



HAL
open science

Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques

Inès Mkacher

► **To cite this version:**

Inès Mkacher. Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0034 . pastel-00867609

HAL Id: pastel-00867609

<https://pastel.hal.science/pastel-00867609>

Submitted on 30 Sep 2013

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 : Science 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

Ines MKACHER

05 octobre 2012

**Vieillessement thermique des gaines PE et PVC
de câbles électriques**

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Jury

Mme Sophie COMMEREUC, Professeure, ENS de chimie de Clermont Ferrand

M. Lasâad DAMMAK, Professeur, ICMPE, Université Paris-Est

M. Laurent GONON, Professeur, SPrAM, CEA Grenoble

Mme Valérie MURIN, Docteur, LME, EDF R&D

Mme Isabelle ROYAUD, Professeure, Institut Jean Lamour

Rapporteur

Examineur

Président

Examineur

Rapporteur

**T
H
È
S
E**

À mes grands-parents, paix à leurs âmes,

À mes parents, Abdelwaheb et Najet,

À ma sœur Amira,

À mon frère Slyes,

À ma famille,

Remerciements

Mes remerciements s'adressent dans un premier temps à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger ce travail de thèse. Je tiens à remercier Mr Laurent GONON, Professeur au CEA de Grenoble, pour avoir accepté de présider ce jury. Je suis très reconnaissante envers Mme Sophie COMMÈREUC, Professeure à l'école Normale Supérieure de Clermont Ferrand et Mme Isabelle ROYAUD, Professeure à l'Institut Jean Lamour, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie Mr Lasâad DAMMAK, Professeur à l'Université Paris Est, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Merci également à Mme Valérie MURIN, Docteur-ingénieur à EDF R&D, d'avoir suivi ce travail et participé à ce jury.

Je tiens à remercier la société EDF et notamment Mme Claire LAJOIE-MAZENC et Mr Daniel TOUILLEZ, directeurs du département LME, Mr Christophe GAUDIN et Mr Philippe BARATON, les chefs successifs du groupe M24, Mme Valérie MURIN, la chef du projet CRAFT et Mr Yves BRUMENT, mon tuteur, pour leurs conseils et leur disponibilité. Je remercie également Mme Fabienne COLIN pour la gestion des charges administratives. Je remercie aussi les membres du département MMC et plus particulièrement Mlle Ingrid SELLETER et Mme Colette MILLEVILLE pour leur aide précieuse sur le Karl-Fisher.

Merci à Mr Thierry BRETHERAU, paix à son âme, regretté directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au laboratoire Procédé et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) et mes chaleureux remerciements s'adressent également à la direction actuelle du laboratoire, Mr Gilles REGNER et Mr Frédérique VALES.

J'exprime ma grande reconnaissance et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Mr Xavier COLIN, Professeur aux Arts et Métiers ParisTech, pour ses conseils avisés durant ce travail de thèse.

J'aimerais tout particulièrement remercier les enseignants chercheurs et le personnel du PIMM qui m'ont accueillie et soutenue dans les différentes étapes de ce travail, Bruno FAYOLLE, Emanuel RICHAUD, Véronique BELLENGER, Abbas TCHARKHTCHI, Sedigheh FARZANEH, Paulo FERREIRA, Alain GAUDY, Gaëlle MINARD, Michaël BARBIN, Gemma TRIVAL, Michel BOCQUET, Albert LUCAS, Odile ANGELE, et Isabelle DERUE pour la DVS.

Je remercie mes collègues de bureau Fidèle, Jonathan, Chaker (les chameaux !) et plus récemment Alexandre et Fengguo pour la bonne ambiance et les discussions fructueuses. Je n'oublie certainement pas mes autres collègues (futurs) docteurs qui ont contribué à l'instauration d'une atmosphère de recherche joyeuse et productive. Je remercie particulièrement Nada, Sophie, Alexandre, Magalie, Nhung, Rafik, Myriam, Camilo, Bardia, Nirina... Un immense merci à Fatma à qui je n'ai pas arrêté de poser des questions et qui a toujours pris le temps de m'expliquer avec le sourire et Mouna qui n'a pas cessé de me pousser pour que j'aille au bout de cette aventure.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude à mes amis, ma famille et les personnes chères à mon cœur pour avoir été à mes côtés. Je remercie tout particulièrement Nidhal, Wissal, Ahlem, Habiba, Amira et bien sûr Hanna qui ont toujours su être là pour m'encourager et me soutenir durant ma thèse.

J'adresse également mes remerciements à ma petite sœur Amira, mon frère Ilyes et à mes parents, Abdelwaheb et Najet. Je n'oublierai pas le soutien que vous m'avez apporté durant toute ma vie.

Je souhaiterais finir en remerciant tout le corps enseignant et toutes les personnes qui m'ont donné goût aux sciences et aux lettres.

Il faut avoir beaucoup étudié pour savoir peu.

Montesquieu (Pensées diverses)

Table des matières

Table des matières	1
Glossaire	3
Introduction générale	7
Chapitre 1 Etude bibliographique	13
A. Présentation brève des matériaux	15
A.1. Polyéthylène (PE).....	15
A.2. Poly (chlorure de vinyle) (PVC)	16
A.3. Additifs.....	17
B. Processus de vieillissement	21
B.1. Phénomènes chimiques.....	23
B.2. Phénomènes physiques	39
B.3. Couplage entre les phénomènes chimiques et physiques : cas particulier du PE	68
C. Conséquences du vieillissement	69
C.1. Polyéthylène	69
C.2. Poly (chlorure de vinyle)	76
Conclusion générale	79
Chapitre 2 Matériaux et méthodes	83
A. Polymères	85
B. Echantillons	87
C. Conditions de vieillissement	88
D. Techniques expérimentales	88
D.1. Spectrométries infrarouge (IR) et ultraviolet (UV).....	88
D.2. Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)	90
D.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	91
D.4. Thermogravimétrie (ATG)	94

D.5.	Sorption de vapeur d'eau (DVS)	95
D.6.	Mesure de la teneur en eau par la méthode de Karl-Fisher	97
D.7.	Essais mécaniques	98
Chapitre 3 Étude analytique du vieillissement		100
A.	Polyéthylène.....	102
A.1.	Caractérisation initiale.....	102
A.2.	Suivi du vieillissement	114
B.	Poly (chlorure de vinyle)	146
B.1.	Caractérisation initiale.....	146
B.2.	Suivi du vieillissement	150
Conclusion		161
Chapitre 4 Modélisation cinétique du vieillissement		164
A.	Vieillissement hydrothermique du PE.....	166
A.1.	Schéma mécanistique du PE pur	168
A.2.	Mécanisme d'action du mélange synergique d'antioxydants	172
A.3.	Accumulation des produits d'oxydation	187
A.4.	Temps d'induction à l'oxydation	191
A.5.	Simulation des concentrations élémentaires des produits d'oxydation.....	193
A.6.	Prédiction de la prise d'eau.....	196
B.	Vieillissement thermique du PVC	199
B.1.	Modèle d'évaporation du plastifiant.....	199
B.2.	Prédiction de la fragilisation	205
Conclusions et perspectives.....		210
Bibliographie		217

Glossaire

$\%_{mol.}$	le pourcentage molaire
-C=O	les groupements carbonyles
-OH	les groupements hydroxyles
[A]	la concentration en additifs
[AO]	la concentration en antioxydants dans le polymère
[AO]_w	la concentration en antioxydants dans la phase aqueuse
[Es]	la concentration en ester
[O]	la concentration en oxygène dans le polymère
[RO^oOR]_{cage}	les radicaux alkoxytes dans une cage
ΔE_i	un incrément d'énergie cohésive d'un atome ou d'un groupe d'atome
Δm	la variation de masse
ΔS_M	l'entropie du mélange
ΔV_i	un incrément de volume de Van-Der-Waals
ΔP	la variation de pression
$\Delta \alpha$	le coefficient de dilatation de volume libre
α_{1h}	le rendement en radicaux R [*] dans la réaction (1h)
β_{1h}	le rendement en radicaux RO ₂ [*] dans la réaction (1h)
β	le coefficient d'évaporation/ coefficient de traversée de l'interface polymère/air
β_{AH}	le coefficient d'évaporation du phénol
$\beta_{(ArO)_3P}$	le coefficient d'évaporation du phosphite
$\beta_{(ArO)_3P=O}$	le coefficient d'évaporation du phosphate
$\beta_{plast.}$	le coefficient d'évaporation du plastifiant
γ_1	le rendement en coupures béta dans l'amorçage et les combinaisons de radicaux non terminantes
δ_{1h}	le coefficient stœchiométrique des ROOH dans la réaction (1h)
δ	le paramètre de solubilité
ϵ	le coefficient d'absorptivité ou d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
ϵ_r	l'allongement à la rupture
η	la viscosité
μ	le rendement en radicaux R [*] dans la réaction (1e)
ρ	la masse volumique
σ_r	la contrainte à la rupture
σ_y	la contrainte au seuil
τ	le coefficient de plastification
φ_m	la fraction massique
φ_M	la fraction molaire
φ_v	la fraction volumique
Φ	un paramètre sans dimension introduit par Billingham qui permet de déterminer l'étape contrôlant la cinétique de perte physique des antioxydants
χ	le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.
χ_s	le terme de correction entropique
χ_c	le taux de cristallinité du polymère
A	l'absorbance
A[*]	un radical phénoxy
a	l'activité de l'eau
ac.	les acides
AH	l'antioxydant primaire donneur d'hydrogène
alc.	les alcools
aldé.	les aldéhydes
AO	l'antioxydant
Ar	un groupement aromatique
Aryle	un terme générique utilisé pour désigner de manière générale un substituant aromatique
ATG	L'Analyse ThermoGravimétrique

ATR	en anglais "Attenuated Total Reflectance" correspond à l'infrarouge en mode réflexion
B	la perméabilité du milieu
BHT	l'hydroxytoluène butyle, son nom chimique est le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol.
bT	des températures en-dessous de la température de fusion de l'antioxydant
C	la concentration (mol.L ⁻¹)
C_∞	la concentration à l'équilibre (mol.L ⁻¹)
C_c	la concentration critique (mol.L ⁻¹)
C_i	la concentration du groupe fonctionnel/d'oxydation considéré à une humidité relative donnée
Cét.	les cétones
Cl[•]	le radical du chlore
d	la densité
D	le coefficient de diffusion/diffusivité
D₀	le facteur pré-exponentiel correspondant à la représentation arrhenienne de la diffusion
D_a	le coefficient de diffusion dans la phase amorphe
D_w	le coefficient de diffusion d'eau
DBP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-(butyl) phtalate
DEC	l'abréviation de la Densité d'Energie Cohésive
DEHP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-(2-ethylhexyl) phtalate
DIBP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-isobutyl phtalate
DIDP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-(isodecyl) phtalate
DIDP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-iso-decyl phtalate
DINP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-(isononyl) phtalate
DLTDP	un antioxydant soufré, nom chimique : DiLauryl ThiodiPropionate
DnOP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-(n-octyl) phtalate
DNOP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-n-octyl phtalate
DOP/DEHP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di (2-ethylhexyl) phtalate
DSC	en anglais "Differential Scanning Calorimetry», correspond à la calorimétrie différentielle à balayage
DSTDP	un antioxydant soufré, nom chimique : DiStearyl ThioDiPropionate
DTDP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-tridecyl phtalate
DUP	un plastifiant phtalate, nom chimique : Di-undecyl phtalate
DVS	en anglais "Dynamic Vapor Sorption". C'est une méthode gravimétrique qui permet de mesurer l'absorption d'eau
E	l'énergie
E_a	l'énergie d'activation
E_d	l'énergie d'activation de la diffusion
E_{dbT}	l'énergie d'activation de la diffusion en-dessous de la température de fusion de l'antioxydant
E_{dhT}	l'énergie d'activation de la diffusion au-dessus de la température de fusion de l'antioxydant
EDF R&D	la division Recherche et Développement de l'Électricité De France
E_D	la contribution de l'énergie des forces de dissociation dans l'énergie cohésive
E_H	la contribution de l'énergie des liaisons hydrogènes dans l'énergie cohésive
E_P	la contribution de l'énergie des forces polaires dans l'énergie cohésive
ERDF	l'abrégié de « Electricité Réseau Distribution France »
Es.	les esters
F₀	une pseudo-constante de vitesse de perte physique d'additifs
f_{ZL}	la fonction Zimm-Lundberg
G_M	l'énergie libre du mélange
GPC	en anglais Gel Permeation Chromatography. Elle correspond à la chromatographie d'exclusion stérique
h	une longueur définie comme la distance moyenne entre deux points invariants de la phase amorphe du polymère
H	la constante d'Henry
H_c	l'énergie d'activation de la concentration d'eau à l'équilibre.
H_f	la chaleur de fusion
H_f^ρ	la chaleur de fusion de la phase cristalline
H_M	l'enthalpie du mélange
h_M	l'enthalpie du mélange par unité de volume
HR	l'humidité relative

H_s	l'enthalpie de dissolution
H_w	l'enthalpie de vaporisation de l'eau
HALS	en anglais " H indered A mine L ight S tabilizers". Ils correspondent aux amines encombrées
HCl	le chlorure d'hydrogène
hT	les températures au-dessus de la température de fusion de l'antioxydant
i	la contribution du groupement fonctionnel (d'oxydation) considéré à une humidité relative donnée
IRTF	l' I nfra R ouge à Transformée de F ourrier
Irgafos 168	un antioxydant phosphite, son nom chimique est le tris (2, 4- di-t-butylphenyl)-phosphite
Irganox 1010	un antioxydant phénolique, son nom chimique est le Pentaerythritol Tetrakis (3 -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate)
Irganox B225	un mélange d'antioxydants constitué de 50 % (en masse) d'Irgafos 168 et de 50 % d'Irganox 1010
J_A	le flux de matière
K	le coefficient de partition, c'est le rapport entre la concentration de l'antioxydant dans la phase aqueuse et sa concentration dans la phase solide
k	la constante de la loi de Kambour de l'ordre de 0,5 à 1 MPa.K ⁻¹
k_{1h}	la constante de vitesse de la réaction d'amorçage (1h)
k_2	la constante de vitesse de la réaction de propagation (2)
k_3	la constante de vitesse de la réaction de propagation (3)
k_6	la constante de vitesse de la réaction de terminaison (6)
k_{6a}	la constante de vitesse de formation d'un complexe dans une cage (6a)
k_{6b}	la constante de vitesse de la réaction de terminaison des radicaux peroxy avec couplage (6b)
k_{6c}	la constante de vitesse de la réaction de terminaison des radicaux peroxy avec dismutation (6c)
k_{6d}	la constante de vitesse de la réaction de combinaison non terminante des radicaux peroxy (6d)
k_7	la constante de vitesse de la réaction de stabilisation 7
k_8	la constante de vitesse de la réaction de stabilisation 8
k_9	la constante de vitesse de la réaction de stabilisation 9
k_m	le coefficient de transfert de masse
$k_{phénol}$	la constante de proportionnalité entre le TIO et la concentration en phénols
$k_{phosphite}$	la constante de proportionnalité entre le TIO et la concentration en phosphites
k_w	la constante de proportionnalité entre le coefficient de diffusion d'eau et la concentration d'eau à l'équilibre
l	l'épaisseur de l'échantillon
L	l'unité de volume : litre
m	la masse
m_t	la masse de l'échantillon au temps t
m_∞	la masse de l'échantillon à l'équilibre (temps ∞)
M	la masse molaire (mol.L ⁻¹)
M_{AO}	la masse molaire des antioxydants
M_f	la valeur critique la masse molaire moyenne en poids (M_w)
M_{UM}	la masse molaire de l'unité monomère
M_w	la masse molaire moyenne en poids
M_e	un métal (exemple Ba, Zn, Cd, Pb, Ca.)
MEB	l'abréviation de la M icroscopie E lectronique à B alayage
mol.	l'abréviation de molaire
n	le nombre de moles
n_{AH}	le nombre de fonctions actives de l'antioxydant phénolique
n_i	le nombre de groupes d'oxydation par unité monomère
N_A	le nombre d'Avogadro
NO*	le radical nitroxy
O=P(OR)₃	le phosphate correspondant à l'oxydation d'un phosphite trifonctionnel
P	la pression partielle de gaz dans l'environnement extérieur
P_v	la pression de vapeur d'eau
P_s	la pression de vapeur d'eau saturante
P(OAr)₃	un phosphite organique trifonctionnel comportant des groupements aromatiques
P(OR)₃	un phosphite organique trifonctionnel comportant des groupements aliphatiques
PE	le polyéthylène
PEAc	le poly (éthylène-co-acide acrylique)

PEbd	le polyéthylène basse densité
PEhd	le polyéthylène haute densité
PEmd	le polyéthylène moyenne densité
PEOH	le poly (éthylène-co-alcool vinylique)
P^{III}	le phosphore trifonctionnel
PIMM	le laboratoire "Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux" des Arts et Métiers ParisTech
Plast.	le plastifiant
polyènes	des alcènes qui possèdent au moins 3 doubles liaisons conjuguées
PP	le polypropylène
ppm	l'abrégié d'une partie par million, correspond à un rapport de 10 ⁻⁶ g/g
PVC	le poly (chlorure de vinyle)
Q	le flux volumique de matière
R	la constante des gaz parfaits
R	un segment aliphatique
R'	un segment aliphatique renfermant une fonction acide carboxylique
R•	un radical alkyl
r	la vitesse de consommation chimique
r_{1e}	la vitesse d'amorçage de la réaction (1e)
r_{1b}	la vitesse d'amorçage de la réaction (1h) en mode bimoléculaire
r_{1u}	la vitesse d'amorçage de la réaction (1h) en mode unimoléculaire
r_e	la vitesse d'évaporation de l'additif à la concentration C
r_{es}	la vitesse d'évaporation de l'additif à la concentration de saturation (C _s)
r_p	la vitesse de perte du plastifiant du PVC
ROO•	les radicaux peroxy
ROOH	les hydroperoxydes
RTE	le Réseau de Transport d'Electricité
δ	la section traversée
S	la solubilité dans le polymère
S₀	le facteur pré-exponentiel correspondant à la représentation arrhenienne de la solubilité
S_a	la solubilité dans la phase amorphe
S_w	la solubilité de l'eau dans le polymère
sec	l'antioxydant secondaire décomposeur d'hydroperoxydes
SMS	la Schéma Mécanistique Standard
T	la température
T_c	la température critique
T_f	la température de fusion
T_g	la température de transition vitreuse
T_u	la température d'utilisation/d'exploitation des pièces
t	le temps et/ou la durée
t_{ind}	le temps nécessaire à l'apparition des produits d'oxydation (temps d'induction)
t_{phén}	le temps nécessaire à la disparition totale des antioxydants phénoliques
t_{phosph}	le temps nécessaire à la consommation de la totalité de l'antioxydant phosphite
t_s	le temps nécessaire pour perdre l'ensemble des antioxydants
THF	le tétrahydrofurane (ou 1,4-époxybutane). C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé comme solvant.
TIO	le Temps d'Induction à l'Oxydation mesuré par DSC sous O ₂ à une température donnée, en général 200 °C pour le PE
UV	l'Ultraviolet
V_l	le volume molaire du solvant
V_M	le volume du mélange
x	la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon

Introduction générale

En France, environ 35 % des liaisons électriques sont enterrées, principalement en basse et moyenne tension. Le phénomène d'enfouissement des liaisons électriques a connu une accélération suite à des événements climatiques sévères (par exemple, la tempête « Martin » en décembre 1999) et à une pression sociétale croissante pour le respect des paysages.

La principale différence entre la technologie des câbles aériens et souterrains est l'isolation des conducteurs électriques. En effet, cette dernière, qui se fait naturellement par l'air en aérien, nécessite le recours à des isolants spécifiques en souterrain.

Il existe un nombre important de technologies de câbles électriques installés sur les réseaux RTE et ERDF. On peut distinguer deux grandes familles de câbles selon leur système d'isolation :

- l'ancienne technologie dont le système d'isolation est en papier imprégné et la barrière d'étanchéité est une gaine de plomb,
- la nouvelle technologie dont le système d'isolation est en matériau polymère et la barrière d'étanchéité peut être une gaine de plomb ou bien une feuille d'aluminium collée à la gaine.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser aux câbles dits « synthétiques » dont la gaine et l'isolant sont en polymère.

Généralement, l'isolation de ces câbles est constituée de trois couches coaxiales en matière synthétique extrudées sur le conducteur central (souvent appelé l'âme du câble) [1].

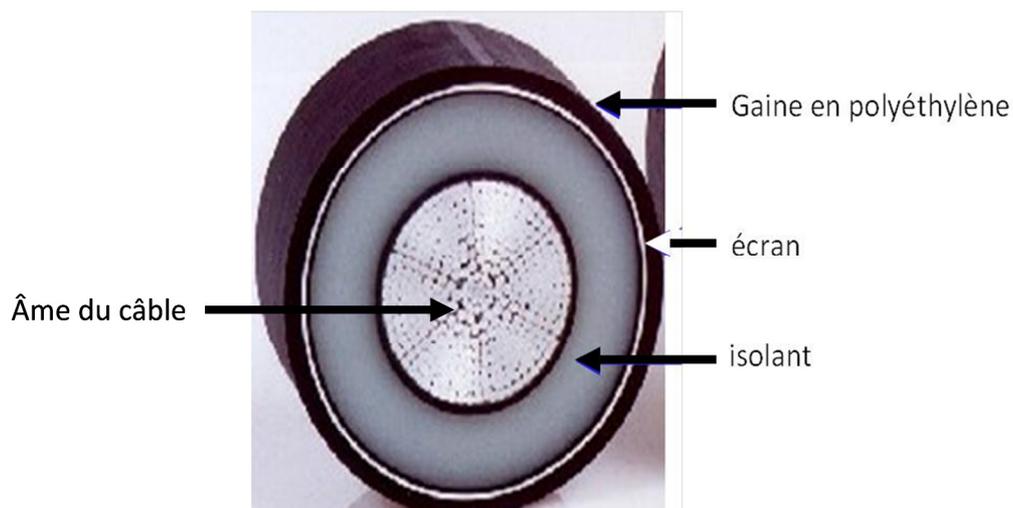


Figure 1 : Coupe transversale d'un câble électrique « synthétique ».

L'observation de la coupe transversale (Figure 1) de l'extérieur vers l'intérieur du câble électrique « synthétique » nous permet de distinguer :

- La gaine qui assure la protection du câble contre les agressions du milieu extérieur et les efforts mécaniques au moment de la pose [1],
- La colle (ou enduction) qui garantit l'adhérence de la gaine sur l'écran,
- L'écran (en aluminium) qui a pour rôle de protéger l'isolant de l'humidité,
- Le « semi-conducteur » qui homogénéise les lignes de champ électrique,
- L'isolant qui isole électriquement le conducteur,
- L'âme qui est le conducteur électrique.

Malgré les nombreuses recherches sur les aspects techniques et technologiques des câbles, de leurs accessoires de raccordement et de leurs méthodes d'installation, les coûts de ces liaisons souterraines restent encore importants comparés à ceux engagés lors de l'installation des lignes aériennes. En effet, les aspects logistiques (terrassment, enfouissement) sont des facteurs prépondérants dans le prix de ces installations.

Les câbles restent encore chers à enterrer puis à remplacer en cas de défaut sur la liaison.

Par conséquent, la prédiction précise de la durée de vie des câbles est un enjeu économique et stratégique important pour le transporteur comme pour le distributeur d'énergie électrique.

Or, la durée de vie du câble est principalement liée à celle de sa gaine. En effet, la gaine est :

- D'une part, l'élément en contact direct avec l'environnement extérieur. De ce fait, la gaine est la première victime des agressions chimiques et mécaniques.
- D'autre part, elle est la première barrière à la pénétration d'eau. Or, si l'eau pénètre à travers la gaine, elle peut corroder l'écran aluminium et, par la suite, créer des arborescences humides dans l'isolation électrique provoquant le claquage du câble.

Le matériau constitutif de cette gaine externe est le polyéthylène (PE) ou le poly (chlorure de vinyle) (PVC). L'épaisseur de la gaine est plus ou moins importante en fonction de la tension appliquée au câble : de 4 millimètres pour 20 000 volts à 6 millimètres pour 400 000 volts [2].

L'objectif de ce travail de thèse est de pouvoir quantifier la pénétration d'eau à travers la gaine de câble en fonction du temps et des conditions d'exploitation. Pour ce faire, il est nécessaire d'élucider les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors du vieillissement du système de gainage des câbles synthétiques.

Cette thèse est le résultat d'un partenariat entre EDF R&D et le laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) de l'école des Arts et Métiers ParisTech.

Ce manuscrit débutera par une analyse bibliographique dans laquelle nous présenterons brièvement les principaux processus de vieillissement des matériaux des gaines de câbles électriques et leurs conséquences sur le plan mécanique. Dans le second chapitre, nous décrirons les matériaux des gaines PE et PVC et les techniques expérimentales utilisées pour caractériser leurs vieillissement thermique dans cette étude. Dans le troisième chapitre, nous présenterons et analyserons le vieillissement thermique des matériaux des gaines. Dans le quatrième chapitre, nous élaborerons les modèles cinétiques que nous confronterons aux résultats expérimentaux. Il s'agit de deux modèles cinétiques différents pour le PE et le PVC :

- Le premier modèle donnera accès à la concentration des produits de dégradation dans les gaines de câbles électriques en PE. L'établissement, au préalable, de relation structure/sorption d'eau nous permettra d'en déduire la concentration d'eau dans les gaines des câbles.
- Le deuxième modèle donnera accès à la perte de plastifiant responsable de la fragilisation du PVC avec, notamment, l'apparition de fissures. Ces fissures vont permettre le libre passage de l'eau à travers la gaine des câbles électriques jusqu'à l'écran métallique.

Enfin, nous conclurons et nous dresserons des perspectives à cette étude.

Chapitre 1 Etude bibliographique

A. Présentation brève des matériaux.....	15
A.1. Polyéthylène (PE).....	15
A.2. Poly(chlorure de vinyle) (PVC)	16
A.3. Additifs.....	17
B. Processus de vieillissement.....	21
B.1. Phénomènes chimiques.....	23
B.2. Phénomènes physiques	39
B.3. Couplage entre les phénomènes chimiques et physiques : cas particulier du PE	68
C. Conséquences du vieillissement	69
C.1. Polyéthylène	69
C.2. Poly(chlorure de vinyle)	76
Conclusion générale	79

A. Présentation brève des matériaux

Les matériaux constitutifs des gaines de câbles électriques « synthétiques » que nous allons étudier sont :

- le polyéthylène (noté PE),
- le poly (chlorure de vinyle) (noté PVC).

Pour la clarté de ce manuscrit, nous débuterons par une présentation générale de ces matériaux et des différentes familles d'additifs qu'ils peuvent contenir.

A.1. Polyéthylène (PE)

Le PE est très largement utilisé comme matériau d'isolation à cause de ses propriétés diélectriques combinées à son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et sa bonne résistance aux agressions chimiques [3].

Le PE est une polyoléfine* linéaire issue de la polymérisation radicalaire de l'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

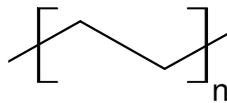


Figure 2 : Formule chimique générale du PE.

Le PE est semi-cristallin à température ambiante, c'est-à-dire que deux phases coexistent :

- une phase amorphe caoutchoutique,
- et une phase cristalline (rigide).

On classe habituellement les PE selon leur masse volumique à 23 °C :

- Le PE haute densité (PEhd) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97. Sa cristallinité varie entre 60 et 80 %.
- Le PE moyenne densité (PEmd) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. Sa cristallinité varie entre 40 et 60 %.
- Le PE basse densité (PEbd) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935. Sa cristallinité est inférieure à 40 %.

* Polyoléfine est un polymère saturé issu de la polymérisation d'un alcène (cas du polyéthylène et du polypropylène)

Les principales propriétés de ces trois types de PE sont données au Tableau 1 :

Propriétés	Unités	PEbd	PEmd	PEhd
Masse volumique	g.cm ⁻³	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Cristallinité	%	< 40	40 à 60	60 à 80
Température de fusion	°C	105 à 115	-	118 à 146
Température de transition vitreuse*	°C	-133 à -103	-	- 120
Contrainte à la rupture	MPa	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement rupture	%	150 à 1000	200 à 1200	20 à 1000

Tableau 1 : Principales propriétés des différents types de PE [4].

A.2. Poly (chlorure de vinyle) (PVC)

Le PVC est un polymère linéaire de grande consommation obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle.

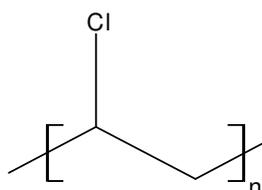


Figure 3 : Formule chimique générale du PVC.

On distingue, habituellement le PVC non plastifié, qu'on appelle « PVC rigide », du PVC plastifié qui contient une grande quantité de plastifiant et qu'on appelle « PVC souple ».

Ces deux matériaux présentent des propriétés physiques et mécaniques différentes :

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g.cm ⁻³	1,4	1,2 à 1,3
Cristallinité	%	7 à 15	< 7
Température de fusion	°C	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse*	°C	75 à 105	- 40
Contrainte à la rupture	MPa	50	10 à 20
Allongement à la rupture	%	10 à 50	200 à 500

Tableau 2 : Principales propriétés des différents types de PVC [5].

* La température de transition vitreuse est la température de passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

A.3. Additifs

Les matériaux étudiés sont des formulations industrielles. Ils contiennent, donc, des additifs.

Les additifs du PE sont principalement les antioxydants. Ces molécules ont pour rôle de protéger le matériau contre l'oxydation.

Les additifs du PVC sont principalement les plastifiants et les stabilisants. Leur rôle respectif est de diminuer la fragilité du polymère et d'empêcher sa déshydrochloruration pendant la mise en œuvre à haute température.

Dans cette section nous allons présenter les principaux stabilisants du PE et du PVC ainsi que les principaux plastifiants du PVC.

A.3.1. Stabilisants

Les stabilisants sont des additifs qui ralentissent la dégradation du polymère en freinant certaines réactions chimiques. Dans notre cas, il s'agit de la réaction d'oxydation du PE et celle de la déshydrochloruration du PVC. Ces réactions seront détaillées au paragraphe B.1.1 et B.1.3 respectivement.

A.3.1.1. Antioxydants du PE

Le PE peut être stabilisé par une grande variété d'antioxydants. Ces derniers sont généralement classés selon leur mécanisme d'action (voir Chapitre 1 B.1.1.2) ou selon leur température de fonctionnement :

- Les antioxydants agissant à haute température sont appelés antioxydants de mise en œuvre. Il s'agit, principalement, des phosphites organiques et des composés organosoufrés.
- Les antioxydants à large gamme de température sont également désignés par le nom d'antioxydants de fonctionnement. Ils garantissent la durée de vie de la pièce. Les plus courants sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques.
- Les antioxydants fonctionnant à basse température sont les plus efficaces à température ambiante en présence d'un rayonnement lumineux (par exemple sous rayonnement UV). Il s'agit principalement des amines encombrées plus couramment appelés HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) [6].

A.3.1.2. Stabilisants du PVC

Le PVC peut être protégé par une grande variété de stabilisants. Ces derniers sont généralement classés selon leur mécanisme d'action (voir Chapitre 1 B.1.3.2).

Le nom, la fonction chimique et les propriétés physiques de quelques stabilisants commerciaux du PVC sont donnés au Tableau 5 :

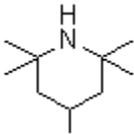
Famille	Fonction chimique	Nom commercial	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)	
Organoétains	R ₂ Sn (OOC R') ₂	T634, M15, MSL ...	337 à 1117	-40 à 27	
Savon métallique	(ROO) ₂ M _e	Ba/Zn	Mark 4712, SP 210 ...	407 à 704	-
		Ca/Zn	Mark 1034, CZ 400...	-	> 155
		Ba/Cd	Irgastab BC 12, Mark LL ...	511 à 732	101 à 110
		Ba/Cd/Zn	Irgastab BC 206, Mark BB	464 à 732	70 à 183
Dérivé du plomb	PbCO ₃	Baerostab V MC 220, Pebfos FP	743 à 1220	110 à 250	
Phosphites organiques	P(OR) ₃	Mark 1500, Ethanox 326 ...	310 à 839	-	
Phénols	Ar-OH	Irganox 1076, Anox PP 18 ...	358 à 1178	50 à 241	
Amines encombrées (HALS)		Uvinul 4092 H, Lowilite 62 ...	370 à 31000	-40 à 86	

Tableau 5 : Nom, fonction chimique, masse molaire (M) et température de fusion (T_f) de quelques stabilisants commerciaux du PVC [8].

Les lettres (R) et (R') désignent un segment aliphatique. (R') contient une fonction acide carboxylique. Les notations (M_e) et (Ar) désignent un métal (exemple Ba, Zn, Cd, Pb, Ca.) un groupe aromatique respectivement.

A.3.2. Plastifiants

Pour faire passer le PVC d'un état rigide et fragile à un état souple et ductile, on lui incorpore un ou plusieurs plastifiants (co-plastifiants). Les plastifiants de type phtalate sont les plus courants. Leur formule chimique générale est présentée sur la Figure 4.

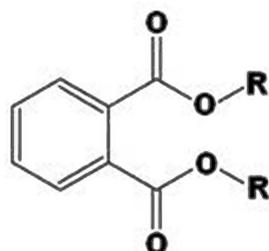


Figure 4 : Formule chimique générale des phtalates.

Le nom, la chaîne carbonée et les propriétés physiques de quelques phtalates commerciaux sont donnés au Tableau 6 :

	R	M (g.mol ⁻¹)	T _f (°C)	T _g (°C)
Di-(butyle) phtalate (DBP)		278	-35	-94 [9]
Di-(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP)		391	-50	-
Di-(n-octyl) phtalate (DnOP)		390	-52	-
Di-(isononyl) phtalate (DINP)		419	-43	-
Di-(isodecyl) phtalate (DIDP)		447	-50	-76

Tableau 6 : Nom, segment aliphatique (R) de la Figure 4, masse molaire (M), température de fusion (T_f) et température de transition vitreuse (T_g) de quelques plastifiants de type phtalate du PVC [10].

B. Processus de vieillissement

Le vieillissement est une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou de plusieurs propriétés du matériau considéré [11].

On peut assimiler le vieillissement à une combinaison de plusieurs processus physiques et chimiques [7] :

- les processus chimiques conduisent à un changement de la structure chimique du matériau,
- les processus physiques amènent progressivement le polymère vers un équilibre thermodynamique. Dans le cas des polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique (tel que le PE ou le PP*), ils peuvent conduire à une augmentation de la cristallinité du polymère.

D'après la littérature, les matériaux que nous allons étudier dans cette thèse devraient subir à la fois un vieillissement physique et/ou un vieillissement chimique.

Les principaux mécanismes de vieillissement chimique sont :

- la thermooxydation (dans le cas du PE et à moindre échelle du PVC) après consommation chimique ou perte physique des antioxydants,
- l'hydrolyse (de certains antioxydants),
- la déshydrochloruration (dans le cas du PVC).

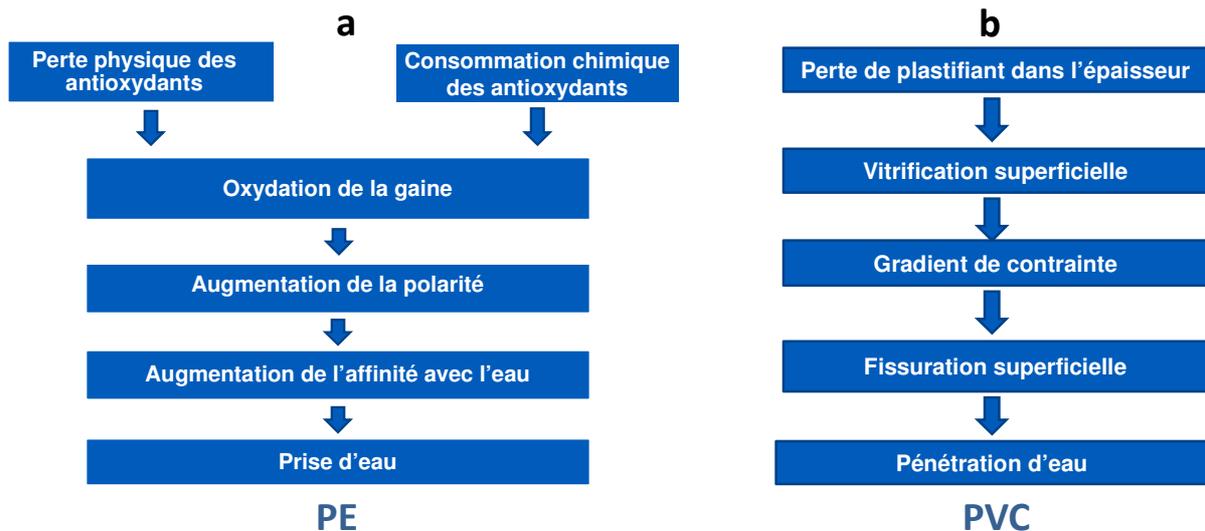
Les principaux mécanismes de vieillissement physique seraient :

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

* Le polypropylène

Dans le cas du PE, les principaux facteurs qui induisent le vieillissement du matériau et accélèrent la prise d'eau [7] sont résumés sur la Figure 5-a. Il s'agit principalement de :

- la perte physique des antioxydants,
- la consommation chimique des antioxydants (stabilisation, hydrolyse),
- l'oxydation du polymère,
- la sorption d'eau.



**Figure 5 : (a) : Processus du vieillissement thermique et humide du PE.
(b) : Processus du vieillissement thermique du PVC.**

Dans le cas du PVC, on peut, en première approche, négliger l'effet de la déshydrochloruration (Chapitre 1 C.2).

De ce fait, le facteur principal qui induit le vieillissement du PVC et accélère la prise d'eau est la perte de plastifiant (Figure 5, b). En effet, la perte de plastifiant fait passer le matériau de l'état caoutchoutique (souple, ductile) à l'état vitreux (rigide, fragile). Ainsi, le matériau devient très sensible et vulnérable aux sollicitations mécaniques. Il peut, donc facilement se fissurer et l'eau peut ensuite s'infiltrer dans la gaine, à travers les fissures, jusqu'à l'écran.

Dans cette section, nous détaillerons, pour chaque matériau, les différents mécanismes de vieillissement chimique et physique mis en jeu.

B.1. Phénomènes chimiques

On appelle vieillissement chimique tout phénomène incluant une modification de la composition chimique du matériau sous l'influence de l'environnement [11].

Les différents mécanismes de vieillissement chimique des polymères sont de type : thermochimique, thermo-oxydatif, photochimique, radiochimique, hydrolytique et biochimique [11].

Rappelons que, dans cette étude, nous nous intéressons à deux matériaux distincts qui réagissent différemment :

- le PE dont le mode de vieillissement chimique implique la consommation chimique des antioxydants et l'oxydation du polymère,
- le PVC dont le mode de vieillissement chimique implique l'oxydation et la déshydrochloruration du polymère.

B.1.1. Vieillissement par oxydation

L'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère [12] et elle conduit à :

- des coupures le long de la chaîne polymère qui réduisent la masse moléculaire du polymère (les chaînes deviennent plus courtes) et génèrent des petites molécules volatiles si elles se produisent près des extrémités de chaînes [13], mais aussi, parfois, des ramifications voire une réticulation du polymère [14, 15],
- une modification des groupes latéraux de la chaîne polymère, en particulier :
 - des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux et, ainsi, de contribuer à la réticulation.
 - des produits d'oxydation : acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones, etc... [16].

B.1.1.1. Mécanisme d'oxydation des polyméthyléniques (PE et PVC)

La nature chimique des polymères et celle des agressions qu'ils subissent (thermique, photo ou radiochimique) font qu'ils sont le siège de processus radicalaires (production de radicaux libres) [11]. Or, il est admis que les radicaux libres réagissent très rapidement avec l'oxygène [11]. Ils vont donc être à l'origine d'une réaction radicalaire en chaîne plus ou moins complexe suivant la nature chimique de la matrice polymère (homopolymère ou copolymère, saturé ou insaturé), mais aussi suivant la nature chimique des additifs et leur nombre (antioxydants, charges inertes ou réactives).

Le concept de réaction radicalaire en chaîne est apparu pour la première fois en 1913 (Bodenstein [17]). Mais, la première formulation d'une réaction radicalaire en chaîne ramifiée n'a été présentée que 10 ans plus tard par Christiansen et Kramers [18, 19]. Cette théorie peut être résumée par le schéma mécanistique suivant (en excès d'oxygène) :

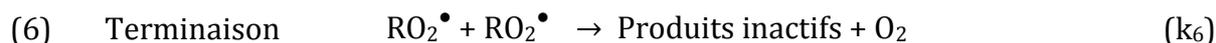
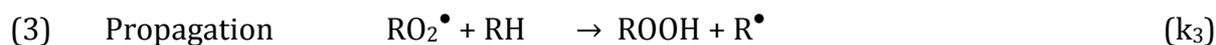
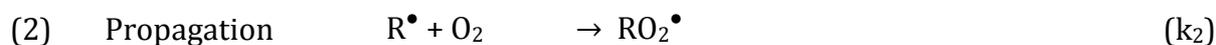
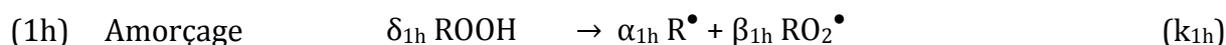
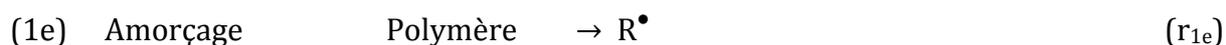


Où μ est le rendement en radicaux, r_{1e} est la vitesse d'amorçage, k_2 et k_3 sont les constantes de vitesse de propagation et k_6 est la constante de vitesse de terminaison.

Ce mécanisme permet de décrire uniquement des modes de vieillissement particuliers sans période d'induction (par exemple, la radio-oxydation).

Pour expliquer l'auto-oxydation de substrats hydrocarbonés insaturés, on rajoute une étape de décomposition thermique ou photochimique des hydroperoxydes (ROOH). C'est une réaction importante d'amorçage que l'on notera 1h. Cette étape a été envisagée, en 1929, par Semenov et al. [20-22] pour élaborer, plus tard, le "schéma mécanistique standard" (SMS) qui a été utilisé par Bolland et al. [23-28].

Le SMS peut être résumé comme suit (en excès d'oxygène) :



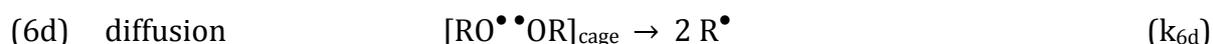
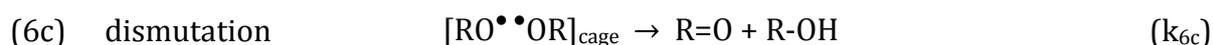
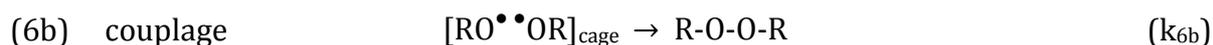
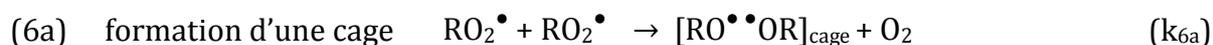
La réaction (1h) de décomposition des hydroperoxydes (ROOH) implique deux modes d'amorçage distincts :

- un mode unimoléculaire ($\delta_{1h} = 1$, $\alpha_{1h} = 2$, $\beta_{1h} = 0$ et $k_{1h} = k_{1u}$),
- un mode bimoléculaire ($\delta_{1h} = 2$, $\alpha_{1h} = \beta_{1h} = 1$ et $k_{1h} = k_{1b}$).

Depuis les années cinquante et jusqu'à la fin du siècle dernier, le schéma mécanistique standard a fait l'objet de nombreuses études cinétiques aussi bien au Japon [29], aux Etats-Unis [30-32] qu'en Europe [33-38].

Les dernières améliorations du SMS ont été réalisées, en 2006, par Kellidj et al. [39, 40]. Ces auteurs ont réalisé une analyse cinétique des résultats expérimentaux obtenus par Decker et al. [41]. Ils ont montré que la combinaison bimoléculaire des radicaux peroxy RO_2^\bullet n'est pas totalement efficace. En effet, dans le cas du PE, une part non négligeable (environ 35 à 40 % à 45 °C) des radicaux alkoxydes RO^\bullet s'échappent de la cage par diffusion et initient de nouvelles chaînes d'oxydation.

Ainsi, une écriture plus appropriée de la réaction 6 serait :



Cas particulier de l'oxydation du poly (chlorure de vinyle) (PVC)

Lors de la dégradation thermo-oxydative du PVC, deux processus compétitifs ont lieu simultanément :

- l'oxydation radicalaire en chaîne du polymère [42],
- l'élimination séquentielle de chlorure d'hydrogène (HCl) conduisant à la formation de séquences polyènes (doubles liaisons conjuguées). Signalons ici que les hydrogènes allyliques* sont des sites privilégiés d'oxydation [43].

Malgré l'importance pratique de l'étude de la dégradation du PVC en présence d'oxygène (O₂), il existe peu de travaux publiés sur la dégradation thermo-oxydative du PVC [44]. On peut citer ceux de Benavides et al. [43] qui montrent un très faible taux d'avancement de l'oxydation dans l'air aux 4 températures étudiées : 160, 170, 180 et 190 °C (Figure 6).

La quasi-totalité des auteurs se sont intéressés à la présence de groupements oxydés lors du vieillissement du PVC, mais uniquement du point de vue de leur impact sur la déshydrochloruration (voir paragraphe A.1.2.2).

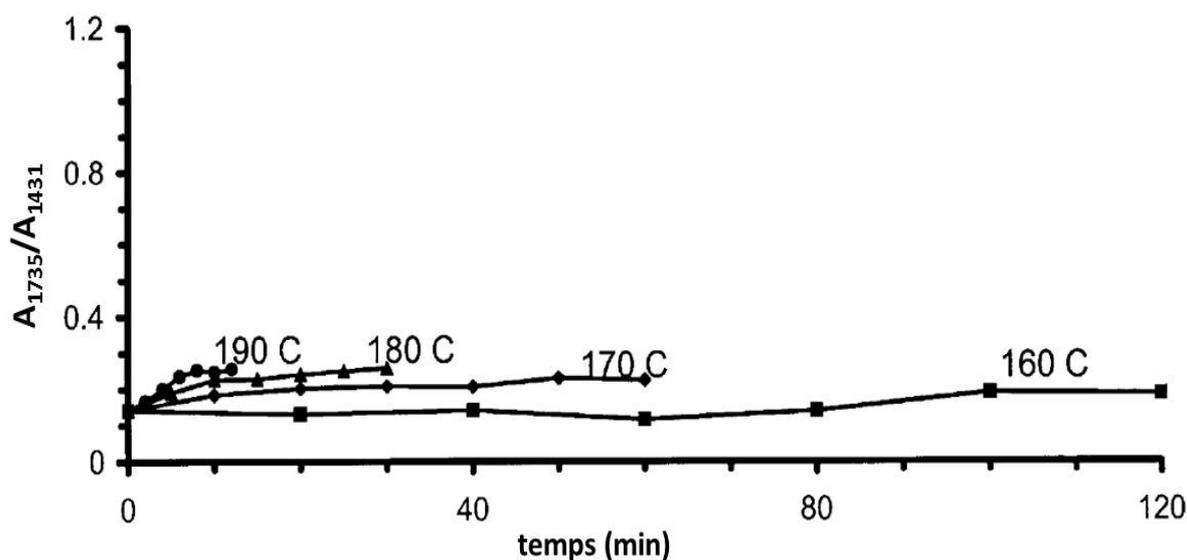


Figure 6 : Accumulation de groupements carbonyles (C=O) dans le PVC, dans l'air, entre 160 et 190 °C. La bande IR à 1735 cm⁻¹ (A₁₇₃₅) a été normalisée par rapport à celle à 1431 cm⁻¹ (A₁₄₃₁) [43].

* Hydrogènes liés à un atome de carbone en α (adjacent) d'une double liaison.

B.1.1.2. Mécanismes de consommation chimique des antioxydants

Afin d'éviter la réaction d'oxydation, qui modifie la structure chimique et les propriétés d'usage du matériau, les industriels rajoutent dans leurs formulations des antioxydants dont le rôle est de :

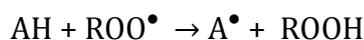
- ralentir l'étape de propagation. Ces antioxydants sont appelés **antioxydants primaires**. Leur mode d'action consiste à piéger ou désactiver les radicaux libres formés lors de l'oxydation de la matrice polymère. Cette réaction implique la transformation de ces radicaux libres en des molécules plus stables,
- retarder ou ralentir l'étape d'amorçage de la réaction d'oxydation. Ces antioxydants sont appelés **antioxydants secondaires** et leur mode d'action consiste à réduire les hydroperoxydes (ROOH) en produits non radicalaire [7].

Généralement, il est d'usage d'utiliser des mélanges synergétiques d'antioxydants (Chapitre 1 B.1.1.2.3).

La concentration en antioxydants incorporés est relativement faible (moins de 0,5 % en masse) car ils sont faiblement solubles dans les matrices polymères (Chapitre 1 B.2.1).

Parmi les antioxydants primaires on peut citer [7, 45] :

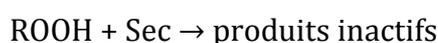
- les antioxydants donneurs d'hydrogène (AH) tels que les phénols encombrés et les amines aromatiques secondaires. Ils contiennent un atome d'hydrogène labile [46, 47] qu'ils cèdent très facilement aux radicaux peroxydes (ROO^\bullet) pour les convertir en hydroperoxydes (ROOH) [48] :



- les antioxydants capteurs de radicaux tels que les amines encombrées se transforment en radicaux nitroxydes (NO^\bullet). Ils captent les radicaux alkyles (R^\bullet) :



Parmi les antioxydants secondaires (sec) on peut citer les phosphites organiques [7, 45]. Ils décomposent les hydroperoxydes (ROOH) par voie non radicalaire pour empêcher leur transformation en radicaux libres :



Par la suite, nous allons nous focaliser sur deux types d'antioxydants couramment employés dans les polyoléfines : les phénols encombrés et les phosphites organiques. Les réactions chimiques impliquant ces antioxydants sont très nombreuses et complexes. Plusieurs auteurs s'y sont intéressés [46, 49], mais ils ont rencontré de nombreuses difficultés quant à l'identification des produits de réaction, ainsi qu' à la détermination des cinétiques de réaction. Ces difficultés sont dues à trois principaux facteurs [50] :

- la haute réactivité des antioxydants et la faible stabilité de certains produits de réaction,
- les faibles concentrations des antioxydants, typiquement entre 0,1 et 0,5 % en masse,
- leur faible solubilité dans la matrice polymère.

B.1.1.2.1. Les réactions des phosphites organiques

Les phosphites organiques (P(OR)₃) sont une famille d'antioxydants secondaires dont l'importance est comparable à celle des phénols [51]. Néanmoins, leurs réactions de stabilisation ont été peu étudiées par rapport à celles des phénols.

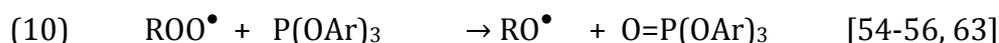
Leur mécanisme d'action principal est la transformation des hydroperoxydes (ROOH) en alcools qui s'accompagne de l'oxydation des phosphites en phosphates (O=P(OR)₃) [51-58] :



Il est à noter que le phosphate est pentavalent : cette valence le rend inefficace comme antioxydant [59].

Selon certains auteurs [60-62], les phosphites d'aryle P(OAr)₃ (avec Ar : un groupe aromatique) peuvent également agir suivant le mécanisme des antioxydants primaires, c'est à dire en piégeant des radicaux libres.

Cette hypothèse a suscité beaucoup de débat au sein de la communauté scientifique et les points de vue sont encore très divergents. Les principales réactions qui ont été proposées sont :



Seule la réaction de substitution (11) peut conduire à un acte de stabilisation par l'intermédiaire d'un radical phenoxy (voir paragraphe suivant), les deux autres réactions (10 et 12) sont totalement inefficaces.

En conclusion, on remarque que les réactions chimiques impliquant les antioxydants phosphites sont nombreuses, complexes et compétitives.

L'Irgafos 168 est l'antioxydant secondaire le plus utilisé pour protéger les polymères pendant leur mise en œuvre, l'une des trois fonctions phosphites devrait réagir avec un hydroperoxyde selon le mécanisme de la réaction 7.

B.1.1.2.2. Les réactions des phénols encombrés

Les phénols encombrés sont une famille d'antioxydants primaires agissant en bloquant la chaîne d'oxydation par réaction avec les radicaux peroxydes ROO^\bullet [46]. Ils réagissent relativement facilement avec ROO^\bullet pour produire de nouveaux radicaux incapables d'initier de nouvelles chaînes d'oxydation [11].

Il existe actuellement un grand nombre d'antioxydants phénoliques [64]. Leur effet protecteur sur les polymères est connu depuis 1937 [65]. Toutefois, le mécanisme d'action principal de cette famille d'antioxydants a longtemps fait l'objet de spéculations. C'est Bickel et al. [66-68] qui, en 1953, ont découvert que ces antioxydants sont capables de transférer un hydrogène labile à un radical libre. Ce transfert interrompt la propagation de la réaction radicalaire en chaîne. Ce mécanisme a été confirmé par Shelton et al. [69-71] puis par Howard et Ingold [47, 72].

En effet, la liaison (O-H) d'un groupement phénolique est caractérisée par une faible énergie de dissociation $E_D \simeq 335\text{-}355 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [73-76]. En comparaison, l'énergie de dissociation d'une liaison C-H est nettement plus élevée $E_D \geq 380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Si on reprend le mécanisme d'action principal des antioxydants primaires :



on peut dire que, dans le cas des phénols encombrés, le radical phénoxy (A^\bullet) résultant de cette réaction est relativement stable car il est stabilisé par résonance (mésomérie) avec le radical B^\bullet (Figure 7), il est donc incapable d'initier de nouvelles chaînes d'oxydation [77].

Par contre, le radical B^\bullet est capable d'interrompre une nouvelle chaîne d'oxydation en piégeant un nouveau radical libre [47, 69-72]. On écrira donc :



Ainsi, un mécanisme de stabilisation plus complet serait constitué des réactions (8) et (9).

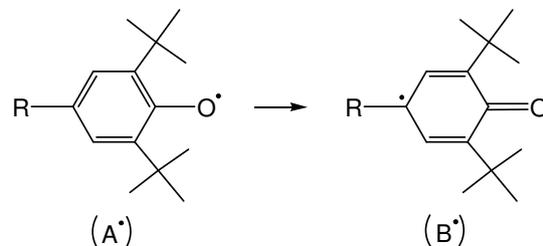


Figure 7 : Résonance (mésomérie) du radical phénoxy.

Il est à noter que des réactions secondaires peuvent aussi entraîner la consommation de l'antioxydant phénolique et ainsi diminuer son rôle protecteur [46]. Il s'agit de :

- la réaction directe de l'antioxydant avec l'oxygène :

$$\text{AH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{HOO}^\bullet$$

$$\text{A}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{AOO}^\bullet$$
- La réaction de l'antioxydant avec les produits catalytiques ou d'autres impuretés présentes dans la matrice polymère.

En conclusion, dans le cas des phénols encombrés, comme dans le cas des phosphites organiques, les réactions chimiques impliquant les antioxydants sont nombreuses, complexes et compétitives.

L'Irganox 1010 est l'un des antioxydants phénoliques les plus utilisés pour protéger le PE pendant son utilisation en conditions de service. Il contient 4 fonctions phénols. Chaque fonction phénol devrait donc désactiver deux radicaux ROO^\bullet [11] selon les réactions 8 et 9.

B.1.1.2.3. La synergie entre les antioxydants

La synergie se manifeste quand deux antioxydants créent un effet de stabilisation plus grand que la somme des effets qui auraient été obtenus s'ils avaient été utilisés seuls.

L'utilisation de mélange de plusieurs antioxydants dans les polyoléfines est courante pour plusieurs raisons [78] :

- le matériau peut être exposé à plus d'une source de dégradation (température, UV),
- un des composants de la formulation peut être moins cher et donc utilisé en plus grande quantité,
- le mélange d'antioxydants peut apporter une certaine synergie, ce qui augmente considérablement son efficacité.

L'augmentation de l'efficacité des stabilisants a été observée à plusieurs reprises :

- dans le cas d'une homosynergie où l'on combine deux antioxydants primaires : les exemples typiques sont la combinaison des phénols avec d'autres phénols ou avec des amines encombrées... [79-81],
- dans le cas d'une bisynergie où l'on combine un antioxydant primaire avec un antioxydant secondaire : l'exemple le plus courant est celui du mélange d'un phénol encombré et d'un phosphite organique.

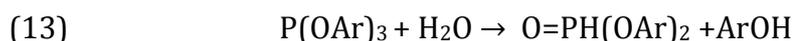
Dans le cas du mélange d'un antioxydant primaire et d'un antioxydant secondaire, la synergie a été attribuée à leurs modes d'action complémentaires [82, 83]. Ainsi, les phénols consomment les radicaux peroxydes (ROO^\bullet) formés durant la dégradation oxydative des polyoléfines, alors que les phosphites transforment les hydroperoxydes (ROOH) en alcools.

Par exemple, Chirinos-Padrón et al. [78] ont montré une synergie importante entre l'Irganox 1010 et l'Irgafos 168 dans un PEhd.

B.1.2. Dégradation hydrolytique des antioxydants

L'exemple le plus cité de dégradation hydrolytique des antioxydants est l'hydrolyse des phosphites organiques [84].

En effet, l'hydrolyse de ces antioxydants supprimerait leur fonction phosphite stabilisante (c'est à dire le phosphore trivalent : P^{III}). Elle serait transformée en fonction phosphate inefficace (où le phosphore est pentavalent : P^V).



Certains auteurs, tel que Schwetlick [54], pensent au contraire, que l'hydrolyse des phosphites conduirait à une meilleure stabilisation du matériau. Cet auteur montre qu'à haute température, les phosphites d'aryle et leurs sous-produits s'hydrolysent pour donner un mélange d'antioxydants synergétique très efficace. D'après Billingham[58] et Papanastasiou [85], il s'agit d'un mélange de phénols, de phosphites et d'acide phosphorique.

Billingham [58] propose le schéma réactionnel ci-dessous. Ce schéma se base sur des essais d'hydrolyse de 2 à 3 grammes d'Irgafos 168 dans 100 % d'humidité relative à 70 °C pendant 96 heures. Les produits d'hydrolyse du phosphite (i) sont de types : phosphonate de diaryle (ii), dihydrogène phosphite (iii) et acide phosphorique (iv).

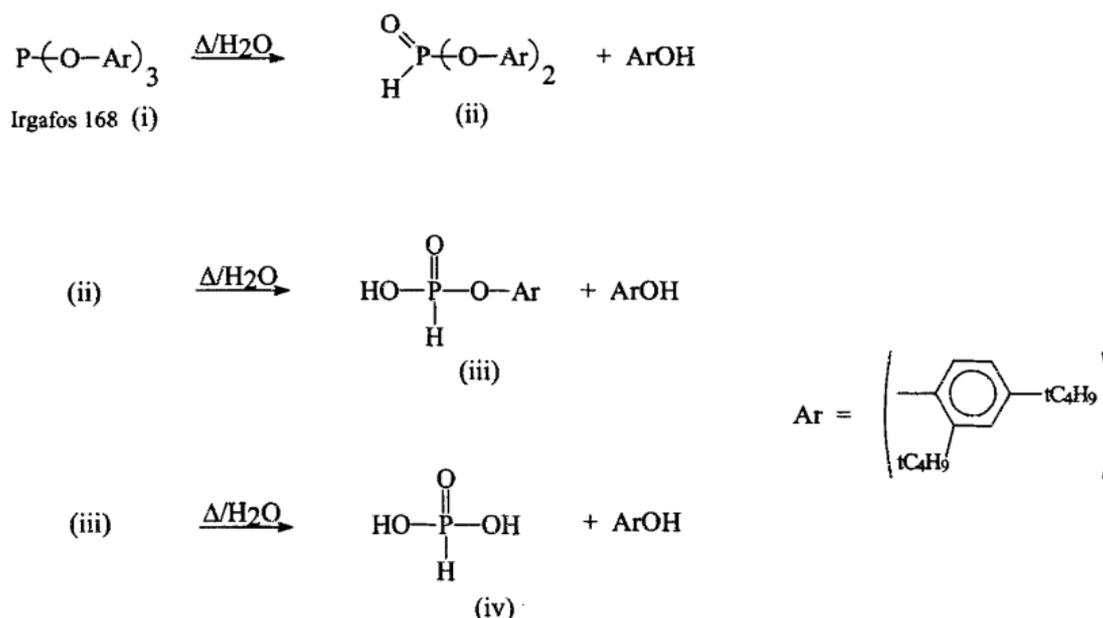


Figure 8 : Schéma de l'hydrolyse des phosphites d'aryle [58].

B.1.3. Vieillissement du PVC par déshydrochloruration

En absence d'oxygène, la dégradation thermique du PVC a lieu par élimination d'un atome d'hydrogène et d'un atome de chlore sur des carbones adjacents créant ainsi une molécule de HCl et une double liaison. Il s'agit de la déshydrochloruration [86, 87].

Plusieurs actes de déshydrochloruration créent, le long de la chaîne, des séquences polyènes qui provoquent, à terme, un jaunissement du matériau et une modification de ses propriétés thermiques, optiques et électriques [43, 44, 88, 89]. Le PVC commence à jaunir quand le nombre de ces doubles liaisons conjuguées devient supérieur ou égal à 5 [90]. Outre le jaunissement, ces doubles liaisons peuvent favoriser l'apparition d'une réticulation au sein du polymère.

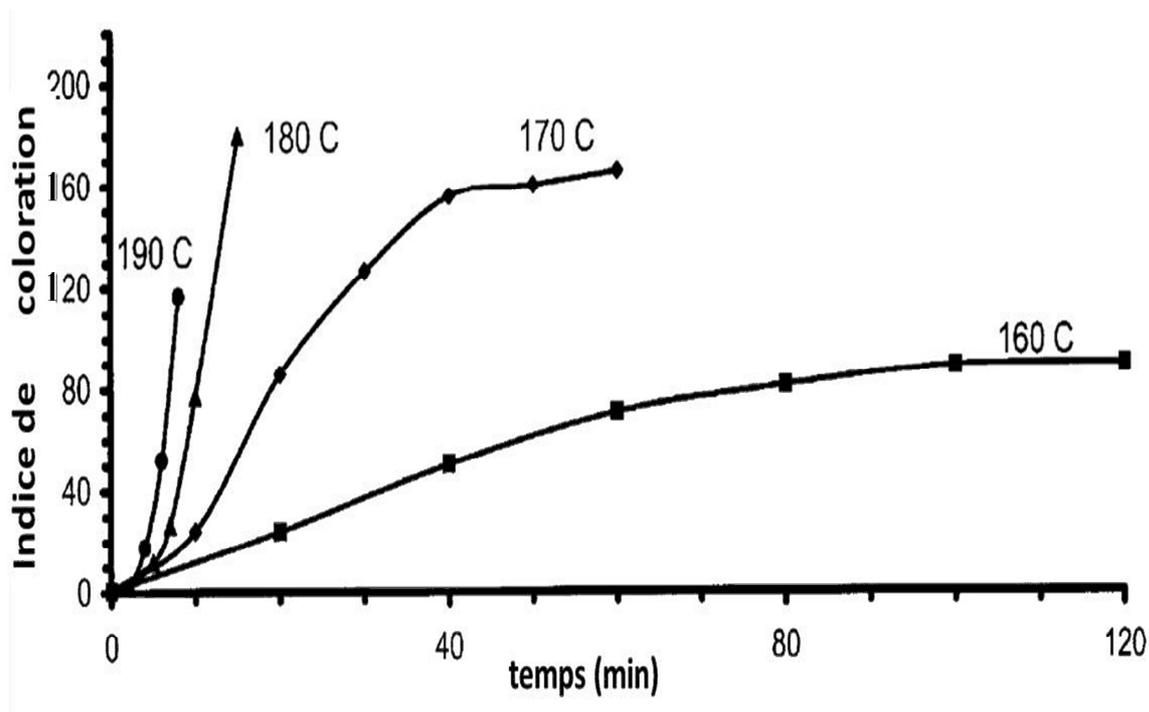


Figure 9 : Variation de l'indice de coloration* du PVC dans l'air à différentes températures [43].

On peut décomposer le mécanisme de déshydrochloruration du PVC en trois étapes successives classiques : une étape d'amorçage, de propagation et de terminaison [91].

Plusieurs mécanismes ont été proposés [92-96] pour chacune de ces étapes. Il n'existe pas, encore à ce jour, de consensus général.

* Apparition du jaunissement

La déshydrochloruration peut être amorcée par :

- l'attaque d'un hydrogène méthylénique par une espèce radicalaire, par la présence d'un résidu catalytique ou celle d'un groupement oxydé [92, 93],
- la rupture d'une liaison C-Cl [94, 95],
- la présence d'une double liaison sur la chaîne polymère [96].

Ces défauts de structure peuvent être créés pendant les étapes de mise en œuvre du PVC (habituellement réalisées entre 170 et 200 °C) [97].

La déshydrochloruration se propage par élimination séquentielle de molécules de HCl le long de la chaîne. Chaque élimination crée une irrégularité structurale (double liaison) qui déstabilise l'unité monomère suivante. Une nouvelle molécule HCl va donc être éliminée de l'unité monomère suivante, et ainsi de suite... Il y a donc une propagation en cascade de la déshydrochloruration (on parle souvent d'un mécanisme en zip) [92, 93].

Il n'existe pas de consensus sur le mécanisme d'élimination séquentielle. Certains auteurs ont proposé un mécanisme radicalaire dans lequel le radical du chlore (Cl^\bullet) attaque l'hydrogène méthylénique [92, 93, 98, 99]. D'autres, ont proposé un mécanisme ionique conduisant à la formation d'un cation organique et d'un ion chlorure [98, 100]. Bacaloglu et Fisch [101] ont proposé un mécanisme moléculaire catalysé par HCl. Meier et Kip [102] ont envisagé une élimination concertée entre plusieurs molécules de HCl. Enfin, Tran et Guyot [103, 104] ont proposé un mécanisme basé sur la dissociation des élections π d'une double liaison.

La déshydrochloruration se termine par la formation de produits stables : des molécules d'HCl et des polyènes conjugués [105].

Peu de travaux se sont intéressés à la déshydrochloruration des composants en PVC de câbles électriques. On peut citer les travaux de Hishler [106] montrant un très faible dégagement de HCl en dessous de 105 °C et les travaux d'Ekelund [107, 108] montrant que, entre 120 et 180 °C, la détérioration du PVC des câbles électriques consiste principalement en une déshydrochloruration.

On peut citer également les travaux de Brebu [109] qui a étudié des déchets de câbles moyenne tension (6-10 kV) après 18 ans d'exploitation. Ces travaux permettent de conclure que la déshydrochloruration du PVC est très faible dans les conditions de service.

En effet, selon Hishler [106], il faudrait attendre au moins 2 milliards d'années pour avoir un dégagement de 1 % en masse de HCl à 40 °C (Figure 10). Clairement, cette estimation n'a pas de signification physique puisque le matériau lui-même ne survivra pas autant d'années, mais confirme que la déshydrochloruration du PVC est un phénomène négligeable à basse température proche de l'ambiante.

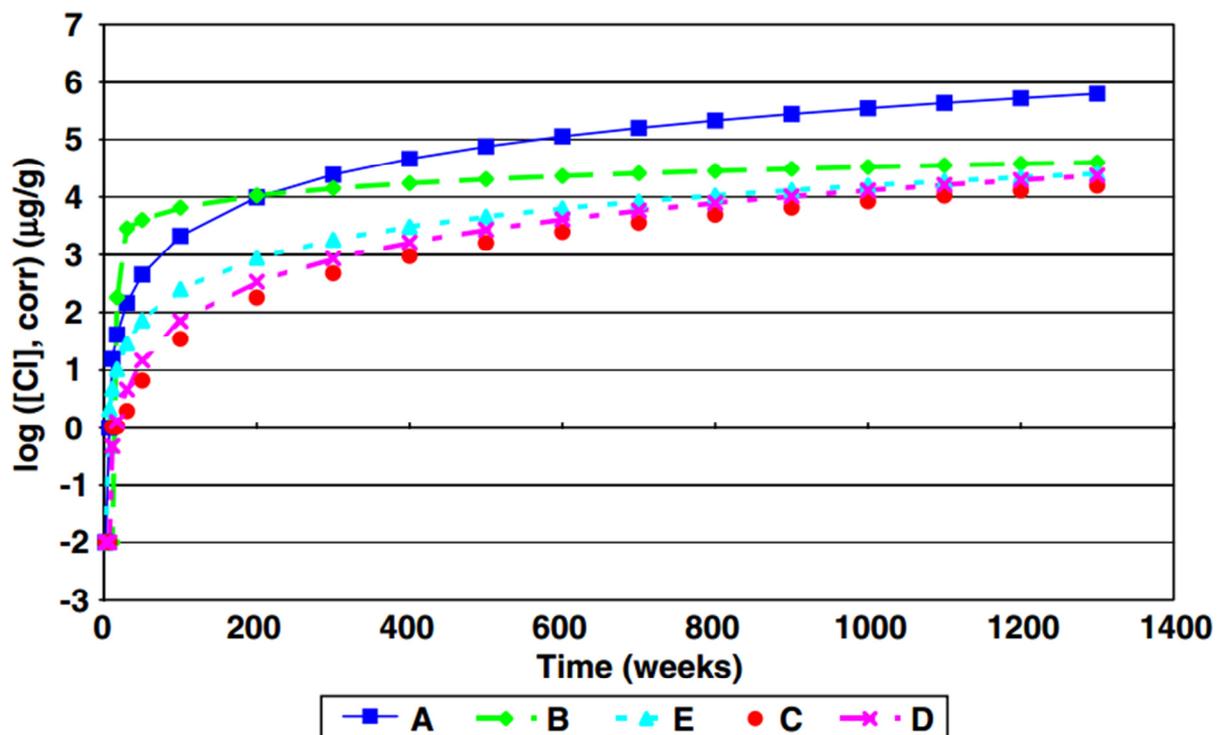


Figure 10 : Dégagement d'HCl à 105 °C dans des ampoules hermétiquement scellées pour 5 formulations de PVC différentes (D est une formulation de câbles électriques) [106].

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus par ces études montrent que la déshydrochloruration du PVC peut être négligée en dessous de 120 °C.

Par conséquent, aux températures de fonctionnement des câbles électriques (typiquement, la température de la gaine est inférieure à 80 °C), la déshydrochloruration du PVC peut être négligée.

B.1.3.1. Effet stabilisant ou accélérateur de l'oxygène ?

Il existe un grand désaccord entre les auteurs quant au rôle de l'oxygène et des groupements oxydés dans le processus de déshydrochloruration.

- Si on admet que les groupements oxygénés catalysent la déshydrochloruration, deux points de vue s'opposent :
 - Soit on considère que les groupements oxygénés sont issus du processus d'oxydation du PVC en conditions de service, alors la présence d'oxygène pourrait accélérer la déshydrochloruration [110-115]. Pour corroborer cette hypothèse, plusieurs auteurs [110, 111, 116-122] montrent l'effet catalytique de l'oxygène dans le cas de la déshydrochloruration. Ils trouvent que la vitesse de déshydrochloruration augmente continuellement avec la pression partielle d'oxygène dans l'environnement d'exposition. [42, 123]. Il faut noter qu'aucun modèle cinétique n'a pour l'instant été établi sur cette base.
 - Soit on considère que les groupements oxygénés sont formés pendant les étapes de mise en œuvre, alors la vitesse de déshydrochloruration ne peut que décroître pour finalement s'annuler dans les premiers instants de vieillissement. Ainsi, les défauts de structure (groupements oxygénés sur la chaîne polymère) auraient une importance momentanée et/ou transitoire dans la déshydrochloruration du PVC [124, 125].
- Si, d'un autre côté, on considère que les groupements oxygénés ne catalysent pas la déshydrochloruration, on peut justifier cette hypothèse par le fait que :
 - la réaction d'oxydation n'accélère pas la déshydrochloruration. On peut se référer aux travaux de Abbas et Sörvik [126] et de Talamini et Pezzin [127] qui n'ont noté aucune différence significative entre la vitesse de déshydrochloruration en présence et en absence d'oxygène [44].
 - la présence de groupements oxygénés sur la macromolécule n'affecte pas la vitesse d'amorçage de la déshydrochloruration. Cette hypothèse a été partiellement vérifiée par Starnes [86].

B.1.3.2. Mécanismes de consommation chimique des stabilisants

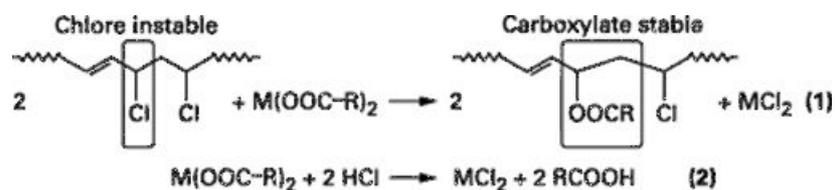
La complexité des mécanismes de dégradation du PVC (oxydation, déshydrochloruration) conduit les industriels à introduire, dans le PVC, des stabilisants aux fonctions multiples [128, 129] :

- la capture des atomes de chlore labiles pour réduire la vitesse d'amorçage de la déshydrochloruration,
- l'absorption des molécules de HCl libres,
- la consommation des polyènes conjugués pour réduire la coloration du PVC,
- la capture des radicaux libres responsables de l'oxydation du polymère.

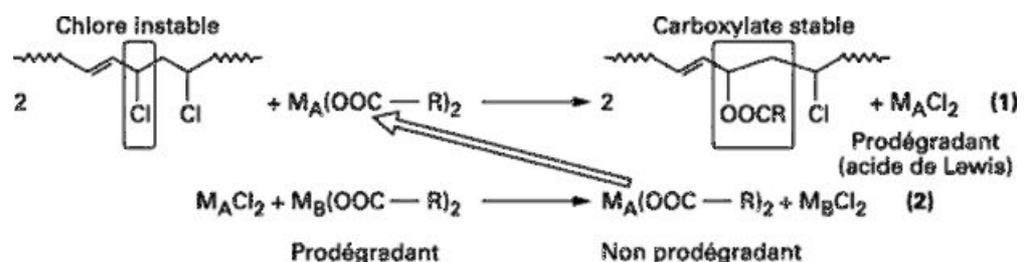
Les antioxydants capteurs de radicaux ont déjà été présentés au paragraphe B.1.1.2, nous invitons le lecteur à s'y reporter.

Nous ne décrivons ici que les principaux mécanismes d'action des stabilisants remplissant les deux premières fonctions [128] :

- Parmi les stabilisants qui captent les chlores labiles, on distingue :
 - les stabilisants à base de plomb. Il est à noter que la toxicité du plomb peut poser des problèmes dans les ateliers de fabrication. C'est pour cette raison que ces stabilisants ne sont plus utilisés dans la fabrication des PVC de gainage des câbles destinés au réseau de distribution d'électricité en France.

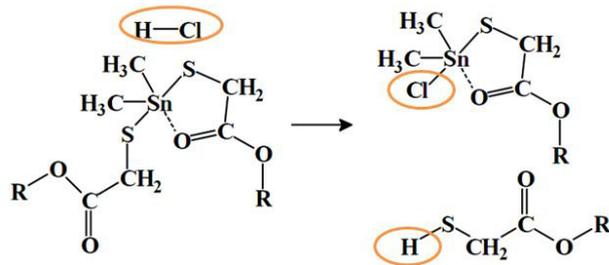


- les métaux mixtes c'est-à-dire les savons métalliques :

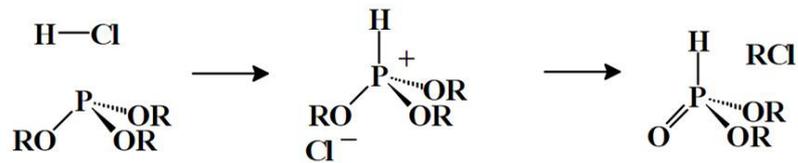


- Parmi les stabilisants qui absorbent le HCl libre, on distingue :

- les organoétains [129] :



- les phosphites organiques [129] :



B.2. Phénomènes physiques

Le terme de vieillissement physique englobe tous les phénomènes qui ne modifient ni la structure chimique des macromolécules, ni celle des additifs [11].

Dans cette section, nous allons nous intéresser principalement à deux types de phénomènes physiques :

- La solubilité (des gaz, de l'eau et des additifs) dans les polymères,
- la perte physique des additifs (par diffusion et traversée de l'interface).

Cependant, avant d'aborder ces mécanismes, il est nécessaire d'introduire les notions théoriques de la solubilité et d'interactions moléculaires dans les polymères. En effet, ces notions sont nécessaires à la compréhension des interactions solvant/polymère et additif/polymère mais aussi des facteurs gouvernant leur compatibilité.

B.2.1. Solubilité dans les polymères

La solubilité des additifs et/ou solvant dans une matrice polymère, à la température de fabrication et d'usage, est l'un des facteurs les plus importants à prendre en compte dans l'étude de la durabilité des matériaux. Elle permet à la fois de connaître l'état physique de l'additif dans la matrice polymère et le mécanisme de sa perte physique [64].

La solubilité d'un solvant (ou d'un additif) dans un polymère correspond à sa concentration dissoute ou dissociée dans la matrice.

La valeur de la solubilité d'un composé dans un polymère détermine :

- sa compatibilité dans la matrice polymère,
- son mode de perte : exsudation, évaporation, etc.

La valeur de la solubilité dépend à la fois :

- des interactions additif/polymère,
- de l'état physique de l'additif [64].

Par la suite, nous allons détailler certaines notions théoriques telles que les interactions moléculaires, l'énergie cohésive, le paramètre de solubilité. En effet, ces notions sont nécessaires à la compréhension des phénomènes qui régissent les interactions polymère-pénétrants (gaz/solvants) et les interactions polymère-additifs.

B.2.1.1. Interactions moléculaires dans les polymères

Les interactions moléculaires au sein d'une formulation d'un polymère peuvent être établies à partir des lois de la thermodynamique. Le paramètre le plus connu, qui reflète les interactions intermoléculaires, est le paramètre de solubilité [130].

En 1916, Hildebrand [131] a été le premier à identifier la relation qui lie la solubilité d'un soluté donné à la pression interne du solvant. Quinze ans plus tard, Scatchard [132] a introduit le concept de **densité d'énergie cohésive (DEC)** dans la théorie de Hildebrand.

En 1936, Hildebrand [133] a proposé un nouveau paramètre caractéristique du comportement des solvants : la racine carrée de la densité d'énergie cohésive. En 1949 [134], il a nommé ce paramètre le **paramètre de solubilité (δ)** [135].

La densité d'énergie cohésive (DEC) est définie comme étant l'énergie de cohésion par unité de volume, sachant que l'énergie de cohésion est l'énergie associée à toutes les interactions par mole de matériau. Cette dernière est liée à la pression interne [135].

La valeur de l'énergie de cohésion suit une loi d'additivité molaire : elle peut être calculée en sommant les contributions molaires des atomes ou des groupes d'atomes présents dans une molécule. Ainsi, en connaissant la valeur du paramètre de solubilité (δ_s) des différents additifs et celle du polymère (δ_p), on peut prédire leurs interactions.

Le choix de l'additif est déterminé en fonction de sa compatibilité avec le polymère. La compatibilité est l'aptitude de l'additif à former un système homogène avec le polymère. La quantité maximale d'additif incorporée dans le polymère et retenue par ce dernier sans exsudation durant le stockage est communément considérée comme la limite de solubilité [134].

Le premier concept de compatibilité est la loi des « like dissolves like ». Ce concept considère que les similitudes structurelles favorisent la solubilité [134], mais il présente des lacunes. Pour y pallier, il est d'usage de déterminer la compatibilité entre l'additif et le polymère en ayant recours à l'énergie de cohésion et aux paramètres de solubilité introduits par Hildebrand [131, 133, 134] et Scatchard [132].

D'un point de vue thermodynamique, le critère de solubilité est basé sur l'énergie libre du mélange (ΔG_M). Ainsi, deux substances sont mutuellement solubles si ΔG_M est négative. Or, ΔG_M est définie par [134] :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad \text{Équation 1}$$

Où ΔH_M est l'enthalpie du mélange et ΔS_M est l'entropie du mélange.

Etant donné que l'entropie du mélange (ΔS_M) est positive, il faut donc que l'enthalpie du mélange (ΔH_M) soit inférieure à une valeur limite qui va constituer le critère de miscibilité [135].

D'après l'équation 1, on peut considérer une valeur limite de l'enthalpie du mélange (ΔH_M) comme critère de compatibilité.

Selon Hildebrand [131, 133, 134], l'enthalpie du mélange peut être calculée par :

$$\Delta h_M = \frac{\Delta H_M}{V_M} = \varphi_{M1} \cdot \varphi_{M2} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Équation 2}$$

Où Δh_M est l'enthalpie du mélange par unité de volume, φ_{M1} et φ_{M2} sont les fractions molaires des composés 1 et 2, δ_1 et δ_2 sont les paramètres de solubilité des composés 1 et 2, et V_M est le volume du mélange.

Pour simplifier, le système est d'autant plus miscible si $|\delta_1 - \delta_2|$ tend vers zéro. En d'autres termes, la miscibilité est inversement proportionnelle à l'écart entre δ_1 et δ_2 .

Les molécules les moins cohésives et les moins polaires sont les molécules à structure hydrocarbonée ou comportant exclusivement des liaisons C-F et C-H aliphatiques [136] (Tableau 7).

Polymère		
Polarité	Polymère	δ (MPa ^{1/2})
Apolaire	Polytétrafluoroéthylène	13
Très peu polaire	Polyoléfines (PE, PP)	$\delta < 18$
Peu polaire	Polymères comportant des groupements chlorés (par exemple PVC), aromatiques ou ester	$18 < \delta < 25$
Polaire	Polymères comportant des groupements alcool, acide ou amide	$\delta > 25$
Solvant		
Très peu polaire	Alcanes	$15 < \delta < 17$
Très polaire	Eau	40

Tableau 7 : Ordre de grandeur des solubilités de quelques polymères et solvants usuels [136].

Malgré sa grande pertinence, la théorie de Hildebrand [131, 133, 134] ne prend en considération que les forces de dispersion entre les unités structurales. Or, pour un grand nombre de liquides et de polymères amorphes, l'énergie de cohésion dépend également de l'interaction entre les groupes polaires et très polaires (liaisons hydrogène).

Aussi, Hansen [137] propose de diviser l'énergie cohésive en 3 contributions : une, relative aux forces de dispersions, une autre relative aux interactions des liaisons polaires et enfin une dernière relative aux liaisons hydrogène (équation 3) :

$$E = E_D + E_P + E_H \quad \text{Équation 3}$$

Où E_D est la contribution des forces de dispersion, E_P est la contribution des forces polaires et E_H celle des liaisons hydrogène.

L'équation de solubilité correspondante peut alors être écrite :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad \text{Équation 4}$$

Où δ_d est le paramètre de solubilité des forces de dispersion, δ_p est celui des forces polaires et δ_h est le paramètre de solubilité des liaisons hydrogène

Hansen [137] a listé certaines valeurs pour les paramètres de solubilité δ_d , δ_p et δ_h dans le cas de différents matériaux et d'additifs. Le Tableau 8 recense les paramètres de solubilité proposés par Hansen et Van Krevelen [135, 137] dans le cas des matériaux que nous étudions : PVC et PE (les valeurs de δ_d , δ_p et δ_h n'ont pas été établies pour le PE) :

Polymère	δ	δ_d	δ_p	δ_h
PVC	22,5	19,2	9,2	7,2
PE	16	-	-	-

Tableau 8: Paramètres de solubilité proposés par Hansen et Van Krevelen [135, 137].

En 1976, Askadskii [138] a contribué à affiner la théorie des interactions moléculaires en montrant que la loi de l'additivité molaire n'est pas suffisamment précise, puisque le même atome n'occupe pas le même volume quand il est présent dans différents groupes. De plus, les atomes peuvent interagir de différentes manières en fonction de leur arrangement atomique dans une molécule.

Ces écarts à la loi d'additivité molaire ont été pris en compte par Askadskii [138] afin d'augmenter la précision du calcul de l'énergie de cohésion dans les méthodes de calcul des paramètres de solubilité. La nouvelle méthode prend en compte l'environnement de chaque atome dans la molécule et le type d'interactions intermoléculaires :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_i \cdot \Delta E_i}{\mathcal{N}_A \cdot \sum_i \cdot \Delta V_i}} \quad \text{Équation 5}$$

Où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro, ΔE_i est un incrément d'énergie cohésive d'un atome ou d'un groupe d'atomes et ΔV_i est un incrément de volume de Van-Der-Waals

D'autre part, la théorie des solutions de Flory-Huggins [139] permet d'exprimer l'enthalpie du mélange en fonction des fractions volumiques de solvant et de polymère, du degré de polymérisation du polymère et du paramètre d'interaction entre ces deux constituants :

$$\Delta H_M = n \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \chi \cdot \varphi_{v1} \cdot \varphi_{v2} = n \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \chi \cdot \varphi_v \cdot (1 - \varphi_v) \quad \text{Équation 6}$$

Où n est le nombre de moles ($n_{\text{solvant}} + n_{\text{unité monomères}}$), \mathcal{R} est la constante des gaz parfaits, $\varphi_v = \varphi_{v2}$ est la fraction volumique du polymère, $1 - \varphi_v = \varphi_{v1}$ est la fraction volumique du solvant et χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

La relation qui permet d'exprimer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction du paramètre de solubilité est :

$$\chi_{12} = \frac{V_1}{RT} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 + \chi_s \quad \text{Équation 7}$$

Où V_1 est le volume molaire du solvant, T est la température absolue, δ_1 est le paramètre de solubilité du solvant, δ_2 est le paramètre de solubilité du polymère et χ_s est le terme de correction entropique.

χ_s est négligeable si les interactions polymère-solvant sont faibles.

On obtient alors :

- la valeur critique de χ en-dessous de laquelle aucune séparation de phase n'a lieu qui est donnée par :

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \quad \text{Équation 8}$$

Où x est le degré de polymérisation.

- la fraction volumique du polymère (φ_v) critique qui est donnée par :

$$\varphi_{v\ crit} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad \text{Équation 9}$$

Les valeurs critiques de φ_v et χ sont données au Tableau 9 pour différents degrés de polymérisation x .

x	1	10	100	1000	10 000	∞
$\varphi_{v\ crit}$	0,5	0,240	0,091	0,031	0,01	0
χ_{crit}	2	1,125	0,605	0,532	0,510	0,5

Tableau 9 : Valeurs critiques de φ_v et χ .

On remarque que, pour un polymère de masse molaire élevée, χ_{crit} et φ_{crit} tendent respectivement vers les valeurs de 0,5 et 0.

Ainsi, la dissolution d'un additif dans un polymère à haut poids moléculaire est uniquement possible si $\chi < 0,5$, alors que sa dissolution dans un liquide est possible si $\chi < 2$.

B.2.1.2. Solubilité des gaz dans les polymères

Expérimentalement, la solubilité peut être déterminée par des mesures de sorption.

Dans le cas de la sorption des petites molécules dans un polymère, plusieurs isothermes de sorption sont possibles. Quelques exemples de courbes de sorption sont rapportés sur la Figure 11.

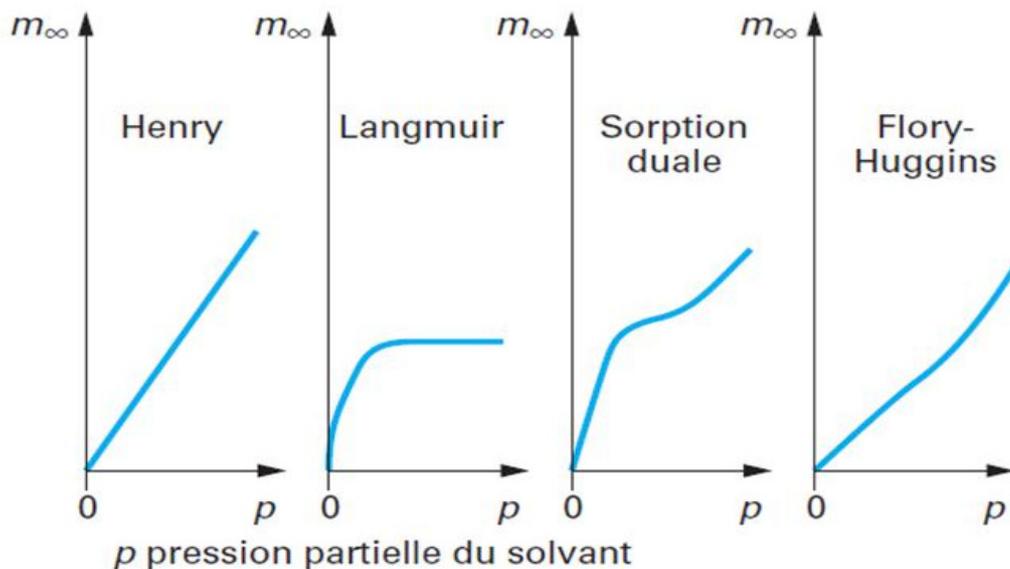


Figure 11 : Allure de quelques isothermes de sorption [136].

Généralement, on considère que la pénétration de gaz dans les polymères apolaires obéit à la loi d'Henry (équation 10). Cette loi s'applique dans le cas où l'absorption des gaz ne modifie pas les propriétés physiques du polymère et on obtient l'allure de la courbe de sorption de la Figure 12.

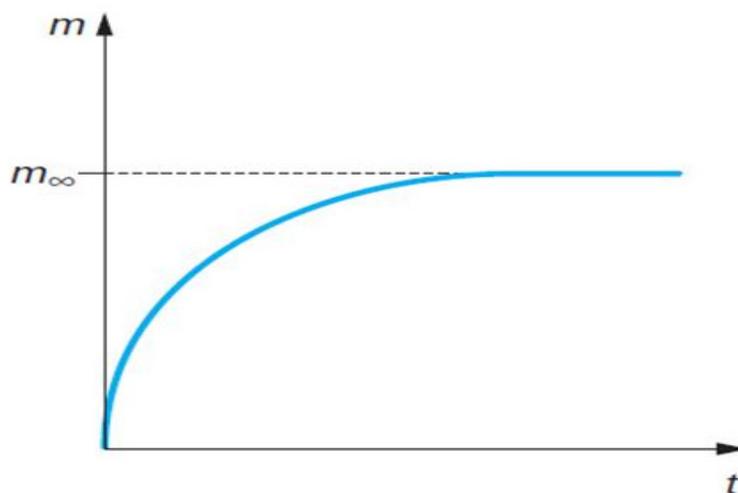


Figure 12 : Allure d'une courbe de sorption selon Henry [136].

La loi de Henry est une des lois les plus courantes pour décrire la solubilité des gaz. Elle a été formulée par William Henry en 1803 comme suit : « À température constante et à saturation, la concentration de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide ».

Cette loi a ensuite été généralisée pour les gaz dans les matrices polymères :

$$C = S \cdot P \quad \text{Équation 10}$$

Où C est la concentration de gaz dans le polymère, P est la pression partielle de gaz dans l'environnement extérieur et S est la solubilité du gaz dans le polymère.

La solubilité des gaz dans les polymères a été largement étudiée par Crank [140, 141], Moisan [136-138] et Van Krevelen [135]. Dans un domaine physique donné (vitreux ou caoutchoutique), elle suit la loi d'Arrhenius [135]:

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H_s}{RT}} \quad \text{Équation 11}$$

Où S_0 est le facteur pré-exponentiel et ΔH_s est l'enthalpie de dissolution.

Des valeurs de ces deux paramètres d'Arrhenius sont rapportées au Tableau 10 pour la solubilité de l'oxygène dans quelques polymères usuels :

		polymère	O ₂
S ₀ mol.L ⁻¹ .Pa ⁻¹	Elastomère	silicone	5,25.10 ⁻⁷
	Vitreux	PVC	1,21.10 ⁻⁷
	Semi-cristallin	PEhd	1,96.10 ⁻⁷
		PEbd	2,71.10 ⁻⁷
ΔH _s kJ.mol ⁻¹	Elastomère	silicone	-
	Vitreux	PVC	1,3
	Semi-cristallin	PEhd	-1,7
		PEbd	2,5

Tableau 10 : Paramètres d' Arrhenius de la solubilité de l'oxygène dans quelques polymères usuels [135].

Il est à noter que la solubilité dépend de l'état physique du polymère (vitreux ou caoutchoutique) et du taux de cristallinité.

Ainsi, dans le cas des polymères semi-cristallins, on écrira :

$$S = S_a \cdot (1 - \chi_c) \quad \text{Équation 12}$$

Où S_a est la solubilité dans la phase amorphe et χ_c est le taux de cristallinité.

B.2.1.3. Solubilité de l'eau dans le polymère

La pénétration d'eau dans le polymère est influencée par :

- la structure chimique du motif structural élémentaire (section B.2.1.1),
- la cristallinité du polymère : les zones cristallines sont imperméables à l'eau,
- le taux de réticulation : la réticulation diminue les volumes libres accessibles.

Il est à noter que l'eau peut s'installer dans le réseau macromoléculaire si :

- un volume est disponible (fraction de volume libre),
- des sites accessibles (du polymère) sont capables d'établir une interaction avec l'eau. Cette interaction est essentiellement déterminée par la polarité des groupes présents [11].

Il existe un certain nombre de modèles pouvant décrire la prise d'eau par un polymère :

- Le modèle le plus simple est la loi d'Henry (Chapitre 1 B.2.1.2) [135, 140, 141]. Cette loi peut être appliquée si on considère que l'eau pénètre dans le polymère sous forme gazeuse et qu'elle n'entraîne pas de gonflement et de réaction chimique. Dans ce cas, on suppose que l'eau rompt les interactions qu'elle a établie avec les autres molécules d'eau pour pouvoir pénétrer dans le polymère sous forme de gaz [136].
- On peut également citer le modèle d'agrégat ou clusters. Ce modèle considère qu'il existe une association de molécules, sous forme de « clusters », autour des premières molécules sorbées [142].

Le modèle d'agrégat proposé par Southern et Thomas [143] suppose que la dissolution de l'eau, à température ambiante dans les élastomères contenant des impuretés hydrophiles, se réalise sous forme de gouttelettes de solution.

L'excès de la concentration d'eau par rapport au seuil de solubilité est donné par la fonction de Zimm-Lundberg [144]. C'est un modèle basé sur l'analyse des fonctions de distribution des paires de molécules d'eau dans le but de prédire la tendance des solutions binaires à donner des agrégats à partir de la forme de leurs isothermes [145].

Ce modèle conduit à une fonction Zimm-Lundberg (f_{ZL}) exprimée comme suit :

$$f_{ZL} = -1 - (1 - \varphi_v) \cdot \frac{da/\varphi_v}{d\varphi_v} \quad \text{Équation 13}$$

Où a est l'activité de l'eau et φ_v est la fraction volumique de l'eau.

Toute valeur supérieure à 1 de f_{ZL} implique la formation d'agrégats d'eau [142].

A titre d'exemple, Blair et al. [146] ont mesuré la formation d'une quantité d'eau associée (sous forme de « clusters ») dans le PE à des concentrations de l'ordre de 10 ppm. De même, Porter et al. [147] et Johnson et al. [148] ont détecté la présence de clusters dans le PE dès que la concentration devient de l'ordre de quelques dizaines de ppm.

B.2.1.4. Solubilité des antioxydants dans le polymère

Il est difficile de définir une valeur de solubilité universelle pour un antioxydant donné dans un polymère donné. En effet, il existe un certain nombre de paramètres qui peuvent influencer sur la solubilité, en particulier :

- la température (la solubilité est activée thermiquement),
- la masse molaire de l'antioxydant,
- la cristallinité du polymère,
- la densité du polymère.

Généralement, dans un domaine physique donné (vitreux ou caoutchoutique), la solubilité d'un antioxydant obéit à une loi d'Arrhenius (Équation 11). Moisan [149] a établi une relation empirique entre les deux paramètres d'Arrhenius de la solubilité des antioxydants phénoliques dans le PEbd :

$$\log S_0 = p \cdot \Delta H_s + q \quad \text{Équation 14}$$

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

On observe, sur la Figure 13, que la solubilité de l'antioxydant est une fonction décroissante de sa masse molaire [150].

De plus, on observe parfois une discontinuité autour de la température de fusion de l'antioxydant [149] (Figure 13-gauche).

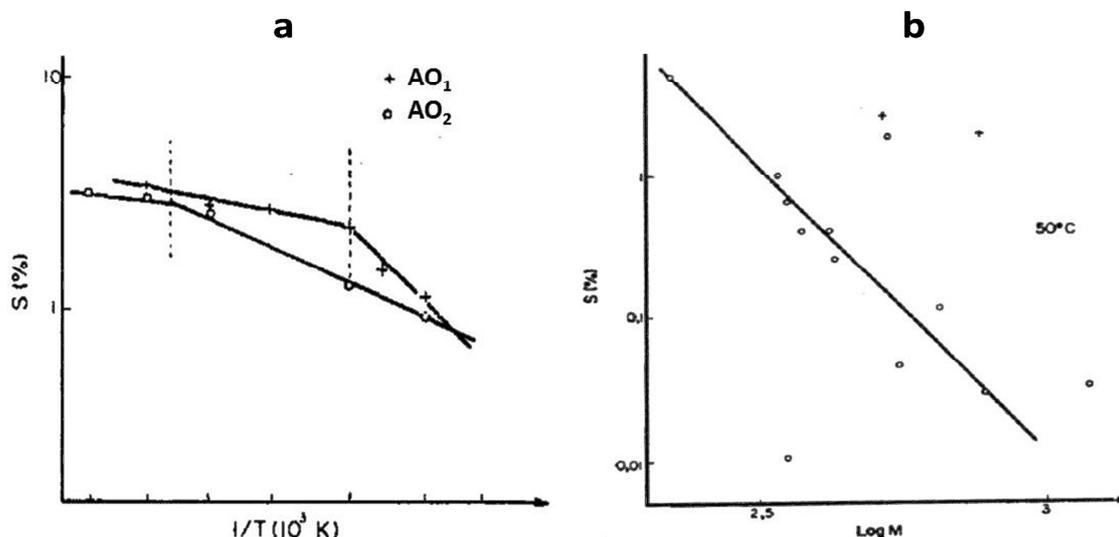


Figure 13 : (a): Variation de la solubilité de deux antioxydants soufrés (AO₁=DLTDP* et AO₂=DSTDP*) en fonction de la température [149]. (b) : Variation de la solubilité des antioxydants en fonction de la masse molaire à 50 °C [149].

D'après Moisan [150], la solubilité de l'antioxydant serait inversement proportionnelle à la densité du polymère [150]. Cet auteur a observé une diminution de la solubilité de l'Irganox 1076 avec la densité du PE. Il a aussi observé une discontinuité de l'enthalpie de dissolution de l'Irganox 1076 de part et d'autre de son point de fusion (Figure 14 : bT et hT correspondent respectivement à des températures en-dessous et au-dessus de la température de fusion de l'antioxydant).

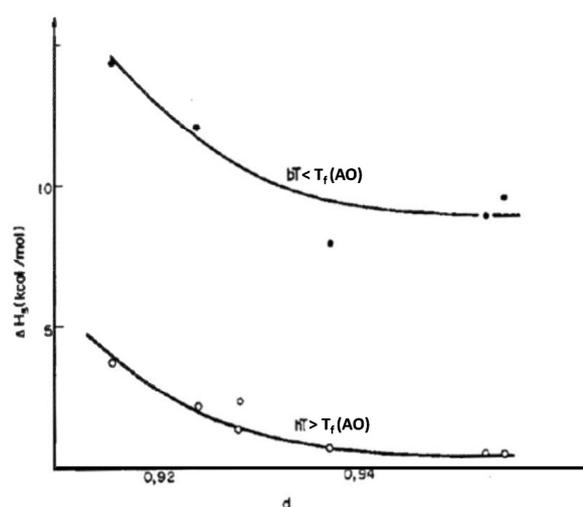


Figure 14 : Variation de l'enthalpie de dissolution de l'Irganox 1076 dans le PE en fonction de la densité du PE de part et d'autre du point de fusion de l'Irganox 1076 (T_f(AO))[150].

*Antioxydants soufrés de types thioesters, voir Tableau 4. Les acronymes DLTDP et DSTDP correspondent respectivement à DiLauryl ThioDiPropionate et DiStearyl ThioDiPropionate.

B.2.2. Perte physique des additifs

Les additifs peuvent migrer du polymère vers l'environnement extérieur selon un processus purement physique. Ce processus conduit à une réduction de la durée de vie du matériau et à une pollution de l'environnement [151].

La perte physique des additifs peut être décrite comme une séquence de deux actes élémentaires [136] : la diffusion du cœur vers la surface et le passage des molécules à travers l'interface polymère/environnement (air ou eau).

Ces deux actes ont lieu simultanément, mais l'étape la plus lente contrôle la cinétique globale de perte physique des additifs :

- Si la perte de l'additif est contrôlée par la diffusion (Figure 15-a), elle est alors linéaire en fonction de la racine carrée de temps et son profil est parabolique.
- Si, par contre, la perte de l'additif est contrôlée par l'évaporation (Figure 15-b), alors elle est linéaire en fonction du temps et son profil est plat.

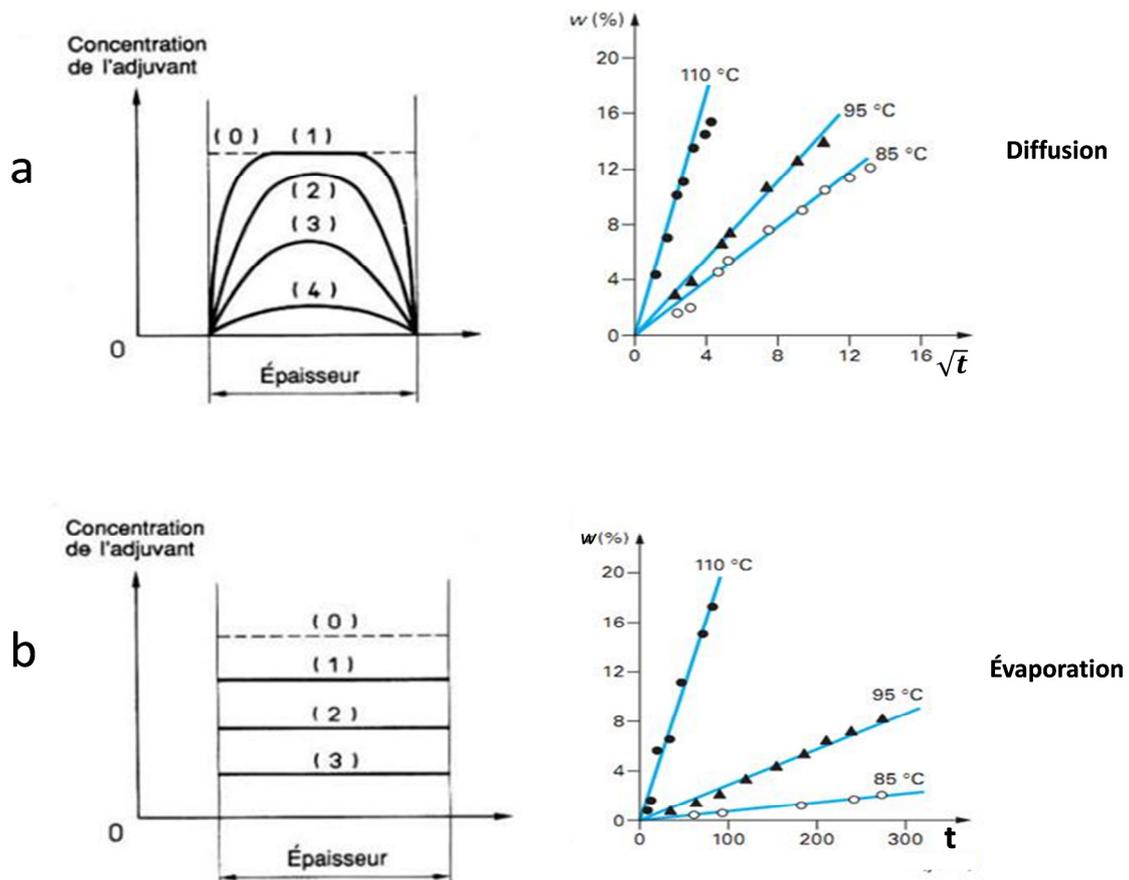


Figure 15 : A droite, perte globale de l'additif et, à gauche, profil de l'additif dans l'épaisseur du matériau en fonction du temps. (a) Contrôle par la diffusion et (b) Contrôle par l'évaporation [156].

Dans le cas des formulations de PE, les principaux additifs sont les antioxydants et les pigments. Or, les pigments ont une faible mobilité. Les antioxydants sont donc les principaux migrants.

Dans les formulations de PVC, les additifs sont principalement les plastifiants, les stabilisants, les lubrifiants et les charges. Les stabilisants du PVC ont une faible mobilité et les charges sont immobiles [109]. La perte de plastifiant est donc le phénomène de migration principal.

Par conséquent, dans les sections suivantes nous allons nous intéresser aux principaux phénomènes physiques qui induisent la perte des antioxydants du PE et la perte des plastifiants du PVC.

B.2.2.1. Diffusion des additifs dans le polymère

La diffusion est un phénomène de transport moléculaire dont l'origine est l'existence d'un gradient de concentration. En effet, la diffusion tend à homogénéiser la répartition de l'additif dans le polymère. Elle se fait des points de plus forte concentration vers les points de plus faible concentration [152].

La diffusion d'une molécule peut être décrite comme une suite de sauts thermoactivés depuis une position initiale vers un « trou » ou un « canal ». Ce passage est momentanément ouvert dans le réseau macromoléculaire par les mouvements moléculaires [136].

La diffusion est donc d'autant plus rapide que la mobilité moléculaire est élevée. En effet, le mouvement des chaînes implique une probabilité de création de volumes libres accessibles pour l'additif.

Par conséquent, la diffusion est plus rapide dans un matériau caoutchoutique et peu cristallin, qui présente une plus grande mobilité moléculaire, que dans un matériau vitreux et semi-cristallin.

La mobilité moléculaire dépend principalement de la température.

On considère en général que la diffusion des molécules (de gaz) simples est Fickienne, c'est-à-dire que « le flux de diffusion du pénétrant est proportionnel à son gradient de concentration » [153].

En d'autres termes, le flux de matière (m) qui traverse par seconde une surface unité sous l'influence d'un gradient de concentration (C) ou d'une force d'entraînement s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad \text{Équation 15}$$

Où D est le coefficient de diffusion du pénétrant ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Par contre, dans le cas de l'existence d'un réseau de pores ou de fissures, la diffusion du pénétrant suit la loi de Darcy :

$$Q = \frac{B \cdot A \cdot \Delta P}{L \cdot \eta} \quad \text{Équation 16}$$

Où Q est le flux volumique de matière, B est la perméabilité du milieu, A la section traversée, ΔP est le gradient de pression, L est l'épaisseur de l'échantillon et η est la viscosité de l'additif.

B.2.2.1.1. Effet de la température

La diffusion est thermoactivée. On considère en général qu'elle suit, dans un état physique donné (vitreux ou caoutchoutique), la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 17}$$

Où D est le coefficient de diffusion, D_0 est le facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation.

L'énergie d'activation de la diffusion correspond à l'énergie nécessaire pour former un « trou »/« canal » dans lequel va s'engouffrer la molécule.

A titre d'exemple, le graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion dans le PEhd de deux antioxydants soufrés courants est présenté sur la Figure 16.

Pour ces deux antioxydants, on observe une discontinuité du graphe d'Arrhenius. Ici aussi, cette discontinuité a lieu aux environs de la température de fusion des antioxydants.

Pour cette raison, Moisan [149] définit deux valeurs de E_d différentes: E_{dbT} et E_{dhT} , correspondant respectivement à l'énergie d'activation de la diffusion de l'additif de part et d'autre du point de fusion.

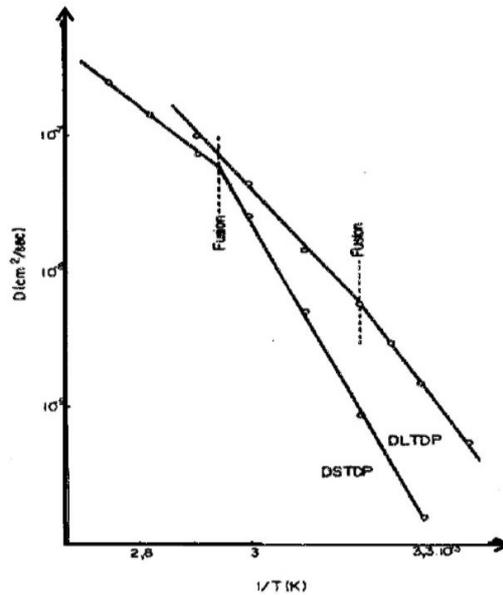


Figure 16 : Graphe d' Arrhenius du coefficient de diffusion du DLTD et du DSTDP dans le PEbd [149].

B.2.2.1.2. Effet de la taille et la forme de l'additif

La diffusion d'un additif dépend de sa taille. Or, on peut définir la taille d'une molécule à l'aide de sa masse molaire, de sa longueur ou encore de sa section.

On observe effectivement que les antioxydants de grande masse molaire migrent plus lentement que les antioxydants de plus faible masse molaire [154] comme illustré au tableau 12.

Polymère	Température (°C)	M_{AO} (g.mol ⁻¹)	D (m ² .s ⁻¹)
PE	50	≈ 200	≈ 10 ⁻¹²
		≈ 700 ± 100	≈ 10 ⁻¹³

Tableau 11 : Ordre de grandeur du coefficient de diffusion (D) en fonction de la masse molaire des antioxydants (M_{AO})[155].

Dans le cas du PEhd, il a été proposé plusieurs relations entre la masse molaire (M) des antioxydants et leur coefficient de diffusion (D). Le tableau 13 en regroupe quelques-unes :

$\log D = \log D_1 - a \cdot M$	Équation 18	$\log D_1 \approx -10, a \approx 10^{-2} \text{ mol.g}^{-1}$
$D = b \cdot M^{-\alpha}$	Équation 19	$b = 3,46 \cdot 10^{-5}, \alpha = 1,73$
$\log D = \log D_0 - \alpha \cdot M^{1/2} - \frac{k \cdot M^{1/3}}{T}$	Équation 20	$\log D_0 = 0,9, \alpha = 0,819, k = 1760,7$
$\log D = 9,2 + A_p - a \cdot M - \frac{b}{T}$	Équation 21	$A_p = 22-5190/T, \alpha = 0,01, b = 10450$

Tableau 12 : Relations masse molaire-coefficient de diffusion ($M=f(D)$) des antioxydants dans le PEhd [155]. D est exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour comprendre et schématiser l'effet de la taille d'une molécule on compare souvent sa longueur (L) à une longueur (h) caractéristique de la phase amorphe du polymère. Il s'agit de la distance moyenne entre deux points invariants, par exemple entre deux nœuds d'enchevêtrement, deux chaînes tendues, etc. (Figure 17). Cette longueur h a été définie par Moisan [149] comme étant inférieure ou égale à 20 Å dans le cas du PEbd.

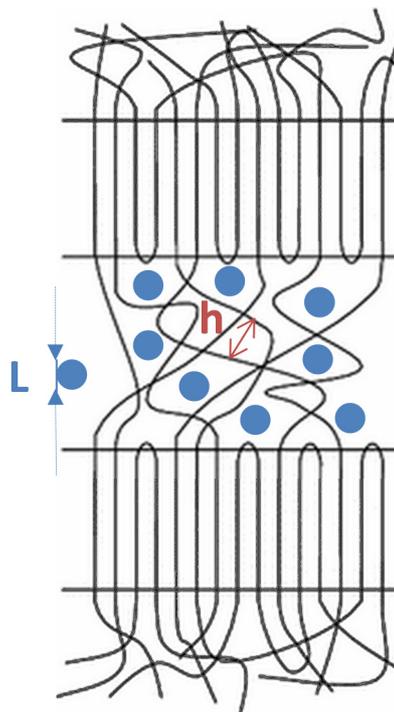


Figure 17 : Définition des longueurs L et h caractéristiques du diffusant et de la phase amorphe du polymère respectivement [156].

On peut alors distinguer deux cas [145-147] :

- Dans le cas des petites molécules ($L < h$), la diffusion des molécules peut être décrite par le modèle proposé pour la diffusion des gaz simples [148-150]. Généralement, la diffusion de ces molécules obéit à la loi de Fick et on observe que l'énergie d'activation augmente avec la taille de la molécule.
- Dans le cas des grandes molécules ($L > h$), la diffusion des molécules peut être décrite par le modèle de la reptation (self-diffusion) proposé par Klein [145-147]. Ce modèle tient compte de la déformation du diffusant. Dans ce modèle, l'énergie d'activation ne dépend pas de la taille de la molécule [145-147, 151-153].

On observe également que les molécules ramifiées migrent plus lentement que les molécules linéaires, car leur section dans la direction du déplacement est plus grande [136].

Rappelons, enfin, que la solubilité de l'additif est une fonction décroissante de sa taille. Néanmoins, l'augmentation de la taille de l'additif permet d'éviter sa migration.

Ainsi, la taille idéale de l'additif résulte d'un compromis [136].

Outre les dimensions de la molécule, sa flexibilité peut également influencer sa diffusivité. En effet, la flexibilité de la molécule implique sa capacité à se déformer pour s'accommoder du volume libre disponible et migrer dans la phase amorphe du polymère [136]. Ceci est illustré par la Figure 18 où la diffusivité des molécules aliphatiques (plus souples) est plus élevée que celle des molécules aromatiques (plus rigides).

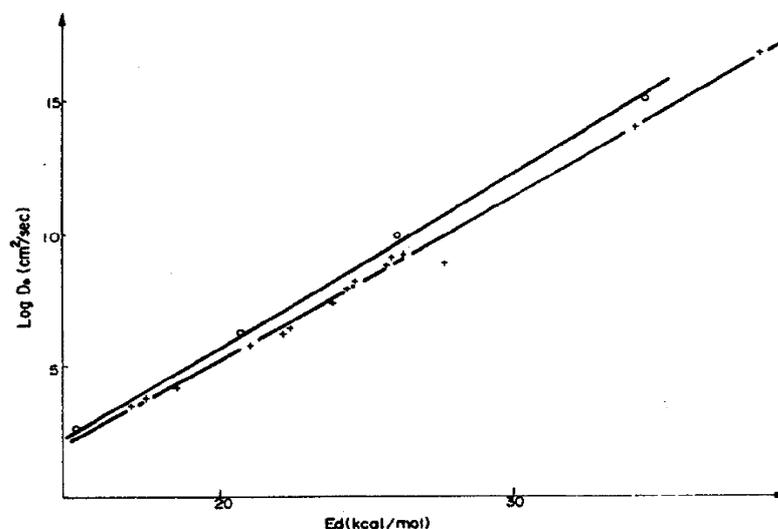


Figure 18 : Mise en évidence de deux lois de compensation distinctes pour les molécules aromatiques (+) et les molécules aliphatiques linéaires (o)[136].

B.2.2.1.3. Effet de la cristallinité

Les cristaux du polymère sont imperméables aux molécules de gaz et autres additifs (sauf à l'hydrogène). Ceci est dû au fait que la taille de la maille cristalline est plus petite que le volume molaire de la plupart des additifs.

Puisque les additifs ne peuvent pas pénétrer dans la phase cristalline du polymère [64], ils restent confinés dans sa phase amorphe.

Il en résulte que la diffusivité est une fonction décroissante du taux de cristallinité.

En première approche, le coefficient de diffusion varie avec la cristallinité suivant l'équation suivante :

$$D = D_a \cdot (1 - \chi_c) \quad \text{Équation 22}$$

Où D_a est le coefficient de diffusion dans la phase amorphe et χ_c est le taux de cristallinité du polymère.

B.2.2.1.4. Effet de la densité

Peterlin [157] et Moisan [150, 157] sont d'accord sur le fait que l'énergie d'activation E_d est une fonction linéaire de la densité du matériau. Mais selon Moisan [149], cette linéarité ne serait observée que pour les petites molécules ($L < h$).

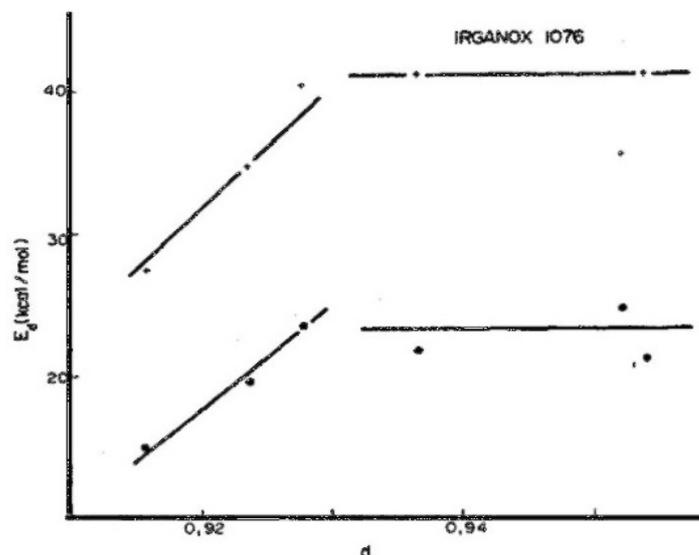


Figure 19 : Energie d'activation de la diffusion de l'Irganox 1076 en fonction de la densité du PEbd [150].

Le Tableau 13 résume l'impact de deux facteurs structuraux du PE (sa densité et sa cristallinité) sur la diffusion d'un antioxydant phénolique : l'Irganox 1076 :

Irganox 1076	d	χ_c (%)	bT < T _f (AO)		hT > T _f (AO)	
			E _D	Log D ₀	E _D	Log D ₀
PE 1	0,9159	43	27,45	10,18	14,91	1,77
PE 2	0,9238	48	34,78	14,71	19,62	4,37
PE 3	0,9280	51	40,38	18,54	23,56	6,75
PE 4	0,9369	57	41,01	18,57	21,85	5,33
PE 5	0,9525	68	35,19	13,90	24,57	6,55
PE 6	0,9542	69	40,96	18,24	20,95	4,44

Tableau 13 : Valeurs de l'énergie d'activation (E_D) et facteur préexponentiel (D₀) de la diffusion de part et d'autre du point de fusion de l'Irganox 1076 (T_f (AO)) dans le PE en fonction de la densité (d) et du taux de cristallinité (χ_c) du PE [150].

B.2.2.1.5. Effet de la concentration en plastifiant

Dans le cas des PVC, la concentration en plastifiant a un effet important sur le matériau. En effet, l'addition de plastifiant fait passer le PVC de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

L'état caoutchoutique se caractérise par une mobilité moléculaire élevée et, par conséquent, par de nombreux volumes accessibles à la diffusion [136].

L'effet de la concentration en plastifiant sur sa diffusivité dans le PVC a été illustré par Audouin et al [158]. Ces auteurs ont déterminé la diffusivité du DIDP dans des PVC contenant initialement différentes teneurs massiques en co-plastifiant DOP.

% DOP dans la source	15	20	25	30
D (10 ¹⁴ m ² .s ⁻¹)	1,61	2,62	2,72	2,57

Tableau 14 : Effet de la teneur massique en coplastifiant DOP sur la diffusivité du DIDP dans le PVC [158]. La teneur massique en DIDP est de 25 %.

Cette étude a permis de montrer qu'en dessous d'une concentration critique d'environ 30 % en masse de DOP, la diffusivité du DIDP est proportionnelle à la concentration en DOP (Figure 20 et Tableau 14).

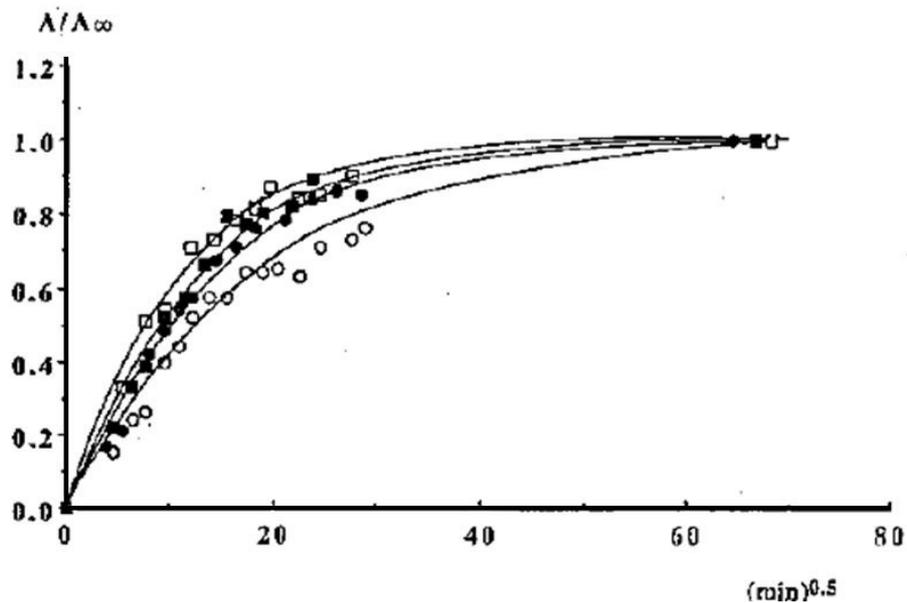


Figure 20 : Courbes de diffusion du DIDP à 70 °C dans des films de PVC contenant 25 % en masse de DIDP* et des concentrations en masse variables en DOP* : ○ 15 %, ● 20 %, □ 25 %, ■ 30% [158].

* Plastifiants de type phtalates : voir Tableau 6. Les acronymes DIDP et DOP (noté également DEHP) correspondent respectivement au DiIsoDecyl Phtalate et au Di-(2-ethylhexyl) Phtalate.

B.2.2.2. Traversée de l'interface

Il existe différents processus de traversée d'une interface polymère/environnement extérieur. Ces processus dépendent bien entendu du type d'environnement. Ainsi, on peut citer [154] :

- l'évaporation si le polymère est en contact avec l'air et l'additif est volatil,
- l'exsudation si la concentration de l'additif dépasse son seuil de solubilité. Il peut donc, se séparer du polymère (démixtion) pour constituer un réseau continu de liquide qui va s'écouler jusqu'à la surface du polymère.
- l'extraction ou le lessivage si le polymère est en contact avec des liquides,

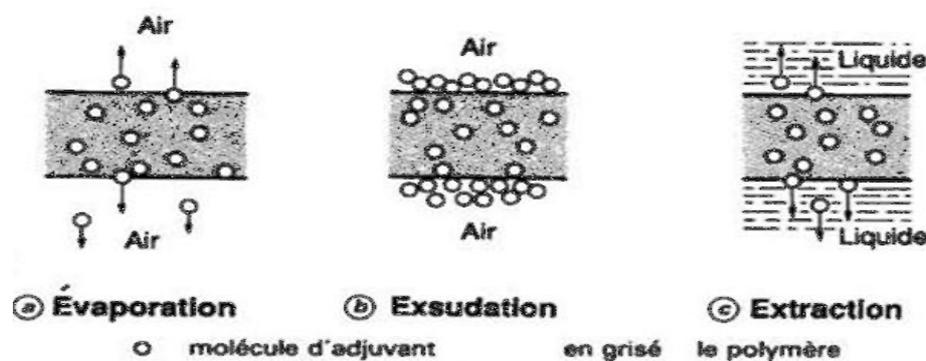


Figure 21 : Schématisation des principaux modes de traversée de l'interface [159].

B.2.2.2.1. Evaporation

Dans le cas où l'additif a une concentration inférieure à la concentration du seuil de solubilité et si le polymère est exposé à l'air, alors la perte d'additif a lieu par évaporation [160].

Selon Bart [160], la capacité d'un additif à s'évaporer (volatilité) dépend principalement de :

- la pression de vapeur saturante. En effet, la perte d'additif à travers la surface d'un polymère en contact avec l'air est proportionnelle à sa pression de vapeur sur la surface,
- la géométrie de l'échantillon. En effet, l'augmentation du rapport surface/volume facilite la perte d'additifs, à condition que l'additif soit volatil [160].

Billingham et Calvert [160-162] proposent de décrire la perte d'additif par évaporation, par analogie avec le transport de chaleur. Ils considèrent que la volatilité est proportionnelle à la pression de vapeur et que la loi de Raoult* est valable quelles que soient les concentrations en antioxydants. Ils supposent ainsi que la vitesse de perte par évaporation suit une loi du type :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{r_e}{l} = -\frac{r_{es} \cdot C}{l \cdot C_s} = -\beta \cdot C \quad \text{Équation 23}$$

où C est la concentration (en g.m^{-3}) de l'additif dans la couche superficielle du polymère, C_s est la concentration (en g.m^{-3}) de saturation de l'additif, l est l'épaisseur (en m) de l'échantillon, r_e est la vitesse d'évaporation (en $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de l'additif à la concentration C et r_{es} est la vitesse d'évaporation (en $\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de l'additif à la C_s .

Ils définissent ainsi un coefficient β (s^{-1}) qui est un paramètre de transport de masse caractéristique du couple polymère-additif à la température considérée :

$$\beta = \frac{r_{es}}{l \cdot C_s} \quad \text{Équation 24}$$

Lundbäck et al. [164, 168] proposent, au lieu du coefficient β , d'utiliser une pseudo-constante de vitesse du premier ordre F_0 (m.s^{-1}) définie par :

$$F_0 = \frac{r_{es}}{C_s} \quad \text{Équation 25}$$

C'est-à-dire $F_0 = \beta \cdot l$.

D'une manière générale, la vitesse d'évaporation de l'additif est proportionnelle à sa concentration mais elle est inversement proportionnelle à sa taille [136].

On note que la majorité des antioxydants sont des molécules organiques de faible masse molaire. Ces molécules disparaissent d'autant plus vite qu'elles ont une grande diffusivité et une grande volatilité.

* La loi de Raoult (1887) énonce que la pression de vapeur d'une solution idéale est dépendante de la pression partielle de chaque constituant et de leurs fractions molaires respectives.

Dans le cas du PVC souple, la perte de masse de plastifiant est principalement due à l'évaporation [161].

Ekelund [108] a étudié le vieillissement thermique d'un isolant de câbles électriques en PVC. Ses résultats montrent que :

- Le processus de perte de plastifiant (DEHP) est contrôlé par l'évaporation en dessous de 100 °C,
- La vitesse d'évaporation du plastifiant est constante dans l'intervalle de temps étudié (150 jours),
- Les vitesses d'évaporation du DEHP pur et du DEHP dans les gaines de câble sont du même ordre de grandeur (respectivement $20,1 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ et $6,3 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)

A partir de ces résultats, Ekelund [108] avance la théorie selon laquelle une fine couche de plastifiant pur existerait en surface du PVC.

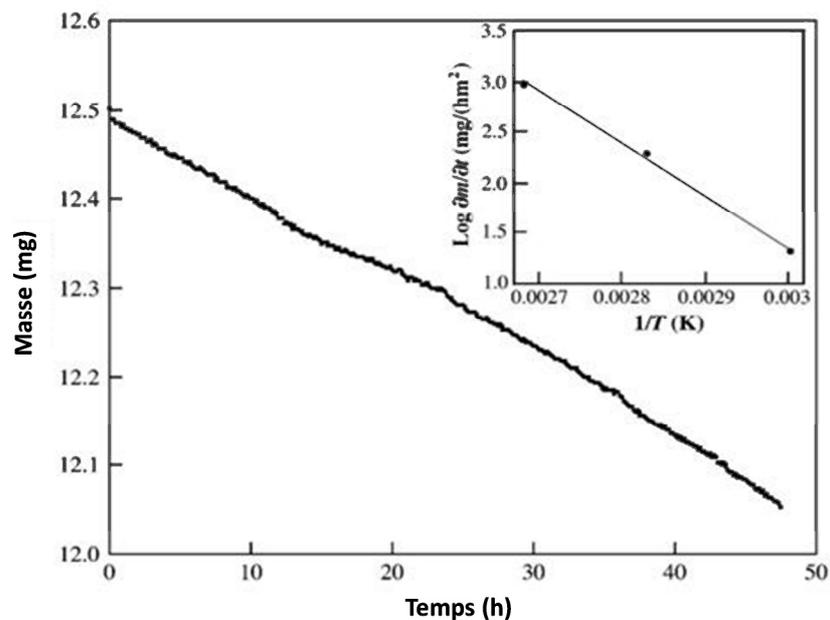


Figure 22 : Perte de masse du DEHP pur en fonction du temps à 80 °C dans l'air. Le médaillon inséré en haut à droite montre le graphe d'Arrhenius de la vitesse d'évaporation. La ligne continue est la courbe de tendance : l'énergie d'activation obtenue est de $99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [108].

B.2.2.2.2. Extraction

Dans le cas où l'additif a une concentration inférieure au seuil de solubilité et s'il est en contact avec un liquide, la perte d'additif a lieu par extraction.

Les pièces en polyoléfine peuvent être en contact direct avec un solvant (par exemple l'eau). Ces polymères apolaires sont insolubles dans l'eau et sont très peu perméables à la vapeur d'eau. Mais, lors d'un contact prolongé avec ce solvant, les additifs de faible masse molaire (qui sont en général plus polaires que la matrice polymère) peuvent être extraits, ce qui va affecter les propriétés à long terme du matériau.

Lors de l'extraction, on peut distinguer deux cas (Figure 23) :

- Le liquide ne pénètre pas ou peu dans le matériau : c'est seulement sa capacité à dissoudre l'additif (bon ou mauvais solvant) à la surface du polymère qui détermine la vitesse d'extraction. La perte d'additif dans le liquide est contrôlée par sa vitesse de diffusion dans le liquide.
- Le liquide pénètre profondément dans le matériau. Il va alors accélérer la diffusion de l'additif en plastifiant le polymère.

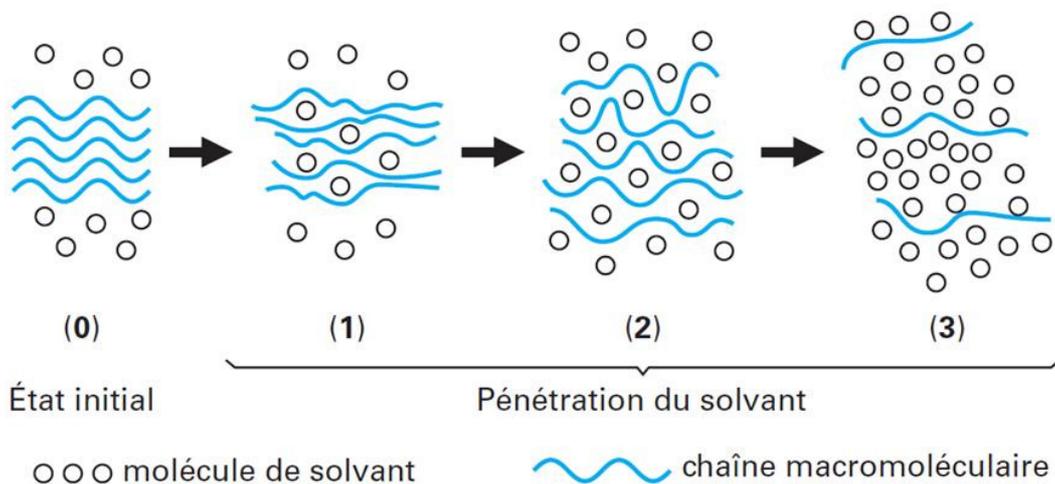


Figure 23 : Schématisation de la plastification des polymères [136].

Lundbäck [162] a réalisé une étude comparative de la perte physique d'un antioxydant phénolique (l'Irganox 1081) dans l'azote et dans l'eau. Il a analysé les profils d'évaporation, depuis le polyéthylène, de cet antioxydant dans l'azote (N₂) et les profils de son extraction dans l'eau (Tableau 15).

Cette étude a permis de montrer qu'aux températures étudiées (75, 90, 95 °C) :

- la perte physique de l'antioxydant phénolique est contrôlée par la vitesse de traversée de l'interface,
- l'évaporation de l'antioxydant phénolique dans l'azote est de même ordre de grandeur que son extraction par l'eau,
- l'extraction de l'antioxydant dépend de sa polarité (données non présentées dans le Tableau 15)

Polymère	T (°C)/milieu	F ₀ (cm.s ⁻¹)	D (cm ² .s ⁻¹)	F ₀ /D (cm ⁻¹)
PE (linéaire)	90/N ₂	2,1 .10 ⁻⁷	3,2 .10 ⁻⁹	67
PE (linéaire)	95/N ₂	2,5 .10 ⁻⁷	3,2 .10 ⁻⁹	78
PE (linéaire)	90/H ₂ O	0,7 .10 ⁻⁷	1,0 .10 ⁻⁹	67
PE (linéaire)	95/H ₂ O	2,2 .10 ⁻⁷	4,3 .10 ⁻⁹	51
PE (ramifié)	90/N ₂	0,3 .10 ⁻⁷	0,6 .10 ⁻⁹	54
PE (ramifié)	95/N ₂	0,8 .10 ⁻⁷	1,6 .10 ⁻⁹	50

Tableau 15 : Pseudo-constante de vitesse de perte (F₀) et coefficient de diffusion (D) de l'Irganox 1081 dans le PE [162].

Lundbäck et al. [162] ont proposé une expression de la vitesse d'extraction des antioxydants par l'eau. Pour établir cette expression, ils se sont basés sur la définition de la concentration en antioxydants établie par Gandek [163] :

$$\frac{d[AO]}{dt} = k_m \cdot (K \cdot [AO] - [AO]_w) \quad \text{Équation 26}$$

Où [AO] et [AO]_w sont les concentrations respectives en antioxydant dans le polymère et dans la phase aqueuse respectivement, *k_m* est le coefficient de transfert de masse, *K* est un coefficient de partition (c'est-à-dire le rapport entre la concentration de l'antioxydant dans la phase aqueuse et sa concentration dans la phase solide).

Ainsi, Lundbäck et al. [162] ont pu définir une nouvelle pseudo-constante de vitesse F₀ :

$$F_0 = k_m \cdot K - \frac{k_m \cdot [AO]_w}{[AO]} \quad \text{Équation 27}$$

L'équation 27 peut être simplifiée dans le cas d'une phase aqueuse infinie pour laquelle on a [AO] >> [AO]_w :

$$F_0 = k_m \cdot K \quad \text{Équation 28}$$

B.2.2.2.4. Exsudation

Lorsque la concentration de l'additif est supérieure au seuil de solubilité (ou de miscibilité), il est possible d'observer un écoulement de l'additif jusqu'à la surface du polymère : il s'agit de l'exsudation. Si l'additif est capable de cristalliser, une fine couche superficielle d'additif cristallisé peut être observée sur la surface du polymère (mise en évidence par efflorescence sur la Figure 24).

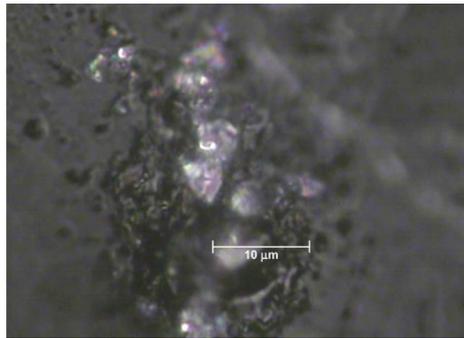


Figure 24 : Micrographie de la surface d'une plaque de PE après exposition sous azote à 90 °C pendant 7728 h. Les cristaux d'antioxydants reflètent la lumière [164]

La concentration en additif peut être supérieure au seuil de solubilité dans un polymère pour plusieurs raisons [136] :

- il a été incorporé en excès lors de l'élaboration du matériau,
- le mélange a subi un choc thermique (refroidissement brutal). L'additif était totalement miscible à la température de départ, mais la diminution de la température diminue le seuil de solubilité (Figure 25-gauche),
- le mélange polymère-additif est soumis à un état de contrainte. L'additif était totalement miscible, mais l'application de la contrainte diminue le seuil de solubilité pour que la concentration à l'équilibre diminue (Figure 25-droite).

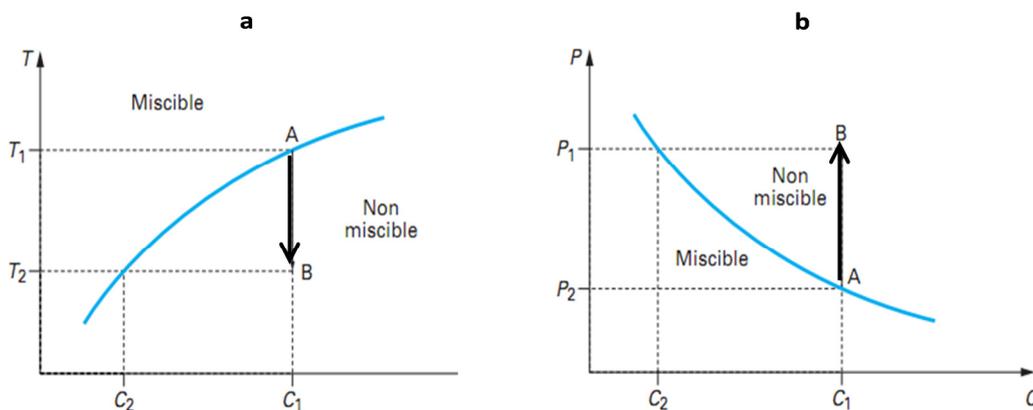


Figure 25 : (a) : Démixtion d'un mélange polymère-additif sous l'effet d'une baisse de température. (b) : Démixtion sous l'effet d'une pression hydrostatique [136].

B.2.2.3. Cinétique de la perte physique

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

- Quand la perte de l'additif est contrôlée par la diffusion, alors la traversée de l'interface est plus rapide [136] et on observe un profil de concentration parabolique.

L'équation de base pour décrire la perte physique des additifs est la seconde loi de Fick :

$$\frac{d[A]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[A]}{dx^2} \quad \text{Équation 29}$$

Où $[A]$ est la concentration en additif, x est la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon et D est le coefficient de diffusion de l'additif.

- Quand la perte de l'additif est contrôlée par la traversée de l'interface, la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser, à tout instant, la concentration de l'additif dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le profil de concentration est plat [136]. Dans ce cas, l'équation de base pour décrire la perte physique de l'additif est celle proposée par Billingham [165] :

$$\frac{d[A]}{dt} = -\beta \cdot [A] \quad \text{Équation 30}$$

Où $[A]$ est la concentration en additif, β est le coefficient de traversée de l'interface.

Ainsi, Colin et al. [166] proposent de déterminer les profils de perte physique des additifs à la fois par évaporation et diffusion à l'aide de l'équation suivante :

$$\left[\frac{d[A]}{dt} \right]_{\forall x} = D \left[\frac{d^2[A]}{dx^2} \right]_{\forall x} - \beta [A]_{x=0} \quad \text{Équation 31}$$

Il est à noter que la géométrie de l'échantillon joue un rôle majeur dans le processus de perte physique des additifs. En effet, la vitesse de perte physique est une fonction croissante du rapport surface sur volume.

B.2.2.3.1. Perte physique des antioxydants dans le PE

Dans le cas des polyoléfines (PE, PP), l'étape contrôlant la cinétique de perte physique des antioxydants est généralement associée à une épaisseur critique [160] (Tableau 16) :

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

Polymère/AO	Cœur matériau (profondeur 1 mm)		Film (100 µm)		Fibre (10 µm)	
PP/Irganox 1010	10 ⁴ ans	diffusion	3 ans	évaporation	35 jours	évaporation
PP/BHT	200 ans	diffusion	7 jours	mixte	4 heures	évaporation

Tableau 16 : Temps prévu pour atteindre une perte de 90 % de l'additif à température ambiante et processus contrôlant la perte de l'additif [160].

Billingham [167] a introduit un paramètre sans dimension Φ qui permet de déterminer l'étape contrôlant la cinétique de perte physique des antioxydants :

$$\Phi = \left(\frac{\beta \cdot l^2}{D} \right) \quad \text{Équation 32}$$

Ce paramètre Φ permet de prédire la cinétique de perte d'antioxydant connaissant l'épaisseur de l'échantillon (l) et les coefficients d'évaporation (β) et de diffusion (D) d'un antioxydant donné dans un polymère (Tableau 17).

A titre d'exemple, le Tableau 17 présente les processus contrôlant la perte de l'antioxydant, l'ordre de grandeur du paramètre Φ et l'outil de modélisation cinétique permettant de déterminer le temps prévu pour atteindre une perte de 90 % de la concentration en antioxydants du PP.

Géométrie de l'échantillon	Φ faible			Φ élevé		
	Contrôle cinétique	Ordre de grandeur de Φ	Modélisation cinétique	Contrôle cinétique	Ordre de grandeur de Φ	Modélisation cinétique
Film (2 l)	évaporation	$\Phi < 0,6$	$t = 2,4 l/\beta$	diffusion	$\Phi > 10$	$t = 0,9 l^2/D$
Fibre (rayon l)	évaporation	$\Phi < 0,3$	$t = 1,2 l/\beta$	diffusion	$\Phi > 15$	$t = 0,35 l^2/D$
Cœur (prof. l)	mixte	$\Phi < 0,1$	$t = D/\beta^2$	diffusion	$\Phi > 3$	$t = 32 l^2/D$

Tableau 17 : Processus contrôlant la perte physique de l'antioxydant. Ordre de grandeur de Φ et outil de modélisation cinétique proposée pour déterminer le temps pour atteindre une perte de 90 % de la concentration en antioxydants du PP [160, 168].

B.2.2.3.2. Perte physique des plastifiants dans le PVC

Dans le cas du PVC, en plus d'une épaisseur critique, l'étape contrôlant la cinétique de perte physique des plastifiants est généralement associée à une température critique (T_c) [161] :

- Pour $T > T_c$, la perte de plastifiant est contrôlée par l'évaporation,
- Pour $T < T_c$, la perte de plastifiant est contrôlée par la diffusion.

On remarque au Tableau 18 que la valeur de T_c varie en fonction du plastifiant utilisé et qu'elle est parfois mal définie : elle peut aussi correspondre à un intervalle de température.

DIDP [161]	Température	< 78 °C		>78 °C
	Etape limitante	évaporation		diffusion
DEHP [108]	Température	< 100 °C	100 °C < T < 120 °C	> 120 °C
	Etape limitante	évaporation	mixte	diffusion

Tableau 18 : Température critique et processus contrôlant la perte physique du plastifiant.

Les résultats obtenus par Audouin et al. [161] montrent que, pour la formulation (PVC-DIDP), la vitesse de perte de plastifiant obéit à la loi d'Arrhenius. Ils ont pu établir les expressions suivantes :

$$r_1 = \exp(46) \cdot \exp\left(-\frac{150,000}{R T}\right) \quad < 78 \text{ °C pour l'évaporation} \quad \text{Équation 33}$$

$$r_2 = \exp(A) \cdot \exp\left(-\frac{100,000}{R T}\right) \quad > 78 \text{ °C pour la diffusion} \quad \text{Équation 34}$$

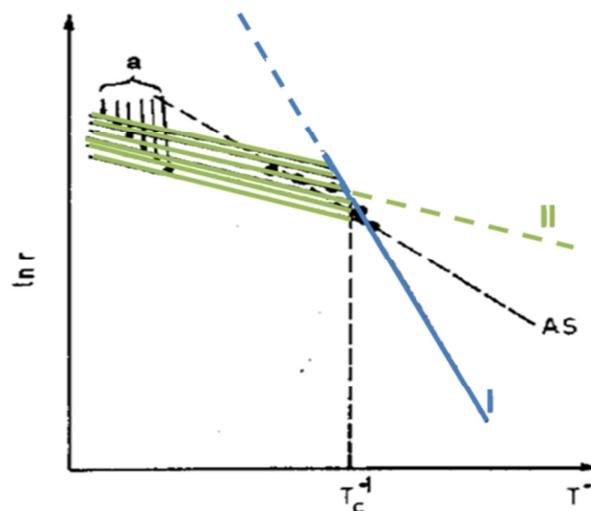


Figure 26 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse du perte de plastifiant DIDP du PVC. Mise en évidence d'une température séparant les régimes contrôlés par l'évaporation (I) et la diffusion (II) [161].

B.3. Couplage entre les phénomènes chimiques et physiques : cas particulier du PE

Au début des années 2000, une nouvelle démarche a été proposée. Désormais, le terme de diffusion est directement introduit dans le système d'équations différentielles constituant le schéma cinétique. Ce dernier est résolu simultanément en temps et en espace, en utilisant des méthodes de différences finies ou d'éléments finis [169].

La quantité d'antioxydants perdue (perte physique + consommation chimique) peut être exprimée :

- Au cœur de l'échantillon par [169]:

$$\frac{d[AO]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[AO]}{dx^2} - r([AO]) \quad \text{Équation 35}$$

Où $[AO]$ est la concentration en antioxydants, x est la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon, D est le coefficient de diffusion et r est la vitesse de consommation chimique des AO.

Cette expression considère à la fois la diffusion de l'antioxydant (diffusion Fickienne) et sa réaction (la vitesse de réaction est fonction de la concentration en AO) au sein de l'échantillon polymère.

- En surface de l'échantillon par [166] :

$$\frac{d[AO]}{dt} = -\beta \cdot [AO] - r([AO]) \quad \text{Équation 36}$$

Où β est le coefficient d'évaporation ou d'extraction dans l'eau.

Ces expressions considèrent à la fois la perte physique de l'antioxydant et sa réaction chimique avec le polymère.

Il est à noter que, à notre connaissance, aucun modèle n'a encore été établi pour prendre en considération :

- la dégradation hydrolytique des antioxydants (Chapitre 1 B.1.2),
- l'influence d'autres additifs. Smith et al. [170] pensent que les interactions eau-noir de carbone pourraient augmenter le coefficient de diffusion apparent de l'antioxydant dans le PE,
- le pH de l'eau. Les travaux de Haider et al. [84] montrent que la vitesse d'extraction des antioxydants par l'eau à pH 5 est légèrement supérieure à celle à pH 7. Ceci serait probablement dû à l'augmentation de la solubilité des antioxydants dans l'eau à des pH plus faibles. La structure polaire des stabilisants les rendrait alors plus soluble dans l'eau, ce qui accélérerait la traversée de l'interface polymère/eau.

C. Conséquences du vieillissement

Le vieillissement des polymères modifie irréversiblement leurs propriétés physiques et chimiques, mais aussi mécaniques. A terme, les polymères deviennent fragiles.

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux principales conséquences du vieillissement thermique du PE et du PVC sur leurs propriétés d'usage.

C.1. Polyéthylène

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux trois principales conséquences du vieillissement thermique du PE, notamment à celles de son oxydation sur :

- La sorption d'eau,
- la fragilisation,
- la fissuration.

C.1.1. Sorption d'eau

Le PE a généralement une faible perméabilité à l'eau, en raison de son caractère non polaire. La solubilité de l'eau dans le PE est d'environ 0,01 % massique [11].

En effet, si on considère le paramètre de solubilité (défini au paragraphe B.2.1), la valeur $|\delta_1 - \delta_2|$ doit être proche de zéro (équation 2) pour que les matériaux soient solubles. Dans le cas des molécules pénétrantes très polaires (l'eau) et des polymères apolaires par exemple le PE, $|\delta_1 - \delta_2|$ est élevée. Par conséquent, la solubilité de l'eau dans le PE est très faible (Tableau 19) [171].

Klute [172] a calculé la solubilité de l'eau dans la phase amorphe à partir des données obtenues sur des hydrocarbures. Il a obtenu une valeur de $\delta_1 = 7,3 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Cette dernière valeur est assez proche de la valeur déterminée expérimentalement par Richards [173] : $\delta_1 = 7,9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Le Tableau 19 regroupe les principaux résultats de calculs réalisés par Klute [172]:

δ_1 : paramètre de solubilité du PE (cal.cm^{-3}) ^{1/2}	7,3	7,9
δ_2 : paramètre de solubilité de l'eau (cal.cm^{-3}) ^{1/2}	24	
φ_{v2} : fraction volumique de l'eau dans la phase amorphe (%)	0,0077	
Solubilité de l'eau dans un PE 40 % amorphe (mg.cm^{-3})	0,03	0,056

Tableau 19 : Solubilité calculée de l'eau dans le PEbd [172].

On remarque que les valeurs de solubilité de l'eau dans un PE à 40 % amorphe qui ont été obtenues par Klute (0,03 et 0,056 mg.cm^{-3}) sont très faibles par rapport aux valeurs courantes obtenues expérimentalement (0,2 et 0,8 mg.cm^{-3}) [212-214].

L'écart entre ces valeurs est probablement dû à la contribution de groupements polaires (produits d'oxydation) qui sont formés pendant la mise en œuvre du polymère [172].

Ainsi, au cours du vieillissement, l'oxydation crée des groupements polaires qui augmentent la polarité du polymère et son affinité avec l'eau, car ils peuvent établir des liaisons hydrogènes avec l'eau.

Par exemple, les résultats présentés par Escoubes et al. [142] montrent que, à 20 °C, la solubilité dans 100 % d'humidité relative est de l'ordre de 0,7 mg d'eau/g de polymère pour un film de PE réticulé et de 2 mg d'eau/g de polymère pour le même film partiellement oxydé.

Ainsi, la présence, même infime, de groupements oxygénés augmenterait de manière significative la solubilité de l'eau.

Pour quantifier l'impact des groupements oxydés sur la prise d'eau, on peut se baser sur deux modèles distincts : celui de Mc Call [174] et celui de Van Krevelen [135].

En 1957, Mc Call et al. [174] ont été parmi les premiers auteurs qui proposent une relation entre la présence de groupements oxygénés et la prise d'eau. En effet, leurs résultats montrent qu'il est nécessaire d'avoir des groupements polaires dans le PE pour qu'il puisse absorber une quantité détectable d'eau (tableau19).

Ces auteurs [174] ont également montré que la solubilité est indépendante du temps et de la concentration en eau mais qu'elle est, en revanche, très dépendante de la quantité de groupements oxygénés dans le polymère.

Physiquement, ces groupements oxygénés agissent comme des « pièges » qui sont assez forts pour se lier avec l'eau, mais pas suffisamment pour l'empêcher de diffuser [175]. Les pièges les plus forts sont les groupements hydroxyles, hydroperoxydes et acides carboxyliques, alors que les groupements cétones sont des pièges beaucoup plus faibles. D'un autre côté, les groupements esters sont des pièges encore plus faibles. Ainsi, leur effet peut être négligé [175].

Dans son modèle, McCall [175] part de l'hypothèse que l'eau peut uniquement pénétrer dans la phase amorphe du polymère où un volume libre « quasi-liquide » est disponible. Il suggère également que les molécules d'eau vont passer individuellement de l'état lié à l'état non lié, ce qui va ralentir la pénétration de l'eau dans le polymère.

On obtient alors le modèle de piège à oxygène décrit par McCall [175] comme suit :

$$S = 7,5 \cdot 10^7 \cdot \exp^{-10500/RT} \cdot f([O], T) \quad \text{Équation 37}$$

$$D^{-1} = 0,35 \cdot \exp^{7500/RT} \cdot f([O], T) \quad \text{Équation 38}$$

$$f([O], T) = 6,1 \cdot 10^{-8} \cdot [O] \cdot \exp^{7500/RT} + \exp^{1500/RT} \quad \text{Équation 39}$$

$$D \times S = 21 \cdot 10^7 \cdot \exp^{-18000/RT} \quad \text{Équation 40}$$

Où S est la solubilité de l'eau (en g/ g de PE), $[O]$ est la concentration en liaison oxygène du polymère déterminée par analyse d'activation des neutrons (en g/ g PE), D est le coefficient de diffusion de l'eau (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), T est la température absolue (en K) et \mathcal{R} est la constante des gaz parfaits (en $\text{calorie} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 10 500 est la chaleur de vaporisation de l'eau (en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 1500 est l'énergie de piégeage de l'eau dans la matrice PE (en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

C.1.1.2. Modèle de Van Krevelen

En revanche, Van Krevelen [135] propose de calculer la quantité de molécules d'eau absorbée par un polymère en sommant les contributions élémentaires des groupements hydrophiles :

$$[eau] = \frac{(\sum(i \cdot n_i) \cdot 18)}{M_{UM}} \cdot (1 - \chi_c) \quad \text{Équation 41}$$

Où i est la contribution du groupement fonctionnel (d'oxydation) considéré à une humidité relative donnée (valeurs indiquées dans le Tableau 20), n_i est le nombre de groupements fonctionnels par unité monomère, 18 est la masse molaire de l'eau (en g.mol⁻¹), M_{UM} est la masse molaire d'une unité monomère (en g.mol⁻¹) et χ_c est le taux de cristallinité du polymère (en %).

Group	Relative humidity				
	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
-CH ₃					
-CH ₂ -	(1.5 × 10 ⁻⁵)	(2.5 × 10 ⁻⁵)	(3.3 × 10 ⁻⁵)	(4.5 × 10 ⁻⁵)	(5 × 10 ⁻⁵)
-CH<					
	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
>C=O	0.025	0.055	(0.11)	(0.20)	(0.3)
	0.025	0.05	0.075	0.14	0.2
-O-	0.006	0.01	0.02	0.06	0.1
-OH	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-NH ₂	0.35	0.5	0.75	(1.5)	(2)
-NH ₃ [⊕]			2.8	5.3	
-COOH	0.2	0.3	0.6	1.0	1.3
-COO ⁻	1.1	2.1	4.2		
	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-Cl	0.003	0.006	0.015	0.06	(0.1)
-CN	0.015	0.02	0.065	0.22	(0.3)

Tableau 20 : Contribution élémentaire à l'absorption d'eau (en mole par mole) de différents groupes d'atomes à différentes humidités relatives à 25 °C [135].

C.1.2. Fragilisation

Fayolle et al. [156] ont montré les cheminements qui mènent à la fragilisation du PE :

- coupures de chaînes → baisse de la masse molaire → chimicristallisation → baisse de l'espace inter-lamellaire → fragilisation
- coupures de chaînes → baisse de la masse molaire → chimicristallisation → diminution du nombre de molécules liens → fragilisation

Il est à noter que, la diminution de la masse molaire est la raison principale de la fragilisation qui mène à la rupture du polymère [176]. En effet, l'énergie nécessaire pour rompre un matériau (énergie de rupture) croît avec la masse molaire M (longueur des chaînes) et la densité d'enchevêtrement des molécules.

A titre d'exemple, Karlsson et al. [176] ont remarqué une diminution de la masse molaire d'environ 30 % au bout de 14 mois de vieillissement (Figure 27-gauche). Ils ont également noté que la diminution de masse molaire s'accélère une fois que le matériau a atteint une phase avancée du vieillissement (zone III, Figure 27-droite).

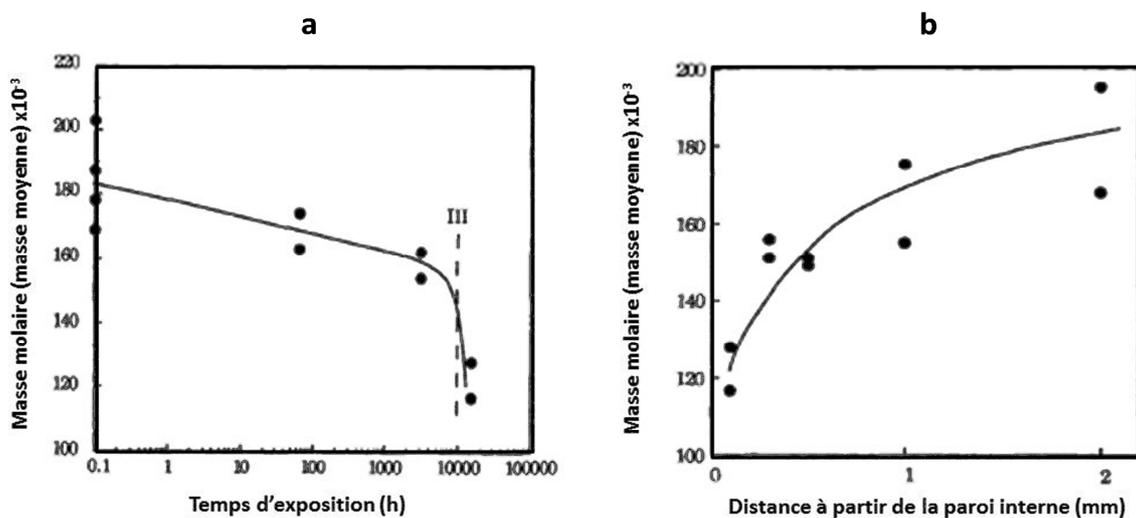


Figure 27 : (a) : Variation de la masse molaire en fonction du temps d'exposition à une humidité relative de 64 % à température ambiante. (b) : Variation de la masse molaire en fonction de l'épaisseur de l'échantillon [176].

Les résultats obtenus par Rowe et al. [177] montrent que lorsque le PE atteint un état d'oxydation avancée (temps d'induction à l'oxydation ≈ 0 sur la Figure 28), les propriétés mécaniques du matériau (contrainte à la rupture) baissent d'une manière catastrophique.

On note également, sur la Figure 28, que la perte des propriétés mécaniques à 85 °C débute quasiment au même instant dans l'air et dans l'eau. Par contre, la vitesse de cette perte semble être plus rapide dans l'eau que dans l'air.

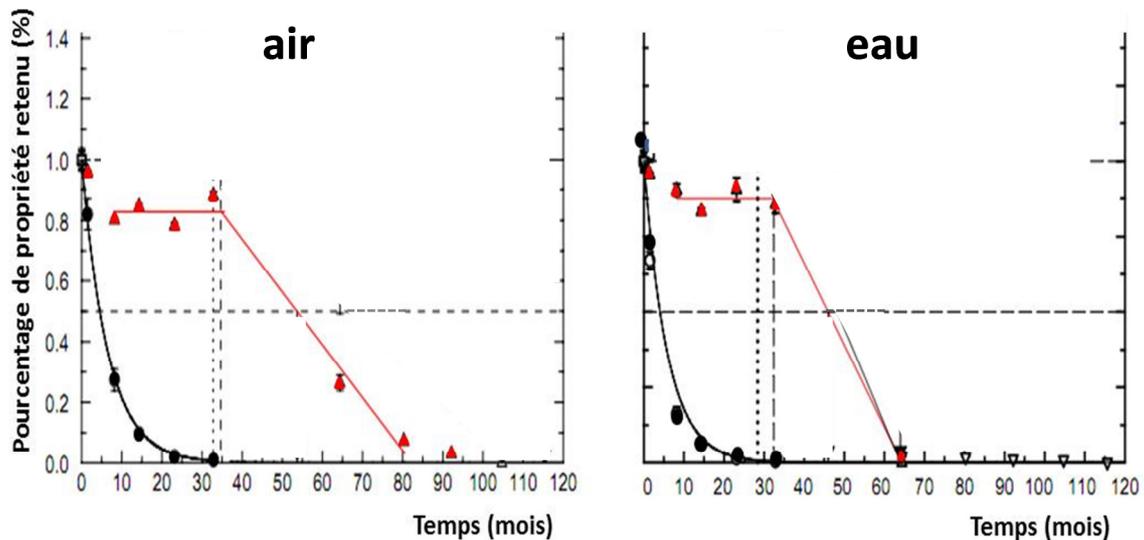


Figure 28 : A gauche, PEhd stabilisé exposé à l'air à 85 °C. A droite PE immergé dans l'eau à 85 C :
 ● Temps d'induction à l'oxydation, ▲ contrainte à la rupture [177].

C.1.3. Fissuration

L'oxydation d'un polymère conduit à l'incorporation d'atomes plus lourds (oxygène) que ceux initialement présents (carbone et hydrogène) et à une perte de masse liée au dégagement de produits volatils. Ceci se traduit par un retrait de la couche superficielle oxydée [156, 169].

Cependant, cette couche oxydée adhère fortement au cœur sous-jacent de l'échantillon, ce qui génère un état de contrainte de traction qui va conduire, à terme, à une fissuration de la couche oxydée.

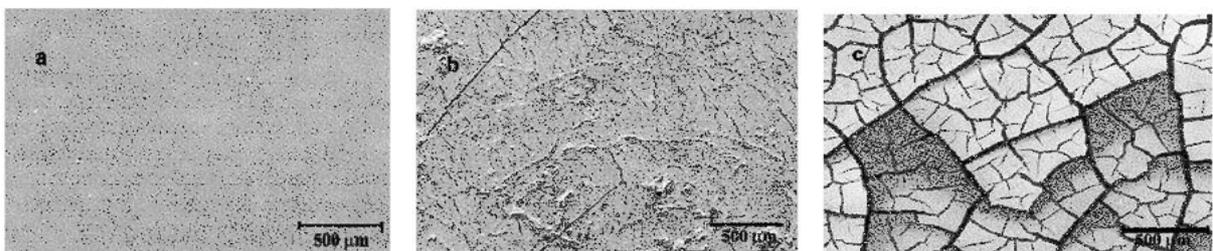


Figure 29 : Images par microscopie électronique à balayage de la surface d'un PEbd (a) vierge (b) et (c) vieilli [3].

Cette fissuration dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels : l'épaisseur et la ténacité de la couche oxydée ainsi que la ténacité du cœur de l'échantillon [169].

La microscopie électronique nous permet de visualiser la fissuration des matériaux. Ainsi, on peut voir que la surface d'un matériau non dégradé est lisse et sans fissures (Figure 29-a) mais, qu'en fonction de l'intensité et de la nature du vieillissement, il va se développer différents types de craquelures et de fissures (Figure 29 b et c, Figure 30).

Des exemples de surfaces de rupture sont présentés sur la Figure 30 (a-c) :

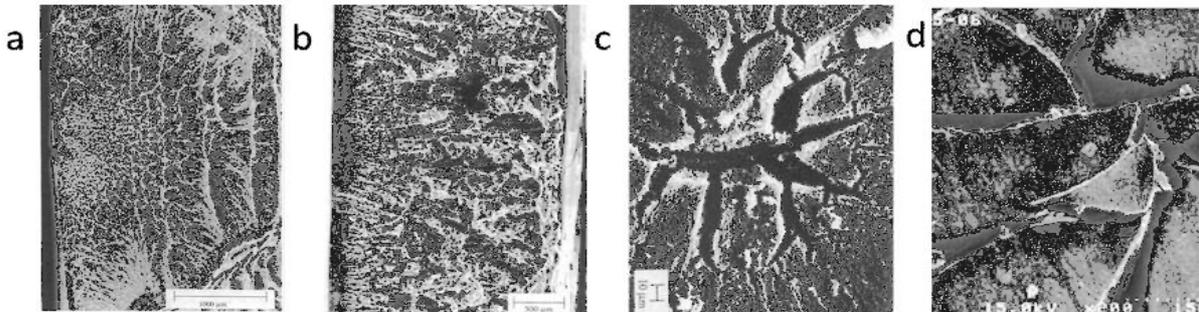


Figure 30 : Observation au MEB (de (a) à (c)) de différents tuyaux d'eau en PEHd ayant subi différents vieillissements oxydants [178] (d) d'une géomembrane en PEHd vieillie dans l'eau à 85 °C pendant 105 mois [179].

Dans le cas de la fissuration induite par thermooxydation, Colin et al. [169] proposent un scénario de propagation des fissures. D'après ce scénario, la fissure progresse par « bonds » dont l'amplitude est égale à l'épaisseur de la couche oxydée (Figure 31).

Dans ce cas, le retrait contrarié de la couche oxydée amorce des fissures. Ces fissures vont rapidement traverser la couche oxydée (fortement fragilisée) et venir s'éousser à l'interface couche oxydée/cœur intact. Une nouvelle couche oxydée va se former en avant de la pointe de la fissure. Son retrait contrarié va propager la fissure préexistante. Ce processus se reproduit indéfiniment tant que l'oxydation est possible et que le matériau n'est pas détruit.

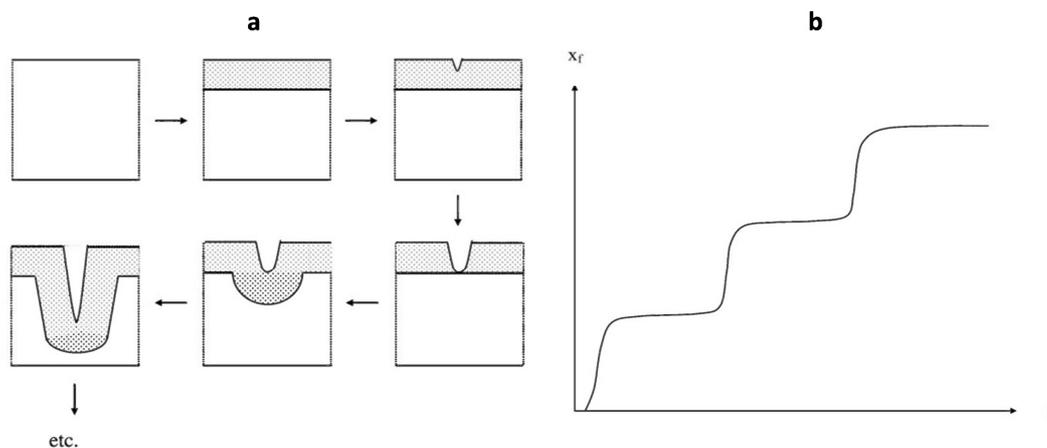


Figure 31 : (a) : Mécanisme possible de propagation de fissure assistée par l'oxydation [169] (b) : Profondeur de fissure en fonction du temps d'exposition [180].

C.2. Poly (chlorure de vinyle)

Les changements morphologiques au niveau du PVC sont plus impressionnants que ceux observés sur le PE, car ils se traduisent par un changement d'état physique (de l'état caoutchoutique, ductile à l'état vitreux, fragile).

Dans cette section nous allons nous intéresser aux trois principales conséquences du vieillissement thermique du PVC :

- la vitrification et la fragilisation,
- la baisse des performances mécaniques.

C.2.1. Vitrification et fragilisation locale

La principale conséquence de la perte du plastifiant est la vitrification du matériau.

En effet, la perte de plastifiant au cours du vieillissement entraîne l'augmentation de la température de transition vitreuse T_g (Figure 32) et diminue la fraction de volume libre [181].

Rappelons que cette diminution de fraction de volume libre va limiter la diffusion des additifs (plastifiants) dans le polymère et donc aussi, à terme, limiter la vitrification du matériau. Mais, nous n'avons pas pu trouver dans la littérature une expression mathématique liant la diffusivité du plastifiant à sa concentration dans le PVC.

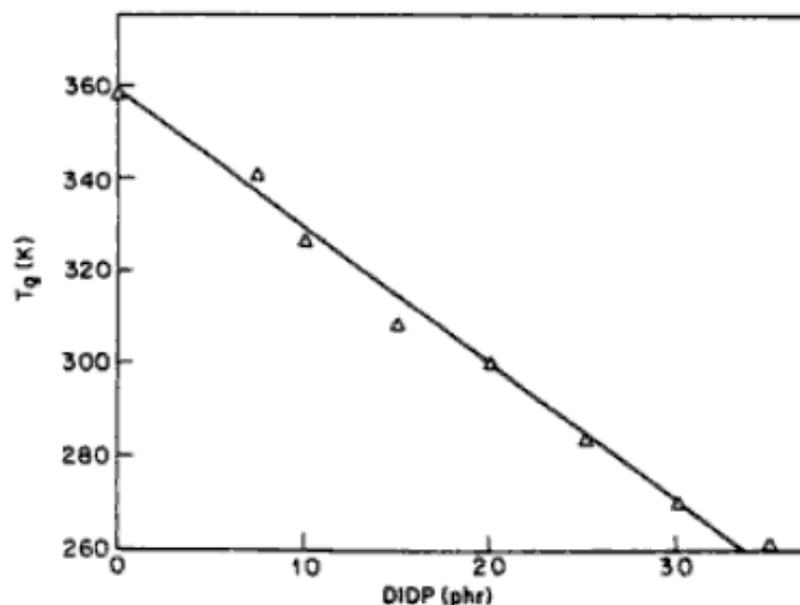


Figure 32 : Courbe de T_g du PVC en fonction de la concentration de plastifiant DIDP [182, 183].

Audouin et al. [161] se sont basés sur la théorie des volumes libres avancée par Cohen et Turnbull [184] pour établir une relation entre la fraction volumique du plastifiant (φ) et la température de transition vitreuse (T_g) :

$$T_g = \frac{(1 - \varphi_{v(plast)}) \cdot T_{g(poly)} \cdot \Delta\alpha_{(poly)} + \varphi_{v(plast)} \cdot T_{g(plast)} \cdot \Delta\alpha_{(plast)}}{(1 - \varphi_{v(plast)}) \cdot \Delta\alpha_{(poly)} + \varphi_{v(plast)} \cdot \Delta\alpha_{(plast)}} \quad \text{Équation 42}$$

Où $\Delta\alpha$ est le coefficient de dilatation de volume libre.

La perte de plastifiant provoque la vitrification du PVC mais induit aussi un état de contrainte localisée favorable à l'apparition des fissures superficielles.

Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de modèles qui lient la perte de plastifiant à l'apparition de fissures. Mais, Audouin et al. [185] proposent une approche originale qui définit une fraction massique critique de plastifiant au-deçà de laquelle le matériau devient fragile et donc, devient susceptible de se fissurer.

Dans le cas de la perte de plastifiant par évaporation, la fraction massique critique φ_{mc} est égale à :

$$\varphi_{mc} = \varphi_{m(poly)} \left[\frac{\varphi_{m(plast)}}{\varphi_{m(poly)}} - \frac{\varphi_{vc}}{1 - \varphi_{vc}} \cdot \frac{\rho_{(plast)}}{\rho_{d(poly)}} \right] \quad \text{Équation 43}$$

Où φ_m est la fraction massique, φ_{vc} est la fraction volumique critique et ρ est la densité.

Généralement, dans les formulations industrielles utilisées pour les isolations de câbles électriques, les ordres de grandeurs sont typiquement [185]:

- $\rho_s/\rho_p \simeq 0,7$
- $\varphi_{m(plast)} = 0,25$
- $\varphi_{m(poly)} = 0,5$

Ainsi, la fraction massique critique φ_{mc} varie entre 10 % ($\varphi_v = 0,3$) et 15 % ($\varphi_v = 0,22$).

C.2.2. Modification des propriétés mécaniques globales du PVC

La seconde conséquence du vieillissement du PVC est la modification des propriétés mécaniques globales du PVC.

Les effets de la concentration en plastifiant sur les propriétés mécaniques du PVC ont été très largement étudiés [194-196]. On peut citer par exemple, l'augmentation de la contrainte à la rupture et de la dureté [181], ainsi que la baisse de l'allongement à la rupture [197-199].

Dans le cas des câbles électriques (utilisés dans les installations domestiques), les résultats obtenus par Jakubowicz [186] ont montré que, après 34 ans d'utilisation, le changement de l'allongement à la rupture est vraiment minime (tableau 16).

		Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
Câbles	Valeur de référence	290	17,0
	Bâtiment 1 (34 ans)	274	19,2
	Bâtiment 2 (27 ans)	261	20,3
Gaines	Valeur de référence	330	16,0
	Bâtiment 3 (24 ans)	283	12,0

Tableau 21 : Variation des propriétés mécaniques du PVC de câbles électriques domestiques [186]. Dans cette même étude, Jakubowicz [186] montre que les vieillissements accélérés réalisés sur du PVC plastifié à 80 et 90 °C n'ont causé aucun changement significatif de l'allongement à la rupture jusqu'à 8 semaines (Figure 33). Par contre, les vieillissements accélérés réalisés à 100 et 110 °C ont conduit à une variation importante de l'allongement à la rupture dès 10 jours. Cette variation a lieu à partir du moment où la concentration en plastifiant atteint le tiers de sa valeur initiale.

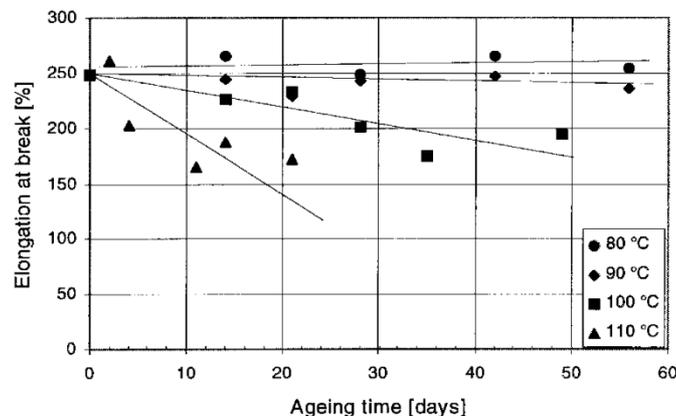


Figure 33 : Allongement à la rupture de câbles PVC après vieillissement thermique dans l'air à différentes températures [186].

Conclusion générale

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons synthétisé les principaux résultats qui ont été décrits dans la littérature sur la prédiction de la durée de vie des PE et PVC afin d'identifier les principaux mécanismes de vieillissement thermique ; chimique et physique.

La première section (A) a été consacrée à une présentation brève des matériaux étudiés (PE et PVC) et de leurs principaux additifs (stabilisants et plastifiants).

Dans la seconde section (B), nous nous sommes intéressés aux processus de vieillissement du PE et du PVC. D'une part, nous avons détaillé les phénomènes chimiques (l'oxydation du PE, la consommation chimique des antioxydants et la déshydrochloruration du PVC) et d'autre part, nous avons explicité les processus physiques (la sorption, la diffusion et la traversée de l'interface polymère-environnement).

Ensuite, dans la dernière section (C), nous avons présenté les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés d'usage du PE (sorption d'eau, fragilisation et fissuration) et du PVC (vitrification, fragilisation locale et modification des propriétés mécaniques globale).

Dans le cas du PE, la Figure 34 résume les principaux phénomènes chimiques et physiques mis en jeu ainsi que leurs interactions.

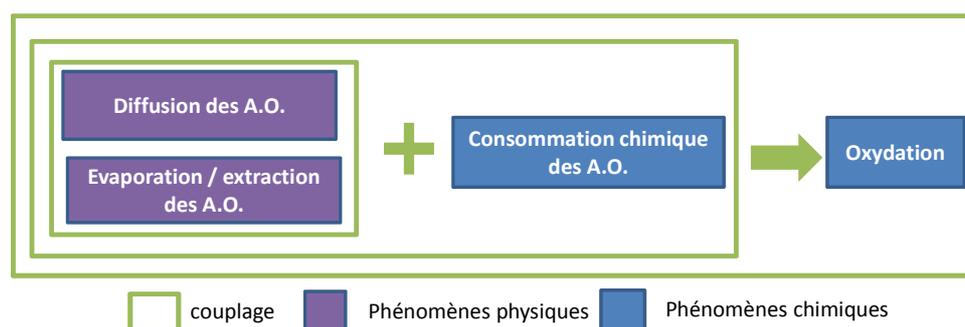


Figure 34 : Processus de vieillissement thermique du PE et leurs interactions.

Le Tableau 22 résume les principaux phénomènes et les principales équations présentées dans notre synthèse bibliographique et sur lesquelles l'on se basera par la suite pour établir le modèle cinétique du vieillissement thermique de PE au chapitre 4.

Il est à noter que les lignes du tableau où existe le symbole ✖ représentent les équations manquantes dans la littérature et que nous allons tenter d'établir pour constituer le modèle de vieillissement du PE au chapitre 4. Ce seront des équations originales.

	<i>Nature</i>	<i>Emplacement</i>	<i>phénomène</i>	<i>Equation/ expression</i>	<i>Réf.</i>	<i>état</i>
Perte d'AO	<i>physique</i>	<i>cœur</i>	<i>diffusion</i>	$\frac{d[A]}{dt} = D \cdot \frac{d^2[A]}{dx^2}$	Équation 29 Fick [153]	✔
		<i>surface</i>	<i>évaporation</i>	$\frac{d[A]}{dt} = -\beta \cdot [A]$	Équation 30 Billingham [160]	✔
		<i>profil</i>	<i>diffusion</i> + <i>évaporation</i>	$\left[\frac{d[A]}{dt}\right]_{vx} = D \left[\frac{d^2[A]}{dx^2}\right]_{vx} - \beta [A]_{x=0}$	Équation 31 Colin [166]	✔
	<i>chimique</i>	<i>profil</i>	<i>réaction AO I^{aire}</i>	$\frac{d[A]}{dt} = f([A], ROO^\bullet)$	(8) et (9) [69-71] [77]	✔
			<i>réaction AO II^{aire}</i>	$\frac{d[A]}{dt} = f([A], [ROOH])$	(7) [51-58]	✔
			<i>synergie</i> <i>AO (I^{aire} + II^{aire})</i>	—————	—————	✖
	<i>physique</i> + <i>chimique</i>	<i>cœur</i>	<i>diffusion</i> + <i>réaction</i>	$\frac{d[A]}{dt} = D \frac{d^2[A]}{dx^2} - r([A])$	Équation 44 Colin [169]	✔
		<i>surface</i>	<i>évaporation</i> + <i>réaction</i>	$\frac{d[A]}{dt} = -\beta[A] - r([A])$	Équation 45 Colin [166]	✔
		<i>profil</i>	<i>évaporation</i> + <i>diffusion</i> + <i>réactions</i>	—————	—————	✖
Oxydation	<i>chimique</i>	<i>réactions</i>	<i>Concentration en produits d'oxydation globaux : R=O et ROH</i>	(1e), (1h), (2), (3), (6a), (6b), (6c), (6d) [39, 187]	✔	
			<i>Concentration en produits d'oxydation élémentaires : acides, cétones, alcools...</i>	[187]	✔	
		<i>Interaction moléculaires</i>	<i>Relation produits d'oxydation / prise d'eau</i>	[135]	✔	
Perte d'AO + Oxydation	<i>physique</i> + <i>chimique</i>	<i>profil</i>	<i>évaporation</i> + <i>diffusion</i> + <i>réactions</i>	—————	—————	✖

Tableau 22 : Rappel de la synthèse bibliographique du PE. Les équations et réactions établies (vérifiées) dans la littérature sont symbolisées par ✔ et celles non finalisées ou non vérifiées sont notées ✔. Les lignes du tableau où existe le symbole ✖ représentent les équations manquantes.

Dans le cas du PVC, la Figure 35 résume les principaux phénomènes physiques mis en jeu ainsi que leurs interactions.

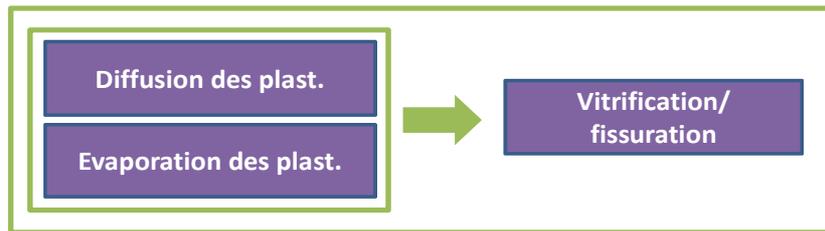


Figure 35 : Processus du vieillissement thermique du PVC et leurs interactions.

Le Tableau 23 résume les principaux phénomènes et les principales équations présentées dans la synthèse bibliographique et sur lesquelles l'on se basera par la suite pour établir le modèle cinétique de perte de plastifiant au chapitre 4. On rappelle qu'aux températures de fonctionnement des câbles (< 120 °C), la déshydrochloruration est négligeable.

	<i>Nature</i>	<i>Emplacement</i>	<i>phénomène</i>	<i>Equation/ expression</i>	<i>Réf.</i>	<i>état</i>
Perte du plastifiant	physique	cœur	diffusion	$\frac{d[A]}{dt} = D \frac{d^2[A]}{dx^2}$	Équation 29 Fick [153]	✓
		surface	évaporation	$\frac{d[A]}{dt} = -\beta [A]$	Équation 30 Billingham [160]	✓
		profil	diffusion + évaporation	$\left[\frac{d[A]}{dt}\right]_{v_x} = D \left[\frac{d^2[A]}{dx^2}\right]_{v_x} - \beta [A]_{x=0}$	Équation 31 Colin [166]	✓
Vitrification	physique	profil	Interaction moléculaires	$T_g = \frac{(1 - \varphi_v) T_{gp} \Delta\alpha_p + \varphi_v T_{gs} \Delta\alpha_s}{(1 - \varphi_v) \Delta\alpha_p + \varphi_v \Delta\alpha_s}$	Équation 46 Audouin [161]	✓
Fissuration	physique	surface	gradient de contrainte	_____	_____	✗
Perte du plastifiant + Vitrification + fissuration	physique	profil	évaporation + diffusion + Réactions + Interactions moléculaire + gradient de contrainte	_____	_____	✗

Tableau 23 : Rappel de la synthèse bibliographique du PVC. Les équations non finalisées ou non vérifiées dans la littérature sont symbolisées par ✓. Les lignes du tableau où existe le symbole ✗ représentent les équations manquantes.

On remarque que dans le cas du PVC, les équations d'évaporation et de diffusion de plastifiants n'ont pas été validées (notées ✓) et que les équations pour prédire l'apparition des fissures n'ont pas encore été établies dans la littérature (notées ✗).

Chapitre 2 Matériaux et méthodes

A. Polymères.....	85
B. Echantillons.....	87
C. Conditions de vieillissement	88
D. Techniques expérimentales	88
D.1. Spectrométries infrarouge et ultraviolet.....	88
D.2. Chromatographie d'exclusion stérique (GPC).....	90
D.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	91
D.4. Thermogravimétrie (ATG)	94
D.5. Sorption de vapeur d'eau (DVS)	95
D.6. Mesure de la teneur en eau par la méthode de Karl-Fisher	97
D.7. Essais mécaniques	98

Dans ce chapitre, nous allons présenter les matériaux étudiés, les échantillons élaborés et les conditions de vieillissement thermique auxquelles ils seront soumis.

Nous décrirons ensuite les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser et suivre l'évolution des caractéristiques physiques et chimiques du PE et du PVC au cours de leur vieillissement.

A. Polymères

Les deux matériaux étudiés sont des formulations industrielles de câbles. Ceci permet de donner à cette étude un aspect plus appliqué et concret. Il s'agit :

- D'un polyéthylène haute densité (PEhd) commercial fourni par la société Borealis (Stenungsund SWPE). Il nous a été fourni pur, sous forme de poudre, et stabilisé, sous forme de granulés. Le PEhd est stabilisé par un mélange synergique d'antioxydants : l'Irganox B225. Il s'agit d'un mélange équimassique d'Irganox 1010 et d'Irgafos 168 (voir tableau 4, page 18). Par contre, la concentration initiale de ces antioxydants ne nous a pas été communiquée. Il a donc été nécessaire de la déterminer à l'aide de différentes techniques d'analyse disponibles au laboratoire. Cette étude sera présentée au paragraphe A.1.1 du Chapitre 3.
- D'un poly (chlorure de vinyle) (PVC) fourni par la société Draka sous forme de granulés. Il contient un plastifiant de type phtalate. Mais, la formule exacte et la concentration initiale de ce plastifiant ne nous ont pas été communiquées. Il a donc été nécessaire de les déterminer à l'aide de différentes techniques d'analyse disponibles au laboratoire. Cette étude sera présentée au paragraphe B.1.1 du Chapitre 3.

Pour étudier l'effet de l'oxydation sur la prise d'eau du PE, nous avons eu recours à des matériaux modèles. Il s'agit de copolymères dont la chaîne carbonée comporte des groupements oxygénés spécifiques. Notre choix s'est porté sur des matériaux contenant les groupements fonctionnels a priori les plus polaires (acides carboxyliques et alcools), donc susceptibles d'avoir une grande affinité avec les molécules d'eau.

Ces matériaux modèles ont été fournis par Sigma Aldrich. Leur formule chimique est détaillée au Tableau 24 :

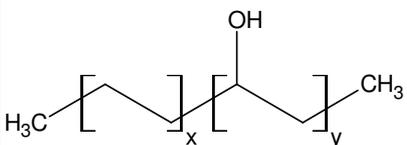
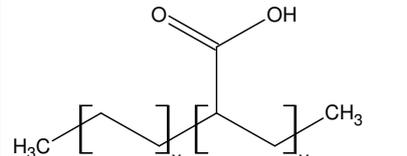
Nom de la molécule	Formule chimique	Fonction spécifique
poly (éthylène-co-alcool vinylique)		alcool
poly(éthylène-co-acide acrylique)		acide carboxylique

Tableau 24 : Copolymères d'éthylène choisis pour étudier l'absorption d'eau du PE oxydé.

Dans le cas du poly (vinyle alcool-co-éthylène), que nous noterons PEOH, nous allons étudier 4 teneurs en alcool différentes (ces teneurs sont exprimées en % massique) :

- PEOH 44 % : contient 44 % d'éthylène et 56 % d'alcool vinylique,
- PEOH 38 % : contient 38 % d'éthylène et 62 % d'alcool vinylique,
- PEOH 32 % : contient 32 % d'éthylène et 68 % d'alcool vinylique,
- PEOH 27 % : contient 27 % d'éthylène et 73 % d'alcool vinylique.

Dans le cas du poly (éthylène-co-acide acrylique), que nous noterons PEAc, nous allons étudier 2 teneurs en acide carboxylique différentes :

- PEAc 15 % : contient 85 % d'éthylène et 15 % d'acide carboxylique,
- PEAc 5 % : contient 95 % d'éthylène et 5 % d'acide carboxylique.

L'ensemble de ces matériaux, ainsi que leurs principales caractéristiques sont résumées au Tableau 25 :

Copolymère (% massique)	densité	T _f (°C)	χ _c (%)
PEOH 44 %	1,2	167 ± 3	44 ± 4
PEOH 38 %	1,2	177 ± 3	59 ± 9
PEOH 32 %	1,2	185 ± 4	57 ± 6
PEOH 27 %	1,2	190 ± 3	50 ± 10
PEAc 15 %	0,96	87	31 ± 5
PEAc 5 %	0,96	100	35 ± 5 (≈ 37 [188])

Tableau 25 : Récapitulatif des copolymères utilisés, leur densité (d), leur température de fusion (T_f) et leur taux de cristallinité (χ_c).

B. Echantillons

Des films de polymère (d'épaisseur $130 \pm 50 \mu\text{m}$) ont été moulés à la presse du laboratoire à partir de poudre dans le cas du PE pur et de granulés dans le cas du PE stabilisé et du PVC.

Le choix d'étudier des films minces se justifie par la volonté de découpler les différents mécanismes impliqués dans le processus de thermooxydation. En effet, dans le cas de films minces, on s'affranchit des phénomènes de diffusion de l'oxygène et des antioxydants.

Tous les films ont été moulés dans les mêmes conditions :

- le polymère est préchauffé à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 secondes entre les deux plateaux de la presse sans subir de pression,
- le polymère subit une compression de 200 bars à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 secondes,
- le film est ensuite démoulé et refroidi à l'air.

Dans le cas des copolymères (PEOH et PEAc), nous avons utilisés le même mode opératoire détaillé ci-dessus à la différence de la température de chauffe. En effet, nous avons choisi une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ supérieure à la température de fusion pour chacun de ces matériaux (Tableau 25).

Dans le cas des films de PE stabilisé préparés au laboratoire, nous avons aussi réalisé des films de PE contenant différentes teneurs massiques en antioxydants fournis sous forme de poudre par la société Ciba Geigy :

- 0,13 – 0,23 et 0,33 % massique d'Irgafos 168,
- 0,13 – 0,23 et 0,33 % massique d'Irganox 1010.

Pour réaliser ces films nous avons :

- solubilisé les antioxydants dans du dichlorométhane,
- imbibé la poudre de PE pur par la solution d'antioxydants,
- placé la poudre imbibée sous hotte jusqu'à l'évaporation totale du solvant,
- pressé la poudre obtenue selon le même mode opératoire détaillé plus haut.

C. Conditions de vieillissement

L'ensemble des films a subi un vieillissement accéléré à haute température dans des fours ventilés à l'air sous pression atmosphérique.

Les films de PE pur ont été vieillis à 80, 100, 110 et 120 °C.

Les films de PE stabilisé et de PVC plastifié, qui sont plus stables thermiquement, ont été vieillis à des températures plus élevées : 120, 140, 150 et 160 °C pour pouvoir suivre les évolutions structurales de ces matériaux pendant des durées compatibles avec la durée d'une thèse (3 ans).

D. Techniques expérimentales

D.1. Spectrométries infrarouge (IR) et ultraviolet (UV)

D.1.1. Spectrométrie Infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge permet d'identifier la nature des fonctions chimiques présentes au sein du polymère à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques.

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

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Équation 47}$$

Où A est l'absorbance (sans unité), l est l'épaisseur de l'échantillon (en cm), ε est le coefficient d'absorptivité ou d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) et C est la concentration de l'espèce absorbante (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Les valeurs du coefficient d'extinction molaire seront données au Chapitre 3.

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Bruker IRS 28 en mode transmission avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

Tous les spectres ont été réalisés sur des films minces de polymère dans un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4 000 à 400 cm^{-1} et ont été répétés 3 fois par échantillon. Chacun de ces spectres est la moyenne de 32 enregistrements.

Dans le cas du PE, la totalité des essais a été réalisée en mode transmission puisque ce mode présente une meilleure sensibilité que les modes d'absorption ou de réflexion.

Par contre, dans le cas du PVC, en raison de l'opacité des échantillons, nous avons eu recours au mode de réflexion totale atténuée (ATR) où le faisceau traverse un cristal de germanium avant d'être réfléchi par la surface de l'échantillon. Cette technique ne permet qu'une analyse qualitative des groupements chimiques présents sur la surface du matériau.

D.1.2. Spectrométrie ultraviolet (UV)

La spectrométrie ultraviolet-visible est une technique d'analyse dans laquelle les molécules, qui sont soumises à un rayonnement dans le domaine ultraviolet (de 200 à 400 nm), visible et jusqu'au proche infrarouge (de 750 à 1400 nm), subissent une transition électronique impliquant les photons.

Les analyses par spectrométrie ultraviolet ont été réalisées uniquement sur le PE afin de quantifier les antioxydants présents dans la matrice polymère en appliquant la loi de Beer-Lambert (Équation 47).

Les valeurs du coefficient d'extinction molaire seront données au Chapitre 3.

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre PERKIN ELMER modèle Lambda 5 muni d'une sphère d'intégration. Le domaine de longueurs d'onde balayé s'étend de 200 à 500 nm. Les spectres UV ont été obtenus en plaçant directement les films dans les caches métalliques et ont été répétés trois fois pour chaque échantillon.

D.2. Chromatographie d'exclusion stérique (GPC)

La Chromatographie d'exclusion stérique (GPC) est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer des macromolécules en fonction de leur taille.

En effet, la molécule analysée va passer à travers une colonne d'analyse. Schématiquement, si la molécule analysée est petite et qu'elle a une faible affinité avec le gel de la colonne, elle va traverser rapidement la colonne d'analyse (car elle est portée par la phase mobile avec laquelle elle a le plus d'affinité) et va avoir un temps d'élution faible. Inversement, si la molécule est grosse et qu'elle a une grande affinité avec la phase stationnaire (le gel de la colonne), alors elle va avoir un temps d'élution élevé.

Cette technique a été utilisée pour confirmer la nature du plastifiant du PVC.

Afin d'extraire le plastifiant du PVC industriel, un échantillon de 1 g de PVC a été dissous dans 50 mL de THF et a été mis en contact avec 100 mL de méthanol dans le but de faire précipiter le polymère. Le mélange a été filtré et le plastifiant a été récupéré dans la phase liquide. Ensuite, cette phase liquide a été concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif puis analysée par GPC.

La solution concentrée de plastifiant a ensuite été injectée dans la colonne d'analyse et le plastifiant a été identifié en comparant son temps d'élution avec celui d'une série de plastifiants étalons commerciaux. Il s'agit de plastifiants de type phtalates les plus couramment utilisés par les industriels (Tableau 41, page 148).

Les essais ont été effectués sur un appareillage WATER 150C ALC/GPC équipé d'un détecteur réfractométrique WATERS 2414. Les analyses ont été effectuées en utilisant une pompe isocratique* AGILENT 1200 series équipée d'un dégazeur à vide, d'une vanne d'injection VALCO et d'un jeu de colonnes : une précolonne PLgel 5 μm et 2 colonnes TSKgel HxL 300*7,5 mm. Les conditions d'analyse sont indiquées au Tableau 26 :

Temps d'analyse	30 minutes
Volume d'injection	30 μL
Phase mobile	THF
Débit	0,3 mL.min ⁻¹
Température	35 °C

Tableau 26 : Conditions d'analyse par GPC des plastifiants du PVC.

* Une élution isocratique est une élution pour laquelle la composition de la phase mobile n'est pas modifiée au cours du temps.

D.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La température de fusion (T_f), le taux de cristallinité (χ_c), la température de transition vitreuse (T_g) et le temps d'induction à l'oxydation (TIO) des échantillons ont été mesurés par analyse calorimétrique différentielle (DSC, differential scanning calorimetry) à l'aide de calorimètres de type Q10, Q20 ainsi que Q1000 de la société TA Instruments. Ces calorimètres ont été calibrés avec de l'indium.

La masse des échantillons a varié entre 4 et 8 mg.

D.3.1. Température de fusion et taux de cristallinité

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet de déterminer l'enthalpie de fusion.

Lors d'un essai, un échantillon polymère de 4 à 8 mg est placé dans des capsules hermétiques en aluminium. Il est chauffé sous azote (débit de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute de 25 à $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Les essais sont réalisés sous azote afin d'éviter toute oxydation thermique du matériau.

Cette technique permet de déterminer la chaleur de fusion ΔH_f (aire sous le pic endothermique-Figure 36) et la température de fusion T_f (position du sommet du pic endothermique-Figure 36).

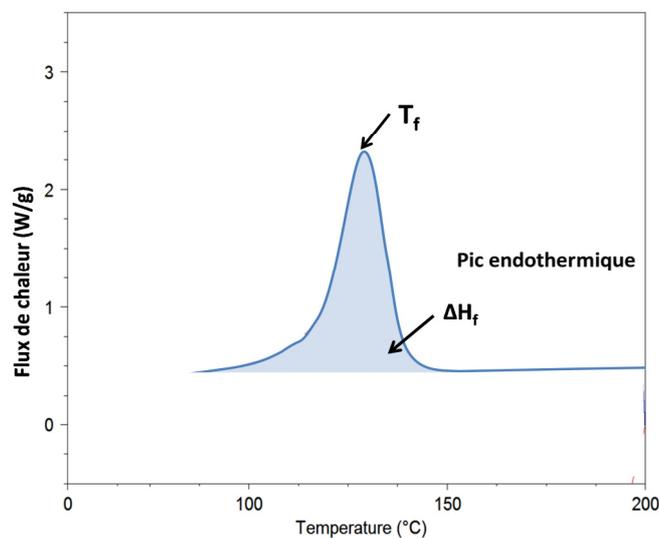


Figure 36 : Détermination de T_f et ΔH_f par DSC pour le PE.

Cette technique a donc permis de caractériser la morphologie du matériau étudié :

- La température de fusion permet d'estimer la taille des cristaux et la masse molaire du matériau. Ainsi, une température de fusion élevée implique généralement de gros cristaux issus d'une masse molaire élevée et d'un degré d'enchevêtrement faible.
- Le taux de cristallinité (χ_c) correspond au rapport entre l'enthalpie de fusion du polymère (ΔH_f) et celle de ce même polymère considéré comme 100 % cristallin (ΔH_f^0) :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{Équation 48}$$

Dans cette étude, nous avons choisi $\Delta H_f^0 = 290 \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$ [189, 190] pour le PE et $\Delta H_f^0 = 157,8 \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$ [191] pour le PEOH.

D.3.2. Température de transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse (T_g en anglais, pour glass) d'un matériau est l'intervalle de température qui marque la mise en mouvement des chaînes de la phase amorphe qui passent ainsi de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La transition vitreuse n'est pas une transition de phase du point de vue thermodynamique. En particulier, il n'y a pas de chaleur latente de transformation (contrairement à la cristallisation), pas de changement de volume (mais il y a changement de sa dérivée : le coefficient de dilatation). La transition vitreuse est d'aspect cinétique et traduit un changement de comportement dans le polymère. La valeur de la transition vitreuse pour un polymère n'est pas strictement fixée, elle dépend notamment fortement de la vitesse de refroidissement du liquide [192].

A l'échelle macromoléculaire, elle est associée à une modification du degré de liberté du mouvement des segments de chaîne. En effet, au-dessus de T_g , le volume libre croît, ce qui permet le mouvement des chaînes et la déformation du polymère [193].

Lors d'un essai, un échantillon polymère de 4 à 8 mg est placé dans des capsules hermétique en aluminium, il est chauffé sous azote (débit de 50 mL.min^{-1}) avec une vitesse de chauffe de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ par minute de -80 à $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Par convention, T_g se détecte sur un thermogramme DSC par un brusque changement de ligne de base et se mesure soit à l'« onset » au « mid-point » ou au « end-point » (Figure 37). Dans la suite de ce manuscrit, toutes les valeurs expérimentales de T_g mesurées correspondent au « Mid point ».

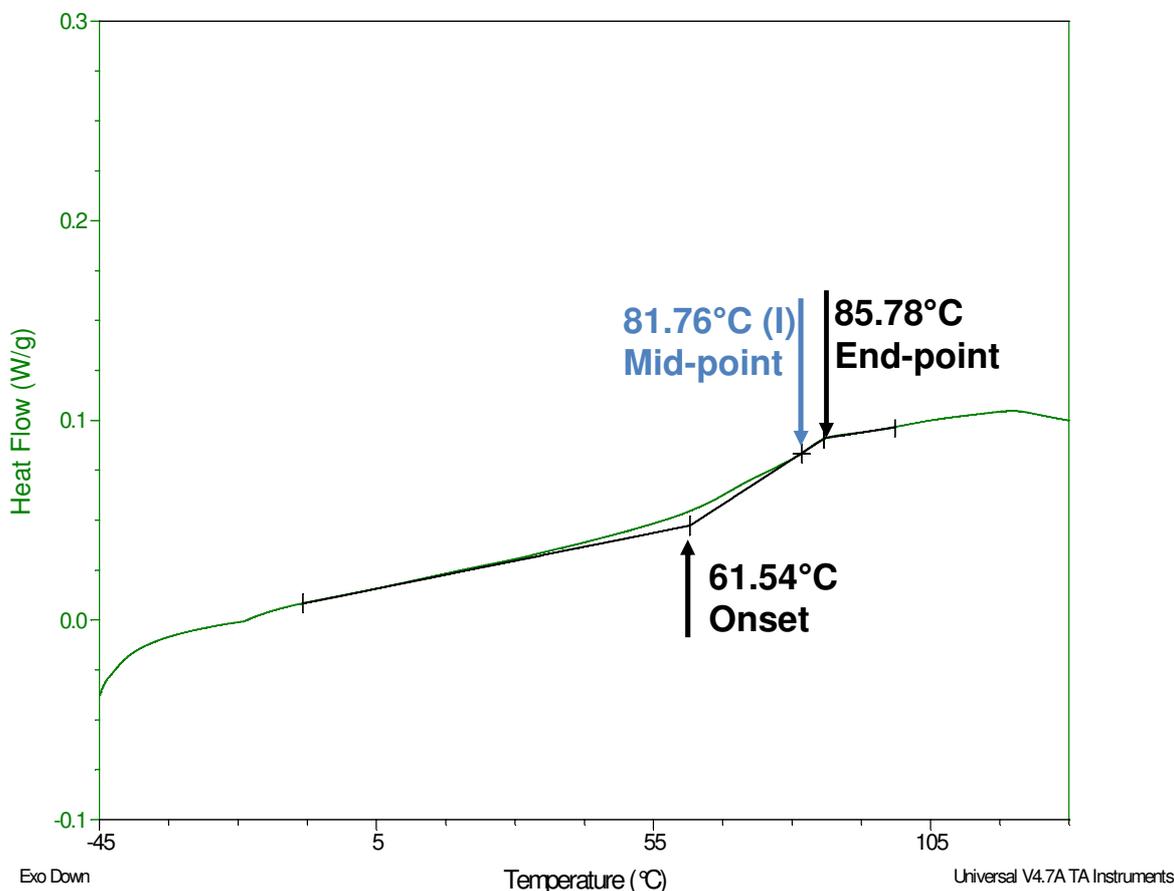


Figure 37 : Détermination de T_g par DSC pour le PVC plastifié vieilli pendant 24 heures à 150 °C dans l'air.

D.3.3. Temps d'induction à l'oxydation (TIO)

Le temps d'induction à l'oxydation (TIO) correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polymère sous oxygène pur dans des conditions isothermes sévères.

Lors d'un essai de TIO, un échantillon polymère de 4 à 8 mg est placé dans des capsules ouvertes en aluminium, il est chauffé sous azote (débit de 50 mL.min⁻¹) de 50 à 200 °C puis il est maintenu pendant environ 5 minutes à 200 °C. Ensuite, une fois la température équilibrée, l'azote est remplacé par l'oxygène pur (même débit) et la variation du flux de chaleur au cours du temps est enregistrée par un ordinateur.

Le TIO correspond au « onset » (temps nécessaire à l'apparition) du pic d'oxydation du polymère (Figure 38).

Les mesures ont été répétées deux à trois fois pour estimer la dispersion des résultats sur les échantillons.

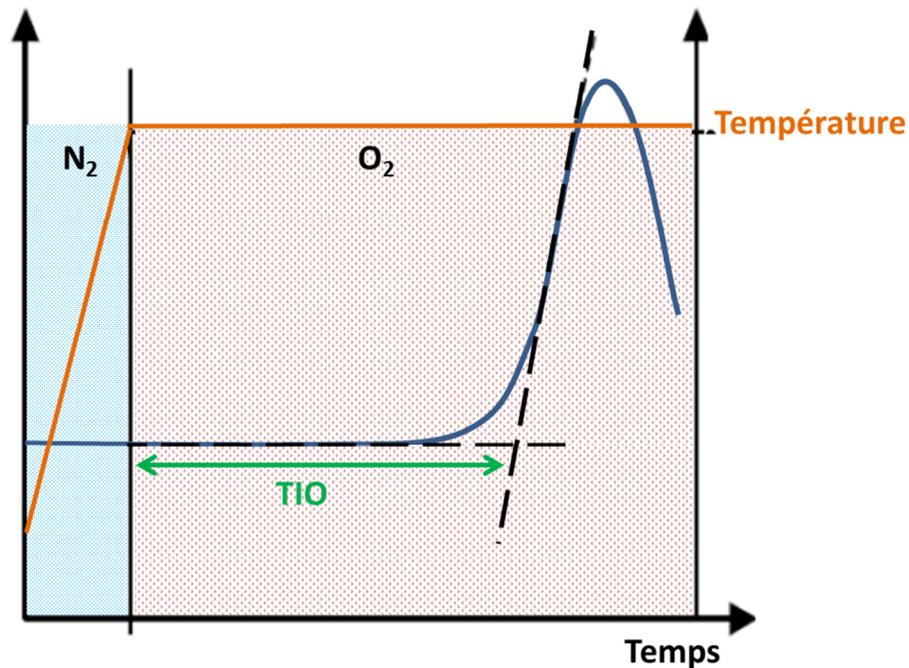


Figure 38 : Détermination du TIO par DSC pour le PE stabilisé.

Le TIO est une mesure de la quantité d'antioxydants présents dans le polymère. En effet, l'oxydation rapide a lieu après que la quantité d'antioxydants de l'échantillon est totalement épuisée. Pour le PE pur, le TIO est très faible (autour de 2 minutes) alors que pour un PE stabilisé, il est autour de quelques centaines de minutes.

Par conséquent, cette technique peut être utilisée pour doser les antioxydants dans un polymère, mais aussi pour suivre leur disparition au cours du vieillissement thermique.

D.4. Thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer les variations de masse résultant des transformations physico-chimiques du matériau au cours d'un traitement thermique en conditions dynamiques (rampe de température) ou en conditions isothermes (température maintenue constante) sous atmosphère inerte ou oxydante (O_2).

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine ATG Q500 de la société TA Instruments.

Lors de l'essai, un échantillon polymère de 4 à 8 mg est placé dans une capsule ouverte en aluminium, il est chauffé sous azote (débit de 50 mL.min⁻¹) jusqu'à la température désirée puis il est maintenu à cette température pendant environ 5 minutes. Ensuite, une fois la température stabilisée, l'isotherme débute et la variation de la masse au cours du temps est enregistrée par un ordinateur.

Cette technique utilise une microbalance, d'une sensibilité de 0,01 mg, qui permet de mesurer les variations de masse de l'échantillon pendant son vieillissement.

Les variations de masse ($\Delta m/m_0$) sont calculées par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m_0} (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad \text{Équation 49}$$

Où m_0 et m_t sont les masses avant et après vieillissement de l'échantillon.

D.5. Sorption de vapeur d'eau (DVS)

La technique DVS (Dynamic Vapor Sorption) est une méthode gravimétrique en mode dynamique qui permet de mesurer l'absorption d'eau. L'échantillon, d'une masse maximale de 20 mg, est placé dans une microbalance de Cahn à compensation électromagnétique d'une précision de 0,1 µg, puis est exposé à un flux continu d'air chargé d'une humidité relative.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un DVS-1000-org (Dynamic Vapor Sorption) de la société « Surface Measurement Systems » (Londres, Angleterre) dans une plage de températures allant de 35 à 70 °C et d'humidités relatives allant de 0 à 90 %.

En traçant la masse de l'échantillon en fonction du temps, pour une humidité relative maintenue constante dans l'enceinte, on obtient la courbe de sorption d'eau schématisée sur la Figure 39.

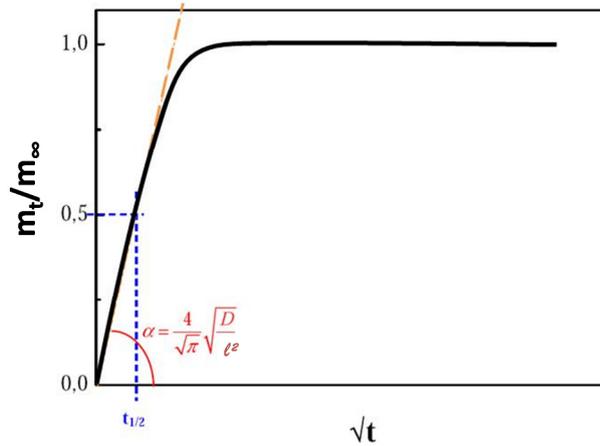


Figure 39 : Prise d'eau en fonction de \sqrt{t} pour un échantillon présentant un comportement fickien [195].

Les coefficients de diffusion D de l'eau ont été déterminés expérimentalement à partir de la pente α à l'origine des courbes $\frac{m_t}{m_\infty} = f(\sqrt{t})$ dans l'intervalle $0 \leq \frac{m_t}{m_\infty} \leq 0,5$ (Figure 39) [195], avec :

$$\alpha = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{l^2}} \quad \text{et} \quad D = \frac{\pi \cdot \alpha^2 l^2}{16}$$

Où D est le coefficient de diffusion et l est l'épaisseur de l'échantillon.

Les coefficients de solubilité d'eau ont été déterminés expérimentalement à partir de la masse d'eau à l'équilibre m_∞ :

- Fraction massique : $\varphi_{m_\infty} = \frac{m_\infty}{1 + m_\infty}$ (en g/g),
- Concentration d'eau : $C_\infty = \frac{\varphi_{m_\infty}}{1 \text{ g}}$ (en mol.g⁻¹),
- Concentration d'eau : $C'_\infty = C_\infty \rho$ (en mol.L⁻¹), où ρ est la masse volumique du polymère (en g.L⁻¹),
- Pression de vapeur d'eau dans l'enceinte de vieillissement $P_v = \frac{HR}{100} P_{v0}$
où P_{v0} est la pression de vapeur saturante d'eau à la température considérée.
D'après Merdas et al. [196], P_{v0} suit une loi d'Arrhenius : $P = P_0 \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right)$ (en Pa)
avec $\ln P_0 = 25,35$ et $H_w = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ (H_w est l'enthalpie de vaporisation d'eau).
- D'où, d'après la loi d'Henri, le coefficient de solubilité s'écrit : $S = \frac{C_\infty}{P_{v0}}$ (en mol.L⁻¹.Pa⁻¹)

D.6. Mesure de la teneur en eau par la méthode de Karl-Fisher

La technique Karl-Fisher est une méthode de titration de l'eau.

Les flacons dans lesquels vont être placés les échantillons sont préalablement séchés et conditionnés dans une étuve sous vide à température ambiante.

Les échantillons « secs » ont été placés dans une étuve à vide pendant au moins une semaine avant de réaliser les mesures de teneur en eau.

Avant d'analyser les échantillons ayant été immergés dans l'eau, nous avons enlevé l'eau à la surface par simple tamponnage avec du papier absorbant jusqu'à ce qu'il n'y ai plus de trace d'eau.

L'échantillon est placé dans un four réglé en température permettant la désorption de l'eau, qui est ensuite véhiculée par un flux d'azote sec jusqu'à la cellule de titrage. L'eau désorbée de l'échantillon réagit avec de l'iode et du dioxyde de soufre, en présence de méthanol et d'une base (notée RN), selon la réaction suivante :



Comme la quantité d'iode ayant réagi est proportionnelle au courant d'électrolyse (loi de Faraday), il est alors possible de convertir la quantité d'électricité consommée en teneur en eau (10,72 coulombs = 1 mg d'eau).

Les paramètres de la méthode d'analyse sont :

- dérive de départ : 10 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (stabilité 60 secondes),
- température du four : 150 °C,
- dérive maximale avant démarrage de l'essai : 10 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$,
- durée du mélange : 60 secondes avec une vitesse relative de 45 %,
- conditions d'arrêt : arrêt automatique si la dérive relative atteint une valeur inférieure à 10 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. La durée maximale de l'essai est comprise entre 600 et 900 secondes.

D.7. Essais mécaniques

L'essai de traction uniaxiale a été choisi pour évaluer les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques du polymère. Une attention particulière a été portée aux évolutions de deux propriétés à la rupture : la contrainte (σ_r) et l'allongement à la rupture (ϵ_r).

Les essais ont été réalisés à l'aide d'une machine Instron 4301 munie d'une cellule de force de 100 Newtons et de mors autobloquants spécifiquement adaptés à la caractérisation des films minces.

Les échantillons analysés sont des éprouvettes haltères (200 μm d'épaisseur, 8,8 mm de largeur et 50 mm de longueur) obtenues par poinçonnage de films minces. La longueur utile des éprouvettes est de 30 mm. Les essais ont été réalisés avec une vitesse de traverse de 10 mm par minute, à 23 °C et à une humidité relative de 50 %.

Pour chaque temps de vieillissement, 10 éprouvettes ont été analysées afin de prendre en compte la dispersion des résultats.

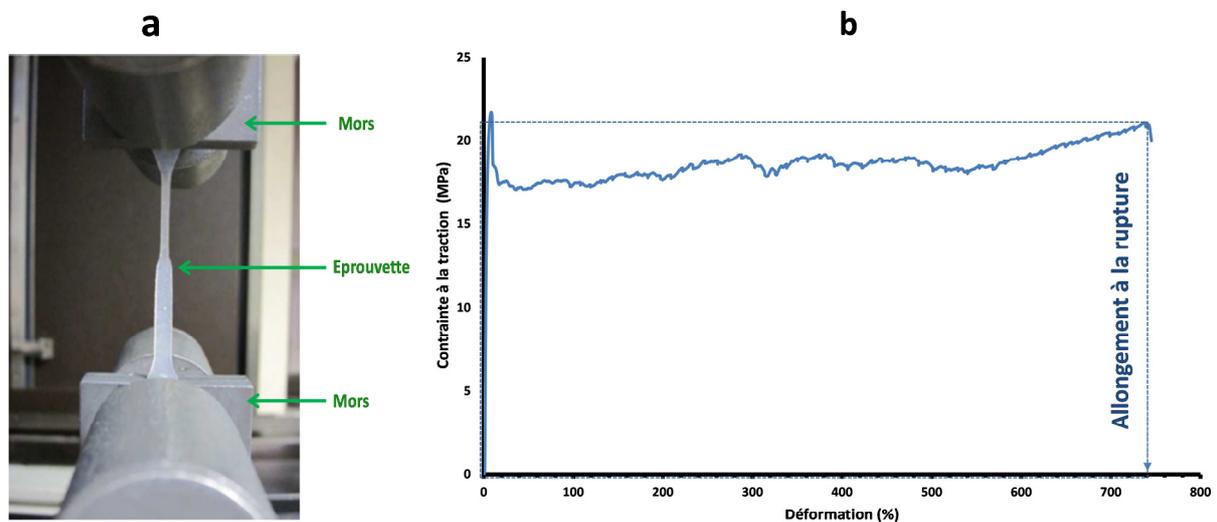


Figure 40 : (a) : Photographie d'une éprouvette de traction au cours d'un essai de traction uniaxiale [197]. (b) : Courbe de traction d'un PE : détermination graphique des propriétés à la rupture.

Chapitre 3 Étude analytique du vieillissement

A. Polyéthylène.....	102
A.1. Caractérisation initiale.....	102
A.2. Suivi du vieillissement	114
B. Poly(chlorure de vinyle)	146
B.1. Caractérisation initiale.....	146
B.1. Suivi du vieillissement	150

Dans cette étude, une donnée cruciale est la concentration des antioxydants du PE et du plastifiant du PVC. Dans ce chapitre, nous allons donc, tout d'abord, expliciter les méthodes de dosage que nous avons utilisées pour déterminer la nature et la concentration des antioxydants du PE et du plastifiant du PVC. Ensuite, nous avons suivi le vieillissement thermique de nos deux matériaux et notamment la perte des additifs (les antioxydants du PE et le plastifiant du PVC) dans les conditions d'exposition précisées au chapitre précédent.

A. Polyéthylène

Dans cette section, il s'agit principalement de :

- réaliser la caractérisation initiale du matériau en vérifiant la nature du matériau fourni et en dosant les antioxydants du PE,
- suivre le vieillissement thermique du PE.

A.1. Caractérisation initiale

Avant le vieillissement, la composition chimique des films minces de PE pur et de PE stabilisé industriellement a été vérifiée par spectrométrie infrarouge (IR) en mode transmission. Cette technique permet d'identifier et de doser les fonctions chimiques présentes au sein du matériau.

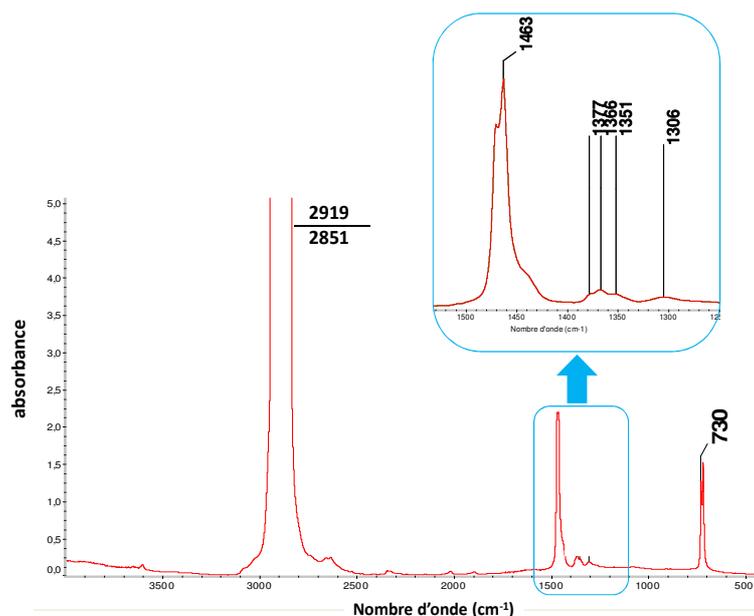


Figure 41 : Spectre IR en transmission d'un film de PE pur. La représentation inclut un zoom de la zone 1 550 – 1 300 cm⁻¹ afin de montrer toutes les bandes d'absorption du PE.

Sur le spectre IR du PE pur (Figure 41), nous avons retrouvé toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PE identifiées par Gulmine et al. [198] et par George et al. [199] (Tableau 27). Ceci confirme que notre matériau est un PE.

Nombre d'onde (cm ⁻¹) ^a	Nombre d'onde (cm ⁻¹) ^b	Attribution
2919	-	Elongation asymétrique de CH ₂
2851	-	Elongation symétrique de CH ₂
1473 et 1463	1460	Déformation de flexion de CH ₂
1377	-	Elongation symétrique de CH ₃
1366 et 1351	1362 et 1350	Déformation de balancement de CH ₂ de la phase amorphe
1306	1304	Déformation de torsion de CH ₂
-	1076	Déformation de balancement de C-C de la phase amorphe
731 à 720	720	Déformation de rotation de CH ₂

**Tableau 27 : Principales bandes d'absorption IR du PE et leurs attributions [200].
a) Résultats de Gulmine et al. [198], b) Résultats de George et al. [199].**

D'autre part et afin de vérifier que notre matériau est un PE de haute densité (PEhd), nous avons eu recours aux deux techniques expérimentales suivantes :

- La densimétrie : cette mesure permet d'évaluer précisément, au moyen d'une balance, la masse du corps et celle du même volume de solvant (l'eau dans cette étude) déplacé en utilisant le principe d'Archimède. La mesure de la densité a été réalisée à l'aide d'une balance analytique fournie par la société Metler Toledo AE200 équipée d'un kit de mesure de densité avec une précision de 0,1 mg. Les 5 mesures (pour intégrer la dispersion des résultats) ont été réalisées assez rapidement (moins de 30 secondes) pour ne pas laisser le temps à l'eau de pénétrer dans les films.
- La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : cette technique a permis de déterminer la température de fusion T_f et le taux de cristallinité χ_c du PE (Chapitre 2 D.3.1). 5 essais ont été effectués afin de tenir compte de la dispersion des résultats.

Ces deux techniques ont montré que le matériau dont nous disposons a une masse volumique de $0,944 \pm 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$, une température de fusion de $T_f = 129 \pm 2 \text{ °C}$ et un taux de cristallinité de $\chi_c = 65 \pm 2 \text{ %}$. Ceci nous a permis de confirmer que le matériau est un polyéthylène haute densité (PEhd) (voir Tableau 1 p.16).

A.1.1. Antioxydants du PE

Pour doser les antioxydants du PE, nous avons eu recours à plusieurs techniques expérimentales complémentaires :

- La spectrométrie IR : détaillée dans le Chapitre 2 D.1.1,
- La spectrométrie UV : détaillée dans le Chapitre 2 D.1.2,
- L'analyse élémentaire : cette analyse a été effectuée en milieu acide à l'aide de la spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Elle nous a permis de doser les phosphores présents dans le PE stabilisé industriellement et ainsi, de doser l'antioxydant de type phosphite.

A.1.1.1. Antioxydant phosphite

Le tris (2, 4- di-t-butylphényl)-phosphite commercialisé sous le nom d'Irgafos 168, dont la structure est représentée sur la Figure 42 est fourni par Ciba Specialty Chemicals. Il a une masse molaire de 647 g.mol^{-1} et une température de fusion de $185 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

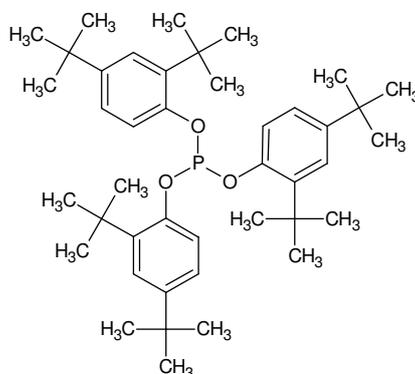


Figure 42 : Structure chimique de l'Irgafos 168.

A.1.1.1.1. Spectrométrie infrarouge

Nous avons comparé les 3 spectres IR du PE pur, du PE stabilisé par l'Irgafos 168 au laboratoire et du PE stabilisé industriellement. Sur ces deux derniers spectres, on retrouve les bandes caractéristiques de l'Irgafos 168 qui avaient été identifiées auparavant par Billingham et al. [58]. Il s'agit des bandes à 1210 , 1191 , 1081 , 854 et 776 cm^{-1} (Figure 43).

Dans la littérature, ces bandes sont souvent associées aux phosphites mais ne sont pas toutes clairement attribuées. Néanmoins, Djouani et al. [201], en se basant sur les travaux de Földes et al. [56], attribuent les bandes 1191, 850 et 772 cm^{-1} comme suit :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
1191	P-O	330
850	P(III)–[O-Ar] ₃	318
772	P-O	440

Tableau 28 : Nombre d'onde, attribution et coefficient d'extinction molaire des bandes IR de l'Irgafos 168 [201].

De ce fait, les analyses IR nous ont permis de confirmer la présence de l'Irgafos 168 dans la formulation du PE stabilisé industriellement.

L'analyse élémentaire des granulés de PE stabilisé nous a permis de doser les éléments phosphores présents dans l'échantillon : soit 62 ± 2 ppm.

L'ensemble de ces résultats indiquent que la concentration en antioxydant phosphite est de 0,13 % en masse, ce qui correspond à une concentration de $1,9.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

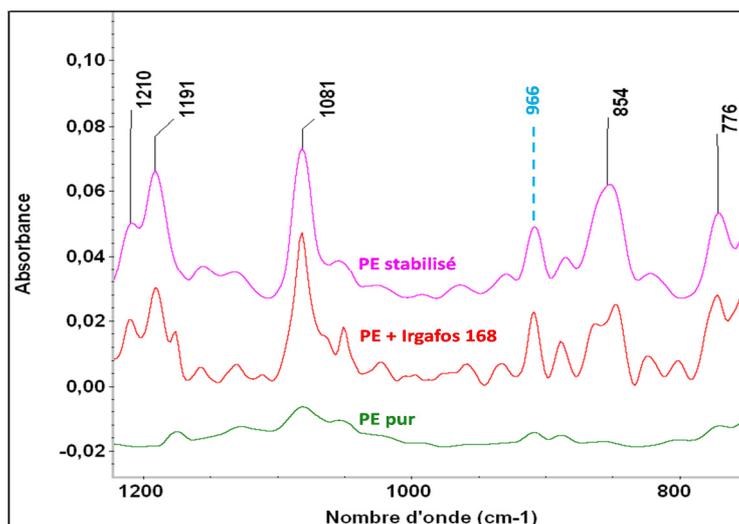


Figure 43 : Identification des phosphites : superposition des spectres IR du PE pur, du PE+0,23 % en masse d'Irgafos 168 et du PE stabilisé industriellement.

Par ailleurs, il est à noter que sur les spectres IR des films non vieillis de PE stabilisé industriellement et de PE stabilisé par l'Irgafos 168 au laboratoire, il existe une bande à 966 cm^{-1} (Figure 43). Cette bande, correspondant au phosphate [56], a été attribuée par Djouani et al. [201] à la liaison $\text{O=P(V)}\text{--}[\text{OAr}]_3$.

La présence de phosphates dans les échantillons initiaux est fort probablement due à l'oxydation d'une partie de l'antioxydant phosphite en phosphate pendant la mise en œuvre des films à 180 °C (réaction 7, Chapitre 1 B.1.1.2.1. p. 28) et ceci, malgré la rapidité de cette opération (1 minute). En effet, Haider et Karlsson [84] ont montré que 46 % des phosphites introduits initialement se transforment en phosphates lors de la mise en œuvre de films de PEmd.

Dans la Figure 44, les valeurs de l'absorbance des groupes phosphites (-O-P), mesurées par IR à 1191 cm⁻¹ et normalisées par l'épaisseur, ont été reportées en fonction de la concentration molaire en phosphite introduite initialement dans le PE (films PE stabilisés au laboratoire par l'Irgafos 168 selon la méthode détaillée au Chapitre 2 B).

En prenant en compte le fait que la molécule d'Irgafos 168 possède 3 groupements aromatiques (Figure 42), nous avons pu déduire à partir de la pente de la droite de calibration, la valeur du coefficient d'absorptivité molaire de la fonction phosphite (ϵ_{O-P}). Ce dernier est de l'ordre de 147 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

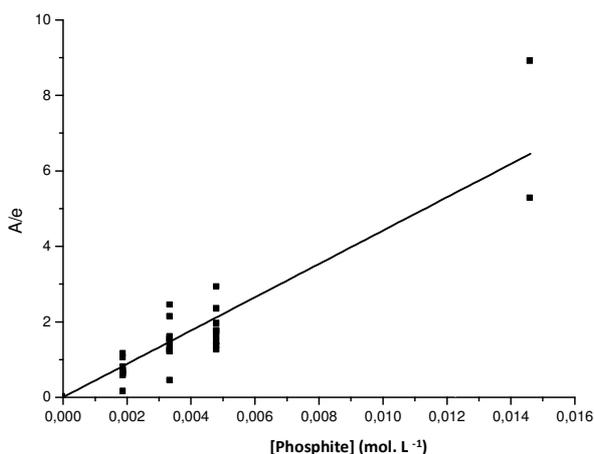


Figure 44 : Variation de l'absorbance de la bande IR à 1191 cm⁻¹ normalisée par l'épaisseur du film avec la concentration en groupes phosphites.

Pour le phosphate, nous avons utilisé le coefficient obtenu par Tireau [197] sur un matériau similaire où la totalité des phosphites avaient été oxydés en phosphates.

Ainsi, nous utiliserons, dans cette étude, les valeurs des coefficients d'extinction molaire regroupées dans le Tableau 29.

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Référence	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Phosphite	1191	P-O	[201]	147
Phosphate	966	O=P—[OAr]	[201]	680

Tableau 29 : Valeurs du coefficient d'extinction molaire IR utilisées pour déterminer la concentration en groupes phosphites et phosphates par spectrométrie IR.

A.1.1.1.2. Spectrométrie ultraviolet

Les spectres UV de films de PE contenant des concentrations en Irgafos 168 comprises entre 0 et 1 % (g/g) ont mis en évidence l'augmentation du pic à 273 nm avec la teneur en Irgafos 168 (Figure 45-a). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Billingham [202], Tireau [197] ainsi que Djouani [203].

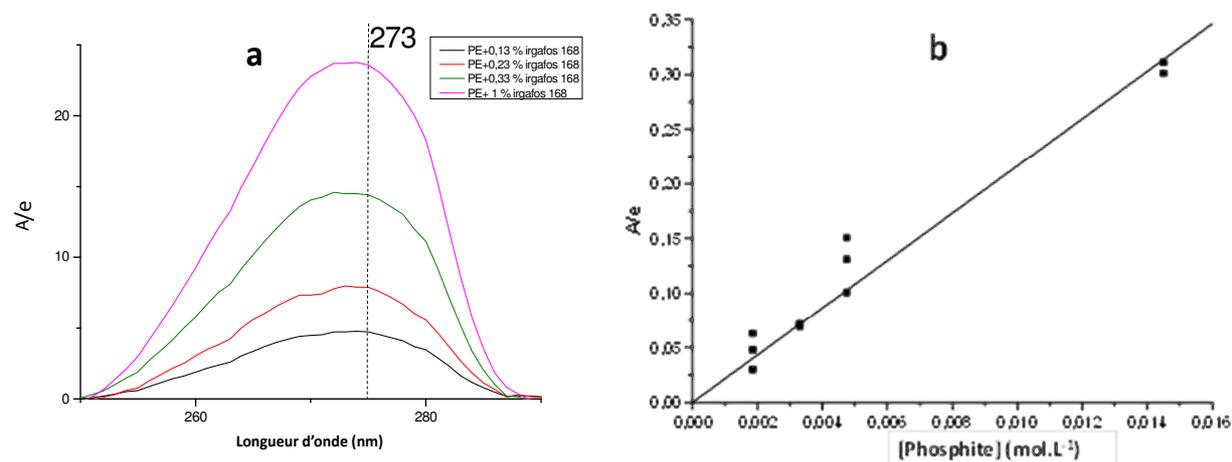


Figure 45 : (a) : Spectres UV des mélanges PE + Irgafos 168. Les teneurs en % massique sont : 0,13 %, 0,23 %, 0,33 % et 1 %. (b) : Variation de l'absorbance de la bande UV à 273 nm normalisée par l'épaisseur du film avec la concentration en groupes phosphites.

Il est à noter que ce pic (à 273 nm) correspond au groupement aromatique qui existe à la fois dans les phosphites et les phosphates d'aryle. En effet, Tireau [197] a noté l'existence de ce pic à 273 nm sur des films de PE stabilisé par l'Irgafos 168 où la totalité des phosphites avaient été oxydés en phosphates.

Dans la Figure 45-(b), les valeurs de l'absorbance UV mesurées à 273 nm pour la fonction aromatique (Ar) de l'Irgafos 168 (Ar-O-P) ont été reportées en fonction de la concentration molaire en Irgafos 168 introduite dans le PE pur au laboratoire (selon le mode opératoire détaillé au Chapitre 2 B).

En prenant en compte le fait que la molécule d'Irgafos 168 possède 3 groupements aromatiques (Figure 42), nous avons pu déduire, à partir de la pente de la droite de calibration, que la valeur du coefficient d'absorptivité molaire de la fonction aromatique du phosphite ($\epsilon_{\text{Ar-O-P}}$) est de 721 L.mol⁻¹.cm⁻¹.

	Longueur d'onde (nm)	Attribution	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Phosphite	273	Ar- O- P	721

Tableau 30 : Valeur du coefficient d'extinction molaire utilisée pour déterminer la concentration en groupes phosphites par spectrométrie UV.

A.1.1.2. Antioxydant phénolique

Le Pentaerythritol Tetrakis (3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate), commercialisé sous le nom d'Irganox 1010, dont la structure est représentée sur la Figure 46, est un des phénols encombrés commerciaux les plus utilisés dans les formulations de PE actuellement. Cet antioxydant est fourni par Ciba Specialty Chemicals. Il a une masse molaire de 1178 g.mol^{-1} et une température de fusion comprise entre 110 et $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

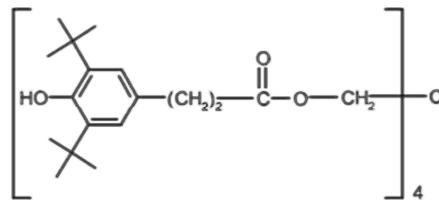


Figure 46 : Structure chimique de l'Irganox 1010.

A.1.1.2.1. Spectrométrie infrarouge

Nous avons comparé les 3 spectres IR du PE pur, du PE stabilisé par l'Irganox 1010 au laboratoire et du PE stabilisé industriellement. Sur ces deux derniers spectres, on retrouve les mêmes bandes caractéristiques des esters (1741 cm^{-1}) et des phénols (3650 cm^{-1}) de l'Irganox 1010 (Figure 47).

Ceci nous a permis de confirmer que l'Irganox 1010 fait partie de la formulation du PE stabilisé industriellement.

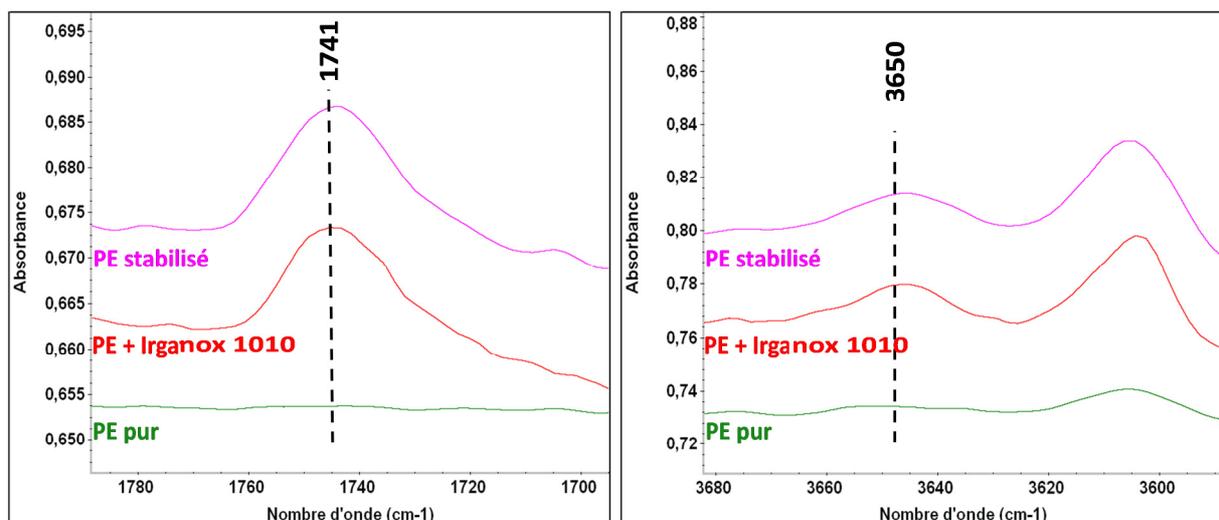


Figure 47 : Identification des phénols : spectres IR en mode transmission du PE pur, du PE + 0,2 % en masse d'Irganox 1010 et du PE stabilisé industriellement.

Etant donné que le pic des phénols à 3650 cm^{-1} n'est pas très bien défini (pic large), nous avons choisi de doser l'Irganox 1010 via les fonctions ester à 1741 cm^{-1} par spectrométrie IR en utilisant les paramètres du Tableau 31.

	Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Ester	1741	$\begin{array}{c} \text{-C-O-} \\ \\ \text{O} \end{array}$	550 [197, 204]

Tableau 31 : Valeur du coefficient d'extinction molaire utilisée pour déterminer la concentration des groupes esters de l'Irganox 1010 par spectrométrie IR.

Ce dosage indique que la concentration en antioxydant phénolique est de 0,13 %, en masse, ce qui correspond à une concentration de $1,05\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A.1.1.2.2. Spectrométrie ultraviolet

Nous avons comparé les 3 spectres IR du PE pur, du PE stabilisé par l'Irganox 1010 au laboratoire et du PE stabilisé industriellement. Sur ces deux derniers spectres, on retrouve la bande UV à 273 nm caractéristique des groupements benzo-phénoliques (Ar-OH).

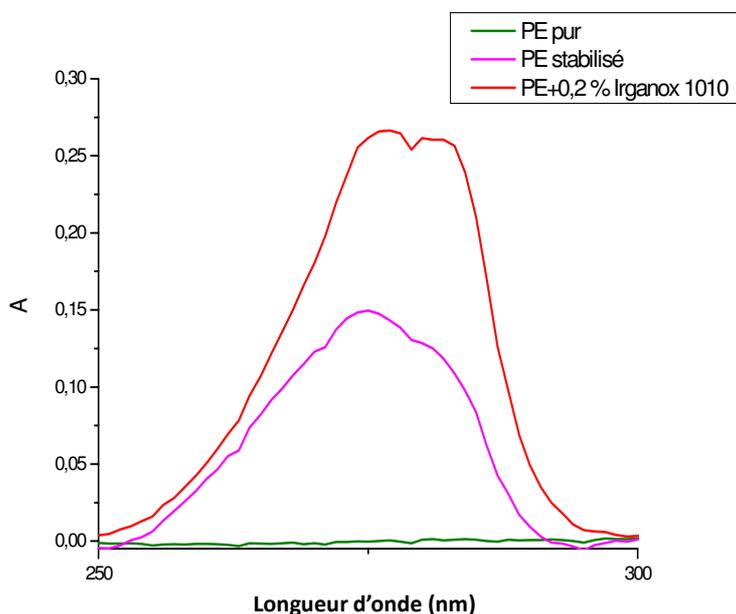


Figure 48 : Spectres UV du PE pur, du PE + 0,2 % en masse d'Irganox 1010 et du PE stabilisé industriellement.

Etant donné que l'Irgafos 168 comporte des groupements aromatiques qui contribuent également à l'absorbance à 273 nm (comme nous l'avons montré précédemment et comme l'illustre la Figure 49), il n'était pas possible de doser directement les phénols de l'Irganox 1010.

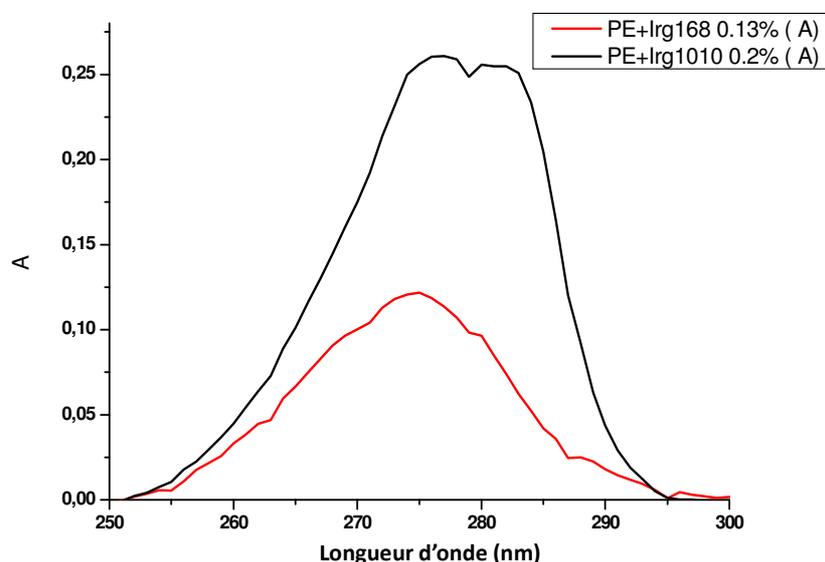


Figure 49 : Spectres UV des mélanges **PE+0,13 % en masse d'Irgafos 168** et **PE+ 0,2 % en masse d'Irganox 1010**.

Pour doser les phénols par spectrométrie UV, nous avons donc dû soustraire la contribution des groupements aromatiques de l'Irgafos 168 au pic à 273 nm.

Pour cela, nous avons d'abord déterminé la concentration en phosphites et phosphates par IR. Nous en avons déduit la contribution UV des phosphites et des phosphates et nous l'avons soustraite de l'absorbance UV à 273 nm.

$$[\text{phénol}] = \frac{A_{273} - [\text{phosph}] \cdot \varepsilon_{\text{Ar-O-P}} \cdot l}{l \cdot \varepsilon_{\text{Ar-OH}}} \quad \text{Équation 50}$$

Où A_{273} est l'absorbance du pic à 273 nm, $[\text{phosph}]$ est la somme des concentrations des phosphites et des phosphates mesurées par spectrométrie IR, $\varepsilon_{\text{Ar-O-P}}$ et $\varepsilon_{\text{Ar-OH}}$ sont les coefficients d'extinction molaire moyens respectifs des phosphites et des phosphates et des phénols à 273 nm.

Les valeurs de l'absorbance UV mesurées à 273 nm pour la fonction benzo-phénolique (Ar-OH) de l'Irganox 1010 ont été reportées, sur la Figure 50, en fonction de la concentration molaire en Irganox 1010 introduite dans le PE au laboratoire.

En prenant en compte le fait que la molécule de l'Irganox 1010 possède 4 groupements benzo-phénoliques (Figure 46), nous avons pu déduire, à partir de la pente de la droite de calibration, que la valeur du coefficient d'absorptivité molaire de la fonction benzo-phénolique (ϵ_{Ar-OH}) est de l'ordre de $1435 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle rapportée précédemment dans la littérature : $1439 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [205]. Vue la dispersion de nos résultats, nous avons choisi le coefficient d'extinction molaire de la littérature.

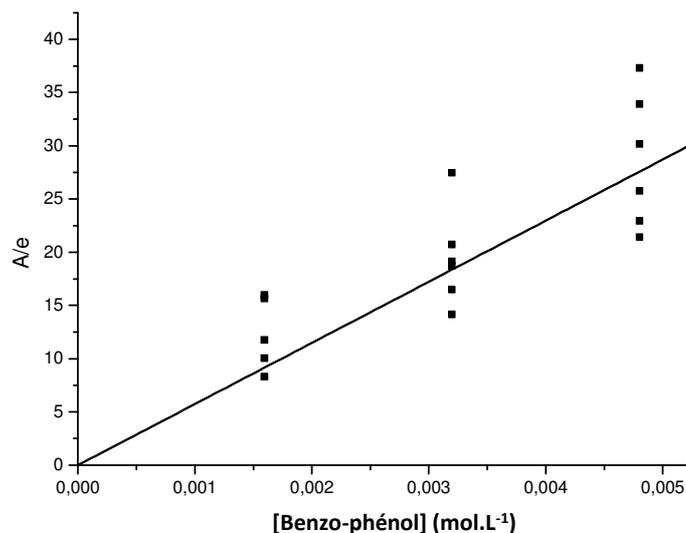


Figure 50 : Variation de l'absorbance de la bande UV à 273 nm normalisée par l'épaisseur du film avec la concentration en groupes benzo-phénoliques pour le PE stabilisé par l'Irganox 1010 au laboratoire.

Ce dosage indique également que la concentration en antioxydant phénolique est de 0,13 %, en masse, ce qui correspond à une concentration de $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ainsi, nous avons pu retrouver les mêmes concentrations initiales en Irganox 1010 par le suivi des groupements benzophénoliques par spectrométrie UV et des groupements ester par spectrométrie IR.

Dans cette étude, nous utiliserons la valeur du coefficient d'extinction molaire rapporté dans le Tableau 32.

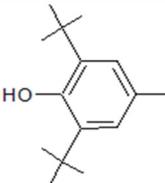
	Longueur d'onde (nm)	Attribution	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
phénol	273		1439 [205]

Tableau 32 : Valeur du coefficient d'extinction molaire utilisée pour déterminer la concentration en groupes benzo-phénoliques de l'Irganox 1010 par spectrométrie UV.

A.1.2. Temps d'induction à l'oxydation

Nous rappelons ici que le TIO correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation du polymère sous 1 bar d'oxygène pur dans des conditions isothermes sévères (Chapitre 2 D.3.3). Cette méthode permet d'estimer la quantité résiduelle d'antioxydants.

Dans le cas des PE stabilisés au laboratoire et industriellement, nous avons voulu établir une relation entre la quantité résiduelle d'antioxydants et le TIO. Cette relation nous permettra de déterminer par méthode inverse la quantité résiduelle d'antioxydants au cours du vieillissement thermique.

Etant donné que, la mesure de TIO est assez facile à réaliser et qu'elle ne requiert qu'une faible masse d'échantillons (de 4 à 8 mg), **elle peut être utilisée comme méthode de diagnostic pour les gaines de câbles prélevées sur le terrain.**

Il est à noter que, pour un échantillon stabilisé, le TIO correspond au temps nécessaire à la disparition de l'ensemble des fonctions stabilisantes, c'est-à-dire les fonctions phénoliques de l'Irganox 1010 et phosphites de l'Irgafos 168 [206].

Dans cette étude, la difficulté réside dans le fait que le PE industriel est stabilisé par un mélange d'antioxydants.

Nous allons supposer, en première approche, que le TIO est une combinaison linéaire des concentrations des deux antioxydants :

$$TIO = k_{phénol} \cdot [phénol] + k_{phosphite} \cdot [phosphite] + TIO_0 \quad \text{Équation 51}$$

Où $k_{phénol}$ et $k_{phosphite}$ sont des constantes utilisées pour calculer le TIO, qui dépendent de la température de l'essai et de la nature de l'antioxydant. Elles obéissent à loi d'Arrhenius. TIO_0 est le temps d'induction du PE pur.

Nous allons calculer les constantes $k_{phénol}$ et $k_{phosphite}$ à partir du PE stabilisé par un seul type d'antioxydant au laboratoire (le phénol ou le phosphite), avant de vérifier cette relation pour le PE stabilisé industriellement.

La Figure 51-a montre qu'il existe une relation linéaire entre la concentration des groupes phosphites et le TIO. Cette relation s'écrit :

$$TIO = 7 \cdot [phosphite] + 0,1 \text{ (en min)} \quad \text{Équation 52}$$

Où $k_{phosphite} = 7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}$.

De même, La Figure 51-b montre qu'il existe aussi une relation linéaire entre la concentration des groupes phénols et le TIO. Cette relation s'écrit :

$$TIO = 1,64 \cdot 10^4 \cdot [phénol] + 0,1 \text{ (en min)} \quad \text{Équation 53}$$

Où $k_{phénol} = 1,64 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}$.

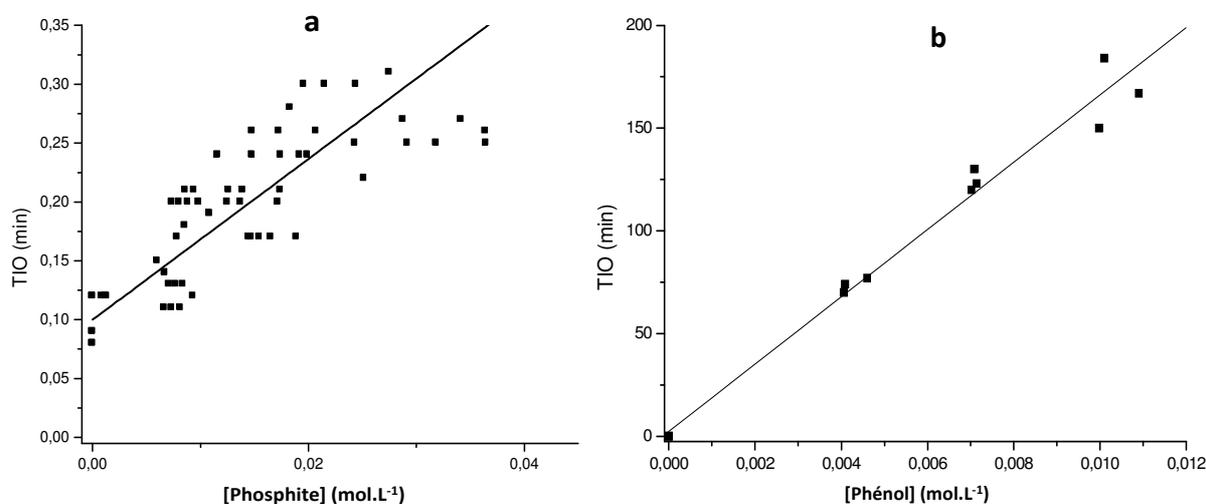


Figure 51 : Films de PE stabilisés avec un seul type d'antioxydants. (a) : Variation du TIO avec la concentration des phosphites de l'Irgafos 168. (b) : Variation du TIO avec la concentration des phénols de l'Irganox 1010.

En comparant les équations 52 et 53, on peut conclure que, **la mesure de TIO sur un échantillon stabilisé industriellement donne principalement accès à la quantité résiduelle des groupes phénoliques (c'est-à-dire d'Irganox 1010)**. Nous remarquons également que la valeur de $TIO_0 (\simeq 0,1 \text{ min})$ est négligeable devant les autres termes des équations 52 et 53.

La valeur initiale de TIO calculée pour le PE stabilisé industriellement, en appliquant l'Équation 51, est de l'ordre de 69 minutes.

$$\begin{aligned} \text{Où } k_{phosphite} &= 7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}, k_{phénol} = 1,64 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}, \\ [phosphite]_0 &= 3 * [\text{Irgafos 168}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{et } [phénol]_0 &= 4 * [\text{Irganox 1010}]_0 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

Cette valeur correspond au TIO initial du PE stabilisé industriellement déterminé expérimentalement $TIO = 70 \pm 5 \text{ min}$.

A.2. Suivi du vieillissement

Nous avons réalisé des vieillissements accélérés sur les films minces de PE pur et de PE stabilisé. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour suivre :

- l'apparition des produits d'oxydation,
- la perte des antioxydants (Irgafos 168 et Irganox 1010),
- le temps d'induction à l'oxydation,
- la prise d'eau,
- l'évolution des propriétés mécaniques.

Dans cette section, une attention particulière a été portée à l'évolution de la composition chimique du PE industriel, déterminée par spectrométries infrarouge et ultraviolet.

A.2.1. Oxydation du polyéthylène pur

Des films de PE pur ont été exposés dans des étuves ventilées, à des températures entre 80 et 120 °C jusqu'à 40 jours. A intervalle de temps régulier, les échantillons ont été prélevés et analysés, notamment, par spectrométrie IR et UV.

Nous avons suivi les produits d'oxydation du PE selon deux approches :

- l'approche « classique ». Elle consiste à suivre la concentration totale des produits carbonyles (C=O) et hydroxyles (-OH) à partir des absorbances des pics IR « composites » à $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$ et à $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$.
- l'approche « plus rigoureuse ». Elle consiste à mettre en œuvre des techniques de dérivation chimique pour déterminer les concentrations élémentaires des différents produits d'oxydation.

A.2.1.1. Approche « classique »

Dans l'approche « classique », les produits d'oxydation du PE pur vieilli ont été analysés de façon globale par spectrométrie IR.

La concentration totale des produits carbonyles (C=O) a été déterminée à partir de l'absorbance du pic IR « composite » centré vers 1720 cm⁻¹ (Figure 52) en utilisant la loi de Beer-Lambert (Équation 47) et un coefficient d'extinction molaire $\epsilon_{C=O}$ moyen.

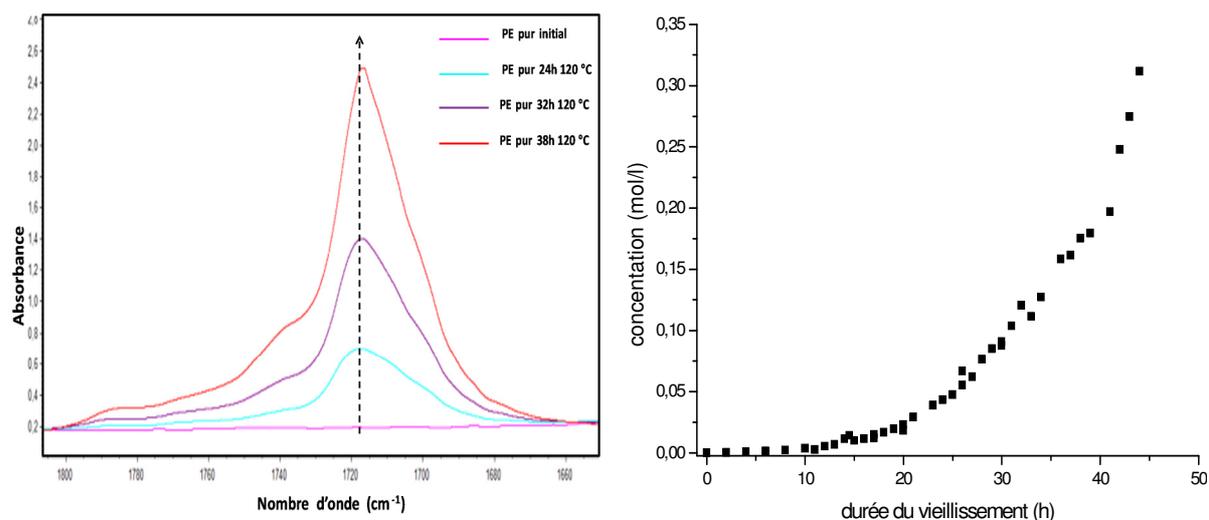


Figure 52 : Accumulation des espèces carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 120 °C.

Il existe une grande variété de groupes carbonyles contribuant à l'absorbance de ce pic « composite » : les cétones (cét.), les aldéhydes (aldé.), les acides (ac.), les esters (es.), etc.

L'absorbance globale correspondante s'écrit :

$$A_{C=O} = \epsilon_{C=O} [C = O] = \epsilon_{cét.} \cdot [cét.] + \epsilon_{aldé.} \cdot [aldé.] + \epsilon_{ac.} \cdot [ac.] + \epsilon_{es.} \cdot [es.] + etc. \quad \text{Équation 54}$$

Ainsi, le coefficient d'extinction molaire correspondant est :

$$\epsilon_{C=O} = \epsilon_{cét.} \cdot \%_{mol. \text{cét.}} + \epsilon_{aldé.} \cdot \%_{mol. \text{aldé.}} + \epsilon_{ac.} \cdot \%_{mol. \text{ac.}} + \epsilon_{es.} \cdot \%_{mol. \text{es.}} + etc. \quad \text{Équation 55}$$

La valeur du coefficient d'extinction molaire moyen ($\epsilon_{C=O}$) dépend à la fois des coefficients d'extinction molaire élémentaires des différents groupes carbonyles (ϵ_i), mais aussi de leurs proportions molaires ($\%_{mol.}$).

Typiquement, les coefficients d'extinction molaire élémentaires des carbonyles (C=O) varient entre $\approx 150 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les aldéhydes et $680 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les acides carboxyliques (Tableau 33).

En première approximation, nous avons choisi une valeur moyenne pour $\epsilon_{C=O}$ de $360 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Cette valeur tient compte des proportions et des coefficients molaires des différents groupes carbonyles formés entre 80 et 120 °C dans l'air. Elle sera explicitée au Chapitre 3 A.2.1.2.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Composé	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
1718-1700	Acides carboxyliques	680 [207]
1735-1718	Cétones	350 [208]
1730-1736	Aldéhydes	155 [207]
1738-1746	Esters	590 [208]

Tableau 33 : Coefficients d'extinction molaire utilisés pour déterminer la concentration des différentes espèces carbonyles par spectroscopie IR.

Dans le cas des produits hydroxyles (-OH), la concentration totale a été déterminée à partir de l'absorbance du pic IR « composite » centré vers 3370 cm^{-1} (Figure 53) en utilisant la loi de Beer-Lambert (Équation 47) et un coefficient d'extinction molaire ϵ_{OH} moyen.

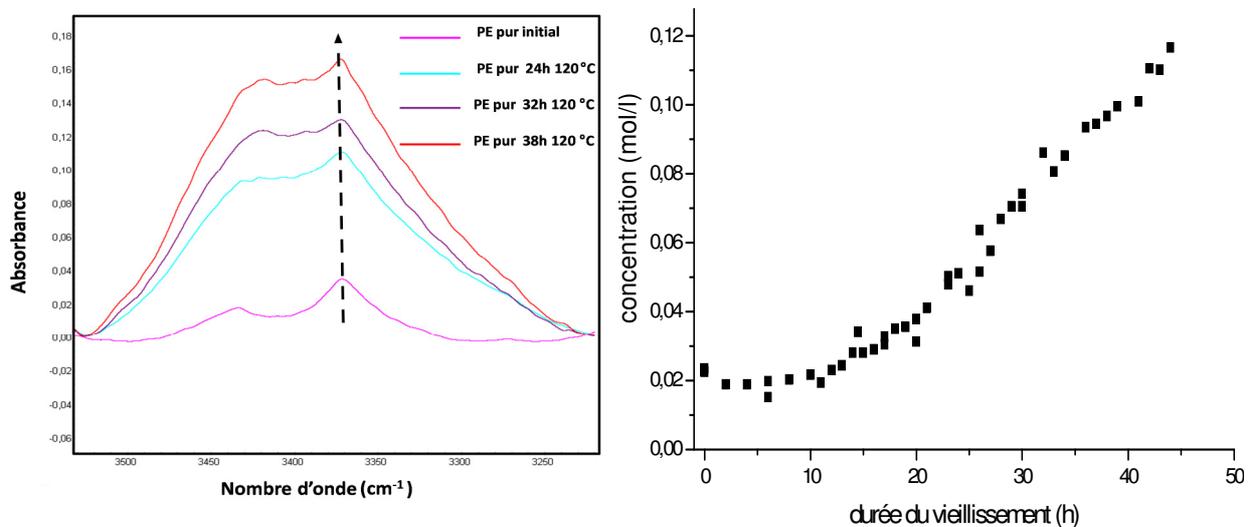


Figure 53 : Accumulation des espèces hydroxyles (-OH) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 120 °C.

Il existe également plusieurs groupes hydroxyles contribuant à l'absorbance de ce pic : les hydroperoxydes (ROOH), les alcools (alc.), les acides (ac.), etc.

De même, le coefficient d'extinction molaire correspondant est :

$$\epsilon_{OH} = \epsilon_{ROOH} \cdot \%_{mol. ROOH} + \epsilon_{alc.} \cdot \%_{mol. alc.} + \epsilon_{ac.} \cdot \%_{mol. ac.} + etc. \quad \text{Équation 56}$$

Cependant, les coefficients d'extinction molaire élémentaires des hydroxydes (-OH) c'est-à-dire des hydroperoxydes, des acides et des alcools sont du même ordre de grandeur $\approx 70 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Tableau 34). Nous avons donc gardé cette valeur moyenne pour ϵ_{OH} .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupe hydroxyle	ϵ_{OH} ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
3550	hydroperoxydes libre (ROOH)	70 [209]
3415	hydroperoxydes associés (ROOH)	70 [209]
3550-3200	alcool/phénol	70 [208]
3200-2500	acide	70 [208]

Tableau 34 : Coefficients d'extinction molaire utilisés pour déterminer la concentration des différentes espèces hydroxydes par spectroscopie IR.

Les courbes d'accumulation des produits carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PE pur à différentes températures dans l'air (Figure 54) mettent en évidence trois étapes successives de la cinétique d'oxydation :

- une période d'induction (ou d'incubation) avant l'apparition des premiers produits d'oxydation,
- une auto accélération brutale de l'oxydation au terme de cette période d'induction,
- un régime stationnaire à vitesse d'oxydation constante.

On note également, sur cette courbe, que le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation sont thermoactivés.

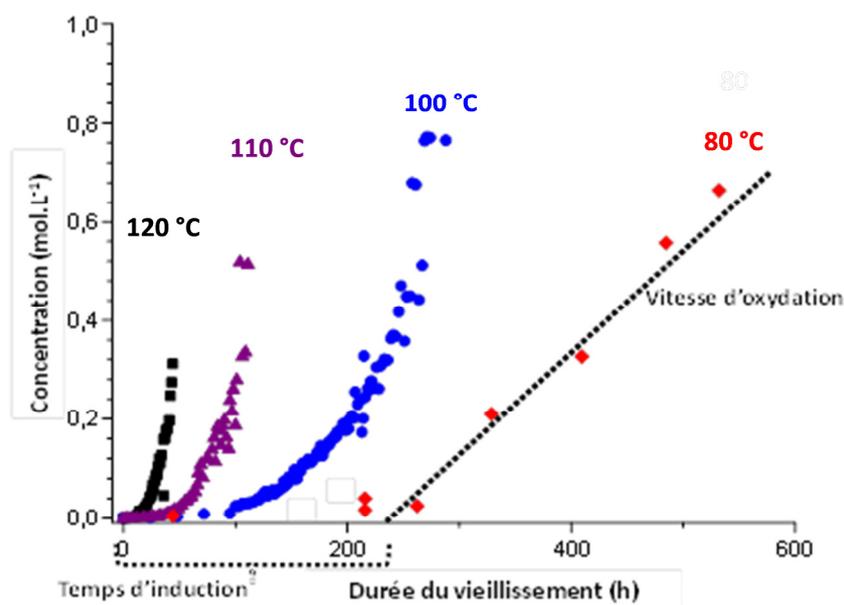


Figure 54 : Accumulation des espèces carbonyles (-C=O) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 80, 100, 110 et 120 °C.

La Figure 55 présente le graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation à partir des données de la littérature compilées par Khelidj [187] (points en bleu), complétées par celles des travaux de Tireau [206] (points en rouge) et par celle de cette étude (points verts). On remarque que ce paramètre est indépendant de la nature du PE (taux de cristallinité, mode de polymérisation, degrés de branchement, etc. [187]).

On remarque également que, de part et d'autre d'une température critique située vers ≈ 90 °C, le temps d'induction à l'oxydation (t_i) obéit à une loi d'Arrhenius :

- Si $T > 90$ °C alors $t_{i0} = 2,7 \cdot 10^{-10}$ s et $E_a = -108$ kJ.mol⁻¹,
- Si $T < 80$ °C alors $t_{i0} = 1,5 \cdot 10^{-07}$ s et $E_a = -89$ kJ.mol⁻¹.

L'origine de cette température critique a été discutée par Khelidj [187] dans sa thèse.

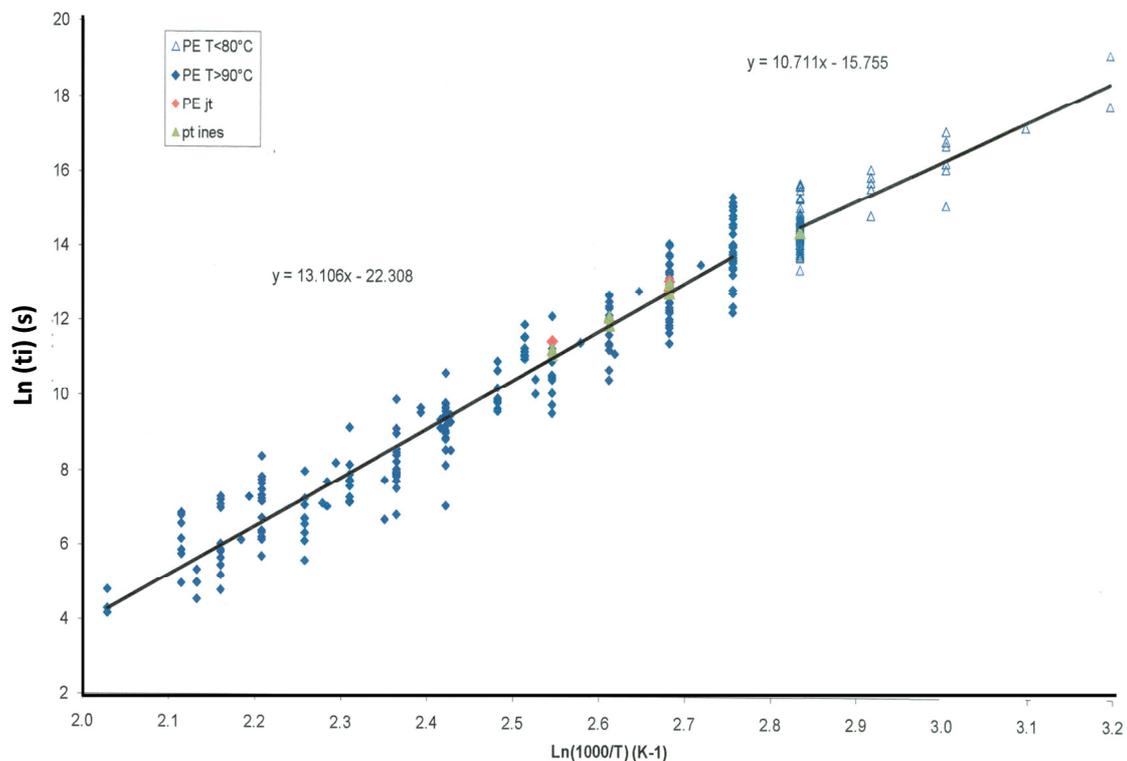


Figure 55 : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation (t_i) du PE pur dans l'air.

A.2.1.2. Approche « plus rigoureuse » (par dérivation chimique)

L'intérêt de différencier entre les différents groupes carbonyles et hydroxyles est double. Il s'agit :

- D'une part, de calculer leur concentration exacte à partir de la loi de Beer-Lambert et des coefficients d'extinction molaire élémentaires correspondant.
- D'autre part, d'identifier les groupes susceptibles d'interagir le plus fortement avec l'eau pour déterminer, par la suite, l'évolution (au cours du vieillissement thermique) des propriétés de transport d'eau dans les gaines externes des câbles électriques.

Cependant, la distinction entre ces différents groupes n'est pas facile sur le plan théorique et expérimental comme en témoigne la Figure 56. En effet, le massif carbonyle centré vers 1720 cm^{-1} correspond à la superposition d'un grand nombre de bandes d'absorption élémentaires possibles, attribués aux aldéhydes, acides carboxyliques, cétones, esters, etc. [206, 210].

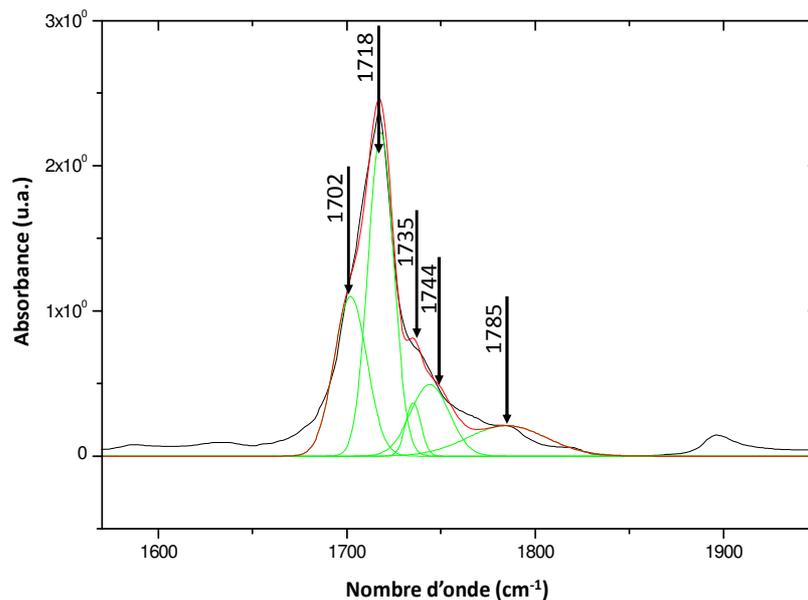


Figure 56 : Exemple de déconvolution mathématique du massif carbonyle centré vers 1720 cm^{-1} du PE oxydé.

On voit qu'il est difficile d'identifier la contribution de chacune de ces espèces car le massif est relativement large et les bandes d'absorption sont nombreuses et assez proches. La déconvolution mathématique, par exemple par le logiciel Originlab (Figure 56), est possible mais en prenant au moins 5 bandes d'absorption, ce qui conduit à un fort risque d'erreur.

C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour une déconvolution expérimentale par traitement chimique (souvent appelée dérivation chimique).

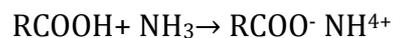
Ce traitement consiste à exposer des films de PE pur vierges et vieillis dans des ambiances gazeuses réactives pour transformer complètement certains produits carbonyles ou hydroxyles en d'autres produits stables ayant des bandes d'absorption dans d'autres régions du spectre IR.

L'avantage de cette méthode est double :

- D'une part, nous pouvons calculer la concentration des produits carbonyles ou hydroxyles ayant été complètement transformés à partir de l'absorbance de ces nouveaux pics IR et de la loi de Beer-Lambert.
- D'autre part, il devient alors possible d'analyser le massif carbonyle ou hydroxyle résiduel, qui s'est alors considérablement simplifié, pour en déduire la concentration des produits carbonyles ou hydroxyles n'ayant pas réagi.

Dans cette étude, nous avons choisi d'exposer les films de PE dans une ambiance d'ammoniaque (NH₃) pendant une semaine à température ambiante. Ce traitement va agir sur [211] :

- les acides carboxyliques en les transformant en carboxylates d'ammonium, ce qui déplace leur bande d'absorption vers 1550-1600 cm⁻¹ :



- les esters en les transformant en amides primaires, ce qui déplace leur bande d'absorption vers 1620-1680 cm⁻¹ :



La Figure 57, montre l'évolution du spectre IR d'un PE oxydé, dans la zone des carbonyles, avant et après traitement par NH_3 pendant 7 jours.

Nous notons une forte diminution de la bande d'absorption des carbonyles centrée vers 1720 cm^{-1} et l'apparition d'une bande d'absorption intense des carboxylates vers 1555 cm^{-1} .

Il y a donc eu transformation des acides carboxyliques en carboxylates. Par contre, on n'observe pas la formation d'amides ce qui indique qu'il n'y aurait pas de groupes esters parmi les produits d'oxydation du PE.

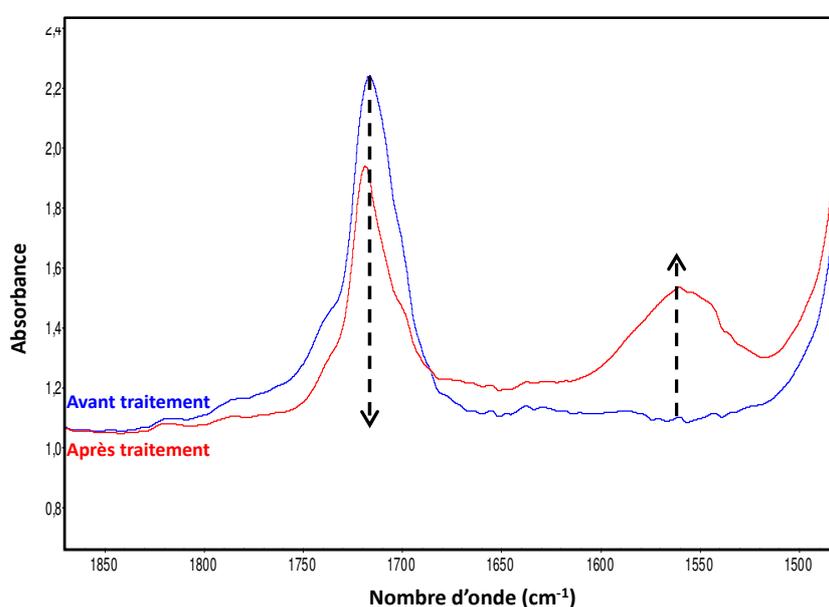


Figure 57 : Evolution du spectre IR d'un PE oxydé avant et après traitement par NH_3 pendant 7 jours.

Les produits carbonyles résultant de l'oxydation du PE sont donc :

- les acides carboxyliques : bande à 1720 cm^{-1} déplacée vers $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ par traitement NH_3 ,
- les cétones : bande à 1720 cm^{-1} (non déplacée),
- les aldéhydes : bande à 1742 cm^{-1} (non déplacée).

Les courbes d'accumulation de ces trois groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique du PE pur entre 80 et 120 °C dans l'air sont présentées sur la Figure 58 et la Figure 59-a.

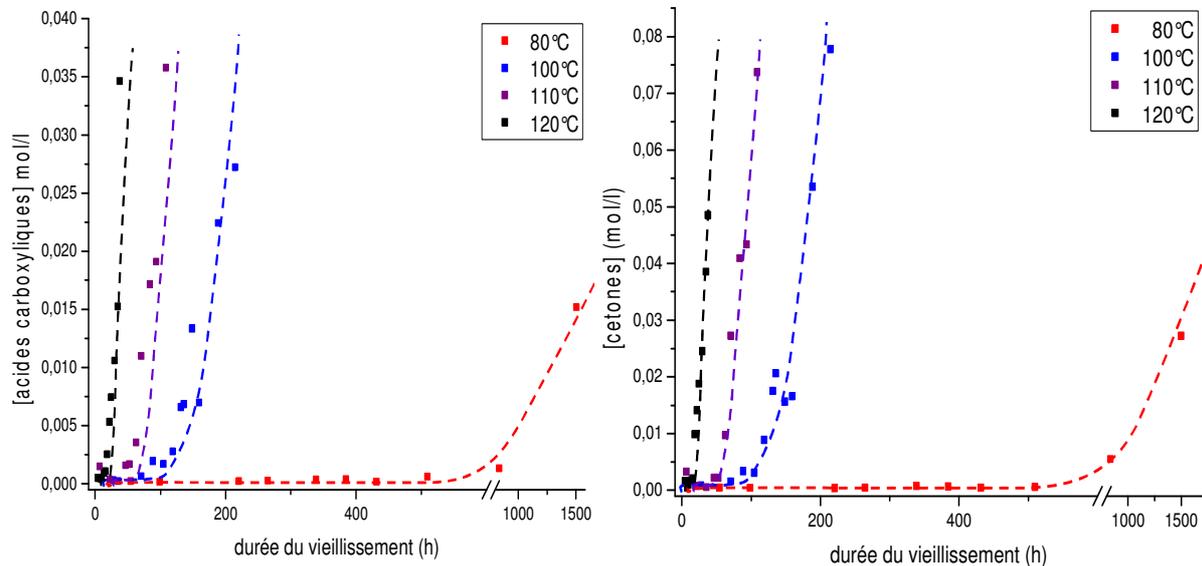


Figure 58 : Accumulation des groupes acide carboxylique (a) et cétone (b) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 80, 100, 110 et 120 °C.

On remarque que, à une température donnée (Figure 59-b), le temps d'induction est quasi identique pour toutes les espèces carbonyles étudiées. Par contre, leurs concentrations ne sont pas identiques.

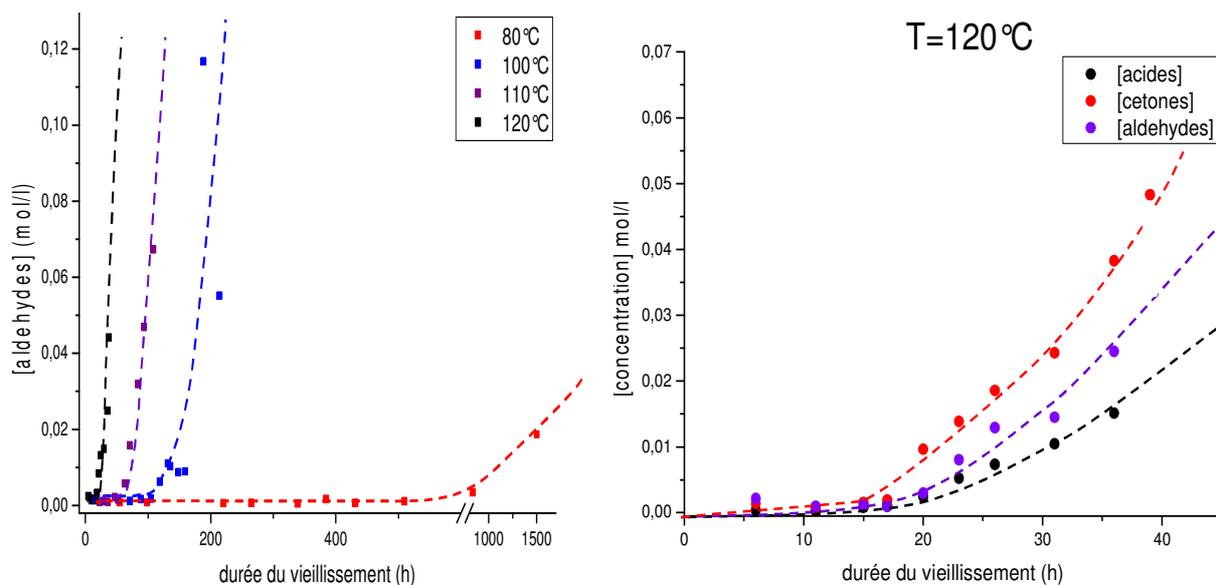


Figure 59 : (a) : Accumulation des groupes aldéhydes au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 80, 100, 110 et 120 °C. (b) : Comparaison des courbes d'accumulation des trois principaux groupes carbonyles dans l'air à 120 °C.

Par ailleurs, nous avons déterminé les proportions molaires des différents produits carbonyles entre 80 et 120 °C dans l'air. Ces données sont regroupées sur la Figure 60.

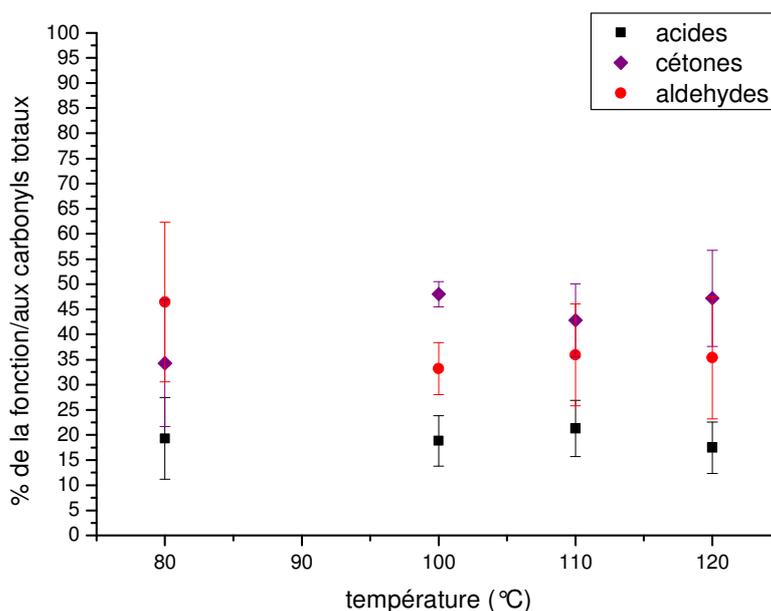


Figure 60 : Proportions (molaires) des produits carbonyles entre 80 et 120 °C dans l'air.

On observe une différence notable de comportement de part et d'autre d'une température critique située vers ≈ 90 °C (Figure 60) :

- quand $T < 90$ °C, les aldéhydes (≈ 45 %) sont les produits carbonyles majoritaires devant les cétones (≈ 35 %) et les acides (≈ 20 %),
- en revanche quand $T > 90$ °C, les cétones deviennent les produits carbonyles majoritaires (≈ 45 %) devant les aldéhydes (≈ 35 %), sans que la proportion d'acides carboxyliques soit affectée (≈ 20 %).

Nous nous sommes alors basés sur la distribution moyenne de ces espèces carbonyles (Tableau 35) pour ajuster le coefficient d'extinction molaire moyen de l'ensemble des espèces carbonyles ($\epsilon_{C=O}$).

Groupe carbonyle	Proportion molaire (%)	Ecart type	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Acides carboxyliques	19	8	680
Cétones	34	12	350
Aldéhydes	46	15	155

Tableau 35 : Proportions molaires des groupes carbonyles dans l'air à $T < 90$ °C.

Nous avons obtenu une valeur moyenne de $\epsilon_{C=O}$ de 323 L.mol⁻¹.cm⁻¹ pour $T < 90$ °C.

En revanche, pour $T > 90\text{ °C}$, nous avons obtenu une valeur moyenne de $\varepsilon_{C=O}$ de $355\text{ L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$.

Groupe carbonyle	Proportion molaire (%)	Ecart type	ε ($\text{L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$)
Acides carboxyliques	21	5	680
Cétones	46	6	350
Aldéhydes	33	9	155

Tableau 36 : Proportions molaires des groupes carbonyles dans l'air à $T > 90\text{ °C}$.

Ces deux valeurs ne sont pas très différentes, compte tenu des dispersions non négligeables des données expérimentales.

Par la suite, pour des températures d'essais supérieures à 90 °C , nous avons choisi (arrondi) une valeur du coefficient d'extinction molaire des carbonyles de $360\text{ L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$.

A.2.2. Oxydation du polyéthylène stabilisé

Des films de PE stabilisé industriellement ont été exposés à l'air dans des étuves ventilées entre 120 et 160 °C pendant 3 mois. A intervalle de temps régulier, les échantillons ont été prélevés pour être analysés, notamment par spectrométries IR et UV.

Dans cette partie, nous allons tenter de mettre en évidence plusieurs mécanismes de vieillissement thermique déjà observé par de nombreux auteurs dans la littérature (voir Chapitre 1). Il s'agit, principalement, de :

- la perte physique et la consommation chimique des deux antioxydants : l'Irgafos 168 et l'Irganox 1010,
- la synergie de ces deux antioxydants,
- l'oxydation du polymère.

C'est dans cet ordre que nous allons présenter les différents résultats expérimentaux.

A.2.2.1. Suivi de la perte des antioxydants

A.2.2.1.1. Suivi de l'Irgafos 168

Au cours du vieillissement des films de PE stabilisé industriellement, nous observons clairement la diminution de la bande d'absorption IR à 1191 cm^{-1} associée aux vibrations des liaisons (Ar-O-P) des phosphites organiques (Figure 61).

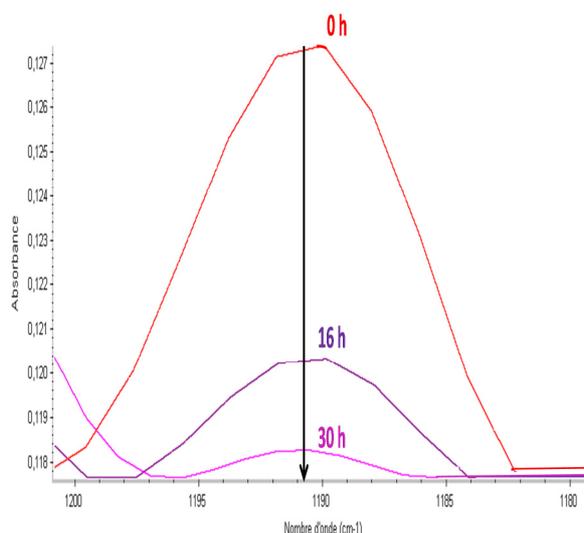


Figure 61 : Zoom entre 1180 et 1200 cm^{-1} des spectres IR du PE stabilisé industriellement avant et après 16 et 30 heures de vieillissement thermique dans l'air à 160 °C.

Rappelons que, l'Irgafos 168 peut être impliqué dans :

- une réaction de stabilisation. Dans ce cas, le phosphite s'oxyde en phosphate selon la réaction suivante :



- un processus de perte physique par évaporation.

Malheureusement, il semble difficile de découpler ces deux mécanismes à partir des seuls résultats expérimentaux (Figure 62).

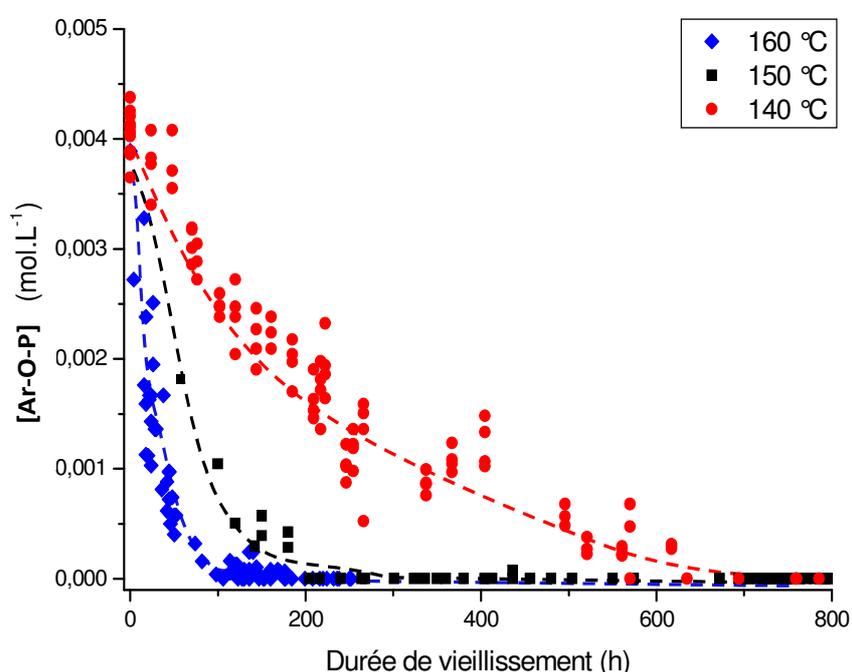


Figure 62 : Disparition des groupes phosphites au cours du vieillissement thermique du PE stabilisé industriellement dans l'air à 140, 150 et 160 °C.

Par contre, il est possible de déterminer la vitesse globale maximale de perte des groupes phosphites (pente initiale des courbes). Les valeurs de cette vitesse déterminées entre 140 et 160 °C dans l'air sont regroupées au Tableau 37. Cette dernière est une fonction croissante de la température.

T (°C)	140	150	160
Vitesse globale maximale de perte des groupes phosphites (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	2,9.10 ⁻⁹	6,8.10 ⁻⁹	8,2.10 ⁻⁸

Tableau 37 : Vitesse globale maximale de perte des groupes phosphites à 140, 150 et 160 °C dans l'air.

Pour essayer de déterminer expérimentalement la consommation chimique de l'Irgafos 168 dans la perte globale de l'Irgafos 168, nous avons suivi la bande d'absorption IR à 966 cm^{-1} qui correspond au principal produit d'oxydation du phosphite : le phosphate (Figure 63-a).

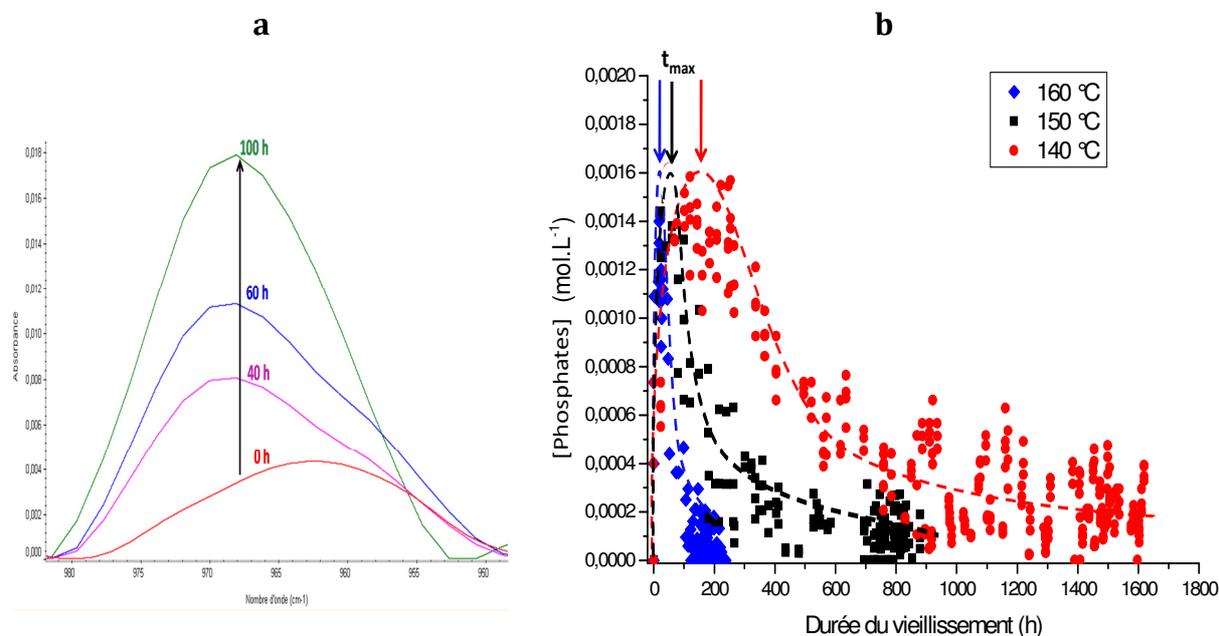


Figure 63 : (a) Zoom entre 945 et 980 cm^{-1} des spectres IR du PE stabilisé industriellement avant et après 40, 60 et 100 heures de vieillissement thermique dans l'air à 160 °C . (b) Variation de la concentration en groupes phosphates au cours du vieillissement thermique du PE stabilisé industriellement dans l'air à 140 , 150 et 160 °C .

Nous observons clairement, dès le début de l'exposition, une formation de groupes phosphates (Figure 63-b). Cette première phase correspond à la réaction d'oxydation du phosphite en phosphate. Cette réaction de formation des groupes phosphates devient négligeable lorsque la concentration de ces derniers atteint, à un temps qu'on notera t_{max} , une valeur maximale de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire pour une valeur assez proche de la concentration initiale en Irgafos 168 ($[\text{Irgafos 168}]_0 = 1,9 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$). Il semblerait donc qu'environ 85 % de l'Irgafos 168 soit consommé par la réaction de stabilisation, le reste étant perdu par évaporation.

Nous observons, ensuite, une disparition progressive des groupes phosphates. Cette seconde phase, en revanche, est attribuée à l'évaporation de ces derniers.

Les vitesses maximales de formation et d'évaporation des groupes phosphates (notées $r_{phosphate}$ et $r'_{phosphate}$ respectivement), ainsi que les vitesses maximales de consommation et d'évaporation des groupes phosphites (notées $r_{phosphite}$ et $r'_{phosphite}$ respectivement), ont été déterminées entre 140 et 160 °C. Elles sont regroupées au Tableau 38.

Ces vitesses sont des fonctions croissantes de la température.

		T (°C)	140	150	160
		t_{max} (h)	200	40	10
$t \leq t_{max}$	Réaction de stabilisation	$r_{phosphite} (mol.L^{-1}.s^{-1})$	$2,9.10^{-9}$	$6,8.10^{-9}$	$8,8.10^{-8}$
		$r_{phosphate}(mol.L^{-1}.s^{-1})$	$2,5.10^{-9}$	7.10^{-9}	$5,1.10^{-8}$
$t \geq t_{max}$	Evaporation	$r'_{phosphite}(mol.L^{-1}.s^{-1})$	$1,2.10^{-9}$	$5,8.10^{-9}$	$1,7.10^{-8}$
		$r'_{phosphate}(mol.L^{-1}.s^{-1})$	$2,8.10^{-10}$	$8,7.10^{-10}$	$7,2.10^{-9}$

Tableau 38 : Vitesse globale maximale de variation des groupes phosphites et phosphates et les durées pour attendre la concentration maximale en groupes phosphates (t_{max}) à 140, 150 et 160 °C dans l'air.

On peut remarquer que, aux durées de vieillissement inférieures à t_{max} , la vitesse maximale de formation des groupes phosphates ($r_{phosphate}$) est très proche de la vitesse globale maximale de perte des groupes phosphites ($r_{phosphite}$).

Ainsi, il semblerait que les premières pertes des groupes phosphites soient principalement de nature chimique, c'est-à-dire résultant de la décomposition (rapide) des groupes hydroperoxydes initialement présents dans le polymère par les groupes phosphites et donc, la transformation des groupes phosphites en phosphates.

On peut donc considérer que le temps pour lequel la concentration en phosphate atteint sa valeur maximale, correspond à un équilibre entre deux mécanismes :

- la formation des groupes phosphates par oxydation des groupes phosphites (à $t \leq t_{max}$),
- et l'évaporation des groupes phosphates (à $t \geq t_{max}$).

A.2.2.1.2. Suivi de l'Irganox 1010

Au cours du vieillissement des films de PE stabilisé industriellement, nous observons une diminution des bandes d'absorption IR vers 1741 cm^{-1} associées aux groupes esters ainsi qu'une diminution des bandes d'absorption UV vers 270 nm associées aux groupes benzo-phénoliques.

A.2.2.1.2.1. Spectrométrie infrarouge

On sait que la fonction ester de l'Irganox 1010 est stable chimiquement. Ainsi, une diminution de la bande d'absorption IR correspondante, à 1741 cm^{-1} , ne peut être que le résultat d'une perte physique de l'Irganox 1010.

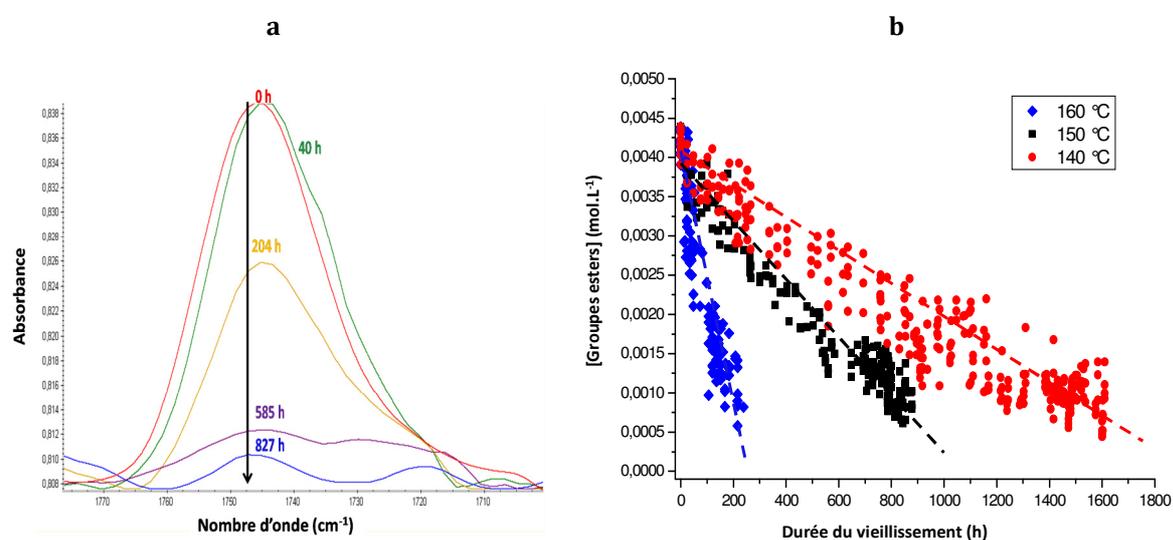


Figure 64 : (a) Zoom ente 1700 et 1780 cm^{-1} des spectres IR du PE stabilisé industriellement avant et après 40, 204, 585 et 827 heures de vieillissement thermique dans l'air à 150 °C . (b) Disparition des groupes esters au cours du vieillissement thermique du PE stabilisé industriellement dans l'air à $140, 150$ et 160 °C .

Nous avons remarqué qu'au cours du vieillissement, la bande d'absorbance relative aux groupes esters (Figure 64-a) baisse. Dans le cas des films minces, il ne peut s'agir que d'une évaporation.

On observe une disparition des groupes esters dès les tous premiers instants d'exposition (Figure 64-b). La vitesse maximale de disparition des groupes esters (pente initiale des courbes) est une fonction croissante de la température. Les valeurs déterminées entre 140 et 160 °C sont regroupées au Tableau 39.

T (°C)	140	150	160
Vitesse de dispersion des groupes esters ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	$5,5.10^{-10}$	$9,5.10^{-10}$	$4,1.10^{-9}$

Tableau 39 : Vitesse de disparition des groupes esters par évaporation à $140, 150$ et 160 °C .

A.2.2.1.2.2. Spectrométrie ultraviolette

La fonction phénolique (Ar-OH) est la fonction stabilisante (réactive) de l'Irganox 1010. Il est donc primordial de suivre son évolution au cours du temps.

Pour ce faire, nous avons suivi la perte d'Irganox 1010 par spectrométrie UV. En effet, cette technique nous permet de suivre la perte physique et la consommation chimique des groupes phénoliques.

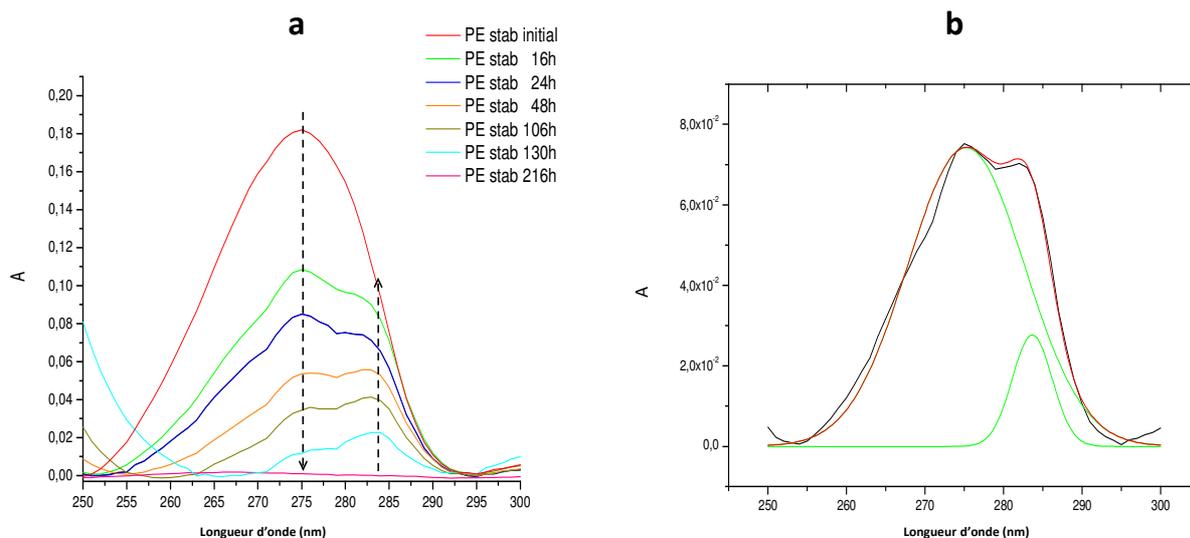


Figure 65 : (a) Spectres UV du PE stabilisé industriellement avant et après vieillissement dans l'air à 160 °C. (b) Déconvolution mathématique du spectre UV du PE stabilisé industriellement après 32 heures de vieillissement thermique dans l'air à 160 °C.

Les spectres UV obtenus pour le PE stabilisé industriellement avant et après différentes durées d'exposition dans l'air à 160 °C sont représentées sur la Figure 65-a.

On observe une large bande d'absorption UV constituée de deux contributions entre 250 et 295 nm :

- un pic à 273 nm relatif au noyau aromatique de l'Irganox 1010 (Ar-OH) disparaissant progressivement,
- un pic à 283 nm relatif au même noyau mais correspondant aux produits de dégradation de l'Irganox 1010 de type quinoniques (Ar=O). Ce pic apparaît dès les premiers temps d'exposition et augmente progressivement.

Comme ces deux pics UV sont très proches, il a été nécessaire de recourir à leur déconvolution mathématique à l'aide du logiciel originlab (Figure 65-b) pour accéder à l'évolution de la concentration en groupes phénoliques au cours du temps.

De plus, il a été nécessaire de soustraire la contribution de l'Irgafos 168 de la bande d'absorption UV à 273 nm comme détaillé au Chapitre 3 A.1.1.2.2.

Les résultats expérimentaux obtenus après ces différents traitements mathématiques sont regroupés sur la Figure 66.

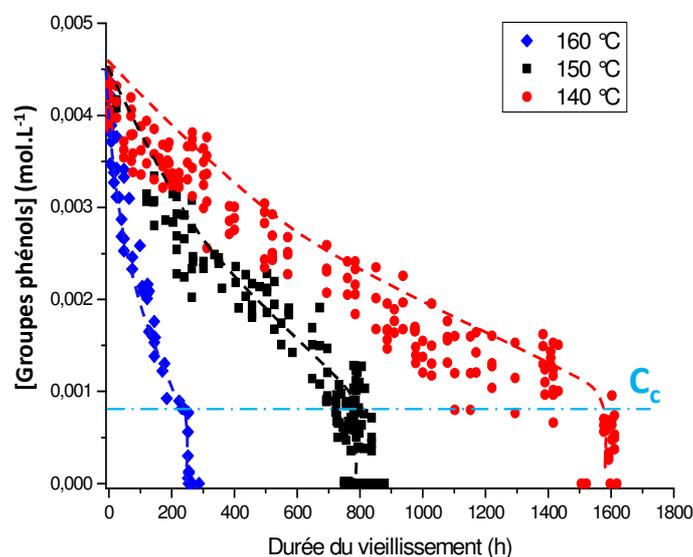


Figure 66 : Disparition des groupes phénols au cours du vieillissement thermique du PE stabilisé industriellement dans l'air à 140, 150 et 160 °C.

Cependant, ces résultats ne nous permettent pas encore de découpler la consommation chimique et la perte physique de l'Irganox 1010. Par contre, il est possible de déterminer une vitesse globale maximale de perte des groupes phénols. Les valeurs déterminées dans l'air entre 140 et 160 °C sont regroupées au Tableau 40. On observe que cette vitesse est une fonction croissante de la température.

Il est à noter que la vitesse globale maximale de perte des groupes phénols est un peu plus élevée que celle des groupes esters (Tableau 39), ce qui pourrait signifier que les phénols s'évaporent et réagissent simultanément dès les premiers instants d'exposition.

T (°C)	140	150	160
Vitesse de perte des groupes phénols (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	7,4.10 ⁻¹⁰	1,2.10 ⁻⁹	4,3.10 ⁻⁹

Tableau 40 : Vitesse globale maximale des pertes des groupes phénols dans l'air à 140, 150 et 160 °C.

Il est à noter que, en dessous d'une concentration critique en groupes phénols d'environ 8.10⁻⁴ mol.L⁻¹, la vitesse de perte de phénols s'accélère. Tous les groupes phénols disparaissent subitement (Figure 66). Cette phase pourrait correspondre à une consommation chimique rapide par capture des radicaux peroxydes.

A.2.2.2. Suivi de l'apparition des produits d'oxydation

On note sur la Figure 67 que, dès que la concentration en groupes phénols est proche de zéro, les produits d'oxydation apparaissent brutalement dans le PE (absence de période d'induction).

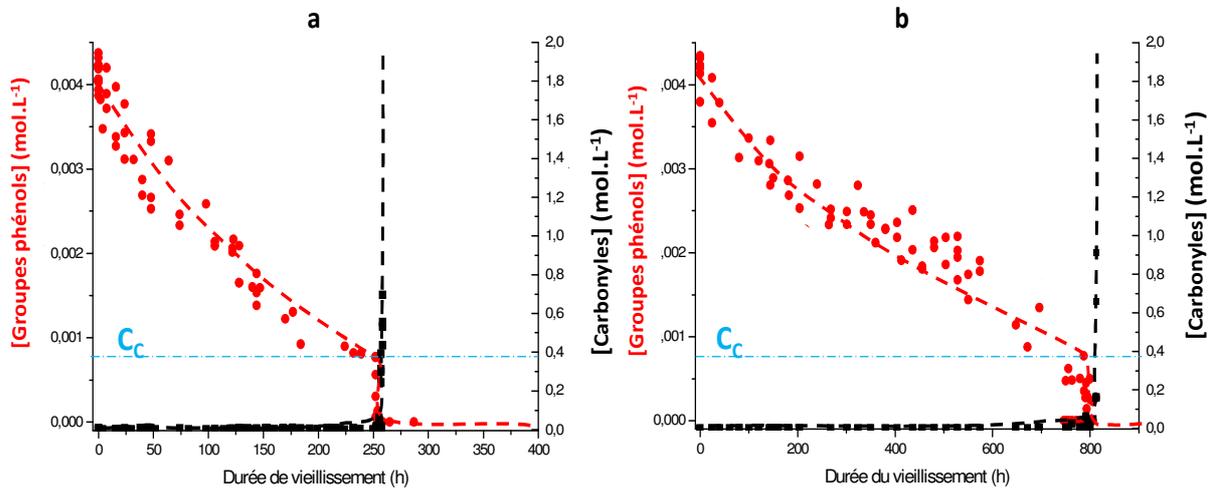


Figure 67 : Superposition de la courbe de perte des groupes phénols à celle de l'accumulation des carbonyles dans le PE stabilisé industriellement dans l'air (a) à 160 °C et (b) à 150 °C.

Si on note :

- $t_{phén}$ = le temps pour consommer totalement les groupes phénoliques,
- t_{ind} = le temps nécessaire à l'apparition des produits d'oxydation,

Alors il paraît clairement que $t_{phén} \approx t_{ind}$.

L'oxydation s'auto-accélère de manière catastrophique comme si le PE avait été fortement pré-dégradé pendant toute la phase de protection du PE par les antioxydants.

Une explication plausible serait la suivante : les phosphites disparaissent en premiers du PE. Dès lors, les phénols sont les seuls antioxydants encore actifs. Cependant, chaque acte de stabilisation conduit à la formation d'un groupe ROOH. Dès que la concentration en phénol est proche de zéro, l'oxydation du PE démarre brutalement car la concentration en ROOH est relativement élevée.

A.2.3. Prise d'eau

Rappelons que, dans notre étude bibliographique (Chapitre 1 C.1.1), plusieurs auteurs [11, 135, 175, 212] considèrent que la présence, même infime, de groupes oxygénés peut augmenter de manière sensible l'affinité avec l'eau. De plus, ils considèrent que toutes les fonctions oxygénées n'ont pas la même affinité et donc ne contribuent pas de la même manière à la prise d'eau.

Ainsi, dans notre approche de la problématique de la prise d'eau au cours du vieillissement thermique du PE, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle l'accumulation des produits d'oxydation augmente la polarité du matériau et donc induit une prise d'eau supplémentaire.

Pour valider cette hypothèse nous avons procédé comme suit :

- Nous avons d'abord déterminé expérimentalement la prise d'eau d'un PE pur que nous avons comparé à la valeur calculée selon l'approche de Van Krevelen (Équation 41),
- Nous avons ensuite tenté d'élucider les relations structure-prise d'eau à l'aide des dispositifs expérimentaux de Karl-Fisher et DVS en utilisant des copolymères d'éthylène modèles, chacun contenant l'un des principaux produits d'oxydation du PE (Chapitre 2 A).

A.2.3.1. Prise d'eau du PE pur

Nous avons réalisé plusieurs mesures de prise d'eau par la technique Karl-Fisher sur des échantillons de PE pur non oxydés préalablement séchés dans une étuve à vide à température ambiante pendant au moins une semaine.

La mise en place de cette expérience a nécessité beaucoup de temps, car c'est un essai très sensible et nous étions proches de la limite de détection de l'appareil estimé à environ 20 ppm.

Au départ, nous avons une grande dispersion des résultats. Mais, une fois la méthode décrite au Chapitre 2 D.6 validée, en particulier grâce à une expertise inter-laboratoire entre les entreprises EDF R&D et Silec câbles, nous avons pu diminuer sensiblement la dispersion expérimentale de nos résultats.

La valeur moyenne de prise d'eau pour un PE pur non oxydé, ayant un taux de cristallinité de $\chi_c \approx 65\%$ est de 38 ± 8 ppm, ce qui correspond à environ 108 ppm pour 100 % de phase amorphe.

D'autre part, nous avons calculé la concentration théorique d'eau absorbée par la phase amorphe du PE pur non oxydé à l'aide de l'approche de Van Krevelen [135], c'est-à-dire en utilisant les contributions molaires élémentaires des groupes méthylènes (CH_2) du Tableau 20 :

$$[\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{18}{14} = 64,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/g}$$

Où $5 \cdot 10^{-5}$ est la contribution molaire élémentaire à l'absorption d'eau (en mole/mole) du groupe méthylène (CH_2), 18 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est la masse molaire de l'eau, et 14 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est la masse molaire du groupe méthylène.

La valeur obtenue est de $64,3 \cdot 10^{-6}$ gramme d'eau par gramme de phase amorphe, ce qui correspond à 64,3 ppm d'eau dans 100 % de phase amorphe.

On remarque que cette valeur théorique (64 ppm) est plus faible que la valeur expérimentale (108 ppm). Cette différence est probablement due au fait que le PE de cette étude a été légèrement pré-oxydé pendant la mise en œuvre.

En effet, si on considère, à titre d'exemple, une concentration de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de groupes hydroperoxydes alors, on induit une prise d'eau supplémentaire de 51 ppm.

A.2.3.2. Prise d'eau par les groupements oxydés

Dans cette section, nous avons voulu élucider les relations entre la structure (présence de groupements oxydés) et la prise d'eau à l'aide des dispositifs expérimentaux de Karl-Fisher et DVS en utilisant des copolymères d'éthylène modèles.

Rappelons que les copolymères choisis sont le poly (vinyl alcool-co-éthylène) (PEOH) et le poly (éthylène-co-acide acrylique) (PEAc), car ils renferment les groupements les plus polaires, c'est-à-dire alcools et acides carboxyliques respectivement, se formant pendant le vieillissement thermique du PE (voir Chapitre 1 B.1.1.1). De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de composés commerciaux ne contenant que des fonctions cétones, ou aldéhydes, ou esters.

A.2.3.2.1. Poly (vinyl alcool-co-éthylène) (PEOH)

A.2.3.2.1.1. Résultats obtenus par DVS

Nous avons réalisé des essais de sorption d'eau à l'aide du dispositif DVS. Des films de PEOH, ayant une teneur de 56 et 73 % (en masse) en vinyl alcool notés PEOH 44 % et PEOH 27 % (respectivement) ont été exposés à de la vapeur d'eau entre 30 à 70 °C dans une humidité relative allant de 0 à 90 %.

A titre d'exemple, les courbes de prise d'eau obtenues pour PEOH 44 % à 50 °C sont reportées sur la Figure 68.

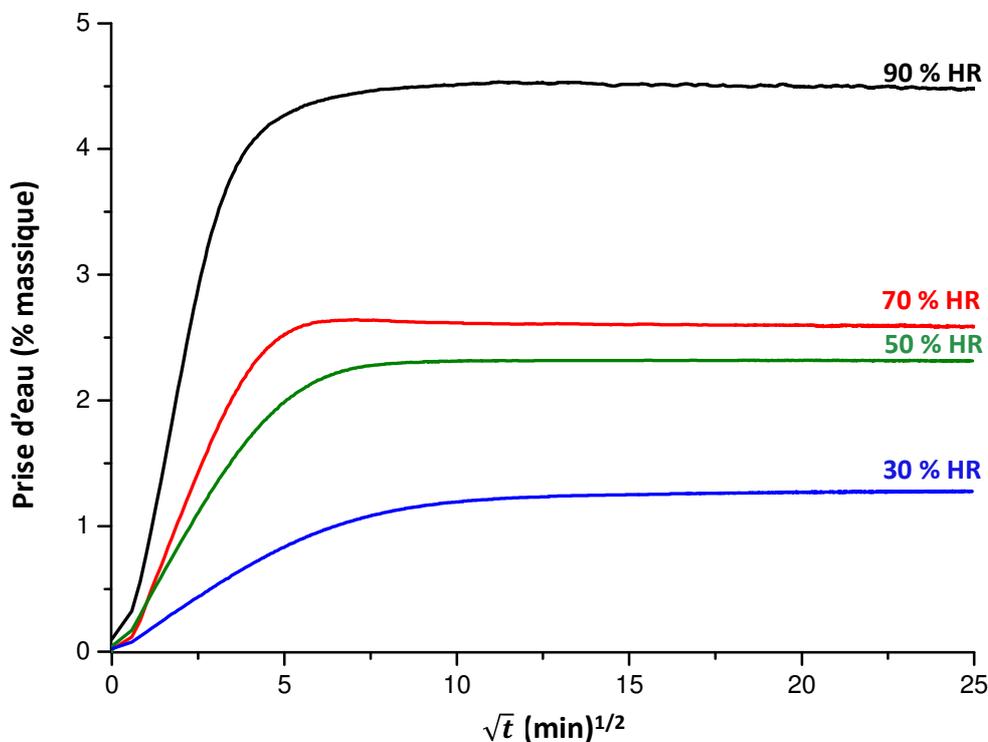


Figure 68 : Prise d'eau (% massique) du PEOH 44 % (contenant 56 % en masse de vinyl alcool) dans 30, 50, 70 et 90 % d'humidité relative à 50 °C.

On constate que l'ensemble des courbes de prise d'eau présentent un comportement de type Fickien.

La concentration d'eau à l'équilibre dans la phase amorphe du PEOH 44 % et du PEOH 27 %, entre 30 et 70 °C, a été portée en fonction de l'humidité relative sur la Figure 69.

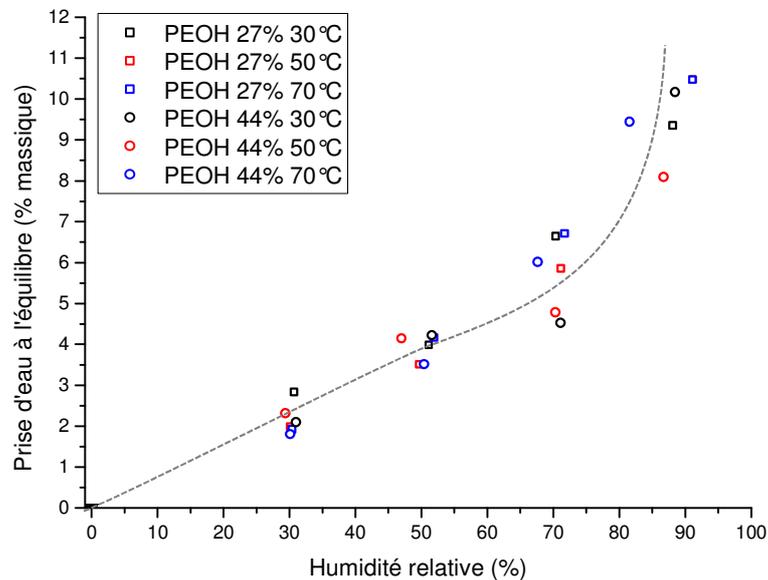


Figure 69 : Isotherme de sorption du PEOH 27 % et du PEOH 44 % entre 30 et 70 °C.

Ces courbes amènent les commentaires suivants :

- Aux faibles taux d'humidité relative (typiquement pour $HR \leq 50 \%$ [145]), la concentration d'eau à l'équilibre (C_∞) obéit à la loi de Henry. En effet, on observe une relation linéaire entre C_∞ et HR :

$$C_\infty = k_c \cdot \left(\frac{HR}{100}\right) \quad \text{Équation 57}$$

Où k_c est un coefficient ne dépendant que de la température,

- Aux plus forts taux d'humidité relative ($HR > 50 \%$ [145]), les courbes présentent une concavité positive. La concentration d'eau à l'équilibre peut être prédite par la somme de deux termes :

$$C_\infty = k_c \cdot \left(\frac{HR}{100}\right) + b \cdot \left(\frac{HR}{100}\right)^m \quad \text{Équation 58}$$

Où b et m sont des constantes.

L'existence de la concavité positive a été attribuée à la formation de clusters d'eau dans le polymère (cette attribution par plusieurs auteurs a fait l'objet d'un chapitre de livre [213]). Ainsi, l'équation précédente peut être dérivée de la théorie de Zimm-Lundberg [144] qui permet de prédire les principales caractéristiques des clusters d'eau.

- La concentration d'eau à l'équilibre ne dépend pas (ou très peu) de la température. Il s'agit d'un comportement général des polymères modérément polaires. Une explication, valable pour un mode de sorption de type Henry, mais généralisable aux autres modes de sorption, a été proposée par Merdas et al. [196] :

Entre 0 et 50 %, C_∞ obéit à la loi de Henry. Cette loi peut être réécrite :

$$C_\infty = S_w \cdot P_s \cdot \left(\frac{HR}{100}\right). \quad \text{Équation 59}$$

Où S_w est le coefficient de solubilité d'eau dans le polymère et P_s est la pression saturante de vapeur d'eau. Ces deux paramètres obéissent à une loi d'Arrhenius entre 30 et 70 °C :

$$P_s = P_{s0} \cdot \exp\left(-\frac{H_w}{RT}\right) = 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{42000}{RT}\right) \quad \text{Équation 60}$$

Où $H_w = 42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est l'enthalpie de vaporisation de l'eau,

$$S_w = S_{w0} \cdot \exp\left(-\frac{H_s}{RT}\right) \quad \text{Équation 61}$$

Où H_s est l'enthalpie de dissolution de l'eau dans le polymère.

Ainsi, C_∞ obéit également à la loi d'Arrhenius suivante :

$$C_\infty = \left[S_{w0} \cdot \left(\frac{HR}{100}\right) \cdot P_{s0} \right] \cdot \exp\left(-\frac{H_s + H_w}{RT}\right) = C_{\infty 0} \cdot \exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right) \quad \text{Équation 62}$$

Où H_c est l'énergie d'activation de la concentration d'eau à l'équilibre avec $H_c = H_s + H_w \approx 0$ et $C_{\infty 0} = k_c = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans ces polymères modérément polaires, les interactions eau-polymère (par l'intermédiaire des liaisons hydrogènes) sont fortement exothermiques.

En effet, comme $H_c \approx 0$, alors on a $H_s \approx -H_w \approx -42 \text{ kJ.mol}^{-1}$. C'est-à-dire que, la chaleur de dissolution (H_s) est négative et que sa valeur absolue est proche de la chaleur de vaporisation (H_w).

Ainsi, l'énergie d'activation de C_∞ (H_c), qui est la somme de ces deux termes, est presque nulle.

L'ensemble des courbes de prise d'eau (par exemple sur la Figure 68) a été normalisé par la valeur de la prise d'eau à l'équilibre correspondante (Figure 70).

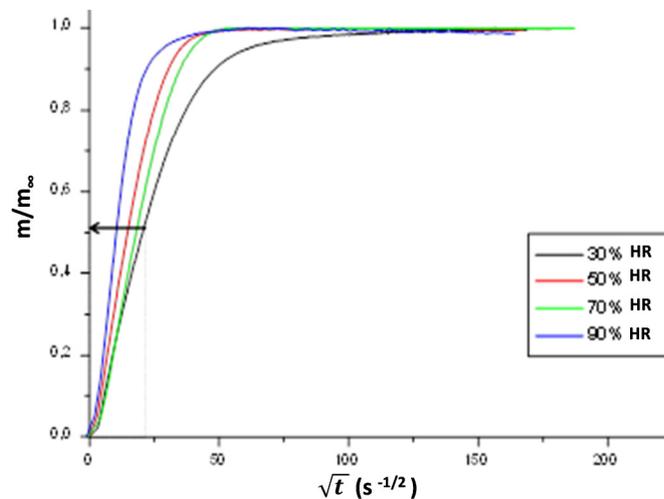


Figure 70 : Prise d'eau normalisée du PEOH 44 % dans 30, 50, 70 et 90 % d'humidité relative à 50 °C.

Le coefficient de diffusion d'eau (D_w), dans le PEOH 27 % et 44 %, a alors été déterminé entre 30 et 70 °C pour chaque humidité relative (HR) à partir de la pente à l'origine des courbes.

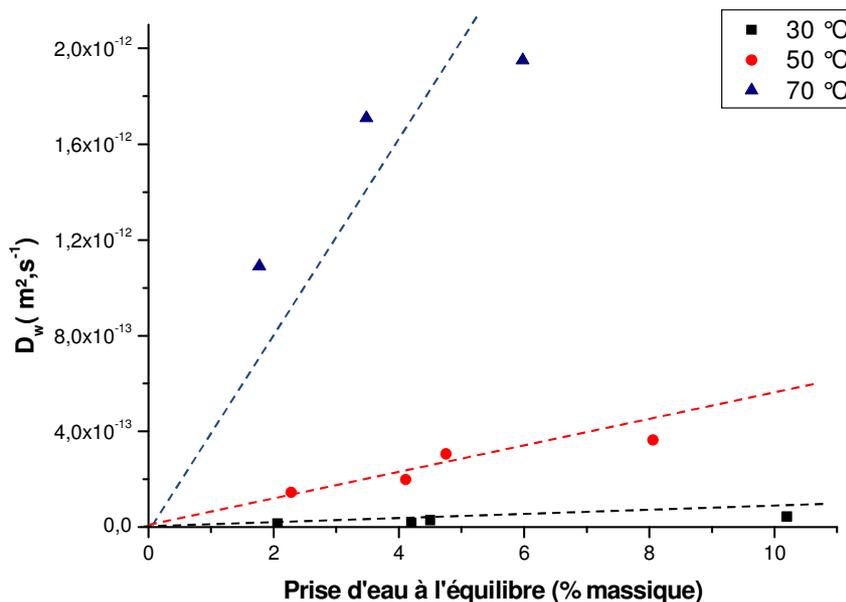


Figure 71 : Variation du coefficient de diffusion d'eau en fonction de la prise d'eau à l'équilibre dans le PEOH 44 % entre 30 et 70 °C.

A titre d'exemple, D_w a été porté en fonction de la prise d'eau à l'équilibre dans le PEOH 44 % entre 30 et 70 °C sur la Figure 71. On observe, ici encore, un comportement général des polymères modérément polaires [214] où D_w est une fonction croissante de C_∞ .

La relation entre ces deux grandeurs serait apparemment linéaire :

$$D_w = k_w \cdot C_{\infty} \quad \text{Équation 63}$$

Où la constante de proportionnalité k_w obéirait à une loi d'Arrhenius.

Autrement dit :

$$D_w = k_w \cdot C_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{H_c}{RT}\right) \quad \text{Équation 64}$$

$$\text{avec } k_w = k_{w0} \cdot \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \quad \text{Équation 65}$$

Par ailleurs, à titre d'exemple, le graphe d'Arrhenius de D_w dans le PEOH 44 % a été tracé entre 30 et 70 °C pour l'ensemble des humidités relatives étudiées sur la Figure 72.

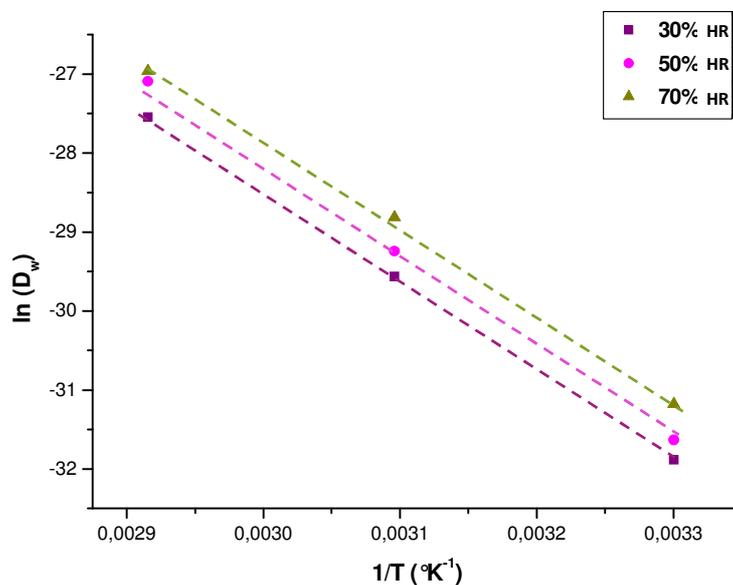


Figure 72 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion d'eau dans le PEOH 44 % entre 30 et 70 °C dans 30, 50 et 70 % d'humidité relative.

On trouve que D_w obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D_w = D_{w0} \cdot \left(\frac{HR}{100}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{Équation 66}$$

$$\text{avec } D_{w0} \simeq 2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } E_d \simeq 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'égalité des équations 64 et 66 conduit à $E_k = E_d = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $k_{w0} \cdot C_{\infty 0} = D_{w0}$ d'où $k_{w0} = 32 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nous avons également réalisé des essais de sorption par DVS sur les échantillons de PEAc, mais ils n'ont pas été présentés ici, car la prise d'eau est tellement faible qu'elle n'est pas mesurable. Ceci indique que la contribution à la prise d'eau par les groupes acides carboxyliques est négligeable. On peut donc considérer, en première approche, que la contribution des acides carboxyliques à la prise d'eau est nulle.

A.2.3.2.1.2. Résultats obtenus par Karl-Fisher

Nous avons également réalisé des essais de sorption d'eau à l'aide du dispositif de Karl-Fisher. Des granulés de PEOH (27, 32, 38 et 44 %) ont été immergés dans l'eau à température ambiante jusqu'à 800 heures. Les granulés ont ensuite été retirés de l'eau et leur surface a été essuyée à l'aide d'un papier absorbant.

Les courbes de prise d'eau obtenues pour les PEOH à température ambiante sont rapportées sur la Figure 73-a. Les quatre courbes de prise d'eau semblent présenter un comportement Fickien. La concentration d'eau à l'équilibre dans la phase amorphe des PEOH (27, 32, 38 et 44 %) a été portée en fonction de la concentration en groupes alcools sur la Figure 73-b.

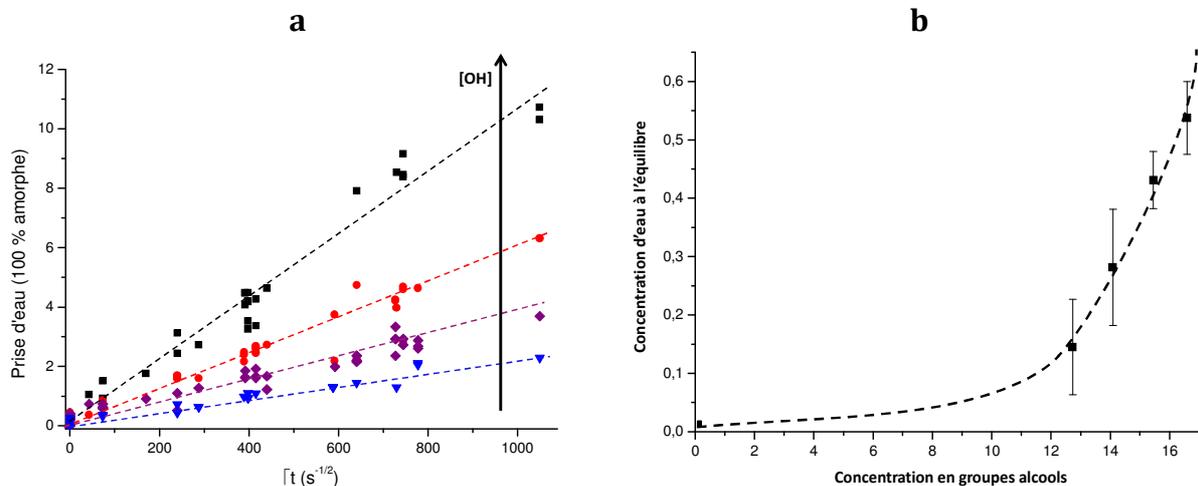


Figure 73 : (a) Prise d'eau (% massique) de la phase amorphe des PEOH 27, 32, 38 et 44 % dans 100 % d'humidité relative à température ambiante. (b) : Concentration d'eau à l'équilibre dans la phase amorphe des PEOH en fonction de la concentration en groupe alcools à température ambiante.

Ces courbes amènent les commentaires suivants :

- Comme attendu, la concentration d'eau à l'équilibre est une fonction croissante de la concentration en groupes alcool, qui font partie des groupes les plus polaires [135].
- Cependant, cette dépendance n'est pas linéaire, mais plutôt de type exponentielle.

Il s'agit, là aussi, d'un comportement général des familles de polymères modérément polaires dont la concentration en groupes polaires varie dans un très large intervalle : par exemple, les groupes hydroxyles (OH) dans les réseaux époxy-diamines [215] et les groupes sulfones (SO₂) dans les polysulfones [145]

Dans ces familles de polymères, la concentration d'eau à l'équilibre (C_∞) n'obéit pas à une loi d'additivité molaire mais plutôt à une théorie de type probabiliste proposée par Gaudichet-Maurin [145].

D'après cette théorie, un site hydrophile ne serait pas constitué par un seul groupe polaire, mais par une paire de groupes polaires qui satisfont certaines conditions géométriques. Ces conditions sont illustrées sur la Figure 74.

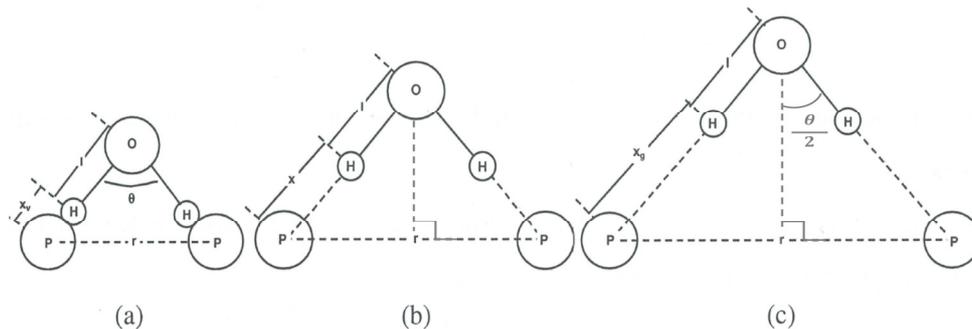


Figure 74 : Trois configurations rendant possibles l'interaction d'une molécule d'eau avec deux sites polaires (P) séparés par la distance r [145].

Sur la figure ci-dessus on voit que [145] :

- $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{r/2}{l+x}$ **Équation 67**

- d'où $x = \frac{r}{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} - l$ **Équation 68**

- Si la distance r entre les deux groupements polaires est faible alors la distance entre l'hydrogène de l'eau et le groupement polaire est minimale $x = x_v$, (cas a).
- La distance entre l'hydrogène (H) et le groupement polaire (P) est une fonction croissante de la distance r entre les deux groupements polaires, (cas b).
- Au-delà d'une certaine distance x_g entre l'hydrogène (H) et le groupement polaire (P) ($x > x_g$), la liaison hydrogène ne peut plus s'établir, (cas c).

D'après cette théorie, l'interaction de l'eau avec les groupes polaires n'est possible que si deux groupes polaires sont très proches ($x < x_g$). Donc, si $r < 2 \cdot (x_g + l) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$

La probabilité de trouver deux groupes polaires très proches varie de manière quasi-exponentielle avec la concentration en groupes polaires.

A.2.4. Propriétés mécaniques

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux conséquences du vieillissement thermique sur la tenue mécanique du PE pur et du PE stabilisé industriellement. Nous avons choisi l'essai de traction uniaxiale pour caractériser les films après vieillissement thermique. Nous avons suivi l'évolution (au cours du temps d'exposition) de l'allongement et de la contrainte à la rupture, qui sont deux grandeurs couramment employées pour déterminer la durée de vie des pièces dans l'industrie.

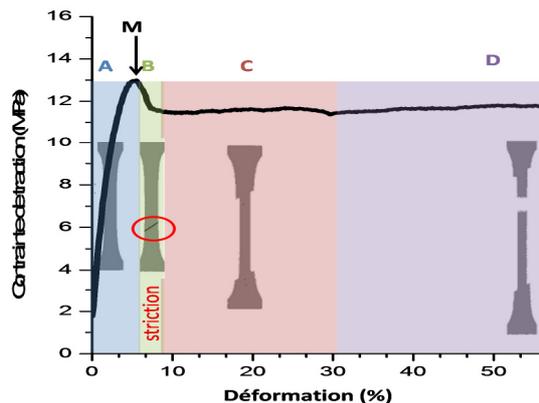


Figure 75 : Exemple de courbe contrainte/déformation en traction uniaxiale d'une éprouvette de PE pur après 56 heures de vieillissement thermique dans l'air à 80 °C.

Un exemple de courbe de traction d'un film légèrement oxydé de PE est présenté sur la Figure 75. Il s'agit d'une courbe typique d'un polymère semi-cristallin à phase amorphe caoutchoutique (à une température intermédiaire entre T_g et T_i). Cette courbe présente 4 zones [193] :

- la zone A correspond à la déformation élastique réversible.
- la zone B correspond à une déformation plastique irréversible. La déformation, localisée au niveau d'un défaut (zone de concentration de contrainte) sur le bord de l'éprouvette, ce qui provoque le phénomène de striction et se traduit par un étranglement macroscopique de l'éprouvette.
- la zone C correspond au fluage. La déformation de l'échantillon se produit exclusivement dans la zone de striction (les autres parties de l'éprouvette cessent de se déformer).
- la zone D correspond au durcissement. Ce dernier se manifeste par une augmentation de la contrainte à la rupture avec la déformation.

Cette courbe présente également un maximum (le point M) correspondant au seuil de plasticité du matériau.

Au cours du vieillissement thermique du PE pur, on remarque que le plateau plastique disparaît (Figure 76).

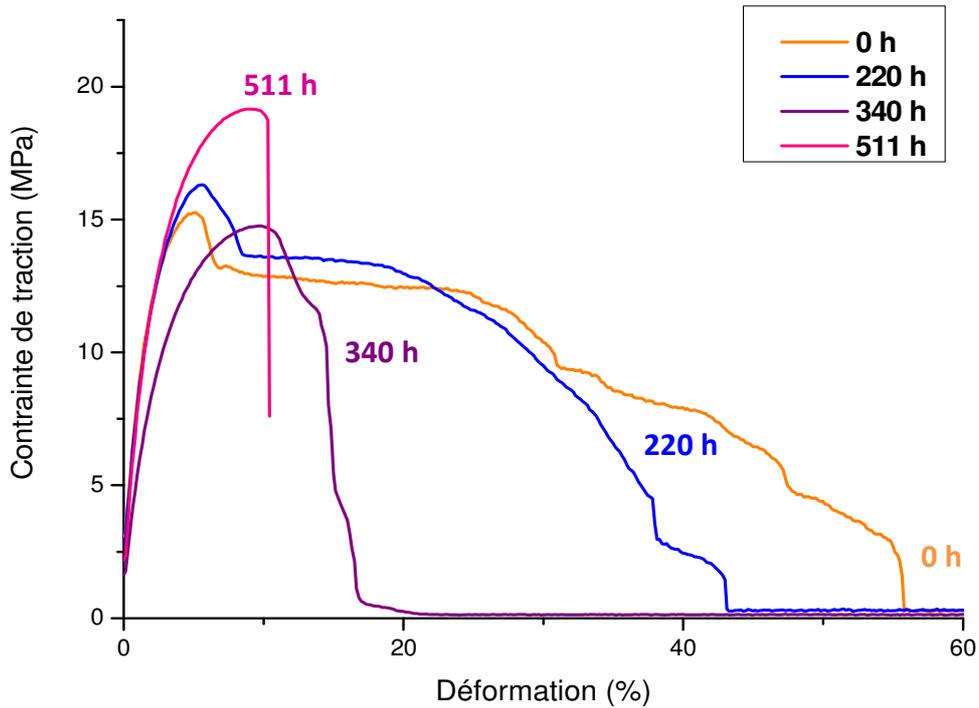


Figure 76 : Exemple de courbes de traction uniaxiale d'éprouvettes de PE pur avant et après vieillissement dans l'air à 80 °C.

On s'attend donc à ce qu'il existe un lien plus direct entre l'évolution chimique du matériau et son allongement à la rupture (Figure 77-a), plutôt qu'avec sa contrainte à la rupture (Figure 77-b) qui devrait plutôt varier de manière non monotone.

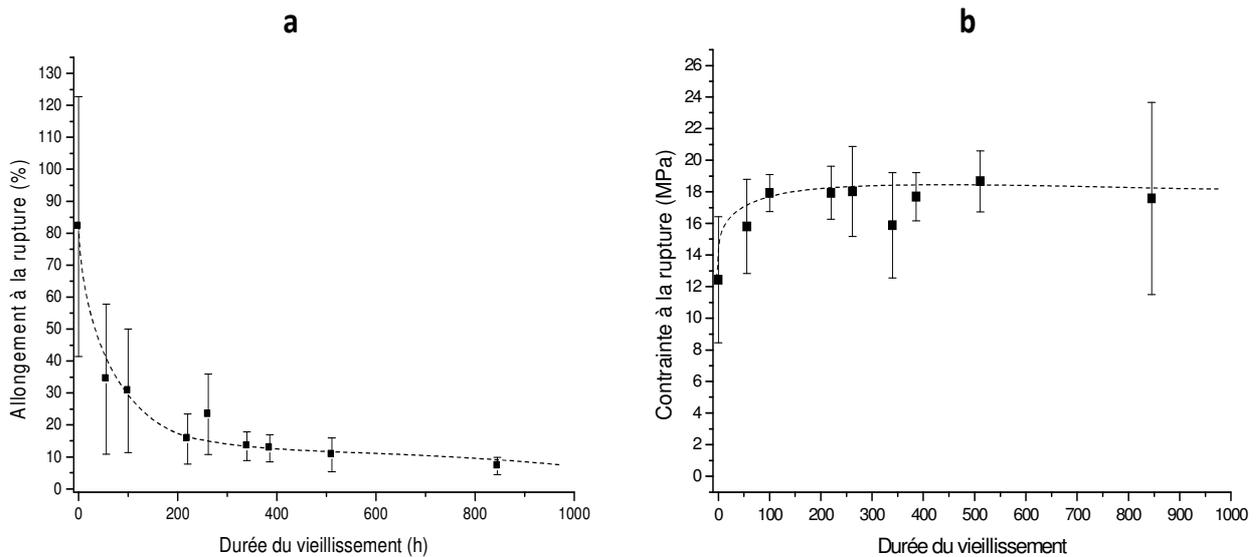


Figure 77 : Evolution de (a) l'allongement et de (b) la contrainte à la rupture du PE pur pendant son vieillissement thermique dans l'air à 80 °C.

Dans le cas du PE pur, en suivant l'évolution des propriétés rhéologique, par le rhéomètre ARES (TA Instruments), nous avons remarqué que le vieillissement thermique s'accompagnait de coupures de chaînes responsables d'une diminution catastrophique de la masse molaire (Figure 78).

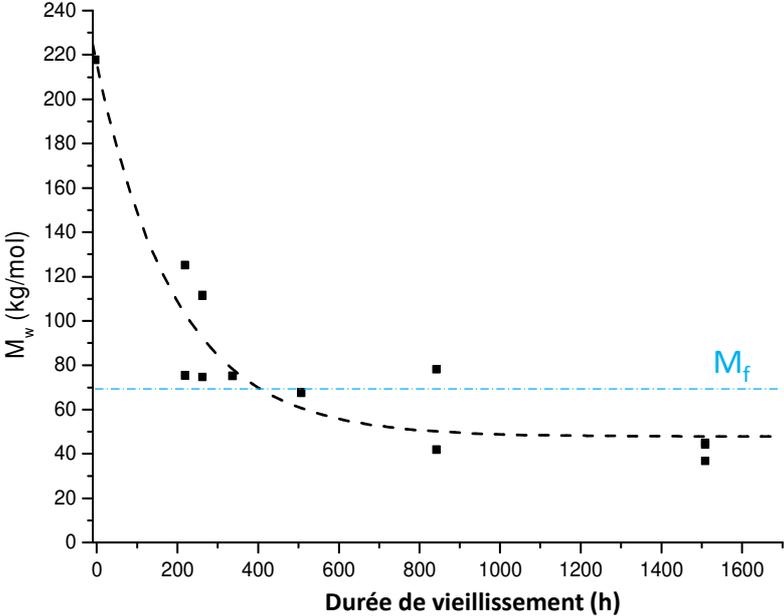


Figure 78 : Variation de la masse molaire moyenne du PE pur pendant son vieillissement thermique dans l'air à 80 °C.

Dans la littérature, lorsque la masse molaire moyenne en poids (M_w) atteint une valeur critique M_f de l'ordre de 70 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, le plateau plastique disparaît presque complètement et le matériau devient fragile [156]. Cependant, ce critère structural de fin de vie ne semble pas être applicable dans notre cas (Figure 79).

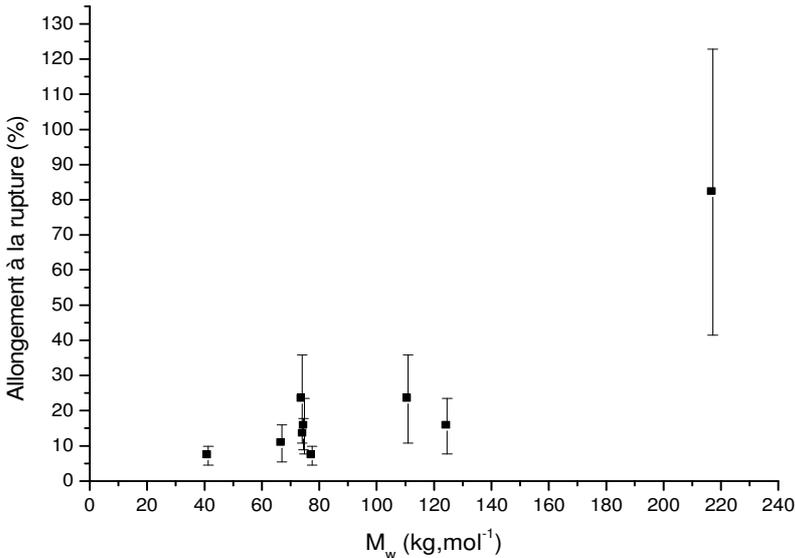


Figure 79 : Allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids pour le PE pur vieilli dans l'air à 80 °C.

En revanche, on sait que lorsque $M_w < M_f$, le réseau d'enchevêtrement est profondément endommagé. Les coupures de chaînes libèrent de courts segments de chaînes qui sont alors très mobiles dans la phase amorphe caoutchoutique du PE.

Ces derniers migrent jusqu'à la surface des lamelles cristallines où ils cristallisent à leur tour [156]. Dans notre cas, on observe bien une augmentation du taux de cristallinité du PE pur avec le temps de vieillissement (Figure 80).

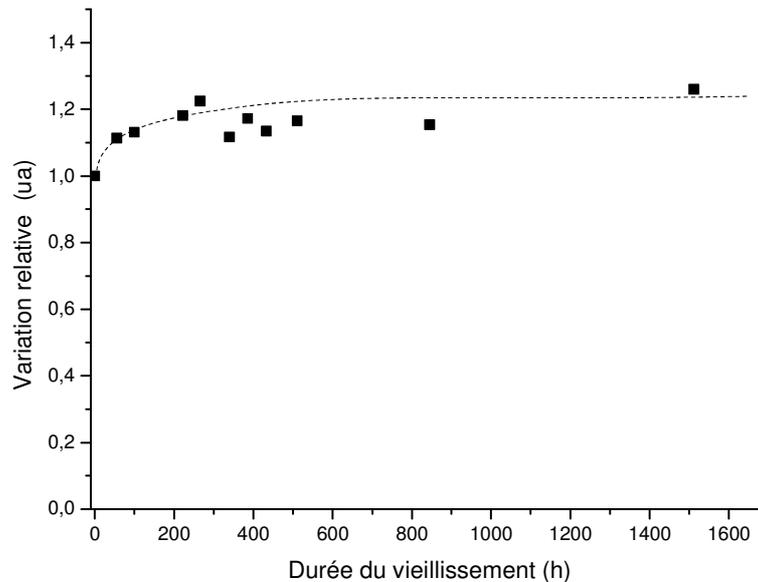


Figure 80 : Evolution du taux de cristallinité du PE pur au cours du vieillissement thermique dans l'air à 80 °C.

Cette augmentation serait principalement responsable de celle de la contrainte à la rupture comme semble le suggérer la Figure 81.

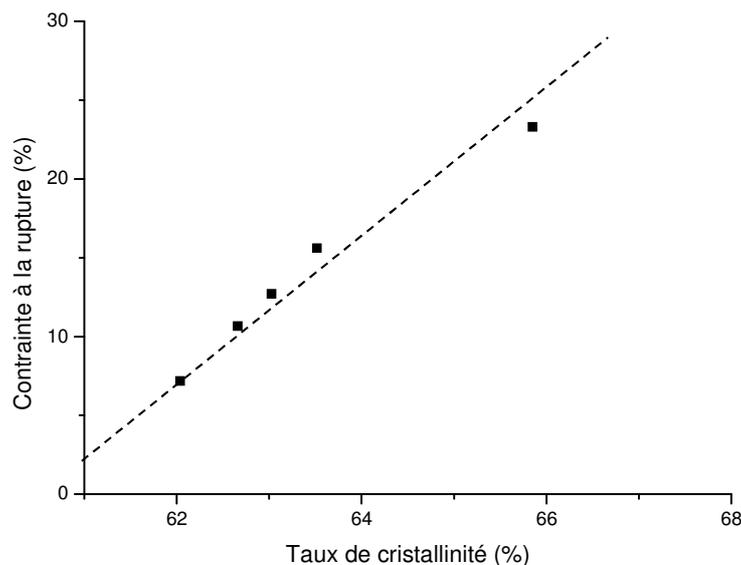


Figure 81 : Contrainte à la rupture en fonction du taux de cristallinité pour le PE pur vieilli dans l'air à 80 °C.

B. Poly (chlorure de vinyle)

Dans cette section, il s'agit principalement de :

- réaliser une caractérisation initiale du matériau en vérifiant la nature du matériau fourni et en déterminant la nature et la concentration du plastifiant du PVC,
- suivre le vieillissement thermique du PVC.

B.1. Caractérisation initiale

Etant donné que les films de PVC que nous avons fabriqués sont totalement opaques et ont une épaisseur de $130 \pm 50 \mu\text{m}$, ils ne peuvent pas être analysés par spectrométries IR et UV en mode transmission.

Aussi, pour identifier la composition chimique de notre matériau, nous avons eu recours à la spectrométrie IR en mode réflexion (ATR).

Dans une première étape, nous avons vérifié l'existence des bandes d'absorption IR caractéristiques du PVC dans la région $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 82). En effet, c'est dans cette région, que figurent les trois vibrations d'élongation de la liaison C-Cl.

Ces bandes sont situées à 690, 635 et 615 cm^{-1} et leur intensité varie en fonction des caractéristiques spécifiques du PVC [10]. Elles sont clairement mises en évidence sur la Figure 82, **ce qui confirme que notre matériau est bien du PVC.**

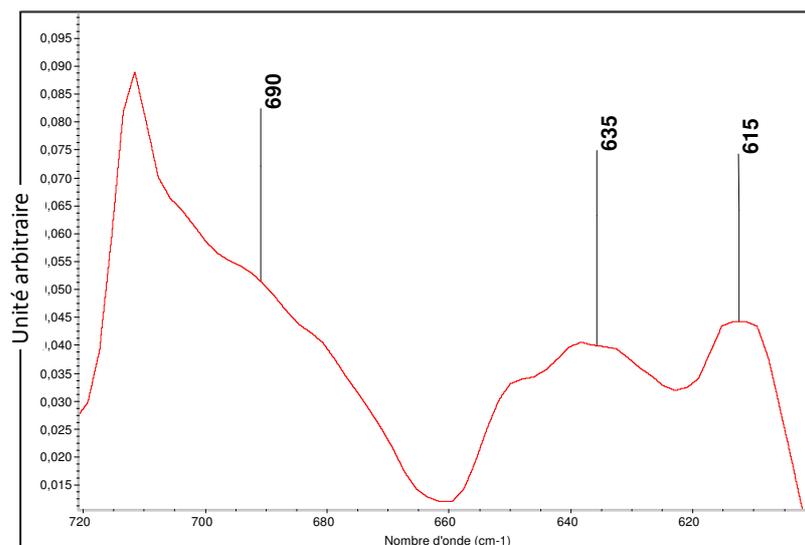


Figure 82 : Spectre ATR des films de PVC et bandes d'absorption caractéristiques de la liaison C-Cl.

B.1.1. Le plastifiant du PVC

En comparant les spectres IR du PVC pur et du PVC plastifié industriellement, nous avons pu identifier un certain nombre des bandes caractéristiques des plastifiants phtalates (Figure 83).

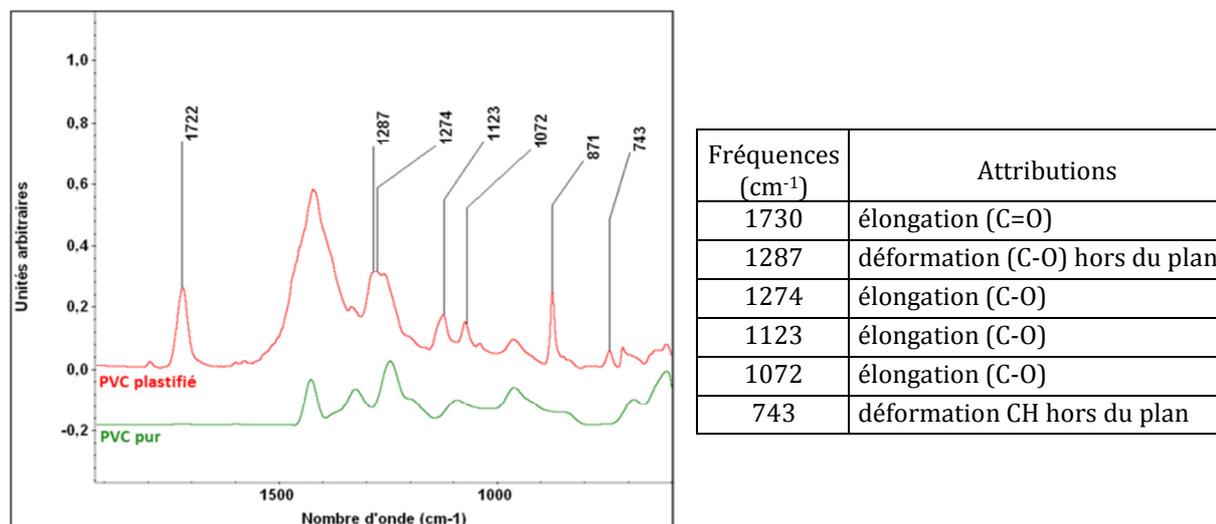


Figure 83 : A gauche : Spectres IR du PVC pur et du PVC plastifié industriellement. A droite : Identification des bandes IR d'absorption du plastifiant DOP [216].

Ces attributions ont été faites en se référant aux travaux de Tabb et Koenig [216] menés sur un PVC plastifié par le Bis(2-ethylhexyl) phtalate (DOP).

Nous retrouvons, dans nos échantillons de PVC plastifié industriellement, la plupart des bandes du plastifiant DOP identifiées par Tabb et Koenig [216], mais il existe une légère différence. En effet, ces auteurs associent l'élongation de la liaison C=O à la bande à 1730 cm⁻¹. Or, dans notre matériau cette liaison vibre à 1722 cm⁻¹. Cet écart peut être dû soit à la nature différente du plastifiant (qui ne serait pas un DOP) soit à l'étendue de la plastification (certains auteurs [243, 244] indiquent que cette bande l'élongation de la liaison C=O peut être située, suivant le niveau de plastification, entre 1720 et 1730 cm⁻¹).

En conséquence, l'analyse IR que nous avons réalisée, permet de confirmer que le plastifiant est un phtalate, mais ne nous permet pas d'identifier avec précision la formule chimique exacte du plastifiant utilisé.

Par ailleurs, cette analyse IR nous a permis d'identifier la nature de la charge. En effet, la bande fine à 871 cm⁻¹ qui a été attribuée à tort au plastifiant phtalate par Tabb et Koenig [216] serait plutôt caractéristique des carbonates du calcium [217].

Afin d'identifier la nature exacte du plastifiant, nous avons procédé à un essai de GPC. Cet essai consiste à comparer le plastifiant extrait de notre PVC (le mode opératoire est détaillé au Chapitre 2 D.2) avec une série de plastifiants phtalates usuels utilisés comme étalons internes et dont la formule chimique est détaillée au Tableau 41.

Ces plastifiants phtalates se différencient exclusivement par la longueur de leur chaîne carbonée (R) (Figure 4, Chapitre 1 A.3.2). C'est pour cela que nous les avons notés de C4 à C13 (le chiffre correspondant au nombre d'atomes de carbone portés par la chaîne carbonée, voir Tableau 41).

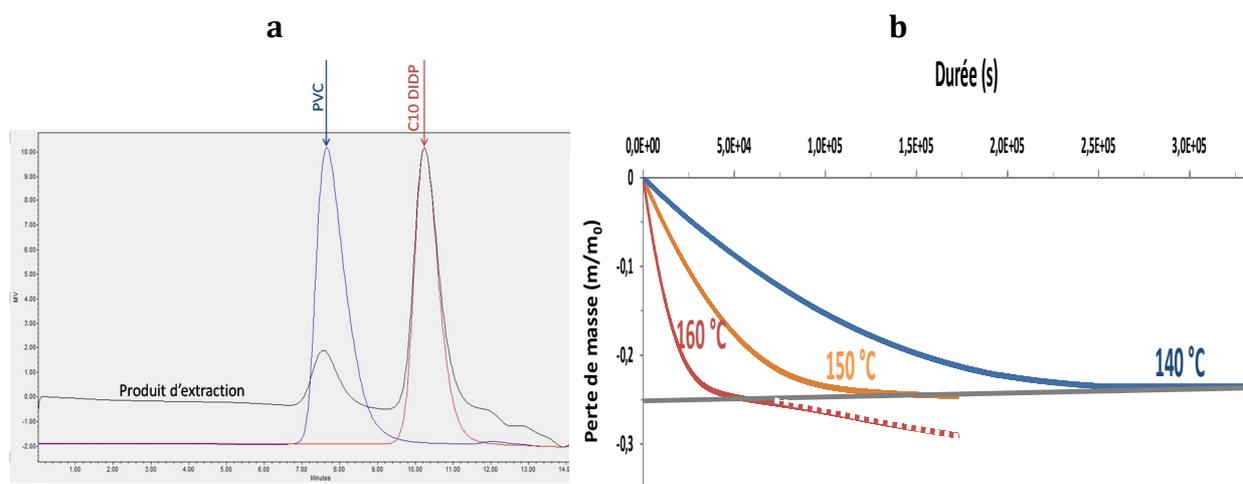


Figure 84 : (a) Résultats de l'analyse GPC : comparaison du plastifiant extrait avec l'étalon interne DIDP. (b) Analyse thermogravimétrique du PVC plastifié sous azote à 150 °C.

L'analyse GPC (Figure 84-a) met en évidence deux types de pics distincts :

- Aux temps courts, un pic large correspondant aux chaînes de PVC résiduelles restées en solution malgré l'étape de filtration.
- Aux temps longs, un pic relativement étroit correspondant au plastifiant du PVC industriel.

On voit que le temps d'élution du plastifiant du PVC se superpose parfaitement au temps d'élution de l'étalon C10 qui est le di-isodecyl phtalate (DIDP : C10), ce qui permet son identification sans aucune ambiguïté.

En se référant aux résultats de thermogravimétrie obtenus sous azote (par exemple à 150 °C), on observe que la concentration du plastifiant DIDP est de l'ordre de 27 % dans le PVC industriel.

En conclusion, la formulation du PVC étudié contient environ 27 % en masse de plastifiant DIDP (de type C10).

Nom	N	Formule chimique
Di-isobutyl phtalate DIBP	C4	
Di-n-octyl phtalate DNOP	C8	
Di-iso-decyl phtalate DIDP	C10	
Di-undecyl phtalate DUP	C11	
Di-tridecyl phtalate DTDP	C13	

**Tableau 41 : Plastifiants phtalates usuels utilisés comme étalon interne de l'analyse GPC.
N est le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée.**

B.2. Suivi du vieillissement

Dans cette section, nous avons porté une attention particulière à l'évolution de la composition du PVC industriel au cours du vieillissement thermique et, notamment, la perte de plastifiant et ses conséquences sur les propriétés physiques et mécaniques.

Nous avons détaillé les méthodes utilisées pour suivre :

- La perte de plastifiant,
- La variation de la température de transition vitreuse,
- L'évolution des propriétés élastiques et à la rupture.

B.2.1. Suivi de la perte physique de plastifiant

Des films de PVC plastifié ont été exposés dans l'air entre 140 et 160 °C jusqu'à 100 heures dans des étuves ventilées. A intervalle de temps régulier, les échantillons ont été prélevés pour être analysés par spectrométrie IR, DSC et ATG.

B.2.1.1. ATG

Nous avons, tout d'abord, regardé la stabilité thermique de nos matériaux afin de nous assurer que les phénomènes de vieillissement thermique sont identiques aux températures d'exploitation des câbles électriques et à celles du vieillissement accéléré.

B.2.1.1.1. ATG en mode dynamique

B.2.1.1.1.1. PVC pur

Nous avons réalisé un essai d'ATG haute résolution en mode dynamique sur le PVC pur, sous azote, entre 25 et 600 °C (Figure 85).

Cet essai nous a permis d'identifier les principales phases de dégradation du PVC pur à haute température.

On distingue trois principales phases de dégradation comme décrit auparavant dans la littérature [218] :

- La déshydrochloruration : elle débute vers 200 °C et conduit à environ 55 % de perte de masse. Cette phase correspond à la formation d'HCl et de structures polyènes, ainsi qu'à la formation éventuelle de benzène, naphthalène et phénanthrène.
- La condensation : elle débute vers 300 °C et conduit à environ 10 % de perte de masse. Dans cette phase, lorsque une quantité significative de HCl est libérée du mélange, les molécules de polyènes se réarrangent et, à travers des réactions de cyclisations et les réticulations, forment des hydrocarbures aromatiques et du calcinât.
- La fragmentation : elle débute vers 400 °C et conduit à environ 30 % de perte de masse. Les liaisons C-C qui formaient les chaînes de polymère et les hydrocarbures sont rompues. Une grande partie du matériau est pyrolysée, mais un calcinât résiduel demeure.

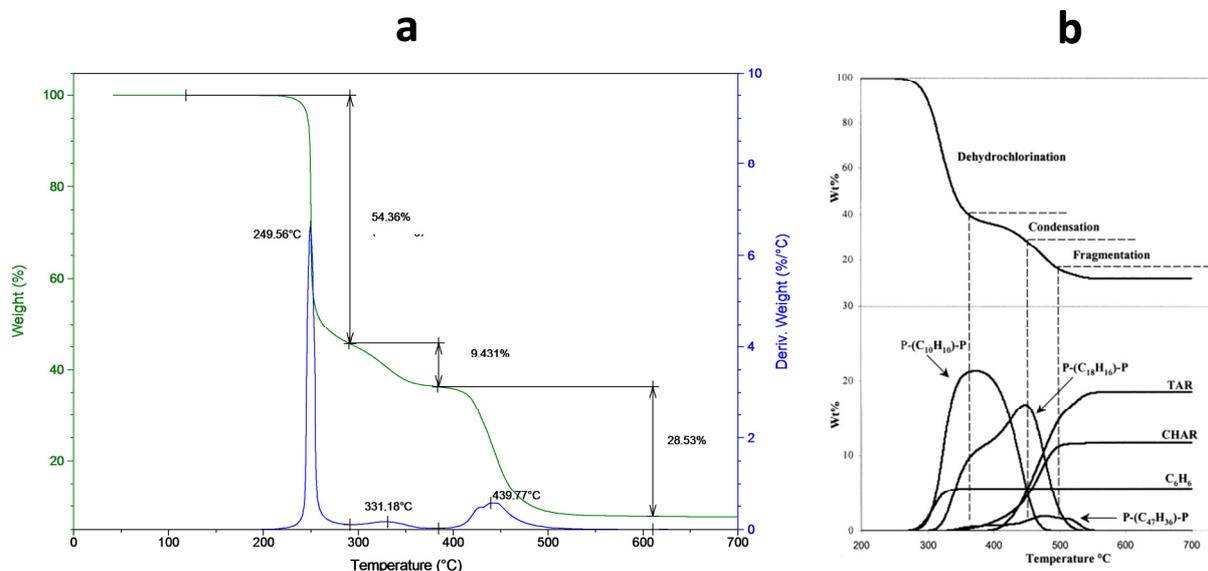


Figure 85 : ATG haute résolution à 10 °C/min sous N₂ du PVC pur. (a) Résultats obtenus au laboratoire. (b) Résultats de la littérature [218].

En comparant les courbes d'ATG haute résolution en mode dynamique du PVC pur sous azote (Figure 85) et sous oxygène (Figure 86), on remarque que sous oxygène :

- La première phase de déshydrochloruration est légèrement avancée,
- La deuxième phase de condensation est retardée,
- Aucun calcinât ne subsiste à la fin de l'essai.

Ces résultats pourraient être expliqués respectivement comme suit :

- L'oxygène accélérerait la déshydrochloruration (Chapitre 1 B.1.3.1),
- L'oxygène pourrait oxyder partiellement les chaînes de polyènes. Les réactions de condensation seraient alors en compétition avec les réactions d'oxydation et elles seraient ainsi retardées.
- L'oxygène permettrait la combustion complète du calcinât, c'est-à-dire sa transformation en produits volatils (essentiellement CO et CO₂).

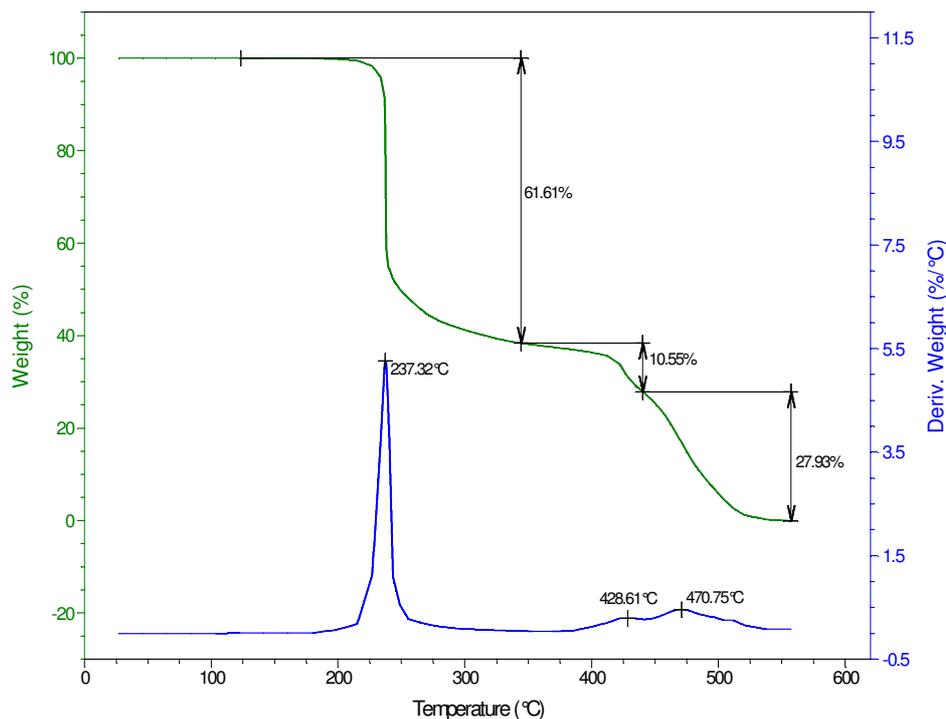


Figure 86 : ATG haute résolution à 10 °C/min sous O₂ du PVC pur.

B.2.1.1.1.2. PVC plastifié

Nous avons aussi réalisé un essai d'ATG en mode dynamique haute résolution sur le PVC plastifié industriellement, sous azote, entre 25 et 600 °C (Figure 87).

Cet essai montre, en plus des phases de dégradation précédemment observées sur le PVC pur, la présence de nouvelles étapes secondaires. La Figure 87-b montre la déconvolution mathématique de la dérivée de la courbe d'ATG permettant de distinguer ces étapes.

En plus du pic fin à 266 °C et du pic plat à 320 °C observés pour le PVC pur, on observe deux épaulements à 274 et 269 °C. Ces pics correspondent probablement à la perte ou à la dégradation du plastifiant et du stabilisant.

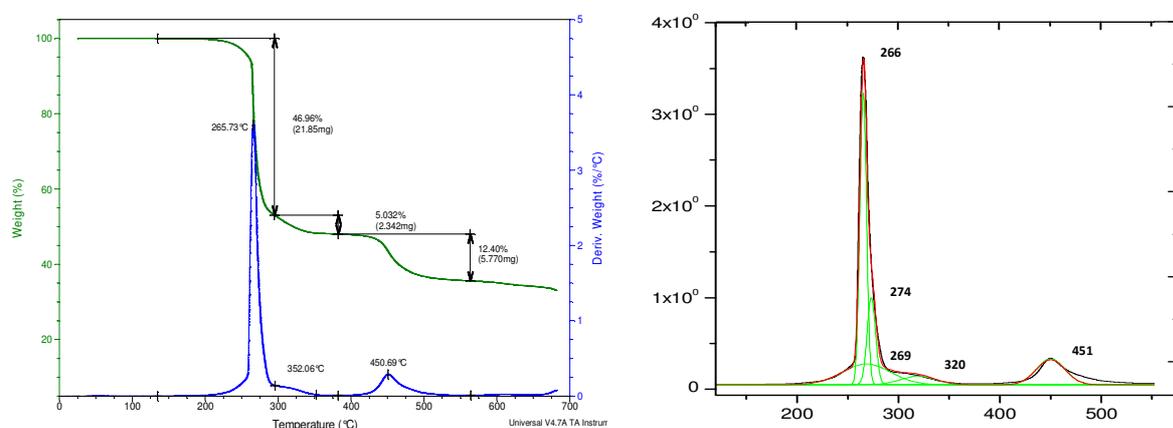


Figure 87 : (a) ATG haute résolution à 10 °C/min sous N₂ du PVC plastifié industriellement. (b) Déconvolution de la dérivée de la courbe d'ATG à l'aide du logiciel Originlab.

En comparant les courbes d'ATG haute résolution en mode dynamique du PVC pur (Figure 85) et du PVC industriel (Figure 87), on remarque que :

- La formulation industrielle est plus stable en température car les pertes de masses correspondant à la déshydrochloruration et à la condensation (266, 320 et 451 °C) ont lieu à des températures plus élevées.
- Les pics secondaires à 269 et 274 °C correspondent à l'évaporation ou à la dégradation du plastifiant et du stabilisant.

B.2.1.1.2. ATG en mode isotherme

Dans la seconde phase de notre étude de la stabilité thermique du PVC industriel, nous avons réalisé des essais d'ATG en mode isotherme à 140, 150 et 160 °C sous azote (Figure 88).

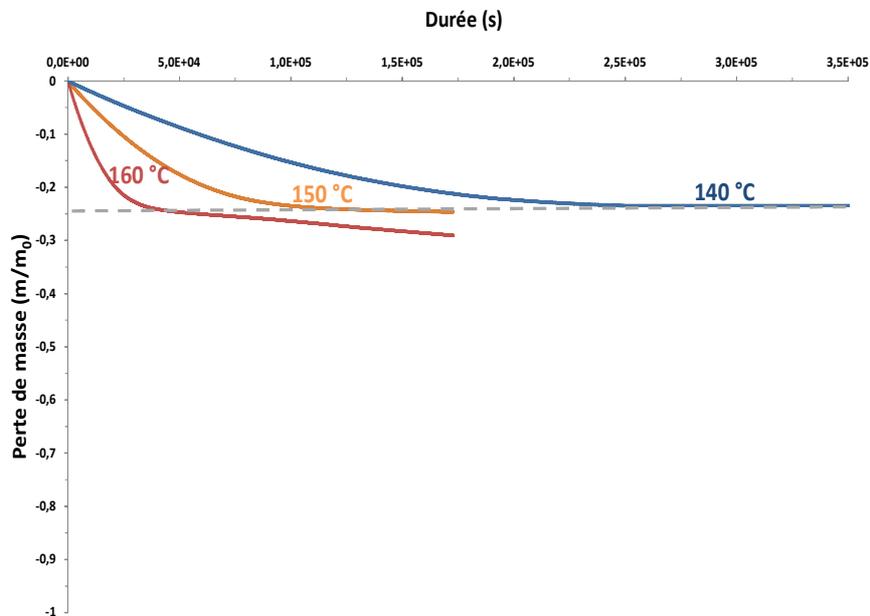


Figure 88 : Courbes d'ATG du PVC industriel à 140, 150 et 160 °C sous N₂.

En dessous de 160 °C, les allures des courbes de perte de masses sont caractéristiques d'un départ d'additifs, c'est-à-dire principalement du plastifiant, car les stabilisants ne représentent qu'un faible pourcentage (typiquement 0,1 à 0,5 %) de la masse initial du polymère.

Ces courbes comportent deux domaines :

- La masse décroît d'abord de manière pseudo-exponentielle avec le temps, puis atteint un équilibre lorsque la totalité du plastifiant a quitté le PVC. Le pourcentage massique de plastifiant dans le PVC est de l'ordre de 27 %.
- En revanche, à partir de 160 °C, l'équilibre est remplacé par une perte de masse quasi-linéaire avec le temps. La déshydrochloruration du PVC pourrait être à l'origine de cette perte de masse supplémentaire.

Ces résultats sont en parfait accord avec l'étude bibliographique. Ils confirment que, aux températures d'exploitation des câbles (typiquement $T \approx 50$ °C), la déshydrochloruration du PVC est négligeable.

Nous avons également réalisé des essais d'ATG en mode isotherme sous oxygène à 150 et 160 °C. Ces courbes sont comparées à celles obtenues précédemment, sous azote, sur la Figure 89. On remarque clairement l'effet accélérateur de l'oxygène sur la perte de masse.

On peut imaginer deux scénarios :

- la présence d'oxygène accélère la déshydrochloruration comme cela a été suggéré par plusieurs auteurs [110, 111, 116-122],
- ou l'oxydation du PVC conduit à une perte de masse supplémentaire.

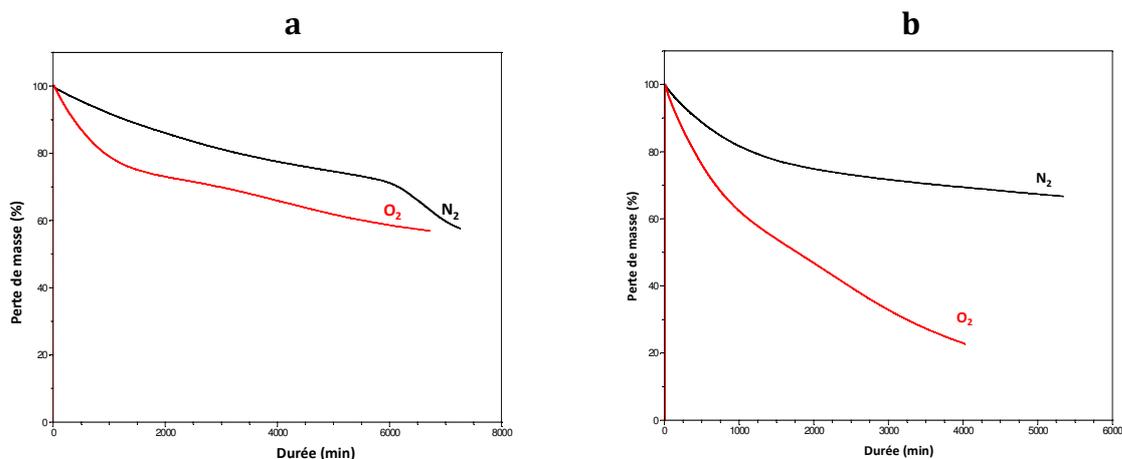


Figure 89 : Comparaison des courbes d'ATG du PVC industriel sous N₂ et O₂. (a) : Isothermes à 150 °C. (b) : Isothermes à 160 °C.

Par ailleurs, nous avons déterminé graphiquement la vitesse maximale de perte du DIDP (r_p) dans le PVC industriel entre 140 et 160 °C. Elle correspond à la pente initiale des courbes. Cette vitesse semble suivre la loi d'Arrhenius (Figure 90). Son énergie d'activation est d'environ 103 kJ.mol⁻¹.

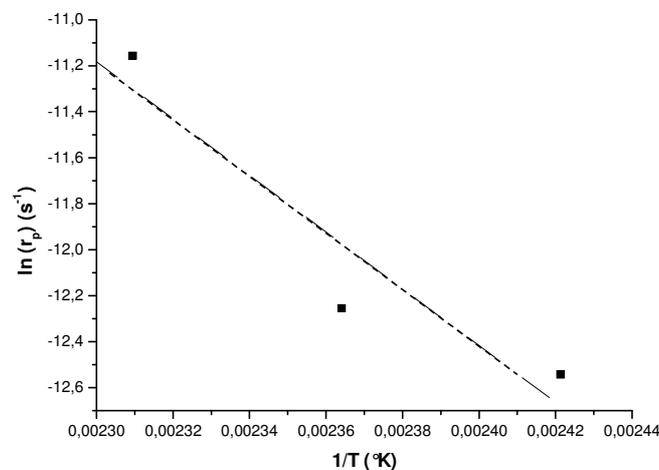


Figure 90 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse de perte du plastifiant DIDP du PVC industriel sous azote entre 140 et 160 °C.

B.2.1.2. Spectrométrie IR

Nous avons ensuite suivi la perte du plastifiant DIDP du PVC industriel par spectrométrie IR en mode ATR.

Parmi l'ensemble des bandes d'absorption du DIDP préalablement identifiées sur les spectres ATR du PVC industriel, nous avons choisi de suivre la disparition de la bande la plus intense, située à 1722 cm^{-1} , qui correspond à la vibration élongationnelle du groupe carbonyle (C=O) du phtalate. La Figure 91 montre la disparition de cette bande à 150 °C dans l'air.

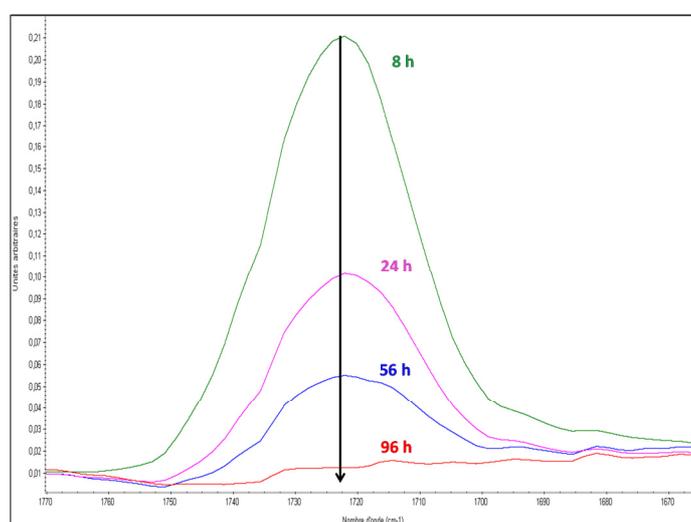


Figure 91 : Disparition de la bande d'absorption IR à 1722 cm^{-1} du DIDP des spectres ATR du PVC industriel dans l'air à 150 °C .

La spectrométrie IR en mode ATR n'étant malheureusement pas quantitative, nous avons été obligé de normaliser l'absorbance du pic à 1722 cm^{-1} par celle d'un pic référence non affecté par le vieillissement du PVC en particulier, celui situé à 872 cm^{-1} pour accéder à la cinétique de perte du plastifiant.

La Figure 92 présente les courbes cinétiques de perte du DIDP à 140, 150 et 160 °C dans l'air. Les allures de ces courbes sont similaires à celles des courbes d'ATG sous N₂.

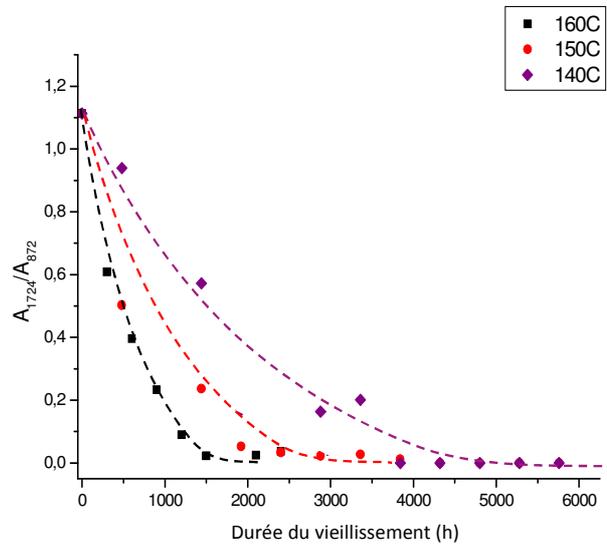


Figure 92 : Courbes cinétiques de perte du DIDP à 140,150 et 160 °C dans l'air.

Nous avons déterminé graphiquement la vitesse maximale de perte du plastifiant DIDP. Elle correspond à la pente initiale des courbes. Cette vitesse semble aussi suivre une loi d'Arrhenius (Figure 93). Son énergie d'activation est de l'ordre de 115 kJ.mol⁻¹.

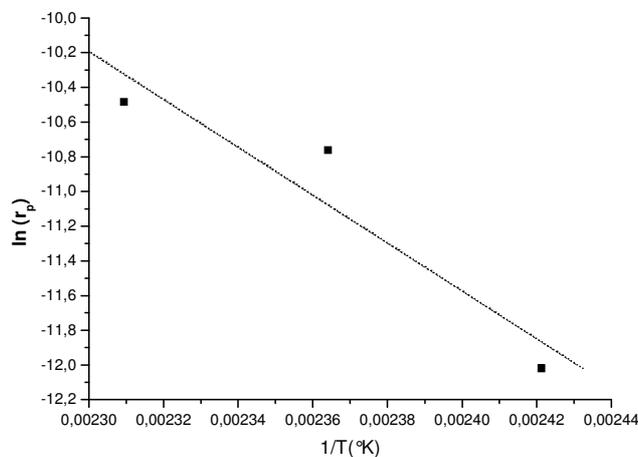


Figure 93 : Graphe d'Arrhenius de la vitesse de perte de masse d'additifs du PVC industriel.

Ainsi, les énergies d'activation des vitesses de perte de plastifiant obtenues par ATG et ATR sont respectivement de l'ordre de 103 et 115 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur et correspondent aux valeurs déterminées dans la littérature pour des plastifiants phtalates [219, 220].

B.2.2. Suivi de la température de transition vitreuse

Nous avons aussi suivi l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) du PVC industriel au cours de son vieillissement thermique. On rappelle que la T_g est déterminée expérimentalement par calorimétrie différentielle (DSC). Elle correspond au point d'inflexion du saut de capacité calorifique sur les courbes de variation du flux de chaleur avec la température. Elle est respectivement de -45 et 84 °C pour le PVC plastifié (PVC industriel) et non plastifié (PVC pur) avant vieillissement thermique.

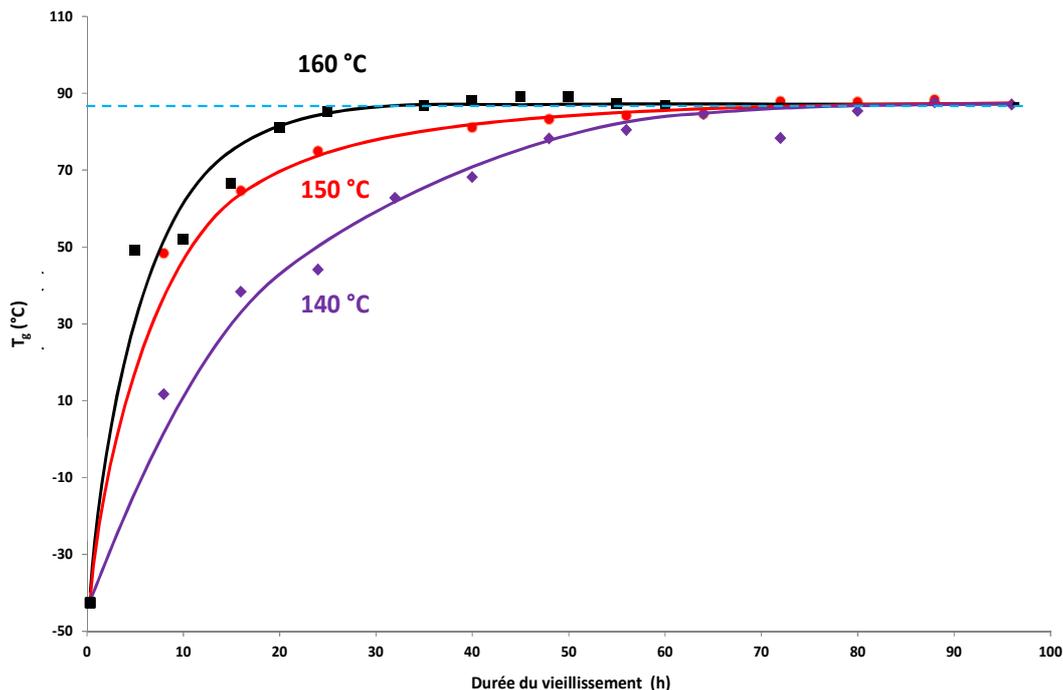


Figure 94 : Variation de la T_g du PVC industriel au cours du vieillissement thermique à 140, 150 et 160 °C dans l'air. La ligne en pointillés correspond à la valeur de T_g du PVC pur.

La Figure 94 montre l'évolution de T_g du PVC industriel à 140, 150 et 160 °C dans l'air. Ces courbes sont totalement symétriques à celles obtenues précédemment pour la perte du DIDP (Figure 92).

On observe que :

- Les T_g du PVC plastifié tendent vers celle du PVC pur au fur et à mesure que le DIDP quitte le PVC.
- L'élévation de la température accélère la vitrification du matériau.

Sur la Figure 94, si on prend comme critère une valeur de T_g égale à 25 °C, on peut alors considérer que le PVC devient vitreux et donc cassant à température ambiante au bout de seulement 4 à 7 heures à 150 - 160 °C et 13 heures à 140 °C.

Par ailleurs, nous avons tracé la variation de la T_g du PVC industriel en fonction de la teneur en plastifiant (exprimé en % massique) au cours du vieillissement thermique à 140, 150 et 160 °C dans l'air (Figure 95).

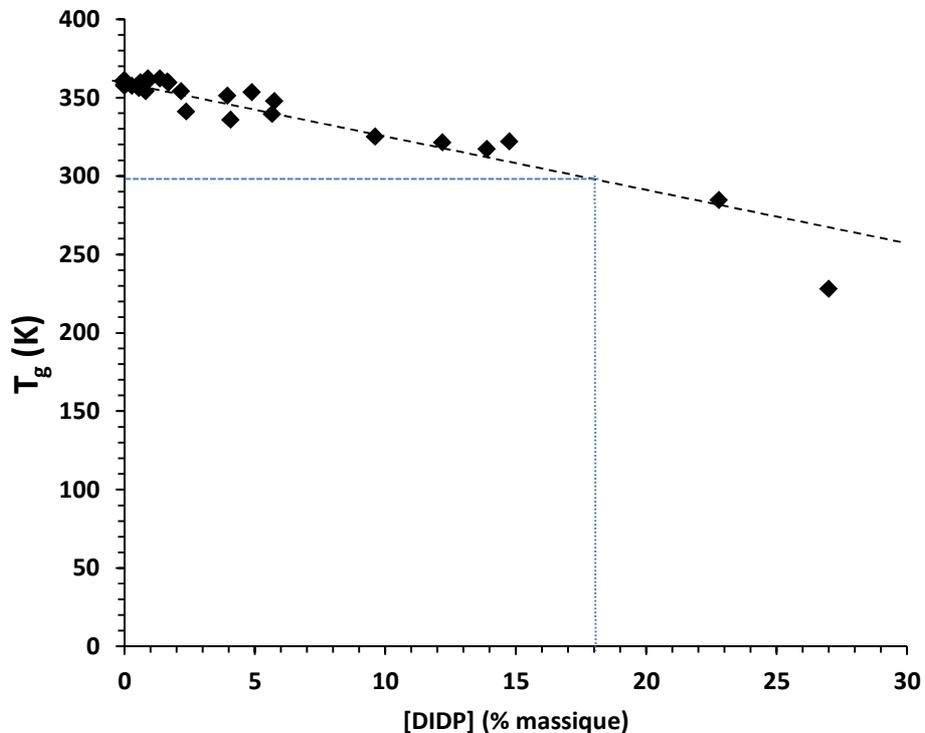


Figure 95 : Variation de la T_g du PVC industriel en fonction de la teneur en plastifiant (% massique) au cours du vieillissement thermique à 140, 150 et 160 °C dans l'air.

Si on applique le même raisonnement que dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire qu'on prend comme critère une valeur de T_g égale à 25 °C, alors, la concentration critique de plastifiant pour laquelle le matériau devient cassant à température ambiante correspond à une valeur de 18 % de DIDP résiduel.

Ainsi, le matériau devient vitreux et cassant, à température ambiante, quand le PVC industriel perd environ le tiers de sa fraction massique initiale de plastifiant.

B.2.3. Suivi des propriétés mécaniques

Dans le cadre de cette étude nous avons aussi réalisé des essais de traction uniaxiale selon le mode opératoire détaillé au Chapitre 2 D.7.

Nous nous sommes intéressés principalement à l'évolution de la contrainte et de l'allongement à la rupture du PVC au cours de son vieillissement thermique.

Des exemples d'évolution de ces deux grandeurs à 150 °C dans l'air sont présentés sur la Figure 96. Ces évolutions sont comparées à l'évolution de T_g déterminée par DSC.

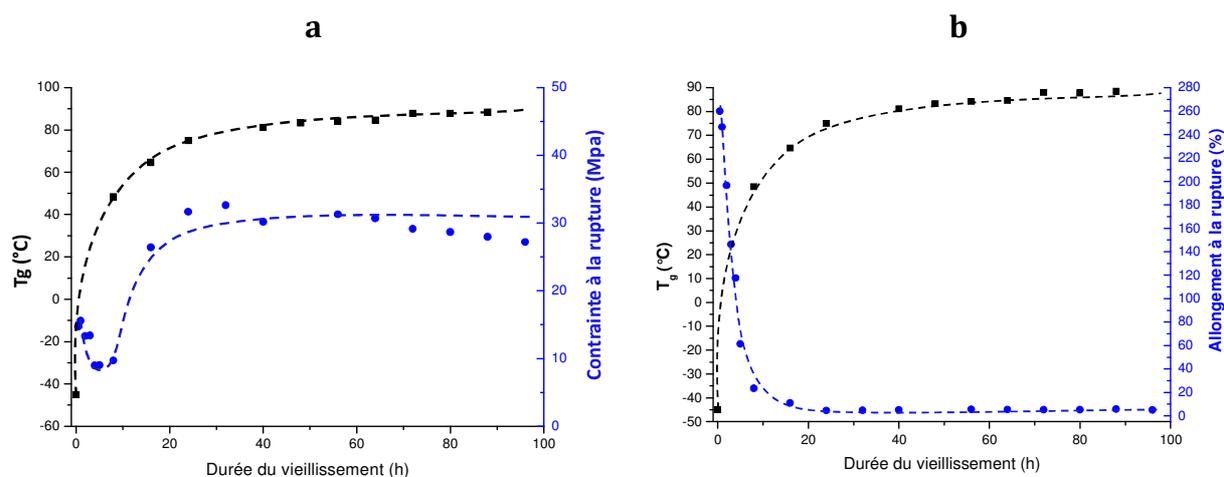


Figure 96 : Evolution de la (a) contrainte et de (b) l'allongement à la rupture du PVC industriel au cours de son vieillissement dans l'air à 150 °C. Comparaison avec l'évolution de la T_g .

On observe que l'évolution de la contrainte à la rupture (Figure 96-a) n'est pas monotone. En effet, cette grandeur diminue pendant les 5 premières heures de vieillissement avant d'augmenter, pour finalement tendre vers une valeur asymptotique de l'ordre de 30 MPa lorsque la quasi-totalité du DIDP a quitté le PVC.

En revanche, l'évolution de l'allongement à la rupture (Figure 96-b) est monotone. Il diminue beaucoup plus vite que la concentration en plastifiant pour finalement tendre vers une valeur très faible (< 5 %) lorsque la T_g du PVC devient égale à la température ambiante.

Si l'on prend comme critère de fin de vie le critère couramment employé dans l'industrie : $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_{r0}}{2} \simeq 130 \%$, alors on trouve une durée de vie pour le PVC industriel d'environ 4 heures à 150 °C.

Cette durée de vie est très proche de celle déterminée auparavant en prenant comme critère de fin de vie le passage à l'état vitreux à température ambiante ($T_g = 25$ °C).

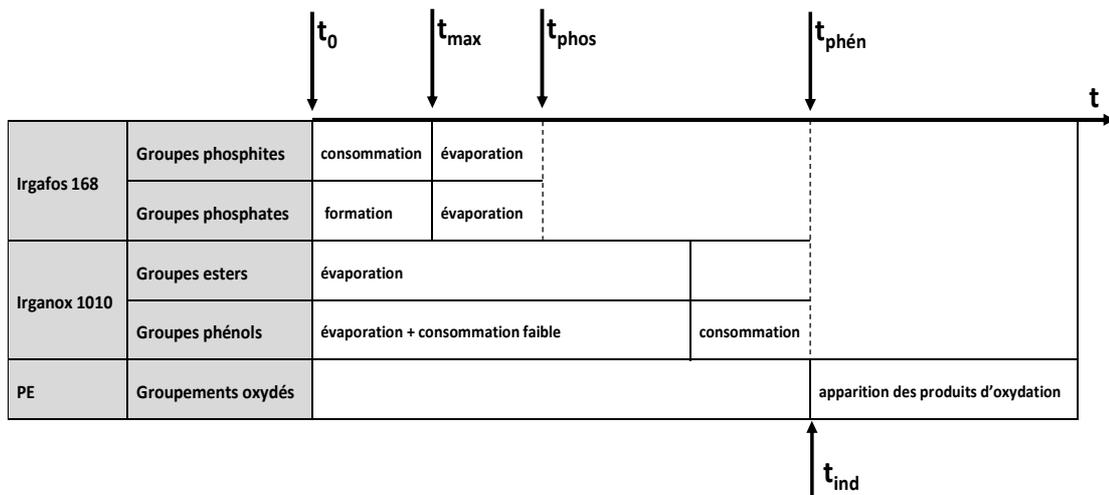
Conclusion

Dans ce chapitre dédié à l'étude analytique du vieillissement des matériaux des gaines des câbles électriques, nous avons présenté les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus au cours de cette thèse.

La première section (A) a été consacrée à la caractérisation initiale et au suivi du vieillissement du PE. La seconde section (B) a été consacrée à la caractérisation initiale et au suivi du vieillissement du PVC.

Dans le cas du PE, notre étude a montré que :

- Le PE industriel étudié est un PEhd ayant une cristallinité $\chi_c \approx 65\%$. Il est stabilisé par environ 0,13 % en masse d'Irgafos 168 et 0,13 % en masse d'Irganox 1010 et ce qui correspond à des concentrations respectives de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de $1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Il est possible de schématiser le processus de vieillissement comme suit :



- Lors de l'oxydation du PE, les proportions des groupes carbonyles sont de 21 % en moles d'acides carboxyliques, 33 % en moles d'aldéhydes et 46 % en moles de cétones.
- L'augmentation de la concentration en groupes polaires implique une augmentation quasi-exponentielle de la probabilité de trouver deux groupes polaires très proches, ce qui augmente exponentiellement la concentration d'eau à l'équilibre dans le polymère.

- Dès que la masse molaire moyenne (M_w) atteint une valeur critique M_f de l'ordre de $70 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, le matériau devient fragile. A ce stade, l'allongement à la rupture est de l'ordre de 20 %.

Dans le cas du PVC, notre étude a montré que :

- Le PVC étudié est un PVC plastifié par environ 27 % en masse de DIDP.
- L'étude de la stabilité thermique du PVC par ATG a montré que la déshydrochloruration ne débute qu'à partir de 200 °C en mode dynamique et 160 °C en mode isotherme.
- La cause principale de la détérioration du PVC est la perte du plastifiant qui engendre sa vitrification. En effet, le matériau semble perdre la plupart de ses propriétés quand il perd 17 % de sa fraction massique en plastifiant.

Chapitre 4 Modélisation cinétique du vieillissement

A. Vieillissement hydrothermique du PE.....	166
A.1. Schéma mécanistique du PE pur	168
A.2. Mécanisme d'action du mélange synergique d'antioxydants	172
A.3. Accumulation des produits d'oxydation	187
A.4. Temps d'induction à l'oxydation	191
A.5. Simulation des concentrations élémentaires des produits d'oxydation.....	193
A.6. Prédiction de la prise d'eau.....	196
B. Vieillissement thermique du PVC	199
B.1. Modèle d'évaporation du plastifiant.....	199
B.2. Prédiction de la fragilisation	205

Dans cette section, les résultats expérimentaux ont été confrontés aux simulations du modèle numérique.

Pour que le modèle soit valide, il faut qu'il réponde à un certain nombre de critères, en particulier :

- être en accord avec tous les résultats expérimentaux obtenus dans le cas d'un vieillissement thermique non contrôlé par la diffusion (échantillons minces de polymère),
- prédire le vieillissement à une température plus faible avec une bonne approximation.

Pour cela, le modèle doit prendre en compte les principaux mécanismes de vieillissement décrits dans la partie bibliographique, mais aussi un certain nombre des mécanismes supplémentaires importants, mis en évidence dans cette étude.

A. Vieillissement hydrothermique du PE

Dans ce chapitre, nous allons aborder la thermooxydation du PE pur, du PE stabilisé par un mélange synergétique (Irganox B225) mais aussi son impact sur la prise d'eau.

Nous avons d'abord élaboré le modèle cinétique qui décrit :

1. la perte des antioxydants,
2. le temps d'induction,
3. l'accumulation des produits d'oxydations (principalement les acides carboxyliques, alcools),
4. la vitesse maximale d'oxydation du PE,
5. l'impact de ces produits d'oxydation sur l'absorption de l'eau.

Pour cela, le modèle cinétique a été élaboré en partant d'un noyau central décrivant la thermooxydation du PE pur, et en ajoutant plusieurs couches périphériques pour prendre en compte l'effet des différents additifs dans le PE industriel (Figure 97).

Une fois le modèle cinétique établi, nous avons déterminé les valeurs de ses différents paramètres à partir des données expérimentales présentées au chapitre précédent :

1. Les constantes des réactions d'oxydation ont été déterminées à partir des résultats sur le PE pur.
2. Les constantes des réactions de stabilisation et les coefficients d'évaporation des antioxydants ont été obtenus à partir des résultats sur le PE industriel.

Le modèle permet de prédire l'apparition des produits d'oxydation et leurs contributions sur la prise d'eau après consommation chimique et perte physique des antioxydants.

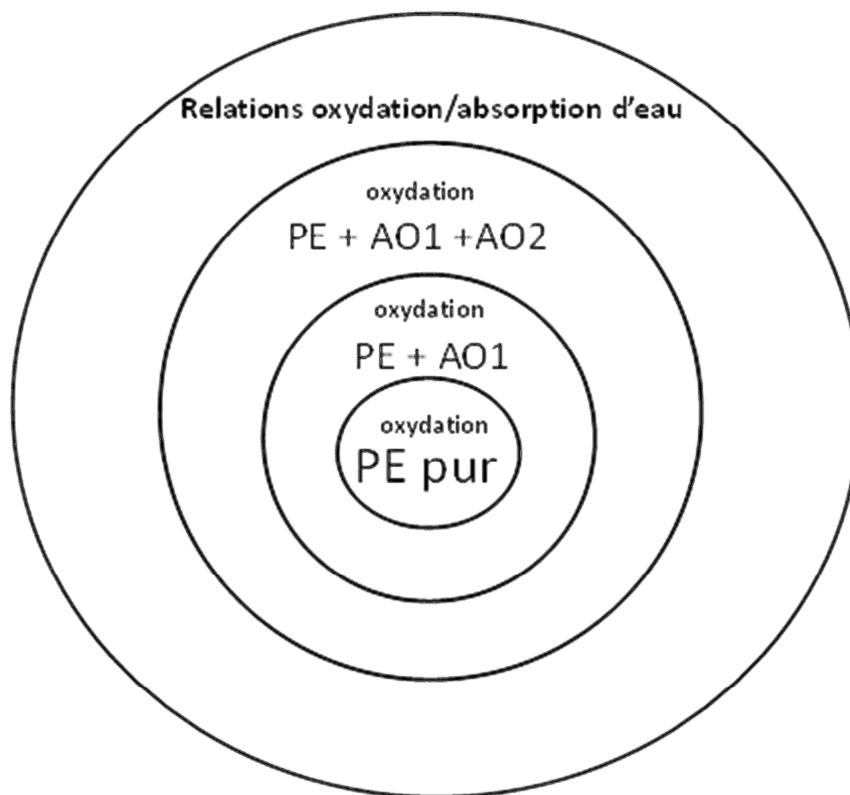


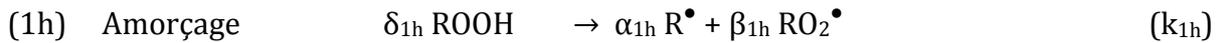
Figure 97 : Schéma d'élaboration du modèle cinétique.

A.1. Schéma mécanistique du PE pur

A.1.1. Théorie

Reprenons le schéma mécanistique standard amélioré par Colin et al. [10, 252, 253] et Kelidj et al. [39, 40]. Ce schéma est composé de trois étapes principales :

Amorçage : Dans ce schéma mécanistique, la source principale des radicaux est la décomposition thermique d'espèces très instables : les hydroperoxydes (ROOH).



La décomposition des ROOH implique deux modes d'amorçage distincts :

- un mode unimoléculaire ($\delta_{1h} = 1, \alpha_{1h} = 2, \beta_{1h} = 0$ et $k_{1h} = k_{1u}$),
- un mode bimoléculaire ($\delta_{1h} = 2, \alpha_{1h} = \beta_{1h} = 1$ et $k_{1h} = k_{1b}$).

Les vitesses d'amorçage correspondant à chacun de ces modes peuvent être exprimées comme suit :

$$r_{1u} = k_{1u} [\text{ROOH}]$$

$$r_{1b} = k_{1b} [\text{ROOH}]^2$$

Où les indices u et b correspondent respectivement aux modes unimoléculaire et bimoléculaire.

Propagation : la réaction en chaîne se propage par :

- Addition d'oxygène au radical alkyl (R^\bullet). Cette étape est très rapide et quasiment indépendante de la structure du polymère puisque la constante de vitesse correspondante est toujours de l'ordre de $k_2 \approx 10^8\text{-}10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [221]. Par conséquent, l'énergie d'activation E_2 est très faible, proche de zéro [221].



- Arrachement d'hydrogène par les radicaux peroxy (RO_2^\bullet). Cette étape est nettement plus lente que la précédente et la constante de vitesse correspondante présente une énergie d'activation relativement élevée d'environ $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est à noter que le facteur pré-exponentiel k_3 est d'environ $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [221].

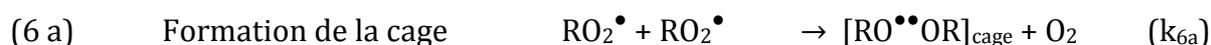
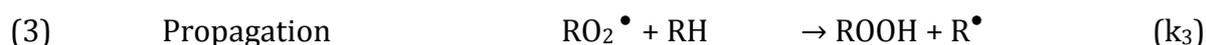
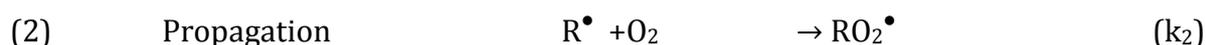


Terminaison: l'étape de terminaison est classiquement une recombinaison bimoléculaire des RO_2^\bullet en produits inactifs :



Kelidj et Colin [15, 39] ont pu démontrer qu'une fraction non négligeable des recombinaisons des RO_2^\bullet n'est pas terminante et que certaines paires de radicaux diffusent hors de la cage. Ceci implique une représentation de la terminaison en 4 étapes élémentaires (Chapitre 1 B.1.1.1).

En regroupant ces différentes étapes nous obtenons le schéma mécanistique en boucle fermée préalablement établi dans le cas du PE pur. Ce schéma mécanistique est valable entre 40 et 220 °C :



Ce schéma mécanistique génère le système d'équations différentielles suivant [205] :

$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2 k_{1u} [ROOH] + k_{1b} [ROOH]^2 - k_2 [R^\bullet][O_2] + k_3 [RO_2^\bullet][RH] + 2 k_{6d} [RO^{\bullet\bullet}OR]_{\text{cage}}$	Équation 69
$\frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b} [ROOH]^2 - k_2 [R^\bullet][O_2] - k_3 [RO_2^\bullet][RH] - 2 k_{6a} [RO_2^\bullet]^2$	Équation 70
$\frac{d[ROOH]}{dt} = -k_{1u} [ROOH]^2 - 2 k_{1b} [ROOH]^2 + k_3 [RO_2^\bullet][RH]$	Équation 71
$\frac{d[RO^{\bullet\bullet}OR]_{\text{cage}}}{dt} = k_{6a} [RO_2^\bullet]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d}) [RO^{\bullet\bullet}OR]_{\text{cage}}$	Équation 72
$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2 [R^\bullet][O_2] + k_{6a} [RO_2^\bullet]^2$	Équation 73

Ce système a été résolu numériquement à l'aide du solveur ODE23s du logiciel commercial Matlab.

Nous sommes partis des conditions aux limites suivantes :

à t=0	$[R^\bullet] = [RO_2^\bullet] = [RO^{\bullet\bullet}OR]_{\text{cage}} = 0$
	$[ROOH] = [ROOH]_0$
$\forall t$	$[RH] = [RH]_0 = 60 \text{ mol.L}^{-1}$
	$[O_2] = [O_2]_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons utilisé les paramètres cinétiques préalablement déterminés par Colin et al. [15, 168, 222] pour le PE pur et validés par plusieurs études au laboratoire PIMM [201, 223].

La valeur de $[ROOH]_0$ a été déterminée par iodométrie. Elle est égale à $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur correspond aux ordres de grandeurs établis par Richaud et al. [224].

Chaque constante de vitesse obéit à une loi d'Arrhenius dont les valeurs des paramètres d'Arrhenius sont données dans le Tableau 42 :

Constante de vitesse	Facteur pré-exponentiel	Energie d'activation (kJ.mol ⁻¹)
$k_{1u} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$8,0 \cdot 10^{12}$	140
$k_{1b} \text{ (L. mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$2,8 \cdot 10^9$	105
$k_2 \text{ (L. mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,0 \cdot 10^8$	0
$k_3 \text{ (L. mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	73
$k_{6a} \text{ (L. mol}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	$4,9 \cdot 10^{19}$	80
$k_{6b} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$2,0 \cdot 10^6$	0
$k_{6c} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,2 \cdot 10^6$	5
$k_{6d} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$8,0 \cdot 10^{12}$	50

Tableau 42 : Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesses utilisés pour simuler la thermoxydation du PE pur.

A.1.2. Simulation de la concentration globale en produits d'oxydation dans le PE pur

Nous avons réalisé des expériences de vieillissement isotherme du PE pur entre 80 et 120 °C dans des fours ventilés et régulés en température à ± 1 °C, en accord avec la procédure de vieillissement accélérée décrite précédemment (Chapitre 2 C).

Nous avons déterminé l'évolution de la concentration globale en espèces carbonyles (C=O) par spectrométrie IR comme spécifié au Chapitre 3 A.2.1.

Nous avons simulé ces données avec le modèle cinétique d'oxydation du PE pur composés des équations 64 à 68. Nous pouvons voir que nous obtenons un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience sur la Figure 98.

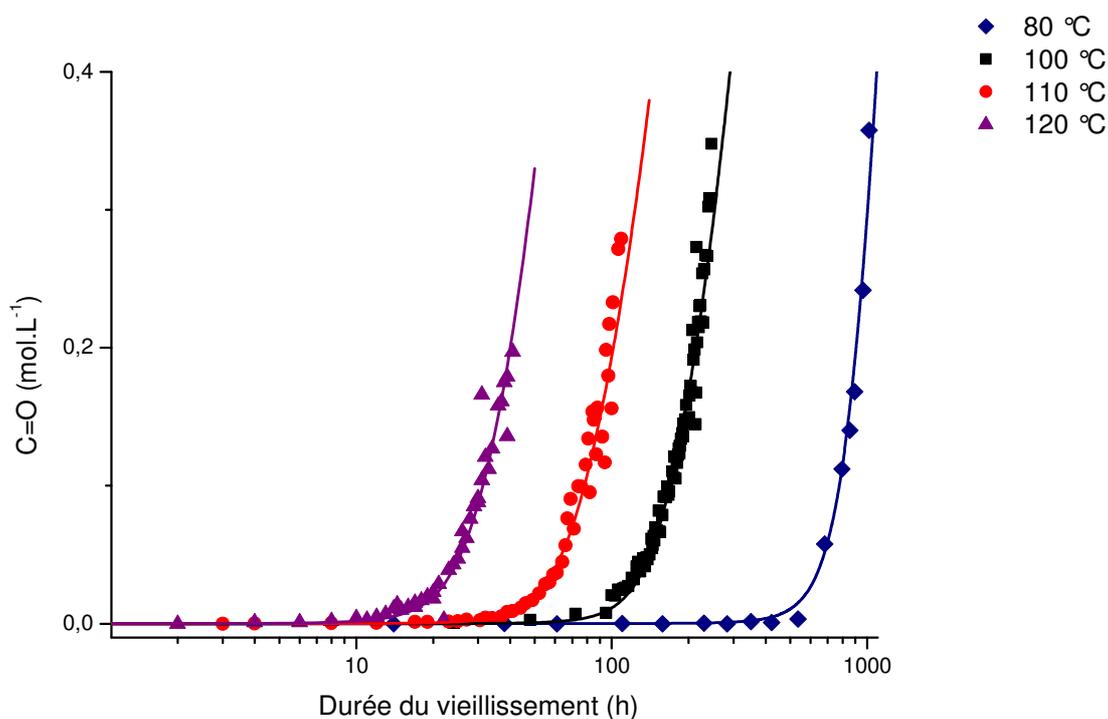


Figure 98 : Accumulation des espèces carbonyles dans le PE pur à 80, 100, 110 et 120 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

A.2. Mécanisme d'action du mélange synergique d'antioxydants

Le noyau du modèle étant établi, il s'agit maintenant d'ajouter des couches périphériques décrivant la perte des antioxydants.

Un objectif intéressant est de regarder si le PE industriel se comportera comme du PE pur, une fois que la totalité des antioxydants aura été consommée et/ou perdue.

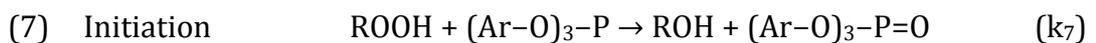
Comme nous l'avons spécifié dans la partie matériaux et méthodes, nous sommes en présence d'un mélange de deux antioxydants, un phosphite organique : l'Irgafos 168 et un phénol encombré : l'Irganox 1010.

A.2.1. Mécanisme d'action de l'Irgafos 168

A.2.1.1. Théorie

Rappelons que dans l'étude bibliographique nous avons détaillé deux mécanismes d'action distincts de l'antioxydant phosphite :

- Une stabilisation par capture de radicaux [51, 53, 55-57, 63]. Ces réactions sont difficilement défendables d'un point de vue cinétique car elles ne peuvent pas bloquer ou ralentir l'oxydation. C'est pourquoi, nous avons choisi de les ignorer dans cette étude [225].
- Une stabilisation par décomposition non radicalaire des hydroperoxydes (ROOH) :



Cette réaction est plus généralement associée au mode d'action des phosphites. Il s'agit de la transformation d'un hydroperoxyde (ROOH) en alcool, qui s'accompagne de l'oxydation du phosphite en phosphate [51-58].

La prise en compte de cette réaction va modifier l'équation différentielle relative aux hydroperoxydes ROOH par l'ajout du terme supplémentaire (noté en bleu). Cette équation devient alors :

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -k_{1u} [\text{ROOH}]^2 - 2 k_{1b} [\text{ROOH}]^2 + k_3 [\text{RO}_2^*] [\text{RH}] - k_7 [(\text{ArO})_3\text{P}] [\text{ROOH}] \quad \text{Équation 74}$$

De même, la prise en compte de la réaction 7 dans le modèle se traduit par l'introduction de deux nouvelles équations dans le modèle cinétique.

$\frac{d[(ArO)_3P]}{dt} = -k_7 [(ArO)_3P][ROOH] - \beta_{(ArO)_3P} [(ArO)_3P]$	Équation 75
$\frac{d[(ArO)_3P=O]}{dt} = k_7 [(ArO)_3P][ROOH] - \beta_{(ArO)_3P=O} [(ArO)_3P=O]$	Équation 76

Les équations 75 et 76 rendent compte de la disparition des phosphites et de la formation des phosphates respectivement.

Les premiers termes (en bleu) correspondent à la réaction chimique et les deuxièmes termes (en violet) correspondent à la perte physique par évaporation de l'antioxydant. L'expression de ces derniers est issue des travaux de Billingham [226] (Équation 23).

A.2.1.2. Simulation de la perte de l'Irgafos 168

Nous avons réalisé des expériences de vieillissement isotherme du PE industriel entre 120 et 160 °C dans des fours ventilés pour déterminer l'évolution de la concentration en groupes phosphites et phosphates par spectrométries IR et UV comme spécifié au Chapitre 3 A.2.2.1.1.

Nous avons simulé ces données avec le modèle cinétique composé des équations 69 à 71. Nous pouvons voir que nous obtenons un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience sur les Figures 99 à 101. Ces résultats montrent que :

- 30 % de l'antioxydant phosphite est transformé quasi-instantanément en phosphate,
- une quantité de phosphate est déjà présente au début de l'exposition de l'échantillon et ceci confirme l'existence d'une consommation partielle de l'antioxydant phosphite durant la mise en œuvre du matériau. Ce constat est cohérent avec les résultats obtenus par Djouani et al. [203].
- les courbes mettent en évidence la coexistence des deux phénomènes :
 - la réaction chimique : $ROOH + (Ar-O)_3P \rightarrow ROH + (Ar-O)_3P=O$,
 - l'évaporation du phosphite $((Ar-O)_3P)$ et du phosphate $((Ar-O)_3P=O)$.

Nous rappelons que la concentration initiale en antioxydant phosphite a été déterminée par analyse élémentaire et vérifiée par spectrométrie IR : $[\text{Irgafos 168}]_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration en groupes phosphites et donc : $[\text{P(OAr)}_3]_0 = 3 * [\text{Irgafos 168}]_0 = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

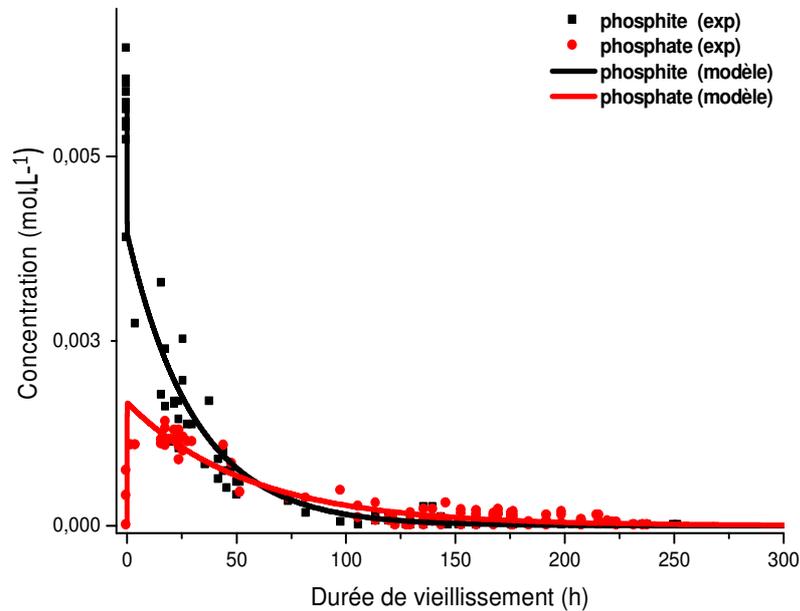


Figure 99 : Evolution de la concentration en groupes phosphites et phosphates au cours du vieillissement thermique du PE industriel à 160 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

A 160 °C, la totalité de l'antioxydant disparaît au bout de seulement 100 heures de vieillissement.

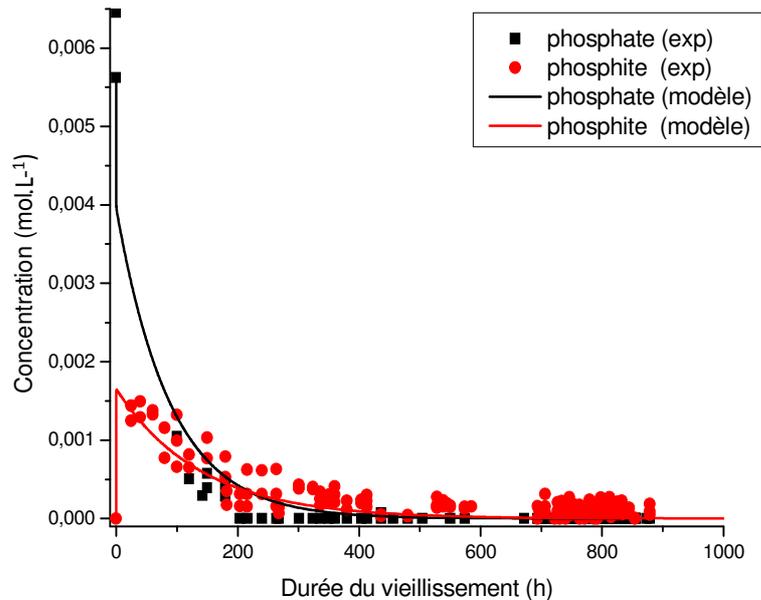


Figure 100 : Evolution de la concentration en groupes phosphites et phosphates au cours du vieillissement thermique du PE industriel à 150 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Les résultats obtenus à 150 et 140 °C montrent les mêmes phénomènes mais sur des durées plus longues. La totalité de l'antioxydant phosphite disparaît respectivement au bout de 400 et 1000 heures de vieillissement à 150 et 140 °C (Figures 100 et 101).

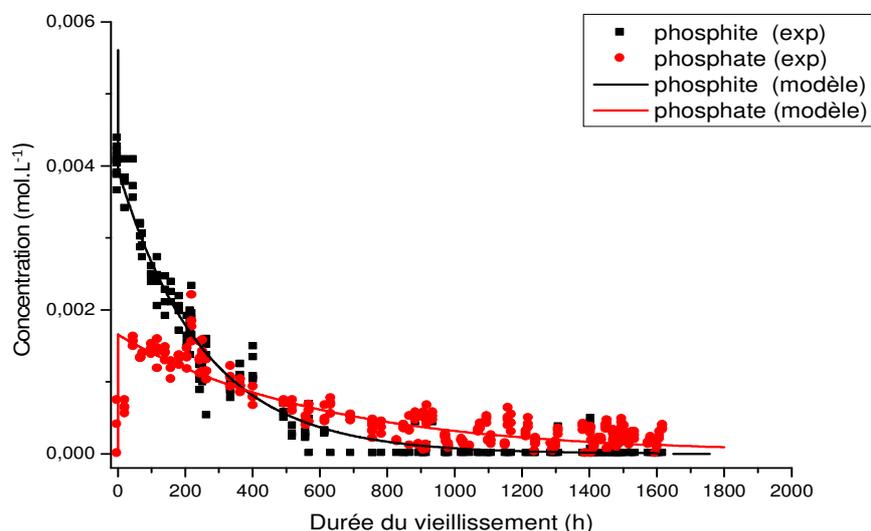


Figure 101 : Evolution de la concentration en groupes phosphites et phosphates au cours du vieillissement thermique du PE industriel à 140 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues)

Les valeurs des paramètres utilisés pour les différentes simulations (Figure 99) sont rapportées au Tableau 43 :

T	(°C)	160	150	140
$\beta_{P(ArO)3}$	(s^{-1})	$9,0 \cdot 10^{-06}$	$3,1 \cdot 10^{-06}$	$1,1 \cdot 10^{-06}$
$\beta_{O=P(ArO)3}$	(s^{-1})	$5,0 \cdot 10^{-06}$	$2,0 \cdot 10^{-06}$	$4,6 \cdot 10^{-07}$
k_7	($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	5	3,3	1,6

Tableau 43 : Valeurs des paramètres cinétiques utilisées pour simuler la disparition de l'antioxydant phosphite dans le PE industriel à 140, 150 et 160 °C.

Rappelons que, dans le cas de l'Irgafos 168, on distingue le coefficient d'évaporation du phosphite de celui du phosphate. En effet, l'oxydation du phosphite en phosphate (addition d'une molécule d'oxygène) représente une variation de la masse molaire de la molécule. Or, le coefficient d'évaporation est un paramètre dépendant de la masse molaire.

Comme attendu, le coefficient d'évaporation du phosphate est inférieur à celui du phosphite (Tableau 43).

Afin de prédire les valeurs des différents paramètres cinétiques à plus basse température, leurs graphes d'Arrhenius ont été tracés sur les figures 102 et 103.

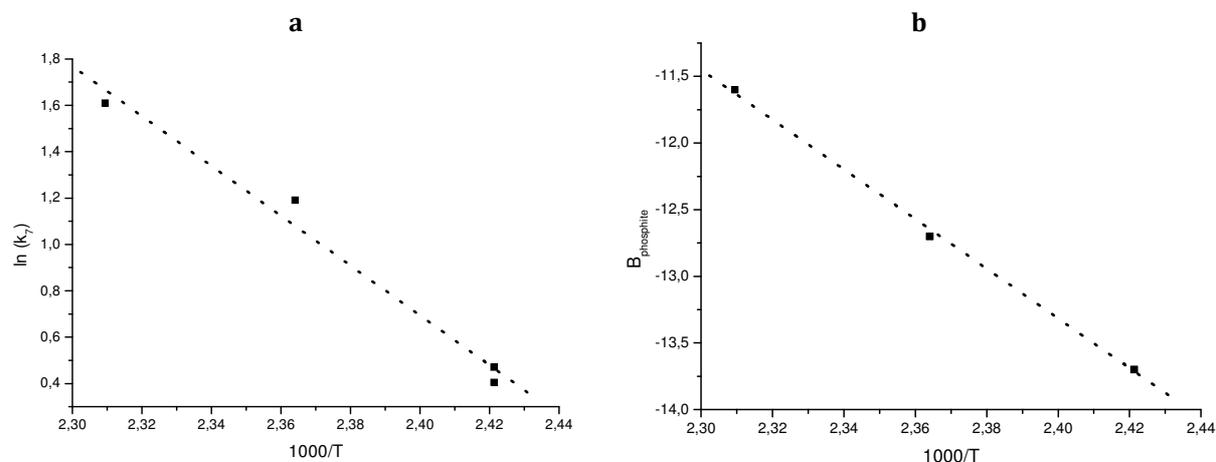


Figure 102 : Graphe d'Arrhenius de (a) la constante de vitesse de stabilisation et du (b) coefficient d'évaporation du phosphite du PE industriel entre 120 et 160 °C.

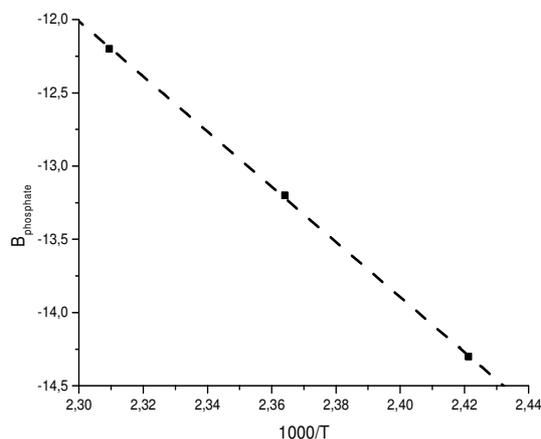


Figure 103 : Graphe d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du phosphate du PE industriel entre 120 et 160 °C.

Ces graphes nous ont permis de déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de chaque paramètre entre 120 et 160 °C (Tableau 44).

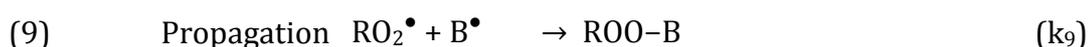
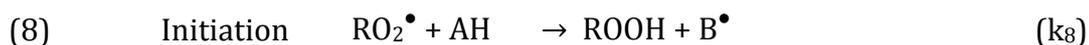
Mécanisme élémentaire	Paramètre cinétique	Facteur pré-exponentiel	Energie d'activation (kJ.mole ⁻¹)	R ²
ROOH+ P (Ar -O) ₃ → ROH + O=P(Ar-O) ₃	k_7 (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,2.10^{+11}$	89,4	0,9805
Evaporation du phosphite	$\beta_{(\text{ArO})_3\text{P}} \text{ (S}^{-1}\text{)}$	$4,5.10^{+13}$	155	0,9996
Evaporation du phosphate	$\beta_{(\text{ArO})_3\text{P=O}} \text{ (S}^{-1}\text{)}$	$3,8.10^{+13}$	157	1

Tableau 44 : Paramètres d'Arrhenius de la constante de vitesse de stabilisation et du coefficient d'évaporation de l'Irgafos 168 entre 120 et 160 °C.

A.2.2. Mécanisme d'action de l'Irganox 1010

A.2.2.1. Théorie

Rappelons que dans l'étude bibliographique, nous avons pu établir que le mécanisme d'action d'un groupe phénolique se compose d'au moins deux réactions élémentaires (8 et 9),



Où AH désigne un groupe phénolique.

Rappelons que le radical phénoxyyle résultant (A^\bullet) est incapable d'initier de nouvelles chaînes d'oxydation car il est stabilisé par résonance avec le radical B^\bullet [77]. (Réarrangement rapide : $\text{A}^\bullet \leftrightarrow \text{B}^\bullet$). Au contraire, le radical B^\bullet est capable d'interrompre une propagation de chaîne en piégeant des radicaux libres [42, 51-54].

Dans le cas d'un antioxydant phénolique monofonctionnel, il faudrait donc rajouter deux nouvelles équations différentielles dans le modèle cinétique comme proposé, par exemple, par Richaud et al. [225, 227] :

$$\frac{d[\text{AH}]}{dt} = -k_8 [\text{AH}][\text{RO}_2^\bullet] \quad \text{Équation 77}$$

$$\frac{d[\text{B}^\bullet]}{dt} = k_8 [\text{AH}][\text{RO}_2^\bullet] - k_9 [\text{B}^\bullet][\text{RO}_2^\bullet] \quad \text{Équation 78}$$

Si, par ailleurs, on rajoute la contribution de l'évaporation, les équations 77 et 78 deviennent [225] :

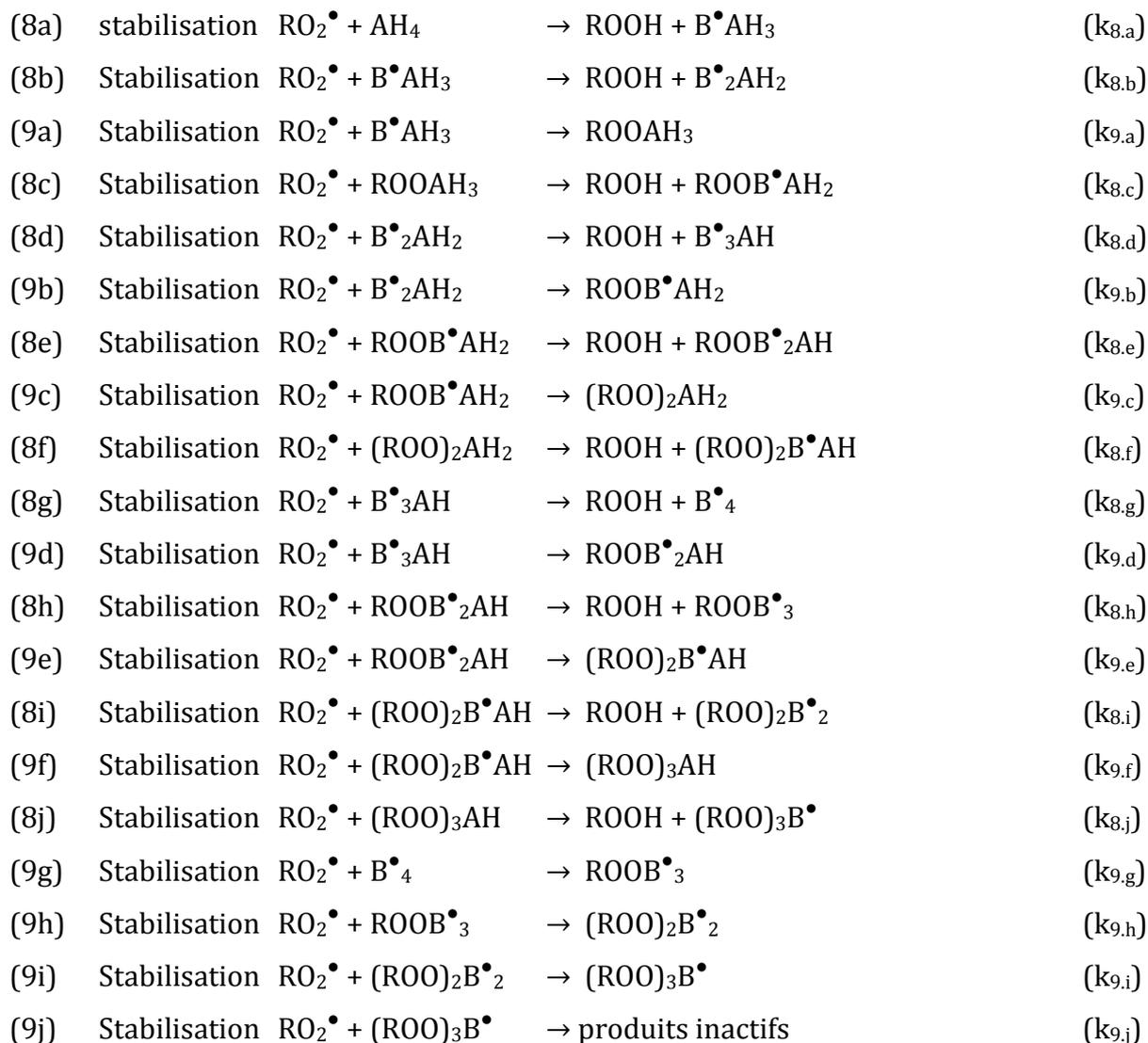
$$\frac{d[\text{AH}]}{dt} = -k_8 [\text{AH}][\text{RO}_2^\bullet] - \beta_{\text{AH}}[\text{AH}] \quad \text{Équation 79}$$

$$\frac{d[\text{B}^\bullet]}{dt} = k_8 [\text{AH}][\text{RO}_2^\bullet] - k_9 [\text{B}^\bullet][\text{RO}_2^\bullet] - \beta_{\text{B}^\bullet}[\text{B}^\bullet] \quad \text{Équation 80}$$

Néanmoins, cette approche ne tient pas compte de la présence de plusieurs fonctions stabilisantes sur certains antioxydants phénoliques. En effet, à titre d'exemple, la fonctionnalité de l'Irganox 1010 est $n_{\text{AH}} = 4$.

Or, le nombre de réactions élémentaires va augmenter de manière quasi-exponentielle avec le nombre de fonctions phénoliques.

A titre d'exemple, dans le cas de l'Irganox 1010, on obtient l'ensemble des réactions suivantes :



Où AH_4 , $B^\bullet AH_3$, $ROOAH_3$, $B^\bullet_2 AH_2$, $ROOB^\bullet AH_2$, $(ROO)_2 AH_2$, $B^\bullet_3 AH$, $ROOB^\bullet_2 AH$, $(ROO)_2 B^\bullet AH$, $(ROO)_3 AH$, $ROOB^\bullet_3$, $(ROO)_2 B^\bullet_2$, $(ROO)_3 B^\bullet$ et B^\bullet_4 désignent respectivement l'antioxydant phénolique tétrafonctionnel et ses différents produits de réaction.

Bien entendu, tous les produits de réaction de l'Irganox 1010 liés au polymère ne peuvent plus s'évaporer. Ainsi, les seules molécules capables de s'évaporer sont AH_4 , $B^\bullet AH_3$, $B^\bullet_2 AH_2$, $B^\bullet_3 AH$ et B^\bullet_4 .

Cette approche nous met face à un problème délicat : comment déterminer le très grand nombre de paramètres cinétiques à savoir les 20 constantes de vitesse et les 5 coefficients d'évaporation en utilisant le modèle cinétique en méthode inverse.

Pour simplifier le problème, nous avons considéré que tous les groupements phénoliques AH et les radicaux correspondants B[•] ont la même réactivité vis-à-vis du radical peroxy RO₂[•]. Ainsi, on utilisera seulement deux constantes de vitesse k₈ et k₉ et on écrira :

- k_{8,a} = k_{8,b} = k_{8,c} = k_{8,d} = k_{8,e} = k_{8,f} = k_{8,g} = k_{8,h} = k_{8,i} = k_{8,j} = **k₈**,
- k_{9,a} = k_{9,b} = k_{9,c} = k_{9,d} = k_{9,e} = k_{9,f} = k_{9,g} = k_{9,h} = k_{9,i} = k_{9,j} = **k₉**.

De plus, les masses molaires des molécules capables de s'évaporer étant très proches (entre 1178 et 1174 g.mol⁻¹), on peut considérer qu'elles ont le même coefficient d'évaporation. Donc, on écrira :

- β_{AH4} = β_{B.AH3} = β_{B.2AH2} = β_{B.3AH} = β_{B.4} = **β_{AH}**

Au final, il nous reste à déterminer 3 paramètres cinétiques avec les données expérimentales (k₈, k₉ et β_{AH}).

La prise en compte des antioxydants dans le modèle cinétique va affecter un certain nombre d'équations relatives au PE (équation 69 à 72).

Ainsi le système d'équations différentielles devient :

$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 2k_{1u}[ROOH] + k_{1b}[ROOH]^2 - k_2[O_2][R^{\bullet}] + k_3[RH][RO_2^{\bullet}] + 2k_{6d}[RO^{\bullet}OR]_{cage}$	Équation 81
$\begin{aligned} \frac{d[RO_2^{\bullet}]}{dt} = & k_{1b}[ROOH]^2 + k_2[O_2][R^{\bullet}] - k_3[RH][RO_2^{\bullet}] - 2k_{6a}[RO_2^{\bullet}]^2 \\ & - 4k_8[RO_2^{\bullet}][AH_4] - 3k_8[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}AH_3] - 3k_8[RO_2^{\bullet}][ROOAH_3] \\ & - 2k_8[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_2AH_2] - 2k_8[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}AH_2] - 2k_8[RO_2^{\bullet}][(ROO)_2AH_2] \\ & - k_8[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_3AH] - k_8[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}_2AH] - k_8[RO_2^{\bullet}][(ROO)_2B^{\bullet}AH] \\ & - k_8[RO_2^{\bullet}][(ROO)_3AH] - k_9[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}AH_3] - 2k_9[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_2AH_2] \\ & - k_9[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}AH_2] - 3k_9[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_3AH] - 2k_9[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}_2AH] \\ & - k_9[RO_2^{\bullet}][(ROO)_2B^{\bullet}AH] - 4k_9[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_4] - 3k_9[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}_3] \\ & - 2k_9[RO_2^{\bullet}][(ROO)_2B^{\bullet}_2] - k_9[RO_2^{\bullet}][(ROO)_3B^{\bullet}] \end{aligned}$	Équation 82
$\begin{aligned} \frac{d[ROOH]}{dt} = & -k_{1u}[ROOH] - 2k_{1b}[ROOH]^2 + k_3[RH][RO_2^{\bullet}] - k_7[ROOH][(ArO)_3P] \\ & + 4k_8[RO_2^{\bullet}][AH_4] + 3k_8[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}AH_3] + 3k_8[RO_2^{\bullet}][ROOAH_3] \\ & + 2k_8[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_2AH_2] + 2k_8[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}AH_2] + 2k_8[RO_2^{\bullet}][(ROO)_2AH_2] \\ & + k_8[RO_2^{\bullet}][B^{\bullet}_3AH] + k_8[RO_2^{\bullet}][ROOB^{\bullet}_2AH] + k_8[RO_2^{\bullet}][(ROO)_2B^{\bullet}AH] \\ & + k_8[RO_2^{\bullet}][(ROO)_3AH] \end{aligned}$	Équation 83

$\frac{d [RO^{\bullet}OR]_{cage}}{dt} = k_{6a} [RO_2^{\bullet}]^2 - (k_{6b} + k_{6c} + k_{6d}) [RO^{\bullet}OR]_{cage}$	Équation 84
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------

Ainsi, dans le cas d'un antioxydant phénolique tétrafonctionnel, le système d'équations différentielles correspondant s'écrit :

$\frac{d [AH_4]}{dt} = -4 k_8 [RO_2^{\bullet}] [AH_4] - \beta_{AH_4} [AH_4]$	Équation 85
$\frac{d [B^{\bullet}AH_3]}{dt} = 4 k_8 [RO_2^{\bullet}] [AH_4] - 3 k_8 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}AH_3] - k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}AH_3] - \beta_{B^{\bullet}AH_3} [B^{\bullet}AH_3]$	Équation 86
$\frac{d [ROOAH_3]}{dt} = k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}AH_3] - 3 k_8 [RO_2^{\bullet}] [ROOAH_3]$	Équation 87
$\frac{d [B^{\bullet}_2AH_2]}{dt} = 3 k_8 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}AH_3] - 2 k_8 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_2AH_2] - 2 k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_2AH_2] - \beta_{B^{\bullet}_2AH_2} [B^{\bullet}_2AH_2]$	Équation 88
$\frac{d [ROOB^{\bullet}AH_2]}{dt} = 3 k_8 [RO_2^{\bullet}] [ROOAH_3] - 2 k_8 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}AH_2] + 2 k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_2AH_2] - k_9 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}AH_2]$	Équation 89
$\frac{d [(ROO)_2AH_2]}{dt} = -2 k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2AH_2] + k_9 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}AH_2]$	Équation 90
$\frac{d [B^{\bullet}_3AH]}{dt} = 2 k_8 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_2AH_2] - k_8 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_3AH] - 3 k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_3AH] - \beta_{B^{\bullet}_3AH} [B^{\bullet}_3AH]$	Équation 91
$\frac{d [ROOB^{\bullet}_2AH]}{dt} = 2 k_8 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}AH_2] - k_8 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}_2AH] + 3 k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_3AH] - 2 k_9 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}_2AH]$	Équation 92
$\frac{d [(ROO)_2B^{\bullet}AH]}{dt} = 2 k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2AH_2] - k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2B^{\bullet}AH] + 2 k_9 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}_2AH] - k_9 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2B^{\bullet}AH]$	Équation 93
$\frac{d [(ROO)_3AH]}{dt} = k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2B^{\bullet}AH] - k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_3AH]$	Équation 94
$\frac{d [ROOB^{\bullet}_3]}{dt} = k_8 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}_2AH] + 4 k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_4] - 3 k_9 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}_3]$	Équation 95
$\frac{d [(ROO)_2B^{\bullet}_2]}{dt} = k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2B^{\bullet}AH] + 3 k_9 [RO_2^{\bullet}] [ROOB^{\bullet}_3] - 2 k_9 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2B^{\bullet}_2]$	Équation 96
$\frac{d [(ROO)_3B^{\bullet}]}{dt} = k_8 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_3AH] + 2 k_9 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_2B^{\bullet}_2] - k_9 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_3B^{\bullet}]$	Équation 97
$\frac{d [B^{\bullet}_4]}{dt} = k_8 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_3AH] - 4 k_9 [RO_2^{\bullet}] [B^{\bullet}_4] - \beta_{B^{\bullet}_4} [B^{\bullet}_4]$	Équation 98
$\frac{d [Q]}{dt} = k_9 [RO_2^{\bullet}] [(ROO)_3B^{\bullet}] \quad Q = \text{produits inactifs de l'Irganox 1010}$	Équation 99

La concentration totale des groupes phénols (Ar-OH) est donnée par :

$\frac{d [Ar - OH]}{dt} = 4 [AH_4] + 3 [B^\bullet AH_3] + 3 [ROOAH_3] + 2 [B^\bullet_2 AH_2] + 2 [ROOB^\bullet AH_2] + 2 [(ROO)_2 AH_2] + [B^\bullet_3 AH] + [ROOB^\bullet_2 AH] + [(ROO)_2 B^\bullet AH] + [(ROO)_3 AH]$	Équation 100
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------

et la concentration des groupes esters (Es) est donnée par :

$\frac{d [Es]}{dt} = [Es]_0 - 4 \beta_{AH_4} [AH_4] - 4 \beta_{B^\bullet AH_3} [B^\bullet AH_3] - 4 \beta_{B^\bullet_2 AH_2} [B^\bullet_2 AH_2] - 4 \beta_{B^\bullet_3 AH} [B^\bullet_3 AH] - 4 \beta_{B^\bullet_4} [B^\bullet_4]$	Équation 101
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------

Le système d'équations différentielles a été résolu à l'aide du solveur ODE23s du logiciel commercial Matlab.

Les nouvelles conditions aux limites sont :

à t=0	$[(ArO)_3P] = [ArO]_3P]_0 = 5,6 \text{ mol.L}^{-1}$
	$[(ArO)_3P=O] = [ArO]_3P=O]_0 = 0 \text{ mol.L}^{-1}$
	$[AH_4] = [AH_4]_0 = 4,2 \text{ mol.L}^{-1}$
	$[B^\bullet AH_3] = [ROOAH_3] = [B^\bullet_2 AH_2] = [ROOB^\bullet AH_2] = [(ROO)_2 AH_2] = [B^\bullet_3 AH]$ $= [ROOB^\bullet_2 AH] = [(ROO)_2 B^\bullet AH] = [(ROO)_3 AH] = [ROOB^\bullet_3] = [(ROO)_2 B^\bullet_2]$ $= [(ROO)_3 B^\bullet] = [B^\bullet_4] = 0$

A.2.2.2. Simulation de la perte de l'antioxydant phénolique

Les échantillons de PE stabilisé industriellement ont été vieillis dans des fours ventilés entre 120 et 160 °C, comme précisé dans le Chapitre 2 C.

Nous avons déterminé l'évolution de la concentration en groupes phénols et esters par spectrométries IR et UV, comme spécifié au Chapitre 3 A.2.2.2. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 104 à 106.

Signalons qu'il est impossible de supprimer le risque de surestimation des valeurs des pics phénoliques par spectrométrie UV. En effet :

- Les groupes phosphites et phosphates contribuent au pic à 273 nm (Figure 45). Donc, il est nécessaire de soustraire leur contribution comme détaillé dans le Chapitre 3 A.1.1.2.
- Les produits de dégradation de l'Irganox 1010 se forment à proximité du pic à 273 nm [228] et peuvent donc le soulever.
- Il est difficile d'identifier avec précision (ou de suivre) l'ensemble des produits de réaction de l'Irganox 1010 (rappelons que Allen [229] en a détecté 56). Par conséquent, la contribution éventuelle de ces produits au pic à 273 nm semble délicate à quantifier.

Dans notre cas, nous avons considéré que la majorité des produits de dégradation de l'Irganox 1010 absorbent à des longueurs plus élevées que 273 nm (typiquement au-delà de 300 nm). Ceci est en accord avec les résultats d'Allen [229] qui détecte un grand nombre de produits de réaction de l'Irganox 1010 dans la région 300-350 nm.

Nous avons calculé l'absorbance du pic des phénols à 273 nm par déconvolution mathématique, comme précisé au Chapitre 3 A.1.1.2.2.

Néanmoins, nous pouvons voir que nous obtenons un bon accord entre la théorie et l'expérience sur les figures 104 à 106.

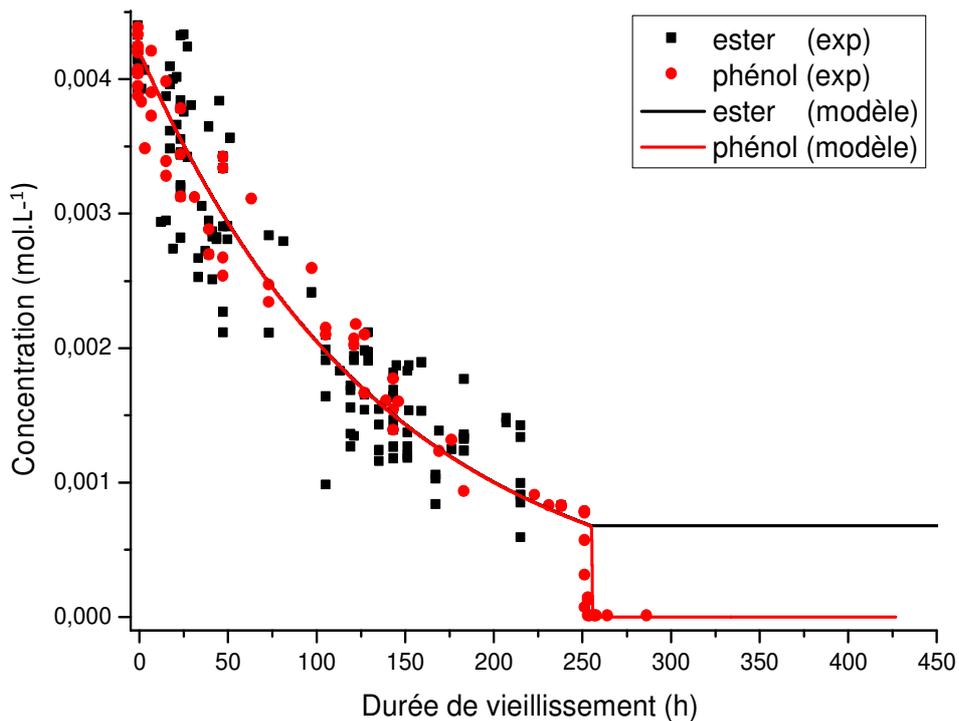


Figure 104 : Evolution de la concentration en groupes phénols et esters au cours du vieillissement thermique du PE industriel à 160 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

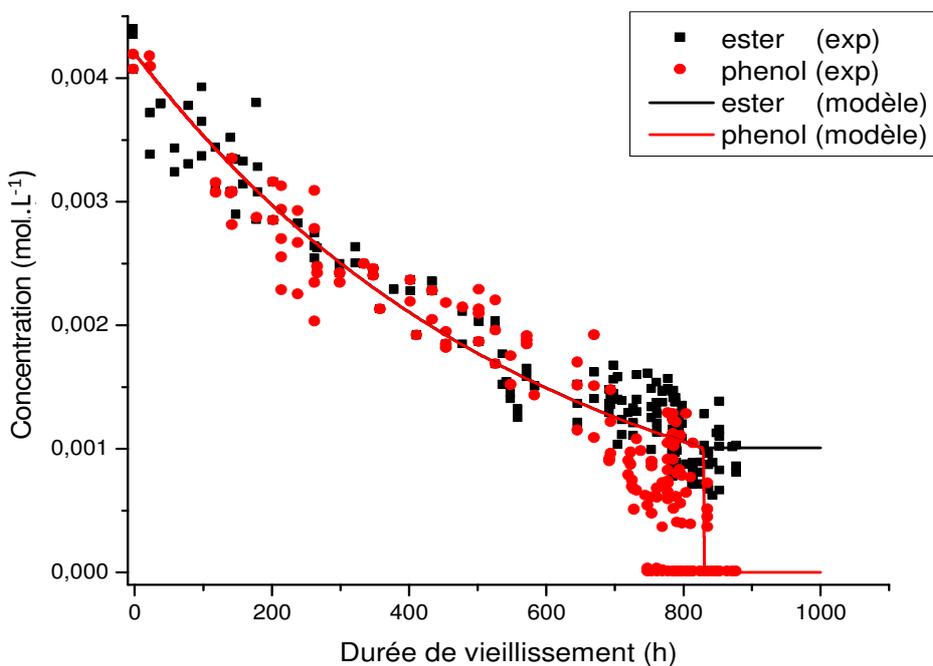


Figure 105 : Evolution de la concentration en groupes phénols et esters au cours du vieillissement thermique du PE industriel à 150 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Les courbes obtenues confirment la coexistence des deux phénomènes :

- l'évaporation de l'antioxydant phénolique,
- et la consommation chimique de l'antioxydant phénolique.

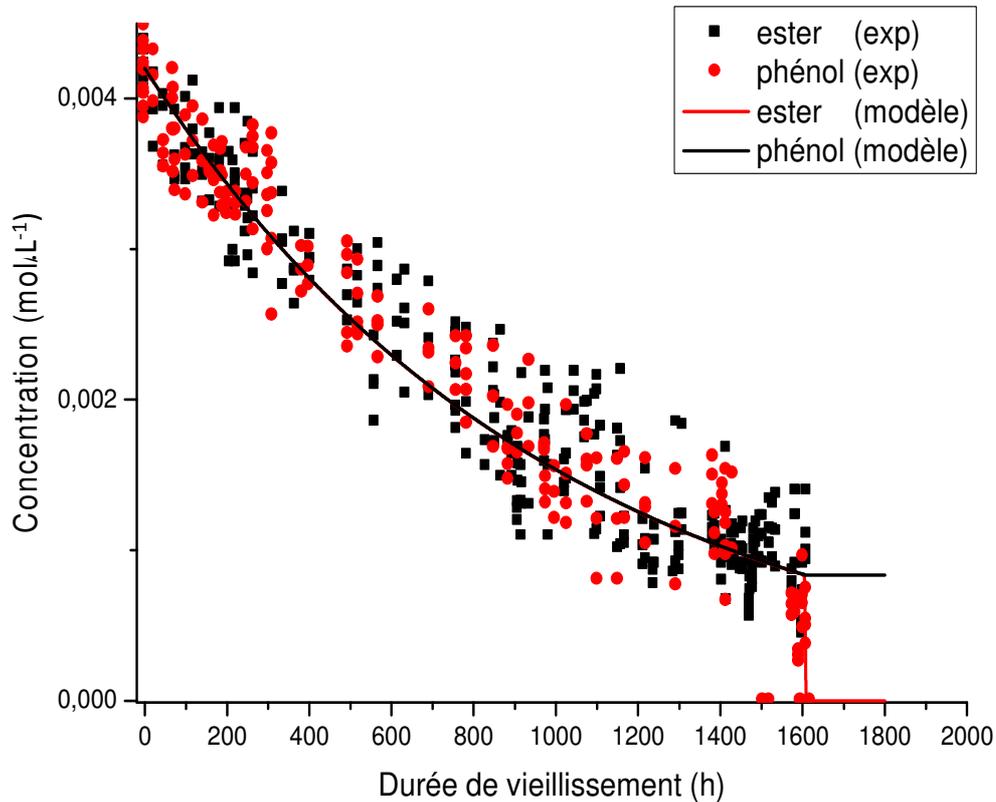


Figure 106 : Evolution de la concentration en groupes phénols et esters au cours du vieillissement thermique du PE industriel à 140 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Dans la première phase du vieillissement, les courbes d'évolution des groupes esters et phénols se superposent parfaitement. Ceci indique qu'un seul mécanisme se produit : l'évaporation de l'Irganox 1010. On note également que :

- environ 75 % de l'antioxydant phénolique est perdu par évaporation,
- la totalité de l'antioxydant phénolique disparaît autour de 1600 heures à 140 °C, 810 heures à 150 °C et à environ 250 heures à 160 °C.

Dans la seconde phase du vieillissement, on observe une rapide accélération de la cinétique de disparition des groupes phénols. Les 25 % d'antioxydants résiduels sont consommés quasi-instantanément. En revanche, la concentration en groupes esters reste quasi-constante. La réaction de stabilisation est donc la seule responsable de cette consommation brutale.

On soupçonne que, lorsque la concentration en groupes phénols devient inférieure à une valeur critique de l'ordre de $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, le PE n'est plus efficacement protégé vis-à-vis de l'oxydation et la vitesse d'oxydation augmente brutalement provoquant une consommation quasi-instantanée des antioxydants résiduels.

Les valeurs des nouveaux paramètres utilisés pour les différentes simulations (Figures 104 à 106) sont rapportées au Tableau 45:

T	(°C)	160	150	140
β_{AH}	(s^{-1})	$2,0.10^{-06}$	$4,8.10^{-07}$	$2,8.10^{-07}$
k_8	($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	$3,8.10^{+04}$	$2,4.10^{+04}$	$9,2.10^{+03}$
k_9	($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	$1,0.10^{+10}$	$1,0.10^{+10}$	$1,0.10^{+10}$

Tableau 45 : Valeurs des paramètres cinétiques utilisés pour simuler la disparition de l'antioxydant phénolique dans le PE industriel.

Nous avons tracé le graphe d'Arrhenius de ces différents paramètres sur la Figure 107.

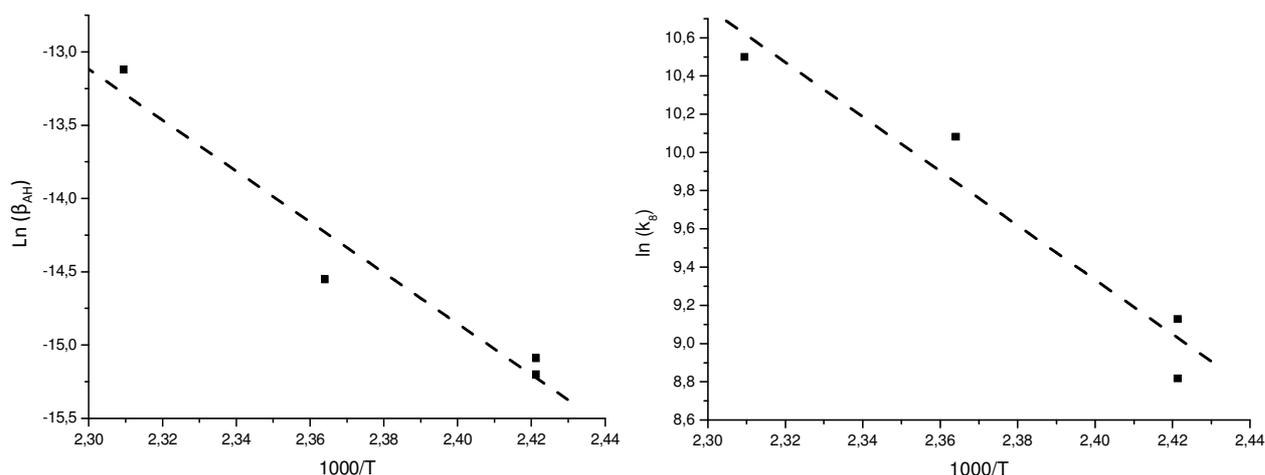


Figure 107 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de stabilisation et du coefficient d'évaporation du phénol du PE industriel entre 120 et 160 °C.

Ces graphes nous ont permis de déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation de chaque paramètre entre 120 et 160 °C (Tableau 46).

Réaction	Paramètre cinétique	Facteur pré-exponentiel	Energies d'activation	R ²
$\text{RO}_2^\bullet + \text{AH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{A}^\bullet$	k_8	$7,6 \cdot 10^{+18}$	118 kJ.mol ⁻¹	0,9413
Evaporation	β_{AH}	$4,2 \cdot 10^{+11}$	144 kJ mol ⁻¹	0,9805

Tableau 46 : Paramètres d'Arrhenius de la constante de vitesse de stabilisation et du coefficient d'évaporation de l'Irganox 1010 entre 120 et 160 °C.

Il faut noter que :

- La masse molaire importante de l'Irganox 1010 (1178 g.mol⁻¹), par rapport à celle de l'Irgafos 168 (646 g.mol⁻¹), assure sa faible volatilité.
- Les énergies d'activation de l'évaporation de ces deux molécules sont très proches (respectivement 144 et 155 kJ.mol⁻¹)
- Par contre, on observe une différence importante (de deux décades) entre leurs coefficients pré-exponentiels : environ $4,2 \cdot 10^{11}$ et $4,5 \cdot 10^{13}$ respectivement.

A.3. Accumulation des produits d'oxydation

A.3.1. Théorie

Dès que la totalité des antioxydants a été consommée, on s'attend à ce que des produits d'oxydation carbonyles (C=O) et hydroxyles (OH) apparaissent dans le PE.

Les équations différentielles correspondantes sont présentées ci-dessous :

$\frac{d[C=O]}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [ROOH] + \gamma_1 k_{1b} [ROOH]^2 + k_{6c} [RO^{\bullet\bullet}OR]_{cage} + 2 \gamma_1 k_{6d} [RO^{\bullet\bullet}OR]_{cage}$	Équation 102
$\frac{d[OH]}{dt} = -\gamma_1 k_{1u} [ROOH] + (1 + \gamma_1) k_{1b} [ROOH]^2 + k_3 [RH][RO_2^{\bullet}] + k_{6c} [RO^{\bullet\bullet}OR]_{cage} + (1 - \gamma_1) k_{6d} [RO^{\bullet\bullet}OR \cdot \cdot]_{cage}$	Équation 103

Où γ_1 est le rendement des carbonyles dans l'amorçage et la combinaison non terminante des radicaux peroxydes.

A.3.2. Simulation de la concentration globale en produits d'oxydation

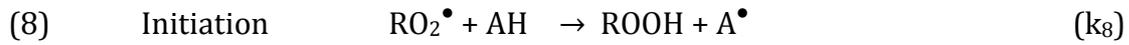
Nous avons aussi déterminé la concentration globale en produits d'oxydation par spectrométrie IR dans le PE industriel, comme spécifié dans le Chapitre 3 A.2.2.2. Cependant, dans ce cas, il a fallu soustraire la contribution des groupes esters résiduels (l'Irganox 1010) contribuant au pic des carbonyles.

On observe, comme attendu, une élévation subite et très rapide des espèces carbonyles dès la disparition totale des derniers antioxydants, c'est-à-dire des antioxydants phénoliques.

Ainsi, le PE stabilisé industriellement ne se comporterait pas comme un PE pur après disparition totale des antioxydants, mais plutôt comme un PE fortement pré-dégradé, ayant réagi avec l'oxygène pendant toute la période d'induction, même si ces actes ont été rapidement bloqués par les antioxydants présents.

Une explication réaliste est que les antioxydants ont bloqué l'oxydation mais n'ont pas pu empêcher une augmentation de la concentration en hydroperoxydes (ROOH) à la fin de période d'induction.

En effet, rappelons que les phosphites disparaissent en premier et que les phénols sont alors les seuls antioxydants présents pour bloquer l'oxydation, mais qu'ils génèrent des ROOH selon la réaction [187] :



Dès que les phénols disparaissent à leur tour, les ROOH vont pouvoir se décomposer rapidement (car ils sont en forte concentration) et, ainsi, générer de fortes concentrations de produits d'oxydations (carbonyles (-C=O) et hydroxyles (-OH)).

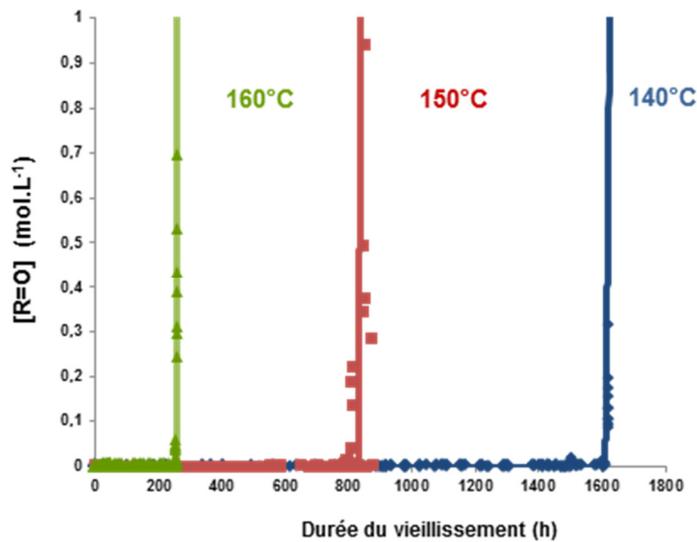


Figure 108 : Accumulation des groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140, 150 et 160 °C du PE industriel. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

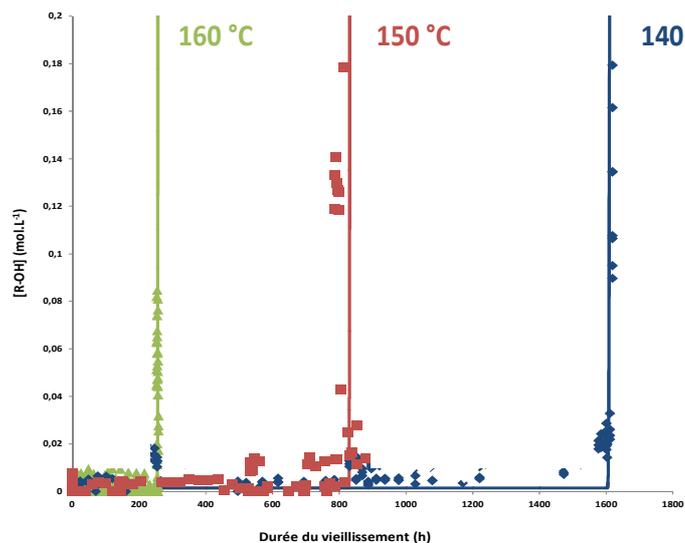


Figure 109 : Accumulation des groupes hydroxyles au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140, 150 et 160 °C du PE industriel. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Pour bien montrer le caractère brutal de l'auto-accélération de l'oxydation dès la consommation totale des antioxydants, nous avons superposé les courbes cinétiques relatives à ces deux grandeurs sur les figures 110 à 112.

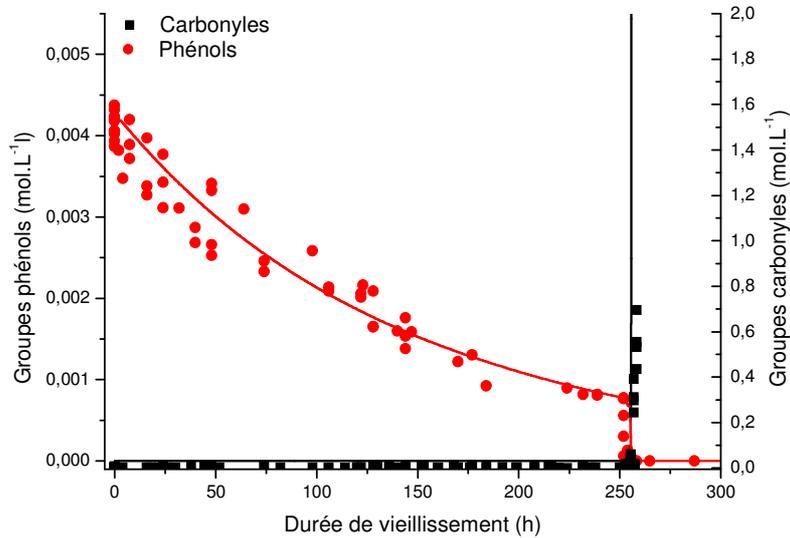


Figure 110 : Superposition des courbes de consommation de l'antioxydant phénolique et d'accumulation des espèces carbonyles dans le PE stabilisé industriellement dans l'air à 160 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

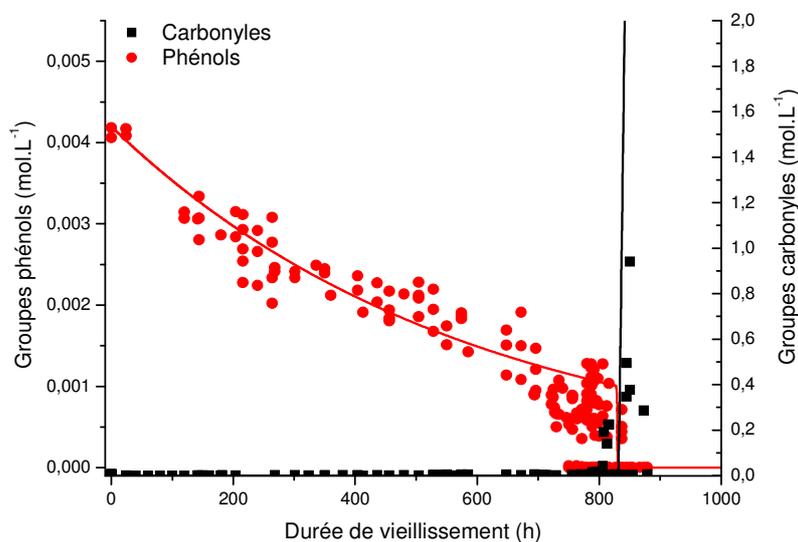


Figure 111 : Superposition des courbes de consommation de l'antioxydant phénolique et d'accumulation des espèces carbonyles dans le PE stabilisé industriellement dans l'air à 150 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

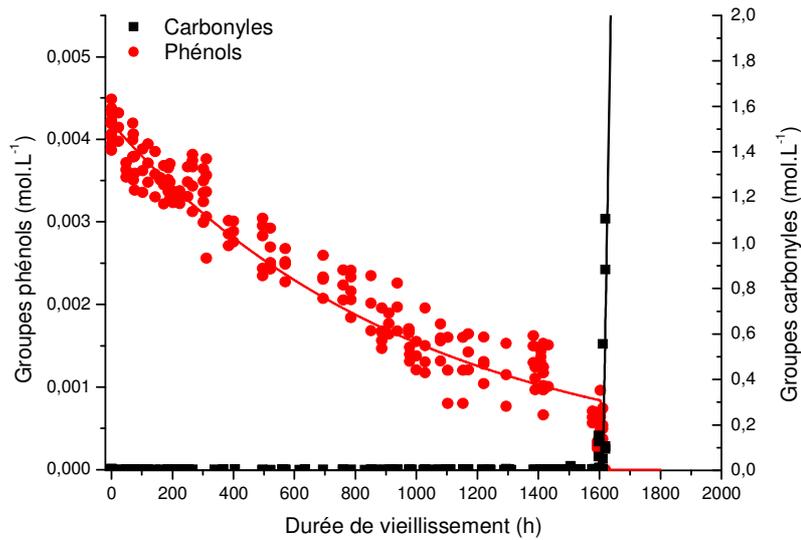


Figure 112 : Superposition des courbes de consommation de l'antioxydant phénolique et d'accumulation des carbonyles dans le PE stabilisé industriellement dans l'air à 140 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Nous avons relevé les temps de disparition totale des antioxydants phosphites (t_{phosph}). Et phénoliques ($t_{\text{phén}}$). Les valeurs sont résumées au Tableau 47.

Température (°C)	140	150	160
t_{phosph}	1000	400	100
$t_{\text{phén}}$	1600	850	250
t_{ind}	1600	850	250

Tableau 47 : Temps de consommation de la totalité des antioxydants phosphites et phénoliques et temps d'induction à l'oxydation du PE industriel dans l'air entre 140 et 160 °C.

On note que :

- Le temps pour consommer l'antioxydant phosphite est deux fois plus faible que le temps pour consommer l'antioxydant phénolique.
- Le temps de disparition de l'antioxydant phénolique ($t_{\text{phén}}$) et le temps d'induction à l'oxydation (t_{ind}) sont identiques.

A.4. Temps d'induction à l'oxydation

Nous avons aussi déterminé le temps d'induction à l'oxydation (TIO) par calorimétrie différentielle avant et après vieillissement du PE industriel comme spécifié dans le Chapitre 2 D.3.3.

Les évolutions du TIO au cours du vieillissement thermique dans l'air à 140, 150 et 160 °C sont rapportées sur les figures 113 à 115.

En appliquant l'Équation 51, tout en prenant en compte le fait que l'Irganox 1010 est tétrafonctionnel, on peut exprimer le TIO comme suit :

$$TIO = 1,64 \cdot 10^4 [AH]_0 + 7 [Irgafos\ 168]_0 + 0,1 \quad \text{Équation 104}$$

$$\text{Où } [Irgafos\ 168]_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[AH]_0 = 4 \cdot [Irganox\ 1010]_0 = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Nous avons introduit l'évolution de la concentration en groupes phénols calculées par le modèle cinétique dans l'Équation 104. Les courbes numériques résultantes (d'évolution du TIO) ont été superposées aux résultats expérimentaux sur les figures 113, 114 et 115.

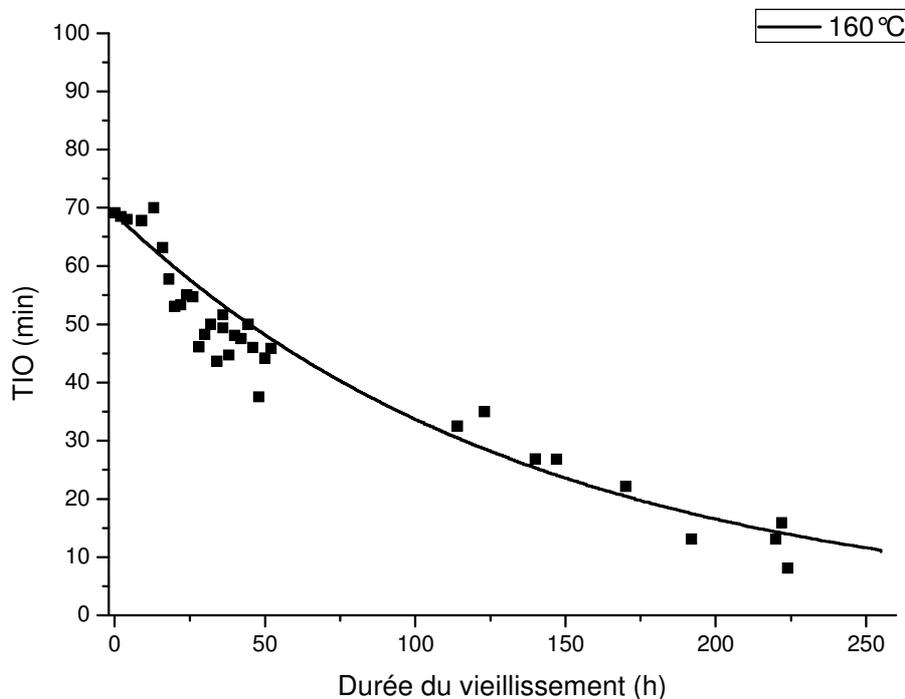


Figure 113 : Evolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 160 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

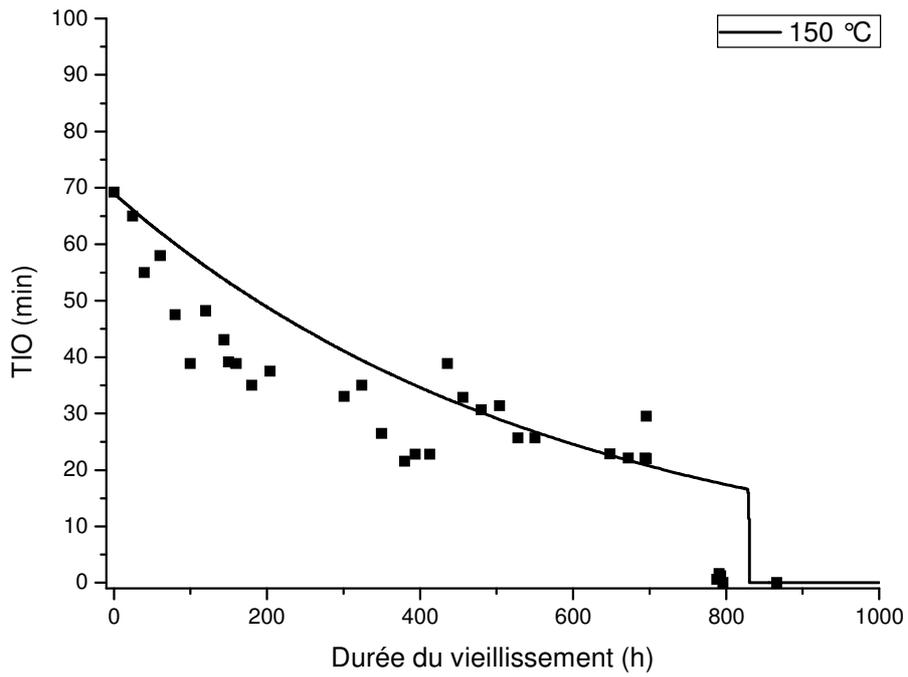


Figure 114 : Evolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 150 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numérique (lignes continues).

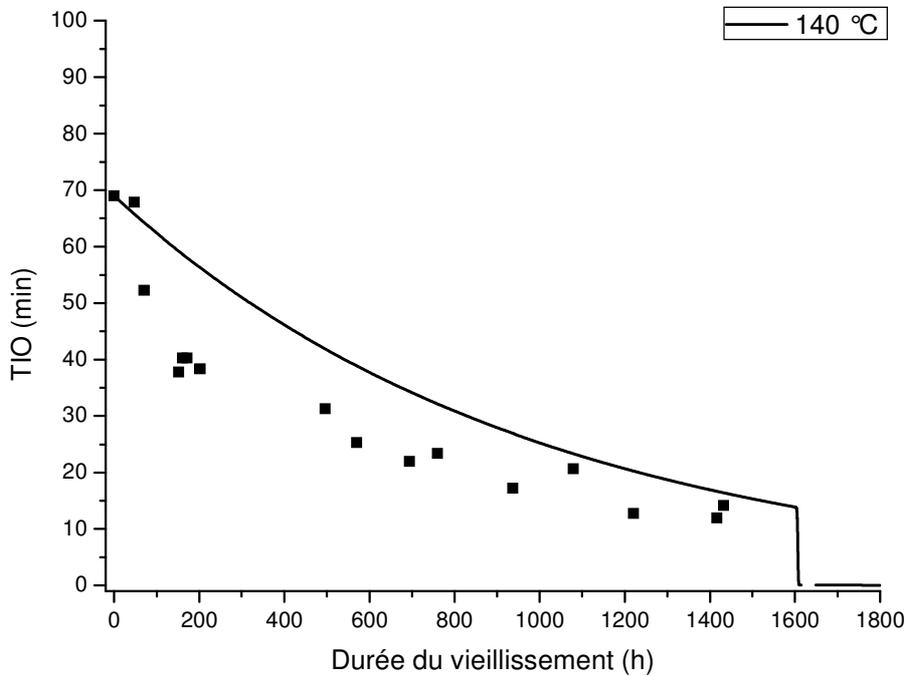


Figure 115 : Evolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 140 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numérique (lignes continues).

On remarque que l'on a un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

Ainsi, la valeur du TIO déterminée sur un échantillon vieilli naturellement sur site (échantillon terrain) pourra être introduite dans le modèle cinétique pour déterminer la concentration résiduelle en antioxydants dans l'échantillon.

Cette méthode pourra être testée dans les futures études.

A.5. Simulation des concentrations élémentaires des produits d'oxydation

Les réactions de formation des produits d'oxydation carbonyles et hydroxyles sont nombreuses et compétitives. Dans le cadre de ce travail de thèse, il n'a pas été possible de vérifier la pertinence de ces différentes réactions pour complexifier le schéma mécanistique et le modèle cinétique, en vue de prédire la concentration élémentaire de ces différents produits (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, alcools, ROOH...).

Par contre, nous avons réalisé une déconvolution chimique du massif des espèces carbonyles entre 1680 et 1820 cm^{-1} sur les spectres IR du PE pur et nous avons obtenu les proportions molaires des différents groupes carbonyles dans l'air à $T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tableau 35) et à $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tableau 36).

A partir de ces proportions et de la concentration globale des produits carbonyles, calculée par le modèle cinétique, nous avons déterminé les concentrations élémentaires, des différents produits carbonyles. A titre d'exemple pour $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$\frac{d[\text{acides}]}{dt} = 0,21 \cdot \left(\frac{d[\text{C}=\text{O}]}{dt} \right)$	Équation 105
$\frac{d[\text{cétones}]}{dt} = 0,46 \cdot \left(\frac{d[\text{C}=\text{O}]}{dt} \right)$	Équation 106
$\frac{d[\text{aldéhydes}]}{dt} = 0,33 \cdot \left(\frac{d[\text{C}=\text{O}]}{dt} \right)$	Équation 107

Où $d[\text{C}=\text{O}]/dt$ est la vitesse globale d'accumulation des espèces carbonyles avec le modèle cinétique.

Nous avons représenté l'évolution de la concentration élémentaire en acides carboxyliques, cétones et aldéhydes au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 100 °C sur les figures 116 à 118.

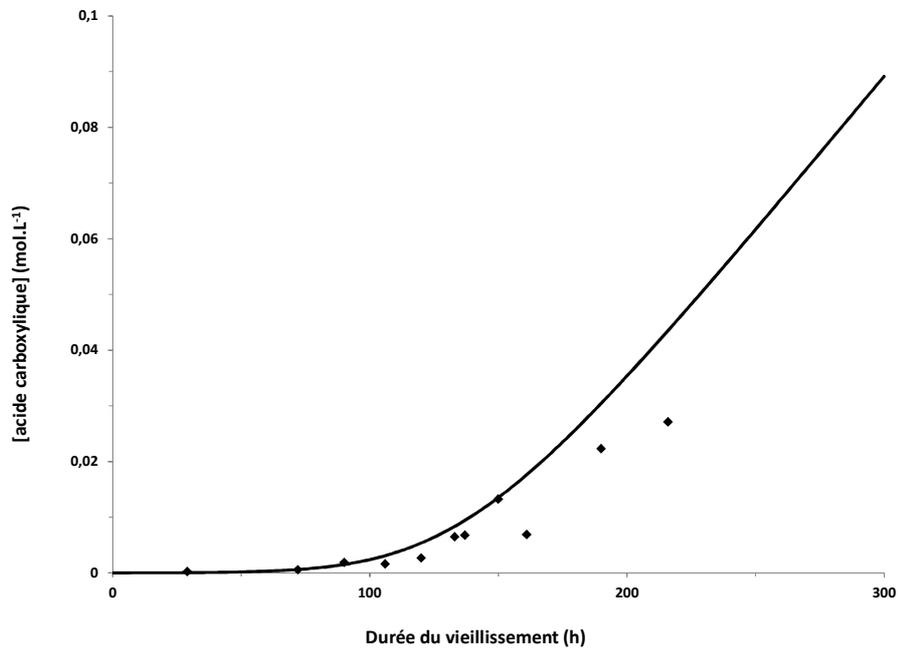


Figure 116 : Evolution de la concentration élémentaire en acides carboxyliques au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 100 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

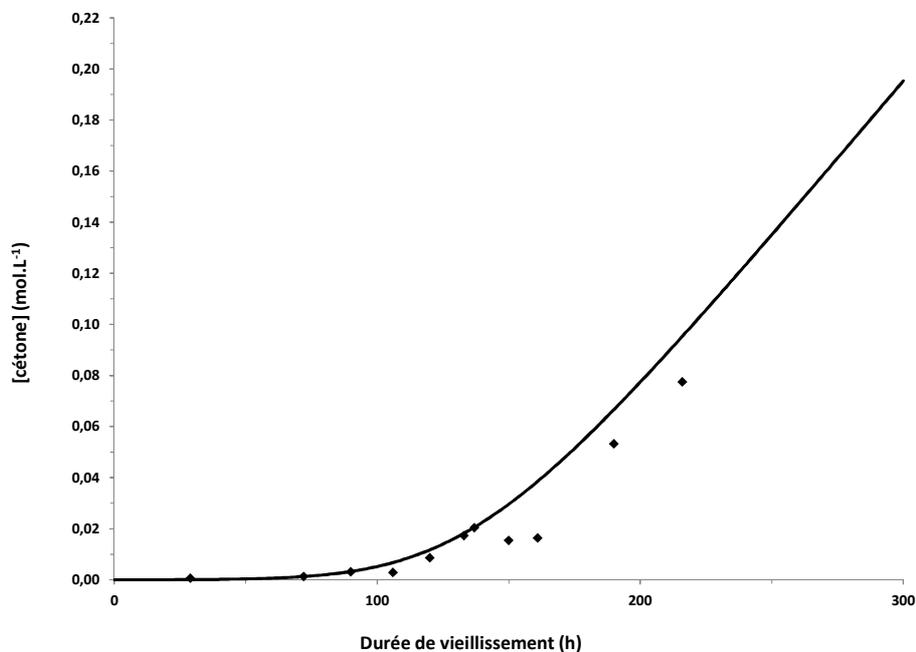


Figure 117 : Evolution de la concentration élémentaire en cétones au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 100 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numérique (lignes continues).

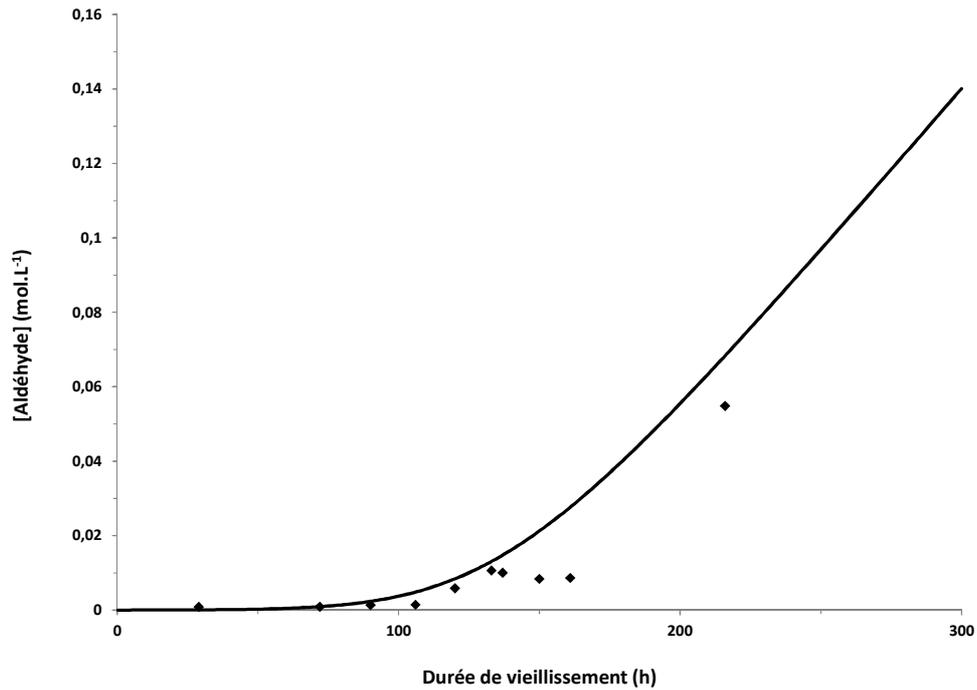


Figure 118 : Evolution de la concentration élémentaire en aldéhydes au cours du vieillissement thermique du PE industriel dans l'air à 100 °C. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numérique (lignes continues).

Comme attendu, on obtient un accord satisfaisant entre la théorie et les données expérimentales.

A.6. Prédiction de la prise d'eau

A.6.1.1. Théorie

En se basant sur les travaux de Van Krevelen [135] (Tableau 20 et Équation 41), on peut prédire la prise d'eau connaissant la concentration élémentaire des produits d'oxydation.

D'après cet auteur, la prise d'eau engendrée par un groupe d'oxydation s'écrit :

$\%_{eau} = \left(\frac{i \cdot n_i \cdot 18}{M_{UM}} \right) \cdot 100$	Équation 108
$ppm_{eau} = \left(\frac{i \cdot n_i \cdot 18}{M_{UM}} \right) \cdot 10^4$	Équation 109

Où i est la contribution du groupement fonctionnel (d'oxydation) considéré à une humidité relative donnée (valeurs indiquées au Tableau 20), n_i le nombre de groupes d'oxydation par unité monomère, 18 la masse molaire de l'eau (en g.mol⁻¹) et M_{UM} la masse molaire de l'unité monomère (en g.mol⁻¹).

Pour le PE ($M_{UM} = 28$ g.mol⁻¹), les équations peuvent être réécrites sous la forme :

$\%_{eau} = \left(\frac{i \cdot C_i \cdot 18}{\rho} \right) \cdot 100$	Équation 110
$ppm_{eau} = \left(\frac{i \cdot C_i \cdot 18}{\rho} \right) \cdot 10^4$	Équation 111

Où C_i est la concentration en groupes d'oxydation et ρ est la masse volumique du PE exprimée en g.L⁻¹.

Au final, la prise d'eau engendrée par l'ensemble des produits d'oxydation peut s'écrire :

$\%_{eau} = \left(\sum_i i \cdot C_i \right) \frac{18}{\rho} \cdot 100 + 0,006$	Équation 112
$ppm_{eau} = \left(\sum_i i \cdot C_i \right) \frac{18}{\rho} \cdot 10^4 + 64$	Équation 113

Où 0,006 % et 64 ppm sont les valeurs de la prise d'eau du PE pur, en l'absence d'antioxydants et de produits d'oxydation) calculées au Chapitre 3 A.2.3.1.

Nous avons vu, au Chapitre 1 C.1.1, que seuls les groupes polaires ont une contribution molaire significative à la prise d'eau.

Les contributions molaires des différentes espèces carbonyles sont rappelées au Tableau 48. La plupart sont issues de la littérature [135], certaines d'entre elles ont été vérifiées par les essais de sorption réalisés au laboratoire et rapportées au Chapitre 3 A.2.3.2.

En première approche, seule la contribution molaire des groupes les plus polaires (phénols, acides carboxyliques, alcools et hydroperoxydes) a été considérée dans le calcul de la prise d'eau.

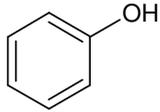
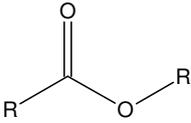
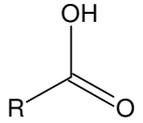
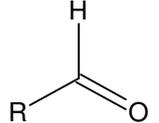
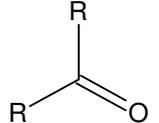
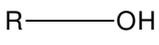
Groupement	Formule chimique	Contribution molaire (mole/mole)
phénol		2,0
ester		0,2
acide carboxylique		1,3
aldéhyde		0,3
cétone		0,3
alcool		2

Tableau 48 : Contribution molaire (mole d'eau par mole de groupe d'atomes) à la prise d'eau à 25 °C dans 100 % d'humidité relative d'après Van Krevelen [135].

A.6.1.2. Simulation de la prise d'eau

Les équations 110 et 111 ont été introduites dans le modèle cinétique pour calculer la prise d'eau du PE industriel pendant son vieillissement thermique.

Les simulations numériques (Figure 119), montrent que la prise d'eau diminue dans les premières phases de vieillissement. Cette diminution est due à la perte physique des antioxydants phénoliques. Ensuite, dès que les premiers produits d'oxydation apparaissent, la prise d'eau s'accélère brutalement.

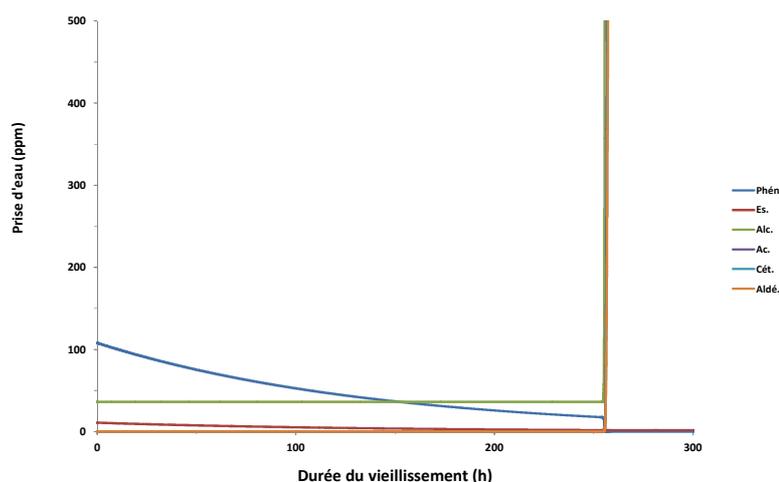


Figure 119 : Prise d'eau générée par les différents groupes d'oxydation et l'antioxydant phénolique au cours du vieillissement thermique PE industriel à 160 °C dans l'air.

Sur la Figure 120, où nous avons représenté la prise d'eau totale du PE stabilisé industriellement à 160 °C dans l'air. On voit clairement que **la diminution de la prise d'eau dans les premières phases de vieillissement est de l'ordre de 80 ppm, mais que la prise d'eau est ensuite très importante et quasi-immédiate dès l'apparition des premiers produits d'oxydation.**

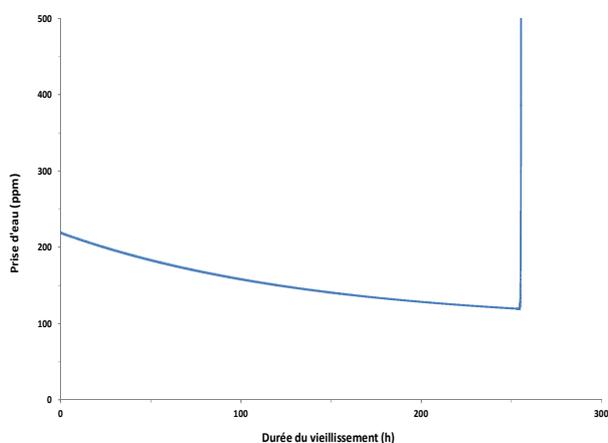


Figure 120 : Prise d'eau totale du PE stabilisé industriellement au cours de son vieillissement thermique à 160 °C dans l'air.

B. Vieillessement thermique du PVC

Dans le cas du PVC, l'objectif était d'établir une relation entre la perte des additifs et la détérioration des propriétés mécaniques.

Rappelons que le principal additif de notre PVC est un plastifiant phtalate : le DIDP. La perte physique de ce plastifiant fait passer le PVC de son état caoutchoutique (ductile) à son état vitreux (fragile). Cette fragilité se traduit par l'apparition de fissures dans une couche superficielle.

B.1. Modèle d'évaporation du plastifiant

B.1.1. Théorie

Rappelons aussi que la perte physique du plastifiant peut être régie par :

- l'évaporation et obéir à la loi établie par Billingham (Équation 23). Dans ce cas, la variation de masse (Δm) est linéaire avec le temps.
- la diffusion et obéir à une loi de Fick (Équation 15). Dans ce cas, la variation de masse (Δm) est linéaire avec la racine carrée du temps.

Dans ce travail, nous avons étudié des films minces d'environ 130 μm d'épaisseur. Nous sommes donc dans le cas d'une perte de masse exclusivement régie par l'évaporation.

De plus, les travaux précédents réalisés au laboratoire sur les gaines en PVC de câbles électriques ont montré que, dans le cas du PVC plastifié par le DIDP, le régime régi par l'évaporation prédomine (ce plastifiant de masse molaire élevée est présent en forte concentration) [230].

Ainsi, dans le cas d'une vitesse globale de perte de plastifiant limitée par l'évaporation, nous pouvons appliquer la loi établie par Billingham :

$$\frac{d[Plast]}{dt} = -\beta_{Plast} \cdot [Plast] \quad \text{Équation 114}$$

Où β_{Plast} est le coefficient d'évaporation du plastifiant

L'intégration de cette équation conduit à :

$$[Plast] = [Plast]_0 \cdot \exp(-\beta t) \quad \text{Équation 115}$$

De plus, on sait que la fraction massique (φ_m) de plastifiant dans le PVC s'écrit :

$$\varphi_{m(Plast)} = \frac{[Plast] \cdot M_{plast}}{\rho_{PVC}} \quad \text{Équation 116}$$

Où M_{plast} est la masse molaire du plastifiant exprimée en g.mol^{-1} et ρ_{PVC} est la masse volumique initiale du PVC industriel exprimé en g.L^{-1} .

La vitesse de perte peut donc être réécrite (exprimée en $\text{g.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$) :

$$\frac{d\varphi_{m(Plast)}}{dt} = -\beta_{plast} \cdot \varphi_{m(Plast)} \quad \text{Équation 117}$$

L'intégration de cette équation donne accès à l'évolution de la fraction massique en plastifiant au cours de l'exposition :

$$\frac{d\varphi_{m(Plast)}}{dt} = \varphi_{m(Plast)}^0 \cdot \exp(-\beta_{(Plast)} t) \quad \text{Équation 118}$$

Où $\varphi_{m(Plast)}^0$ est la fraction massique initiale de plastifiant $\approx 27\%$.

De même, la vitesse de perte de masse peut être exprimée comme suit :

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = -\beta_{plast} \cdot \frac{M_{plast}}{d_{PVC}} \cdot \frac{d[plast]}{dt} \quad \text{Équation 119}$$

Où m_0 est la masse initiale de l'échantillon de PVC industriel analysé.

L'intégration de cette équation donne accès à la variation de masse :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{M_{plast}}{d_{PVC}} \cdot [plast]_0 \cdot e^{-\beta t} \quad \text{Équation 120}$$

Ce modèle de perte de masse peut être confronté aux résultats gravimétriques obtenus par ATG.

B.1.2. Simulation de la perte de plastifiants

B.1.2.1. ATG

Nous avons simulé les pertes de masse du plastifiant à l'aide de l'Équation 120 et nous avons confronté ces simulations aux résultats d'ATG sur la Figure 121. On note que l'on obtient un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience jusqu'à des pertes de masse de l'ordre de 8 %, c'est-à-dire à peu près jusqu'au tiers de la fraction initiale de plastifiant. Ensuite, la perte de masse expérimentale est plus forte que celle calculée par le modèle.

Cet écart entre les courbes théoriques et expérimentales pourrait être dû à l'existence de phénomènes physiques et chimiques non pris en compte dans le modèle cinétique. En effet, même si les essais d'ATG ont été effectués sous azote afin d'être sûr que la perte de masse est principalement due à la perte physique du plastifiant (sans contribution de l'oxydation), il est possible que se produise à long terme une perte de masse supplémentaire due à l'évaporation de petites molécules (par exemple, des unités monomères qui n'ont pas complètement polymérisé durant la mise en œuvre). De plus, il est possible que, à long terme et à des températures supérieures ou égales à 160 °C, la déshydrochloruration ne soit plus négligeable. Ceci pourrait expliquer l'écart plus important à 160 °C.

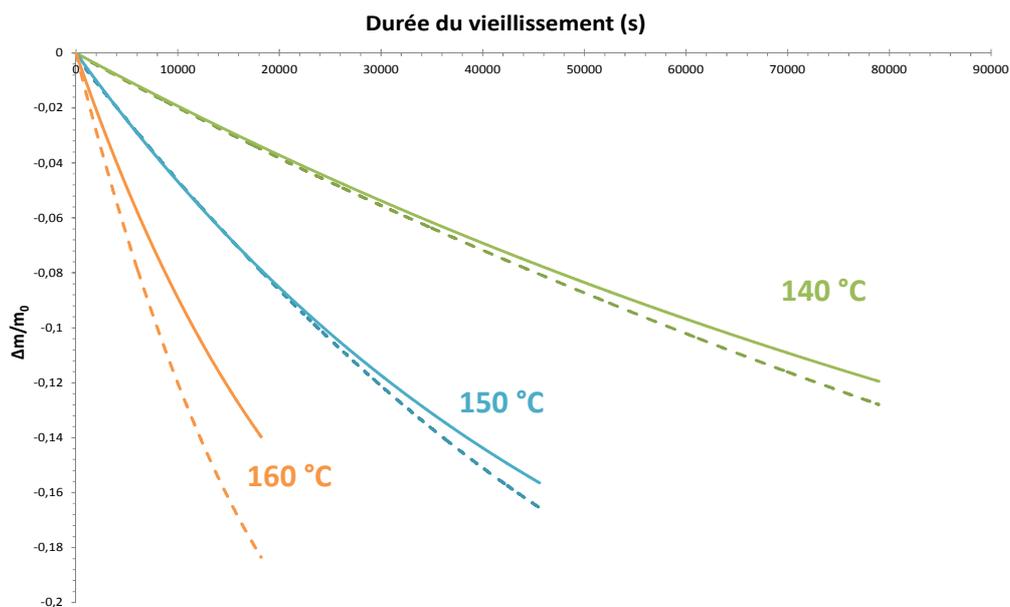


Figure 121 : Variations de masse du PVC industriel à 140, 150 et 160 °C sous N₂. Comparaison des données expérimentales (tirets) aux simulations numériques (lignes continues).

On remarque, sur la Figure 121, que la perte de masse est thermoactivée. En effet, l'élévation de la température accélère la perte de masse et réduit ainsi la durée d'évaporation de la totalité du plastifiant.

Les valeurs de β_{plast} utilisées pour la modélisation sont résumées au Tableau 49 :

T (°C)	1/T (K ⁻¹)	β_{plast} (s ⁻¹)	ln (β_{plast})
140	2,4.10 ⁻⁰³	7,4.10 ⁻⁰⁶	-11,81
150	2,4.10 ⁻⁰³	1,9.10 ⁻⁰⁵	-10,87
160	2,3.10 ⁻⁰³	4,0.10 ⁻⁰⁵	-10,13

Tableau 49 : Valeurs du coefficient d'évaporation du plastifiant DIDP du PVC industriel utilisé pour modéliser les résultats d'ATG.

On trouve que le coefficient d'évaporation du plastifiant DIDP du PVC industriel obéit à la loi d'Arrhenius (Figure 122).

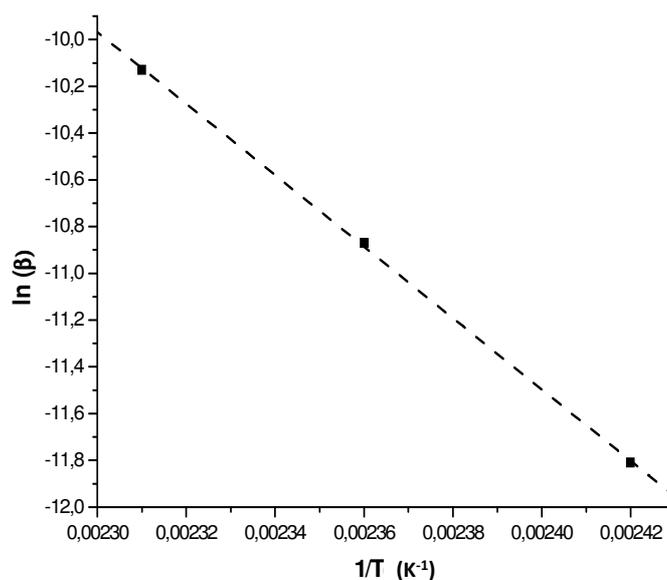


Figure 122 : Graphe d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du DIDP du PVC industriel entre 140 et 160 °C.

Les paramètres d'Arrhenius sont donnés au Tableau 50 :

	Grandeur cinétique	Paramètres d'Arrhenius		R ²
Evaporation DIDP	β_{plast}	Facteur pré-exponentiel (s ⁻¹)	5,7.10 ¹⁰	0,9967
		Energies d'activation (kJ.mol ⁻¹)	125	

Tableau 50 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du DIDP du PVC industriel déterminé par ATG entre 140 et 160 °C.

Rappelons que les résultats des analyses IR en mode ATR ont aussi permis de suivre la perte du plastifiant DIDP dans la couche superficielle du films de PVC industriel.

Nous avons simulé cette chute de concentration en DIDP à l'aide de l'Équation 120 et nous avons confronté ces simulations aux résultats d'ATR sur la Figure 123. On note que l'on obtient, ici aussi, un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

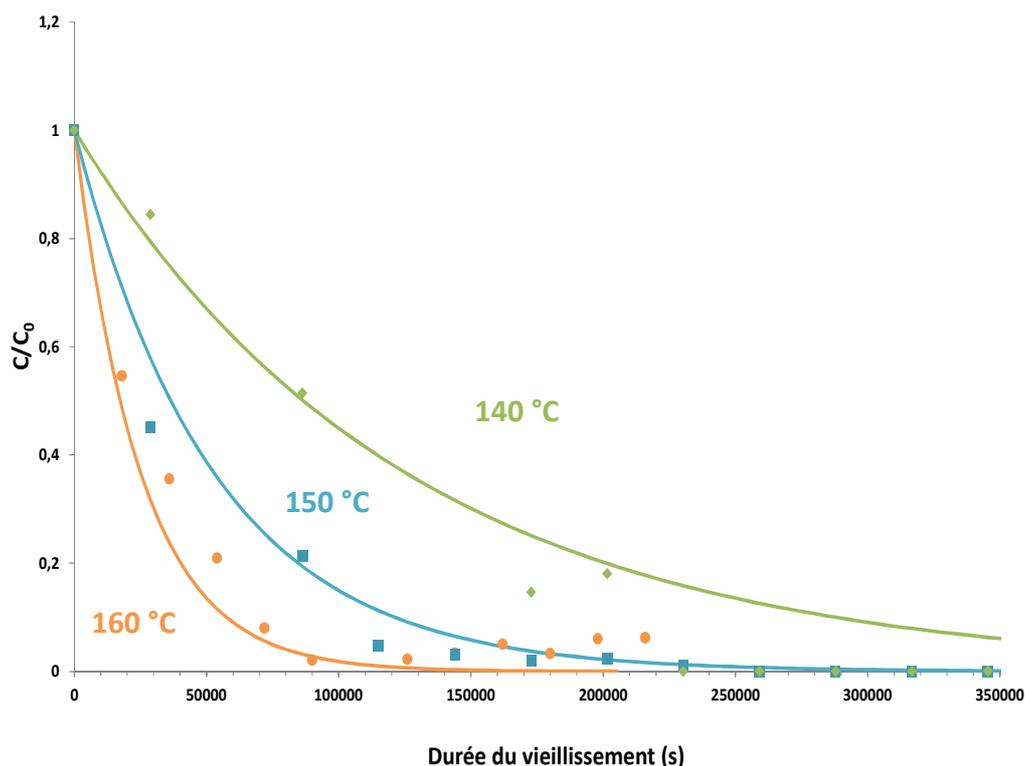


Figure 123 : Variation de la concentration en DIDP dans la couche superficielle du PVC industriel à 140, 150 et 160 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (lignes continues).

Les valeurs de β utilisées pour cette modélisation sont rapportées au Tableau 51.

T(°C)	1/T (K ⁻¹)	β (s ⁻¹)	ln (β)
140	2,4.10 ⁻⁰³	8,0.10 ⁻⁰⁶	-11,74
150	2,4.10 ⁻⁰³	1,9.10 ⁻⁰⁵	-10,87
160	2,3.10 ⁻⁰³	4,0.10 ⁻⁰⁵	-10,13

Tableau 51 : Les valeurs du coefficient d'évaporation du plastifiant DIDP du PVC industriel utilisé pour modéliser les résultats d'ATR.

De même, on remarque, sur la Figure 122, que la perte de plastifiant est thermoactivée. En effet, l'élévation de la température accélère la chute de concentration et réduit ainsi la durée d'évaporation de la totalité du plastifiant.

Ici aussi, le coefficient d'évaporation du plastifiant DIDP du PVC industriel obéit à la loi d'Arrhenius.

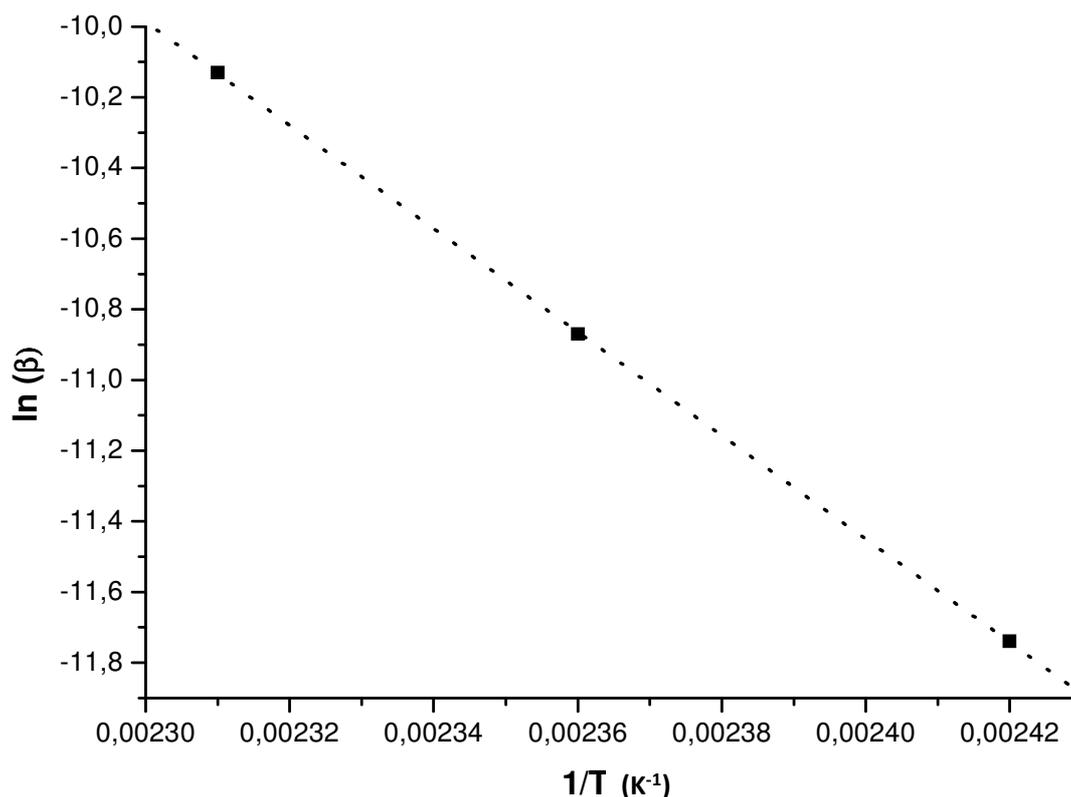


Figure 124 : Graphe d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du DIDP du PVC industriel entre 140 et 160 °C.

Les paramètres d'Arrhenius sont donnés au Tableau 52. Ces valeurs sont très proches de celles précédemment déterminées (Tableau 51) par ATG.

	Grandeur cinétique	Paramètres d'Arrhenius		R^2
Evaporation DIDP	β_{plast}	Facteur pré-exponentiel (s^{-1})	$1,1 \cdot 10^{10}$	0,9991
		Energies d'activation ($kJ \cdot mol^{-1}$)	120	

Tableau 52 : Paramètres d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du DIDP du PVC industriel entre 140 et 160 °C.

B.2. Prédiction de la fragilisation

B.2.1. Théorie

Rappelons d'abord que, à notre connaissance, il n'existe pas de modèle numérique permettant de prédire la fragilisation et la fissuration d'un PVC plastifié connaissant la cinétique de perte de plastifiant.

Par contre, il est possible de lier la température de transition vitreuse (T_g) à la contrainte au seuil (σ_y) par la loi de Kambour [231] :

$$\sigma_y = k \cdot (T_g - T_u) \quad \text{Équation 121}$$

Où k est une constante de l'ordre de 0,5 à 1 MPa.K⁻¹ et T_u est la température de l'essai de vieillissement ou d'utilisation du câble PVC.

On peut donc définir un critère de fin de vie relatif à la fragilisation. Ce critère peut être arbitraire (par exemple, une valeur de contrainte à la rupture) ou déterminé à partir des résultats expérimentaux (critère de fragilisation structural, par exemple $T_g = 25$ °C).

Nous avons choisi d'adopter l'approche d'Audouin et al. [185] qui consiste à définir comme critère de fin de vie, une fraction massique critique de plastifiant (φ_{mc}).

Ainsi, d'après ce critère, les propriétés du matériau commencent à chuter d'une façon catastrophique lorsque la fraction massique de plastifiant atteint la valeur critique φ_{mc} [232].

Cette valeur critique est exprimée par l'Équation 43 que nous reprenons :

$$\varphi_{mc} = \varphi_{m(poly)} \cdot \left[\frac{\varphi_{m(plast)}}{\varphi_{m(poly)}} - \frac{\varphi_{vc}}{1 - \varphi_{vc}} \cdot \frac{\rho_{(plast)}}{\rho_{(poly)}} \right] \quad \text{Équation 43}$$

Où φ_m est la fraction massique, φ_{vc} est la fraction volumique critique (qui varie entre 0,22 et 0,3 : limite de compatibilité) et ρ est la masse volumique.

Dans leur étude, Audouin et Verdu [232] donnent, pour les PVC industriels utilisés pour la fabrication des câbles électriques, les ordres de grandeurs suivants :

	$\frac{\rho_{plast}}{\rho_{poly}}$	$\varphi_{m(poly)}$	$\frac{\varphi_{m(plast)}}{\varphi_{m(poly)}}$
Audouin et Verdu [232]	$\approx 0,71$	$\approx 0,25$	$\approx 0,54$
Notre étude	$\approx 0,69 \pm 0,01$	$\approx 0,27$	_____

Tableau 53 : Ordre de grandeur des principaux paramètres de la formulation du PVC industriel.

Etant donné que nous n'avons pas pu déterminer avec précision le taux de charge de notre matériau, nous allons admettre la valeur moyenne $\frac{\varphi_{m(plast)}}{\varphi_{m(poly)}} \approx 0,54$ déterminée par les essais préalablement réalisés au laboratoire.

La fraction volumique critique φ_{vc} peut être déterminée à partir de la théorie des volumes libres (Équation 42) comme suit :

$$\varphi_{vc} = \frac{T_{g(poly)} - T_g}{T_{g(poly)} - T_{g(plast)}} \quad \text{Équation 122}$$

Où $T_{g(PVC)} = 355 - 357 \text{ K}$ et $T_{g(DIDP)} = 197 \text{ K}$ [233].

A titre d'exemple, pour une T_g à 25 °C , on obtient une fraction volumique critique φ_{vc} de l'ordre de $0,36 \%$ et une fraction de masse critique φ_{mc} de l'ordre de 8% .

Ces résultats sont plus faibles mais dans le même ordre de grandeur que les valeurs de pertes de masse critiques calculées par Audouin et Verdu [232], pour des échantillons comportant en moyenne 25% de masse de plastifiant ($\varphi_{mc} \approx 13,25 \pm 2,5\%$)

Par la suite, nous pourrions introduire ces valeurs de φ_{mc} et φ_{vc} dans le modèle cinétique pour prédire la durée de vie de nos câbles en PVC.

B.2.2. Simulation de la variation de T_g

En termes de propriétés physiques, la température de transition vitreuse T_g d'une matière organique est souvent décrite comme représentant l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchoutique (souple, ductile) à un état vitreux (rigide, cassant).

Nous reprenons, ici, l'Équation 42 basée sur la théorie des volumes libres avancée par Cohen et Turnbull [184] qui permet d'établir une relation entre T_g et la concentration du plastifiant :

$$T_g = \frac{\Delta\alpha_{poly} \cdot (1 - \varphi_{vplast}) \cdot T_{g poly} + \Delta\alpha_{plast} \cdot \varphi_{vplast} \cdot T_{g plast}}{\Delta\alpha_{poly} \cdot (1 - \varphi_{vplast}) + \Delta\alpha_{plast} \cdot \varphi_{vplast}} \quad \text{Équation 42}$$

Où $\Delta\alpha$ est le coefficient de dilatation de volume libre défini par $\Delta\alpha = \alpha_L - \alpha_G$.

	T_g (K)	α_L	$\alpha_L T_g$	$\alpha_L - \alpha_G$	$(\alpha_L - \alpha_G) T_g$
PVC	355	5,2	0,185	3,1	0,110

Tableau 54 : Caractéristiques thermiques du PVC [234].

Si on suppose que la règle empirique de Simha-Boyer [234] : $T_g \cdot \alpha = \text{constante}$, est valide, alors on peut simplifier l'Équation 42 pour obtenir l'équation suivante [136] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g poly}} + \tau \varphi_{v(plast)} \quad \text{avec } \tau = \frac{1}{T_{g plast}} - \frac{1}{T_{g poly}} \quad \text{Équation 123}$$

Où τ est le coefficient de plastification.

Par ailleurs, on peut utiliser une loi des mélanges pour calculer l'évolution de la température de transition vitreuse comme suit :

$$T_g = \varphi_{m plast} \cdot T_{g plast} + \varphi_{m poly} \cdot T_{g poly} \quad \text{Équation 124}$$

Nous avons tenté de simuler les résultats expérimentaux à l'aide des deux équations 123 et 124 (Figure 125).

On remarque que le calcul de l'évolution de T_g avec une simple loi des mélanges (Équation 124) permet de prédire assez correctement la T_g du mélange initial. Par contre, ce modèle sous-estime largement l'augmentation de T_g avec le temps de vieillissement.

En revanche, l'équation simplifiée des volumes libres permet une prédiction assez correcte de l'évolution de T_g avec le temps de vieillissement. Mais, la valeur initiale de T_g n'est pas correcte.

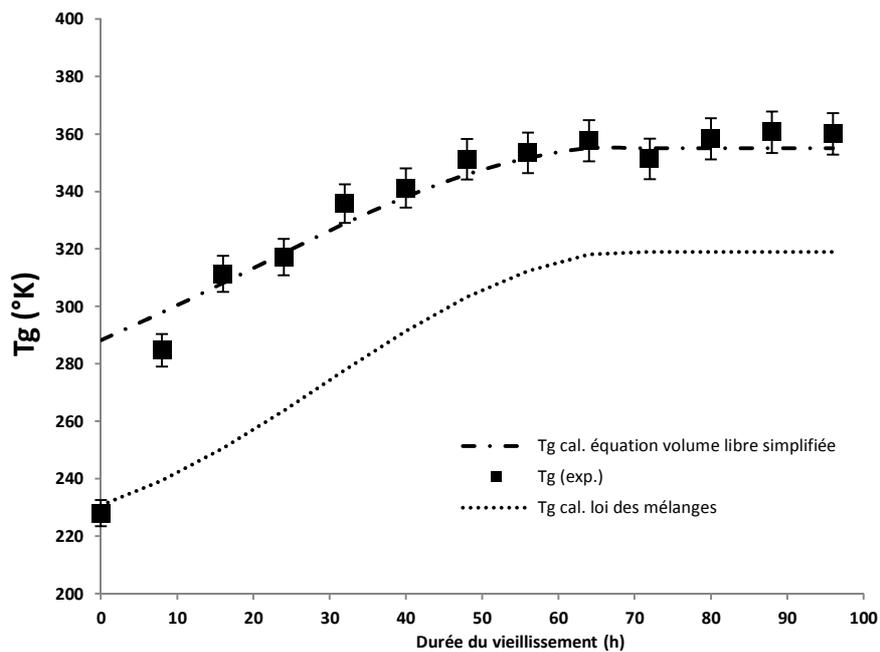


Figure 125 : Evolution de la température de transition vitreuse du PVC industriel au cours du vieillissement thermique à 140 °C: Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques (pointillés).

D'un autre côté, nous avons voulu établir une relation entre la température de transition vitreuse (T_g) et les propriétés mécaniques du matériau et, notamment, la contrainte au seuil (σ_y). Pour cela, nous nous sommes basés sur la loi de Kambour [231] (Équation 121).

On remarque, sur la Figure 126 qui représente l'évolution de la contrainte au seuil (σ_y) en fonction de $(T_g - T_u)$, l'existence d'un domaine où l'on peut appliquer la loi de Kambour [231] et des domaines où malheureusement cette loi n'est plus valide.

Par exemple, à 150 °C, il est possible d'appliquer la loi de Kambour [231] lorsque la température de transition vitreuse varie entre 296 K et 325 K, ce qui correspond à une teneur massique en plastifiant variant entre 23 % et 7 % respectivement .

Par contre, aux plus fortes et plus faibles concentrations en plastifiant, il est difficile pour le moment d'établir un modèle entre la perte de plastifiant et l'évolution de la contrainte au seuil.

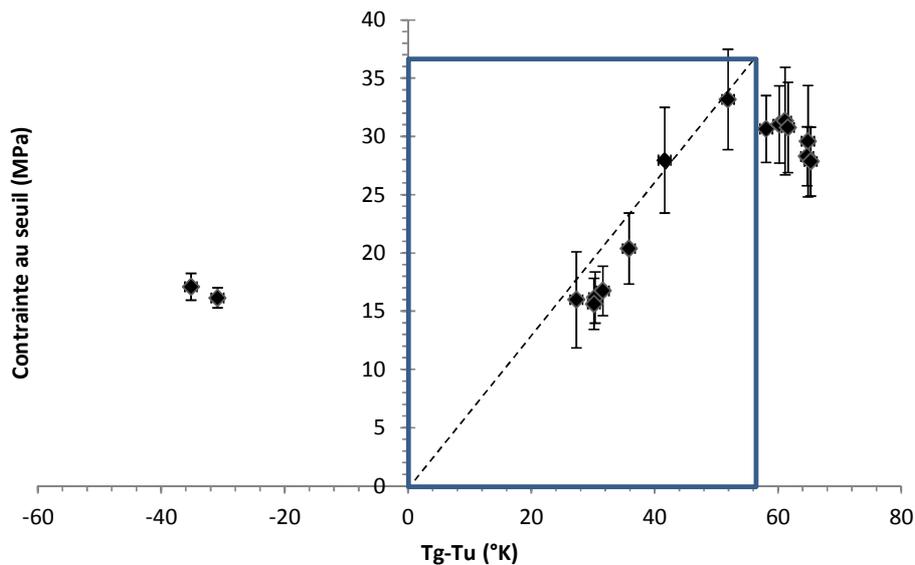


Figure 126 : Variation de la contrainte au seuil en fonction de l'écart entre la température de transition vitreuse et la température de l'essai à 150 °C dans l'air. Comparaison des données expérimentales (points) aux simulations numériques à l'aide de la loi de Kambour (pointillés)

Deux phénomènes physico-chimiques que nous n'avons pas pris en compte dans notre démarche de prédiction de durée de vie peuvent être responsables de cet écart :

- Aux fortes concentrations en plastifiants, un phénomène de démixtion entre le plastifiant et le PVC. En effet, nous ne connaissons pas le seuil de solubilité du plastifiant DIDP dans le PVC.
- Aux faibles concentrations en plastifiant, (donc pour des temps de vieillissement longs) la déshydrochloruration du PVC, menant à des séquences de doubles liaisons conjuguées et éventuellement à une réticulation du polymère.

On s'attend à ce que les doubles liaisons conjuguées et la réticulation contribuent elles aussi à l'augmentation de la T_g et donc, à la fragilisation prématurée du PVC.

Conclusions et perspectives

L'objet de ce travail de thèse était de déterminer et de modéliser la cinétique de vieillissement thermique des gaines de câbles électriques synthétiques souterrains. En effet, la gaine est la première barrière de protection et d'étanchéité des câbles. Si l'eau pénètre à travers la gaine, elle peut entraîner la corrosion et la rupture locale de l'écran métallique et, par la suite, la formation d'arborescences humides dans l'isolant électrique qui peut provoquer le claquage du câble.

Deux gaines en matériaux polymère ont été tour à tour étudiées : l'une en PE stabilisé par un mélange réputé synergique d'antioxydants et l'autre en PVC plastifié.

A partir d'une étude bibliographique relativement complète, nous avons pu identifier les principaux processus chimiques et physiques du vieillissement thermique de ces deux matériaux. Nous avons dérivé de l'ensemble de ces processus un modèle cinétique dont les paramètres ont été déterminés, par méthode inverse, à partir des résultats d'essais de vieillissement thermique accéléré sur films minces. Comme ces paramètres obéissent réellement à la loi d'Arrhenius, il est possible de déterminer leur valeur à la température de fonctionnement des câbles. Ainsi, le modèle cinétique peut être utilisé pour assurer un suivi de l'état de vieillissement des câbles électriques souterrains de France.

Dans le cas des gaines en PE, les principaux résultats obtenus dans la thèse sont :

- Le PE stabilisé par un mélange équimassique de deux antioxydants : un phénol encombré (l'Irganox 1010) et un phosphite organique (l'Irgafos 168). Il s'agit d'un mélange synergique d'antioxydants couramment utilisé dans les formulations industrielles des polyoléfinés et commercialisé sous la référence Irganox B 225 par la société Ciba Specialty Chemicals
- Le vieillissement thermique du PE dans l'air consiste en une perte physique et une consommation chimique suivies immédiatement par une oxydation brutale du polymère.
 - l'Irgafos 168 disparaît très rapidement dès les premiers instants de vieillissement. Il est transformé en phosphate puis est perdu par évaporation.

- En revanche, l'Irganox 1010 disparaît plus progressivement sur toute la durée de la période d'induction. Il est d'abord perdu exclusivement par évaporation, puis dès que sa concentration atteint une valeur critique de l'ordre de $8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (indépendante de la température d'exposition), il est brutalement consommé par les réactions de stabilisation.
- Dès que la totalité des antioxydants a disparu, le PE s'oxyde brutalement et se fragilise. On peut donc raisonnablement considérer que la durée de vie du PE correspond au temps d'induction de l'oxydation qui, lui-même correspond au temps nécessaire pour perdre l'ensemble des antioxydants ($t_f \simeq t_i = t_s$)
- Les produits d'oxydation les plus polaires, c'est-à-dire les groupements alcools et acides carboxyliques, sont les principaux contributeurs à l'absorption d'eau d'un PE pur non oxydé, ayant un taux de cristallinité de 65 %, est extrêmement faible $\simeq 38 \text{ ppm}$.
- L'absorption d'eau augmente brutalement de manière catastrophique au terme de la période d'induction de l'oxydation pour atteindre plusieurs milliers de ppm. De plus, la diffusion de l'eau dans le PE est très rapide : $D_w \simeq 8,0.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $D_w \simeq 7,5.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [175]. On s'attend donc à ce que l'eau sature rapidement toute l'épaisseur de la gaine de câbles : au bout de 33 min à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et 6 h à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une gaine de 2 mm d'épaisseur et soit, dès lors, en contact direct avec l'écran métallique. Par conséquent, on peut aussi raisonnablement considérer que la gaine perdra complètement sa fonction d'étanchéité au terme de la période d'induction de l'oxydation.

Partant de ces résultats, nous avons utilisé le modèle cinétique pour calculer le temps d'induction de l'oxydation à la température maximale de fonctionnement des câbles ($80 \text{ }^\circ\text{C}$). La durée de vie de la gaine de PE à la température maximale de fonctionnement est de 75 ans. Cette durée est multipliée par un facteur 3 si on abaisse la température du câble de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (c'est-à-dire 225 ans à $70 \text{ }^\circ\text{C}$).

Dans le cas des gaines en PVC, les principaux résultats obtenus dans la thèse sont :

- Le PVC étudié est plastifié par un phtalate comportant une longue chaîne carbonée à 10 atomes de carbone : le di-isodecyl phtalate (DIDP),
- Le vieillissement thermique du PVC dans l'air consiste principalement en une perte physique du plastifiant tant que la température est inférieure à 160 °C. En effet dès 160 °C, la déshydrochloruration du polymère n'est plus négligeable.
- Le DIDP est exclusivement perdu par évaporation. La disparition du DIDP entraîne une augmentation progressive de la température de transition vitreuse (T_g) du PVC jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 80 °C, correspondant à la T_g du PVC non plastifié. Cette vitrification se traduit par une perte progressive de la ductilité.
- La fragilisation du PVC se produit lorsque la T_g devient égale à la température ambiante ($T_g \approx 25$ °C), c'est-à-dire lorsque la fraction massique en plastifiant atteint une valeur critique de $\varphi_{mc} = 8$ % (le critère le plus pessimiste et indépendant de la température). A ce stade, des fissures peuvent facilement s'amorcer dans une couche superficielle de la gaine et provoquer une brusque pénétration d'eau en direction de l'écran métallique. On peut raisonnablement considérer que la gaine perdra sa fonction d'étanchéité dès l'apparition des premières fissures superficielles.

Partant de ce constat, nous avons utilisé le modèle cinétique pour calculer le temps de fragilisation de la gaine à la température maximale de fonctionnement des câbles (80 °C) La durée de vie de la gaine est de l'ordre de 20 ans à 80 °C. Cette durée est multipliée par un facteur 3 quand la température du câble est abaissée de 10 °C (c'est-à-dire 60 ans à 70 °C).

La principale originalité de ce travail de thèse est manifestement la mise au point d'un premier outil de modélisation cinétique de vieillissement thermique des gaines de câbles électriques synthétiques. Pour mettre au point cet outil, nous avons été amenés à lever un certain nombre de verrous scientifiques non triviaux.

- Ainsi, dans le cas des gaines en PE, nous avons proposé :
 - Un mécanisme plus réaliste de consommation chimique des antioxydants phénoliques tenant compte de leur fonctionnalité.
 - Un couplage des cinétiques de perte physique (par évaporation) et de consommation chimique des antioxydants directement dans le système d'équations différentielles dérivé du schéma mécanistique d'oxydation du PE.
 - Des relations structure/absorption d'eau issues d'une étude analytique préalable sur des composés modèle de PE oxydé (copolymères d'éthylène).
 - Nous avons montré que la synergie entre deux antioxydants primaire (phénol encombré) et secondaire (phosphite organique) est un effet purement cinétique provenant du fait que ces deux antioxydants agissent à un niveau différent de la réaction d'oxydation en chaîne (au niveau de la propagation et de l'amorçage respectivement). Il n'est donc pas nécessaire d'imaginer un mécanisme chimique supplémentaire pour expliquer et rendre compte de cet effet synergique.
- Dans le cas des gaines en PVC, nous avons proposé :
 - Des relations structure/température de transition vitreuse.
 - Des relations structure/propriétés à la rupture (allongement et contrainte à la rupture).
 - Un critère de fragilisation structural correspondant à une valeur critique de la fraction massique en plastifiant (φ_{mc}) dans la couche superficielle.

Malgré des résultats très encourageants, ce modèle cinétique n'est pas complètement satisfaisant car il ne prend pas en compte, pour l'instant, la diffusion des additifs moléculaires : des antioxydants dans le PE et du plastifiant dans le PVC. En effet, l'effet réservoir de ces additifs va considérablement accroître la durée de vie des gaines de câbles (qui ont une épaisseur de 2 à 6 mm) par rapport aux films minces (de l'ordre de 130 μm). C'est donc un modèle cinétique profondément pessimiste qui a été élaboré dans cette thèse. La prise en compte de la diffusion de ces additifs directement dans le système d'équations différentielles (par l'intermédiaire de la seconde loi de Fick) permettra de calculer les profils d'additifs et de propriétés chimiques, physiques et mécaniques dans l'épaisseur de la gaine. En particulier, les profils d'eau donneront accès à la concentration d'eau à l'interface gaine / écran métallique. Cette dernière pourra être introduite dans des modèles de corrosion des métaux pour calculer le temps de rupture de l'écran métallique et, ainsi, estimer plus précisément la durée de vie des câbles, un enjeu majeur pour la gestion des actifs chez EDF.

Bibliographie

1. Fourmigué, J.-M., *Etude du vieillissement électrique du polyéthylène des câbles à haute tension par une caractérisation physico-chimique et électrique*, in *Université de Paris 06*. 1994, Université de Paris 06: Paris.
2. EDF, *Palette des solutions techniques des liaisons souterraines haute et très haute tension*. 1993, EDF: Courbevoie.
3. Gulmine, J.V., et al., *Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering*. *polymer degradation and stability*, 2003. **79**(3): p. 385-397.
4. Carrega, M., *Matériaux polymères*. 2^{ème} édition ed, ed. l.u. nouvelle. 2007, Paris: DUNOD.
5. Mark, J.E., *Polymer data Handbook*, O.U. Press, Editor. 1999.
6. Mueller, W. and I. Jakob, *Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes*. *polymer degradation and stability*, 2003. **79**(1): p. 161-172.
7. Hsuan, Y.G. and R.M. Koerner, *Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes*. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 1998. **124**(6): p. 532-541.
8. Wypych, G., H, *PVC degradation and stabilization*. 2nd ed. 2008, Toronto, Canada: ChemTech Publishing.
9. Marcin Sikorski, Frank-Uwe Dill, and H. Franz, *X-ray reflectivity studies of dibutyl phthalate liquid-vapor interface*. 2006, HASYLAB: Hamburg Germany. p. 315-316.
10. N. González, M.J.F.-B., *Application of Fourier transform infrared spectroscopy in the study of interactions between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility versus chemical structure of plasticizer*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **101**(3): p. 1731-1737.
11. Verdu, J., ed. *vieillessement des plastiques*. AFNOR technique, ed. A.F.d. Normalisation. 1984, eyrolles: Paris.
12. Winslow, F.H., et al., *Oxidative crystallization of polythene*. *Chemistry & Industry*, 1963. **35**: p. 1465.
13. Yangyang Sun, L.F.K.W.J.P.C.P.W., *An electrical approach to monitor wire and cable thermal oxidation aging condition based on carbon black filled conductive polymer composite*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **93**(2): p. 513-520.
14. Colin, X., et al., *Rapport de synthèse du Groupe « Vieillessement et durabilité des matériaux »*, in *ARAGO 28 Vieillessement et durabilité des matériaux*, I.O.F.d.T. Avancées, Editor. 2003.
15. Colin, X., et al., *About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **80**(1): p. 67-74.
16. Khabbaz, F., A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, *Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **63**(1): p. 127-138.
17. Bodenstein, M., *Eine theorie der photochemischen reaktionsgeschwindigkeiten*. *Z. Phys. Chem.*, 1913. **85**: p. 329-397.
18. Christiansen, J.A., *Note on Negative Catalysis*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1924. **28**(2): p. 145-148.
19. Christiansen, J.A. and H.A. Kramers, *über die Geschwindigkeit chemischer Reactionen*. *Z. Phys. Chem.*, 1923. **104**: p. 451-470.
20. Semenov, N., *zur theorie der chemischen reaktionsgeschwindigkeit*. *Z. Phys. Chem.*, 1929(2B): p. 161-168.
21. Semenov, N., *kinetics of chain reactions*. *Chemical Reviews* 1929. **6**(3): p. 347-379.
22. Semenov, N., *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. 1929, Oxford: Clarendon Press.
23. 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**(1005): p. 218-236.
24. Bolland, J.L. and G. Gee, *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.
25. Bolland, J.L. and G. Gee, *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.

26. Bolland, J.L. and P.T. Have, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. IV. The inhibitory effect of hydroquinone on the thermal oxidation of ethyl linoleate*. Transactions of the Faraday Society, 1947. **43**: p. 201-210.
27. Bolland, J.L. and P. ten Have, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. V. The inhibitory effect of phenolic compounds on the thermal oxidation of ethyl linoleate*. Discussions of the Faraday Society, 1947. **2**: p. 252-260.
28. Bolland, J.L., *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. VI. The benzoyl peroxide-catalysed oxidation of ethyl linoleate*. Transactions of the Faraday Society, 1948. **44**: p. 669-677.
29. Seguchi, T., et al., *Radiation induced oxidative degradation of polymers--I : Oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure*. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981. **17**(4): p. 195-201.
30. Tobolsky, A.V., D.J. Metz, and R.B. Mesrobian, *Low Temperature Autoxidation of Hydrocarbons: the Phenomenon of Maximum Rates*1,2. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(5): p. 1942-1952.
31. Gillen, K.T. and R.L. Clough, *Techniques for monitoring heterogeneous oxidation of polymers*, in *Handbook of polymer science and technology*. 1989, M. Dekker New-York. p. 167.
32. Gillen, K.T., J. Wise, and R.L. Clough, *General solution for the basic autoxidation scheme*. polymer degradation and stability, 1995. **47**(1): p. 149-161.
33. Emanuel, N.M. and A.L. Buchachenko, *Chemical Physics of Polymer Degradation and Stabilization*. new concepts in polymer science, ed. C.R.H.I.d. Jonge. 1987, Utrecht, The Netherlands: VNU Science Press.
34. Semenov, N.N., *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, ed. P. Press. Vol. 2. 1959, New York.
35. Furneaux, G.C., K.J. Ledbury, and A. Davis, *Photo-oxidation of thick polymer samples--Part I: The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene*. polymer degradation and stability, 1981. **3**(6): p. 431-442.
36. Cunliffe, A.V. and A. Davis, *Photo-oxidation of thick polymer samples--Part II: The influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins*. polymer degradation and stability, 1982. **4**(1): p. 17-37.
37. Audouin, L., et al., *Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(3): p. 569-583.
38. Audouin, L., L. Achimsky, and J. Verdu, *Modelling of hydrocarbon polymer oxidation*, in *Handbook of Polymer Degradation*, M.D. S.Halim Hamid, Editor. 2000: New-York. p. 727-763.
39. Khelidj, N., et al., *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.
40. Khelidj, N., et al., *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.
41. Decker, C., F.R. Mayo, and H. Richardson, *Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1973. **11**(11): p. 2879-2898.
42. Nagy, T.T., et al., *On the most significant processes of thermooxidative PVC degradation*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1978. **8**(1): p. 7-11.
43. Benavides, R., et al., *Different thermo-oxidative degradation routes in poly(vinyl chloride)*. polymer degradation and stability, 2001. **73**(3): p. 417-423.
44. Valko, L., et al., *Kinetic study of thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of oxygen : III. Statistical thermodynamic interpretation of the oxygen catalytic activity*. European Polymer Journal, 2001. **37**(6): p. 1123-1132.
45. Grassie, N. and G. Scott, *Polymer degradation and stabilisation*. 1985, Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge
46. Pospíšil, J., *Transformations of phenolic antioxidants during the inhibited oxidation of polymers*. Pure and Applied Chemistry, 1973. **36**(1-2): p. 207-232.
47. Howard, J.A. and K.U. Ingold, *The inhibited autoxidation of styrene : Part I. The deuterium isotope effect for inhibition by 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol*. canadian journal of chemistry 1962. **40**(9): p. 1851-1864.
48. Hsuan, Y.G. and R.M. Koerner, *Long term durability of HDPE geomembrane: part i - depletion of antioxidant* 1995, GRI

49. Allen, D.W., et al., *Characterisation of electron beam generated transformation products of irganox 1010 by particle beam liquid chromatography-mass spectrometry with on-line diode array detection*. Journal of Chromatography A, 1994. **679**(2): p. 285-297.
50. Wheeler, D.A., *Determination of antioxidants in polymeric materials*. Talanta, 1968. **15**(12): p. 1315-1334.
51. Schwetlick, K., *MECHANISMS OF ANTIOXIDANT ACTION OF ORGANIC PHOSPHORUS COMPOUNDS*. Pure & Applied Chemistry, 1983. **55**(10): p. 1629-1636.
52. Scheirs, J., et al., *Characterization of Conversion Products Formed during Degradation of Processing Antioxidants*, in *Polymer Durability*. 1996, American Chemical Society. p. 359-374.
53. Schwetlick, K., et al., *Organophosphorus antioxidants: Part X--Mechanism of antioxidant action of aryl phosphites and phosphonites at higher temperatures*. polymer degradation and stability, 1991. **31**(2): p. 219-228.
54. Schwetlick, K. and T. König, *Antioxidant action of phosphite, sulfite and borate esters--A comparison*. polymer degradation and stability, 1989. **24**(4): p. 279-287.
55. Schwetlick, K., et al., *Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters*. polymer degradation and stability, 1986. **15**(2): p. 97-108.
56. Földes, E., et al., *Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene*. polymer degradation and stability, 2006. **91**(3): p. 479-487.
57. Kriston, I., et al., *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, 2010. **95**(9): p. 1883-1893.
58. Billingham, N.C. and P. Garcia-Trabajo, *Physical chemistry of a phosphite processing stabilizer in polypropylene. Part 1: Solubility*. Polymer Engineering & Science, 2001. **41**(3): p. 417-425.
59. Wesley, C.R. and I. Kyle, *Phosphites in polyolefin process stabilization*. Polymer Engineering & Science, 1975. **15**(10): p. 703-707.
60. Pobedimskii, D.G., N.A. Mukmeneva, and P.A. Kirpichnikov, in *Developments in Polymer Stabilisation*, G. Scott, Editor. 1980, Applied Science: London.
61. Levin, P.I. and V.V. Mikhailov, *The Mechanism of the Action of Antioxidants and the Synergism of Mixed Antioxidants* Russian Chemical Reviews, 1970. **39**(9): p. 799-815.
62. Pobedimskii, D.G. and P.A. Kirpichnikov, *Metal complexes with ligands--organic phosphites as polyolefin antioxidants. I. Kinetics and mechanism of polyolefin and model hydrocarbon stabilization by organic phosphites*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1980. **18**(3): p. 815-825.
63. Schwetlick, K., et al., *Organophosphorus antioxidants-VIII. Kinetics and mechanism of the reaction of organic phosphites with peroxy radicals*. European Polymer Journal, 1987. **23**(5): p. 383-388.
64. Zweifel, H., R.D. Maier, and M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*. 5th ed. 2001, Munich: Hanser Publishers.
65. Semon, W.L., *History and use of materials which improve aging*, in *The Chemistry and Technology of Rubber*, C.C.D.a.J.T. Blake, Editor. 1937: New-York. p. 414.
66. Bickel, A.F. and E.C. Kooyman, *638. Alkylperoxy-radicals. Part I. Reactions with 2: 4: 6-trialkylphenols*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1953: p. 3211-3218.
67. Bickel, A.F. and E.C. Kooyman, *433. Alkylperoxy-radicals. Part II. Kinetics of autoxidations retarded by 2: 4: 6-trialkylphenols*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1956: p. 2215-2221.
68. Bickel, A.F. and E.C. Kooyman, *426. Alkylperoxy-radicals. Part III. Kinetics of autoxidations retarded by aromatic amines*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1957: p. 2217-2221.
69. Shelton, T.R. and E.T. McDonel, *Deuterium isotope effect in inhibited oxidation of butadiene-styrene rubber*. Journal of Polymer Science, 1958. **32**(124): p. 75-82.
70. Shelton, J.R., E.T. McDonel, and J.C. Crano, *A study of the deuterium isotope effect in antioxidant activity*. Journal of Polymer Science, 1960. **42**(140): p. 289-298.
71. Shelton, J.R. and D.N. Vincent, *Retarded Autoxidation and the Chain-Stopping Action of Inhibitors*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(16): p. 2433-2439.
72. Howard, J.A. and K.U. Ingold, *The kinetics of the inhibited autoxidation of tetralin*. canadian journal of chemistry, 1964. **42**(10): p. 2324-2333.

73. Mulder, P., O.W. Saastad, and D. Griller, *Oxygen-hydrogen bond dissociation energies in para-substituted phenols*. Journal of the American Chemical Society, 1988. **110**(12): p. 4090-4092.
74. Bordwell, F.G. and X.-M. Zhang, *Acidities and homolytic bond dissociation enthalpies of 4-substituted-2,6-di-tert-butylphenols*. Journal of Physical Organic Chemistry, 1995. **8**(8): p. 529-535.
75. Denisov, E.T., *A new semiempirical method of estimation of activity and bond dissociation energies of antioxidants*. polymer degradation and stability, 1995. **49**(1): p. 71-75.
76. Zhu, Q., X.-M. Zhang, and A.J. Fry, *Bond dissociation energies of antioxidants*. polymer degradation and stability, 1997. **57**(1): p. 43-50.
77. Pospisil, J. and S. Nespurek, *Highlights in the inherent chemical activity of polymer stabilizers*, in *Handbook of Polymer Degradation*, M.D. Halim Hamid, Editor. 2000: New-York. p. 191-276.
78. Chirinos-Padrón, A.J., et al., *Synergism of antioxidants in high density polyethylene*. polymer degradation and stability, 1987. **19**(2): p. 177-189.
79. Allen, N.S., A. Chirinos-Padron, and J.H. Appleyard, *Photo-stabilising action of metal chelate stabilisers in polypropylene: Part VII--Additive interactions*. polymer degradation and stability, 1984. **6**(3): p. 149-176.
80. Allen, N.S., et al., *The photo-stabilising action of metal chelates in polypropylene: Part IX--Practical synergism with other commercial systems and the importance of calcium stearate*. polymer degradation and stability, 1985. **12**(2): p. 149-167.
81. Jonge, C.R.H.I.d., *Synergism of antioxidants*. Pure & Applied Chemistry, 1983. **55**(10): p. 1637-1650.
82. Scott, G., in *Developments in polymer science-4*, G. Scott, Editor. 1981, Applied Science: London.
83. Henman, T.J., in *developments in polymer stabilisation-1*, G. Scott, Editor. 1979, Applied science: London.
84. Haider, N. and S. Karlsson, *Loss and transformation products of the aromatic antioxidants in MDPE film under long-term exposure to biotic and abiotic conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **85**(5): p. 974-988.
85. Papanastasiou, M., et al., *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.
86. Starnes, W.H., *Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)*. Progress in Polymer Science, 2002. **27**(10): p. 2133-2170.
87. Iván, B., et al., *Degradation of PVCs obtained by controlled chemical dehydrochlorination*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1983. **21**(8): p. 2177-2188.
88. B. Iván, T.K., F. Tüdös, *Degradation and stabilization of polymers* Vol. 2. 1989, New York: Elsevier.
89. Sörvik, T.H.a.E., *Degradation and stabilization of PVC*. 1984, Amsterdam: Elsevier Applied Science Publishers
90. Carette, L., *stabilisants*, in *Techniques de l'ingénieur*. 1992.
91. Světlý, J., et al., *Structure and stability of poly(vinyl chloride), 4. Unsaturated ketones and their role in the initiation of thermal degradation*. Die Makromolekulare Chemie, 1984. **185**(10): p. 2183-2193.
92. Winkler, D.E., *Mechanism of polyvinyl chloride degradation and stabilization*. Journal of Polymer Science, 1959. **35**(128): p. 3-16.
93. Stromberg, R.R., S. Straus, and B.G. Achhammer, *Thermal decomposition of poly(vinyl chloride)*. Journal of Polymer Science, 1959. **35**(129): p. 355-368.
94. Bengough, W.I. and M. Onozuka, *Abnormal structures in polyvinylchloride I--A method of estimating labile chloride groups in polyvinylchloride*. Polymer, 1965. **6**(12): p. 625-634.
95. Salovey, R. and H.E. Bair, *Degradation of poly(vinyl chloride)*. Journal of Applied Polymer Science, 1970. **14**(3): p. 713-721.
96. Amer, A.R. and J.S. Shapiro, *Hydrogen Halide-Catalyzed Thermal Decomposition of Poly(vinyl Chloride)*. 1980. **14**(2): p. 185 - 200.
97. Gupta, B.D. and J. Verdu, *Weatherability of polyvinyl chloride*. Journal of Polymer Engineering, 1988. **8**(1-2): p. 73-92.
98. Starnes W, H., *Recent Fundamental Developments in the Chemistry of Poly(vinyl chloride) Degradation and Stabilization*, in *Stabilization and Degradation of Polymers*. 1978, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. p. 309-323.

99. Summers, J.W. and E.B. Rabinovitch, *The effects of polyvinyl chloride hierarchical structure on processing and properties*. Journal of Vinyl Technology, 1991. **13**(1): p. 54-59.
100. Bengough, W.I. and I.K. Varma, *The thermal degradation of polyvinylchloride in solution--III. The effect of solvent on the kinetics of dehydrochlorination*. European Polymer Journal, 1966. **2**(1): p. 49-59.
101. Bacaloglu, R. and M. Fisch, *Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation*. polymer degradation and stability, 1995. **47**(1): p. 33-57.
102. Meier, R.J. and B.J. Kip, *A quantum chemical study of the degradation and the maximum polyene length in PVC*. polymer degradation and stability, 1992. **38**(1): p. 69-84.
103. Tran, V.H., et al., *Poly(vinyl chloride) dehydrochlorination via the polaron mechanism*. polymer degradation and stability, 1992. **37**(3): p. 209-216.
104. Tran van, H. and A. Guyot, *Polaron mechanism in the thermal degradation of poly(vinyl chloride)*. polymer degradation and stability, 1991. **32**(1): p. 93-103.
105. Anton-Prinet, C., *vieillessement photochimique du poly(chlorure de vinyle)*, in *mécanique des matériaux*. 1996, Ecole nationale supérieurs d'arts et Métiers Paris.
106. Hirschler, M.M., *Hydrogen chloride evolution from the heating of poly(vinyl chloride) compounds*. Fire and Materials, 2005. **29**(6): p. 367-382.
107. Ekelund, M., H. Edin, and U.W. Gedde, *Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables. Part 1: Mechanical and electrical performances*. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(4): p. 617-629.
108. Ekelund, M., et al., *Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables, Part 2: Migration of plasticizer*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93**(9): p. 1704-1710.
109. Brebu, M., et al., *Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables*. polymer degradation and stability, 2000. **67**(2): p. 209-221.
110. Titow, W.V., *PVC plastics: Properties, processing, and applications*. 1990: **Elsevier Applied Science**
111. Kovarik, P., E. Klein, and M. Schwarzova, *Kinetic study of action of additives in poly(vinyl chloride) stabilizer systems II. Sterically hindered phenolic antioxidants: Influence of degradation atmosphere*. Chemical Papers, 1998. **52**(3): p. 175-177.
112. Jan Pospíšil, P.P.K., *Oxidation Inhibition in Organic Materials*. 1990: CRC Press. 384.
113. Titow, W.V., *Pvc Plastics: Properties, Processing, and Applications* 1991: Elsevier Applied Science.
114. Kovařík, P., E. Klein, and L. Valko, *Kinetic study of action of additives in poly(vinyl chloride) stabilizer systems I. Sterically hindered phenolic antioxidants*. Chemical Papers, 1997. **51**(5): p. 245-251.
115. Kovařík, P., E. Klein, and M. Schwarzová, *Kinetic study of action of additives in poly(vinyl chloride) stabilizer systems II. Sterically hindered phenolic antioxidants: Influence of degradation atmosphere*. Chemical Papers, 1998. **52**(3): p. 175-177.
116. Arlman, E.J., *Thermal and oxidative decomposition of polyvinyl chloride*. Journal of Polymer Science, 1954. **12**(1): p. 547-558.
117. Gugumus, F., *Stabilization of plasticers against thermal oxydation in Oxidation inhibition in organic materials*, J. Pospisil and P.P. klemchuck, Editors. 1990, CRC Press Florida.
118. Henman, T.J., *Plastics additives, 1st edition edited by R. Gachter and H. Muller, Carl Hanser Verlag, Munich, 1984. pp. xxxiv+754+27 pp. advertisements, price DM148. ISBN 3 446 13662 2*. British Polymer Journal, 1985. **17**(2): p. 253-253.
119. Wypych, J., *Polyvinyl chloride degradation*. 1985, Amsterdam, New York: Elsevier
120. Kovařík, P., E. Klein, and L. Valko, *Kinetic study of action of additives in poly(vinyl chloride) stabilizer systems I. Sterically hindered phenolic antioxidants*. Chemical Papers, 1997. **51**(5): p. 245-251.
121. Abbås, K.B. and E.M. Sörvik, *On the thermal degradation of poly(vinyl chloride). II. The effect of atmosphere*. Journal of Applied Polymer Science, 1973. **17**(12): p. 3577-3594.
122. Talamini, G. and P. G., *Kinetic study on the reaction of polyvinyl chloride thermal dehydrochlorination*. Die Makromolekulare Chemie, 1960. **39**(1): p. 26-38.
123. Nagy, T.T., et al., *Cross-linking and gel formation in the thermal degradation of PVC*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1976. **5**(3): p. 309-315.

124. R. Lukáscaron, O.P., et al., *Thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride). I. Formation of ketone structures in the polymer.* Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1985. **23**(2): p. 85-91.
125. Rudolf Lukáscaron, O.P., rcaron, and ádová, *Thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), 2. Transiently and permanently acting structural defects.* Die Makromolekulare Chemie, 1986. **187**(9): p. 2111-2122.
126. Kent B. Abbàs, E.M.S., *On the thermal degradation of poly(vinyl chloride). II. The effect of atmosphere.* Journal of Applied Polymer Science, 1973. **17**(12): p. 3577-3594.
127. G. Talamini, G.P., *Kinetic study on the reaction of polyvinyl chloride thermal dehydrochlorination.* Die Makromolekulare Chemie, 1960. **39**(1): p. 26-38.
128. Girois, S., *stabilisation du PVC*, in *Techniques de l'ingénieur*. 2004.
129. Bacaloglu, R., et al., *PVC Stabilizers*, in *Plastics Additives Handbook*, H. Zweifel, Editor. 2001, Hanser Publishers: Munich. p. 427-481
130. Wypych, G., *Handbook of Plasticizers*, ed. W. Andrew. 2004, Toronto - New York: ChemTec Publishing.
131. Hildebrand, J.H., *SOLUBILITY*. Journal of the American Chemical Society, 1916. **38**(8): p. 1452-1473.
132. Scatchard, G., *Equilibria in Non-electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components.* Chemical Reviews, 1931. **8**(2): p. 321-333.
133. Hildebrand, J.H., *Thermodynamic aspects of the theory of non-electrolytic solutions.* Chemical Reviews, 1936. **18**(2): p. 315-323.
134. Hildebrand, J.H. and R.L. Scott, *Solubility of none-electrolytes*. 3 ed. 1950, New-York: Reinhold.
135. Van Krevelen, D.W., *Properties of polymers, their correlation with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4 ed. 1972, Amsterdam-The Netherlands, Oxford-UK: Elsevier.
136. Fayolle, B., *Vieillessement physique des matériaux polymères*, in *Techniques de l'ingénieur*, Jaques Verdu, Editor. 2005.
137. Hansen, C.M. and A. Beerbower, *solubility parameters in Encyclopedia of chemical technology* Kirk-Othmer, Editor. 1971, Interscience: New York.
138. Askadskii, A.A., *Influence of chemical structure on the properties of polymers.* Pure & Applied Chemistry, 1976. **46**: p. 19-27.
139. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry* 1953, Ithaca, NY: Cornell University Press.
140. Crank, J., *the mathematics of diffusion*. second ed. Oxford Science Publications. 1975, Oxford: Oxford University Press. 415.
141. Crank, J. and G. S. Park, *Diffusion in polymers*. 1968, London and New York: Academic Press Inc.
142. Escoubes, M., et al., *Nature et conséquence des interactions se développant lors de la mise en contact de polyéthylène avec des produits mouillants et non mouillants, 2. Cas des produits non mouillants polaires (eau) et apolaires (iodure de méthylène).* Die Makromolekulare Chemie, 1982. **183**(12): p. 3041-3055.
143. Southern, E. and A.G. Thomas, *Diffusion of Water in Rubbers*, in *Water in Polymers*, S.P. Rowland, Editor. 1979, ACS Symposium series: Washington, D. C p. 361-386.
144. Zimm, B.H. and J.L. Lundberg, *Sorption of vapors by high polymers.* Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**(4): p. 425-428.
145. Gaudichet-Maurin, E., *Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau*, in *Mécanique et Matériau*. 2005, Arts et Métiers ParisTech: Paris.
146. Bair, H.E., G.E. Johnson, and R. Merriweather, *Water sorption of polycarbonate and its effect on the polymer's dielectric behavior.* Journal of Applied Physics, 1978. **49**(10): p. 4976-4984.
147. Porter, R.S. and J.F. Johnson, *Analytical calorimetry*. 1977, New York: Plenum Press.
148. Johnson, G.E., et al., *Water Sorption and Its Effect on a Polymer's Dielectric Behavior* in *Water in Polymers*, S.P. Rowland, Editor. 1979, ACS Symposium series: Washington, D. C p. 451-468.
149. Moisan, J.Y., *Diffusion des additifs du polyethylene-I: Influence de la nature du diffusant.* European Polymer Journal, 1980. **16**(10): p. 979-987.
150. Moisan, J.Y., *Diffusion des additifs du polyethylene-II: Influence de la structure du polyethylene.* European Polymer Journal, 1980. **16**(10): p. 989-996.

151. Mar'in, A.P. and Y.A. Shlyapnikov, *Loss of additives from polyethylene under natural conditions*. polymer degradation and stability, 1991. **31**(2): p. 181-188.
152. Poulard, F., *Adhésion du polyamide 11: mécanismes et vieillissement hygrothermal*, in *Science et génie des matériaux*. 1998, ENSMP.
153. Fick, A., *V. On liquid diffusion*. Philosophical Magazine Series 4, 1855. **10**(63): p. 30-39.
154. Elias, H.-G., *An introduction to plastics*. Second, completely revised edition ed. 2003, Weinheim: Wiley-VCH.
155. Colin, X., et al., *Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines. Partie I : Diffusion*. Matériaux et techniques 2002. **90**(11-12): p. 3-9.
156. Fayolle, B., et al., *Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(22): p. 6999-7012.
157. Peterlin, A. *Proceedings of IUPAC Symposium on Macromolecules*. 1973. Aberdeen.
158. Audouin, L., A. Andre, and J. Verdu, *Concentration and temperature dependence of plasticizer diffusion into plasticized PVC*. Journal of Vinyl Technology, 1994. **16**(1): p. 57-61.
159. Verdu, J., *Vieillissement physique des plastiques*, in *Traité plastiques et composites*, T.d. l'ingénieur, Editor. 1984, Eyrolles: Compiègne.
160. Jan, C. and J. Bart, *Polymer additive analytics : Industrial practice and case studies*. 2006, Firenze, Italy: Firenze University Press.
161. Audouin, L., et al., *Thermal aging of plasticized PVC. I. Weight loss kinetics in the PVC—didecylphthalate system*. Journal of Applied Polymer Science, 1992. **45**(12): p. 2091-2096.
162. Lundbäck, M., et al., *Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene*. polymer degradation and stability, 2006. **91**(7): p. 1571-1580.
163. Gandek, T.P., T.A. Hatton, and R.C. Reid, *Batch extraction with reaction: phenolic antioxidant migration from polyolefins to water. 1. Theory*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989. **28**(7): p. 1030-1036.
164. Lundbäck, M., et al., *Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox® R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions*. polymer degradation and stability, 2006. **91**(5): p. 1071-1078.
165. Billingham, N.C., *Physical phenomena in oxidation and stabilization of polymers*, in *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, P.P.K. Jan Pospisil, Editor. 1990, CRC Press: Boca Raton, Florida. p. 249.
166. Colin, X., J. Verdu, and B. Rabaud, *Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach*. Polymer Engineering & Science, 2011. **51**(8): p. 1541-1549.
167. Billingham, N.C., P.D. Calvert, and in *Developments in Polymer Stabilization*, G. Scott, Editor. 1980, Applied Science Publishers: London. p. 139.
168. Calvert, P.D. and N.C. Billingham, *Loss of additives from polymers: A theoretical model*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **24**(2): p. 357-370.
169. Colin, X., et al., *Couplages dans le vieillissement des matériaux organiques*. Mater. Tech., 2009. **97**(5): p. 325-337.
170. Smith, G.D., K. Karlsson, and U.W. Gedde, *Modeling of antioxidant loss from polyolefins in hot-water applications. I: Model and application to medium density polyethylene pipes*. Polymer engineering and science, 1992. **32**(10): p. 658-667.
171. Sangam, H.P. and R.K. Rowe, *Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes*. Geotextiles and Geomembranes, 2001. **19**(6): p. 329-357.
172. Klute, C.H., *Diffusion of small molecules in semicrystalline polymers: Water in polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, 1959. **1**(3): p. 340-350.
173. Richards, R.B., *The phase equilibria between a crystalline polymer and solvents*. Transactions of the Faraday Society, 1946. **42**: p. 10-28.
174. McCall, D.W., J.F. Ambrose, and V.L. Lanza, *Diffusion in ethylene polymers. II. Desorption of water*. Journal of Polymer Science, 1957. **26**(113): p. 165-169.
175. McCall, D.W., et al., *Solubility and diffusion of water in low-density polyethylene*. Macromolecules, 1984. **17**(9): p. 1644-1649.

176. Karlsson, K., G.D. Smith, and U.W. Gedde, *Molecular structure, morphology, and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications*. Polymer Engineering & Science, 1992. **32**(10): p. 649-657.
177. Rowe, R.K., S. Rimal, and H. Sangam, *Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures*. Geotextiles and Geomembranes, 2009. **27**(2): p. 137-151.
178. Gedde, U.W., et al., *Long-term properties of hot-water polyolefin pipes—a review*. Polymer Engineering & Science, 1994. **34**(24): p. 1773-1787.
179. Rowe R.K., R.S., Sangam H., *Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures*. Geotextiles and Geomembranes, 2009. **27**: p. 137-151.
180. Colin, X., et al., *Interaction between cracking and oxidation in organic matrix composites*. Journal of Composite Materials, 2005. **39**(15): p. 1371-1389.
181. Clash, R.F. and R.M. Berg, *Stiffness and brittleness of non-rigid vinyl-chloride acetate-resin compounds*. Modern Plastics, 1944 **21**(11): p. 119-124.
182. Pearce, E.M., *Thermal characterization of polymeric materials (second edition), edited by Edith A. Turi, Academic Press, San Diego, CA, 1997, 2420 pp. Price: \$375.00*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997. **35**(12): p. 2535-2537.
183. Bart, J.C.J., *Plastics additives: advanced industrial analysis*. 2006: IOS Press.
184. Cohen, M.H. and T. D., *Molecular transport in liquids and glasses*. J. Chem. Phys., 1959. **31**: p. 1164-1169.
185. Audouin, L., et al., *Thermal aging of plasticized PVC. II. Effect of plasticizer loss on electrical and mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 1992. **45**(12): p. 2097-2103.
186. Jakubowicz, I., N. Yarahmadi, and T. Gevert, *Effects of accelerated and natural ageing on plasticized polyvinyl chloride (PVC)*. polymer degradation and stability, 1999. **66**(3): p. 415-421.
187. Khelidj, N., *Vieillessement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucléaire*. 2006, ENSAM: paris.
188. Laney, K.A., *Elastic Modulus of poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymers and Ionomers : effects of temeperature and relative humidity*. 2010, Princeton University.
189. Anandakumaran, K. and D.J. Stonkus, *Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation*. Polymer Engineering & Science, 1992. **32**(18): p. 1386-1393.
190. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics. Volume I: Crystal Structure, Morphology, Defects Summary*. acadamic press ed. Vol. 1. 1973, New york and London. 549.
191. Edgar Adrian Franco Urquiza, et al., *Influence of processing on the ethylene-vinyl alcohol (EVOH) properties: Application of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique*. "Express polymer letters, 2010 **4**(3): p. 153-160.
192. Etienne, S., et al., *Les matériaux de A à Z*, . 2008 Dunod. 312.
193. Chassanieux, C. and S. Pascual, *L'indispensable en polymères*. 2008: Bréal.
194. James W. Summers, E.B.R., *The effects of polyvinyl chloride hierarchical structure on processing and properties*. Journal of Vinyl Technology, 1991. **13**(1): p. 54-59.
195. Marque, G., *absorption de l'eau par les polymères*, in *Matériaux polymères et composites*. 2009, Université de Savoie.
196. Merdas, I., et al., *Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity*. Polymer, 2002. **43**(17): p. 4619-4625.
197. Tireau, J., *Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans*, in *Science des Métiers de l'Ingénieur*. 2011, Arts et métiers ParisTech: Paris. p. 275.
198. Gulmine, J.V., et al., *Polyethylene characterization by FTIR*. Polymer Testing, 2002. **21**(5): p. 557-563.
199. George, G.A., et al., *Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission*. Polymer Degradation and Stability, 1995. **48**(2): p. 199-210.
200. Krimm, S., C.Y. Liang, and G.B.B.M. Sutherland, *Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene*. The Journal of Chemical Physics, 1956. **25**(3): p. 549-562.
201. Djouani, F., et al., *Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene*. polymer degradation and stability, 2011.

202. Billingham, N.C., et al., *The solubility of stabilizing additives in polypropylene*. polymer degradation and stability, 1991. **31**(1): p. 23-36.
203. Djouani, F., et al., *Modelling of thermal oxidation of phosphite stabilized polyethylene*. polymer degradation and stability, 2011. **96**(7): p. 1349-1360.
204. Gugumus, F., *Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films*. polymer degradation and stability, 1999. **63**(1): p. 41-52.
205. KHELIDJ, N., *VIEILLISSEMENT D'ISOLANTS DE CABLES EN POLYETHYLENE EN AMBIANCE NUCLEAIRE*, in *Mécanique et Matériaux*. 2006, Arts et Métiers ParisTech: Paris. p. 279.
206. Tireau, J., *Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à hauban*. 2011, Arts et Métiers ParisTech: Paris.
207. Carlsson, D.J. and D.M. Wiles, *The Photodegradation of Polypropylene Films. III. Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides*. Macromolecules, 1969. **2**(6): p. 597-606.
208. Lacoste, J. and D.J. Carlsson, *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.
209. Tabankia, M.H., J.-L. Philippart, and J.-L. Gardette, *Photo-oxidation of block copoly(ether-ester) thermoplastic elastomers*. polymer degradation and stability, 1985. **12**(4): p. 349-362.
210. González, N. and M.J.F.-B., *Application of Fourier transform infrared spectroscopy in the study of interactions between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility versus chemical structure of plasticizer*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(3): p. 1731-1737.
211. Rivaton, A., *Photochemical and thermal oxidation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)*. polymer degradation and stability, 1995. **49**(1): p. 11-20.
212. Maccoll, A., *Heterolysis and the Pyrolysis of Alkyl Halides in the Gas Phase*. Chemical Reviews, 1969. **69**(1): p. 33-60.
213. Colin, X., J. Verdu, and L. Nicolais, *Aging of Organic Matrix Composite Materials*, in *Wiley Encyclopedia of Composites*, John Wiley & Sons, Inc, 2011.
214. Gaudichet-Maurin, E., F. Thominet, and J. Verdu, *Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(5): p. 3279-3285.
215. Tcharkhtchi, A., P.Y. Bronnec, and J. Verdu, *Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks*. Polymer, 2000. **41**(15): p. 5777-5785.
216. Tabb, D.L. and J.L. Koenig, *Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride)*. Macromolecules, 1975. **8**(6): p. 929-934.
217. Djouani, F., et al., *Cement paste-epoxy adhesive interactions*. Construction and Building Materials, 2011. **25**(2): p. 411-423.
218. Marongiu, A., et al., *Thermal degradation of poly(vinyl chloride)*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **70**(2): p. 519-553.
219. Kovacic, T. and Z. Mrklic, *The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly(vinyl chloride)*. Thermochimica Acta, 2002. **381**(1): p. 49-60.
220. Mrklic, Z. and T. Kovacic, *Thermogravimetric investigation of volatility of dioctyl phthalate from plasticized poly(vinyl chloride)*. Thermochimica Acta, 1998. **322**(2): p. 129-135.
221. Kamiya, Y. and E. Niki, *Oxidative degradation*, in *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H.H.G. Jellinek, Editor. 1978, Elsevier Scientific Publishing Company,; Amsterdam p. 86.
222. Colin, X., et al., *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.
223. Richaud, E., et al., *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.
224. Richaud, E., et al., *Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene - A kinetic study*. polymer degradation and stability, 2007. **92**(1): p. 118-124.
225. Richaud, E., *Durabilité des géotextiles en polypropylènes*, in *Mécanique et matériaux*. 2006, ENSAM: Paris.

226. Billingham, N.C. and P.D. Calvert., *The physical chemistry of oxidation and stabilisation of polyolefins*, in *Development in Polymer Stabilization*, G. Scott, Editor. 1980, Applied Science Publishers: London. p. 139-190
227. Richaud, E., B. Fayolle, and J. Verdu, *Polypropylene stabilization by hindered phenols - Kinetic aspects*. polymer degradation and stability. 2011, **96**(1): p. 1-11.
228. Kovarova-Lerchova, J. and J. Pospisil, *Antioxidants and stabilizers* LXXI: *Reaction of bishydroperoxide modelling oxidized polypropylene with 2,6-ditert-butyl-4-methylphenol*. European Polymer Journal, 1978. **14**(7): p. 463-466.
229. Allen, D.W., et al., *Characterisation of solvent-extractable transformation products of high molecular weight hindered phenols in polypropylene subjected to ionising radiation in air or to thermal ageing*. polymer degradation and stability, 1993. **39**(3): p. 293-297.
230. Audouin, L. and J. Verdu, *Etude de l'influence de la masse moléculaire du plastifiant sur sa cinétique de migration*. 1991, searam: Paris.
231. Kambour, R.P., *Correlations of the dry crazing resistance of glassy polymers with other physical properties*. Polymer communication 1983. **24**(10): p. 292-296.
232. Audoin, L. and J. Verdu, *PVC plastifié prediction des durée de vie*. 1989, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers: Paris. p. 71.
233. Bair, H.E. and P.C. Warren, *Morphology of lightly plasticized PVC*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 1981. **20**(3): p. 381-402.
234. Simha, R. and R.F. Boyer, *On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers*. The Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(5): p. 1003-1007.

VEILLISSEMENT DES GAINES DES CABLES ELECTRIQUES

RESUME : En France, environ 35% des liaisons électriques sont enterrées. Ces liaisons sont constituées, entre autre, par des câbles souterrains où le système d'isolation est un polymère. Ces câbles sont chers à enterrer et à remplacer en cas de défaut de la liaison. Par conséquent, la prédiction précise de la durée de vie des câbles est un enjeu économique et stratégique important. Or, la gaine externe est la première barrière de protection du câble contre la pénétration d'eau. Elle est aussi considérée comme le composant le plus vulnérable au vieillissement. Pour cette raison, le vieillissement thermique de deux types de gaine de câbles électriques synthétiques du réseau électrique souterrain a été étudié entre 80 et 160°C dans l'air. Dans le cas de la gaine en PE, on observe une oxydation brutale du polymère dès la disparition de la totalité des antioxydants par évaporation et consommation chimique. En revanche, dans le cas de la gaine en PVC, on observe une disparition progressive du plastifiant par évaporation, entraînant la vitrification du polymère et sa fragilisation lorsque la fraction massique en plastifiant atteint une valeur critique de l'ordre de 8 %. Oxydation et fissuration conduisent à une perte d'étanchéité à l'eau de la gaine. Dès lors, on soupçonne que l'eau va entraîner une corrosion et une rupture locale de l'écran métallique et, par la suite, la formation d'arborescences humides dans l'isolant électrique provoquant le claquage du câble. Un modèle cinétique de vieillissement thermique des gaines a été dérivé de l'ensemble de ces mécanismes physiques et chimiques. Ce modèle permet de prédire la durée de vie des gaines (par perte d'étanchéité) tant que la diffusion des additifs moléculaires (antioxydants et plastifiants) est négligeable.

Mots clés : polyéthylène, poly(chlorure de vinyle), antioxydants, plastifiants, vieillissement thermique, modélisation cinétique, prédiction de durée de vie.

ELECTRICAL CABLES OUTER SHEATH AGEING

ABSTRACT: In France, about 35% of the electric connections are buried. These connections are, among other, constituted of synthetic cables where the insulating system is a polymer. The high costs for replacing the underground electrical cables make their lifetime prediction an important economic and strategic challenge. However, the outer sheath is the first barrier protecting the cable against water penetration. It is also considered as the most sensitive component with respect to ageing. For this reason, the thermal ageing of two types of sheaths of synthetic electrical cables used in the underground electricity network have been studied between 80 and 160 °C in air. In the case of PE sheath, it is observed a violent polymer oxidation as soon as the totality of antioxidants disappears by evaporation and chemical consumption. In contrast, in the case of PVC sheath, it is observed a progressive disappearance of plasticizer by evaporation, leading to polymer vitrification and its embrittlement when the mass fraction of plasticizer reaches a critical value of the order of 8%. Oxidation and cracking induce a loss of water sealing of the sheath. From this moment, it is suspected that water will induce corrosion and local breaking of metallic screen and, thereafter, the formation of water treeing inside the electrical insulator leading cable breakdown. A kinetic model for sheath thermal ageing has been derived from all these physical and chemical mechanisms. This model allows to predict the sheath lifetime (by sealing loss) as long as the diffusivity of molecular adjuvants (antioxidants and plasticizers) is negligible.

Keywords : polyethylene, poly (vinyl chloride), antioxidants, plasticizers, thermal ageing, kinetic modeling, lifetime prediction.