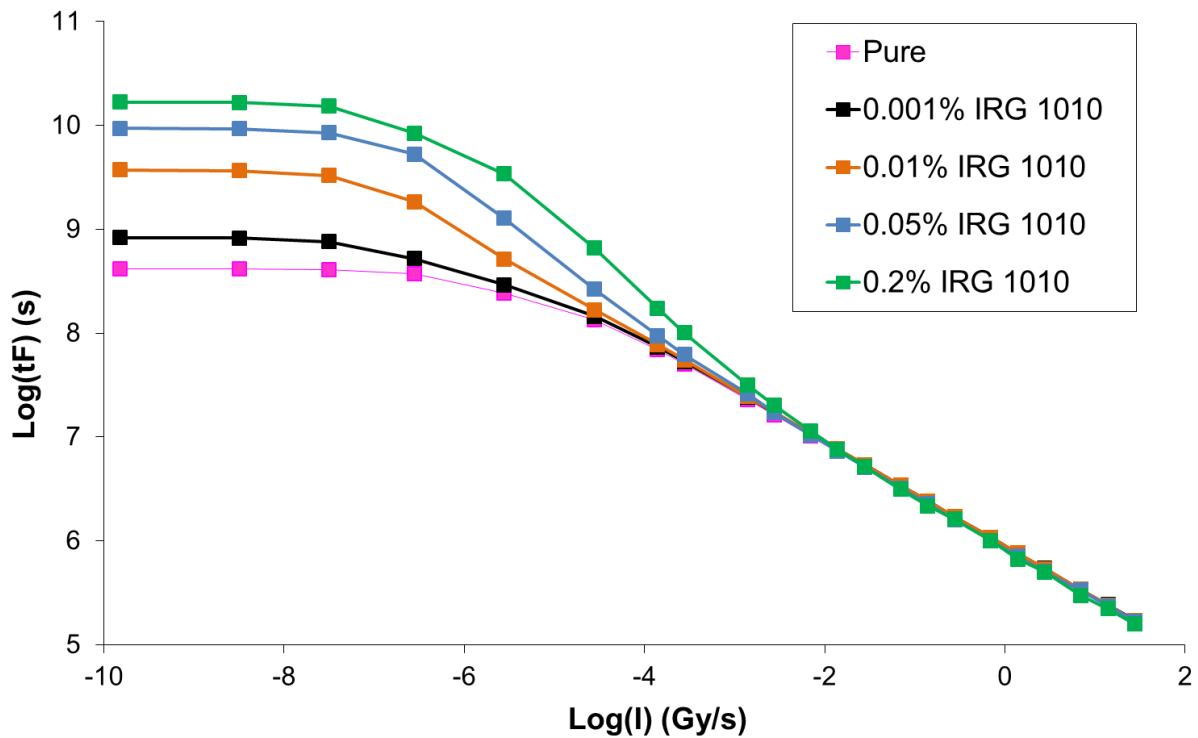


Figure 90 : Durée de vie à 25°C en fonction du débit de dose de la matrice PE pure et stabilisée par 0,001, 0,01, 0,05 et 0,2% w /w d'Irganox 1010.

6. Conclusion

Le modèle cinétique établi pour toutes les matrices PE pures a été adapté aux matrices EPDM pures contenant un fort taux d'éthylène mais aussi stabilisées par un mélange d'antioxydants phénol/HALS. Le modèle cinétique donne accès aux courbes cinétiques de consommation des deux antioxydants puis à l'accumulation des produits carbonyles pendant l'oxydation.

Nous allons maintenant vérifier la validité de ce modèle en réalisant plusieurs campagnes de vieillissement thermique et radiochimique. Ces résultats expérimentaux nous permettront aussi d'identifier les paramètres inconnus de ce modèle en l'utilisant en méthode inverse. Les ordres de grandeurs de ces paramètres seront discutés. Nous montrerons qu'ils présentent un réel sens physique.

Une fois validé, le modèle pourra être utilisé pour prédire la durée de vie des câbles électriques d'EDF dans les conditions d'exploitation des centrales nucléaires.

CHAPITRE 4 : Analyse et modélisation cinétique du vieillissement radiothermique de la matrice EPDM pure et stabilisée

1. Introduction

L'objectif visé dans cette thèse est l'analyse et la modélisation cinétique du vieillissement radiothermique d'une matrice EPDM stabilisée par un mélange de deux différents types d'antioxydants, aux actions stabilisantes, à priori, complémentaires.

Il s'agit d'un problème récurrent dans le domaine du vieillissement des polymères industriels, mais relativement complexe en raison de la multiplicité des mécanismes physico-chimiques (perte physique par évaporation et consommation chimique des antioxydants, oxydation de la matrice polymère) et des paramètres cinétiques associés (coefficients d'évaporation, constantes de vitesse de réaction) mis en jeu.

Pour résoudre ce problème la méthodologie suivante, consistant à partir du cas d'étude le plus simple et à aller progressivement vers le cas d'étude le plus compliqué, a été adoptée :

- D'abord, l'étude des effets combinés de la température et de l'oxygène (le vieillissement thermique) sur la matrice EPDM pure, puis stabilisée par chaque type d'antioxydants et enfin, stabilisée par différentes combinaisons des deux antioxydants.
- Ensuite, l'étude de l'effet supplémentaire de l'intensité de l'irradiation γ (vieillissement radiothermique) sur la matrice EPDM pure, puis stabilisée par chaque type d'antioxydants et enfin, stabilisée par différentes combinaisons des deux antioxydants.

Les objectifs intermédiaires sont nombreux. Il s'agit de :

- Vérifier la validité de la généralisation du schéma mécanistique et du modèle cinétique de vieillissement radiothermique, initialement établis dans une thèse précédente [8] pour la matrice PE pure, aux matrices EPDM pures à haute teneur en unités éthyléniques (typiquement Eth > 60% molaire)
- Vérifier la validité de l'extension du schéma mécanistique et du modèle cinétique aux matrices EPDM stabilisées par deux différents types d'antioxydants.
- Tenter de simuler le vieillissement radiothermique des matrices EPDM stabilisées par différentes combinaisons de ces deux antioxydants à partir d'une simple association des deux modèles élémentaires correspondants.

Au travers de cette étude, on a tenté de répondre aux questions suivantes restées en suspens dans la littérature :

- Existe-t-il un effet synergique ou antagoniste pour les mélanges d'antioxydants phénol/HALS ?
- Si un tel effet existe, à quoi est-il dû ?
- Est-ce un simple effet cinétique, généré par le fait que les mécanismes d'action de ces deux antioxydants sont différents, donc complémentaires ?
- Ou bien, est ce plutôt un effet chimique, c'est-à-dire résultant de réactions chimiques spécifiques entre ces deux antioxydants ? A titre d'exemple, on peut imaginer que le produit de dégradation d'un antioxydant régénère l'autre antioxydant (synergie). On peut aussi imaginer que le produit de dégradation d'un antioxydant détruit l'autre antioxydant (antagonisme). Dans ces deux cas, si l'existence d'une telle réaction est avérée, elle devra être rajoutée dans le schéma mécanistique.

2. Vieillessement thermique de la matrice EPDM pure

2.1. Résultats expérimentaux

La première étape de ce travail de thèse a donc consisté à vérifier que la matrice EPDM pure à l'étude, à haute teneur en unités éthyléniques (typiquement Eth > 60% molaire), se comporte bien comme une matrice PE pure quand elle est soumise à un vieillissement thermique.

Pour ce faire, des films minces (typiquement de 300 μ m d'épaisseur) de matrices EPDM et PE pures ont été exposés dans des étuves ventilées entre 80 et 170°C.

A chaque température, l'accumulation des produits d'oxydation au cours de l'exposition a été suivie par spectrophotométrie IR. A titre d'exemple, la **Figure 91** rapporte l'augmentation de la bande d'absorption IR des espèces carbonyles entre 1680 et 1800 cm^{-1} dans les deux matrices pures à 80°C dans l'air. La loi de Beer-Lambert a été ensuite utilisée pour déterminer l'évolution de la concentration en groupes carbonyles à 1715 cm^{-1} en fonction du temps d'exposition :

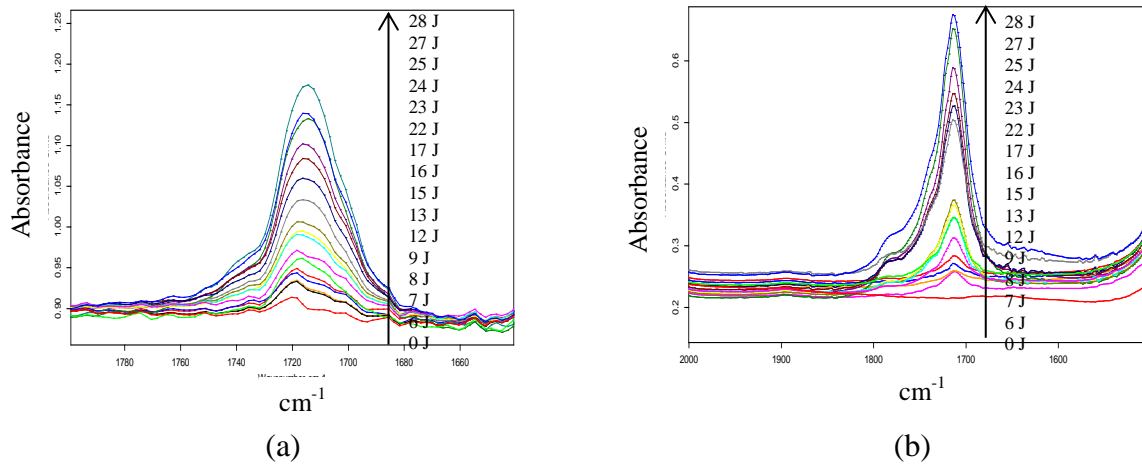


Figure 91 : Accumulation des espèces carbonyles au cours du vieillissement thermique des matrices PE (a) et EPDM (b) pures dans l'air à 80°C.

$$[\text{Carbonyles}] = \frac{A}{(e \cdot \epsilon)} \quad \text{Eq. IV - 1}$$

où, A est l'absorbance mesurée à 1715 cm⁻¹,

e : l'épaisseur du film en cm,

ε : le coefficient d'extinction molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹ (il a été choisi à 300 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour les groupes carbonyles).

Un exemple de courbe cinétique d'accumulation des produits carbonyles dans la matrice PE pure est rapporté sur la **Figure 92**. Cette courbe peut être décomposée en trois phases successives à savoir :

1. Une phase d'incubation, également appelée période d'induction. Durant cette première phase, la concentration en produits carbonyles est faible voir quasi nulle. Aucun produit d'oxydation n'est encore détecté par une méthode spectrochimique classique (IR ou RMN). On considère souvent, abusivement, que l'oxydation n'a pas encore démarré.
2. Une seconde phase d'auto-accélération, au cours de laquelle on commence à détecter les effets de l'oxydation.
3. Une dernière phase durant laquelle la vitesse d'oxydation atteint une valeur maximale et reste constante : il s'agit du régime dit d'« état stationnaire ».

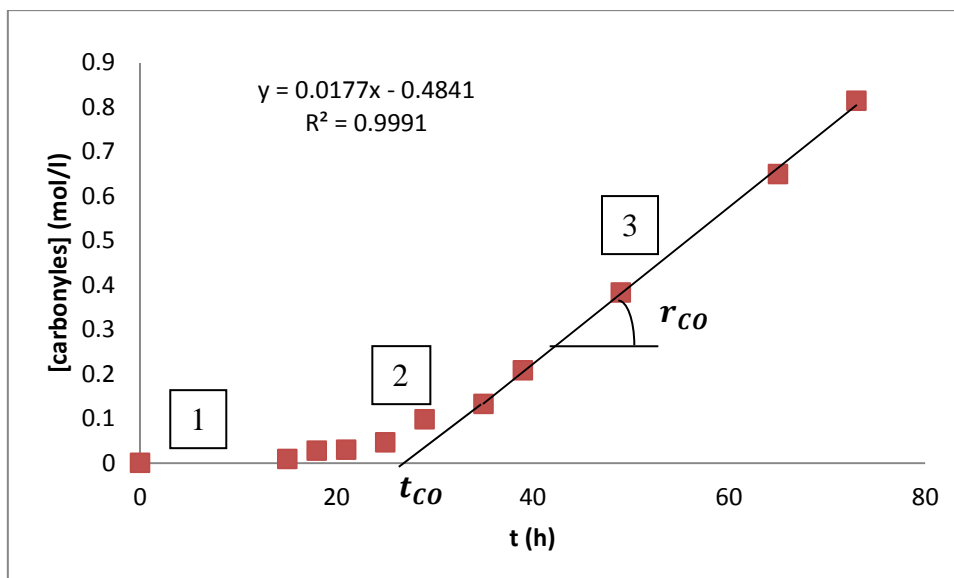


Figure 92 : Accumulation des groupes carbonyles dans la matrice PE pure à 120°C dans l'air. Détermination du temps d'induction (t_{co}) et de la vitesse maximale d'oxydation (r_{co}).

Les valeurs de temps d'induction (t_{co}) et de vitesse maximale d'oxydation (r_{co}) ont été déterminées graphiquement comme indiqué sur la **Figure 92**. Ces valeurs sont rappelées au **Tableau 22**.

Elles ont ensuite été tracées dans un diagramme d'Arrhenius et comparées à celles compilées de la littérature du siècle dernier par Khelidj et al. [150] pour la matrice PE pure (**Figure 93** et **Figure 94**).

Tableau 22 : Temps d'induction et vitesse maximale d'oxydation des matrices PE et EPDM pures entre 80 et 160°C dans l'air.

Polymère	Température (°C)	r_{co} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{co} (s)	t_{co} (min)
PE pur	80	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^4$
	90	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^4$
	120	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$
EPDM pur	80	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^4$
	90	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$
	120	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$
	160	-	$1,3 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^1$
	170	-	$2,0 \cdot 10^2$	3,3

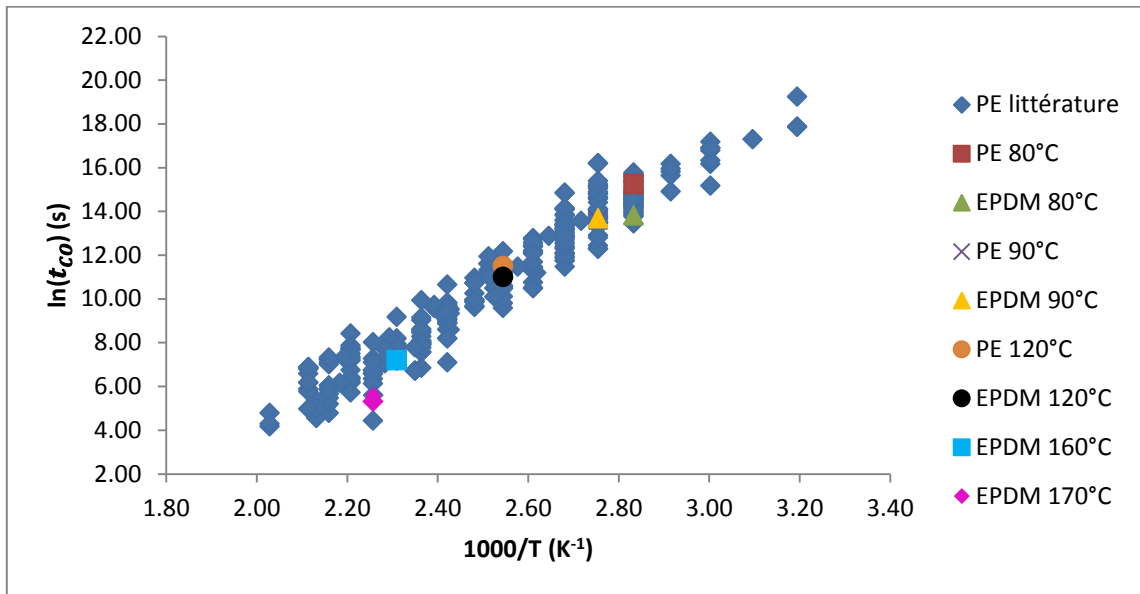


Figure 93 : *Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation des matrices PE et EPDM pures entre 40 et 220°C dans l'air. Les données déterminées dans cette thèse entre 80 et 170°C ont été superposées à celles compilées de la littérature par Khelidj et al. [150] pour la matrice PE pure.*

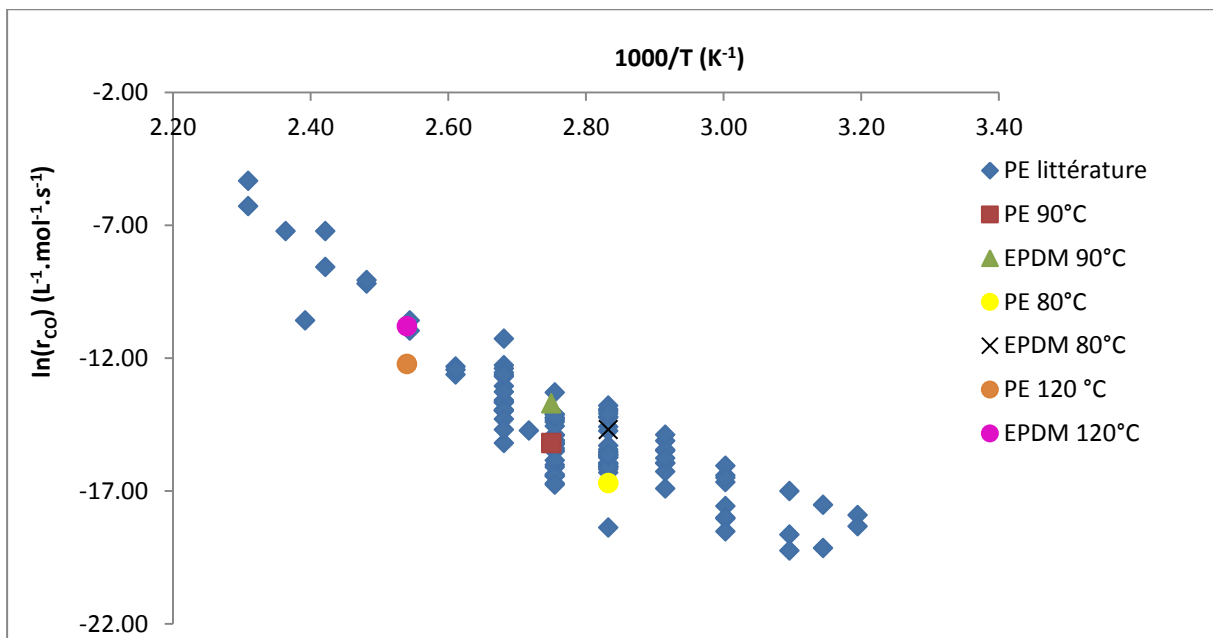


Figure 94 : *Graphe d'Arrhenius de la vitesse maximale d'oxydation des matrices PE et EPDM pures entre 40 et 160°C dans l'air. Les données déterminées dans cette thèse ont été superposées à celles compilées de la littérature par Khelidj et al. [150] pour la matrice PE pure.*

On peut voir que la matrice EPDM pure se comporte de la même manière qu'une matrice PE pure quand elle est soumise à un vieillissement thermique. Ce résultat n'est pas surprenant car il a été montré dans la littérature [1, 2, 154, 155] que les teneurs en propylène et ENB impactent significativement le comportement à l'oxydation des matrices EPDM que lorsqu'elles sont typiquement supérieures à 40% w/w et 2% w/w. De ce fait, on va pouvoir généraliser le modèle cinétique de vieillissement thermique, précédemment établi pour la matrice PE pure, aux matrices EPDM à forte teneur en unités éthyléniques.

2.2. Modélisation cinétique

Le modèle cinétique de vieillissement thermique mis au point par Khelidj dans sa thèse [8] a donc été repris dans cette étude. On rappelle que l'équation différentielle décrivant la variation de la concentration des groupes carbonyles s'écrit :

$$\frac{dPO}{dt} = \gamma_1 k_{1u}[POOH] + \gamma_1 k_{1b}[POOH]^2 + k_{6c}[PO^\circ OR]_{cage} + 2\gamma_1 k_{6d}[PO^\circ OR]_{cage}$$

Eq. IV - 2

où γ_1 est le rendement en carbonyles dans l'amorçage et la combinaison non terminante des radicaux peroxy.

Cette équation a été intégrée numériquement par rapport au temps à l'aide du solveur ODE23s du logiciel commercial Matlab.

La **Figure 95** montre l'évolution de la concentration des carbonyles dans la matrice EPDM pure dans l'air à 140, 150 et 160°C. On remarque que le modèle cinétique simule de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales.

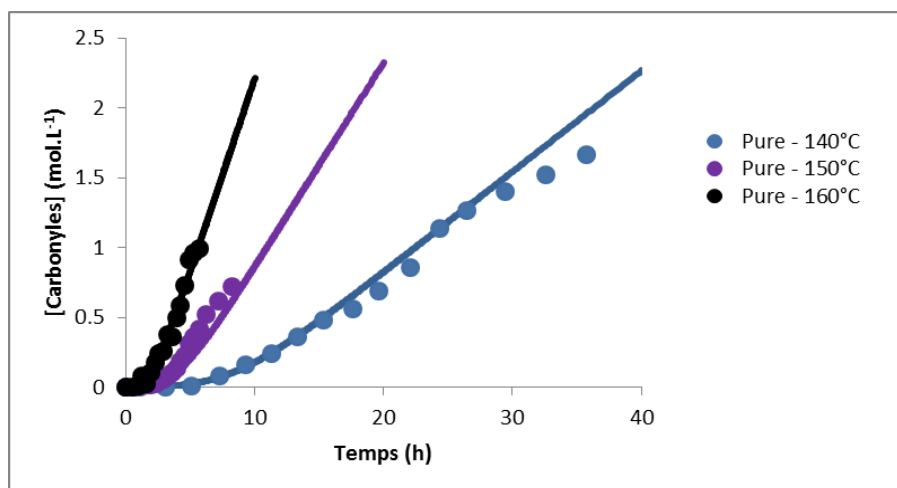


Figure 95 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM pure dans l'air à 140, 150 et 160°C.

Les valeurs des constantes de vitesses et des rendements utilisés pour cette modélisation sont rappelées dans le **Tableau 23**. Elles sont les valeurs utilisées par Khelidj dans sa thèse [8].

Tableau 23 : Constantes de vitesse et rendements utilisés pour modéliser la thermo-oxydation de la matrice EPDM pure entre 140 et 160°C.

Paramètres cinétiques	140°C	150°C	160°C
$k_{1u} (s^{-1})$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
$k_{1b} (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
$k_2 (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$
$k_3 (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	8,9	$1,5 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^1$
$k_4 (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{11}$
$k_5 (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{11}$
$k_{6a} (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$3,8 \cdot 10^9$	$6,6 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$
$k_{6b} (s^{-1})$	$2,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^6$
$k_{6c} (s^{-1})$	$2,8 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$
$k_{6d} (s^{-1})$	$3,8 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^6$
γ_1	0,20	0,20	0,20
γ_2	0,58	0,65	0,72

3. Vieillessement thermique de la matrice EPDM stabilisée par le phénol

3.1. Suivi de la disparition des antioxydants

3.1.1. Analyse IR

La seconde étape de ce travail a donc consisté à élucider les mécanismes de stabilisation (contre l'oxydation) de la matrice EPDM stabilisée par chaque type d'antioxydants (phénol ou HALS) en vue de compléter le modèle cinétique précédent.

Nous avons vu au chapitre 2 que les bandes d'absorption IR des groupes esters et des fonctions phénols de l'Irganox 1010 apparaissent respectivement à 1743 et 3644 cm^{-1} sur les spectres IR. Nous avons suivi l'évolution de leur densité optique au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM dans l'air à 160°C, 150°C et 140°C (**Figure 96**).

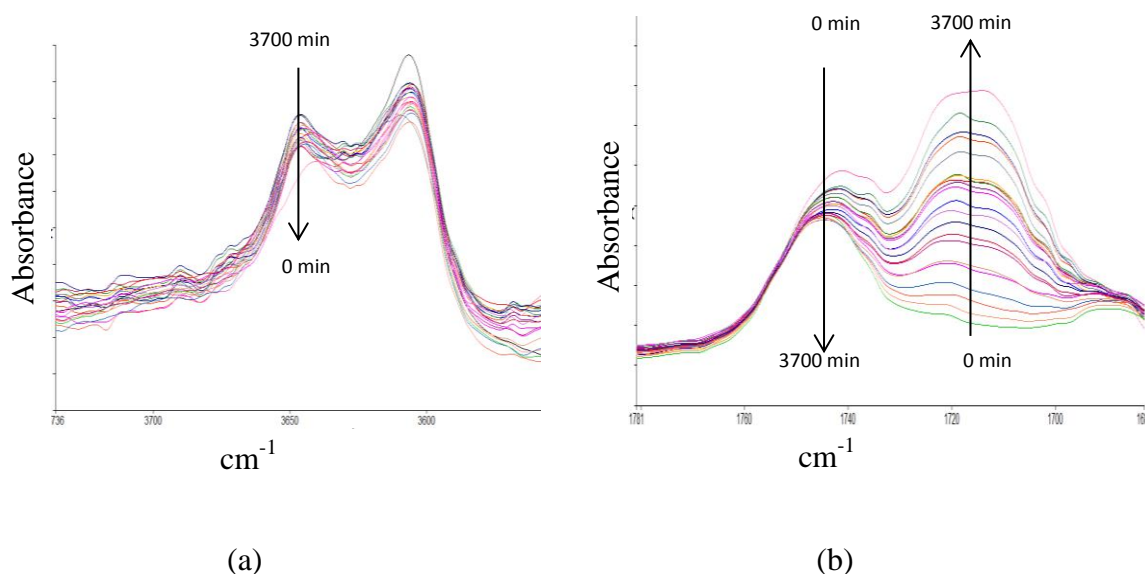


Figure 96 : Evolution des spectres IR de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air.

(a) Région des hydroxyles, (b) Région des carbonyles.

Nous savons que la disparition des antioxydants phénoliques peut se faire par consommation chimique mais aussi par perte physique. Comme le groupe ester n'est pas impliqué dans les réactions de stabilisation, il est considéré stable chimiquement. Ainsi, l'évolution de sa densité optique va directement nous renseigner sur la perte physique de cet antioxydant, c'est-à-dire sur son évaporation ou exsudation au cours du temps. En revanche, la fonction phénol est directement impliquée dans la réaction de stabilisation de la matrice EPDM. Ainsi,

l'évolution de sa densité optique va, en plus, nous renseigner sur la consommation chimique de cet antioxydant.

Grâce à la loi de Beer-Lambert et des coefficients d'extinction molaire précédemment déterminés au chapitre 2 ($\epsilon_{\text{ester}} \approx 396 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{phénol}} \approx 45 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), nous avons pu suivre les cinétiques de perte physique et de consommation chimique de l'Irganox 1010.

Les *Figure 97* et *Figure 98* montrent l'évolution de la concentration des fonctions phénoliques et des groupes esters de l'Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM initialement stabilisée par 0,5, 0,3 et 0,1% w/w d'Irganox 1010.

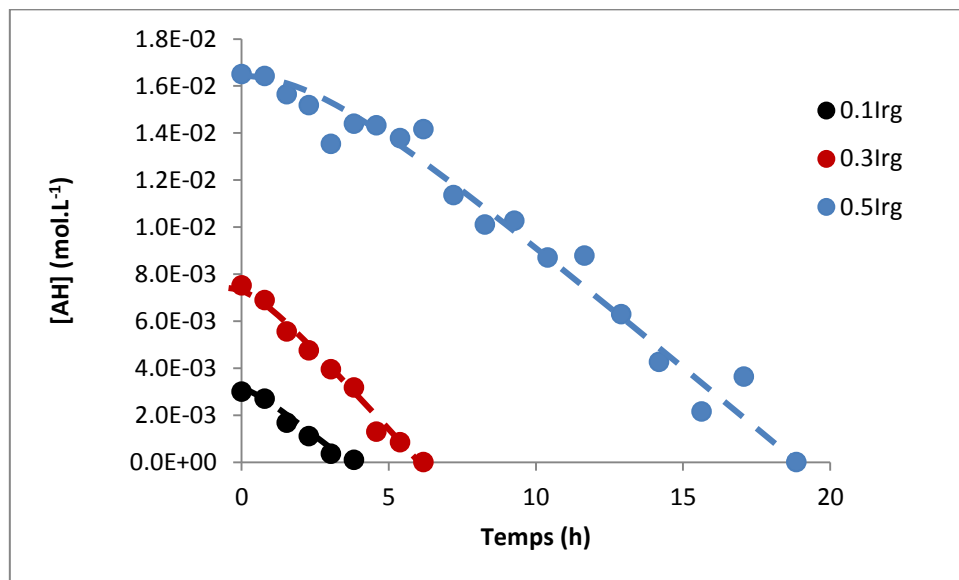


Figure 97 : Disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Irganox 1010.

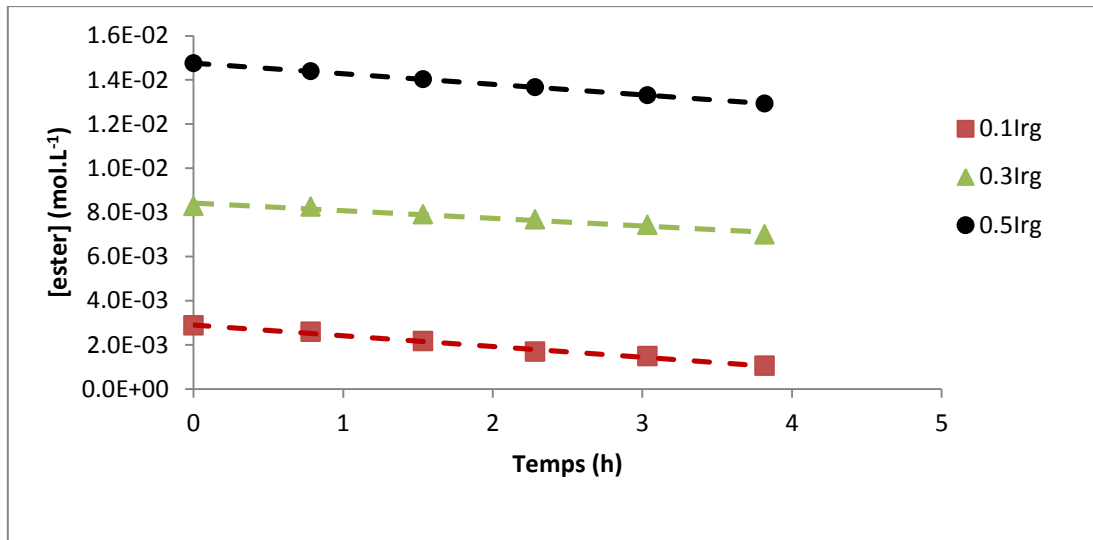


Figure 98 : Perte physique des groupes esters au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Irganox 1010.

Ce type de comportement est à rapprocher avec l'un des trois types de comportement généraux présentés sur la **Figure 99**. Ces différents comportements ont été observés dans des études antérieures menées au laboratoire sur les polyoléfines (PE, PP) ou les élastomères (BR) protégés par un antioxydant phénolique [26, 59, 124].

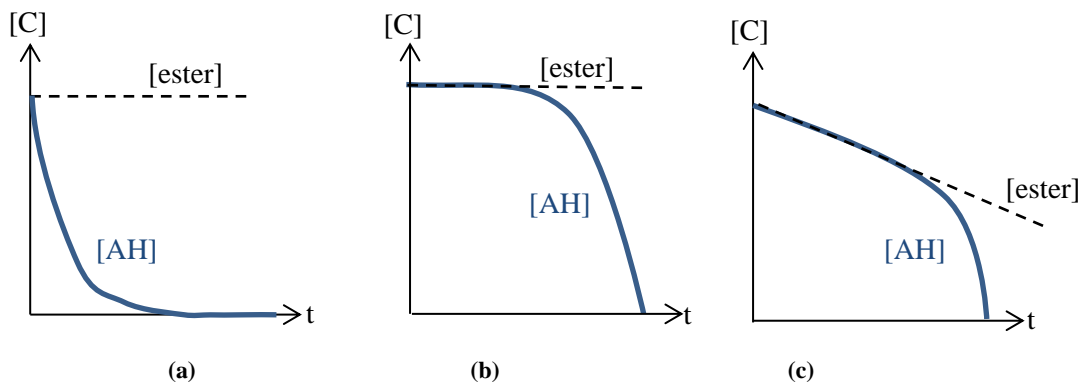
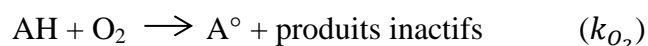


Figure 99 : Evolutions possibles des concentrations en groupes esters et fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique d'un polymère hydrocarboné (voir texte).

Ces trois scénarios sont rapidement décrits ci-dessous.

Cas (a) : L'antioxydant réagit directement avec l'oxygène



On se situe dans le cas où il y a arrachement de l'hydrogène labile de l'antioxydant par le biradical dioxygène de l'air. Dans ce cas, la vitesse de consommation chimique de l'antioxydant s'écrit :

$$r_{AH} = \frac{d[AH]}{dt} = -k_{O_2}[AH][O_2] \quad \text{Eq. IV - 3}$$

Ce type de comportement a été observé en excès d'oxygène pour le PP [59] et en défaut d'oxygène pour le BR [124].

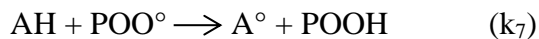
Dans ce cas, la vitesse de consommation chimique de l'antioxydant est maximale dès le début de l'exposition :

$$r_{0AH} = -k_{O_2}[AH]_0[O_2] \quad \text{Eq. IV - 4}$$

Elle s'auto-ralentit progressivement avec la diminution de la concentration des fonctions phénoliques pour finalement s'annuler.

r_{0AH} est en général très grande devant la vitesse d'évaporation de l'antioxydant.

Cas (b) : L'antioxydant réagit avec les radicaux peroxy



On se situe dans le cas où il y a arrachement de l'hydrogène labile de l'antioxydant par un radical peroxy POO° créé pendant l'oxydation du polymère. Dans ce cas, la vitesse de consommation de l'antioxydant s'écrit :

$$r_{AH} = \frac{d[AH]}{dt} = -k_7[AH][POO^\circ] \quad \text{Eq. IV - 5}$$

Dans ce cas, comme la concentration initiale en radicaux PO_2° est nulle, la vitesse de consommation chimique de l'antioxydant est nulle au début de l'exposition :

$$[POO^\circ]_0 \approx 0$$

$$\Rightarrow r_{0AH} = 0$$

La consommation chimique de l'antioxydant ne sera détectée que lorsqu'une concentration non négligeable de radicaux PO_2° sera présente dans la matrice polymère, c'est-à-dire après une période d'induction.

Cas (c) : cas (b) + évaporation lente de l'antioxydant

Si par ailleurs, l'antioxydant s'évapore lentement, le plateau initial va être remplacé par une droite de pente négative mais très faible (**Figure 99 (b)**). Dans ce cas, les concentrations en groupes esters et fonctions phénoliques diminuent linéairement avec le temps d'exposition jusqu'à ce que la concentration en antioxydant devienne trop faible pour protéger efficacement le polymère. En deçà de cette concentration critique, l'oxydation s'auto-accélère brutalement entraînant une consommation chimique rapide des dernières fonctions phénoliques encore présentes dans la matrice polymère.

Ce type de comportement a déjà été observé pour la matrice PE [26]. Il pourrait correspondre au comportement observé dans cette thèse (**Figure 97** et **Figure 98**). La **Figure 97** montre que l'efficacité de la stabilisation augmente avec la concentration initiale en antioxydants. En revanche, la **Figure 98** montre clairement qu'il n'y a pas d'effet de la concentration initiale en antioxydants sur la cinétique de perte physique de l'antioxydant.

Il ne s'agit donc pas d'une perte physique par évaporation, mais probablement par exsudation. En effet, on sait que la solubilité des antioxydants phénoliques dans les polymères hydrocarbonés est très faible. A titre d'exemple, d'après Billingham [151], la solubilité de l'Irganox 1010 dans les polyoléfines (PE, PP) serait de l'ordre de 2.10^{-4} à 3.10^{-3} g/g à température ambiante. Il est donc possible que cet antioxydant phénolique soit incorporé en excès par rapport à la saturation. Dans ce cas, l'excès de stabilisant se séparerait du polymère (démixtion) pour former une nouvelle phase sous forme de nodules dispersés dans la matrice, ou même sous forme de domaines interconnectés. Ces domaines pourraient ensuite se « vider » lorsque l'échantillon est porté en température pour former une couche de stabilisant sur la surface de l'échantillon susceptible de s'évaporer très rapidement (rappelons que les étuves utilisées pour le vieillissement thermique sont ventilées). Ainsi, dans notre cas, la cinétique de perte physique s'écrit :

$$r_{AO} = \frac{d[AO]}{dt} = -\delta \quad \text{Eq. IV - 6}$$

où δ est le coefficient d'exsudation qui ne dépend que de la température d'exposition.

Comme attendu, les vitesses initiales de disparition des fonctions phénoliques et des groupes esters sont du même ordre de grandeur. On confirme ainsi, que la consommation chimique de l'antioxydant ne démarre véritablement qu'après un temps d'induction correspondant à l'auto-accélération brutale de la disparition des fonctions phénoliques. Comme attendu, cette auto-accélération est une fonction croissante de la concentration initiale en antioxydants. Au final, le temps nécessaire pour consommer la totalité des fonctions phénoliques est aussi une fonction croissante de la concentration initiale en antioxydants.

Les **Figure 100** et **Figure 101** montrent l'effet de la température sur la cinétique de disparition de l'antioxydant.

Comme attendu, l'augmentation de la température accélère à la fois la perte physique et la consommation chimique de l'antioxydant.

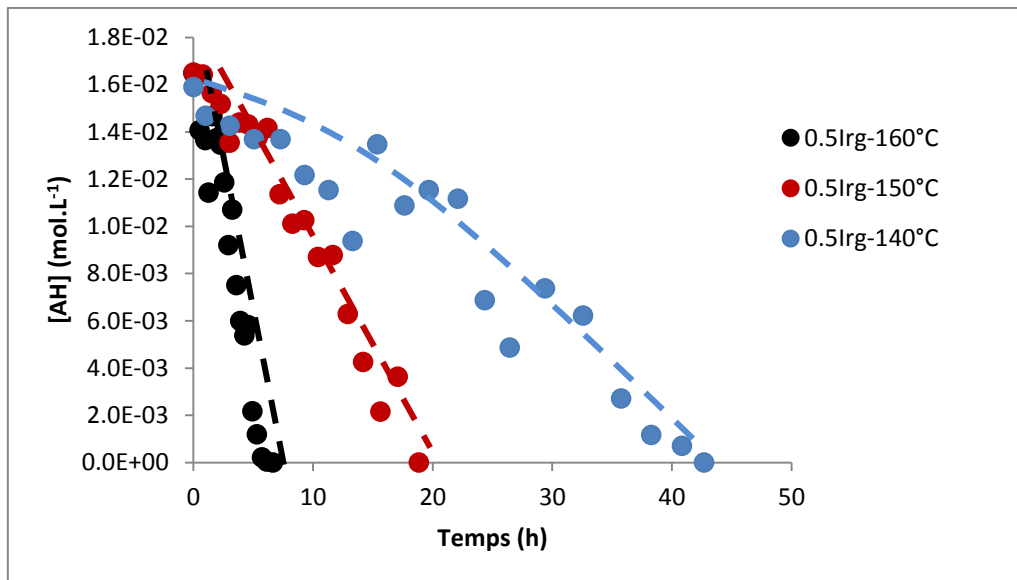


Figure 100 : Disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010. Effet de la température.

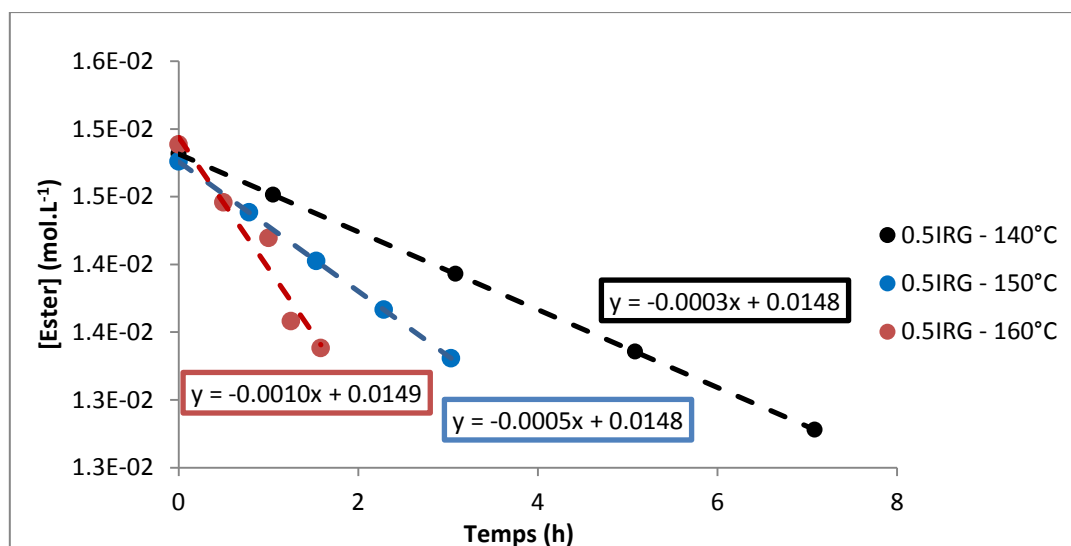


Figure 101 : Perte physique des groupes esters au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010. Effet de la température.

L'ensemble de ces données expérimentales : concentration initiale en antioxydants $[AO]_0$, vitesses initiales de disparition des fonctions phénoliques r_{0AH} et des groupes esters r_{0Ester} , vitesse maximale de disparition des fonctions phénoliques r_{mAH} et temps nécessaire pour faire disparaître la totalité des fonctions phénoliques t_{AH} , a été regroupé dans le **Tableau 24**.

Tableau 24 : Grandeurs caractérisant la disparition de l'antioxydant phénolique au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

% w/w	$[AO]_0$ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	r_{0Ester} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r_{0AH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r_{mAH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{AH} (min)
0,1	$(6,0 \pm 1,9).10^{-4}$	140	$-1,2.10^{-7}$	$-9,3.10^{-8}$	$-2,9.10^{-7}$	425
		150	$-1,4.10^{-7}$	$-2,4.10^{-7}$	$-6,9.10^{-7}$	275
		160	$-3,0.10^{-7}$	$-5,7.10^{-7}$	$-9,9.10^{-7}$	155
0,3	$(2,1 \pm 0,8).10^{-3}$	140	$-1,0.10^{-7}$	$-9,3.10^{-8}$	$-3,4.10^{-7}$	833
		150	$-1,3.10^{-7}$	$-2,2.10^{-7}$	$-6,6.10^{-7}$	371
		160	$-3,9.10^{-7}$	$-4,8.10^{-7}$	$-1,0.10^{-6}$	180
0,5	$(3,7 \pm 0,7).10^{-3}$	140	$-8,0.10^{-8}$	$-8,2.10^{-8}$	$-3,7.10^{-7}$	2561
		150	$-1,3.10^{-7}$	$-1,2.10^{-7}$	$-4,6.10^{-7}$	1131
		160	$-2,5.10^{-7}$	$-3,5.10^{-7}$	$-1,1.10^{-6}$	398

Le coefficient d'exsudation δ de l'Irganox 1010 a été déterminé à partir de la vitesse initiale de perte des groupes esters r_{0Ester} puisque :

$$r_{0Ester} = \frac{d[Ester]}{dt} = n_{Ester} r_{AO} = -n_{Ester} \delta \quad \text{Eq. IV - 7}$$

$$\Rightarrow \delta = \frac{-r_{0Ester}}{n_{Ester}} \quad \text{Eq. IV - 8}$$

où n_{Ester} est le nombre de groupes esters portés par la molécule d'antioxydant. Dans le cas de l'Irganox 1010, $n_{Ester} = 4$.

$$\Rightarrow \delta = \frac{-r_{0Ester}}{4} \quad \text{Eq. IV - 9}$$

Les valeurs ainsi déterminées pour δ sont regroupées dans le **Tableau 25**.

Tableau 25 : Coefficients d'exsudation de l'Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

% w/w	T (°C)	δ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1	140	$3,0 \cdot 10^{-8}$
	150	$3,4 \cdot 10^{-8}$
	160	$7,5 \cdot 10^{-8}$
0,3	140	$2,6 \cdot 10^{-8}$
	150	$3,3 \cdot 10^{-8}$
	160	$9,7 \cdot 10^{-8}$
0,5	140	$2,0 \cdot 10^{-8}$
	150	$3,3 \cdot 10^{-8}$
	160	$6,3 \cdot 10^{-8}$

Comme attendu, le coefficient δ est activé thermiquement. Son graphe d'Arrhenius est présenté sur la **Figure 102**. Entre 140 et 160°C, δ suit une loi d'Arrhenius ayant pour facteur pré-exponentiel: $\delta_0 = 8,1 \cdot 10^2$ mol.L⁻¹.s⁻¹ et pour énergie d'activation : $E_\delta = 83,5$ kJ.mol⁻¹.

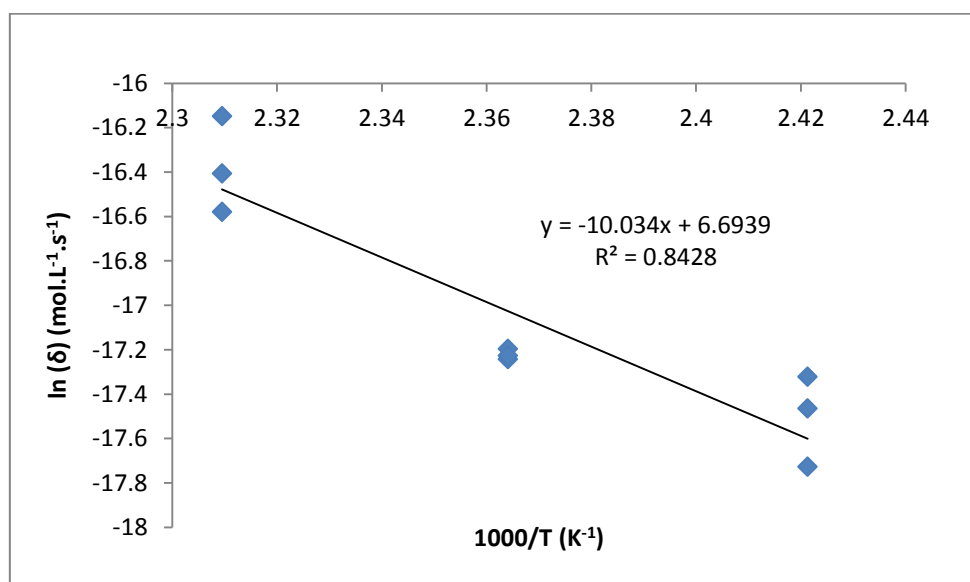


Figure 102 : Graphe d'Arrhenius du coefficient d'exsudation de l'Irganox 1010 de la matrice EPDM entre 140 et 160 °C.

3.1.2. Analyse DSC : TIO

Une méthode complémentaire (de la spectrométrie IR) pour suivre l'évolution de la concentration en fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM est la mesure du temps d'induction à l'oxydation (TIO) à haute température (190°C) sous flux d'oxygène par DSC.

A titre d'exemple, des thermogrammes obtenus à 190°C avant et après vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010 sont présentés sur la **Figure 103**. On observe l'apparition brutale d'un exotherme d'oxydation sur les thermogrammes de DSC dès que l'antioxydant a été complètement consommé par les réactions de stabilisation.

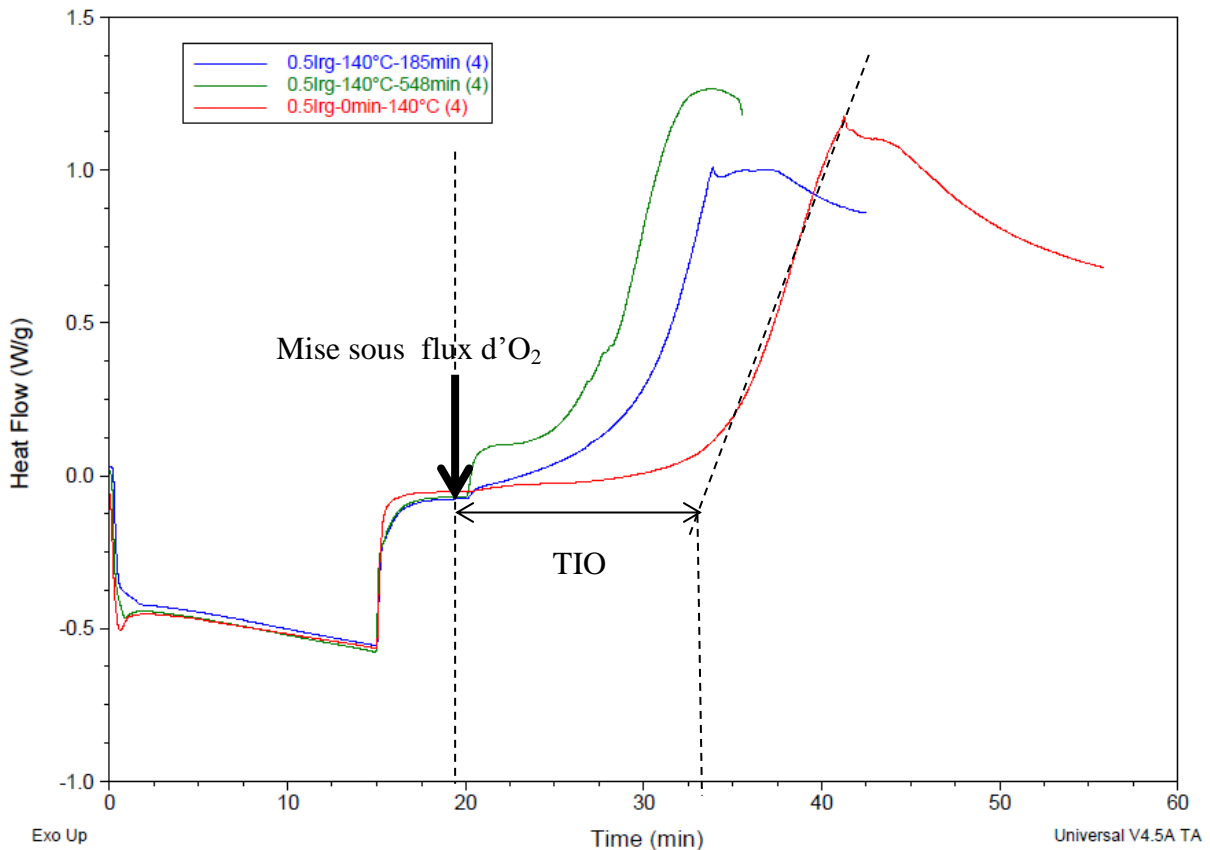


Figure 103: Thermogrammes à 190°C sous flux d'oxygène de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010 avant et après 185 et 548 min d'exposition à 140°C dans l'air. Détermination graphique du TIO.

On observe clairement une diminution du TIO résultant d'une disparition de l'antioxydant phénolique au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM.

Grâce à la courbe d'étalonnage de la **Figure 82** au Chapitre 2 et la valeur de la constante de proportionnalité K_T , nous avons pu suivre la cinétique de disparition de l'Irganox 1010.

La concentration en fonctions phénoliques résiduelles (après vieillissement) a été calculée de la manière suivante :

$$[AH] = \frac{TIO - TIO_0}{K_T} \quad \text{Eq. IV - 10}$$

avec $K_T = 818 \text{ min.L.mol}^{-1}$

et $TIO_0 \approx 0$, la valeur de TIO de la matrice EPDM pure (avant vieillissement).

$$\Rightarrow [AH] \approx \frac{TIO}{818} \quad \text{Eq. IV - 11}$$

A titre d'exemple, la **Figure 104** compare les évolutions de la concentration en fonctions phénoliques déterminées par mesure de TIO et par spectrométrie IR, de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010 au cours du vieillissement à 150°C dans l'air.

On note que les deux techniques donnent des résultats tout à fait comparables : elles rendent compte toutes les deux des phénomènes de perte physique et de consommation chimique des antioxydants.

A titre d'information supplémentaire, la **Figure 105** montre l'évolution de la concentration des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5, 0,3, et 0,1% w/w d'Irganox 1010.

Enfin, la **Figure 106** montre l'effet de la température sur la cinétique de disparition de l'antioxydant.

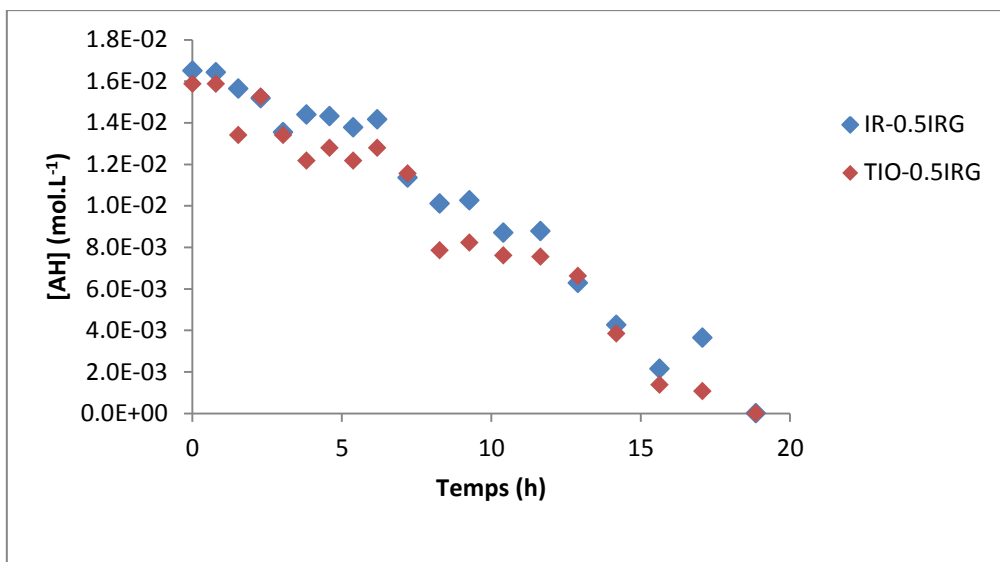


Figure 104 : Disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5 % w/w d'Irganox 1010. Comparaison données obtenues par TIO et par spectrométrie IR.

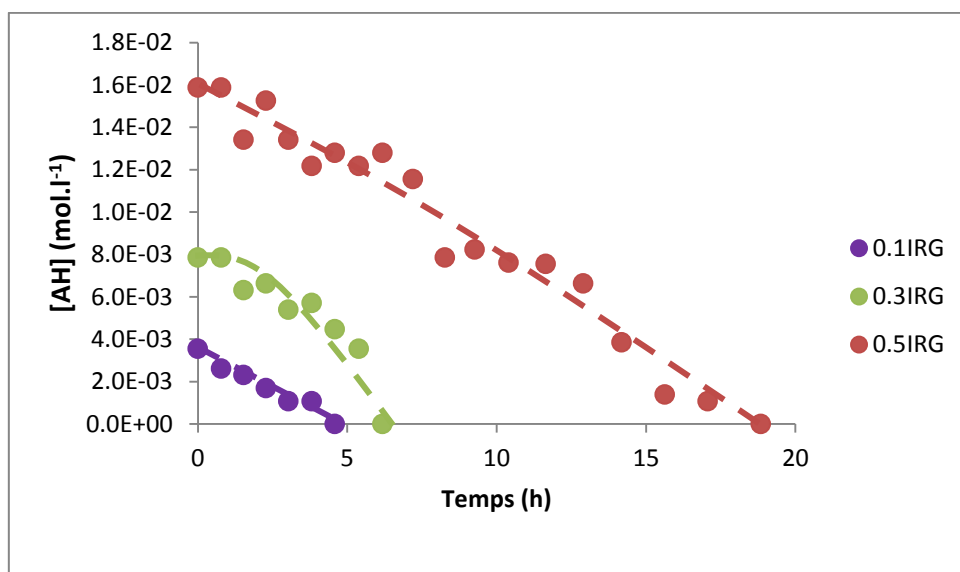


Figure 105 : Disparition des fonctions phénoliques mesurée par TIO au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration en Irganox 1010.

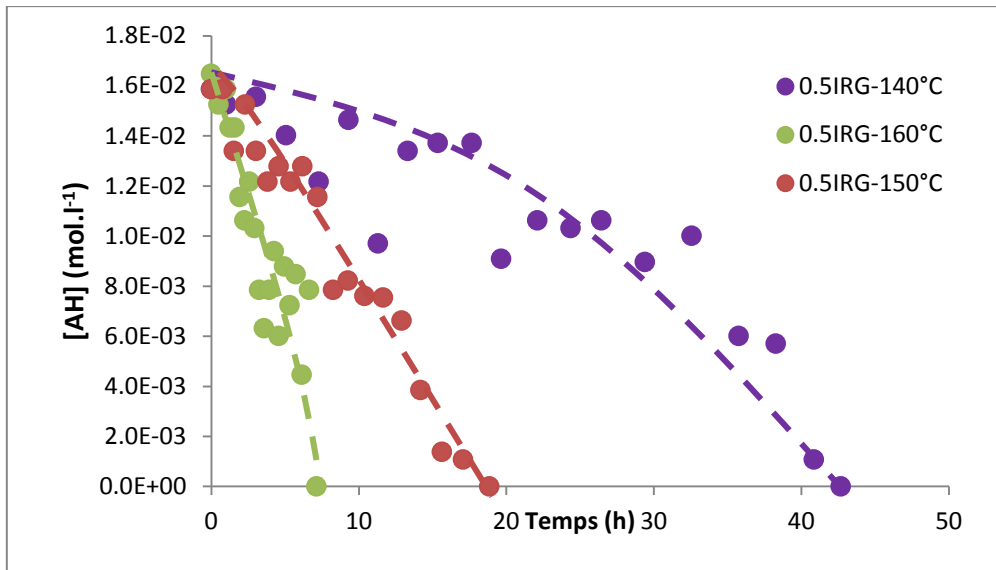


Figure 106 : Disparition des fonctions phénoliques mesurées par TIO au cours du vieillissement thermique dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0.5% w/w d'Irganox 1010. Effet de la température.

Les vitesses initiales r_{0AH} et maximales r_{mAH} de disparition des fonctions phénoliques et le temps t_{AH} nécessaire pour faire disparaître la totalité des fonctions phénoliques ont aussi été déterminées par TIO. L'ensemble de ces données expérimentales sont comparées à celles précédemment déterminées par spectrométrie IR au **Tableau 26**.

Tableau 26 : Grandeurs caractérisant la perte des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010. Comparaison des résultats obtenus par TIO et spectrométrie IR.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	r_{0AH}	r_{mAH}	t_{AH}
			(mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) IR / TIO	(mol.L ⁻¹ .s ⁻¹) IR / TIO	(min) IR / TIO
0,1	$(6,0 \pm 1,9).10^{-4}$	140	$-9,3.10^{-8} / -1,0.10^{-7}$	$-2,9.10^{-7} / -1,5.10^{-7}$	425 / 405
		150	$-2,4.10^{-7} / -2,2.10^{-7}$	$-6,9.10^{-7} / -3,9.10^{-7}$	275 / 250
		160	$-5,7.10^{-7} / -5,1.10^{-7}$	$-9,9.10^{-7} / -1,0.10^{-6}$	155 / 135
0,3	$(2,1 \pm 0,8).10^{-3}$	140	$-9,3.10^{-8} / -9,8.10^{-8}$	$-3,4.10^{-7} / -3,2.10^{-7}$	833 / 802
		150	$-2,2.10^{-7} / -2,8.10^{-7}$	$-6,6.10^{-7} / -6,4.10^{-7}$	371 / 323
		160	$-4,8.10^{-7} / -4,1.10^{-7}$	$-1,0.10^{-6} / -1,4.10^{-6}$	180 / 200
0,5	$(3,7 \pm 0,7).10^{-3}$	140	$-8,2.10^{-8} / -8,5.10^{-8}$	$-3,7.10^{-7} / -3,7.10^{-7}$	2561 / 2451
		150	$-1,2.10^{-7} / -1,6.10^{-7}$	$-4,6.10^{-7} / -3,9.10^{-7}$	1131 / 1131
		160	$-3,5.10^{-7} / -3,5.10^{-7}$	$-1,1.10^{-6} / -1,3.10^{-6}$	398 / 428

On confirme, encore une fois, que ces deux techniques donnent des résultats très proches.

3.2. Suivi de l'accumulation des produits d'oxydation

Lorsque la concentration en antioxydants phénoliques devient trop faible pour protéger efficacement la matrice polymère contre l'oxydation, cette dernière s'emballe et génère de nombreux radicaux. Ces derniers consomment quasi-instantanément les dernières fonctions phénoliques encore présentes dans la matrice polymère et des produits d'oxydation (hydroxyles, carbonyles) sont détectés par spectrométrie IR [148].

A titre d'exemple, la **Figure 107** montre l'évolution du spectre IR, dans la région des carbonyles (entre 1680 et 1800 cm⁻¹), de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010 au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 140°C.

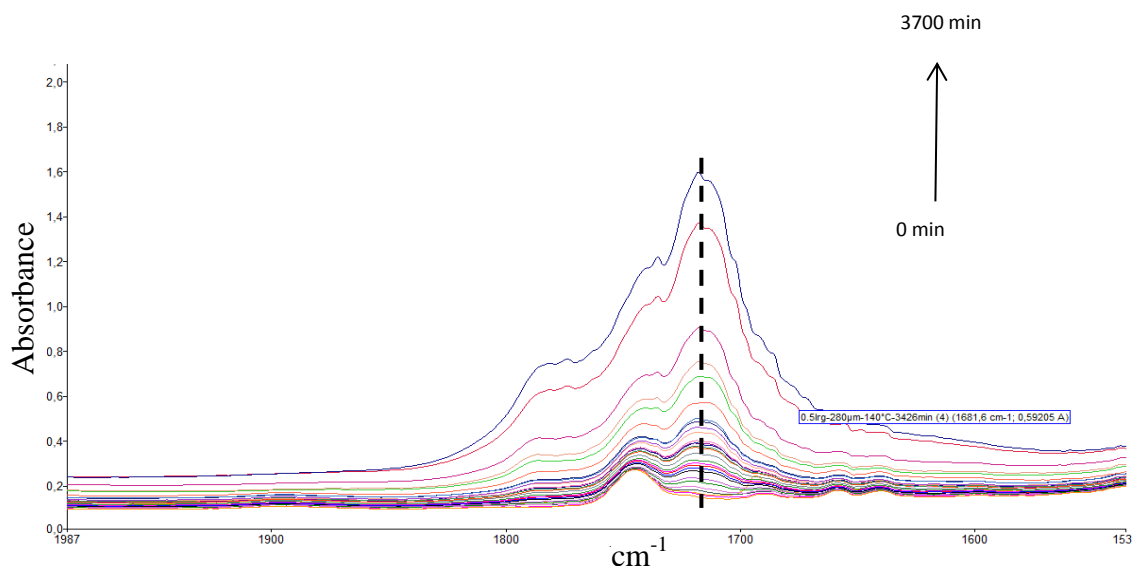


Figure 107 : Evolution de la région des carbonyles du spectre IR de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010 au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air.

Il apparait clairement la formation d'un massif centré vers 1715 cm^{-1} .

Grâce à la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'extinction molaire précédemment choisi pour les espèces carbonyles ($\epsilon_{\text{CO}} = 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), nous avons pu suivre la cinétique de formation des carbonyles.

A titre d'exemple, la **Figure 108** compare l'accumulation des groupes carbonyles et la disparition des fonctions phénoliques dans la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w d'Irganox 1010 au cours de son vieillissement thermique à 150°C dans l'air.

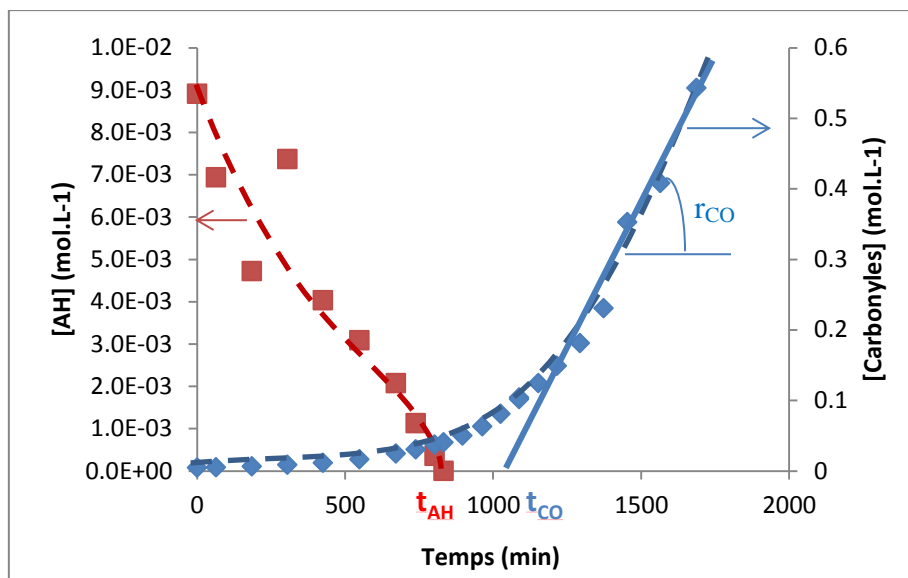


Figure 108 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w d'Irganox 1010. Comparaison avec la disparition des fonctions phénoliques.

Dès 4 heures d'exposition, des produits d'oxydation sont détectés dans la matrice EPDM alors que 50% molaire des fonctions sont encore présentes. A partir de $t_{AH} = 6,2$ heures, l'oxydation s'emballe brutalement atteignant rapidement sa vitesse maximale r_{CO} d'état stationnaire. Au final, le temps d'inductions t_{CO} est légèrement supérieur au temps nécessaire pour faire disparaître la totalité des fonctions phénoliques t_{AH} .

A titre d'information, la **Figure 109** montre l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

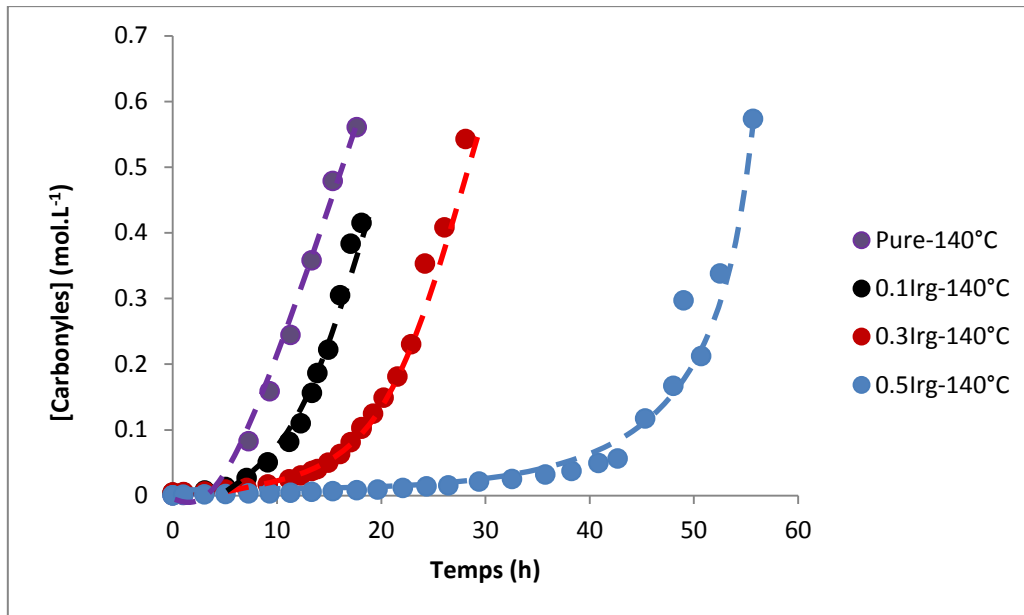


Figure 109 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de de la concentration en Irganox 1010.

La **Figure 110** montre l'effet de la température sur la cinétique d'accumulation des groupes carbonyles dans la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010.

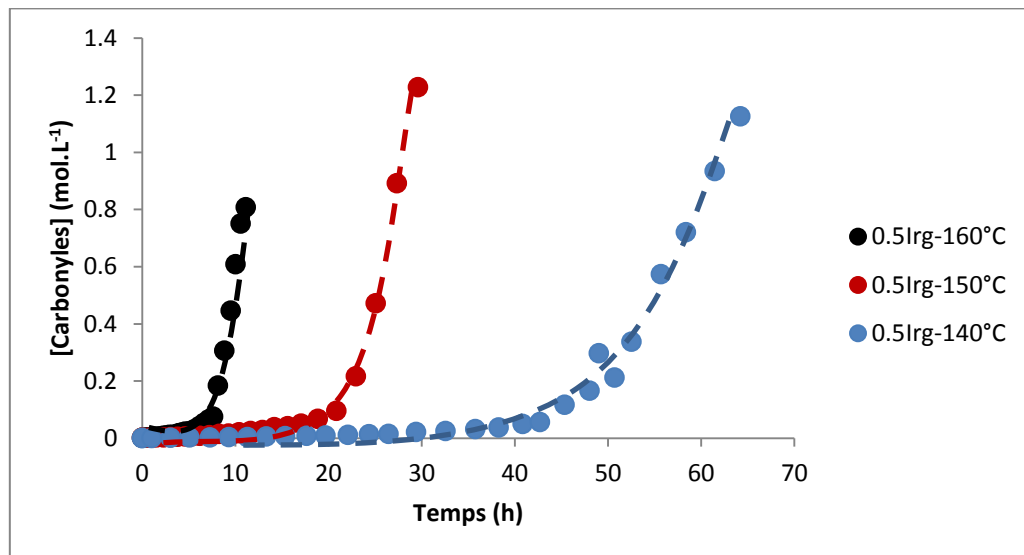


Figure 110 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w d'Irganox 1010. Effet de la température.

Comme attendu, l'efficacité de la stabilisation est une fonction croissante de la concentration en antioxydants phénoliques, mais décroissante de la température.

Les valeurs du temps d'induction t_{CO} et de la vitesse maximale d'oxydation r_{CO} ont été regroupées dans le **Tableau 27**.

Tableau 27 : Grandeurs caractérisant l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t_{AH} (min)	t_{CO} (min)	r_{CO} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0	-	140		102	$1,7.10^{-5}$
		150	-	180	$4,3.10^{-5}$
		160		420	$6,8.10^{-5}$
0,1	$(6,0 \pm 1,9).10^{-4}$	140	425	552	$1,2.10^{-5}$
		150	275	310	$3,0.10^{-5}$
		160	155	162	$5,3.10^{-5}$
0,3	$(2,1 \pm 0,8).10^{-3}$	140	833	984	$1,2.10^{-5}$
		150	371	528	$4,2.10^{-5}$
		160	180	252	$5,0.10^{-5}$
0,5	$(3,7 \pm 0,7).10^{-3}$	140	2561	2712	$1,6.10^{-5}$
		150	1131	1248	$3,7.10^{-5}$
		160	398	438	$6,1.10^{-5}$

Ces valeurs confirment l'auto-accélération brutale de l'oxydation quand toutes les fonctions phénoliques ont disparu de la matrice EPDM. Dès lors, le matériau se comporte comme une matrice EPDM pure vis-à-vis de l'oxydation puisque la vitesse maximale d'oxydation r_{CO} est indépendante de la concentration initiale en antioxydants phénoliques.

3.3. Modélisation cinétique

Le modèle cinétique de vieillissement thermique mis au point par Khelidj dans sa thèse [8] a donc été complété par les lois cinétiques de perte physique (par exsudation) et de consommation chimique des antioxydants phénoliques.

On rappelle que les équations donnant les concentrations des groupes esters et des fonctions phénoliques s'écrivent :

$$[Ar - OH] = 4[AH_4] + 3[B^\circ AH_3] + 3[POOAH_3] + 2[B^\circ_2 AH_2] + 2[POOB^\circ AH_2] + 2[(POO)_2 AH_2] + [B^\circ_3 AH] + [POOB^\circ_2 AH] + [(POO)_2 B^\circ AH] + [(POO)_3 AH]$$

Eq. IV - 12

$$[Es] = [Es]_0 - \{exsud\}$$

$$\text{avec } exsud = \int_0^t (4\delta_{AH_4} + 4\delta_{B^\circ AH_3} + 4\delta_{B^\circ_2 AH_2} + 4\delta_{B^\circ_3 AH} + 4\delta_{B^\circ_4}) dt$$

Eq. IV - 13

Les **Figure 111** à **Figure 114** montrent des exemples de simulation des courbes de disparition des fonctions phénoliques et d'accumulation des groupes carbonyles dans la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w /w d'Irganox 1010 dans l'air à 140, 150 et 160°C.

On remarque que le modèle cinétique simule de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales.

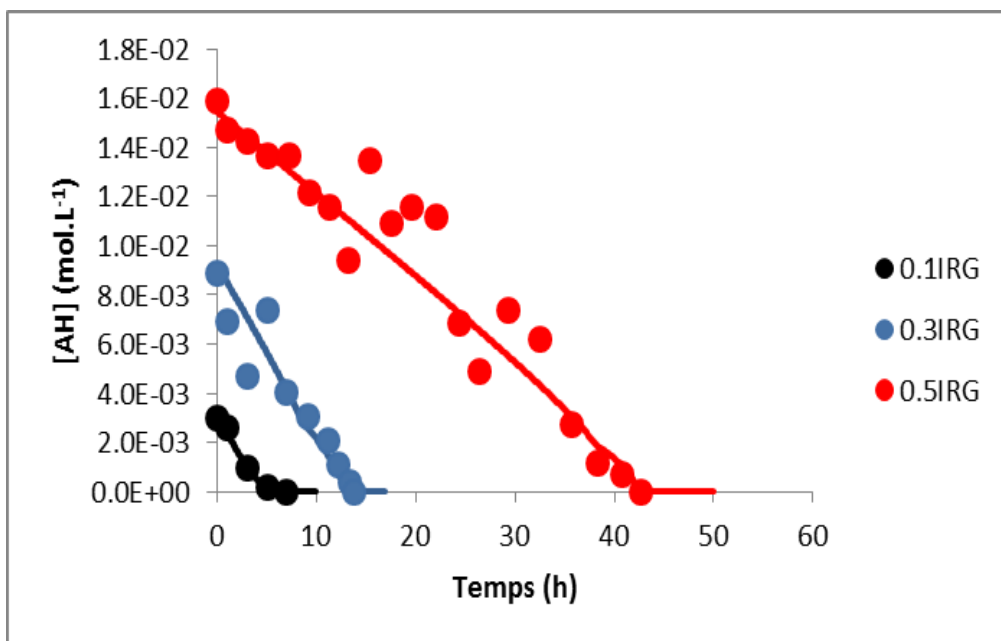


Figure 111 : Simulation de la disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

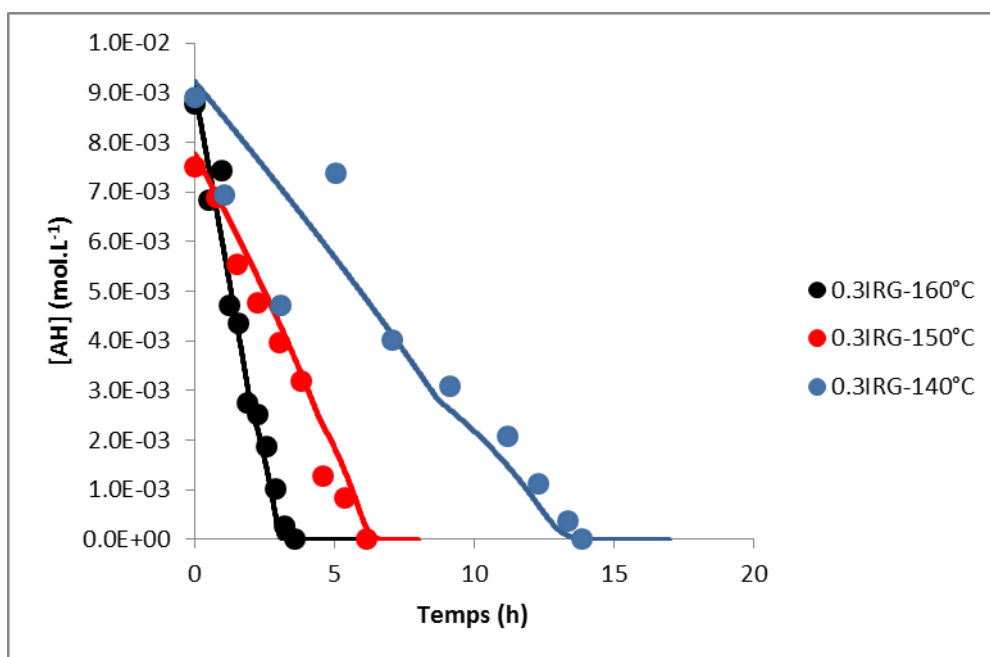


Figure 112 : Simulation de la disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160, 150 et 140°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w d'Irganox 1010.

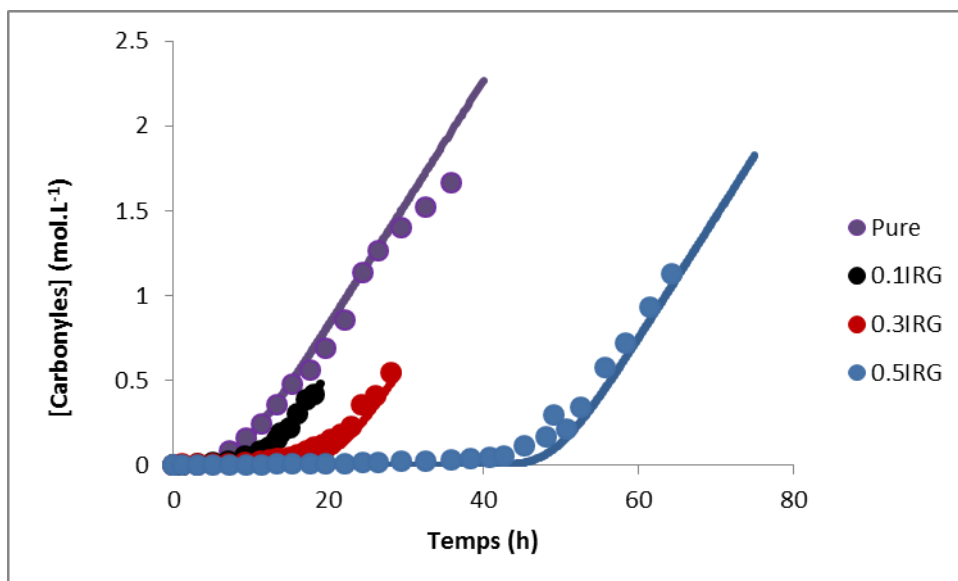


Figure 113 : Simulation de l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140°C de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1%, 0,3% et 0,5%w/w d'Irganox 1010.

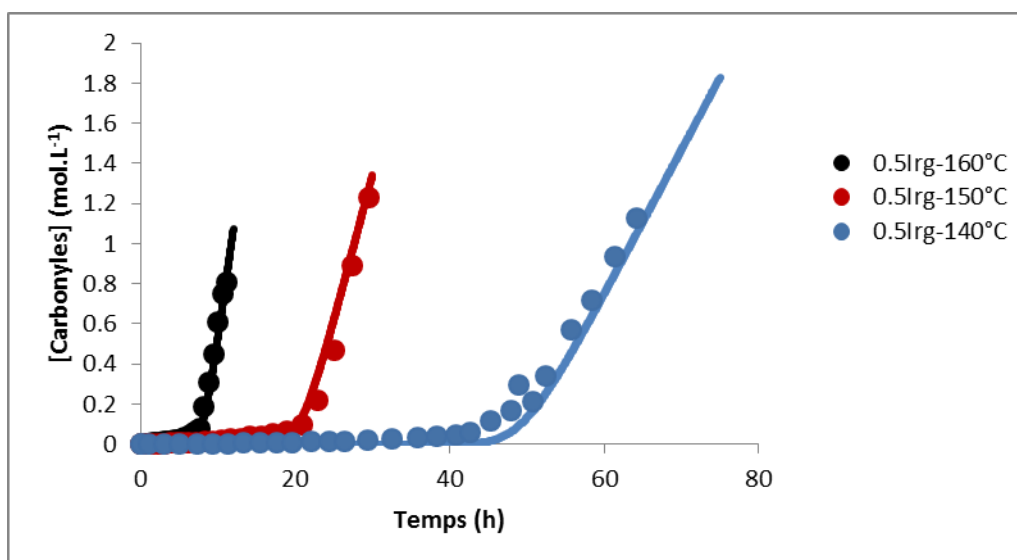


Figure 114 : Simulation de l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140, 150 et 160°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,5%w/w d'Irganox 1010.

L'ensemble de ces simulations a été obtenu à l'aide des paramètres cinétiques du **Tableau 23**, identifiés au préalable pour les matrices PE et EPDM pures, et des paramètres cinétiques du **Tableau 28** déterminés pour l'antioxydant phénolique.

Tableau 28 : Paramètres cinétiques utilisés pour modéliser la thermo-oxydation de la matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010 entre 140 et 160°C.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	Température (°C)	δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1	(6,0 ± 1,9) .10 ⁻⁴	140°C	3,0.10 ⁻⁸	(2,5 ± 0,5) .10 ⁻⁸	1,0.10 ⁵	1,0.10 ⁵
0,3	(2,1 ± 0,8) .10 ⁻³		2,6.10 ⁻⁸		1,0.10 ⁵	
0,5	(3,7 ± 0,7) .10 ⁻³		2,0.10 ⁻⁸		1,0.10 ⁵	
0,1	(6,0 ± 1,9) .10 ⁻⁴	150°C	3,4.10 ⁻⁸	(3,4 ± 0,1) .10 ⁻⁸	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵
0,3	(2,1 ± 0,8) .10 ⁻³		3,3.10 ⁻⁸		2,0.10 ⁵	
0,5	(3,7 ± 0,7) .10 ⁻³		3,3.10 ⁻⁸		2,0.10 ⁵	
0,1	(6,0 ± 1,9) .10 ⁻⁴	160°C	7,5.10 ⁻⁸	(8,0 ± 1,7) .10 ⁻⁸	4,0.10 ⁵	(5,0 ± 1) .10 ⁵
0,3	(2,1 ± 0,8) .10 ⁻³		9,7.10 ⁻⁸		6,0.10 ⁵	
0,5	(3,7 ± 0,7) .10 ⁻³		6,3.10 ⁻⁸		4,0.10 ⁵	

Rappelons que la constante de vitesse k₈ d'addition des radicaux peroxy PO₂^o aux radicaux phénoxyyles A^o a été préalablement fixée à 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹ au chapitre 3.

Comme attendu, les paramètres δ et k₇ suivent une loi d'Arrhenius comme le montrent les **Figure 115** et **Figure 116**.

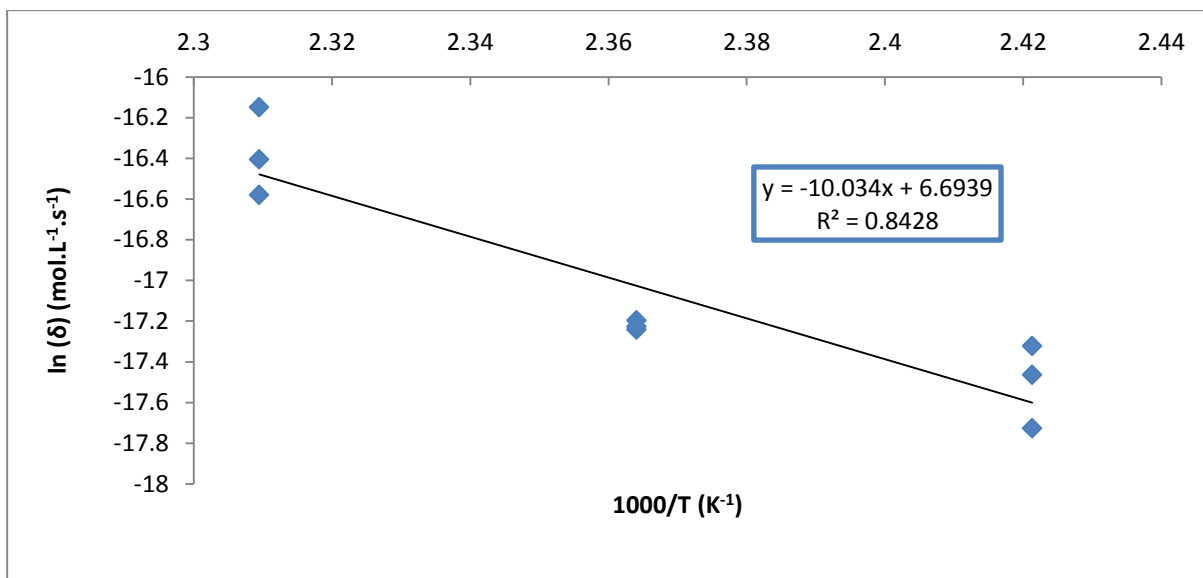


Figure 115 : Graphe d'Arrhenius du coefficient d'exsudation de l'Irganox 1010.

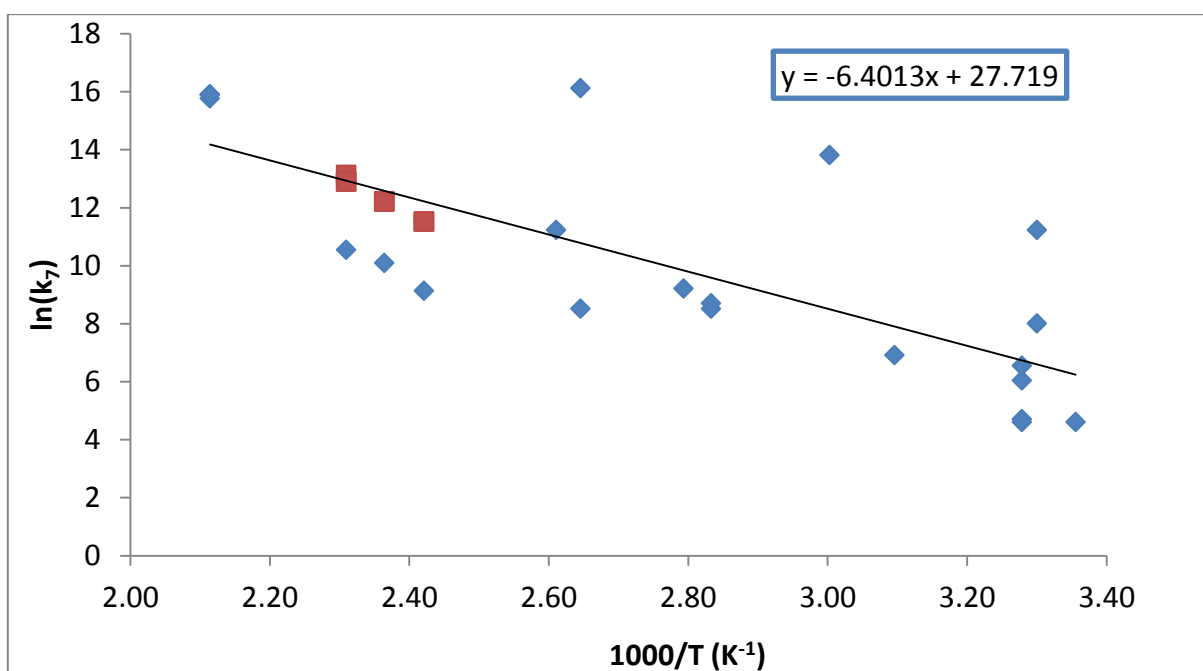


Figure 116 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de stabilisation k_7 de l'Irganox 1010. Superposition aux valeurs préalablement déterminées au chapitre 3 à partir des résultats expérimentaux de la littérature.

Leurs paramètres d'Arrhenius sont donnés au *Tableau 29*.

Tableau 29 : Paramètres d'Arrhenius de la constante de stabilisation et du coefficient d'exsudation de l'Irganox 1010.

Paramètres cinétiques	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentiel
k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	53.3	1,1.10 ¹²
δ (mol. L ⁻¹ .s ⁻¹)	83	8.10 ²

4. Vieillissement thermique de la matrice EPDM stabilisée par le HALS

4.1. Suivi de la disparition des antioxydants

4.1.1. Analyse IR

Nous avons vu au chapitre 2 que les fonctions amines ne sont malheureusement pas détectables par spectrométrie IR. En revanche, la bande d'absorption IR de la triazine du Chimassorb 944 apparaît clairement à 1534 cm⁻¹ sur les spectres IR. Nous avons donc suivi l'évolution de sa densité optique au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM dans l'air à 140, 150 et 160°C (*Figure 117*).

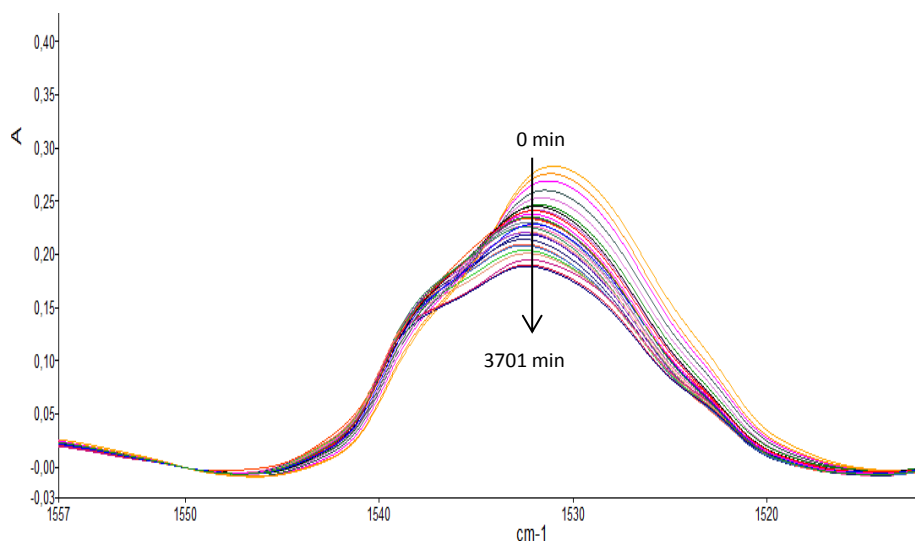


Figure 117 : Evolution des spectres IR de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w de Chimassorb 944 au cours de son vieillissement thermique à 140°C dans l'air. Bande d'absorption de la triazine.

Comme la fonction triazine n'est pas impliquée dans la réaction de stabilisation, elle est considérée stable chimiquement. Ainsi, l'évolution de sa densité optique va directement nous renseigner sur la perte physique de cet antioxydant.

Grâce à la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'extinction molaire précédemment déterminé au chapitre 2 ($\epsilon_{Tri} \approx 1519 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), nous avons pu suivre la cinétique de perte physique du Chimassorb 944.

La **Figure 118** montre l'évolution de la concentration des fonctions triazines au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM initialement stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

La **Figure 119** montre l'effet de la température sur la cinétique de perte physique de cet antioxydant.

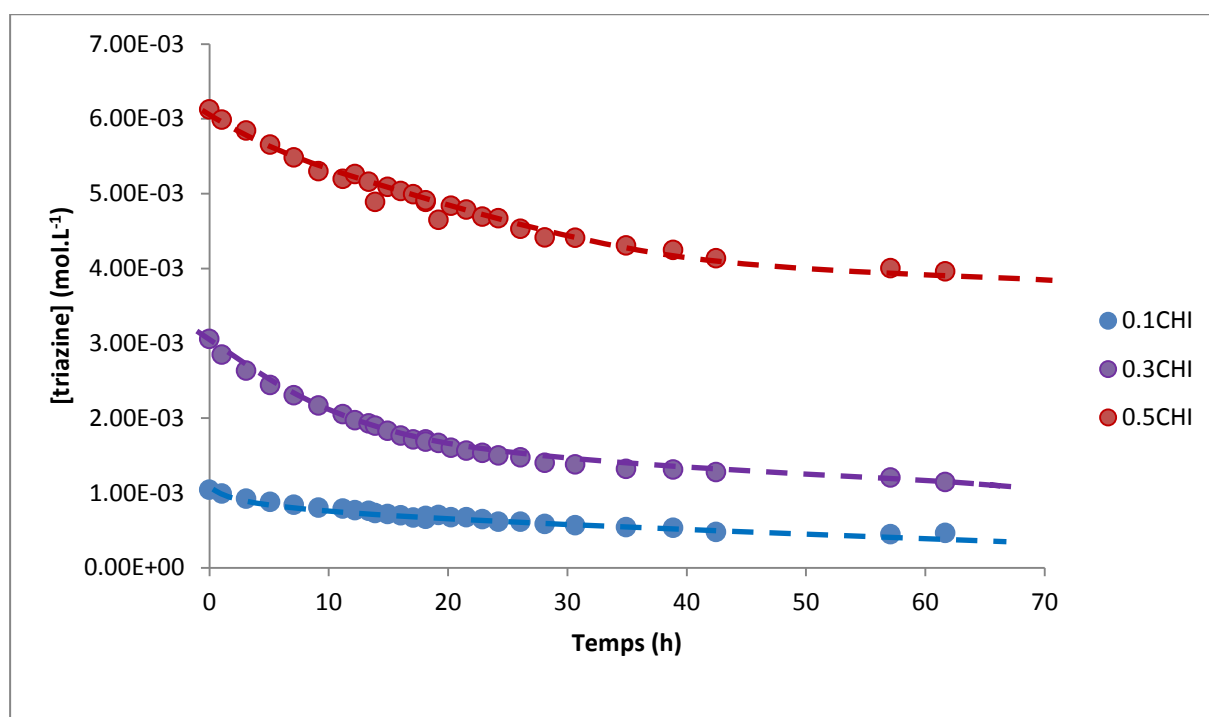


Figure 118 : Perte physique des fonctions triazines au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Chimassorb 944.

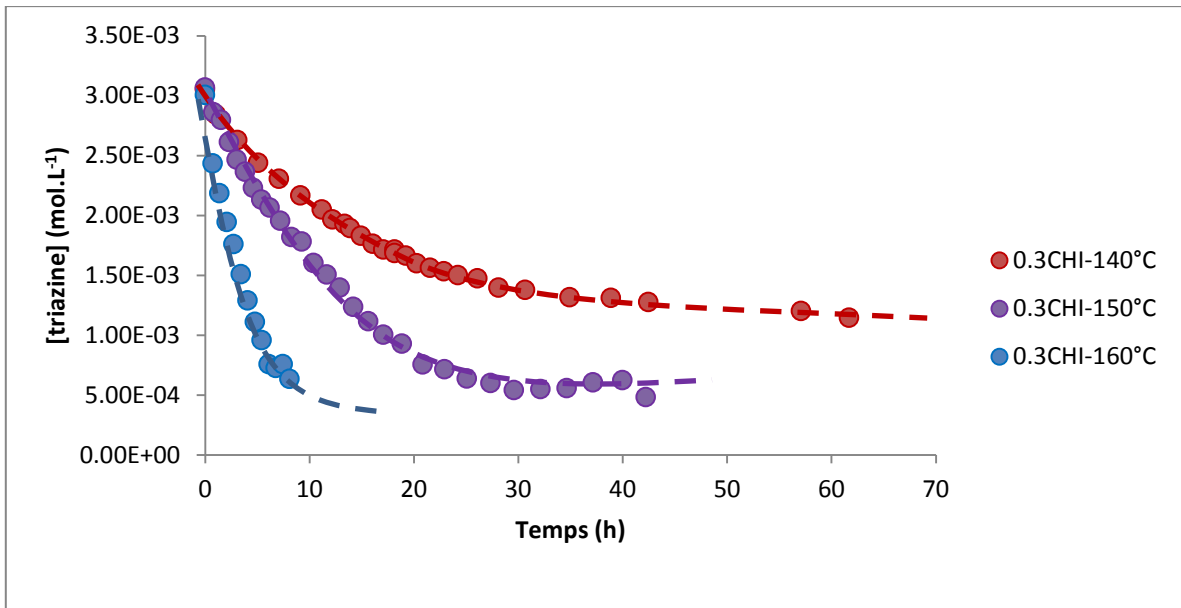


Figure 119 : Perte physique des fonctions triazines au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944. Effet de la température.

Comme pour l'Irganox 1010, on observe une perte physique du Chimassorb 944 dont la vitesse maximale (pente à l'origine) ne dépend pas de la concentration initiale de l'antioxydant. On est donc aussi probablement en présence d'un phénomène d'exsudation (pour lequel la loi cinétique s'écrit : $r_{AO} = \frac{d[AO]}{dt} = -\delta$ Eq. IV - 6). Comme attendu, l'élévation de la température accélère ce phénomène. Il est bien plus marqué à 160°C. Mais, devient négligeable dès 140°C.

Les valeurs de la vitesse initiale de disparition des fonctions triazines r_{0Tri} ont été regroupées dans le **Tableau 30**.

Tableau 30 : Grandeurs caractérisant la perte physique de l'antioxydant HALS au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	r _{0Tri} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1	(3,2 ± 0,4) .10 ⁻⁴	140	-5,8.10 ⁻⁹
		150	-1,1.10 ⁻⁸
		160	-1,7.10 ⁻⁷
0,3	(9,1 ± 0,8) .10 ⁻⁴	140	-2,9.10 ⁻⁸
		150	-3,9.10 ⁻⁸
		160	-2,2.10 ⁻⁷
0,5	(1,7 ± 0,2) .10 ⁻³	140	-2,4.10 ⁻⁸
		150	-4,3.10 ⁻⁸
		160	-1,1.10 ⁻⁷

Le coefficient δ' du Chimassorb 944 a été déterminé à partir de la vitesse initiale de perte des fonctions triazines r_{0Tri} puisque :

$$r_{0Tri} = \frac{d[\text{Triazine}]}{dt} = n_{Tri} \cdot r_{Tri} = -n_{Tri} \cdot \delta' \quad \text{Eq. IV - 14}$$

$$\Rightarrow \delta' = -\frac{r_{0Tri}}{n_{Tri}} \quad \text{Eq. IV - 15}$$

où n_{Tri} est le nombre de fonctions triazines portées par la molécule d'antioxydant.

Dans le cas du Chimassorb 944 de masse molaire M' ≈ 2550 g/mole, n_{Tri} ≈ 3,6. Il vient donc :

$$\Rightarrow \delta' = -\frac{r_{0Tri}}{3,6} \quad \text{Eq. IV - 16}$$

Les valeurs ainsi déterminées pour δ' sont regroupées dans le **Tableau 31**.

Tableau 31 : Coefficients d'exsudation du Chimassorb 944 au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	δ' (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1	(3,2 ± 0,4) .10 ⁻⁴	140	1,6.10 ⁻⁹
		150	3,1.10 ⁻⁹
		160	4,7.10 ⁻⁸
0,3	(9,1 ± 0,8) .10 ⁻⁴	140	8,1.10 ⁻⁹
		150	1,1.10 ⁻⁸
		160	6,1.10 ⁻⁸
0,5	(1,7 ± 0,2) .10 ⁻³	140	6,7.10 ⁻⁹
		150	1,2.10 ⁻⁸
		160	3,1.10 ⁻⁸

Comme attendu, le coefficient δ' est activé thermiquement. Son graphe d'Arrhenius est présenté sur la **Figure 120**. Entre 140 et 160°C, δ' suit une loi d'Arrhenius ayant pour facteur pré-exponentiel δ'₀ = 1,5. 10¹³ mol.L⁻¹.s⁻¹ et énergie d'activation E_{δ'} = 171 kJ/mol.

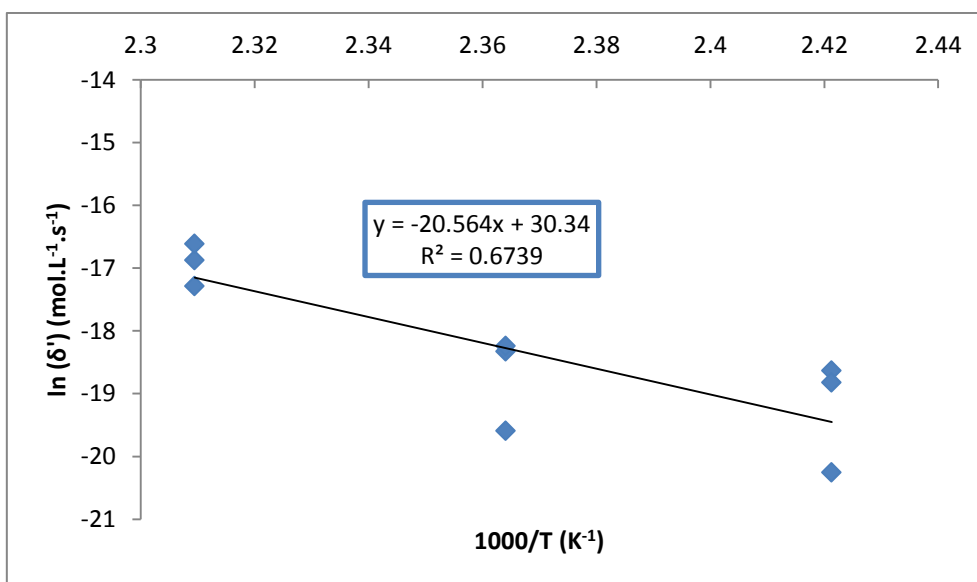


Figure 120 : Graphe d'Arrhenius du coefficient d'exsudation du Chimassorb 944 de la matrice EPDM entre 140 et 160°C.

On remarque que $E_{\delta'} \gg E_{\delta}$, ce qui signifie que, contrairement à l'Irganox 1010, l'exsudation du Chimassorb 944 va devenir négligeable à basse température. En effet, on trouve que : $\delta = 1,7 \delta'$ à 160°C, alors que $\delta = 5,1 \delta'$ à 140°C (voir **Tableau 32**). Ce résultat n'est pas très surprenant car la masse molaire du Chimassorb 944 ($M' \approx 2550$ g/mol) est environ deux fois plus grande que celle de l'Irganox1010 ($M = 1178$ g/mol). On s'attend donc à ce que le Chimassorb 944 quitte de plus en plus difficilement la matrice polymère plus la température est basse.

Tableau 32 : Comparaison des coefficients d'exsudation de l'Irganox 1010 (δ) et du Chimassorb 944 (δ') de la matrice EPDM entre 140 et 160°C. Valeurs déterminées pour les formulations ne contenant qu'un seul type d'antioxydant.

Température (°C)	δ ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	δ' ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
140	$(2,5 \pm 0,5).10^{-8}$	$(4,9 \pm 3,3).10^{-9}$
150	$(3,4 \pm 0,1).10^{-8}$	$(7,6 \pm 4,5).10^{-9}$
160	$(8,0 \pm 1,7).10^{-8}$	$(4,6 \pm 1,5).10^{-8}$

Cette observation nous a ensuite conduit à négliger l'exsudation du Chimassorb 944 dans le modèle cinétique de vieillissement radiothermique de la matrice EPDM à basse température, proche de l'ambiante. On verra, dans la section suivante, que l'exsudation du Chimassorb 944 est en fait négligeable dans tout le domaine de température de l'étude.

4.1.2. Analyse DSC : TIO

Contrairement aux phénols, pour lesquels l'exotherme d'oxydation apparaît subitement sur les thermogrammes de DSC dès que les antioxydants ont été complètement consommés par les réactions de stabilisation, dans le cas des HALS, on détecte une oxydation lente de la matrice EPDM dès le début de l'exposition. L'ampleur de l'auto-accélération de l'oxydation dépend ensuite de la concentration initiale en HALS dans la matrice EPDM. Ce comportement est le résultat direct du mécanisme de stabilisation particulier des HALS qui ne bloquent pas totalement, mais ralentissent seulement l'oxydation [89].

Bien que le cycle régénératif des HALS réduise significativement l'exotherme d'oxydation, un TIO peut être déterminé graphiquement sur les thermogrammes. A titre d'exemple, les thermogrammes obtenus à 190°C avant et après vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1% w/w de Chimassorb 944 sont présentés sur la **Figure 121**. On observe clairement une diminution du TIO résultant d'une consommation chimique

du HALS par les réactions de stabilisation, mais aussi par des réactions secondaires (en plus du cycle régénératif) au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM.

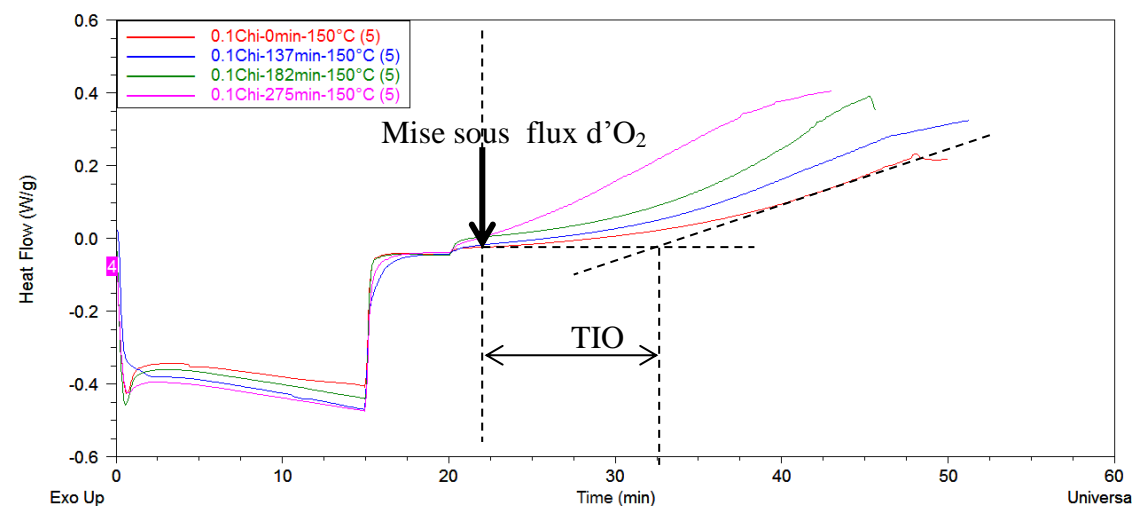


Figure 121 : Thermogrammes à 190°C sous flux d'oxygène pur de la matrice EPDM stabilisée par 0,1% w/w de Chimassorb 944 avant et après 137, 182 et 275 min d'exposition à 150°C dans l'air. Détermination graphique de TIO.

Grâce à la droite d'étalonnage de la **Figure 84** au Chapitre 2 et à la valeur de la constante de proportionnalité K_T' , on a pu suivre la cinétique de consommation chimique du Chimassorb 944. La concentration en fonctions amines résiduelles (après vieillissement) a été calculée de la manière suivante :

$$[NH] = \frac{TIO - TIO_0}{K_T'} \quad \text{Eq. IV - 17}$$

avec $K_T' \approx 817 \text{ min.L.mol}^{-1}$

et $TIO_0 \approx 0$, la valeur du TIO de la matrice EPDM pure (avant vieillissement).

$$\Rightarrow [NH] \approx \frac{TIO}{817} \quad \text{Eq. IV - 18}$$

La **Figure 122** montre l'évolution de la concentration des fonctions amines du Chimassorb 944 au cours du vieillissement thermique à 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944. La **Figure 123** montre l'effet de la température sur la cinétique de consommation chimique des fonctions amines.

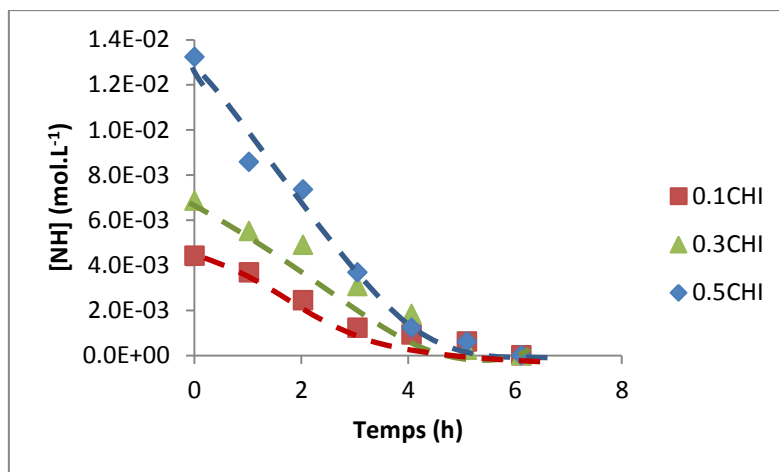


Figure 122 : Consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement thermique à 160°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration en Chimassorb 944.

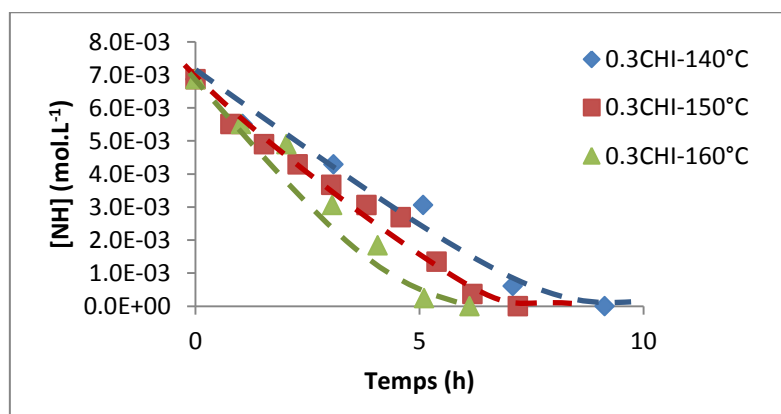


Figure 123 : Consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944. Effet de la température.

Contrairement aux phénols, la vitesse de consommation chimique des fonctions amines est maximale dès le début de l'exposition. On se situe donc clairement dans la situation décrite par la **Figure 99 (a)** du Chapitre 4, c'est-à-dire dans le cas où l'antioxydant réagit directement avec l'oxygène dissout dans la matrice EPDM.

Les vitesses initiales r_{0NH} de consommation chimique des fonctions amines et le temps t_{NH} nécessaire pour consommer la totalité des fonctions amines ont été déterminés graphiquement. L'ensemble de ces données expérimentales sont regroupées au **Tableau 33**.

Tableau 33 : Grandeurs caractérisant la consommation chimique du HALS au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	r _{0Tri} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r _{0NH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t _{NH} (min)
0,1	(3,2 ± 0,4) .10 ⁻⁴	140	-5,8.10 ⁻⁹	-1,2.10 ⁻⁷	487
		150	-1,1.10 ⁻⁸	-1,6.10 ⁻⁷	432
		160	-1,7.10 ⁻⁷	-2,7.10 ⁻⁷	350
0,3	(9,1 ± 0,8) .10 ⁻⁴	140	-2,9.10 ⁻⁸	-2,2.10 ⁻⁷	500
		150	-3,9.10 ⁻⁸	-3,3.10 ⁻⁷	402
		160	-2,2.10 ⁻⁷	-6,0.10 ⁻⁷	337
0,5	(1,7 ± 0,2) .10 ⁻³	140	-2,4.10 ⁻⁸	-5,4.10 ⁻⁷	520
		150	-4,3.10 ⁻⁸	-6,6.10 ⁻⁷	400
		160	-1,1.10 ⁻⁷	-8,2.10 ⁻⁷	334

Comme attendu, la cinétique de consommation chimique du Chimassorb 944 est plus rapide que sa cinétique d'exsudation. Cette différence s'accroît quand la température diminue. En effet, pour la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w de Chimassorb 944, on trouve que : r_{0NH} ≈ 7,5 r_{0Tri} à 160°C, alors que r_{0NH} ≈ 22,5 r_{0Tri} à 140°C. Dans tous les cas, on a donc :

$$r_{0NH} > \frac{n_{NH}}{n_{Tri}} \cdot r_{0Tri}$$

c'est-à-dire :

$$r_{0NH} > 2,5 r_{0Tri}$$

Ce résultat valide définitivement l'hypothèse précédente qui consistait à négliger la perte physique (par exsudation) du Chimassorb 944 dans le modèle cinétique de vieillissement radiothermique de la matrice EPDM.

4.2. Suivi de l'accumulation des produits d'oxydation

Contrairement aux phénols, pour lesquels l'oxydation n'est pas détectée par les techniques spectrochimiques courantes (spectrométrie IR, RMN, etc...) pendant toute la période d'incubation, correspondant à la disparition totale de l'antioxydant, dans le cas des HALS, on détecte une oxydation lente de la matrice EPDM dès le début de l'exposition. L'ampleur de l'auto-accélération de l'oxydation dépend ensuite de la concentration initiale en HALS dans la matrice EPDM et de la température.

A titre d'exemple, la **Figure 124** montre l'évolution du spectre IR, dans la région des carbonyles (entre 1680 et 1800 cm^{-1}), de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w de Chimassorb 944 au cours de son vieillissement thermique à 140°C dans l'air.

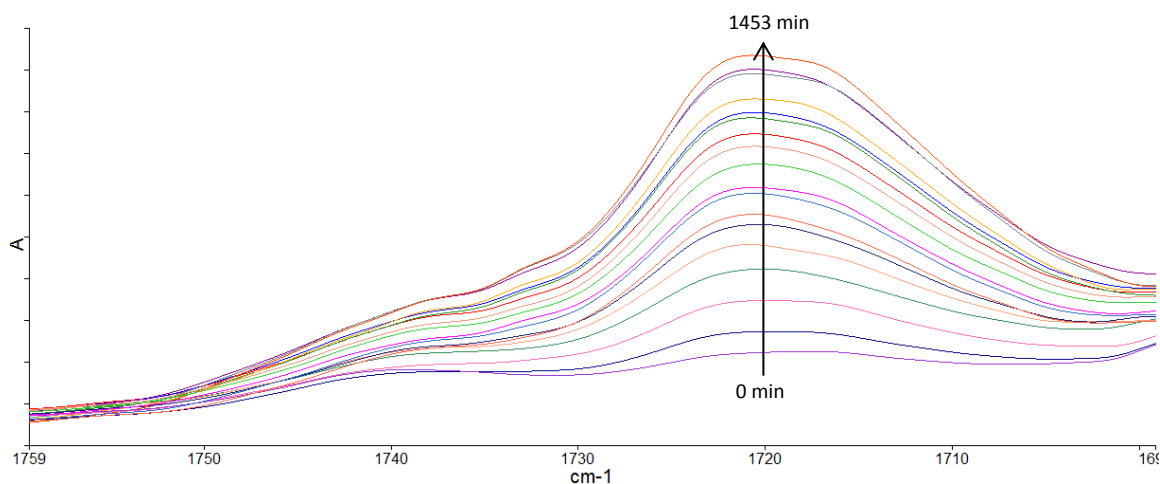


Figure 124 : Evolution de la région des carbonyles du spectre IR de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w de Chimassorb 944 au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air.

Il apparait clairement un massif centré vers 1720 cm^{-1} . Grâce à la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'extinction molaire choisi pour les produits carbonyles ($\epsilon_{\text{CO}} = 300 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), nous avons déterminé la cinétique de formation des carbonyles.

A titre d'exemple, la **Figure 125** montre l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique à 160°C dans l'air de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

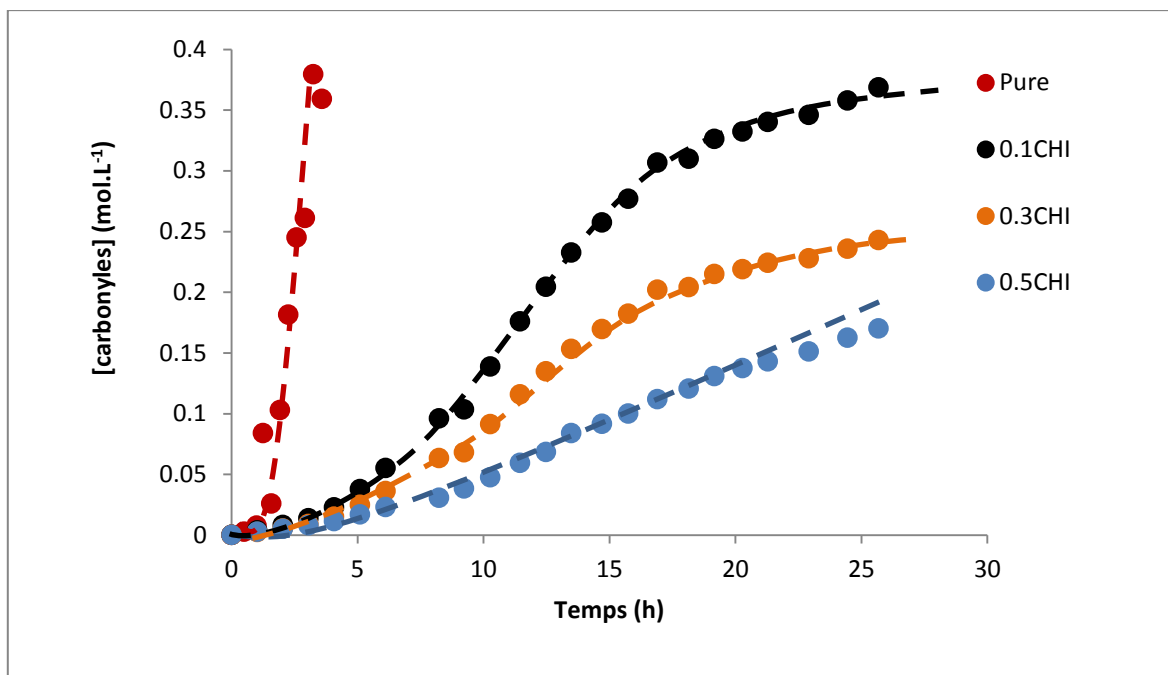


Figure 125 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique à 160°C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration en Chimassorb 944.

La *Figure 126* montre l'effet de la température sur la cinétique d'accumulation des groupes carbonyles.

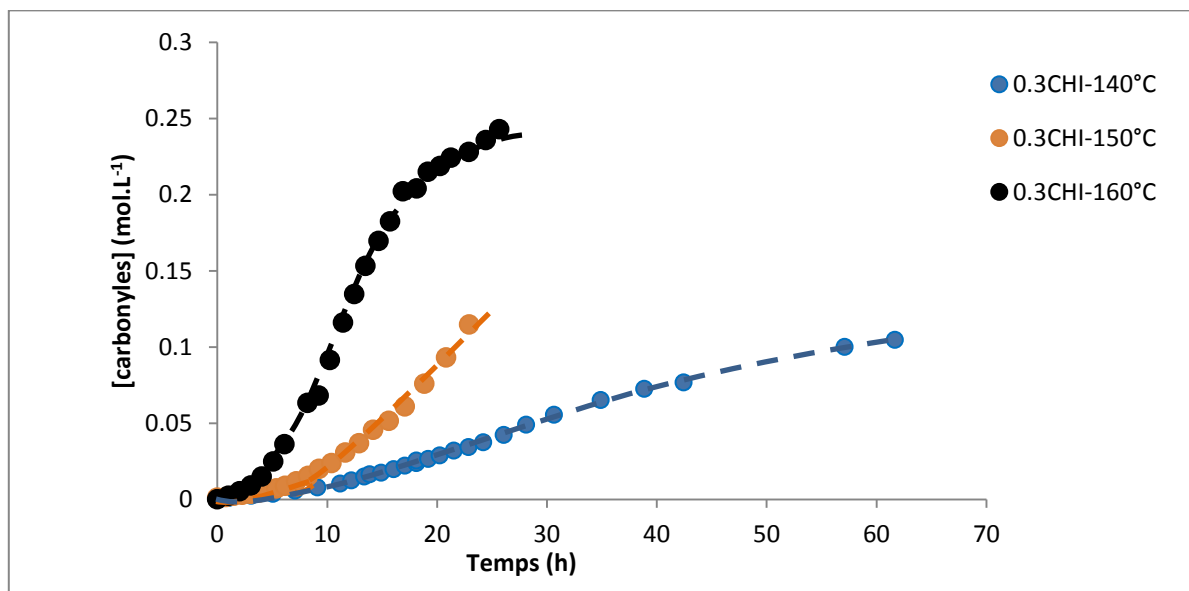


Figure 126 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944. Effet de la température.

L'efficacité de la stabilisation est bien une fonction croissante de la concentration en HALS, mais décroissante de la température.

Le temps d'induction t_{CO} et la vitesse maximale d'oxydation r_{CO} ont été déterminées graphiquement. Leurs valeurs sont regroupées dans le **Tableau 34**.

Tableau 34 : Grandeurs caractérisant l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1 , 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t_{NH} (min)	t_{CO} (min)	r_{CO} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0	-	140		102	$1,7.10^{-5}$
		150	-	180	$4,3.10^{-5}$
		160		420	$6,8.10^{-5}$
0,1	$(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	140	487	557	$1,6.10^{-6}$
		150	432	448	$4,6.10^{-6}$
		160	350	347	$7,2.10^{-6}$
0,3	$(9,1 \pm 0,8).10^{-4}$	140	500	516	$7,0.10^{-7}$
		150	402	435	$1,8.10^{-6}$
		160	337	361	$5,3.10^{-6}$
0,5	$(1,7 \pm 0,2).10^{-3}$	140	520	546	$3,3.10^{-7}$
		150	400	432	$9,3.10^{-7}$
		160	334	349	$2,3.10^{-6}$

Il apparait clairement que l'oxydation s'auto-accélère dès que toutes les fonctions amines (NH) ont été complètement consommées par l'oxygène dissout dans la matrice EPDM. Au cours de la période d'induction, les fonctions amines sont progressivement transformées en radicaux nitroxyles (NO°), qui est la forme active des HALS. Ces radicaux capturent alors les radicaux alkyles (P°) pour interrompre les chaînes d'oxydation. Ils sont ensuite régénérés suivant un mécanisme réactionnel en boucle, appelé « cycle de Denisov », déjà présenté aux Chapitres 2 et 3. Cependant, ce cycle de régénération reste toujours actif au terme de la période d'induction. En effet, on constate que la vitesse maximale d'oxydation r_{CO} est une fonction décroissante de la concentration initiale en Chimassorb 944.

A titre d'exemple, à 140°C dans l'air, la vitesse d'oxydation de la matrice EPDM est réduite par un facteur 10,6, 24,3 et 51,5 quand elle est respectivement stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

4.3. Modélisation cinétique

Le modèle cinétique de vieillissement thermique mis au point par Khelidj dans sa thèse [8] a été complété par les lois cinétiques de consommation chimique des HALS. On rappelle que l'équation différentielle donnant accès à la concentration des fonctions amines s'écrit :

$$\frac{d[>NH]}{dt} = -k_{10}[>NH][POO^\circ] - k_9[>NH][O_2] \quad \text{Eq. IV - 19}$$

Cette équation a été intégrée numériquement à l'aide du solveur ODE23s du logiciel commercial Matlab.

Les **Figure 127** à **Figure 130** montrent des exemples de simulation des courbes cinétiques de consommation chimique des fonctions amines et d'accumulation des groupes carbonyles dans la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944 dans l'air à 140, 150 et 160°C. On remarque que le modèle cinétique simule de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales.

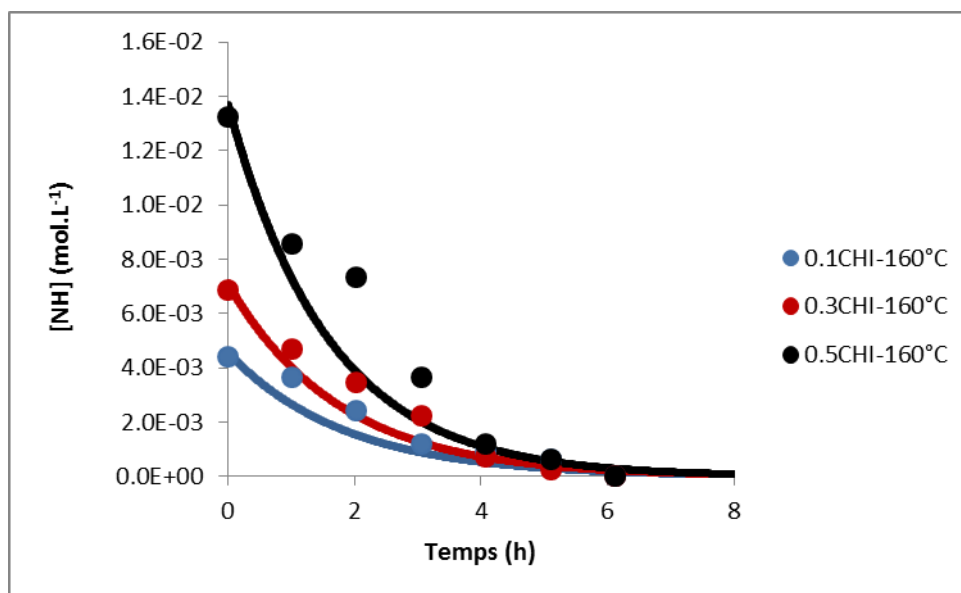


Figure 127 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement thermique à 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

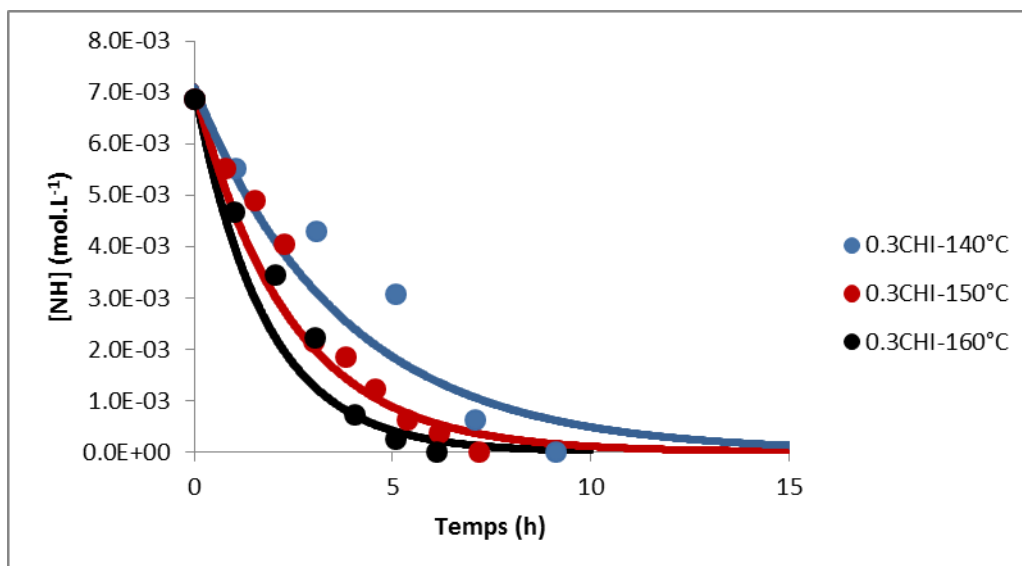


Figure 128 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160, 150 et 140°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944.

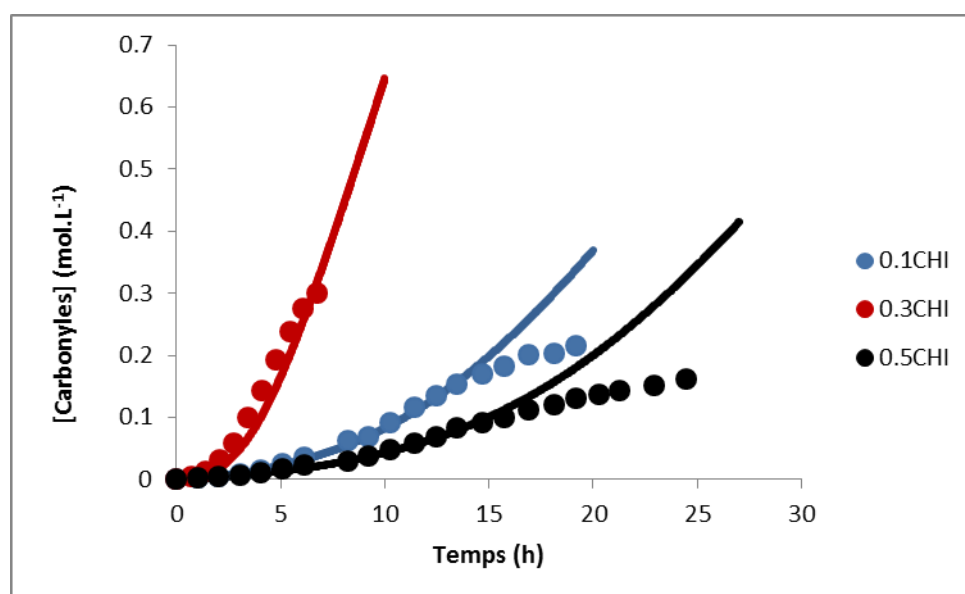


Figure 129 : Simulation de l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160°C de la matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1%, 0,3% et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

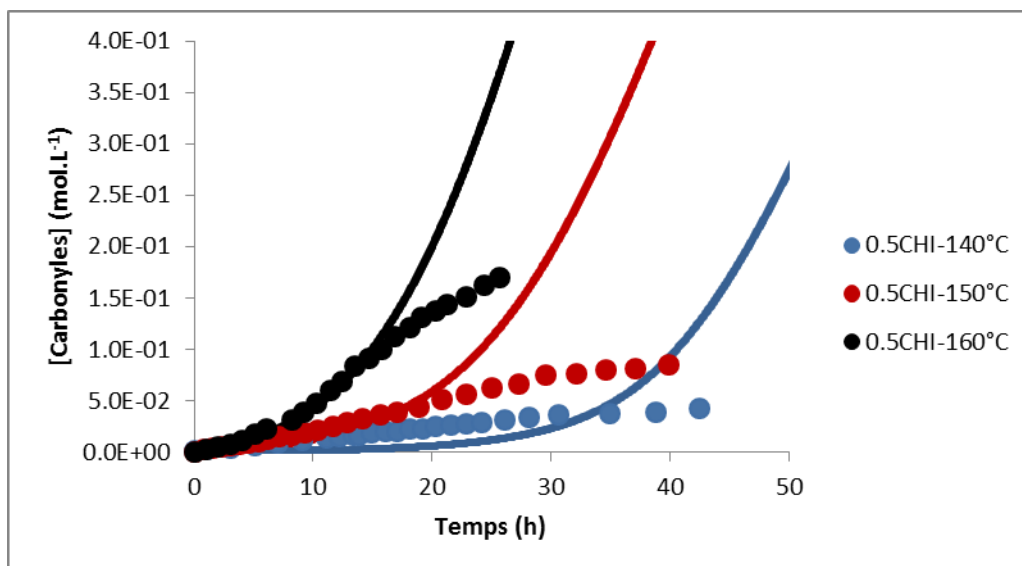


Figure 130 : Simulation de l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140, 150, et 160°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944.

On observe toutefois un écart qui s'amplifie entre la théorie et l'expérience après l'auto-accélération brutale de l'oxydation, qui reste à ce jour inexpliqué.

L'ensemble des simulations a été obtenu à l'aide des paramètres cinétiques du **Tableau 23**, identifiées au préalable pour les matrices PE et EPDM pures, et des paramètres cinétiques du **Tableau 35** déterminés pour le HALS.

Tableau 35 : Paramètres cinétiques utilisés pour modéliser la thermo-oxydation de la matrice EPDM stabilisée par le Chimassorb 944 entre 140 et 160°C.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	Température (°C)	k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₀ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1	(3,2 ± 0,4) .10 ⁻⁴	140°C	4,0.10 ⁻²	(4,5 ± 0,5) .10 ⁻²	< 10 ¹	7,0.10 ⁵	(4,5 ± 2,5) .10 ⁵
0,3	(9,1 ± 0,8) .10 ⁻⁴		4,5.10 ⁻²			3,0.10 ⁵	
0,5	(1,7 ± 0,2) .10 ⁻³		5,0.10 ⁻²			2,0.10 ⁵	
0,1	(3,2 ± 0,4) .10 ⁻⁴	150°C	8,0.10 ⁻²	(7,0 ± 1,0) .10 ⁻²	< 10 ²	7,0.10 ⁵	(7,5 ± 0,5) .10 ⁵
0,3	(9,1 ± 0,8) .10 ⁻⁴		7,0.10 ⁻²			7,0.10 ⁵	
0,5	(1,7 ± 0,2) .10 ⁻³		6,0.10 ⁻²			8,0.10 ⁵	
0,1	(3,2 ± 0,4) .10 ⁻⁴	160°C	9,0.10 ⁻²	(7,0 ± 2,0) .10 ⁻²	< 10 ³	6,0.10 ⁶	(3,5 ± 2,5) .10 ⁶
0,3	(9,1 ± 0,8) .10 ⁻⁴		9,0.10 ⁻²			1,0.10 ⁶	
0,5	(1,7 ± 0,2) .10 ⁻³		5,0.10 ⁻²			2,5.10 ⁶	

Rappelons que des considérations purement cinétiques nous ont permis de fixer au préalable les ordres de grandeurs des constantes de vitesse k₁₁, k₁₂ et k₁₃ au Chapitre 3 :

$$k_{11} = 10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_{12} = 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$k_{13} = 10^{11} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Le **Tableau 35** appelle les deux commentaires suivants :

- Les fonctions amines sont consommées selon deux réactions : l'arrachement de l'hydrogène par le biradical oxygène O_2 (de constante de vitesse k_9) et par le macroradical peroxy PO_2° (de constante k_{10}). La compétition entre ces deux réactions peut être estimée grâce au rapport entre leurs vitesses respectives :

$$r = \frac{k_9[NH][O_2]}{k_{10}[NH][PO_2^\circ]} = \frac{k_9[O_2]}{k_{10}[PO_2^\circ]} \quad \text{Eq. IV - 20}$$

A titre d'exemple, à 160°C dans l'air, $k_9 \approx 7.10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $[O_2] = 3,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $k_{10} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $[PO_2^\circ] \approx 3.10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il vient donc : $r > 8,9$, c'est-à-dire que $r \gg 1$.

Ainsi, on voit que la quasi-totalité des fonctions amines sont consommées par l'oxygène dissout dans la matrice EPDM. L'attaque par les macroradicaux PO_2° est très lente et donc négligeable.

En effet, seules de faibles valeurs de la constante de vitesse k_{10} permettent de simuler correctement l'ensemble des données expérimentales. A titre d'exemple, $k_{10} < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 160°C. Dans ce cas, k_{10} n'a aucune influence sur les simulations numériques. C'est la raison pour laquelle, par soucis de simplification, nous avons décidé d'ignorer la réaction d'arrachement d'hydrogène par les radicaux PO_2° et de fixer sa constante de vitesse k_{10} à 0 dans la suite de cette étude.

- A première vue, il peut paraître surprenant d'obtenir une valeur aussi élevée pour la constante de vitesse k_{14} de la réaction de régénération de la fonction stabilisante NO° du HALS. A titre d'exemple, $k_{14} \approx 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 160°C. En effet, rappelons que, d'après le scénario le plus simple, cette réaction impliquerait l'arrachement d'un hydrogène du groupe méthylène situé en α de l'alkoxyamine NOP, suivi du réarrangement du radical alkyle ainsi formé, alors très instable (**Figure 131**).

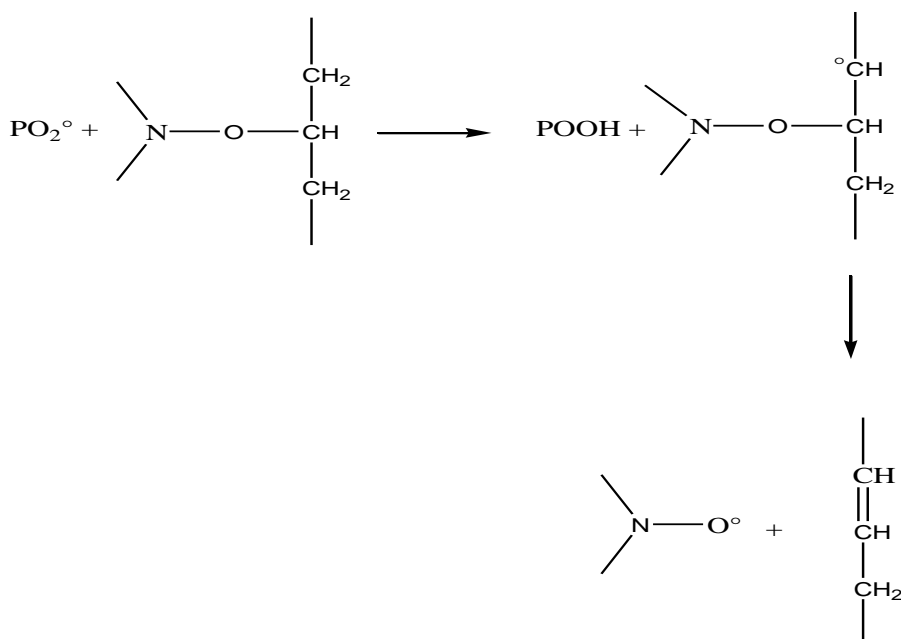


Figure 131 : Régénération de la fonction NO• stabilisante du HALS d'après Faucitano et al. [100].

Ainsi, la vitesse de cette réaction bilan devrait être fixée par celle de l'étape la plus lente, c'est-à-dire de l'étape d'arrachement d'hydrogène, dont l'ordre de grandeur de la constante de vitesse est supposé être proche de celui de k_3 . Il est donc clair que la réaction de régénération est bien plus complexe que prévu, comme suggéré par plusieurs autres auteurs [153, 154]. Elle reste encore à être élucidée.

Ces résultats sont confortés par ceux de Richaud et al. [89] qui avait proposé des valeurs de k_{14} de $1,5 \cdot 10^4$ et $7,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement à 120 et 110°C pour le TMQ.

Comme attendu, les constantes de vitesse k_9 et k_{14} suivent une loi d'Arrhenius comme le montrent les **Figure 132** et **Figure 133**.

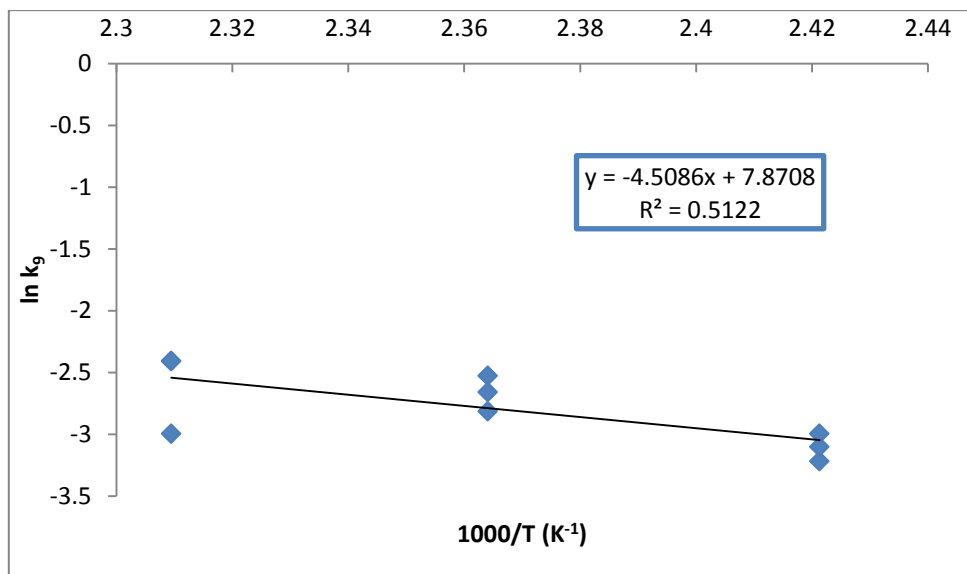


Figure 132 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse d'oxydation k_9 des fonctions amines du Chimassorb 944.

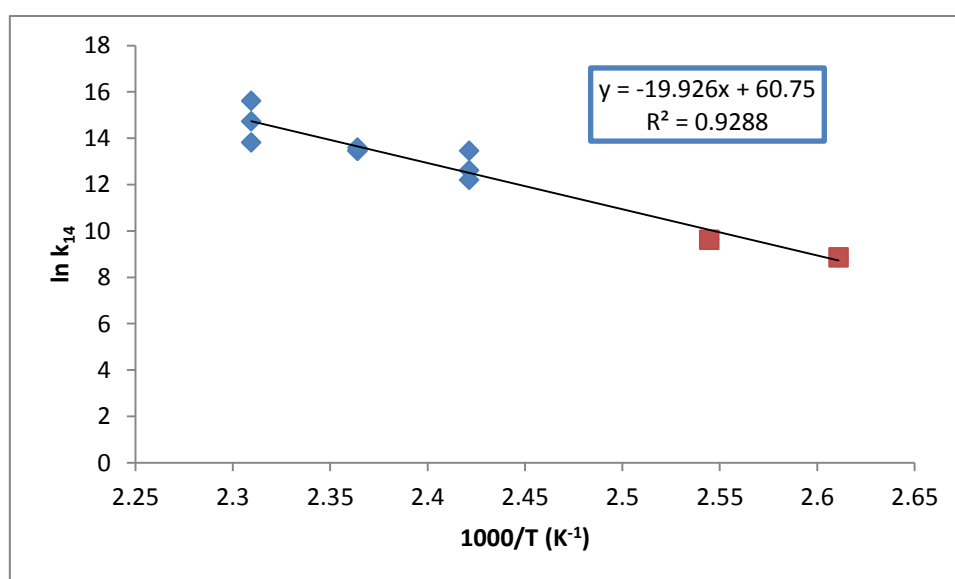


Figure 133 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de régénération k_{14} de la fonction stabilisante $>NO^\bullet$ du Chimassorb 944. Superposition aux valeurs préalablement déterminées par Richaud et al. [89] pour le TMQ.

Leurs paramètres d'Arrhenius sont donnés au **Tableau 36**.

Tableau 36 : Paramètres d'Arrhenius des constantes de stabilisation k_9 et k_{14} du Chimassorb 944.

Constantes cinétiques	Ea (kJ.mol ⁻¹)	Facteur pré-exponentiel
k_9 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	37,5	$2,6.10^3$
k_{14} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	165,8	$2,4.10^{26}$

On observe que la constante de vitesse k_9 présente une énergie d'activation relativement faible (≈ 37 kJ.mol⁻¹), ce qui confirme la forte oxydabilité des fonctions amines, même à basse température, proche de l'ambiante. Rappelons qu'il est maintenant bien établi que les HALS sont des antioxydants très efficaces à température ambiante. C'est la raison pour laquelle ils sont utilisés pour protéger les matrices polyoléfiniques contre la photo-oxydation [58] .

En revanche, l'énergie d'activation de la constante de vitesse k_{14} est nettement plus forte (≈ 166 kJ.mol⁻¹). On peut se poser la question de l'efficacité de la régénération de la fonction stabilisante du HALS à basse température, proche de l'ambiante. En effet, on s'attend à ce que, dans ces conditions, cette réaction soit extrêmement lente et ne permette alors plus de régénérer complètement le HALS, notamment sous irradiation γ .

L'ordre de grandeur élevé du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse k_{14} ($\approx 10^{26}$ L.mol⁻¹.s⁻¹) montre bien toute la complexité de cette réaction, qui n'est pas un simple acte élémentaire, mais plutôt une réaction bilan (c'est-à-dire un ensemble d'actes élémentaires).

5. Vieillessement thermique de la matrice EPDM stabilisée par le mélange phénol/HALS

5.1. Suivi de la disparition des antioxydants

5.1.1. Analyse IR

La troisième étape de ce travail a consisté à élucider les mécanismes de stabilisation (contre l'oxydation) de la matrice EPDM stabilisée par différentes combinaisons phénol/HALS et de vérifier la validité d'un modèle général de vieillissement thermique constitué par une simple association des deux modèles élémentaires précédents. Nous avons donc suivi la disparition des antioxydants phénoliques (groupes esters à 1743 cm⁻¹, fonctions phénoliques à 3644 cm⁻¹) et HALS (fonctions triazines à 1534 cm⁻¹) au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160, 150 et 140°C de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3%w/w d'antioxydants. Grâce à la loi de Beer-Lambert et des coefficients d'extinction molaire

précédemment déterminés au Chapitre 2 ($\epsilon_{\text{ester}} \approx 396 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{phénol}} \approx 45 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{Tri}} \approx 1519 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), nous avons pu suivre les cinétiques de perte physique et de consommation chimique de l'Irganox 1010 et de perte physique du Chimassorb 944.

Les **Figure 134** à **Figure 136** montrent l'évolution de la concentration des fonctions phénoliques et des groupes esters de l'Irganox 1010 et des fonctions triazines du Chimassorb 944 au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0-0,3), (0,1-0,2), (0,15-0,15), (0,2-0,1) et (0,3-0)% w/w d'un mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

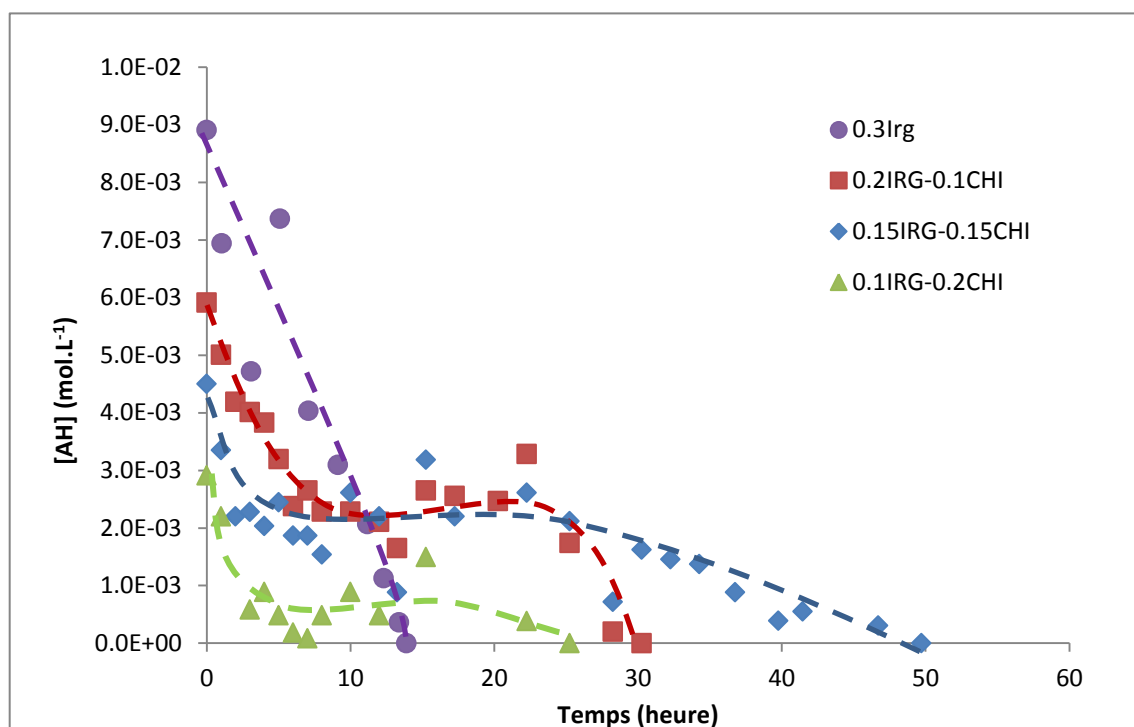


Figure 134 : Disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

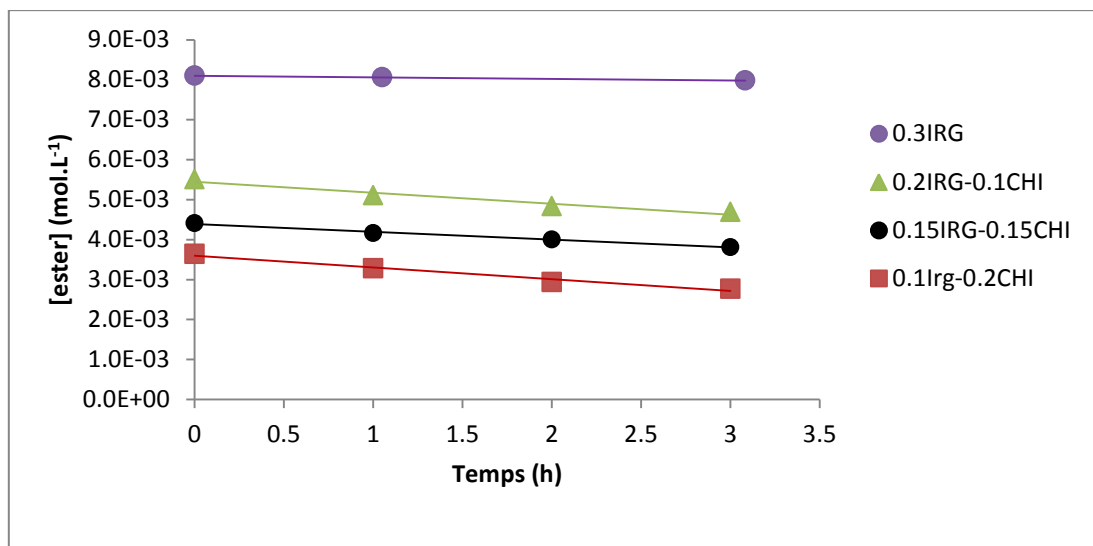


Figure 135 : Perte physique des groupes esters au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

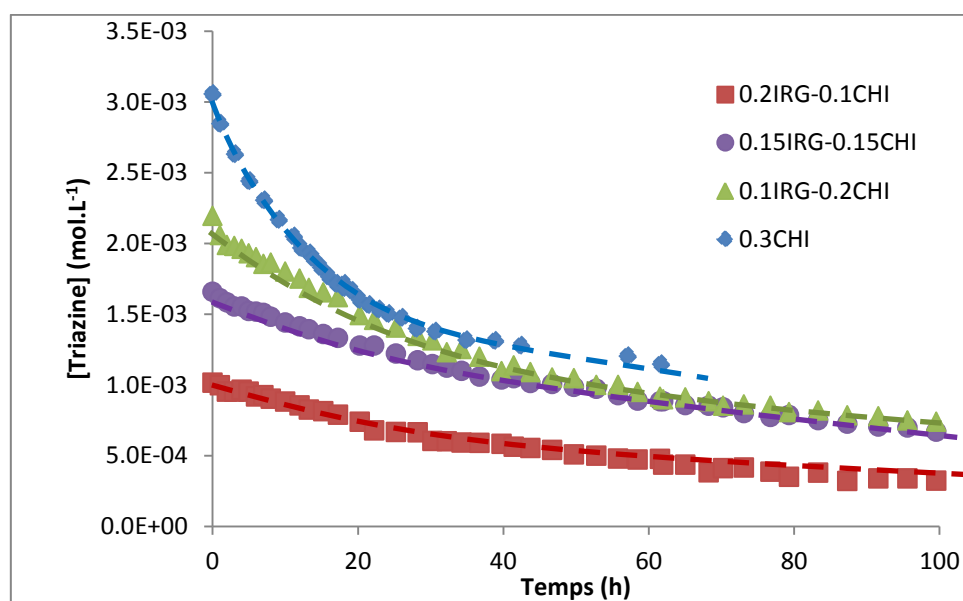


Figure 136 : Perte physique des fonctions triazines au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

Les **Figure 137** à **Figure 139** montrent l'effet de la température sur les cinétiques de disparition des antioxydants. Les valeurs des vitesses initiales de disparition des fonctions phénoliques r_{0AH} , des groupes esters r_{0ester} et des fonctions triazines r_{0Tri} et du temps nécessaire pour faire disparaître la totalité des fonctions phénoliques t_{AH} ont été regroupées au **Tableau 37**.

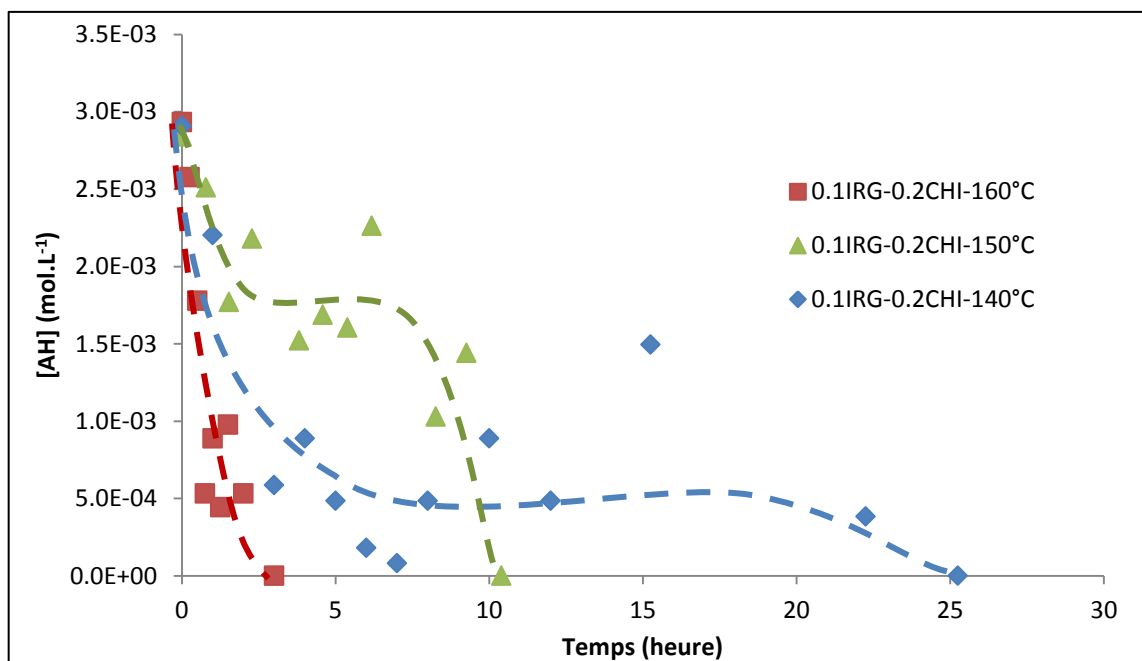


Figure 137 : Disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,1-0,2)% w/w d'un mélange Irganox 1010 – Chimassorb 944. Effet de la température.

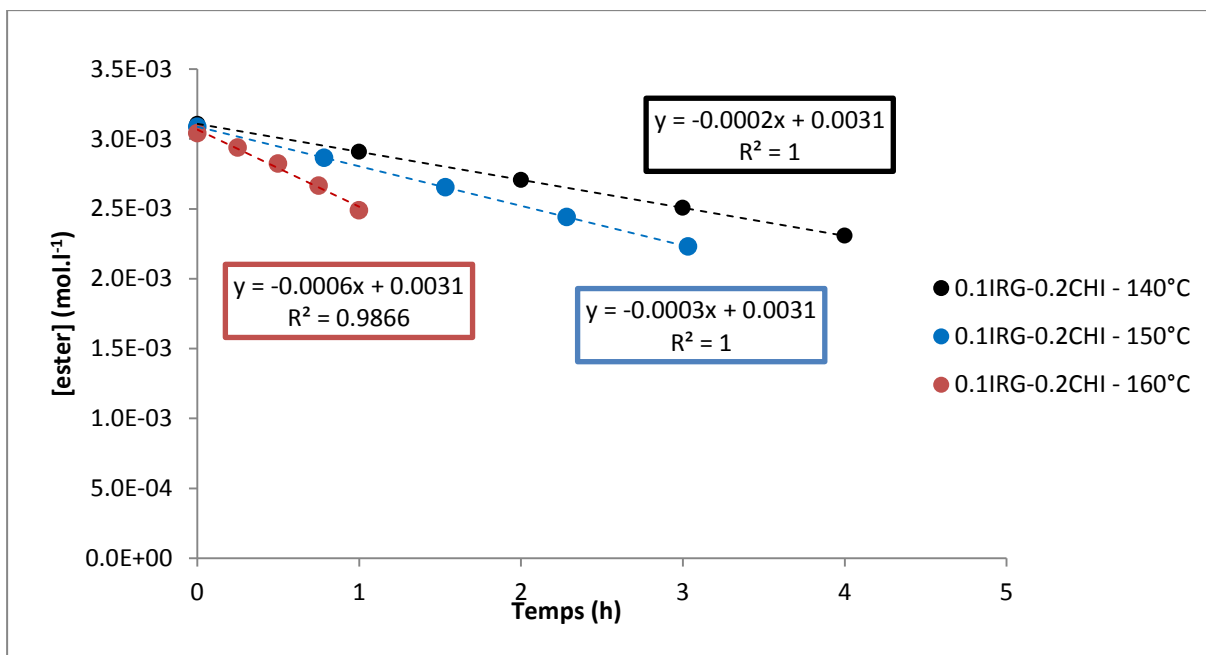


Figure 138 : Perte physique des groupes esters au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,1- 0,2)% w/w de mélange Irganox 1010 – Chimassorb 944. Effet de la température.

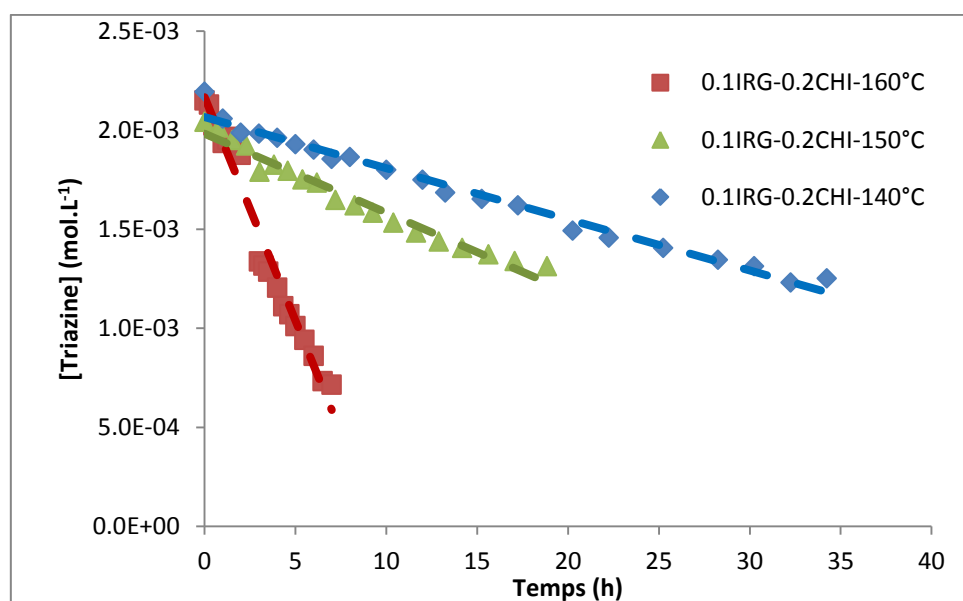


Figure 139 : Perte physique des fonctions triazines au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,1- 0,2)% w/w de mélange Irganox 1010 – Chimassorb 944. Effet de la température.

Tableau 37 : Grandeurs caractérisant la disparition des antioxydants au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	r_{0ester} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r_{0AH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{AH} (min)	r_{0Tri} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{NH} (min)
0,3 - 0	$(2,1 \pm 0,8).10^{-3}$	140	$-1,0.10^{-7}$	$-9,3.10^{-8}$	833	-	-
		150	$-1,3.10^{-7}$	$-2,2.10^{-7}$	371		
		160	$-3,9.10^{-7}$	$-4,8.10^{-7}$	180		
0,2 - 0,1	$(1,6 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	140	$-7,6.10^{-8}$	$-7,9.10^{-8}$	1515	$-3,6.10^{-9}$	-
		150	$-9,0.10^{-8}$	$-1,1.10^{-7}$	590	$-9,0.10^{-9}$	
		160	$-1,7.10^{-7}$	$-3,8.10^{-7}$	180	$-5,3.10^{-8}$	
0,15 - 0,15	$(6,0 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(4,7 \pm 0,3).10^{-4}$	140	$-5,4.10^{-8}$	$-7,8.10^{-8}$	2983	$-4,5.10^{-9}$	-
		150	$-9,1.10^{-8}$	$-1,1.10^{-7}$	1251	$-7,4.10^{-9}$	
		160	$-1,6.10^{-7}$	$-3,4.10^{-7}$	180	$-6,1.10^{-8}$	
0,1 - 0,2	$(1,2 \pm 0,2).10^{-3}$ - $(6,0 \pm 0,2).10^{-4}$	140	$-5,6.10^{-8}$	$-6,0.10^{-8}$	1695	$-7,4.10^{-9}$	-
		150	$-7,9.10^{-8}$	$-1,0.10^{-7}$	624	$-1,2.10^{-8}$	
		160	$-1,3.10^{-7}$	$-3,4.10^{-7}$	165	$-6,5.10^{-8}$	
0 - 0,3	$(9,1 \pm 0,8).10^{-4}$	140	-	-		$-2,4.10^{-8}$	500
		150				$-4,3.10^{-8}$	402
		160				$-1,1.10^{-7}$	337

On retrouve des résultats similaires à ceux qui avaient été présentés dans les deux parties précédentes (**Tableau 24** et **Tableau 30**).

En effet, la perte physique des deux antioxydants est contrôlée par leur exsudation. La vitesse maximale correspondante (r_{0ester} et r_{0Tri}) est donc indépendante de la concentration initiale de l'antioxydant, et est une fonction croissante de la température. Comme l'exsudation des HALS est très lente, elle sera négligée dans le modèle cinétique de vieillissement radiothermique de la matrice EPDM.

Les valeurs moyennes et les intervalles d'incertitude des coefficients d'exsudation rapportés dans le **Tableau 32** pour l'Irganox 1010 et le Chimassorb 944 seuls ont été réactualisés dans cette partie pour tenir compte des nouvelles valeurs trouvées pour les mélanges phénol/HALS. Les résultats finaux sont présentés dans le **Tableau 38**.

Tableau 38 : Comparaison des coefficients d'exsudation de l'Irganox 1010 (δ) et du Chimassorb 944 (δ') de la matrice EPDM entre 140 et 160°C. Valeurs déterminées pour l'ensemble des formulations.

<i>Température (°C)</i>	<i>δ (L.mol⁻¹.s⁻¹)</i>	<i>δ' (L.mol⁻¹.s⁻¹)</i>
140	$(2,2 \pm 0,8).10^{-8}$	$(4,6 \pm 3,6).10^{-9}$
150	$(2,7 \pm 0,7).10^{-8}$	$(7,1 \pm 5,0).10^{-9}$
160	$(6,5 \pm 3,3).10^{-8}$	$(3,8 \pm 2,3).10^{-8}$

De plus, comme pour la matrice EPDM stabilisée par l'Irganox 1010 seul (**Tableau 24**), on retrouve ici l'inégalité suivante : $r_{0AH} \geq r_{0ester}$. Ainsi, la consommation chimique de l'antioxydant phénolique ne démarre véritablement qu'au terme d'une période d'induction correspondant à l'auto-accélération brutale de la disparition des fonctions phénoliques. On confirme enfin que, comme déjà suspecté dans les parties précédentes (**Tableau 24** et **Tableau 33**), l'Irganox 1010 protège mieux la matrice EPDM contre l'oxydation que le Chimassorb 944 à la température la plus basse (à 140°C, $t_{AH} > t_{NH}$), mais moins bien aux deux températures supérieures (à 150 et 160°C, $t_{AH} < t_{NH}$). La question de l'efficacité du Chimassorb 944 à basse température, et notamment sous irradiation γ à température proche de l'ambiante, est donc une nouvelle fois posée. A 140 et 150°C, cette efficacité est nettement améliorée quand l'Irganox 1010 est associé au Chimassorb 944, bien que sa concentration ait été diminuée. En effet, pour la matrice EPDM stabilisée par une combinaison des deux antioxydants, on soupçonne l'apparition d'un « pseudo-plateau » qui retarde la disparition des fonctions phénoliques et ainsi, prolonge considérablement l'action de l'Irganox 1010 (**Figure 134** et **Figure 137**). Il existe donc une véritable synergie des actions combinées de ces deux antioxydants. Le meilleur système de stabilisation est le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944, pour lequel les valeurs de t_{AH} sont, de loin, les plus fortes. En revanche, à 160°C, la dispersion des données expérimentales est trop forte pour pouvoir mettre en évidence une éventuelle synergie. Par chance, à 190°C, les mesures de TIO, plus précises, devraient nous permettre de trancher.

5.1.2. Analyse DSC : TIO

Contrairement aux matrices EPDM stabilisées par un seul type d'antioxydant (phénol ou HALS), pour lesquelles il était possible de déterminer la concentration en fonctions stabilisantes résiduelles (phénoliques ou amines) à partir de la valeur de TIO, dans le cas des matrices stabilisées par un mélange de ces deux antioxydants, le problème inverse est plus compliqué à résoudre. En effet, dans ce cas, le TIO s'écrit :

$$\text{TIO} = \text{TIO}_0 + K_T [\text{AH}] + K_T' [\text{NH}] + \text{syn} \quad \text{Eq. IV - 21}$$

ou encore :
$$\text{TIO} = \text{TIO}_0 + K_T n_{\text{AH}} [\text{IRG}] + K_T' n_{\text{NH}} [\text{CHI}] + \text{syn} \quad \text{Eq. IV - 22}$$

où $\text{TIO}_0 \approx 0$ est la valeur du TIO de la matrice EPDM pure (avant vieillissement), $K_T \approx 818 \text{ min.L.mol}^{-1}$ et $K_T' \approx 817 \text{ min.L.mol}^{-1}$.

$n_{\text{AH}} = 4$ et $n_{\text{NH}} = 9,2$ sont les fonctionnalités respectives des deux antioxydants, et syn l'éventuelle synergie des actions combinées des deux antioxydants à la température (190°C) à laquelle est réalisé l'essai de TIO.

Rappelons que la concentration résiduelle en fonctions AH a été déterminée par spectrométrie IR dans la section précédente. Si $\text{syn} = 0$, la valeur de TIO permet alors de déduire [NH]. Si par contre, comme dans la grande majorité des cas, $\text{syn} \neq 0$, il est alors nécessaire de connaître, au préalable, l'expression mathématique des variations de syn avec [AH] et [NH] pour pouvoir déterminer [NH]. Dans notre cas, malheureusement, il existe une réelle synergie des actions combinées des deux antioxydants à 190°C comme le montre le **Tableau 39**, et nous ne connaissons pas la fonction $\text{syn} = f([\text{AH}], [\text{NH}])$. Pour mieux voir la synergie, l'augmentation correspondante de TIO est indiquée en % dans le **Tableau 39**.

Tableau 39 : TIO, synergie (syn) et augmentation correspondante de TIO (syn/TIO en %) à 190°C dans l'oxygène pur pour la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w de mélange Irganox 1010 - Chimassorb 944.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	TIO (min)	syn (min)	$\frac{syn}{TIO}$ (%)
0,3 - 0	$(2,1 \pm 0,8).10^{-3}$	$7,3 \pm 0,8$	0	0
0,2 - 0,1	$(1,6 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	$13,0 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,6$	$(47 \pm 3)\%$
0,15 - 0,15	$(6,0 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(4,7 \pm 0,3).10^{-4}$	$17,5 \pm 2,5$	$10,4 \pm 2,6$	$(58 \pm 6)\%$
0,1 - 0,2	$(1,2 \pm 0,2).10^{-3}$ - $(6,0 \pm 0,2).10^{-4}$	$14,5 \pm 3,5$	$7,7 \pm 3,3$	$(50 \pm 11)\%$
0 - 0,3	$(9,1 \pm 0,8).10^{-4}$	$7,3 \pm 0,3$	0	0

Comme à 140 et 150°C, le meilleur système de stabilisation à 190°C est clairement le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. C'est la raison pour laquelle, dans cette partie, les mesures de TIO n'ont pas pu être utilisées pour suivre la consommation chimique des fonctions amines comme dans la partie précédente, mais seulement pour avoir une vue globale sur la cinétique de disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes (à la fois AH et NH) au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM. C'est donc le modèle cinétique qui devra prédire cette consommation une fois qu'il aura été validé par l'expérience.

A titre d'exemple, la **Figure 140** montre l'évolution du TIO au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0-0,3), (0,1-0,2), (0,15-0,15), (0,2-0,1) et (0,3-0)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

La **Figure 141** montre l'effet de la température sur la cinétique de disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes (à la fois AH et NH).

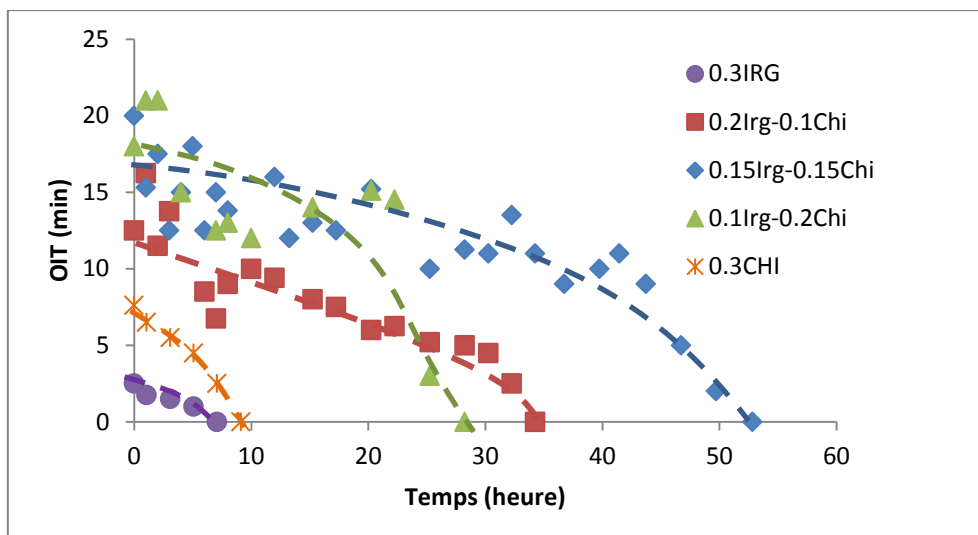


Figure 140 : Disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes (à la fois AH et NH) au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

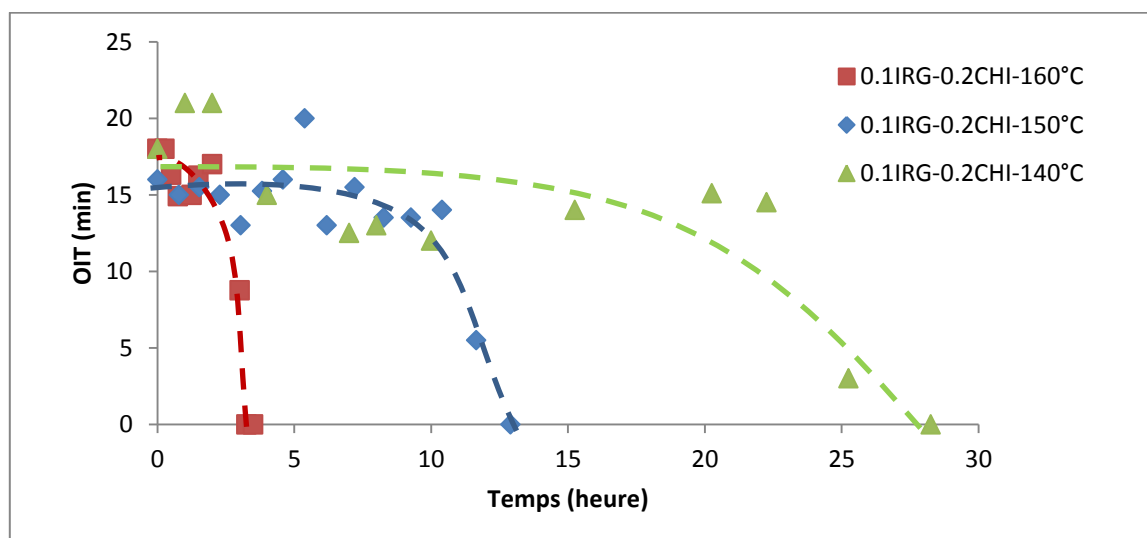


Figure 141 : Disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes (à la fois AH et NH) au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,1-0,2)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. Effet de la température.

Le temps t_{TIO} nécessaire pour faire disparaître toutes les fonctions stabilisantes dans la matrice EPDM a été déterminé graphiquement. Les valeurs de t_{TIO} sont regroupées dans le **Tableau 40**.

Tableau 40 : Temps nécessaire pour faire disparaître toutes les fonctions stabilisantes à la fois (AH et NH) au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w de mélange d'antioxydants.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t _{TIO} (min)
0,3 - 0	(2,1 ± 0,8).10 ⁻³	140	802
		150	323
		160	200
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³ - (3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴	140	1095
		150	560
		160	120
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,1).10 ⁻³ - (4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴	140	3076
		150	1504
		160	195
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³ - (6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴	140	1515
		150	556
		160	180
0 - 0,3	(9,1 ± 0,8).10 ⁻⁴	140	500
		150	402
		160	337

On trouve des valeurs de t_{TIO} comparables à celles qui ont été déterminées précédemment pour t_{AH} (**Tableau 37**). On conclut que les fonctions AH et NH sont consommées simultanément et non pas, l'une après l'autre.

5.2. Suivi de l'accumulation des produits d'oxydation

Nous avons aussi suivi par spectrométrie IR l'accumulation des produits carbonyles (entre 1680 et 1800 cm⁻¹) au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160, 150 et 140°C de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Grâce à la loi de Beer-Lambert et du coefficient d'extinction molaire précédemment choisi pour les espèces carbonyles ($\epsilon_{CO} = 300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$), nous avons déterminé la cinétique de formation des carbonyles.

A titre d'exemple, la **Figure 142** montre l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0-0,3), (0,1-0,2), (0,15-0,15), (0,2-0,1) et (0,3-0)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

La **Figure 143** montre l'effet de la température sur la cinétique d'accumulation des groupes carbonyles.

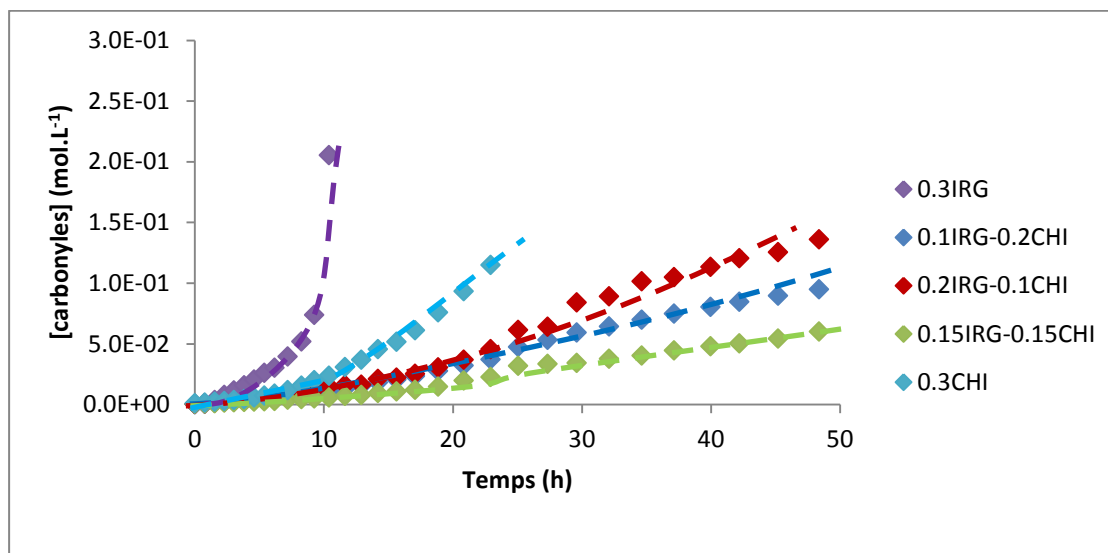


Figure 142 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique à 150°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

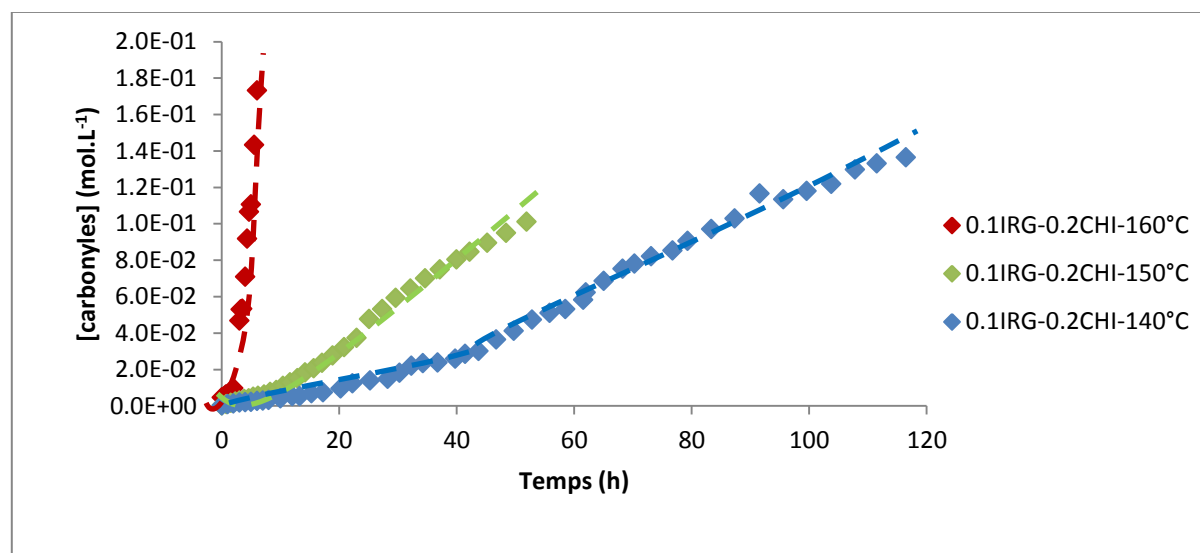


Figure 143 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la température.

Le temps d'induction t_{CO} et la vitesse maximale d'oxydation r_{CO} ont été déterminés graphiquement. Leurs valeurs sont regroupées dans le **Tableau 41**.

Tableau 41 : Grandeurs caractérisant l'accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique entre 140 et 160°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w de mélange d'antioxydants.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t_{AH} (min)	t_{TIO} (min)	t_{CO} (min)	r_{CO} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,3 - 0	$(2,1 \pm 0,8).10^{-3}$	140	833	802	984	$1,2.10^{-5}$
		150	371	323	528	$4,2.10^{-5}$
		160	180	200	252	$5,0.10^{-5}$
0,2 - 0,1	$(1,6 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	140	1515	1095	915	$4,9.10^{-7}$
		150	590	560	542	$1,2.10^{-6}$
		160	180	120	126	$2,1.10^{-5}$
0,15 - 0,15	$(6,0 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(4,7 \pm 0,3).10^{-4}$	140	2983	3076	2205	$2,8.10^{-7}$
		150	1251	1504	1024	$4,0.10^{-7}$
		160	180	195	204	$1,6.10^{-5}$
0,1 - 0,2	$(1,2 \pm 0,2).10^{-3}$ - $(6,0 \pm 0,2).10^{-4}$	140	1695	1515	1215	$5,3.10^{-7}$
		150	624	556	543	$7,3.10^{-7}$
		160	165	180	150	$1,5.10^{-5}$
0 - 0,3	$(9,1 \pm 0,8).10^{-4}$	140	-	500	516	$7,0.10^{-7}$
		150	-	402	435	$1,8.10^{-6}$
		160	-	337	361	$5,3.10^{-6}$

On retrouve des résultats similaires à ceux qui avaient été présentés dans les parties précédentes (**Tableau 27** et **Tableau 34**). L'oxydation s'auto-accélère brutalement dès que toutes les fonctions stabilisantes (aussi bien AH que NH) ont disparu de la matrice EPDM. Rappelons que les phénols et les HALS agissent simultanément pour bloquer l'oxydation pendant toute la période d'induction. C'est donc la durée de cette période qui doit être choisie pour évaluer les éventuelles synergies ou antagonismes des actions combinées de ces deux antioxydants. Comme attendu, t_{CO} est du même ordre de grandeur que t_{AH} et t_{TIO} . Ils varient tous les trois de la même façon avec la composition du mélange d'antioxydants (**Figure 144**). A ce stade des investigations, il ne fait plus aucun doute que le meilleur système de stabilisation entre 140 et 190°C est le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

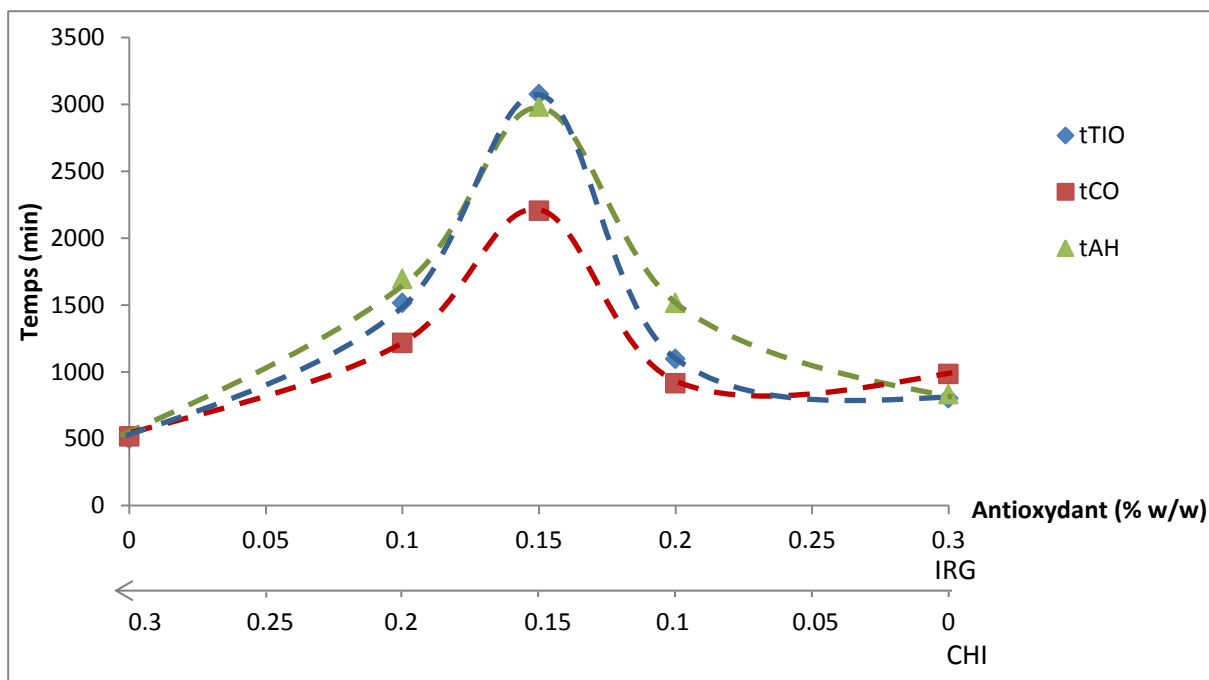


Figure 144 : Variation de t_{AH} , t_{TIO} et t_{CO} avec la composition du mélange d'antioxydants de la matrice EPDM à 140°C dans l'air.

D'après le scénario la plus probable qui a été retenu pour établir le modèle cinétique, au terme de la période d'induction, toutes les fonctions phénoliques et amines ont disparu de la matrice EPDM. Cependant, rappelons que les fonctions amines ont été remplacées par des radicaux nitroxyles NO° , qui sont les fonctions actives des HALS. Ces dernières continuent à ralentir l'oxydation de la matrice EPDM au terme de la période d'induction. Comme attendu, à 160°C, la vitesse d'oxydation r_{CO} est bien une fonction décroissante de la concentration initiale en HALS. Cependant, le **Tableau 41** montre des comportements beaucoup plus complexes à expliquer à 140 et 150°C. En effet, à ces deux températures, il semblerait que la vitesse d'oxydation r_{CO} diminue avec la concentration initiale en HALS jusqu'à 0,15% w/w, puis réaugmente jusqu'à 0,3% w/w. Il semblerait donc qu'il existe encore, après la période d'induction, une protection optimale contre l'oxydation de la matrice EPDM pour le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. La seule explication plausible serait que l'antioxydant phénolique soit encore présent (probablement sous une forme dégradée) dans la matrice EPDM pour pouvoir interagir avec le HALS et ainsi, prolonger l'effet synergique. Un tel scénario n'a pas été pris en compte dans le modèle cinétique qui a été développé dans cette thèse. C'est la raison pour laquelle le modèle cinétique n'a pu être utilisé pour prédire le comportement de la matrice EPDM stabilisée par un mélange phénol/HALS que jusqu'au terme de la période d'induction.

5.1. Modélisation cinétique

Les deux modèles élémentaires, mis au point pour prédire la protection contre l'oxydation de la matrice EPDM par un seul type d'antioxydant (phénol ou HALS) dans les parties précédentes, ont été couplés pour tenter de rendre compte de l'effet synergique des différentes combinaisons phénol/HALS.

Les **Figure 145** à **Figure 151** montrent des exemples de simulation des courbes cinétiques de consommation chimique des fonctions phénoliques et amines, et des courbes de variation du temps nécessaire pour faire disparaître ces deux fonctions stabilisantes et du temps d'induction à l'oxydation avec la composition du mélange d'antioxydants, pour la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants dans l'air à 140°C, 150 et 160°C. On remarque que le modèle simule convenablement l'ensemble des données expérimentales et ainsi, confirme que le meilleur système de stabilisation est bien le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. Cependant, le modèle a beaucoup de mal à simuler le « pseudo-plateau » observé expérimentalement sur les courbes des **Figure 134** et **Figure 137**. L'existence réelle de ce dernier est posée. S'agit-il d'un artefact expérimental ? Par exemple, de la formation d'un produit d'oxydation (acide ? alcool ?) dont la bande d'absorption IR viendrait se superposer avec celle de la fonction phénolique vers 3600 cm^{-1} et ainsi, conduirait à une surestimation de la concentration des fonctions phénoliques ? Un tel produit devrait être le résultat de la réaction de stabilisation du HALS. Cependant, ce scénario est à exclure car un « pseudo plateau » apparaît aussi clairement sur les courbes cinétiques de TIO (**Figure 140** et **Figure 141**). Il semblerait donc que les fonctions phénoliques soient « protégées » par le HALS de l'attaque radicalaire par les radicaux peroxy PO_2° . Pour que le modèle cinétique rende compte de cette « protection », il faudrait probablement augmenter la valeur de la constante de vitesse k_{10} de la réaction $>\text{NH} + \text{PO}_2^\circ$. Cependant, il a été montré, dans le cas de la matrice EPDM stabilisée par le HALS seul, que cette constante était négligeable (n'avait aucun effet sur la cinétique de consommation chimique du HALS du moment qu'elle restait inférieure à $10^3\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Ce point mériterait manifestement d'être reconsidéré.

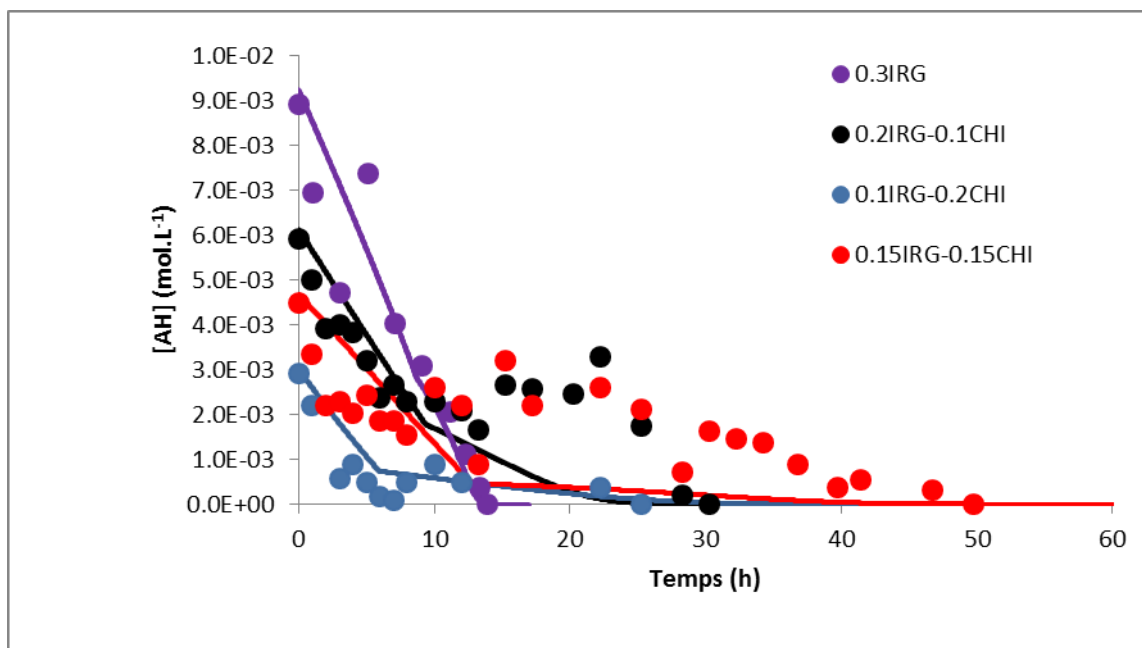


Figure 145 : Simulation de la disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,3-0), (0,2-0,1), (0,15-0,15), (0,1-0,2) et (0-0,3)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

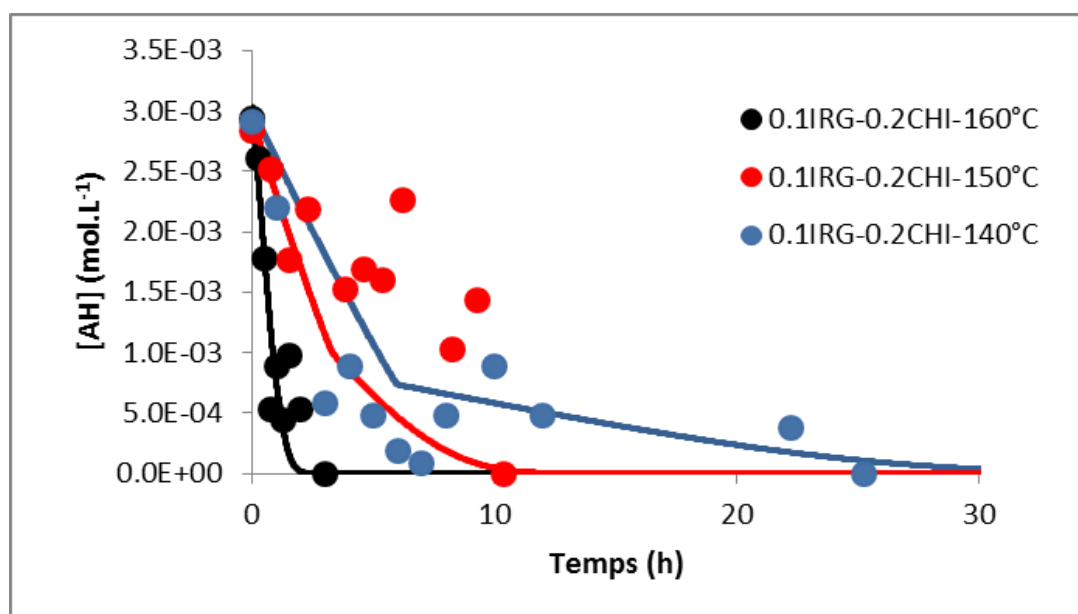


Figure 146 : Simulation de la disparition des fonctions phénoliques au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160, 150 et 140°C de la matrice EPDM stabilisée par (0,1-0,2)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

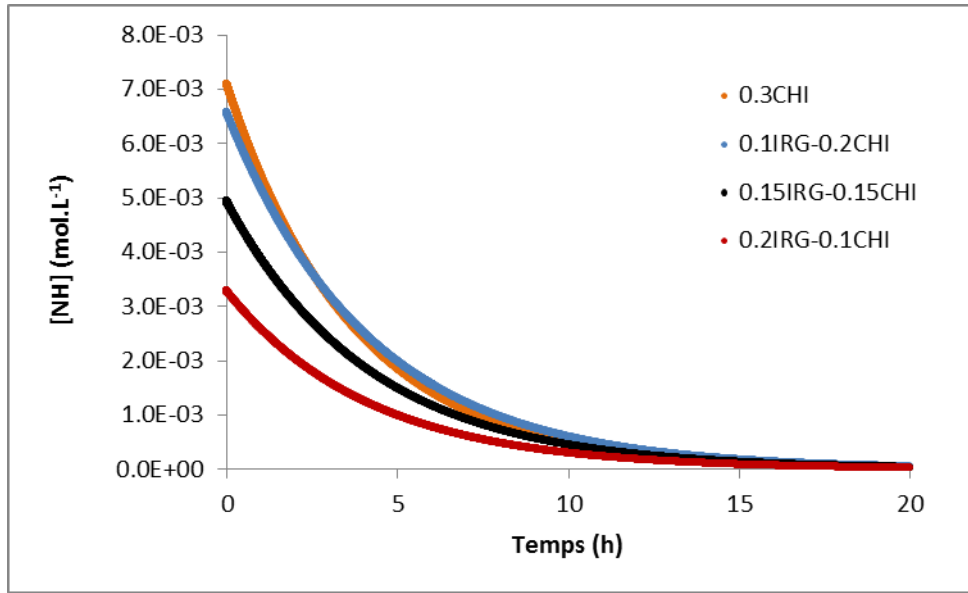


Figure 147 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement thermique à 140°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,2-0,1), (0,15-0,15), (0,1-0,2) et (0-0,3)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

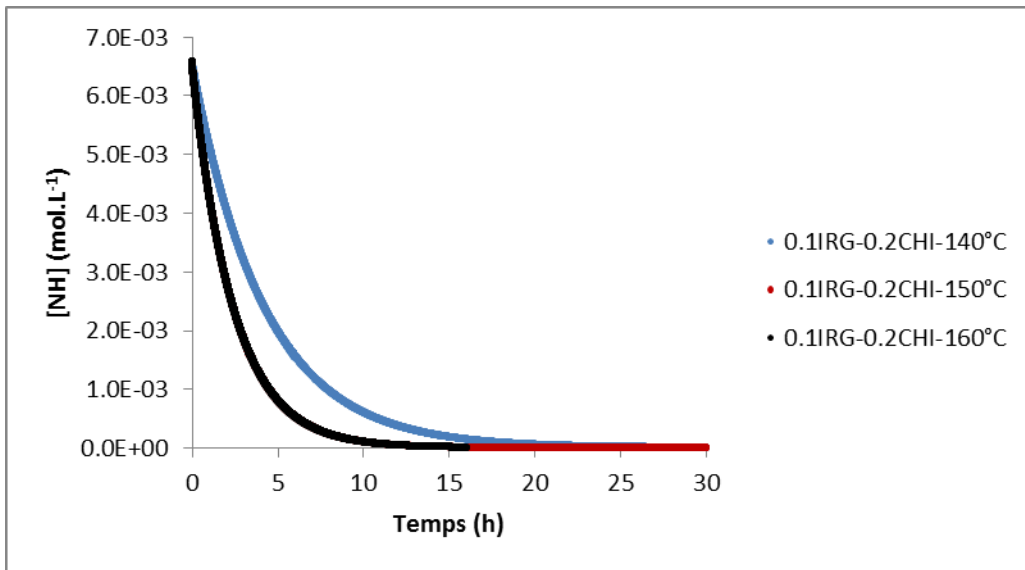


Figure 148 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement thermique dans l'air à 160, 150 et 140°C de la matrice EPDM stabilisée par (0,1-0,2)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

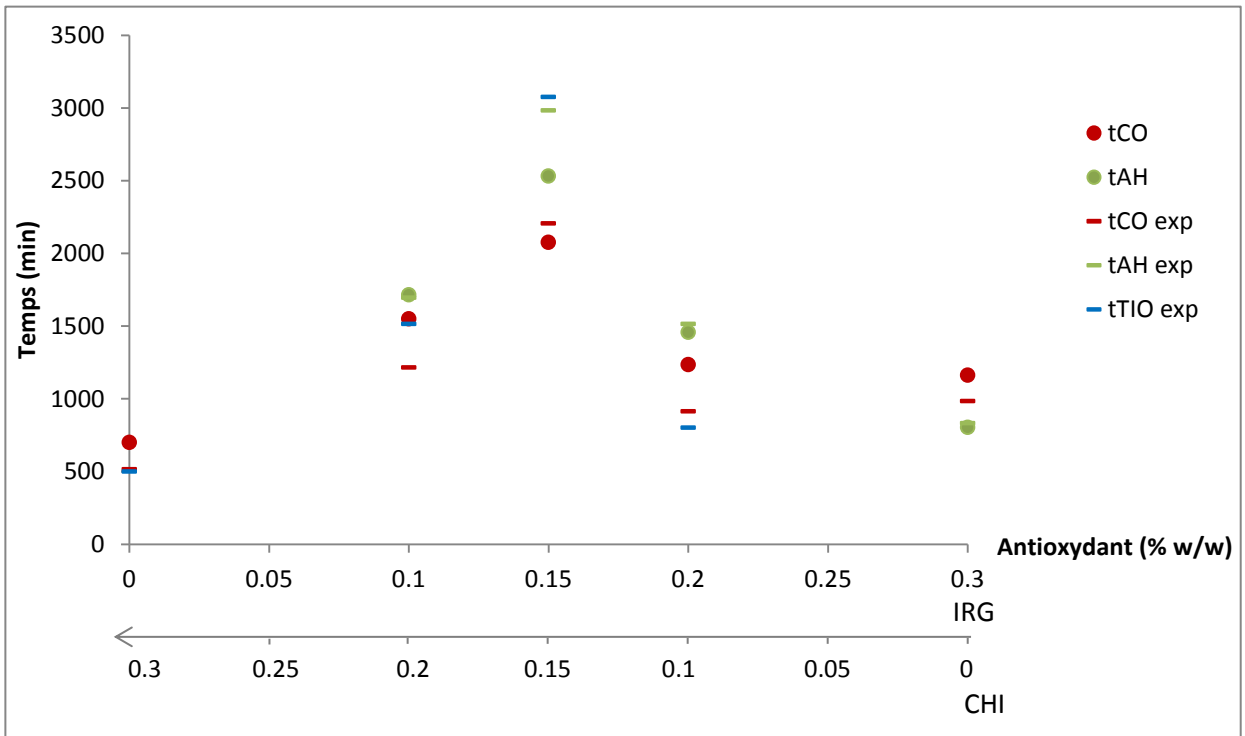


Figure 149 : Simulation des variations de t_{AH} et t_{CO} avec la composition du mélange d'antioxydants de la matrice EPDM à 140°C dans l'air.

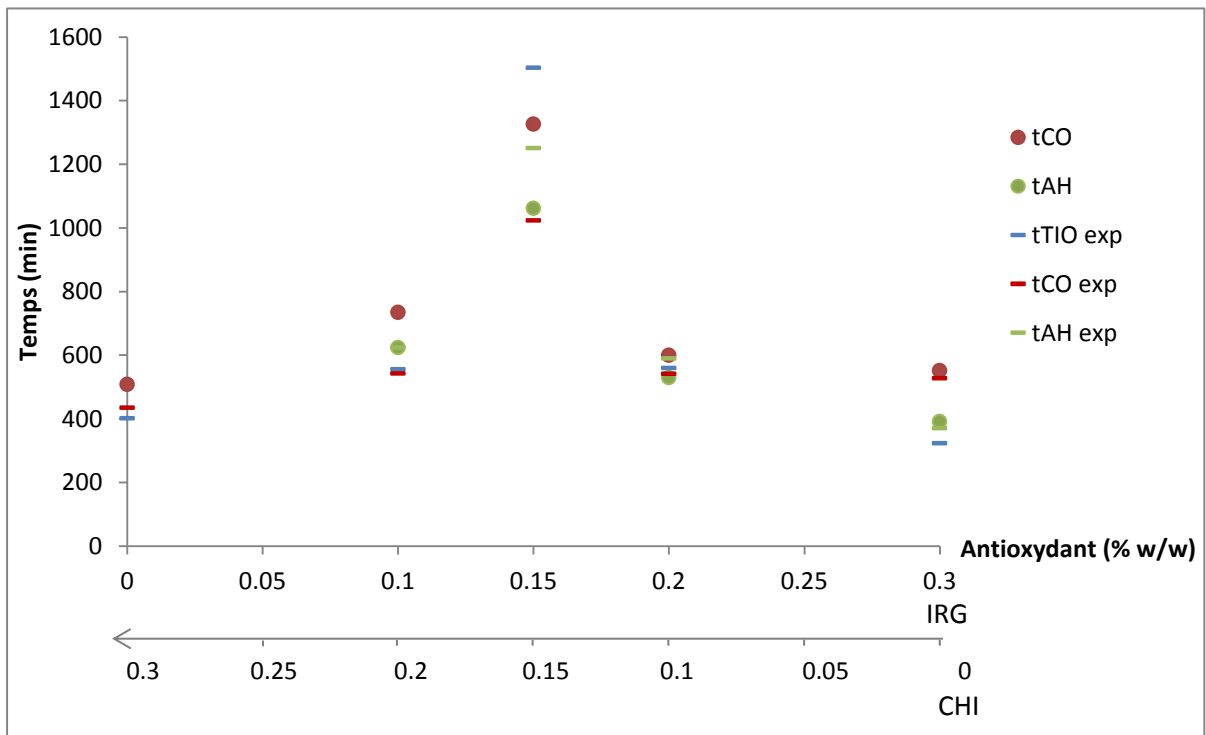


Figure 150 : Simulation des variations de t_{AH} et t_{CO} avec la composition du mélange d'antioxydants de la matrice EPDM à 150°C dans l'air.

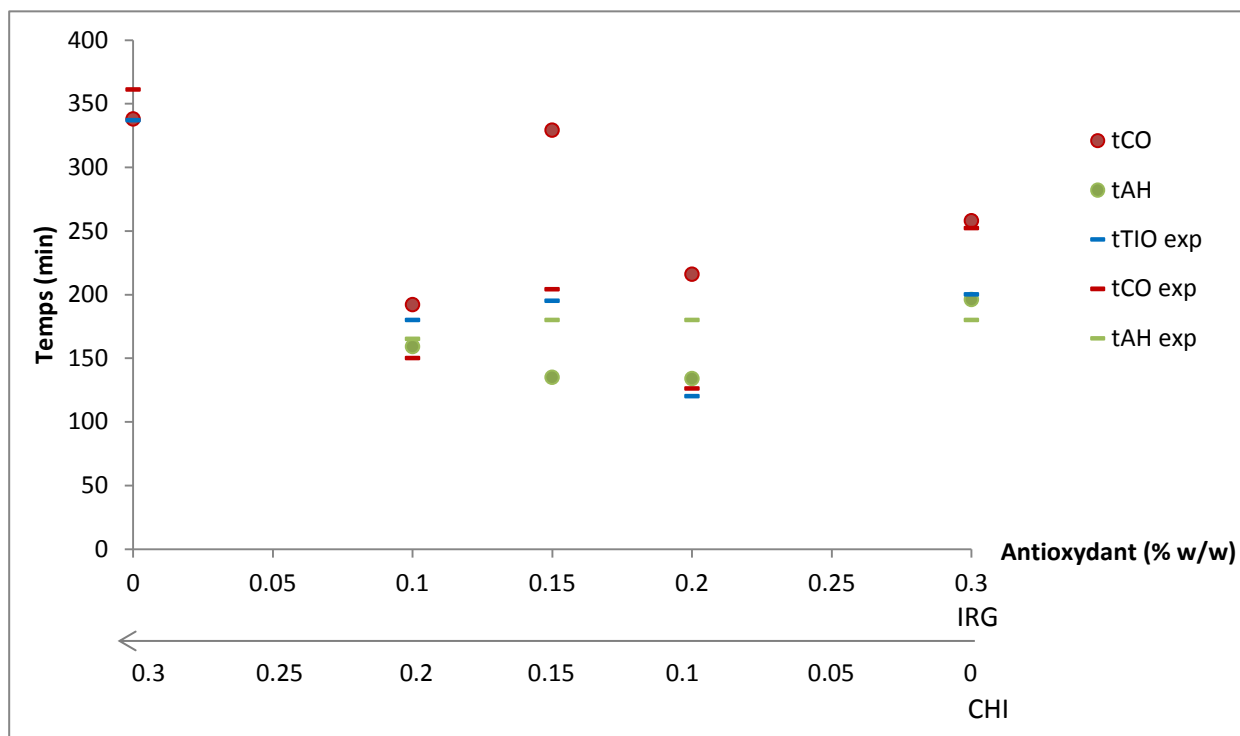


Figure 151 : Simulation des variations de t_{AH} et t_{CO} avec la composition du mélange d'antioxydants de la matrice EPDM à 160°C dans l'air.

L'ensemble des simulations a été obtenu à l'aide des paramètres cinétiques du **Tableau 42**. Ces valeurs sont quasiment identiques à celles qui avaient été identifiées pour la matrice EPDM stabilisée par un seul type d'antioxydant (phénol ou HALS) dans les parties précédentes (**Tableau 28** et **Tableau 35**). Nous ne les commenterons pas davantage ici.

Tableau 42 : Paramètres cinétiques utilisés pour modéliser la thermo-oxydation de la matrice EPDM stabilisée par le mélange phénol/HALS entre 140 et 160°C.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³ (3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴	140°C	2,0.10 ⁻⁸	(2,2 ± 0,8) .10 ⁻⁸	1,0.10 ⁵	1,0.10 ⁵	4,0.10 ⁻²	(4,5 ± 0,5) .10 ⁻²	7,0.10 ⁵	(4,5 ± 2,5) .10 ⁵
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,1).10 ⁻³ (4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴		2,0.10 ⁻⁸		1,0.10 ⁵		4,0.10 ⁻²		7,0.10 ⁵	
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³ (6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴		2,0.10 ⁻⁸		1,0.10 ⁵		4,0.10 ⁻²		7,0.10 ⁵	
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³ (3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴	150°C	2,3.10 ⁻⁸	(2,7 ± 0,7) .10 ⁻⁸	2,0.10 ⁵	2,0.10 ⁵	7,0.10 ⁻²	(7,0 ± 1,0) .10 ⁻²	1,0.10 ⁶	(8,5 ± 1,5) .10 ⁵
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,06).10 ⁻³ (4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴		2,0.10 ⁻⁸		2,0.10 ⁵		7,0.10 ⁻²		1,0.10 ⁶	
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³ (6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴		2,3.10 ⁻⁸		2,0.10 ⁵		7,0.10 ⁻²		1,0.10 ⁶	
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³ (3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴	160°C	6,3.10 ⁻⁸	(6,5 ± 3,3) .10 ⁻⁸	5,0.10 ⁵	(5,0 ± 1,0) .10 ⁵	5,0.10 ⁻²	(7,0 ± 2,0) .10 ⁻²	1,0.10 ⁶	(3,5 ± 2,5) .10 ⁶
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,06).10 ⁻³ (4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴		3,3.10 ⁻⁸		5,0.10 ⁵		7,0.10 ⁻²		1,1.10 ⁶	
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³ (6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴		6,3.10 ⁻⁸		5,0.10 ⁵		7,0.10 ⁻²		1,5.10 ⁶	

La validité du modèle général de vieillissement thermique de la matrice EPDM stabilisée par un mélange phénol/HALS a donc été vérifiée avec succès. Celui-ci peut être maintenant utilisé pour prédire l'évolution de grandeurs chimiques difficilement accessibles expérimentalement, comme la consommation chimique des fonctions amines (**Figure 149** à **Figure 151**).

Le modèle cinétique confirme que le temps nécessaire pour consommer chimiquement toutes les fonctions amines t_{NH} est du même ordre de grandeur que t_{AH} et t_{CO} . Ainsi, les fonctions AH et NH sont consommées simultanément, et non pas l'une après l'autre, au cours du vieillissement thermique de la matrice EPDM. On comprend mieux alors pourquoi on a une synergie des actions combinées de ces deux antioxydants. Il s'agit d'un effet purement cinétique résultant simplement du fait que ces deux antioxydants agissent à des niveaux différents du schéma mécanistique d'oxydation :

- Le phénol capte les radicaux peroxy PO_2° .
- Alors que le HALS capte les radicaux alkyles P° .

La question suivante se pose maintenant. Cette synergie est-elle toujours présente à basse température, en particulier sous irradiation γ ?

6. Vieillissement radiothermique sous irradiation γ à basse température

6.1. Résultats expérimentaux

La quatrième et dernière étape de ce travail a donc consisté à analyser l'effet supplémentaire de l'irradiation γ sur la cinétique d'oxydation de la matrice EPDM pure et stabilisée par chaque type d'antioxydant (phénol ou HALS), mais aussi par différentes combinaisons de ces deux antioxydants.

Concernant la matrice EPDM pure, une première interrogation importante est de savoir dans quel régime cinétique (« thermique pur », « radiothermique » ou « radiochimique pur ») on se situe (voir **Figure 6** du Chapitre 1). Cette information peut être obtenue de plusieurs façons. La plus simple, mais aussi la plus fiable, consiste à vérifier l'expression mathématique des variations de la durée de vie (ou du temps d'induction à l'oxydation) avec l'intensité d'irradiation [9]. Malheureusement, les durées d'irradiation choisies dans cette étude sont trop courtes pour observer une oxydation significative de la matrice EPDM et ainsi, déterminer des valeurs relativement fiables de t_{CO} . La **Figure 152** montre clairement que les groupes carbonyles ne sont pratiquement pas détectables sous 0,1 kGy/h-45°C et 1 kGy/h-51,5°C, puisque leur concentration est largement inférieure à 0,05 mol.L⁻¹. Ils commencent à peine à être détectés après un t_{CO} d'environ 20h sous 10 kGy/h-63,5°C. C'est la raison pour laquelle,

dans cette partie, les courbes cinétiques d'accumulation des produits carbonyles et les paramètres cinétiques correspondants (t_{CO} et r_{CO}) ne seront ni montrés ni discutés pour la matrice EPDM pure, mais aussi stabilisée.

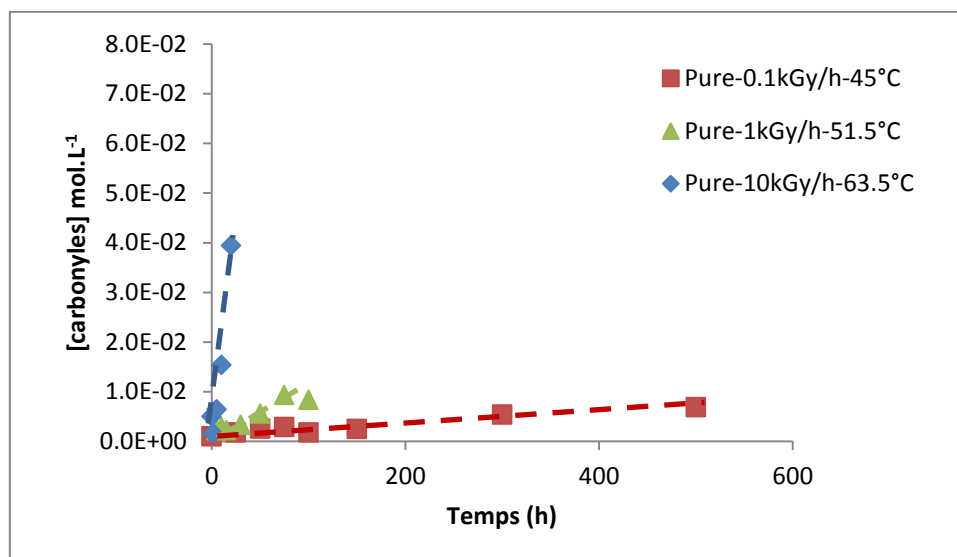


Figure 152 : Accumulation des groupes au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1-45°C et 10 kGy/h-63,5°C à basse température dans l'air de la matrice EPDM.

La seconde manière d'obtenir l'information recherchée, est de supposer que la matrice EPDM pure se comporte comme une matrice PE pure quand elle est soumise à un vieillissement radiothermique. Cette hypothèse se justifie par le fait que la matrice EPDM étudiée possède une haute teneur en unités éthyléniques (typiquement Eth > 60% molaire). Cette hypothèse a été déjà vérifiée avec succès dans le cas du vieillissement thermique pur. Elle peut être maintenant généralisée au vieillissement radiothermique car la seule valeur de t_{CO} disponible pour la matrice EPDM pure (sous 10 kGy/h-63,5°C) se superpose relativement bien aux points de la courbe maitresse $\log(t_F) = f(\log(I))$ établie dans une étude précédente pour la matrice PE pure (**Figure 153**) [9].

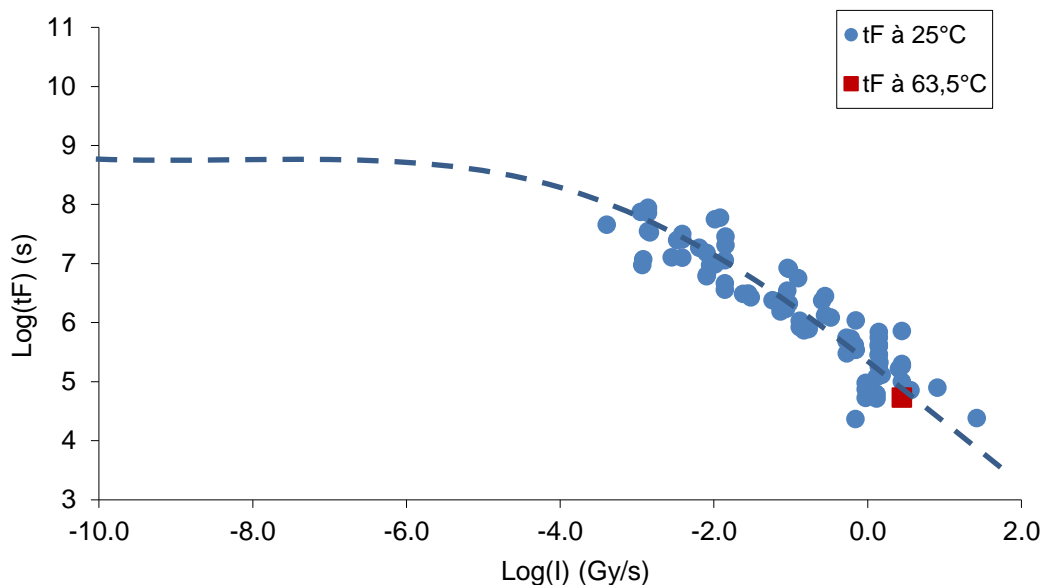


Figure 153 : Courbe maitresse de la durée de vie t_F à température ambiante de la matrice EPDM pure en fonction du débit de dose I . Superposition du temps d'induction à l'oxydation t_{CO} obtenu à 63,5°C.

Dans ce cas, on peut utiliser la courbe maitresse de la **Figure 153** pour déterminer dans quel domaine cinétique on se situe exactement. Rappelons que la frontière I_R entre les régimes « radiothermique » et « radiochimique pur » est de l'ordre de 2 kGy/h. Les trois débits de dose retenus pour cette étude se situent donc de part et d'autre de cette frontière. Les deux plus faibles (0,1 et 1 kGy/h) se situent dans la plus haute partie du régime « radiothermique ». Le plus fort (10 kGy/h) se situe dans la plus basse partie du régime « radiochimique pur ». Dans ces conditions, il est important de noter que l'élévation de la température ambiante, causée par l'échauffement des matériaux sous irradiation γ , n'aura presque aucune incidence sur la cinétique d'oxydation de la matrice EPDM puisque l'on est très loin du régime « thermique pur ». A titre d'illustration, l'effet de la température sur la durée de vie (ou le temps d'induction à l'oxydation) a été schématisé sur la **Figure 154**.

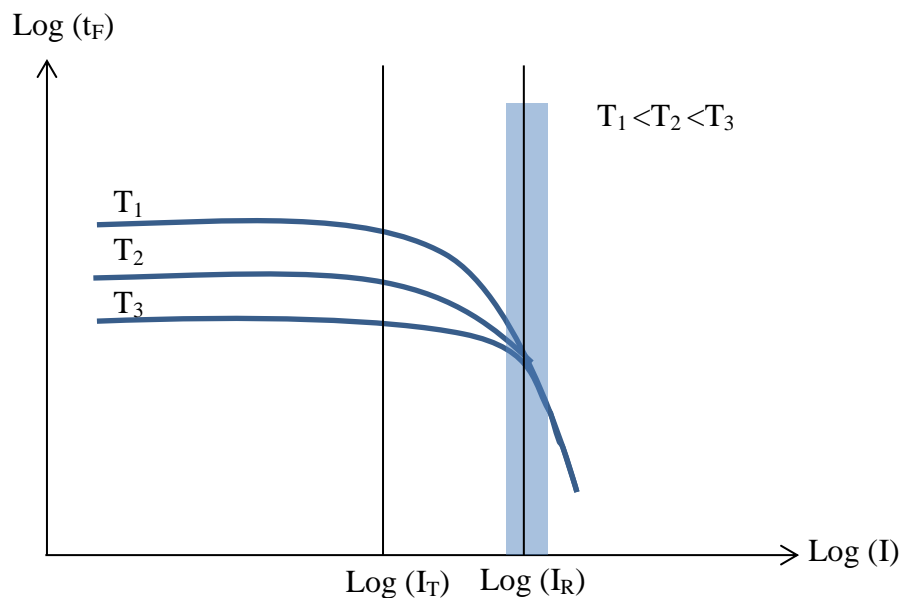


Figure 154 : Effet de la température sur la durée de vie de la matrice EPDM sous irradiation. La zone hachurée indique le domaine de débits de dose exploré dans cette thèse.

Pour les mêmes raisons, comme déjà vu à la fin du Chapitre 3 (**Figure 90**), la concentration en phénol n'aura presque aucune incidence sur la cinétique d'oxydation de la matrice EPDM. A titre d'illustration, l'effet de la concentration en phénol sur la durée de vie (ou le temps d'induction à l'oxydation) est schématisé sur la **Figure 155**.

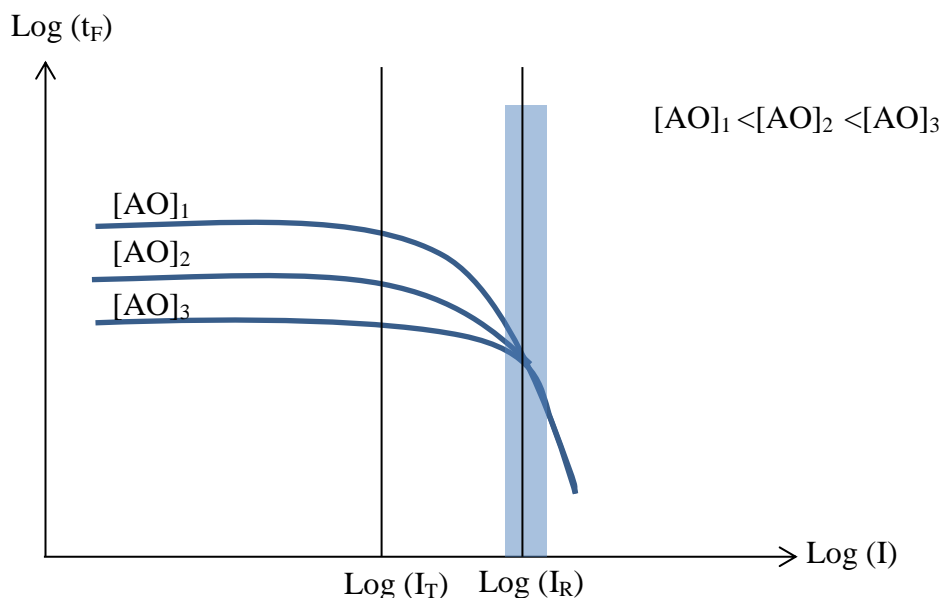


Figure 155 : Effet de la concentration en phénol sur la durée de vie de la matrice EPDM sous irradiation. La zone hachurée indique le domaine de débits de dose exploré dans cette thèse.

C'est bien ce que l'on observe expérimentalement. A titre d'exemple, les **Figure 156** et **Figure 157** montrent l'évolution de la concentration des fonctions phénoliques et des groupes esters de l'Irganox 1010 au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3, et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

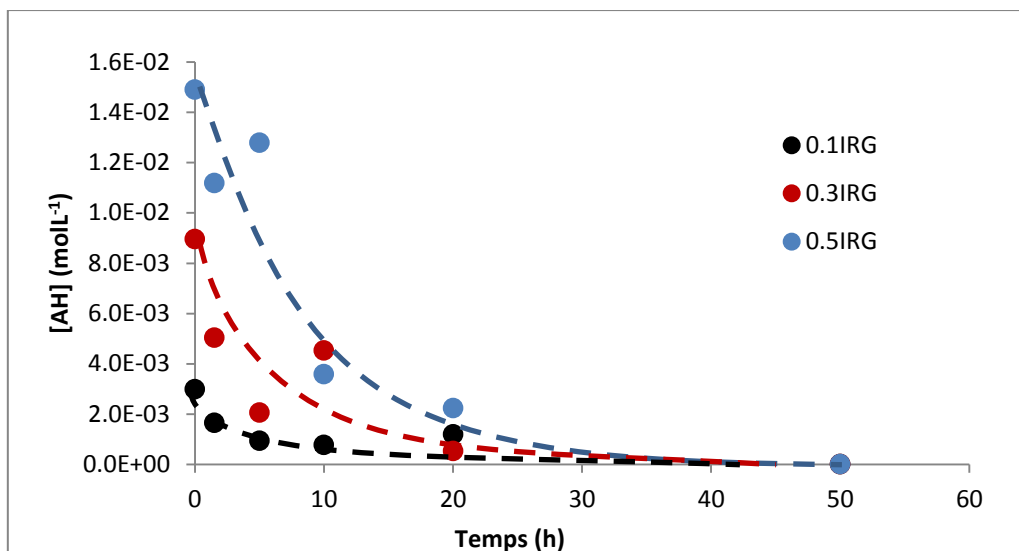


Figure 156 : Consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Irganox 1010.

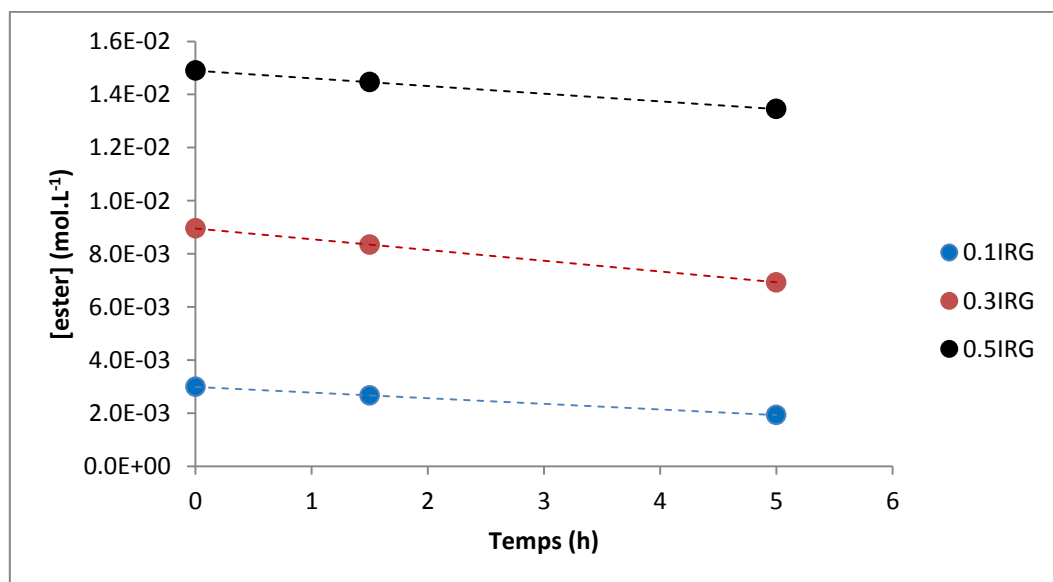


Figure 157 : Perte physique des groupes esters au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Irganox 1010.

Il apparaît clairement que les différences de stabilité initiales des trois formulations sont rapidement gommées par l'irradiation γ . Ainsi, au final, les trois formulations présentent une même valeur de t_{AH} , de l'ordre de 30h. Comme attendu, à basse température, proche de l'ambiante, la perte physique de l'Irganox 1010 est largement négligeable devant sa consommation chimique. Les fonctions phénoliques sont donc essentiellement consommées par les radicaux peroxy PO_2° générés par l'oxydation.

Les **Figure 158** et **Figure 159** montrent l'effet de l'intensité de l'irradiation γ sur la cinétique de disparition de l'antioxydant. Comme attendu, l'augmentation de l'intensité accélère la consommation chimique des fonctions phénoliques. De plus, l'élévation de la température ambiante, causée par l'échauffement des matériaux sous irradiation γ , accélère la cinétique de perte physique des groupes esters.

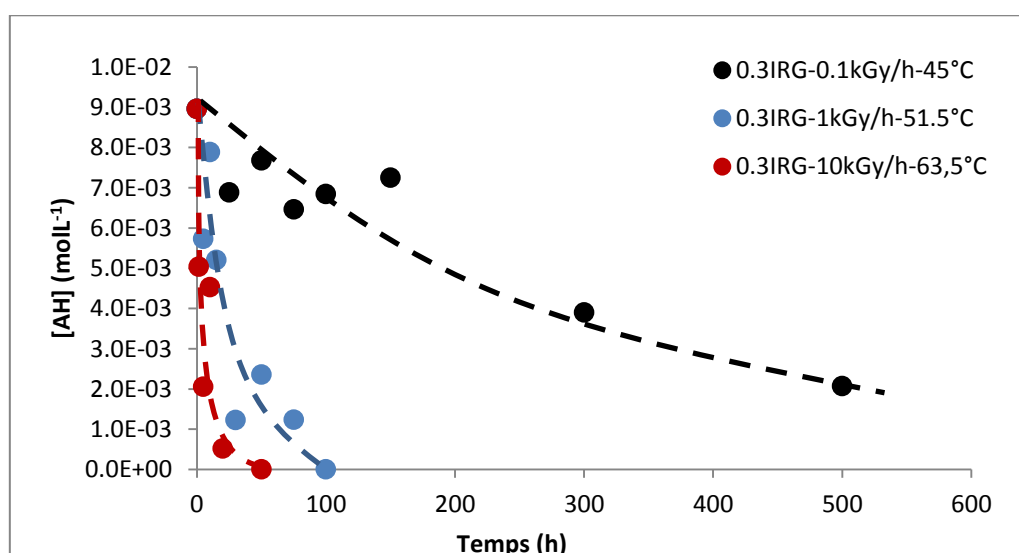


Figure 158 : Consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w d'Irganox 1010. Effet de l'intensité de l'irradiation γ .

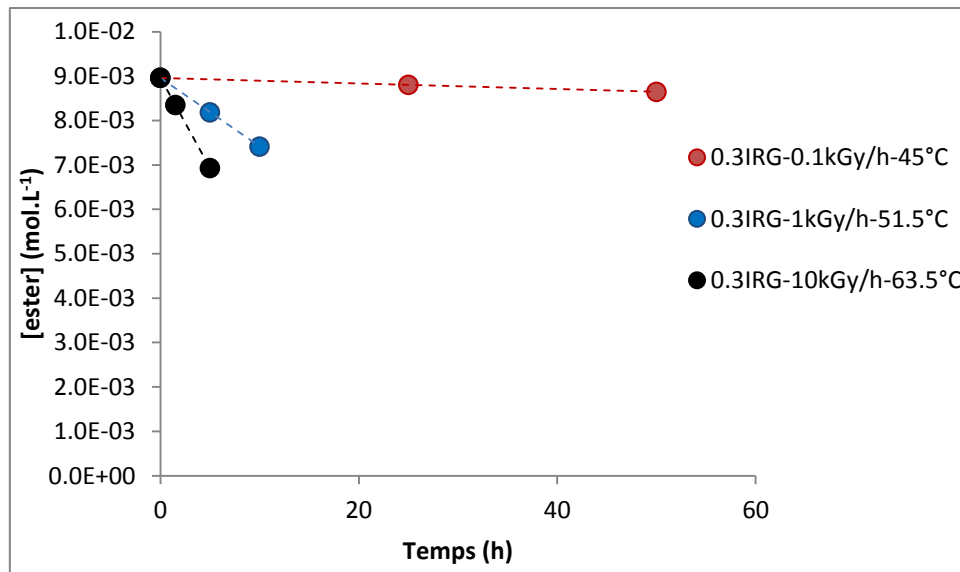


Figure 159 : Perte physique des groupes esters au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w d'Irganox 1010. Effet de la température.

La question de la résistance à l'irradiation du Chimassorb 944 se pose maintenant. D'un côté, en raison de son mécanisme d'action spécifique, régénérant sans cesse la fonction stabilisante NO°, on peut s'attendre à ce que cet antioxydant protège efficacement la matrice EPDM contre l'oxydation sous irradiation. D'un autre côté, il a été montré, dans la troisième partie de ce chapitre, que l'efficacité du Chimassorb 944 devenait inférieure à celle de l'Irganox 1010 dès 140°C, et que cet écart devrait s'accroître à plus basse température. A titre d'exemple, les **Figure 160** et **Figure 161** montrent l'évolution de la concentration en fonctions amines et triazines du Chimassorb 944 au cours du vieillissement radiothermique sous 1 kGy/h-51,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944. Comme observé pour l'Irganox 1010, les différences de stabilité initiales des trois formulations sont ici aussi gommées par l'irradiation γ . Au final, les trois formulations présentent une même valeur de t_{NH} , de l'ordre de 100h. Ainsi, comme suspecté dans la troisième partie de ce chapitre, il semblerait que la fonction stabilisante NO° du HALS ne soit pas régénérée assez vite pour permettre une protection efficace de la matrice EPDM contre l'oxydation sous irradiation γ à basse température. La constante de vitesse correspondante k_{14} sera évaluée plus loin par le modèle cinétique.

De plus, comme déjà observé dans la troisième partie de ce chapitre entre 140 et 160°C, la perte physique du Chimassorb 944 est largement négligeable devant sa consommation chimique à basse température proche de l'ambiante. C'est la raison pour laquelle cette perte sera ignorée dans le modèle général de vieillissement radiothermique de la matrice EPDM.

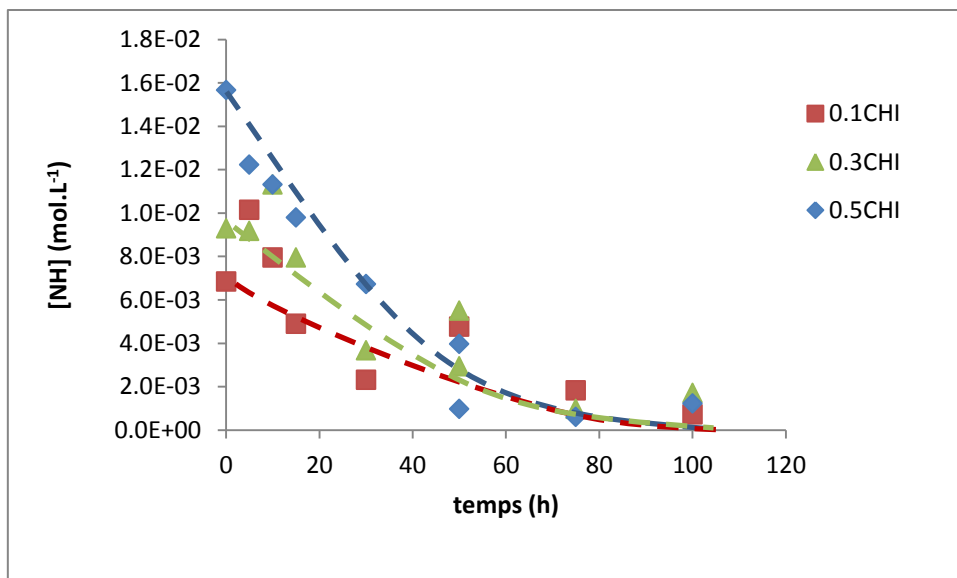


Figure 160 : Consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement radiothermique sous 1 kGy/h-51,5 °C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Chimassorb 944.

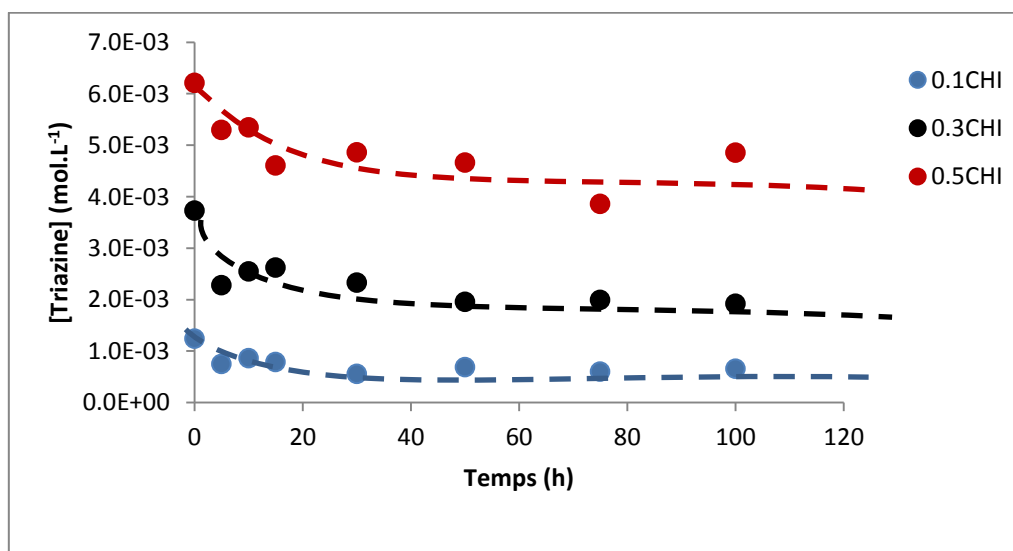


Figure 161 : Perte physique des fonctions triazines au cours du vieillissement radiothermique sous 1 kGy/h-51,5 °C dans l'air de la matrice EPDM. Effet de la concentration initiale en Chimassorb 944.

La **Figure 162** et **Figure 163** montrent l'effet de l'intensité de l'irradiation γ sur la cinétique de disparition de l'antioxydant. Comme attendu, l'augmentation de l'intensité accélère la consommation chimique des fonctions amines. De plus, comme pour l'Irganox 1010, l'élévation de la température accélère la cinétique de perte physique du Chimassorb 944.

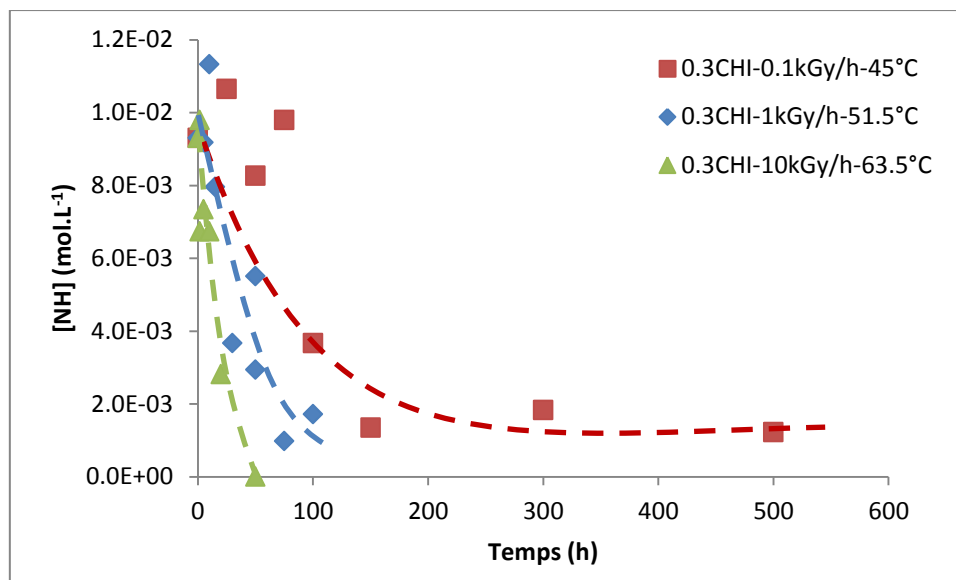


Figure 162 : Consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,5% w/w de Chimassorb 944. Effet de l'intensité de l'irradiation γ .

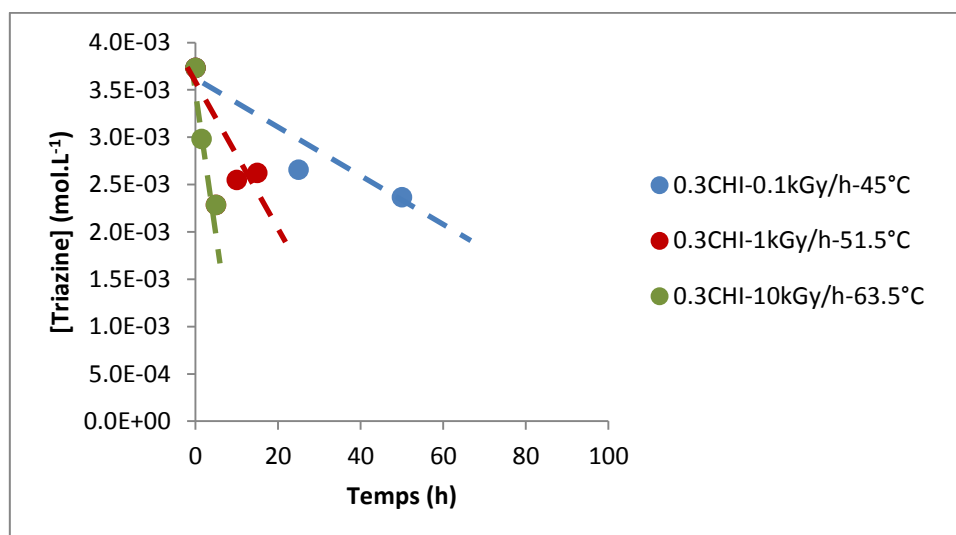


Figure 163 : Perte physique des fonctions triazines au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944. Effet de la température.

La question de la résistance à l'irradiation γ des différentes combinaisons phénol/HALS se pose à son tour. Qu'en est-il de la synergie de ces mélanges ? Est-elle préservée ou disparaît-elle sous irradiation ? Si elle est préservée, quel est le meilleur système de stabilisation ? Est-ce toujours le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de ces deux antioxydants ?

A titre d'exemple, la **Figure 164** et **Figure 165** montrent l'évolution de la concentration des fonctions phénoliques de l'Irganox 1010 et du temps d'induction à l'oxydation (rappelons que, dans le cas des mélanges phénol/HALS, la concentration en fonctions amines n'est pas directement accessible) au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,3-0), (0,2-0,1), (0,15-0,15), (0,1-0,2) et (0-0,3)% w/w de mélange Irganox 1010/Chimassorb 944.

Comme pour le phénol ou le HALS seul, il apparaît clairement que les différences de stabilité initiales (et en particulier, la synergie) sont gommées par l'irradiation γ . En effet, toutes les formulations présentent une même valeur de t_{AH} et t_{TIO} , de l'ordre de 30h. La synergie observée à haute température (entre 140 et 190°C) en absence d'irradiation γ , n'existe plus à basse température (entre 45 et 63°C) sous irradiation γ . Le modèle cinétique permettra de vérifier plus loin si l'incapacité du HALS à se régénérer à basse température permet aussi d'expliquer la disparition de la synergie.

En effet, on peut raisonnablement supposer que la consommation chimique rapide des fonctions stabilisantes NH et NO° du HALS, par la multitude de radicaux (respectivement PO₂° et P°) générés par l'irradiation, supprime le « pseudo-plateau » qui avait été observé sur les courbes cinétiques de concentration des fonctions phénoliques et de TIO dans la partie précédente (**Figure 134**, **Figure 137**, **Figure 140** et **Figure 141**). Les fonctions phénoliques ne seraient alors plus « protégées » par les HALS contre l'oxydation.

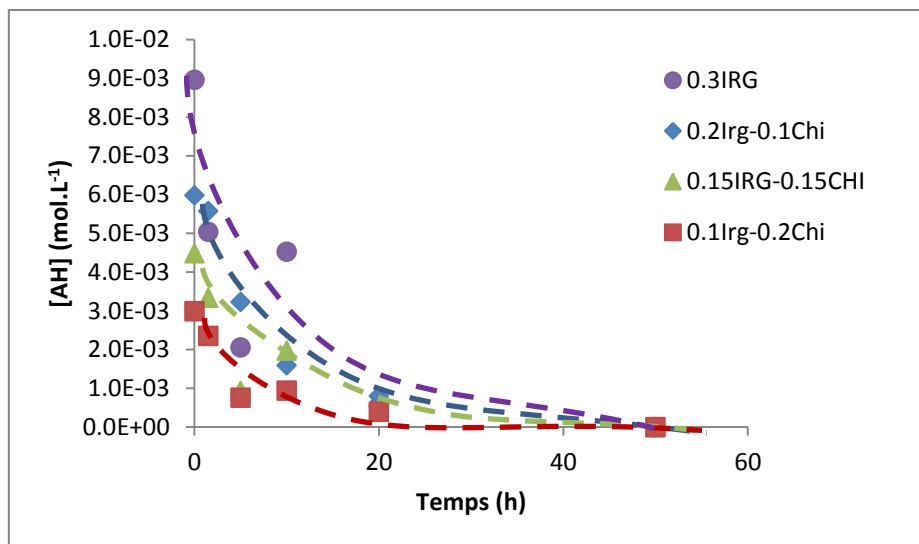


Figure 164 : Consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

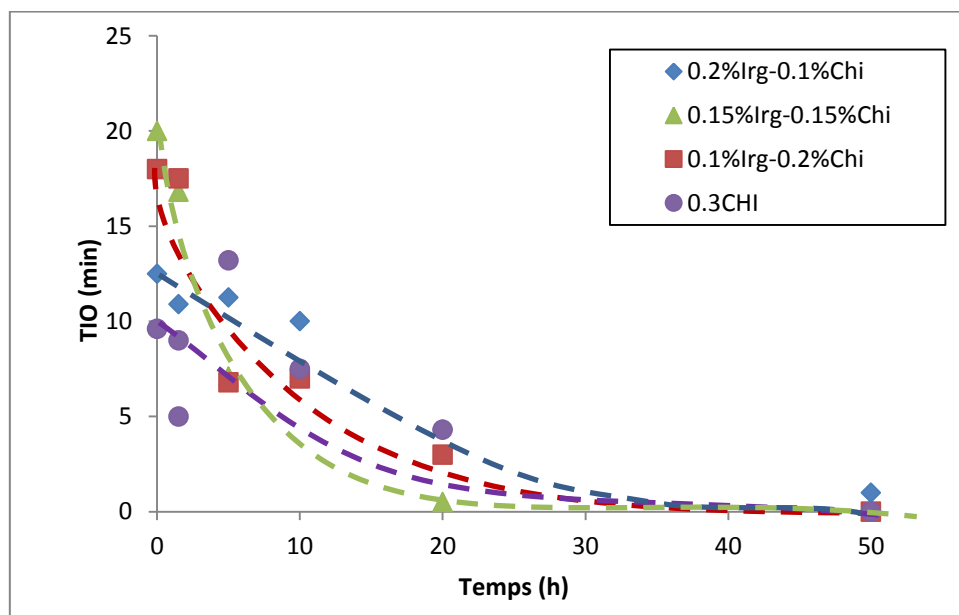


Figure 165 : Consommation chimique de l'ensemble des fonctions stabilisantes (à la fois AH et NH) au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants. Effet de la composition du mélange d'antioxydants.

La **Figure 166** et **Figure 167** montrent l'effet de l'intensité de l'irradiation γ sur la cinétique de consommation chimique de l'ensemble des fonctions stabilisantes. Comme pour le phénol et le HALS seul, l'augmentation de l'intensité accélère cette consommation dans le cas des mélanges phénol/HALS.

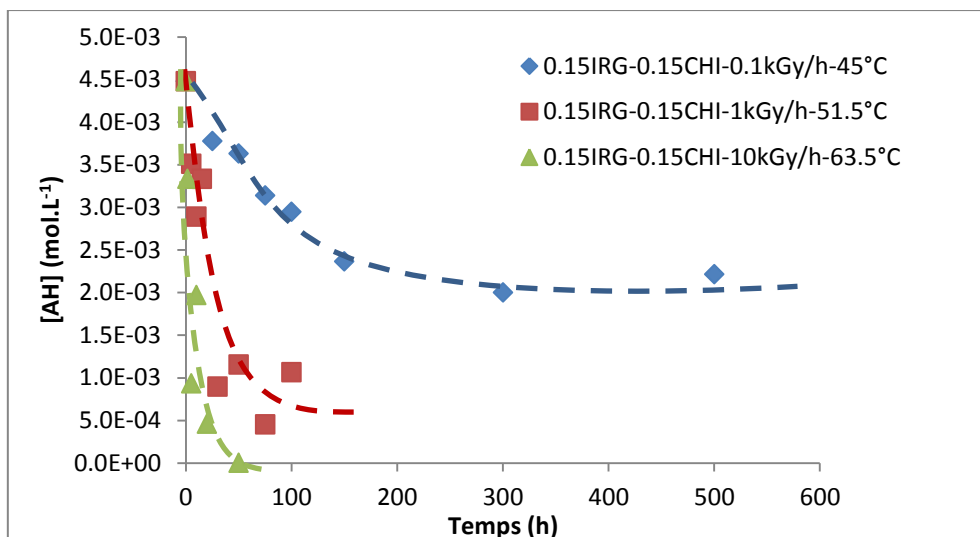


Figure 166 : Consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. Effet de l'intensité de l'irradiation γ .

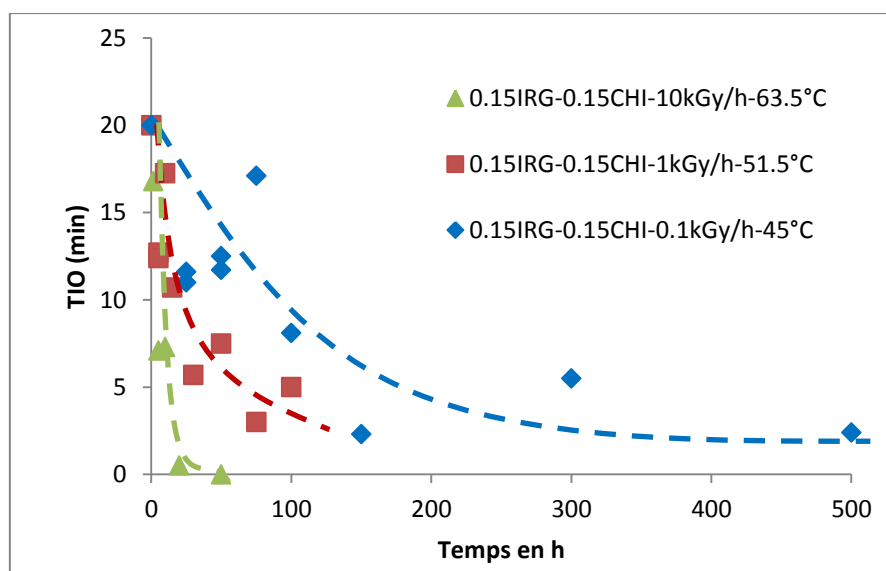


Figure 167 : Consommation chimique de l'ensemble des fonctions stabilisantes (à la fois AH et NH) au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5 °C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. Effet de l'intensité de l'irradiation γ .

Les grandeurs (vitesses maximales et durées totales) caractérisant la disparition du phénol et du HALS sous irradiation γ à basse température pour toutes les formulations étudiées ont été regroupées dans les **Tableau 43** à **Tableau 45**.

Tableau 43 : Grandeurs caractérisant la disparition du phénol et du HALS au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	I (kGy/h)	T (°C)	r_{0Ester} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r_{0AH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{AH} (min)
0,1	$(6,0 \pm 1,9).10^{-4}$	0,1	45	$-1,0.10^{-9}$	$-1,2.10^{-9}$	> 500
		1	51,5	$-1,9.10^{-8}$	$-1,7.10^{-8}$	80
		10	63,5	$-5,9.10^{-8}$	$-1,0.10^{-7}$	30
0,3	$(2,1 \pm 0,8).10^{-4}$	0,1	45	$-1,7.10^{-9}$	$-2,4.10^{-9}$	> 500
		1	51,5	$-4,3.10^{-8}$	$-5,1.10^{-8}$	80
		10	63,5	$-1,1.10^{-7}$	$-1,0.10^{-7}$	30
0,5	$(3,7 \pm 0,7).10^{-4}$	0,1	45	$-1,2.10^{-9}$	$-4,9.10^{-9}$	> 500
		1	51,5	$-2,0.10^{-8}$	$-6,1.10^{-8}$	80
		10	63,5	$-8,0.10^{-8}$	$-2,8.10^{-7}$	30

Tableau 44 : Grandeurs caractérisant la disparition du HALS au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	I (kGy/h)	T (°C)	r_{0Tri} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r_{0NH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t_{NH} (min)
0,1	$(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	0,1	45	$-3,6.10^{-9}$	$-7,8.10^{-9}$	> 500
		1	51,5	$-1,1.10^{-8}$	$-2,7.10^{-8}$	100
		10	63,5	$-7,5.10^{-8}$	$-1,5.10^{-7}$	30
0,3	$(9,1 \pm 0,8).10^{-4}$	0,1	45	$-5,1.10^{-9}$	$-1,4.10^{-9}$	> 500
		1	51,5	$-1,7.10^{-8}$	$-3,5.10^{-8}$	100
		10	63,5	$-7,6.10^{-7}$	$-8,2.10^{-7}$	30
0,5	$(1,7 \pm 0,2).10^{-3}$	0,1	45	$-4,6.10^{-9}$	$-2,5.10^{-8}$	> 500
		1	51,5	$-2,7.10^{-8}$	$-6,0.10^{-8}$	100
		10	63,5	$-4,2.10^{-8}$	$-2,7.10^{-7}$	30

Tableau 45 : Grandeurs caractérisant la disparition de l'antioxydant phénolique au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par une fraction totale de 0,3% w/w d'antioxydants.

% w/w	[AO] ₀ (mol.L ⁻¹)	I (kGy/h)	T (°C)	r _{0Ester} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	r _{0AH} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t _{AH} (min)	r _{0Tri} (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	t _{TIO} (min)
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³	0,1	45	-1,7.10 ⁻⁹	-4,9.10 ⁻⁹	> 500	-1,1.10 ⁻⁹	> 500
	-	1	51,5	-2,1.10 ⁻⁸	-3,6.10 ⁻⁸	>100	-8,9.10 ⁻⁹	>100
	(3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴	10	63,5	-1,2.10 ⁻⁷	-1,3.10 ⁻⁷	30	-2,3.10 ⁻⁸	30
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,1).10 ⁻³	0,1	45	-1,5.10 ⁻⁹	-3,7.10 ⁻⁹	> 500	-2,6.10 ⁻⁹	> 500
	-	1	51,5	-2,4.10 ⁻⁸	-2,3.10 ⁻⁸	>100	-1,6.10 ⁻⁸	>100
	(4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴	10	63,5	-1,8.10 ⁻⁷	-2,0.10 ⁻⁷	30	-4,7.10 ⁻⁸	30
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³	0,1	45	-2,4.10 ⁻⁹	-3,7.10 ⁻⁹	> 500	-2,0.10 ⁻⁹	> 500
	-	1	51,5	-1,6.10 ⁻⁸	-3,9.10 ⁻⁸	>100	-1,5.10 ⁻⁸	>100
	(6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴	10	63,5	-1,1.10 ⁻⁸	-1,2.10 ⁻⁷	30	-3,4.10 ⁻⁸	30

Les valeurs des coefficients d'exsudation de l'Irganox 1010 (δ) et du Chimassorb 944 (δ') ont été déterminées à basse température (entre 45 et 63,5°C) à partir des vitesses initiales de perte des groupes esters r_{0Ester} (**Tableau 43** et **Tableau 45**) et des fonctions triazines r_{0Tri} (**Tableau 44** et **Tableau 45**). Ces valeurs sont regroupées dans le **Tableau 46**.

Tableau 46 : Coefficients d'exsudation de l'Irganox 1010 (δ) et du Chimassorb 944 (δ') au cours du vieillissement radiothermique entre 0,1 kGy/h-45°C et 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par différentes combinaisons phénol/HALS.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	T (°C)	δ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	δ' (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1 - 0	$(6,0 \pm 1,9).10^{-4}$	45	$2,5.10^{-10}$	
		51,5	$4,8.10^{-9}$	
		63,5	$1,5.10^{-8}$	
0,3 - 0	$(2,1 \pm 0,8).10^{-4}$	45	$4,3.10^{-10}$	
		51,5	$1,1.10^{-8}$	
		63,5	$2,8.10^{-8}$	
0,5 - 0	$(3,7 \pm 0,7).10^{-4}$	45	$3,0.10^{-10}$	
		51,5	$5,0.10^{-9}$	
		63,5	$2,0.10^{-8}$	
0,2 - 0,1	$(1,6 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	45	$4,3.10^{-10}$	$3,1.10^{-10}$
		51,5	$5,3.10^{-9}$	$2,5.10^{-9}$
		63,5	$3,0.10^{-8}$	$6,4.10^{-9}$
0,15 - 0,15	$(6,0 \pm 0,1).10^{-3}$ - $(4,7 \pm 0,3).10^{-4}$	45	$3,8.10^{-10}$	$5,6.10^{-10}$
		51,5	$6,0.10^{-9}$	$4,2.10^{-9}$
		63,5	$4,5.10^{-8}$	$9,4.10^{-9}$
0,1 - 0,2	$(1,2 \pm 0,2).10^{-3}$ - $(6,0 \pm 0,2).10^{-4}$	45	$6,0.10^{-10}$	$7,2.10^{-10}$
		51,5	$4,0.10^{-9}$	$4,4.10^{-9}$
		63,5	$2,8.10^{-8}$	$1,3.10^{-8}$
0 - 0,1	$(3,2 \pm 0,4).10^{-4}$	45		$1,0.10^{-9}$
		51,5		$3,1.10^{-9}$
		63,5		$2,1.10^{-8}$
0 - 0,3	$(9,1 \pm 0,8).10^{-4}$	45		$1,4.10^{-9}$
		51,5		$4,7.10^{-9}$
		63,5		$2,1.10^{-8}$
0 - 0,5	$(1,7 \pm 0,2).10^{-3}$	45		$1,3.10^{-9}$
		51,5		$7,5.10^{-9}$
		63,5		$1,2.10^{-8}$

Les valeurs moyennes et les intervalles d'incertitudes des coefficients δ et δ' entre 45 et 63,5°C sont données au **Tableau 47**.

Tableau 47 : Comparaison des coefficients d'exsudation de l'Irganox 1010 (δ) et du Chimassorb 944 (δ') de la matrice EPDM entre 45 et 63,5°C. Valeurs déterminées pour l'ensemble des formulations.

Température (°C)	δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	δ' (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
45	(4,3 ±1,7).10 ⁻¹⁰	(8,6 ±5,5).10 ⁻¹⁰
51,5	(7,5 ±3,5).10 ⁻⁹	(5,0 ±2,5).10 ⁻⁹
63,5	(3,0 ±1,5).10 ⁻⁸	(1,4 ±0,7).10 ⁻⁸

6.2. Modélisation cinétique

Le modèle général de vieillissement thermique de la matrice EPDM stabilisée par différentes combinaisons phénol/HALS a été complété pour prendre en compte l'effet de l'irradiation γ . La production de radicaux alkyles par radiolyse (de la matrice EPDM) a été introduite dans l'équation différentielle donnant accès à la concentration en radicaux alkyles. Rappelons que cette équation s'écrit :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = r_i + 2k_{1u}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[POO^\circ][PH] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][POO^\circ] + 2k_{6d}[PO^\circ OP]_{cage} - k_{13}[P^\circ][>NO^\circ] \quad \text{Eq. IV - 23}$$

avec, r_i la vitesse de production des radicaux alkyles : $r_i = 10^{-7}$ G.I. où G est le rendement radiochimique (c'est-à-dire le nombre de radicaux P° formés pour 100 eV absorbés).

Dans le cas de la matrice PE et d'une matrice EPDM à haute teneur en unités éthyléniques (typiquement Eth > 60% molaire), $G \approx 8$.

Les **Figure 168** à **Figure 175** montrent des exemples de simulation des courbes cinétiques de la consommation chimique des fonctions phénoliques et amines dans la matrice EPDM stabilisée tour à tour par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010 et de Chimassorb 944 seuls, et enfin par une fraction totale de 0,3% w/w de mélange de ces deux antioxydants dans l'air sous 0,1 kGy/h-45°C , 1 kGy/h-51,5°C et 10 kGy/h-63,5°C.

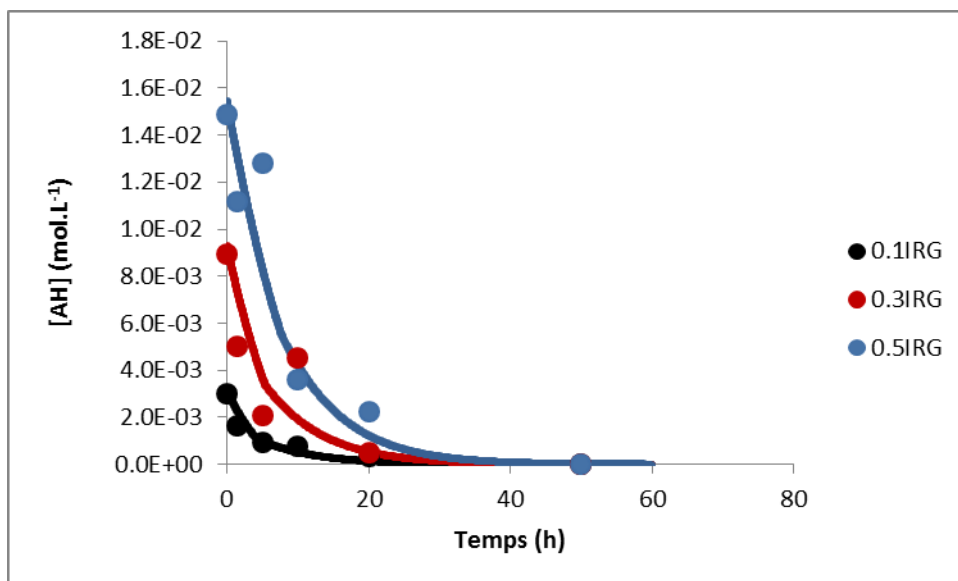


Figure 168 : Simulation de la consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w d'Irganox 1010.

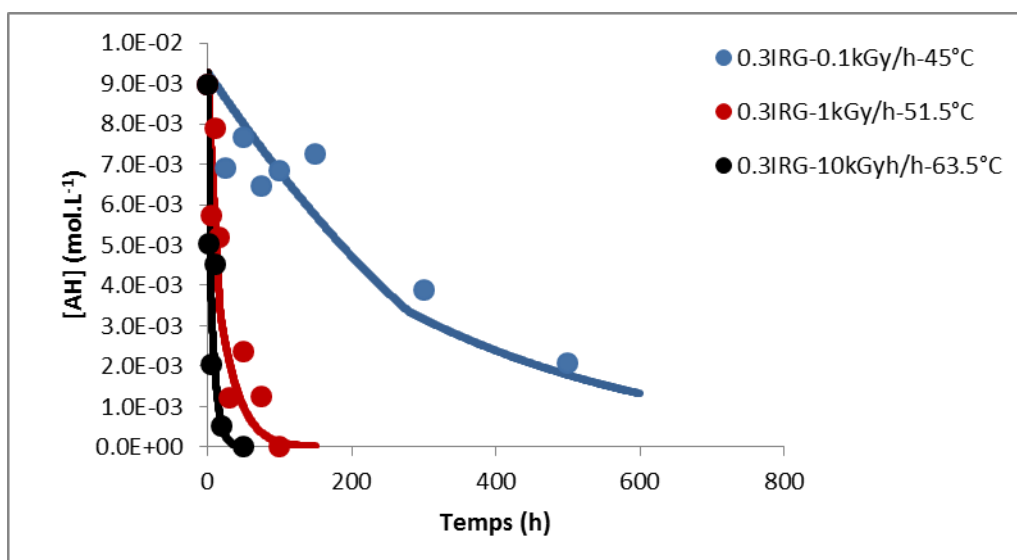


Figure 169 : Simulation de la consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique dans l'air sous 0,1 kGy/h-45°C, 1 kGy/h-51,5°C et 10 kGy/h-63,5°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w d'Irganox 1010.

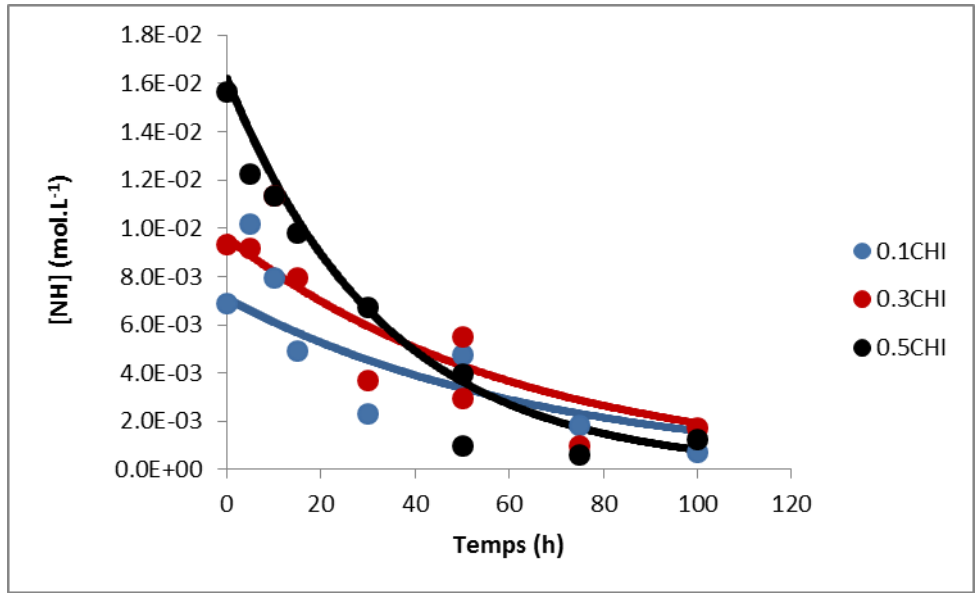


Figure 170 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement radiothermique sous 1 kGy/h-51,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de Chimassorb 944.

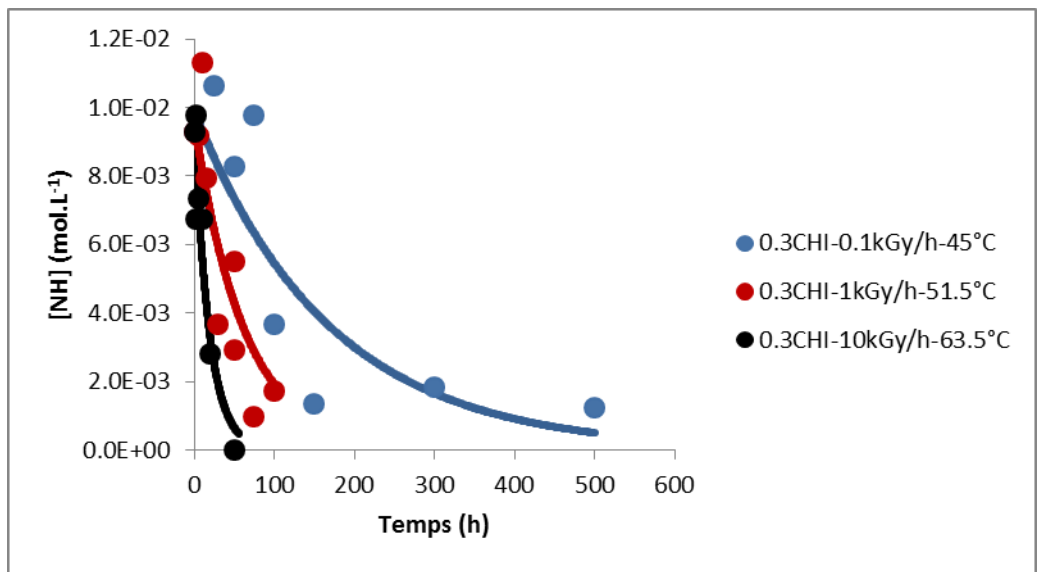


Figure 171 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement radiothermique dans l'air sous 0,1 kGy/h-45°C, 1 kGy/h-51,5°C et 10 kGy/h-63,5°C de la matrice EPDM stabilisée par 0,3% w/w de Chimassorb 944.

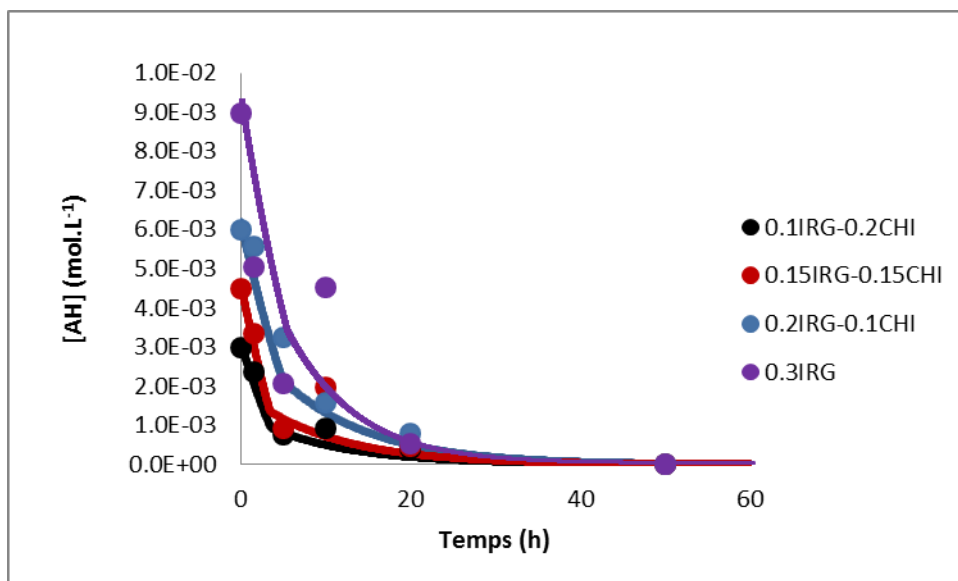


Figure 172 : Simulation de la consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique sous 10 kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,3-0), (0,2-0,1), (0,15-0,15) et (0,1-0,2) % w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

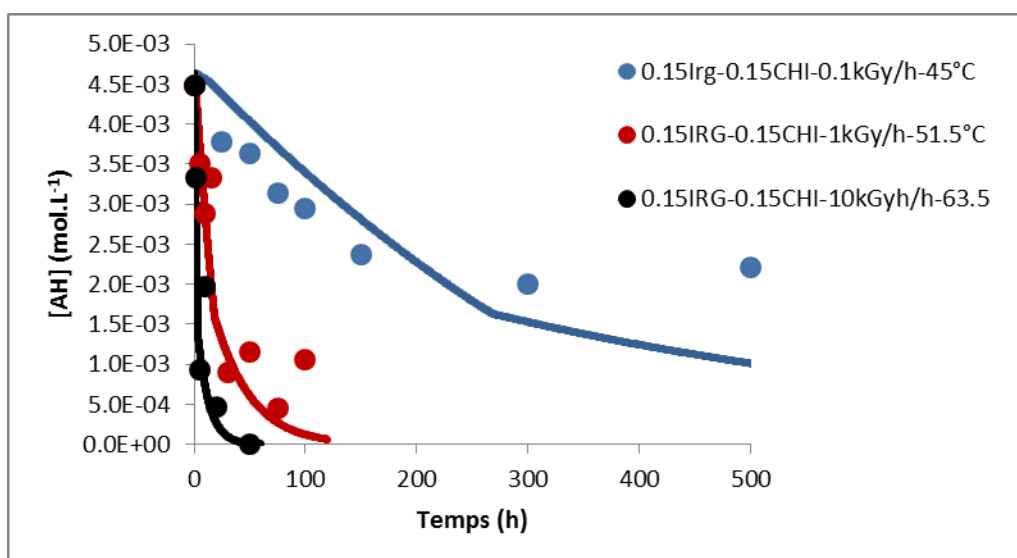


Figure 173 : Simulation de la consommation chimique des fonctions phénoliques au cours du vieillissement radiothermique dans l'air sous 0,1 kGy/h-45°C, 1 kGy/h-51,5°C et 10 kGy/h-63,5°C de la matrice EPDM stabilisée par (0,15-0,15) % w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

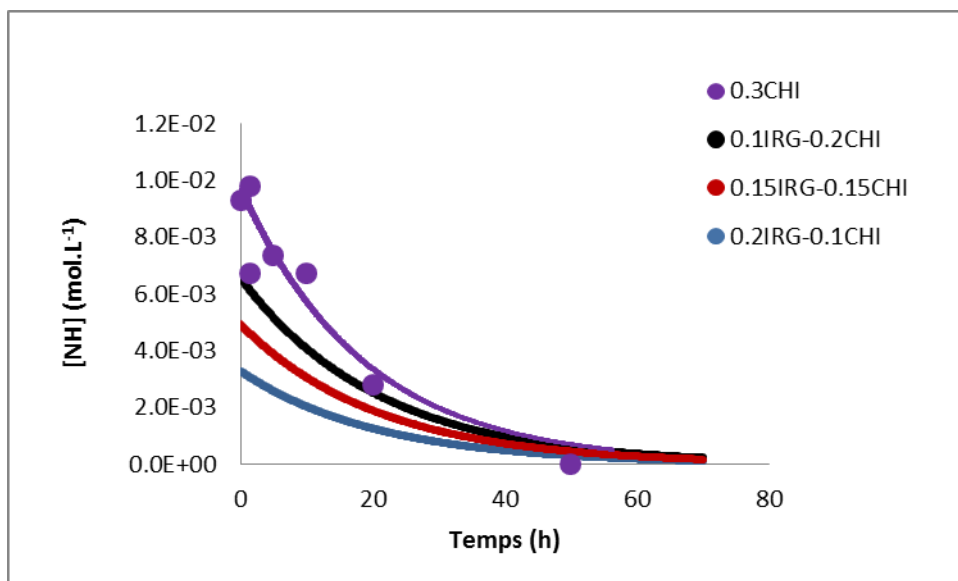


Figure 174 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement radiothermique sous 10kGy/h-63,5°C dans l'air de la matrice EPDM stabilisée par (0,2-0,1), (0,15-0,15), (0,1-0,2) et (0-0,3), % w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

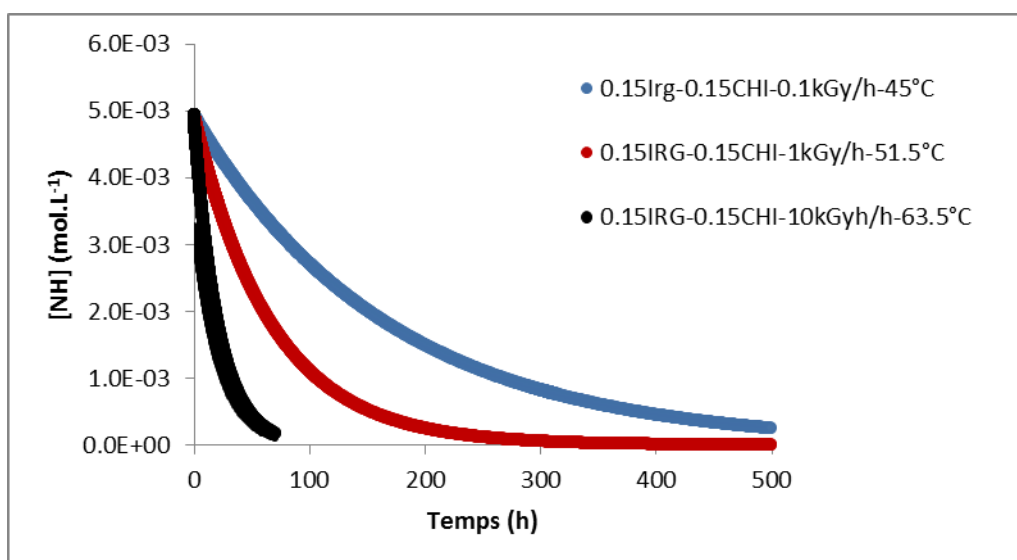


Figure 175 : Simulation de la consommation chimique des fonctions amines au cours du vieillissement radiothermique dans l'air sous 0,1 kGy/h-45°C, 1kGy/h-51,5°C et 10kGy/h-63,5°C de la matrice EPDM stabilisée par (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944.

Le modèle simule correctement l'ensemble des données expérimentales. Il confirme ainsi la disparition de la synergie des mélanges phénol/HALS sous irradiation γ à basse température. L'ensemble de ces simulations a été obtenu à l'aide des paramètres cinétiques du

Tableau 48, Tableau 49 et Tableau 50. Pour la plupart, ces valeurs proviennent d'une extrapolation aux trois températures d'irradiation (c'est-à-dire à 63,5, 51,5 et 45°C) des lois d'Arrhenius identifiées entre 160 et 140°C pour ces paramètres cinétiques. Certains réajustements ont été nécessaires (notamment pour le coefficient d'exsudation δ) pour mieux simuler certaines courbes.

On confirme que l'énergie d'activation de k_{14} est très forte : $E_{14} \approx 169$ kJ/mole. La fonction stabilisante NO° du HALS se régénère donc difficilement à basse température, ce qui réduit considérablement son efficacité (pour protéger la matrice EPDM contre l'oxydation), mais aussi l'effet de synergie des actions combinées des deux antioxydants (phénol et HALS).

Tableau 48 : Paramètres cinétiques utilisés pour modéliser la radio thermo-oxydation à 45°C de la matrice EPDM stabilisée par différentes combinaisons phénol/HALS.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1 - 0	(6,0 ± 1,9).10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻¹⁰	(4,3 ± 1,8) .10 ⁻¹⁰	3,0.10 ¹	(2,5 ± 0,5) .10 ¹		1,0.10 ⁻³		1,0.10 ⁻¹
0,3 - 0	(2,1 ± 0,8).10 ⁻⁴	4,3.10 ⁻¹⁰		3,0.10 ¹					
0,5 - 0	(3,7 ± 0,7).10 ⁻⁴	2,9.10 ⁻¹⁰		2,0.10 ¹					
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³	4,3.10 ⁻¹⁰		2,0.10 ¹		1,0.10 ⁻³		1,0.10 ⁻¹	
	(3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴			2,0.10 ¹		1,0.10 ⁻³			
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,1).10 ⁻³	3,7.10 ⁻¹⁰		2,0.10 ¹		1,0.10 ⁻³		1,0.10 ⁻¹	
	(4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴			2,0.10 ¹		1,0.10 ⁻³			
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³	6,1.10 ⁻¹⁰	2,0.10 ¹	1,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻¹				
	(6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴			1,0.10 ⁻³					
0 – 0,1	(3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴				1,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻¹			
0 – 0,3	(9,1 ± 0,8).10 ⁻⁴				1,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻¹			
0 – 0,5	(1,7 ± 0,2).10 ⁻³				1,1.10 ⁻³	1,0.10 ⁻¹			

Tableau 49 : Paramètres cinétiques utilisés pour modéliser la radio thermo-oxydation à 51,5°C de la matrice EPDM stabilisée par différentes combinaisons phénol/HALS.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ - [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1 - 0	(6,0 ± 1,9).10 ⁻⁴	4,7.10 ⁻⁹	(7,6 ± 3,5).10 ⁻⁹	2,0.10 ²	(1,7 ± 0,4).10 ²		(3,8 ± 1,3).10 ⁻³		5,0.10 ⁻¹
0,3 - 0	(2,1 ± 0,8).10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁸		2,0.10 ²					
0,5 - 0	(3,7 ± 0,7).10 ⁻⁴	4,9.10 ⁻⁹		2,0.10 ²					
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³	5,2.10 ⁻⁹		1,3.10 ²		2,5.10 ⁻³		5,0.10 ⁻¹	
	(3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴								
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,06).10 ⁻³	5,9.10 ⁻⁹		1,5.10 ²		2,5.10 ⁻³		5,0.10 ⁻¹	
	(4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴								
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³	4,1.10 ⁻⁹		1,4.10 ²		2,5.10 ⁻³		5,0.10 ⁻¹	
	(6,0 ± 0,2).10 ⁻⁴								
0 - 0,1	(3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴				2,5.10 ⁻³	5,0.10 ⁻¹			
0 - 0,3	(9,1 ± 0,8).10 ⁻⁴				2,7.10 ⁻³	5,0.10 ⁻¹			
0 - 0,5	(1,7 ± 0,2).10 ⁻³				5,0.10 ⁻³	5,0.10 ⁻¹			

Tableau 50 : Paramètres cinétiques utilisés pour modéliser la radio thermo-oxydation à 63,5°C de la matrice EPDM stabilisée par différentes combinaisons phénol/HALS.

IRG – CHI (% w/w)	[IRG] ₀ . [CHI] ₀ (mol.L ⁻¹)	δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de δ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₇ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₉ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Valeur moyenne de k ₁₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
0,1 - 0	(6,0 ± 1,9).10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁸	(3,0 ± 1,5) .10 ⁻⁸	4,0.10 ²	(3,5 ± 0,5) .10 ²		9,0.10 ⁻³		4
0,3 - 0	(2,1 ± 0,8).10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁸		4,0.10 ²					
0,5 - 0	(3,7 ± 0,7).10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁸		4,0.10 ²					
0,2 - 0,1	(1,6 ± 0,1).10 ⁻³	3,0.10 ⁻⁸		3,0.10 ²		9,0.10 ⁻³			
0,15 - 0,15	(6,0 ± 0,06).10 ⁻³	4,5.10 ⁻⁸		3,0.10 ²		9,0.10 ⁻³		4	
	(4,7 ± 0,3).10 ⁻⁴								
0,1 - 0,2	(1,2 ± 0,2).10 ⁻³	2,8.10 ⁻⁸		3,0.10 ²		9,0.10 ⁻³		4	
0 - 0,1	(3,2 ± 0,4).10 ⁻⁴				9,0.10 ⁻³	4			
0 - 0,3	(9,1 ± 0,8).10 ⁻⁴				9,0.10 ⁻³	4			
0 - 0,5	(1,7 ± 0,2).10 ⁻³				9,0.10 ⁻³	4			

7. Conclusion

Cette dernière partie a consisté à étudier la consommation chimique et physique des antioxydants ainsi que la formation des produits d'oxydation formés pendant le vieillissement thermique et radiochimique. Cette étude nous a permis de relever que les premières pertes seraient essentiellement causées par l'exsudation des antioxydants dissous dans la matrice polymère.

L'Irganox 1010 réagit avec les radicaux peroxydes du polymère. Les concentrations en groupes esters et en fonctions phénoliques diminuent linéairement avec le temps d'exposition jusqu'à ce que la concentration en antioxydant devienne trop faible pour protéger efficacement le polymère. En deçà de cette valeur critique, l'oxydation s'auto-accélère brutalement entraînant une consommation chimique rapide des dernières fonctions phénoliques encore présentes dans la matrice polymère. Ainsi, le temps d'induction à l'oxydation correspond au temps nécessaire pour faire disparaître toutes les fonctions phénoliques.

Le Chimassorb 944 possède un mécanisme de stabilisation beaucoup plus complexe. Les fonctions amines régissent directement avec l'oxygène dissout dans la matrice polymère. Les concentrations en fonctions amines diminuent de manière quasi-exponentielle avec le temps d'exposition pendant la période d'induction et sont transformées en radicaux nitroxydes qui vont continuer à protéger le polymère après la période d'induction en réduisant la vitesse d'oxydation. Comme ces radicaux sont régénérés suivant le cycle de Denisov, les HALS devraient donc être efficaces à très long terme. Cependant, à basse température, ce cycle est inefficace car la vitesse de régénération est manifestement trop lente pour les conditions de vieillissement radiochimique étudiées.

Le HALS étant inefficace à basse température, les effets de synergie des mélanges phénol /HALS disparaissent à leur tour.

En conclusion de cette étude, le modèle général de vieillissement radiothermique de la matrice EPDM stabilisée par des mélanges phénol/HALS est définitivement validé, même si certaines améliorations restent encore possibles.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans une démarche progressive d'EDF R&D dont l'objectif principal est la prédiction de la durée de vie des câbles électriques à isolation synthétique installés en centrale nucléaire.

Le point de départ de cette démarche est la thèse de N. Khelidj [8], soutenue en 2006, qui a débouché sur l'élaboration d'un modèle cinétique de prédiction de la radio-thermo-oxydation de la matrice PE pure. Ce premier travail a été suivi par d'autres thèses au laboratoire PIMM dans l'optique de complexifier progressivement le modèle cinétique pour l'étendre, au final, aux formulations plus complexes des isolants de câbles électriques. On peut citer, par exemple, la thèse de A. Shabani [154] sur la radio-thermo-oxydation de matrices EPDM vulcanisées aux peroxydes et chargées d'ATH. On peut aussi citer celle de M. Ben Hassine [155] sur la thermo-oxydation d'une matrice EPDM vulcanisée au soufre et chargée de noirs de carbone et d'aluminosilicates.

A chaque fois, les objectifs étaient multiples. Il s'agissait de généraliser le modèle cinétique aux matrices EPDM, prendre en compte l'effet des charges sur la cinétique d'oxydation, prédire les conséquences de l'oxydation sur la structure du réseau macromoléculaire de la matrice et des interphases charge/matrice, et enfin, prédire les conséquences de l'ensemble de ces modifications structurales sur le comportement mécanique, aussi bien en conditions statiques (traction, compression) que dynamiques (relaxation).

L'objectif de ce nouveau travail était de prendre en compte la stabilisation de la matrice EPDM par un mélange de deux antioxydants courants : un phénol (l'Irganox 1010) et une amine stériquement encombrée (le Chimassorb 944). Pour ce faire, nous avons, là aussi, choisi de procéder par étapes successives.

Nous avons d'abord analysé et modélisé la cinétique de thermo-oxydation de la matrice EPDM pure, puis stabilisée par chaque type d'antioxydants (phénol ou HALS) et enfin, stabilisée par différentes combinaisons de ces deux antioxydants.

Nous avons ensuite analysé et modélisé l'effet supplémentaire de l'intensité de l'irradiation γ sur la cinétique d'oxydation de la matrice EPDM pure, stabilisée par chaque type d'antioxydants (phénol ou HALS) et enfin, stabilisée par différentes combinaisons de ces deux antioxydants. A chaque étape, la validité du modèle cinétique proposé a été vérifiée avec succès par deux techniques expérimentales courantes : la spectrométrie IR et la DSC (mesures de TIO).

Ce modèle a été dérivé du schéma mécanistique de radio-thermo-oxydation mis au point pour la matrice PE pur dans la thèse de N. Khelidj [8], et généralisé aux matrices EPDM à haute teneur en unités éthyléniques (typiquement Ethy > 60% molaire) dans cette thèse, mais complété par les principales réactions de stabilisation des deux types d'antioxydants. Pour le

phénol stériquement encombré, il s'agit de la capture des radicaux peroxy PO_2° par les fonctions phénoliques AH et les radicaux phénoxyles A° . Pour l'amine stériquement encombrée, il s'agit d'un mécanisme plus complexe comprenant notamment la consommation chimique directe des fonctions amines par l'oxygène dissout dans la matrice EPDM et le cycle régénératif de Denisov de la fonction stabilisante $>NO^\circ$:

La perte physique du phénol a été prise en compte, mais celle du HALS a été négligée en raison de sa plus forte masse molaire (ou taille moléculaire).

Comme le phénol est tétrafonctionnel, il a été considéré, à juste titre, que les molécules greffées sur la chaîne de polymère ne pouvaient plus exsuder. Il a été montré que le modèle prédit fidèlement les cinétiques de disparition des fonctions stabilisantes (phénoliques et amines) de l'ensemble des formulations pour l'ensemble des conditions de vieillissement (thermiques et radiothermiques) étudiées.

Comme attendu, quand ils sont utilisés seuls, l'efficacité des deux antioxydants est une fonction croissante de leur concentration, mais décroissante de la température. En revanche, quand ils sont utilisés en combinaison, le modèle confirme que, entre 140 et 160°C en absence d'irradiation γ , le meilleur système de stabilisation est le mélange équimassique composé de (0,15-0,15)% w/w de mélange Irganox 1010-Chimassorb 944. Il existe clairement, dans ce cas, une synergie des actions combinées de ces deux antioxydants. Comme attendu, la synergie est une fonction décroissante de la température. Le modèle confirme aussi que, sous irradiation γ à basse température proche de l'ambiante (typiquement entre 45 et 63,5°C), cette synergie disparaît complètement. La raison principale serait une diminution trop brutale avec la température de la constante de vitesse k_{14} de régénération de la fonction stabilisante $>NO^\circ$ du cycle de Denisov. En effet, l'énergie d'activation de cette réaction serait de l'ordre de 169 kJ/mole. A basse température, k_{14} serait alors trop faible pour pouvoir régénérer suffisamment rapidement la fonction stabilisante $>NO^\circ$ devant la violence de l'attaque oxydante amorcée par irradiation γ . Le HALS ne pourrait alors pas protéger efficacement la matrice EPDM contre l'oxydation, ce qui entraînerait une consommation plus rapide qu'espérée des fonctions phénoliques et par suite, une disparition complète de la synergie.

Le modèle prédit fidèlement les cinétiques d'accumulation des groupes carbonyles de la matrice EPDM stabilisée par un seul type d'antioxydants (phénol ou HALS) pour l'ensemble des conditions de vieillissement étudiées. En revanche, il surestime largement l'accumulation des groupes carbonyles après la période d'induction dans le cas des mélanges phénol/HALS à 140 et 150°C. Il semblerait que, dans ce dernier cas, les antioxydants phénoliques continuent à protéger contre l'oxydation la matrice EPDM après la période d'induction, ce qui n'a malheureusement pas été pris en compte dans le modèle cinétique.

A l'issue de cette étude, on peut considérer que le modèle cinétique proposé pour décrire la radio-thermo-oxydation de la matrice EPDM stabilisée par un mélange phénol/HALS a été validé avec succès, même si des voies d'amélioration peuvent être proposées.

La voie d'amélioration la plus importante, d'un point de vue théorique mais aussi d'un point de vue pratique, concerne sans aucun doute la synergie du mélange phénol/HALS. En effet, on a vu que le modèle cinétique avait du mal à décrire correctement le « pseudo plateau » des courbes cinétiques de consommation chimique des fonctions phénoliques dans le cas des mélanges phénol/HALS entre 140 et 160°C.

Pour « protéger » les fonctions phénoliques plus efficacement contre l'oxydation et ainsi, favoriser la formation de ce « pseudo-plateau », on a vu qu'il faudrait optimiser la valeur de la constante de vitesse k_{10} de consommation chimique des fonctions amines par l'oxygène dissout, même si cette constante reste plutôt faible.

La seconde voie d'amélioration concerne toujours la synergie du mélange phénol/HALS. En effet, on a vu que le modèle cinétique est incapable de prédire cette synergie après la période d'induction à 140 et 150°C. Une étude analytique et mécanistique détaillée, faisant appel à des méthodes spectrochimiques suffisamment sensibles (RMN), pourrait permettre d'identifier la forme dégradée de l'antioxydant phénolique réagissant avec le HALS au terme de la période d'induction et prolongeant ainsi la synergie pour les courbes cinétiques d'accumulation des groupes carbonyles.

La troisième et dernière voie possible d'amélioration concerne la validité du modèle cinétique à basse température proche de l'ambiante après la période d'induction. En effet, les durées d'irradiation γ ont été choisies trop faibles pour entraîner une oxydation significative de la matrice EPDM et ainsi, pouvoir suivre l'accumulation des produits carbonyles et déterminer un temps d'induction à l'oxydation. Or, ces données sont nécessaires pour vérifier la validité du modèle cinétique sur des temps beaucoup plus longs dans l'optique de prédire, dans un futur proche, la durée de vie des câbles en service en environnement nucléaire.

Références bibliographiques

1. Cambon, S., *Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM*. Thèse de doctorat, 2001. Université de Clermont-Ferrand.
2. Planes, E., *Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation*. Thèse de doctorat, 2008. INSA Lyon.
3. Vallat, M.F., Ruch, F., David, M.O., *A structural study of EPDM network-the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure*. European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1575-1586.
4. Orza, R.A., *Investigation of peroxide crosslinking of EPDM rubber by solid-state NMR*. Thèse de doctorat, 2008, Université d' Eindhoven.
5. Orza, R.A., Magusin, P. C. M. M., Litvinov, V. M., van Duin, M., Michels, M. A. J., *Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13C NMR Spectroscopy*. Macromolecules, 2009. **42**(22): p. 8914-8924.
6. Verdu, J., *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*. Vol. 1. 2002, Paris, France: Techniques de l'ingénieur.
7. Dély, N., *Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de dioxygène*. Thèse de doctorat, 2005, Université de Caen.
8. Khelidj, N., *Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire*. Thèse de doctorat, 2006, ENSAM de Paris.
9. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **236**(1-4): p. 88-94.
10. Gillen, K.T., Clough, R.L., *Time-temperature-dose rate superposition: A methodology for extrapolating accelerated radiation aging data to low dose rate conditions*. Polymer Degradation and Stability, 1989. **24**(2): p. 137-168.
11. Celette, N., et al., *Relaxation behaviour of radiochemically aged EPDM elastomers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **185**(1-4): p. 305-310.
12. Lachenal, G., I. Stevenson, and N. Celette, *Near-infrared transmittance spectroscopy for radiochemical ageing of EPDM*. Analyst, 2001. **126**(12): p. 2201-2206.
13. Davenas, J., et al., *Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **191**(1-4): p. 653-661.
14. Davenas, J., et al., *Influence of the molecular modifications on the properties of EPDM elastomers under irradiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**(1-4): p. 461-465.
15. Celette, N., et al., *Irradiation effects on the relaxation behaviour of EPDM elastomers*. Polymer International, 2004. **53**(5): p. 495-505.
16. Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(2): p. 231-238.
17. Tonguç, O., *Gamma irradiation degradation/modification of 5-ethylidene 2-norbornene (ENB)-based ethylene propylene diene rubber (EPDM) depending on ENB content of EPDM and type/content of peroxides used in vulcanization*. Radiation Physics and Chemistry, 2008. **77**(6): p. 787-793.

18. Mendes, L.C., Rufino, E. S., de Paula, Filipe O. C., Torres Jr, A. C., *Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(3): p. 371-383.
19. Valadez-Gonzalez, A., Veleva, L., *Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **83**(1): p. 139-148.
20. Gedde, U.W., Ifwarson, M., *Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe*. Polymer Engineering & Science, 1990. **30**(4): p. 202-210.
21. Jabarin, S.A., Lofgren, E.A., *Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, 1994. **53**(4): p. 411-423.
22. Assink, R.A., Celina, M., Gillen, K.T., Clough, R.L., Alam, Todd M., *Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by ¹³C NMR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **73**(2): p. 355-362.
23. Celina, M., Gillen, K.T., Clough, R.L., *Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins*. Polymer Degradation and Stability, 1998. **61**(2): p. 231-244.
24. Winslow, F.H., Hellman, M.Y., Matreyek, W., Stills, S.M., *Autoxidation of semicrystalline polyethylene*. Polymer Engineering & Science, 1966. **6**(3): p. 273-278.
25. Humbert, S., Lame, O., Séguéla, R., Vigier, G., *A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers*. Polymer. **52**(21): p. 4899-4909.
26. Tireau, J., *Long term properties of high density polyethylene used as cable-stayed bridge applications*, in LCPC/MAT-PIMM. Thèse de doctorat, 2011. Arts Et Métiers ParisTech.
27. Iring, M., Tudos, F., Fodor, ZS., Kelen, T., *The thermo-oxidative degradation of polyolefines-Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase*. Polymer Degradation and Stability. **2**(2): p. 143-153.
28. Costa, L., Luda, M.P., Trossarelli, L., *Ultra high molecular weight polyethylene-II. Thermal- and photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(1-2): p. 41-54.
29. Kumar, A., Commereuc, S., Verney, V., *Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(2): p. 751-757.
30. Chambon, F., Winter, H.H., *Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point*. Polymer Bulletin, 1985. **13**(6): p. 499-503.
31. Zaharescu, T., Podina, C., *Radiochemical stability of EPDM*. Polymer Testing, 2001. **20**(2): p. 141-149.
32. Liu, I.C., Tsiang, R.C.C., *Studies of electron-beam irradiation on ethylene-styrene interpolymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **197**(3-4): p. 228-239.
33. Assink, R.A., Gillen, K.T., Sanderson, B., *Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ¹H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples*. Polymer, 2002. **43**(4): p. 1349-1355.
34. Hoffman, A.W., J.Chem.Soc, 1861. **13**: p. 87.

35. Bolland, J.L., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials I. The thermal oxidation of ethyl linoleate*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1946. **186**: p.218–236.
36. Bolland, J.L., Gee, G., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**: p.236–243.
37. Bolland, J.L., Gee, G., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**: p.244–252.
38. Clough, R.L., Gillen, K.T., *Radiation-thermal degradation of PE and PVC: Mechanism of synergism and dose rate effects*. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981. **18**(3-4): p. 661-669.
39. Gillen, K.T., Clough, R.L., *Occurrence and implications of radiation dose-rate effects for material aging studies*. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981. **18**(3-4): p. 679-687.
40. Schnabel, W., *Degradation by High Energy Radiation*. Polymer Degradation, Principals and Pratical Applications. Vol. Chapitre 5. 1981, Munich: Carl Hanser.
41. Gaylord, N.G., Ballantine, D.S., *Atomic radiation and polymers*. Pergamon Press, New York,. Journal of Polymer Science, 1960. **45**(146): p. 553-553.
42. Lacoste, J., Carlsson, D.J., *Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992. **30**(3): p. 493-500.
43. Morawetz, H., *Radiation physics and chemistry of polymers*, F. A. Makhlis, Halsted Press, New York, 1975. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1975. **13**(10): p. 635-636.
44. Verdu J., *Plastiques : Vieillissement chimique*, A-3151 Techniques de l'Ingénieur, 1990.
45. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical aging of ethylene-propylene-diene monomer elastomers. I. Mechanism of degradation under inert atmosphere*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**(5): p. 1239-1248.
46. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 357-368.
47. Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., Duteurtre, X., *Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique. Vieillissement et durabilité des matériaux*, dans Série Arago 28 : Vieillissement et durabilité des matériaux, édité par G. Pijaudier-Cabot, OFTA, Paris, Chap. 3, pp. 65-98.
48. Hoang, E.M., Allen, N.S., Liauw, C.M., Fontan, E., Lafuente, P., *The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(6): p. 1356-1362.
49. Achimsky, L., Audouin, L., Verdu, J., *Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **57**(3): p. 231-240.
50. Sánchez, K.d.T., Allen, N.S., Liauw, C.M., Johnson, B., *Effects of type of polymerization catalyst system on the degradation of polyethylenes in the melt state. Part 1: Unstabilized polyethylenes (including metallocene types)*. Journal of Vinyl and Additive Technology. **17**(1): p. 28-39.

51. Hoang, E.M., Allen, N.S., Liauw, C.M., Fontan, E., Lafuente, P., *The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes: Part 2: Thermal oxidation in the melt state*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(6): p. 1363-1372.
52. Hsuan, Y.G., Koerner, R.M., *Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 1998. **124**(6): p. 532-541,
53. Kamiya, Y., Niki, E., *Oxidative degradation in Aspects of Degradation and stabilization of polymers*, 1978, edited by. HHG Jellinek.
54. Reich, L., Stivala, S.S., *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins: kinetics and mechanism*. 1969, edited by. M. Dekker New York.
55. Brown, D.M., Fish, A., *The Extension to Long-Chain Alkanes and to High Temperatures of the Hydroperoxide Chain Mechanism of Autoxidation*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1969. **308**(1495): p.547-568,.
56. Gugumus, F., *Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part 2: Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **52**(2): p. 145-157.
57. Tüdos, F., Iring, M., Kelen, T., *Oxidation of polyolefins*. In Proceeding of the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, 1985. edited by. A.V. Patsis, Vol.1.
58. Zweifel, H., *Plastics Additives Handbook 5th*. Edition 2001, Hanser: Munich. p. 13.
59. Richaud, E., *Durabilité des Géotextiles en Polypropylène*. 2006, Thèse de doctorat, ENSAM de Paris.
60. Richaud, E., Farcas, F., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., *Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene - A kinetic study*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(1): p. 118-124.
61. Achimsky, L., Audouin, L., Verdu, J., Rychly, J., Matisova-Rychla, L., *On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **58**(3): p. 283-289.
62. Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., Verdu, J., *About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**(1): p. 67-74.
63. Ingold, K.U., *Peroxy radicals*. Accounts of Chemical Research, 1969. **2**(1): p. 1-9.
64. Korcek, S., Chenier, J.H.B., Howard, J.A., Ingold, K.U., *Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon-Hydrogen Bond Strengths*. Canadian Journal of Chemistry, 1972. **50**(14): p. 2285-2297.
65. Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **86**(2): p. 309-321.
66. Coquillat, M., et al., *Thermal oxidation of polybutadiene. Part 2: Mechanistic and kinetic schemes for additive-free non-crosslinked polybutadiene*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(7): p. 1334-1342.
67. Achimsky, L., *Etude cinétique de la thermooxydation du polypropylène*. 1996, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
68. Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers : 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films [gamma]-irradiated under oxygen atmosphere*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **227**(3): p. 343-356.

69. Celina, M., Gillen, K.T., Clough, R.L., *A heterogeneous model for the thermal oxidation of solid polypropylene from chemiluminescence analysis*. *Polymer Degradation and Stability*, 1993. **40**(3): p. 323-335.
70. Philippart, J.L., Gardette, J.L., *Photochemical behavior of isotactic-polypropylene irradiated in $^{32}\text{O}_2$ - $^{36}\text{O}_2$* . *Polymer Degradation and Stability*, 2000. **71**(1): p. 189-194.
71. Philippart, J.L., Gardette, J.L., *Thermo-oxidation of isotactic polypropylene in $^{32}\text{O}_2$ - $^{36}\text{O}_2$: comparison of the mechanisms of thermo- and photo-oxidation*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **73**(1): p. 185-187.
72. Russell A.G., *Directive effects in aliphatic substitutions.7. The rates of oxidation of aralkyl hydrocarbons – polar effects in free radical reactions*. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**(5) (1956), 1047-1054.
73. Rabek, J.F., *Photodegradation of Polymers*, Physical Characteristics and Applications, Springer, 1996. :p. 60-79.
74. Devanne, T., *Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde*. Thèse de doctorat, 2003, ENSAM, Paris.
75. Esnouf, S., *Vieillissement des polymères sous irradiation-Comparaison des différents modèles prédictifs*, Note technique SRSIPM n°2 CEA Saclay.
76. Gueguen, V., Audouin, L., Pinel, B., Verdu, J., *Radiochemical oxidation of an ethylene-propylene-hexadiene terpolymer*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1994. **44**(6): p. 557-565.
77. Pinel, B., *Modèle cinétique permettant d'évaluer la durée de vie des matériaux de câbles K1 en EPR-CSPE et K2 en PVC utilisés dans les centrales nucléaires*, Conférence JiCable 95,1995.
78. Gueguen, V., *Vieillissement d'élastomères utilisés comme isolants électriques en ambiance nucléaire*. Thèse de doctorat, 1992, ENSAM , Paris.
79. Allen, N.S., Edge, M.C., Childs, T.A., Liauw, C.M., *Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview*. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. **61**(2): p. 183-199.
80. Ortuoste, N., Allen, N.S., Papanastasiou, M., McMahon, A., *Hydrolytic stability and hydrolysis reaction mechanism of bis(2,4-di-tert-butyl)pentaerythritol diphosphite (Alkanox P-24)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(1): p. 195-211.
81. Bauer, I., Körner, S., Pawelke, B., Al-Malaika, S., Habicher, W.D., *Hydroperoxide decomposing ability and hydrolytic stability of organic phosphites containing hindered amine moieties (HALS-Phosphites)*. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. **62**(1): p. 175-186.
82. Papanastasiou, M., McMahon, A.W., Allen, N.S., Doyle, A.M., Johnson, B.J., Keck-Antoine, K., *The hydrolysis mechanism of bis(2,4-di-tert-butyl)pentaerythritol diphosphite (Alkanox P24): An atmospheric pressure photoionisation mass spectrometric study*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(11): p. 2675-2682.
83. Neri, C., Costanzi, S., Riva, R. M., Farris, R., Colombo, R., *Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilisation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1995. **49**(1): p. 65-69.
84. Kriston, I., *Study of the high temperature reactions of a hindered aryl phosphite (Hostanox PAR 24) used as a processing stabiliser in polyolefins*. *Polymer Degradation and Stability*. **95**(9): p. 1883-1893.
85. Bentrude, W.G., Hansen, E.R., Khan, W.A., Min, T.B., Rogers, P.E, *Free-radical chemistry of organophosphorus compounds. III. alpha vs beta scission in reactions of alkoxy and thiyl radicals with trivalent organophosphorus derivatives*. *Journal of the American Chemical Society*, 1973. **95**(7): p. 2286-2293.

86. Walling, C., Basedow, O.H., Savas, E.S., *Some Extensions of the Reaction of Trivalent Phosphorus Derivatives with Alkoxy and Thiyl Radicals; a New Synthesis of Thioesters I*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(9): p. 2181-2184.
87. Holcik, J., Koenig, J. L., Shelton, J. R., *The antioxidant activity of phosphorus compounds--Part I: Decomposition of hydroperoxides by pentaerythritol diphosphites*. Polymer Degradation and Stability, 1983. **5**(5): p. 373-397.
88. Hawkins, W., *Polymer stabilization*, Wileys and Sons, New York, 1979, : p77
89. Richaud, E., Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L.,Verdu, J., *Polyethylene stabilization against thermal oxidation by a trimethylquinoleine oligomer*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(3): p. 410-420.
90. Carlsson, D.J., Brousseau, R., Zhang, C., Wiles, D.M., *Polyolefin oxidation: Quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions*. Polymer Degradation and Stability, 1987. **17**(4): p. 303-318.
91. Hawkins, W., *The thermal oxidation of polyolefins - Mechanisms of degradation and stabilisation*, in *Degradation and Stabilisation of Polymers*, G. G, Editor. 1975. p. 84.
92. Sedlár, J., Petrúj, J., Pác, J., Zahradnicková, A., *Photostabilizing activity of sterically hindered piperidines : Peroxide decomposing and hydrogen donating ability*. European Polymer Journal, 1980. **16**(7): p. 659-662.
93. Sedlár, J., Petrúj, J., Pác, J., Zahradnicková, A., *Photostabilizing activity of sterically hindered piperidines-II : Radical trapping ability*. European Polymer Journal, 1980. **16**(7): p. 663-669.
94. Toda, T., Mori, E., Murayama, K., *Studies on Stable Free Radicals. IX. Peroxy Acid Oxidation of Hindered Secondary Amines to Nitroxide Radicals*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1972. **45**(6): p. 1904-1908.
95. Gugumus, F., *Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes*. Polymer Degradation and Stability, 1993. **39**(1): p. 117-135.
96. Sedlar, J., Petrúj, J., Pác, J., Navratil, M., *Polymer photostabilization by HALS derivatives: the role of piperidine-hydroperoxide association*. Polymer, 1980. **21**(1): p. 5-7.
97. Zaharescu, T., Jipa, S., Setnescu, R., Wurm, D., Brites, M.J.S., *Effects of some secondary amines on the oxidation of ethylene-propylene elastomers*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **68**(1): p. 83-86.
98. Carlsson, D.J., *Decomposition of polypropylene hydroperoxide by hindered amines*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1982. **20**(2): p. 575-582.
99. *hodge man d.k.c., D.p.d.p.*
100. Faucitano, A., Buttafava, A., Martinotti, F., Bortolus, P., *First electron spin resonance identification of a nitrogen peroxy radical as intermediate in the photooxidation of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine derivatives*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(6): p. 1187-1190.
101. Sedlar, J., Marchal, J., Petruj, J., *Photostabilising mechanisms of HALS: A critical review*. Polymer Photochemistry, 1982. **2**(3): p. 175-207.
102. Klemchuk, P.P. *Stabilization mechanisms of hindered amines*. Polymer Degradation and Stability, 1988. **22**(3): p. 241-274.
103. Klemchuk, P.P., Gande, M.E., *Hindered Amine Mechanisms: Part III--Investigations using isotopic labelling*. Polymer Degradation and Stability, 1990. **27**(1): p. 65-74.
104. Felder B, N., *Mechanistic Studies of Sterically Hindered Amines*, Polymer Stabilization and Degradation. 1985, American Chemical Society. Chapitre 5 : p. 69-86.
105. Zahradnikova, A., Sedlar, J., Dastych, D., *Peroxy acids in photo-oxidized polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1991. **32**(2): p. 155-176.

106. Chakraborty, K.B., Scott, G., *Mechanisms of antioxidant action-behaviour of hindered piperidines during photo-oxidation of polypropylene*. *Polymer*, 1980. **21**(3): p. 252-253.
107. Denisov, E.T., *Mechanism of regeneration of hindered nitroxyl and aromatic amines*. *Polymer Degradation and Stability*, 1989. **25**(2-4): p. 209-215.
108. Richaud, E., Monchy-Leroy, C., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., *Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(11): p. 2004-2014.
109. Verdu, J., Rychly, J., Audouin, L., *Synergism between polymer antioxidants--kinetic modelling*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **79**(3): p. 503-509.
110. Zaharescu, T., Jipa, S., Setnescu, R., Brites, J., Esteves, M. A., Gigante, B., *Synergistic effects on thermal stability of ethylene-propylene elastomers stabilized with hindered phenols and secondary amines*. *Polymer Testing*, 2002. **21**(2): p. 149-153.
111. Pena, J.M., Allen, N.S., Edge, M., Liauw, C.M., Valange, B., *Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **72**(1): p. 163-174.
112. Setnescu, T., Jipa, S., Setnescu, R., Mihalcea, I., *Synergistic effects of some phenolic inhibitors used in polyethylene stabilization-II. Oxyluminescence method for studying the synergistic effects of some binary mixtures of phenolic stabilizers*. *Polymer Degradation and Stability*, 1996. **52**(1): p. 19-23.
113. Bauer, I., Habicher, W.D., Korner, S., Al-Malaika, S., *Antioxidant interaction between organic phosphites and hindered amine light stabilizers: effects during photooxidation of polypropylene-II*. *Polymer Degradation and Stability*, 1997. **55**(2): p. 217-224.
114. Jasso, A.R., Duarte, M.L.B., Allen, N.S., *Synergistic effect between hindered amine light stabilizers and partially hindered oligomeric amines in polyethylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **92**(1): p. 280-287.
115. Yamashita, H. *A new antagonism between hindered amine light stabilizers and acidic compounds including phenolic antioxidant*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **80**(3): p. 421-426.
116. Yamaguchi, K., Ohkatsu, Y., *Oxidation inhibition by interaction of quinones with HALS (hindered amine light stabilizers)*. 1991, *Sekiyo Gakkai Shi*, **34** :p.458-463.
117. Ohkatsu, Y., Yamaguchi, K., Sengoku, T., *Interactions of the hydroxylamine derived from bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl)-sebacate with quinones*. 1994, *Sekiyo Gakkai Shi*, **37**(4) :p.405-410.
118. Verdu, J., *Veillissement oxydant des polymères- aspects cinétiques*. 2012, Edition Lavoisier : p. 159.
119. Moisan, J.Y., *Diffusion des additifs du polyethylene-I: Influence de la nature du diffusant*. *European Polymer Journal*, 1980. **16**(10): p. 979-987.
120. Moisan, J.Y., *Diffusion des additifs du polyethylene-II: Influence de la structure du polyethylene*. *European Polymer Journal*, 1980. **16**(10): p. 989-996.
121. Hawkins, W.L., Worthington, M. A., Matreyek, W., *Loss of antioxidants from polyethylene by evaporation and aqueous extraction*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1960. **3**(9): p. 277-281.
122. Durmis, J., *Loss of light stabilizers from polypropylene*. *European Polymer Journal*, 1975. **11**(3): p. 219-222.
123. Möller, K., Gevert, T., *A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using FTIR and UV spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **61**(7): p. 1149-1162.

124. Guyader-Coquillat, M., *Vieillissement des propergols à matrice polydutéadiène : modélisation cinétique de l'oxydation*, Thèse de doctorat, 2007, Arts Et Métiers parisTech, Paris.
125. Audouin, L., Colin, X., Fayolle, B., Verdu, J., *Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères*. Mater. Tech. , 2007. **95**(3): p. 167-177.
126. Colin, X., *Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques*, Thèse de doctorat, 2000, ENSAM, Paris.
127. Colin, X., Marais, C., Verdu, J., *A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices: Application to an amine crosslinked epoxy*. Polymer Testing, 2001. **20**(7): p. 795-803.
128. Colin, X., Marais, C., Verdu, J., *Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins*. Polymer Degradation and Stability, 2002. **78**(3): p. 545-553.
129. Decelle, J., Huet, N., Bellenger, V., *Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **81**(2): p. 239-248.
130. Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., *Polyethylene characterization by FTIR*. Polymer Testing, 2002. **21**(5): p. 557-563.
131. George, G.A., Celina, M., Vassallo, A. M., Cole-Clarke, P.A., *Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission*. Polymer Degradation and Stability, 1995. **48**(2): p. 199-210.
132. Aymes-Chodur, C., *Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(4): p. 649-662.
133. Silverstein, M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., *Identification spectrométrique de composés organiques*, 2005. Edition boeck. Vol. 2ème édition.
134. Thiet, E., *Determination of stabilizers in polyolefins by FTIR Spectroscopy-Ciba-Ceigy*. Rapport interne.
135. Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., Verdu, J., *Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **265**(1): p. 251-255.
136. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1593-1597.
137. Gol'dberg, V.M., Vidovskaya, L.A., Zaikov, G.E., *Kinetic model of the mechanism of high-temperature inhibited oxidation of polymers*. Polymer Degradation and Stability, 1988. **20**(2): p. 93-121.
138. Calvert, P.D., Billingham, N.C., *Loss of additives from polymers: A theoretical model*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **24**(2): p. 357-370.
139. Mallécol, J., Carlsson, D.J., Deschênes, L., *A comparison of phenolic antioxidant performance in HDPE at 32-80°C*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **73**(2): p. 259-267.
140. Shlyapnikov, Y.A., Tyuleneva, N.K., *Inhibited oxidation of polyethylene: anatomy of induction period*. Polymer Degradation and Stability, 1997. **56**(3): p. 311-315.
141. Marcato, B., Guerra, S., Vianello, M., Scalia, S., *Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles*. International Journal of Pharmaceutics, 2003. **257**(1-2): p. 217-225.

142. Parrondo, A., Allen, N.S., Edge M., Liauw, C.M., Eusebio, F., *Additive interactions in the stabilization of film grade high-density polyethylene. Part II: Stabilization during long-term service.* Journal of Vinyl and Additive Technology, 2002. **8**(2): p. 90-102.
143. Costa, L., Carpentieri, I., Bracco, P., *Post electron-beam irradiation oxidation of orthopaedic Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) stabilized with vitamin E.* Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(9): p. 1542-1547.
144. Dorner, G. Lang, R.W., *Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD : II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures.* Polymer Degradation and Stability, 1998. **62**(3): p. 431-440.
145. Nagy, K., Epacher, E., Staniek, P., Pukanszky, B., *Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect on their performance in high-density polyethylene.* Polymer Degradation and Stability, 2003. **82**(2): p. 211-219.
146. Shanina, E.L., Zaikov, G.E., *Antioxidant consumption in a stabilised LDPE-PP composition.* Polymer Degradation and Stability, 1996. **51**(2): p. 219-221.
147. Wong, W.-K., *Depletion mechanism of antioxidants in MDPE-clay nanocomposites under thermal aging.* Polymer Degradation and Stability. **97**(2): p. 192-199.
148. Mkacher, I., *Vieillessement thermique des gaines PE et PVC de cables électriques.* Thèse de doctorat, 2012, Arts et métiers ParisTech, Paris.
149. Chateaneuf, J., Luszyk, J., Ingold, K.U., *Absolute rate constants for the reactions of some carbon-centered radicals with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl.* The Journal of Organic Chemistry, 1988. **53**(8): p. 1629-1632.
150. Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1598-1605.
151. Billingham, N.C., Calvert, P.D., Manke, A.S., *Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins.* Journal of Applied Polymer Science, 1981. **26**(11): p. 3543-3555.
152. Grattan, D.W., Carlsson, D.J., Howard, J.A., Wiles, D.M., *The thermal decomposition of 1-(2-cyano-2-propoxy)-4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.* Canadian Journal of Chemistry, 1979. **57**(21): p. 2834-2842.
153. Bolsman, T.A.B.M., Blok, A.P., Frijns, J.H.G., *Catalytic inhibition of hydrocarbon autoxidation by secondary amines and nitroxides.* Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1978. **97**(12): p. 310-312.
154. Shabani, A., *Vieillessement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargées d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés.* Thèse de doctorat, 2013, Arts et Métiers ParisTec, Paris.
155. Hassine, M.B., *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique des protections externes en EPDM de jonctions rétractables à froid.* Thèse de doctorat, 2013, Arts et Métiers ParisTec, Paris.

Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM

RESUME : La durée de vie des isolants synthétiques de câbles électriques installés en centrale nucléaire est l'une des préoccupations majeures d'EDF R&D. Pour répondre à cette question, un modèle cinétique de vieillissement radiothermique a été développé pour une matrice EPDM stabilisée par un mélange phénol/HALS dans cette thèse. Ce modèle est dérivé d'un schéma mécanistique d'oxydation, établi dans une étude précédente pour la matrice PE pure, mais complété par les principales réactions de stabilisation des deux types d'antioxydants. Sa validité a été vérifiée avec succès pour une matrice EPDM pure et stabilisée par 0,1, 0,3 et 0,5% w/w de chaque type d'antioxydants, mais aussi par (0-0,3), (0,1-0,2), (0,15-0,15), (0,2-0,1), (0,3-0)% w/w de mélange des deux antioxydants. Le modèle cinétique prédit de manière satisfaisante la grande majorité des courbes cinétiques de consommation chimique des fonctions phénoliques et des fonctions amines, mais aussi des courbes d'accumulation des produits carbonyles dans l'air entre 140 et 160°C en absence d'irradiation γ , mais aussi sous 0,1 kGy/h-45°C, 1 kGy/h-51,5°C et 10 kGy/h-63,5°C. Différentes voies possibles d'amélioration sont proposées.

Mots clés : Matrice EPDM, Mélange phénol/HALS, perte physique, consommation chimique, radio-thermo-oxydation, stabilisation, synergie.

Kinetic analysis and modeling of physical loss and chemical consumption of a phenol/HALS blend during the radio-thermal ageing of an EPDM matrix.

ABSTRACT: The lifetime prediction of synthetic insulations of electrical cables installed in nuclear power plants is one of the main concerns of EDF R&D. To answer this question, a radiothermal ageing kinetic model has been developed for an EPDM matrix stabilized by a phenol/HALS blend in this study. This model is derived from an oxidation mechanistic scheme, established in a previous study for the neat PE matrix, but completed by the main stabilization reactions of both antioxidants. Its validity has been checked successfully for an EPDM matrix unstabilized and stabilized by 0.1, 0.3 and 0.5% w/w of each antioxidant, but also by (0-0.3), (0.1-0.2), (0.15-0.15), (0.2-0.1), (0.3-0)% w/w of both antioxidants. The kinetic model predicts satisfyingly the large majority of kinetic curves of chemical consumption of phenolic and amine functions, but also the kinetic curves of carbonyl group build-up in air between 140 and 160°C in the absence of γ irradiation, but also under 0.1 kGy/h-45°C, 1 kGy/h-51.5°C et 10 kGy/h-63.5°C. Various possible ways of improvement are proposed.

Keywords : EPDM matrix, phenol/HALS blend, physical loss, chemical consumption, radio-thermal oxidation, stabilization, synergy.