



Etude de la dégradation radiolytique de polymères constitutifs de câbles contrôle/commande K1 en ambiance nucléaire

Ahmedou Sidi

► To cite this version:

Ahmedou Sidi. Etude de la dégradation radiolytique de polymères constitutifs de câbles contrôle/commande K1 en ambiance nucléaire. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22756 . tel-01593262

HAL Id: tel-01593262

<https://theses.hal.science/tel-01593262>

Submitted on 26 Sep 2017

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

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

N° d'Ordre : D.U. 2756

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R Sciences et Technologies
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 891

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Chimie-Physique

Par **Ahmedou SIDI**
Master 2 "Recherche et Développement en Matériaux pour l'Energie"

**ETUDE DE LA DEGRADATION RADIOLYTIQUE DE POLYMERES
CONSTITUTIFS DE CABLES CONTROLE COMMANDE K1 EN
AMBIANCE NUCLEAIRE**

Soutenue publiquement le 01 Décembre 2016, devant la commission d'examen :

Président :	Christine TAVIOT-GUEHO	Professeur des Universités
Rapporteurs :	Laurent CHAZEAU	Professeur des Universités
	Nathalie DUPUY	Professeur des Universités
Directeur de thèse :	Agnès RIVATON	Directeur de recherche CNRS
Examineurs :	Juliette COLOMBANI	Docteur d'université
	Jean-François LARCHE	Docteur d'université

Ce travail de thèse, financé par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), a été réalisé aux seins de l'équipe Photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et au Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie (L2EC) à Cadarache. A ce titre, je tiens à remercier Mohamed Sarakha, responsable de l'équipe photochimie, Anne-Marie Delort, directrice de l'ICCF et Christian MUN, directeur du laboratoire L2EC à Cadarache pour leur accueil.

Je remercie également Christine TAVIOT-GUEHO professeur à l'Université Blaise Pascal, qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse, ainsi que Laurent CHAZEAU, professeur à l'INSA de Lyon et Nathalie DUPUY, professeur à l'Université Aix-Marseille d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Blaise Pascal.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux personnes qui m'ont encadré, soutenu et fait confiance durant ces trois années. Je remercie tout particulièrement Agnès RIVATON, Directrice de Recherche au CNRS, Juliette COLOMBANI, Docteur à l'IRSN Cadarache et Jean-François LARCHE Docteur à NEXANS Lyon.

Un grand merci à vous pour vos conseils, votre disponibilité et les connaissances que vous m'avez permis de développer.

Je remercie les membres du personnel technique de l'ICCF, l'IRSN (L2EC) et NEXANS pour leur aide, en particulier Claire Masson-Poncet, Fabienne BOT ROBIN, Christine VESIN Guillaume GALLOT, Linda BOUDIAF, Joël Cellier, Un grand merci à tous les membres de CNEP qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette étude tant d'un point de vu scientifique qu'humain.

Un merci plus particulier aux personnes m'ayant aidé pour les diverses caractérisations : Pierre-Olivier BUSSIERE, Mohamed BABA, Jean-Luc GARDETTE, Sandrine THERIAS, ...

Enfin, je tiens à remercier tous les étudiants avec qui j'ai passé de supers moments au laboratoire, Alexis, Anthony C, Dorel, Chiheb, Anthony, Camille, Géraldine, Soumaya, Audrey, Angelica, Gaëlle, Genia (Irivigeniia), Isabel, Romain, Eric, Marion et les étudiants de Chimie 5 dont Tony, Rachod, , Jérémy, Jeff, ...

En dernier lieu, je voudrais remercier mes parents, mes sœurs, mes amis Ibrahim, El Mahfoud, Djibril, Sidi, Tahirou, Medou, Taghi, Abdarrahman, Abdoulah, Elbekaye, Baba, ...

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
1. GENERALITES SUR LES INTERACTION RAYONNEMENTS IONISANTS-MATIERE	11
1.1 Introduction.....	11
1.2 Interaction rayonnement gamma-matière	13
1.3 Unités de mesure	14
2. INTERACTION RAYONNEMENT GAMMA-POLYMERES	14
2.1 Généralités	14
2.2 Comportement des polymères sous irradiation en présence d'oxygène	16
2.3 Effet du débit de dose sur la radioxydation des polymères.....	19
2.4 Comportement des polymères sous irradiation en absence d'oxygène	22
3. COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION D'UN EPDM.....	24
3.1 Mécanisme de radiooxydation de l'EPDM	24
3.2 Produits d'oxydation	26
3.3 Comparaison radiooxydation/irradiation en absence d'oxygène	27
4. EFFET DE COUPLAGE TEMPERATURE-IRRADIATION SUR LA RADIOXYDATION DES POLYMERES .	29
5. THERMOOXYDATION.....	35
5.1 Schéma général	35
5.2 Influence de l'ATH sur la cinétique de thermooxydation.....	39
6. DEGRADATION RADIOCHIMIQUE DE POLYMERES CHARGES ATH	40
6.1 Généralités sur les ATH	40
6.2 Conséquences de l'irradiation sur les ATH.....	41
6.3 Vieillessement des EPDM charges ATH	42
7. CONCLUSION	43
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	45
1. MATERIAUX	47
1.1 Câble	47
1.2 Matériaux modèles.....	48
2. VIEILLISSEMENTS	52
2.1 Vieillessement thermique	52
2.2 Vieillessement radiolytique	52
3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.....	55
3.1 Analyses spectroscopiques.....	55
3.2 Dérivations chimiques	58

3.3	Analyses thermiques	60
3.4	Analyses chromatographiques	64
3.5	Analyses structurales.....	65
3.6	Analyses mécaniques	66
3.7	Mesures des propriétés électriques.....	67
4.	CONCLUSION	68
CHAPITRE 3: THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF CROSSLINKED EVA/EPDM COPOLYMERS: IMPACT OF ALUMINIUM TRIHYDRATE (ATH) FILLER INCORPORATION.....		69
1.	INTRODUCTION	74
2.	EXPERIMENTAL.....	76
2.1	Materials.....	76
2.2	Characterizations.....	76
3.	RESULTS AND DISCUSSION	80
3.1	Morphological and chemical characterization of pristine materials.....	80
3.2	Thermoxidative ageing of composites at 100°C.....	86
4.	CONCLUSION	103
CHAPITRE 4: RADIOOXYDATION DES ECHANTILLONS MODELES		107
INTRODUCTION		109
Article 1: Multiscale analysis of the Radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect.		111
1.	INTRODUCTION	112
2.	EXPERIMENTAL.....	113
2.1	Materials and processing of composites.....	113
2.2	Characterizations.....	114
2.3	Gamma irradiation	115
3.	RESULTS AND DISCUSSION	116
3.1	Evolution of the chemical structure of irradiated samples.....	116
3.2	Modification of the morphology	122
3.3	Mechanical properties.....	124
3.4	Electrical properties	125
3.5	Dose rate effect.....	126
4.	CONCLUSION	129
Article 2: Combining gamma-irradiation and temperature to accelerate the ageing of EVA/EPDM blends: an appropriate method?.....		131
1.	INTRODUCTION	132

2.	EXPERIMENTAL.....	134
2.1	Materials and processing of blends.....	134
2.2	Characterizations.....	134
2.3	Gamma-irradiation	135
2.4	Thermooxidation	136
3.	RESULTS AND DISCUSSION	136
3.1	Comparison of thermooxidative (100°C) and radiooxidative separate effects.....	136
3.2	Combined and sequential effects of radiooxidation and thermooxidation.....	143
4.	CONCLUSION	158
	CONCLUSION	159
	CHAPITRE 5: THERMO- ET RADIOOXYDATION DE L'ISOLANT DU CABLE	163
1	CARACTERISATION INITIALE	166
1.1	Spectroscopie IR-ATR	166
1.2	Analyse thermogravimétrique (ATG)	167
1.3	Analyse par DSC et mesures de fraction de gel.....	168
2	THERMOOXYDATION.....	170
2.1	Etude de l'évolution de la structure chimique	170
2.2	Etude de l'évolution de la morphologie	176
2.3	Etude de la consommation des antioxydants	178
2.4	Etude de l'évolution des propriétés mécaniques.....	179
3	RADIOOXYDATION.....	181
3.1	Analyse de la partie polymère de l'isolant	181
3.2	Etude de l'influence des paramètres d'irradiation.....	185
3.3	Couplage radioxydation–thermoxydation	192
4	CONCLUSION	196
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	199
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	207
	ANNEXES.....	225

INTRODUCTION GENERALE

Le vieillissement des matériaux et des structures du parc électronucléaire français est un sujet d'intérêt majeur dans les décennies à venir compte tenu de l'âge des installations et des futures demandes de prolongation d'exploitation des tranches au-delà de 40, 50 voire 60 ans par l'exploitant EDF. Les câbles électriques placés à l'intérieur du bâtiment réacteur et devant assurer une fonction de sureté en situation de fonctionnement normal et accidentel sont considérés comme des matériels très difficilement remplaçables et doivent donc assurer leur fonction pendant toute la durée de vie de la centrale.

Les câbles contrôle commande présentent un requis de qualification K1 [1][2][3] et sont situés dans le bâtiment réacteur des centrales nucléaires françaises. Ces câbles, sont des équipements importants pour la sureté : ils doivent être aptes à remplir leur fonction, c'est-à-dire conserver leur fonctionnalité électrique, dans les conditions d'ambiance accidentelles et/ou post accidentelles (accident de référence de type APRP : Accident avec Perte de Réfrigérant Primaire). Ces câbles doivent supporter dans tous les cas durant leur durée de vie: Le régime normal de fonctionnement, c'est-à-dire un débit de dose moyen de $0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$ (soit une dose cumulée sur 50 ans de l'ordre de 45kGy) à une température inférieure à 50°C et un taux d'humidité de 70% [3].

A la conception des paliers 900 et 1300 MWe, les câbles de contrôle commande de classe K1 installés sur le parc électronucléaire français étaient de type EPR/HYPALON. Ces câbles, désormais en obsolescence, ont été remplacés depuis le palier N4 (début des années 1990) dans le cadre de maintenance curative par des câbles K1 sans halogène (SH) qui présentent de meilleures propriétés de tenue au feu. Depuis 2005, l'ensemble des câbles K1 remplacés ou installés sur le parc ou encore prévu pour la construction du réacteur EPR sont des câbles K1 SH de 3^{ème} génération provenant de deux fournisseurs principaux : NEXANS et PRYSMIAN [4].

Pour les câbles employés dans l'industrie nucléaire, le critère de fonctionnement à préserver est la résistance d'isolement (éviter un débit de fuite entre conducteurs). La fonctionnalité électrique des câbles présente en général peu de variation avant une dégradation importante du polymère constitutif. La durée de vie des câbles, est donc directement reliée au vieillissement des polymères qui les composent. En pratique, le critère de vieillissement est actuellement apprécié par un critère mécanique (mesure de l'allongement à la rupture), la résistance d'isolement chutant si la résistance mécanique de l'isolant et de la gaine du câble n'est plus suffisante. Les prédictions de durées de vie des câbles K1 en ambiance nucléaire sont donc basées sur ce critère mécanique et sont réalisées à partir de données expérimentales obtenues par simulation du vieillissement (par vieillissement

radiolytique accéléré le plus souvent) et de modèles mathématiques d'extrapolation, les modèles de prédiction proposés sont ensuite validés par l'expérience (par prélèvement d'échantillons sur site, le plus souvent).

Récemment le critère de vieillissement purement mécanique basé sur l'allongement à la rupture, a été remis en cause par de nombreux experts et exploitants de l'industrie nucléaire internationale. Des études sont menées actuellement en ce sens afin de déterminer d'autres critères de vieillissement, basés sur les propriétés physico-chimiques des matériaux constitutifs des câbles K1, pouvant constituer des indicateurs pertinents et précoces du vieillissement.

Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse portent sur « l'étude de la dégradation radiolytique de polymères constitutifs de câbles contrôle commande K1 en ambiance nucléaire ». L'objectif est d'étudier le vieillissement de polymères dans des conditions représentatives du vieillissement en réacteur en régime normal de fonctionnement (50°C, 0,1 Gy. h⁻¹, 70% d'Humidité Relative), et de proposer les mécanismes réactionnels dominants afin de comprendre les évolutions des propriétés macroscopiques du matériau. Cette étape est en effet indispensable pour identifier et valider des conditions de vieillissement accéléré représentatives du vieillissement du matériau en condition d'utilisation usuelle (fonctionnement normale).

La prévision du comportement de matériaux polymères dans les conditions d'utilisation usuelle est a priori un objectif difficile à atteindre. La méthodologie de recherche développée met en œuvre essentiellement deux approches.

Dans l'approche dite « cinétique », l'évolution chimique est décrite à l'aide d'un schéma cinétique impliquant de nombreux processus élémentaires dont on mesure les constantes de vitesse. Les résultats sont alors extrapolés à la durée de vie réelle du matériau polymère. Cette démarche ne va pas sans présenter d'importantes difficultés : le mécanisme qui rend compte de l'évolution radiochimique d'un matériau polymère à l'état solide est généralement complexe, et met de plus en jeu des réactions en chaînes courtes et ramifiées. Le traitement cinétique devient alors complexe, ce qui constitue un premier obstacle à son application. Le deuxième obstacle lié à cette méthodologie vient de la nature même du matériau polymère, milieu hétérogène par excellence. Comme le traitement cinétique repose sur des concepts dont la validité exige des concentrations homogènes en réactifs et en produits, cette condition constitue donc une limitation sévère à cette méthodologie.

La seconde approche, qui a été mise en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse, est basée sur la reconnaissance expérimentale en vieillissement accéléré des évolutions chimiques et

physiques du matériau polymère pendant toute sa durée de vie et sur la compréhension des mécanismes de dégradation conduisant à la perte des propriétés macroscopiques. La prédiction du comportement à long terme est alors basée sur les corrélations entre vieillissement accéléré et vieillissement en condition normale d'utilisation.

Le matériau étudié est un câble Sans Halogène (SH) de 3^{ème} génération de marque NEXANS. L'étude est focalisée sur les polymères constitutifs de l'enveloppe isolante. Il s'avère que la composition de l'isolant du câble d'intérêt est confidentielle et logiquement difficile à déterminer de façon précise. Toute fois Il a été mis en évidence par diverses techniques que les composants principaux sont les suivants : deux polymères de base (Ethylène Vinyle Acétate (EVA) à faible taux de vinyle acétate et Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)) et une charge minérale de trihydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$). L'isolant du câble est de plus un matériau très formulé, la qualité de la stabilisation se traduisant par une durée de vie importante. Afin de comprendre les mécanismes de dégradation conduisant à la perte des propriétés macroscopiques, une approche originale a été suivie, via l'utilisation de matériaux "modèles" formulés sur la base de la composition de l'isolant du câble ont été fournis par NEXANS. Pour identifier les différents facteurs (irradiation, température) pouvant intervenir dans le processus de dégradation, il est nécessaire d'étudier leurs effets séparément (radiooxydation à température ambiante, thermooxydation) puis de les coupler. En partant d'une situation de référence (irradiation à faible débit de dose et température ambiante, proche des conditions en régime normal de fonctionnement en réacteur), l'augmentation des contraintes ne doit provoquer aucune modification des phénomènes de dégradation des matériaux excepté bien évidemment d'un point de vue cinétique. Il sera alors possible d'envisager des conditions de vieillissement accéléré représentatives du vieillissement des matériaux en régime normal de fonctionnement en réacteur, et de déterminer un potentiel indicateur physico-chimique précoce de vieillissement, l'évolution des propriétés physico-chimiques étant plus progressive que la perte brutale des propriétés mécaniques qui intervient à un certain taux d'oxydation.

Ce mémoire de thèse est organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre constitue une étude bibliographique des connaissances acquises dans le domaine de la dégradation radiolytique et thermique des matériaux étudiés. Cette partie décrit en particulier les mécanismes de radiolyse proposés dans la littérature des deux polymères de base d'intérêt.

- Le second chapitre est consacré aux diverses méthodes et techniques expérimentales utilisés dans le cadre de cette thèse. La composition des matériaux "modèles", les protocoles de vieillissement ainsi que les différentes techniques analytiques utilisées sont présentées.

- Le troisième chapitre fait l'objet d'un article soumis dans une revue à comité de lecture. Il présente les résultats des études effectuées sur la dégradation thermique sous air (thermoxydation) des matériaux "modèles".

- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation radiolytique sous air (radiooxydation) des matériaux "modèles". Ce chapitre est scindé en deux parties qui font l'objet de deux articles soumis dans des revues à comité de lecture : la première partie concerne l'étude de la radiooxydation seule et l'effet du débit de dose, la seconde est consacrée à l'effet couplé radiooxydation/thermoxydation.

- Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la dégradation radiolytique et thermique sous air de l'isolant de câble. Les résultats obtenus avec les matériaux "modèles" sont exploités pour comprendre le vieillissement de l'isolant et l'effet des stabilisants.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. GENERALITES SUR LES INTERACTION RAYONNEMENTS IONISANTS-MATIERE

1.1 Introduction

Le terme de radiation de haute énergie (ou radiation ionisante) désigne tout type de radiation corpusculaire (ou particule) ou de radiation électromagnétique possédant respectivement de l'énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison. On peut ainsi distinguer d'une part les particules chargées (électrons, protons, particules α , ions lourds) qui possèdent une énergie suffisante pour induire l'ionisation des molécules du système par collisions, et d'autre part les radiations non chargées (rayons X, rayons α , β et les neutrons qui ne produisent pas d'ionisation directe mais qui sont capables de transférer leur énergie à des particules chargées capables d'induire à leur tour l'ionisation du milieu [5][6][7][8]. Il faut cependant noter que l'ionisation n'est pas le seul processus qui résulte de l'interaction des radiations de haute énergie avec la matière, d'où l'utilisation du terme "radiation de haute énergie" plutôt que du terme "radiation ionisante".

L'absorption des radiations électromagnétiques de haute énergie et des radiations de particules rapides met en jeu des interactions avec les noyaux des atomes et avec les nuages électroniques environnant ces derniers. Les mécanismes de base qui entrent en jeu sont les suivants :

- L'ionisation : un électron orbitalaire est éjecté de l'atome parent, formant ainsi un électron libre et un atome ou une molécule chargés positivement (ionisés).
- L'excitation : un électron atteint un niveau de haute énergie tout en restant lié au noyau parent. L'atome ou la molécule reste neutre.
- Le déplacement d'un noyau, avec ou sans son cortège électronique.
- La capture par un noyau atomique et la transformation de la structure nucléaire.
- La diffusion de la particule incidente ou du photon et l'émission de radiations secondaires.

Les interactions des radiations incidentes avec les noyaux atomiques peuvent être négligées si l'énergie du photon incident ou l'énergie cinétique de la particule incidente sont inférieures à environ 10 Mev et si le matériau irradié est constitué de noyaux légers ; c'est le cas pour les polymères organiques constitués essentiellement d'atomes de type C, O, H, N, S, P. On considère donc que dans le domaine d'énergie considéré, les radiations perdent la plus

grande partie de leur énergie par interaction avec les électrons orbitaux pour générer des ions, des électrons libres et des molécules ou des atomes à l'état excité. Nous verrons par la suite que les réactions radiochimiques qui se produisent sous l'effet des radiations de haute énergie sont en fait essentiellement interprétées en termes de processus radicalaires, même s'il existe d'autres intermédiaires (ions, états excités, ...).

Un point important à noter est l'aspect non sélectif de l'amorçage radiochimique. L'énergie des radiations de haute énergie étant nettement supérieure à toute énergie de liaison (par exemple, les photons gamma émis par des sources de ^{60}Co ont des énergies de l'ordre du MeV), toutes les liaisons sont équivalentes vis-à-vis des radiations et l'absorption des radiations est proportionnelle à la participation électronique des principaux composants du système. Les radiations de haute énergie sont donc absorbées de manière non spécifique.

Cependant, les modifications chimiques induites par les radiations de haute énergie ne sont pas complètement aléatoires dans la mesure où il existe des phénomènes de transferts d'énergie. Ces phénomènes de transferts d'énergie, inter ou intramoléculaires, permettent d'expliquer que des composants moléculaires présents en faible quantité dans le système irradié puissent être les sites principaux des modifications chimiques observées au cours de l'irradiation. L'énergie peut en effet migrer sur de courtes distances pour entraîner des ruptures de liaisons chimiques relativement faibles ou être piégée par des groupements fonctionnels spécifiques comme les noyaux aromatiques qui subissent des retours jusqu'à leur état fondamental par des processus non radiatifs. Lors de leur parcours dans la matière, les rayonnements (ou les particules ionisantes) dissipent, partiellement ou totalement, l'énergie cinétique dont ils sont vecteurs. La quantité d'énergie dissipée par unité de longueur traversée par le rayonnement ionisant est représentée par le Transfert d'Energie Linéique (TEL). Les particules à parcours limité (α , ions lourds) peuvent perdre toute leur énergie cinétique (et donc leur vitesse) en traversant la matière (TEL élevé). En revanche, les rayonnements électromagnétiques (β , γ) ne subissent qu'une atténuation progressive (TEL faible). Les neutrons quant à eux peuvent traverser une grande quantité de matière car ils ne sont pas chargés et ne subissent pas d'interaction électrostatique.

Selon le type de rayonnement ionisant, l'interaction des particules avec le milieu traversé est différente. L'action des rayons γ , rayonnement dont les effets sur la matière sont étudiés dans le cadre de ce mémoire de thèse, est décrite ci-après.

1.2 Interaction rayonnement gamma-matière

Les rayonnements γ sont des radiations électromagnétiques de haute énergie émises par des noyaux radioactifs. Tout noyau est caractérisé par le rapport (nombre de protons/nombre de neutrons) en dessous duquel il devient instable ; le noyau peut alors subir un ou plusieurs types de dégénérescence afin de devenir stable. Un noyau à l'état excité peut ainsi retourner à l'état fondamental par émission de rayonnement gamma. Les sources classiques de rayonnement gamma sont les noyaux radioactifs à "longue durée de vie" tels que le ^{60}Co ou le ^{137}Cs .

Les rayonnements électromagnétiques gamma ne possèdent pas de charge électrique. Les photons γ perdent une partie de leur énergie lors de l'interaction avec la matière traversée. Selon l'énergie initiale de ces photons, du numéro atomique (Z) de la cible ou encore de la densité du milieu, l'interaction se fera soit par effet photoélectrique, soit par diffusion Compton, soit par formation de paires électron-positron.

- L'effet photoélectrique est un processus d'absorption totale de photon de basse énergie (inférieure à 70 keV). Le photon transfère la totalité de son énergie à un électron lié qui est alors éjecté de l'atome.
- L'effet Compton consiste en la collision entre un photon et un électron peu lié ou libre [5]. L'effet Compton se produit lorsque l'énergie du photon est élevée (100 keV à 10 MeV). Seule une partie de l'énergie du photon est cédée à l'électron qui est alors éjecté de l'atome. Un photon secondaire portant l'énergie restante est émis dans une direction différente de celle du photon initial.
- La formation de paires électron-positron se produit lorsque l'énergie du photon qui interagit avec la matière est supérieure au double de l'énergie de l'électron au repos (soit 1,02 MeV). Le positron s'annihile avec un électron du milieu et il en résulte un rayonnement de deux nouveaux photons d'énergie individuelle de 0,511 MeV émis à 180° l'un de l'autre.

Dans le cas des rayons γ générés par le ^{60}Co , le phénomène principal qui participe aux interactions entre les photons et le matériau organique est donc l'effet Compton. Lorsque le rayonnement γ interagit avec les électrons des orbitales moléculaires ou atomiques, un photon secondaire est émis dans une direction différente. Il y a alors apparition par "éjection" d'un électron dit primaire.

L'énergie de cet électron est beaucoup trop grande pour être absorbée directement. L'électron peut par contre réagir à son tour avec la matière en éjectant d'autres électrons dits électrons "secondaires". La majeure partie de ces électrons secondaires a une énergie inférieure à 100 eV. Ces électrons vont à leur tour provoquer des excitations et ionisations dans le matériau, mais sur une distance limitée (leur parcours est inférieur à 2 nm).

Ces électrons secondaires vont éjecter à leur tour d'autres électrons, qui vont engendrer d'autres réactions d'ionisation (à chaque fois, l'énergie du dernier électron libéré est plus faible), jusqu'à ce que l'énergie du dernier électron libéré soit de l'ordre de grandeur de celle des énergies de dissociation des liaisons constituant le matériau. Ce phénomène entraîne l'apparition des radicaux par rupture homolytique des liaisons covalentes (rupture symétrique d'une liaison covalente entraînant la formation de deux ions de charge identique).

Ces radicaux libres formés peuvent amorcer de nombreuses réactions chimiques (oxydation, coupures de chaînes, addition...) et sont à l'origine de la dégradation des matériaux soumis à l'irradiation γ .

1.3 Unités de mesure

La dose absorbée (D) par un échantillon de matière irradiée correspond à la quantité d'énergie déposée par la particule incidente par unité de masse de cet échantillon. L'unité de la dose est le Gray (Gy). Le Gray correspond à l'absorption de 1 joule par kilogramme de matière. Rappelons que $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$. Le débit de dose (I) correspond à la quantité d'énergie déposée par la particule incidente par unité de temps. Le débit de dose s'exprime en Gy.s^{-1} (soit en $\text{J.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$) dans le système d'unités international. Cependant l'unité couramment utilisée est le Gy.h^{-1} , anciennement le rad.h^{-1} (rad par heure), le rad (rd) valant 0,01 Gy. Nous avons choisi d'exprimer le débit de dose en Gy.h^{-1} dans ce manuscrit [9].

2. INTERACTION RAYONNEMENT GAMMA-POLYMERES

2.1 Généralités

Le vieillissement radiochimique est tout phénomène de vieillissement résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes de haute énergie, qui se caractérisent

par une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique. Les principales réactions radicalaires qui interviennent au cours du vieillissement radiochimique sont les suivantes [10].

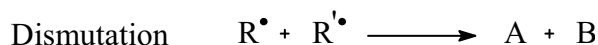
1. Les réactions de décomposition radicalaire qui constituent l'acte d'amorçage:



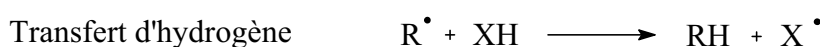
2. Les réactions de recombinaison radicalaire, comme par exemple les réactions de réticulation :



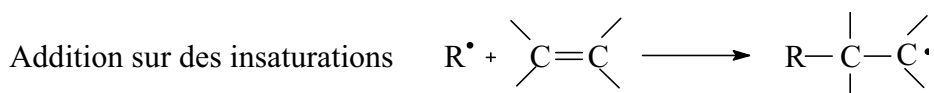
3. Les réactions de dismutation au cours desquelles deux radicaux se recombinent pour former deux molécules stables, l'une plus insaturée que l'autre :



4. Les réactions de propagation parmi lesquelles on peut citer le transfert d'hydrogène :



5. Les réactions d'addition des radicaux sur les molécules insaturées pour former un nouveau radical :



Comme reporté en introduction, l'énergie des rayonnements gamma est nettement supérieure à toute énergie de liaison. La probabilité d'interaction photon-liaison dépend peu de la nature de cette dernière, sauf si elle appartient à une structure résonante dans laquelle l'énergie absorbée se répartit rapidement sur un grand nombre de liaisons. Les actes d'amorçage sont donc distribués de façon statistique dans le matériau. Les radicaux formés au cours de l'étape d'amorçage sont très réactifs et les mécanismes sont profondément différents selon qu'il existe ou non de l'oxygène dissous au sein du matériau [11].

2.2 Comportement des polymères sous irradiation en présence d'oxygène

Le schéma standard couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère, représenté par la notion PH, est présenté dans le **Schéma 1** [12] [11].

L'amorçage peut être réalisé par différentes voies : thermique (thermolyse des liaisons les plus faibles du matériau), radiochimique (radiolyse du polymère)....

Les radicaux $P^\bullet$ formés au cours de l'irradiation sont susceptibles de se recombinaison avec l'oxygène dissous dans le polymère et présent dans l'atmosphère pour former des radicaux peroxydes $PO_2^\bullet$.

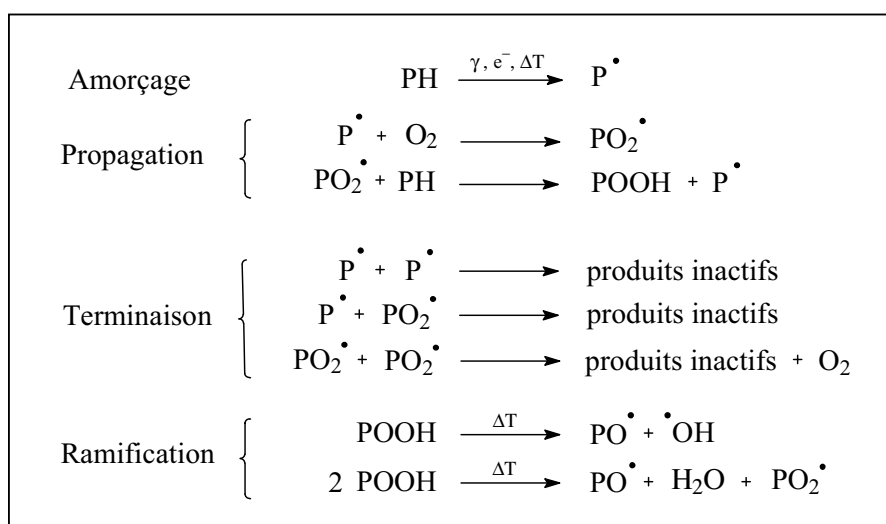


Schéma 1: Mécanisme standard d'oxydation en chaîne d'un polymère (PH)

D'après Verdu *et al.* [12], dans le cas de la radiooxydation (radiolyse en présence d' O_2) le schéma mécanistique présenté dans le **Schéma 1** peut être réduit à six actes élémentaires (cf. **Schéma 2**) en considérant que :

- La décomposition thermique des hydroperoxydes à température ambiante est négligeable.
- La décomposition radiochimique des hydroperoxydes est négligeable dans la mesure où ces derniers, en faible concentration aux faibles taux d'avancement du vieillissement, ont peu de probabilité d'interaction avec les rayonnements gamma. Pour de faibles taux d'avancement de l'oxydation, la radiolyse des hydroperoxydes est

très peu probable car la probabilité d'interaction entre un photon α et une espèce chimique quelconque est essentiellement régie par la concentration de cette espèce (amorçage non sélectif).

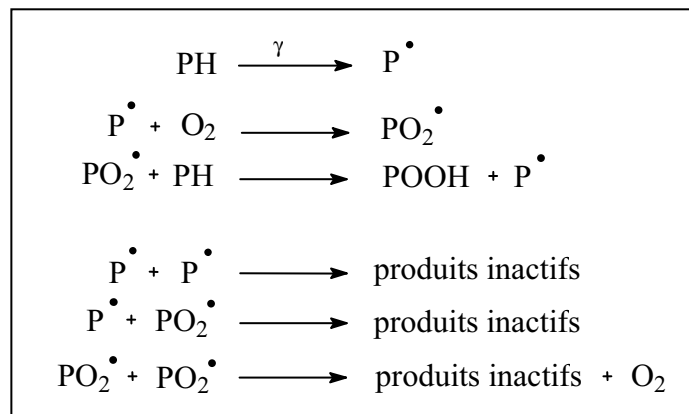


Schéma 2: Mécanisme standard de radiooxydation à température ambiante

Dans ce mécanisme simplifié représenté dans le **Schéma 2**, Verdu *et al.* considèrent que les hydroperoxydes sont stables, et que la seule source de radicaux est l'étape de radiolyse directe du polymère (étape d'amorçage) [12].

Dans le cas particulier où le vieillissement est non gouverné par la diffusion d'oxygène, c'est-à-dire dans le cas d'échantillons radioxydés en conditions non limitantes, le schéma mécanistique peut être réduit à quatre actes élémentaires (cf. **Schéma 3**). La recombinaison des radicaux peroxydes $\text{PO}_2^\bullet$ constitue alors l'étape fondamentale responsable de la formation des produits d'oxydation au cours du vieillissement radiooxydatif.

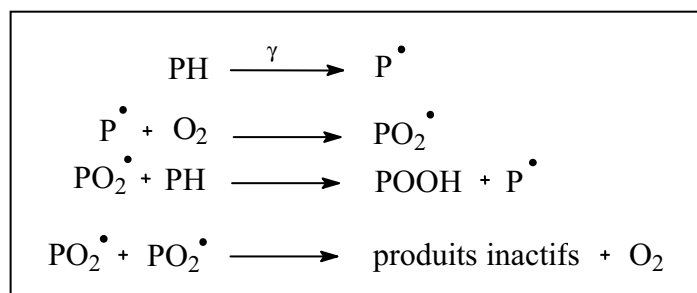


Schéma 3: Mécanisme standard de radiooxydation à température ambiante, dans le cas d'un vieillissement non gouverné par la diffusion de l'oxygène

La formation de groupements oxygénés autres que les hydroperoxydes ne résulte donc que des réactions de terminaison et la radiolyse des liaisons n'intervient que dans l'étape

d'amorçage [11]. Les radicaux peroxydes formés à température ambiante au cours de la radiooxydation sont susceptibles de se recombiner via un intermédiaire tétraoxyde [POOOOP] pour former des radicaux alkoxydes $\text{PO}^\bullet$ [13][14]. Ces radicaux alkoxydes peuvent se recombiner en cage pour former des peroxydes POOP, ou diffuser hors de la cage pour former des cétones par fragmentation en β (coupure de la liaison en position β du peroxyde) ou bien des alcools par arrachement d'un hydrogène labile sur la chaîne polymère (cf. **Schéma 4**) [13][14][15].

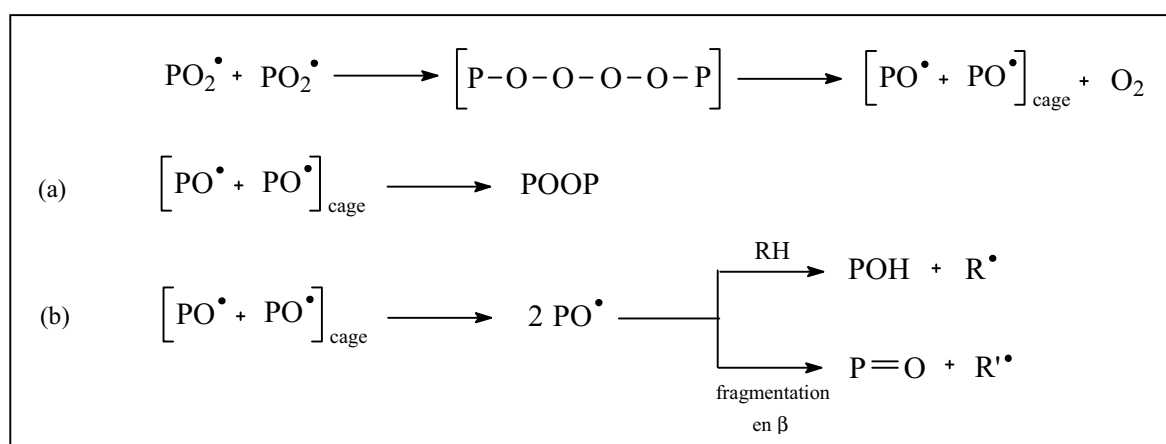


Schéma 4: Mécanismes d'évolution des radicaux peroxydes

Les radicaux peroxydes primaires ou secondaires peuvent se recombiner *via* un intermédiaire tétraoxyde pour former des alcools, des cétones et de l'oxygène selon le mécanisme de Russell (cf. **Schéma 5**) [13][14]. Ce mécanisme fait intervenir un état de transition à six centres présenté dans le **Schéma 6**.

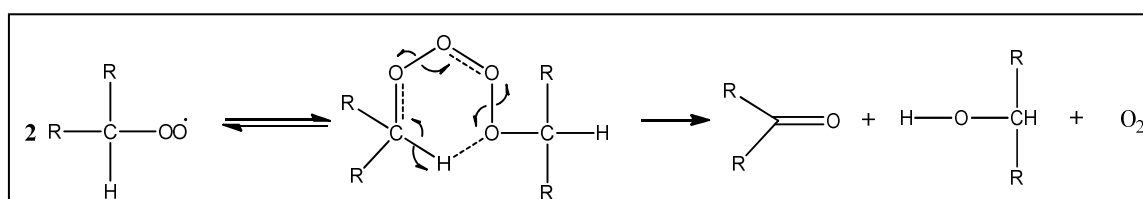


Schéma 5: Mécanisme de Russell

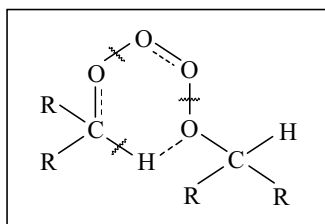


Schéma 6: Etat de transition proposé pour le mécanisme de Russell [23]

2.3 Effet du débit de dose sur la radioxydation des polymères

Dans le cas d'irradiations en présence d'oxygène, la nature et l'importance des dégradations peuvent être fortement influencées par le débit de dose. Deux types d'effets du débit de dose sont observés [4]:

- Un effet physique lié à la diffusion de l'oxygène dans le matériau au cours de l'irradiation. Il intervient lorsque le débit de dose est suffisamment élevé.
- Un effet chimique dû aux réactions chimiques entrant en jeu dans les réactions d'oxydation en chaîne et dépendantes du temps. Il a lieu lorsque le débit de dose est faible.

2.3.1 Effet physique du débit de dose

Le facteur débit de dose peut entraîner une hétérogénéité de l'oxydation du matériau. Cette hétérogénéité dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de la vitesse de consommation de l'oxygène (fonction de la température et de la concentration en oxygène) et des propriétés de perméation du polymère. Une oxydation hétérogène apparaît lorsque la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau est inférieure à la vitesse de formation des radicaux qui réagissent immédiatement avec l'oxygène présent. Ce phénomène se traduit par le fait que le matériau irradié n'est alors oxydé qu'en surface. A fort débit de dose, la concentration en radicaux est importante, l'oxygène est alors consommé rapidement par ces radicaux et sa diffusion dans le matériau est limitée. A fort débit de dose, les échantillons suffisamment épais ne sont donc oxydés qu'en surface, et un profil d'oxydation apparaît. La modélisation classique de l'oxydation contrôlée par la diffusion de l'oxygène s'appuie sur la résolution de l'équation de Fick stationnaire [16].

La résolution de cette équation permet d'estimer l'épaisseur de la couche oxydée :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(C, T) = 0 \quad (1)$$

Avec : D : coefficient de diffusion de l'oxygène

C : concentration en oxygène

r(C,T) : vitesse de consommation de l'oxygène

Les principales techniques utilisées pour caractériser les profils d'oxydation consistent à réaliser des coupes microtomes de l'échantillon depuis la surface vers le cœur. Les coupes ainsi obtenues peuvent être ensuite analysées par microscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage ou encore nano-indentation [17][18][19]. Ces différentes techniques ont permis de vérifier que les profils d'oxydation mesurés expérimentalement s'interprétaient quantitativement à partir du modèle diffusif de Fick exposé ci-dessus [20].

Le débit de dose peut également avoir un rôle sur la perte des propriétés d'aspect du matériau irradié par la formation de produits gazeux de radiolyse. En effet, dans certains cas, les produits volatils de radiolyse résultent de réactions d'élimination de groupements adjacents sur la chaîne carbonée du polymère. Ces réactions d'élimination entraînent généralement la formation de doubles liaisons conjuguées. Lorsque la conjugaison des liaisons devient importante, l'échantillon irradié se colore [24].

Dans le cas des forts débits de dose, il se peut également que les produits volatils formés n'aient pas le temps de diffuser vers l'extérieur du matériau. Il peut alors arriver que les contraintes internes générées par l'accumulation des gaz de radiolyse à l'intérieur du matériau provoquent l'apparition de microfissures susceptibles de provoquer la rupture du matériau [22].

2.3.2 Effet chimique du débit de dose

Le débit de dose ne joue pas uniquement un rôle sur la radiooxydation par la limitation de la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Des expériences permettant de s'affranchir de ce phénomène (réalisées sur des échantillons très fins < 200 µm) ont permis de montrer que le débit de dose pouvait également jouer un rôle sur les mécanismes chimiques de radiooxydation [23].

Cet effet chimique du débit de dose serait dû à la compétition entre réactions de recombinaison bi-moléculaire et uni-moléculaire [21]. La décomposition des hydroperoxydes

pourrait également jouer un rôle important dans la cinétique d'oxydation globale du matériau [24].

2.3.2.1 Compétition entre réactions de recombinaison bi-moléculaire et uni-moléculaire [21]

L'irradiation en présence d'oxygène entraîne la formation de radicaux oxygénés, en particulier peroxydes $\text{POO}^\bullet$, qui, après quelques cycles de propagation, vont donner lieu à des réactions de terminaison en se recombinant entre eux (réaction bi-moléculaire) ou en réagissant avec des antioxydants, des adjuvants ou impuretés (réaction unimoléculaire) (cf. **Schéma 9**). Parmi ces différentes réactions de terminaison, la recombinaison bi-moléculaire se caractérise par une influence du débit de dose sur la vitesse d'oxydation des chaînes, et donc sur la dégradation du matériau.

A l'inverse, si les réactions de terminaison sont majoritairement orientées vers des réactions unimoléculaires, ce qui est le cas pour des polymères contenant des antioxydants, la radiooxydation ne présente pas d'effet de débit de dose. Un polymère stabilisé (c'est-à-dire contenant des antioxydants) pourra donc se caractériser par une absence d'effet chimique de débit de dose.

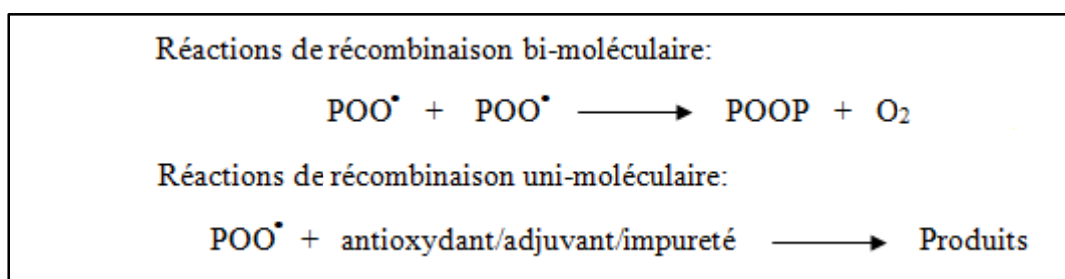


Schéma 9: Mécanisme de recombinaison des radicaux peroxydes

2.3.2.2 Décomposition des hydroperoxydes [11]

Comme décrit ci-dessus, les polymères stabilisés ne présentent pas d'effet chimique de débit de dose. Cet effet peut toutefois être observé lorsque la décomposition des hydroperoxydes POOH n'est plus négligeable.

Les hydroperoxydes POOH se décomposent lentement par un processus unimoléculaire (cf. **Schéma 10 (a)**) sous l'effet d'une température suffisamment élevée. En l'absence de ce processus de décomposition unimoléculaire, les hydroperoxydes peuvent s'accumuler jusqu'à une concentration critique $[\text{POOH}]_c$ au sein du matériau. Au-delà de

cette concentration critique, la probabilité pour ces espèces d'entrer en contact n'est plus négligeable, les hydroperoxydes se décomposent alors par voie bi-moléculaire (cf. **Schéma 10 (b)**), même à température modérée. Ces deux types de décomposition entraînent la formation de radicaux oxygénés $\text{PO}^\bullet$ ou $\text{PO}_2^\bullet$ qui vont pouvoir amorcer des réactions de propagation.

L'apparition d'une source abondante de radicaux va se traduire par une accélération importante des réactions en chaîne et donc par des modifications significatives des propriétés mécaniques du matériau.

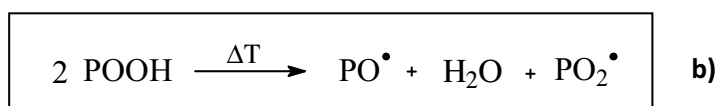
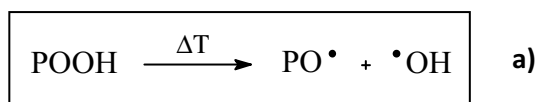


Schéma 10: Mécanisme de décomposition des hydroperoxydes

La décomposition des hydroperoxydes POOH est d'autant plus importante que le temps d'irradiation est long (la décomposition unimoléculaire est un phénomène lent et la décomposition bi-moléculaire ne s'opère qu'après avoir atteint une concentration critique $[\text{POOH}]_c$ après un temps de vieillissement significatif), d'où l'existence d'un effet chimique de débit de dose. En effet, pour une dose donnée, la dégradation du matériau due aux réactions de décomposition des hydroperoxydes POOH sera d'autant plus marquée que le temps d'irradiation sera long et que le débit de dose sera faible.

2.4 Comportement des polymères sous irradiation en absence d'oxygène

Nous n'aborderons que brièvement ce point puisque ce type d'irradiation n'a pas fait l'objet de ce travail. Au cours de l'irradiation en absence d'oxygène, trois phénomènes principaux peuvent avoir lieu :

2.4.1 Phénomènes de réticulation et/ou de coupures de chaînes

Les polymères subissent à la fois des phénomènes de réticulation et de coupures de chaînes au cours de l'irradiation en absence d'oxygène, mais dans la plupart des cas, un des deux phénomènes prédomine. Les polymères sont ainsi classés en deux groupes suivant leur comportement sous irradiation en absence d'oxygène : les polymères qui vont principalement réticuler et les polymères qui vont principalement subir des coupures de chaînes principales sous irradiation.

La règle empirique généralement utilisée prévoit qu'un polymère de type $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ réticule tandis qu'un polymère de type $(-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-)_n$ subit des réactions de coupures de chaîne. En d'autres termes, les polymères possédant une concentration importante de carbones quaternaires dans la chaîne subissent des réactions de coupures de chaînes tandis que les polymères n'ayant pas cette caractéristique structurale ont tendance à réticuler.

2.4.2 Formation d'insaturations

La formation d'insaturations est un des changements structuraux importants induits par l'irradiation par des rayonnements gamma en absence d'oxygène. Elle est due à la perte de substituants adjacents sur la chaîne principale ou au niveau des groupements latéraux (**Schéma 7**) ou éventuellement à des réactions de recombinaison radicalaire par dismutation (**Schéma 8**).

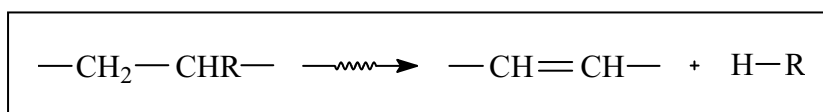


Schéma 7: Réaction de formation d'une insaturation

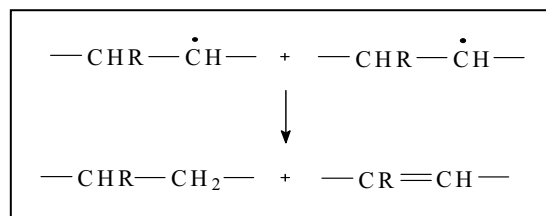


Schéma 8: Réaction de dismutation entre deux radicaux

L'accumulation d'insaturations de type trans-vinylène ($-\text{CH}=\text{CH}-$) a par exemple été mise en évidence au cours de l'irradiation du polyéthylène. Les insaturations, une fois formées, peuvent participer à des réactions de réticulation par addition radicalaire.

L'irradiation des polymères peut également donner lieu à des changements de couleur en raison de la formation de groupements chromophores insaturés conjugués. Ainsi par exemple de nombreuses polyoléfines jaunissent dès 100 kGy.

2.4.3 Dégagement de produits gazeux

La formation de gaz accompagne l'irradiation des polymères. Dans le cas des polyoléfines, H_2 est le gaz le plus important et est accompagné par le dégagement d'alcanes et d'alcènes gazeux (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 et d'autres). Pour les autres polymères, les produits gazeux reflètent à la fois la composition atomique et la structure moléculaire des macromolécules.

3. COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION D'UN EPDM

3.1 Mécanisme de radiooxydation de l'EPDM

Il existe peu de travaux sur l'étude des mécanismes de dégradation radiochimique de l'Éthylène Propylène Diène Monomère (dont le diène est le 5-éthylène-2-norbornène (ENB)) en présence d'oxygène. La radiooxydation de l'EPDM a été plus particulièrement étudiée par Cambon [25] et Geuguen [26]. Ces travaux ont mis en évidence l'accumulation de produits d'oxydation carbonylés et hydroxylés au cours de la radiooxydation. Les travaux portant sur le vieillissement radiochimique de l'EPR (Éthylène Propylène Rubber) sont quant à eux plus nombreux [27][28][29][30][31].

Selon la nature de diène, la structure chimique de l'EPDM peut varier (cf. **Figure 4**)

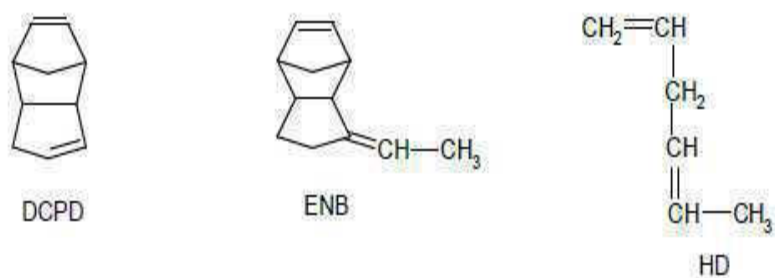


Figure 7: Structure chimique de différents diènes utilisés dans les EPDM [32]

- ENB : 5-éthylène 2-norbornène.
- HD : 1,4-hexadiène.
- DCPD : dicyclopentadiène.

Les travaux de Cambon *et al.* ont permis de proposer un mécanisme de dégradation de l'EPDM (ENB) sous irradiation gamma en présence d'oxygène (cf. **Schéma 15**) ; les irradiations avaient été effectuées à température ambiante sur des films de 100 à 200 μm d'épaisseur. Les résultats montrent que la radiolyse des polyoléfines (PH) provoque la coupure des liaisons C-H, alors que les liaisons C-C sont moins affectées. Quand l'exposition aux rayonnements gamma des polyoléfines est effectuée à l'air ambiant, les radicaux alkyles $\text{P}^\bullet$ résultant des effets directs du rayonnement (coupures des liaisons C-H et C-C, réaction 1) peuvent se combiner avec l'oxygène (réaction 2) dissout dans le polymère. Les radicaux peroxydes ($\text{PO}_2^\bullet$) quant à eux peuvent réagir de deux façons :

- par arrachement des atomes d'hydrogène sur la chaîne polymère qui conduit à la formation d'hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation (réaction 3). Ce phénomène propage le processus d'oxydation de chaînes car la formation des macro-radicaux alkyles $\text{P}^\bullet$ relance des réactions d'oxydation des chaînes ;
- par recombinaison des radicaux peroxydes, conduisant à la terminaison des chaînes d'oxydation du polymère (réaction 4) et donnant comme produits finaux des cétones et des alcools. Les réactions (3) et (4) sont en compétition. La réaction (3) requiert une énergie d'activation suffisante. Cette réaction est davantage favorisée lorsque la température est augmentée. La réaction (4) peut avoir lieu à température modérée pour de faibles concentrations de $\text{PO}_2^\bullet$.

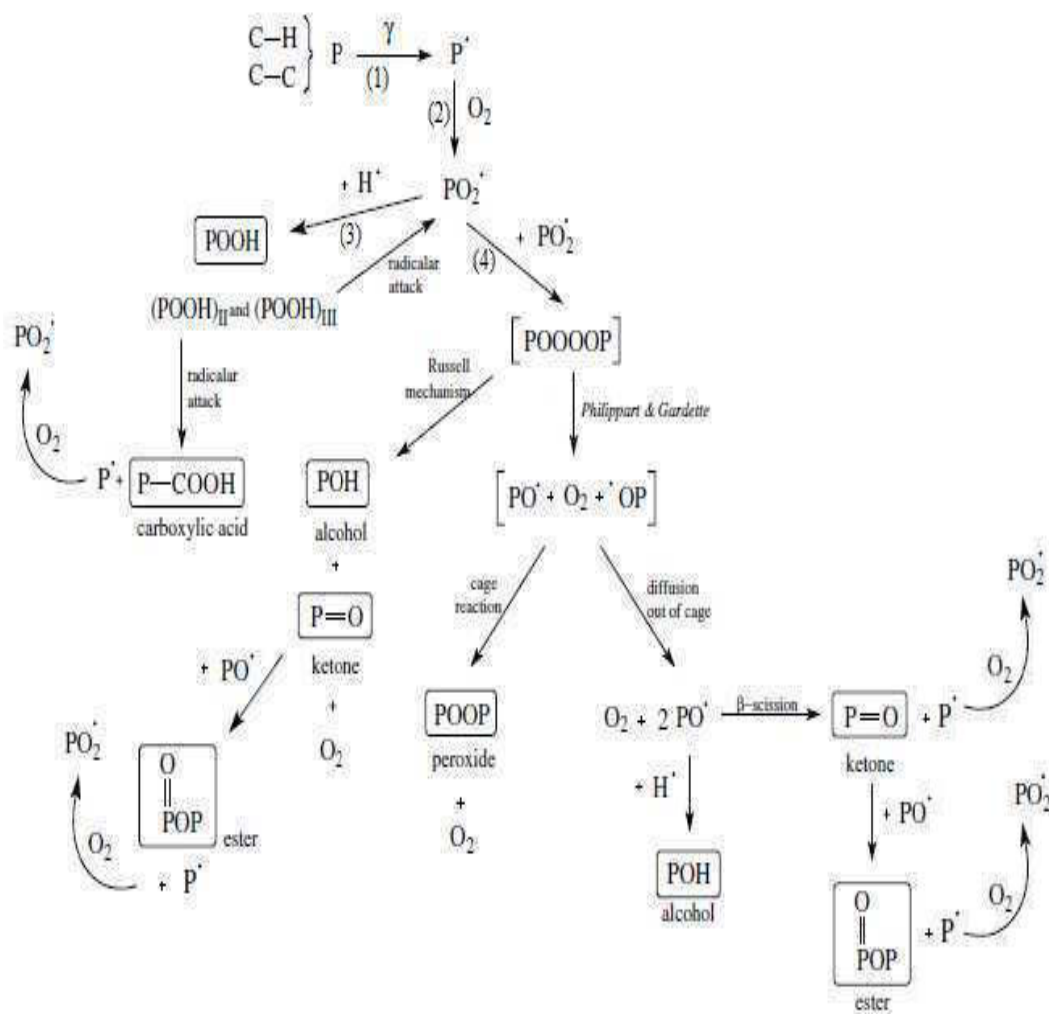


Schéma 15: Mécanisme de vieillissement par irradiation gamma à l'air ambiant de l'EPDM [33]

3.2 Produits d'oxydation

L'analyse et la caractérisation des produits d'oxydation met en œuvre en général les méthodes de caractérisation suivantes : RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et spectroscopie Infra-Rouge (IR). Cambon *et al.* se sont intéressés à la radiooxydation d'EPDM, dans des conditions où l'oxydation du matériau n'était pas limitée par la diffusion d'oxygène, c'est-à-dire que les phénomènes d'oxydation étaient homogènes dans toute l'épaisseur du matériau. L'essentiel des travaux de Cambon [33][34][35] concerne l'étude du comportement d'un EPDM et d'un EPR (Ethylène Propylène Rubber) sous l'effet du rayonnement gamma en présence d'oxygène afin de déterminer les mécanismes de dégradation radiooxydante et quantifier les espèces oxydées formées. En combinant des techniques de dosage chimique

avec la spectrophotométrie IR, les auteurs ont pu calculer les rendements de formation des produits d'oxydation de type cétone, acide carboxylique, alcool et hydroperoxyde. Le **Tableau 1** indique les rendements radiochimiques de formation des produits d'oxydation de l'EPDM (ENB) et de l'EPR.

Tableau 1: Rendements radiochimiques de formation des produits d'oxydation de l'EPDM(ENB) et de l'EPR [34].

G	EPDM	EPR
Hydroperoxydes	13	6
Cétones	13.9	3
Acides	4.4	2.2
Alcools	4.1	2
Peroxydes	0.3	0.2

L'insaturation du termonomère ENB joue un rôle dans les réactions de radiooxydation de l'EPDM. Comme indiqué ci-dessus, l'EPDM se dégrade plus vite que l'EPR (comparaison de deux matériaux ayant un même rapport entre les unités polyéthylène et polypropylène).

3.3 Comparaison radiooxydation/irradiation en absence d'oxygène

L'insaturation du termonomère ENB joue aussi un rôle dans le ratio des réactions de coupures de chaînes / réticulation qui ont lieu au cours de la radiooxydation de l'EPDM. Il a été montré ci-dessus que la présence du termonomère ENB favorise les coupures de chaînes puisque les acides carboxyliques s'accumulent plus vite dans l'EPDM que dans l'EPR. Il est reporté ci-dessous que l'insaturation du termonomère ENB joue également un rôle dans les réactions de réticulation.

Les mesures de fraction de gel sont couramment employées pour mettre en évidence les phénomènes de réticulation et/ou coupures de chaînes qui se produisent au cours du vieillissement de matériaux [36][37][38]. Cette mesure gravimétrique consiste à mesurer le pourcentage de polymère réticulé par comparaison entre le poids du polymère avant extraction des produits de faible masse molaire par un solvant de gonflement adapté et le poids du polymère après extraction.

Cambon *et al.* [25] montrent au travers de la **Figure 1** l'évolution des fractions de gel de l'EPDM et de l'EPR au cours de la radiooxydation et du vieillissement électronique (irradiation par faisceau d'électrons) en absence d'oxygène. Dans le cas de l'EPR, l'irradiation en absence d'oxygène conduit à des valeurs de fractions de gel nettement supérieures à celles obtenues en radiooxydation, ce qui est dû au fait que l'oxygène induit des coupures de chaîne "supplémentaires" dans le matériau.

Dans le cas de l'EPDM, l'irradiation en absence d'oxygène conduit à des valeurs de fractions de gel inférieures à celles obtenues en radiooxydation pour les doses comprises entre 0 et environ 150 kGy puis à des valeurs de fractions de gel supérieures à celles obtenues en radiooxydation pour les doses supérieures à environ 150 kGy. Entre 0 et environ 150 kGy, la réticulation de l'EPDM est plus importante en radiooxydation qu'en irradiation sans oxygène, probablement parce que le termonomère ENB est susceptible de favoriser les réticulations "oxydantes" (cf. **figure 1**). A partir de 150 kGy, dose à partir de laquelle le termonomère ENB est quasiment totalement consommé en radiooxydation, les coupures de chaîne dues à l'oxydation du matériau prennent de l'importance dans l'EPDM radiooxydé tandis que la réticulation de l'EPDM irradié en absence d'oxygène se poursuit. La réticulation de l'EPDM radiooxydé est donc moins importante que celle de son homologue irradié en absence d'oxygène pour les doses supérieures à 150 kGy.

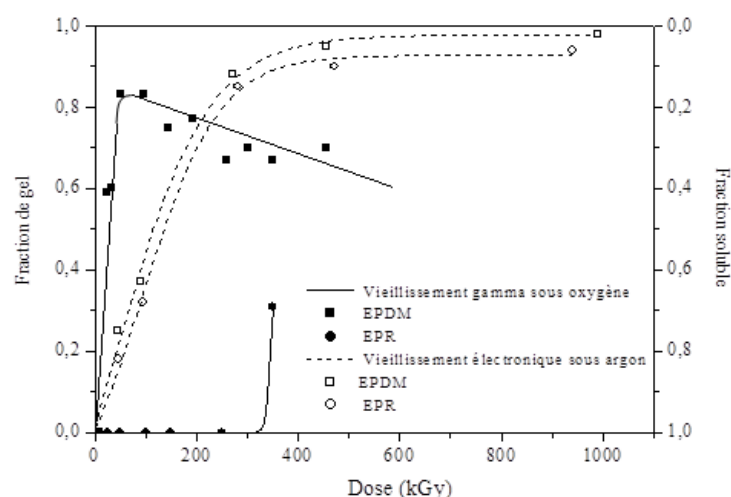


Figure 1 : Evolution des fractions de gel de l'EPDM et de l'EPR au cours des différents types de vieillissement. Mise en évidence de l'influence de l'oxygène et du rôle du termonomère ENB.

4. EFFET DE COUPLAGE TEMPERATURE-IRRADIATION SUR LA RADIOXYDATION DES POLYMERES

Les polymères ont généralement une tenue limitée à l'irradiation. Evidemment, la nature de la structure chimique est directement reliée à cette propriété. Pour fixer un ordre de grandeur, une tenue supérieure à 10^6 Gy est considérée comme satisfaisante dans le domaine de l'utilisation des polymères. Au-delà, les propriétés de tenue à l'irradiation des matériaux polymères sont considérées comme exceptionnelles [39]. Dans le cadre du présent travail, l'étude entreprise concerne des polymères soumis à un régime normal de fonctionnement de centrale nucléaire, c'est-à-dire un débit de dose moyen de $0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$ à une température inférieure à 50°C , soit une dose cumulée sur 60 ans de l'ordre de 55 kGy valeur donc relativement faible.

Selon Vignoud [40] et Ngono [41], le couplage de la thermo- et de la radio-oxydation peut être pris en compte pour optimiser la prédiction du vieillissement oxydant dans un bâtiment réacteur. Il existe différents mécanismes d'oxydation possibles en fonction du débit de dose.

Pour déterminer la durée de vie des polymères en régime normal de fonctionnement de centrale nucléaire, une première approche consisterait à réaliser des expositions à débit de dose élevé en excès d'oxygène. Si la fragilisation (t_f) s'effectue pour une même dose, alors le temps à la fragilisation serait inversement proportionnel au débit de dose ($t_f \propto D$) [39]. Ce régime est appelé : régime de « radiooxydation pure », le schéma mécanistique serait alors (Schéma 16) :

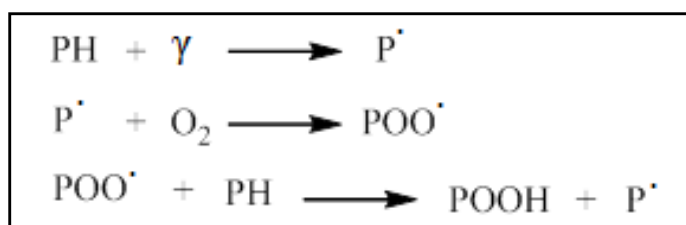


Schéma 16 : Mécanisme standard de radiooxydation en régime de radiooxydation pur

Avec PH correspondant au substrat oxydable, $\text{P}^\bullet$ les radicaux formés sous irradiation, POOH les hydroperoxydes.

Cependant, il est légitime de penser que les hydroperoxydes puissent se décomposer dans l'échelle de temps de l'utilisation des polymères. Dans ce cas de régime « mixte », la décomposition des hydroperoxydes constitue une autre source de radicaux. Le schéma mécanistique serait alors (**Schéma 17**) :

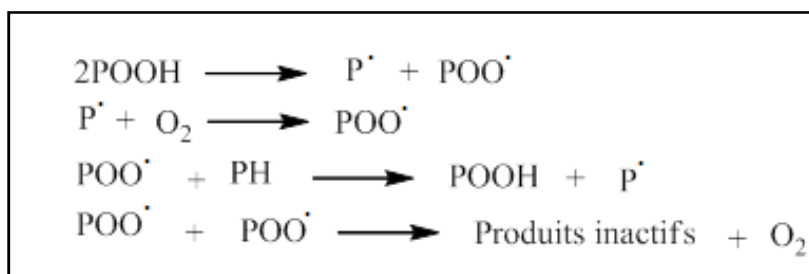


Schéma 17 : décomposition des hydroperoxydes "régime mixte"

Si l'on se place à très faible débit de dose, la durée de vie est gouvernée essentiellement par la thermooxydation, autrement l'amorçage par radiolyse est négligeable (régime thermo-oxydation « pure »). Le mécanisme le plus simple est alors (**Schéma 18**) :

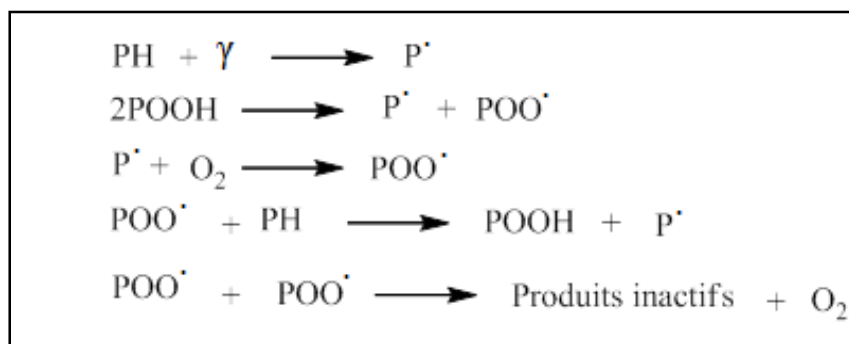


Schéma 18 : Mécanisme standard de radiooxydation à très faible débit de dose

Khelidj *et al.* [42] ont alors proposé une approche simplifiée distinguant ces trois régimes cinétiques dans la carte durée de vie-débit de dose, comme reporté sur la **Figure 2** (temps de fragilisation du polymère en fonction du débit de dose) [43].

1. Région I : La durée de vie est gouvernée par la thermo-oxydation (l'amorçage par radiolyse est négligeable).
2. Région II : Le régime mixte où la source des radicaux provient de la radiolyse et de la décomposition des hydroperoxydes (les deux modes d'amorçage coexistent, aucun n'étant négligeable).

3. Région III : La durée de vie est gouvernée par l'amorçage par radiolyse (l'amorçage par décomposition des hydroperoxydes est négligeable), la fin de vie se produisant à une même dose.

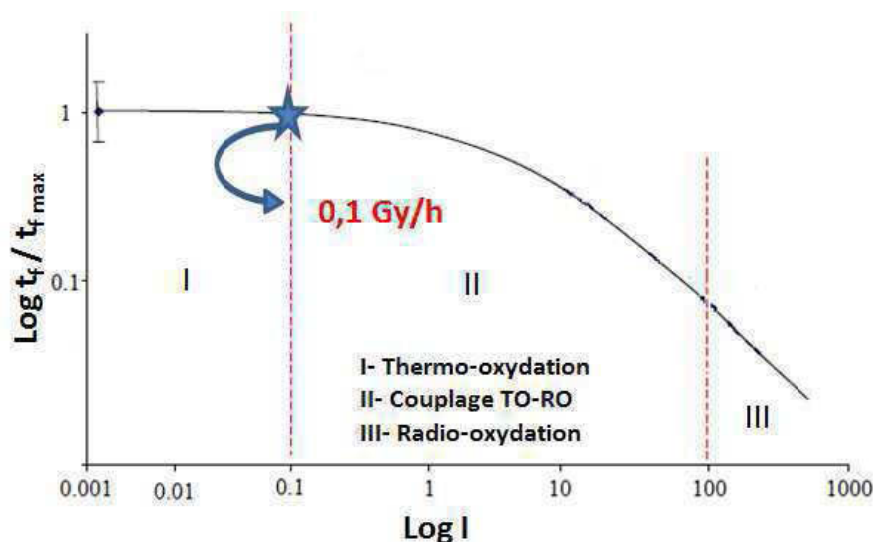


Figure 2: Les trois régimes cinétiques dans le graphe $\log(\text{durée de vie}) = f(\log(\text{débit de dose}))$ [39].

D'après Zahra *et al.* [39] le processus de dégradation prédominant en régime normal de fonctionnement de centrale nucléaire ($0.1 \text{ Gy} \cdot \text{h}^{-1}$, 50°C) est la thermo-oxydation (cas typique de l'isolant de câbles en ambiance nucléaire).

Les résultats obtenus par ces équipes ont donc incité à s'intéresser dans le cadre de ces travaux de thèse à la thermo-oxydation des polymères (cf. Chapitre 3), puisque la température pourrait être la contrainte environnementale responsable de la perte des propriétés d'usage des câbles, tout du moins dans l'acte d'amorçage du processus de vieillissement ; ainsi qu'au couplage thermo-radioxydation des polymères. Pour comprendre les effets couplés il a également été entrepris une étude sur l'effet de la radioxydation seule (cf. Chapitre 4).

Concernant l'effet du couplage température-irradiation sur la dégradation radiochimique des polymères, Gillen et Clough [24] ont été les premiers, à notre connaissance, à prendre conscience de l'importance possible de la décomposition des hydroperoxydes POOH dans le vieillissement radiochimique des polymères. En effet, le couplage température-irradiation peut jouer un rôle majeur dans la dégradation du polymère. La synergie entre l'irradiation et la température observée dans les polymères tels que les polyoléfinés est due à l'interaction entre radiooxydation et thermooxydation. Les hydroperoxydes POOH formés au

cours de radiooxydation sont relativement instables même à température modérée. Leur décomposition est activée par la température, elle conduit à la formation de radicaux dont les réactions s'ajoutent à celles induites par les radicaux directement formés par la radiolyse du polymère. Cet effet de synergie température – irradiation serait donc essentiellement dû à la dégradation des hydroperoxydes.

Le mécanisme d'oxydation radiochimique peut être complexifié par l'existence de réactions thermiquement activées comme la décomposition des hydroperoxydes. Les hydroperoxydes sont en effet susceptibles de se décomposer uni-moléculairement à température élevée (cf. **Shéma 19**) [11][44][45]. L'énergie de dissociation de la liaison O-O des hydroperoxydes est de l'ordre de 42 Kcal mol⁻¹ (176 KJ mol⁻¹) [44].

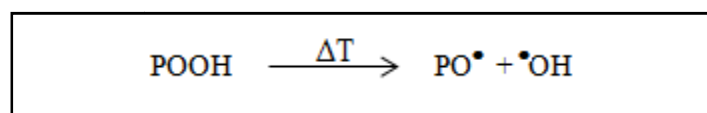


Schéma 19: Mécanisme de décomposition uni-moléculaire des hydroperoxydes.

À partir d'une certaine concentration, les hydroperoxydes peuvent se décomposer bi-moléculairement [11][45][46] selon la **Schéma 20**.

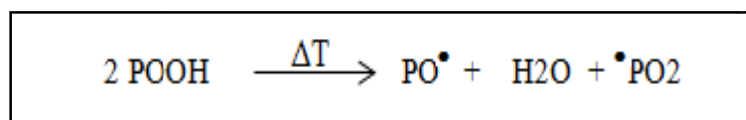


Schéma 20: Mécanisme de décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes.

Des radicaux, susceptibles de propager les réactions d'oxydation au sein du polymère, sont donc formés par décomposition thermique des hydroperoxydes.

Planès *et al.* [47] ont étudié le rôle de la température lors de l'irradiation gamma d'un EPDM (ENB) chargé trihydroxydes d'aluminium (ATH) réticulé peroxydes. Les auteurs ont montré que l'augmentation de la température de l'irradiation a des conséquences notables sur la dégradation. En effet, les mécanismes qui se produisent pendant l'irradiation à 25 °C sont largement accélérés à 80 °C. Pour les EPDM chargés ATH, une diminution du ratio du module d'élasticité du composite sur celui de la matrice (sans ATH) lors de l'irradiation (à 80°C comme à 25°C) est observée, ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une dégradation

plus importante de la phase polymère. Ceci est également en accord avec l'intensification du phénomène de décohésion charge-matrice avec une dose d'irradiation croissante permettant une augmentation de l'allongement à la rupture de ces matériaux.

L'évolution des propriétés mécaniques lors de l'irradiation à 80 °C pour un EPDM(ENB) réticulé peroxydes, chargé ou pas en ATH, est similaire à celle observée lors d'une irradiation à la température ambiante. Au cours du vieillissement sous irradiation à 80 °C, une diminution tant de la déformation à la rupture que du module d'élasticité est observée. Cependant, la diminution du module est beaucoup plus rapide que lorsque l'irradiation est réalisée à 25 °C (cf. **Figure 3**).

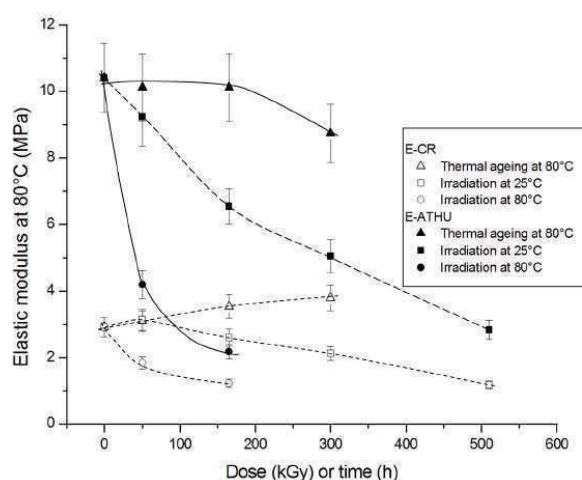


Figure 3: Module d'élasticité mesuré à 80 °C et 25°C en fonction de la dose d'irradiation et au cours d'un vieillissement thermique à 80°C pour un EPDM réticulé peroxydes avec (E-ATHU) et sans ATH (E-CR) [47].

Les travaux de Przybytniak *et al.* [48] concernent l'étude de l'effet de couplage de la température et l'irradiation sur le comportement d'un EVA, isolant de câbles utilisés dans des centrales nucléaires. Ces auteurs ont étudié l'influence de la dose et le débit de dose à deux températures 25 °C et 85°C. Les résultats des mesures de la température d'induction à l'oxydation (OITp) (cf. **Figure 4**) montrent que la consommation des anti-oxydants est plus rapide à 25°C qu'à 85°C. Pour expliquer ce résultat contre-intuitif, Przybytniak a suggéré que l'irradiation à 85°C (température de fusion des cristallites d'EVA) entraîne la réticulation du polymère ce qui limite la diffusion de l'oxygène dans le matériau.

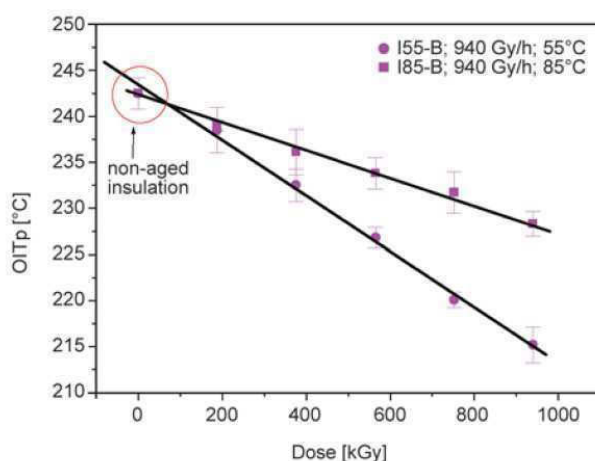


Figure 4: Evolution de l'OITp en fonction de la dose pour une irradiation à 55°C et 85°C de l'isolant de câbles [48].

Ce résultat inattendu a été également obtenu par Celina *et al.* [49][50] lors du couplage de la température et l'irradiation sur une polyoléfine réticulée utilisée comme câble dans les centrales nucléaires. D'après les résultats obtenus par ces chercheurs, le matériau se dégrade plus vite lors de l'irradiation à température ambiante qu'à des températures élevées (100°C).

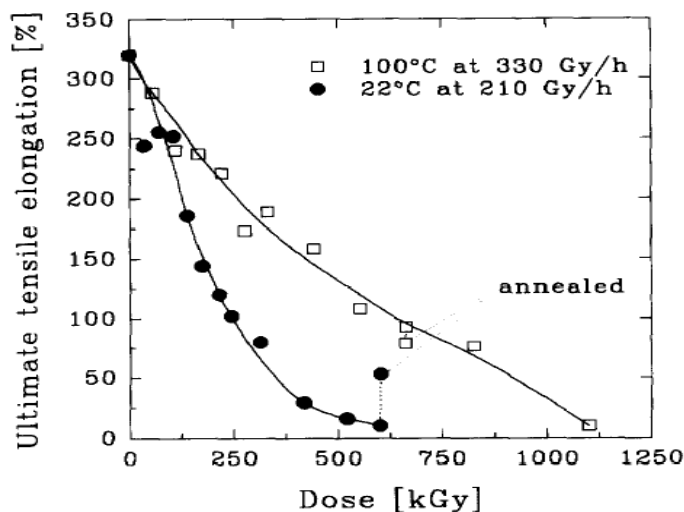


Figure 5: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la dose pour un polyéthylène réticulé vieilli à 22 °C (0,21 kGy. h⁻¹) et à 100 °C (0,33 kGy. h⁻¹) [49].

Des mesures d'allongement à rupture ont été effectuées à deux températures 22°C et 100°C. Les résultats reportés sur la **Figure 5** montrent clairement une diminution plus rapide des valeurs d'allongement à la rupture lorsque l'irradiation est effectuée à 22°C.

5. THERMOOXYDATION

5.1 Schéma général

Malgré l'utilisation abondante des polymères dans de nombreuses applications industrielles (peintures, câbles et isolants, pièces dans le domaine aéronautique, etc...), il faut attendre les années 1940 pour que soit établi par Bolland et Gee [51] le schéma "standard" d'auto-oxydation encore utilisé de nos jours.

Il s'agit de réactions radicalaires en chaîne qui, dans le cas le plus simple, compte six étapes élémentaires :

Prenons le cas du polyéthylène comme exemple pour expliquer les différentes étapes de la réaction de thermo-oxydation (cf **Schéma 21**)

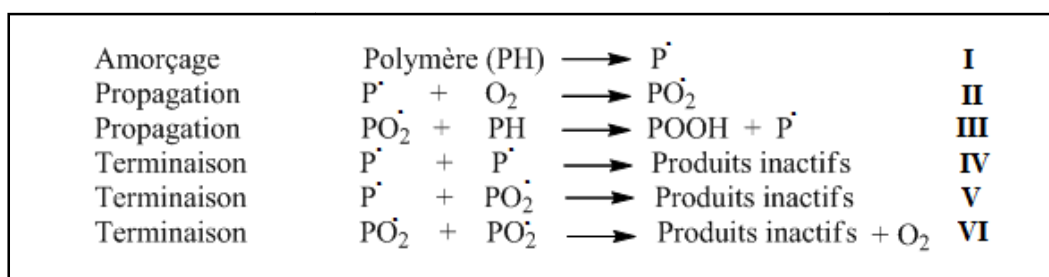


Schéma 21 : mécanisme standard de thermooxydation d'un polymère.

Ce schéma s'applique à l'ensemble des polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés. Il regroupe les réactions élémentaires subies par tout substrat PH (par la suite, PH représentera le polyéthylène) sous les effets combinés de la température (T) et de l'oxygène (O $_2$).

La thermo-oxydation est un processus radicalaire en chaîne [52][53][54]. Les mécanismes chimiques d'oxydation des polymères se déroulent toujours en trois étapes détaillées ci-après.

5.1.1 Amorçage

La complexité du phénomène d'oxydation du polyéthylène réside en premier lieu dans les étapes d'amorçage. En vieillissement thermo-oxydatif, deux modes d'amorçage sont possibles :

- L'amorçage extrinsèque, dû à des impuretés ou des irrégularités de la structure. La présence d'impuretés est essentiellement liée au mode de synthèse du polymère (résidus catalytiques, complexe polymère-oxygène par exemple),
- L'amorçage intrinsèque, lié à la décomposition des liaisons du polymère. Le **Tableau 2** compare les trois types de liaisons susceptibles de se rompre dans le cas du polyéthylène oxydé (sous forme POOH).

Tableau 2: Valeurs des énergies de liaison par type de liaisons présentes dans le polyéthylène haute densité linéaire oxydé [55].

Type de liaison	Energie de liaison
– C – C –	390 kJ.mol ⁻¹
– C – H –	350 kJ.mol ⁻¹
– O – O –	150 kJ.mol ⁻¹

Les énergies associées à chaque type de liaison montrent que les hydroperoxydes POOH, formés au cours de la mise en œuvre du polymère, sont beaucoup plus instables que le motif régulier du polymère (– CH₂ – CH₂ –).

Les hydroperoxydes jouent un rôle clé dans l'oxydation des polymères puisqu'ils constituent le produit d'oxydation primaire dont la décomposition entraîne la formation de la plupart des autres produits (alcools, cétones...) [56]. Les hydroperoxydes formés lors de la réaction d'oxydation sont des entités instables qui peuvent spontanément se décomposer sous l'effet de la température. Cette décomposition peut être uni-moléculaire (cf. **Schéma 22**) : les radicaux alors formés s'insèrent à nouveau dans la boucle d'oxydation, ou bi-moléculaire (cf. **Schéma 23**).

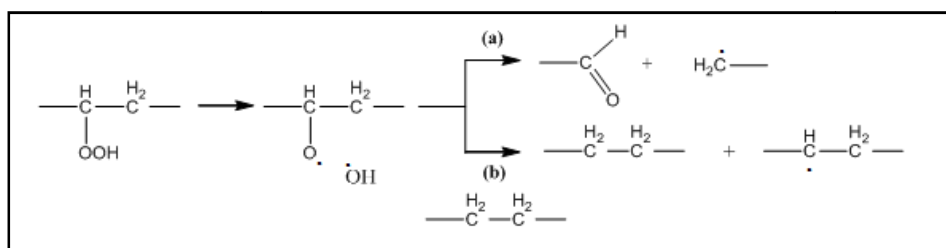


Schéma 22: Réaction de décomposition uni-moléculaire des hydroperoxydes.

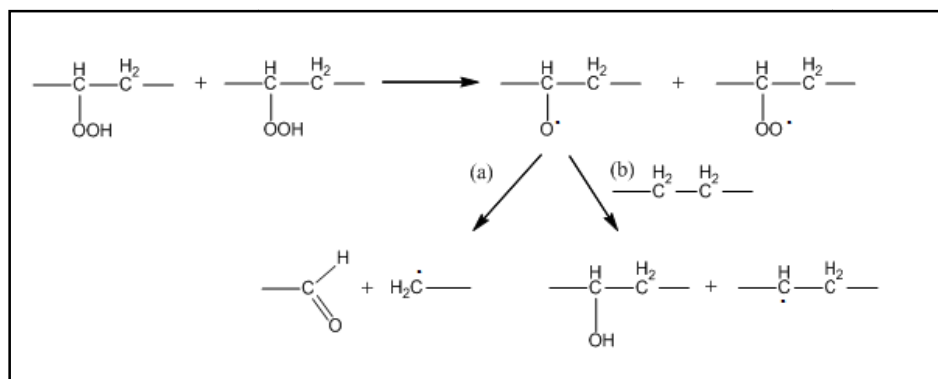


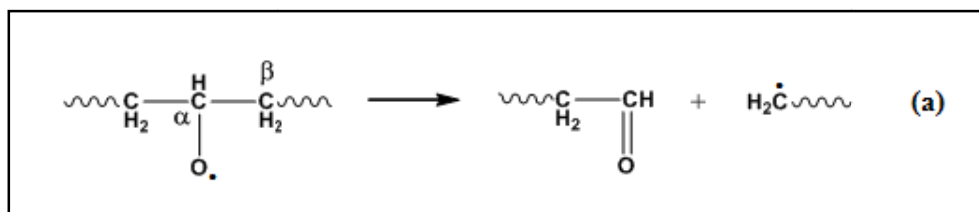
Schéma 23: Réaction de décomposition bi-moléculaire des hydroperoxydes.

Colin *et al.* [57] ont mis en évidence l'importance de la température sur le mode de dégradation des PE. Ils définissent une concentration critique en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_c$ telle que :

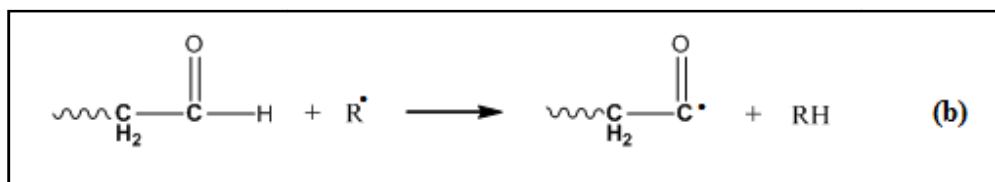
- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est inférieure à la valeur critique, le mode uni-moléculaire prédomine. Mais après accumulation de ces espèces, leur décomposition devient bi-moléculaire.
- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à cette concentration critique, alors l'initiation devient bi-moléculaire.

Colin *et al.* [57] montrent qu'à température ambiante, la décomposition des hydroperoxydes se déroule préférentiellement selon le mécanisme bi-moléculaire.

Lors de la décomposition (uni-moléculaire) des hydroperoxydes, la β -scission du radical alkoxy se produit, ce qui entraîne la formation d'un aldéhyde en bout de chaîne et d'un radical alkyle primaire (réaction **a**) [58]:



La large proportion de groupements carboxyliques présents dans le polyéthylène oxydé est due à l'oxydation des groupements aldéhyde fortement réactifs formés lors de la réaction **(b)** ($\text{R}^\bullet$ est un radical libre).



5.1.2 Propagation

L'étape de propagation (Schéma 24) fait intervenir deux actes :

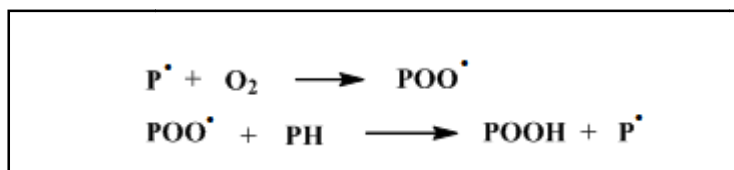


Schéma 24: réactions de propagation

- Addition d'oxygène sur le radical alkyl formé lors de l'étape d'amorçage pour former un radical peroxyde ($\text{PO}_2^\bullet$) instable. La vitesse de cette réaction est très élevée.
- Arrachement d'un hydrogène au polymère (PH) conduisant à un hydroperoxyde (POOH). La vitesse de cette réaction est fonction du caractère plus ou moins labile des atomes d'hydrogène.

5.1.3 Terminaison

Les réactions de terminaison consistent en la désactivation des radicaux en produits inactifs :

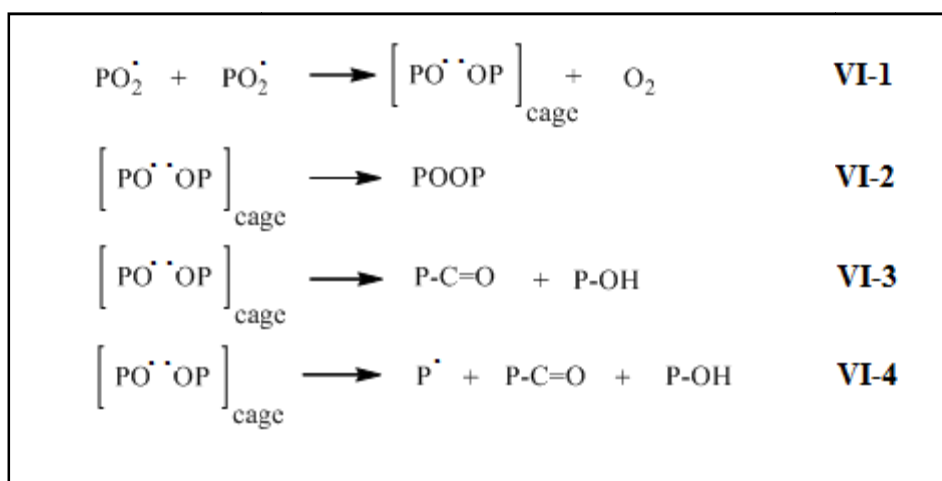


Schéma 25 : Réactions de terminaisons

Les réactions de propagation s'arrêtent lorsque les deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces stables, insensibles à l'oxydation.

5.2 Influence de l'ATH sur la cinétique de thermooxydation

Remarque : Les charges ATH seront présentées plus en détail dans le dernier paragraphe de cette première partie de mémoire (cf. paragraphe 6)

Dans le cas des polymères chargés ATH, peu de données sont disponibles. À notre connaissance, seules deux études concernent la thermooxydation à 80°C et 90°C des EPDM et du PE chargés ATH.

L'influence de la présence de l'ATH sur la thermooxydation d'un EPDM (ENB) à 80°C a été étudiée par Gabrielle B. *et al.* [59] en utilisant la spectrométrie RMN (1H) du solide. Les auteurs ont comparé la thermooxydation de deux EPDM réticulés peroxydes, chargés ou non avec de l'ATH. Cela leur a permis de mettre en évidence un effet accélérateur de la charge sur la cinétique de dégradation. Cet effet se manifeste par une plus grande quantité des réactions de coupure des chaînes à l'interface de la charge comme reporté sur la **Figure 6**.

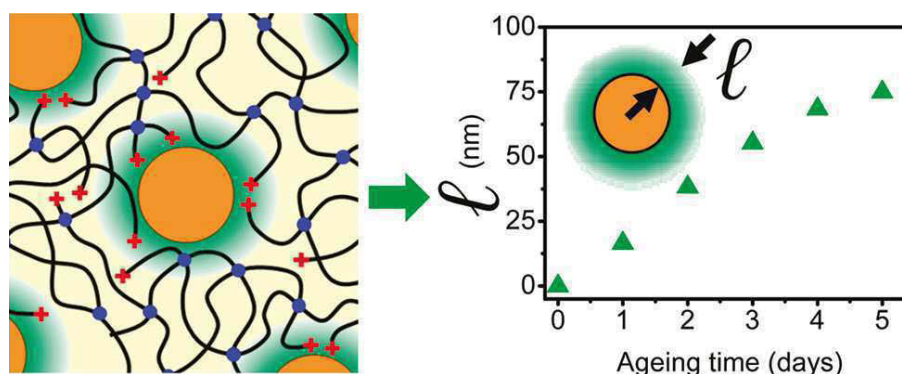


Figure 6 : Réaction de coupure des chaînes à l'interface charge-polymère [59]

Récemment, une étude effectuée par Perthué [60] a été consacrée à la thermooxydation à 90 °C d'un polyéthylène réticulé peroxydes chargé ATH. Il a été montré que la présence de la charge augmente la période d'induction avant l'oxydation, car elle empêcherait la perte physique (évaporation, migration ...) des antioxydants lors de la dégradation. Cependant, les charges n'auraient pas d'effet significatif sur la cinétique de dégradation (cf. **Figure 7**).

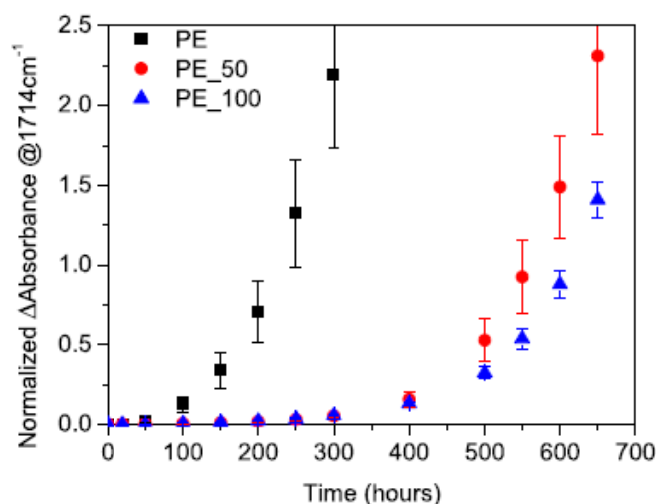


Figure 7: Cinétique de formation des acides carboxyliques durant la thermooxydation à 90°C de films de PE avec différents taux de charge (0, 50 et 100) [60].

6. DEGRADATION RADIOCHIMIQUE DE POLYMERES CHARGES ATH

6.1 Généralités sur les ATH

Les TriHydroxydes d'Aluminium (ATH), de formule chimique $\text{Al}(\text{OH})_3$, plus couramment appelés TriHydrates d'Aluminium, sont des charges minérales [61][62] connues pour leur capacité de tenue au feu. En effet, à 300°C, cette charge est susceptible de libérer une grande quantité d'eau retardant ainsi la combustion et diminuant l'opacité des fumées. Les particules ATH ont une taille voisine de 1 μm , et doivent être dispersées de façon uniforme dans la matrice pour jouer leur rôle anti-feu.

Les ATH, existent sous trois formes cristallisées : la gibbsite, la nordstrandite et la bayerite (forme majoritaire). La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en des empilements dans un ordre différent des feuillets. Ces derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyles OH^- en réseau quasiment compact, enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers.

La bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (correspondant aux phases cristallines de la charge ATH présente dans l'isolant du câble) présente une structure lamellaire formée d'une succession de plans d'octaèdres AlO_6 (un atome d'aluminium entouré par six atomes d'oxygène cf. **Figure 8**).

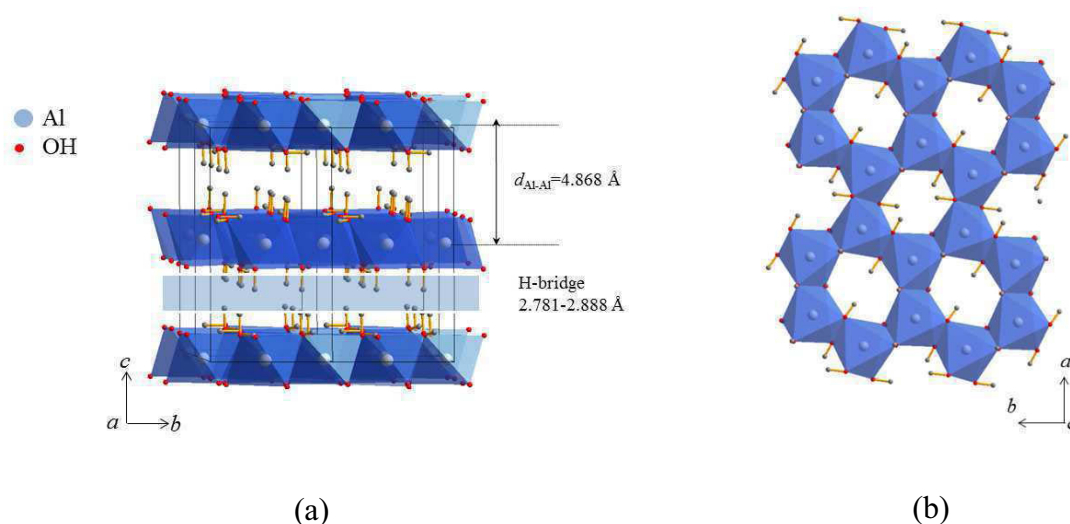


Figure 8: Structure lamellaire de $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon Saalfeld et al. [63] représenté (a) suivant la direction c -empilage et (b) dans le plan (a, b) .

Ces charges sont usuellement introduites dans les polymères car elles permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, mais surtout confèrent au matériau un caractère dit ignifugeant de par les phénomènes expliqués ci-après. La dégradation thermique des charges ATH présente deux régions [64][65] :

- Tout d'abord, départ de l'eau libre de la température ambiante à environ 220°C .
- Ensuite, un large pic exothermique vers 300°C , correspondant à la déshydratation de la charge, c'est dire la transformation des hydroxyles en eau. Cette réaction est endothermique et absorbe environ 1 kJ de chaleur par gramme d'ATH. Ce départ d'eau dans la flamme empêche la combustion et restreint l'excès d'oxygène à la surface du polymère. L'avantage de l'utilisation de l'ATH est que cette réaction produit des gaz non toxiques et non corrosifs.

Enfin, Plentz *et al.* [66] ont montré que plus les charges sont grosses plus leurs propriétés de retardateur de flamme sont augmentées.

6.2 Conséquences de l'irradiation sur les ATH

Il existe peu de données dans la littérature sur l'irradiation des charges ATH. Toshihiro K. [67] a montré que la gibbsite (une des phases cristallines des ATH) se déshydrate sous irradiation électronique dans un TEM (Microscope électronique à transmission). Il est à noter que dans cette étude la nature et les conditions d'irradiation sont particulières puisque l'irradiation est effectuée sous vide. Les électrons interagissent avec les charges de différentes

façons. Tout d'abord, cette interaction contribue à une augmentation de la température. Ensuite, la radiolyse conduit à l'excitation locale des électrons de valence ou une complète ionisation des atomes du minéral, qui peut détruire des liaisons chimiques, produire des gaz qui sont relâchés dans le vide, réarranger les atomes dans le matériau.

6.3 Vieillissement des EPDM charges ATH

Comme décrit précédemment, la radiolyse des polymères entraîne des modifications de structure : réactions de réticulation, de coupures des chaînes macromoléculaires et la formation de produits d'oxydation. De manière générale, l'ajout de la charge modifie le comportement des polymères sous irradiation [25][68].

- Les charges peuvent modifier la diffusion de l'oxygène, et dans ce cas les mécanismes de dégradation peuvent être différents par rapport à ceux observés pour la matrice non chargée. En effet, la perméabilité des charges au gaz étant plus faible que celle de la matrice polymère, leur présence est susceptible de provoquer une variation du profil d'oxydation, si l'irradiation n'est pas faite sous une atmosphère saturée en oxygène.
- Si le polymère est semi cristallin, l'irradiation peut avoir un effet sur le réseau mixte cristallites-charges.
- Dans le cas des EPDM chargés ATH (charge traitée ou non traitée, de 2 μm de diamètre et en quantité de 35% volumique) radio-oxydés à 1 kGy. h^{-1} , une perte progressive de renforcement a été observée avec la dose. Ce phénomène a été attribué par Planès *et al.* [69] à un effet accélérateur de la dégradation de la matrice par la charge. Pour expliquer cet effet, les auteurs se sont inspirés de l'étude de Pushkareva *et al.* [70] qui ont étudié l'évolution des ATH purs sous bombardement électronique. Dans ces conditions, une excitation locale des électrons de valence des ATH et la complète ionisation des atomes par les électrons incidents détruiraient les liaisons chimiques de la charge, la déshydraterait et réarrangerait ses atomes. Cette déshydratation entraîne la formation de radicaux localisés à la surface de la charge, Planès *et al.* ont supposé que ces derniers seraient également formés au cours de l'irradiation des EPDM chargés et donc seraient responsables de la dégradation plus rapide des EPDM.

7. CONCLUSION

L'objectif des travaux de la présente thèse est d'étudier la dégradation des polymères constitutifs de l'isolant de câble contrôle commande en ambiance nucléaire.

Au travers de cette synthèse de l'état de l'art sur la dégradation des polymères d'intérêt (EPDM, EVA voire PE), les principales difficultés et lacunes rencontrées lors des études précédentes ont pu être mises en évidence :

- L'évolution des polymères au cours de la dégradation.
- L'influence du processus de réticulation.
- Le type du vieillissement (radio et/ou thermooxidatif) dominant en régime normal de fonctionnement de centrale nucléaire (50°C, 0.1 Gy. h⁻¹, 70% R.H.)
- L'influence des charges (ATH) sur les propriétés mécaniques des matériaux et sur les mécanismes de dégradation occasionnés par le vieillissement.

Ces travaux de thèse portent sur « l'étude de la dégradation radiolytique de polymères constitutifs de câbles contrôle commande K1 en ambiance nucléaire ». Le matériau étudié est un câble Sans Halogène (SH) de troisième génération de marque NEXANS. L'étude porte en priorité sur les polymères constitutifs de l'enveloppe isolante.

Par rapport à la littérature scientifique, un des défis auquel nous avons été confrontés a été de se limiter aux faibles doses (70 kGy). Dans ce domaine de faibles doses, les câbles, dont la formule est confidentielle, sont protégés par des additifs de stabilisation. Dans un premier temps une étude fondamentale a donc été menée à partir d'échantillons modèles (chapitres 3 et 4). C'est à partir de ces résultats que l'étude des isolants complets est décrite dans le chapitre 5.

Un objectif important de ce travail est la proposition de conditions de dégradation radio-oxydante accélérée et la validation de sa représentativité, par comparaison avec des échantillons irradiés à faible débit de dose ($\sim 10 \text{ Gy.h}^{-1}$, ce qui reste 100 fois supérieur au régime normal de fonctionnement d'une centrale nucléaire). Pour effectuer un vieillissement accéléré, les deux paramètres ajustables sont le débit de dose et la température. L'impact du débit de dose et de la température sur la radiooxydation a, de ce fait, été étudié. De plus, il est important de répondre aux deux questions suivantes : i). est-il possible de faire un vieillissement radiochimique à une température supérieure à la température de fusion du

copolymère ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) ? ii). l'effet de la température consiste-t-il simplement à amplifier les effets de la radiooxydation ?

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux étudiés et les procédures de vieillissement ainsi que les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail de thèse.

1. MATERIAUX

1.1 Câble

L'étude porte sur le câble contrôle commande de troisième génération sans halogène (SH) de marque NEXANS nommé ci-après « NEXANS 2013 » et référencé :

Nexans 279 3x1mm² Cu EG CST 74 C 068 00 K1 SH 0.3/0.5 (0.3) kv 2013 10 50 68 855.

Le câble est composé des éléments suivants : Une âme en cuivre, une enveloppe isolante, une gaine interne, un écran métallique et une gaine externe. La **Figure 1** ci-dessous présente la structure d'un câble de contrôle commande sans halogène.

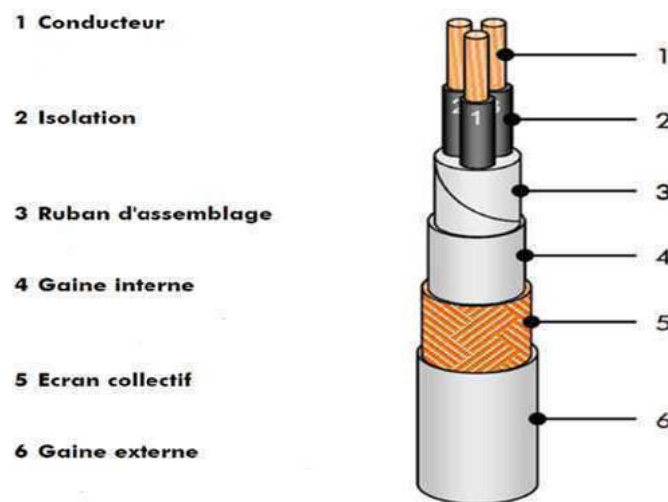


Figure 8: Structure d'un câble contrôle commande sans halogène [1]

Dans le cadre de ce travail, l'étude de la dégradation est focalisée sur la partie isolante du câble.

L'isolant du câble NEXANS 2013 est constitué d'un mélange d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), avec un faible taux d'acétate de vinyle et d'Éthylène-Propylène-Diène Monomère (EPDM). Le mélange est réticulé avec un peroxyde, le DiCumylPeroxide (DCP), et chargé avec du TriHydrate d'Alumine (ATH).

1.2 Matériaux modèles

Les cinq échantillons modèles étudiés dans cette thèse ont été proposés par le fabricant de câbles (NEXANS). Les constituants de ces échantillons modèles correspondent à des formulations intermédiaires proches de l'isolant du câble (NEXANS 2013).

1.2.1 Mise en œuvre

La mise en œuvre de l'ensemble des formulations a été réalisée au Centre de Recherche de Nexans (Lyon); ces dernières sont présentées dans le **Tableau 1** ci-dessous.

La composition des mélanges est exprimée en « phr » (part number per hundred part resin), pourcentage couramment utilisé dans l'industrie des élastomères pour décrire les proportions de chaque espèce introduite dans le mélange. L'usage est d'exprimer la quantité d'additifs (charge, peroxyde, silane...) pour 100 g d'élastomère.

Tableau 1: Formulation des cinq échantillons modèles étudiés

Echantillon	EVA (%)	EPDM (%)	PE (%)	Peroxyde (Phr)	Silane (Phr)	ATH (Phr)
EVA/EPDM/DCP	80	20	0	3	0	0
EVA/EPDM/DCP/ATH	32	8	0	3	0	150
EVA /DCP/ATH	40	0	0	3	0	150
EVA /SILANE/ATH	40	0	0	0	3	150
PE/SILANE/ATH	0	0	40	0	3	150

L'EPDM utilisé dans ces mélanges est un terpolymère composé d'éthylène, de propylène et d'un diène, le 5-éthylidène 2-norbornène (**Figure 3**). La composition massique indiquée par le fournisseur est la suivante : 70,5% d'éthylène, 29,5% de propylène et 0,5% de diène, fourni par Dow Chemical Company commercialisé sous le nom Nordel IP 4820P.

L'EVA est un copolymère à faible taux de vinyle acétate (VA = 14%) fourni par la société ExxonMobil Chemical (**Figure 2**) commercialisé sous le nom Escorene UL00014.

Le polyéthylène (PE) utilisé dans le mélange 5 est un polyéthylène basse densité linéaire fourni par la société ExxonMobil Chemical commercialisé sous le nom LLDPE LL4004EL.

La charge TriHydroxyde d'Aluminium (ATH) a été fournie par la société Nabaltec; son nom commercial est Apyral 40CD (cf. **tableau 2**).

Le pourcentage des polymères EVA et EPDM dans les mélanges est un pourcentage massique.

Parmi ces échantillons modèles, l'échantillon 2 possède la formulation la plus proche de l'isolant du câble « NEXANS SH – 2013 », d'après le câblage NEXANS.

Tableau 2: Informations fournisseur concernant la charge ATH utilisée

Nom	Traitement de surface	Al(OH) ₃ [%]	D ₅₀ [μm]	BET [m ² .g ⁻¹]	Densité [g.m ⁻³]
Apyral 40CD	No	99.5	1.3	3.5	2.4

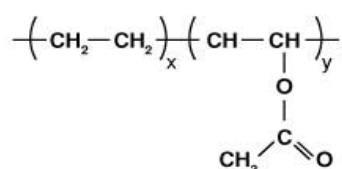


Figure 9: Formule générale d'un EVA

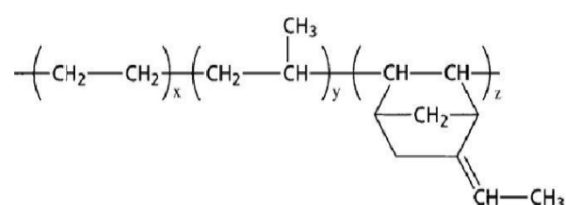


Figure 10: Formule générale d'un EPDM dont le diène est le: 5-éthylidène 2-norbornène (ENB)

Le choix d'étudier également un mélange à base de polyéthylène (PE) de basse densité linéaire (échantillon 5), non présent dans la formulation de l'isolant NEXANS 2013, a pour objectif de mettre en évidence l'effet du groupe vinyle acétate.

1.2.2 Additifs et agents de réticulation

Deux types de réticulant ont été utilisés pour l'élaboration des échantillons modèles: le premier est le dicumylperoxyde (DCP) et le second le vinyltriméthoxysilane (VTMO) ils sont

couramment utilisés pour la réticulation des câbles (le câble objet de cette étude est réticulé peroxyde).

Leurs formules semi-développées sont représentées sur la **Figure 4**.

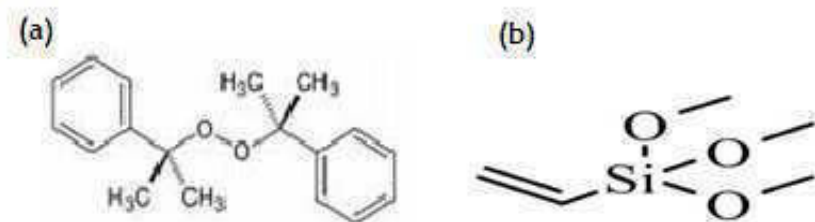


Figure 11: Formule semi-développée du DCP (a) et du VTMO (b)

Les échantillons 1 et 2 permettent d'étudier l'influence de la charge sur la dégradation. Les échantillons 3 et 4 permettent d'étudier la différence entre les deux types de réticulation (peroxydes et silane).

L'EVA présent dans les mélanges est un copolymère à très faible taux de VA (14 %) donc se rapprochant du PE ce qui justifie le choix du dernier mélange (le PE étant un EVA sans VA).

1.2.2.1 Elaboration des composites réticulés au peroxyde

L'élaboration des composites réticulés au peroxyde se fait en 3 étapes :

- 1) Les polymères sont préalablement introduits dans le mélangeur : la température est fixée à 80°C et la vitesse de rotation à 20 tr.min⁻¹. Ensuite sont ajoutées les charges, puis en dernier le peroxyde de dicumyle (DCP). La température du mélange (80°C) est suffisamment basse pour éviter toute activation du peroxyde, et le mélangeage dure environ 10 minutes.
- 2) Le mélange est ensuite travaillé pendant 5 min dans le mélangeur à cylindre jusqu'à l'obtention d'une bande d'épaisseur d'environ 2mm : la température du cylindre avant du mélangeur est fixée à 85°C, celle du cylindre arrière à 80°C et la vitesse de rotation est de 4 à 5 tr.min⁻¹.
- 3) L'étape de réticulation est réalisée sous presse. Les temps de cuisson ont été préalablement déterminés par des analyses menées avec un rhéomètre MOSANTO suivant une procédure couramment utilisée dans l'industrie : le rhéomètre permet de mesurer le couple en fonction du temps. De cette façon, le couple maximum est obtenu pour la réaction

totale de tous les sites « réticulables ». Dans notre cas, la durée de réticulation est déterminée pour 98% du couple maximum, ainsi le même nombre de sites théoriques pour chaque formulation peut réagir. Une fois le temps de réticulation déterminé, le moule est préalablement chauffé à 180°C, puis les échantillons sont déposés dans le moule et pressés sous une pression de 200 bar.

Les échantillons obtenus se présentent sous forme de plaques de 1 mm d'épaisseur. Des films de 100-150 μm d'épaisseur ont été obtenus avec un protocole similaire en utilisant la presse disponible à l'ICCF (Darragon type Labo).

1.2.2.2 Elaboration des composites réticulés au silane

Concernant les composites réticulés au silane, l'élaboration se fait en 4 étapes :

- 1) La première étape de la réticulation silane consiste à préparer un polymère greffé avec le VTMO (Vinyltriméthoxysilane) à l'aide de peroxyde. Ce processus se fait à l'aide d'une extrudeuse mono-vis dans laquelle est introduite une certaine masse de polymère, à laquelle est ajouté, à raison de 3% massique de polymère, un mélange VTMO:DCP (97:3).
- 2) Ensuite, le polymère greffé silane est ajouté avec la charge dans un mélangeur de type Brabender d'une capacité de 300ml. Cette étape qui prend environ 10 à 15 min permet la dispersion des charges dans le polymère greffé.
- 3) La troisième étape consiste à mettre en forme le composite sous forme de film ou de plaque. Le polymère est pressé à 180°C pendant 2 min sous une pression de 200 bars. L'obtention de plaques de 1 mm d'épaisseur est effectuée chez Nexans; des films de 100 à 150 μm d'épaisseur sont élaborés au sein de l'ICCF.
- 4) L'étape finale consiste à faire réticuler les films ou plaques obtenus dans l'eau à 63°C pendant 48 h. Cette réticulation implique une hydrolyse du groupe alkoxy, suivie d'une condensation du groupe hydroxyle formé pour produire une liaison siloxane stable entre deux chaînes de polymère.

2. VIEILLISSEMENTS

2.1 Vieillissement thermique

Les expériences de vieillissement thermique sont réalisées en plaçant les échantillons dans des étuves thermorégulées et ventilées à 60°C, 80°C et 100 °C.

2.2 Vieillissement radiolytique

2.2.1 Vieillissement radiolytique à débit de dose élevé

Les irradiations par rayonnement gamma à débit de dose élevé (0.2 à 1 kGy.h⁻¹) sont effectuées chez IONISOS (site de Dagneux) prestataire de services pour le traitement par rayonnements ionisants dont les utilisations principales sont la stérilisation et l'assainissement de divers matériaux, polymériques en particulier. Cette société possède également un service de Recherche et Développement proposant l'organisation d'essais associés à des études de vieillissement accéléré de divers produits ou matériaux. La dosimétrie de ces essais (mesure de la dose absorbée) est effectuée à l'aide de dosimètres de type " RedPerspex " ou "FWT 60" par la société prestataire.

Les cinq échantillons modèles (films d'épaisseur < 200µm) sont placés dans les porte-échantillons. Les échantillons modèles et isolants sont ensuite placés dans un conteneur de verre compartimenté puis les irradiations sont menées sous atmosphère contrôlée en termes de température et de circulation d'oxygène (quantité d'oxygène renouvelée).

Le **Tableau 3** ci-dessous récapitule les différentes conditions d'irradiation à débit de dose élevé appliquées aux cinq échantillons modèles et à l'isolant.

Tableau 3 : Conditions d'irradiation des échantillons irradiés à débit de dose élevé.

Echantillons	Dose (kGy)	Débit de dose (kGy.h ⁻¹)	Conditions d'irradiation	
			Température	Humidité relative
Echantillons modèles et Isolant	35.5	0.2	≈ < 35°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	35.5	0.2	90°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	35.5	0.5	≈ < 35°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	35.5	0.5	90°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	35.5	1.0	≈ < 35°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	70	0.2	≈ < 35°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	70	0.2	90°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	70	0.5	≈ < 35°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	70	1.0	≈ < 35°C	≈ 50%
Echantillons modèles et Isolant	185	0.5	≈ < 35°C	≈ 50%
Isolant	300	0.2	≈ < 35°C	≈ 50%
Isolant	300	0.2	≈ < 35°C	70%
Isolant	300	0.5	≈ < 35°C	≈ 50%
Isolant	300	0.5	≈ < 35°C	70%
Isolant	300	1	≈ < 35°C	≈ 50%
Isolant	300	1	≈ < 35°C	70%

2.2.2 Vieillessement radiolytique à faible débit de dose

Les irradiations par rayonnement gamma à faible débit de dose élevé (environ 10 Gy h⁻¹) sont effectuées chez SYNERGY HEALTH (site de Marseille) prestataire de services pour le traitement par rayonnements ionisants dont la principale activité concerne la stérilisation de dispositifs médicaux destinés aux fournisseurs des établissements de soin. Cette société ne possède pas de service spécifique dédié à des études de Recherche et Développement.

Un support porte-échantillons réalisé en interne à l'IRSN est positionné dans le labyrinthe (chemin d'accès) de la cellule d'irradiation à une distance significative des sources de façon à atteindre un débit de dose de l'ordre de 10 Gy.h⁻¹.

La dosimétrie de ces essais (mesure de la dose absorbée) est effectuée à l'aide de dosimètres de type " Perspex " utilisés par la société prestataire pour la dosimétrie de routine dans le cadre de leurs activités.

En raison des différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude à faible débit de dose, les échantillons modèles ont été irradiés sous deux formes : films minces (100-150 μm) et plaques (1 mm) placés dans des porte-échantillons.

Les échantillons modèles et isolants sont ensuite placés sur le support porte-échantillons par colonnes (8 colonnes pour 8 prélèvements à différentes échéances).

Les irradiations sont ensuite menées sous atmosphère contrôlée en termes de température et d'humidité relative. Ces irradiations de R&D n'étant pas usuelles pour ce prestataire de service, quelques erreurs expérimentales ont été effectuées et deux séries d'irradiations ont été nécessaires pour obtenir des conditions d'irradiation en condition oxydante représentative (c'est-à-dire similaire aux irradiations effectuées à débit de dose élevé) :

- La première série d'irradiation a été réalisée en condition oxydante représentative en ce qui concerne les échantillons modèles. Par contre, les isolants ont été irradiés à l'intérieur de sachets en polyéthylène basse densité (PEBD). La quantité d'oxygène présente pourrait donc avoir été limitée. Cependant, le PEBD utilisé est un polymère technique relativement perméable à l'oxygène. Et effectivement la perméabilité à l'oxygène des sachets qui a été mesurée a permis d'obtenir une valeur d'OTR (Oxygen transmission rate) de 2150 cc.[m².day]⁻¹. De plus, les analyses par spectroscopie IR/ATR des trois premiers microns superficiels ont permis de montrer la présence de produits d'oxydation tant sur la surface extérieure qu'intérieure des sachets.

- La deuxième série d'irradiation concerne donc uniquement les isolants et a été réalisée à l'air libre, c'est-à-dire en condition oxydante « normale ». Compte-tenu des impératifs de rédaction du mémoire de thèse, les résultats de cette deuxième série d'irradiation ne sont pas reportés dans ce document mais seront présentés lors de la soutenance.

Le **Tableau 4** ci-dessous récapitule les différentes conditions d'irradiation à faible débit de dose appliquées aux cinq échantillons modèles et à l'isolant.

Tableau 4 : Conditions d'irradiation des échantillons irradiés à faible débit de dose

Série	Prélèvement	Echantillon	Dose (kGy)	Débit de dose (Gy.h ⁻¹)	Température et humidité	Conditions oxydantes
I	1 ^{er}	Echantillons modèle	7.4 ± 0.2	8.6 ± 0.3	≈ < 35°C et ≈ 50% HR	Condition oxydante représentative
		Isolant	5.8 ± 0.4	6.7 ± 0.4		Condition oxydante limitée
	2 nd	Echantillons modèle	15.2 ± 0.6	8.4 ± 0.3		Condition oxydante représentative
		Isolant	12.4 ± 0.8	6.8 ± 0.5		Condition oxydante limitée
	3 ^{ème}	Echantillons modèle	25 ± 0.8	7 ± 0.5		Condition oxydante représentative
		Isolant	25 ± 0.8	7 ± 0.5		Condition oxydante limitée

3. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

3.1 Analyses spectroscopiques

3.1.1 Spectroscopie infrarouge en transmission

Les spectres InfraRouge (IR) en transmission ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 760 Magna IR en mode transmission, purgé à l'air sec. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 32 acquisitions (scans) et résolution de 4 cm⁻¹.

La présence d'eau adsorbée à la surface des films est éliminée grâce à la purge dans le compartiment IR pendant 15 minutes avant d'enregistrer les spectres.

3.1.2 Spectroscopie infrarouge ATR (réflexion totale atténuée)

Les spectres InfraRouge en mode réflexion totale atténuée (ATR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Nicolet 380 FT-IR équipé d'un accessoire ATR mono-réflexion muni d'un cristal diamant ou germanium. Cet accessoire fait subir une absorption-réflexion au voisinage de la surface du cristal. Il est utilisé pour des échantillons ne pouvant être analysés en transmission, comme par exemple les plaques de 1mm d'épaisseur ou l'isolant. L'analyse ATR ne nécessite pas de préparation spécifique et assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon. Une pression est appliquée à la surface de l'échantillon de

manière à optimiser le contact du matériau avec le cristal. On estime que l'on sonde le matériau sur une épaisseur d'environ 5 μm pour le cristal diamant et 2 μm pour le cristal germanium. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 32 scans et résolution de 4 cm^{-1} pour le cristal diamant, 128 scans et résolution de 4 cm^{-1} pour le cristal germanium.

3.1.3 Microspectroscopie infrarouge

Dans le cas où l'oxydation du polymère est contrôlée par la diffusion d'oxygène dans l'échantillon, il peut en résulter une distribution hétérogène des produits d'oxydation dans le matériau conduisant à un profil d'oxydation au sein du polymère [2][3].

La microspectroscopie infrarouge consiste à analyser le polymère selon une direction perpendiculaire à la direction du gradient de distribution des produits d'oxydation. Pour pouvoir effectuer cette analyse, il faut au préalable découper au microtome un échantillon d'épaisseur convenable (40 à 80 μm) dans un plan perpendiculaire aux différentes couches composant le matériau. Ces mesures ont été effectuées au sein de Centre National d'Evaluation de Photoprotection de Clermont Ferrand (CNEP). Le film ainsi obtenu est disposé sous l'objectif du microscope couplé au spectrophotomètre IRTF. Des fentes appelées "pinols" permettent de définir des fenêtres sur la surface de l'échantillon. Ces fenêtres sont successivement analysées en déplaçant l'échantillon sous l'objectif à l'aide de la platine porte-échantillons du microscope pilotée à l'aide d'une table motorisée. On peut alors mesurer l'absorbance du produit d'oxydation considéré dans toute l'épaisseur du matériau et déterminer s'il y a ou non un profil d'oxydation au sein du matériau analysé.

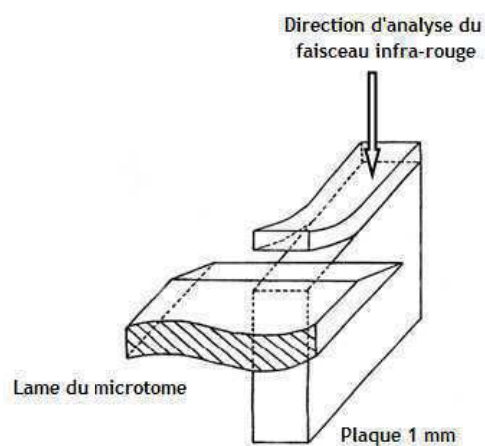


Figure 12: Schéma de principe de la découpe au microtome d'un polymère pour analyse par microspectrophotométrie infrarouge.

Le mélange EVA/EPDM est difficile à couper au microtome à température ambiante. Il convient donc de réaliser cette découpe à basse température (-50°C) en utilisant de l'azote liquide. Des plaques d'EVA/EPDM d'environ 1 mm d'épaisseur ont été microtomées sur des épaisseurs de 50 μm ou de 100 μm . Les échantillons ont été analysés entre 400 et 4000 cm^{-1} (résolution : 4 cm^{-1} , 68 scans) en mode transmission à l'aide du spectrophotomètre à transformée de Fourier Thermo Nicolet 6700 équipé d'un microscope Thermo Nicolet Continuum. Les spectres infrarouges ont été enregistrés tous les 20 μm en suivant une ligne imaginaire perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

3.1.4 Spectroscopie UV-visible

Les films de polymère donnent généralement lieu à une transmission diffuse importante. On doit alors avoir recours à une sphère d'intégration (**Figure 9**) pour pouvoir mesurer la transmission diffuse et non pas seulement la transmission régulière [2]. La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche d'un composé très réfléchissant dans le domaine de l'UV-visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou du sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de référence et de mesure [2].

La source lumineuse est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène dans la partie visible, et dans le domaine UV en-dessous de 350 nm elle est constituée d'une lampe au Deutérium sous moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm. Les spectres sont enregistrés entre 200 et 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU 2200 équipé d'une sphère d'intégration.

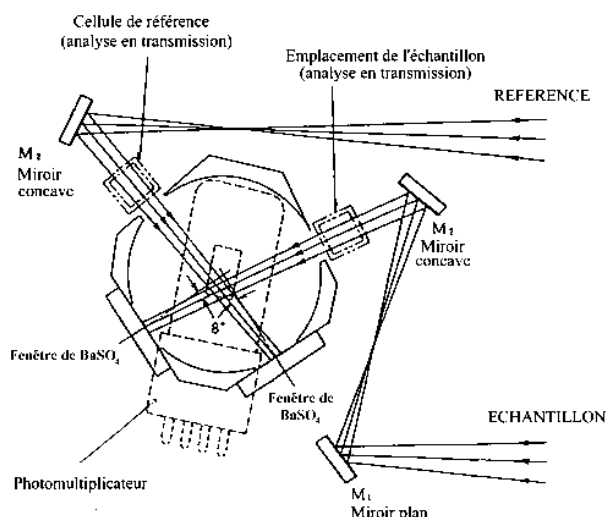


Figure 13: Schéma de principe d'une sphère d'intégration

3.2 Dérivations chimiques

Les réactions de dérivation chimique consistent à traiter un polymère oxydé par des réactifs susceptibles de réagir sélectivement avec certains produits d'oxydation présents au sein de l'échantillon. Ces réactions conduisent à la formation de nouveaux produits, dits de dérivation, identifiables par spectroscopie IR [4][5]

3.2.1 Traitement à l'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium (Figure 10) ainsi qu'avec les esters et anhydrides pour former des amides (**Figure 11**) [4][5]. Il en résulte d'importantes modifications sur les spectres IR des échantillons traités.

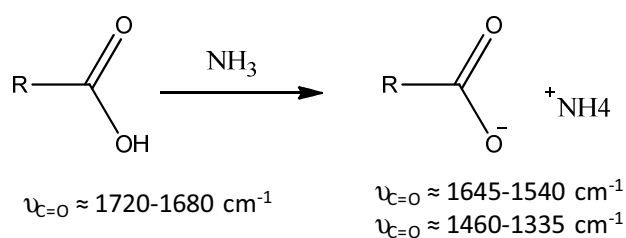


Figure 14: Réaction de dérivation par l'ammoniac des acides carboxyliques en sels d'ammonium.

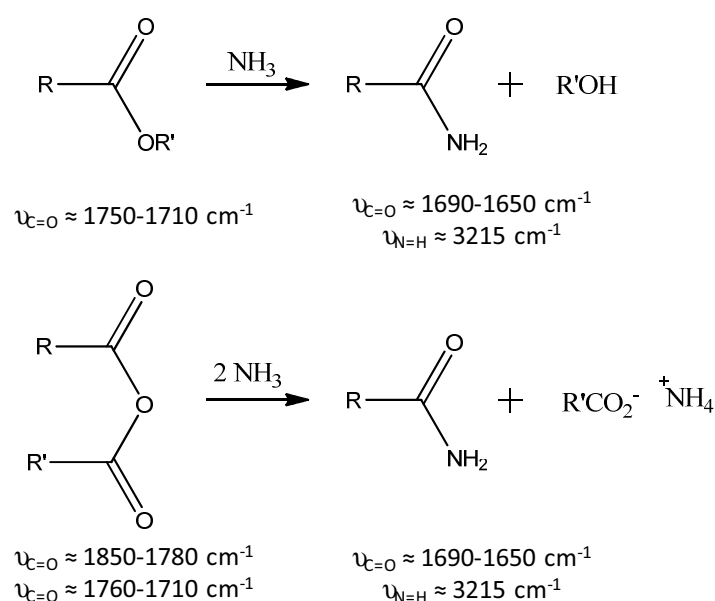


Figure 15: Réactions de dérivation par l'ammoniac des esters et des anhydrides en amides.

D'un point de vue pratique, l'échantillon (film d'épaisseur de 100µm) est placé dans un réacteur en polyéthylène. Un dégazage de 5 minutes à l'argon est effectué avant de faire circuler l'ammoniac, tout d'abord à fort débit pendant 1 minute, puis à plus faible débit pendant 15 minutes à 1 heure. Une fois le traitement terminé, le réacteur est purgé à l'azote pendant 5 minutes. L'échantillon est analysé avant et après traitement par spectroscopie IR.

3.2.2 Traitement au tétrafluorure de soufre (SF₄)

Le SF₄ réagit avec les groupements hydroxyles des acides carboxyliques, alcools et hydroperoxydes pour les substituer par un atome de fluor (**Figure 12**) [5]. En revanche, il ne réagit pas avec les autres composés carbonylés.

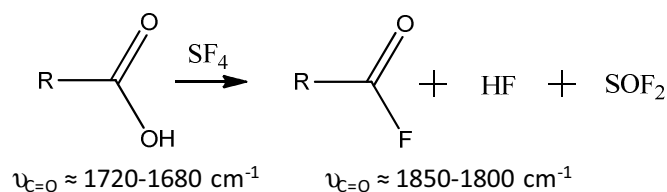


Figure 16: Réaction de dérivation par SF₄ des acides carboxyliques en fluorure d'acyles

SF₄ est un gaz très réactif : en présence d'eau, il s'hydrolyse pour former de l'acide fluorhydrique (HF). Il est donc nécessaire de prendre des précautions : l'échantillon (film d'épaisseur de 100 µm) est placé dans un réacteur en téflon, branché en sortie sur un bain de soude saturée. Avant d'injecter le gaz dans le réacteur à fort débit pendant 1 minute, ce dernier est purgé 10 minutes avec de l'argon. Le réacteur est ensuite isolé pendant le reste du traitement. Enfin, il est purgé à l'argon pendant 10-15 minutes et l'échantillon est analysé par spectroscopie IR.

3.3 Analyses thermiques

3.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant x mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermiques (cristallisation d'un polymère) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon. Elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères. L'ensemble de ces phénomènes est décrit en **Figure 13**.

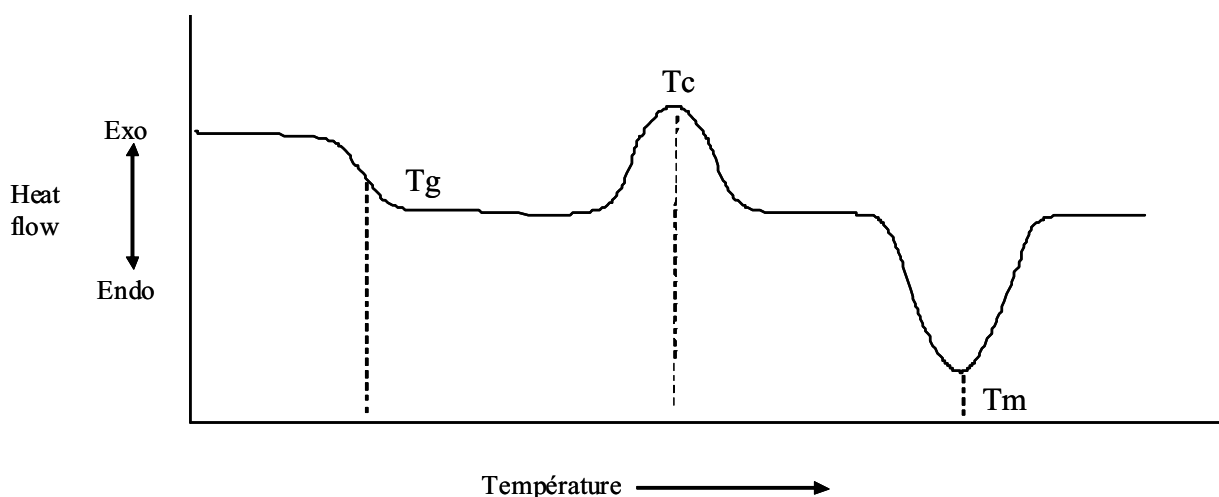


Figure 17: Transitions d'un polymère déterminées par DSC. T_g, transition vitreuse ; T_c, cristallisation ; T_m, fusion.

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 822^e équipé d'un système de refroidissement '*intracooler*' permettant de descendre jusqu'à -70 °C. Pour

l'étude de l'évolution des températures de transition vitreuse et de fusion au cours du vieillissement, environ 5 mg de polymère ont été placés dans un creuset de 40 μ L en aluminium et la vitesse de chauffe appliquée était de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous un flux d'air sec.

3.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure la variation de la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à une température dans une atmosphère contrôlée.

L'appareil utilisé dans cette étude est un ATG-DSC1 STAR[®] System de la marque Mettler toledo. Le taux de charge en ATH dans l'isolant de câble, est déterminé par pyrolyse de l'échantillon en ATG (30 à 1000°C rampe de montée en température : 10°C/min).

3.3.3 Temps d'induction à l'oxydation (OIT)

Les pertes physiques et chimiques en antioxydants (en particulier de type capteurs de radicaux) présents dans les isolants ont été étudiées par la mesure du Temps d'Induction à l'Oxydation (OIT) à 213.8°C (valeur déterminée au cours du développement de la méthode d'analyse de l'isolant de câble). La valeur d'OIT correspond au temps nécessaire pour amorcer l'oxydation de l'isolant du câble sous oxygène pur en condition isotherme.

Ces mesures, répétées trois fois pour estimer la dispersion des résultats, ont été effectuées à l'aide d'un appareil DSC 131 Evo de marque SETARAM. Des échantillons de 10 mg sont placés dans des creusets en aluminium; le profil de température appliqué pour une mesure d'OIT est illustré par la **Figure 14** [17][18].

La méthode d'analyse comprend les étapes suivantes :

- L'échantillon est chauffé sous atmosphère inerte (azote) à une vitesse de 50°C par minute jusqu'à 10°C en dessous de la température d'essai $T_e = 213,8^{\circ}\text{C}$. La vitesse de chauffage est alors réduit à 5°C par minute jusqu'à la température d'essai. L'échantillon est alors maintenu pendant 2 min à la température d'essai sous azote pour stabilisation du système.

- L'atmosphère d'azote est alors remplacée par l'oxygène à température constante. L'oxydation exothermique est alors détectée par un rapide accroissement du débit de chaleur.
- L'intervalle de temps entre l'introduction de l'oxygène et le début de l'oxydation de l'échantillon est alors déterminé. Cet intervalle de temps représente le Temps d'Induction à l'Oxydation, également appelé OIT.

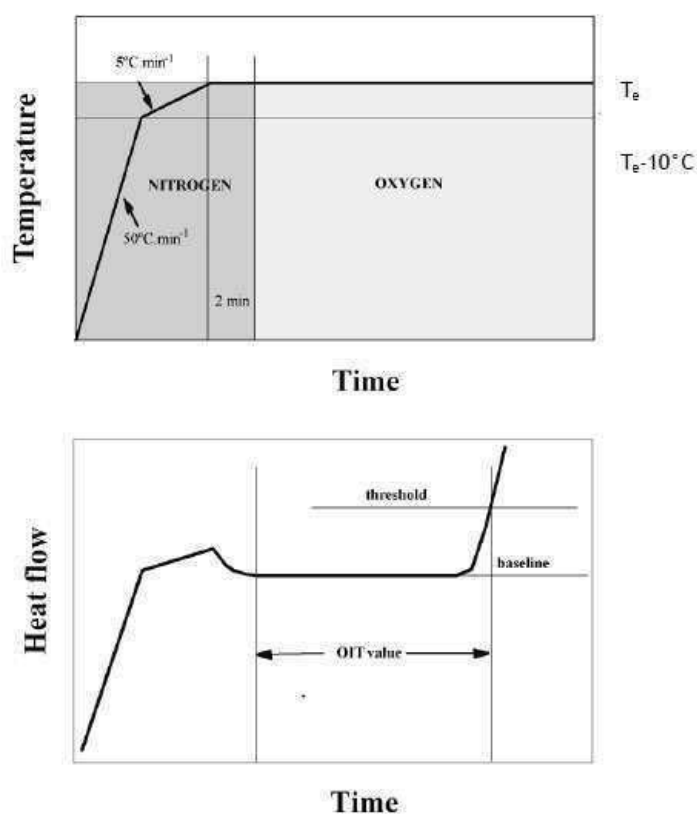


Figure 18: Mesure d'OIT; Profil de température et thermogramme

3.3.4 Analyse thermoporosimétrique

La thermoporosimétrie est par définition l'étude et la caractérisation de la distribution des tailles de pores d'un matériau par calorimétrie. Cette technique est basée sur l'analyse calorimétrique du changement de phase d'un solvant (comme le P-xylène) confiné dans un milieu poreux [6].

La thermoporosimétrie repose sur l'analyse du thermogramme de changement d'état d'un solvant connu à l'intérieur d'un polymère réticulé. On peut ainsi déterminer la

distribution de taille des mailles (R_p) par mesure de la température de transition de phase, puis, dans un deuxième temps, la distribution de volume des mailles (V_p) par quantification de l'énergie nécessaire à la transformation. Cette technique est détaillée en annexe 1.

3.3.5 Mesures de gonflement

On appelle *gel* un réticulat de polymère dans lequel est inclus un solvant. La dénomination de gel peut cependant aussi bien désigner le matériau obtenu par réticulation des chaînes en présence de solvant, que le matériau préparé à l'état condensé et gonflé ultérieurement [7].

Le gonflement des polymères réticulés est un phénomène étroitement lié à leurs propriétés élastiques. Les polymères réticulés sont insolubles dans tous les solvants, y compris ceux qui dissolvent le polymère linéaire de départ. Ces derniers solvants ont toutefois la propriété de gonfler les réticulats. Le point de gel correspond à l'instant où se forme par réticulation un réseau tridimensionnel qui conduit à la formation d'une fraction insoluble de polymère appelée gel [8].

Les mesures de fraction de gel sont couramment employées pour mettre en évidence les phénomènes de réticulation qui se produisent au cours du vieillissement de matériaux [9][10][11]. Cette mesure gravimétrique consiste à mesurer le pourcentage de polymère réticulé par comparaison entre le poids du polymère avant extraction des produits de faible masse molaire par un solvant de gonflement adapté et le poids du polymère après extraction.

Un paramètre couramment utilisé est la fraction de gel G_f :

$$G_f = \frac{P_{\text{polymère sec après extraction}}}{P_{\text{polymère avant extraction}}}.$$

Les produits de faible masse molaire sont extraits du polymère de poids $P_{\text{polymère avant extraction}}$ par du p-xylène à l'aide d'un chauffage à reflux, pendant 48 heures (environ 30 mg d'échantillon). Après extraction des produits de faible masse molaire, le polymère est immergé dans du p-xylène froid pendant 24 heures afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique de gonflement ; l'échantillon gonflé est ensuite pesé toutes les 15 secondes sur un intervalle de temps de 5 minutes (le chronomètre est déclenché lorsque le gel est sorti du p-xylène). La valeur de P_g (masse du l'échantillon gonflé) est déterminée en traçant la droite $P_g = f(\text{temps})$ et en extrapolant à $t=0$. L'échantillon de polymère est ensuite séché à l'étuve sous vide jusqu'à poids constant ($P_{\text{polymère sec après extraction}} = P_s$).

La connaissance de $P_{\text{polymère avant extraction}}$ et de P_s permet de déterminer la fraction de gel G_f . La connaissance de P_g et de P_s permet de déterminer le taux de gonflement.

3.4 Analyses chromatographiques

3.4.1 Micro-extraction en phase solide couplée à la chromatographie en phase gaz

La micro-extraction en phase solide (SPME) repose sur l'adsorption de composés chimiques sur une phase polymère supportée par une fibre en silice. En fonction de la tension de vapeur des composés recherchés, l'adsorption sur la fibre SPME peut être conduite soit en mode espace de tête (headspace), soit en mode immersion. Dans le cadre de ce travail, les expériences sont réalisées en mode espace de tête, c'est-à-dire que la fibre adsorbe les analytes d'intérêt dans la phase gazeuse située au-dessus de la matrice solide. Une fois concentrés sur la fibre SPME, les composés chimiques sont désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse (GC).

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont être séparées en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et de la température du four. A la sortie de la colonne, un détecteur type spectromètre de masse (MS) est utilisé.

Le film de polymère (~ 150 mg) est introduit dans un flacon scellé de 20 mL muni d'un septum en silicone puis il est vieilli dans une étuve ventilée. Tout de suite après le vieillissement, la fibre est introduite dans le flacon 10 min à 25°C pour adsorber les composés qui sont directement désorbés du film. L'aiguille de la fibre SPME est introduite dans le flacon en traversant le septum. La fibre SPME est ensuite rétractée dans l'aiguille et le tout est retiré du flacon. Enfin, on transfère manuellement l'ensemble dans l'injecteur de la chromatographie en phase gaz pour désorber la fibre SPME à 250°C pendant 10 min avant le début de l'analyse par GC-MS.

La fibre SPME utilisée est une fibre 75 mm carboxen-polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS) fournie par Supelco (Bellefonte, PA, USA). Elle est conditionnée à 250°C pendant 10 min avant chaque utilisation. Les analyses GC-MS sont réalisées à l'aide d'une chromatographie en phase gaz GC2010 de marque Shimadzu, en interface avec un

spectromètre de masse (GC2010S de Shimadzu). La colonne capillaire en silice fondue fait 30 m de long avec un diamètre interne de 0,25 mm et avec une phase stationnaire polaire type ZB Wax Plus(Supelco, BelleFonte, PA, USA). La température de la colonne est programmée de 35°C (10 min de maintien) à 120°C à 5°C min⁻¹ (1 min de maintien). Puis la température est encore augmentée jusqu'à 250°C à 10°C min⁻¹ avec un palier de 10 min maintenu à 250 °C. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec une pression constante de 13.5 kPa et un débit de 0.6 mL.min⁻¹. La température de la ligne de transfert est fixée à 250°C et la température de la source d'ions est fixée à 200°C.

L'ionisation se fait par impact électronique avec une énergie de 70 V. Les spectres de masse ainsi que les chromatogrammes reconstruits sont obtenus en faisant un balayage dans une gamme de masse m/z 40-900.

3.5 Analyses structurales

3.5.1 Diffraction des rayons X

Les expériences de diffusion de rayons X sont effectuées sur un PANalyticalX'Pert Pro rayons X sur poudre diffractomètre (géométrie-de Bragg Brentano θ - θ) équipé d'un détecteur X'Celerator scientifique et Ag anticathode ($K\alpha_1 = 0,5594 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 0,5608 \text{ \AA}$).

Les conditions d'enregistrement définies ci-après ont été validées par Demel *et al.* [12]. Les échantillons (7 cm * 7 cm) sont placés sur une platine de support d'échantillon. Les données sont enregistrées sur la plage 2-130°(2 θ) en utilisant des fentes de divergence variables avec une longueur de l'échantillon irradiée constante de 10 mm et une taille de pas de 0,01671°. La magnitude de vecteur de diffusion Q est de 20 $\text{\AA}^{-1}$.

Pour assurer de bonnes statistiques de diffusion et un rapport signal-bruit, plusieurs cadres sont collectés résultant en un temps d'exposition globale de 48 heures. La somme des motifs et leur conversion à 0,03° pseudo-fixe-fente ont été effectuées en utilisant le PANalyticalX'Pert Haut logiciel Score Plus. La diffusion de l'air a été prise en compte par la mesure du diffractomètre fond vide. Les données ont été normalisées et transformée vers le PDF $G(r)$ en utilisant le logiciel PDFgetX3 [13].

3.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisées lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage sont réalisés au pôle technologique 2MATech d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP avec les détecteurs d'électrons secondaires SE2. Les échantillons sont déposés à la surface d'un film adhésif de carbone puis observés sous vide en mode HV (High Vacuum) avec une HT de 10 kV. Au préalable, les échantillons sont métallisés Or, afin de rendre leur surface conductrice. Les images sont réalisées en surface et en tranche (après fracture dans l'azote liquide).

3.6 Analyses mécaniques

3.6.1 Mesures d'allongement à la rupture

Les mesures d'allongement à la rupture sont réalisées chez NEXANS à l'aide d'une machine d'essais mécaniques de marque Monsanto T2000 équipée de mâchoires pneumatiques. Ces mesures consistent à déterminer la capacité d'un matériau à s'allonger avant rupture lorsqu'il est sollicité en traction.

La distance initiale entre les extensomètres a été fixée à 10 mm et l'échantillon est étiré à une vitesse de 250 mm min^{-1} pour les échantillons modèles, et 50 mm min^{-1} pour les éprouvettes tubulaires de l'isolant. L'éprouvette est étirée suivant son axe longitudinal jusqu'à la rupture, l'allongement (A%) et la force appliquée sont alors enregistrés.

La préparation des éprouvettes diffère en fonction de la géométrie des échantillons (isolant ou échantillon modèle).

3.6.1.1 Isolant du câble contrôle-commande

Les isolants de faible diamètre nécessitent la préparation d'éprouvettes tubulaires de 5 cm. Pour éviter des problèmes de relâchement de l'éprouvette au niveau des mors durant l'essai, des morceaux de 8 mm d'une gaine thermo-rétractable (diamètre intérieur 3.2 mm)

sont fixées sur les extrémités des éprouvettes. Chaque point expérimental résulte du calcul de la moyenne d'au moins cinq mesures exploitables.

3.6.1.2 Echantillons modèles

La préparation d'éprouvettes haltères de type H3, représentées sur la Figure 17, est applicable aux échantillons modèles. Les dimensions des éprouvettes H3 sont données dans la figure ci-dessous.

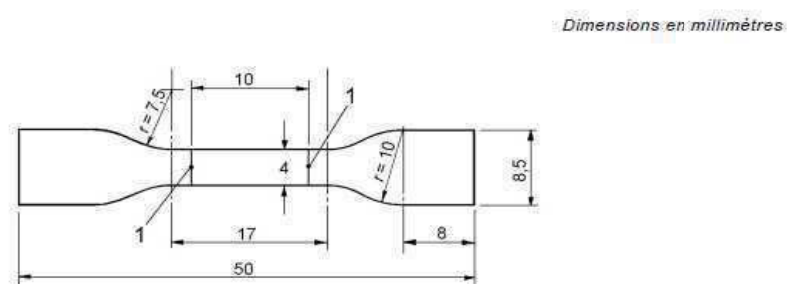


Figure 19: Eprouvette haltère type H3

La mise au point des méthodes de mesures d'allongement à la rupture est effectuée sur la base des normes françaises et internationales applicables [14][15]. Chaque point expérimental résulte du calcul de la moyenne d'au moins cinq mesures exploitables.

3.7 Mesures des propriétés électriques

Les mesures électriques sont effectuées chez NEXANS sur des plaques de 1 mm d'épaisseur et d'environ 50 cm² de surface. L'échantillon est positionné entre deux électrodes conductrices (diamètre de 43 mm) traversées par un champ électrique (cf. **Figure 18**).

La résistance d'isolement a été mesurée à l'aide d'un mégohmmètre programmable Sefelec M1501P. Pour la détermination de la résistance d'isolement, un potentiel en courant continu de 500 V a été appliqué sur l'échantillon pendant 60 s avant la lecture de la valeur [16].

Les mesures de capacité ont été effectuées à l'aide d'un pont Hameg RLC fonctionnant à une tension sinusoïdale à une fréquence de 1000 Hz à 1 V. Les formules ci-dessous permettent de calculer la résistivité (a) et la permittivité (b)

$$(a) \quad \rho = \frac{R * S}{l} \qquad (b) \quad C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \frac{S}{l}$$

ε_r : Permittivité relative ou constant di -électrique, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$, ρ : Résistivité ($\Omega.m$),
R: Résistance d'isolement (Ω), S: surface cellule de mesure, l: épaisseur de l'échantillon, C: capacité (pF).

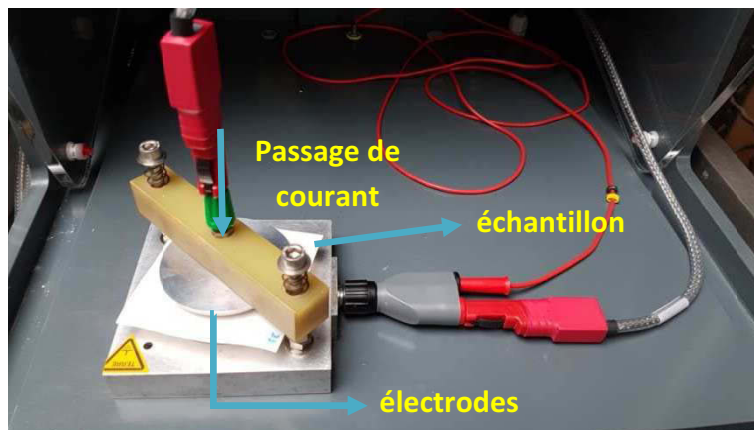


Figure 20: Branchement des électrodes.

4. CONCLUSION

Les techniques décrites dans ce chapitre 2 vont nous permettre de mettre en œuvre une analyse multi-échelle, de la structure chimique des polymères (analyses spectroscopiques) jusqu'aux propriétés macroscopiques des isolants des câbles (allongement à la rupture et caractéristiques électriques des échantillons) en passant par l'étude de la structure macromoléculaire (gonflement, DSC, ATG, thermoporosimétrie, DRX).

Ainsi nous pourrions déterminer s'il existe un lien entre les différentes évolutions, c'est-à-dire s'il est possible de corréler la perte des propriétés macroscopiques (propriétés mécaniques et électriques) des isolants du câble et des échantillons modèles à l'évolution de leur structure chimique.

**CHAPITRE 3: THERMOOXIDATIVE
DEGRADATION OF CROSSLINKED
EVA/EPDM COPOLYMERS: IMPACT OF
ALUMINIUM TRIHYDRATE (ATH) FILLER
INCORPORATION**

Introduction

Il a été mentionné, dans l'introduction générale de ce manuscrit, qu'en régime normal de fonctionnement de réacteur nucléaire les câbles doivent supporter un débit de dose moyen de $0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$ à une température inférieure à 50°C . Les deux contraintes susceptibles d'induire le vieillissement de l'isolant du câble sont donc l'irradiation gamma et/ou la température.

Ce chapitre est consacré à l'étude du vieillissement thermique des matériaux modèles. Cette étude a été réalisée à 100°C , température classiquement utilisée au laboratoire pour accélérer le vieillissement thermique des polymères. De plus, les données techniques des câbles mentionnent une température maximale d'utilisation de 60°C et une température maximale sur l'âme de cuivre (donc en contact avec l'isolant) de 90°C [1]. Il est donc indispensable de faire un vieillissement à une température supérieure pour caractériser une éventuelle dégradation après un temps de vieillissement raisonnable. Des vieillissements aux températures d'intérêt spécifié par les données techniques du câble [1] ont aussi été réalisés à 60°C et 90°C afin de répondre à des questions soulevées au cours de l'avancement de la thèse.

Dans le présent chapitre, l'objectif est comprendre l'impact de la température sur les matériaux modèles aux différentes échelles : du niveau moléculaire, pour comprendre les mécanismes de thermooxydation des polymères, jusqu'au niveau macroscopique des propriétés du matériau. Les objectifs principaux sont : i) identifier les produits d'oxydation ; ii) sur cette base, élucider les mécanismes de vieillissement ; iii) mettre en évidence le rôle joué par les charges ATH ; iv) comprendre l'impact des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires sur l'évolution des propriétés physico-chimiques et macroscopiques du matériau vieilli.

Ce chapitre se présente sous forme d'un article qui sera soumis dans une revue à comité de lecture. Ce chapitre est focalisé sur l'étude de deux matériaux, décrits dans le chapitre 2: le mélange EVA/EPDM et le composite EVA/EPDM/ATH; la comparaison de ces deux formulations devant permettre de mettre en évidence le rôle joué par les charges. Il est important de rappeler que le composite, de composition très proche de celle de l'isolant du câble, est chargé avec 60% d'ATH. Du fait de ce taux élevé de charge, il nous a semblé nécessaire de faire en préambule une caractérisation fine tant du polymère que de la charge dans le composite. Cette caractérisation initiale a été réalisée grâce à une collaboration avec le Pr. Christine Taviot-Guého de l'équipe MI de l'ICCF.

En annexe seront plus brièvement reportés les résultats obtenus avec les trois autres matériaux modèles présentés dans le chapitre 2, à savoir : EVA/DCP/ATH, EVA/SILANE/ATH, PE/SILANE/ATH (le silane est un agent de réticulation en remplacement de la réticulation au peroxyde DCP).

Thermooxidative degradation of crosslinked EVA/EPDM copolymers: impact of Aluminium TriHydrate (ATH) filler incorporation

Ahmedou Sidi^{1,2,3}, Jean-François Larché⁴, Christine Taviot-Gueho^{2,5}, Juliette Colombani¹¹,
Agnès Rivaton^{2, 3*}

¹ Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie (L2EC)-IRSN Centre CEA
Cadarache, 13115 St-Paul-Lez-Durance, France

² Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-
Ferrand, F-63000 Clermont-Ferrand, France

³ CNRS, UMR 6296, ICCF, Equipe Photochimie, BP 80026, F-63171 Aubière, France

⁴ Nexans Research Center, 29 rue du Pré Gaudry, 69353 Lyon Cedex 07, France

⁵ CNRS, UMR 6296, ICCF, Equipe Matériaux Inorganiques, BP 80026, F-63171 Aubière,
France

Abstract

Reliability of insulating materials of cables used in Nuclear Power Plants is crucial for safety reasons. This study is focused on the impact of thermal oxidation on model composites of insulating materials based on cross-linked mixture by DCP (Dicumyl Peroxide) of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) highly loaded (60%) with ATH (Aluminium TriHydrate) filler. As the influence of micrometric-size filler particles on the thermooxidative degradation of composites is scarcely documented and controversial, the first step of the study is to elucidate the effect of ATH filler incorporation in the EVA/EPDM copolymer. The second step is to study the effect of ATH filler upon the thermooxidative ageing at 100°C of the samples. Thermoporosimetry analysis of pristine samples revealed that the pores size within the polymer matrix is dramatically increased in the filled composite. Moreover, Pair Distribution Functions (PDFs) of the polymer and the filler determined from the XRD data revealed that the ATH filler is modified during the processing step of the composite. These chemical and physical modifications detected in the pristine samples allow then to explain why the ATH filler has various effects on the chemical and

¹ Corresponding authors :

E-mail address: juliette.colombani@irsn.fr (J. Colombani)

Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie (L2EC)-IRSN Centre CEA
Cadarache, 13115 St-Paul-Lez-Durance , France

E-mail address: agnes.rivaton@uca.fr (A. Rivaton)

CNRS, UMR 6296, ICCF, Equipe Photochimie, BP 80026, F-63171 Aubière, France

structural modifications of the composites, and finally why the filled sample loses very rapidly its mechanical properties. Basically, ATH effects are ambivalent as a result of the high amount of ATH filler in the EVA/EPDM copolymer: it is more appropriate to consider the composite as being a polymer dispersed in a filler rather than a filler dispersed in a polymer.

Keywords: *composite, Al(OH)₃, EVA, degradation, thermooxidation, cables*

1. INTRODUCTION

One major problem associated with the applications of polymers is their instability to ageing. The degradation resulting from effects of light, heat, radiations, oxygen, moisture, pollutants, provokes dramatic changes of the polymer properties. The consequences of the ageing can be observed by a modification of the physical and chemical characteristics of the polymer, and a degradation of the engineering properties of the material. Most of the properties degradation results from chemical changes of the polymer [2]. Therefore, in order to make a full description of the material degradation, it is necessary to establish the relationships between the successive levels of investigation: chemical analysis at the molecular scale, characterization of local mobility and organization, investigations at the nano-scale of the associations of macromolecules, investigations at the microscopic level, and investigations at the macroscopic scale with the degradation of the use properties of the polymeric material. This work concerns insulating materials used in electric cables as ageing effects might induce serious problems in nuclear power plants in link with their potential extension of operation duration [3]. More precisely, the present work focuses on insulating materials used in the 3rd generation of Instrumentation and Control cables installed in Nuclear Power Plants. Model composites of insulating materials (no stabilizer) are based on a cross-linked mixture of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) loaded with ATH (Aluminum TriHydrate). These model formulas have been chosen to highlight the role of the different components in the ageing phenomena. Under normal operating conditions, cables are exposed to a dose rate of 0.1 Gy h⁻¹, at a temperature of 50°C. Temperature and gamma radiation can affect the cables components: oxidative degradation of the insulating material might provoke the deterioration of the electrical properties of the cables [4]. The present work deals with the sole thermo-oxidation of model composites. Indeed, the temperature can reach

90°C inside the cable by Joule effect, and it was demonstrated that temperature could be the main degrading factor upon radiooxidative ageing [5].

The first aim of this work is to link chemical degradation and macroscopic properties through the examination of the thermooxidation mechanisms at various levels. Previous studies devoted to the thermal ageing of EVA based materials reveal the formation of different types of oxidation products accompanied by the yellowing of the polymer [6]. To our knowledge no multiscale analysis, trying to correlate chemical and structural modifications of the degraded material with the macroscopic properties, was performed. Additionally, highlighting the degradation mechanism should allow to identify a sensitive molecular indicator of the loss of the functional properties of the composite upon ageing [2]. The second aim of this work is to demonstrate the influence of the ATH filler on the degradation of the EVA/EPDM copolymer. This is a key point as the insulating material of cables is filled with 60% of ATH playing the role of flame retardants. It appears that the influence of micrometric-size filler particles on the thermooxidative degradation of composites is scarcely documented and controversial [7][8]. Some papers were devoted to study the influence of ATH filler on the evolution of the mechanical properties of EPDM submitted to radiooxidative degradation [9][10]. These studies have shown that the presence of fillers accelerates the degradation process but no unambiguous explanation for the observed phenomena was proposed [7]. A more recent study revealed the presence of a higher amount of chain scissions along the EPDM chains close to the ATH filler [7]. The authors concluded that complementary investigations would be required in order to better understand the reason why an enhancement of chain scissions phenomenon occurs in the vicinity of the filler which is supposed to be inert.

In order to get further insights on the influence of the ATH filler on EVA/EPDM composites submitted to thermooxidative ageing, the structure and morphology of pristine composites with and without (w and w/o) ATH filler has been investigated with accurate methods such as thermoporosimetry [11] and XRD analysis using Pair Distribution Functions (PDFs) [12]. Both techniques allow revealing chemical and physical modifications resulting from the incorporation of ATH filler in the composites. In light of these characterizations, we then tried to highlight the degradation at different scales: the chemical structure (formation of oxidation products and their repartition within the degraded material), the occurrence of chain scissions phenomena and the consequences on the crystallinity, the mechanical properties at high deformation (elongation at break) and finally the evolution of some electrical properties

(resistivity/permittivity). The combination of these characterizations allows suggesting the reason why the filled composite loses very rapidly its mechanical properties.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Composite samples were based on a blend of copolymer ethylene-vinyl acetate (EVA) and ethylene propylene diene monomer (EPDM) with 80% EVA and 20% EPDM, filled with aluminium trihydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) denoted ATH. The EVA/EPDM copolymer was supplied by ExxonMobil Chemical, grade Escorenes UL00014, with the following properties: vinyl acetate co-monomer content = 14% by weight, density = 0.937 g.cm^{-3} , melting point = 94°C , the EPDM are based on 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), supplied by Dow Chemical Company the trade name NORDEL IP 4820P. The molar content of EPDM was 85% ethylene, 10% propylene, 5% diene. The commercially available ATH Apyral 40CD ($d = 2.4 \text{ g.cm}^{-3}$; $\text{SSA} = 3.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $D_{50} = 1.3 \text{ }\mu\text{m}$) was supplied by Nabaltec.

Processing of composites

EVA and EPDM are compounded with fillers in an internal mixer Brabender 300 cm^3 at 120°C with rotors speed 20 rpm. The polymers are first introduced and the filler was mixed for 10-15 min. Dicumyl peroxide (DCP) was introduced on an external mixer at $100\text{-}115^\circ\text{C}$ and sheets were produced. These sheets were pressed at 180°C under 200 bar for 5-6 min, according to rheometry results, in order to achieve 90% of peroxide cross-linking of the EVA/EPDM blend.

2.2 Characterizations

Thermoporosimetry and gel fraction measurements

The **gel fraction** was measured by refluxing samples in boiling *p*-xylene at 138°C for two days and subsequently by drying in a vacuum oven for several days. The gel fraction was calculated by dividing the remaining mass by the original mass of polymer. Percentage of the insoluble part of the sample containing fillers and EVA/EPDM was normalized to the polymer content only.

Thermoporosimetry measurements were then performed with these swollen samples. Thermoporosimetry is a particular application of DSC. The basic principle of thermoporosimetry has been widely reported in the literature [13]. Basically, when a liquid is confined inside a small volume, its crystallization temperature decreases depending on the size of the space in which the liquid is trapped. The relationship between the decrease of crystallization temperature ($\Delta T = T_p - T_0$) and the pore size (R_p) is given by the Gibbs–Thomson equation (eqn (1)).

$$\Delta T = T_p - T_0 = \frac{2\sigma_{SL}\cos(\theta)T_0}{\Delta H_m\rho_s R_p} \approx \frac{k}{\Delta H_m R_p} \quad (1)$$

where T_p is the melting temperature of a liquid confined in a pore of radius R_p , T_0 is the normal melting temperature of the liquid, σ_{SL} is the surface energy of the solid/liquid interface, θ is the contact angle, ΔH_m is the melting enthalpy, ρ_s is the density of the solid and k is a constant.

To establish the relationship between R_p and ΔT and transform the crystallization thermogram of the confined liquid into pore size distributions, it is necessary to perform a calibration [14] [15] using a set of mesoporous silica whose pore size distributions are known and have been determined by an alternative method (usually by gas sorption). A calibration with *p*-xylene as a probe has been performed in a previous work [16].

Thermal analysis

Heat of fusion of the samples was analyzed by a Mettler–Toledo 822 DSC Differential Scanning Calorimeter calibrated with Indium. Thermograms for samples of 6-7 mg were recorded in two consecutive runs: a first heating from - 60 to 120°C, followed by cooling from 120 to - 60°C. The experiments were performed at a heating and cooling rate of 10°C min⁻¹. The degree of crystallinity of samples was calculated by using 290 J.g⁻¹ as heat of fusion for 100% crystalline PE [17].

Permeability measurements

Oxygen Transmission Rate (OTR) of EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH was analyzed in MOCON OXTRAN 2/21. Specimens having circular shape with thickness of 230 µm and diameter of 2.5 cm were conditioned at room temperature for a minimum of 4 hours. The test

conditions used for the determination of the OTR samples were 23°C, vector gas N₂+ 5% H₂. The resulting permeability was recorded as cc.[m².day]⁻¹.

X-ray diffraction (PDF analysis)

The X-ray scattering experiments were performed on a PANalytical X'Pert Pro X-ray powder diffractometer (Bragg Brentano θ - θ geometry) equipped with an X'Celerator Scientific detector. The measurements done on Al(OH)₃ filler alone to observe the effect of a thermal treatment at 180°C were carried out using a copper anticathode ($K\alpha_1=1.54059\text{\AA}$, $K\alpha_2=1.54442\text{\AA}$). The samples were placed on a back-loading sample holder and the measurements were performed in continuous scanning mode with the following setting conditions: beam mask = 10 mm, divergence slits = 1/2, detector active length=2.022°, scan range=2–70°, steps size=0.01671° and counting time = 100 s. The measurements done for subsequent PDF (Pair Distribution Function) analysis were recorded using a silver anticathode ($K\alpha_1=0.55942\text{\AA}$, $K\alpha_2=0.56381\text{\AA}$). The recording conditions defined hereafter have been validated elsewhere [18]. The polymer sheets were placed on a sample bracket stage. The data were recorded over the range 2-130°(2 θ) using variable divergence slits with a constant irradiated sample length of 10 mm and a step size of 0.01671°. The corresponding accessible maximum scattering vector Q magnitude is 20 $\text{\AA}^{-1}$ although 18 $\text{\AA}^{-1}$ was used as a cut-off value during the PDF analysis. To ensure good scattering statistics and a high signal-to-noise ratio, several frames were collected resulting in an overall exposure time of 48 hours. The summation of the patterns and their conversion to corresponding 0.03° pseudo-fixed-slit data were performed using the PANalytical X'Pert High Score Plus software. The air scattering was taken into account by measuring the empty diffractometer background. The data were normalized and Fourier transformed to the PDF G(r) using the PDFgetX3 software [19].

Infrared spectrometry

The infrared (IR) spectra were recorded in transmission mode with a Nicolet Magna-IR 760 FTIR spectrophotometer (32 scans summation, nominal resolution of 4 cm^{-1}). The oxidation products profile were determined by IR-microspectroscopy following the procedure described in [20]. Oxidized plaques of about 1 mm thickness were sliced with a cryogenic microtome and the spectra were then recorded at every $10\text{ }\mu\text{m}$ from the surface towards the bulk of the sample.

Chemical derivatization treatments

Most of the oxidation products were identified using chemical derivatization treatments that selectively convert the oxidation products into groups with different IR characteristics [21]. Sulphur tetrafluoride (SF_4), ammonia (NH_3) treatments were all conducted using a previously described procedure [21][22].

HS-SPME-GC-MS analysis

Samples were aged in sealed vials to collect the volatile thermodegradation products according to a previously described procedure [23]. Carboxene-PDMS fibre (75 mm) was used to extract the volatile products, and the extraction time was 10 min at 70°C . The volatile compounds were analyzed with gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) analysis using a 6890 Agilent GC coupled with a 5973 Agilent MS. The GC was equipped with a Supelcowax TM 10 column ($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}$). Splitless injections were used (2 min). The temperature of the GC injector was 250°C , and the oven temperature was programmed for 35°C for 10 min with subsequent increase to 200°C at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Mass spectra were acquired under the electron ionisation mode (EI) at 70V, and recorded from 40 m/z to 900 m/z at 1 Hz.

Scanning Electronic Microscopy (SEM)

The SEM micrographs were recorded using a ZEISS Supra 55VP scanning electron microscope operating under high vacuum at 3kV using a secondary electron detector (EverharteThornley detector). The samples were metallized using an 'Au coating' and then attached to either a piece of film or an adhesive carbon film to observe the film surface or installed between two metallic folds to observe the film cross sections.

Mechanical properties

Mechanical properties have been measured using dumbbell shaped samples punched from the 1 mm sheets according to the IEC 60811-501. The specimens were tested using a Monsanto T2000 tensile testing machine (max. measuring range of 1 kN) at an elongation rate of 250 mm.min⁻¹ and at 25°C, 50% Relative Humidity (RH) . Five samples from each reference were tested.

Electricals properties

Electricals characterizations were performed on 1 mm thick films samples. Insulation Resistance (IR) was measured using a Sefelec M1501P programmable Megohmmeter. For the insulation resistance determination, a dc potential of 500 V was applied to the insulation for 60 s prior to reading. The Capacitance measurements were carried out using a Hameg RLC bridge operating at a sinusoidal voltage at a frequency of 1000 Hz at 1 V. For both the insulation resistance and the capacitance assessment, test samples (sheets) were placed between two round plane electrodes with a diameter of 43 mm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Morphological and chemical characterization of pristine materials

The morphology of EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH films composites was characterized before ageing thanks to DSC, thermoporosimetry and swelling rate measurements.

Thermoporosimetry measurements were performed on samples w and w/o filler, using 250 microns thick films. Results reported in **Figure 1** show that the mean diameters within the polymer matrix of the composites are distributed around 5 Å for the unfilled sample while the mean diameters of the filled sample has a wider distribution centered around 1000 Å. Thanks to this accurate characterization, it is possible to conclude that the presence of the ATH filler increases the distribution of mesh sizes in the polymer matrix of the composite sample, whereas one could have thought *a priori* that fillers could act as nucleation points during the curing step making the filled composite denser and free of pores.

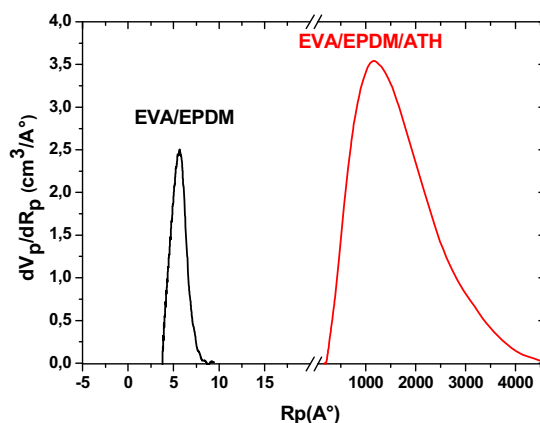


Figure 21: Mesh size distributions of the volumes confining *p*-xylene for EVA/EPDM sample (black) and EVA/EPDM/ATH composite (red).

To confirm this result, swelling measurements were performed in *p*-xylene. Results reported in **Table 1** show that filled composites swell more than the unfilled materials which confirm the results obtained with thermoporosimetry. Two assumptions could be made to explain such a difference: either DCP is adsorbed in the filler and is therefore unavailable for the polymer crosslink, or the presence of DCP modifies the crosslinking kinetics because the mixture is heterogeneous.

Table 4 : Swelling ratio, crystallinity and OTR values of 1 mm thick plates

Samples	Swelling ratio	normalized Swelling ratio (%)	Crystallinity (%)	Melting Temperature (°C)	OTR (cc.[m ² .day] ⁻¹)
EVA/EPDM	200	200	25 ± 2	79 ± 1	2100
EVA/EPDM/ATH	160	270	25 ± 2	79 ± 1	933

However, the mesh size is not representative of the oxygen permeability of the film composites. Indeed, OTR (Oxygen Transmission Rate) measurements reported in **Table 1** indicate a two times higher value for the unfilled composite compared to the filled composite. One can suggest that filler incorporation increase tortuosity and therefore acts as a barrier to oxygen diffusion as observed in nanocomposites [24].

The presence of ATH filler has no impact on the global crystallinity of the EVA/EPDM fraction. As shown in **Table 1**, samples w and w/o ATH have approximately the same melting

temperature ($\sim 79^\circ\text{C}$) and the same crystallinity ($\sim 25\%$) (see also DSC thermograms in **Figure S1**).

To get more accurate information on the crystallinity, XRD measurements were performed on all samples and the patterns are given in the Supporting Information (**Figure S2**). For ATH filler and EVA/EPDM/ATH composites, the Pair Distribution Functions (PDFs) were extracted from the X ray powder diffraction data, to probe the structure of ATH under the conditions of formation of EVA/EPDM composites. In addition, whereas there is a poor interfacial adhesion between polyolefin compounds and filler [25], it could be anticipated that it is not the case for EVA/EPDM composites. In addition, the crosslinking process performed at 180°C could modify it.

The PDF is a total scattering technique treating on an equal basis Bragg and diffuse scattering. It directly provides atom-to-atom distances in the material on length-scales from a few angstroms to tens of nanometers depending on the size of the coherent domains [26]. The PDF describes the distribution of inter-atomic distances in a material regardless of the degree of ordering. Thus, it is a powerful technique for studying amorphous, poorly crystalline and disordered materials. Let us first examine the PDF of $\text{Al}(\text{OH})_3$ ATH presented in **Figure 2**.

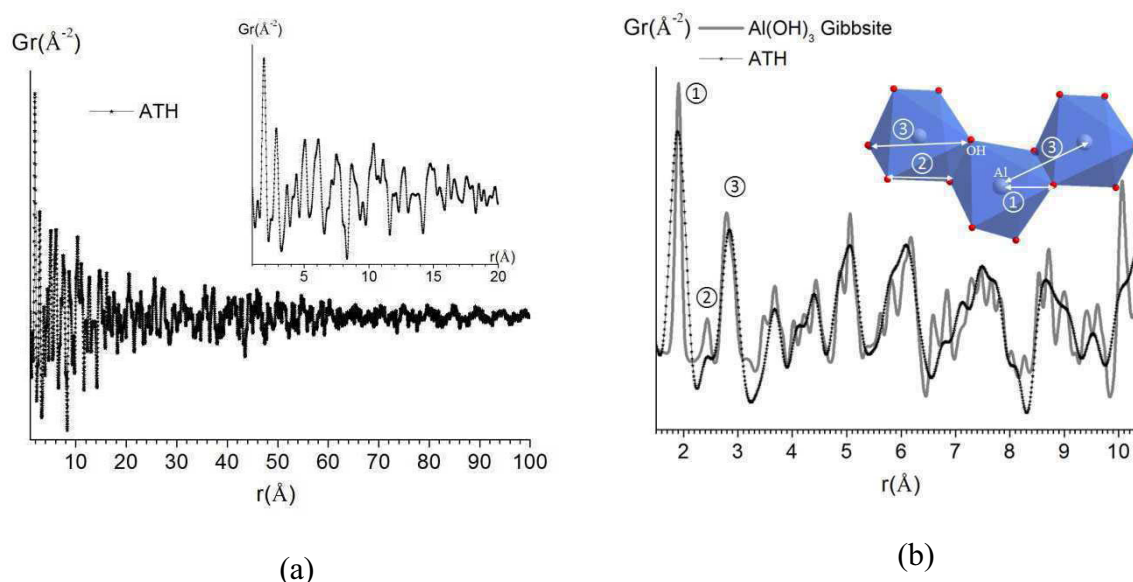


Figure 2: (a) Experimental pair distribution function of ATH compared to (b) the theoretical patterns of highly ordered $\text{Al}(\text{OH})_3$ gibbsite. Atomic pair correlations at around $1.9 \text{ \AA}$ and $2.5 \text{ \AA}$ belong to Al-OH and OH-OH distances in $\text{Al}(\text{OH})_6$ octahedron, at about $2.9 \text{ \AA}$ to Al-Al and OH-OH distances between second nearest neighbours.

Focusing on the short range region distance below 10 Å (**Figure 2(b)**), the PDF signal of ATH looks very similar to the simulated PDF of gibbsite considering the structure published by Saalfeld *et al.* [27]. The structure of gibbsite displayed in **Figure 3** consists of layers of edge-shared $\text{Al}(\text{OH})_6$ octahedra with Al ions occupying two thirds of the octahedral interstices within the layers creating ordered vacancies. The stacking of the layers is obtained via hydrogen bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (2.781-2.888 Å) between facing OH groups of successive layers. The superposition of these layers and the hexagonal arrangement of Al ions lead to channels through the lattice parallel to the c -stacking axis. The interlayer distance d can be defined from the distance between Al ions of adjacent layers situated directly opposite to each other and a value of 4.868 Å ($c/2$) is thus obtained.

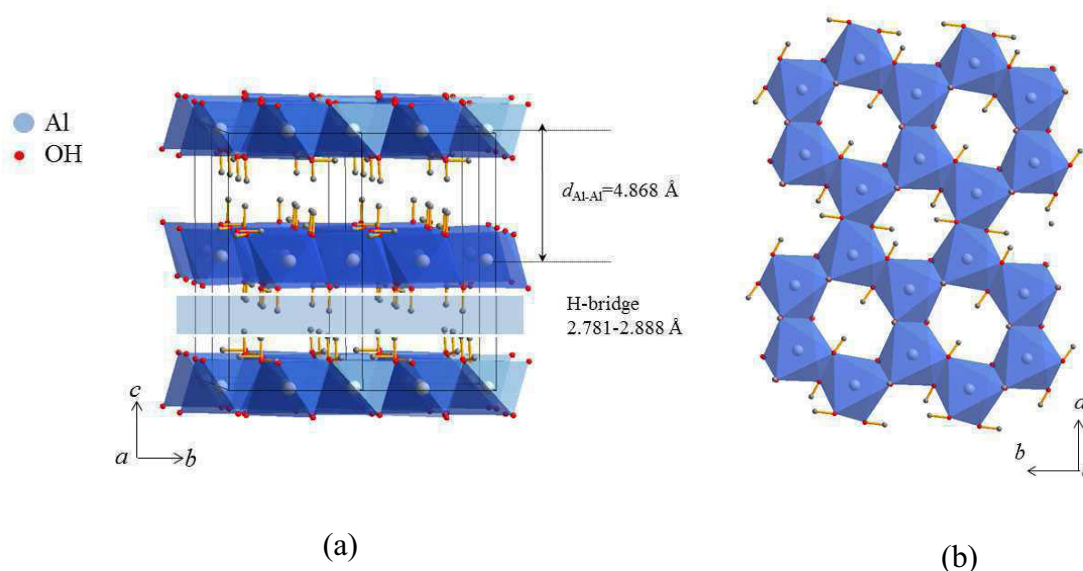


Figure 3: Lamellar structure of $\text{Al}(\text{OH})_3$ according to Saalfeld *et al.* [27] represented (a) along the c -stacking direction and (b) in the (a,b) plane.

The first peaks on ATH PDF can thus be assigned to distances between nearest neighbours i.e. Al-OH (1.831-1.947 Å) and OH-OH (2.419-2.463, 2.707-2.885, 2.985-3.454 Å) bonds within each $\text{Al}(\text{OH})_6$ octahedron, also Al-Al (2.883-2.948 Å) in neighbouring octahedra as depicted in the inset of **Figure 2(b)**. As the number of possible pairs increases with the interatomic distances, the PDF peaks become broader. Contributions of pairs of atoms belonging to the adjacent hydroxides layers (interlayer contributions) are also expected for r values beyond the hydrogen-bridge distance i.e. up to ~ 2.8 Å. The oscillations of the PDF curve remain visible up to 100 Å and although the amplitude falls off quickly above 20 Å, the PDF peaks seem to

correlate to the gibbsite structure in the whole range indicating grain size or coherent domains of at least 100 Å in diameter; this early attenuation of the oscillations is likely to be due to the limited Q-resolution of our X-ray data.

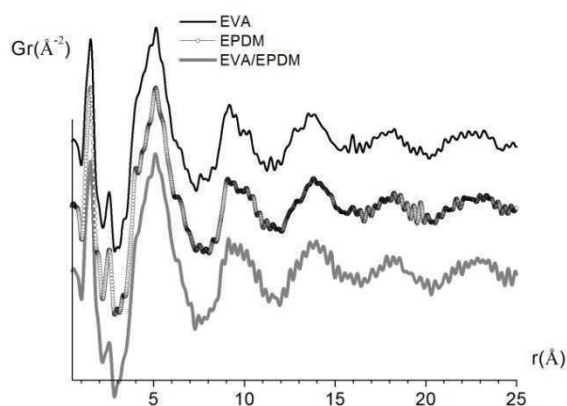


Figure 4: Pair distribution functions of EVA, EPDM and EVA/EPDM (from top to bottom).

The PDF of EVA, EDPM and EVA/EDPM blend given in **Figure 4** show broad features in agreement with the short-range lattice periodicity of polymers in general. In addition, there are a variety of interactions in polymers, intra and intermolecular bonds including covalent bonds and Van Der Waals interactions, that are differentially expressed on the PDF [28]. In the present case, the r -region below 3 Å only contains intramolecular distances between atoms that are connected by covalent bonds, plus second- or third-nearest neighbours. Since covalent bonds are very strong, the displacements are correlated and the corresponding PDF peaks are very sharp. The prominent feature centred at ~ 1.5 Å contains information on the first neighbour coordination environments around carbon and oxygen atoms that is C-O single bond at ~ 1.42 Å, C-C at ~ 1.53 Å, C=O double bond at ~ 1.21 Å and C=C at ~ 1.34 Å [29]. The second peak at 2.5 Å, less intense, is assigned to second or third neighbour interactions. In the distance range 3.0-8.0 Å, there is probably an overlap of intramolecular and intermolecular distances. Beyond, the PDF must only contain intermolecular distances and since the molecules are held together by Van Der Waals interactions, these intermolecular peaks appear much broader. Owing to the strong similarities between the PDF of EVA and EDPM samples, the PDF of EVA/EDPM blend is also very similar and no comment on the miscibility or the resulting packing structure for the blend can be made.

In **Figure 5** the PDF of EVA/EDPM blend and the one of the composite filled with 60 weight % of ATH are compared. Concerning the composite, the amount of ATH filler being important, its contribution is predominant in the PDF of the composite. The contribution of the polymer alone is only visible as a left shoulder on the first peak at ~ 1.5 Å. Nevertheless, many differences exist between the PDF of the composite and those of the individual components, meaning that this composite is not simply a physical mixture of EVA/EDPM and ATH. For instance, the broad peak observed at ~ 4.2 Å is not found in either component alone while the peak observed at ~ 3.7 Å in ATH has completely disappeared in the composite. It is also interesting to note that the most significant changes are observed in the r region located between 3.0 Å and 5.0 Å which coincides with the interlayer distance of ATH ~ 4.8 Å and the hydrogen-bridge distance ~ 2.8 Å. This leads us to speculate a possible intercalation of some segments of the polymer structure into the interlayer space of ATH. Furthermore, in the whole range of distances, the correlation peaks that originate from ATH component are broader than in the raw material, suggesting a structural disorder probably occurring during the processing of the composite. The hypothesis of a possible ATH dehydration was put aside. Indeed, the XRD analysis reported in SI (**Figure S3**) of ATH subjected to a thermal treatment at 180°C for 6 minutes shows no significant difference with the starting materials. Besides, it was previously shown by ATG that water elimination only occurs at 250°C [30].

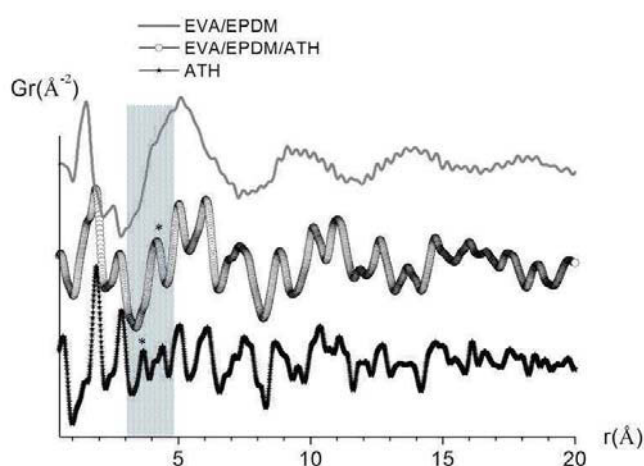


Figure 5: Pair distribution functions of EVA/EPDM, EVA/EPDM/ATH and ATH from top to bottom; correlation pairs at about 3.7 Å in ATH and about 4.2 Å in the composite are noted by an asterisk.

As a conclusion, the important finding, namely the reactivity of ATH filler in the interfacial region, leading to the probable intercalation of some segments of the polymer structure into the interlayer space of ATH during the processing step, could then play a significant role in the resistance of the composite to ageing.

3.2 Thermoxidative ageing of composites at 100°C

Modification of the chemical structure

Thermooxidation experiments were performed at 100°C. As previously reported (see **Table 1** and also **Figure S1** in Supporting information) the T_m of both materials, EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH, is $\sim 80^\circ\text{C}$. It means that this thermooxidation study performed at 100°C will involve the amorphous molten state. It is noteworthy that we also tried to perform a thermooxidation study at 60°C : no oxidation was observed after 8000 hours of exposure.

Thermooxidation of EVA/EPDM blend at 100°C leads to notable modifications in the IR spectra of the composites (**Figure 6**). In order to ease the characterization of these modifications, the spectra obtained by subtraction of spectra from the initial spectrum recorded after ageing duration are presented. We observe in **Figure 6(b)** the development of a broad band in the hydroxyl domain ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) corresponding to the formation of alcohols, carboxylic acids and hydroperoxides. The maximum around 3400 cm^{-1} is attributed to hydrogen bonded --OH stretch of oxidation groups [31][32].

The evolution in the domain of carbonyls ($1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, **Figure 6(c)**) is complicated by the presence of the pristine vinyl acetate ester band group, but it can be observed that two main bands appear in the domain of carbonyls: the most intense is located around 1714 cm^{-1} , it appears at the beginning of the ageing and may reveal the presence of carboxylic acids. The less intense band at 1778 cm^{-1} may reveal the presence of lactones or anhydrides [33]. Chemical derivatization treatments with SF_4 and NH_3 will validate these attributions (**Figures 9 and 10**).

We cannot exclude other IR bands formation, which could be either masked by the initial vinyl acetate tape of EVA and / or with difficulty be separated from the two major bands in the frequency domain. Importantly the evolution of the EVA/EPDM/ATH composite (not shown) reveals the same evolution, except the fact that due to the presence of ATH it is not possible to monitor the evolution of the spectra in the hydroxyl domain.

In **Figure 6 (d)** we observe the formation of IR bands at 1409 and 1170 cm^{-1} . The vibration at 1409 cm^{-1} can be attributed to the deformation vibration of methylene type groups and the band at 1170 cm^{-1} corresponds the groups stretching vibration C-C-O alcohol [19][20].

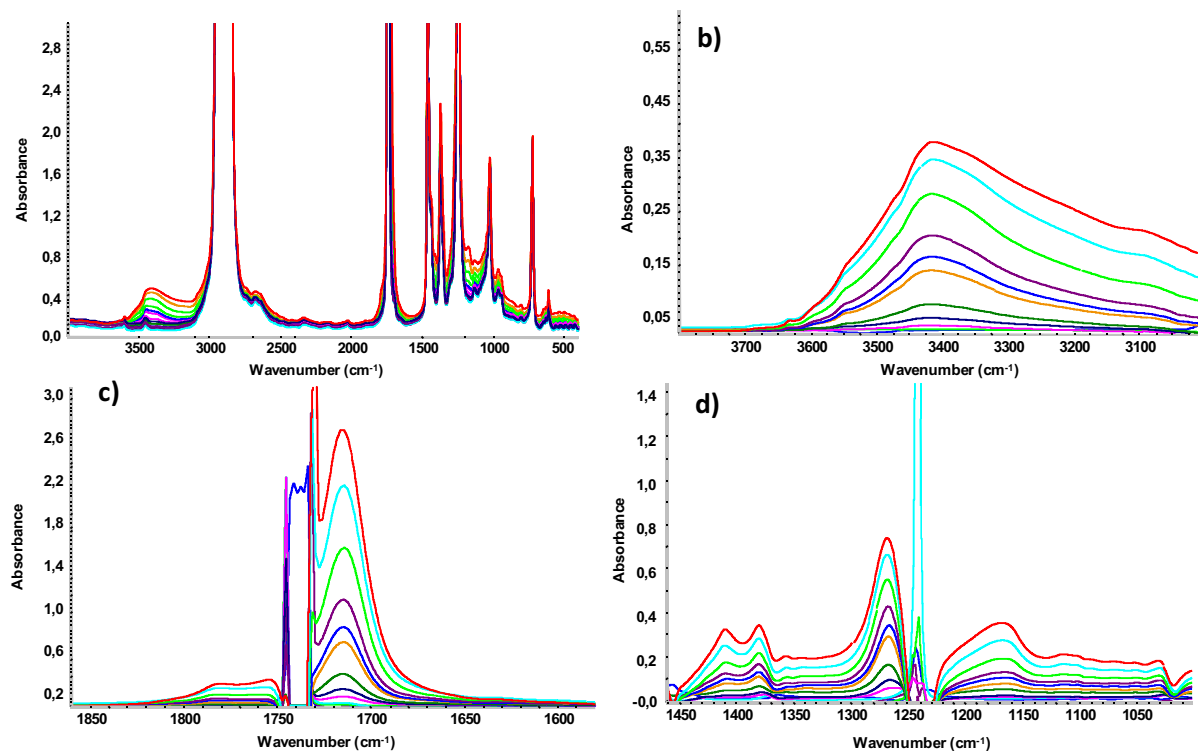


Figure 6 : IR spectra of an EVA/EPDM film thermooxidized at 100°C during 260 hours; (a) direct spectra in the spectral range 4000-400 cm^{-1} ; (b,c,d) subtracted spectra ($F_t - F_0$) in the 3800-3000 cm^{-1} , 1900-1500 cm^{-1} and 1400-1000 cm^{-1} spectral range respectively.

From evolutions reported in **Figure 6**, two approaches are explored. In order to compare the degradation rates of both samples (w and w/o filler) and highlight the effect of the filler on the oxidation of the composite, it is necessary to determine if there is an oxidation profile within the oxidized samples (**Figure 8**). Then, the identification of the oxidation products (chain products as well as those susceptible to migrate out of the film) will allow proposing the main degradation mechanism of the composite (**Scheme 1**).

3.2.1.1 Oxidation profiles and oxidation rates

The thermooxidation rates of EVA/EPDM blend and EVA/EPDM/ATH composite can be compared by measuring the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} (as measured on the subtracted previous IR spectra). As only the polymer is oxidized, it is necessary to report the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} to the amount of polymer in the composite. To do this,

the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} was divided by the initial absorbance at 1370 cm^{-1} . It also enables to get away from weak thickness differences between the aged materials which are $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ thick. These data are plotted in **Figure 7** as a function of the oxidation time.

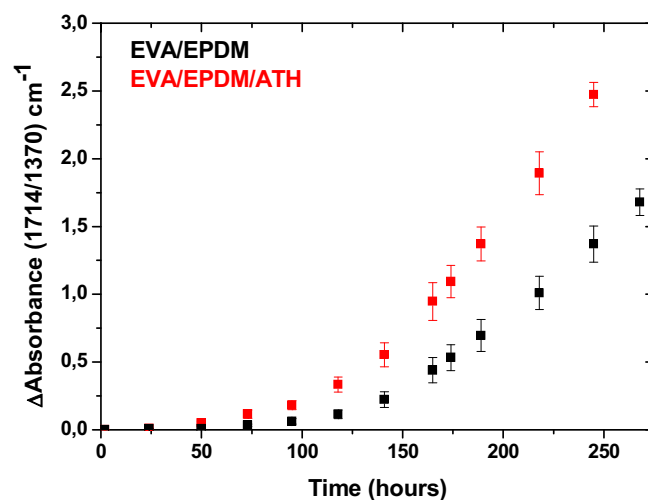


Figure 7: Variations of absorbance at 1714 cm^{-1} divided by the initial absorbance at 1370 cm^{-1} as a function of ageing duration at 100°C for two films ($100\text{ }\mu\text{m}$) : EVA/EPDM blend and EVA/EPDM/ATH composite.

Curves in **Figure 7** reveal that the presence of the filler accelerates the oxidation kinetics of the polymer. We have previously shown that the OTR is two time higher for the filled composite compared to the unfilled one. Therefore limitation by oxygen cannot come into play to explain this effect, since the lower oxygen permeability within the EVA/EPDM/ATH composite could mitigate the observed higher oxidation rate. It is also important to ensure that there is no oxidation profile within $150\text{ }\mu\text{m}$ thick films. Analysis of the oxidation products distribution within oxidized matrix was made for 1 mm EVA/EPDM blend and EVA/EPDM/ATH composite thermally oxidized for 280 hours at 100°C . **Figure 8** shows the results obtained using the variation in absorbance at 1714 cm^{-1} as a distribution of the oxidation products within the thickness of the plates.

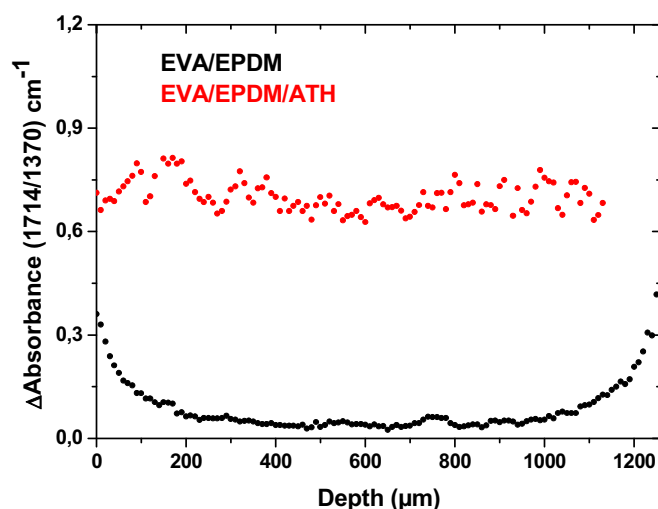


Figure 8: Oxidation profile measured by micro-IR spectroscopy in EVA/EPDM blend (black) and EVA/EPDM/ATH composite (red) after 280h of thermal oxidation at 100°C

Curves reported in **Figure 8** clearly show that no oxidation profile occurs in the filled composite whereas the oxidation process is heterogeneously distributed within the unfilled sample. This is a counter-intuitive result as the OTR is two times higher for the unfilled sample. It should be noted that the filled composite contains 60% of ATH and that the ATH is not oxidized. Therefore there is more oxygen available to oxidize the polymer in the composite and this could counterbalance a lower OTR. Coming back to the oxidation profiles, shifting from 1 mm thick film to 150 μm thin film, no profile occurs in this latter case as oxygen can diffuse from both side of the 150 μm thin film. One explanation that could be given to explain the reason why the oxidation rate of the composite is higher than the one of the unfilled film is a pro-degradant effect induced by ATH. The PDF/XRD data reported above confirm therefore this assumption and the explanation of Gabrielle *et al.* for EPDM/ATH systems [7]. PDF results allowed speculating a probable intercalation of some segments of the polymer structure into the interlayer space of ATH. Besides, impurities, and in particular transition metals, are well-known to potentially accelerate the oxidation rate of polymer materials [34]. With respect to this point, the concentration of Fe, Cu, Co and Mn residues in the ATH filler was measured to be below 250 ppm. This fairly low concentration of impurities could participate in the higher degradation rate of the composite. A final possibility to consider is that the filler could modify the “pH” of the medium hence catalyzing the oxidation reactions. But we have no evidence to support this allegation.

3.2.1.2 Identification of the oxidation products

Treatment with sulfur tetrafluoride (SF_4) was used to identify carboxylic acids. SF_4 transforms the carboxylic acid into acid fluorides [35]. Films composites thermoxidized during 260 h at 100°C were exposed to SF_4 . 46 h of treatment were necessary for complete reaction of acid groups in the EVA/EPDM samples, as checked by total loss of the $-\text{OH}$ absorption at 3400 cm^{-1} . Reaction with SF_4 induces the complete loss of the acid carbonyl band at 1714 cm^{-1} (**Figure 9**) and the formation of two acid fluoride $\text{C}=\text{O}$ bands. The main species formed correspond to saturated acid fluorides characterized by a carbonyl vibration at 1840 cm^{-1} ; a quite lower amount of α - β unsaturated is also observed at 1811 cm^{-1} [21].

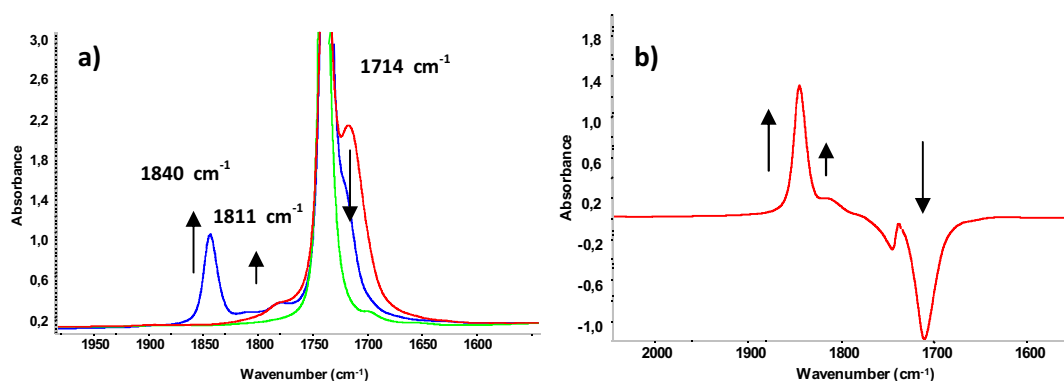


Figure 9: SF_4 treatment of EVA/EPDM films ($100\text{ }\mu\text{m}$) thermoxidized at 100°C for 260 hours, a) (red) before treatment; (blue) after treatment; (green) before ageing; b) subtraction: (after-before) treatment.

NH_3 treatments were also carried out on thermoxidized EVA/EPDM (filled and unfilled) films ($100\text{ }\mu\text{m}$). NH_3 reaction leads to a decrease in the carbonyl absorption around 1714 cm^{-1} and to the formation of a band at 1560 cm^{-1} (**Figure 10**). This absorption corresponds to the carboxylate ions band obtained by the neutralisation of carboxylic acids (1714 cm^{-1}) [36], confirming therefore the results of SF_4 treatments.

No absorption band around 1670 cm^{-1} , that could be attributed to amide resulting from the reaction of esters with NH_3 , was observed to be formed. It can then be concluded that the esters concentration in thermoxidized EVA/EPDM samples remains fairly low all over the ageing. It appears also that the band around 1778 cm^{-1} can still be observed after NH_3

treatment. Such a non-reactivity would suggest that the band observed at 1778 cm^{-1} is rather related to the presence of lactone rather to the one of anhydrides.

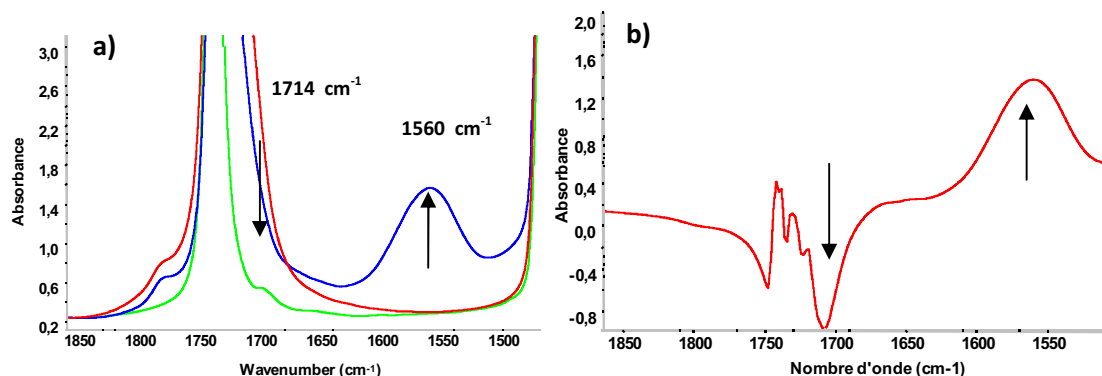


Figure 10: NH_3 treatment of EVA/EPDM films thermooxidised at 100°C during 330 h. a) (red) before treatment; (blue) after treatment; (green) before ageing. b) subtraction: (after-before) treatment.

Total concentrations of saturated carboxylic acids that accumulate during the thermooxidation of composites (filled and unfilled) during 200h at 100°C were determined by using the Beer-Lambert law, from the optical densities of the acid fluorides at 1840 cm^{-1} (**Figure 9**) and the molar extinction coefficient ($\epsilon = 650\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the saturated acid fluorides [32]).

$[\text{carboxylic acids}]_{\text{unfilled material}} = 245\text{ mmol/kg}$, $[\text{carboxylic acids}]_{\text{filled material}} = 477\text{ mmol/kg}$.

It can be concluded from this result that the main oxidation process in crosslinked EVA/EPDM blends w and w/o ATH filler is a chain scissions process leading to the formation of carboxylic acids as end-groups. Their accumulation in the samples occurs at a higher extent in the filled composite, compared to the unfilled one. This could be a consequence of the interfacial interactions between the polymer and the filler which have been formed during the curing step of the composite as evidenced by the previous PDF analysis.

3.2.1.3 Identification of volatile products

To identify the volatile products, HS-SPME-GC-MS experiments were performed. The GC-MS chromatogram, shown in **Figure 11**, shows that various low molecular weight products

have migrated into the gas phase after 300 h of thermooxidation at 100°C of EVA/EPDM samples.

The retention time, major fragments observed, molecular weight and the identification of the various gaseous products detected by HS-SPME-GC-MS are shown in **Table 2**.

It should be noted that the thermooxidation products at retention times of 22.13 (1), 28.11 (4) and 30.23 (5) minutes are the products mainly detected in the gas phase. They correspond respectively to the formation of acetic acid, acetophenone and pentanoic acid. It is noteworthy that the same products were identified in the case of the thermooxidized filled composite (not shown). Products 4 (28.11), 7 (17.06), 8 (24.25), 10 (30.77), and 11 (34.23) are attributed to thermal decomposition products of the crosslinking agent dicumyl peroxide (DCP) [37]. Other products were detected in the gas phase such as the benzoic acid, butanoic acid and butyrolactone, but in a lower amount.

In conclusion, HS-SPME-GC-MS analyzes confirm, on the one hand, the results obtained by chemical derivatization reactions with NH_3 and SF_4 , i.e. the formation of carboxylic acid as main oxidation products; and on the other hand, the presence of acetic acid in the gaseous phase demonstrating the degradation of the vinyl acetate group in the EVA part of the composite.

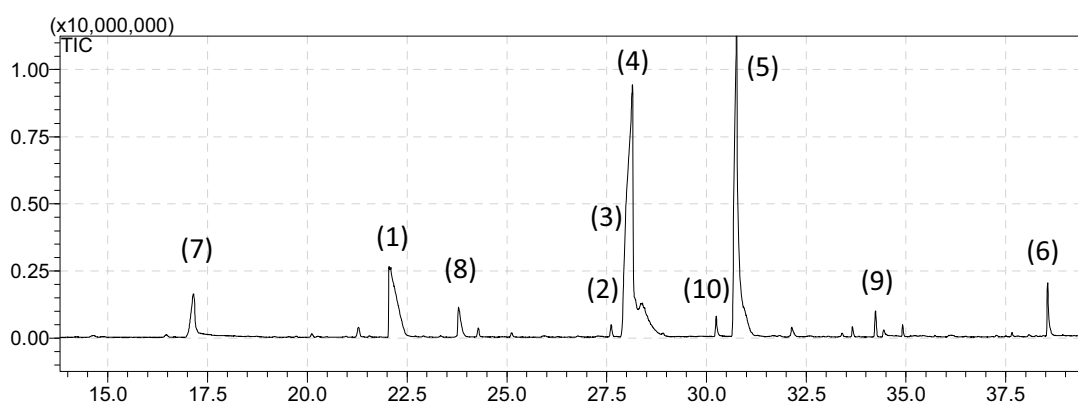


Figure 11: HS-SPME-GC-MS chromatogram of an EVA/EPDM sample thermooxidized at 100 ° C for 300 h.

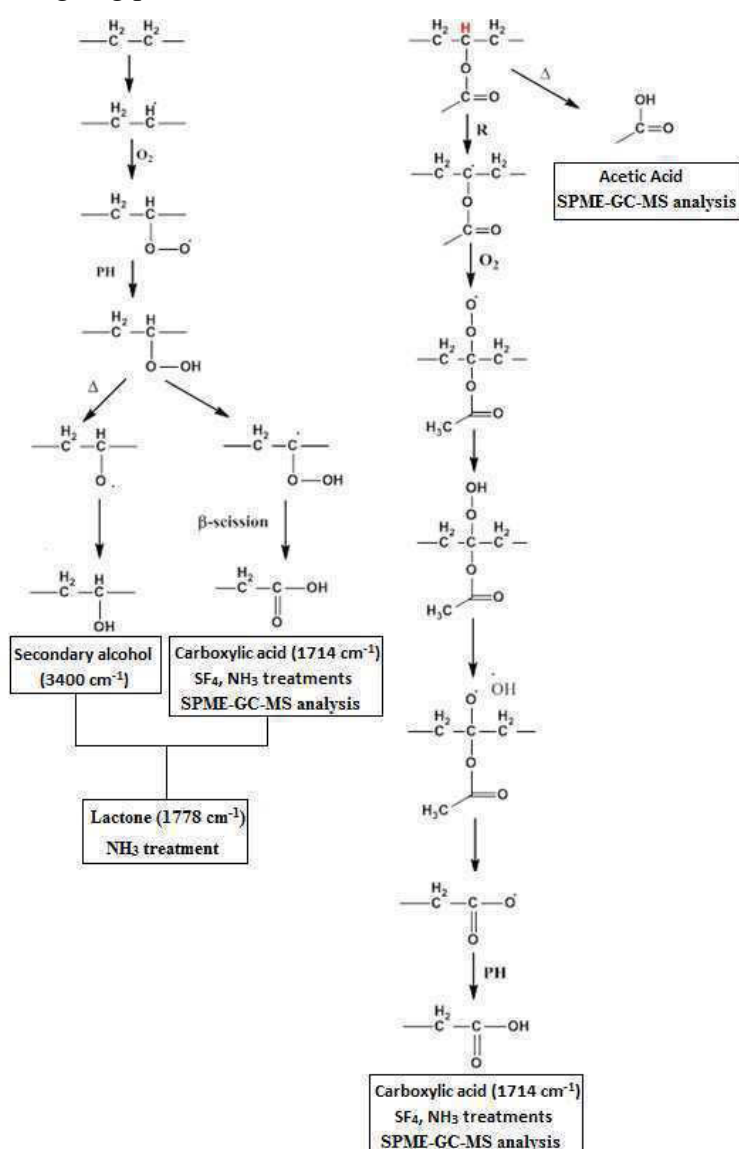
Table 5: Main volatile organic compounds released from thermooxidized EVA/EPDM sample by HS-SPME-GC-MS analysis: (*) Polymer degradation products, (") DCP thermal decomposition products.

Number	ret [min]	Main fragment, m/z	Molecular Weight (g mol ⁻¹)	Identification
1	22.13	60, 45	60.0	Acetic acid *
2	27.21	86, 56	86	Butyrolactone *
3	27.60	73, 60, 45	88.1	Butanoic acid *
4	28.11	120, 105, 77, 51	120	Acetophenone "
5	30.23	73,60,45	102.1	Pentanoic acid *
6	38.58	122, 105, 77, 51	78	Benzoic acid "
7	17.06	118, 103, 78, 51	118	α - Methylstyrene "
8	24.25	106, 77, 51	106	Benzaldehyde "
9	34.23	94, 66	94	Phenol "
10	30.77	121, 77, 51	136	Benzenemethanol, α,α -dimethyl "

3.2.1.4 Thermooxidation mechanism

The study of the thermal oxidation of EVA was performed by Glikman [38], Çopuroğlu [39] and Sultan [40]. In the presence of oxygen, thermal oxidation is induced by thermally unstable structures, generally hydroperoxides formed during synthesis and polymer processing. The EVA thermooxidation mechanism proposed in **Scheme 1** shows the two possible sites of oxidation: either the abstraction of a hydrogen atom on a tertiary carbon in α position of the acetate function (VA (vinyl acetate) part of the EVA, right side of Scheme 1) or on methylene group of the main chain (PE (Polyethylene) part of EVA or EPDM, left side of Scheme 1). One cannot exclude the involvement of minor oxidation processes on the EPDM parts. Delor *et al.* [41] reported that it lead to the formation of carboxylic acids and alcohols.

After hydrogen abstraction, conventionally, the radicals formed react rapidly to form hydroperoxides. Their thermal decomposition leads to the formation of alcohols, carboxylic acids and lactones. It was also noted that the cutoff of O-C bond in α position of the acetate function by temperature effect leads to the formation of acetic acid which has been detected in the gaseous phase. According to our results, it appears that oxidation of the tertiary carbon atoms (bearing the VA (vinyl acetate) pendant group) is the main oxidation process in the EVA/EPDM blend. This result was confirmed by IR-ATR measurements (not shown) which revealed a rapid decrease of the ester band at the surface of the oxidized films ($\sim 3 \mu\text{m}$) during the first steps of the ageing process.



Scheme 1: Mechanism of thermooxidation of EVA/EPDM adapted from [38].

Evolution of the Architecture and Microstructure

After highlighting the thermooxidation mechanism and the effect of ATH, the aim is to study the impact of the chain scissions process on the evolution of the architecture of the two samples. The characterization of the thermal properties and macromolecular architecture of the EVA/EPDM blend and EVA/EPDM/ATH composite were performed by DSC and gel fraction measurements upon the thermooxidative process. The results obtained by DSC are reported in **Figure 12**, they show that the thermal oxidation has induced a shift of the melting peak to higher temperatures for both composites, from 79°C to 90 °C. This change in the main peak suggests that the shorter macromolecular chains could reorganize to form entities having a higher melting point [42]. Indeed, as reported in Table 3, this change is accompanied by an increase in the crystallinity which corresponds to a chemical-crystallization process, as generally described for polyolefin oxidation [43]. For instance, Fayolle *et al.* [44] explained the thermooxidation of polyethylene by random chain scissions that lead to a decrease of molar mass and then to chemi-crystallisation.

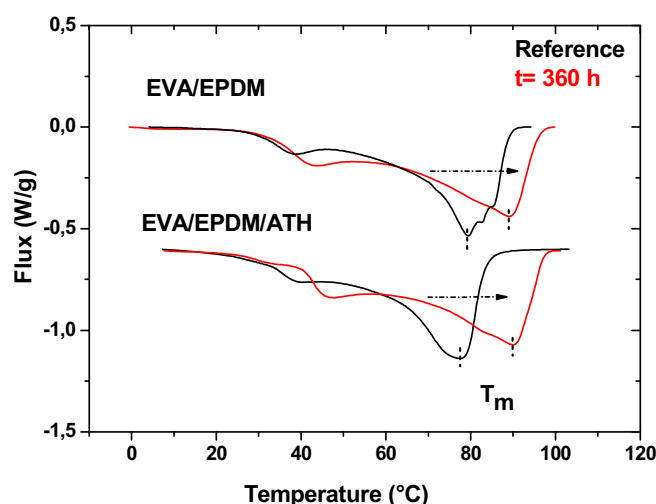


Figure 12: Heat flows during first heating DSC scans of aged composites at 100°C during 360 h.

Table 6: Melting temperature and crystallinity of 1 mm-thick samples of EVA/EPDM (w and w/o ATH) during thermo-oxidation at 100°C.

	Melting temperature (°C)		Cristallinity (%)	
	0 h	360 h	0 h	360 h
Thermooxidation at 100°C				
EVA/EPDM	79 ± 1	89 ± 1	25 ± 2	30 ± 2
EVA/EPDM/ATH	78 ± 1	90 ± 1	25 ± 2	33 ± 2

Gel fraction measurements was performed for both composites (w / wo ATH) and revealed a decrease of the gel fraction after ~ 75 h of thermooxidation (**Figure 13**). In order to propose a correlation between gel fraction evolution and the degradation mechanism, the kinetic curve of carboxylic acids build up (1714 cm^{-1}) is also plotted in **Figure 13**. The main observation is that the formation of the first chain scissions, as revealed by carboxylic acids formation, is concomitant with the gel fraction decreases and occurs immediately after ~75h of induction time (defined as the onset of the carbonyl growth). This correlation confirms that the chain scissions phenomena are the main process resulting from thermooxidation, and that the decrease in the gel fraction is a direct consequence of the oxidation process which promotes the formation of shorter chains terminated by carboxylic acid groups.

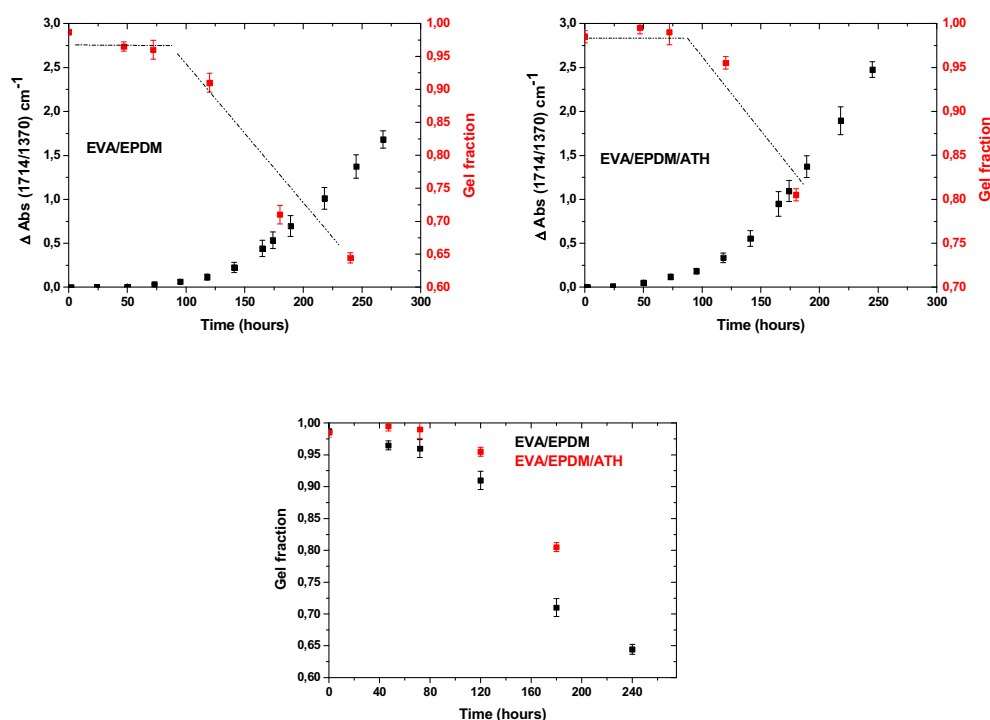


Figure 13: (Top) Evolution of gel fraction and formation of carboxylic acids (1714 cm⁻¹) during thermooxidation at 100°C. (Bottom) Evolution of the gel fractions in samples w and w/o ATH during thermooxidation at 100°C

An interesting observation was obtained by the direct comparison of the gel fractions in the samples w and w/o ATH filler. The decrease occurs at a slightly lower rate in the filled sample compared to the unfilled one whereas an opposite evolution was obtained by the measurement of carboxylic acids detected in films (absorbance at 1714 cm⁻¹, see **Figure 7**). The intensity of the band at 1714 cm⁻¹ is a measurement of carboxylic acids, being end-groups of long polymer chains or low molecular weight oxidation products (acetic acid and butanoic acid). It is worth recalling that part of the carboxylic acids is likely to migrate out of the film in the gas phase (SPME detection). And in the same way as ATH fillers act as physical barrier to oxygen diffusion, in the opposite direction they could also prevent the physical loss of carboxylic acids in the gas phase. Additionally, ATH filler could affect the polymer solubilization process.

The consequences of the chain scissions process on the microstructure of the two materials were then analyzed using scanning electron microscopy (SEM). SEM pictures of the surface before ageing show that the fillers are well dispersed and embedded in the polymer (**Figure**

14 (A)). After 200 h of thermo-oxidation, SEM images show important modifications of the composite microstructure. The surface of the EVA/EPDM/ATH composite reveals only the presence of fillers, whereas the surface of the unfilled composite revealed an increase in crystallinity (see **Figures S4** and **S5** in Supporting information). This accumulation of ATH filler at the surface of the film observed by SEM images is consistent with IR-ATR analysis of the surface ($\sim 3\ \mu\text{m}$ in depth) which revealed an enrichment of the surface of the composite in fillers. The disappearance of the polymer at the surface during the thermooxidation could be explained by massive chain scissions processes that occur during ageing, leading to the formation and then to the evacuation of low molecular weight in the gaseous phase. The same phenomenon of charge accumulation was previously observed when these composites were submitted to photooxidative degradation [30]. SEM studies were also carried out for fractures of the pristine composite (**Figure 14 (C)**) and after 200 h of thermooxidation (**Figure 14 (D)**). Images are consistent with surface analysis and confirm the formation of a $\sim 3\ \mu\text{m}$ surface layer only composed of fillers with the formation of holes resulting from the total degradation/volatilization of the polymer (see **Figure S5** in Supporting Information).

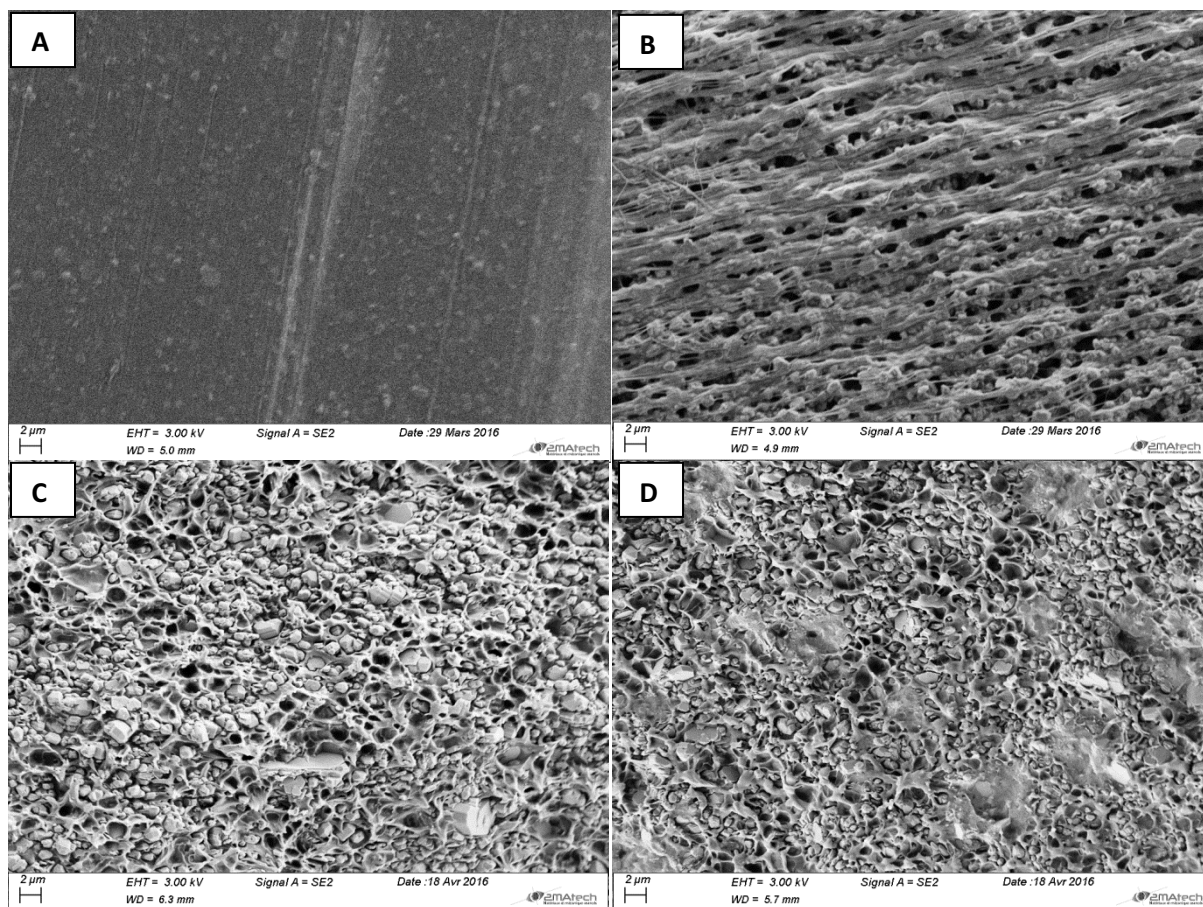


Figure 14: SEM pictures of EVA/EPDM/ATH at magnification *2000 (A): before ageing (surface). (B): after 200 h ageing (surface). (C): before ageing (fractures). (D): after 200 h of ageing (fractures).

No evolution of the ATH part of the composite is observed after the thermoxidative treatment at 100°C (24 hours) as shown in **Figure 15** which compares the PDF of the composite before and after treatment. In the whole range of r examined, the signals are almost superimposable indicating no more structural change for ATH filler once the composite is formed.

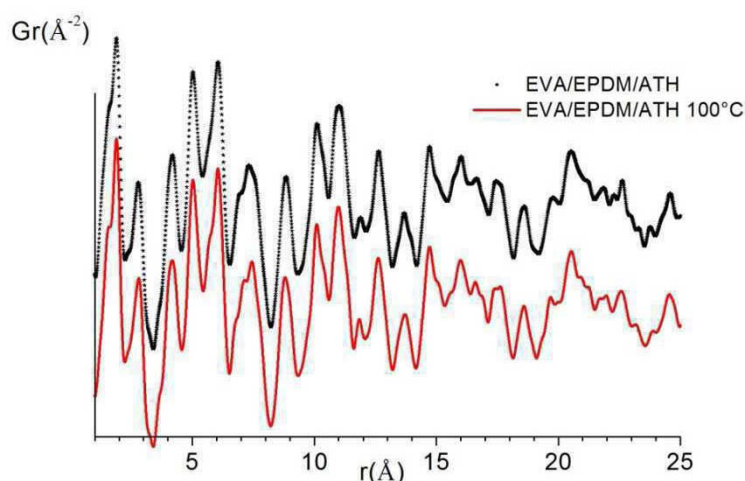


Figure 15: Pair distribution function of EVA/EPDM/ATH composite before (black scatter) and after the thermoxidative treatment at 100°C for 24 hours (red line).

Mechanical properties

The next step focuses on the impact of the chain scissions mechanism and topologic changes on the mechanical properties of the materials. The mechanical properties at a high deformation level (break) remain a key function in the final application. The changes of the elongation at break of 1 mm thick films were plotted versus thermooxidation duration in **Figure 16**. In order to make a relationship between mechanical properties and the chain scission process, the formation of oxidation products (carboxylic acids) determined by the measurement of the intensity of the IR band at 1714 cm^{-1} within $100\text{ }\mu\text{m}$ thin films was also plotted in **Figure 16**. It is clear that the behaviour is totally different for the two samples. In the case of the filled composite, the values of elongation at break decreases rapidly with the formation of carboxylic acids. In contrast, in the case of the unfilled composites the mechanical properties are maintained all over the oxidation process whereas the same amount of oxidation products is formed within the corresponding thin films.

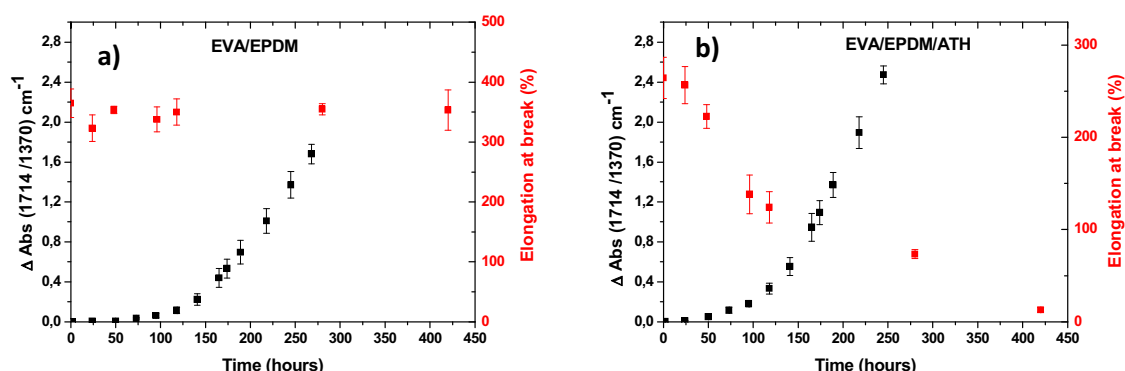


Figure 16: Increase of the absorbance at 1714 cm⁻¹ (black) measured in 150 μm thin films, elongation at break (red) versus oxidation time for unfilled (a) and filled (b) 1 mm thick film composites.

The important loss of mechanical properties occurring in the filled composites can be explained taking into account the previous results presented. The main point is related to the oxidation profiles determined for 1 mm thick film. It revealed that only the first 150 μm are oxidized in the case of the unfilled material whereas all the bulk of the filled material is oxidized. Even if the extent of the chain scission process is slightly less for the filled material (see **Figure 13**, bottom), the oxidation is found in the whole thickness and the amount of organic part is low in the composite. For the unfilled material, the oxidation is mainly found in the first 200 microns and one have only a polymer part.

Insulating material properties

Measurements of the mechanical properties are usually used as an indicator of the functional properties of the matrix as they are quite accessible and relatively easy to implement [45] A crucial issue is therefore establishing a correlation between the evolution of mechanical and electrical properties. It is important to recall that the EVA/EPDM composites are insulating materials for cable application and our goal is to check if the electrical properties decrease at the same rate as the mechanical properties.

Permittivity (dielectric constant) and resistivity measurements of 1 mm thick plates (the same samples as those used for mechanical properties measurements and oxidation profiles determination) was monitored all over the themooxydation at 100 ° C till to 600 h of ageing.

Figure 17 shows the evolution of the permittivity and resistivity for the samples with and without ATH.

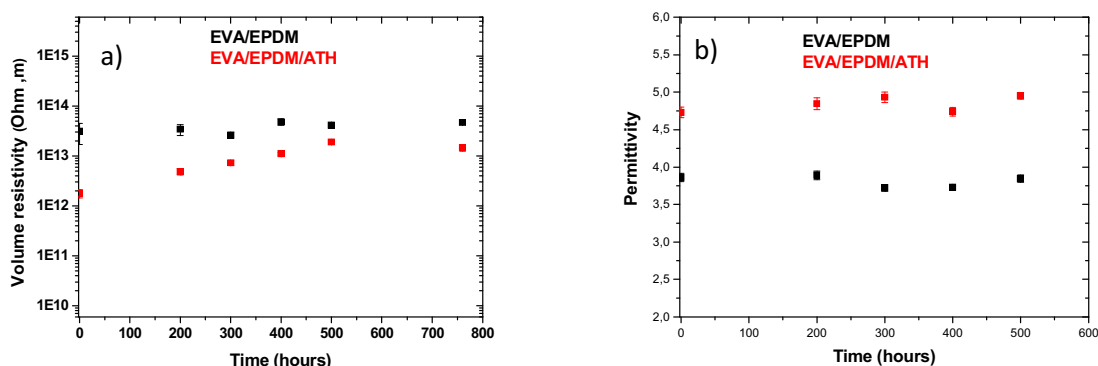


Figure 17: Resistivity (a) and Permittivity (b) of 1 mm plates (with and without ATH) with oxidation time at 100°C.

The first important conclusion is the experimental evidence that both the permittivity and resistivity of the samples are not affected by the formation of oxidation products during aging. This result is quite surprising for both the permittivity (how easily a dielectric polarize) and the resistivity (how the dielectric opposes the flow of electric current) because the oxidation leads to polar/polarisable new functions as presented before. It seems that the amount of these new functions is not sufficient to impact the dielectric properties of the insulation. The second important conclusion is that whereas the mechanical properties of the filled composite are rapidly degraded upon thermooxidation at 100°C (**Figure 16**), the electrical properties of the plates determined by resistivity and permittivity measurements are not significantly altered. As a conclusion, for this model material (EVA/EPDM/ATH) and for this type of ageing (thermooxidation at 100°C), the absence of relationship between electrical and mechanical properties suggest that these latter cannot be used as a relevant probe of the composite of insulating material lifetime.

4. CONCLUSION

A multiscale analysis of EVA/EPDM w and w/o ATH filler and crosslinked with peroxyde and then submitted to thermooxidative ageing at 100°C has been performed. A first highlight obtained in this study was the experimental evidence that the incorporation of ATH in the material induces a modification of the ATH structure. It has also been shown that the model composite of insulating material is less permeable to oxygen diffusion but yet the swelling ratio is more important. Secondly, whatever the polymer is filled or not with ATH, the degradation mechanism is governed by chain scissions and the weakness of the matrix is the vinyl acetate part of the polymer. The consequences on the mechanical properties are dramatic for the filled material as it contains 60% ATH. Indeed, a rapid decrease of the elongation at break is observed upon thermooxidative ageing whereas no evolution occurs in the unfilled one. The last highlight of this work is the absence of correlation between the evolution of the mechanical properties of the model composite of insulating material and its electrical properties. This absence of correlation suggests that these latter cannot be used as a relevant indicator of the composite of insulating material lifetime. Resistivity and permittivity values are indeed maintained all over the thermooxidative ageing process. As the interface between the filler and the polymer appears to be a key point for the lifetime of the composite, it could be interesting to test if the evolution is the same by using another type of curing process: for instance by replacing the peroxyde by a silane crosslinking.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Claire PONCET (ICCF Equipe Photochimie) for oxidation profile measurements, Guillaume GALLOT (Nexans Research Center) for samples preparation, Sylvie BONHOMME, Christine CLUZEL for SPME-GC-MS analysis and Permeability measurements (Centre National d'Evaluation de Photoprotection), Joël CELLIER for X-ray diffraction analysis (ICCF Equipe Matériaux Inorganiques); we also thank Anne-Marie GELINAUD (2mAtech Aubière) for SEM images.

Conclusion

Une analyse multi-échelle du vieillissement thermique, à 100°C et à l'air ambiant, du mélange EVA/EPDM et du composite EVA/EPDM/ATH a été réalisée.

En préambule de cette étude, la caractérisation initiale du polymère et des charges dans le composite a été réalisée. Cette étape préliminaire nous a semblé indispensable du fait que le composite est chargé avec 60% d'ATH, pouvant suggérer que ce ne sont pas les charges qui sont dispersées dans le polymère mais plutôt l'inverse. Côté polymère, la comparaison entre le mélange sans charge et le composite chargé montre que la charge a soit aucun effet (T_m , pourcentage de cristallinité) soit un effet équivoque : par exemple augmenter la taille et la distribution des pores dans le polymère du composite ainsi que le taux de gonflement, mais parallèlement diminuer par deux le taux de transfert de l'oxygène (OTR) à travers les films. Côté charge, les analyses DRX/PDF (diffraction des rayons X et extraction par transformée de Fourier des données PDF (Pair Distribution Function)) ont permis d'obtenir un résultat inattendu, à savoir que la charge est modifiée lors de l'étape de réticulation et de mise en œuvre du composite: l'interprétation qui a alors été donnée est une possible intercalation de certains segments du polymère dans l'espèce interlamellaire de la charge.

L'étude du vieillissement thermooxydatif à 100°C a ensuite été entreprise, l'objectif étant d'élucider les mécanismes de thermooxydation à l'échelle moléculaire puis de comprendre l'impact de ces modifications sur les propriétés, qu'elles concernent l'architecture macromoléculaire du polymère, ses propriétés physico-chimiques ou macroscopiques.

Il a été montré que le mécanisme de thermooxydation, tant du mélange EVA/EPDM que du composite EVA/EPDM/ATH, est gouverné par un processus de coupures de chaîne, le point faible de la matrice polymère étant la partie vinyle acétate. Cette modification à l'échelle moléculaire a des conséquences sur la morphologie du matériau, identifiées comme étant un processus de chimie-cristallisation. Parallèlement, la taille et la distribution des pores dans le matériau polymère augmentent. A ces deux niveaux d'échelle, les conclusions sur l'effet des charges sont ambivalentes. Il est observé d'une part une concentration plus importante d'acides carboxyliques (extrémités de chaînes, acides de bas poids moléculaire piégés dans le film) déterminée directement par analyse IR de films minces dans le cas du composite chargé comparé au mélange non chargé, incitant ainsi à conclure que la charge a un effet "pro-dégradant". D'autre part, la fraction soluble est légèrement moindre dans le cas du

composite chargé comparé au mélange non chargé ce qui suggérerait que la charge a peu ou pas d'effet. Mais dans ce type de mesure de la fraction de gel effectuées dans du *p*-xylène à chaud, la charge ATH pourrait perturber la solubilisation des chaînes courtes oxydées.

Par ailleurs, un résultat clair mis en évidence lors de cette étude est l'effet des ATH sur l'évolution des propriétés mécaniques. Alors que dans le cas du mélange EVA/EPDM l'oxydation du polymère n'entraîne aucune évolution de ses propriétés mécaniques, pour un même taux d'oxydation du polymère dans le composite EVA/EPDM/ATH il a été mis en évidence une perte rapide et progressive de ses propriétés mécaniques. Même si elle n'est probablement pas la seule, une des explications à cette différence de comportement pourrait être liée à la différence de profil d'oxydation au sein des plaques épaisses utilisées pour mesurer l'allongement à la rupture : dégradation homogène dans le cas du composite EVA/EPDM/ATH, hétérogène et superficielle dans le cas du mélange EVA/EPDM. La présence d'ATH entrainerait une oxydation plus en profondeur qui aurait plus d'impact sur la tenue mécanique de l'éprouvette.

Au final, dans le cadre du composite modèle de composition très proche de l'isolant du câble (EVA/EPDM/ATH), il est possible d'établir une corrélation entre oxydation (formation d'acides carboxyliques évaluée par IR, diminution de la fraction de gel) et perte des propriétés mécaniques. Comme la mesure par spectrométrie IR de l'intensité relative de la bande à 1714 cm^{-1} (acides carboxyliques à l'extrémité des chaînes courtes issues des coupures) et l'évolution de la fraction de gel (solubilisation des chaînes courtes qui se séparent du réseau tridimensionnel) évoluent de façon similaire aux propriétés mécaniques, ces deux propriétés physico-chimiques pourraient être des indicateurs pertinents de vieillissement (répondant ainsi à un des objectifs de la thèse). Par contre, il n'existe aucune corrélation entre allongement à la rupture et caractéristiques électriques (permittivité, résistivité) du composite EVA/EPDM/ATH puisque ces dernières n'évoluent pas même lorsque le composite a perdu toutes ses propriétés mécaniques.

CHAPITRE 4: RADIOOXYDATION DES ECHANTILLONS MODELES

INTRODUCTION

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation radiolytique sous air (radiooxydation) des deux matériaux modèles qui ont fait l'objet du chapitre précédent.

Il a été mentionné, dans l'introduction générale de ce manuscrit, qu'en conditions normales de fonctionnement de réacteur nucléaire les câbles doivent supporter un débit de dose moyen de $0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$ à une température inférieure à 50°C . Les deux contraintes que sont le débit de dose et la température sont à des niveaux particulièrement faibles en conditions normales de fonctionnement. Il est donc nécessaire d'augmenter soit l'un soit l'autre soit les deux afin de réaliser un vieillissement accéléré, mais indispensable de déterminer la limite à ne pas franchir pour que le vieillissement accéléré reste représentatif du vieillissement en condition normales de fonctionnement. Autrement dit, il est nécessaire dans un premier temps d'élucider le mécanisme de radiooxydation du polymère puis de déterminer comment, débit de dose et température, influent sur le vieillissement.

Ce chapitre est de fait scindé en deux parties qui font l'objet de deux articles soumis dans des revues à comité de lecture.

La première partie concerne l'étude de la radiooxydation seule dans des conditions de vieillissement faiblement accéléré que nous considérerons comme vieillissement de référence : irradiation à débit de dose faible (7 Gy.h^{-1}) et température ambiante ($< 35^\circ\text{C}$). A noter que ces conditions sont en accord avec les recommandations de l'IAEA concernant le débit de dose, à savoir que le critère de représentativité impose de faire des vieillissements avec un débit de dose de l'ordre de la dizaine de Grays par heure pour les matériaux sensibles au débit de dose [1] (et il sera montré que c'est le cas pour l'EVA/EPDM). Comme dans le chapitre précédent, élucidation du mécanisme de vieillissement, impact des modifications de la structure chimique sur les propriétés physicochimiques et macroscopiques du matériau, effet des charges ATH seront les points particulièrement étudiés. Cette première partie du chapitre 4 sera conclue par l'étude de l'effet de plus forts débits de dose dans la gamme $0,2 - 1 \text{ kGy.h}^{-1}$.

La seconde partie du chapitre 4 est consacrée à l'effet couplé radiooxydation / thermooxydation. Après avoir mis en évidence similitudes et différences entre thermooxydation à 100°C et radiooxydation à température ambiante, les effets d'une irradiation à 90°C ont été comparés à ceux de la même irradiation effectuée à température ambiante. Pour comprendre les résultats obtenus, la séquence radiooxydation à température

ambiante suivie de la thermooxydation à 100°C a également été réalisée. Cette seconde partie sera conclue par une discussion sur les raisons pour lesquelles certains des vieillissements accélérés (débit de dose élevé, température élevée) sont non représentatifs car induisant des modifications de mécanismes par comparaison au vieillissement de référence faiblement accéléré.

Article 1: Multiscale analysis of the Radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect.

Ahmedou Sidi^{1,2,3}, Juliette Colombani^{1*}, Jean-François Larché⁴, Agnès Rivaton^{2, 3*}

¹Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire - Laboratoire Expérimentation
Environnement et Chimie IRSN/L2EC- CEN Cadarache - 13115 St-Paul-Lez-Durance -
France

²Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Equipe Photochimie, BP
10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

³ CNRS, UMR 6296, ICCF, Equipe Photochimie, BP 80026, F-63171 Aubière, France

⁴ Nexans Research Center, 29 rue du Pré Gaudry, 69353 Lyon Cedex 07, France

Abstract

This study is focused on the radiooxidative degradation of polymeric insulation of electric cables used in Nuclear Power Plants (NPPs). In order to investigate the degradation mechanisms of the insulation, model composites with ATH (Aluminium TriHydrate) filler and blends (without filler) based on a cross-linked mixture of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) were submitted to gamma-rays. In normal operating conditions of a NPP, the dose rate which electric cables are exposed to is around 0.1 Gy h⁻¹. In this work, artificial accelerated ageing test process has been applied at a relatively low dose rate of 7 Gy h⁻¹. Gamma-irradiations at higher dose rates typically used to accelerate the ageing, in the range 0.2 - 1 kGy h⁻¹, were also carried out.

The first part of the study is focused on irradiations performed at relatively low dose rate and is devoted to the highlighting of the radiooxidative degradation mechanisms of EVA/EPDM blend with and without ATH filler. Correlations between the evolutions of the chemical, morphological and mechanical/electrical properties of the materials occurring after the ageing process are presented. It is shown that the degradation process is governed by radical oxidation mechanism involving chain scissions leading to the formation of carboxylic acids as end-groups. One of the main effects of the ATH filler is the progressive loss of the mechanical properties of the composite upon radiooxidation whereas they are maintained in the case of the unfilled sample. Despite the oxidation of the polymer, no change in the electrical properties of the blend and of the composite could be observed.

The second part of the study focuses on the dose rate effect. It is shown that one of the main consequences of an increase of the dose rate from 7 Gy h⁻¹ to 0.2-1 kGy h⁻¹ is a reduction of

the chain scission process yield by a factor of about 20. Therefore, an important and consistent finding is that there are some limits that must not be exceeded in terms of dose rate to ensure a global satisfactorily representativeness of the accelerated ageing process.

Keywords: *composite, cable, EVA, radiooxidation, degradation, dose rate effect*

* Corresponding authors.

E-mail addresses:

agnes.rivaton@uca.fr (A. RIVATON), juliette.colombani@irsn.fr (J. COLOMBANI).

1. INTRODUCTION

The prediction of polymers' long term durability is important for nuclear safety, particularly for the polymer composing the electrical cable connecting important safety systems. Degradation studies performed in laboratories have four goals: i) Highlighting the degradation mechanisms; ii) Proposal of stabilisation strategies; iii) Lifetime prediction; iv) Understanding of the evolution of the polymers functional properties thanks to a physical-chemical approach of the ageing [2]. To reach these goals, it is necessary to implement in-laboratory accelerated tests which must be representative of the ageing process occurring during normal operating conditions.

This study focuses on materials used in Nuclear Power Plants, and more precisely EVA-based insulation of cables. During normal operating conditions of a NPP, these materials are exposed to a temperature of 50°C and to a very low dose rate of 0.1 Gy h⁻¹: it corresponds to a cumulative dose of about 55 kGy after 60 years of operation. Accelerated ageing tests usually involve high doses (~500 kGy) deposited at high dose rates (~1 kGy h⁻¹) which can be combined with elevated temperatures. However recommendations presented in IAEA reports stated that "it is recommended that the dose rate be limited in the artificial ageing test. Very low dose rates (20–30 Gy h⁻¹) have been found necessary for testing certain materials particularly sensitive to the dose rate" [1].

This work is divided in two main parts:

1) The first part is devoted to the understanding of the degradation mechanisms, at low dose rate (7 Gy h⁻¹) of model composite of insulation (no stabilizer) based on a cross-linked mixture of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) highly filled with ATH (Aluminum TriHydrate) filler. Model composites are preferentially

investigated in order to ease the interpretation of results. The effect of ATH filler on the radiooxidative degradation is particularly studied.

2) The second point concerns irradiations performed at higher dose rates. As in most of the studies the dose rate typically used to perform accelerated ageing is about 1 kGy h^{-1} [3][4][5], in the present work irradiations were performed at 0.2, 0.5 and 1 kGy h^{-1} . The influence of the dose rate, in the studied range and also compared to the irradiations performed at 7 Gy h^{-1} , on the radiochemical yield of carboxylic acids end-groups formation is presented.

Thus, in the present study are presented both the effect of ATH filler on the radiooxidative degradation and the limits for the applicability of accelerated ageing methods of the EVA/EPDM composite.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials and processing of composites

Composite samples were based on a blend of copolymer ethylene-vinyl acetate (EVA) and ethylene propylene diene monomer (EPDM) with 80% EVA and 20% EPDM, filled with aluminium trihydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) denoted ATH. The EVA copolymer was supplied by ExxonMobil Chemical, grade Escorenes UL00014, with the following properties: vinyl acetate co-monomer content = 14% by weight, density = 0.937 g.cm^{-3} , melting point = 94°C , the EPDM are based on 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), supplied by Dow Chemical Company the trade name NORDEL IP 4820P. The molar content of EPDM was 85% ethylene, 10% propylene, 5% diene. The commercially available ATH Apyral 40CD ($d = 2.4 \text{ g.cm}^{-3}$; $\text{SSA} = 3.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $D_{50} = 1.3 \text{ }\mu\text{m}$) was supplied by Nabaltec.

EVA and EPDM are compounded with fillers in an internal mixer Brabender 300 cm^3 at 120°C with rotors speed 20 rpm. The polymers are first introduced and the filler was mixed for 10-15 min. Dicumyl peroxide (DCP) was introduced on an external mixer at $100\text{-}115^\circ\text{C}$ and sheets were produced. These sheets were pressed at 180°C under 200 bar for 5-6 min, according to rheometry results, in order to achieve 90% of peroxide cross-linking of the EVA/EPDM blend.

2.2 Characterizations

Monitoring the evolution of the chemical structure

UV-Visible spectrometry. The UV-Visible spectra were monitored using a Shimadzu UV-2101PC spectrophotometer equipped with an integrating sphere.

IR spectroscopy. The infrared (IR) spectra were recorded in transmission mode with a Nicolet Magna-IR 760 FTIR spectrophotometer (32 scans summation, nominal resolution of 4 cm^{-1}). The oxidation products profile were determined by IR-microspectroscopy following the usual procedure [6]. Oxidized plates of about 1 mm thickness were sliced with a cryogenic microtome and the spectra were then recorded at every 10 μm from the surface towards the bulk of the sample.

Chemical derivatization treatments. Most of the oxidation products were identified using chemical derivatization experiments that selectively convert the oxidation products into groups with different IR characteristics [7]. Sulphur tetrafluoride (SF_4) treatments were all conducted using a previously described procedure [8][9].

Thermal analysis. Heat of fusion of the samples was analyzed by a Mettler–Toledo 822 DSC Differential Scanning Calorimeter calibrated with Indium. Thermograms for samples of 6-7 mg were recorded in two consecutive runs: a first heating from - 60 to 120°C, followed by cooling from 120 to - 60°C. The experiments were performed at a heating and cooling rate of 10°C.min⁻¹. The degree of crystallinity of samples was calculated by using 290 J.g⁻¹ as heat of fusion for 100% crystalline PE [10].

Gel fraction measurements and thermoporosimetry

The gel fraction was measured by refluxing samples in boiling *p*-xylene at 138°C for two days and subsequently by drying in a vacuum oven for several days. The gel fraction was calculated by dividing the remaining mass by the original mass of polymer. Percentage of the insoluble part of the sample containing fillers and EVA/EPDM was normalized to the polymer content only.

Thermoporosimetry measurements were then performed with these swollen samples. Thermoporosimetry is a particular application of DSC allowing to determine pore size distributions within solid materials. The basic principle of thermoporosimetry has been previously reported in the literature [11][12][13][14].

Mechanical properties

Mechanical properties have been measured using dumbbell shaped samples punched from the 1 mm sheets according to the IEC 60811-501. The specimens were tested using a Monsanto T2000 tensile testing machine (max. measuring range of 1 kN) at an elongation rate of 250 mm.min⁻¹ and at 25°C, 50% HR. Five samples from each reference were tested.

Electrical properties

Electricals characterizations were performed on 1 mm thick films samples. Insulation Resistance (IR) was measured using a Sefelec M1501P programmable Megohmmeter. For the insulation resistance determination, a dc potential of 500 V was applied to the insulation for 60 s prior to reading. The Capacitance measurements were carried out using a Hameg RLC bridge operating at a sinusoidal voltage at a frequency of 1000 Hz at 1 V. For both the insulation resistance and the capacitance assessment, test samples (sheets) were placed between two round plane electrodes with a diameter of 43 mm.

2.3 Gamma irradiation

All studied materials were irradiated by gamma rays from ⁶⁰Co radiation. The irradiations were carried out in two different facilities, depending on the dose rate to reach. Irradiations were performed under air at room temperature (< 35°C). The extent of chemical change produced by irradiation depends on the amount of energy absorbed into the system. The absorbed dose is expressed in Gray (Gy) which corresponds to an absorbed energy of 1 J kg⁻¹ of matter. In order to measure the energy absorbed in the sample itself, “dosimeters” which have a known response to irradiation, proportional to the exposition time, were used. These dosimeters have been set up at the same place and in the same conditions as the samples of interest. The dose rate measured with these dosimeters was then used to calculate the absorbed dose of the studied samples, depending on their irradiation time. Dosimetry was performed using the alanine EPR method [15] or Perspex films [16] (routine measurements).

3. RESULTS AND DISCUSSION

As recalled in the introduction section, one of the key point of this study was the ability to perform irradiation at relatively low dose rate (7 Gy h^{-1}), whereas most of the papers are based on irradiation at high dose rates ($\sim 1 \text{ kGy h}^{-1}$) far away from the irradiation of the cables in NPP during normal operating conditions (0.1 Gy h^{-1}). Sections 3.1 to 3.4 of this paper refers to irradiation at relatively low dose rate, while the section 3.5 focuses on irradiation at higher dose rate in order to validate the ability to accelerate the ageing of insulation materials by increasing the dose rate.

3.1 Evolution of the chemical structure of irradiated samples

UV-Visible analysis

The impact of radiooxidation on irradiated EVA/EPDM thin films ($e \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$) with and without filler was first monitored by UV-Visible spectroscopy. **Figure 1** show spectra of the two unfilled and ATH filled EVA/EPDM films non irradiated and irradiated at 7 Gy h^{-1} and room temperature.

Initially, the spectrum of the unfilled film (**Figure 1A**) reveals the presence of one band with a maximum around 240 nm accompanied by a shoulder at $\sim 280 \text{ nm}$. These absorption are attributed to the presence of residual processing antioxidant [17]. In the case of the non-irradiated filled film (**Figure 1B**) the presence of the ATH filler masks the observation in the $300\text{-}200 \text{ nm}$ spectral range.

After irradiation, the UV-Vis absorption of the two films is shifted to higher wavelength. Unlike EPDM [18], no new maximum is observed to be formed. This shift could be linked to the formation and superposition of different conjugated products: α,β -unsaturated carbonylated oxidation products and polyenes, absorbing between 240 and 290 nm [19][20]. No yellowing of the samples is observed as the increase of the absorbance above 400 nm is close to zero.

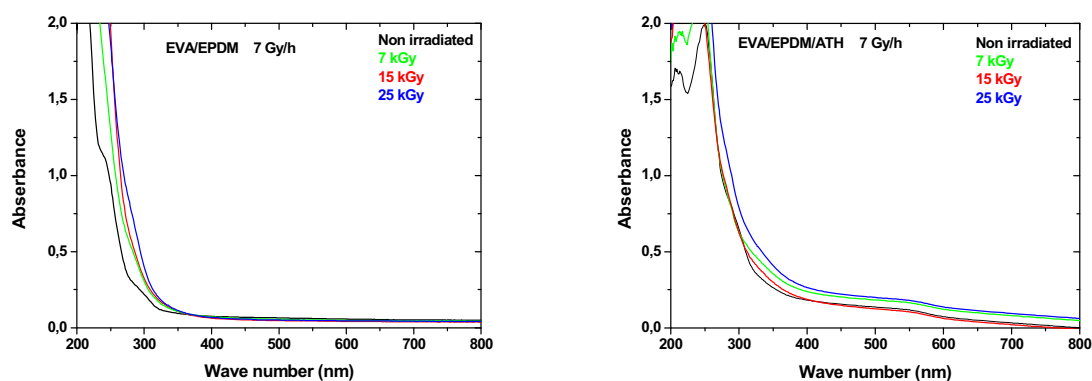


Figure 1: UV-Visible spectra of EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH 100 micron-thick films before and after radiooxidation with 7, 15, 25 kGy at 7 Gy h^{-1} and room temperature.

IR analysis

Radiooxidation at 7 Gy h^{-1} and room temperature also results in rapid and significant modifications in the IR spectra of EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH thin films ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$) (**Figure 2A**). These modifications are substantially similar to those highlighted when these materials were submitted to thermooxidative ageing at 100°C [21], and occur mainly in the hydroxyl (**Figure 2B**) and carbonyl (**Figure 2C**) spectral ranges. As all the absorption bands that appeared throughout thermooxidation at 100°C are also observed during radiooxidation at 7 Gy h^{-1} and room temperature, this indicates that the same oxidation products are produced during the oxidation process involved in thermo- and radio-oxidation (propagation step, **Scheme S2** (2) and (3) in supporting information). It should be noted that prolonged thermooxidative ageing (8000 hrs) at low temperature 60°C revealed no modification in the IR spectra while radiooxidative at low dose rate (7 Gy h^{-1}) and room temperature during long duration ($7\text{ kGy} \equiv 1000\text{ hours}$ to $25\text{ kGy} \equiv 3571\text{ hours}$), results in rapid and significant modifications in the IR spectra, as mentioned above. This discrepancies suggest that radiolytical processes involved in the initiation step (**Scheme S2** (1)) play a key role in the overall radiooxidation scenario of EVA/EPDM. This results conflicts with the conclusions of Khelidj *et al.* for unfilled and unstabilized polyethylene [22] and Zahra *et al.* [23] for a unstabilized crosslinked epoxy / amine system who suggested that pure thermal oxidation predominates at low dose rates. This may be due to the fact that EVA/EPDM composites contain residual antioxidants.

Focusing on the hydroxyl absorption spectral range (3800–3000 cm^{-1} , **Figure 2B**), the maximum around 3400 cm^{-1} is usually attributed to hydrogen bonded –OH stretch of oxidation groups such as alcohols and hydroperoxides [24]. Bonded carboxylic acids participate to the increase of the absorbance around 3200 cm^{-1} [24].

In the carbonyl absorption spectral range (1900-1500 cm^{-1} , **Figure 2C**), the situation is partly different from thermooxidation. Even if the evolution in the spectral range of carbonyls is complicated by the presence of the vinyl acetate ester band group, it can be observed the development of a main band at 1714 cm^{-1} . A quite less intense shoulder can be discerned around 1780 cm^{-1} . These two bands were also observed upon thermooxidative ageing [21]. The specificity of radiooxidative ageing relies on the formation of a band at 1630 cm^{-1} (**Figure 2C**) which may be attributed to the stretching vibration of α , β -unsaturated carbonylated oxidation products or double bonds [25][26]. Unfortunately, it is difficult to be more precise as the formation of the band at 1630 cm^{-1} was not accompanied by the formation of a well-defined maximum in the UV-Vis spectral range (cf. UV-Vis analysis above), or by significant change in optical density at 965 cm^{-1} (unsaturated trans-vinylene-type), 909 cm^{-1} (vinyl type unsaturated) and 888 cm^{-1} (unsaturated vinylidene-type). But it needs to be noted that the analysis of the evolution in the 1000-800 cm^{-1} spectral range is hindered by IR bands of EVA and EPDM polymer. It is also important to note that the band at 1630 cm^{-1} band was not observed to be formed when pure EPDM or EPR were submitted to gamma irradiation [18]. Therefore it can be concluded that the IR band at 1630 cm^{-1} results from the radiooxidative degradation of the EVA part of the EVA/EPDM material.

The evolution of the EVA/EPDM/ATH composite (not shown) is quite similar to the one of the EVA/EPDM sample except the fact that the presence of ATH makes impossible to monitor the evolution of the spectra in the hydroxyl spectral range.

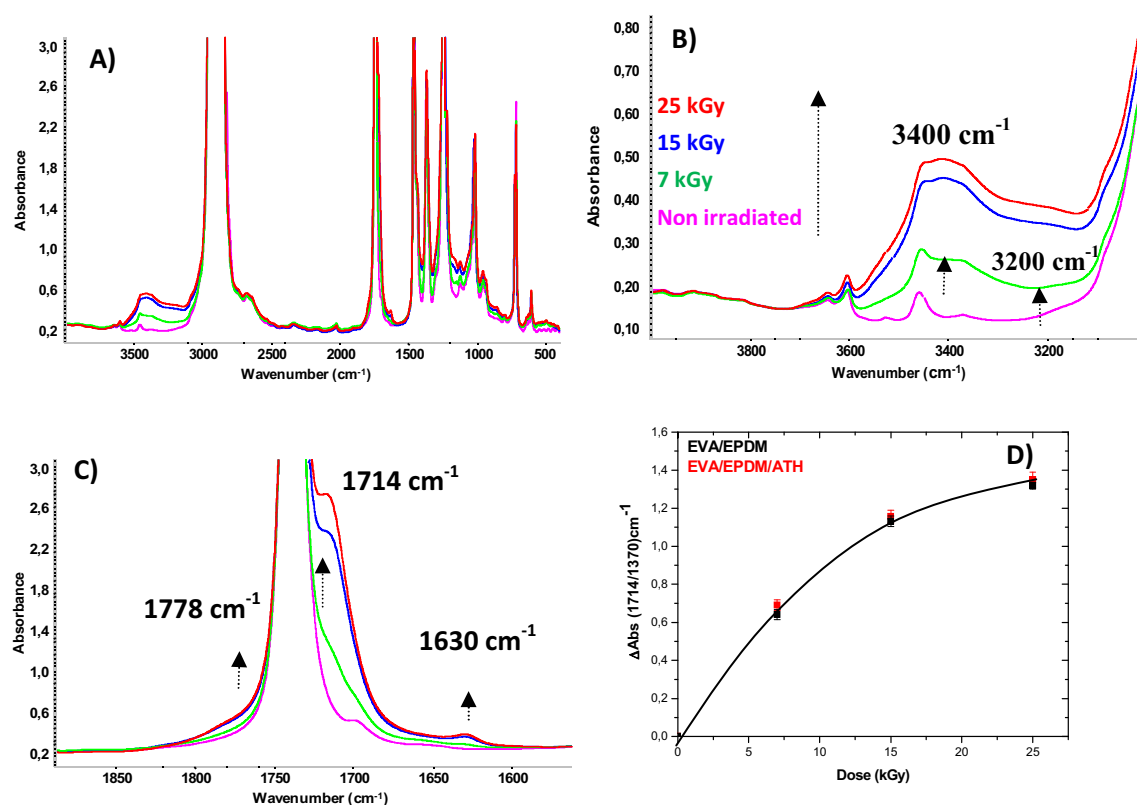


Figure 2: IR spectra of an EVA/EPDM films non irradiated and γ -irradiated at 7, 15, 25 kGy at 7 Gy h^{-1} and room temperature; (A) spectra in the 4000-400 cm^{-1} spectral range; (B) 3800-3000 cm^{-1} spectral range, (C) 1900-1500 cm^{-1} spectral range; (D) Increase in the absorbance at 1714 cm^{-1} as a function of the dose for EVA/EPDM (black) and EVA/EPDM/ATH (red) films after γ -irradiation at 7 Gy h^{-1} and room temperature. The line is only used to guide the eye.

Chemical derivatization treatments

It was then necessary to validate that oxidation reactions lead to the same oxidation products when comparing radio- and thermo-oxidative ageing. To that end, chemical derivatization treatments of oxidized films were performed in order to assign the IR at 1714 cm^{-1} to a chemical functional group. Carboxylic acids formation during irradiation can be estimated accurately by sulfur tetrafluoride (SF_4) gas treatment of oxidized samples. SF_4 treatment [27][28] transforms carboxylic acids ($\sim 1720\text{-}1710 \text{ cm}^{-1}$) into acid fluorides with absorbance shifted above 1800 cm^{-1} .

It was observed (see **Figure S1** in Supporting Information) the conversion of saturated carboxylic acids at 1714 cm^{-1} (main negative peak observed at 1714 cm^{-1} in **Figure S1(B)**) into non-conjugated acid fluorides at 1846 cm^{-1} . This main evolution was accompanied by the formation of traces of conjugated acid fluorides (1811 cm^{-1}).

Effect of ATH on the oxidation kinetics

The comparison of the oxidation rates between EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH composites can be obtained by measuring the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} (**Figure 2C**). It is necessary to report the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} to the amount of polymer in the composite as only the polymer is oxidized. To do this, the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} was divided by the initial absorbance at 1370 cm^{-1} . Calibration of polymer concentration in polyolefin composites is often based on the intensity of the IR band at 1370 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_3)_s$) has its intensity is medium for $100\text{ }\mu\text{m}$ thick films [17].

This correction also enables to get away from weak thickness differences between the two films which are rigorously $100\text{ }\mu\text{m}$ thick. These data are plotted in **Figure 2D** as a function of the dose.

Unlike the results obtained in thermooxidation, results reported in **Figure 2D** first show that there is no induction period whereas a $\sim 75\text{ h}$ induction period was observed upon thermooxidation at $100\text{ }^\circ\text{C}$ [21]. It seems that antioxidants were inefficient to protect the polymer against radiooxidative ageing. The second conclusion highlighted in **Figure 2D** is that the presence of the ATH filler has no effect on the radiooxidation kinetics of the polymer whereas it was shown that the presence of the ATH filler accelerates the thermooxidation kinetics of the polymer. Therefore it can be concluded that even if radio- and thermo-oxidation lead to the formation of the same oxidation products; both kinetics and ATH effect are different. This could be related to the initiation of the oxidation process which constitutes a major difference between radiooxidative and thermooxidative processes Whereas the interaction between high energy radiation and polymer is statistic and involves the scission of C-H bonds in polyolefins [29], thermooxidation is more consistent with a free-radical propagation spreading from a small number of site located in the amorphous region [30], and initially involves the decomposition of thermally instable defects. The third information highlighted in **Figure 2D** is related to the kinetics which decreases after a linear period limited to a dose of $\sim 15\text{ kGy}$. This is true for the band at 1714 cm^{-1} , and this is also true for other bands (1780 cm^{-1} , 3400 cm^{-1}). Three hypotheses could be proposed for explaining such a deviation to linearity: i) depletion of the species playing a key role in the radiooxidation; ii) change in the degradation process; iii) migration of oxidation products out of the film. Gel fraction measurements reported below will allow selecting the most relevant explanation.

Oxidation profile

The last step of the spectroscopic analysis of the degradation was the determination of the oxidation products distribution within the oxidized matrix. These measurements were performed in 1.2 mm thick plates irradiated at 25 kGy at 7 Gy h⁻¹ and room temperature. **Figure 3** shows the results obtained for EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH thin films (200 μm) and thick plates (1.2 mm). The variation in absorbance at 1714 cm⁻¹ was chosen to characterize the oxidation products distribution. The absorbance at 1714 cm⁻¹ was reported to the polymer band at 1370 cm⁻¹.

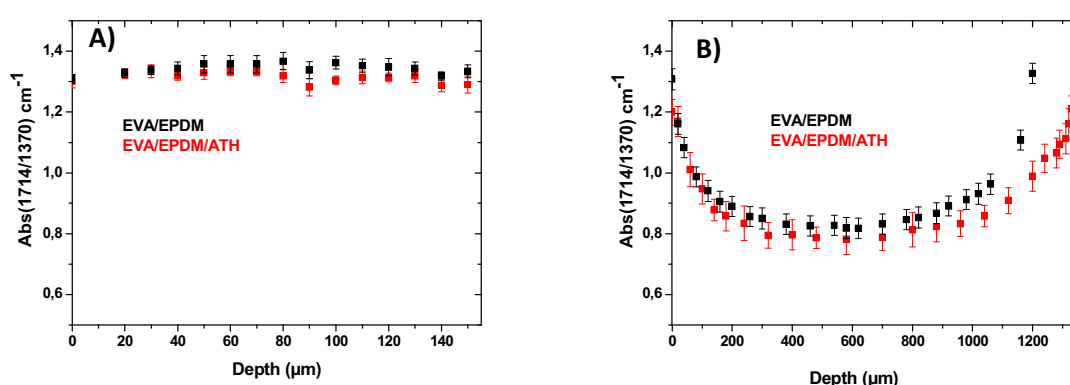


Figure 3: Oxidation profiles measured by micro-IR spectroscopy in EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH 200 μm thin films (A) and 1.2 mm thick plates (B) γ-irradiated at 25 kGy at 7 Gy h⁻¹ and room temperature.

Curves reported in **Figure 3** reveal the existence of an homogenous oxidation in the films, and a moderate oxidation profile in the thick plates, the surface being a little bit more oxidized than the bulk. It shows that even at low dose rate, degradation of thick samples is heterogeneous, which is probably not the case at very low dose rate (0.1 Gy h⁻¹, normal operating conditions), as oxygen has enough time to diffuse within the bulk of irradiated materials. Importantly, the profile is the same w and w/o ATH whereas upon thermooxidation it was shown that oxidation was heterogeneous only in the unfilled samples [21]. Therefore, as for kinetics, oxidation profile in EVA/EPDM blend is not affected by the presence of ATH filler contrary to thermooxidation.

Conclusion: Radiooxidation mechanisms

According to the results obtained in this first part of the study, it can be proposed that the mechanism of chain scission recently proposed for the thermooxidative ageing of EVA/EPDM blend [21] can be applied to the radiooxidative ageing. The main difference lies

in the initiation step: statistic C-H scission in the case of radiooxidation and thermal decomposition of unstable species in the case of thermooxidation. Once the first radicals are created, there are two possible sites of oxidation: either the abstraction of a hydrogen atom on a tertiary carbon in α position of the acetate function (VA part of the EVA) or on methylene group of the main chain (PE part of EVA or EPDM). In addition, the contribution of minor oxidation process on the EPDM part could also occur [31]. Low-doses irradiation at ambient air were shown to provoke the crosslinking of EPDM and polyethylene [18]. Thus gel fraction measurements reported below will allow clarifying the involvement of these two parts in the degradation process of EVA/EPDM materials. The main steps of the oxidation process leading mainly to the formation of shorter chains terminated by carboxylic acids groups are reported in Supporting Information (**Scheme S1**). Focusing on the product absorbing at 1630 cm^{-1} formed only upon radiooxidative degradation, it would be preferable to propose that it is an α - β carbonylated product rather than double bonds, as irradiation was performed under ambient air. However no additional evidence can be put forward to back up this statement.

3.2 Modification of the morphology

After the proposal of the radiooxidation mechanisms and the highlighting of ATH filler (no) effect, the impact of the chain scissions process on the evolution of the morphology of the EVA/EPDM blend w and w/o ATH filler is studied. The characterization of the evolution of the thermal properties and macromolecular architecture of the EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH composite upon the radiooxidative process was performed by DSC and gel fraction measurements. The results obtained by DSC show that radiooxidation has induced a shift of the melting peak to higher temperatures for both samples, from 79°C to $\sim 88^{\circ}\text{C}$ (see **Figure S2** in Supporting Information). This change in the main peak suggests that the shorter macromolecular chains are susceptible to reorganize to form entities having a higher melting point [32]. It is worth recalling that the same trend was observed upon thermooxidation at 100°C . It is important to note that in this latter case the temperature of ageing was above the melting temperature (T_m) of the EVA/EPDM blend whereas it is below the T_m in the case of the radiooxidation performed at room temperature. Additionally, as reported in **Table 1**, the change in melting temperature (T_m) is accompanied by an increase in the crystallinity revealing a chemical-crystallization process, as reported for polyolefin oxidation [33][34]. The same increase in crystallinity is observed in Table 1 for the samples w and w/o ATH filler.

Table 7: Melting temperature and crystallinity of 150 μm -thick samples of EVA/EPDM (w and w/o ATH) after radio-oxidation at 7 Gy h^{-1} and room temperature.

Sample	Melting temperature ($^{\circ}\text{C}$)		Crystallinity (%)	
	non irradiated	25 kGy at 7 Gy h^{-1}	non irradiated	25 kGy at 7 Gy h^{-1}
EVA/EPDM	79 ± 1	92 ± 1	25 ± 2	30 ± 2
EVA/EPDM/ATH	78 ± 1	88 ± 1	25 ± 2	31 ± 2

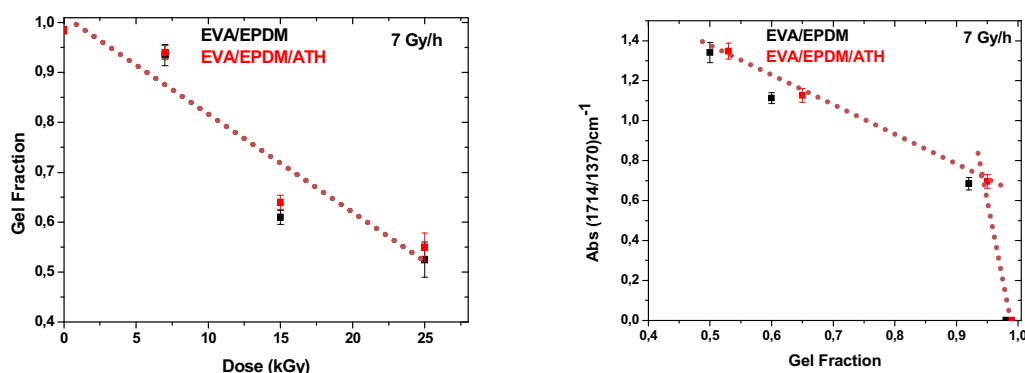


Figure 4: Evolution of the gel fractions as a function of the dose in samples w and w/o ATH after radiooxidation at 7 Gy h^{-1} and room temperature (**left**). Evolution of gel fraction versus the formation of carboxylic acids (measured at 1714 cm^{-1}) after radiooxidation at 7 Gy h^{-1} and room temperature (**right**).

Gel fraction measurements reported in **Figure 4** reveal a linear decrease with the dose, and there is no ATH filler effect on the kinetics. As a decrease in the gel content indicates a process dominated by chain scission, whereas an increase indicates degradation mainly controlled by crosslinking, results reported in **Figure 4** confirm that the radiooxidative process is governed by chain scission. It is important to note that when EPDM was irradiated under ambient air (1 kGy h^{-1}), crosslinking increased for doses lower than 95 kGy [18]. The same conclusion was obtained with polyethylene [35]. It is therefore possible to conclude that the EVA part of the EVA/EPDM materials is not only the weak point of the structure but also directs the reactivity towards chains scissions.

In order to correlate the formation of shorter chains terminated by carboxylic acids end-groups and gel fraction measurements, the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} (obtained from **Figure 2D**) is also plotted in **Figure 4** (right) as a function of the gel fraction determined in the two samples. Two periods can be easily distinguished with a slope change occurring at $\sim 10 \text{ kGy}$. The first conclusion highlighted by this correlation curve is the overlap for the two samples (w and w/o ATH). The second conclusion is that the formation of the first chain

scissions revealed by carboxylic acids formation is concomitant with the gel fraction decreases and occurs immediately upon irradiation. Then we can discuss about the kinetics change in the correlation curve indicating a change in the degradation process at higher doses than 10 kGy. A plausible explanation is a higher contribution of ramification reactions resulting from the decomposition of hydroperoxides when the duration of irradiation increases at the expense of initiation and termination reactions, these latter leading to the formation of final carboxylic acids. The linearity of the gel fraction with the dose excludes the involvement of crosslinking phenomena (**Figure 4** (left)) related to the EPDM part, or resulting from the recombination of alkoxy and peroxy radicals issue from hydroperoxides decomposition (see also Scheme S2 in Supporting Information). Another hypothesis is that at low dose (< 7 kGy) carboxylic acids are related to the oxidation of the pendant vinyl acetate groups (formation of acetic acid), this de-acetylation process causing no scission in the main chain. The migration out of the irradiated film of low molecular weight oxidation products (as previously observed upon thermooxidative ageing [21]), thus leading to a lower amount of oxidation products trapped in the film, would also draw to the kinetics change. Thus, it cannot be stated that the measurement of the absorbance at 1714 cm^{-1} could be considered as a molecular indicator of the chain scission process when considering long irradiation durations.

As a conclusion, results reported in **Figure 4** confirm that chain scissions phenomena occurring at the EVA part are the main process resulting from radiooxidation of EVA/EPDM composites, and that the decrease in the gel fraction is a direct consequence of the oxidation process which promotes the formation of shorter chains terminated by carboxylic acids groups. ATH filler has no effect on this correlation.

3.3 Mechanical properties

It was then important to evaluate the impact of the chain scissions mechanism and morphology changes on the mechanical properties of the materials. Indeed, mechanical properties at high deformation (break) are considered as an application life indicator of cables insulation.

The changes of the elongation at break of 1 mm thick films are plotted in **Figure 5** versus the dose. Additionally, in order to establish, as previously, a correlation between the evolution of the mechanical properties and the chain scission process, the formation of oxidation products (carboxylic acids) determined by the measurement of the intensity of the IR band at 1714 cm^{-1} within 120 μm thin films (obtained from **Figure 2D**) is also plotted in **Figure 5**.

In the case of the filled EVA/EPDM blend, the values of elongation at break decrease after 15 kGy. In the case of the unfilled EVA/EPDM blend, the mechanical properties are maintained all over the oxidation process whereas the same amount of oxidation products is formed within the corresponding thin films.

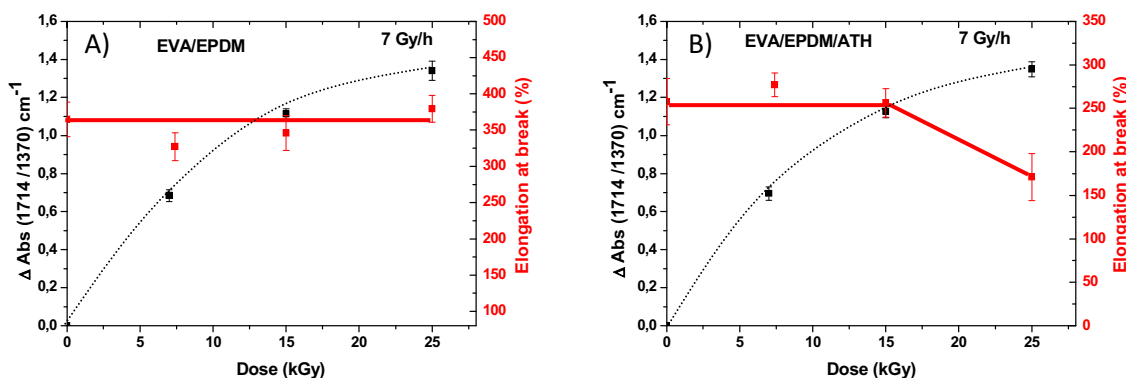


Figure 5: Elongation at break measured in 1 mm thick plates (red) absorbance at 1714 cm⁻¹ measured in 150 μm thin films (black), versus dose for unfilled (A) and filled (B) EVA/EPDM blend irradiated at 7 Gy h⁻¹ and room temperature.

Focusing on the EVA/EPDM blend (unfilled), it appears that oxidation provokes no loss of mechanical properties. Mechanical degradation may not always be directly related to the absolute extent of oxidation [36]. One of the explanations is that tie molecules are not affected by ageing [37][38]. On the opposite if the mechanical properties of the EVA/EPDM/ATH composites are affected by oxidation, it could be related to the high amount of ATH filler (60 %). At equivalent level of polymer oxidation in the filled and unfilled samples, the fact that there is only 40% of polymer in the composite could play a significant role in the loss of the mechanical properties of the filled EVA/EPDM blend. This effect could be increased by the fact that there are no strong chemical interactions between the polymer and the ATH filler in the composite.

3.4 Electrical properties

Finally, changes in permittivity and resistivity values of the EVA/EPDM/DCP and EVA/EPDM/ DCP/ATH samples were determined as a function of the dose upon irradiation at a dose rate of 7 Gy h⁻¹ and room temperature. The results reported in **Figure S3** (Supporting Information) show that the electrical properties are not affected by the accumulation of degradation products during radiooxidation, as previously observed upon thermooxidation at 100° C [21].

To conclude this first part, the results obtained highlighted that no change in the electrical properties of the samples occurs, although some oxidation processes of the polymer within the composite happens resulting in a progressive loss of the mechanical properties of the EVA/EPDM/ATH model material.

3.5 Dose rate effect

As explained in the introduction section, when composites are irradiated under ambient air, both the degradation mechanisms (chemical effect of the dose rate) and the extent of oxidation within the bulk (physical effect of the dose rate) can be influenced by the dose rate [39][40]. Recently Przybytniak *et al.* showed that the effect of dose rate on EVA insulation of cables is insignificant in the range of 420–1500 Gy h⁻¹ [40]. The present study focuses on a quite broader range of dose rates, from irradiations at 7 Gy h⁻¹ to 0.2, 0.5 to 1 kGy h⁻¹.

The evolutions of the IR spectra observed at high dose rates are similar to those previously reported at low dose rate (see **Figure 2**). **Figure 6** (left) shows the evolution of the IR spectra of an EVA/EPD/DCP sample irradiated at high dose rate (0.5 kGy h⁻¹) and room temperature. The development of a band at 1714 cm⁻¹ relative to the main oxidation product is observed, accompanied by shoulders at 1780 and 1630 cm⁻¹ as previously observed in the case of irradiation at a low dose rate.

In order to highlight the dose rate effect, **Figure 6** (right) shows the IR spectra of EVA/EPDM samples irradiated with low (7 Gy h⁻¹) and high (0.2, 0.5, 1 kGy h⁻¹) dose rates. It is clear that irradiation at low dose rates favours the accumulation of oxidation products within the irradiated film. This effect is not only observed between 7 Gy h⁻¹ and 0.2 kGy h⁻¹ but also between 0.2 and 1 kGy h⁻¹.

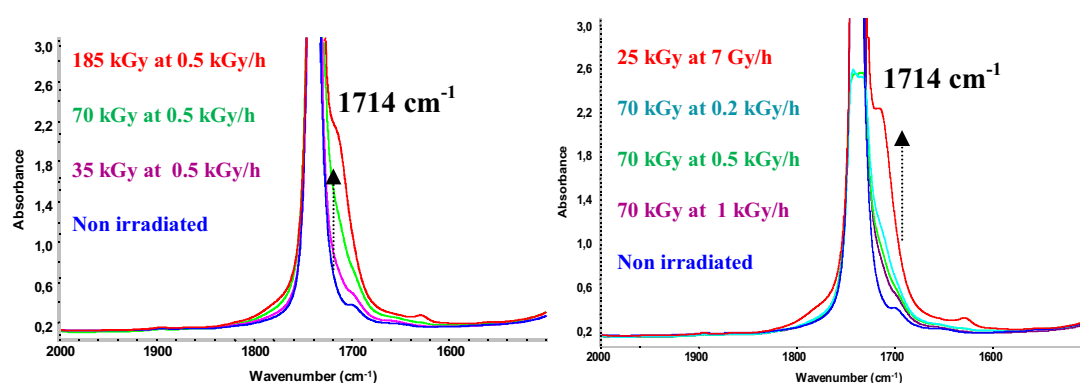


Figure 6: Evolution in the carbonyl spectral range of an EVA/EPDM film non irradiated and γ -irradiated at 35, 70, 185 kGy at 0.5 kGy h⁻¹ and room temperature (**left**). Evolution in the

carbonyl spectral range of an EVA/EPDM film non irradiated and γ -irradiated at 25 kGy at 7 Gy h^{-1} and 70 kGy at 0.2 kGy h^{-1} , 0.5 kGy h^{-1} and 1 kGy h^{-1} (**right**).

The first explanation for such a discrepancy could be related to different oxidation profiles. As observed in **Figure S4** (Supporting Information), no oxidation profile is created in $200\text{ }\mu\text{m}$ thin films irradiated at 185 kGy at 0.5 kGy h^{-1} , indicating that in the studied irradiation conditions (ambient air, humidity and temperature) the oxidation process is homogeneously distributed within the film. The same conclusion was obtained for thin films irradiated at low dose rate (see **Figure 3A**).

The second explanation could be related either to rapid radical recombination or to the existence of cross-linking phenomena at high dose rates. Indeed, at high dose rates, the concentration of radicals is important and consequently their probability of recombination (with or without modification) could be favoured regarding the reaction with oxygen leading finally to the formation of carboxylic acids as end-groups. To confirm this hypothesis, gel fraction measurements were performed.

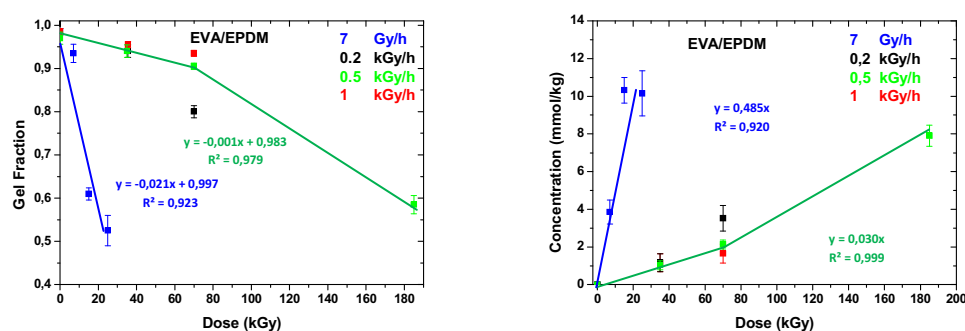


Figure 7: (left) Evolution of the gel fractions in EVA/EPDM as a function of the dose rate: 1 kGy h^{-1} (red), 0.5 kGy h^{-1} (green), 0.2 kGy h^{-1} (black), 7 Gy h^{-1} (blue) at room temperature. **(right)** Evolution of the concentration of carboxylic acids after radiooxidation as a function of the dose at different dose rates 1 kGy h^{-1} (red), 0.5 kGy h^{-1} (green), 0.2 kGy h^{-1} (black), 7 Gy h^{-1} (blue).

Figure 7 (left) reports the evolution of the gel fraction as a function of the dose upon irradiation at low and high dose rates. Whatever the dose rate is, a decrease in the gel content is observed under irradiation, thus indicating that degradation is governed by chain scission processes at low and high dose rates. However, the initial slope of the lines plotted in **Figure 7 (left)** allowed determining that the yield of chain scission process is increased by a factor of about 20 upon irradiation at low dose rate.

To combine gel fraction measurements with the degradation mechanism at the molecular scale, concentrations of carboxylic acids accumulated during the radiooxidation EVA/EPDM were calculated as a function of the dose for the different dose rates. These concentrations were determined using the Beer-Lambert law, measuring the optical densities of the acid fluorides after SF_4 treatment of samples irradiated with different dose rates. The molar extinction coefficient for saturated acid fluorides at 1840 cm^{-1} is $\varepsilon = 650\text{ mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$ [24]. The evolution of the concentration of carboxylic acids is plotted as a function of the dose in **Figure 7 (right)**. The initial slopes of the curves confirm that the yield of carboxylic acids is nearly 16 times higher at low dose rate.

Data extracted from the DSC thermogram of the sample irradiated at 185 kGy at 0.5 kGy h^{-1} are reported in **Table 2** as these conditions allowed to obtain approximately the same quantity of carboxylic acids as those formed in the sample irradiated at 25 kGy at 7 Gy h^{-1} . The comparison of data in Tables 2 reveals approximately the same increase of the T_m and the crystallinity in both samples confirming that the same degradation processes are involved but with a lower yield at higher dose rates.

Table 8 : Melting temperature and crystallinity of $150\text{ }\mu\text{m}$ -thick samples of EVA/EPDM (w and w/o ATH) after radio-oxidation at room temperature at 185 kGy at 0.5 kGy h^{-1} 25 kGy at 7 Gy/h .

Sample	Melting temperature ($^{\circ}\text{C}$)			Crystallinity (%)		
	non irradiated	25 kGy at 7 Gy h^{-1}	185 kGy at 0.5 kGy h^{-1}	non irradiated	25 kGy at 7 Gy h^{-1}	185 kGy at 0.5 kGy h^{-1}
EVA/EPDM	79 ± 1	92 ± 1	87 ± 1	25 ± 2	30 ± 2	30 ± 2
EVA/EPDM/ATH	78 ± 1	88 ± 1	87 ± 1	25 ± 2	31 ± 2	30 ± 2

As a conclusion, it can be assumed that one of the main consequences of an increase of the dose rate is a reduction of the yield of the chain scission process leading to shorter chains terminated by carboxylic acids end-groups. One can speculate about such a dose rate effect. The most probable explanation is a higher concentration of radicals favouring recombination, which could be probably combined to a higher involvement of EPDM and PE parts in the degradation. However, at high dose rates the degradation process remains governed mainly by chain scission process. Indeed, thermoporosimetry measurements performed on samples irradiated at 0.5 kGy h^{-1} (reported in **Figure 8**) reveal a progressive increase of both the pore

size and the pore distribution confirming that the chain scission process is the main mechanism occurring even at high dose rate.

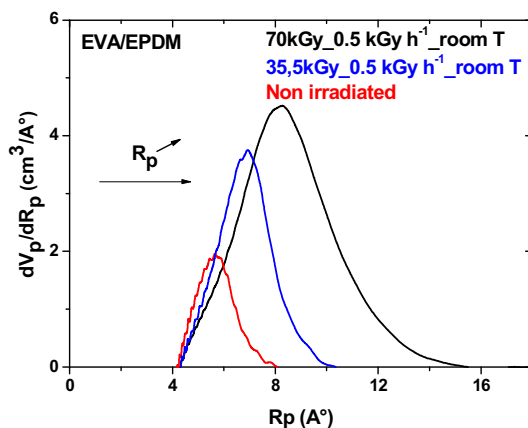


Figure 8: Mesh size distributions of the volumes confining p-xylene for EVA/EPDM as a function of the dose at 0.5 kGy h^{-1} and room temperature.

4. CONCLUSION

This work was devoted to the study of the radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites representative of the insulation of electric cables used in nuclear power plants. As insulation materials are highly formulated, “model composite” (with well-known composition) based on cross-linked mixture of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) with and without ATH (Aluminium TriHydrate) filler, were preferentially investigated in order to ease the interpretation of results. It is shown that degradation mechanisms are governed by chain scission phenomena leading to the accumulation of carboxylic acids as end-groups. It is the presence of the EVA part that governs the reactivity. Whereas the mechanical properties of the irradiated EVA/EPDM blend (without ATH) are not affected by the oxidation, on the contrary those of EVA/EPDM composite (with ATH) significantly evolve. This difference could be related to the high amount of ATH filler (60 %). Although the composites are chemically modified by the irradiation, no change of the composites electrical properties are observed.

Another important result obtained in this work is the evidence that the increase of the dose rate from relatively low (7 Gy h^{-1}) to higher values (from 0.2 to 1 kGy h^{-1}) induces the decrease of the chain scission process yield. Taking into account that cables are exposed to a dose rate of 0.1 Gy h^{-1} during normal operating conditions of NPP, it is crucial, to be

representative of the phenomena occurring at very low dose rate, to accelerate very moderately the ageing.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Guillaume GALLOT (Nexans Research Center) for samples preparation.

Article 2: Combining gamma-irradiation and temperature to accelerate the ageing of EVA/EPDM blends: an appropriate method?

Ahmedou Sidi¹, Juliette Colombani^{1*}, Jean-François Larché⁴, Agnès Rivaton^{2, 3*}

¹ Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire - Laboratoire Expérimentation Environnement et Chimie IRSN/L2EC - CEN Cadarache - 13115 St-Paul-Lez-Durance - France

² Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Equipe Photochimie, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

³ CNRS, UMR 6296, ICCF, Equipe Photochimie, BP 80026, F-63171 Aubière, France

⁴ Nexans Research Center, 29 rue du Pré Gaudry, 69353 Lyon Cedex 07- France,

Abstract

The combined gamma-irradiation and temperature ageing of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) /EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) blends used as model materials of cable insulation used in Nuclear Power Plants (NPPs) was investigated as a function of the dose (35 kGy to 185 kGy) and the temperature (room temperature (< 35°C) and 90°C). These blends constitute model materials of cable insulation used in Nuclear Power Plants (NPPs). Physicochemical evolutions of the blends were monitored by InfraRed spectroscopy (IR), gel fraction measurements and Differential Scanning Calorimetry (DSC). After having pointed out the main similarities between the thermooxidative degradation (100°C) and the radiooxidative degradation at room temperature, both stresses were combined to accelerate the ageing (while maintaining the representativeness of ageing performed at a low dose rate). It is shown that combining gamma-irradiation and high temperature, or subsequent thermooxidation after radiooxidation, accelerates the ageing but may cause distortion within the degradation mechanisms, particularly an increase of scissions phenomena and formation of new crystallites in the blend.

Keywords: *Cable insulation, EVA/EPDM, radiooxidation, thermooxidation, ageing*

1. INTRODUCTION

The lifetime prediction of polymeric material is crucial for nuclear safety, particularly regarding the I&C cables used in Nuclear Power Plants which are often not easily replaceable. To achieve this ambitious aim of lifetime prediction, it is necessary to study the degradation of the polymer in order to understand the degradation mechanisms and to determine the evolution of the material macroscopic properties of the polymer thanks to a physico-chemical approach of the ageing [1]. It is often very difficult to perform the autopsy of aged materials in order to understand why and how they have failed during normal operating conditions in real life. Therefore in-laboratory accelerated ageing tests are performed under elevated environmental stresses, such as high dose rate or high temperature in order to evaluate the durability of polymeric materials in a reasonable time frame. Indeed long-term predictions require long exposure times, which is against high acceleration factors. But of course it is crucial to ensure that the ageing performed under high stress levels be representative of the ageing resulting from the real conditions.

The degradation processes of polymers are quite complex particularly in the case of degradation of polymers occurring under combined radiation and thermal stresses [2][3]. Explaining how experimental parameters (temperature, oxygen diffusion, dose rate...) occur in these processes is also a challenge. There are mainly two parameters used to accelerate the ageing: dose rate and/or temperature. It is thus crucial to identify why and how degradation mechanisms can be affected by high dose rate and high temperature.

Recently we have focused on the radiooxidative degradation of polymeric insulation of electric cables used in Nuclear Power Plants (NPPs) [4]. During normal operating conditions, it is admitted that Instrumentation and Control (I&C) cables, focused on this study, are exposed to a temperature of 50°C and to a very low dose rate of about 0.1 Gy h⁻¹ (the integrated dose after 60 years of operation is about 55 kGy). This study is dedicated to the study on the ageing of I&C cable insulations and more precisely on the ageing of their model materials. Model materials of polymeric insulation based on cross-linked mixture of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) with and without ATH filler (Al(OH)₃) were submitted to gamma-irradiation at different dose rates and temperatures and. gamma-irradiation was performed at a low dose rate of 7 Gy h⁻¹ on one hand, and at higher dose rates typically used during an accelerated ageing, *i.e.* in the range 0.2 - 1 kGy h⁻¹, on the other hand. In both irradiation conditions, it was shown on one hand that

the degradation process is governed by chain scission mechanism. But on the other hand the radiochemical yield of this main chain scission process was shown to be dose rate dependant, and decreases with the increase of dose rate. Therefore polymer lifetime predictions might be overestimated by extrapolations from high dose rate ageing.

Since increasing the dose rate is not a relevant strategy, the other alternative is to increase the temperature during gamma irradiation. Of course, this so-called Arrhenius methodology requires that there are no modifications of the degradation mechanisms dependent on the temperature parameter. On that point, the papers of Celina *et al.* showed that the loss of mechanical properties of crosslinked polyolefins occurs more rapidly at low temperature (temperature from ambient to 120°C; dose rate in the range 200 to 300 Gy h⁻¹) [5][6]. It was suggested that the semi-crystalline nature and the morphology of the studied polymers were both important for these anomalies to occur. In the same way, inverse temperature effect was obtained by Przybytniak *et al.* by comparing gamma-irradiation aging at 55 or 85°C, and was attributed to gamma-irradiation induced cross-linking facilitated by melting EVA crystallites at 85°C (dose rate in the range 420 to 1500 Gy h⁻¹) [7].

The aim of this paper is to validate the possibility to accelerate the radiooxidative ageing of EVA/EPDM blends by increasing the temperature during the gamma-irradiation phase, keeping the representativeness of the degradation performed at lower dose rate. The question that flows naturally is the highlighting of the effect of temperature during gamma-irradiation. In order to address these issues, the methodology carried out consisted in comparing the separate, combined and sequential effects of temperature and gamma-irradiation. The first part of this paper will thus compare the thermooxidative ageing at 100°C and the radiochemical ageing at room temperature of EVA/EPDM blends from results extracted from recent papers [4][8]. The second part of the paper will focus on the effect of gamma-irradiation performed at 90°C, i.e. at a temperature higher than the melting temperature of the EVA/EPDM blend. To understand the unexpected evolutions observed, a third set of experiments was performed by applying sequentially radiooxidation at room temperature and thermooxidation at 100°C.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials and processing of blends

Blend samples were based on a blend of copolymer ethylene-vinyl acetate (EVA) and ethylene propylene diene monomer (EPDM) with 80% EVA and 20% EPDM, filled with aluminium trihydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) denoted ATH. This composition is based on the main components present in the I&C cable insulation of interest.

The EVA copolymer was supplied by ExxonMobil Chemical, grade Escorenes UL00014, with the following properties: vinyl acetate co-monomer content = 14% by weight, density = 0.937 g.cm^{-3} , melting point = 94°C . The EPDM is based on 5-ethylidene-2-norbornene (ENB), supplied by Dow Chemical Company the trade name NORDEL IP 4820P. The molar content of EPDM was 85% ethylene, 10% propylene, 5% diene. The commercially available ATH Apyral 40CD ($d = 2.4 \text{ g.cm}^{-3}$; $\text{SSA} = 3.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $D_{50} = 1.3 \text{ }\mu\text{m}$) was supplied by Nabaltec. EVA and EPDM are compounded with fillers in an internal mixer Brabender 300 cm^3 at 120°C with rotors speed 20 rpm. The polymers are first introduced and the filler was mixed for 10-15 min. Dicumyl peroxide (DCP) was introduced on an external mixer at $100\text{--}115^\circ\text{C}$ and sheets were produced. These sheets were pressed at 180°C under 200 bars for 5-6 min, according to rheometry results, in order to achieve 90% of peroxide cross-linking of the EVA/EPDM blend.

2.2 Characterizations

Infrared analysis

The infrared (IR) spectra were recorded in transmission mode with a Nicolet Magna-IR 760 FTIR spectrophotometer (32 scans summation, nominal resolution of 4 cm^{-1}). The oxidation products profile were determined by IR-microspectroscopy following the usual procedure [9]. Oxidized plates of about 1 mm thickness were sliced with a cryogenic microtome and the spectra were then recorded at every $10 \text{ }\mu\text{m}$ from the surface towards the bulk of the sample.

Thermal analysis

Heat of fusion of the samples was analyzed by a Mettler-Toledo 822 DSC Differential Scanning Calorimeter calibrated with Indium. Thermograms for samples of 6-7 mg were recorded in two consecutive runs: a first heating from -60 to 120°C , followed by cooling

from 120 to - 60°C. The experiments were performed at a heating and cooling rate of 10°C min⁻¹. The degree of crystallinity of samples was calculated by using 290 J g⁻¹ as heat of fusion for 100% crystalline PE [10].

Gel fraction measurements and thermoporosimetry

The gel fraction was measured by refluxing samples in boiling *p*-xylene at 138°C for two days and subsequently by drying in a vacuum oven for several days. The gel fraction was calculated by dividing the remaining mass by the original mass of polymer. Percentage of the insoluble part of the sample containing fillers and EVA/EPDM was normalized to the polymer content only.

Thermoporosimetry is a particular application of DSC allowing the determination of pore size distributions within polymeric materials [11][12][13][14]. Calculations have been reported in previous papers [4][8]. As depicted above for gel fraction evaluation, thermoporosimetry measurements were performed on samples after two days immersion in boiling *p*-xylene at 138°C.

2.3 Gamma-irradiation

All studied materials were irradiated by gamma rays from ⁶⁰Co gamma-irradiation. The gamma-irradiations were performed in two different facilities, depending on the irradiation conditions to carry out. The low dose rate values were performed at ambient temperature (< 35°C) whereas the high dose rate values were performed at ambient temperature and at 90°C. Gamma-irradiations were performed under air. The extent of chemical evolution produced by gamma-irradiation depends on the amount of energy absorbed into the system. The absorbed dose is expressed in Gray (Gy) which corresponds to an absorbed energy of 1 J kg⁻¹ of matter. In order to measure the energy absorbed in the sample itself, “dosimeters” which have a known response to gamma-irradiation, proportional to the exposition time, were used. These dosimeters have been set up at the same place and in the same conditions as the samples of interest. The dose rate measured with these dosimeters was then used to calculate the absorbed dose of the studied samples, depending on their gamma-irradiation time. Dosimetry was performed using the alanine EPR method [15] or Perspex films [16] (routine measurements).

2.4 Thermooxidation

Thermooxidation experiments were performed in aerated ovens at 100°C.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Comparison of thermooxidative (100°C) and radiooxidative separate effects

The physico-chemical evolutions of EVA/EPDM blend during thermooxidative degradation at 100°C or during radiooxidative degradation at room temperature have been previously reported [4][8]. In this first part, experimental results previously detailed are brought together and compared.

Thermooxidation at 100°C or radiooxidation at room temperature of EVA/EPDM thin films (~100 µm) leads to significant modifications of the IR spectra. **Figure 1** (top) shows the IR spectra in the 3800-3000 and 1900-1500 cm⁻¹ spectral ranges of a film radiooxidized at 185 kGy (0.5 kGy h⁻¹) and of a film thermooxidized at 100°C for 218 h. This duration of thermooxidation was chosen as it induces approximately the same increase of absorbance in the carbonyl region as in the radiooxidized sample. The spectrum of the reference sample (non-irradiated and non-thermooxidized film) is also reported in **Figure 1**. In order to better characterize the IR modifications, the spectra obtained by subtraction of the reference spectrum from the spectra recorded after ageing are also presented (**Figure 1** (bottom)).

The nature of the modifications induced by radio- and thermooxidation are substantially similar and characterized by the occurrence and increase of main bands at 3400 cm⁻¹ (Figs. 1A and 1C) and at 1714 cm⁻¹ (Figs. 1B and 1D). SF₄ derivatization treatments allowed the attribution of the band at 1714 cm⁻¹ to carboxylic acid end-groups [4]. The broad band with a maximum around 3400 cm⁻¹ is attributed to hydrogen bonded -OH stretching of alcohols and hydroperoxydes (~3460 cm⁻¹) and carboxylic acids (~3240 cm⁻¹) [17].

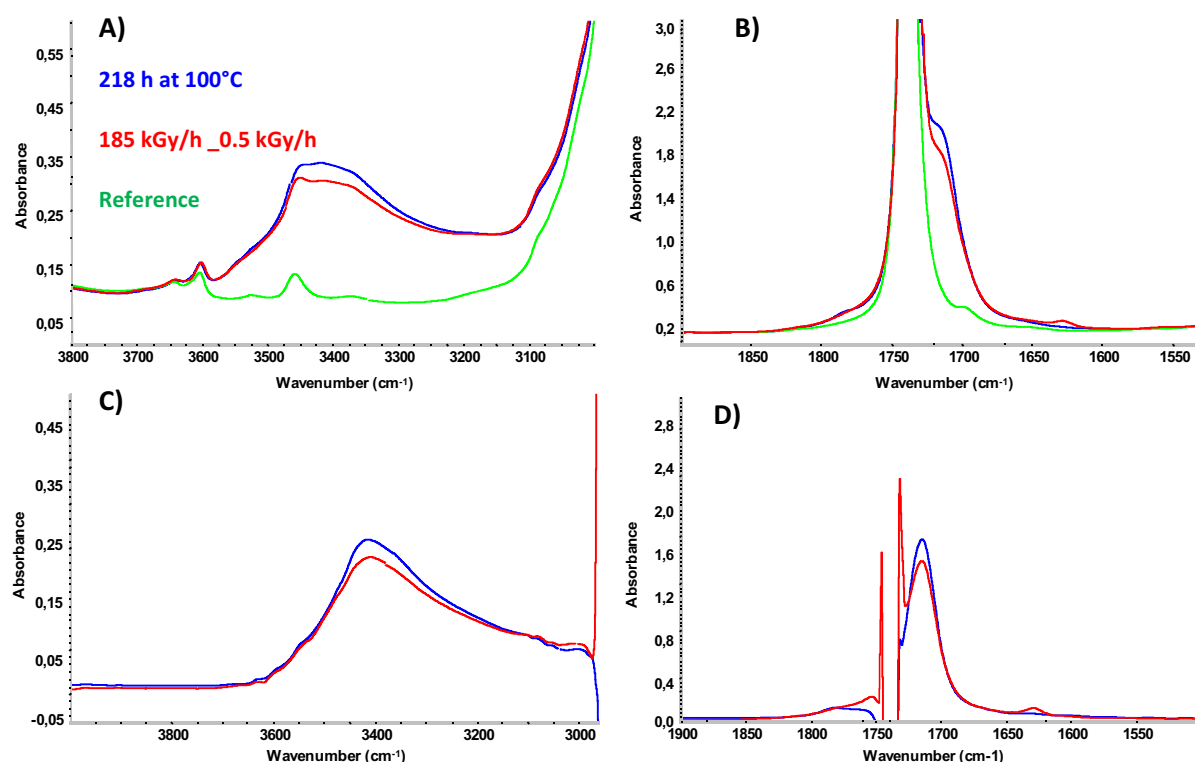
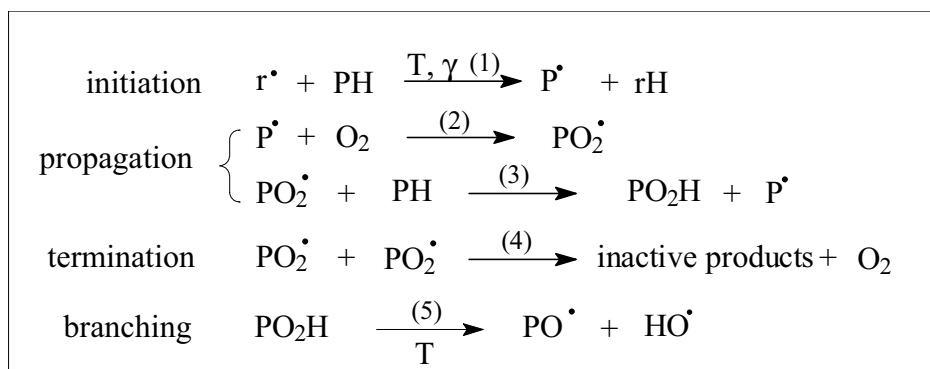


Figure 1: IR spectra in the 3800-3000 (A and C) and 1900-1500 (B and D) cm^{-1} spectral ranges of EVA/EPDM films ($\sim 100 \mu\text{m}$) reference (green), γ -irradiated at 185 kGy (0.5 kGy h^{-1}) at room temperature (blue), thermooxidized at 100°C for 218 h (red). (**Top**) direct spectra; (**Bottom**): subtracted spectra (aged – reference)

These two main bands are accompanied by a weak shoulder at 1780 cm^{-1} particularly observed after thermooxidative ageing whereas the band at 1630 cm^{-1} is only observed after radiooxidative ageing (Figure 1B and Figure 1D). The band at 1780 cm^{-1} is commonly attributed to γ -lactones functions, whereas the formation of a band at 1630 cm^{-1} suggests the presence of double bonds or of α - β -unsaturated carbonyl products [17]. As no specific maximum was observed to be formed in the UV domain, it is not possible to propose a more accurate attribution; however, the formation of α - β -unsaturated carbonyl products seems more relevant as gamma- gamma-irradiation was performed under air. As the band at 1630 cm^{-1} was not observed to be formed when EPDM (alone) was submitted to gamma-irradiation [18], it can be proposed that the product at 1630 cm^{-1} results from the radiooxidation of the EVA part of the blend.

Basically, the observation of similarities between radio- and thermo-oxidation mechanisms is not surprising as both processes can be described by chain oxidation processes involving alkyl ($\text{P}^\bullet$), peroxy ($\text{PO}_2^\bullet$) and alkoxy ($\text{PO}^\bullet$) radicals as reported in **Scheme 1** [19]. The so-called $\text{r}^\bullet$

radicals, initiating the polymer (PH) degradation, are stress-dependant (temperature, radiations, photons,...).



Scheme 1 : General chain radical oxidation mechanism of polymers (PH) [19].

The main difference between the two kinds of mechanisms of ageing lies in the initiation step (**Scheme 1** (1)). The interaction of high-energy radiation with matter is unselective, *i.e.* the most significant effects produced by high-energy radiations on matter result from random interactions with the orbital electrons [20]. Radiolysis of polyolefins was shown to lead to the scission of the weakest C-H chemical bonds whereas C-C bonds are less affected [21]. On the opposite, thermooxidative ageing involves the thermal decomposition of unstable defects formed during the polymerization, the processing and the storage of the polymer. These defects are mainly present in the amorphous phase. Of course, the thermal decomposition of hydroperoxides (**Scheme 1** (5)) is fast and efficient during high-temperature ageing but very slow or inactive at room temperature. Moreover, reactions (**Scheme 1** (3)) and (**Scheme 1** (4)) are in competition: the reaction (**Scheme 1** (3)) is favoured at high temperature as it requires significant activation energy, whereas the reaction (**Scheme 1** (4)) can occur at moderate temperature and at high concentration of $\text{PO}_2^\bullet$ radicals *i.e.* at high dose rate.

In any case, the main oxidation products formed in EVA/EPDM blends within the two kinds of ageing are carboxylic acid groups observed in the IR spectra with the absorbance at 1714 cm^{-1} (**Figure 1B** and **Figure 1D**) which corresponds to the inactive products created in reaction (**Scheme 1** (4)).

The comparison of the oxidation rates between EVA/EPDM blends submitted to thermooxidative ageing or to radiooxidative ageing can be obtained by following the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} . These data are plotted in **Figure 2** (left) as a function of the dose

(top axis) or of the duration of thermooxidation at 100°C (bottom axis). IR measurements at 1714 cm⁻¹ were divided by the initial absorbance at 1370 cm⁻¹ of the polymer ($\nu(\text{CH}_3)_s$) [22] chosen as internal reference sample, in order to avoid artifacts analysis due to small thickness differences between samples. In order to discuss on time-dependant processes, doses values are convert into corresponding gamma-irradiation duration. The corresponding graph is plotted in **Figure 2** (right).

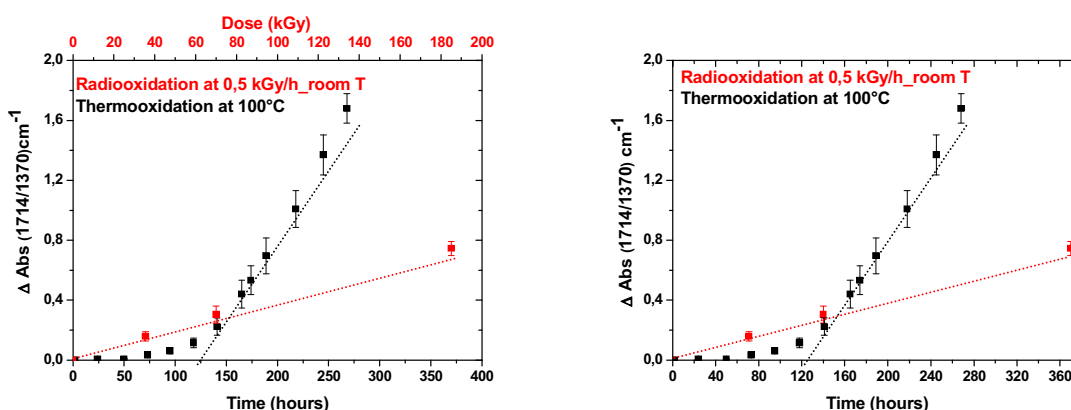


Figure 2: (left) Increase in the absorbance at 1714 cm⁻¹ as a function of the dose (top axis) or as a function of the duration of thermooxidation (bottom axis) for EVA/EPDM film γ -irradiated at 0.5 kGy h⁻¹ and room temperature (red) or thermooxidized at 100°C (black). (right) same graph as (left), but doses are converted into gamma-irradiation duration.

Results reported in **Figure 2** show that there is an induction period of about 75 h for the thermooxidation ageing. This behaviour is linked to the presence of residual anti-oxidants (usually added to pure polymers in order to prevent oxidation during further processing steps) identified by UV-Vis spectroscopic analysis of films (not shown). Primary anti-oxidants exhibit their well-known sacrificial behaviour in thermooxidation, and protect efficiently the EVA/EPDM blend against thermooxidative degradation by reacting with free-radicals intermediates which propagate the chain oxidation process. No induction period seems to be observed upon radiooxidative ageing. This may be because the lowest dose of this test is 35 kGy (< 35°C) which corresponds to a duration of 70 h close to the induction period of the thermooxidation ageing (100°C). But the temperature difference between the two ageing tests makes this explanation hardly plausible. The second explanation could be related to a rapid degradation of the anti-oxidant under gamma-irradiation, which could even exhibit a pro-degradant effect as previously observed for polypropylene and EPDM [23][24]. It was proposed that upon gamma-irradiation the energy transfer to the aromatic rings of the additives provokes their degradation. Indeed aromatic rings are known to act as “energy

sinks” by trapping charged species and quenching the excited states [25]. Such an explanation would account for the different initiation step occurring upon thermooxidation and radiooxidation (**Scheme 1** (1)).

The distribution of the oxidation products within the thickness of $\sim 200\ \mu\text{m}$ thin films submitted either to radiooxidative ageing at room temperature or to thermooxidative ageing at 100°C is reported in **Figure 3**. For equivalent duration of ageing (160 h at 100°C and 70 kGy at $0.5\ \text{kGy h}^{-1} = 140\ \text{h}$ of ageing), data reported in **Figure 3** clearly show that no significant oxidation profile is formed within both thin films.

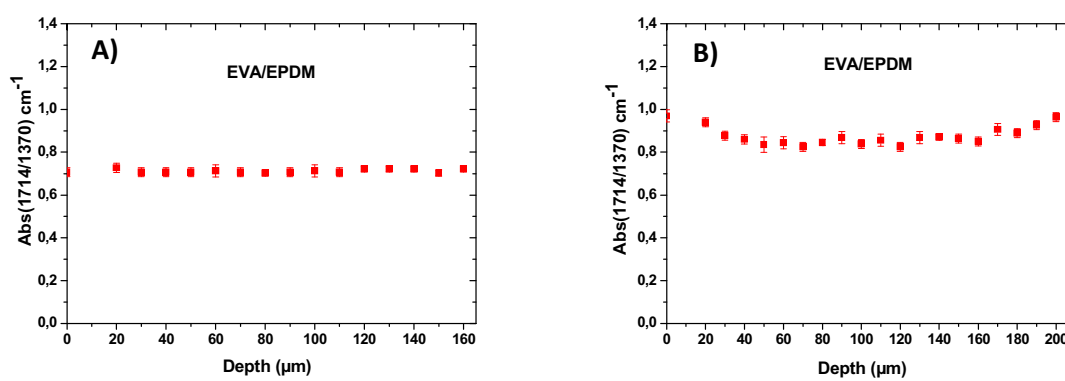


Figure 3: Oxidation profiles measured by micro-IR spectroscopy in $180\ \mu\text{m}$ EVA/EPDM films γ -irradiated under oxygen atmosphere with 70 kGy at $0.5\ \text{kGy h}^{-1}$ and room temperature (**A**); after 160h of thermal oxidation at 100°C (**B**).

The determination of the gel fraction is a quite appropriate method to determine if a degradation is governed by chain scission or crosslinking process [26]. A decrease in the gel fraction indicates a process dominated by chain scission whereas an increase indicates that the degradation is mainly controlled by crosslinking. **Figure 4** shows the evolution of the gel fraction of EVA/EPDM blends submitted to thermooxidative ageing at 100°C and to radiooxidative ageing at room temperature. It is clear that both ageing tests lead to a decrease of the gel fraction.

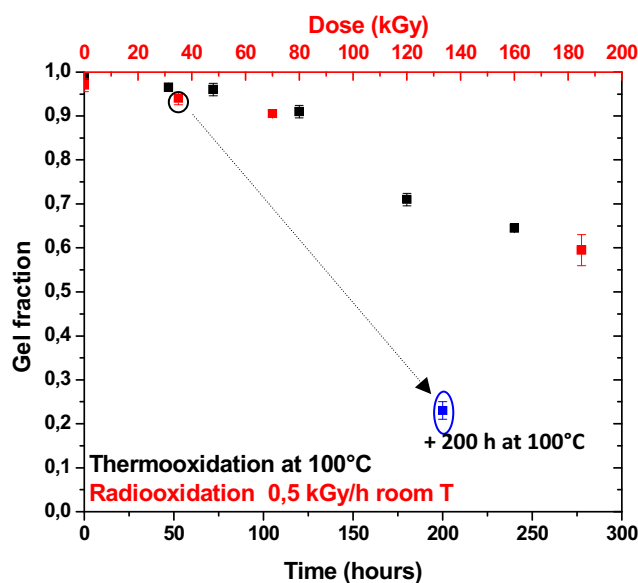


Figure 4: Evolution of gel fraction in EVA/EPDM material submitted to thermooxidative ageing at 100 °C (black) and to radiooxidative ageing at room temperature (red). The blue point corresponds to the gel fraction determined in an EVA/EPDM sample radiooxidized at 35 kGy at room temperature and then thermooxidized 200 h at 100°C (*this result will be discussed in paragraphs 3.2.2 and 3.2.3*)

The evolution of the thermal properties (melting temperature (T_m) and crystallinity) of the EVA/EPDM blends during the radiooxidative and thermooxidative processes was obtained thanks to DSC measurements. Data reported in **Table 1** correspond to two samples in where thermooxidation (160h at 100°C) and radiooxidation (70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at room temperature) led to similar amount of carboxylic acids, evaluated by measurement of the intensity of the band at 1714 cm⁻¹ (see **Figure 2**). The results reported in **Table 1** show that both kinds of ageing induced approximately the same shift of the melting peak to higher temperatures as well as the same increase in crystallinity. These evolutions can be attributed to chemi-crystallization related to morphological rearrangements of polymer fragments after chain scissions [7] [27] that confirm a degradation process dominated by chain scission.

Table 9: Melting temperature and crystallinity of 150 μm -thick EVA/EPDM films after radio-oxidation with 70 kGy (0.5 Gy h^{-1}) at room temperature and thermooxidation at 100°C for 160h.

EVA/EPDM	Melting temperature ($^\circ\text{C}$)	Crystallinity (%)
Reference	79 ± 1	25 ± 2
Thermooxidation at 100°C (160h)	85 ± 1	28 ± 2
Radioxidation 70 kGy (0.5 kGy) and room temperature	84 ± 1	29 ± 2

Finally, the consequences of the degradation mechanism on the molecular architecture of the blends was evidenced by thermoporosimetry measurements performed on samples gamma-irradiated at 70 kGy (0.5 kGy h^{-1}) or thermooxidized at 100°C for 160 h. Data reported in **Figure 5** reveal a progressive increase of the pore size and of the pore distribution. These two evolutions are direct consequences of the formation of carboxylic acid end-groups resulting from chain scission, main degradation process during gamma-irradiation at room temperature and thermooxidation at 100°C .

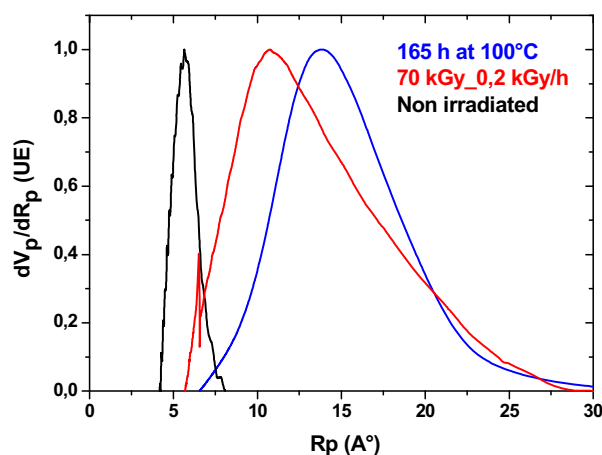


Figure 5: Mesh size distributions of the volumes confining p-xylene for EVA/EPDM before ageing (black), gamma-irradiated at 70 kGy (0.5 kGy h^{-1}) (red), thermooxidized at 100°C for 160 h (blue).

As a conclusion of this first part, it is therefore possible to state that the thermooxidative ageing at 100°C or the radiooxidative ageing at room temperature and high dose rate (0.5 kGy

h^{-1}) are both governed by a chain scission process related to the formation of carboxylic acid end-chains and leading to chemi-crystallisation phenomena.

It should be noted that the two kinds of ageing were performed in different semi-crystalline states of EVA/EPDM blends. Indeed the melting temperature (T_m) of EVA/EPDM blends is only 80°C , the thermooxidation tests were performed at 100°C i.e. above the T_m whereas the radiooxidation tests were performed at room temperature ($< 35^\circ\text{C}$) i.e. below the T_m . Although the two kinds of ageing were performed above or below the T_m many similarities in the evolution of the physico-chemical properties of EVA/EPDM blends were observed, confirming that the semi-crystalline state of the blend does not apparently influence significantly the degradation mechanisms. This similarity was not intuitive as thermooxidation favours mobility (melting of the crystalline phase) and activated thermal reactions, such as decomposition of the hydroperoxides (**Scheme 1 (5)**).

3.2 Combined and sequential effects of radiooxidation and thermooxidation

Combined effects of gamma-irradiation and temperature

After considering the separate effects, the combination of radiooxidation and thermooxidation of the EVA/EPDM blend is studied in this part in order to accelerate the degradation while checking the representativeness of degradation performed at lower dose rate.

To achieve this, gamma-irradiations at 70 kGy (0.5 kGy h^{-1}) were performed at room temperature ($< 35^\circ\text{C}$) or at 90°C . Thin films of EVA/EPDM ($\sim 100 \mu\text{m}$) irradiated in these conditions were analyzed by IR spectroscopy and compared in **Figure 6 (A) and (B)**.

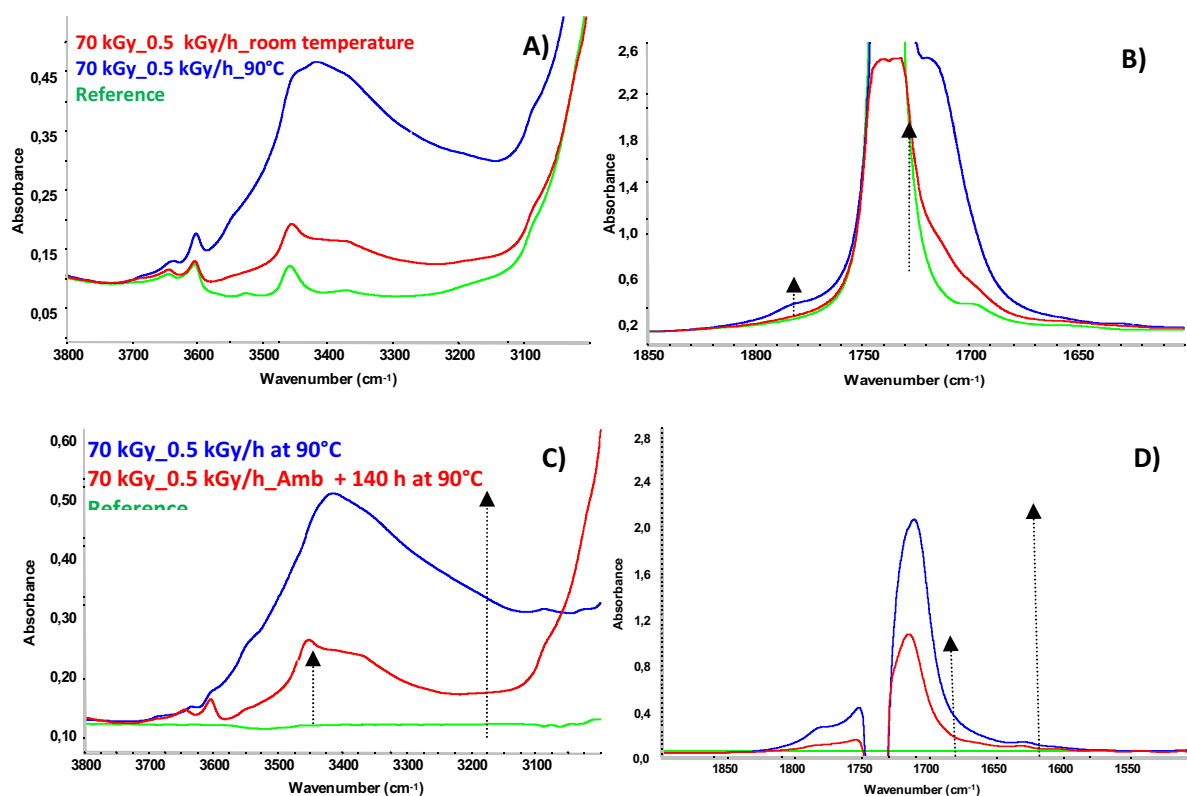


Figure 6: Direct IR spectra in the 3800-3000 (A) and 1900-1500 cm⁻¹ (B) spectral ranges of EVA/EPDM films (~100 μm) reference (green); γ-irradiated at 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at room temperature (red), γ-irradiated with 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at 90°C (blue). Subtracted IR spectra (after ageing – before ageing) in the 3800-3000 cm⁻¹ (C) and 1900-1500 cm⁻¹ (D) spectral ranges. EVA/EPDM film (100 μm) radiooxidized at 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at 90°C (blue); addition of two spectra : spectrum after radiooxidation at 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at room temperature + spectrum after 140h thermooxidation at 90°C (red), reference (green).

These results show that the same IR bands appear i.e. the same type of oxidation products are formed whatever the ageing temperature is. Moreover spectra reported in **Figure 6A** and **6B** reveal that the increase of temperature of the gamma-irradiation phase increases the amount of oxidation products formed during ageing.

To go beyond this initial observation, oxidation products formed after gamma-irradiation at 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at 90°C were compared to the amount of oxidation products formed after gamma-irradiation at 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at room temperature to which was added the amount of oxidation products formed after 140 h thermooxidation at 90°C (140 h = 70 kGy x 0.5 kGy h⁻¹). To that end, subtractions of IR spectra were made ("after ageing – before ageing"), and reported such as for combined effects (**Figures 6C**), or added for separated effects (**Figures 6D**). The comparison of Spectra reported in **Figures 6C** and **6D** allows

quantifying the synergy between gamma-irradiation and temperature: about twice more oxidation products are formed after gamma-irradiation with 70 kGy (0.5 kGy h⁻¹) at 90°C compared to the sum of separated effects.

Gamma-irradiations at 90°C were also performed at 0.2 kGy h⁻¹. Data reported in **Table 2** show the increase of absorbance after gamma-irradiation at 35 kGy, at a dose rate of 0.2 or 0.5 kGy h⁻¹, at room temperature or at 90°C. The ratio between the two values obtained after gamma-irradiation at 90°C (2.74) is more than two times higher than the ratio obtained at room temperature (1.12) confirming that high temperature amplifies the dose rate effect, i.e. more oxidation products are formed when the dose rate decreases.

Table 2: Increase of absorbance at 1714 cm⁻¹ after gamma- irradiation at 35 kGy at a dose rate of 0.2 or 0.5 kGy h⁻¹, at room temperature or at 90°C. Ratio between the two values obtained at room temperature and between the two values obtained at 90°C.

Samples	35kGy at 0.2 kGy/h	35kGy at 0.5 kGy/h	Abs(0.2 kGy/h) / Abs (0.5 kGy/h)
Abs 1714 cm ⁻¹ room temperature	0.18	0.16	1.12
Abs 1714 cm ⁻¹ 90°C	1.37	0.5	2.74

The morphology of irradiated samples was then investigated by DSC. The thermograms reported in **Figure 7** shows clearly that gamma-irradiation at 90°C leads to the formation of a new melting peak at approximately 110°C, not observed if gamma-irradiation is performed at room temperature or if the sample is thermooxidized at 100°C. DSC analysis thus shows that for radiooxidative ageing at 90°C new crystallites (T_m ~110°C) are formed. Moreover, the comparison of the thermograms obtained at 35 kGy and 70 kGy highlights the increase with the dose of a new melting peak at 110°C showing that its formation is directly related to the extent of the radiooxidative degradation. It means that radiolytic or radiooxidative species are involved in the formation of these new crystallites. As original crystallites (T_m ~80°C) did not disappear, it seems unlikely that the new crystallites (T_m ~110°C) might result from the melting of original crystallites during the gamma-irradiation at 90°C followed by recrystallization in new crystallites during cooling.

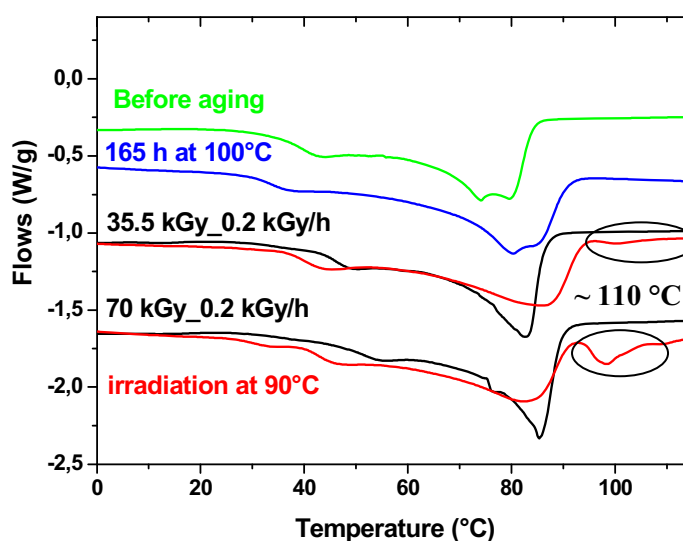


Figure 7: Heat flows during first heating DSC scans of aged composites. Gamma-irradiation at 35 kGy or 70 kGy at 0.2 kGy h⁻¹: at room temperature (black), or at 90°C (red), Thermooxidation at 100°C (blue).

Gel fraction measurements were then performed on a film radiooxidized at 70 kGy (0.2 kGy h⁻¹) at 90°C. The film becomes totally soluble in *p*-xylene indicating a high extent of chain scissions. It is important to note that when a film is submitted to a thermooxidative ageing at 100°C leading to the same increase of absorbance at 1714 cm⁻¹ (i.e. after 250 h of thermooxidation), the value of the gel fraction is 60% (compared to a total solubilization in the case of the film radiooxidized at 90°C). Such a discrepancy suggests that chain scission processes are different between pure thermooxidative ageing and radiooxidation ageing performed at high temperature. Complementary information will be reported in the next paragraph by studying sequential effects of gamma-irradiation and temperature.

As a conclusion, the combination of gamma-irradiation and high temperature above the T_m of the EVA/EPDM blends leads to the formation of new crystallites not observed after a gamma-irradiation phase at temperature below the T_m on the one hand (**Figure 7**), and promotes significant chain scissions on the other hand (**Figure 6**). It is clear that the main role of the ageing temperature is not only an enhancement of the effects of radiochemical ageing (synergy factor ~ 2 after gamma-irradiation at 70 kGy at 0.5 kGy h⁻¹) as the scission mechanism seems also to be modified. It should be noted that in the previous experiments, the radiooxidation was performed at high dose rates (0.2 – 0.5 kGy h⁻¹), and the results reported

in a previous work [4] revealed that these high dose rates promotes recombination processes at the expense of chain scission phenomenon. The differences observed in the gel fractions may suggest that high temperature favoured the scission of thermally unstable crosslinks bridges such as $-(O-O)-$.

Sequential effects of gamma-irradiation and temperature

In order to complete the study, sequential effects of ageing were investigated, i.e. the ageing was performed in two steps: firstly radiooxidation at room temperature and then thermooxidation at 100°C. This study was carried out to address two main issues : i) try to explain the evolution of the radiooxidative ageing processes due to high temperature; ii) explore the possibility to alternate radiochemical and thermal ageing in order to accelerate the degradation while keeping the representativeness of degradation performed at lower dose rate. In order to study the sequential effects, a sample irradiated at 35 kGy (0.2 kGy h^{-1}) at room temperature was then submitted to a thermooxidative ageing at 100°C. The underlying idea was to obtain the same amount of carboxylic acids (i.e. the same intensity of the IR band at 1714 cm^{-1}) as the amount analyzed in a film irradiated at 70 kGy at room temperature. One recalls that 175 h of gamma-irradiation are necessary to shift from 35 kGy to 70 kGy at a dose rate of 0.2 kGy h^{-1} . According to the results, the radiooxidation at room temperature followed by thermoxidation requires approximately 200h at 100°C to obtain the same intensity of the IR band at 1714 cm^{-1} , so comparable durations.

Spectra reported in **Figure 8** show that for the same amount of carboxylic acids formed in the films (radiooxidized at 70 kGy at room temperature (**Figure 8B**, blue curve) or radiooxidized at 35 kGy at room temperature then thermooxidized at 90°C (**Figure 8B**, red curve), a quite higher amount of hydroxyl products is observed in the film radiooxidized at 70 kGy at room temperature (**Figure 8A**, blue curve).

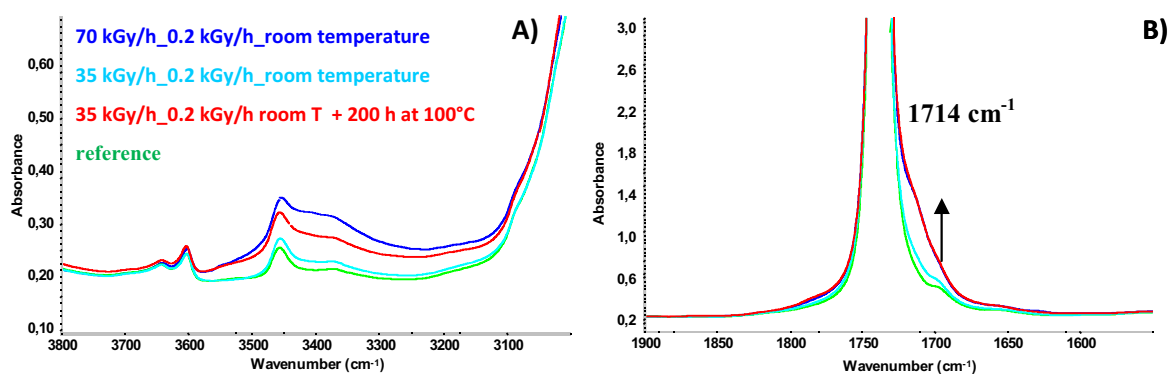
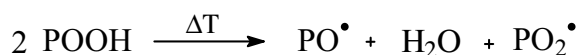


Figure 8: IR spectra in the 3800-3000 (A) and 1900-1500 cm^{-1} (B) spectral ranges of EVA/EPDM films ($\sim 100 \mu\text{m}$) irradiated at 70 kGy at room temperature (blue), irradiated at 35 kGy (cyan) at room temperature; irradiated at 35 kGy (red) at room temperature and then thermooxidized for 200h at 100°C ; reference (green).

These results are due to the phenomena occurring during the different steps of ageing and explained below:

- radiooxidation of EVA/EPDM blends at room temperature and high dose rate leads to the accumulation of hydroperoxides (and peroxidic bridges unobservable by IR spectroscopy) which are stable at room temperature.
- then post-thermal treatment leads to their decomposition (reaction (5) **Scheme 1**) which explain the quite lower amount of hydroxyl products observed in the film radiooxidized at room temperature and then thermooxidized. To be complete, it should be noted that besides the uni-molecular mechanism (reaction (5) **Scheme 1**), hydroperoxides decomposition can also occur according to a bimolecular mechanism as shown in **Scheme 2**. The bimolecular mechanism is favoured at high concentration of hydroperoxides, which is probably the case for the sample pre-irradiated at 35 kGy at room temperature.



Scheme 2: Bi-molecular decomposition of hydroperoxides.

Radicals resulting from the decomposition of hydroperoxides then propagate the oxidation process. It can be therefore assumed that after radiooxidation followed by thermooxidation ageing, the branching ((5) **Scheme 1**) and propagation ((2) and (3) **Scheme 1**) reactions are

prevalent regarding the termination reactions ((4) **Scheme 1**) leading to the formation of final oxidation inactive products (carboxylic acids).

To confirm the assumption of greater contribution of branching process due to the decomposition of unstable oxidative species (hydroperoxides) or due to scission of unstable crosslinks, gel fractions measurements were performed. The gel fractions values are 95 % and 80 % after gamma-irradiation of films at room temperature at 35 kGy and 70 kGy, respectively. Otherwise, the gel fraction value of the film radiooxidized at 35 kGy and then thermooxidized for 200 h at 100°C is only 23 %. These data, also shown in **Figure 4**, clearly point out the consequences of sequential effects of gamma-irradiation and then temperature. Thus, the gel fraction analysis clearly indicates a fundamental change in the degradation mechanism when combining gamma-irradiation and high temperature regarding when alternating gamma-irradiation and high temperature: the chain scission process is enhanced with sequential ageing.

Moreover the effect of post-thermal ageing confirms that degradation phenomena are different during pure thermooxidation or radiooxidation at room temperature and at high dose rate. **Figure 9** compares the rate of formation of carboxylic acids (absorbance at 1714 cm⁻¹) during thermooxidative ageing at 100°C of two samples: a sample pre-radiooxidized at 35 kGy and a sample not pre-radiooxidized. Curves reported in **Figure 9** shows that pre-radiooxidation decreases the kinetics of carboxylic acid end-groups accumulation during thermooxidative ageing, what is *a priori* contradictory with the drastic decrease in the gel fraction reported previously during post-thermooxidation of radiooxidized samples (see also **Figure 4**). This point will be discussed in paragraph 3.2.3

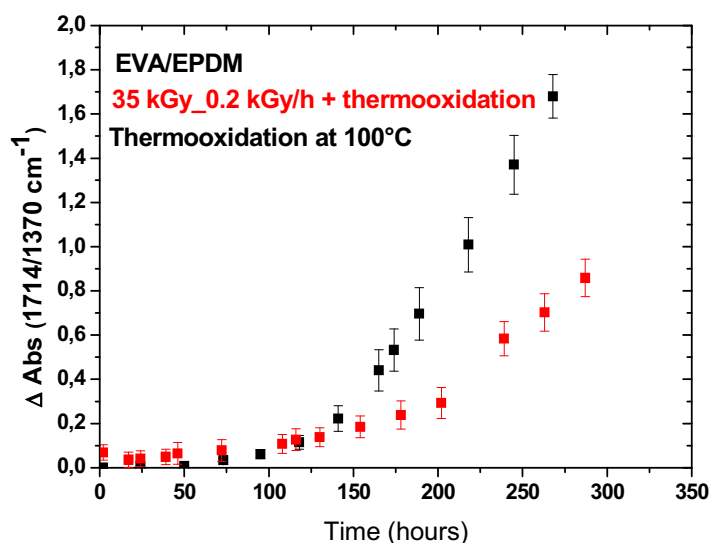


Figure 9: Absorbance at 1714 cm^{-1} (divided by the initial absorbance at 1370 cm^{-1}) as a function of ageing duration at 100°C for two films (100 μm) : EVA/EPDM blend γ -irradiated at 35 kGy at room temperature (red) and an EVA/EPDM blend not pre-irradiated (black).

DSC measurements were finally performed. The thermograms obtained reported in **Figure 10** show the formation of the new melting peak at 110 °C on the DSC thermograms for the sample pre-radiooxidized at 35 kGy, as previously observed after radiooxidative ageing at 90°C. DSC analysis thus confirms that radiooxidation at high temperature or radiooxidation and subsequent thermooxidation of EVA/EPDM blend achieves the same result: high temperature gives enough mobility for radiolytic or radiooxidize species created during the radiooxidative ageing for crystallisation.

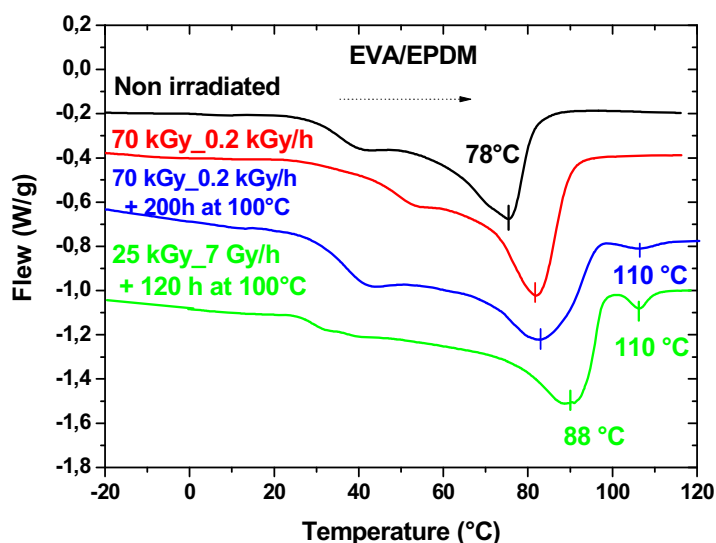


Figure 10: Heat flows during first heating DSC scans of EVA/EPDM films: reference (Black); gamma-irradiation at 70 kGy (0.2 kGy h^{-1}) at room temperature (Red) gamma-irradiation at 35 kGy (0.2 kGy h^{-1}) at room temperature followed by 200 h of thermooxidation at 100°C (blue); gamma-irradiation at 25 kGy (7 Gy h^{-1}) at room temperature followed by 120 h of thermooxidation at 100°C (green).

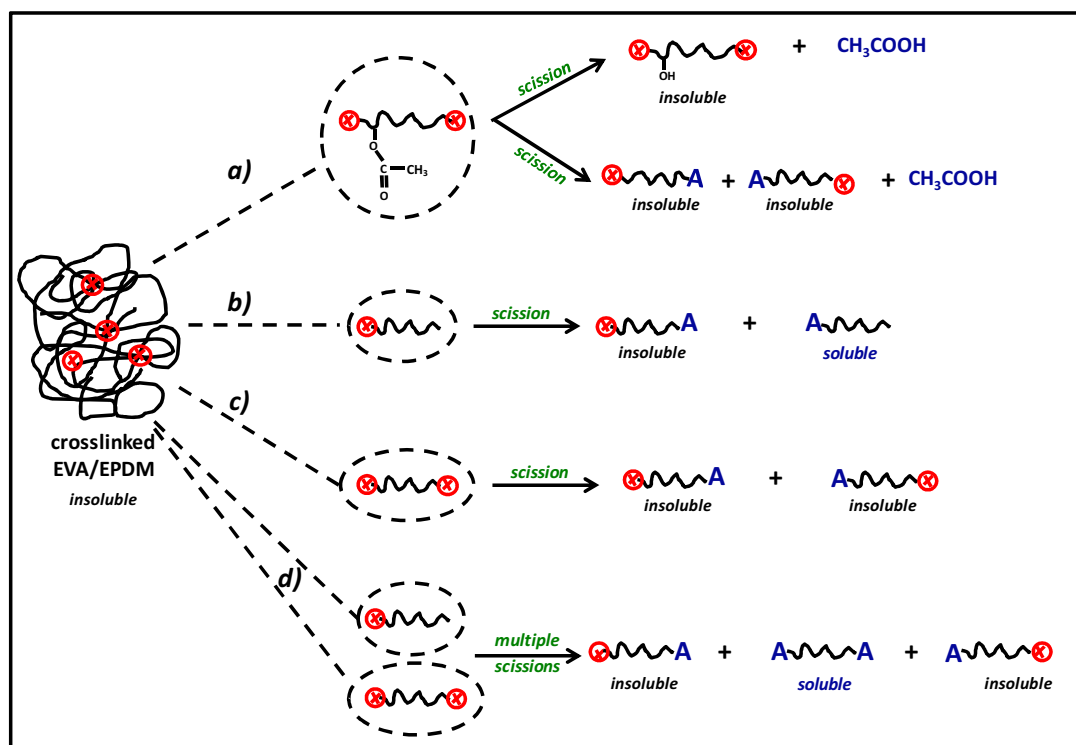
An assumption to explain the formation of new crystallites ($T_m \sim 110^\circ\text{C}$) during gamma-irradiation (0.5 kGy h^{-1}) at high temperature or sequential gamma-irradiation (0.5 kGy h^{-1}) and thermooxidation could be the one proposed by Przybytniak *et al.* who compared gamma-irradiation ageing of EVA insulation at 55 or 85°C [7]. According to Przybytniak, gamma-irradiation inducing cross-linking was facilitated by melting EVA crystallites at 85°C (dose rate in the range from 420 to 1500 Gy h^{-1}), and then different recrystallization occurred during cooling down. In order to validate this assumption, the same post-thermal treatment was performed on a sample pre-radiooxidized at 25 kGy at 7 Gy h^{-1} at room temperature. It has been shown in a previous work that high dose rates exposure leads to recombination, it is not the case for low dose rate (7 Gy h^{-1}) [4]. After 120 h at 100°C , the radiooxidized sample becomes totally soluble in p-xylene and the DSC thermogram clearly evidences the formation of the new peak at 110°C (**Figure 10**). The assumption of contribution of gamma-irradiation induced cross-linking should be excluded. Consequently, the more likely scenario, previously proposed, to explain the formation of the new crystallites is the contribution of radiolytic or radiooxidation species. We have previously mentioned that only gamma-irradiation ageing promotes the formation of a product absorbing at 1630 cm^{-1} attributed to α - β unsaturated

species. High temperature and ambient air are well-known to provoke their oxidation. As it was observed on the IR spectra of a film irradiated at 25 kGy (7 Gy h^{-1}) that the intensity of the band at 1630 cm^{-1} is invariant after a post-thermooxidation treatment (not shown), therefore, the obvious conclusion is that the related species play no role in the formation of the new crystallites.

Representativeness of the accelerated ageings

The life-time prediction of polymeric materials in a reasonable time frame requires accelerated ageing tests keeping the representativeness i.e. that reproduce the same degradation mechanisms and failure modes as in real life. When it is not possible to use the results of long-term representative exposure as a reference, the accelerated ageing methods, while varying the parameters (temperature, dose rate...), are the alternative solution. To be representative, the same degradation mechanisms must occur in both sets of ageing tests, meaning that the same causes must lead to the same effects.

In the present paper, the following procedure was applied. Two sensitive physico-chemical parameters giving complementary informations were chosen: the increase of the absorbance at 1714 cm^{-1} and the decrease in the gel fraction. Chain scission process leads to the formation of carboxylic acids end-groups and acetic acid (trapped in the polymer); their formation provokes an increase in the absorbance at 1714 cm^{-1} . During the processing step, the EVA/EPDM blend (soluble in *p*-xylene) was crosslinked with DCP and the network thus formed becomes totally insoluble in *p*-xylene (the gel fraction of the blend before ageing is (0.98). As a result of scissions produced by ageing, only chains separated from the network are soluble and thus provoke a decrease in the gel fraction. A schematic representation of different scenarios of chain scissions and consequences on solubility is reported in **Scheme 3**. The increase of absorbance at 1714 cm^{-1} is related to all carboxylic acids formed whereas gel fraction provides information on the localisation of the scission.



Scheme 3. Schematic representation of different scission scenarios in crosslinked EVA/EPDM and consequences on solubility: **a)** focus on EVA part; **b)** focus on terminal chain; **c)** focus on chain between two crosslinks (X); **d)** focus on multiple scissions. ~A corresponds to carboxylic acids end-groups.

In the present study, gamma-irradiation performed at low dose rate (7 Gy h⁻¹) and room temperature (< 35°C) is used as reference to validate the representativeness of the medium- and high-accelerated ageings performed and discussed in previous sections. The correlation curve (red) between the gel fraction measurements and the IR absorbance measured at 1714 cm⁻¹ is plotted in **Figure 12**. When increasing the dose rate and/or the temperature, the corresponding correlation curves for the medium or high-accelerated ageing also plotted in **Figure 12** should be similar or even superimposable to the reference curve (7Gy h⁻¹, red curve) to be considered as representative.

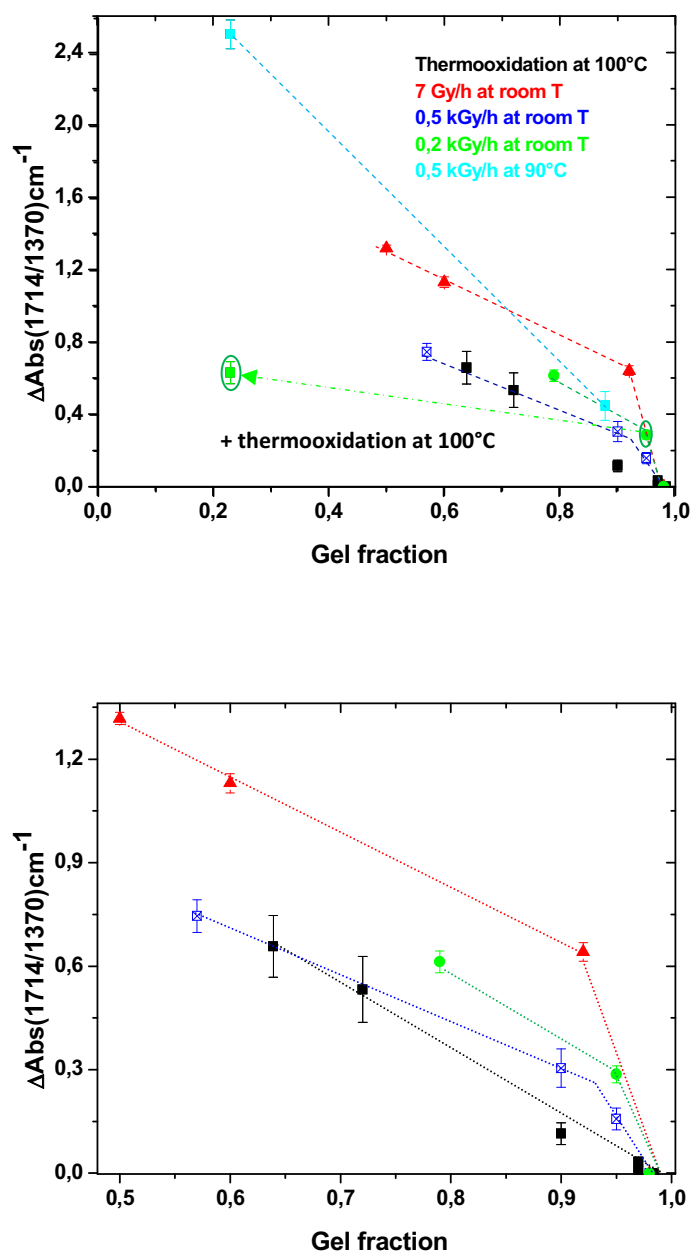


Figure 12: Correlation between gel fraction measurements and the absorbance measured at 1714 cm^{-1} on the IR spectra in EVA/EPDM material submitted to : radiooxidative ageing at room temperature at 7 Gy h^{-1} (red), at 0.2 kGy h^{-1} (green) at 0.5 kGy h^{-1} (blue); thermooxidative ageing at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (black); radiooxidative ageing at 0.5 kGy h^{-1} and 90°C (cyan). The dash line highlights the effect of post-thermooxidation at 100°C for a sample irradiated at 35 kGy (0.2 kGy h^{-1}) at room temperature. The dash green arrow is a guide for the eyes. The bottom figure is a zoom.

Table 3: Linear fits of correlation curves reported in **Figure 12**. Dose (and corresponding irradiation duration) corresponding to the slope change observed upon radiooxidative ageing. Linear fits were calculated before (Y1) and after (Y2) the slope change.

Gamma-irradiation Dose rate	Slope change Dose (kGy), Time (hrs)	Linear fit
7 Gy h ⁻¹	7 kGy, 1000 h	Y1=-10.7X + 10.5 Y2=-1.5X + 2.1
0.2 k Gy h ⁻¹	35 kGy, 175 h	Y1=-9.6X + 9.4 Y2=-2.0X + 2.2
0.5 k Gy h ⁻¹	35 kGy, 70 h	Y1=-6.0X + 5.1 Y2=-1.3X + 1.5
	Thermooxydation	Y= -2.0X + 1.9

Data reported in **Figure 12**, combined with the results discussed in previous sections, suggest the following comments and conclusions:

- Regarding reference ageing results

Degradation performed at low dose rate (7 Gy h⁻¹) and room temperature (reference ageing) (**Figure 12** (red curve)) is governed by radical oxidation mechanism involving chain scissions leading to the formation of carboxylic acids as end-groups. At a dose of ~7 kGy, a change of the slope occurs in the correlation curve (red) between gel fraction and the absorbance at 1714 cm⁻¹, and the kinetics is then about 7 times slower (see also linear fits in **Table 3**). Individual data (gel fraction and absorbance at 1714 cm⁻¹ versus dose) presented in a previous paper [4] revealed no change in gel fraction kinetics but a slowdown in kinetics of oxidation products formation (evaluated by the measurement of the absorbance at 1714 cm⁻¹) for the doses higher than 7 kGy (corresponding to a value in Abs (1714 cm⁻¹) of 0.8, see **Figure 12**) [4]. Such a slowdown in oxidation products accumulation is often observed during film of polymer ageings and explained by the formation of low molecular weight oxidation products due to multiple scissions and their probable migration out of the film. The correlation curve (**Figure 12** (red curve)) shows that above a 0.8 threshold, ΔAbs (1714 cm⁻¹) is associated with a higher Δ (gel fraction), compared to below. As recalled previously, the initiation step (**Scheme 1** (1)) occurring in radiooxidative ageing results is unselective and routes **a**), **b**) and **c**) (**Scheme 3**) can be involved leading to a low amount of soluble fraction. In subsequent steps, oxidation could spread out from the so-formed isolated oxidation sites thus involving high local

concentrations of multiple scissions (**Scheme 3**, route d)) leading to the formation of soluble chains resulting in the gel fraction decrease. Basically, at the molecular scale, the shift of homogeneously dispersed oxidation sites in the early stage of degradation, in which initiation plays a key role, towards high local concentrations of multiple scissions means that branching (**Scheme 1 (5)**) plays then a key role in the second phase of the kinetics. At room temperature the thermal decomposition of hydroxides is unlikely, but Cambon *et al.* suggested that their decomposition could involve radiolytic processes [28].

- Regarding dose rate effect

The correlation curves obtained at 0.2 kGy h⁻¹ (**Figure 12** (green)) and at 0.5 kGy h⁻¹ (**Figure 12** (blue)) also show a slope change, occurring at low absorbance (~0.4) compared to irradiation at low dose rate (0.8 at 7 Gy h⁻¹). According to data reported in Table 3, the slope before the change decreases with the increase of the dose rate. After the change, slopes are less dose-rate dependant. The combination of these data can be explained by a higher involvement of branching (**Scheme 1 (5)**) versus initiation (**Scheme 1 (1)**) steps at lower concentration of oxidation products. It means that at high dose rates scissions are concentrated around the first oxidized sites at lower oxidation level compared to irradiation at low dose rate. Data reported in Table 3 show that this effect is not time-dependant, excluding the thermal decomposition of hydroxides as discussed above; thus the involvement of radiolytic processes seems more relevant.

- Regarding thermooxidation

The correlation curve (**Figure 12**, black line) corresponding to thermooxydation at 100°C is linear all over the degradation process. It is well known that thermooxidation initiates at a localised thermally unstable defect of the polymer network and spreads out from that region [29]. Indeed; as evidenced by Goss *et al.* [29], thermooxidation is characterized by a high probability of shifting the oxidation from one site to an adjacent site. Thus, unlike radiooxidation, the relative weight of initiation (**Scheme 1 (1)**) is always quite low compared to branching (**Scheme 1 (5)**) involving the thermal decomposition of hydroperoxides (see also **Figure 8A**).

Other discrepancies between radiooxidation and thermooxidation pointed out in this work is related to the formation of band at 1630 cm⁻¹ (suggesting α - β unsaturated species) only observed after radiooxidative ageing (**Figure 1B** and **Figure 1D**), and the existence of induction period (**Figure 2**) clearly observed only during thermooxidative ageing (making extrapolation difficult).

Basically thermooxidative ageing is different of radiooxidative ageing both in terms of mechanism, kinetics and localisation of the degradation.

- Regarding the combined and separated effect of gamma-irradiation and elevated temperature

The influence of elevated temperature during irradiation was depicted by a synergy between gamma-irradiation and temperature on the one hand (**Figure 6**): from data reported in **Figure 6**, the synergy factor between gamma-irradiation (70 kGy (0.5 kGy h⁻¹)) and temperature (90°C) was determined to be about 2. But on the other hand irradiation at elevated temperature also leads to the formation of new crystallites (T_m ~110°C) (**Figure 7**). These crystallites (T_m ~110°C) were also observed to be formed when alternating gamma-irradiation and elevated temperature (**Figure 10**). The formation of the new crystallites, are not observed to be formed during radiooxidation at room temperature or during purely thermooxidative degradation, indicating thus a fundamental change in the radiooxidative degradation process at high temperature.

Correlation curves reported in **Figure 12** provide complementary information. Combining gamma-irradiation and high temperature (**Figure 12**, cyan line) or applying high temperature after radiooxidative (the green point marked with a circle) give data which deviate from the target reference curve, one being above and the other below the reference curve (**Figure 12**, red curve). Thus, combined and sequential effects differently modify the scission phenomena. Hydroperoxides are formed and accumulate during the radiooxidative ageing, their subsequent decomposition in the post-thermal treatment allows to easily explain why extensive chain scissions are observed. The effect is opposite if radiation and temperature are combined, and temporal effects (the oxidation rate is very fast) could be contributors to the observed deviations.

A great advantage of the approach implemented in the study is that it is possible to detect evolutions in the chemical and morphological evolutions well before the evolution in macroscopic properties (mechanical, electrical). Calmet *et al.* [30] made a correlation between oxidation (measurement of oxygen consumption) and mechanical properties (elongation at break) of chlorosulfonated polyethylene and ethylene propylene rubber irradiated at low dose rate (5 and 20 Gy h⁻¹) or high dose rate (750 Gy h⁻¹). The same conclusion as the one coming from the present study was obtained. As differences in the oxidative degradation processes observed at low and at high dose rate, at room temperature and at high temperature,

representative ageing tests have to be performed at room temperature and at the lowest dose rates possible, consistent with “reasonable time”.

4. CONCLUSION

In the framework of lifetime predictions of polymeric material, the possibility to accelerate the radiochemical ageing of EVA/EPDM blends by performing radiooxidation ageing at high temperature while checking the representativeness of degradation performed at lower dose rate and room temperature was studied.

Firstly it has been shown that whatever the ageing conditions are, degradation of EVA/EPDM blends is governed by scission process.

In the representative reference ageing (low dose rate and room temperature) that meets the guidelines recommended by IAEA ("it is recommended that the dose rate be limited in the artificial ageing test (20–30 Gy h⁻¹)) [31], it has been shown that purely radiolytic processes play a key role in the overall degradation scenario. If the degradation obtained by combining gamma-irradiation and high temperature accelerates the ageing on the one hand, it is not representative of degradation performed at lower dose rate and room temperature on the other hand. The discrepancies observed with high stress levels are due to i) modification of the balance between initiation and branching (localisation of the oxidation at the molecular scale, thermal instability of hydroperoxides); ii) morphological evolution of the material (contribution of a radiolytic/radiooxidation species in the formation of new crystallites at high temperature); iii) efficiency of anti-oxidants only dedicated to prevent the thermal ageing.

Finally, these studies confirm the difficulties to ensure the representativeness of accelerated ageing process (high dose rates, elevated temperature), and definitively points out the needs of using the lowest dose rates possible and room temperature, as done in this work.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Guillaume GALLOT (Nexans Research Center) for samples preparation.

CONCLUSION

Dans une première partie, le mélange EVA/EPDM et le composite EVA/EPDM/ATH ont été soumis à un vieillissement faiblement accéléré : faible débit de dose de 7 Gy.h^{-1} , température ambiante ($< 35^\circ\text{C}$). Une analyse multi-échelle du vieillissement a été réalisée dans l'objectif de déterminer s'il existe une corrélation entre l'oxydation radiochimique du matériau et l'évolution de ses propriétés macroscopiques.

Comme en thermooxydation, il a été montré que le vieillissement est gouverné par un mécanisme de coupures de chaînes avec formation de groupes acides carboxyliques. A ces coupures sont associées des phénomènes de chimie-cristallisation observés au niveau morphologique. L'oxydation et les coupures des chaînes macromoléculaires n'ont aucun effet sur les caractéristiques électriques à la fois du mélange EVA/EPDM et du composite EVA/EPDM/ATH, et seules les propriétés mécaniques du composite diminuent progressivement. L'hypothèse proposée pour expliquer l'effet des ATH sur les propriétés mécaniques du composite thermooxydé (dégradation homogène dans le composite EVA/EPDM/ATH, superficielle dans le mélange EVA/EPDM) n'est pas recevable en radioxydation puisqu'un même profil d'oxydation est observé dans le mélange EVA/EPDM et le composite EVA/EPDM/ATH. L'hypothèse proposée qu'un même taux d'oxydation de la phase polymère dans un composite, qui ne contient que 40% de polymère, aurait plus d'impact sur les propriétés mécaniques comparativement à un mélange 100% polymère mériterait d'être confortée par d'autres éléments, comme par exemple étudier des composites ayant différents taux d'ATH.

Dans le cadre de ce vieillissement de référence faiblement accéléré (7 Gy.h^{-1}), il a aussi été déduit que le vieillissement n'est pas gouverné par la thermo-oxydation contrairement aux conclusions obtenues dans d'autres travaux sur d'autres types de matériaux polymère. Il est vrai qu'intuitivement on aurait pu penser que plus le débit de dose est faible, et que donc plus l'irradiation est longue, plus les processus thermiques pourraient jouer un rôle important. Néanmoins, à ces processus thermiques est associée une énergie d'activation rendant de fait ces processus peu probables en deçà d'une certaine température. Par contre le rayonnement gamma, même à très faible débit de dose, interagit avec les polymères. Les résultats détaillés dans le chapitre 5 quant à l'effet des antioxydants semblent conforter ce scénario de la dégradation radiochimique : l'étape d'amorçage impliquant des processus radiolytiques directs, non seulement du polymère mais aussi probablement des antioxydants

résiduels, joue un rôle non négligeable dans le processus global de la dégradation radiooxydative. Une fois que l'étape d'amorçage, spécifique aux contraintes appliquées, a eu lieu, les séquences ultérieures de propagation et de terminaison impliquées dans les processus d'oxydation radicalaire en chaîne de la phase polymère sont par contre identiques en thermooxydation et en radiooxydation.

Ensuite, c'est l'effet du débit de dose sur le mécanisme de vieillissement qui a été mis en évidence. Cette étude, a permis de montrer qu'une des conséquences notables d'une augmentation du débit de dose de 7 Gy.h^{-1} à une valeur plus élevée, dans la gamme 0,2-1 kGy.h^{-1} , est de diminuer d'un facteur cinquante environ le rendement de coupure de chaînes. Il a aussi été montré que quand on augmente le débit de dose, l'oxydation est accompagnée de davantage de coupures de chaînes se détachant du réseau. Il serait intéressant, dans un travail ultérieur, de faire des mesures de propriétés mécaniques sur des éprouvettes irradiées à fort débit de dose.

Puis, le couplage radiooxydation/thermooxydation a été étudié en comparant les effets d'une irradiation ($0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$) à 90°C à ceux de la même irradiation ($0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$) mais à température ambiante ($< 35^\circ\text{C}$). Il a certes été démontré qu'il y a une synergie entre irradiation et haute température : un facteur deux a été trouvé sur la base de la quantité de groupes acides carboxyliques formés après une irradiation à une dose de 70 kGy . Mais en parallèle de cette accélération, il a non seulement été montré que l'irradiation à haute température amplifie les phénomènes de coupures de chaîne (déterminées par des mesures de fraction de gel) mais entraîne également la formation de nouveaux cristallites caractérisés par une T_m de $\sim 110^\circ\text{C}$. Pour comprendre et interpréter les modifications apportées par le couplage irradiation gamma-température, la séquence radiooxydation (à faible et fort débit de dose) à température ambiante suivie d'une thermooxydation à 100°C a été appliquée et ses effets étudiés. Les mêmes modifications du vieillissement de référence ont alors été observées permettant de suggérer d'une part que c'est en donnant de la mobilité à des produits de radiolyse/radiooxydation qu'une température élevée va conduire à la formation des nouveaux cristallites non observés dans le vieillissement de référence. D'autre part, les processus de radiolyse jouent un rôle important dans la dégradation, et de fait modifient un certain équilibre de la "balance débit de dose/température", c'est-à-dire entre radioxydation et thermooxydation, agissant alors sur les différents processus mis en jeu dans le schéma global de dégradation. Notons que cette notion d'équilibre entre augmentation du débit de dose et augmentation de la température est bien connue dans le cas de la représentativité du

vieillissement photochimique (enceinte de vieillissement artificiel accéléré versus vieillissement en extérieur) [32].

Afin de visualiser les éventuelles « déformations » résultant de ces contraintes appliquées à un niveau élevé, des courbes de corrélation permettant de s'affranchir des aspects cinétiques ont été établies. Les deux paramètres physico-chimiques que sont la formation d'acides carboxyliques (évaluée par l'intensité relative de la bande IR à 1714 cm^{-1}) et la diminution de la fraction de gel ont été choisis d'une part parce qu'ils pourraient être des indicateurs pertinents de vieillissement, et d'autre part parce qu'ils sont très sensibles à l'oxydation et donnent ainsi des informations complémentaires : si les deux évoluent au cours du vieillissement, c'est parce que des coupures de chaîne ont eu lieu. Mais la fraction de gel donne en plus une indication sur la localisation de la coupure puisque pour qu'une fraction soluble soit obtenue, il faut que des chaînes perdent leur point d'ancrage au réseau. Une courbe de référence est obtenue entre ces deux indicateurs potentiels de dégradation pour le vieillissement radiochimique faiblement accéléré (7 Gy.h^{-1} , température ambiante). Les mêmes causes se devant de produire les mêmes effets, le critère de représentativité d'un vieillissement moyennement ou très accéléré est la superposition de la courbe de corrélation correspondante à celle du vieillissement de référence. Il a alors été clairement mis en évidence la non-représentativité des vieillissements suivants : vieillissement purement thermique, vieillissement radiochimique à débit de dose élevé, vieillissement radiochimique à débit de dose élevé à température élevée ; vieillissement radiochimique à débit de dose faible ou élevé à température ambiante suivi d'un vieillissement thermique. En conclusion, dans le cas des mélanges étudiés, les différents couples (débit de dose/température) étudiés se sont révélés être non représentatifs du vieillissement de référence à faible débit de dose et à température ambiante.

CHAPITRE 5: THERMO- ET RADIOOXYDATION DE L'ISOLANT DU CABLE

L'isolant du câble commercial (contrôle-commande K1 « NEXANS SH – 2013 ») a été soumis à différents types de vieillissement accéléré température et/ou irradiation. L'impact de différents effets a été étudié (effets séparés, couplés et successifs, influence du débit de dose et du taux d'humidité).

L'isolant du câble a ensuite été analysé avec les mêmes techniques que celles mises en œuvre dans le cas des matériaux modèles (IRTF, DSC, ATG, SPME, taux de gonflement, fraction de gel, allongement à la rupture) avec pour objectif de caractériser le vieillissement au niveau moléculaire et comprendre, ou pour le moins mettre en évidence, les conséquences du vieillissement sur les propriétés macroscopiques de l'isolant.

L'isolant du câble objet de cette étude est formulé et stabilisé, il est rappelé que grâce à un partenariat, le câblé NEXANS a pu fournir des "matériaux modèles", la composition de l'un d'entre eux étant proche de celle de l'isolant du câble. En l'occurrence, il s'agit de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH dont le vieillissement a été étudié au cours des chapitres 3 (Thermooxydation) et 4 (Radiooxydation). Nous nous appuierons donc sur ces résultats pour interpréter les évolutions plus complexes de l'isolant. Il n'en reste pas moins vrai que les caractérisations physico-chimiques de l'isolant du câble sont difficiles à réaliser et à interpréter. Pour preuve, l'effet des anti-oxydants résiduels, efficaces en thermooxydation (rappel: une période d'induction de l'oxydation a été mise en évidence dans le chapitre 3) ont un rôle en radiooxydation beaucoup moins clair (chapitre 4). Ce chapitre 5 est l'occasion de ré-évaluer à la fois leur efficacité et leur stabilité.

Aux techniques présentées ci-dessus s'ajoutent des mesures d'OIT (Temps d'Induction à l'Oxydation). De ce fait, il sera possible de corréler le vieillissement du polymère de l'isolant à la consommation des antioxydants primaires qu'il contient.

C'est tout d'abord le comportement en thermooxydation (100°C) qui sera présenté suivi par le vieillissement sous l'impact d'une irradiation gamma, en s'efforçant alors de d'infirmer/confirmer l'effet des paramètres étudiés (débit de dose, température...) mis en évidence lors du vieillissement des matériaux modèles (chapitre 3 et 4).

Du fait des contraintes de planning d'irradiations, les isolants dont nous disposons ont été essentiellement irradiés à fort débit de dose (0,2- 5 kGy.h⁻¹). Concernant l'irradiation à faible débit de dose (7 Gy.h⁻¹), vieillissement de référence représentatif (cf. chapitre précédent), seul les effets de doses relativement faibles (< 25 kGy) sont présentés dans ce manuscrit (en précisant que les conditions d'irradiation ont pu induire un certain déficit en oxygène).

1 CARACTERISATION INITIALE

1.1 Spectroscopie IR-ATR

Avant de présenter les résultats expérimentaux, il est important de préciser que les analyses IR des échantillons modèles présentées dans les chapitres 3 et 4 ont été réalisées par spectroscopie IR en transmission, en utilisant pour cela des films minces d'environ 100 μm d'épaisseur. Cette technique n'étant pas adaptée pour l'isolant du câble (épaisseur ~ 1 mm, présence de noir de carbone), les spectres IR ont été enregistrés en mode réflexion totale atténuée (ATR) en utilisant un cristal diamant. L'épaisseur sondée dans cette analyse est alors d'environ 5 μm . Cette analyse surfacique peut être source d'un certain nombre de limitations, comme par exemple un manque de représentativité de l'évolution du « bulk » si la dégradation n'est pas homogène dans l'épaisseur, ou bien n'être pas quantitative puisque l'intensité du signal IR-ATR dépend du contact entre le cristal et l'échantillon, la surface duquel étant susceptible d'évoluer au cours du vieillissement.

Le spectre IR-ATR de l'isolant du câble reporté sur la **Figure 1** est complexe, puisqu'il est composé à la fois des bandes des polymères constitutifs de l'isolant : EVA et EPDM, de celles de la charge ATH et des différents additifs contenus dans l'isolant. Nous avons donc aussi reporté sur la **Figure 1** le spectre IR-ATR de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

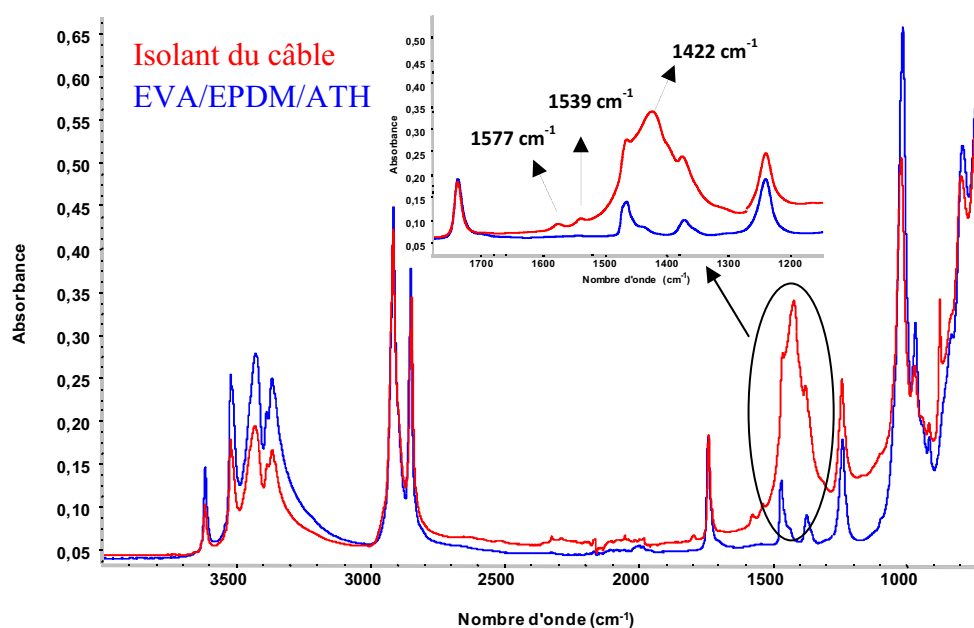


Figure 22: Spectre infrarouge en mode ATR de l'isolant du câble et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

Comme indiqué sur la **Figure 1**, le spectre IR-ATR de l'isolant présente de nombreuses similitudes avec celui de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH. On observe toutefois la présence de bandes supplémentaires à 1577, 1539 et 1422 cm^{-1} dans le cas de l'isolant uniquement. Ces bandes supplémentaires sont liées à la présence d'additifs (antioxydants, plastifiants, agents de réticulation, agents de *process*,...) inclus dans l'isolant du câble, additifs destinés à la mise en œuvre de l'isolant ainsi qu'à l'amélioration de ses propriétés d'usage et sa durée de vie.

Les principales bandes d'absorption IR de l'isolant du câble et leur attribution sont reportées dans le **Tableau 1** [1].

Tableau 10: Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'isolant du câble NEXANS 2013

NOMBRE D'ONDE (cm^{-1})	ATTRIBUTION
3619, 3524, 3431, 3370	δ (OH) <i>ATH</i>
2915	δ (CH_2) <i>Polymère</i>
2850	δ (CH_3) <i>Polymère</i>
1740	δ (C=O) <i>Polymère</i>
1466	δ (CH_3) _{AS} <i>Polymère</i>
1370	δ (CH_3) _S <i>Polymère</i>
1245	ν (C-O-C) _S <i>Polymère</i>
1025	ν (C-O-C) _{AS} <i>Polymère</i>
720	δ (CH_2) <i>Polymère</i>

1.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont ensuite été réalisées. Le thermogramme obtenu montre l'existence de trois paliers de perte masse pour l'isolant du câble, seulement deux pour l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH. Le premier palier observé autour de 290-340°C correspond à la déshydratation de la charge $\text{Al}(\text{OH})_3$ (réaction 1) [2].



Le deuxième (420-500°C) palier correspond à la dégradation du polymère contenu dans le composite (modèle ou isolant).

Le troisième palier (700-800°C) est observé uniquement dans le cas de l'isolant du câble. La présence de ce palier de perte de masse dans le cas de l'isolant pourrait-être attribuable à la dégradation de certains additifs non présents dans l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

Le rapport entre la masse finale de l'échantillon après pyrolyse et la masse initiale du composite analysé permet de déterminer le taux de charges inorganiques dans l'isolant. Le taux de charge ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dans l'isolant est d'environ 62% en masse. Ce taux de charge est sensiblement identique à celui contenu dans l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH qui a été déterminé comme étant 60% en masse.

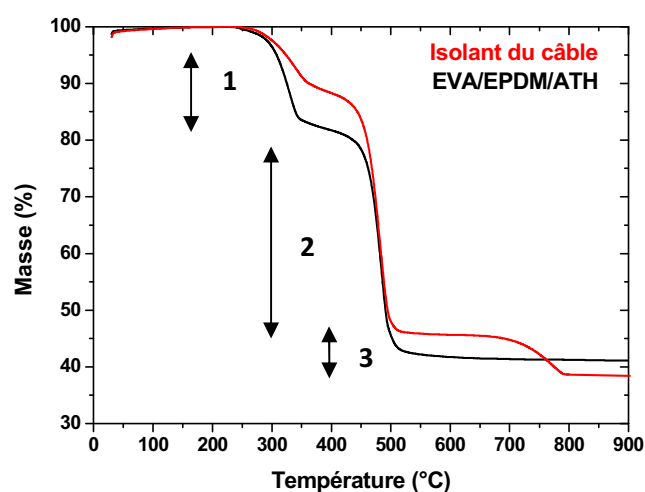


Figure 23: Thermogrammes de l'isolant du câble et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

1.3 Analyse par DSC et mesures de fraction de gel

Des analyses DSC ont été réalisées sur l'isolant du câble et l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH. Les thermogrammes obtenus reportés dans la **Figure 3** montrent que l'isolant du câble a une température de fusion de 90°C, supérieure donc à la température de fusion de l'échantillon EVA/EPDM/ATH (~80°C). On observe seulement une différence d'environ 3°C entre les deux températures de recristallisation. À partir des thermogrammes, les taux de cristallinité de l'isolant et du modèle ont été extraits. Les valeurs reportées dans le **Tableau 2** indiquent qu'il n'y a pas de différence entre le taux de cristallinité de l'isolant et celui du modèle EVA/EPDM/ATH.

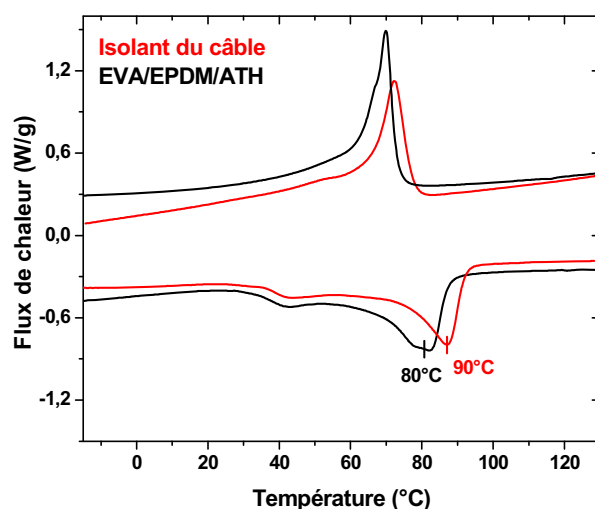


Figure 24: Thermogrammes de l'isolant du câble et celui de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

Tableau 11: Température de fusion, température de cristallisation, taux de cristallinité, fraction de gel et taux de gonflement de l'isolant du câble et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

Echantillons	Température de fusion (°C)	Température de cristallisation (°C)	Taux de cristallinité (%)	Fraction de gel	Taux de gonflement (%)
Isolant du câble	90 ± 1	73 ± 1	26 ± 2	0,9 ± 0,01	300 %
EVA/EPDM/ATH	80 ± 1	70 ± 1	26 ± 2	0,99 ± 0,01	270 %

Des mesures de gonflement ont aussi été réalisées dans du *p*-xylène à 138°C. Les résultats reportés dans le **Tableau 2** montrent que le taux de gonflement de l'isolant du câble est supérieur à celui de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH et que, en corollaire, sa fraction de gel est inférieure. Ceci signifie que le réseau tridimensionnel est moins dense dans le cas de l'isolant du câble que dans le cas de l'échantillon modèle. Nous ne commenterons pas plus avant ce faible écart : l'isolant du câble est un matériau produit industriellement et le taux de peroxyde pourrait être légèrement différent.

2 THERMOOXYDATION

L'isolant du câble a tout d'abord été soumis à un vieillissement thermooxydatif en le plaçant pour cela dans une étuve ventilée à 100°C. (Il est important de rappeler en préambule que l'isolant a été formulé afin de théoriquement présenter une durabilité de soixante ans en condition de vieillissement thermique à 90°C (voir le cahier des charges des câbles K1)).

L'isolant a ensuite été analysé avec les mêmes techniques que celles utilisées dans le chapitre 3 pour les échantillons modèles : spectroscopie IR (en mode ATR), analyse SPME de la phase gaz, mesures de fraction de gel, analyse DSC et mesures d'allongement à la rupture pour mettre en évidence les conséquences de la modification de la structure chimique sur la morphologie de l'isolant et comprendre l'évolution de ses propriétés mécaniques.

Seront aussi reportés, ou rappelés de façon succincte, certains des résultats obtenus avec l'échantillon modèle de composition sensiblement équivalente à celle de l'isolant (EVA/EPDM/ATH) : différences et similitudes permettront de mettre en évidence la dégradation ou non de l'isolant du câble.

2.1 Etude de l'évolution de la structure chimique

La surface de l'isolant (5 μm d'épaisseur), thermooxydé à 100°C jusqu'à 6500 h de vieillissement, a été analysée par spectroscopie infrarouge en mode IR-ATR. La Figure 4 présente les évolutions obtenues pour l'isolant.

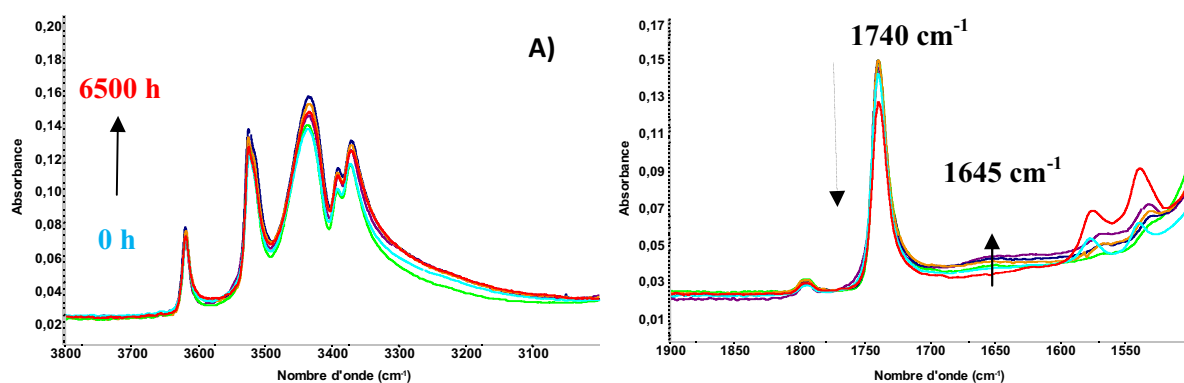


Figure 25: Spectre infrarouge direct en mode IR-ATR de l'isolant de câble thermooxydé à 100°C, régions spectrales : A): 3800-3000 cm^{-1} ; B) 1900-1500 cm^{-1} .

Dans la région spectrale $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (**Figure 4A**), les bandes observées sont attribuées à la charge ATH. Au cours du vieillissement, leur intensité montre une tendance à l'augmentation, mais l'évolution, faible, est quelque peu irrégulière. Il est important de rappeler que l'intensité des spectres IR-ATR dépend du contact entre l'échantillon et le cristal, et il n'est pas toujours possible de le maintenir constant dans le temps au cours d'un suivi cinétique sur 6500 h.

Parallèlement, l'intensité de la bande caractéristique de la liaison C=O du groupe vinyle acétate (1740 cm^{-1}) manifeste une tendance à la diminution (**Figure 4B**). Les bandes à 1577 et 1539 cm^{-1} observées avant vieillissement ont un comportement erratique. Enfin, on observe le développement d'une absorption large centrée autour de 1645 cm^{-1} .

Pour pouvoir interpréter ces évolutions de faible intensité, nous avons fait un suivi IR-ATR du vieillissement thermique à 100°C de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH qui a une formulation proche de celle de l'isolant, et ne contient pas d'additifs excepté des anti-oxydants résiduels (classiquement ajoutés aux matériaux purs pour éviter leur oxydation au cours des étapes de transformation, de mise en œuvre ou durant le stockage). Rappelons que dans le chapitre 3, l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (film d'environ $100\mu\text{m}$) avait été analysé par IR en transmittance. La formation de produits d'oxydation avait été observée après une période d'induction d'environ 75 heures.

La **Figure 5** montre l'évolution des spectres IR-ATR de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH au cours de la thermooxydation à 100°C .

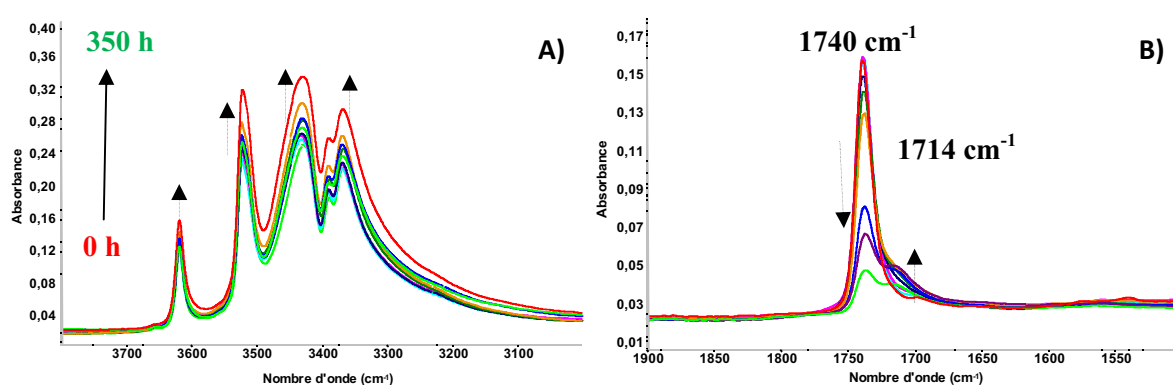


Figure 5 : Spectre infrarouge direct en mode IR-ATR de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH thermooxydé à 100°C , régions spectrales A): $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; B) $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$.

Dans la région spectrale $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (**Figure 5A**), on observe une augmentation de l'intensité des bandes de la charge confirmant ainsi la tendance observée dans le cas de l'isolant (**Figure 4A**).

Mais l'évolution la plus nette est celle observée dans la région spectrale $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (**Figure 5B**), avec la disparition progressive de la bande acétate à 1740 cm^{-1} confirmant ainsi la tendance observée dans le cas de l'isolant (**Figure 4B**). Au cours du chapitre 3, nous avons par ailleurs démontré que la partie vinyle acétate du polymère est le point faible de la structure dans le cadre d'un vieillissement thermooxydatif.

A partir des évolutions observées sur la Figure 5, nous avons tracé sur la **Figure 6** l'évolution de l'intensité de la bande à 1740 cm^{-1} (bande caractéristique de la liaison C=O du groupe vinyle acétate dans l'EVA) et celle à 3430 cm^{-1} (bande caractéristique de la charge ATH) au cours de la thermooxydation à 100°C de l'échantillon EVA/EPDM/ATH

Les résultats obtenus mettent en évidence deux évolutions quasi-symétriques interprétées comme étant la dégradation du polymère en surface qui de fait s'enrichit en charge 'une partie du polymère quittant la matrice sous forme de produits de dégradation de bas poids moléculaire). On serait alors en droit de proposer une interprétation similaire dans le cas de l'isolant, les tendances étant du même type; (nous avons jugé préférable de ne pas présenter les évolutions dans ce manuscrit, l'intensité étant particulièrement faible du fait de la présence des additifs de stabilisation dans l'isolant et particulièrement irrégulière du fait des problèmes de contact cristal/isolant précités tout au long du suivi cinétique).

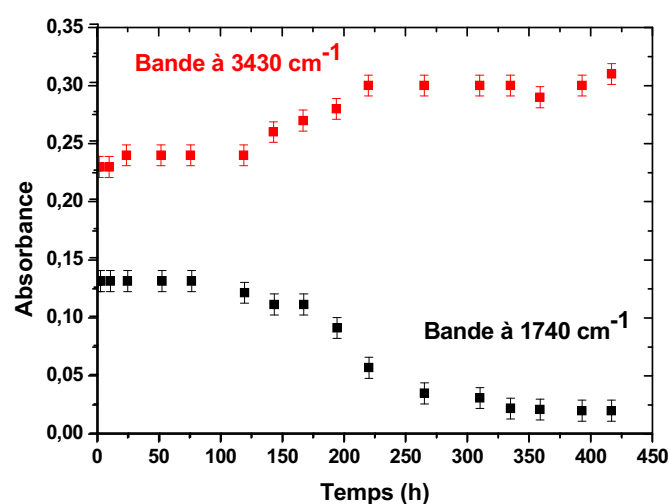


Figure 6: Evolution des bandes à 1740 cm^{-1} (polymère) et à 3400 cm^{-1} (charge ATH) au cours de la thermooxydation à 100°C de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

Cependant une différence notable entre isolant et modèle est le développement d'une bande d'oxydation à 1714 cm^{-1} dans ce dernier seulement, bande attribuée à la formation d'acides carboxyliques de bout de chaîne par des traitements de dérivation avec SF_4 (cf. chapitre 3).

De manière concomitante à la très faible diminution de la bande vinyle acétate dans l'isolant, il semblait logique de s'attendre à une très faible augmentation de l'absorbance vers 1714 cm^{-1} . Comme cela n'a pas été le cas, on a alors imaginé que la bande à 1714 cm^{-1} n'était pas observée dans le cas de l'isolant parce que masquée par celle qui se développe à 1645 cm^{-1} . Mais les traitements SF_4 de dérivation, qui décalent la bande des acides carboxyliques à 1840 cm^{-1} , ont été négatifs dans le cas de l'isolant.

Pour déterminer sur quelle épaisseur les évolutions observées dans le cas de l'isolant ont lieu, la surface de l'isolant a été abrasée pour enlever quelques microns superficiels ($\sim 10\text{ }\mu\text{m}$).

La Figure 7 présente les spectres IR-ATR de l'isolant thermooxydé à 100°C pendant 6500 h avant et après abrasion d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$ superficiels. Il apparaît que le spectre de l'isolant après abrasion est identique au spectre avant vieillissement, ce résultat indiquant que les évolutions observées sont limitées à l'extrême surface.

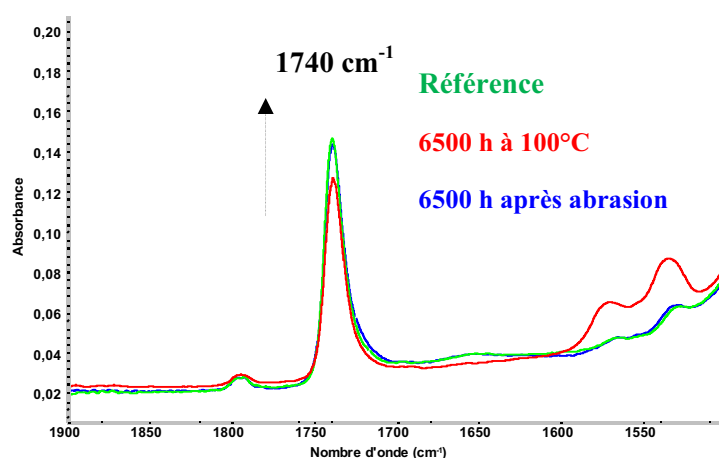


Figure 7: Spectre IR-ATR de l'isolant non vieilli (vert), après 6500 h de thermooxydation à 100°C (rouge), après abrasion d'environ $10\text{ }\mu\text{m}$ (bleu).

La seule hypothèse qui reste et semble pertinente pour interpréter les évolutions observées sur la Figure 4 est que le polymère de l'isolant n'est oxydé qu'en extrême surface, oxydation sous forme de produits d'oxydation qui migrent en phase gaz. De fait, la surface

s'enrichirait en charge. La bande qui se développe à 1645 cm^{-1} correspondrait alors à un oxydation/migration des additifs contenus dans l'isolant.

Pour confirmer que l'oxydation du polymère de l'isolant n'a effectivement lieu qu'en extrême surface, et conduit aux mêmes produits d'oxydation de bas poids moléculaire que ceux identifiés dans le cas des échantillons modèles thermooxydés, des analyses SPME de la phase gaz ont été réalisées. Afin de limiter la durée de thermooxydation, la température a été augmentée jusqu'à 160°C lors du vieillissement. L'isolant a été thermooxydé pendant 500 heures dans un vial placé dans une étuve à 160°C .

Après vieillissement, le vial a été chauffé à 160°C pendant 10 min avant analyse pour concentrer les produits de bas poids moléculaire formés en phase gaz. Le chromatogramme obtenu est reporté sur la **Figure 8**.

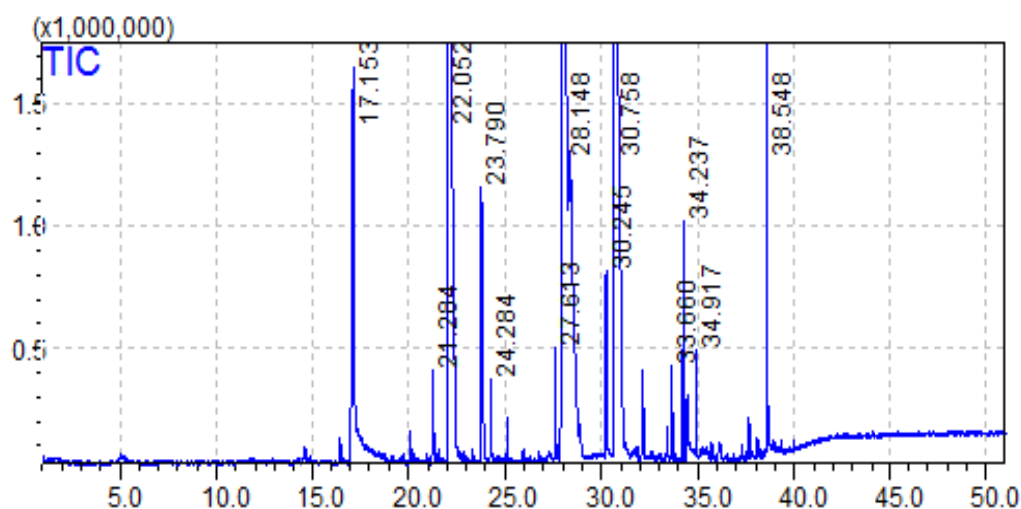


Figure 8: Chromatogramme HS-SPME-GC-MS de l'isolant du câble thermooxydé à 160°C pendant 500h.

Le temps de rétention, les principaux fragments observés, le poids moléculaire et l'identification des différents produits de la phase gaz détectés par SPME et spectrométrie de masse sont reportés dans le **Tableau 3**.

Tableau 12: Composés organiques volatils, issus de l'isolant thermooxydé à 160°C pendant 500h, identifiés par une analyse SPME-GC-MS. L'astérisque correspond aux produits qui ont été identifiés dans le cas de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH thermooxydé à 100°C durant 300 h (données issues du chapitre 3).

Nombre	t _{ret} (min)	Fragments principaux, m/z	Poids moléculaire (g mol ⁻¹)	Identification Isolant du câble	Identification EVA/EPDM/ATH 100°C
1	1,98	85, 72, 57	114	3-heptanone	-
2	13,49	107, 92, 66	107	Pyridine-2,6,-diméthyle	-
3	19,97	121, 106, 79	121	Pyridine-2,6,,6-triméthyle	-
4	22,29	60, 45	60	Acide acétique	Acide acétique *
5	25,240	74, 57, 45	74	Acide propanoïque	-
6	27,445	86, 56	86	Butyrolactone	-
7	27,70	73, 60, 45	88	Acide butanoïque	Acide butanoïque *
8	30,34	73, 60, 45	102	Acide pentanoïque	Acide pentanoïque *
9	30,97	59, 45	59	Acétamide	-
10	32,18	73, 60, 45	116	Acide hexanoïque	-
11	33,64	87, 73, 60	130	Acide heptanoïque	-
12	37,89	119, 91	162	Ethane-1, 1(1,3-phénylène), bis	-

Les produits de thermooxydation ayant des temps de rétention de 22,29(4), 30,34(8) et 27,7 (7) minutes correspondent respectivement à la formation d'acide acétique, d'acide pentanoïque et d'acide butanoïque.

La présence de l'acide acétique dans la phase gaz confirme la dégradation de la partie vinyle acétate de l'EVA, le même produit ayant été détecté par SPME pour l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH lors de la thermooxydation à 100°C.

La présence de différents autres types d'acides carboxyliques met en évidence très probablement la dégradation des parties polyéthylène dans l'EVA et/ou EPDM, sans pour autant écarter la dégradation des additifs.

D'autres produits ont été détectés dans la phase gaz, comme 3-heptanone, pyridine-2,6,-diméthyle, buturolactone et acétamide dus probablement à la dégradation des additifs.

Il est donc possible de conclure que l'isolant n'est oxydé qu'en extrême surface selon le même mécanisme que celui proposé dans le cas de l'échantillon modèle. Une conclusion similaire avait été proposée dans la littérature dans le cas d'une oxydation photochimique de l'isolant [2]. Si seule l'extrême surface est oxydée, c'est probablement que cette surface n'est pas protégée par les additifs de stabilisation et donc que ces additifs peuvent migrer hors de l'isolant, dans ce cas très particulier ou, préalablement au vieillissement, l'isolant a été extrait du câble.

2.2 Etude de l'évolution de la morphologie

Pour caractériser une éventuelle modification de la morphologie de l'isolant au cours de la thermooxydation, des analyses DSC et des mesures de fraction de gel ont été réalisées. Pour effectuer ces mesures, des plaques (1 mm) sont utilisés. De fait, les résultats obtenus seront moyennés sur toute l'épaisseur.

L'analyse DSC de l'isolant du câble et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH au cours de la thermooxydation a permis d'obtenir les thermogrammes présentés dans la **Figure 9**. Il n'y a pas d'évolution notable du thermogramme de l'isolant au cours de la thermooxydation (6500 h) alors que l'échantillon modèle, non stabilisé, voit sa température de fusion se décaler progressivement de 79°C à 90°C après 360 h de thermooxydation.

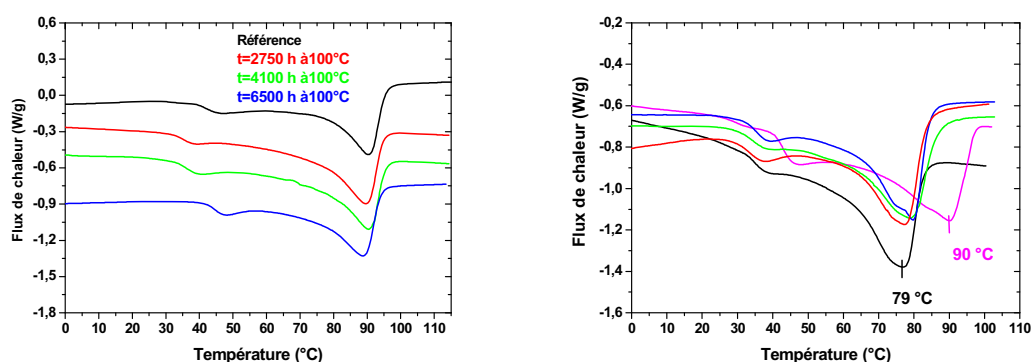


Figure 9: Thermogrammes DSC lors de la thermooxydation à 100°C de l'isolant du câble (à gauche) et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (à droite).

Il en est de même du taux de cristallinité. Les résultats reportés dans le **Tableau 4** montrent que celui de l'isolant n'évolue pas, alors que dans le cas de l'échantillon modèle le décalage de la température de fusion vers des températures supérieures est accompagné par une augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement.

Tableau 13: Evolution de taux de cristallinité et de la température de fusion au cours de la thermooxydation de l'isolant du câble à 100°C.

Isolant du câble			EVA/EPDM/ATH		
Temps (h)	Température de fusion (°C)	Taux de cristallinité (%)	Temps (h)	Température de fusion (°C)	Taux de cristallinité (%)
0	90 ± 2	26 ± 1	0	79 ± 1	25 ± 2
810	90 ± 2	28 ± 1	15	80 ± 1	26 ± 2
1300	90 ± 2	28 ± 1	24	80 ± 1	26 ± 2
2750	90 ± 2	28 ± 1	72	80 ± 1	26 ± 2
4100	91 ± 2	28 ± 1	145	80 ± 1	27 ± 2
6500	90 ± 2	27 ± 1	360	90 ± 1	33 ± 2

Au final, l'analyse DSC a permis de mettre en évidence la stabilité des propriétés thermiques de l'isolant du câble au cours du vieillissement du fait de l'efficacité des antioxydants au cours le vieillissement thermique et du faible profil d'oxydation comme observé précédemment (**Figure 7**).

Finalement, le suivi de l'évolution de la fraction de gel de l'isolant au cours de la thermooxydation à 100°C a été réalisé.

Les résultats présentés dans la **Figure 10** montrent que la fraction de gel de l'isolant reste constante après 6500 h de vieillissement. A l'opposé, la fraction de gel de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH diminue au cours du vieillissement thermique, conséquence des réactions de coupures de chaînes conduisant à la formation chaînes plus courtes terminées par des fonctions de type acide carboxylique identifiées par spectroscopie IR-ATR à 1714 cm⁻¹ (**Figure 5B**).

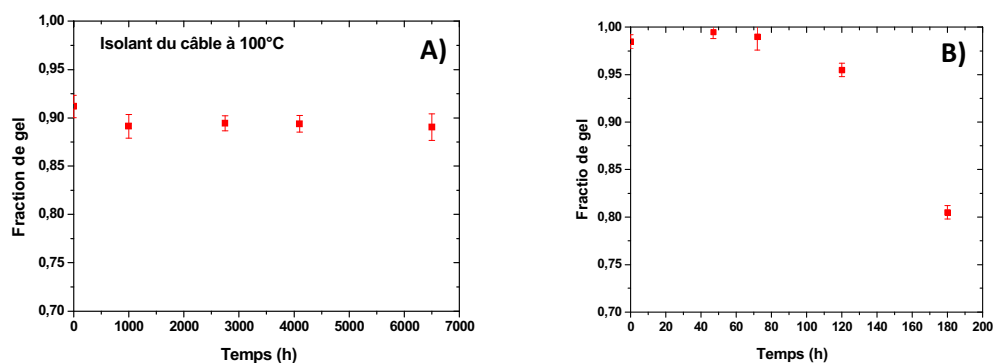


Figure 10: Evolution de la fraction de gel de l'isolant (A) et l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (B) lors de la thermooxydation à 100°C.

L'utilisation des techniques analytiques que sont la spectroscopie IR-ATR, la DSC et des mesures de fraction de gel ont permis de mettre en évidence que l'isolant n'est pas dégradé au cours d'un vieillissement thermique à 100°C (6500 h) du fait de l'efficacité des antioxydants présents dans l'isolant du câble. Seule une dégradation de l'isolant du câble en extrême surface interviendrait au cours de la thermooxydation probablement du fait de la migration des additifs vers l'extérieur.

Après avoir analysé la partie polymère de l'isolant, des mesures de temps d'induction à l'oxydation (OIT) ont été réalisées afin de faire un suivi de la concentration de certains antioxydants (de type capteurs de radicaux) contenus dans l'isolant et de mettre en évidence une possible consommation.

2.3 Etude de la consommation des antioxydants

Les méthodes de mesure du temps d'induction à l'oxydation (OIT) reposent sur la détection de l'oxydation exothermique qui survient lorsqu'un échantillon est chauffé en présence d'oxygène. Il est rappelé que cette mesure permet essentiellement de quantifier les antioxydants qui sont efficaces à très hautes températures et dont la fonction est de capter les radicaux libres, i.e. majoritairement les antioxydants dits primaires.

Dans le cadre de cette étude, chaque point expérimental résulte du calcul de la moyenne des mesures d'OIT déterminées à partir d'au moins trois thermogrammes « exploitables ».

Le suivi de la consommation des antioxydants résiduels a été effectué pour l'isolant du câble thermooxydé à 100°C jusqu'à 6500 h. Les résultats obtenus sont reportés sur la **Figure 11**.

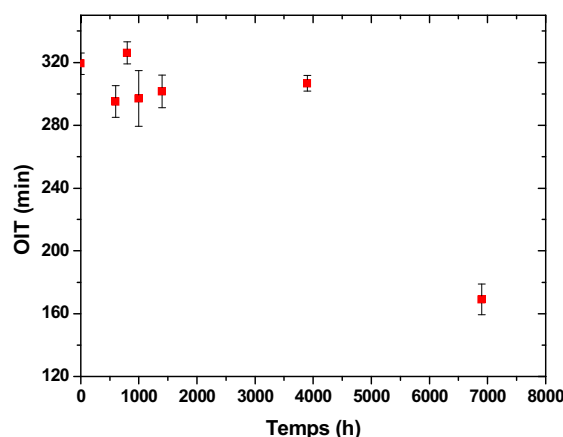


Figure 11: Valeurs d'OIT pour l'isolant du câble thermooxydé à 100°C.

Les résultats reportés sur la **Figure 11** témoignent de la stabilité des valeurs OIT pour des durées de thermooxydation allant jusqu'à 4000 heures de vieillissement thermique à 100°C. Puis le temps d'induction à l'oxydation diminue passant d'une valeur de 320 min à 130 min pour un temps de vieillissement de 6500 h. Ce résultat traduit une consommation partielle des stabilisants présents dans l'isolant. Les stabilisants restent cependant efficaces, c'est-à-dire que leur présence se traduit par l'existence d'une vraie période d'induction. En effet nous avons montré ci-dessus (**Figures 10 et 11, Tableau 4**) qu'à la fois la valeur de la fraction de gel et les caractéristiques morphologiques obtenues par DSC (cristallinité, T_m) n'étaient pas affectées par un vieillissement thermique de 6500 h à 100°C. Seule l'extrême surface de l'isolant est oxydée au cours du vieillissement thermique ainsi que l'a révélée l'analyse IR-ATR combinée à des analyses SPME de la phase gaz. (**Figure 4**).

2.4 Etude de l'évolution des propriétés mécaniques

Pour terminer, afin de valider la bonne résistance de l'isolant au vieillissement thermique à 100°C, les propriétés mécaniques ont été suivies.

La **Figure 12** montre l'évolution de l'allongement à la rupture de l'isolant au cours de la thermooxydation à 100°C. Durant les premières du vieillissement, l'allongement à la

rupture passe d'environ 300 à 250%, cette légère baisse de l'allongement à la rupture pouvant être due à une légère post-cuisson/fin de réticulation du matériau lors de l'exposition à 100°C. Pour des durées de vieillissement plus importantes, les résultats reportés sur la **Figure 12** montrent que les propriétés mécaniques n'évoluent plus.

Concernant le matériau modèle, rappelons que nous avons montré dans le chapitre 3 que l'allongement à la rupture diminuait fortement au cours de la dégradation. Cette perte de propriétés mécaniques de l'échantillon modèle est la conséquence du processus de coupure des chaînes au cours de la dégradation, et des phénomènes de dé-cohésion entre la charge et le polymère.

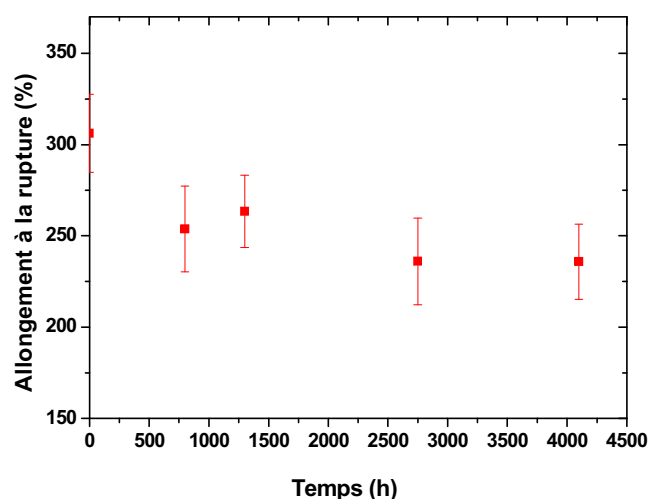


Figure 12: Evolution de l'allongement à la rupture au cours de la thermooxydation de l'isolant du câble à 100°C.

Pour conclure sur la partie thermooxydation, l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie IR-ATR, la DSC, les mesures de gonflement, les d'OIT et d'allongement à la rupture a permis de mettre en évidence la stabilité de l'isolant du câble au cours d'un vieillissement thermique. Seule une dégradation à l'extrême surface est observée ce qui n'affecte en rien les propriétés thermiques, architecturales et mécaniques de l'isolant analysé dans toute son épaisseur. Cette stabilité de l'isolant du câble est due à l'efficacité des antioxydants présents dans l'isolant. Leur concentration est stable au moins durant les 4000 premières heures de thermooxydation. Concernant leur consommation au-delà de cette durée,

il pourrait être intéressant d'avoir une mesure d'OIT entre 4000 et 6500 h afin de préciser au bout de combien de temps la consommation est amorcée.

3 RADIOOXYDATION

L'isolant du câble a été irradié à 35, 70, 185 et 300 kGy, avec des débits de dose relativement élevés de 0,2, 0,5 et 1 kGy.h⁻¹, à température ambiante (< 35°C) et à 90°C, et à deux taux d'humidité (ambiant (c'est-à-dire 50% de HR) et 70% de HR). Nous disposions aussi d'échantillons irradiés à faible débit de dose. Comme indiqué dans l'introduction, il n'est possible de présenter dans ce manuscrit que les effets de doses relativement faibles (25 kGy). De plus, les isolants ont été maintenus dans un sachet plastique lors de l'irradiation. Même si nous avons démontré par des mesures d'OTR (Oxygen Transmission Rate) que le sachet n'était pas particulièrement étanche, la durée d'irradiation a été importante et un certain déficit en oxygène ne peut être totalement exclu.

Comme précédemment, l'étude a été axée soit sur le polymère de l'isolant (analyse de la structure chimique et de la morphologie, propriétés macroscopiques) soit sur les antioxydants primaires (mesures d'OIT) afin de mettre en évidence l'effet de l'irradiation gamma, des différents paramètres d'irradiation précités et tenter de comprendre l'effet des stabilisants.

3.1 Analyse de la partie polymère de l'isolant

Dans cette première partie, l'irradiation a été réalisée à 70, 185 et 300 kGy, avec un débit de dose de 0,5 k Gy.h⁻¹, à température ambiante.

3.1.1 Modification de la structure chimique

L'analyse IR-ATR a permis d'obtenir les spectres reportés sur la **Figure 13**. Contrairement aux résultats de thermooxydation, il apparaît que l'intensité des bandes de l'ATH n'évolue pas de façon significative (**Figure 13A**).

Si on passe ensuite à la région spectrale des groupes carbonylés (**Figure 13B**), on pourrait suspecter, pour l'irradiation avec les doses de 185 et 300 kGy, une très faible diminution de la bande à 1740 cm⁻¹ liée à la double liaison du groupe vinyle acétate comme précédemment observé en thermooxydation (**Figure 4B**) Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas d'évolution significative de la bande à 1740 cm⁻¹ après irradiation à 70 kGy.

La diminution de la bande à 1740 cm^{-1} semble accompagnée d'un faible élargissement du côté des faibles nombre d'onde. Par contre, pas de formation de bande à 1645 cm^{-1} comme observé en thermooxydation.

Pour confirmer et affiner les évolutions dans la région spectrale des groupes carbonylés, des spectres de soustraction ont été effectués : après vieillissement – avant vieillissement. Les résultats reportés sur la **Figure 13C** indiquent que l'intensité de la bande vinyle acétate diminue et que parallèlement une bande d'absorption centrée à 1714 cm^{-1} se développe, traduisant la consommation de la partie vinyle acétate et la formation concomitante de produits d'oxydation. A nouveau, il est intéressant de noter qu'il n'y a pas d'évolution significative après une irradiation de 70 kGy. Un traitement SF_4 de dérivation a été effectué afin de confirmer l'attribution de la bande à 1714 cm^{-1} à des acides carboxyliques. Aucune bande de dérivation à 1840 cm^{-1} (conversion par SF_4 des acides carboxyliques en fluorure d'acides) n'a été observée après traitement, probablement du fait d'une trop faible intensité.

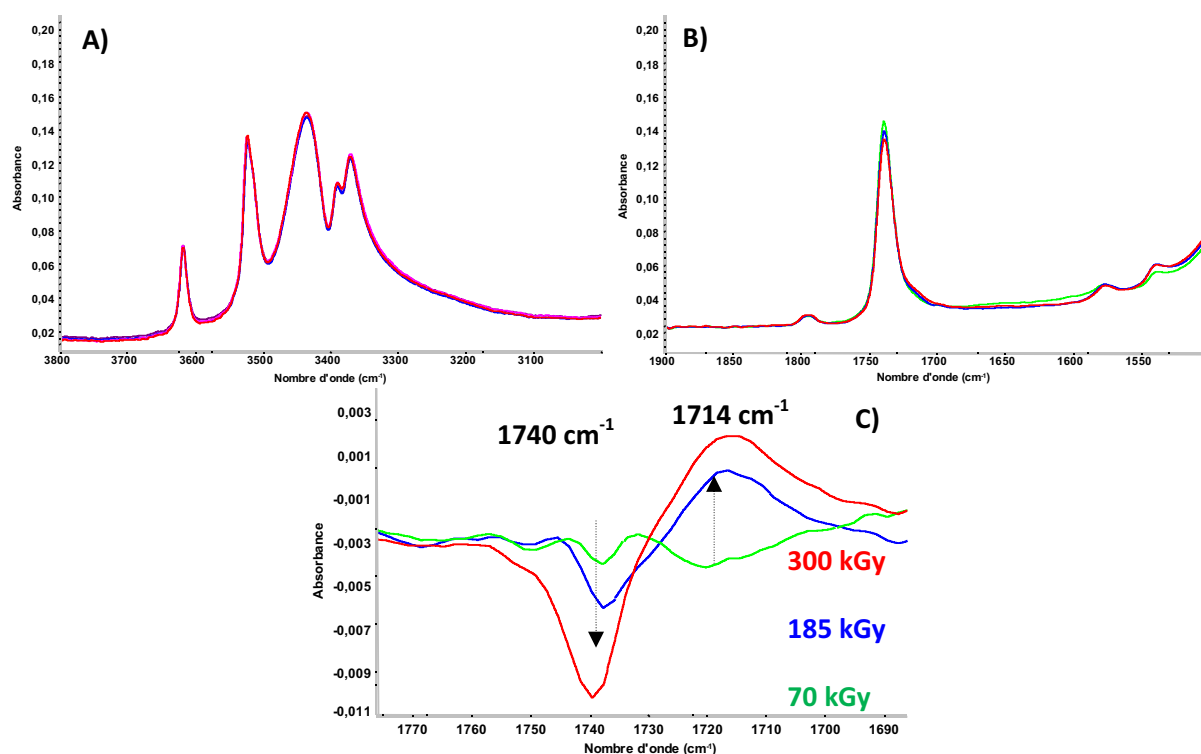


Figure 13 : Spectre infrarouge IR-ATR de l'isolant radiooxydé à 70, 185 et 300 kGy avec un débit de dose de 0.5 k Gy.h^{-1} , à température ambiante. Spectres directs dans régions spectrales (A) $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, et (B) $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Spectres de différence (vieilli – t_0) (C) dans la région spectrale $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$.

A titre comparatif, la **Figure 14** montre l'évolution du spectre IR-ATR de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH au cours de la radiooxydation entre 35 et 185 kGy. L'évolution des bandes caractéristiques de la charge ATH (**Figure 14A**) est difficilement exploitable : pas d'évolution linéaire. Par contre, la diminution de la bande initiale du groupe vinyle acétate de l'EVA à 1740 cm^{-1} diminue et la formation d'une bande d'oxydation à 1714 cm^{-1} est très clairement observée, surtout après l'irradiation à 185 kGy. Un traitement de dérivation par SF_4 a permis de confirmer l'attribution de cette bande à des acides carboxyliques.

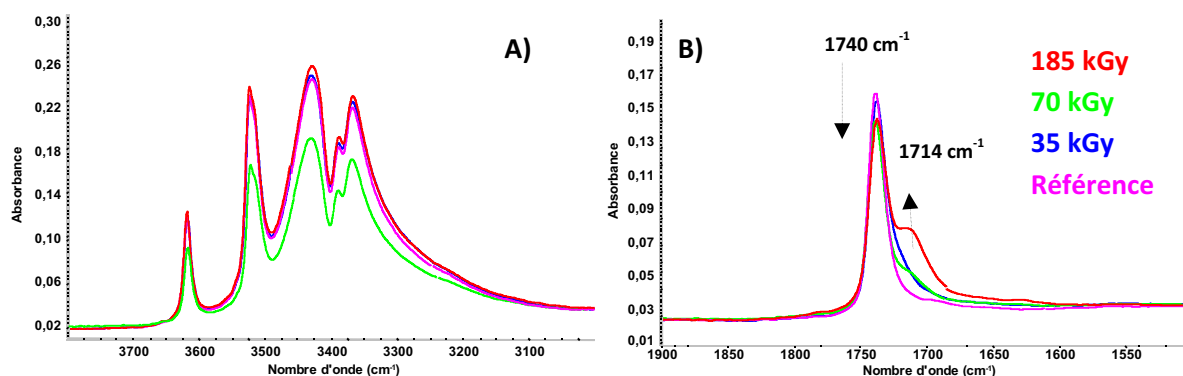


Figure 14: Spectre infrarouge IR-ATR de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH radiooxydé à 35, 70, 185 kGy et un débit de dose de 0.5 k Gy.h^{-1} , à température ambiante. Régions spectrales (A), $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (B), $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

Il semble donc que, tout du moins en surface, les modifications induites à l'échelle moléculaire par l'irradiation gamma à débit de dose élevé de l'isolant du câble soient similaires dans le cas de l'échantillon modèle: formation au cours de la dégradation d'extrémités de chaînes portant des groupements acides carboxyliques ce qui indique l'existence des réactions de coupure de chaînes. Les évolutions observées sont de très faible intensité dans le cas de l'isolant du fait de l'efficacité des additifs de stabilisation qu'il contient.

Dans le cas d'une irradiation à faible débit de dose, condition favorisant les réactions d'oxydation, aucune évolution du spectre IR de l'isolant a été observée pour une dose de 25 kGy (mais rappelons que les isolants ont été irradiés dans un sachet plastique susceptible d'induire un déficit en oxygène). Il est nécessaire d'irradier à l'air libre, et d'attendre alors les doses de 25 et 55 kGy pour infirmer/confirmer que l'analyse IR-ATR d'isolants radiooxydés pourrait être utilisée comme indicateur moléculaire de la dégradation.

3.1.2 Analyse de la morphologie

La morphologie de l'isolant au cours de la radiooxydation a été analysée par DSC et par des mesures de fraction de gel.

Le **Tableau 5** montre l'évolution du taux de cristallinité et de la température de fusion de l'isolant et l'échantillon modèle en fonction de la dose. Comme observé lors de la thermooxydation de l'isolant du câble (tableau 4 il apparaît que la température de fusion et le taux de cristallinité restent constants après une irradiation allant jusqu'à une dose de 300 kGy.

Tableau 14: Evolution du taux de cristallinité et de la température de fusion en fonction de la dose pour l'isolant du câble et pour l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH. Irradiation à 0,5 kGy. h⁻¹ et à température ambiante.

	Isolant du câble		Echantillon modèle EVA/EPDM/ATH	
Dose (kGy)	Température de fusion (°C)	Taux de cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Taux de cristallinité (%)
0	90 ± 1	27 ± 2	78 ± 1	25 ± 2
35	90 ± 1	29 ± 2	80 ± 1	25 ± 2
70	90 ± 1	29 ± 2	85 ± 1	28 ± 2
185	90 ± 1	29 ± 2	87 ± 1	31 ± 2
300	90 ± 1	29 ± 2	-	-

Par contre, pour l'échantillon modèle, une augmentation de la température de fusion d'environ 10°C et du taux de cristallinité de 6% est observée après une irradiation de 185 kGy.

Ces résultats confirment donc que les stabilisants semblent efficaces pour prévenir le vieillissement radiochimique de l'isolant du câble.

Finalement, des mesures de fraction de gel ont été effectuées. La **Figure 15** montre l'évolution de la fraction de gel de l'isolant du câble (**Figure 15A**) et celle de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (**Figure 15B**) en fonction de la dose.

Les résultats obtenus sont alors sensiblement différents de ceux obtenus ci-dessus puisqu'on observe une diminution progressive de la fraction de gel lorsque la dose augmente pour

l'isolant du câble. A titre d'exemple, la valeur de la fraction de gel est de 0,9 avant irradiation et une valeur de 0,84 est déterminée après une irradiation de 70 kGy.

Par contre, dans le cas de l'échantillon modèle, on rappelle qu'une diminution importante de la fraction de gel se produit avec l'augmentation de la dose d'irradiation.

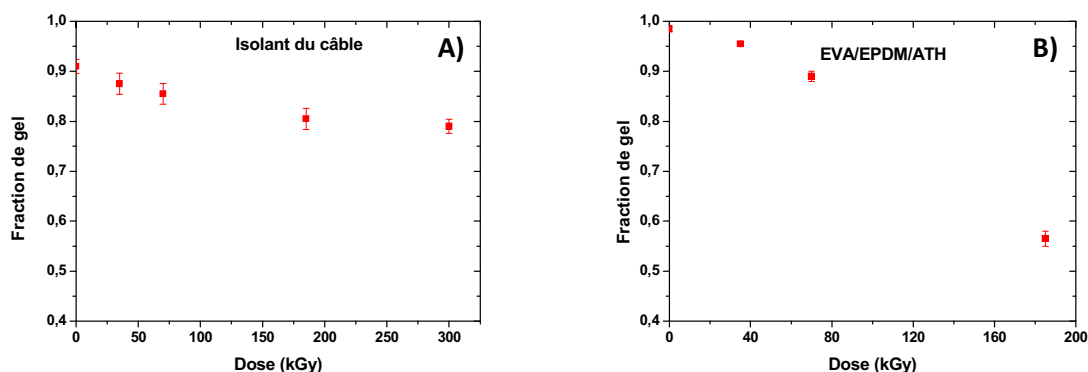


Figure 15: Evolution de la fraction de gel en fonction de la dose de l'isolant (A) et l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (B) lors de l'irradiation à $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ à température ambiante.

Il semblerait donc que les mesures de fraction de gel révèlent un processus de coupure de chaînes qui ne serait pas limité à la seule extrême surface de l'isolant. Bien sûr, les résultats obtenus sont moyennés sur toute l'épaisseur de l'isolant analysé (1 mm). Il serait intéressant de refaire ces mesures de fraction de gel, après abrasion des 20, 50 ou 100 microns superficiels par exemple, afin de déterminer par déduction sur quelle épaisseur ce processus a lieu.

De façon générale, la stabilité des propriétés thermiques et architecturales de l'isolant du câble au cours de la radioxydation à débit de dose élevé confirme l'efficacité des stabilisants présents dans l'isolant.

3.2 Etude de l'influence des paramètres d'irradiation

L'isolant du câble a été irradié avec des doses de 35, 70, 185 et 300 kGy. L'étude de l'influence des paramètres d'irradiation a été menée en faisant varier :

- Le débit de dose : 7 Gy.h^{-1} ; pour l'essentiel 0,2, 0,5, 1, 5 kGy.h^{-1} .
- La température : ambiante ($< 35^\circ\text{C}$) ou 90°C .
- Le taux d'humidité relative (HR) : ambiant ($\sim 50\% \text{ HR}$) ou $70\% \text{ HR}$.

3.2.1 Influence de la dose a deux débits de dose

L'étude de l'influence de la dose sur les valeurs OIT a d'abord été réalisée pour un débit de dose de $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ comme lors des analyses reportées ci-dessus.

Les résultats reportés sur la **Figure 16A** montrent une forte diminution des valeurs OIT en fonction de la dose pour un débit de dose de $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$: les valeurs OIT passent de 340 min pour l'isolant non irradié (référence) à 60 min pour l'isolant irradié à 300 kGy. Une telle diminution de la concentration des antioxydants avec la dose a été reportée dans des travaux précédents [3][4].

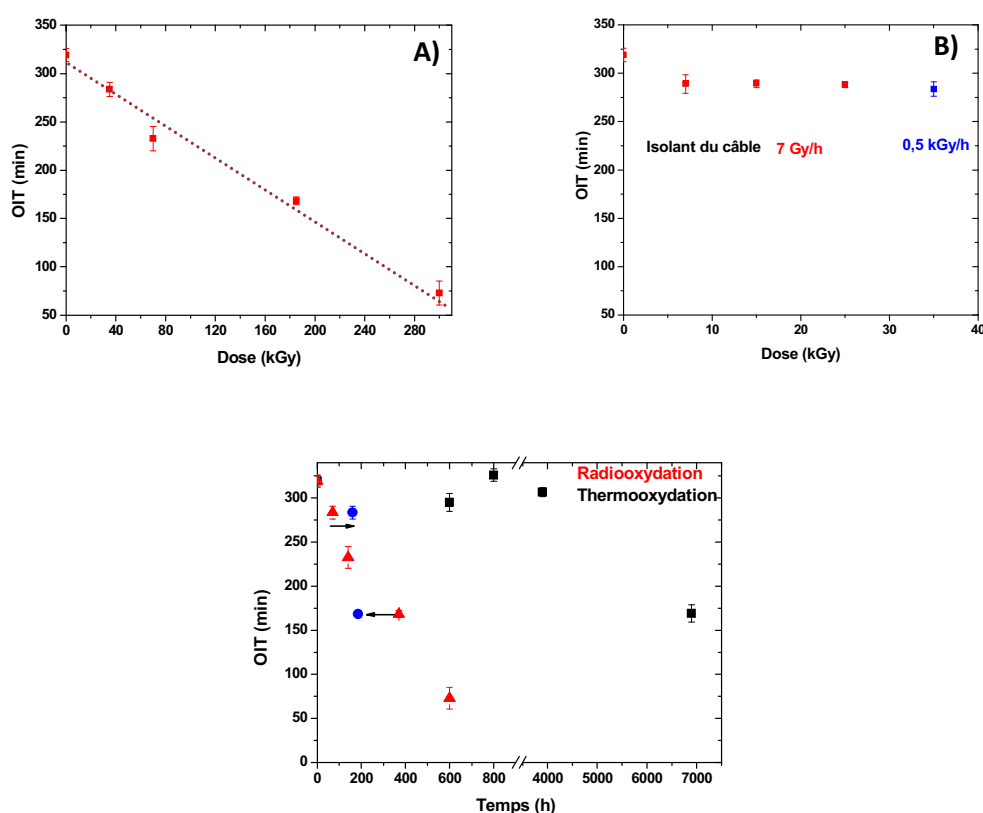


Figure 16: Influence de la dose sur les valeurs OIT pour l'isolant du câble radiooxydé à température ambiante à un débit de dose de $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ (A) et à 7 Gy.h^{-1} (B). A noter que l'axe des X est différent sur les deux graphes. (C) Evolution des valeurs d'OIT au cours de la thermooxydation à 100°C et de la radiooxydation à température ambiante à un débit de dose de $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$. Les symboles en bleu sont des valeurs extrapolées à partir de l'oxydation relative en radiooxydation et thermooxydation du matériau modèle EVA/EPDM/ATH.

Dans le cas de la présente étude, il semblerait qu'à la différence du vieillissement thermooxydatif, la consommation des antioxydants intervienne dès le début de l'irradiation. Un point supplémentaire correspondant à une très faible dose (< 10 kGy) pourrait être intéressant pour confirmer cette hypothèse.

Dans le chapitre 4, il avait été suggéré que les antioxydants résiduels présents dans les matériaux modèles pouvaient être directement dégradés par l'irradiation gamma, les radicaux issus de leur dégradation étant alors susceptibles d'amorcer la dégradation du polymère. Cette dégradation mettrait en jeu le noyau aromatique de l'antioxydant qui interviendrait par transfert d'énergie et de charge [5][6]. La capacité des noyaux aromatiques à piéger les espèces chargées et à désactiver les états excités est en effet bien connue [7], agissant comme des "puits d'énergie". De fait, l'anti-oxydant serait consommée non pas uniquement de par son action anti-oxydante (inhibition des réactions de propagation de l'oxydation) mais aussi par radiolyse directe.

Pour confirmer/infirmer cette hypothèse, le raisonnement et les calculs suivants ont été réalisés à partir de deux doses, 70 et 185 kGy, choisies parce qu'elles provoquent une évolution significative des valeurs d'OIT en radiooxydation et parallèlement, suffisamment d'oxydation dans le cas des matériaux modèles :

- A partir des résultats obtenus sur le matériau modèle EVA/EPDM/ATH (chapitres 3 et 4), on peut déterminer la durée de thermooxydation qui permettrait d'obtenir la même quantité de produits d'oxydation (intensité de la bande IR à 1714 cm^{-1}) que l'irradiation gamma ($0,5\text{ kGy.h}^{-1}$) à température ambiante :

Pour 70 kGy ($0,5\text{ kGy.h}^{-1}$) (*soit 140h*) en radiooxydation $\leftrightarrow$ 160 h à 100°C en thermooxydation

Pour 185 kGy ($0,5\text{ kGy.h}^{-1}$) (*soit 370h*) en radiooxydation $\leftrightarrow$ 200 h à 100°C en thermooxydation

- En faisant le rapport des deux durées, il est possible de déterminer pour chaque dose un facteur d'oxydabilité relatif entre vieillissement radiooxydatif et thermique de l'EVA/EPDM/ATH :

Pour 70 kGy : $160 / 140 = 1,14$

Pour 185 kGy : $200 / 370 = 0,54$

- Si les antioxydants de l'isolant ne servaient qu'à inhiber la propagation des réactions d'oxydation du polymère, en utilisant les facteurs d'oxydabilité relatifs il devrait être possible

de prédire la consommation des additifs au cours d'un vieillissement thermique à partir de la consommation de ces mêmes additifs au cours du vieillissement radiooxydatif de l'isolant. Ce sont les symboles en bleu sur le graphe de la **Figure 16C** obtenus à partir des valeurs expérimentales d'OIT de radiooxydation (rouge) auxquelles le facteur d'oxydabilité relatif, calculé pour chacune des deux doses, a été appliqué. L'écart entre les symboles en bleu et les valeurs expérimentales d'OIT en thermooxydation (noir) valide notre hypothèse : dans le cas d'un vieillissement radiochimique, les antioxydants disparaissent par un autre mécanisme que celui consistant à inhiber les réactions de propagation de l'oxydation du polymère.

L'analogie entre vieillissement radiochimique et vieillissement photochimique pourrait alors être faite. Il est bien connu, dans ce dernier cas, qu'un anti-oxydant qui absorbe la lumière doit être protégé par un anti-UV pour ne pas être dégradé directement par les photons UV. Il en serait de même lors d'un vieillissement radiochimique. A cet effet, il avait été proposé d'ajouter aux antioxydants des stabilisants appelés "antirad" puisque le rôle qui leur est imparti est de réagir d'une part avec des intermédiaires ioniques (piégeage d'ions, piégeage d'électrons, transfert de charges) et d'autre part avec des espèces excitées (transfert d'énergie intermoléculaire, « quenching »). Les "antirads" sont généralement de nature aromatique polycyclique afin de dissiper l'énergie absorbée sans être détruits [8][9].

Comme les antioxydants disparaissent par un autre mécanisme que celui consistant à inhiber les réactions de propagation de l'oxydation du polymère, il est possible d'affirmer en corollaire que les mesures d'OIT ne sont pas pertinentes pour évaluer l'état d'oxydation d'un matériau stabilisé soumis à vieillissement radiochimique.

Pour revenir sur l'effet de la dose, des mesures d'OIT ont aussi été effectuées pour un faible débit de dose de 7 Gy.h^{-1} , vieillissement de référence représentatif compte-tenu des conclusions du chapitre 4. Dans le cadre de cette irradiation à faible débit de dose, la dose maximale disponible n'est que de 25 kGy. Les résultats reportés sur la **Figure 16B** sembleraient indiquer une très faible consommation des antioxydants (mais rappelons que les isolants ont été irradiés dans un sachet plastique susceptible d'induire un déficit en oxygène).

Avant de tirer la moindre conclusion sur la consommation des antioxydants à faible et fort débit de dose (le point correspondant à l'irradiation à 35 kGy à $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ a été reporté à cet effet sur la **Figure 16B**, il semblerait indispensable d'avoir une donnée correspondant à une irradiation à l'air libre, voire aussi une dose plus importante, par exemple 55 kGy, ce qui correspond à la dose cumulée sur une période de soixante ans de fonctionnement. Confirmer les évolutions par une dose supplémentaire est d'autant plus important étant donné que les

résultats obtenus au cours du chapitre 4 avec les échantillons modèles ont montré que seul le vieillissement à faible débit de dose est représentatif du vieillissement du câble en conditions normales d'utilisation sur site.

Pour caractériser l'impact de l'irradiation sur les propriétés mécaniques de l'isolant, des mesures d'allongement à rupture ont été effectuées après une irradiation à fort débit de dose $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ et faible débit de dose 7 Gy.h^{-1} , hélas avec des gammes de dose très différentes.

La Figure 17 montre l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la dose, à fort débit de dose (**Figure 17A**) et faible débit de dose (**Figure 17B**).

A fort débit de dose, les résultats montrent que l'allongement reste constant après une irradiation à 35 kGy, puis diminuerait pour des doses plus importantes : une diminution de 24% est observée après une irradiation avec une dose de 185 kGy ce qui correspond à une division par deux environ de la valeur d'OIT (cf. **Figure 16A**). Précédemment nous avons montré qu'après une irradiation à 185 kGy, les valeurs de T_m et de cristallinité n'ont pas évolué mais que la fraction de gel est passée de 0,9 avant irradiation à 0,84.

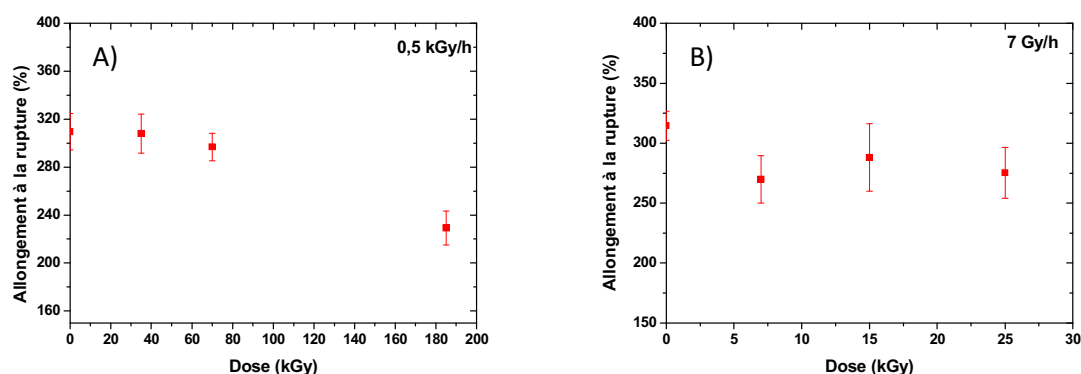


Figure 17: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la dose à $0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ à température ambiante (**A**) et à 7 Gy.h^{-1} à température ambiante (**B**).

A faible débit de dose, mais pour une dose maximale de seulement 25 kGy, les évolutions observées se situent dans la barre d'erreur (mais rappelons que les isolants ont été irradiés dans un sachet plastique susceptible d'induire un déficit en oxygène). De nouveau, il serait intéressant d'avoir une mesure correspondant à une irradiation de 55 kGy en conditions représentatives (à l'air libre).

3.2.2 Influence du débit de dose

Dans ce paragraphe, l'influence du débit de dose a été étudiée pour une même dose de 300 kGy. Dans ce cas, il n'est question que de relativement forts débits de dose : 0,2, 0,5, 1 et 5 kGy.h⁻¹. Rappelons en préambule qu'avant vieillissement, la valeur d'OIT est d'environ 320 min. Les résultats reportés sur la **Figure 18** montrent très clairement une diminution des valeurs OIT quand le débit de dose diminue ; 160 min à 5 kGy.h⁻¹ et 65 min à 0,2 kGy.h⁻¹.

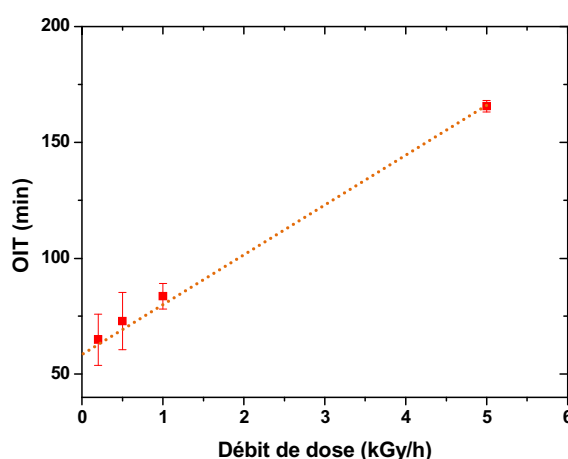


Figure 18 : Influence du débit de dose sur les valeurs OIT pour l'isolant du câble radiooxydé avec une dose de 300 kGy à température ambiante.

Cette observation confirme les conclusions obtenues dans le chapitre 4 et plus généralement des résultats issus de l'étude bibliographique. A fort débit de dose, la concentration des radicaux est importante, et par conséquent leur probabilité de recombinaison est importante (ils réagissent entre eux plutôt que d'amorcer des processus d'oxydation en réagissant avec l'oxygène). Par contre, à faible débit de dose, les radicaux formés ont le temps de réagir avec l'oxygène et d'être alors interceptés par les antioxydants qui sont de fait consommés. Nous avons effectivement montré dans le chapitre 4 que le rendement de formation des produits d'oxydation dans les échantillons modèles (formation des acides carboxyliques) est plus important à faible débit de dose.

Les travaux de Calmet *et al.* [4] ont eux aussi montré que les valeurs d'OIT diminuent avec la diminution du débit de dose pour un câble contrôle commande CSPE/EPR radiooxydé, confirmant que la consommation des antioxydants est plus importante à faible débit de dose.

3.2.3 Influence de l'humidité relative

L'influence du taux d'humidité relative (H.R) sur la consommation des antioxydants lors de l'irradiation a été étudiée pour un échantillon d'isolant du câble irradié à température ambiante, à 50% HR (à l'ambiante) et 70% H.R.

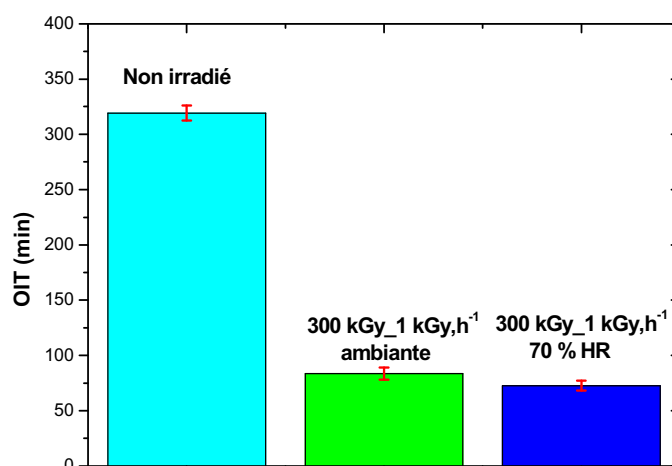


Figure 19: Influence de l'humidité relative sur les valeurs OIT pour l'isolant du câble radiooxydé à 300 kGy à 1 kGy. h⁻¹.

Il semble que l'irradiation à 70% H.R. influence les valeurs OIT comparativement à une irradiation en condition ambiante : l'effet est cependant de faible amplitude.

Il a été observé dans d'autres études (avec différents types de matériaux soumis à diverses contraintes de vieillissement) que la présence d'humidité et d'eau peut induire une extraction superficielle des stabilisants se traduisant alors par une dégradation accélérée du polymère (par exemple : vieillissement lumière de copolymère éthylène-propylène [10]. Dans le cas de la présente étude, cette extraction, si tant elle qu'existe, doit être de faible ampleur puisque les conditions de vieillissement sont peu agressives (70% HR et température ambiante).

Pour conclure quant à la pertinence de cette interprétation dans le cas de l'isolant du câble, il aurait été nécessaire de réaliser cette étude du taux d'humidité sur les échantillons modèles et de disposer de deux autres doses. Cela n'a pas pu être réalisé pour des contraintes de temps.

3.3 Couplage radioxydation–thermoxydation

L'isolant du câble a été irradié à une température de 90°C et les effets de cette irradiation ont été comparés à ceux d'une irradiation à température ambiante.

Nous avons tout d'abord analysé la partie polymère de l'isolant et comparé les évolutions à celles de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH.

La **Figure 20** montre l'évolution des spectres IR-ATR de l'isolant du câble (**A**) et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (**B**) après une irradiation à 70 kGy (0,5 k Gy.h⁻¹), à température ambiante et à 90°C.

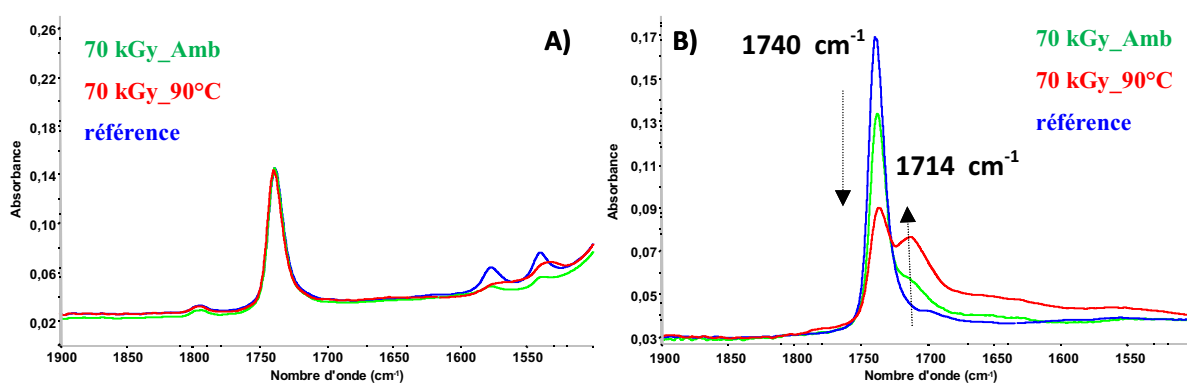


Figure 20: Spectres IR-ATR de l'isolant du câble (**A**) et de l'échantillon modèle EVA/EPDM/ATH (**B**) radiooxydés à 70 kGy (0,5 k Gy.h⁻¹), à température ambiante et à 90°C.

Dans le cas de l'échantillon modèle, en comparant la **Figure 20B** (irradiation à 90°C) et la **Figure 13B** (irradiation à température ambiante), il apparaît clairement que combiner température et irradiation augmente la vitesse d'oxydation du polymère en surface, confirmant ainsi les conclusions obtenues dans le chapitre 4 qui prenaient en compte toute l'épaisseur de films minces (100 μm) d'échantillons modèles EVA/EPDM/ATH.

Par contre, dans le cas de l'isolant, il n'y a pas d'évolution significative du spectre IR. Il a été montré dans le chapitre 4 qu'un débit de dose relativement élevé minimise les réactions d'oxydation. Faire cette expérience d'irradiation à 90°C pour un débit de dose faible (7 Gy.h⁻¹) aurait été particulièrement intéressant.

L'isolant irradié à 90°C a ensuite été analysé en DSC. Les thermogrammes DSC obtenus pour l'isolant du câble irradié dans différentes conditions sont reportés sur **Figure 21**.

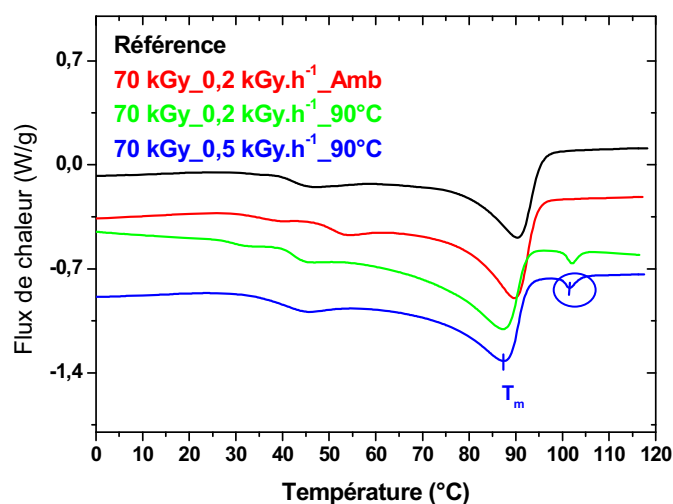


Figure 21: Thermogrammes DSC de l'isolant du câble irradié à 70 kGy à 0,2 ou 0,5 kGy.h⁻¹ à température l'ambiante et à 90°C.

L'irradiation est donc faite à l'état fondu (le vieillissement est fait à 90°C, température à laquelle les cristallites sont fondues), et en recristallisant (retour à température ambiante) il semblerait que la T_m des cristallites initiaux diminue de 3°C. A partir des thermogrammes DSC, il apparait que la diminution de T_m est accompagnée d'une diminution de la cristallinité de 4%.

L'effet le plus manifeste est l'apparition d'un nouveau pic de fusion ($T_m \sim 110^\circ\text{C}$) non observé lorsque l'irradiation est réalisée à température ambiante.

Afin d'affiner cette étude, un autre échantillon a été irradié à 70 kGy (0,5 kGy.h⁻¹) à 50°C. Après irradiation, aucun nouveau pic ($T_m \sim 110^\circ\text{C}$) n'a été observé sur le thermogramme DSC. Rappelons qu'aucun pic $T_m \sim 110^\circ\text{C}$ n'est observé en thermooxydation à 100°C (cf. **Figure 9**).

Sur la base de cette similitude, la première conclusion est donc identique : il est impossible de dire si ces nouveaux cristallites apparaissent du fait que l'irradiation a été réalisée à haute température ou à l'état fondu puisque le premier implique le second (les cristallites sont fondus à 90°C). Mais comme la fusion commence vers 50°C (pas d'apparition de nouvelles cristallites à 110°C après irradiation), le premier effet semblerait plus probable. Par contre, il avait été proposé dans le chapitre 4 qu'un produit de radiooxydation serait impliqué dans la formation de ce nouveau pic ($T_m \sim 110^\circ\text{C}$). Or, l'isolant est stabilisé et la formation d'aucun produit d'oxydation n'a été observée par spectroscopie IR. Il semblerait

donc plus pertinent de conclure que c'est un processus purement radiolytique (sans intervention de l'oxygène) qui serait à l'origine de l'apparition de ce nouveau pic DSC. Les hypothèses avancées dans le chapitre 4 (doubles liaisons, réticulation) n'ont cependant pas pu être formellement confirmées. Une irradiation à 90°C sous atmosphère inerte serait utile pour confirmer ces hypothèses.

Si la cristallinité du pic initial à $T_m \sim 90^\circ\text{C}$ diminue faiblement après l'irradiation à haute température, par contre la cristallinité globale (calculée en sommant la cristallinité de chacun des deux pics ($T_m \sim 90^\circ\text{C}$ et $T_m \sim 110^\circ\text{C}$)), n'évolue pas après irradiation à haute température. Ce résultat montre toute l'importance de mesurer les propriétés mécaniques puisqu'il est admis que les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins dépendent de leur phase cristalline.

La Figure 22 montre l'évolution de l'allongement à la rupture pour l'isolant du câble irradié à température ambiante et à 90°C en fonction de la dose.

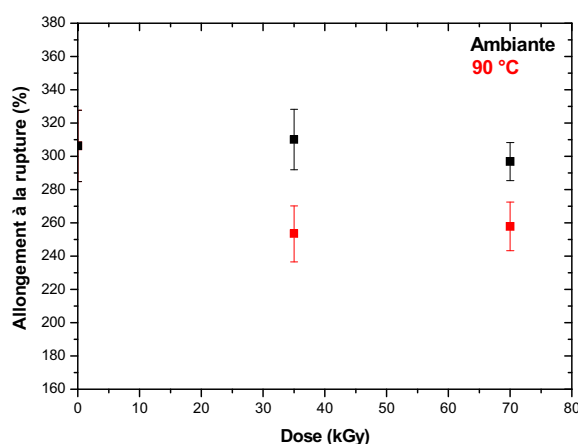


Figure 22: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la dose pour l'isolant du câble irradié ($0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$) à température ambiante et à 90°C.

Les résultats observés sur la Figure 22 montrent que les propriétés mécaniques de l'isolant du câble sont légèrement diminuées lorsque l'irradiation est effectuée à 90°C comparativement à une irradiation à température ambiante. Cette diminution est probablement attribuable à un processus de « post-cuisson » lié à la présence de peroxydes n'ayant pas totalement réagi lors de l'étape de mise en œuvre de l'isolant.

Ce résultat est opposé à ceux reportés par Przybytniak *et al.* pour un isolant irradié soit à 55°C soit à 85°C avec un débit de dose de 1 kGy.h^{-1} [11]. Il avait observé dans cette étude que les propriétés mécaniques de l'isolant évoluaient moins à 85°C qu'à 55°C. Il est

important de dire que dans l'étude de Przybytniak, les doses étaient plus importantes puisque se situant entre 200 et 1500 kGy, ce qui permettait peut-être d'observer d'avantage d'effet pour une moindre amplitude en température.

Pour comprendre cette perte relative des propriétés mécaniques, nous avons essayé de comparer les évolutions des mesures d'allongement à la rupture du polymère de l'isolant avec celles des antioxydants primaires qu'il contient *via* des mesures d'OIT.

Les résultats d'OIT reportés sur la **Figure 23** semblent aller à l'encontre des (faibles) évolutions observées par les mesures des propriétés mécaniques (**Figure 22**) puisque la consommation des antioxydants est légèrement plus importante à l'ambiante qu'à 90°C pour une dose de 70 kGy. Przybytniak précédemment cité avait observé le même effet de la température sur les valeurs non pas d'OIT mais d'OITp (Température d'Induction à l'Oxydation) [11].

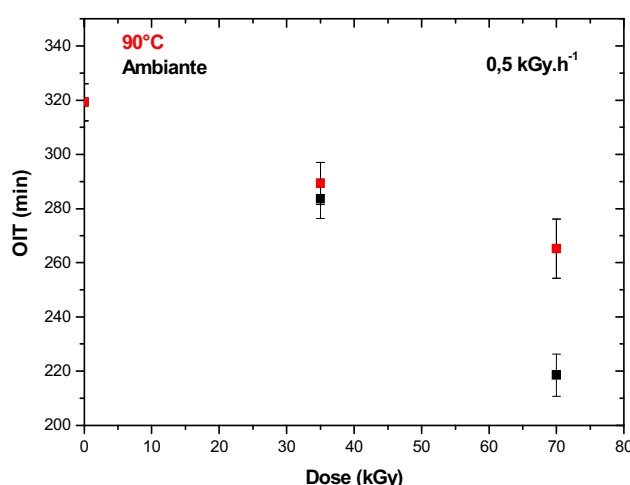


Figure 23: Influence de la dose sur les valeurs OIT pour l'isolant du câble radiooxydé à température ambiante et à 90°C.

Dans le cas de la présente étude, on pourrait imaginer que le vieillissement à l'état fondu (les cristallites sont fondus à 90°C) favorise des réactions de réticulation (donc pas d'oxydation et pas de consommation d'antioxydant) entraînant la formation du nouveau pic $T_m \sim 110^\circ\text{C}$. Il serait alors intéressant de comparer la fraction de gel pour les deux conditions de vieillissement (ambiante et 90°C) afin d'infirmer/confirmer cette hypothèse.

En conclusion de cette partie consacrée à l'effet de la température, il est particulièrement rassurant de retrouver les mêmes phénomènes lors de l'irradiation de

l'isolant du câble et de celle des matériaux modèles, ce qui valide l'approche suivie au cours de ces travaux. Bien que certaines propositions émises restent à l'état "d'hypothèses", la conclusion majeure est d'avoir pu démontrer que combiner irradiation gamma et température pour accélérer artificiellement le vieillissement provoque une distorsion des processus de dégradation (formation de nouveaux cristallites non observés lorsque l'irradiation est effectuée à une température $< 50^{\circ}\text{C}$), et de fait doit être proscrit pour assurer une pertinence des résultats obtenus.

4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, les résultats obtenus sur les matériaux modèles ont été valorisés pour expliciter le vieillissement de l'isolant du câble et ainsi comprendre l'effet des antioxydants. Nous avons choisi de limiter les doses à des valeurs n'allant pas très au-delà de la dose maximale reçue par le câble durant la durée de vie de la centrale, option intéressante pour la transposition des phénomènes (vieillissement accéléré versus vieillissement en conditions normales d'utilisation) mais rendant plus délicate certaines évolutions de très faible amplitude.

Le câble est conçu pour résister à un vieillissement thermique à 90°C (température maximale d'utilisation préconisée ; rappelons que la température moyenne d'ambiance n'est que de 50°C) durant la durée de vie maximale d'une centrale. Les résultats obtenus dans cette étude ont confirmé la stabilité de l'isolant au cours d'un vieillissement thermique à 100°C du fait de l'efficacité des antioxydants. Une oxydation de l'isolant en extrême surface a été observée, probablement due au fait que l'isolant a été extrait du câble et vieilli à l'air libre. Ces conditions de vieillissement sont susceptibles de favoriser la migration des antioxydants de l'extrême surface vers l'atmosphère ambiante, mais aussi la diffusion de l'oxygène dans l'isolant puisque la concentration d'oxygène de l'air est vraisemblablement plus importante que celle à l'intérieur du câble. Pour être au plus proche des conditions d'utilisation, il serait intéressant par la suite de faire subir le vieillissement thermique au câble complet puis d'en extraire l'isolant (même si l'extraction est délicate et pourrait dégrader l'extrême surface de l'isolant).

Les résultats obtenus lors du vieillissement radiochimique ont eux aussi confirmé ceux obtenus avec les échantillons modèles, et pour ne citer que l'essentiel des conclusions, retenons que dans le cas de l'isolant étudié un couplage irradiation-température élevée (90°C)

est à proscrire pour effectuer un vieillissement artificiel accéléré. Le couplage provoque une réorganisation morphologique qui n'est pas observée lorsque l'irradiation est effectuée à plus basse température (35-50°C). Il a été aussi confirmé que plus le débit de dose est faible et plus l'oxydation est importante. Cette conclusion signifie donc que faire des tests de vieillissement artificiel accéléré à un débit de dose trop important provoque une dégradation qui n'est pas représentative du vieillissement en condition normale d'utilisation du câble. Cette conclusion est en bon accord avec les recommandations de l'IAEA concernant le débit de dose, à savoir que le critère de représentativité nécessite de faire des vieillissements avec un débit de dose de l'ordre de la dizaine de Grays par heure pour les matériaux sensibles au débit de dose ce qui est le cas de l'isolant du câble [12].

Cette étude a également montré que l'isolant du câble résiste moins bien au vieillissement radiochimique qu'au vieillissement thermique. Un résultat particulièrement intéressant obtenu est lié au comportement des antioxydants dans le cas d'un vieillissement radiochimique. Comme il semble qu'il n'y a pas de période d'induction en radiooxydation, contrairement à la thermooxydation, (confirmant ainsi des résultats obtenus avec les échantillons modèles), nous avons essayé d'expliquer les phénomènes. Il a alors été proposé que les antioxydants disparaîtraient par un autre mécanisme que celui consistant à inhiber les réactions de propagation de l'oxydation du polymère, ce pourquoi ils ont été conçus et ajoutés à l'isolant. Les antioxydants disparaîtraient donc aussi par des processus de radiolyse directe, le noyau aromatique de leur structure chimique jouant le rôle de puit d'énergie. Il serait alors intéressant de tester des formulations contenant aussi des antirad, composés à structure polycyclique aromatique ayant la capacité de mieux réagir avec les intermédiaires ioniques et les espèces excitées que le simple noyau benzénique des antioxydants.

Les résultats obtenus avec l'isolant du câble semblent permettre en retour d'étayer certaines des conclusions obtenues dans le chapitre 4 avec les échantillons modèles. Il a été suggéré que l'acte d'amorçage du mécanisme de dégradation en condition de radioxydation à faible débit de dose et température ambiante ($< 35^{\circ}\text{C}$) était de nature radiochimique et non thermique. Une fois la dégradation radiolytique enclenchée, l'oxydation se propage selon un mécanisme radicalaire en chaîne, et c'est à ce stade que de grandes similitudes entre vieillissement radiochimique et thermique apparaissent. Compte tenu du fait que les matériaux modèles, aussi purs soient-ils, contiennent des antioxydants résiduels (antioxydants de *process*), il est supposé que la dégradation radiolytique de ces antioxydants pourrait

participer à l'amorçage du processus de dégradation parallèlement à la dégradation radiolytique intrinsèque du polymère.

Il serait bien sûr indispensable de faire davantage de tests pour pouvoir confirmer ces conclusions, notamment d'autres irradiations. Du fait des contraintes de planning d'irradiations, nous n'avons pas pu présenter dans ce manuscrit des analyses réalisées sur des isolants irradiés à 55 kGy à faible débit de dose (7 Gy.h^{-1} et température ambiante, vieillissement de référence) et/ou à l'air libre (25 kGy à 7 Gy.h^{-1} à température ambiante. Ces analyses auraient permis d'affirmer avec certitude que les indicateurs de défaillance de l'isolant proposés à forts débits de dose sont aussi valables à faible débit de dose.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le vieillissement des matériaux et des structures du parc électronucléaire français est un sujet d'intérêt majeur dans les décennies à venir compte tenu de l'âge des installations et des futures demandes de prolongation d'exploitation des tranches au-delà de 40, 50 voire 60 ans par l'exploitant EDF. Les câbles électriques placés à l'intérieur du bâtiment réacteur, et devant assurer une fonction de sûreté en situation de fonctionnement normal et accidentel, sont considérés comme des matériels très difficilement remplaçables et doivent donc assurer leur fonction pendant toute la durée de vie de la centrale. Le critère de fonctionnement à préserver pour ces câbles est la résistance d'isolement (éviter un débit de fuite entre conducteurs). Il est admis que la fonctionnalité électrique des câbles présente en général peu de variation avant une dégradation importante du polymère constitutif. La durée de vie des câbles, est donc directement reliée au vieillissement des polymères qui les composent. En pratique, les propriétés mécaniques, plus faciles à mesurer, sont souvent considérées comme un indicateur pertinent de vieillissement des caractéristiques électriques de l'isolant, bien que récemment ce critère de vieillissement purement mécanique, basé sur l'allongement à la rupture, ait été remis en cause par de nombreux experts et exploitants de l'industrie nucléaire internationale.

Ces travaux de thèse porte sur l'enveloppe isolante du câble à base de polymère. Il est admis que si les polymères ont de multiples propriétés les rendant incontournables pour de très nombreuses applications, ils ont cependant l'inconvénient d'être peu résistants aux contraintes de leur environnement d'usage. En régime normal de fonctionnement, les câbles supportent deux contraintes environnementales: un débit de dose gamma moyen de $0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$, et une température inférieure à 50°C . L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter, *via* des vieillissements accélérés représentatifs du vieillissement en réacteur, des éléments probants permettant de vérifier si ces conditions environnementales peu agressives sont cependant à même de provoquer la dégradation des polymères constitutifs de l'isolant entraînant une perte de ses propriétés qui pourrait à terme affecter les fonctionnalités du câble. Dans l'affirmative, identifier un indicateur physico-chimique précoce de vieillissement de l'isolant du câble permettrait de prendre des mesures permettant de prévenir toute chute brutale des propriétés fonctionnelles du câble. Les deux questions principales associées à cette problématique sont donc :

- Quelles sont les conditions de vieillissement accéléré représentatives du vieillissement des matériaux en régime normal de fonctionnement en réacteur ?
- Comment déterminer des potentiels indicateurs physico-chimiques précoces de vieillissement, sachant que l'évolution des propriétés physico-chimiques est

généralement plus progressive que la perte brutale des propriétés mécaniques qui intervient à un certain taux d'oxydation ?

Le matériau objet de ce travail de thèse est un câble Sans Halogène (SH) de 3^{ème} génération de marque NEXANS. La composition de l'isolant du câble est confidentielle, difficile à déterminer de façon précise ; de plus l'isolant est formulé. Par conséquent, la démarche qui a été mise en œuvre ici a été d'acquérir dans un premier temps des résultats fondamentaux à partir d'échantillons modèles fournis par NEXANS dans le cadre d'une partenariat. L'essentiel des résultats a alors été obtenu en étudiant un mélange à base d'EVA (Ethylène Vinyle Acétate à faible taux de vinyle acétate) et d'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) appelé EVA/EPDM. Additionné d'un taux de charge de 60%, la composition du composite EVA/EPDM/ATH est très proche de celle de l'isolant du câble, les additifs en moins. Les caractérisations initiales ont permis de confirmer de grandes similitudes entre les caractéristiques physico-chimiques du composite modèle EVA/EPDM/ATH fourni par NEXANS et celles de l'isolant du câble. Il est à noter que des analyses fines DRX/PDF (diffraction des rayons X et extraction par transformée de Fourier des données PDF (Pair Distribution Function)) ont permis d'obtenir un résultat inattendu, à savoir que la charge est modifiée lors de l'étape de réticulation et de mise en œuvre du composite, suggérant alors une possible intercalation de certains segments du polymère dans l'espace interlamellaire de la charge. Cette particularité, ainsi que le fort taux de charge, entre probablement en ligne de compte pour interpréter les effets parfois équivoques des charges dans le composite au cours du vieillissement

Afin de comprendre les mécanismes de dégradation conduisant à la perte des propriétés macroscopiques (en l'occurrence les propriétés mécaniques déterminées par des mesures d'allongement à la rupture), il était indispensable d'identifier un vieillissement représentatif du vieillissement conditions d'usage ($0,1 \text{ Gy.h}^{-1}$, $T < 50^\circ\text{C}$). Un vieillissement faiblement accéléré (7 Gy.h^{-1} , température ambiante), considéré comme vieillissement de référence a alors été réalisé. On notera que ces conditions sont en accord avec les préconisations de l'IAEA concernant le débit de dose, à savoir que le critère de représentativité impose de faire des vieillissements avec un débit de dose de l'ordre de la dizaine de Grays par heure pour les matériaux sensibles au débit de dose [2] (et nous avons effectivement montré que c'est le cas pour les matériaux objets de cette étude). Par ailleurs, ces conditions permettent d'obtenir des échantillons vieillis dans des durées suffisamment longues et néanmoins acceptables vis-à-vis de la durée de la thèse. Il a alors été montré que le

mécanisme de dégradation du mélange EVA/EPDM et du composite EVA/EPDM/ATH est gouverné par un mécanisme de coupures de chaînes qui affecte plus spécifiquement, à faible dose et faible débit de dose, la partie vinyle acétate. Dans ce mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne, l'étape d'amorçage purement radiochimique semble impliquer à la fois la phase polymère et les antioxydants résiduels qu'elle contient. Dans le cas du composite EVA/EPDM/ATH, il a été possible de corréler la modification de la structure chimique du polymère (formation de groupes acides carboxyliques observés par spectroscopie IR et évaluation de la quantité de ces acides par mesure relative de la bande IR correspondante) avec la diminution de la fraction de gel (solubilisation dans le *p*-xylène des chaînes issues de coupures se détachant du réseau) et la perte des propriétés mécaniques (allongement à la rupture). Dans le cas du vieillissement de référence (faible débit de dose, température ambiante), les évolutions de ces deux propriétés physico-chimiques sont plus précoces que celle des propriétés mécaniques, et de fait leur évaluation pourrait être utilisée comme indicateur précoce de vieillissement. Il est important de noter que même lorsque le composite a perdu toutes ses propriétés mécaniques, ses caractéristiques électriques (permittivité et résistivité) ne sont pas affectées.

L'effet de vieillissements moyennement (irradiation avec un débit de dose plus élevé dans la gamme $0,2 - 1 \text{ kGy.h}^{-1}$; irradiation (débit de dose faible ou élevé) suivie d'une thermooxydation à 100°C) ou très accélérés (débit de dose élevé couplé à une température élevée ($0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$, 90°C)) sur le mécanisme de dégradation a été étudié. Pour cela, soit l'irradiation a été effectuée à un débit de dose plus élevé, soit à température élevée (débit de dose entre $0,2$ et 1 kGy.h^{-1} , température de 90 ou 100°C). A partir de courbes de corrélation, il a été démontré que ces conditions ne sont pas représentatives du vieillissement de référence faiblement accéléré (7 Gy.h^{-1} , température ambiante) et de fait doivent être écartées. Nous avons aussi obtenu la confirmation que dans le cas du vieillissement de référence les processus radiolytiques jouent un rôle important dans le schéma global de dégradation radiooxydative. Pour compléter l'analyse multi-échelle du vieillissement radiochimique qui a été effectuée, il pourrait être intéressant de réaliser dans des travaux ultérieurs des analyses structurales et morphologiques fines pour caractériser le réseau polymère avant vieillissement puis son évolution au cours de la dégradation, et de mesurer systématiquement en parallèle l'évolution des propriétés mécaniques.

Les résultats obtenus avec les matériaux modèles ont été utilisés pour comprendre et interpréter le vieillissement de l'isolant du câble NEXANS.

Dans le cas de vieillissements moyennement accélérés (débit de dose élevé), il a été possible de montrer que la détermination de la fraction de gel, l'évaluation par spectroscopie IR de la quantité des produits d'oxydation formés, les mesures d'OIT, sont autant de critères dont l'évolution est plus précoce que la perte des propriétés mécaniques de l'isolant. On peut donc anticiper une perte brutale des propriétés mécaniques, voire de la fonctionnalité du câble, par ces trois critères.

De plus, des résultats prometteurs concernant le rôle et la stabilité des antioxydants ont été obtenus. Il a en effet été suggéré que les antioxydants disparaîtraient par un autre mécanisme que celui consistant à inhiber les réactions de propagation de l'oxydation du polymère, ce pourquoi ils ont été conçus et ajoutés à l'isolant. Leur consommation pourrait alors être aussi due à des processus de radiolyse directe, le noyau aromatique de leur structure chimique jouant le rôle de « puits d'énergie ». Avec les échantillons modèles, il a été suggéré que, lors du vieillissement de référence, les processus radiolytiques joueraient un rôle non négligeable par rapport à la propagation des réactions d'oxydation. C'est d'autant plus vrai avec les isolants puisque les antioxydants sont particulièrement efficaces pour inhiber ces processus oxydatifs et thermooxydatifs. Il serait alors intéressant dans le futur de tester des formulations contenant aussi des « antirads », composés à structure polycyclique aromatique ayant la capacité de mieux réagir avec les intermédiaires ioniques et les espèces excitées que le simple noyau benzénique des antioxydants.

Des résultats intéressants ont été acquis sur la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la thermo et/ou radiooxydation de l'isolant du câble étudié et leur influence sur l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau dans des conditions de vieillissements accélérés (débit de dose et/ou température élevés). Lors de la rédaction de ce manuscrit, nous ne disposions pas encore d'échantillons d'isolant irradiés à faible débit de dose (à dose suffisamment élevée pour pouvoir observer les évolutions physico-chimiques lors des analyses effectuées), c'est-à-dire dans des conditions qui pourraient se rapprocher et donc être représentatives du vieillissement en condition de fonctionnement normal de réacteur. Il n'est donc, à ce stade, pas possible dans le cadre de cette étude sur l'isolant de statuer (comme présenté précédemment dans le cas des matériaux modèles) sur la représentativité du vieillissement accéléré par rapport au vieillissement de référence faiblement accéléré (7 Gy.h^{-1} , température ambiante).

Une des premières perspectives de ce travail serait de faire des vieillissements non plus de l'isolant extrait du câble (irradiation de l'isolant seul à l'air ambiant), mais du câble complet suivie de l'extraction de l'isolant. Les analyses post-vieillessement de l'isolant irradié

« dans le câble complet », permettraient de déterminer comment les paramètres: diffusion de l'oxygène et migration des antioxydants par exemple, peuvent influencer le vieillissement de l'isolant.

Une des perspectives d'intérêt suite à l'ensemble de ce travail serait de comparer les effets de « notre » vieillissement de référence (7Gy.h^{-1}) à des prélèvements d'échantillons sur site, c'est-à-dire à des isolants ayant été irradiés en conditions normales de fonctionnement de réacteurs ($0,1\text{ Gy.h}^{-1}$, $T < 50^{\circ}\text{C}$). Il serait en effet utile de pouvoir valider la représentativité de ce vieillissement de référence, accéléré d'un facteur 70 tout en imposant un débit de dose faible (la dizaine de Gray par heure; en accord avec les préconisations de l'IAEA [2]), qui permet d'obtenir des échantillons à des doses d'intérêt dans des temps acceptables (il est généralement possible, dans les irradiateurs expérimentaux, d'obtenir des doses représentatives de 50 à 60 de durée de vie en centrale en 8-10 mois d'irradiation à faible débit de dose).

Un autre point d'intérêt à entrevoir serait de comparer, voire de corréler, les indicateurs précoces de vieillissement mis en évidence lors de cette étude (quantité de produits d'oxydation formés, fraction de gel, OIT) avec l'évolution du critère de fonctionnement du câble, c'est-à-dire des mesures électriques du câble permettant de vérifier sa résistance d'isolement. On entrevoit alors un certain nombre de problèmes techniques, comme par exemple la longueur importante de câble nécessaire pour réaliser ces mesures électriques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Introduction générale et chapitre 1

- [1] Norme HM/63-7195-8, EDF, « Spécification générale pour la qualification des matériels classe 1E des centrales nucléaires à eau sous pression », 1987.
- [2] Norme NF M64-001 « Procédure de qualification des matériels électriques installés dans l'enceinte de confinement des réacteurs à eau sous pression et soumis aux conditions accidentelles », 1991.
- [3] RCC-E « recueil des règles de conception et de construction des matériels électriques des îlots nucléaires », 2005.
- [4] J. Colombani, « Synthèse et analyse des expérimentations réalisées sur les câbles de type K1 EPR/HYPALON », SERCI-2011-016-DI-indice 2 , 2011.
- [5] A. Lyoussi, « Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire », EDP Sciences, 2010.
- [6] D. Blanc « Les Rayonnements ionisants : Détection, dosimétrie, spectrométrie », Paris Masson , 1997.
- [7] D. Blanc, « La chimie nucléaire », Presses universitaires de France, 1987.
- [8] J.-P. VASSEUR, Ionisation des produits alimentaires. ÉDITIONS TEC ET DOC / TEKNEA, 1991.
- [9] J. O'DONNELL, R.L. Clough, S.W. Shalaby, « Radiation Effects on Polymers », Chemistry of Radiation Degradation of Polymers, ACS Symposium Series, Vol. 475, Washington D.C. Chapitre 24, 1991.
- [10] E. J. Henley, E. R. Johnson, The chemistry and physics of high energy reactions, « Interaction of Radiation with matter », Chapitre 1. Washington, D.C., University Press, 1969.
- [11] J. VERDU, « Vieillissement chimique ». Techniques de l'ingénieur, A3151.
- [12] J. Verdu L. Audouin, « Vieillissement des élastomères hydrocarbonés : Aspects cinétiques. (Première partie) », Matériaux et techniques, vol. 85, n° 3-4, p. 31-38, 1997.
- [13] K. U. Ingold, « Peroxy radicals », Acc. Chem. Res., vol. 2, n° 1, p. 1-9, 1969.
- [14] C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann, « The Elucidation of Peroxyl Radical Reactions in Aqueous Solution with the Help of Radiation-Chemical Methods, » Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 30, no. 10, pp. 1229–1253, 1991.
- [15] K. T. Gillen, R. L. Clough, « Accelerated aging methods for predicting long-term mechanical performance of polymers » Elsevier Applied Science; London, p. 157-223; 1991.
- [16] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J. C. M. de Bruijn, « Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects » *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 3, pp. 569–583, 1994.
- [17] K. T. Gillen, R. L. Clough, N. J. Dhooge, « Density profiling of polymers », Polymer, vol. 27, n° 2, p. 225-232, 1986.
- [18] Y. Morita, T. Yagi, W. Kawakami, « Study of Radiation- and Thermal-Oxidized Regions in Ethylene-Propylene Rubber Using an X-ray Microanalyzer », in Radiation Effects on Polymers, vol. 475, 0 vol., American Chemical Society, p. 485-499, 1999.

- [19] K. T. Gillen, R. L. Clough, C. A. Quintana, « Modulus profiling of polymers », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 17, n° 1, p. 31-47, 1987.
- [20] R. L. Clough, K. T. Gillen, M. Dole, « Radiation resistance of polymers and composites », Elsevier Applied Science; London , p. 79-156; 1991.
- [21] D. W. Clegg, A. A. Collyer, « Irradiation Effects on Polymers », Springer, 1991.
- [22] R. Clough, « Radiation resistant polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, »John Wiley and Sons Editors, New York , 1988.
- [23] C. Decker, F. R. Mayo, « Aging and degradation of polyolefins. II. γ -initiated oxidations of atactic polypropylene », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 11, n° 11, p. 2847-2877, 1973.
- [24] K. T. Gillen, R. L. Clough, « A kinetic model for predicting oxidative degradation rates in combined radiation-thermal environments », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, n° 10, p. 2683-2707, 1985.
- [25] S. Cambon, « Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d' un élastomère de type EPDM »,Thèse de doctorat Université Blaise Pascal, 2001.
- [26] V. Gueguen, « Vieillissement d'élastomères utilisés comme isolants électriques en ambiance nucléaire », Thèse de doctorat Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, Paris, 1992.
- [27] C. Decker, F. R. Mayo, H. Richardson, « Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 11, n° 11, p. 2879-2898, 1973.
- [28] K. Arakawa, « Oxygen consumption and gas evolution by radiation-induced oxidation in ethylene-propylene-diene terpolymers », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 25, n° 6, p. 1713-1716, 1987.
- [29] J. H. O'Donnell, A. K. Whittaker, « The radiation crosslinking and scission of ethylene-propylene copolymers studied by solid-state nuclear magnetic resonance », *Br. Polym. J.*, vol. 17, n° 1, p. 51-55, 1985.
- [30] J. H. O'Donnell, A. K. Whittaker, « Observation by ^{13}C n.m.r. of H-crosslinks and methyl end groups due to main-chain scission in ethylene-propylene copolymers after γ -irradiation », *Polymer*, vol. 33, n° 1, p. 62-67, 1992.
- [31] M. S. Kabamba, « Mechanisms of chain scission and the role of oxidation products in the oxidative radiolysis of ethylenepropylene copolymer », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 126, n° 3, p. 211-218, 1988.
- [32] I. R. Institute, « Rubber Engineering », McGraw-Hill Publishing Co., New York, 1999.
- [33] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 227, n° 3, p. 357-368, 2005.
- [34] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ -irradiated under oxygen atmosphere », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 227, n° 3, p. 343-356, 2005.
- [35] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of ethylene-propylene-diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, n° 1, p. 136-143, 2006.

- [36] G. Burillo, M. Galicia, M. del P. Carreón, M. Vázquez, E. Adem, « Crosslinking of recycled polyethylene by gamma irradiation in the presence of sensitizers », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 60, n° 1–2, p. 73-78, 2001.
- [37] M. Baba, J.-L. Gardette, J. Lacoste, « Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, n° 1, p. 121-126, 1999.
- [38] M. D. W. Schnabel, « radiation chemistry of isotactic and atactic polypropylene. I. Gas evolution and gel studies », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, n° 2, 2002.
- [39] Y. ZAHRA, « Dégradation de réseaux époxy/amine en ambiance nucléaire », Thèse École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2012.
- [40] L. Vignoud, L. David, B. Sixou, G. Vigier, « Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins », *Polymer*, vol. 42, n° 10, p. 4657-4665, 2001.
- [41] Y. NGONO, Comportement a long terme des resines thermodurcissables en milieu irradiant ; role et action de l'eau. Thèse de doctorat Université Grenoble 1, 1999.
- [42] N. KHELIDJ, « Vieillissement d'isolants de cables en polyethylene en ambiance nucleaire », Thèse de doctorat Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- [43] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, « Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 265, n° 1, p. 251-255, 2007.
- [44] B. G. Rånby, J. F. Rabek, « Photodegradation, Photo-Oxidation, and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications », John Wiley & Sons, 1975.
- [45] F. Gugumus, « Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer⁶. Discussion of hydroperoxide formation and decomposition », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 68, n° 3, p. 337-352, 2000.
- [46] N. L. Maecker, D. B. Priddy, « Photodegradation of ethylene-propylene copolymer and ethylene-propylene-ethylidenenorbornene terpolymer », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, n° 1, p. 21-33, 1991.
- [47] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, « Role of temperature during ageing under gamma irradiation of filled EPDM: consequences on mechanical properties », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 48, n° 12, p. 1319-1328, 2010.
- [48] G. Przybytniak, J. Boguski, V. Placek, L. Verardi, D. Fabiani, E. Linde, U. W. Gedde « Inverse effect in simultaneous thermal and radiation ageing of EVA insulation, » *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 384–393, 2015
- [49] M. Celina, K. T. Gillen, R. L. Clough, « Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, n° 2, p. 231-244, 1998.
- [50] M. Celina, K. T. Gillen, J. Wise, R. L. Clough, « Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 48, n° 5, p. 613-626, 1996.
- [51] J. L. Bolland, G. Gee, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, n° 0, p. 236-243, 1946.
- [52] J. Pospíšil, « Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 39, n° 1, p. 103-115, 1993.

- [53] Zweifel Hans, « Effect of Stabilization of Polypropylene during Processing and Its Influence on Long-Term Behavior under Thermal Stress », in *Polymer Durability*, vol. 249, 0 vol., American Chemical Society, 1996, p. 375-396.
- [54] S. H. Hamid, *Handbook of Polymer Degradation*, Second Edition, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [55] J. G. Calvert, J. Pitts, « Photochemistry », John Wiley and Sons Inc., New-York London Sydney. pp. 8150-827., 1966.
- [56] Y. Kamiya, E. Niki, « Aspects of degradation and stabilization of polymers », chap. *Oxidative Degradation*, Ed. H.H.G.Jellinek, 79-147, 1978 .
- [57] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, « About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, n° 1, p. 67-74, 2003.
- [58] M. Iring, F. Tüdös, Z. Fodor, T. Kelen, « The thermo-oxidative degradation of polyolefines—Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 2, n° 2, p. 143-153, 1980.
- [59] B. Gabrielle, C. Lorthioir, F. Lauprêtre, « Thermal Aging of Interfacial Polymer Chains in Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer/Aluminum Hydroxide Composites: Solid-State NMR Study », *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, n° 43, p. 12392-12400, 2011.
- [60] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, J.-L. Gardette, S. Therias, « Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 127, p. 79-87, 2016.
- [61] G. Renaudin, « Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: La bayerite II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates) », Thèse de doctorat, Université de Nancy I, France, 1998.
- [62] L. FRANCKE, « preparation et caracterisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. correlation entre la composition/structure, la stabilite thermique et les proprietes acides », Thèse Université BORDEAUX I, 2002.
- [63] H. Saalfeld, M. Wedde, « Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ », *Z. Krist.*, vol. 139, p. 129-135, 1974.
- [64] A. Witkowski, A. A. Stec, T. Richard Hull, « The influence of metal hydroxide fire retardants and nanoclay on the thermal decomposition of EVA », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n° 11, p. 2231-2240, 2012.
- [65] Z. S. Xiaofang Yang, « Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides. », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 308, n° 2, p. 395-404, 2007.
- [66] R. S. Plentz, M. Miotto, E. E. Schneider, M. M. C. Forte, R. S. Mauler, S. M. Nachtigall, « Effect of a macromolecular coupling agent on the properties of aluminum hydroxide/PP composites », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, n° 3, p. 1799-1805, 2006.
- [67] T. Kogure, « Dehydration Sequence of Gibbsite by Electron-Beam Irradiation in a TEM », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 3, p. 716-720, 1999.
- [68] F. Delor-Jestin, « Comportement thermique et photochimique à long terme d'élastomères pour applications dans le secteur de l' automobile », Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 1996.

- [69] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J. Fournier, I. Stevenson-Royaud, « Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 6, p. 1029-1038, 2010.
- [70] R. Pushkareva, E. Kalinichenko, A. Lytovchenko, A. Pushkarev, V. Kadochnikov, M. Plastynina, « Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals », *Appl. Clay Sci.*, vol. 21, n° 1–2, p. 117-123, 2002.

Références chapitre 2

- [1] câble contrôle commande sans halogène ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.nexans.fr>. [Consulté le: 05-juin-2014].
- [2] J.-L. Gardette, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », *Techniques de l'Ingénieur*, 1996.
- [3] X. Jouan, J.-L. Gardette, « Development of a Micro-FTIR spectrophotometric method for characterization of heterogeneities in polymer films », *Polymer Communication*, 28, pp. 329-331, 1987.
- [4] DJ Carlsson, R. Brousseau, Z. Can, DM. Wiles, « Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions. Chemical Reactions on Polymers », *American Chemical Society*; 1988. p. 376-89.
- [5] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, « Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation » *Journal of Applied Polymer Science*, 51:1411-20, 1994.
- [6] T. Takei, Y. Ooda, M. Fuji, T. Watanabe, M. Chikazawa, « Anomalous phase transition behavior of carbon tetrachloride in silica pores » *Thermochimica Acta*, 2000, 352-353, p 199.
- [7] P.J. Flory « Principles of Polymer Chemistry », *Cornell University Press*, New York, 1953, Chapitres 11 et 13.
- [8] R.O. Ebewele « Polymer Science and Technology », *CRC Press LLC*, Boca Raton, p.175, 2000.
- [9] G. Burillo, M. Galicia, M. del P. Carreón, M. Vázquez, E. Adem, « Crosslinking of recycled polyethylene by gamma irradiation in the presence of sensitizers », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 1–2, pp. 73–78, 2001.
- [10] M. Baba, J.-L. Gardette, and J. Lacoste, « Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, no. 1, pp. 121–126, 1999.
- [11] M. D. W. Schnabel, « radiation chemistry of isotactic and atactic polypropylene. I. Gas evolution and gel studies », *J. Phys. Chem.*, vol. 67, no. 2, 2002.
- [12] J. Demel, J. Hynek, P. Kovář, Y. Dai, C. Taviot-Guého, O. Demel, M. Pospíšil, K. Lang, « Insight into the Structure of Layered Zinc Hydroxide Salts Intercalated with Dodecyl Sulfate Anions, » *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 46, pp. 27131–27141, 2014.
- [13] P. Juhás, T. Davis, C. L. Farrow, S. J. L. (Columbia) Billinge, « Pdfgetx3: A Rapid and Highly Automatable Program for Processing Powder Diffraction Data into Total Scattering Pair Distribution Functions », *J Appl Crystallogr*, vol. 46, no. (2) ; 04, 2013.
- [14] CEI/IEEE 62582-3 : Centrales nucléaires de puissance – Instrumentation et contrôle-commande importants pour la sûreté – Méthodes pour la surveillance de l'état des matériels électriques – partie 3 : Allongement à la rupture. 2011.

- [15] NF EN 60811-1-1 : Matériaux d'isolation et gainage des câbles électriques – méthodes d'essais communes – partie 1 : application générale – mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures – détermination des propriétés mécaniques. 1996.
- [16] IEC 60093 {Deuxième édition 1980} 'Méthodes pour la mesure de la résistivité transversale et de la résistivité superficielle des matériaux isolants électriques solides.
- [17] NF ISO 11357-6 : Plastiques – Analyse calorimétrique différentielle (DSC) – Détermination du temps d'induction à l'oxydation et de la température d'induction à l'oxydation. 2011.
- [18] IEC/IEEE 62582-4 : Centrales nucléaires de puissance – Instrumentation et contrôle-commande importants pour la sûreté – Méthodes de surveillance de l'état des matériels électriques – Partie 4 : techniques d'induction à l'oxydation. 2011.

Références chapitre 3

- [1] Description câble contrôle commande Nexans : 74C068 SH C 3*1 Cu2 K1 EG NA.
- [2] J.-L. Gardette In: Hamid S Halim, editor. Handbook of Polymer Degradation. Marcel Dekker, Inc; p. 699-726, 2000
- [3] Norme HN-33-S-25, EDF, « Câbles à isolant synthétique EPR pour centrales nucléaires », 1982.
- [4] G. Przybytniak, J. Boguski, V. Placek, L. Verardi, D. Fabiani, E. Linde, U. W. Gedde, « Inverse effect in simultaneous thermal and radiation ageing of EVA insulation », Express Polym. Lett., vol. 9, no. 4, pp. 384–393, 2015.
- [5] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, « A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments », Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At., vol. 236, no 1–4, p. 88-94, 2005.
- [6] N. S. Allen, M. Edge, M. Rodriguez, C. M. Liauw, E. Fontan, « Aspects of the thermal oxidation, yellowing and stabilisation of ethylene vinyl acetate copolymer », Polym. Degrad. Stab., vol. 71, no 1, p. 1-14, 2000.
- [7] B. Gabrielle, C. Lorthioir, F. Lauprêtre, « Thermal Aging of Interfacial Polymer Chains in Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer/Aluminum Hydroxide Composites: Solid-State NMR Study », J. Phys. Chem. B, vol. 115, no 43, p. 12392-12400, 2011.
- [8] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, J.-L. Gardette, S. Therias, « Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications », Polym. Degrad. Stab., vol. 127, p. 79-87, 2016.
- [9] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J.-M. Chenal, T. Stuhldreier, « Crystalline microstructure and mechanical properties of crosslinked EPDM aged under gamma irradiation », J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., vol. 48, no 2, p. 97-105, 2010.
- [10] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J. Fournier, I. Stevenson-Royaud, « Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation », Polym. Degrad. Stab., vol. 95, no 6, p. 1029-1038, 2010.
- [11] A. Sidi, J.-F. Larché, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, S. Therias, M. Baba, « Water as a morphological probe to study polymer–filler interfaces: an original application of thermoporosimetry », Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 17, no 28, p. 18751-18760, 2015.

- [12] V. Petkov, « Pair Distribution Functions Analysis », in Characterization of Materials, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [13] H. K. Christenson, « Confinement effects on freezing and melting », J. Phys. Condens. Matter, vol. 13, no 11, p. 95, 2001.
- [14] N. Billamboz, M. Baba, M. Grivet, J.-M. Nedelec, « A General Law for Predictive Use of Thermoporosimetry as a Tool for the Determination of Textural Properties of Divided Media », J. Phys. Chem. B, vol. 108, no 32, p. 12032-12037, 2004.
- [15] N. Bahloul, M. Baba, J.-M. Nedelec, « Universal Behavior of Linear Alkanes in a Confined Medium: Toward a Calibrationless Use of Thermoporosimetry », J. Phys. Chem. B, vol. 109, no 34, p. 16227-16229, 2005.
- [16] J.-M. Nedelec, N. Billamboz, « Cross-Linking of Polyolefins: A Study by Thermoporosimetry with Benzene Derivatives as Swelling Solvents », Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem., vol. 6, no 6, p. 1126-32, 2005.
- [17] I. Krupa, A. S. Luyt, « Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends », J. Appl. Polym. Sci., vol. 81, no 4, p. 973-980, 2001.
- [18] J. Demel, J. Hynek, P. Kovář, Y. Dai, C. Taviot-Guého, O. Demel, M. Pospíšil, K. Lang « Insight into the Structure of Layered Zinc Hydroxide Salts Intercalated with Dodecyl Sulfate Anions », J. Phys. Chem. C, vol. 118, no 46, p. 27131-27141, 2014.
- [19] P. Juhas, T. Davis, C. L. Farrow, J. L. Billinge, « Pdfgetx3: A Rapid and Highly Automatable Program for Processing Powder Diffraction Data into Total Scattering Pair Distribution Functions », J Appl Crystallogr, vol. 46, n° (2) ; 04, 2013, 2013.
- [20] X. Jouan, J.-L. Gardette, « Development of a Micro-FTIR spectrophotometric method for characterization of heterogeneities in polymer films », Polymer Communication, 28, pp. 329-331, 1987.
- [21] C. Wilhelm, J.L. Gardette, « Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation », Appl. Polym. Sci., 51, 1411, 1994.
- [22] D. J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang, D. M. Wiles, « Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions », in Chemical Reactions on Polymers, vol. 364, 0 vol., American Chemical Society, p. 376-389, 1988.
- [23] J. Gaume, P. Wong-Wah-Chung, A. Rivaton, S. Thérias, J.-L. Gardette, « Photochemical behavior of PVA as an oxygen-barrier polymer for solar cell encapsulation », RSC Adv., vol. 1, n° 8, p. 1471-1481, 2011.
- [24] J. Gaume, A. Rivaton, S. Thérias, J.-L. Gardette, « Influence of nanoclays on the photochemical behaviour of poly(vinyl alcohol) », Polym. Degrad. Stab., vol. 97, n° 4, p. 488-495, 2012.
- [25] C. Kim, T. He, P. Jiang, P. Wei, X. Huang, Z. Jin, « Dielectric properties of γ -irradiated POE highly filled with aluminum hydroxide », Polym. Eng. Sci., vol. 46, n° 12, p. 1721-1727, 2006.
- [26] T. Egami, S. J. L. Billinge, Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials. Newnes, 2012.
- [27] H. Saalfeld, M. Wedde, « Refinement of the crystal structure of gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ », Z. Krist., vol. 139, p. 129-135, 1974.
- [28] N. Rademacher, L. L. Daemen, E. L. Chronister, T. Proffen, « Pair distribution function analysis of molecular compounds: significance and modeling approach discussed using the example of p -terphenyl », J. Appl. Crystallogr., vol. 45, n° 3, p. 482-488, 2012.

- [29] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition », CRC Press, 2012.
- [30] J.-F. Larché, G. Gallot, L. Boudiaf-Lomri, C. Poulard, I. Duemmler, M. Meyer, « Evidence of surface accumulation of fillers during the photo-oxidation of flame retardant ATH filled EVA used for cable applications », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 103, p. 63-68, 2014.
- [31] M. Avram, G.h.D. Mateescu, « Spectroscopie Infrarouge », Dunod, Paris, 1970.
- [32] J. Lacoste, D. J. Carlsson, « Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 30, n° 3, p. 493-500, 1992.
- [33] D. Lin Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, « The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules », San Diego: Academic press, 1991.
- [34] B. Kumar, S. Rana, R. P. Singh, « Photo-oxidation of EPDM/layered double hydroxides composites: Influence of layered hydroxides and stabilizers », *eXPRESS Polymer Letters* Vol.1, No.11, 748–754, 2007.
- [35] J. F. Heacock, « Determination of carboxyl groups in the presence of carbonyl groups in oxidized polyolefins by using sulfur tetrafluoride », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, n° 6, p. 2319-2322, 1963.
- [36] J. Lacoste, P. Ladsous, M. Dieppedale, R. Arnaud, « Quantitative study of photocatalyzed oxidation of ethylene-propylene rubber and atactic polypropylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, n° 9, p. 1681-1689, 1998.
- [37] I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, V. Caprio, « Dicumyl Peroxide Thermal Decomposition in Cumene: Development of a Kinetic Model », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 22, p. 7493-7499, 2012.
- [38] J.-F. Glikman, R. Arnaud, « Oxydation photo-thermique des copolymères ethylene-acetate de vinyle, ethylene-acrylate d'ethyle, ethylene-acide acrylique », PhD thesis: Université Blaise Pascal 1987.
- [39] M. Çopuroğlu, M. Şen, « A comparative study of thermal ageing characteristics of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture », *Polym. Adv. Technol.*, vol. 15, n° 7, p. 393-399, 2004.
- [40] B.-Å. Sultan, E. Sörvik, « Thermal degradation of EVA and EBA—A comparison. I. Volatile decomposition products », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 43, n° 9, p. 1737-1745, 1991.
- [41] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, « Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 60, n° 2, p. 321-331, 1998.
- [42] J. Guisández, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, « Change of thermal and dynamic-mechanical behaviour of a metallocene isotactic polypropylene during low-temperature thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, n° 3, p. 543-553, 2005.
- [43] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, « Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 22, p. 6999-7012, 2008.
- [44] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, « Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 2, p. 231-238, 2007.

- [45] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, « Oxidation induced embrittlement in polypropylene — a tensile testing study », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 70, n° 3, p. 333-340, 2000.

Références chapitre 4 (Article 1)

- [1] Assessment and management of aging of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables. Volume I. IAEA-TECDOC-1188, Wien (2000).
- [2] J.-L. Gardette In: Hamid S Halim, editor. Handbook of polymer degradation. Marcel Dekker, Inc; 2000. p. 699-726.
- [3] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J.-M. Chenal, T. Stuhldreier, « Crystalline microstructure and mechanical properties of crosslinked EPDM aged under gamma irradiation », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 48, no. 2, pp. 97–105, 2010.
- [4] A. Shabani, « Thermal and Radiochemical Aging of neat and ATH filled EPDM: Establishment of Structure/Property Relationships », PhD thesis ENSAM 2013.
- [4] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 227, no. 3, pp. 357–368, 2005.
- [6] X. Jouan, J.-L. Gardette, « Development of a Micro-FTIR spectrophotometric method for characterization of heterogeneities in polymer films », *Polymer Communication*, 28, pp. 329-331, 1987.
- [7] C. Wilhelm, J.L. Gardette, « Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation », *Appl. Polym. Sci.*, 51, 1411, 1994.
- [8] D.J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang, D.M. Wiles, « Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions », in *Chemical Reactions on Polymers*, vol. 364, 0 vols., American Chemical Society, 1988, pp. 376–389.
- [9] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, « Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1411–1420, 1994.
- [10] I. Krupa, A. S. Luyt, « Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 4, pp. 973–980, 2001.
- [11] H. K. Christenson, « Confinement effects on freezing and melting », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 11, p. R95, 2001.
- [12] N. Billamboz, M. Baba, M. Grivet, J.-M. Nedelec, « A General Law for Predictive Use of Thermoporosimetry as a Tool for the Determination of Textural Properties of Divided Media », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 32, pp. 12032–12037, 2004.
- [13] N. Bahloul, M. Baba, J.-M. Nedelec, « Universal Behavior of Linear Alkanes in a Confined Medium: Toward a Calibrationless Use of Thermoporometry », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 34, pp. 16227–16229, 2005.
- [14] J.-M. Nedelec, N. Billamboz, « Cross-Linking of Polyolefins: A Study by Thermoporosimetry with Benzene Derivatives as Swelling Solvents », *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 6, no. 6, pp. 1126–32, 2005.
- [15] Use of an alanine-electron paramagnetic resonance dosimetry system. ISO/ASTM no 51607, 2002.

- [16] K. Farah, T. Jerbi, F. Kuntz, A. Kovacs, « Dose measurements for characterization of a semi-industrial cobalt-60 gamma-irradiation facility », *Radiat. Meas.*, vol. 41, no. 2, pp. 201–208, 2006.
- [17] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, J.-L. Gardette, S. Therias, « Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 127, pp. 79–87, 2016.
- [18] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ -irradiated under oxygen atmosphere », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 227, no. 3, pp. 343–356, 2005.
- [19] D. C. Waterman, M. Dole, « Ultraviolet and infrared studies of free radicals in irradiated polyethylene », *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no 9, p. 1906–1912, 1970.
- [20] C.N.R. Rao, « Ultra-Violet and Visible Spectroscopy », Butterworths, Londres, pp. 27–30, 1961.
- [21] A. Sidi A., J.-F. Larche, C. Taviot-Gueho, A. Rivaton, J. Colombani, « Thermooxidative degradation of crosslinked EVA copolymers: impact of Aluminium TriHydrate (ATH) filler incorporation », under submission, *Polymer Degradation and Stability*.
- [22] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, « A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 236, no. 1–4, pp. 88–94, 2005.
- [23] Y. ZAHRA, « Dégradation de réseaux époxy/amine en ambiance nucléaire », PhD thesis ENSAM 2012. .
- [24] J. Lacoste, D. J. Carlsson, « Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 30, no. 3, pp. 493–500, 1992.
- [25] M. Şen, M. Çopuroğlu, « A comparative study of gamma irradiation of poly(ethylene-co-vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate)/carbon black mixture », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 154–158, 2005.
- [26] D. A. Long, « Infrared and Raman characteristic group frequencies », *Tables and charts* George Socrates John Wiley and Sons, Ltd, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 35, no. 10, pp. 905–905, 2004.
- [27] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, « Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1411–1420, 1994.
- [28] D.J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang, D. M. Wiles, « Polyolefin oxidation: Quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 17, no. 4, pp. 303–318, 1987.
- [29] R. H. Partridge, « Excitation Energy Transfer in Alkanes. III. Radiation Chemistry of Alkane Polymers », *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 5, pp. 2501–2510, 1970.
- [30] B. G. S. Goss, M. D. Barry, D. Birtwhistle, G. A. George, « Modelling of infectious spreading in heterogeneous polymer oxidation I. Development of a stochastic model », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no. 2, pp. 271–282, 2001.
- [31] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, « Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 60, no. 2, pp. 321–331, 1998.

- [32] J. Guisández, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, « Change of thermal and dynamic-mechanical behaviour of a metallocene isotactic polypropylene during low-temperature thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 3, pp. 543–553, 2005.
- [33] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, « Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state », *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 22, pp. 6999–7012, 2008.
- [34] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, « Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 2, pp. 231–238, 2007.
- [35] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R. L. Clough, « Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 48, no. 5, pp. 613–626, 1996.
- [36] S.-I. Nishimoto, K. Kitamura, Y. Watanabe, T. Kagiya, « The correlation between the morphology and radiation resistance of polypropylene solid materials », *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.*, vol. 37, no. 1, pp. 71–75, 1991.
- [37] J. H. O'Donnell, A. K. Whittaker, « Observation by ^{13}C n.m.r. of H-crosslinks and methyl end groups due to main-chain scission in ethylene-propylene copolymers after γ -irradiation », *Polymer*, vol. 33, n° 1, p. 62-67, 1992.
- [38] A. Torikai, R. Geetha, S. Nagaya, K. Fueki, « Radiation-Induced degradation of polyethylene: Polymer structure and stability », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 28, no. 13, pp. 3639–3646, 1990.
- [39] I. Kuriyama, N. Hayakawa, Y. Nakase, J. Ogura, H. Yagyu, K. Kasai, « Effect of Dose Rate on Degradation Behavior of Insulating Polymer Materials », *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. EI-14, no. 5, pp. 272–277, 1979.
- [40] G. Przybytniak, J. Boguski, V. Placek, L. Verardi, D. Fabiani, E. Linde, U. W. Gedde, « Inverse effect in simultaneous thermal and radiation ageing of EVA insulation », *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 384–393, 2015

Références chapitre 4 (Article 2)

- [1] Gardette JL. In: Hamid S Halim, editor. *Handbook of polymer degradation*. Marcel Dekker, Inc; 2000. p. 699-726. .
- [2] K. T. Gillen, J. S. Wallace, R. L. Clough, « Dose-rate dependence of the radiation-induced discoloration of polystyrene », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 41, no 1, p. 101-113, 1993.
- [3] R. A. Assink, M. Celina, K. T. Gillen, R. L. Clough, T. M. Alam, « Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by ^{13}C NMR spectroscopy », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, no 2, p. 355-362, 2001.
- [4] A. Sidi, J. Colombani, J.-F. Larché, A. Rivaton, « Multiscale analysis of the Radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect », under submission.
- [5] M. Celina, K. T. Gillen, J. Wise, R. L. Clough, « Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 48, no 5, p. 613-626, 1996.

- [6] M. Celina, K. T. Gillen, R. L. Clough, « Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 61, no 2, p. 231-244, 1998.
- [7] G. Przybytniak, J. Boguski, V. Placek, L. Verardi, D. Fabiani, E. Linde, U. W. Gedde « Inverse effect in simultaneous thermal and radiation ageing of EVA insulation, » *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 384–393, 2015
- [8] A. Sidi, J.-F. Larché, C. Taviot-Gueho, A. Rivaton, J. Colombani; Thermooxidative degradation of crosslinked EVA copolymers: impact of Aluminium TriHydrate (ATH) filler incorporation“ under Submission "
- [9] X. Jouan, J.-L. Gardette, « Development of a Micro-FTIR spectrophotometric method for characterization of heterogeneities in polymer films », *Polymer Communication*, 28, pp. 329-331, 1987.
- [10] I. Krupa, A. S. Luyt, « Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no 4, p. 973-980, 2001.
- [11] H. K. Christenson, « Confinement effects on freezing and melting », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no 11, p. R95, 2001.
- [12] N. Billamboz, M. Baba, M. Grivet, J.-M. Nedelec, « A General Law for Predictive Use of Thermoporosimetry as a Tool for the Determination of Textural Properties of Divided Media », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no 32, p. 12032-12037, 2004.
- [13] N. Bahloul, M. Baba, J.-M. Nedelec, « Universal Behavior of Linear Alkanes in a Confined Medium: Toward a Calibrationless Use of Thermoporosimetry », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no 34, p. 16227-16229, 2005.
- [14] J.-M. Nedelec. N. Billamboz, « Cross-Linking of Polyolefins: A Study by Thermoporosimetry with Benzene Derivatives as Swelling Solvents », *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 6, no 6, p. 112-132, 2005.
- [15] Use of an alanine-electron paramagnetic resonance dosimetry system. ISO/ASTM no 51607; 2002.
- [16] K. Farah, T. Jerbi, F. Kuntz, A. Kovacs, « Dose measurements for characterization of a semi-industrial cobalt-60 gamma-irradiation facility », *Radiat. Meas.*, vol. 41, no 2, p. 201-208, 2006.
- [17] S. George, « Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd Edition ».
- [18] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ -irradiated under oxygen atmosphere », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 227, no 3, p. 343-356, 2005.
- [19] J. Verdu, L. Audouin, « Vieillissement des élastomères hydrocarbonés : Aspects cinétiques. Deuxième partie », *Matér. Tech.*, vol. 85, no 56, p. 3-8, 1997.
- [20] R. H. Partridge, « Excitation Energy Transfer in Alkanes. III. Radiation Chemistry of Alkane Polymers », *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no 5, p. 2501-2510, 1970.
- [21] D. J. Carlsson, C. J. B. Dobbin, D. M. Wiles, « Direct observations of macroperoxyl radical propagation and termination by electron spin resonance and infrared spectroscopies », *Macromolecules*, vol. 18, no 10, p. 2092-2094, 1985.

- [22] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J.-L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no 10, p. 1873-1882, 2007.
- [23] A. Rivaton, D. Lalande, J.-L. Gardette, « Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 222, no 1–2, p. 187-200, 2004.
- [24] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no 1, p. 136-143, 2006.
- [25] Clough R. Radiation-resistant polymers. In: *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 13. New York: John Wiley and Sons; 1988.
- [26] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ -irradiated under oxygen atmosphere », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 227, no 3, p. 343-356, 2005.
- [27] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, « Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no 2, p. 231-238, 2007.
- [28] A. Rivaton, D. Lalande, J.-L. Gardette, « Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 222, no 1–2, p. 187-200, 2004.
- [29] B. G. S. Goss, M. D. Barry, D. Birtwhistle, G. A. George, « Modelling of infectious spreading in heterogeneous polymer oxidation I. Development of a stochastic model », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no 2, p. 271-282, 2001.
- [30] J. F. Calmet, F. Carlin, T. M. Nguyen, S. Bousquet, P. Quinot, « Irradiation ageing of CSPE/EPR control command electric cables. Correlation between mechanical properties and oxidation », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 63, no 3–6, p. 235-239, 2002.
- [31] Assessment and management of aging of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables. Volume I. IAEA-TECDOC-1188, Wien, 2000.

Références chapitre 5

- [1] S. Morlat-Therias, E. Fanton, J.-L. Gardette, S. Peeterbroeck, M. Alexandre, P. Dubois, « Polymer/carbon nanotube nanocomposites: Influence of carbon nanotubes on EVA photodegradation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no 10, p. 1873-1882, 2007.
- [2] J.-F. Larché, G. Gallot, L. Boudiaf-Lomri, C. Poulard, I. Duemmler, M. Meyer, « Evidence of surface accumulation of fillers during the photo-oxidation of flame retardant ATH filled EVA used for cable applications », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 103, p. 63-68, 2014.
- [3] B. Bartoníček, V. Plaček, V. Hnát, « Comparison of degradation effects induced by gamma radiation and electron beam radiation in two cable jacketing materials », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, no 5, p. 857-863, 2007.
- [4] J. F. Calmet, F. Carlin, T. M. Nguyen, S. Bousquet, P. Quinot, « Irradiation ageing of CSPE/EPR control command electric cables. Correlation between mechanical properties and oxidation », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 63, no 3–6, p. 235-239, 2002.

- [5] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, « Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no 1, p. 136–143, 2006.
- [6] A. Rivaton, D. Lalande, J.-L. Gardette, « Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 222, no 1–2, p. 187–200, 2004.
- [7] R. Clough, « Radiation-resistant polymers », In: *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 13. New York: John Wiley and Sons, 1988.
- [8] Y. S. Soebianto, Y. Katsumura, K. Ishigure, J. Kubo, T. Koizumi, H. Shigekuni, K. Azami, « Model experiment on the protection effect in polymers: radiolysis of liquid squalane in the presence and absence of additives », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, no 1, p. 29–40, 1993.
- [9] K. Arakawa, T. Seguchi, N. Hayakawa, S. Machi, « Radiation-induced oxidation of polymers. Effect of antioxidant and antirad agent on oxygen consumption and gas evolution », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 21, no 4, p. 1173–1181, 1983.
- [10] O. Haillant, J. Lemaire, « Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene–ethylene copolymers », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no 11, p. 2748–2760, 2006.
- [11] G. Przybytniak, J. Boguski, V. Placek, L. Verardi, D. Fabiani, E. Linde, U. W. Gedde, « Inverse effect in simultaneous thermal and radiation ageing of EVA insulation », *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 384–393, 2015.
- [12] Assessment and management of aging of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables. Volume I. IAEA-TECDOC-1188, Wien, 2000.

Références conclusion générale

- [1] Description câble contrôle commande Nexans : 74C068 SH C 3*1 Cu2 K1 EG NA.
- [2] Assessment and management of aging of major nuclear power plant components important to safety: In-containment instrumentation and control cables. Volume I. IAEA-TECDOC-1188, Wien, 2000.

Références annexe 3

- [1] R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, and M. A. J. Michels, « Mechanism for Peroxide Cross-Linking of EPDM Rubber from MAS 13C NMR Spectroscopy », *Macromolecules*, vol. 42, no. 22, pp. 8914–8924, 2009.
- [2] R. A. Orza, P. C. M. M. Magusin, V. M. Litvinov, M. van Duin, and M. a. j. Michels, « Network Density and Diene Conversion in Peroxide-Cured Gumstock EPDM Rubbers. A Solid-State NMR Study », *Macromol. Symp.*, vol. 230, no. 1, pp. 144–148, 2005.
- [3] M. Celina and G. A. George, « Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, no. 2, pp. 297–312, 1995.
- [4] M. Bengtsson, N. M. Stark, and K. Oksman, « Durability and mechanical properties of silane cross-linked wood thermoplastic composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 13, pp. 2728–2738, 2007.

- [5] Z.-H. Li, G.-H. Hu, J.-P. Corriou, S. Hoppe, C. Fonteix, R. Laine, J. Habimana, and D. Deheunynck, « A reactive extrusion process for the free radical grafting of silanes onto polypropylene: Effects of processing conditions and properties of water cross-linked silane-grafted polypropylene », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 7, pp. 1571–1581, 2013.
- [6] Y.-T. Shieh and T.-H. Tsai, « Silane grafting reactions of low-density polyethylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 2, pp. 255–261, 1998.
- [7] D. C. Waterman, M. Dole, « Ultraviolet and infrared studies of free radicals in irradiated polyethylene », *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no 9, p. 1906-1912, 1970.
- [8] C.N.R. RAO, « Ultra-Violet and Visible Spectroscopy », Butterworths, Londres, pp. 27-30, 1961.
- [9] Manuel d'utilisation du calorimètre Mettler DSC 30.

ANNEXES

ANNEXE 1: PRINCIPE ET THEORIE DE LA THERMOPOROSIMETRIE

1. Analyse thermoporosimetrique

1.1 Principe

La thermoporosimétrie est par définition l'étude et la caractérisation de la distribution des tailles de pores d'un matériau par calorimétrie. Cette technique est basée sur l'analyse calorimétrique du changement de phase d'un solvant (comme le P-xylène) confiné dans un milieu poreux[1].

Quand un solvant cristallise dans un milieu divisé, sa température de cristallisation (T_c) diminue. Les cristaux doivent atteindre un rayon critique qui leur permet de commencer leur processus de croissance. Le rayon critique dépend de la température : plus la taille du cristal est petite plus la température de cristallisation est faible.

Dans un milieu divisé, tel qu'un milieu poreux, le rayon critique du cristal ne peut pas être supérieur à la taille de la cavité dans laquelle le solvant est confiné. Par conséquent pour cristalliser le solvant confiné, il est nécessaire de diminuer la température de façon à atteindre celle correspondant à la taille du pore. Ainsi la variation de la température de cristallisation du solvant confiné par rapport au solvant libre (ΔT) peut être reliée à la taille du pore et il devient alors possible de calculer la distribution de la taille des pores (PSD : pore size distribution). Cette idée est à la base de la technique de thermoporosimétrie[2], déjà utilisée par plusieurs auteurs pour étudier des milieux poreux rigides [3][4].

Un polymère réticulé forme un réseau tridimensionnel, irrégulier et non rigide. Pour notre étude, la notion de pore dans les milieux rigides est assimilée à celle de maille du réseau dans les gels de polymères gonflés. Dans les deux cas, le solvant, à la suite d'interactions multiples réduisant sa mobilité, se trouve confiné et compartimenté [5].

Cette technique permet ainsi de caractériser le degré de réticulation d'une matrice polymère irradiée [6][7][8].

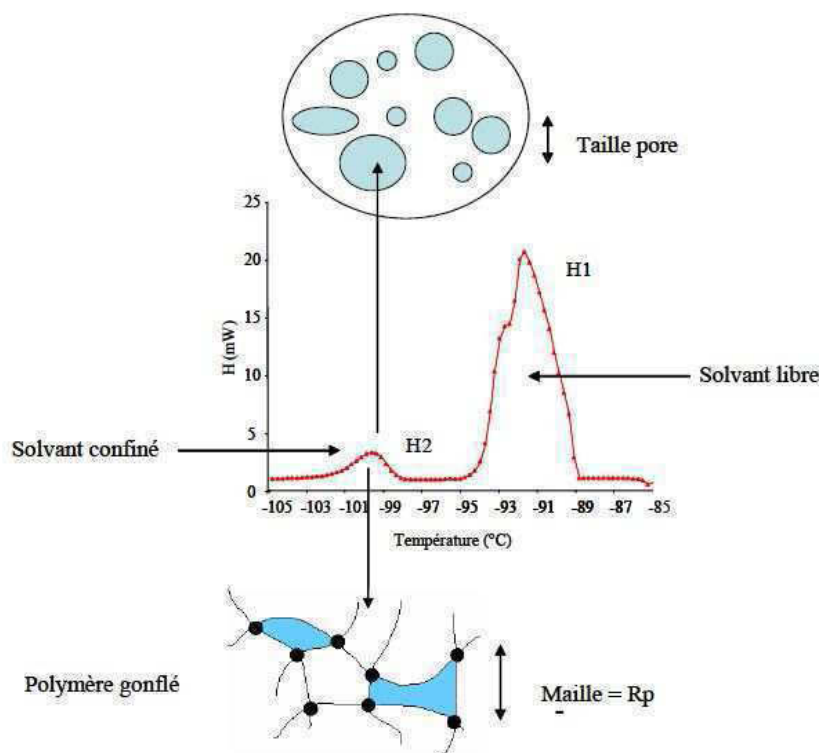


Figure 1: Analogie pore maille entre réseau polymère gonflé et milieu poreux. Principe de la Thermoporosimétrie [9].

La thermoporosimétrie repose donc sur l'analyse du thermogramme de changement d'état d'un solvant connu à l'intérieur d'un polymère réticulé. On peut ainsi déterminer la distribution de taille des mailles (R_p) par mesure de la température de transition de phase, puis, dans un deuxième temps, la distribution de volume des mailles (V_p) par quantification de l'énergie nécessaire à la transformation. La Figure 13 illustre à la fois le principe de la thermoporosimétrie mais aussi l'analogie maille-pore entre réseau polymère gonflé et milieu poreux rigide.

1.2 Théorie

La thermoporosimétrie est basée sur les lois thermodynamiques des équilibres de phases. Brun et al. [2] ont établi les bases théoriques de la thermoporosimétrie à partir des équations de Gibbs Duhem et de Laplace qui montrent que la température de changement d'état d'un solvant va dépendre de la courbure de l'interface solide liquide, tout en tenant compte de l'existence d'une fine couche de produit, d'épaisseur t , qui ne subit pas le phénomène de solidification :

$$R_p (A^{\circ}) = -A/\Delta T + t(1)$$

R_p est le rayon du pore, A est une constante dépendant du solvant utilisé, ΔT est la différence entre la température de cristallisation du solvant dans les pores et la température de cristallisation du solvant libre, t est l'épaisseur de la couche de solvant adsorbée à la surface du pore qui ne cristallisera pas.

Sur la courbe DSC (6), le pic H2, représentant la cristallisation du solvant confiné, permet de calculer la distribution de la taille des pores (dV_p/dR_p). En effet, le volume élémentaire de solvant contenu dans les pores dans lesquels la cristallisation a lieu peut être calculé comme suit (équation (2)) :

$$dV_p = k^* [y^* d(\Delta T)] / W_a(2)$$

y est l'ordonnée du thermogramme obtenue lors de la mesure DSC, k est une constante de proportionnalité dépendant de la sensibilité de l'appareil de mesure et de la vitesse de refroidissement, W_a (équation (3)) est l'énergie apparente de solidification du solvant qui représente l'énergie totale dégagée lors de la transition divisée par le volume de solvant réellement présent dans les pores y compris la partie qui n'aura pas changé d'état.

$$W_a = \Delta H_2 / m^* V_p \quad (3)$$

Dans le cas de cette étude, le solvant utilisé était le *para*-xylène. Chaque échantillon (isolant du câble ou échantillon modèle, environ 20 mg) a été gonflé avec le *p*-xylène à chaud ($T = 138^\circ\text{C}$, température d'ébullition) et a été soumis à une analyse DSC.

M. Baba [13] a déterminé pour différents solvants une loi qui décrit la taille des pores en fonction de la température de fusion du solvant grâce à la détermination des températures de cristallisation des solvants dans des pores de silice de tailles calibrées. Ci-dessous sont reportées les équations obtenues par Baba [6] pour le *p*-xylène.

$$R_p (\text{\AA}) = 1.909 \exp (-25.32/\Delta T)$$

$$W_a = 117.2 \exp (0,0172 * (\Delta T))$$

$$dV_p/dR_p = (y^* (\Delta T)^2) / (25.32 * R_p W_a)$$

**ANNEXE 2: SUPPORTING INFORMATION OF
ARTICLE " THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF
CROSSLINKED EVA/EPDM COPOLYMERS: IMPACT
OF ALUMINIUM TRIHYDRATE (ATH) FILLER
INCORPORATION"**

SUPPORTING INFORMATION

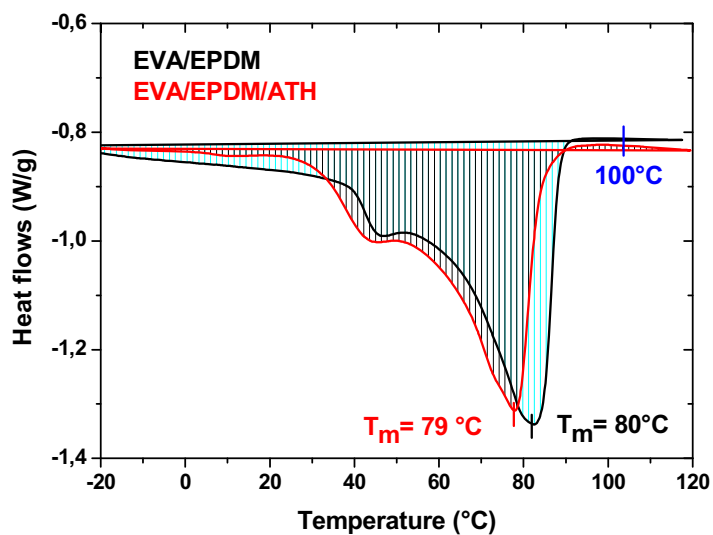
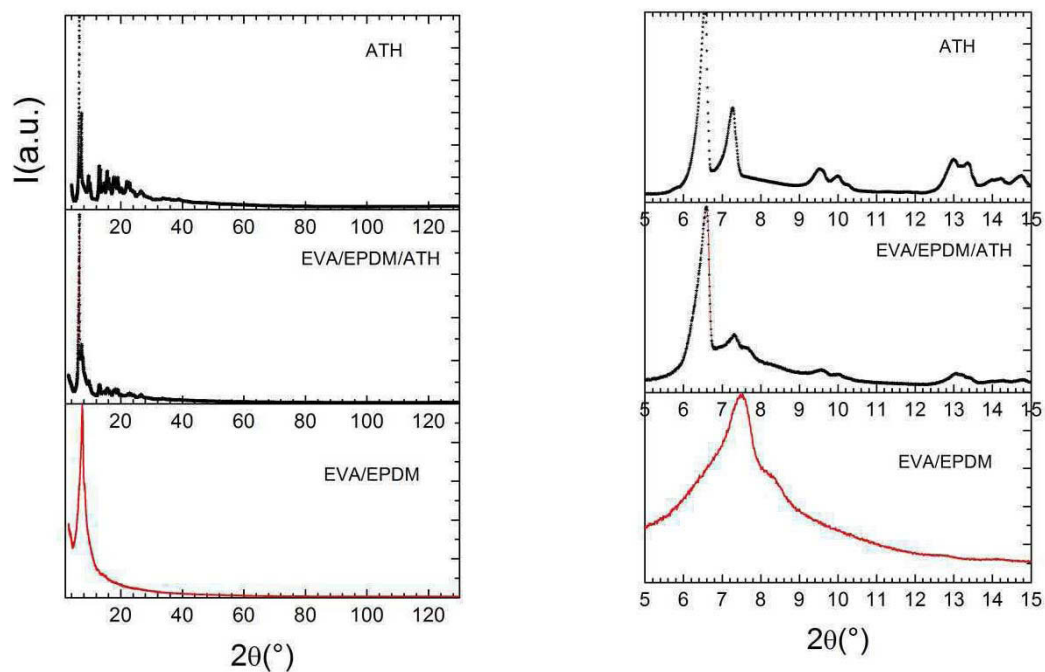
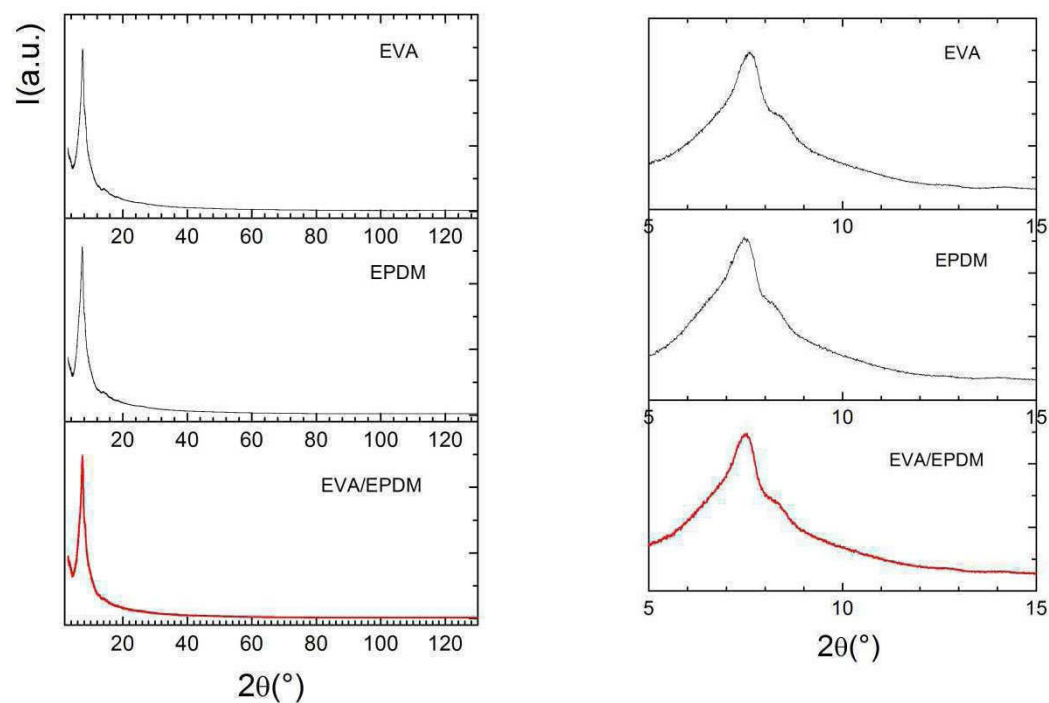


Figure S1: Heat flows during first heating DSC scans of EVA/EPDM/ and EVA/EPDM/ATH before aging.



(a)



(b)

Figure S2: X-ray (Ag K α) diffraction patterns of (a): ATH, EVA/EPDM/ATH and EVA/EPDM; (b): EVA, EPDM and EVA/EPDM. Zoom are given on the right.

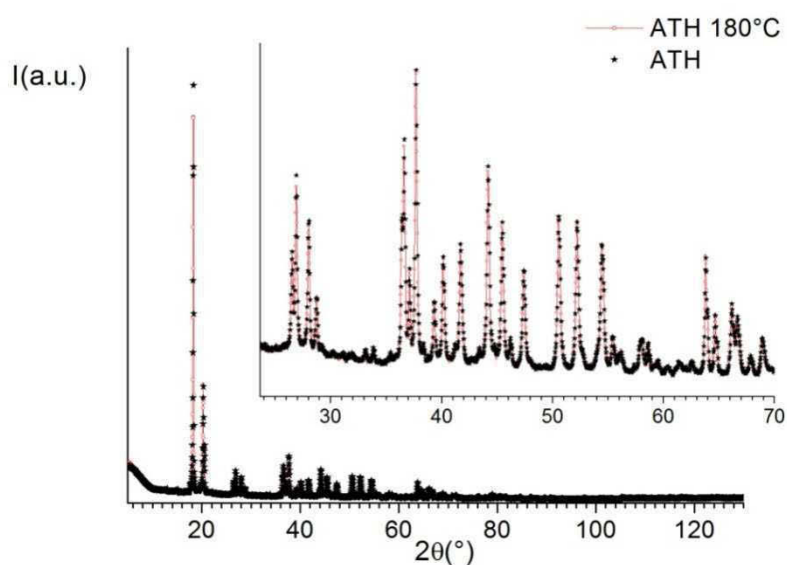


Figure S3: X-ray (Cu K α) diffraction pattern of ATH: raw material (black scatter) and after heating (ex situ measurement) at 180°C during 6 min (red line). Zoom given in inset.

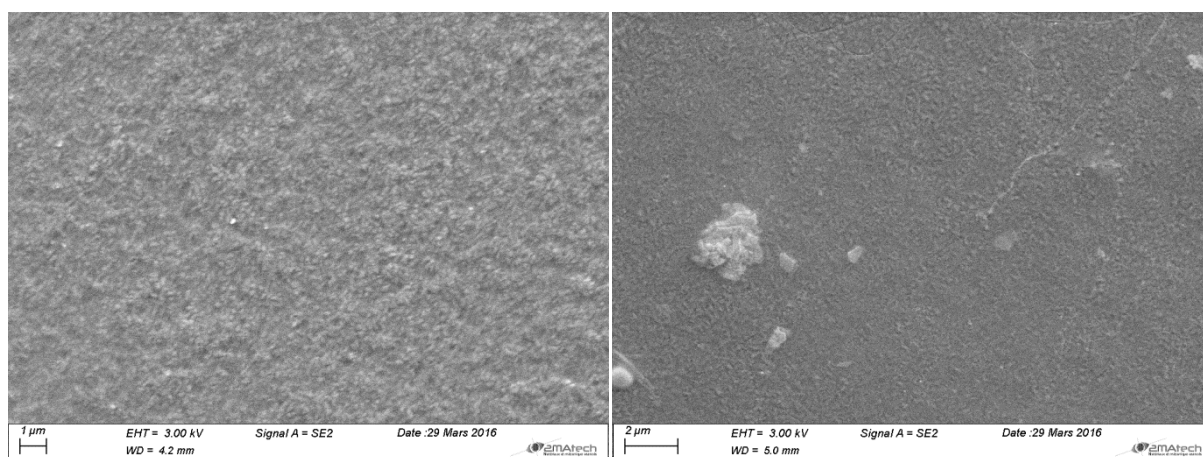


Figure S4: SEM pictures of EVA/EPDM at magnification *5000 (A) : before ageing (surface).(B): after 200 h ageing (surface).

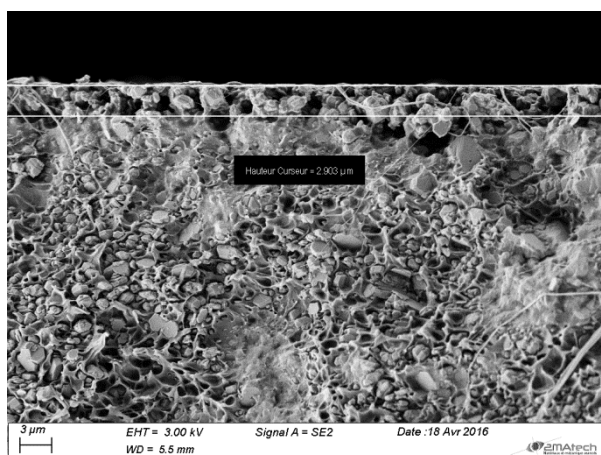


Figure S5: SEM pictures of EVA/EPDM/ATH at magnification *2000 : after 200 h of ageing (fractures).

ANNEXE 3: RESULTATS COMPLEMENTAIRE DE THERMOOXYDATIONS D'ECHANTILLONS MODELES

1. Présentation des échantillons modèles

Cette annexe est dédiée aux résultats complémentaires obtenus avec les échantillons modèles soumis à un vieillissement thermooxydatif à 100°C, résultats non présentés dans le chapitre 3 consacré au vieillissement thermique.

Il s'agit de trois des cinq échantillons modèles dont la composition chimique a été détaillée dans le second chapitre au paragraphe 1.2, et reportée dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1: Formulation des cinq échantillons modèles étudiés.

Echantillon	EVA (%)	EPDM (%)	PE (%)	Peroxyde (Phr)	Silane (Phr)	ATH (Phr)
EVA/EPDM/DCP	80	20	0	3	0	0
EVA/EPDM/DCP/ATH	32	8	0	3	0	150
EVA /DCP/ATH	40	0	0	3	0	150
EVA /SILANE/ATH	40	0	0	0	3	150
PE/SILANE/ATH	0	0	40	0	3	150

L'échantillon 2 possède la formulation la plus proche de l'isolant du câble« NEXANS SH – 2013 », d'après le câblé NEXANS.

Le choix des deux échantillons EVA/EPDM/DCP avec et sans ATH (échantillons 1 et 2) a permis d'élucider le mécanisme de vieillissement et mettre en évidence l'effet de la charge ATH sur la dégradation.

Le choix d'étudier un mélange à base de polyéthylène (PE) basse densité linéaire (échantillon 5), non présent dans la formulation de l'isolant NEXANS 2013, a pour objectif de mettre en évidence l'effet du groupe vinyle acétate.

L'étude des échantillons 3 et 4 (l'un réticulé peroxyde, l'autre silane) a pour objectif de mettre en évidence l'influence de l'agent de réticulation sur la cinétique de dégradation.

A partir exemples issus de la littérature (EPDM et PE), nous présentons les étapes principales de réticulation par le peroxyde et le silane.

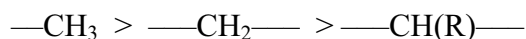
1.1 Réticulation par les peroxydes

Le processus de réticulation par les peroxydes est couramment utilisé pour les élastomères de type « polydiénique », en particulier les EPDM ; la présence du diène augmente l'efficacité de la réticulation.

La température de début de réticulation de l'élastomère correspond à la température de décomposition du peroxyde. Ainsi, la température de réticulation peut être ajustée à partir de la structure chimique du peroxyde.

Le peroxyde le plus simple, utilisé industriellement pour réticuler les élastomères, est le peroxyde d'hydrogène (H-O-O-H). Les autres peroxydes sont obtenus à partir de ce peroxyde, soit par mono- (hydroperoxyde : R-OO-H), soit par double substitution (peroxyde : R-O-O-R).

La stabilité thermique des peroxydes dépend fortement du degré de substitution de l'atome de carbone. Elle évolue dans l'ordre suivant :



Les peroxydes réagissent généralement par arrachement des atomes d'hydrogène des chaînes élastomères. Cette réaction conduit à la formation de radicaux alkyles très réactifs sur les chaînes macromoléculaires, macroradicaux qui vont ensuite participer à des réactions bimoléculaires de terminaison pour former des ponts interchaînes carbone-carbone.

Le Schéma 1 montre le mécanisme de réticulation de l'EPDM (à base d'ENB) par un peroxyde.

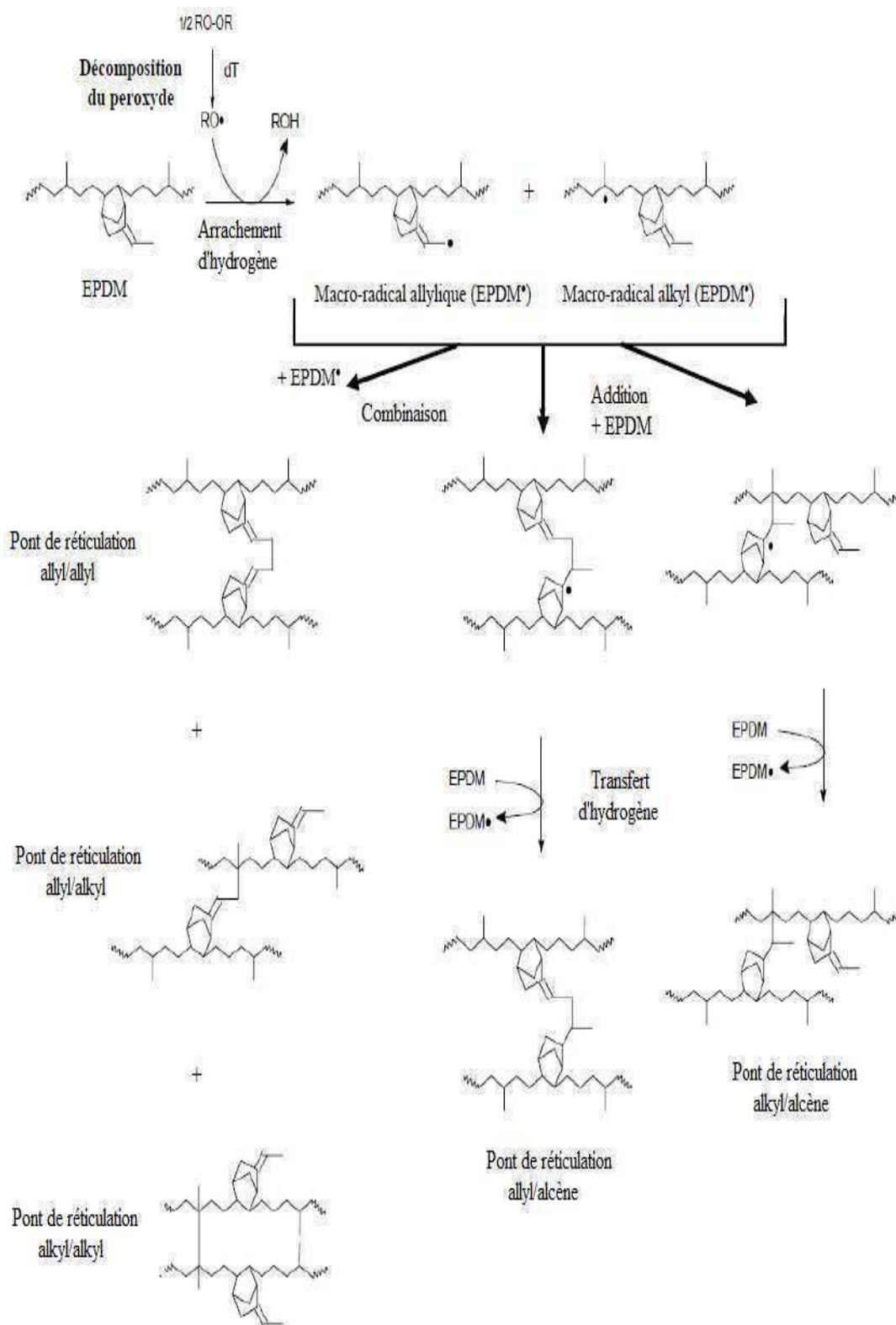


Schéma 1: Mécanisme de réticulation de l'EPDM (ENB) par le peroxyde de dicumyle [1]

Comme explicité ci-dessus, la réticulation est amorcée par la décomposition thermique du peroxyde. Ensuite, les radicaux formés par homolyse de la liaison O-O arrachent les atomes d'hydrogène labiles du polymère pour conduire à la formation de macroradicaux.

Enfin, la réticulation résulte soit de la combinaison de deux macroradicaux, soit de l'addition d'un macroradical sur une double liaison d'une autre chaîne d'élastomère. D'après Orza *et al.* [2], l'arrachement des atomes d'hydrogène par les radicaux primaires et secondaires dérivés du peroxyde ne se produirait pas seulement sur les groupes méthylènes (-CH-), mais aussi sur les groupes en position allylique de l'ENB.

En conclusion, la réticulation résulterait de la terminaison bimoléculaire des radicaux tertiaires et des radicaux allyliques, ainsi que de leur addition sur les doubles liaisons de l'ENB.

1.2 Réticulation par le silane

La réticulation à l'aide de silane est plus couramment utilisée pour les câbles de transport d'énergie de moyenne et basse tension. Le polyéthylène réticulé silane a été très utilisé ces dernières années en raison de divers avantages, notamment du fait de la facilité du processus et de son faible coût. Nous présentons ci-dessous la réticulation de polyéthylène comme exemple de la méthode de réticulation par le silane.

La méthode consiste à réaliser un greffage de vinyle méthoxysilane sur les chaînes de polyéthylène à l'aide d'un peroxyde. Ensuite l'hydrolyse des groupes méthoxy permet la condensation en liaison Si-O-Si donnant lieu à un matériau rigide [3][4][5].

La réticulation a lieu en présence de traces d'eau et les réactions peuvent être accélérées par incorporation d'un catalyseur à base d'étain. Dans la première étape, les groupes méthoxy sont hydrolysés en groupes hydroxyle. La réticulation a lieu dans la seconde étape, au cours de laquelle les groupes hydroxyle se recombinent selon un processus de condensation. Le **Schéma 2** décrit le mécanisme de greffage de silane sur le Polyéthylène (PE).

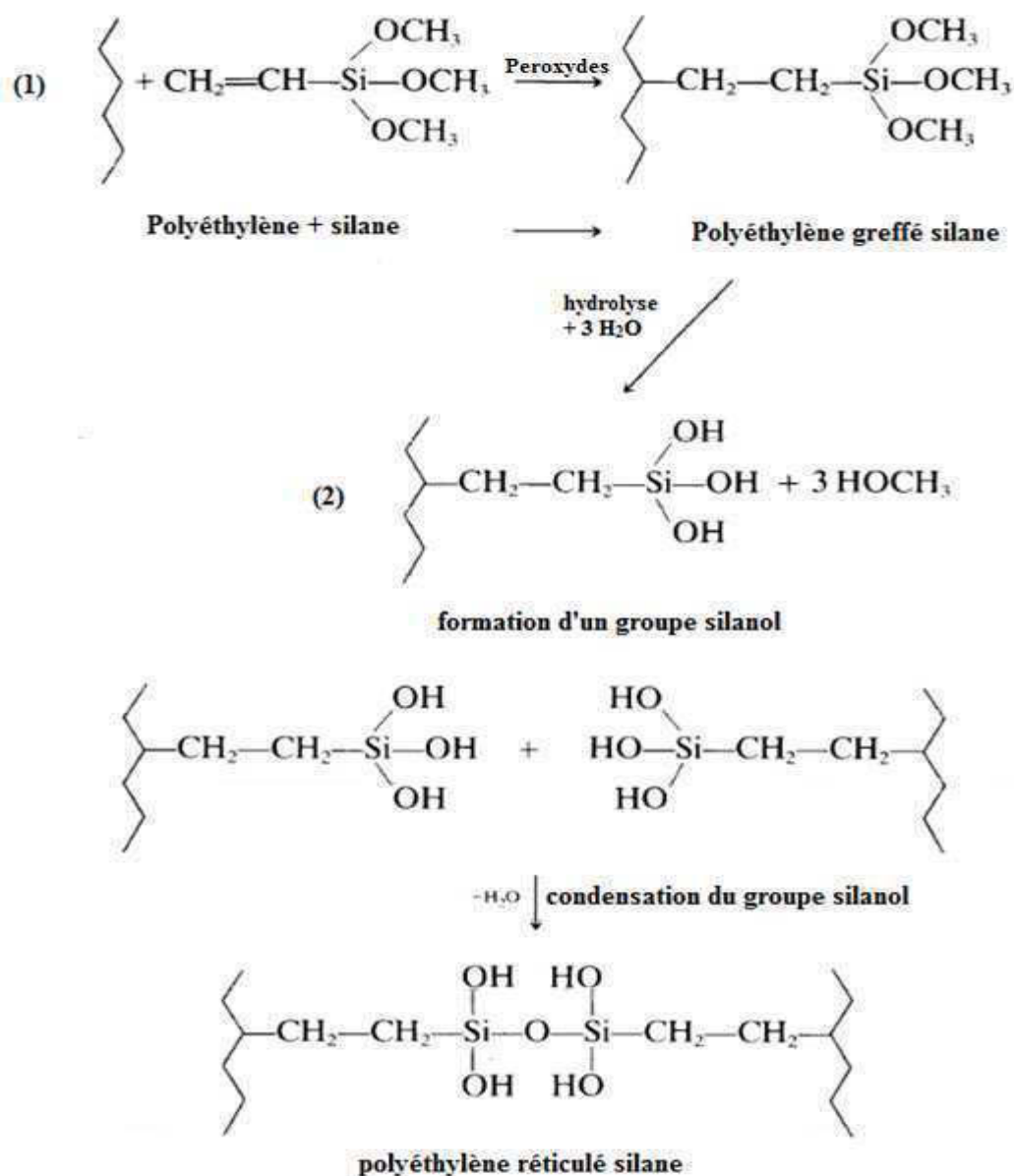


Schéma 2: Etape d'hydrolyse (1) et étape de condensation (2) lors de la réticulation d'un Polyéthylène par silane [6].

Après ce bref rappel bibliographique, nous allons présenter les résultats complémentaires obtenus avec les échantillons modèles soumis à un vieillissement thermooxydatif à 100°C, résultats non présentés dans le chapitre 3 consacré au vieillissement thermique.

2. Analyse par spectrométrie IR en transmittance des échantillons modèles thermooxydés à 100°C

L'oxydation des cinq échantillons modèles (films d'environ 100 μm d'épaisseur) peut être suivie en utilisant la spectroscopie IR en transmittance et en mesurant l'augmentation de l'absorbance à 1714 cm^{-1} en fonction du temps de vieillissement. Cette bande, précédemment attribuée à la formation de produits d'oxydation de type acide carboxylique grâce à des traitements de dérivation chimique (cf. chapitre 3), se développe en effet lors de la thermooxydation de tous les échantillons modèles. Les mesures de l'intensité de la bande à 1714 cm^{-1} sont ensuite normalisées à la quantité de polymère contenu dans le matériau avant thermooxydation, ce qui permet de faire abstraction de faibles variations d'épaisseur et surtout de ne pas prendre en compte les charges puisque seul le polymère s'oxyde dans le cas des composites.

Pour comparer les vitesses d'oxydation de l'EVA/DCP/ATH et celle de l'EVA/Silane/ATH, nous avons utilisé comme bande de référence du polymère la bande d'absorption caractéristique des $\delta(\text{CH}_3)_s$ de l'EVA à 1370 cm^{-1} .

$$\text{cinétique (t)} = \frac{\Delta\text{DO}_{1715\text{ cm}^{-1}}}{\text{DO}_{1371\text{ cm}^{-1}} (t=0\text{h})}$$

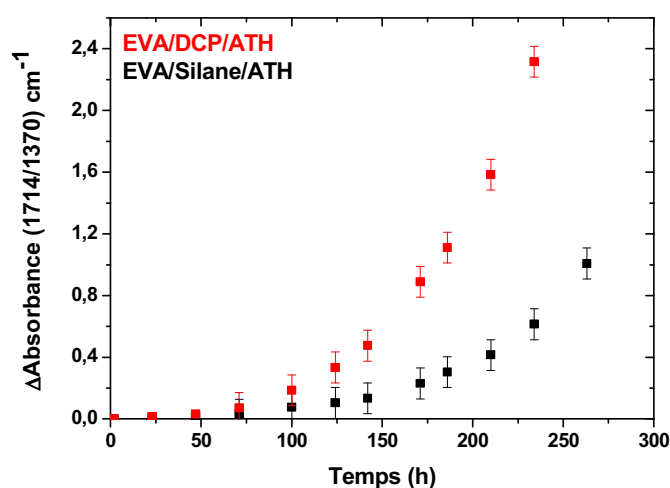


Figure 1: Evolution de l'absorbance à 1714 cm^{-1} , rapportée à l'intensité de la bande initiale à 1370 cm^{-1}) au cours de la thermooxydation en étuve à 100°C de deux films minces ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$) de composition EVA/DCP/ATH et EVA/Silane/DCP.

Les courbes tracées sur la **Figure 1** indiquent clairement que l'échantillon réticulé peroxyde se dégrade plus vite que l'échantillon réticulé silane. Cette conclusion suggère donc qu'une réticulation silane offrirait une meilleure stabilité thermique au composite.

Le même type d'étude a ensuite été réalisée pour les échantillons modèles EVA/Silane/ATH et PE/ Silane/ATH. Dans ce cas, comme il n'y a pas de bande de référence commune, nous avons fait en sorte de choisir deux échantillons d'épaisseur équivalente soit 105 μm .

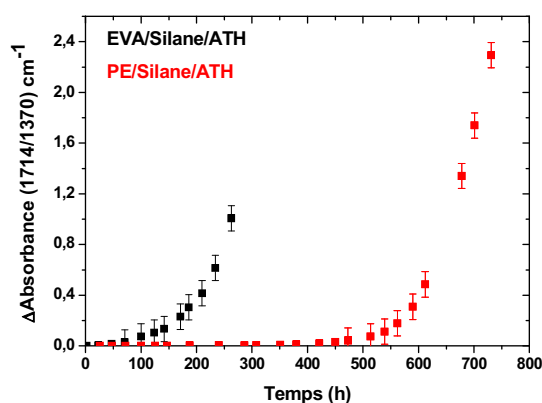


Figure 2: Evolution de l'absorbance à 1714 cm^{-1} au cours de la thermooxydation en étuve à 100°C de deux films minces ($\sim 105\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) de composition EVA/Silane/ATH et PE/Silane/ATH.

La première conclusion qui peut être extraite de la **Figure 2** ci-dessus est la différence notable de période d'induction entre l'échantillon à base d'EVA et celui à base de PE. Au-delà de la période d'induction, la seconde conclusion est que l'échantillon à base d'EVA se dégrade plus vite que l'échantillon à base de PE. Ce résultat est important dans le cadre de cette étude puisqu'il permet de confirmer que la partie VA de l'EVA est effectivement un point faible de la structure chimique du matériau vis à vis de l'oxydation.

3. Analyse par spectrométrie UV-Visible des échantillons modèles thermooxydés à 100°C

Les analyses par spectrométrie UV-visible permettent de mettre en évidence le développement d'absorption UV vers 230 et 285 nm au cours de la thermooxydation des échantillons modèles à 100°C (**Figure 3**). Il est difficile de préciser la position exacte des maximums qui se développent au cours de la thermooxydation puisque les films possèdent initialement des bandes d'absorption dans le domaine UV, révélatrices de la présence d'antioxydants résiduels de *process*. Les absorptions qui se développent au cours de la thermooxydation peuvent résulter de la superposition entre l'absorption de produits d'oxydation α,β -insaturés qui absorbent vers 240 et 290 nm et l'absorption de polyènes : les diènes de type $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ absorbent à 229, 236 et 245 nm; les triènes $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ absorbent à 264, 275 et 288 nm [7] [8].

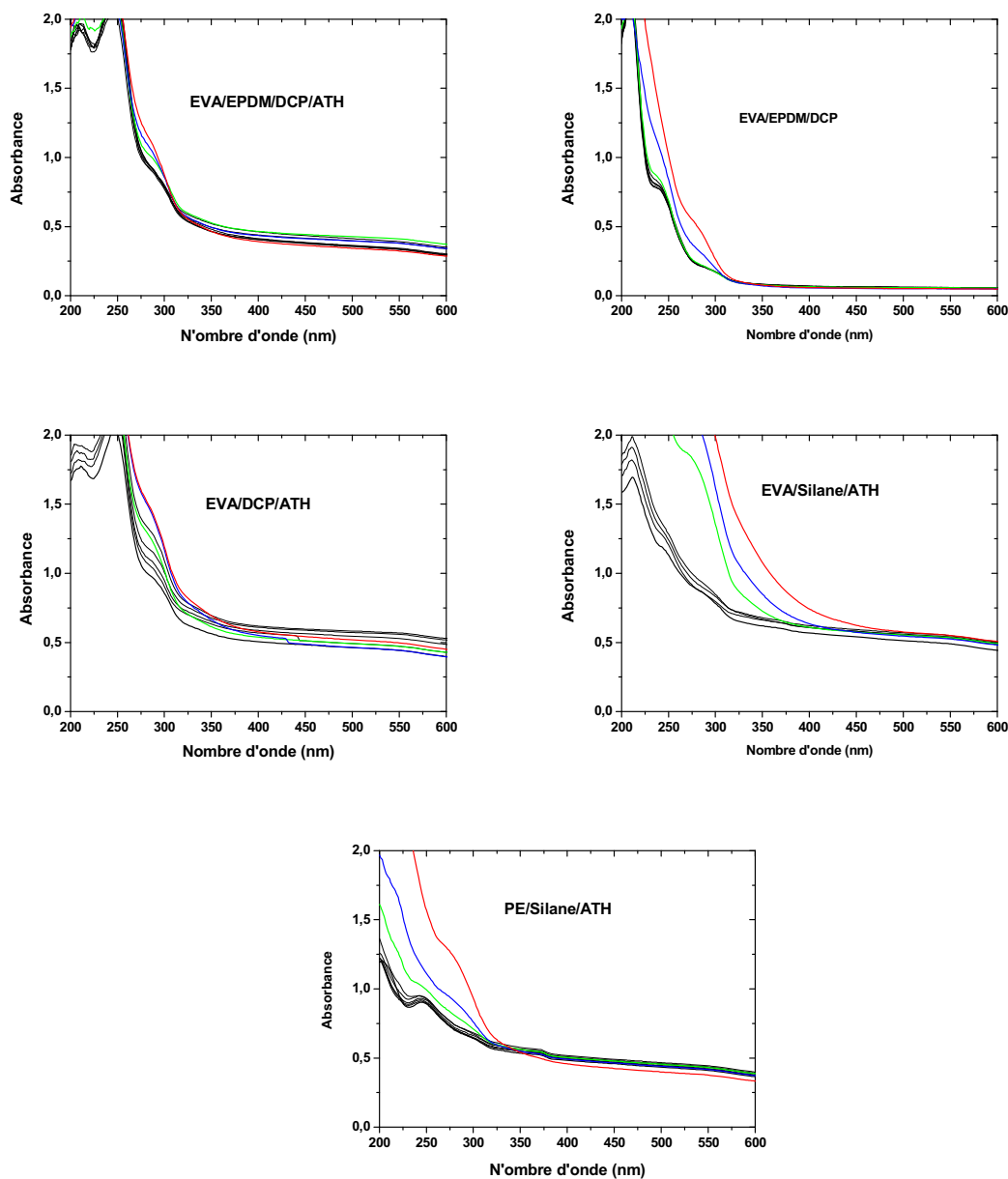


Figure 3: Evolution du spectre UV-Visible des cinq échantillons modèles au cours de la thermooxydation à 100°C.

4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Afin de mettre en évidence l'influence de la charge (ATH) et celle de l'agent de réticulation (DCP ou silane), les cinq échantillons modèles ont été analysés par DSC.

Rappelons en préambule que la DSC, qui mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence, permet de déterminer les transitions

de phase suivantes : la température de transition vitreuse (T_g), les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) et le taux de cristallinité des polymères ($\chi\%$).

Les analyses DSC ont été effectuées sur un calorimètre de type METTLER DSC 30. Le programme de température utilisé est le suivant : l'échantillon est chauffé de -80°C jusqu'à 140°C avec une vitesse de chauffe de 2°C min^{-1} , puis il est refroidi de 140°C jusqu'à -80°C avec la même vitesse.

Pour chaque mesure, environ 10 mg de l'échantillon sont placés dans une capsule en aluminium de $40\ \mu\text{l}$. La capsule de référence est une capsule ne contenant pas d'échantillon.

Le pourcentage de cristallinité a été évalué à l'aide de l'équation suivante :

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_\infty}$$

Equation : Calcul du pourcentage de cristallinité.

Pour calculer la cristallinité des différents matériaux, la valeur de ΔH_∞ utilisée est celle du polyéthylène (puisque c'est la partie PE qui cristallise); $\Delta H_{\infty \text{ PE}} = 290\ \text{J g}^{-1}$ [9].

Les thermogrammes des cinq échantillons sont reportés sur la **Figure 4** ci-dessous.

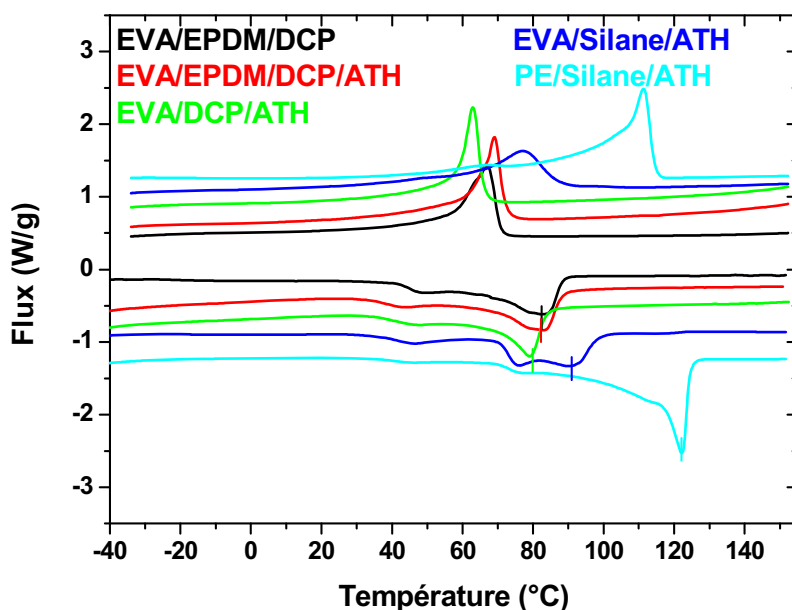


Figure 4 : Thermogrammes des cinq échantillons modèles.

Les données extraites de ces thermogrammes sont reportées dans le **Tableau 2** ci-dessous. A ces données, sont ajoutées les mesures de fraction de gel.

Tableau 2: Taux de cristallinité $\chi(\%)$, température de fusion (T_f), de cristallisation (T_c). Mesure des fractions de gel.

ECHANTILLON	$\chi(\%)$	T_f (°C)	T_c (°C)	Fraction de gel
EVA/EPDM/DCP	27 ± 2	80 ± 1	67 ± 1	0.99
EVA/EPDM/DCP/ATH	27 ± 2	81 ± 1	68 ± 1	0.98
EVA/DCP/ATH	25 ± 2	78 ± 1	63 ± 1	0.99
EVA/SILANE/ATH	27 ± 2	90 ± 1	77 ± 1	0.72
PE/SILANE/ATH	48 ± 2	121 ± 1	111 ± 1	0.6

Les résultats montrent que la présence de la charge n'affecte pas le taux de cristallinité de l'échantillon (EVA/EPDM/DCP). Autre information, il n'y a pas d'effet notable de l'agent de réticulation (DCP ou silane) sur la cristallinité. On peut aussi noter que la présence de la charge n'a pas d'effet significatif sur les températures de fusion et de cristallisation.

Les résultats obtenus montrent de plus que dans le cas de l'échantillon EVA réticulé silane, la température de fusion est d'environ 90 °C, contre 78 °C pour l'échantillon réticulé DCP. Cette augmentation de température de fusion est révélatrice de la présence de cristaux de taille plus grande dans le cas de l'échantillon EVA réticulé silane.

Les résultats des mesures de fraction de gel montrent que la présence de la charge n'affecte pas la densité du réseau et que la réticulation DCP est plus dense que la réticulation silane.

5. Evolutions des propriétés mécaniques

Ce sont ensuite les évolutions des propriétés mécaniques des différents échantillons modèles qui ont été déterminées.

La **Figure 5** montre l'évolution d'allongement à la rupture au cours de la thermooxydation à 100°C pour les échantillons modèles.

Les résultats reportés sur la **Figure 5 (A)** montrent que l'allongement à la rupture pour un échantillon EVA/DCP/ATH diminue fortement après un temps de vieillissement d'environ 150 h à 100°C, tandis que le même échantillon réticulé silane a un comportement différent, l'allongement à la rupture ne diminuant que lentement en fonction du temps de vieillissement. Par contre, dans ce dernier cas, la valeur initiale est moindre.

Cette différence de comportement entre les deux échantillons réticulés soit peroxyde soit silane pourrait- être attribuée à des interfaces ATH / polymère différents selon que le mode de réticulation.

La **Figure 5 (B)** compare l'évolution de l'allongement à la rupture pour les échantillons PE/Silane/ATH et EVA/Silane/ATH. La valeur initiale est sensiblement équivalente et, comme précédemment indiqué, l'allongement à la rupture n'est pas affecté par la formation des produits d'oxydation pour ces deux échantillons réticulés silane.

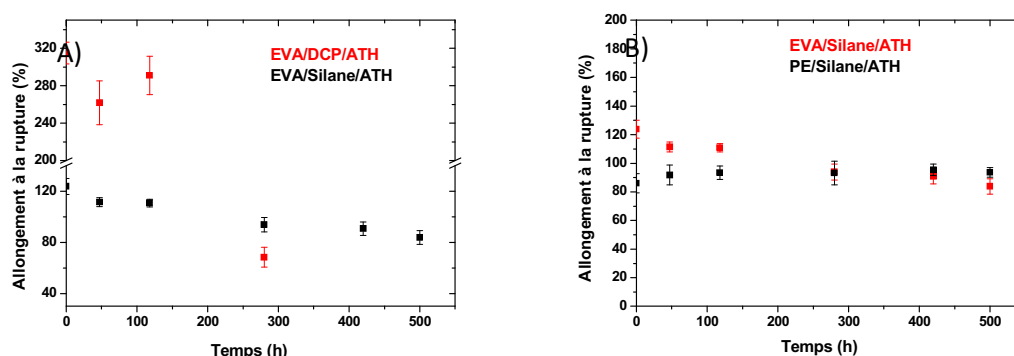


Figure 5: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de temps de vieillissement.

6. Evolution des propriétés électriques

Les mesures de permittivité et résistivité, réalisées sur les échantillons modèles thermooxydés à 100°C permettent de suivre l'évolution des propriétés électriques au cours du vieillissement.

Les mesures de permittivité effectuées dans le cadre de cette étude ont été réalisées sur un pont RLC ROHDE & SCHWARZ HM8118, fréquence d'utilisation 1KHz, tension d'utilisation 1V.

Les mesures de la résistivité de cette étude ont été réalisées à l'aide d'un Megohmmetre SEFELEC M1501P, Tension d'utilisation : 500V, Temps de mesure : 60 secondes.

Les mesures de la permittivité (constante diélectrique) et de la résistivité de plaques d'environ 1 mm au cours de la thermooxydation à 100°C ont été effectuées chez NEXANS pour des échantillons ayant subis jusqu'à 800 heures de thermooxydation. Chaque point reporté sur la **Figure 7** correspond à la moyenne de deux mesures de résistivité pour le même échantillon.

Les **Figures 6 et 7** représentent l'évolution de la permittivité et de la résistivité des cinq échantillons modèles, soit EVA/EPDM/DCP, EVA/EPDM/DCP/ATH, EVA/DCP/ATH, EVA/Silane/ATH et PE/Silane/ATH.

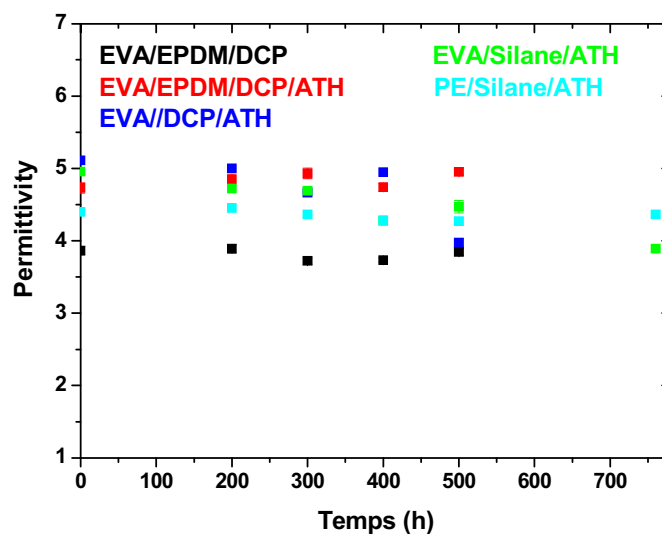


Figure 6 : Variation de la permittivité au cours de la thermooxydation à 100°C des échantillons modèles.

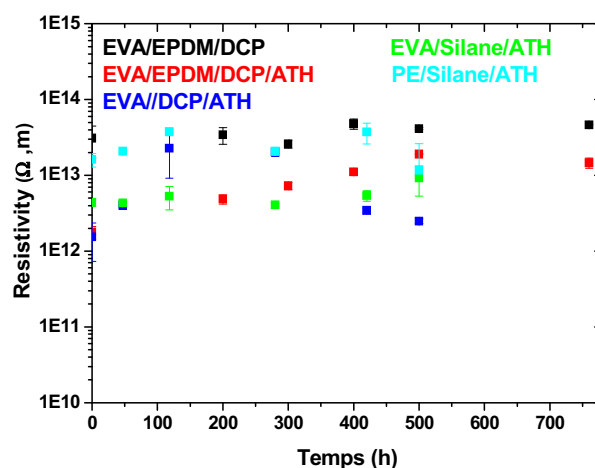


Figure 7 : Variation de la résistivité au cours de la thermooxydation.

Comme précédemment montré et discuté dans le chapitre 3, les résultats montrent que les caractéristiques électriques des échantillons modèles ne sont pas affectées par la formation des produits d'oxydation au cours de vieillissement.

7. Conclusion

Les études complémentaires sur les échantillons modèles ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats montrent que la présence de la charge n'affecte pas le taux de cristallinité et les températures de fusion et de cristallisation de l'échantillon.
- Il n'y a pas d'effet notable de l'agent de réticulation (DCP ou silane) sur la cristallinité et sur les températures de fusion et de cristallisation de l'échantillon.
- L'échantillon à base d'EVA se dégrade plus vite que l'échantillon à base de PE.
- L'échantillon réticulé peroxyde se dégrade plus vite que l'échantillon réticulé silane lors de la thermooxydation. Les propriétés mécaniques de ce premier type d'échantillon diminuent aussi plus rapidement, mais il est à noter que les valeurs initiales d'allongement à la rupture sont plus que deux fois moindre dans le cas d'une réticulation silane.
- Les résultats montrent aussi que les caractéristiques électriques des échantillons modèles ne sont pas affectées par la formation des produits d'oxydation au cours de la thermooxydation à 100°C.

ANNEXE 4: SUPPORTING INFORMATION OF THE ARTICLE"
MULTISCALE ANALYSIS OF THE RADIOOXIDATIVE DEGRADATION
OF EVA/EPDM COMPOSITES. ATH FILLER AND DOSE RATE EFFECT"

Supporting information

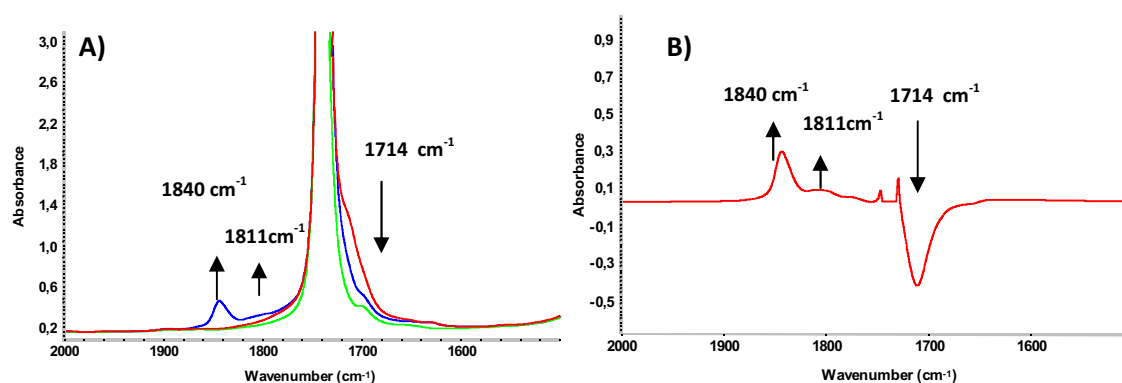


Figure S1:(A) SF₄ treatment of EVA/EPDM/DCP films radiooxidised at 7 kGy at 7 Gy h⁻¹ and room temperature (red) before treatment; (blue) after treatment; (B) subtraction: (after - before) treatment.

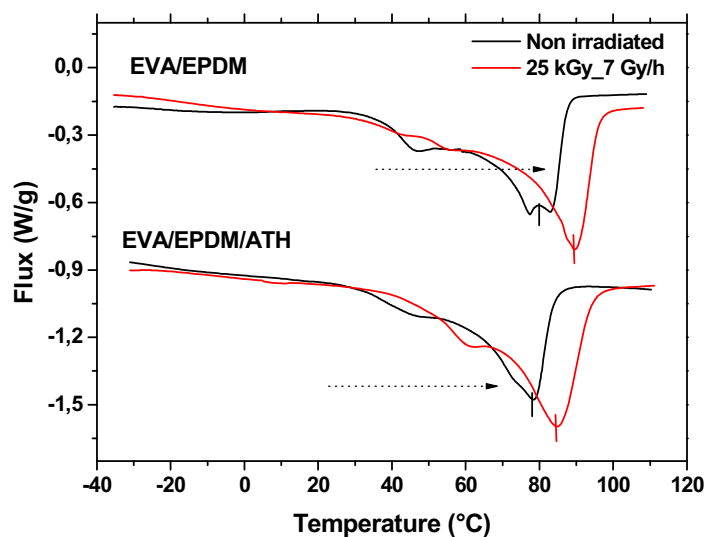


Figure S2: Heat flows during first heating DSC scans of radio-oxidized EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH at 25 kGy at 7 Gy h⁻¹ and room temperature.

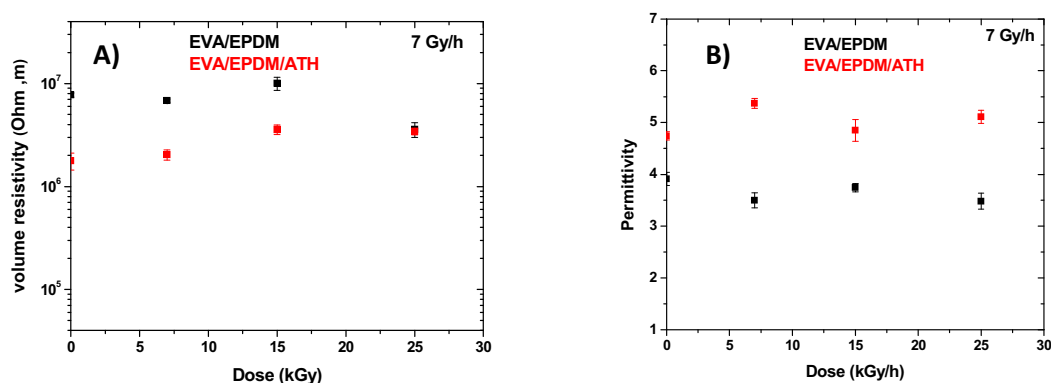


Figure S3: Evolution of Resistivity (A) and Permittivity (B) of 1 mm plates (w and w/o ATH filler) after radiooxidation at 7 Gy h⁻¹ and room temperature.

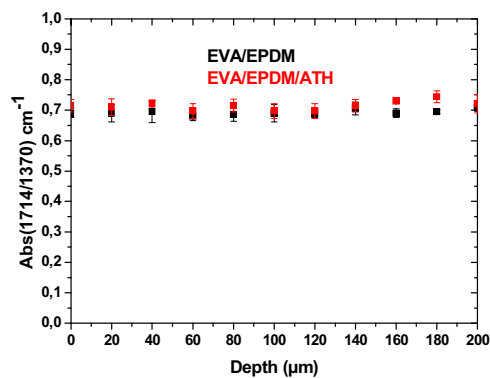
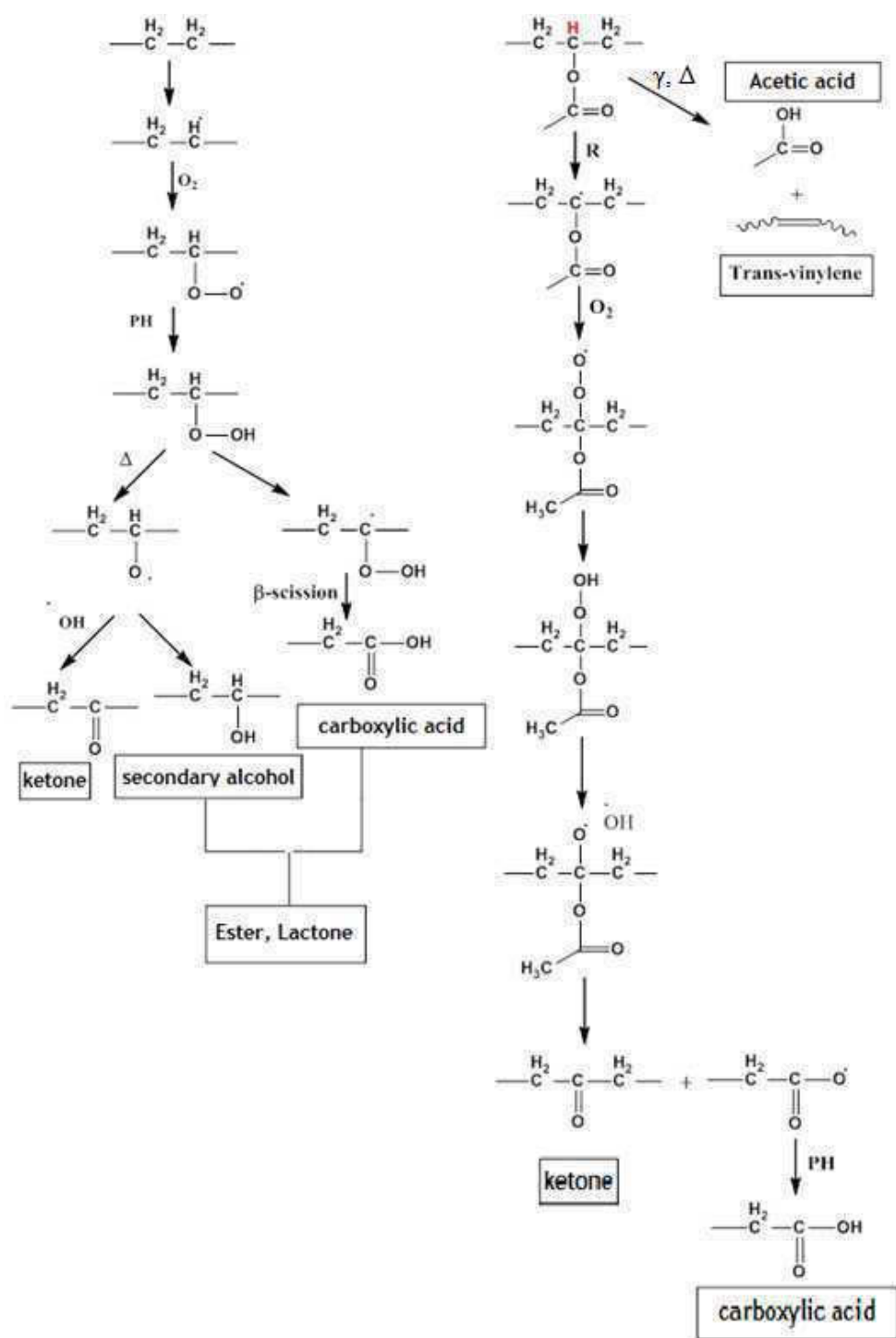
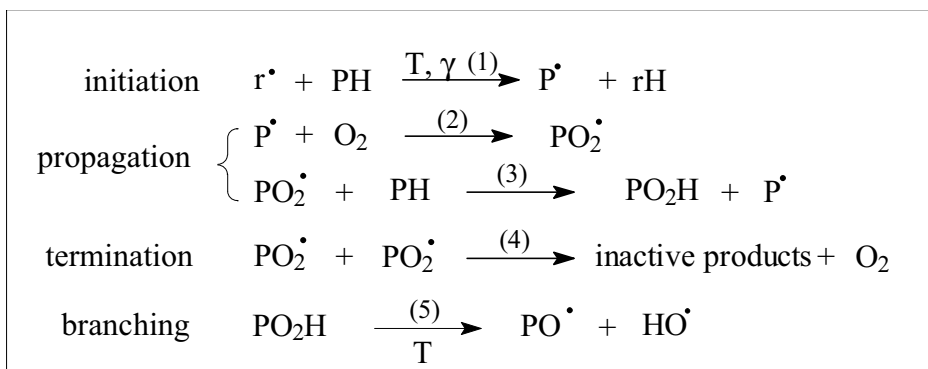


Figure S4: Oxidation profiles measured by micro-IR spectroscopy in EVA/EPDM and EVA/EPDM/ATH 200 μm thin films γ-irradiated at 185 kGy at 0.5 kGy h⁻¹ and room temperature.

ANNEXE 4: SUPPORTING INFORMATION OF THE ARTICLE" MULTISCALE ANALYSIS OF THE RADIOOXIDATIVE DEGRADATION OF EVA/EPDM COMPOSITES. ATH FILLER AND DOSE RATE EFFECT"



Scheme S1: Mechanism of radio- and thermooxidation of EVA/EPDM blend [24]



Scheme S2: General chain radical oxidation mechanism of polymers (PH

Study of the radiolytic degradation of polymers constituents of instrumentation and control cables in nuclear environment

Résumé - Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse portent sur l'étude de la dégradation radiolytique de polymères constitutifs de l'enveloppe isolante de câbles électriques contrôle commande. Pour étudier les mécanismes de dégradation de l'isolant du câble, une approche originale a été suivie via l'utilisation de matériaux modèles, i.e un mélange réticulé non chargé à base d'EVA (Ethylène Vinyle Acétate) et d'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) et le composite correspondant chargé avec des ATH (trihydroxyde d'aluminium), ont été soumis à une irradiation gamma. Ces travaux s'inscrivent dans la perspective d'un souhait de prolongation de la période d'exploitation des centrales du parc électronucléaire français par l'exploitant EDF.

Une analyse multi-échelle de la dégradation des matériaux modèles et de l'isolant a été effectuée pour comprendre l'évolution des propriétés des matériaux polymères induites par différents types de vieillissement (thermoxydatif et/ou radiooxydatif). Dans l'ensemble de ces conditions, Il a été établi que la dégradation du mélange EVA/EPDM et du composite EVA/EPDM/ATH est gouvernée par un mécanisme de coupures de chaînes, le point faible de la matrice polymère étant la partie vinyle acétate; de plus dans le cas de la radiooxydation, les processus purement radiolytiques jouent un rôle clé.

À partir de courbes de corrélation, il a été montré que les propriétés physicochimiques des matériaux polymères, telles que l'évaluation par spectroscopie IR de la quantité de produits d'oxydation formés, la détermination de la fraction de gel, et les mesures d'OIT (Temps d'Induction à l'Oxydation), sont des indicateurs sensibles de vieillissement. L'évolution de ces trois critères étant plus précoce et plus progressive que la perte des propriétés mécaniques de l'isolant, on pourrait donc anticiper une perte brutale des propriétés mécaniques, voire de la fonctionnalité du câble, en faisant un suivi de leur évolution.

Plus généralement, ces études soulignent l'importance de travailler à des débits de dose très faibles et à température ambiante pour que le vieillissement accéléré soit représentatif, ce qui a été fait dans le cadre de cette thèse.

Mots-clés : Isolant, EVA/EPDM, radiooxydation, thermoxydation, vieillissement

Abstract - This study is focused on the radiooxidative degradation of polymeric insulation of Instrument and Control (I&C) electric cables. In order to investigate the degradation mechanisms of the

insulation, an original approach has been implemented thanks to the use of model composites with ATH (Aluminium TriHydrate) filler and blends (without filler) based on a cross-linked mixture of EVA (Ethylene Vinyl Acetate) and EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer) were submitted to gamma-irradiation. This work has been completed within the goal of extending the lifetime operation of French Nuclear Power Plants (NPPs) by EDF.

Multi-scale analysis of the model materials and insulation were performed in order to investigate de modifications and the evolution of the polymer properties induced by different kinds of ageing (thermo and/or radiooxidation). After having highlighted that whatever the ageing conditions are, degradation of polymers is governed by scission process, it is shown that purely radiolytic processes play a key role in the overall degradation scenario.

These studies based on correlation curves showed that physico-chemical properties of the polymer, such as the evaluation by InfraRed of the amount of the oxidation products formed, gel fraction and Oxidation Induction Time measurements are relevant indicators of ageing. The evolution of these properties during ageing is even, in the case of the insulation, earlier than the loss of mechanical properties, which may allow to anticipate a sudden loss of mechanical properties and therefore of the functionality of the cable insulation.

More generally, these studies points out the needs of using the lowest dose rates possible and room temperature, as done in this work.

Key-words : Cable insulation, EVA/EPDM, radiooxidation, thermooxidation, ageing