



HAL
open science

Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés

Géraldine Rapp

► **To cite this version:**

Géraldine Rapp. Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés. Matériaux. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. NNT : 2018CLFAC039 . tel-02010423

HAL Id: tel-02010423

<https://theses.hal.science/tel-02010423v1>

Submitted on 7 Feb 2019

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Par **Géraldine RAPP**

Ingénieure ENSCCF

**ANALYSE MULTI-ECHELLE DU VIEILLISSEMENT THERMO-
OXYDANT D'UN MELANGE DE POLYETHYLENES
RETICULES**

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2018 devant la commission d'examen :

Président :	Jean-Luc GARDETTE	Professeur des Universités
Rapporteurs :	Xavier COLIN Isabelle ROYAUD	Professeur des Universités Professeur des Universités
Directeurs de thèse :	Sandrine THERIAS Laurent CHAZEAU	Directrice de Recherche CNRS Professeur des Universités
Examineurs :	Jonathan TIREAU	Ingénieur EDF R&D
Invités :	Pierre-Olivier BUSSIÈRE Jean-François LARCHE	Professeur des Universités Ingénieur Nexans

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Par **Géraldine RAPP**

Ingénieure ENSCCF

**ANALYSE MULTI-ECHELLE DU VIEILLISSEMENT THERMO-
OXYDANT D'UN MELANGE DE POLYETHYLENES
RETICULES**

Soutenue publiquement le 12 Décembre 2018 devant la commission d'examen :

Président :	Jean-Luc GARDETTE	Professeur des Universités
Rapporteurs :	Xavier COLIN Isabelle ROYAUD	Professeur des Universités Professeur des Universités
Directeurs de thèse :	Sandrine THERIAS Laurent CHAZEAU	Directrice de Recherche CNRS Professeur des Universités
Examineurs :	Jonathan TIREAU	Ingénieur EDF R&D
Invités :	Pierre-Olivier BUSSIÈRE Jean-François LARCHE	Professeur des Universités Ingénieur Nexans

Qui aurait cru finalement que cette page serait la plus difficile à écrire, dans la mesure où elle symbolise l'aboutissement d'une étape cruciale et difficile qui aura duré trois années.

Tout d'abord, je souhaite remercier le MAI (Materials Ageing Institute) ainsi que le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) pour le financement accordé à ce travail de recherche.

Les travaux menés durant cette thèse ont été réalisés au sein de deux équipes de recherche : la thématique POPPI de l'équipe Photochimie de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) en collaboration avec l'équipe PVMH du laboratoire MATEIS (INSA de Lyon). A ce titre, je tiens à remercier Anne-Marie Delort, ancienne directrice de l'ICCF ; Fabrice Leroux, actuel directeur de l'ICCF ; ainsi que Jérôme Chevalier, directeur du laboratoire MATEIS, de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoires.

Je remercie profondément Jean-Luc Gardette, Professeur des Universités, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à remercier Xavier Colin, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers, ainsi qu'Isabelle Royaud, Professeure à l'Université de Lorraine, d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Clermont Auvergne. Je vous remercie pour les remarques pertinentes et les discussions enrichissantes autour de mes travaux de thèse.

Je souhaite également remercier Jonathan Tireau, Ingénieur à EDF R&D, pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ma thèse et l'accueil qu'il m'a réservé lors de ma venue au laboratoire des Renardières.

Mes remerciements s'adressent également à Jean-François Larché, Ingénieur chez Nexans, pour la fabrication des échantillons de ma thèse, l'accueil et l'hospitalité dont il a fait preuve lors de mon séjour chez Nexans, ainsi que sa réactivité pour répondre à mes nombreuses demandes. A ce titre, je tiens également à remercier le personnel accueillant et chaleureux de Nexans, en particulier Guillaume Gallot avec qui la fabrication des échantillons s'est déroulée sous le signe de la joie et de la bonne humeur !

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse : Sandrine Therias, Directrice de Recherche au CNRS, et Laurent Chazeau, Professeur à l'INSA de Lyon, pour m'avoir encadrée, fait confiance et pour cette volonté de toujours tirer le meilleur de moi-même. Mes remerciements s'adressent également à mes autres encadrants, Pierre-Olivier Bussière et Jean-Marc Chenal, pour l'aide apportée à mes manip et à leurs interprétations. Je fais un clin d'œil particulier à Pierre (a.k.a. POB le bricoleur ;-)), que je connais maintenant depuis mon entrée en CPI, il y a 10 ans (et ce fameux premier cours de cinétique chimique en CPI qui m'a sans aucun doute incitée à continuer mes études à l'ENSCCF !). J'adresse un grand remerciement à Roland Séguéla, le « grand sorcier du PE », pour sa précieuse aide et le temps consacré à l'interprétation de mes résultats. Je souhaite également adresser un (autre) sincère remerciement à Jean-Luc Gardette pour nos échanges scientifiques productifs qui m'ont été extrêmement profitables, et qui, au travers de ses cours

en Master 2, m'a transmis sa passion pour le vieillissement des polymères et a suscité mon intérêt pour la recherche. Merci à vous tous d'avoir fait de moi la personne que je suis devenue aujourd'hui.

J'adresse mes remerciements aux membres du personnel technique de l'ICCF et de MATEIS, en particulier Claire Masson-Poncet pour ses conseils précieux, son aide quotidienne, son amitié et son soutien aussi bien sur le plan personnel que professionnel ; ainsi que David Bourgogne « Mister AFM » pour les manip et le SAV informatique ;-). Mes remerciements s'adressent également à Guillaume Voyard et Xavier Farges pour le soutien qu'ils m'ont apporté à un moment où j'en ai eu besoin (mon dos s'en souvient) et les bons moments de rigolade pendant les pauses de midi (et cet inventaire mémorable des produits chimiques...). Merci à toi Xavier pour tes conseils de « grand frère » et ton amitié. Un grand merci à tous les membres de l'équipe Photochimie et de MATEIS qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation et à l'aboutissement de cette thèse, tant d'un point de vue scientifique qu'humain.

Je souhaite souligner le travail remarquable des gestionnaires et secrétaires de l'ICCF et de MATEIS : merci à Carole Turpin, Stéphanie Bonnefoy, Aurélie Violette, Antonia Riccobene et Sandrine Gonnet pour leur efficacité et leur gestion toujours impeccable des tracas administratifs.

Un merci particulier aux personnels permanents avec qui j'ai partagé mon quotidien pendant ces années, et avec qui les échanges scientifiques et non scientifiques ont toujours été agréables : Agnès Rivaton, Yaël Israëli, Florence Jestin, Vincent Verney, Mohamed Baba, Mohamed Sarakha, Marcello Brigante, Haroutioun « Harout » Askanian, Claire Richard, Gilles Mailhot, Mohamad Sleiman, Guilhem Baeza, Florent Dalmas, Claudio Fusco, Olivier Lame, Jean-Marc Pelletier, Renaud Rinaldi, ...

Je tiens à remercier tous les doctorants, stagiaires, post-doc', ATER et autres CDD que j'ai côtoyés toutes ces années, notamment mes co-bureaux qui ont dû me supporter (dans tous les sens du terme) dans la joie et dans la douleur, et parfois même dans la santé et dans la maladie ! Qui dit thèse entre deux labos, dit liste longue... mais non exhaustive et dont l'ordre n'a aucune signification !

Un grand merci à Anthony C., Isabel, Génia, Anthony P., Audrey DF, Steeve, Alexis, Patrick « Pat » (je n'oublierai jamais cet accent de Boston « amazing »), Adam, Gustavo, Angelica, Rajae, Boris (au nom de famille imprononçable !), Amina, Gaëlle, Ahmedou (le grand Ahmedou SIDI), Kévin (Kéké, mon chaton péniculien préféré), Eric (Poutougnicnic, a.k.a. « le chasseur », le plus français de tous les camerounais !), mes « sœurs de vieillissement thermique » Margot et Camille (courage pour la suite, mais vous êtes les meilleures, je ne me fais pas de soucis !), Paul, Nicola (« Nicole » ;-)), Davide, Lola, Vincent, Loïc, Mathieu, Baptiste (mon thésard, je compte sur toi !), Gildas, Raïssa, Hélène, François, Marta, Eloïse, André « Dédé », Guillaume, Thibaut... Et toutes celles et ceux que j'oublie et qui auront bien raison de m'en vouloir !

Enfin, je tiens à remercier ma famille, en particulier ma sœur Charlène et mon beau-frère, et bien évidemment mes parents, pour leur soutien indéfectible et incommensurable, qui ont toujours cru en moi, et grâce à qui j'ai pu mener à bien toutes ces années d'études. Merci d'être le rocher sur lequel je peux m'appuyer où que j'aille et quoi que je fasse. Vous rendre fiers de ce que j'ai fait a été, sans aucun doute, la plus grande récompense possible.

« On n'a jamais fait de grande découverte sans hypothèse audacieuse. »

Isaac Newton

« Je me demande si les étoiles sont éclairées afin que chacun puisse un jour retrouver la sienne. »

Le Petit Prince – Antoine de Saint-Exupéry

*À mes deux grands-pères,
Roger Prudhomme et Roger Rapp.*

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	7
Introduction	9
I. Généralités sur le polyéthylène	10
I.1. Les différentes classes de polyéthylène	10
I.1.1. Le polyéthylène haute densité (HDPE ou High Density PolyEthylene).....	10
I.1.2. Le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE ou Linear Low Density PolyEthylene) .	11
I.1.3. Le polyéthylène ultra basse densité (ULDPE ou Ultra Low Density PolyEthylene)	11
I.1.4. Le polyéthylène ultra haute masse (UHMWPE ou Ultra High Molecular Weight PolyEthylene)	11
I.2. Les modes de synthèse du polyéthylène	11
I.2.1. La polymérisation de type Ziegler-Natta	12
I.2.2. La polymérisation de type métallocène	12
I.2.3. Conséquences sur la structure moléculaire du polyéthylène	12
I.3. Morphologie et cristallisation du polyéthylène	14
I.3.1. La maille cristalline du polyéthylène	14
I.3.2. L'organisation cristalline.....	15
I.4. Propriétés mécaniques.....	16
I.5. Influence du comonomère sur les propriétés du PE.....	18
I.5.1. Cas du polyéthylène-co-octène	18
I.5.2. Cas du polyéthylène-co-butène	21
I.6. Cas des blends de PE.....	22
I.6.1. Microstructure et morphologie des blends de PE.....	22
I.6.2. Co-cristallisation dans les blends de PE.....	23
I.6.3. Miscibilité des PE au sein du blend	24
II. Le polyéthylène réticulé	25
II.1. Le processus de réticulation.....	25
II.1.1. La réticulation au peroxyde	26
II.1.2. La réticulation au silane	27
II.1.3. La réticulation par les radiations	28
II.2. Impact de la réticulation sur les propriétés	29
II.2.1. Conséquences sur la microstructure.....	29
II.2.2. Conséquences sur l'architecture macromoléculaire	29
II.2.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques.....	30
III. Le vieillissement thermique du polyéthylène	31
III.1. Mécanisme de thermo-oxydation du PE.....	32
III.1.1. Amorçage.....	32
III.1.2. Propagation	33
III.1.3. Ramification	33
III.1.4. Terminaison.....	35
III.2. Conséquences du vieillissement thermique du PE	35
III.2.1. Conséquences à l'échelle moléculaire	35
III.2.2. Conséquences à l'échelle microstructurale.....	37
III.2.3. Conséquences à l'échelle macromoléculaire	39

III.2.4. Conséquences sur la morphologie.....	40
III.2.5. Conséquences sur les propriétés mécaniques	42
III.3. Influence de l' α -oléfine sur le vieillissement du PE.....	42
III.3.1. Influence des conditions d'extrusion	42
III.3.2. Vieillissement thermique	43
III.3.3. Vieillissement radiochimique	44
III.3.4. Vieillissement photochimique	44
III.4. Vieillissement du PE réticulé	45
III.4.1. Conséquences sur la structure chimique	45
III.4.2. Conséquences sur la microstructure	46
III.4.3. Conséquences sur l'architecture macromoléculaire	47
III.4.4. Conséquences sur les propriétés mécaniques	48
III.5. Vieillissement des blends de polymères.....	48
III.5.1. Cas des blends de PE	49
III.5.2. Cas des blends de polymères.....	49
III.6. Prédiction et prévision de la durée de vie du PE	51
III.6.1. Prédiction de la durée de vie : méthode d'Arrhenius.....	52
III.6.2. Prévision de la durée de vie	56
Conclusion.....	58
Références bibliographiques	60

Chapitre 2 : Techniques expérimentales 71

Introduction	73
I. Matériaux et mise en œuvre.....	74
I.1. Les polymères	74
I.2. Mise en œuvre.....	75
II. Techniques de vieillissement.....	76
III. Techniques de caractérisation	77
III.1. Analyses spectroscopiques	77
III.1.1. Spectroscopie infrarouge en transmission	77
III.1.2. Spectroscopie UV-visible.....	78
III.1.3. Traitements de dérivation chimique	79
III.2. Analyses thermiques.....	81
III.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	81
III.2.2. Fraction de gel	82
III.2.3. Thermoporosimétrie	83
III.2.4. Rhéologie à l'état fondu	85
III.3. Analyses structurales.....	86
III.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	86
III.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)	87
III.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	88
III.4. Analyses mécaniques.....	88
Annexe 1 : Protocole expérimental utilisé pour la détermination du taux de butène dans le PE et le PEcB par RMN ^1H et ^{13}C	90
Références bibliographiques	93

Chapitre 3 : Article 1 : « Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing »	95
Introduction	97
1. Introduction.....	99
2. Experimental section	101
2.1. Materials.....	101
2.2. Processing.....	101
2.3. Thermal ageing.....	102
2.4. Characterization techniques.....	102
3. Results and discussion	104
3.1. Part 1: characterization of polymers and blends before ageing	104
3.1.1. <i>Crystallinity</i>	104
3.1.1.a Influence of comonomer content	104
3.1.1.b Influence of crosslinking	105
3.1.2. <i>Miscibility in the blends</i>	106
3.2. Part 2: thermo-oxidation of the polymers and blends: impact of the physical state on their degradation behavior	107
3.2.1. <i>Spectroscopy analysis before ageing</i>	107
3.2.1.a Influence of crosslinking	107
3.2.1.b Influence of blend composition	109
3.2.2. <i>Spectroscopy analysis after ageing</i>	110
3.2.3. <i>Kinetics of oxidation</i>	115
3.2.4. <i>Reliability of extrapolation from Arrhenius' law for lifetime prediction</i>	117
3.2.5. <i>Use of other parameters of the kinetic curves to determine E_a</i>	120
4. Conclusion	122
Acknowledgments	122
References	123
Annex A	128
Annex B	129
Discussion – Compléments Article 1	130
Conclusion.....	132

Chapitre 4 : Article 2 : « Microstructure, mechanical properties and morphology modifications of a PE polymer blend depending on temperature of thermal ageing »

Introduction	137
1. Introduction.....	139
2. Experimental section	140
2.1. Materials.....	140
2.2. Processing.....	140
2.3. Thermal ageing.....	141
2.4. Characterization techniques.....	141
3. Results	143
3.1. Part 1: characterization of polymers and blends before ageing	143

3.1.1. <i>Macromolecular architecture</i>	143
3.1.2. <i>Microstructure</i>	146
3.1.3. <i>Morphology</i>	150
3.1.4. <i>Mechanical properties</i>	153
3.2 Part 2: impact of thermal ageing on macromolecular architecture, microstructure, morphology and mechanical properties of PE polymer blends	154
3.2.1. <i>Macromolecular architecture</i>	154
3.2.2. <i>Microstructure</i>	156
3.2.3. <i>Morphology</i>	163
3.2.4. <i>Mechanical properties</i>	164
4. Discussion	166
4.1. Before ageing	166
4.1.1. <i>Microstructure and morphology of PEr</i>	166
4.1.2. <i>Microstructure and morphology of PEcBr</i>	167
4.1.3. <i>Microstructure and morphology of the blends</i>	168
4.2. After thermal oxidation	169
4.2.1. <i>Evolution of macromolecular architecture</i>	169
4.2.2. <i>Correlation between gel fraction and IR spectroscopy</i>	169
4.2.3. <i>Microstructure of PEr</i>	174
4.2.4. <i>Microstructure of PEcBr</i>	175
4.2.5. <i>Microstructure of the blends</i>	176
4.2.6. <i>Morphology : SEM images after thermal ageing</i>	177
4.2.7. <i>Consequences on the mechanical behavior</i>	177
5. Conclusion	179
Acknowledgments	180
References	181
Annex A : SAXS profiles of 7030r and 3070r blends before ageing	186
Annex B : DSC thermograms and SAXS profiles of 7030r and 3070r blends after thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C.....	188
Discussion – Compléments Article 2	192
Conclusion	195

Conclusion générale	199
----------------------------------	------------

Introduction générale

Sous l'effet de facteurs environnementaux tels que les UV, la température, l'oxygène ou encore l'humidité, les matériaux polymères subissent une évolution lente et généralement irréversible d'une ou plusieurs de leurs propriétés. Ce vieillissement a des conséquences pratiques notables lorsqu'il se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles du matériau, comme par exemple l'aspect, la résistance mécanique ou bien la dégradation de propriétés plus spécifiques telles que l'isolation électrique ou la perméabilité aux gaz. Les polymères utilisés pour l'isolation et le gainage externe des câbles électriques n'échappent pas à cette règle.

Pour une utilisation optimale, il est généralement convenu de fixer un seuil au-delà duquel le matériau est jugé inapte à assurer sa fonction principale. Le temps écoulé entre sa mise en service et le moment où ce seuil est atteint est appelé durée de vie utile (DVU) du matériau. Ne pouvant se permettre d'attendre plusieurs années, voire plusieurs dizaines d'années avant d'atteindre cette DVU dans les conditions de service, la plupart des utilisateurs ont recours à l'utilisation de tests de vieillissement accéléré en augmentant des paramètres tels que la température, l'intensité lumineuse ou le débit de dose d'irradiation. Des protocoles de prédiction ou de prévision de la durée de vie sont ensuite utilisés afin d'estimer la durée de vie du polymère en conditions d'usage.

Le vieillissement des matériaux et des structures des centrales nucléaires est un sujet d'intérêt majeur dans les décennies à venir. 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 difficilement remplaçables et doivent donc assurer leur fonction pendant toute la durée de vie de la centrale.

Le suivi et la prédiction du vieillissement de ces matériaux ayant fait l'objet de nombreuses études dans le passé, ils restent un sujet d'actualité pour des sociétés comme EDF qui cherchent continuellement à affiner la compréhension du vieillissement et la prédiction et/ou prévision de la durée de vie des câbles installés en centrales.

Dans une centrale nucléaire française, environ 1500 km de câbles électriques sont installés, dont 50 km dans un bâtiment réacteur. Ces derniers sont classés en trois catégories selon leur fonction et les conditions de leur exploitation :

- les câbles qualifiés K3 se situent hors du bâtiment réacteur, et assurent le fonctionnement en régime normal de la centrale. Ils représentent plus de 3/4 des câbles installés et sont généralement constitués d'une gaine et d'un isolant en PVC.
- les câbles qualifiés K2 sont installés dans le bâtiment réacteur mais leur fonctionnement n'est pas exigé en cas d'accident grave. L'isolation et la gaine externe de la plupart de ces câbles sont aussi en PVC.
- enfin, les câbles qualifiés K1 sont installés dans l'enceinte du réacteur de la centrale (lieu où se situent la cuve et le circuit primaire). Ils sont qualifiés de manière à pouvoir continuer à fonctionner après un accident thermodynamique de 155°C et 600 kGy/h. A ce jour, deux types de polymères occupent une place importante dans l'isolation et le gainage de ces câbles : l'EPDM (ou EPR) et l'Hypalon (polyéthylène chlorosulfoné). En régime normal de fonctionnement de réacteur nucléaire, les câbles électriques qualifiés K1 doivent supporter une température comprise entre 50 et 70°C ainsi que des faibles débits de dose d'irradiation.

Au cours de ces dernières années, en prévision de nouvelles exigences réglementaires et afin d'optimiser les coûts de fabrication, de nouveaux matériaux polymères ont été introduits par les fabricants dans la formulation de certains isolants de câbles électriques. Dans les dernières générations de câbles qualifiés K1, l'EPR a progressivement fait place à l'utilisation de mélanges de polyéthylènes. Contrairement à l'EPR et l'EPDM utilisés pour les précédentes générations de câbles qualifiés K1, ce mélange possède la particularité d'avoir plusieurs températures de fusion.

La question de la représentativité des essais de vieillissement accéléré par rapport au vieillissement du matériau en conditions d'usage est une problématique cruciale lors des études de vieillissement de polymères. Dans le cas du vieillissement thermique, il s'agit de savoir si l'élévation de la température a simplement comme conséquence d'accélérer de la même manière toutes les réactions mises en jeu, sans modifier le schéma réactionnel global. Si tel est le cas, la prédiction de la durée de vie du polymère est possible en ayant recours à des tests de vieillissement accéléré à haute température et en extrapolant les données aux plus basses températures, généralement la température d'utilisation du polymère en conditions d'usage.

De nombreuses études ont porté sur la prédiction de la durée de vie de polyoléfinés purs en ayant recours à des tests de vieillissement accéléré. En revanche, le cas de mélanges

possédant plusieurs températures de fusion n'a pas ou peu été étudié. L'augmentation de la température lors des tests de vieillissement accéléré conduit à la fusion partielle ou totale du mélange. De là se pose la question de la possibilité de mener des essais de vieillissement accéléré à des températures se situant au-delà de la première température de fusion du matériau sans perdre la représentativité d'un vieillissement en conditions d'usage. En d'autres termes, l'état physique (solide ou fondu) de l'un ou des deux constituants du mélange lors du vieillissement thermique a-t-il un impact sur la vitesse et les mécanismes de vieillissement ? C'est dans cette problématique que s'est inscrit ce travail de thèse.

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse ont donc plusieurs objectifs : étudier la représentativité des essais de vieillissement thermique accéléré sur des mélanges de polyéthylènes, en prenant en compte l'influence de l'état physique de l'un ou des deux constituants du mélange à la température de vieillissement ; réaliser une analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant sur ces mélanges (de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique) et établir des relations inter-échelles. Pour ce faire, deux polyéthylènes ont été sélectionnés : un polyéthylène linéaire (PE) et un polyéthylène-co-butène ramifié (PEcB), puis le mélange a été réticulé au peroxyde. Ce matériau est un matériau de référence se rapprochant le plus possible de la formulation industrielle utilisée par les câblers dans les câbles K1 de dernière génération.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'équipe Photochimie (groupe POPPI) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et l'équipe PVMH (laboratoire MATEIS) de l'INSA de Lyon. Les matériaux utilisés dans cette étude ont été élaborés par l'entreprise Nexans.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique des connaissances acquises concernant le polyéthylène, l'influence des paramètres moléculaires et de la réticulation sur ses propriétés. Dans un second temps, un état de l'art sur l'étude du vieillissement thermique du polyéthylène est proposé, en terminant par les méthodes de prédiction et de prévision de la durée de vie des polymères.

Le second chapitre est relatif à la partie expérimentale avec la description des matériaux et leur mise en forme. Les dispositifs de vieillissement, les températures de vieillissement

choisies et l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail sont également décrits dans ce chapitre.

Le troisième chapitre fait l'objet d'un article soumis dans une revue à comité de lecture. Il présente l'influence de l'état physique du mélange de polyéthylènes sur les cinétiques de vieillissement thermique, basée sur une étude à l'échelle moléculaire, et permet de statuer sur la représentativité des essais de vieillissement accéléré des matériaux objets de l'étude par rapport à leur vieillissement en conditions d'usage.

Le quatrième chapitre est consacré à l'impact du vieillissement thermique sur la microstructure, la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges de polyéthylènes étudiés. Ce chapitre est également sous la forme d'un article qui sera soumis dans une revue à comité de lecture.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion rassemblant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Introduction

Le premier chapitre de thèse est consacré à l'étude bibliographique. Il est construit de la façon suivante : tout d'abord, une description multi-échelle basée sur les connaissances actuelles du polyéthylène, de *blends* de polyéthylènes et de polyéthylène réticulé est exposée. Ensuite, la deuxième partie de ce chapitre aborde le vieillissement des matériaux polymères, en se focalisant plus particulièrement sur l'impact à différentes échelles du vieillissement thermique du polyéthylène, des copolymères d'éthylène et d' α -oléfine et du polyéthylène réticulé. Enfin, la dernière partie de ce chapitre expose la problématique de la prédiction et de la prévision de la durée de vie des polymères.

I. Généralités sur le polyéthylène

I.1. Les différentes classes de polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère thermoplastique de grande diffusion le plus utilisé au monde. En effet, il est très bon marché et, bien que de structure chimique simple, son extrême variété de structure moléculaire et de morphologie cristalline permet l'obtention d'une gamme de matériaux aux propriétés différentes et par conséquent aux usages divers.

La structure chimique du polyéthylène est illustrée Figure 1.

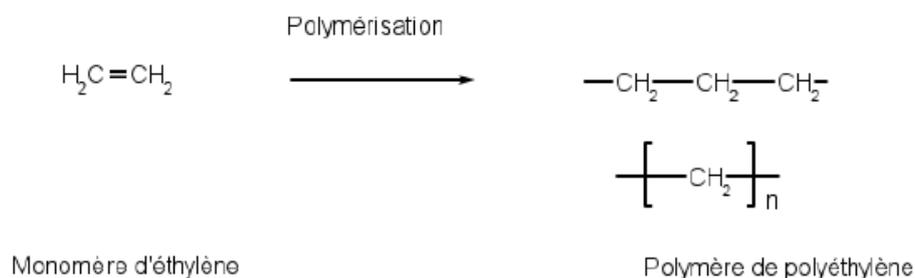


Figure 1 - Structure chimique du polyéthylène.

Selon la voie de synthèse choisie, différents types de polyéthylènes peuvent être obtenus. Ils sont classés en différentes catégories basées sur leur densité, leur taux et leur type de branchements.

I.1.1. Le polyéthylène haute densité (HDPE ou High Density PolyEthylene)

Les HDPEs sont constitués de macromolécules pas ou peu ramifiées [1]. Ce sont généralement des homopolymères contenant moins de 1 branchement court méthyle CH₃ pour 1000 atomes de carbone de la chaîne principale. Ces branchements correspondent à des « accidents » survenus au cours de la polymérisation. Pour des températures inférieures à la température de fusion (T_f) du PE, la morphologie la plus stable des macromolécules est la forme cristalline, formation caractérisée par le repliement de chaînes en lamelles cristallines. En raison de la présence de ces irrégularités (branchements courts méthyle) et d'autres défauts (présence d'enchevêtrements), la cristallisation du PE n'est pas totale. Cependant les HDPEs se caractérisent par des degrés de cristallinité élevés et des densités supérieures ou égales à 0,94.

I.1.2. Le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE ou Linear Low Density PolyEthylene)

Les LLDPEs sont généralement des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines courtes telles que le propylène, le butène, l'hexène ou l'octène [1]. La présence du comonomère α -oléfine génère des chaînes linéaires à branchements courts (2 à 8 atomes de carbone). La teneur en comonomères (entre 10 et 50 pour 1000 atomes de carbones de la chaîne principale) permet d'obtenir une large gamme de densités allant de 0,9 à 0,94.

I.1.3. Le polyéthylène ultra basse densité (ULDPE ou Ultra Low Density PolyEthylene)

Les ULDPEs sont des LLDPEs comportant une concentration en comonomères plus importante (supérieure à 50 branchements pour 1000 atomes de carbone de la chaîne principale) [1]. Cette teneur élevée en comonomères gêne fortement la cristallisation, ce qui explique pourquoi ce matériau se présente essentiellement sous forme amorphe. Leur densité varie de 0.86 à 0.9.

I.1.4. Le polyéthylène ultra haute masse (UHMWPE ou Ultra High Molecular Weight PolyEthylene)

Les UHMWPEs sont constitués de macromolécules très longues et non branchées. En général, les molécules du HDPE ont entre 700 et 1800 unités monomères par molécule, alors que les molécules d'UHMWPE ont tendance à avoir 100 000 à 250 000 monomères chacune et parfois plus de 1 000 000 de monomères [1]. Tout comme le HDPE, le taux de cristallinité de l'UHMWPE est en général très élevé et possède des densités supérieures à 0,95.

I.2. Les modes de synthèse du polyéthylène

Le polyéthylène est obtenu par polymérisation de monomères d'éthylène pour former un homopolymère, ou en présence de comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère.

Les modes de synthèse sont à l'origine des différences d'architecture moléculaire (taille, concentration et distribution des branches latérales) et de distribution des masses molaires.

Le taux de cristallinité dépend de tous ces paramètres moléculaires ainsi que de la mise en œuvre. En effet, les branches latérales ont tendance à empêcher le repliement des chaînes en lamelles cristallines, réduisant ainsi la part de molécules susceptibles de cristalliser.

Les deux voies utilisées principalement pour fabriquer les polyéthylènes sont des réactions de polymérisation catalysées par des composés organométalliques de type Ziegler-Natta et métallocène [1].

I.2.1. La polymérisation de type Ziegler-Natta

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faibles. La variété de catalyseurs pouvant être utilisés est immense. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique (du groupe I-III) et un sel de métal de transition (du groupe IV-VIII) ; par exemple, du chlorure de triéthyl aluminium (AlEt_3) avec le tétrachlorure de titane (TiCl_4).

Le site actif de cette polymérisation comprend un atome de titane complexé à 4 atomes de chlore et un groupe alkyle dans une configuration octaédrique, avec un site vacant. Ce dernier permet à une molécule d'éthylène de complexer l'atome de titane. Dans l'étape suivante, la molécule d'éthylène s'insère entre le métal et le groupe alkyle, créant un nouveau site vacant et permettant la répétition de l'opération qui conduit à une chaîne de PE. La polymérisation en suspension a lieu entre 30 et 100°C et à des pressions pouvant être comprises entre la pression atmosphérique et 20 bars.

Les catalyseurs Ziegler-Natta permettent l'obtention des polyéthylènes linéaires de haute densité (HDPE).

I.2.2. La polymérisation de type métallocène

Ce procédé est utilisé pour produire une gamme de copolymères éthylène- α -oléfine moins polydisperses que ceux obtenus avec le procédé Ziegler-Natta. Pour ce faire, on utilise des catalyseurs à base de métallocènes tels que les zirconocènes, où chaque molécule de catalyseur contient un seul type de site actif qui polymérise le monomère de manière identique. Les catalyseurs de type métallocènes sont par conséquent communément appelés « single-site catalysts, (SSC) ». L'atome de métal du groupe IV est attaché à deux ligands cyclopentadiènes, pouvant être reliés entre eux et plus ou moins substitués. Les catalyseurs métallocènes peuvent être supportés sur un support de silice ; on note aussi la possibilité d'utiliser un co-catalyseur de type MAO (methylalumoxane) jouant le rôle d'échange de ligand et augmentant nettement l'activité du catalyseur [2-4].

I.2.3. Conséquences sur la structure moléculaire du polyéthylène

Un polymère étant constitué d'une distribution de chaînes de longueurs différentes, il est nécessaire de définir la notion de masse molaire moyenne et d'indice de polydispersité caractérisant la largeur de la distribution des chaînes. Les masses molaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w (Tableau 1) sont calculées comme des moments de la distribution des masses molaires [1].

Tableau 1 - Définitions des masses molaires et de l'indice de polydispersité [1].

Masse molaire moyenne en nombre M_n	Masse molaire moyenne en poids M_w	Indice de polydispersité I_p
$M_n = \frac{\sum n_x M_x}{\sum n_x}$	$M_w = \frac{\sum n_x M_x^2}{\sum n_x M_x}$	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$
<p>où x est le degré de polymérisation,</p> <p>n_x le nombre de macromolécules de degré de polymérisation x,</p> <p>M_x la masse des macromolécules.</p>		

Les propriétés des polymères dépendent grandement de ces deux masses moyennes. En effet, des bonnes propriétés mécaniques nécessitent un M_n supérieur à une certaine masse critique et une proportion suffisante de chaînes longues, synonyme d'un M_w élevé. En revanche, la mise en œuvre nécessite plutôt un M_w modéré. Un compromis est donc nécessaire afin de faciliter la mise en œuvre et d'ajuster les propriétés mécaniques du matériau.

L'influence du mode de synthèse est directement observable au niveau des valeurs des masses molaires et leur distribution, ainsi que sur le mode d'incorporation du comonomère et de sa distribution le long des chaînes. Par conséquent, le mode de synthèse du polyéthylène joue un rôle sur les propriétés finales du matériau.

Dans le cas de la catalyse métallocène, l'activité bien spécifique du site conduit préférentiellement à une taille donnée des chaînes moléculaires, donc une distribution de masses molaires plus étroite, comme illustré sur la Figure 2 [5].

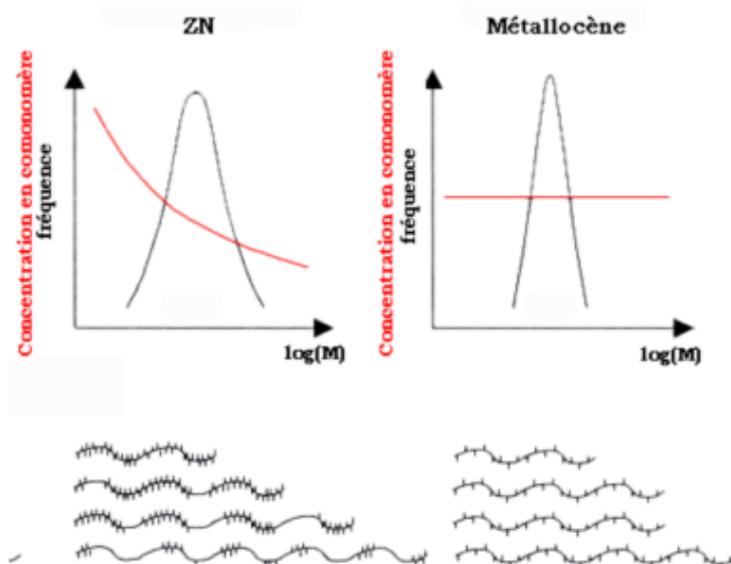


Figure 2 - Distribution des masses molaires en fonction du type de catalyse [5].

Dans les catalyseurs Ziegler-Natta, chaque type de site se comporte différemment avec une activité propre. Par conséquent, chaque site produit des molécules de PE avec des longueurs de chaîne et des branchements différents. Les comonomères ont tendance à s'incorporer préférentiellement dans les chaînes de faible masse. Dans les catalyseurs métallocène, cela conduit à une distribution plus homogène des motifs comonomères [5].

I.3. Morphologie et cristallisation du polyéthylène

La capacité d'un polymère à cristalliser dépend de sa tacticité. En général, seules les formes régulières isotactiques et syndiotactiques peuvent former des cristaux. Inversement, les polymères dont la conformation de chaînes est encombrante ou irrégulière ont généralement tendance à rester à l'état amorphe [6]. Ces règles s'appliquent aussi au polyéthylène.

I.3.1. La maille cristalline du polyéthylène

Le polyéthylène cristallise principalement sous forme orthorhombique [7] (Figure 3). C'est la phase la plus courante et la plus stable du PE. Dans des conditions normales de température et de pression, le polyéthylène cristallise sous cette forme à partir du fondu ou en solution. La direction cristallographique c est parallèle à l'axe des chaînes et ces dernières sont en conformation zigzag planaire (conformation trans).

Les paramètres de maille ont été caractérisés pour la première fois par Bunn [8] et correspondent à : $a = 7,417 \text{ \AA}$, $b = 4,945 \text{ \AA}$ et $c = 2,547 \text{ \AA}$. Il y a deux motifs éthylène par maille.

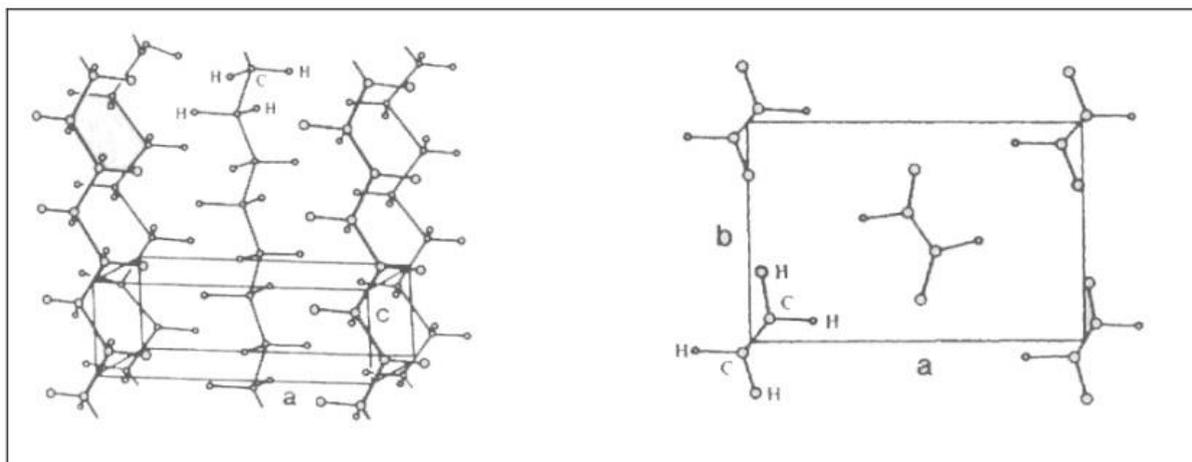


Figure 3 - Maille élémentaire orthorhombique du PE [7].

I.3.2. L'organisation cristalline

Comme tout polymère semi-cristallin, le polyéthylène est constitué d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. La phase cristalline est composée de lamelles. La cristallisation se produit essentiellement par repliements de chaînes plus ou moins réguliers en fonction des conditions de refroidissement et/ou de la teneur en comonomères.

L'épaisseur des lamelles cristallines L_c du PE est généralement comprise entre 4 et 10 nm en fonction de la longueur des segments de chaînes cristallisables (c'est-à-dire de la distance entre les branchements). Les dimensions latérales des lamelles peuvent être supérieures à quelques micromètres [1].

Une phase amorphe sépare deux lamelles cristallines consécutives et comprend des boucles de repliement, des bouts de chaînes, des enchevêtrements et des molécules de liaison intercristallines plus ou moins tendues [9]. Les motifs comonomères n'ayant pas cristallisé sont essentiellement localisés dans ces segments de chaînes amorphes. L'épaisseur moyenne des zones amorphes L_a séparant les lamelles cristallines varie de 5 à 30 nm [1].

Les lamelles cristallines s'organisent en superstructures appelées sphérolites issues de la croissance radiale de lamelles cristallines L_c séparées les unes des autres par une couche amorphe d'épaisseur L_a (Figure 4). Elles constituent un arrangement périodique (période $L_c + L_a$) et leur taille dépend essentiellement de la température de cristallisation. La taille des sphérolites peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres de diamètre. De plus, la taille et la régularité des sphérolites influencent certaines propriétés du matériau (mécaniques, optiques...).

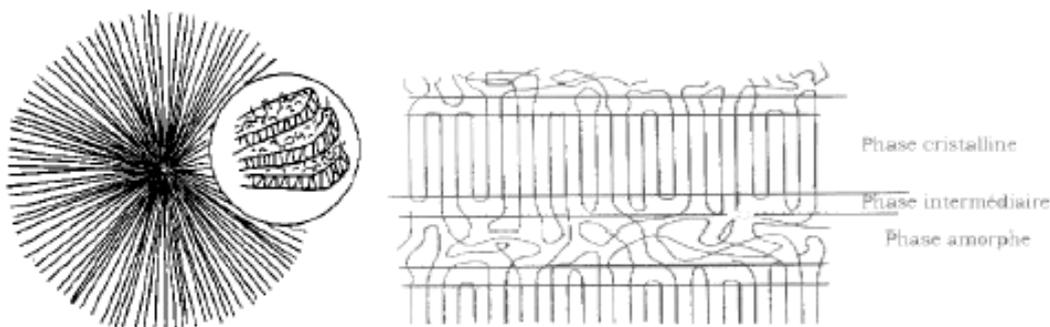


Figure 4 - Représentation schématique d'une sphérolite [1].

De nombreux paramètres vont influencer la microstructure du PE, tels que la masse molaire, la mise en forme du matériau ou le traitement thermique.

L'augmentation de la masse molaire conduit souvent à une diminution du taux de cristallinité mais à une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines [10].

Au cours de la mise en œuvre du PE, les différentes conditions de refroidissement peuvent conduire à différentes tailles et morphologies de sphérolites. Un refroidissement rapide, tel qu'une trempe depuis le fondu, va conduire à une microstructure à sphérolites de très petite taille et à un faible taux de cristallinité [10–14]. En revanche, dans le cas d'un refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus grosses avec la présence de vides et un taux de cristallinité plus élevé et plus uniforme [10–14].

Pour des PE haute densité préparés par cristallisation isotherme depuis le fondu, l'épaisseur lamellaire augmente avec la température de cristallisation isotherme [15–17]. Par ailleurs, l'effet d'un recuit (qui consiste généralement en un traitement à une température proche et inférieure à la température de fusion totale du matériau), et notamment la température du recuit, a un rôle important sur la morphologie du PE. Cela se caractérise en général par la fusion des cristaux les moins stables suivis de la formation de nouveaux cristaux et/ou d'un épaississement des lamelles existantes [18].

I.4. Propriétés mécaniques

De par la diversité de leur architecture, de leur morphologie et de leur cristallinité, les polyéthylènes présentent une large gamme de propriétés, notamment thermiques et mécaniques. Le Tableau 2 souligne les principales caractéristiques mécaniques et structurales de différents PE. Il met notamment en évidence l'influence du taux de cristallinité sur le module d'Young, l'allongement à la rupture et la température de fusion. En effet, plus le matériau est cristallin, plus ces valeurs sont élevées. A l'inverse, la résistance aux chocs diminue avec le taux de cristallinité.

Tableau 2 - Principales propriétés de différents PE [1].

Propriété	HDPE	LDPE	LLDPE	ULDPE
Densité	0.94-0.97	0.91-0.94	0.9-0.94	0.86-0.9
Taux de cristallinité (%)	55-77	30-54	22-55	0-22
Module d'Young (MPa)	1050-1400	170-345	260-895	< 260
Contrainte à la rupture (MPa)	22-31	8-31	13-45	17-34
Allongement à la rupture (%)	10-1500	100-650	100-950	100-600
Module de flexion (MPa)	1000-1550	240-330	275-1100	< 275
Résistance à l'impact (test Izod, m.kg/m d'encoche)	22-18	pas de rupture	pas de rupture	pas de rupture
Température de fusion (°C)	125-132	98-115	100-125	60-100

Une des caractéristiques les plus remarquables des thermoplastiques semi-cristallins comme le PE est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture, à température ambiante. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse est située bien en-dessous de la température ambiante (environ -100°C pour le PE) [19]. La déformation plastique intervient de façon non homogène lors d'un test de traction uniaxiale ; ce phénomène, appelé striction ou instabilité plastique, a largement été étudié [20,21].

La Figure 5 montre l'allure typique d'une courbe contrainte-déformation en traction uniaxiale d'un PE [22].

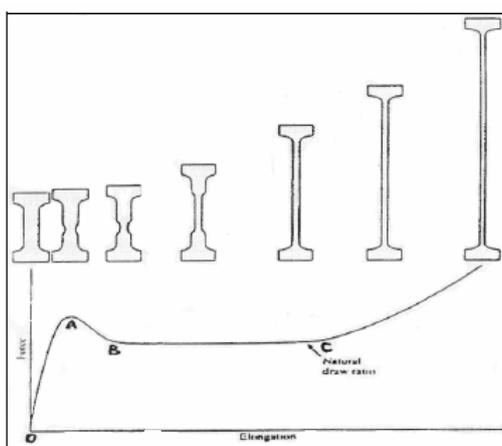


Figure 5 - Courbe contrainte-déformation typique d'un polymère semi-cristallin en traction uniaxiale [22].

- De O à A, il s'agit de la déformation élastique, donc réversible, due à la phase amorphe du matériau. En effet, le module de la phase amorphe est beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline. Cette partie de la courbe est parfaitement linéaire, et la pente de la droite permet d'obtenir le module d'Young du matériau, selon la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

où σ est la contrainte subie par le matériau (MPa), ε est la déformation ou allongement relatif (%), et E est le module d'Young du matériau (MPa).

- Au point A débute la striction, qui correspond à une déformation hétérogène du matériau qui s'amorce sur un défaut au niveau de l'éprouvette.
- De A à B, la striction se forme jusqu'à stabilisation.
- De B à C, la striction se propage le long de l'échantillon.
- Enfin, au-delà de C, la déformation redevient homogène grâce à un durcissement structural lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage [23].

I.5. Influence du comonomère sur les propriétés du PE

Mis à part les conditions thermiques, la cristallisation dépend également de l'architecture moléculaire du polyéthylène. La présence de comonomères associés à l'éthylène et dont la taille peut varier de 4 à 10 atomes de carbone va permettre d'obtenir une large gamme de PE aux propriétés variées.

I.5.1. Cas du polyéthylène-co-octène

Plusieurs études ont été menées sur le copolymère de l'éthylène et de l'octène, le polyéthylène-co-octène. En particulier, l'influence du taux d'octène dans le copolymère sur les propriétés mécaniques, thermiques et structurales est très largement étudiée.

Wen et al.[24] et Bensason et al.[25] ont étudié l'effet de la quantité d'octène dans le copolymère sur les propriétés thermiques et la cristallisation. L'augmentation de la quantité de comonomère fait diminuer le taux de cristallinité du copolymère et la température du pic de fusion. La forme du pic de fusion est également différente : plus la quantité d'octène augmente, plus le pic de fusion s'élargit, et deux maxima sont observés (il y a donc deux populations de cristallites) (Figure 6). Enfin, l'augmentation du taux de comonomère a

également provoqué une diminution de la taille des cristallites, mesurée par WAXD. Ces auteurs interprètent ces résultats en mentionnant le fait que les motifs comonomères « longs » seraient rejetés de la phase cristalline, la cristallisation devient donc plus difficile. Le pic de fusion à basse température correspondrait à des cristaux micellaires (« fringed-micellar » ou « bundle-like »), alors que le pic de fusion à plus haute température correspondrait à des longues chaînes d'éthylène cristallisables formant des cristaux lamellaires dans des structures sphérolitiques.

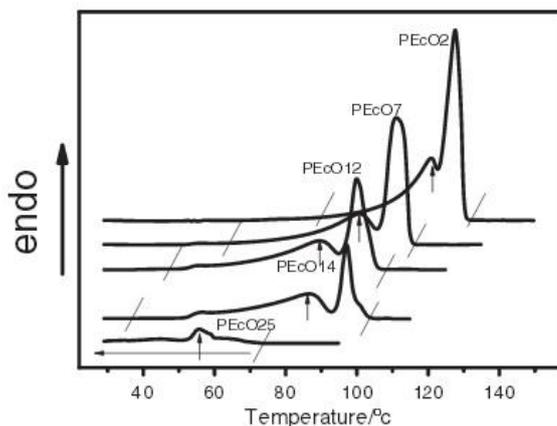


Figure 6 - Thermogrammes DSC de polyéthylène-co-octène contenant différents taux d'octène (2, 7, 12, 14 et 25%) [24].

Bensason et al.[25] complètent leurs résultats par des observations en microscopie électronique en transmission (MET) qui leur ont permis de mettre en évidence qu'un PE ne contenant pas ou peu de comonomère a une morphologie lamellaire et forme des sphérolites. En effet, aucun branchement latéral ne vient restreindre l'incorporation des segments de chaîne dans les cristaux en limitant leur diffusion. En augmentant la quantité d'octène dans le copolymère, des sphérolites plus petites et des lamelles plus fines sont formées. Quand la quantité d'octène est très élevée (au-delà de 8% d'octène d'après les auteurs), le degré de cristallinité devient extrêmement faible ; dans ce cas, la morphologie devient non lamellaire, les sphérolites sont inexistantes et les régions cristallines sont décrites comme des micelles. Cela a également été observé dans d'autres études [26–31].

Slusarczyk [32] complète les résultats précédents par des mesures de SAXS sur des mélanges de HDPE et de polyéthylène-co-octène. Il en a déduit que la présence des branchements latéraux du copolymère introduit des contraintes stériques fortes, qui empêchent la cristallisation des longues chaînes de HDPE, ce qui fait diminuer la taille des cristaux

lamellaires de HDPE. Ce résultat est également observé par Mathot et al.[33] et Androsch et al.[34].

Ces travaux [26–31] montrent également des résultats d'Analyse Thermomécanique Dynamique (Dynamic Mechanical Thermal Analysis – DMTA) qui ont permis de démontrer que la quantité de comonomère influence grandement la transition α du matériau. En effet, la température de la relaxation α diminue de 21°C lorsque la quantité d'octène augmente de 6%. Le taux d'octène a également beaucoup d'influence sur le module de conservation E' et le $\tan \delta$ en DMTA, surtout entre -60°C et 100°C. En effet, les propriétés mécaniques à ces températures dépendent essentiellement de la phase cristalline, qui est elle-même impactée par le taux d'octène. La diminution de la cristallinité, en diminuant la fraction de phase rigide, provoque une diminution du module de conservation E' (de 47 MPa à 5 MPa lorsque le taux d'octène augmente de 10 à 30% dans le copolymère) (Figure 7). Les essais de traction uniaxiale confirment ces effets : diminution du module d'Young, diminution de la limite d'élasticité, augmentation de l'élongation à la rupture.

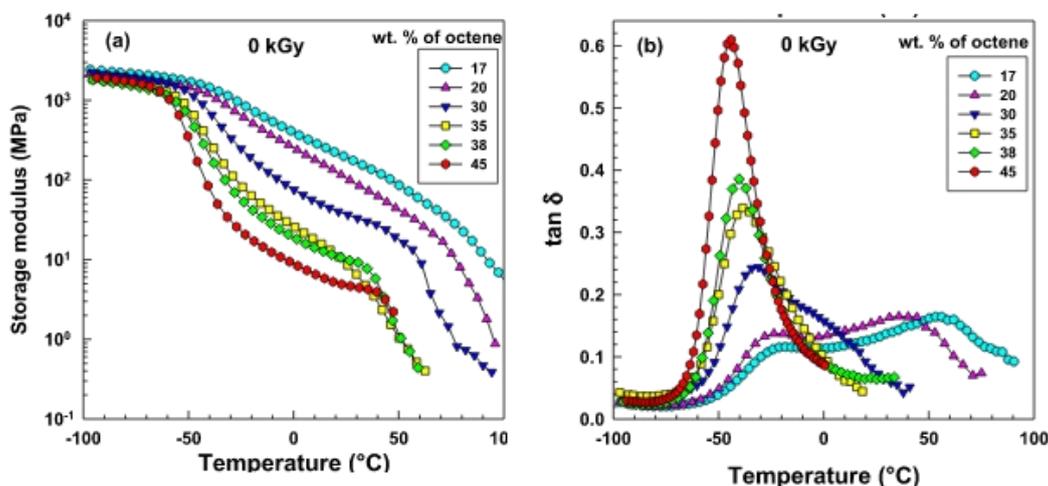


Figure 7 – Module de conservation E' (gauche) et $\tan \delta$ (droite) mesurés par DMTA sur des PE contenant différents taux d'octène [29].

Al-Malaika et al.[35] ont également mené une étude sur l'effet du taux de comonomère dans les copolymères éthylène-octène sur différentes propriétés physico-chimiques (mécaniques, thermiques, rhéologiques, structurales...). Ils ont notamment montré par spectroscopie IR que l'augmentation de la quantité d'octène dans le copolymère fait augmenter le taux de liaisons

trans-vinylène et vinylidène au sein du matériau, tandis que le nombre de liaisons vinyloxy diminue.

En résumé, l'ensemble des travaux cités met en évidence que le taux d'octène au sein du copolymère éthylène-octène a un impact significatif sur les propriétés thermiques, mécaniques, rhéologiques et structurales du matériau.

I.5.2. Cas du polyéthylène-co-butène

L'octène et le butène sont les deux α -oléfines les plus utilisées pour la synthèse des LLDPE. Si le cas de l'octène a été largement étudié dans la littérature, les études portant sur les copolymères d'éthylène et de butène sont plus rares.

Gupta et al.[37] ont étudié l'influence de la longueur du branchement sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des LLDPE. Plusieurs α -oléfines ont été sélectionnées : le butène, l'hexène et l'octène. Il a été montré par chromatographie d'exclusion stérique que la longueur de l' α -oléfine n'a pas ou peu d'influence sur la distribution des masses molaires du copolymère. Les mesures de SAXS ont également montré des dimensions cristallines similaires entre les trois matériaux étudiés. En revanche, les propriétés mécaniques aux grandes déformations montrent que la contrainte à la rupture augmente lorsque la longueur du branchement augmente (21 MPa pour le copolymère éthylène-butène contre 36 MPa pour le copolymère éthylène-octène) ; en effet, plus la longueur du branchement augmente, plus le matériau est capable de subir de grandes déformations.

L'influence du taux de butène sur les propriétés thermiques, mécaniques et microstructurales est sensiblement la même que dans le cas de l'octène [38,39]. Des mesures de WAXS ont montré que le taux de cristallinité diminue lorsque le taux de butène augmente (l'intensité des pics (110) et (200) associés à la phase orthorhombique du PE diminue). De même, les courbes de SAXS montrent que plus le taux de butène augmente, plus la longue période diminue, ce qui est en accord avec la formation de cristaux plus petits vue par DSC et la morphologie granulaire « à blocs » mise en évidence par MET (Figure 8), qui avait déjà été constatée dans le cas du polyéthylène-co-octène.

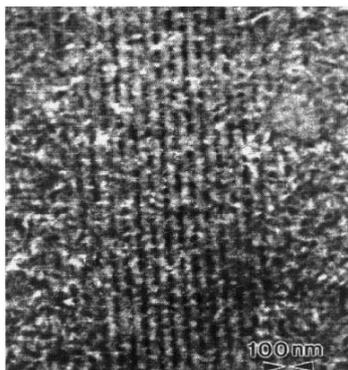


Figure 8 - Image MET d'un polyéthylène-co-butène ayant un taux de butène élevé (17% mol.) [38].

Deux études de Séguéla et al.[40,41] complètent les conclusions précédentes avec des essais de traction uniaxiale. Ils ont montré que, lorsque le taux d' α -oléfine augmente, le durcissement devient plus prononcé, ce qui suggère que la densité d'enchevêtrement au sein du polymère augmente.

I.6. Cas des blends de PE

Les mélanges de polyéthylènes (souvent appelés par anglicisme blends de polyéthylènes) sont étudiés depuis longtemps afin de réaliser des compromis entre les propriétés rhéologiques qui gouvernent l'aptitude à la mise en œuvre et le comportement à l'état solide qui détermine la plupart du temps les propriétés en conditions d'usage.

La diversité des méthodes de préparation des blends (en solution [42,43], à l'état fondu [44,45], ...) rend la comparaison des travaux délicate. En effet, le mode de préparation choisi influence la morphologie et la microstructure du matériau final. Les auteurs estiment qu'il est plus facile d'obtenir un mélange intime en solution, par précipitation d'une solution de macromolécules, que dans le fondu par extrusion, du fait de la forte viscosité et de la diffusion lente des chaînes de PE, dans le cas de masse élevée. Certains auteurs [45,46] ont néanmoins montré que l'on pouvait produire des blends de qualité homogène et identique par les deux procédés. Cela dépendra évidemment des chaînes de PE et de leurs caractéristiques : nature des branchements, masse molaire moyenne, densité, ...

I.6.1. Microstructure et morphologie des blends de PE

Plusieurs études se sont focalisées sur les phénomènes de cristallisation et de ségrégation de phase dans les blends de polyéthylènes. Hill et al.[48] ont pu observer des morphologies cristallines distinctes par MET (sphérolitique et granulaire) sur des blends de polyéthylène linéaire et branché. Des mesures de DSC ont montré deux pics de fusion correspondant à deux populations cristallines différentes. Cela s'explique par une séparation de phase liquide-

liquide entre les deux PE dans le fondu, surtout lorsque le taux de PE branché est supérieur à 60%. Les blends contenant au moins 50% de PE linéaire montrent des comportements plus homogènes à l'état fondu, ce qui se traduit par une morphologie unique et un seul pic de fusion en DSC dans le matériau final.

Ślusarczyk [32] a montré par SAXS que la présence des branchements hexyl du copolymère PE-octène influence la cristallisation et la morphologie du blend HDPE/PE-octène. L'introduction de chaînes non-cristallisables dans la phase amorphe provoque en effet une augmentation de la longue période L_p et une diminution de la taille des cristaux formés (Figure 9).

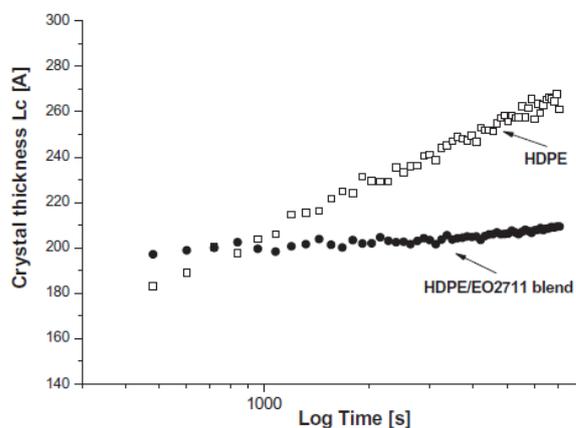


Figure 9 – Taille des cristaux L_c mesurés par SAXS dans un HDPE et un blend HDPE/PE-octène [32].

I.6.2. Co-cristallisation dans les blends de PE

Frederix et al.[44] ont étudié les propriétés thermiques et rhéologiques de blends HDPE/LLDPE. Les systèmes étudiés ont présenté, quelle que soit leur composition, un comportement de type « émulsion », autrement dit de l'immiscibilité. Des mesures de DSC, de DMTA et d'AFM ont confirmé la séparation de phase dans ces blends et ont mis en évidence un phénomène de co-cristallisation. En effet, les courbes DSC montrent des pics de fusions distincts correspondant aux cristallites de HDPE et de LLDPE, ainsi qu'un pic de fusion intermédiaire associé à des co-cristaux, mettant ainsi en évidence la miscibilité partielle des chaînes de HDPE et de LLDPE. Une diminution de la température de fusion des cristallites de HDPE dans les blends a également été observée et a été attribuée au phénomène de co-cristallisation.

En effet, la co-cristallisation implique une incorporation des séquences méthylène cristallisables du copolymère du plus bas point de fusion dans les cristallites possédant des séquences cristallisables plus longues, à plus haut point de fusion. Il s'ensuit une décroissance

de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines et une diminution concomitante du point de fusion. Ce phénomène, bien connu dans les blends de PE, a été rapporté par plusieurs auteurs [44,49–52]. Morgan et al.[51] ont montré que plus le refroidissement du blend depuis l'état fondu est lent, plus le degré de ségrégation des phases augmente et plus le phénomène de co-cristallisation est susceptible de se produire. Xu et al.[49] rajoutent que la co-cristallisation dépend fortement de la miscibilité du blend à l'état fondu et de la structure moléculaire du polymère (taux de branchement) : une miscibilité, même partielle, entre les deux PE va entraîner la formation de co-cristaux.

I.6.3. Miscibilité des PE au sein du blend

La miscibilité des blends de PE peut être évaluée par des mesures de rhéologie à l'état fondu [43,44,52,53]. La viscosité complexe η^* est mesurée en fonction de la fréquence de sollicitation, à température constante et sous balayage d'azote pour éviter l'oxydation du PE. A basse fréquence, la viscosité complexe tend vers un plateau, appelé η^0 , qu'il est possible d'obtenir en fittant les courbes de viscosité complexe aux basses fréquences avec un modèle de Cross [52] :

$$\eta^* = \frac{\eta^0}{(1 + (\tau_0\gamma)^{1-n})}$$

Où η^0 est la viscosité limite à fréquence nulle, τ_0 est le temps de relaxation, n un exposant.

La variation de η^0 en fonction de la composition du blend donne des informations sur la miscibilité des deux composants du blend (Figure 10).

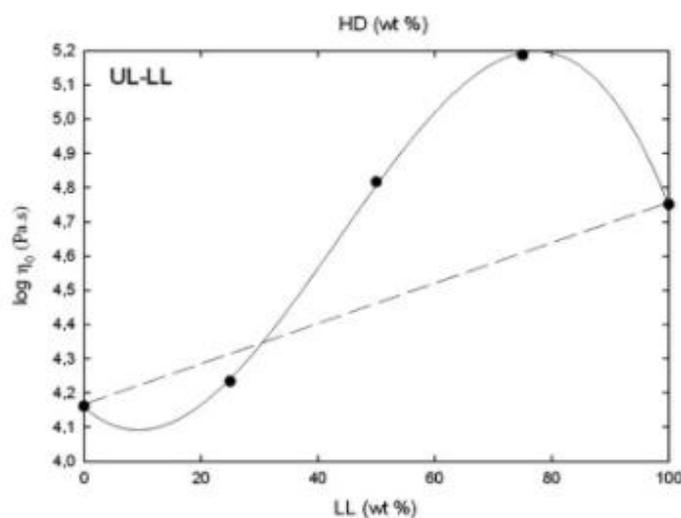


Figure 10 - Viscosité au plateau η^0 en fonction de la composition d'un blend de PE ultra basse densité (UL) et basse densité (LL) [44].

En effet, si η^0 suit une loi des mélanges (somme des η^0 des deux polymères pondérée par leur fraction massique), alors on peut considérer qu'il y a une bonne miscibilité des deux polymères au sein des blends. En revanche, si certains points s'écartent de cette loi, les deux polymères du blend sont partiellement ou totalement immiscibles. Frederix et al.[44] ajoutent que si la déviation est positive et avec une forte amplitude par rapport à la linéarité, alors il y a de fortes interactions aux interfaces des phases ségréguées.

II. Le polyéthylène réticulé

Le polyéthylène est un thermoplastique ; il peut être fondu et remis en forme à l'infini. Néanmoins, à des températures élevées, les cristallites ayant fondu, il s'écoule. Cela peut limiter ses applications. Pour empêcher cet écoulement, le PE peut être réticulé, c'est-à-dire que des liaisons covalentes interchaines sont créées. Tous les types de polyéthylènes peuvent être réticulés. La réticulation conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel [54] (Figure 11). Le polyéthylène réticulé présente de nombreuses applications, notamment dans l'emballage ou l'isolation de câbles électriques.

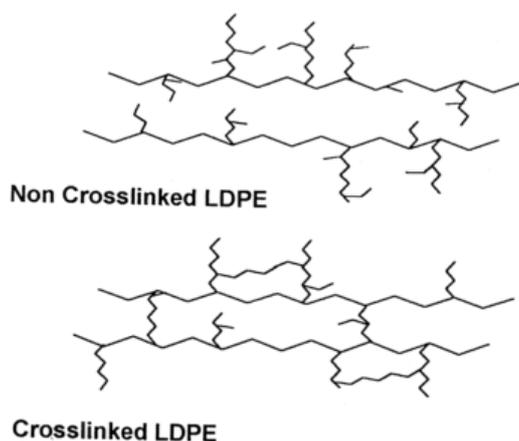


Figure 11 - Représentation de la structure chimique du PE avant et après réticulation [54].

II.1. Le processus de réticulation

Il existe trois principales méthodes de réticulation du PE : la réticulation au peroxyde de dicumyle (DCP – *dicumyl peroxyde*), la réticulation par greffage de silane et la réticulation par radiations.

II.1.1. La réticulation au peroxyde

Le processus de réticulation au peroxyde se déroule en 4 étapes : l'amorçage, la propagation, la ramification et la terminaison [54].

L'amorçage met en jeu la décomposition thermique du peroxyde de dicumyle avec la température en deux radicaux alcoyles. Les radicaux formés viennent arracher un hydrogène sur la chaîne de polymère, et ainsi créer un radical sur la chaîne (P^\bullet) (Figure 12).

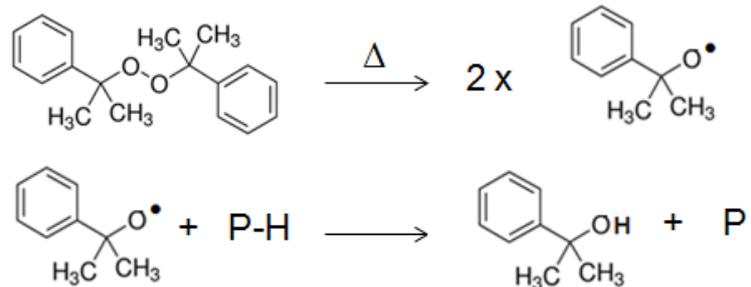


Figure 12 - Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle [54].

Les macroradicaux P^\bullet réagissent avec l'oxygène atmosphérique pour former des radicaux peroxydes POO^\bullet , qui peuvent à leur tour arracher un hydrogène sur la chaîne de polymère et former des hydroperoxydes, et régénérer un macroradical P^\bullet : c'est l'étape de propagation. Les peroxydes sont instables, et se décomposent pour former d'autres radicaux P^\bullet : c'est l'étape de ramification (Figure 13) [54]. Enfin, la terminaison a lieu par réaction de radicaux P^\bullet de différentes natures entre eux et forme des sous-produits de réaction (Figure 14) [54]. Lorsque deux radicaux P^\bullet se recombinent, ils créent une liaison covalente P-P entre deux atomes de carbone du polymère, c'est-à-dire un pont de réticulation.

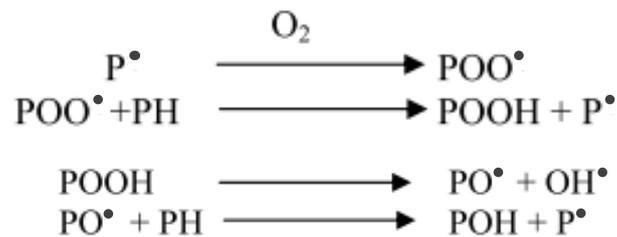


Figure 13 - Etapes de propagation et de ramification lors du processus de réticulation [54].

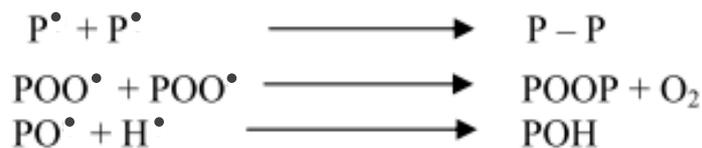


Figure 14 - Etape de terminaison lors du processus de réticulation [54].

Le DCP crée aussi des sous-produits de décomposition : l' α -cumyl alcool et l'acétophénone (Figure 15).

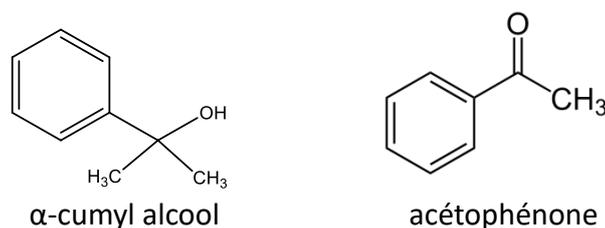


Figure 15 - Sous-produits de décomposition du DCP lors du processus de réticulation.

La réticulation au peroxyde est la méthode la plus utilisée pour la réticulation des thermoplastiques, notamment pour le polyéthylène. L'introduction du peroxyde dans le PE se fait à l'état fondu. La réaction de réticulation se déroule ensuite à la température de décomposition du peroxyde (180°C) et à haute pression. La réaction se poursuit jusqu'à la consommation totale du peroxyde.

II.1.2. La réticulation au silane

Une autre méthode de réticulation du polyéthylène est la réticulation au silane (Figure 16) [54]. Le silane le plus utilisé pour cette méthode est le vinyltriméthoxysilane, il est greffé sur les chaînes polymères lors de son mélange avec le PE. Le PE est ensuite réticulé par hydrolyse du groupe méthoxysilane avec de l'eau suivie d'une condensation du groupe hydroxyle. Cette réaction s'effectue en général entre 50 et 80°C et à pression atmosphérique. Cette méthode est la seule pouvant être utilisée pour la réticulation du polypropylène. En effet, le processus au DCP entraîne avec ce polymère trop de coupures de chaînes, donc trop de dégradation.

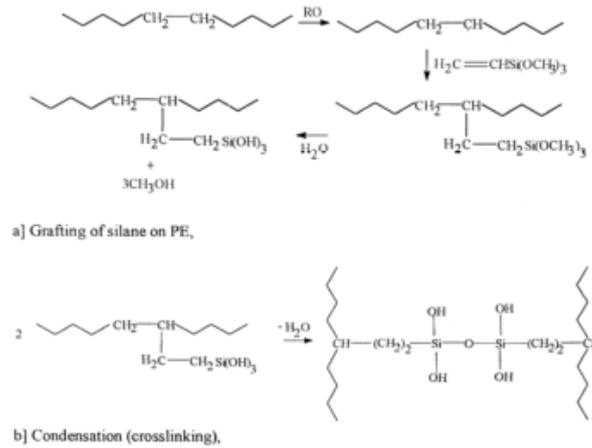


Figure 16 - Réaction de réticulation du polyéthylène au silane [54].

Cette méthode présente des avantages par rapport à la réticulation au DCP. En effet, elle se fait à température peu élevée, elle est peu coûteuse et permet d'obtenir des taux de réticulation élevés. En revanche, le procédé est plus long que la méthode au DCP.

II.1.3. La réticulation par les radiations

En terme de mécanisme réactionnel, cette méthode est assez voisine de la méthode au peroxyde de dicumyle, sauf que les radicaux sont générés au sein de la chaîne de polymère par l'énergie des radiations (Figure 17) [54].

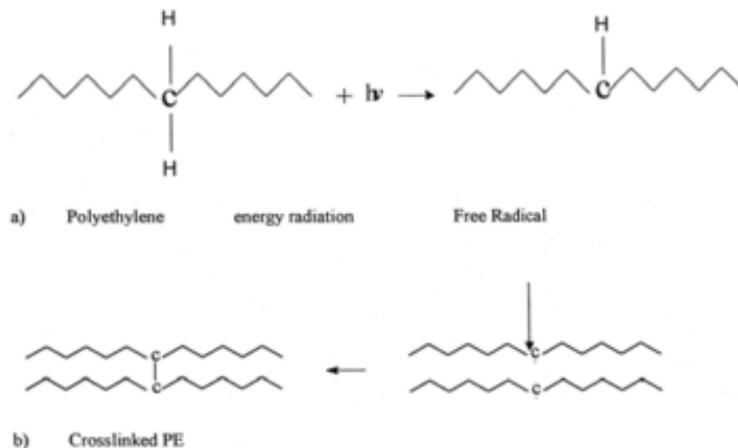


Figure 17 - Mécanisme de réticulation par radiations [54].

Une fois que les radicaux sont générés sur plusieurs chaînes, celles-ci forment entre elles des liaisons covalentes carbone-carbone.

La réticulation par les radiations présente l'avantage de se dérouler à température ambiante, de ne pas utiliser d'additif et d'être de courte durée. En revanche, le coût, la difficulté de mise

en œuvre et les précautions de sécurité à prendre en font une méthode moins utilisée que les précédentes (peroxyde, silane). De plus, la réticulation par radiations donne des rendements compris entre 34 et 75% de taux de réticulation, ce qui est plus faible que les autres procédés (entre 45 et 70% pour le silane et jusqu'à 90% pour le peroxyde) [58].

II.2. Impact de la réticulation sur les propriétés

II.2.1. Conséquences sur la microstructure

Khonakdar et al.[59] et Brody et al.[60] ont montré que le polyéthylène réticulé présente des températures de fusion et de cristallisation plus basses que le polyéthylène non réticulé (Figure 18). L'aire sous les pics de fusion et de cristallisation est également plus faible. En effet, les nouvelles liaisons chimiques entre les chaînes de polymère gênent la croissance des cristaux.

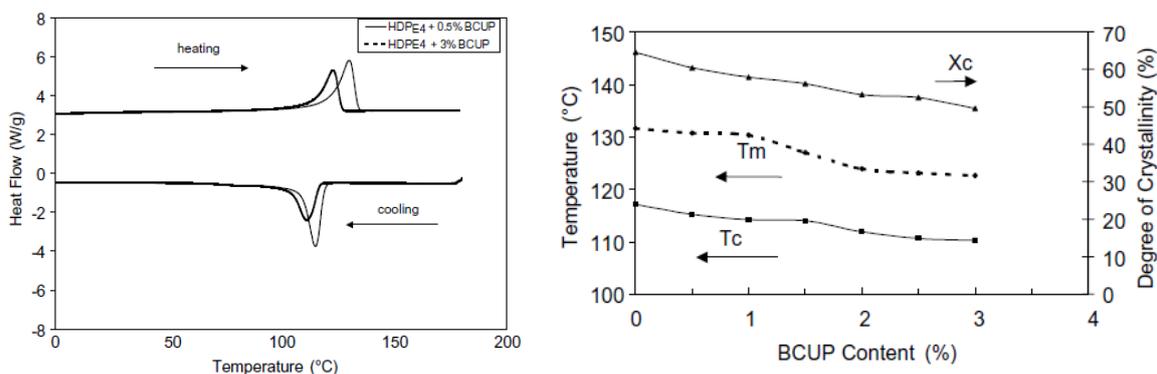


Figure 18 - Thermogrammes DSC de HDPE contenant différents taux de peroxyde (gauche). Variation des températures de fusion, de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction du taux de peroxyde (droite) [59].

II.2.2. Conséquences sur l'architecture macromoléculaire

La réticulation du PE peut être évaluée via la mesure de la fraction de gel, c'est-à-dire la fraction de polymère insoluble [59,61–63]. Zhang et al.[61] ont montré qu'aucune fraction insoluble n'est détectée dans du LDPE lorsque le taux de DCP est inférieur à 0,2 phr ; en revanche, la fraction de gel passe brusquement de 0 à 88% pour des taux de DCP compris entre 0,2 et 0,5 phr, puis se stabilise pour des taux de DCP supérieurs à 0,5 phr.

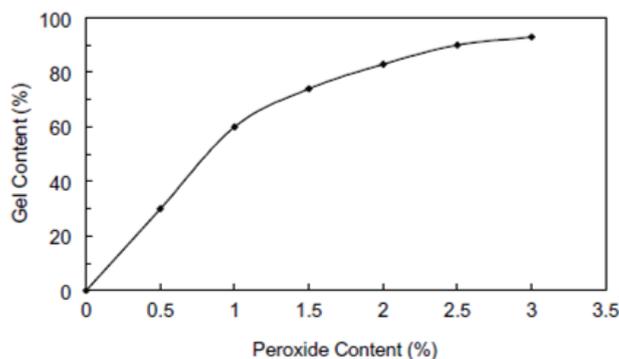


Figure 19 - Fraction de gel en fonction du taux de peroxyde dans du HDPE réticulé [59].

En revanche, dans du HDPE, Khonakdar et al.[59] ont montré que la fraction de gel passe progressivement de 0 à 90% lorsqu'on introduit jusqu'à 2,5% de peroxyde ; au-delà de 2,5% de peroxyde, la fraction de gel a tendance à se stabiliser (Figure 19).

II.2.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques

La stabilité dimensionnelle à haute température du PE réticulé est évidemment améliorée. Tamboli et al.[54] ont aussi montré que la réticulation augmente la résistance à l'impact, à la propagation des fissures et au fluage, sans affecter la contrainte maximale R_m que le polymère peut supporter. Badar et al.[64] et Brody et al.[60] ont relié la diminution de cristallinité et de l'épaisseur des cristaux du PE réticulé au peroxyde avec la diminution du module d'Young, de la limite d'élasticité et de l'élongation à la rupture.

Enfin, Celina et al.[65] ont comparé deux modes de réticulation du PE : la méthode au silane (VTES) et la méthode au DCP. Le PE réticulé au silane semble avoir un réseau de réticulation moins uniforme, ce qui a été confirmé par une fraction de gel plus faible, une phase cristalline plus importante et des propriétés mécaniques semblables au matériau non réticulé. En revanche, le matériau réticulé peroxyde voit ses propriétés mécaniques fortement modifiées (Figure 20) : diminution de l'élongation à la rupture de 1000% à 400% et diminution de la contrainte à la rupture lorsque le taux de DCP augmente, du fait d'une réticulation plus efficace.

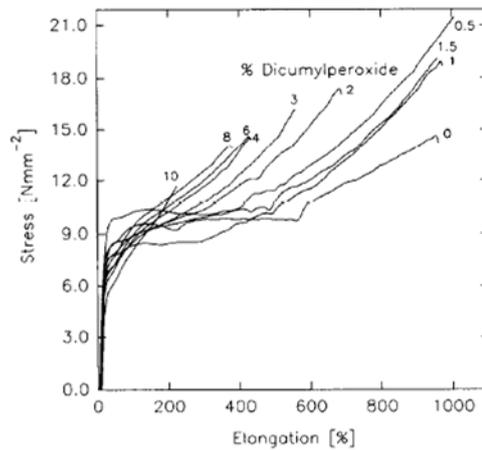


Figure 20 - Courbes contrainte-déformation pour des PE réticulés peroxyde contenant différents taux de DCP [65].

Le polyéthylène réticulé présente de nombreux avantages. Toutefois, contrôler le degré de réticulation est très difficile et le choix du bon agent réticulant est crucial. Le mélange homogène entre le polymère et l'agent réticulant doit être bien réalisé pour assurer une bonne répartition de celui-ci dans la matrice polymère, et donc une densité de réticulation uniforme dans le matériau. Il doit se faire à l'état fondu avant la réaction de réticulation. Enfin, comme tout matériau thermodurcissable, le polyéthylène réticulé n'est donc pas recyclable, étant donné qu'il est infusible et insoluble.

III. Le vieillissement thermique du polyéthylène

Il est connu que les polymères sont sensibles aux facteurs environnementaux tels que la lumière [66–68], la température [69,70], l'oxygène ou encore les irradiations [71–73]. Sous l'effet de ces facteurs, les polymères subissent une évolution d'une ou de plusieurs de leurs propriétés, qui est en général une dégradation de celles-ci. L'étude des mécanismes de dégradation et de l'évolution des propriétés de ces polymères dans les conditions d'utilisation des câbles est donc nécessaire pour proposer des matériaux stables dans le temps et pouvoir garantir les performances des câbles pendant toute leur durée de fonctionnement.

De nombreuses études ont déjà été menées sur le vieillissement du polyéthylène, qu'il soit thermique, radiochimique ou photochimique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, c'est l'impact du vieillissement induit par la température et l'oxygène sur les matériaux constitutifs de l'isolant du câble qui est étudié.

Une première partie est consacrée au mécanisme de thermo-oxydation du PE suivi par la description des conséquences du vieillissement thermique du PE à toutes les échelles : moléculaire, macromoléculaire, microstructurale, morphologique... Nous poursuivrons par

l'étude de l'impact de la présence d'une α -oléfine sur la chaîne de PE sur son vieillissement. Le vieillissement du polyéthylène réticulé et des *blends* de PE seront ensuite présentés. Enfin, la dernière partie est consacrée aux méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères, notamment à l'utilisation de la loi d'Arrhenius.

III.1. Mécanisme de thermo-oxydation du PE

La thermo-oxydation des polymères est le résultat de l'action combinée de la température et de l'oxygène. D'une manière générale, le mécanisme de thermo-oxydation des polymères fait intervenir un mécanisme radicalaire en chaîne, présenté en Figure 21 [74,75].

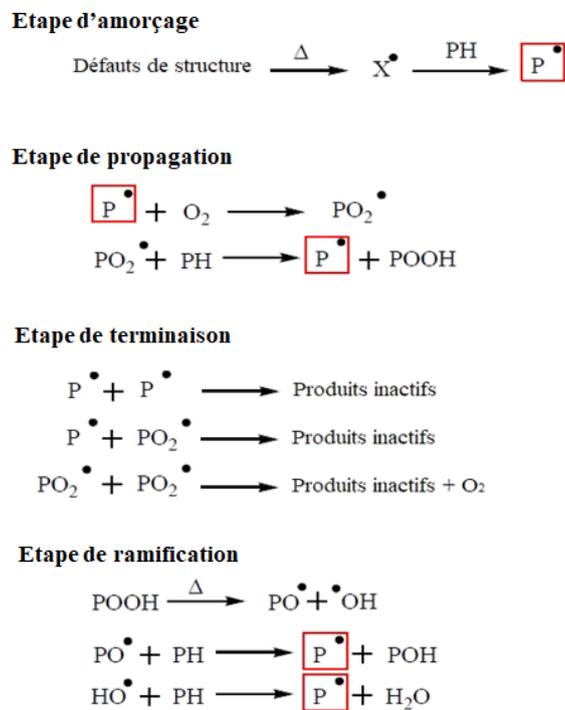


Figure 21 - Mécanisme standard de thermo-oxydation d'un polymère [74,75].

Ce schéma s'applique à l'ensemble des polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés. Il regroupe les réactions élémentaires subies par tout polymère PH sous les effets combinés de la température (Δ) et de l'oxygène (O_2).

III.1.1. Amorçage

Thermiquement, deux modes d'amorçage sont possibles :

- L'amorçage extrinsèque, dû à des impuretés ou des irrégularités de structure. La présence d'impuretés ou d'irrégularités est essentiellement liée au mode de synthèse du polymère (résidus catalytiques, ...).
- L'amorçage intrinsèque, lié à l'homolyse des liaisons du polymère.

Etant donné les énergies de liaison élevées dans le cas du polyéthylène ($E_{C-C} = 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{C-H} = 410 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [76]), en vieillissement thermo-oxydatif, l'amorçage extrinsèque est la plupart du temps l'évènement déclencheur dans le mécanisme de thermo-oxydation. L'amorçage conduit à la formation d'un radical P^\bullet suite à l'arrachement d'un hydrogène du polymère PH.

III.1.2. Propagation

Ensuite, l'étape de propagation fait intervenir deux étapes :

- Addition d'oxygène sur le radical alkyle formé lors de l'étape d'amorçage pour former un radical peroxyde PO_2^\bullet instable. La vitesse de cette réaction est très élevée.
- Arrachement d'un hydrogène de la chaîne de polymère PH conduisant à la formation d'un hydroperoxyde POOH et d'un macroradical P^\bullet .

III.1.3. Ramification

Les hydroperoxydes sont en effet des entités instables en raison de la faible énergie de liaison O-O ($E_{O-O} = 146 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [76]), ils peuvent se décomposer spontanément sous l'effet de la température.

Lors de l'étape de ramification, les hydroperoxydes se décomposent, ce qui entraîne la formation de nouveaux radicaux qui permettent d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation.

Les hydroperoxydes jouent par ailleurs un rôle clé dans l'oxydation des polymères puisqu'ils sont le produit d'oxydation primaire conduisant à la formation d'autres produits d'oxydation (alcools, cétones, acides carboxyliques...).

La décomposition des hydroperoxydes peut être uni-moléculaire (les radicaux formés s'insèrent à nouveau dans la boucle d'oxydation, Figure 22) ou bi-moléculaire (Figure 23) [77–79].

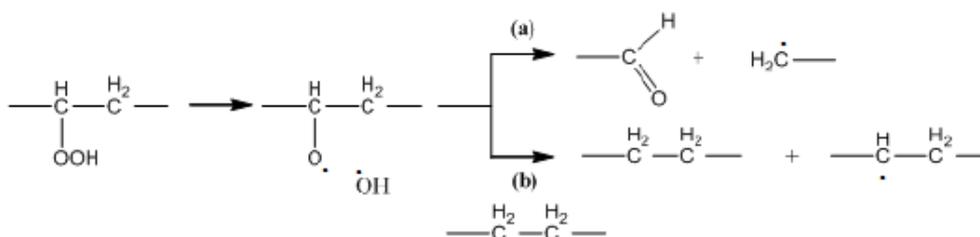


Figure 22 - Réaction de décomposition uni-moléculaire des hydroperoxydes [79].

Colin et al.[79] ont mis en évidence l'importance de la température sur le mode de décomposition des hydroperoxydes dans la thermo-oxydation du PE. A température ambiante,

la décomposition des hydroperoxydes se déroule essentiellement selon un mécanisme bi-moléculaire. Lorsque la température augmente, la décomposition uni-moléculaire des hydroperoxydes n'est plus à négliger [79,80].

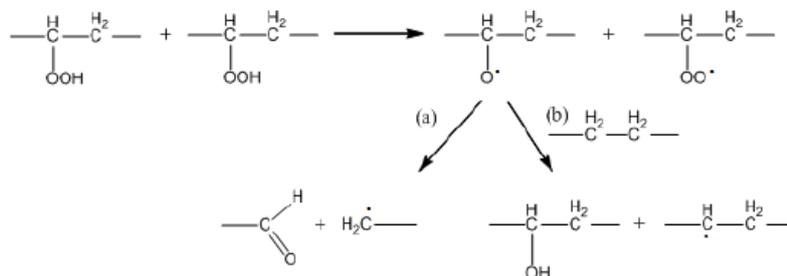


Figure 23 - Réaction de décomposition bi-moléculaire des hydroperoxydes [79].

Colin et al.[79] définissent une concentration critique en hydroperoxydes $[\text{POOH}]_c$ telle que :

- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est inférieure à la valeur critique, alors le mode de décomposition uni-moléculaire prédomine.
- Si la concentration initiale en hydroperoxydes est supérieure à la valeur critique, alors la décomposition devient bi-moléculaire.

Lors de la décomposition uni-moléculaire des hydroperoxydes, la coupure en β du radical alcoyle se produit, ce qui entraîne la formation d'un aldéhyde et d'un radical alkyle primaire [81] (Figure 24) :

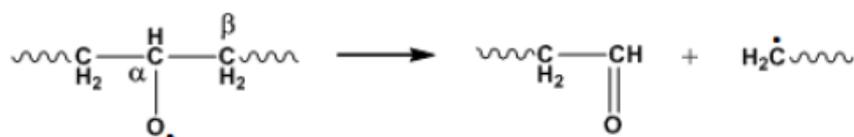


Figure 24 - Décomposition uni-moléculaire des hydroperoxydes : réaction de β -scission [79].

La large proportion de groupements carboxyliques présents dans le polyéthylène oxydé est due à l'oxydation des groupements aldéhydes (Figure 25) :



Figure 25 - Oxydation des groupements aldéhydes lors de la thermo-oxydation du PE.

III.1.4. Terminaison

Enfin, les réactions de terminaison consistent en la désactivation des radicaux libres résiduels en produits inactifs (Figure 26). Les réactions de propagation s'arrêtent lorsque les radicaux générés réagissent entre eux pour donner des espèces stables, insensibles à l'oxydation.

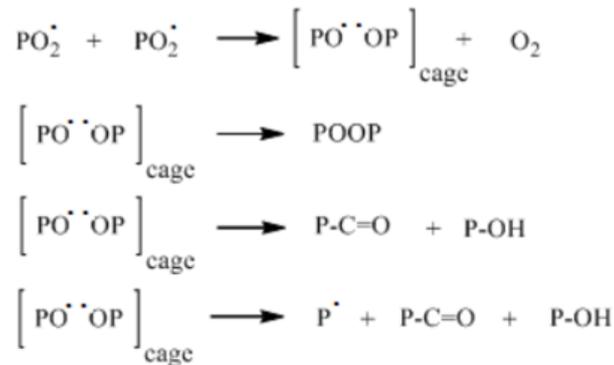


Figure 26 - Réactions de terminaison [74,75].

III.2. Conséquences du vieillissement thermique du PE

III.2.1. Conséquences à l'échelle moléculaire

Comme nous l'avons vu précédemment, la décomposition des hydroperoxydes formés lors de l'oxydation du polyéthylène engendre la formation de différents produits d'oxydation, tels que les alcools, les cétones, les acides carboxyliques, les aldéhydes mais aussi les esters et les lactones.

Ces différents produits d'oxydation ont notamment été mis en évidence par Gardette et al.[82] par spectroscopie IR et traitements de dérivations chimiques. Le mécanisme proposé pour la thermo-oxydation du PE est présenté en Figure 27 [82].

Les produits d'oxydation carbonylés formés ont été identifiés en spectroscopie IR [82–97] : les acides carboxyliques à 1713 cm^{-1} , les cétones à 1720 cm^{-1} , les esters à 1735 cm^{-1} et les lactones à 1780 cm^{-1} (Figure 28).

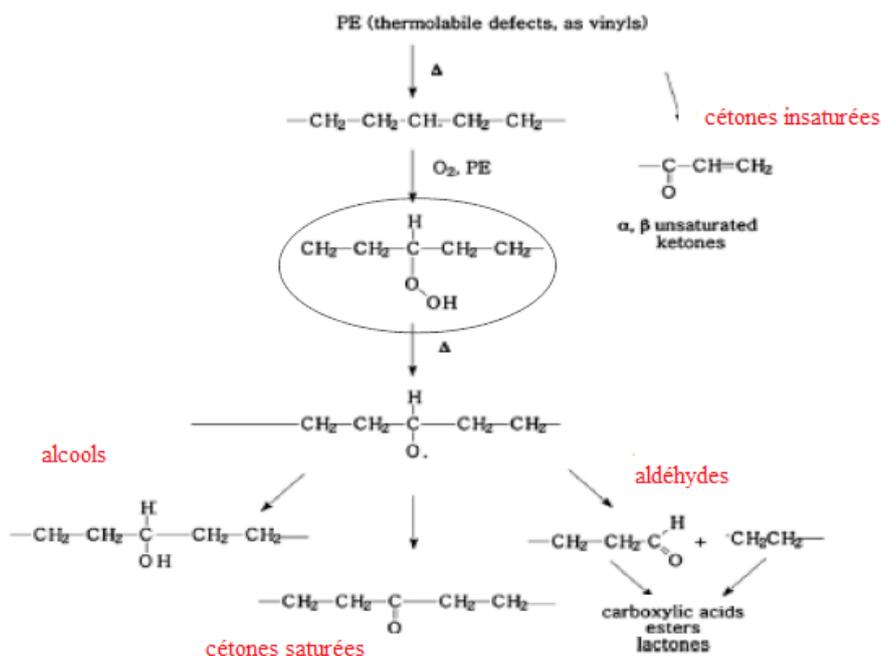


Figure 27 - Mécanisme de thermo-oxydation du PE proposé par Gardette et al.[82].

La formation de groupements hydroxyles O-H entre 3000 et 3500 cm^{-1} durant la thermo-oxydation du PE est également rapportée dans ces études [83–87,90,92]. Ces bandes de vibration sont attribuées aux alcools et aux hydroperoxydes résiduels formés durant la thermo-oxydation.

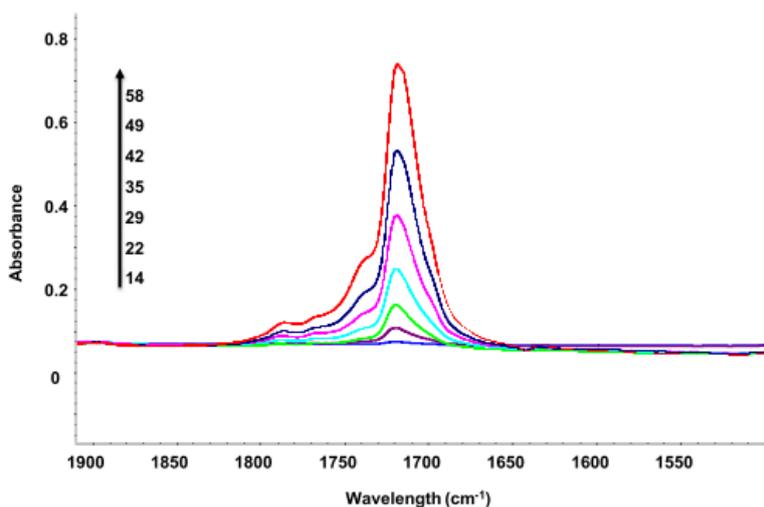


Figure 28 - Evolution du spectre IR du PE dans la zone des carbonyles ($1900\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$) lors de la thermo-oxydation à 100°C entre 0 et 58 heures [82].

Gardette et al.[82] ont également remarqué des modifications en spectroscopie UV-visible durant le vieillissement thermique du PE. Un maximum d'absorption à 275 nm qui peut correspondre à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ dans les cétones $\alpha\text{-}\beta$ insaturées, se développe durant la

thermo-oxydation, indiquant la formation de cétones conjuguées au cours du vieillissement (Figure 29). Cela a également été constaté par Suresh et al.[93], qui ont montré que des échantillons de PE thermo-oxydés à 70°C voient leur spectre UV-visible se décaler vers les plus grandes longueurs d'onde au cours du vieillissement (« *red shift* »), ce qui indique la formation de produits conjugués.

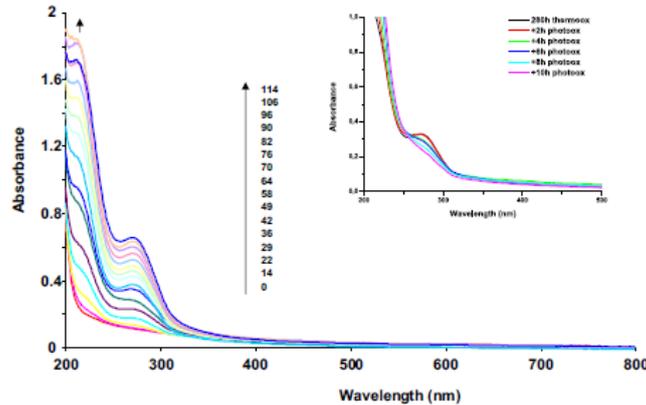


Figure 29 - Evolution du spectre UV-visible du PE durant la thermo-oxydation à 100°C entre 0 et 114 heures [82].

III.2.2. Conséquences à l'échelle microstructurale

La thermo-oxydation provoque des modifications importantes des propriétés thermiques et de la microstructure du PE.

Plusieurs auteurs ont observé une augmentation du taux de cristallinité lors du vieillissement thermique du PE, qui serait une conséquence des coupures de chaînes dans la phase amorphe [86,88,91,92,98,99]. A titre d'exemple, Weon et al.[92] ont mesuré par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 39 à 47% après 7200 h de vieillissement thermique à 100°C. Les auteurs évoquent plusieurs mécanismes pouvant en être responsables pendant le vieillissement thermique : le recuit et la chimicristallisation. Le recuit correspond à une réorganisation de la microstructure due à la fusion partielle des cristaux et à la coalescence des lamelles les plus fines. La chimicristallisation est un phénomène de cristallisation secondaire provenant des courts segments de chaînes libérés par les coupures de chaînes et migrant vers la surface de la phase cristalline. La distinction entre ces deux phénomènes est délicate, ce qui conduit parfois à des ambiguïtés d'interprétation dans la littérature.

C'est pourquoi les mesures de DSC sont généralement complétées par des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin d'avoir une compréhension plus fine de

la microstructure. D'autres auteurs [83,100] ont ainsi observé une diminution de la longue période L_p durant le vieillissement thermique de PE à 100°C (Figure 30). Ces auteurs expliquent que le recuit et la chimicristallisation sont tous deux responsables de l'augmentation de cristallinité du PE lors du vieillissement. En effet, durant les premières heures de vieillissement, le PE serait tout d'abord soumis à un phénomène de recuit, durant lequel la cristallinité augmente peu mais la longue période L_p diminue. Par contre, lorsque le temps de vieillissement augmente, les coupures de chaînes sont alors suffisamment importantes pour permettre l'accroissement de la phase cristalline par chimicristallisation et ainsi faire augmenter le taux de cristallinité du PE.

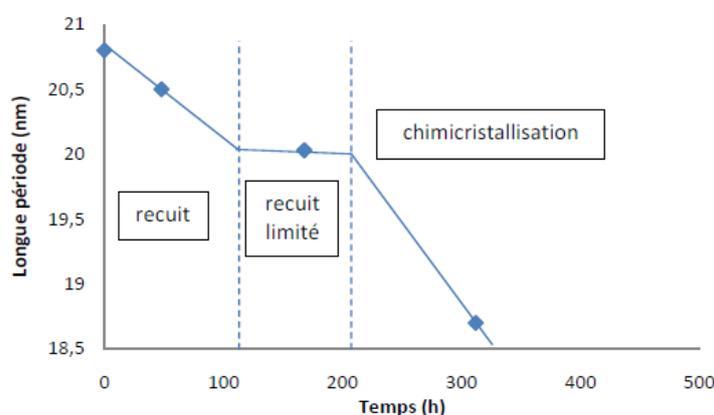


Figure 30 – Evolution de la longue période (L_p) au cours du vieillissement thermique du PE à 100°C dans l'air [100].

L'augmentation du taux de cristallinité lors du vieillissement thermique du PE s'accompagne généralement d'une augmentation de la température de fusion T_f et de l'apparition d'un épaulement au-dessus de la température de vieillissement [86,91,92,100,101] (Figure 31). L'augmentation de la T_f est attribuée à un épaissement des lamelles cristallines au cours du vieillissement selon la relation de Gibbs-Thomson. L'apparition de l'épaulement au voisinage de la température de vieillissement est généralement attribuée au phénomène de recuit, qui provoque une réorganisation de la microstructure et un épaissement des lamelles pré-existantes.

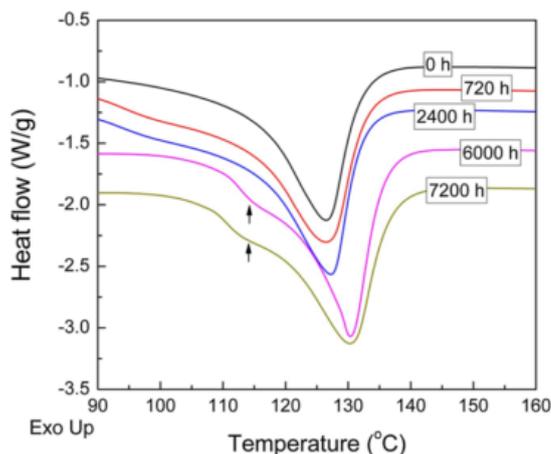


Figure 31 - Thermogrammes DSC d'un PE linéaire au cours du vieillissement thermique à 100°C dans l'air [92].

III.2.3. Conséquences à l'échelle macromoléculaire

Quelques études se sont penchées sur les variations de masses molaires M_n et M_w du PE au cours du vieillissement thermo-oxydant. En effet, ces grandeurs sont de bons indicateurs pour savoir si les coupures de chaînes et/ou la réticulation sont les mécanismes qui prédominent lors du vieillissement.

Fayolle et al.[102] se sont intéressés aux coupures de chaînes induites par le vieillissement thermo-oxydatif de PE haute densité à 80°C et 90°C. Des essais de rhéologie à l'état fondu leur ont permis de déterminer la distribution des masses moléculaires ainsi que les valeurs des masses moléculaires moyennes M_n et M_w (Figure 32). Ils ont trouvé que M_n et M_w diminuaient au cours du temps de vieillissement en raison d'un processus prédominant de coupures de chaînes. Cependant, ils ont aussi observé une augmentation significative de l'indice de polydispersité I_p indiquant la présence d'une réticulation secondaire. En effet, dans le cas d'un processus de coupures de chaînes « pur », I_p devrait diminuer jusqu'à une valeur asymptotique de 2. Ainsi, un phénomène de réticulation secondaire se produirait en même temps que les coupures de chaînes.

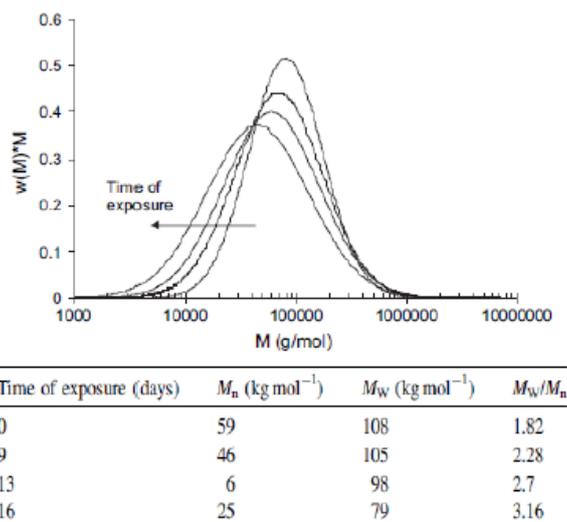


Figure 32 - Distribution des masses molaires déterminées par rhéologie à l'état fondu après plusieurs temps de vieillissement de PE à 80°C dans l'air et valeurs des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) obtenues [102].

La diminution de M_n et M_w au cours du vieillissement thermique du PE a également été observé par d'autres auteurs [86,100,103]. Selon Khabbaz et al.[86], l'existence d'un phénomène de réticulation en thermo-oxydation n'est que très rarement mis en évidence car la densité de réticulation reste très faible, c'est-à-dire largement inférieure aux densités de réticulation habituellement observées pour un PE réticulé sous irradiation gamma par exemple.

Par conséquent, même si des réactions de réticulation se produisent au cours du vieillissement, leur impact sur les propriétés du PE est tellement faible que l'on peut considérer que les coupures de chaînes sont le mécanisme prédominant lors du vieillissement thermique du PE.

III.2.4. Conséquences sur la morphologie

Le vieillissement thermo-oxydant du polyéthylène provoque des modifications aux échelles moléculaires, macromoléculaires et macroscopiques qu'il est possible d'imager par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM).

Les travaux de Weon et al.[92] montrent des images MEB de la surface de polyéthylène vieillis thermiquement à 100°C. Elles indiquent une surface fragile avec beaucoup de micro-craquelures. La migration d'additifs due à la thermo-dégradation est également observée. Les images MEB de Suresh et al.[93] montrent également de nombreuses fissures et craquelures à

la surface du matériau, alors que le PE non vieilli présente une surface lisse et exempte de défauts (Figure 33). Des images d'AFM en mode tapping ont révélé une augmentation de la rugosité de surface avec le temps de vieillissement thermique (21 nm pour du PE non vieilli et 32 nm après 35 jours de thermo-oxydation à 70°C).

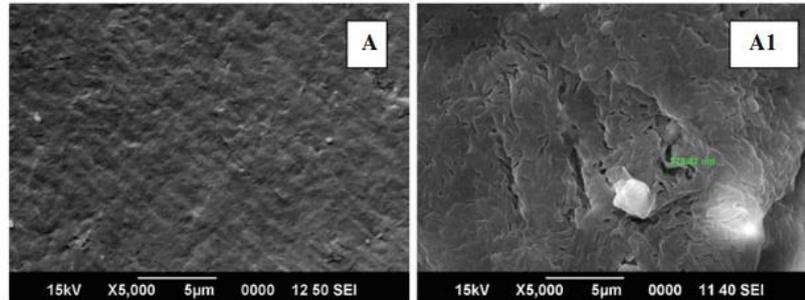


Figure 33 - Images MEB de la surface de PE avant vieillissement (A) et après vieillissement à 70°C (A1) [92].

Des images de microscopie confocale réalisées par Grabmayer et al.[87] ont mis en évidence une structure en forme d'aiguilles à la surface du PE thermo-oxydé pendant 864h à 115°C (Figure 34). Les échantillons présentaient une fine couche « poudreuse » sur la surface après le vieillissement. Des analyses HPLC ont permis d'identifier cette poudre, qui correspond aux aiguilles observées en microscopie, comme l'antioxydant du polymère qui a migré du bulk à la surface durant le vieillissement thermique.

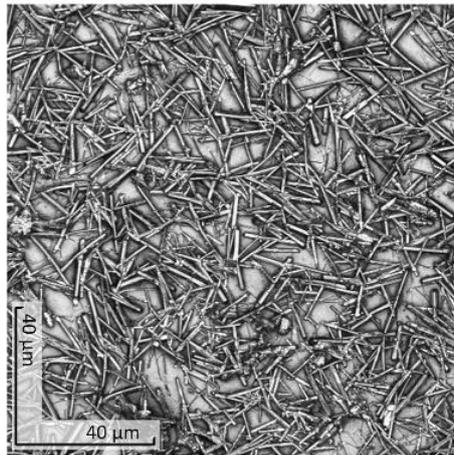


Figure 34 - Image de microscopie confocale de PE thermo-oxydé pendant 864 h à 115°C [87].

III.2.5. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Les modifications à l'échelle moléculaire induites par la thermo-oxydation du polyéthylène ont un impact sur sa microstructure. Cela provoque naturellement des modifications des propriétés mécaniques.

Weon et al.[92] ont constaté, après 6000 h de vieillissement de LLDPE à 100°C, une augmentation de 26% de la contrainte maximale avant rupture R_m , et une diminution de 14% de l'élongation à la rupture. Les échantillons vieillis ont également une dureté supérieure à des échantillons non vieillis. Ces résultats s'expliquent essentiellement par l'augmentation de la cristallinité lors du vieillissement. Les travaux de Suresh et al.[93] et de Chabira et al.[91] ont également montré les mêmes résultats sur du LDPE thermo-oxydé à 70°C (Figure 35). Un comportement de plus en plus fragile est observé au cours du vieillissement. Après 5 mois à 70°C, les échantillons n'ont plus de déformation plastique, et cassent brutalement. Les mêmes conclusions ont été rapportées dans d'autres études [88,98,100].

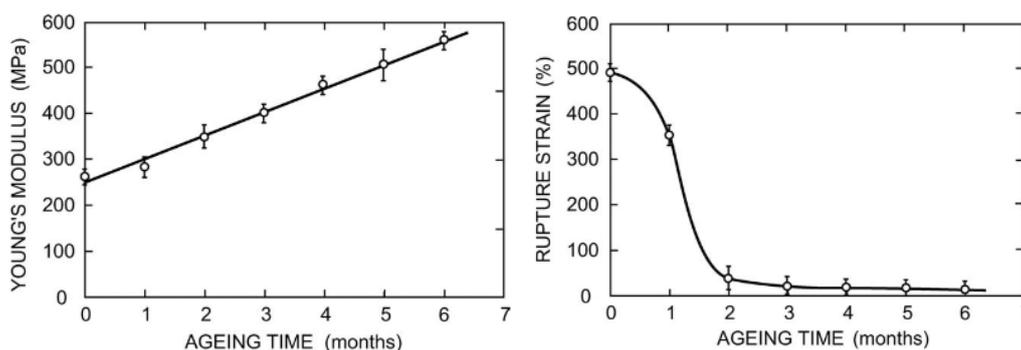


Figure 35 - Evolutions du module d'Young (gauche) et de l'allongement à la rupture (droite) en fonction du temps de vieillissement de LDPE à 70°C [91].

III.3. Influence de l' α -oléfine sur le vieillissement du PE

Dans une moindre mesure, l'influence de la présence d'une α -oléfine sur la chaîne de PE sur les mécanismes de vieillissement thermique a également été étudiée.

III.3.1. Influence des conditions d'extrusion

Al-Malaika et al.[35,104] ont étudié l'effet du taux d'octène sur la formation des produits d'oxydation carbonylés lors de l'extrusion des polymères à différentes températures (Figure 36). Aux faibles températures d'extrusion, tous les matériaux ont un comportement similaire, quelle que soit la quantité d'octène, avec des réactions de réticulation prédominantes. A des

températures plus élevées, le comportement des polymères change en fonction de leur taux d'octène. Les polymères contenant beaucoup d'octène ont un mécanisme prédominé par les coupures de chaînes et contiennent plus de produits d'oxydation (absorbance de la liaison C=O plus élevée dans le copolymère mV-28), tandis que le comportement des polymères contenant peu d'octène est toujours prédominé par les réticulations. Ils ont expliqué ce comportement par le taux de groupements vinyles plus faible dans le copolymère mV-28, conduisant à moins de réactions de réticulations dans ce matériau et à plus de coupures de chaînes.

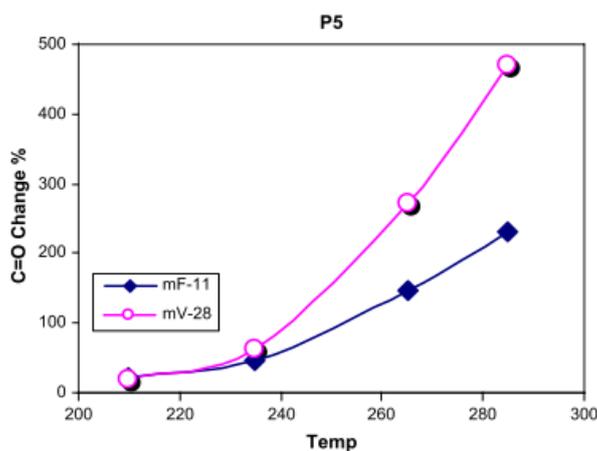


Figure 36 - Evolution de l'absorbance de la liaison C=O dans un copolymère contenant peu d'octène (bleu-mF-11) et dans un copolymère contenant beaucoup d'octène (rose-mV-28) en fonction de la température d'extrusion [104].

III.3.2. Vieillessement thermique

Acevedo et al.[105] ont étudié l'influence du taux d' α -oléfine lors du vieillissement thermique à 60°C de HDPE, LDPE et de copolymères d'éthylène et d' α -oléfine (1-hexène et 1-octadécène). Ils ont montré une diminution de l'élongation à la rupture après vieillissement pour tous les polymères. En revanche, les polymères ayant la plus grande quantité d' α -oléfine ont une élongation à la rupture plus élevée que les autres polymères après vieillissement. Ils expliquent cela par le fait que les matériaux ayant le plus de comonomère ont plus de phase amorphe, permettant au polymère de subir de plus longues déformations. Ils ont également remarqué, par spectroscopie IR, que plus le polymère contient de comonomère, plus la vitesse de dégradation est importante. Toutefois, le manque de points expérimentaux d'une part, et les différences d'allure entre les courbes (pas de période d'induction dans le cas de l'homopolymère « métallocène ») rend les interprétations données par les auteurs très discutables.

Peu d'études portent sur le comportement de copolymères éthylène-butène ou éthylène-octène lors du vieillissement thermo-oxydant. En revanche, d'autres modes de vieillissement ont été étudiés sur ce type de matériaux : par exemple, le vieillissement par irradiation gamma ou le vieillissement photochimique.

III.3.3. Vieillessement radiochimique

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du taux d'octène sur le comportement de copolymères éthylène-octène lors du vieillissement par radiations [29,106]. Ce type de vieillissement provoque des réactions de réticulation dans le matériau, faisant ainsi augmenter sa fraction de gel. A dose d'irradiation constante, plus le taux d'octène est élevé dans le copolymère, plus sa fraction de gel est élevée. En effet, le taux de carbones tertiaires étant plus élevé dans les copolymères contenant beaucoup de branchements, plus de radicaux sont formés lors de l'irradiation, ce qui peut expliquer, selon ces auteurs, que la densité de réticulation soit plus élevée dans les copolymères contenant beaucoup d'octène. Lorsque la dose d'irradiation augmente, la fraction de gel augmente également, ce qui indique que les matériaux sont de plus en plus réticulés. En revanche, Vachon et al.[106] ont montré qu'au-delà d'une certaine dose d'irradiation (100 kGy dans leur étude), les matériaux sont alors plus soumis à des coupures de chaînes qu'à des réticulations, faisant ainsi diminuer leur fraction de gel. De plus, les copolymères contenant le plus de branchements sont plus sensibles à la dégradation à forte dose d'irradiation.

III.3.4. Vieillessement photochimique

Liu et al.[107] ont étudié l'effet du taux d'octène dans le copolymère sur son comportement durant la photodégradation. Ils ont montré que quel que soit le taux d'octène, le mécanisme de photooxydation reste inchangé. Les produits d'oxydation formés sont les mêmes et dans les mêmes proportions. En revanche, selon ces auteurs, les coupures de chaînes sont plus importantes lorsque le taux d'octène augmente dans le copolymère. Comme dans le cas du vieillissement thermique [105] et radiochimique [29,106], les auteurs ont attribué cela à l'augmentation du nombre de carbones tertiaires, et donc de radicaux formés, dans les copolymères contenant plus d'octène. Les thermogrammes DSC montrent que, pour tous les échantillons, le photovieillessement provoque une augmentation de la T_f et du taux de cristallinité (Figure 37). En revanche, ces valeurs augmentent de façon moins importante lorsque le taux d'octène augmente dans le copolymère. Des mesures d'ATG et de traction uniaxiale ont également montré que la stabilité thermique et les propriétés mécaniques

(module d'Young, élongation à la rupture...) des échantillons diminuent après vieillissement, et que les effets sont d'autant plus importants que le taux d'octène est élevé dans le copolymère. **En résumé, la photostabilité des copolymères est réduite lorsque l'on augmente le taux d'octène.**

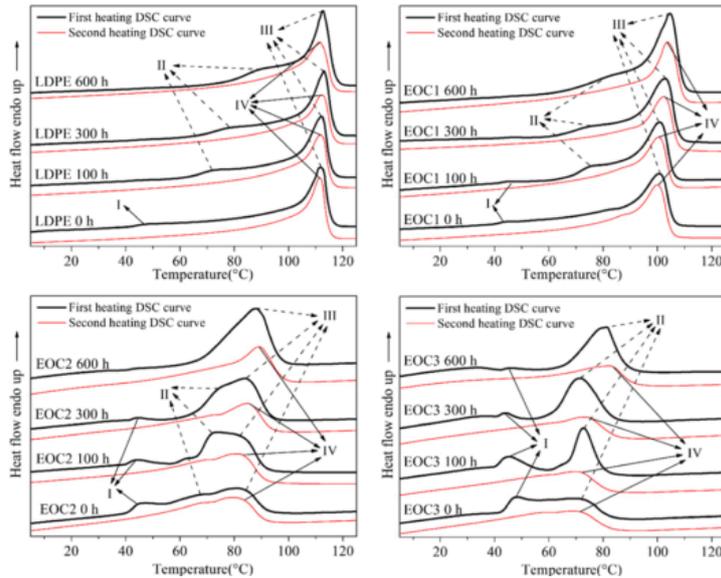


Figure 37 - Thermogrammes DSC de copolymères éthylène-octène contenant différents taux d'octène en fonction de la durée d'irradiation sous UV [107].

III.4. Vieillissement du PE réticulé

III.4.1. Conséquences sur la structure chimique

Boukezzi et al.[108] ont étudié l'impact du vieillissement thermique de PE réticulé au peroxyde à différentes températures : en-dessous et au-dessus de sa température de fusion. Ils ont observé par spectroscopie IR la formation de produits d'oxydation carbonylés, comme dans le PE non réticulé, et la diminution de la bande d'absorption à 1305 cm^{-1} a été attribuée à la perte de l'acétophénone (sous-produit de décomposition du DCP) par évaporation lors du vieillissement. Le vieillissement thermique provoque plus de modifications du spectre IR lorsqu'il est effectué au-dessus de la température de fusion du polymère.

Perthué et al.[109] ont également étudié le vieillissement thermique à 90°C de LLDPE réticulés peroxyde. L'évolution des spectres IR et UV-visible au cours du vieillissement thermique sont similaires au cas du PE non réticulé (Figure 38).

Un mécanisme de coupures de chaînes est mis en évidence par ces auteurs lors de la thermo-oxydation du PE réticulé.

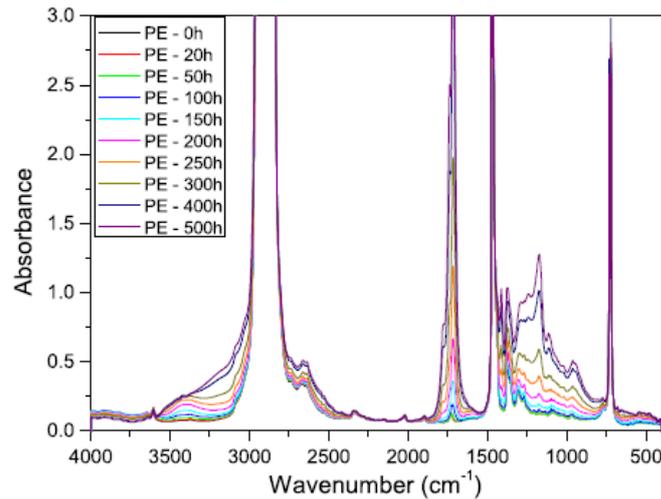


Figure 38 - Evolution du spectre IR du LLDPE réticulé peroxyde au cours du vieillissement thermique à 90°C [108].

III.4.2. Conséquences sur la microstructure

Boukezzi et al.[110] ont également suivi par DSC l'impact du vieillissement thermique de PE réticulé peroxyde. Le vieillissement à $T < T_f$ provoque une légère augmentation du taux de cristallinité par effet de recuit, l'augmentation de température favorisant la mobilité des chaînes et donc la cristallisation de celles-ci sans fondre les grosses cristallites existantes. En revanche, le vieillissement à $T > T_f$ provoque une diminution de la T_f et du taux de cristallinité (Figure 39). Les auteurs attribuent ce phénomène à une forte dégradation qui se produit à la surface des lamelles cristallines, augmentant leur énergie de surface et réduisant ainsi leur température de fusion.

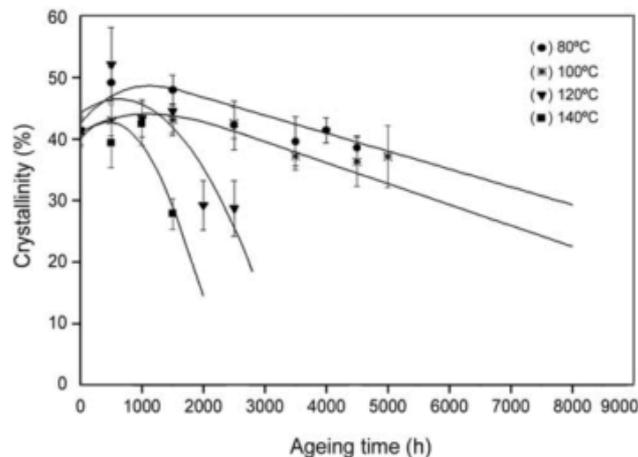


Figure 39 - Evolution du taux de cristallinité du XLPE en fonction du temps de vieillissement à $T < T_f$ (80°C, 100°C) et à $T > T_f$ (120°C, 140°C). [110].

Perthué et al.[109] ont également étudié l'impact du vieillissement thermique à 90 C de LLDPE réticulé peroxyde sur ses propriétés thermiques suivies par DSC (Figure 40). Lors du vieillissement, les auteurs ont constaté une augmentation du taux de cristallinité et de la T_f qui ont été attribuées à un phénomène de chimicristallisation.

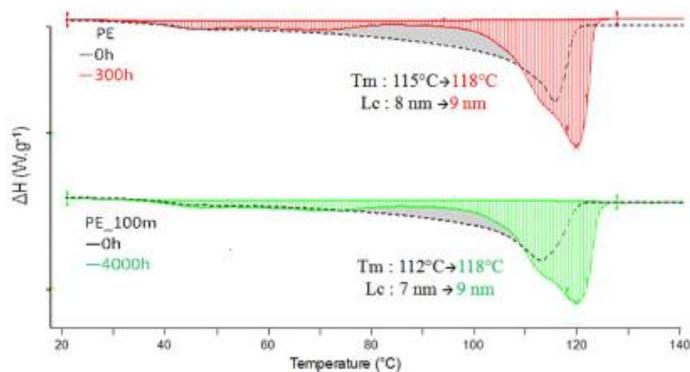


Figure 40 - Thermogrammes DSC de PE réticulé peroxyde avant et après thermo-oxydation à 90 C [109].

III.4.3. Conséquences sur l'architecture macromoléculaire

Celina et al.[65] ont caractérisé la dégradation de PE réticulé au peroxyde et au silane par thermo-oxydation à 90 C et par photo-oxydation sous UVB. Les deux voies de réticulation ont montré des différences significatives de propriétés entre les deux PE à l'état initial. Cette disparité provoque également des comportements différents lors de la dégradation thermique ou photochimique des matériaux. Le mécanisme prédominant est ici la coupure de chaine, comme l'ont confirmé Perthué et al.[109] et Figueroa et al.[111].

Le PE réticulé silane est plus sensible au vieillissement et se dégrade de manière hétérogène. En effet, les diminutions de fraction de gel (Figure 41) et des propriétés mécaniques lors du vieillissement sont brutales, ce qui traduit un processus hétérogène et un réseau non uniforme, certaines zones du matériau étant plus réactives, plus sensibles à l'oxydation. La fragmentation du réseau par des coupures de chaînes spatialement hétérogènes conduit plus facilement à un matériau soluble.

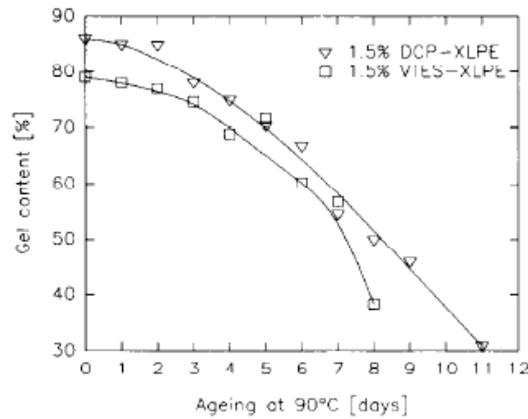


Figure 41 - Variation de fraction de gel lors de la thermo-oxydation à 90°C pour des PE réticulés silane (VTES) et peroxyde (DCP) [65].

Boukezzi et al.[112] observent une forte fragilisation du PE réticulé au cours du vieillissement thermique (diminution de l'élongation à la rupture (de 600% à 250% après 3500 h de vieillissement à 120°C) et de la contrainte maximale R_m . L'effet est d'autant plus important que la température de vieillissement est élevée. La diminution d'élongation à la rupture après vieillissement a également été mise en évidence par Zamotaev et al.[113] sur du PE réticulé peroxyde thermooxydé à 155°C, et par Celina et al.[114] sur des PE réticulés formulés pour l'isolation de câbles au cours de la radiothermo-oxydation de l'ambiante à 120°C.

Perthué et al.[109] rapportent que la thermo-oxydation du PE réticulé à 90°C provoque une augmentation de la dureté Vickers (de 80 à 110 MPa après 400h à 90°C) et du module d'Young (de 0,30 à 0,60 GPa après 400h à 90°C) (Figure 42), ainsi qu'une forte diminution de l'élongation à la rupture. Après 400h de vieillissement à 90°C, des fissures empêchent toute mesure de propriétés mécaniques. Ce comportement est relié à l'augmentation du taux de cristallinité observé précédemment par ces auteurs au cours du vieillissement.

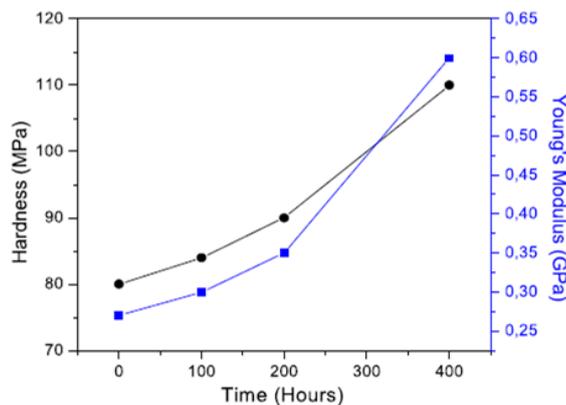


Figure 42 - Microdureté Vickers et module d'Young mesurés au cours du vieillissement thermique à 90°C de PE réticulé [109].

III.5. Vieillessement des blends de polymères

Le vieillissement thermique de blends de polyéthylènes n'a pas ou peu été étudié dans la littérature. En revanche, d'autres types de vieillissement (photochimique, radiochimique) ont fait l'objet de quelques travaux. Plus généralement, le comportement de blends contenant du PE en vieillissement a été également étudié.

III.5.1. Cas des blends de PE

Suarez et al.[115] ont étudié les propriétés thermiques d'un blend 75/25 LDPE/HDPE vieilli par irradiation gamma. Le vieillissement provoque une diminution des températures de fusion de chacun des PE et du taux de cristallinité global du blend (Figure 43). En revanche, l'endotherme de fusion du blend avant vieillissement présente un comportement bimodal, avec deux tailles de cristallites bien distinctes correspondant à celles du LDPE et du HDPE. Après irradiation, les pics de fusion se rapprochent et tendent à se confondre. Selon ces auteurs, les chaînes plus courtes créées lors du vieillissement conduisent à une homogénéisation de la structure macromoléculaire, ce qui conduit à une distribution de tailles de cristaux plus large.

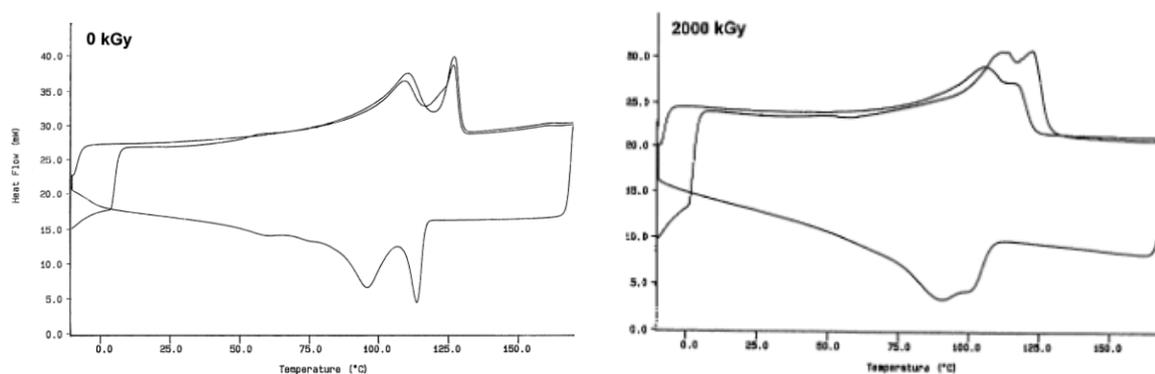


Figure 43 - Thermogrammes DSC du blend 75/25 LDPE/HDPE avant vieillissement (gauche) et après vieillissement radiochimique à forte dose (droite) [115].

III.5.2. Cas des blends de polymères

Pospíšil et al.[116] ont réalisé une revue sur la dégradation et le vieillissement de blends de polymères. Ils ont notamment remarqué que la dégradation des blends est influencée par les conditions de vieillissement, la structure des polymères et la co-réactivité potentielle des polymères ou de leurs produits de dégradation, qui peuvent créer de nouvelles espèces ou influencer, de façon positive ou négative, la stabilité finale du blend. Ils ont trouvé que dans les blends de polyoléfines, l'additivité des effets est prédominante. Les blends sont donc plus

susceptibles à la dégradation que les polymères seuls, comme par exemple les blends PVC/EVA et PS/PMMA.

Singh et al.[117] ont étudié le comportement de blends LLDPE/PLLA durant la thermo-oxydation à 70°C. Ils ont observé que lorsque le % de PLLA augmente dans le blend, la stabilité thermo-oxydative du blend diminue. Le PLLA est plus sensible à la thermo-oxydation que le LLDPE. En revanche, l'ajout d'un agent compatibilisant dans le blend (de type anhydride maléique greffé sur le LLDPE) améliore la résistance du blend contre la thermo-oxydation. Cela provient de la dispersion plus uniforme du PLLA dans la matrice LLDPE en présence du compatibilisant, qui empêche la diffusion de l'oxygène atmosphérique dans le blend et retarde ainsi les réactions d'oxydation.

D'autres études ont montré des résultats pour lesquels les blends présentent des propriétés moins intéressantes que les homopolymères, notamment une moins bonne stabilité au cours du vieillissement thermo-oxydant. Sirisinha et al.[118] ont remarqué que les propriétés mécaniques (module d'Young) et la dureté diminuent lors du vieillissement thermique de blends de polyéthylène et de caoutchouc naturel. La diminution est plus marquée pour les blends contenant le plus de caoutchouc naturel, alors que peu de modifications sont observées après vieillissement thermique de PE pur ou de PE contenant très peu de caoutchouc. Hassanpour et al.[119] ont remarqué que des blends de PE et d'EVA irradiés à fortes doses par faisceaux d'électrons, vieillis dans l'eau à 95°C pendant 1000 h puis vieillis à 140°C dans l'air étaient plus dégradés que le PE seul ayant subi les mêmes conditions (Figure 44). Par contre, à faible dose d'irradiation, moins de dégradation et une meilleure stabilité thermique est constatée dans les blends après thermo-vieillissement par rapport au PE pur.

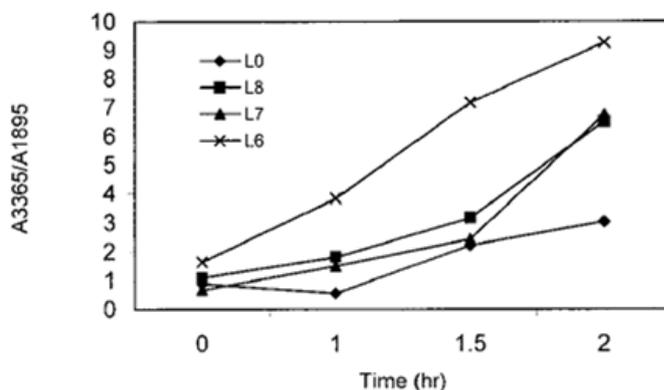


Figure 44 – Variation de l'absorbance des groupements hydroxyles dans des blends LDPE/EVA irradiés à 140 kGy, vieillis dans l'eau à 95°C pendant 1000 h puis à 140°C dans l'air [119] (L0 = LDPE pur, L8 = 80/20 LDPE/EVA, L7 = 70/30 et L6 = 60/40).

Enfin, Salehiyan et al.[120] ont étudié par rhéologie la dégradation thermo-oxydative de blends polyéthylène/polyamide. Ils ont montré que, bien que des mécanismes de thermo-oxydation aient été présentés pour le PE et le PA seuls (coupures de chaînes et/ou réticulation), le cas des blends est plus complexe, et la prise en compte des réactions à l'interphase entre le PE et le PA est primordiale. En revanche, ces réactions sont encore méconnues et difficiles à investiguer. Cela a également été souligné par Therias et al.[121] dans le cas de la photo-oxydation de blends polyéthylène/polyamide. En effet, dans cette étude, les blends ont présenté des cinétiques de photo-dégradation plus rapides que les homopolymères seuls. Cela a été montré par des mesures de spectroscopie IR et des essais de traction. Les radicaux créés par l'oxydation du PA peuvent amorcer l'oxydation des chaînes de PE, qui se photo-oxydent plus rapidement dans le blend. Cela indique clairement que des réactions d'oxydation se produisent à l'interphase entre le PE et le PA dans le blend.

III.6. Prédiction et prévision de la durée de vie du PE

Prédire ou prévoir la durée de vie des matériaux polymères est primordial, notamment dans un contexte industriel : il est en effet impératif de connaître la durée de vie d'un matériau, c'est-à-dire la durée pendant laquelle il va pouvoir remplir sa fonction d'usage sans être dégradé au point qu'il perde les propriétés pour lesquelles il est utilisé. L'enjeu est particulièrement important dans le secteur de l'énergie nucléaire, où la durée de vie des centrales et leur sécurité dépend directement des matériaux qui les constituent. Il est nécessaire de pouvoir évaluer la durabilité des matériaux, mais aussi de prévoir leur éventuel remplacement.

Pour pouvoir prévoir la durée de vie d'un polymère, il est nécessaire la plupart du temps de recourir à des méthodes de vieillissement accéléré, et d'utiliser un modèle qui permette d'extrapoler ce vieillissement accéléré au vieillissement naturel du matériau dans ses conditions d'utilisation. Cela suppose que le vieillissement accéléré mis en œuvre soit représentatif du vieillissement du matériau dans ses conditions d'usage, c'est-à-dire qu'il ne déforme pas le mécanisme et les réactions qui ont lieu au cours du vieillissement du matériau dans ses conditions d'usage. De plus, le modèle utilisé pour la prédiction de la durée de vie doit tenir compte de la complexité des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du vieillissement, en d'autres termes, des lois cinétiques qui régissent ce mécanisme.

III.6.1. Prédiction de la durée de vie : méthode d'Arrhenius

Les méthodes de prédiction de la durée de vie les plus utilisées en vieillissement thermique sont basées sur la loi d'Arrhenius. L'une des hypothèses de ce modèle est que la cinétique globale de dégradation est gouvernée par un seul processus élémentaire. La durée de vie serait atteinte pour une valeur critique de la concentration du produit de dégradation incriminé. Si la vitesse de dégradation obéit à la loi d'Arrhenius, alors la durée de vie t_f obéit également à cette loi :

$$t_f = t_{f0} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec t_{f0} le coefficient pré-exponentiel

E_a l'énergie d'activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T la température absolue en K

Dans le cas d'un vieillissement purement thermique, la démarche la plus courante consiste à réaliser des essais à des températures qui sont supérieures à la température d'utilisation. L'accélération du vieillissement consiste à augmenter les vitesses de réaction liées au vieillissement du matériau en supposant qu'on ne modifie pas les mécanismes de dégradation susceptibles de se produire lors de l'utilisation à long terme du matériau.

L'estimation de la durée de vie est obtenue par extrapolation de la droite $\text{Ln } t_f = f(1/T)$ jusqu'à la température d'utilisation, comme représenté sur la Figure 45 [83].

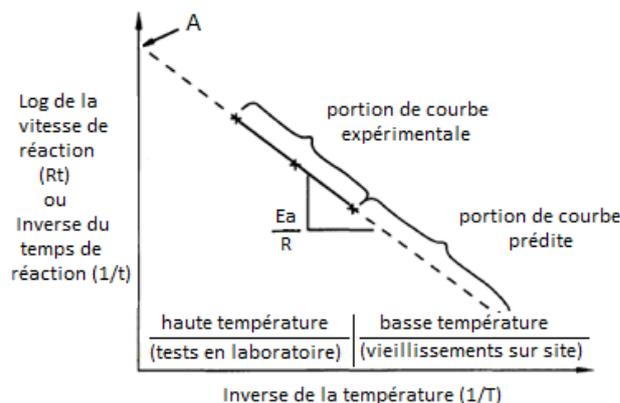


Figure 45 – Logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température : principe de détermination de la durée de vie en utilisant la méthode d'Arrhenius [83].

Comme t_f est déterminée par extrapolation de la droite d'Arrhenius, on fait donc l'hypothèse que la fonction $\text{Ln } t_f = f(1/T)$ reste linéaire jusqu'à la température d'utilisation [122].

Pour estimer la durée de vie selon la méthode Arrhenius, on peut choisir arbitrairement une propriété P du matériau et un critère de fin de vie $P = P_f$. Il peut s'agir par exemple d'une propriété mécanique, avec comme critère de fin de vie, la perte de 50% de l'allongement initial à la rupture [123]. Vogt et al.[124] ont appliqué la méthode d'Arrhenius sur du PE utilisé pour des canalisations, en utilisant comme critère l'apparition de fissures de rupture fragile sur le matériau, pour un vieillissement thermique compris entre 80 et 110°C. D'autres auteurs utilisent le temps d'induction à l'oxydation (OIT) comme indicateur de suivi du vieillissement thermique [125,126]. Tireau et al.[100] ont appliqué la méthode d'Arrhenius sur le temps d'induction à l'oxydation ainsi que la vitesse d'oxydation mesurée sur les cinétiques d'apparition des produits carbonylés en spectroscopie IR sur du PE haute densité. Cependant, cette méthode de prédiction de la durée de vie est discutable pour plusieurs raisons. En effet, Audouin et al.[127] rappellent que la dégradation thermique des polymères est décrite par une somme d'actes élémentaires, chacun obéissant à une loi d'Arrhenius, et que la somme de ces actes ne suit pas forcément une loi d'Arrhenius. De plus, en admettant que les points $\ln t_f = f(1/T)$ se placent réellement sur une droite, c'est-à-dire que la durée de vie obéisse à la loi d'Arrhenius dans l'intervalle de températures étudié expérimentalement, il n'est pas impossible qu'elle s'écarte de cette loi à plus basse température. Or, n'oublions pas que l'extrapolation est basée sur une évolution logarithmique de la durée de vie en fonction de l'inverse de la température ; ainsi, une faible variation de la pente de la droite E_a/R aura une influence considérable sur la valeur de la durée de vie estimée à la température d'utilisation. Ainsi, d'après Audouin et al.[127] et Celina et al.[128], si les points relatifs aux essais de vieillissement accéléré sont généralement proches pour former une droite, c'est souvent parce que les températures d'essai sont elles-mêmes proches, car il est difficile de réaliser des essais de vieillissement avec une gamme de température très large. Le comportement peut donc être Arrhenien, mais uniquement sur une plage de température plus étroite. Pour la thermo-oxydation de PE non stabilisé, Colin et al.[79] ont montré que l'OIT et la vitesse d'oxydation suivaient une loi d'Arrhenius sur une plage de température comprise entre 90 et 200°C. A titre d'exemple, Kramer et Koppelman [129] ont remarqué une discontinuité du graphe d'Arrhenius de l'OIT aux alentours du 150°C pour du PE réticulé. Langlois et al.[130] remarquent aussi une discontinuité du graphe d'Arrhenius aux alentours de 130°C pour du PE réticulé (Figure 46).

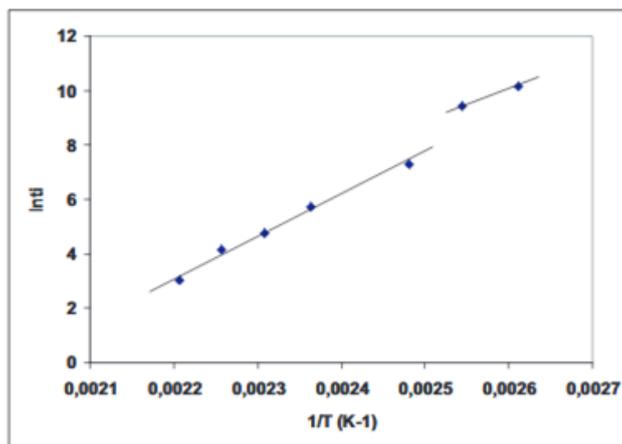


Figure 46 – Logarithme du temps d'induction en fonction de l'inverse de la température pour du PE réticulé [130].

De même, Khelidj et al.[131] observent une discontinuité à 80°C du graphe d'Arrhenius de l'OIT et de la vitesse d'oxydation dans le cas de PE non stabilisé (Figure 47). L'énergie d'activation de la vitesse d'oxydation passe ainsi de 75 kJ/mol à 138 kJ/mol au-dessus de 80°C. Selon Celina et al.[132], cela s'explique par un changement de mécanisme de dégradation en fonction de la température. Khelidj conforte cette hypothèse dans le cas du PE en rajoutant que les radicaux peroxytes diffuseraient hors de la cage pour des températures supérieures à 80°C, alors qu'ils se recombineraient dans cette cage en dessous de 80°C.

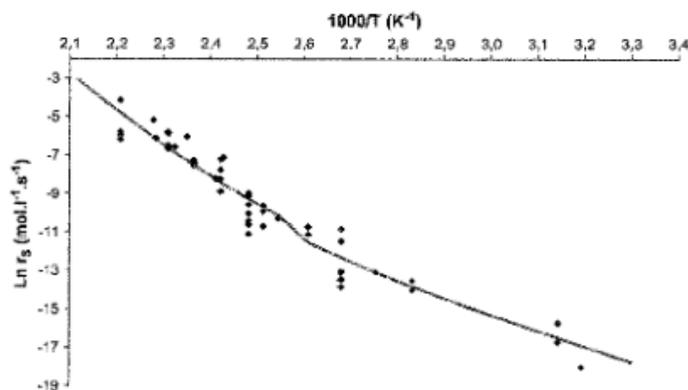


Figure 47 – Logarithme de la vitesse d'oxydation en fonction de l'inverse de la température pour un PE non stabilisé [131].

D'après Audouin et al.[127], ces ruptures de pente observées sur les graphes d'Arrhenius par différents auteurs s'expliquent par les transitions thermodynamiques auquel le PE est soumis dans ces gammes de températures, comme la transition vitreuse T_g ou la fusion T_f . Les deux transitions se traduisent en effet par des variations importantes de mobilité moléculaire, affectant fortement tous les processus diffusionnels. Dans le cas du PE, c'est plutôt la température de fusion des cristaux T_f qui entrerait en jeu (car elle conditionne la quantité de

phase amorphe qui est a priori beaucoup plus réactive lors du vieillissement), la température de transition vitreuse étant en général trop basse pour réaliser des essais de vieillissement (-125°C pour du LLDPE [133]). Ainsi, il serait possible que l'état physique du polymère (état solide ou état fondu) joue un rôle important sur les mécanismes de vieillissement thermique. **Il convient alors de se poser la question de la représentativité des essais de vieillissement accéléré par rapport au vieillissement naturel du matériau, car son état physique peut être différent en vieillissement accéléré par rapport à un vieillissement en conditions d'usage.**

Une autre méthode d'analyse des données expérimentales visant à la prédiction de la durée de vie des matériaux polymères et qui utilise également la loi d'Arrhenius repose sur le principe de superposition temps-température, aussi appelé méthode des « *shift factors* » [134–136]. Cette méthodologie présente l'avantage d'utiliser l'intégralité des courbes obtenues expérimentalement, contrairement à la méthode d'Arrhenius « simple » qui n'utilise qu'un point par temps de vieillissement. Les données expérimentales (par exemple, élongation à la rupture, consommation d'oxygène, absorbance des produits carbonylés, ...) sont obtenues à différentes températures de vieillissement, puis tracées en fonction du temps de vieillissement en échelle logarithmique. Si les courbes obtenues à différentes températures peuvent se superposer en effectuant une translation, la méthode des *shift factors* peut alors être appliquée (Figure 48).

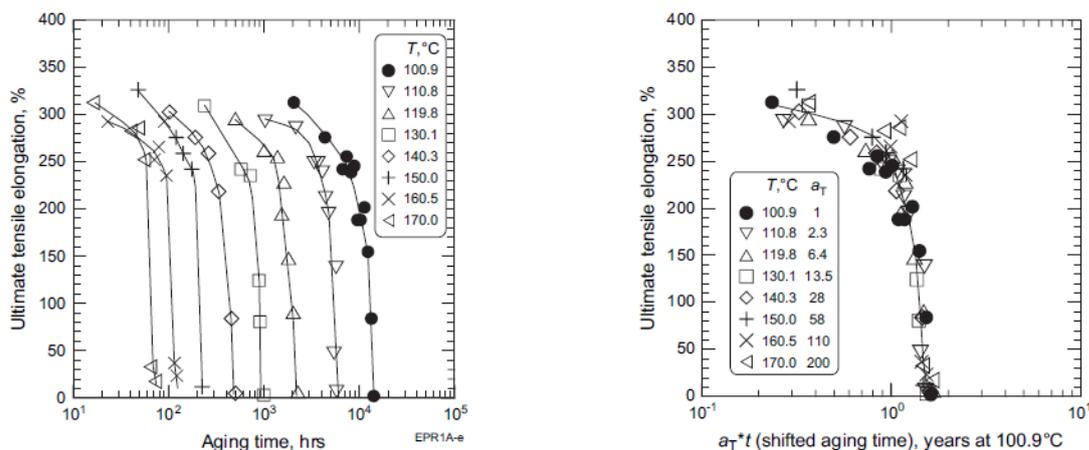


Figure 48 – Elongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement à différentes températures pour un EPR (gauche). Application de la méthode de superposition temps-température (droite) [134].

Les courbes obtenues à haute température de vieillissement sont translatées par un facteur a_T vers la courbe obtenue à la température dite de référence (qui est, en général, la température de vieillissement la plus basse à laquelle les expériences ont été effectuées). Les différents facteurs a_T obtenus sont ensuite tracés sur un graphe d'Arrhenius ($\ln a_T$ en fonction de $1/T$) dont l'énergie d'activation est calculée et permet ainsi de prévoir une durée de vie par extrapolation à basse température. En revanche, cette méthode présente aussi des limites. En effet, elle suppose d'abord que les courbes obtenues à chaque température aient la même équation et puissent ainsi être superposées. De plus, les *shift factors* obtenus sont ensuite traités avec le modèle d'Arrhenius, et une extrapolation à basse température est ensuite réalisée, ce qui suppose que l'énergie d'activation soit constante sur toute la gamme de température. Cependant, cette méthode a montré des extrapolations plus raisonnables que l'utilisation de la loi d'Arrhenius seule [134], ce qui s'explique notamment par le fait que la méthode de superposition temps-température utilise l'intégralité de la courbe expérimentale, tenant ainsi compte de la période d'induction lors du vieillissement.

En résumé, malgré l'abondance des travaux relatifs à l'utilisation de la loi d'Arrhenius pour la prédiction de la durée de vie du PE, il est encore à l'heure actuelle très difficile de prédire correctement sa durée de vie en extrapolant des données issues de vieillissements accélérés à haute température, des résultats ayant mis en évidence que l'énergie d'activation n'est pas toujours constante sur la gamme de température étudiée.

III.6.2. Prévision de la durée de vie

D'autres approches destinées à la prévision de la durée de vie existent ; par exemple, la détermination du facteur d'accélération, qui suppose que X heures de vieillissement accéléré correspondent à FA.X heures de vieillissement en conditions d'utilisation, FA étant le facteur d'accélération. Cela suppose donc de réaliser des essais de vieillissement naturel, qui pourraient parfois durer plusieurs années [125]. Il faut donc disposer de moyens d'analyse qui soient suffisamment sensibles pour détecter les prémices de la dégradation ; c'est l'un des enjeux majeurs dans le domaine, auquel l'équipe POPPI apporte une contribution majeure depuis de longues années. Le facteur d'accélération est alors déterminé simplement en calculant le rapport des durées requises pour atteindre un niveau de dégradation donné. Une fois FA connu, la durée de vie est calculée comme le produit de FA et de la durée requise en vieillissement accéléré pour atteindre le niveau de dégradation correspondant au critère de fin de vie (qui bien évidemment dépend de la propriété fonctionnelle d'intérêt).

Cette approche suppose que le vieillissement accéléré soit représentatif du vieillissement naturel, c'est-à-dire d'une part que la corrélation cause (par exemple, la dégradation quantifiée au niveau moléculaire) *versus* conséquence (la propriété fonctionnelle retenue) ne soit pas modifiée par l'accélération du vieillissement. C'est l'un des enjeux des travaux de recherche de l'équipe POPPI au sein de laquelle a été conduite en partie cette thèse. L'approche est basée sur l'analyse multi-échelle et multi-physique du vieillissement. Cette approche a donné lieu à de nombreuses publications, plus particulièrement dans le domaine du photovieillissement [137–140]. La représentativité du vieillissement artificiel accéléré peut alors être montrée. Sur un plan très général, des résultats obtenus au cours d'un vieillissement accéléré non représentatif ne devraient pas être utilisés pour des objectifs de prévision. Il faut être très vigilant sur ce point, mais force est de constater que nombre de travaux rapportés dans la littérature ne prennent pas en compte cet aspect, pourtant majeur.

Donc, un « bon » essai de vieillissement accéléré est un essai pour lequel en premier lieu les divers produits de réaction sont formés dans les mêmes proportions relatives que dans le cas du vieillissement naturel, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de déformation des mécanismes de vieillissement dès le niveau moléculaire. De plus, chaque condition de vieillissement accéléré possède son propre facteur d'accélération par rapport à un vieillissement naturel donné. Le facteur d'accélération peut également dépendre de la nature du polymère : il paraît difficile d'appliquer le même facteur d'accélération pour tous les grades de PE, quelle que soit sa cristallinité, sa microstructure, son taux de branchements, ...

Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes impliqués dans le vieillissement du polyéthylène dans ses conditions d'usage (température et oxygène).

D'après la littérature, il apparaît qu'il n'existe pas de loi universelle ni de règle générale afin de prédire la durée de vie des polymères soumis à un vieillissement thermo-oxydant. Beaucoup de paramètres entrent en jeu comme la nature du polyéthylène, sa cristallinité, sa morphologie, sa structure (linéaire, ramifié, réticulé, ...). Chaque système doit être traité comme un cas particulier.

Bien que le vieillissement thermo-oxydant du polyéthylène ait été largement étudié et qu'un mécanisme de thermo-oxydation soit proposé, les études consacrées à l'évolution des propriétés et la compréhension des mécanismes dans le cas de la thermo-oxydation des blends de polyéthylènes sont rares. De plus, le matériau étudié est réticulé au peroxyde, ce qui rend le système encore plus complexe et particulier. Ainsi, l'analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant de ce matériau est un point clé pour les acteurs du domaine de l'énergie nucléaire et fait l'objet de ce travail de thèse.

Un objectif important de ce travail est d'étudier la représentativité des essais de vieillissement accéléré par rapport au vieillissement naturel du matériau dans ses conditions d'usage. En effet, l'augmentation de la température permet d'accélérer les phénomènes de vieillissement ; toutefois, il est nécessaire de vérifier que les mécanismes ne sont pas modifiés par rapport au vieillissement naturel du matériau.

Il est donc important de répondre aux questions suivantes :

- 1) L'effet de la température consiste-t-il simplement à accélérer de la même manière toutes les réactions de thermo-oxydation, c'est-à-dire sans modifier le schéma réactionnel global ?**
- 2) Dans le cas des *blends*, possédant souvent plusieurs températures de fusion, est-il possible de faire un vieillissement thermique au-delà de la première température de fusion du matériau sans perdre la représentativité d'un vieillissement naturel sur site ? En particulier, l'état physique solide ou fondu d'un ou des deux constituants du *blend* a-t-il un impact sur les mécanismes de vieillissement ?**

- 3) Enfin, de façon beaucoup plus générale, la prédiction de la durée de vie de ce matériau basée sur des essais de vieillissement accéléré à une température supérieure à la température d'utilisation est-elle fiable ?**

Références bibliographiques

- [1] A.J. Peacock, Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications (2001).
- [2] W. Kamminsky, A. Laban, Metallocene catalysis, Applied Catalysis A: General. 222 (2001) 47–61.
- [3] J.A. Ewen, Metalloce polymerization catalysts: past, present and future, Wiley, U.K. (2000).
- [4] J. Scheirs, W. Kamminsky, Metallocene-based polyolefins, Wiley, U.K. (2000).
- [5] H. Knuutila, A. Lehtinen, H. Salminen, Metallocene based polyolefins: preparation, properties and technology, Wiley, U.K. (1999).
- [6] M. Zinet, Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie: quantification des effets thermiques et rhéologiques, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2010).
- [7] B. Wunderlich, Macromolecular Physics vol.1: crystal structure, morphology, defects (1973).
- [8] C.W. Bunn, Crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. “Shape” of the methylene group, Transactions of the Faraday Society. 35 (1939) 482–491.
- [9] J.M. Schultz, Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers, Polymer Engineering and Science. 24 (1984) 770–785.
- [10] L. Mandelkern, Sizes and interfacial free energies of crystallites formed from fractionated linear polyethylene, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition. 4 (1966) 385–400.
- [11] K. Friedrich, Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics, Advances in Polymer Science. 52/53 (1983) 225–274.
- [12] H.D. Keith, F.J.J. Padden, The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation., Journal of Polymer Science. 39 (1959) 101–122.
- [13] C. Shen, Structural studies of crystalline linear polyethylenes as revealed by factor analysis of their Raman spectra, Applied Spectroscopy. 46 (1992) 1226–1230.
- [14] L. Mandelkern, The structure of linear polyethylene crystals formed in dilute solution, Polymer Bulletin. 16 (1986) 329–336.
- [15] S. Sasaki, Microscopic lamellar organization in high density polyethylene banded spherulites studies by scanning probe microscopy, Polymer. 43 (2002) 3441–3446.

- [16] R. Séguéla, Critical Review of the Molecular Topology of Semicrystalline Polymers : The Origin and Assessment of Intercrystalline Tie Molecules and Chain Entanglements, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*. 43 (2005).
- [17] E. Robelin-Souffache, J. Rault, Origin of the long period and crystallinity in quenched semicrystalline polymers, *Macromolecules*. 22 (1989) 3581–3594.
- [18] X. Lu, A. McGhie, N. Brown, The dependence of slow crack growth in a polyethylene copolymer on test temperature and morphology, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*. 30 (1992) 1207–1214.
- [19] M. Ishikawa, I. Narisawa, Crazing in semicrystalline thermoplastics, *Advances in Polymer Science*. 91/92 (1990) 353–391.
- [20] A. Peterlin, Mechanical properties of fibrous structure, Applied Science Publishers Ltd (1979).
- [21] I.M. Ward, Review : the yield behavior of polymers, *Journal of Materials Science*. 6 (1971) 1397–1417.
- [22] L. Hubert, Propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène pour application tube en relation avec l'architecture moléculaire, Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2001).
- [23] A. Peterlin, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene, *Journal of Materials Science*. 6 (1971) 490–508.
- [24] H. Wen, H. Li, S. Xu, S. Xiao, H. Li, S. Jiang, L. An, Z. Wu, Shear effects on crystallization behavior of poly(ethylene-co-octene) copolymers, *Journal of Polymer Research*. 19 (2012).
- [25] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of Homogeneous Ethylene-Octene copolymers based on comonomer contents, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 34 (1996) 1301–1315.
- [26] H.P. Wang, S.P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Comparing elastomeric behavior of block and random ethylene-octene copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 113 (2009) 3236–3244.
- [27] S. Hölzer, M. Menzel, Q. Zia, U.S. Schubert, M. Beiner, R. Weidisch, Blends of ethylene–octene copolymers with different chain architectures – Morphology, thermal and mechanical behavior, *Polymer*. 54 (2013) 5207–5213.
- [28] A.G. Simanke, G.B. Galland, L. Freitas, J. Alziro H. da Jornada, R. Quijada, R.S. Mauler, Influence of the comonomer content on the thermal and dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/1-octene copolymers, *Polymer*. 40 (1999) 5489–5495.
- [29] P. Svoboda, D. Svobodova, P. Mokrejs, V. Vasek, K. Jantanasakulwong, T. Ougizawa, T. Inoue, Electron beam crosslinking of ethylene-octene copolymers, *Polymer*. 81 (2015) 119–128.

- [30] F. Defoor, G. Groeninckx, P. Schouterden, B. Van der Heijden, Molecular, thermal and morphological characterization of narrowly branched fractions of 1-octene LLDPE: 2. Study of the lamellar morphology by transmission electron microscopy, *Polymer*. 33 (1992) 5186–5190.
- [31] S.V. Eynde, V.B.F. Mathot, M.H.J. Koch, H. Reynaers, Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene–1-octene copolymers with high comonomer contents, *Polymer*. 41 (2000) 4889–4900.
- [32] C. Ślusarczyk, Time-resolved SAXS studies of morphological changes in a blend of linear polyethylene with homogeneous ethylene-1-octene copolymer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 364 (2015) 116–119.
- [33] V.B.F. Mathot, R.L. Scherrenberg, M.F.J. Pijpers, W. Bras, Dynamic DSC, SAXS and WAXS on homogeneous ethylene-propylene and ethylene-octene copolymers with high comonomer contents, *Journal of Thermal Analysis*. 46 (1996) 681–718.
- [34] R. Androsch, J. Blackwell, S.N. Chvalun, B. Wunderlich, Wide- and Small-Angle X-ray Analysis of Poly(ethylene-co-octene), *Macromolecules*. 32 (1999) 3735–3740.
- [35] S. Al-Malaika, X. Peng, H. Watson, Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Influence of comonomer content on thermo-mechanical, rheological, and thermo-oxidative behaviours before and after melt processing in an internal mixer, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 3131–3148.
- [36] V.B.F. Mathot, R.L. Scherrenberg, M.F.J. Pijpers, W. Bras, Dynamic DSC, SAXS and WAXS on homogeneous ethylene-propylene and ethylene-octene copolymers with high comonomer contents, *Journal of Thermal Analysis*. 46 (1996) 681–718.
- [37] P. Gupta, G.L. Wilkes, A.M. Sukhadia, R.K. Krishnaswamy, M.J. Lamborn, S.M. Wharry, C.C. Tso, P.J. DesLauriers, T. Mansfield, F.L. Beyer, Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metallocene catalyst, *Polymer*. 46 (2005) 8819–8837.
- [38] S.V. Eynde, V. Mathot, M.H.J. Koch, H. Reynaers, Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene–propylene and ethylene–1-butene copolymers with high comonomer contents, *Polymer*. 41 (2000) 3437–3453.
- [39] M. Zhang, D.T. Lynch, S.E. Wanke, Effect of molecular structure distribution on melting and crystallization behavior of 1-butene/ethylene copolymers, *Polymer*. 42 (2001) 3067–3075.
- [40] R. Séguéla, F. Rietsch, Tensile drawing behaviour of ethylene/ α -olefin copolymers: influence of the co-unit concentration, *Polymer*. 27 (1986) 703–708.
- [41] R. Séguéla, F. Rietsch, Molecular topology in ethylene copolymers studied by means of mechanical testing, *Journal of Materials Science*. 23 (1988) 415–421.

- [42] M.C. Braña, J.I. Sainz, B. Terselius, U.W. Gedde, Morphology of binary blends of linear and branched polyethylene: transmission electron microscopy, *Polymer*. 30 (1989) 410–415.
- [43] J. Xu, X. Xu, Q. Zheng, L. Feng, W. Chen, Dynamic rheological behaviors of metallocene-based ethylene-butene copolymers and their blends with low density polyethylene, *European Polymer Journal*. 38 (2002) 365–375.
- [44] C. Frederix, J.M. Lefebvre, C. Rochas, R. Séguéla, G. Stoclet, Binary blends of linear ethylene copolymers over a wide crystallinity range: Rheology, crystallization, melting and structure properties, *Polymer*. 51 (2010) 2903–2917.
- [45] Q. Fu, Y. Men, G. Strobl, Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology, *Polymer*. 44 (2003) 1927–1933.
- [46] B. Neway, U.W. Gedde, Influence of the method of mixing on homogeneity and crystallization kinetics of blends of linear and branched polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 94 (2004) 1730–1736.
- [47] C.C. Puig, J.A. Odell, M.J. Hill, P.J. Barham, M.J. Folkes, A comparison of blends of linear with branched polyethylenes prepared by melt mixing and by solution blending, *Polymer*. 35 (1994) 2452–2457.
- [48] M.J. Hill, P.J. Barham, A. Keller, C.C.A. Rosney, Phase segregation in melts of blends of linear and branched polyethylene, *Polymer*. 32 (1991) 1384–1393.
- [49] J. Xu, X. Xu, L. Chen, L. Feng, W. Chen, Effect of composition distribution on miscibility and co-crystallization phenomena in the blends of low density polyethylene with conventional and metallocene-based ethylene±butene copolymers, *Polymer*. 42 (2001) 3867–3874.
- [50] C.A. Fonseca, I.R. Harrison, An investigation of co-crystallization in LDPE/HDPE blends using DSC and TREF, *Thermochimica Acta*. 313 (1998) 37–41.
- [51] R.L. Morgan, M.J. Hill, P.J. Barham, Morphology, melting behaviour and co-crystallization in polyethylene blends: the effect of cooling rate on two homogeneously mixed blends, *Polymer*. 40 (1999) 337–348.
- [52] C. Liu, J. Wang, J. He, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, *Polymer*. 43 (2002) 3811–3818.
- [53] D. Rana, H. Lim Kim, H. Kwag, S. Choe, Hybrid blends of similar ethylene 1-octene copolymers, *Polymer*. 41 (2000) 7067–7082.
- [54] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [55] K.A. Murray, J.E. Kennedy, B. McEvoy, O. Vrain, D. Ryan, C.L. Higginbotham, The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene, *Radiation Physics and Chemistry*. 81 (2012) 962–966.

- [56] P. Hu, P.-P. Zhao, G.-W. Zhang, X.-H. Wang, Thermal properties of ⁶⁰Co irradiated crosslinked high density polyethylene, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 149 (2016) 55–59.
- [57] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. 1 (1962).
- [58] B. Kim, J.L. White, *Polymer Engineering & Science*. 37 (1997) 576.
- [59] H.A. Khonakdar, J. Morshedean, M. Mehrabzadeh, U. Wagenknecht, S.H. Jafari, Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene, *European Polymer Journal*. 39 (2003) 1729–1734.
- [60] H. Brody, Intercristalline crosslinking of polyethylene, *Journal of Polymer Science*. 15 (1971) 987–1005.
- [61] X. Zhang, H. Yang, Y. Song, Q. Zheng, Rheological behaviors of randomly crosslinked low density polyethylene and its gel network, *Polymer*. 53 (2012) 3035–3042.
- [62] T. Bremner, A. Rudin, S. Haridoss, Effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low density polyethylene, *Polymer Engineering & Science*. 32 (1992) 939–943.
- [63] A.G. Andreopoulos, E.M. Kampouris, Mechanical properties of crosslinked polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 31 (1986) 1061–1068.
- [64] Y. Badar, Z. Ali, Characterization of gamma irradiated polyethylene films by DSC and X-ray diffraction techniques, *Polymer International*. 49 (2000) 1555–1560.
- [65] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 48 (1995) 297–312.
- [66] J.-L. Gardette, Fundamental and technical aspects of the photooxidation of polymers, *Environmental Science and Pollution Control Series*. (2000) 671–698.
- [67] J. Lemaire, R. Arnaud, J.-L. Gardette, Aging of polymers. Principles of the study of photoaging., *Revue Générale Du Caoutchouc et Des Plastiques*. 613 (1981) 87–92.
- [68] G. Scott, Some fundamental aspects of the photooxidation and stabilisation of polymers, *British Polymer Journal*. 16 (1984) 271–283.
- [69] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 86 (2004) 309–321.
- [70] L.E. Pimentel Real, M.B. Correia, A comparative study on the thermo-oxidative stability of polyethylene, *Polymer Testing*. 31 (2012) 963–969.
- [71] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu, Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples, *Radiation Physics and Chemistry*. 80 (2011) 895–901.

- [72] X. Colin, E. Richaud, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene–propylene copolymers, *Radiation Physics and Chemistry*. 79 (2010) 365–370.
- [73] J. Lacoste, D.J. Carlsson, Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of linear low Density Polyethylene: A Quantitative Comparison of Oxidation Products, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 30 (1992) 493–500.
- [74] J. Bolland, G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins., *Transactions of the Faraday Society*. 42 (1946) 236–243.
- [75] J. Bolland, G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation., *Transactions of the Faraday Society*. 42 (1946) 244–252.
- [76] Bond Enthalpies,
<https://ch301.cm.utexas.edu/section2.php?target=thermo/thermochemistry/enthalpy-bonds.html>
- [77] Y. Kamiya, E. Niki, Oxidative degradation in Aspects of Degradation and stabilization of polymers, HHG Jellinek. (1978) 79–147.
- [78] F. Gugumus, Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 49 (1995) 29–50.
- [79] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability*. 80 (2003) 67–74.
- [80] L. Achimsky, Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (1996).
- [81] 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, *Polymer Degradation and Stability*. 2 (1980) 143–153.
- [82] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2383–2390.
- [83] M. Da Cruz, Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Arts et Métiers ParisTech (2015).
- [84] J. Petruj, J. Marchal, Mechanism of ketone formation in the thermo-oxidized and radiolytic oxidation of low density polyethylene, *Radiation Physics and Chemistry*. 16 (1980) 27–36.

- [85] J. Lemaire, R. Arnaud, J.-L. Gardette, Low temperature thermo-oxidation of thermoplastics in the solid state, *Polymer Degradation and Stability*. 33 (1991) 277–294.
- [86] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 63 (1999) 127–138.
- [87] K. Grabmayer, G.M. Wallner, S. Beißmann, J. Schlothauer, R. Steffen, D. Nitsche, B. Röder, W. Buchberger, R.W. Lang, Characterization of the aging behavior of polyethylene by photoluminescence spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*. 107 (2014) 28–36.
- [88] R. Ferhoum, Analysis of Thermal Ageing Effect (Hold Time - Crystallinity Rate - Mechanical Property) on High Density Polyethylene (HDPE), *International Journal of Materials Science and Applications*. 2 (2013) 109.
- [89] P. Dole, J. Chauchard, Thermo-oxidized of poly(ethylene-co-methyl acrylate) and poly(methyl acrylate) compared to oxidative thermal aging of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 53 (1996) 63–72.
- [90] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan, Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 147 (2002) 213–224.
- [91] S.F. Chabira, M. Sebaa, C. G'sell, Oxidation and crosslinking processes during thermal aging of low-density polyethylene films, *Journal of Applied Polymer Science*. (2011) 5200-5208.
- [92] J.-I. Weon, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 14–20.
- [93] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Rangunathan, M. Kannan, K.N. Pandiyaraj, Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene, *Journal of Polymer Research*. 18 (2011) 2175–2184.
- [94] W. Yagoubi, A. Abdelhafidi, M. Sebaa, S.F. Chabira, Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra, *Polymer Testing*. 44 (2015) 37–48.
- [95] L. Costa, M.P. Luda, L. Trossarelli, Ultra high molecular weight polyethylene-II. Thermal- and photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 58 (1997) 41–54.
- [96] R. Yang, Y. Liu, J. Yu, K. Wang, Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1651–1657.
- [97] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, E. Battistel, Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 2775–2785.

- [98] Maryudi, Anwaruddin Hisyam, Rosli Mohd Yunus, Mohammad Dalour Hossen Bag, Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Laurate, *International Journal of Engineering Research and Applications*. 3 (2013) 1156–1165.
- [99] B.M. Imane, A. Asma, C.S. Fouad, S. Mohamed, Weathering Effects on the Microstructure Morphology of Low Density Polyethylene, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. 195 (2015) 2228–2235.
- [100] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, Thèse de doctorat, Université Paris Est, Arts et Métiers ParisTech (2011).
- [101] H. Matsuda, T. Aoike, H. Uehara, T. Yamanobe, T. Komoto, Overlapping of different rearrangement mechanisms upon annealing for solution-crystallized polyethylene., *Polymer*. 42 (2001) 5013–5021.
- [102] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 231–238.
- [103] A.F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, B. Fayolle, Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution, *Polymer Degradation and Stability*. 149 (2018) 78–84.
- [104] S. Al-Malaika, X. Peng, Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Effect of extrusion conditions on thermal oxidation of polymers with different comonomer content, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 2136–2149.
- [105] M.E. Acevedo, R. Quijada, M.C. Vallette, Thermal oxidation of metallocene ethylene-1-olefin copolymer films during one year oven aging, *Polymer Degradation and Stability*. 93 (2008) 1947–1951.
- [106] C. Vachon, R. Gendron, Effect of gamma-irradiation on the foaming behavior of ethylene-co-octene copolymers, *Radiation Physics and Chemistry*. 66 (2003) 415–425.
- [107] Z. Liu, S. Chen, J. Zhang, Photodegradation of ethylene–octene copolymers with different octene contents, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 1961–1972.
- [108] L. Boukezzi, A. Boubakeur, M. Lallouani, Oxidation Evaluation of Cross-linked Polyethylene (XLPE) under Thermal Degradation: FTIR Study, in: *5th International Symposium on Hydrocarbons & Chemistry*, Sidi Fredj, Algiers (2010).
- [109] A. Perthue, P.-O. Bussiere, 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, *Polymer Degradation and Stability*. 127 (2016) 79–87.
- [110] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, DSC Study of Artificial Thermal Aging of XLPE Insulation Cables, in: *IEEE* (2007) 146-149.

- [111] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, *Thermochimica Acta*. 114 (1987) 115–124.
- [112] L. Boukezzi, A. Boubakeur, Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging: neural network approach, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 20 (2013) 2125–2134.
- [113] P.V. Zamotaev, Z. Strertsova, L. Matisova-Rychla, I. Chodak, Thermo-oxidation of crosslinked polyethylene: Influence of the antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 42 (1993) 167–174.
- [114] M. Celina, K.T. Gillen, R.L. Clough, Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*. 61 (1998) 231–244.
- [115] J.C.M. Suarez, E.B. Mano, R.A. Pereira, Thermal behavior of gamma-irradiated recycled polyethylene blends, *Polymer Degradation and Stability*. 69 (2000) 217–222.
- [116] J. Pospíšil, Z. Horák, Z. Kruliš, S. Nešpůrek, S. Kuroda, Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation, *Polymer Degradation and Stability*. 65 (1999) 405–414.
- [117] G. Singh, H. Bhunia, P.K. Bajpai, V. Choudhary, Thermal degradation and physical aging of linear low density polyethylene and poly(l-lactic acid) blends, *Journal of Polymer Engineering*. 32 (2012) 59–66.
- [118] C. Sirisinha, P. Sae-Oui, J. Guaysomboon, Mechanical properties, oil resistance, and thermal aging properties in chlorinated polyethylene/natural rubber blends, *Journal of Applied Polymer Science*. 84 (2002) 22–28.
- [119] S. Hassanpour, F. Khoylou, E. Jabbarzadeh, Thermal degradation of electron beam crosslinked polyethylene and (ethylene–vinylacetate) blends in hot water, *Journal of Applied Polymer Science*. 89 (2003) 2346–2352.
- [120] R. Salehiyan, T. Malwela, S.S. Ray, Thermo-oxidative degradation study of melt-processed polyethylene and its blend with polyamide using time-resolved rheometry, *Polymer Degradation and Stability*. 139 (2017) 130–137.
- [121] S. Therias, N. Tzankova Dintcheva, J.-L. Gardette, F.P. La Mantia, Photooxidative behaviour of polyethylene/polyamide-6 blends, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 522–526.
- [122] J. Verdu, *Vieillissement oxydant des polymères – aspects cinétiques*, Edition Lavoisier (2012).
- [123] C. Pons, *Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux*, Thèse de doctorat, Université Paris Est (2012).

- [124] H. Vogt, H. Enderle, U. Schulte, J. Hessel, Thermal ageing of PE 100 pipes for accelerated lifetime prediction under service conditions, *Plastics Pipes XIV Budapest, Hungary*. (2008).
- [125] Y. Hsuan, M. Li, Temperature and pressure effects on the oxidation of high-density polyethylene geogrids., *Geotextiles and Geomembranes*. 23 (2005) 55–75.
- [126] E.M. Hoàng, N.S. Allen, C.M. Liauw, E. Fontán, P. Lafuente, The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1356–1362.
- [127] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères, *Matériaux & Techniques*. 95 (2007) 167–177.
- [128] M.C. Celina, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2419–2429.
- [129] E. Kramer, J. Koppelman, Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*. 16 (1986) 261–275.
- [130] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois, Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 40 (1993) 399–409.
- [131] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Université Paris Est, Arts et Métiers ParisTech (2006).
- [132] M. Celina, K.T. Gillen, R.A. Assink, Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes, *Polymer Degradation and Stability*. 90 (2005) 395–404.
- [133] Polyethylene | Chemical Composition and Properties,
<http://www.plasticmoulding.ca/polymers/polyethylene.htm>
- [134] K.T. Gillen, R. Bernstein, R.L. Clough, M. Celina, Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 2146–2156.
- [135] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers, *Polymer Degradation and Stability*. 49 (1995) 403–418.
- [136] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 171–184.

- [137] C. Rouillon, P.-O. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias, J.-L. Gardette, Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?, *Polymer Degradation and Stability*. 128 (2016) 200–208.
- [138] J.-F. Larché, P.-O. Bussiere, S. Therias, J.-L. Gardette, Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes, *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 25–34.
- [139] J.-F. Larché, P.-O. Bussiere, J.-L. Gardette, Photo-oxidation of acrylic-urethane thermoset networks. Relating materials properties to changes of chemical structure, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 1438–1444.
- [140] J.-F. Larché, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, How to reveal latent degradation of coatings provoked by UV-light, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 1810–1817.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Introduction

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les matériaux étudiés (polymères, mise en forme), la procédure de vieillissement ainsi que les principales techniques d'analyse et de caractérisation des propriétés utilisées au cours de ce travail de thèse.

Dans une première partie sont tout d'abord présentés les matériaux utilisés, leur mise en œuvre sur mélangeur externe, calandrage et pressage à chaud. Dans une seconde partie, les techniques de vieillissement des échantillons et le choix des températures de vieillissement sont décrits. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différentes techniques analytiques de caractérisation des échantillons. Les techniques sont regroupées selon l'échelle de la mesure : analyses spectroscopiques, thermiques, structurales et mécaniques.

I. Matériaux et mise en œuvre

I.1. Les polymères

Les échantillons étudiés 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.

Deux polymères ont été choisis pour la fabrication de ces échantillons :

- Un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE, noté PE), qui est un copolymère d'éthylène et de butène, contenant très peu de butène. Son taux de cristallinité est élevé et sa distribution de masses molaires est étroite.
- Un polyéthylène ramifié, qui est également un copolymère d'éthylène et de butène (noté PEcB, pour « polyéthylène-co-butène »), mais contenant plus de butène que le PE précédent. De ce fait, il est moins cristallin et a des propriétés plus « caoutchoutiques » que le LLDPE.

Le PE a été fourni par la société SABIC sous la référence LLDPE 324CE [1] et le PEcB a été fourni par la société Mitsui Chemicals Group (TAFMER) sous la référence DF940 [2]. Les données concernant ces polymères sont regroupées dans le Tableau 3.

Tableau 3 - Caractéristiques des polymères étudiés.

	PE	PEcB
Densité (kg.m ⁻³)	924	893
Contrainte à la rupture (MPa)	22	31
Elongation à la rupture	>50%	900%
Masses molaires	Mn = 20000 g.mol ⁻¹ Mw = 73000 g.mol ⁻¹ IP = 3,7	Mn = 20000 g.mol ⁻¹ Mw = 62000 g.mol ⁻¹ IP = 2,9
Taux de butène	3,4 %	9,4 %
T _f (°C)	123	77
Structure	$\left(-\text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_x \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \text{CH} - \end{array} \right)_y$ x et y dépendent du taux de butène	

Les masses molaires ont été mesurées par GPC à chaud en collaboration avec le laboratoire C2P2 (Université Claude Bernard Lyon 1), en utilisant du 1,2,4-trichlorobenzène comme éluant, dans une colonne à 150°C à une vitesse de 0,6 mL/min.

Le taux de butène a été déterminé par RMN ^1H et ^{13}C en collaboration avec l'Institut de Chimie de Lyon (Université Claude Bernard Lyon 1) selon le protocole décrit en Annexe 1.

I.2. Mise en œuvre

Les échantillons ont été mis en œuvre au Nexans Research Center de Lyon. Ils ont été fabriqués sur un mélangeur externe à cylindres chauffants à environ 120°C . Les granulés de polymère sont placés sur les cylindres, fondus et travaillés pendant une dizaine de minutes jusqu'à obtenir un mélange homogène.

Une partie du mélange est calandree sans agent réticulant afin d'obtenir un matériau non réticulé. Le reste du mélange est travaillé sur le mélangeur pendant 5 à 10 minutes supplémentaires avec l'agent réticulant, le peroxyde de dicumyle, incorporé au taux de 2% massique dans toutes les formulations (Figure 49).

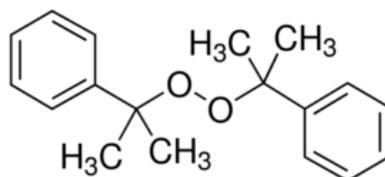


Figure 49 - Formule chimique du peroxyde de dicumyle.

Cinq formulations contenant des quantités de PE et de PEcB différentes ont été fabriquées. Les deux polyéthylènes seuls ont été préparés afin d'étudier leurs propriétés indépendamment l'un de l'autre. Trois mélanges, dont le % de PE et de PEcB varie, ont ensuite été réalisés. Ces formulations ont été retenues de sorte à couvrir une large gamme de composition, ne connaissant pas exactement la formulation la plus proche de l'isolant de câble nouvelle génération.

L'ensemble des formulations disponibles est résumé dans le Tableau 4.

Tableau 4 - Notations des différentes formulations disponibles pour l'étude.

Mélange	Notation non réticulé	Notation réticulé
100% PE	PE	PEr
70% PE / 30% PEcB	7030	7030r
50% PE / 50% PEcB	5050	5050r
30% PE / 70% PEcB	3070	3070r
100% PEcB	PEcB	PEcBr

L'étape de réticulation se déroule sous presse hydraulique. Les temps de cuisson ont été déterminés par des analyses sur un rhéomètre MONSANTO suivant une procédure

couramment utilisée dans l'industrie : le rhéomètre mesure le couple en fonction du temps. Le couple maximum est obtenu pour la réaction totale de tous les sites réticulables. La durée de réticulation est déterminée pour 98% du couple maximum, auquel un temps de 2 minutes « de sécurité » est rajouté. Une fois le temps de réticulation déterminé, le moule est préalablement chauffé à 180°C, puis les échantillons (appelés « préformes ») sont déposés dans le moule entre deux feuilles transparentes siliconées, puis la préforme est pressée à 200 bars à 180°C pendant 6 minutes et 30 secondes.

Les échantillons obtenus se présentent sous la forme de plaques de 500 µm d'épaisseur. Des films de 80-100 µm d'épaisseur ont été obtenus avec un protocole similaire en utilisant la presse disponible à l'ICCF (Darragon type Labo, Figure 50).



Figure 50 - Presse Darragon type Labo servant à la préparation des films fins.

II. Techniques de vieillissement

Le vieillissement des échantillons est un vieillissement thermo-oxydatif réalisé en étuves thermorégulées et ventilées à 3 températures différentes : 60°C, 90°C et 110°C. Des vieillissements de films minces ont également été réalisés à $T = 80^\circ\text{C}$ et 100°C .

La température de 60°C a été choisie pour se rapprocher le plus possible de la température usuelle des conditions normales de service du matériau constitutif des câbles.

Les températures de vieillissement à 90°C et 110°C ont été choisies en fonction des températures de fusion des polymères étudiés. En effet, le choix des températures de vieillissement permet de faire varier l'état physique de l'un ou des deux polyéthylènes (état solide ou fondu). Il s'agit alors de déterminer si l'état physique, c'est-à-dire la cristallinité du milieu au moment du vieillissement, a un impact sur les propriétés, les cinétiques, et les

mécanismes de vieillissement. Cela permet également d'étudier la représentativité des vieillissements accélérés à haute température par rapport au vieillissement naturel en conditions d'usage.

La Figure 51 montre les thermogrammes DSC du PEr et du PEcBr ainsi que le choix justifié des températures de vieillissement. A 60°C, les deux polymères sont à l'état semi-cristallin. A 90°C, le PEcBr est complètement à l'état fondu (donc complètement amorphe), tandis que le PEr ne l'est que partiellement (il est encore semi-cristallin). A 110°C, les deux polymères sont complètement fondus (amorphes).

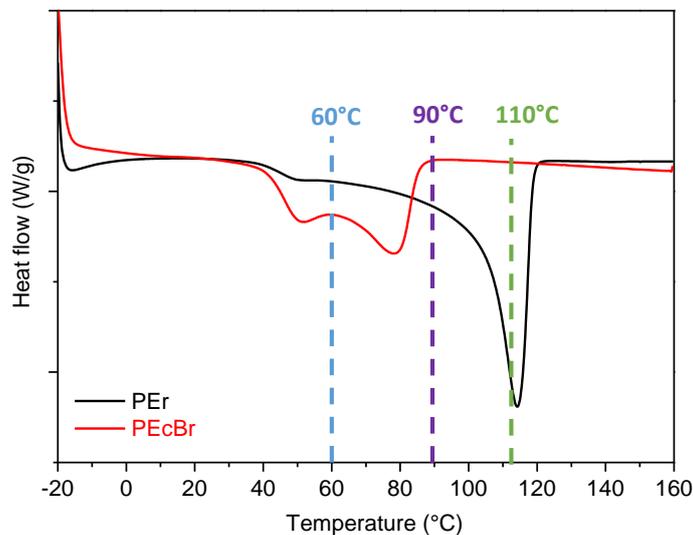


Figure 51 - Thermogrammes DSC du PEr et du PEcBr - choix des températures de vieillissement.

Afin d'étudier la représentativité des vieillissements accélérés par rapport au vieillissement naturel, des mesures complémentaires ont été réalisées sur les matériaux thermo-oxydés à deux autres températures de vieillissement intermédiaires (80°C et 100°C), afin d'avoir assez de points pour réaliser une étude d'Arrhenius sur nos systèmes.

III. Techniques de caractérisation

III.1. Analyses spectroscopiques

III.1.1. Spectroscopie infrarouge en transmission

Les mesures de spectroscopie infrarouge permettent de déterminer la nature des groupements chimiques à partir des modes de vibration des liaisons chimiques présentes au sein des matériaux polymères avant et au cours du vieillissement.

Les spectres infrarouge (IR) en transmission sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 6700 FT-IR ThermoScientific en mode transmission, purgé à l'air sec. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : 4000 à 400 cm^{-1} , 32 scans et résolution de 2 cm^{-1} .

La présence d'eau adsorbée à la surface des films est éliminée grâce à la purge dans le compartiment IR pendant 5 à 10 minutes avant d'enregistrer les spectres. Les spectres sont traités avec le logiciel OMNIC[®].

III.1.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est utilisée pour mesurer l'absorption des polymères avant et au cours du vieillissement. Elle permet de mettre en évidence les modifications chimiques et d'aspect visuel associées au vieillissement : évolution du comportement de certains additifs (anti-oxydants, ...), coloration, ...

Les spectres UV-visible sont réalisés en absorbance entre 200 et 800 nm avec une résolution de 0,5 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV 2600 équipé d'une sphère d'intégration. 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 (Figure 52). 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. La source lumineuse est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène dans la partie visible, et d'une lampe au deutérium sous moyenne pression dans le domaine UV. Les spectres sont traités avec le logiciel UVProbe[®].

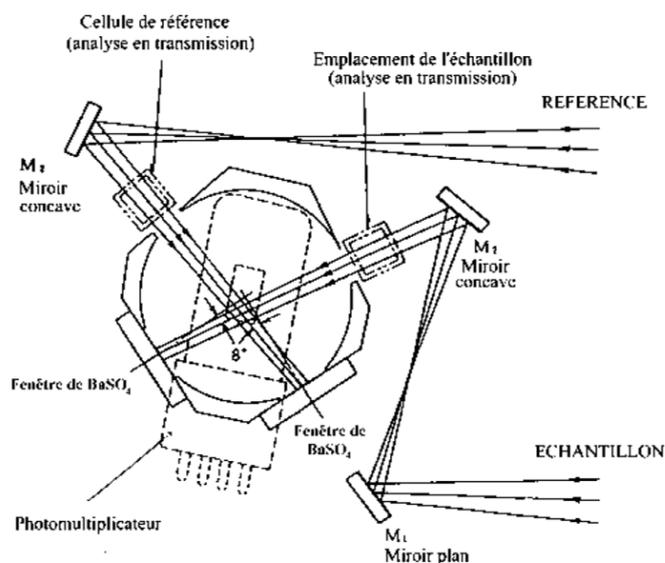


Figure 52 - Schéma de principe d'une sphère d'intégration.

III.1.3. Traitements de dérivation chimique

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 et UV-visible [3,4].

- **Traitement à l'ammoniac (NH₃)**

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium (Figure 53), ainsi qu'avec les esters et les anhydrides pour former des amides (Figure 54). Ces réactions se traduisent par des modifications sur les spectres IR des échantillons traités.

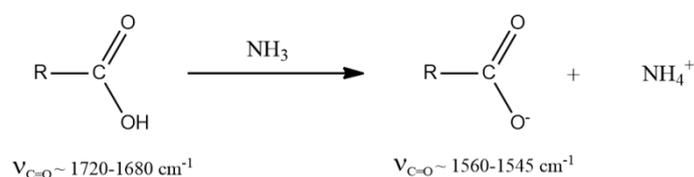


Figure 53 - Réaction de dérivation des acides carboxyliques en ions carboxylates par l'ammoniac.

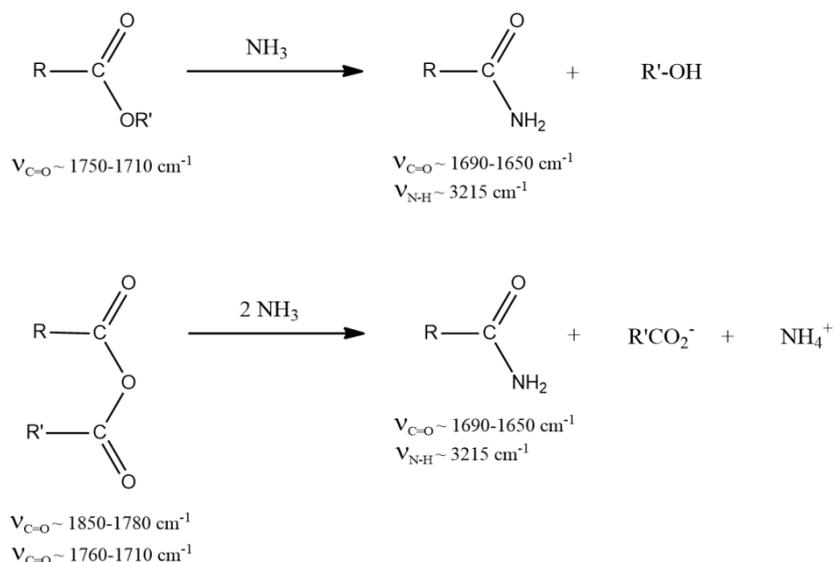


Figure 54 - Réactions de dérivation des esters et des anhydrides d'acides en amides primaires par l'ammoniac.

L'échantillon oxydé est placé dans un réacteur en téflon. Un dégazage de 15 min sous azote est effectué avant de faire circuler NH₃ tout d'abord à gros bullage pendant 1 min puis à petit bullage pendant 15 min à 1 heure. Une fois la durée du traitement écoulée, le réacteur est purgé à nouveau à l'aide d'un courant d'azote pendant 15 min. L'échantillon est analysé en spectroscopie IR avant et après traitement.

- **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 55). En revanche, il ne réagit pas avec les autres produits carbonylés. Ce traitement permet essentiellement de différencier les acides aliphatiques par rapport aux acides insaturés / aromatiques.

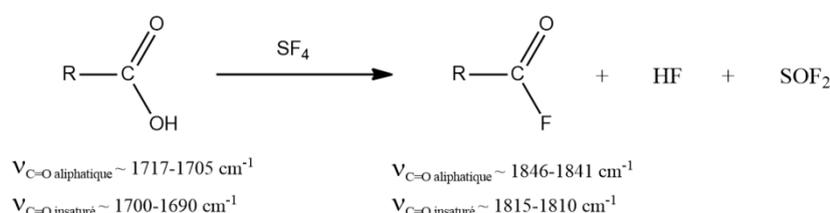


Figure 55 - Réactions de dérivation des acides carboxyliques en fluorures d'acyle par le SF₄.

SF₄ est un gaz très réactif : en présence d'eau, il s'hydrolyse pour former de l'acide fluorhydrique très corrosif. Il est donc nécessaire de manipuler avec précaution : l'échantillon est placé dans un réacteur en téflon branché en sortie sur un bain de soude saturée. Le réacteur est dégazé à l'azote pendant 15 min avant de faire circuler SF₄ à fort bullage pendant 1 min. Le réacteur est ensuite isolé pendant la durée du traitement. Une fois la durée du traitement écoulée, le réacteur est purgé à nouveau à l'aide d'un courant d'azote pendant 15 min. L'échantillon est analysé en spectroscopie IR avant et après traitement.

- **Traitement à la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH)**

La 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) est susceptible de réagir avec les aldéhydes et les cétones pour former un dérivé de type 2,4-dinitrophénylhydrazone (Figure 56). Ce dérivé présente deux bandes d'absorption IR intenses à 1618 cm⁻¹ (vibration de valence C=N des hydrazones) et 1594 cm⁻¹ (vibration de valence C=C du cycle aromatique) et une forte absorption UV avec un maximum aux alentours de 365 nm.

Ce traitement est réalisé en phase liquide dans du méthanol, ce qui suppose que les films de polymère soient résistants à ce solvant. Afin d'éviter toute confusion dans l'interprétation des spectres IR, il est d'abord nécessaire d'éliminer du polymère les produits de faible masse molaire avant d'étudier la réactivité des produits d'oxydation vis-à-vis de la 2,4-DNPH. L'échantillon est placé pendant 18h dans le méthanol afin d'extraire les produits de faible masse molaire, puis séché à l'étuve avant d'être analysé par spectroscopie IR et UV-visible. L'échantillon est ensuite placé dans une solution saturée en 2,4-DNPH dans le méthanol. Le

temps de réaction est fixé à quelques heures. L'échantillon est ensuite rincé au méthanol, séché à l'étuve puis analysé de nouveau par spectroscopie IR et UV-visible.

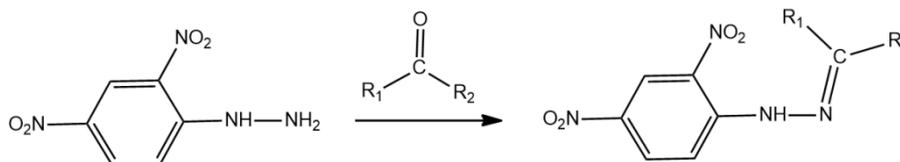


Figure 56 - Réaction de dérivation des cétones et des aldéhydes par la 2,4-DNPH.

III.2. Analyses thermiques

III.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimétrie différentielle à balayage) 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 exothermique (cristallisation) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon. Elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse. L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la Figure 57.

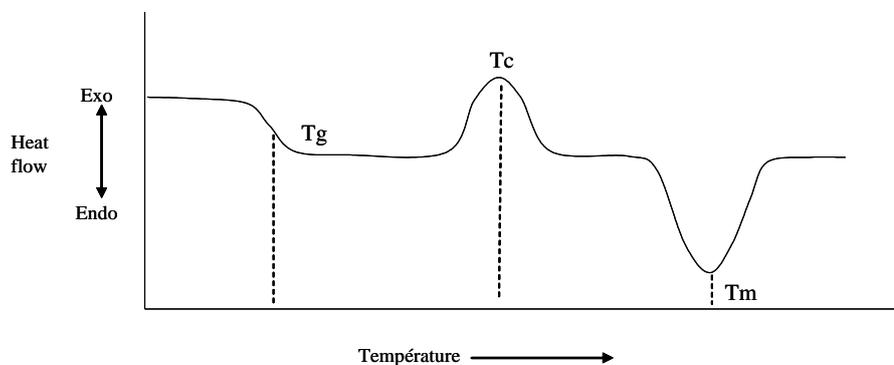


Figure 57 - Transitions d'un polymère déterminées par DSC. T_g : transition vitreuse ; T_c : Température de cristallisation ; T_m : Température de fusion.

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Mettler Toledo DSC 822e et un appareil Mettler Toledo DSC3+ équipés d'un système de refroidissement « intracooler » permettant de descendre jusqu'à $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Environ 5 à 10 mg de polymère sont placés dans un creuset de $40\ \mu\text{L}$ en aluminium et la vitesse de chauffe appliquée est de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous un flux d'air sec. Pour l'ensemble des échantillons, nous nous sommes intéressés à la première chauffe

pour étudier l'impact du vieillissement thermique sur la température de fusion et le taux de cristallinité des matériaux. Les échantillons sont chauffés de -20°C à 160°C à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les températures de fusion ont été relevées au maxima des pics de fusion et le taux de cristallinité a été calculé comme suit :

$$\chi (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} * 100$$

Avec ΔH_f l'enthalpie de fusion ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) correspondant à l'intégration des pics de fusion sur les thermogrammes DSC, et $\Delta H_{f100\%}$, l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin ($290 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) [5].

Les thermogrammes sont traités avec le logiciel STARE Software[®].

III.2.2. Fraction de gel

Les polymères étudiés étant réticulés, c'est-à-dire qu'ils sont en partie insolubles dans tous les solvants, même ceux qui dissolvaient le polymère non réticulé de départ. En revanche, ces solvants ont la propriété de faire gonfler le polymère réticulé (Figure 58). Il est alors possible de déterminer la fraction insoluble de polymère appelée aussi fraction de gel. Cela permet de connaître le pourcentage de polymère non soluble. La partie non réticulée du polymère passe en solution dans le solvant. Il est alors possible de suivre l'évolution de la fraction de gel en vieillissement, qui peut donner des informations sur le mécanisme de vieillissement (coupures de chaînes, réticulation...) [6-8].

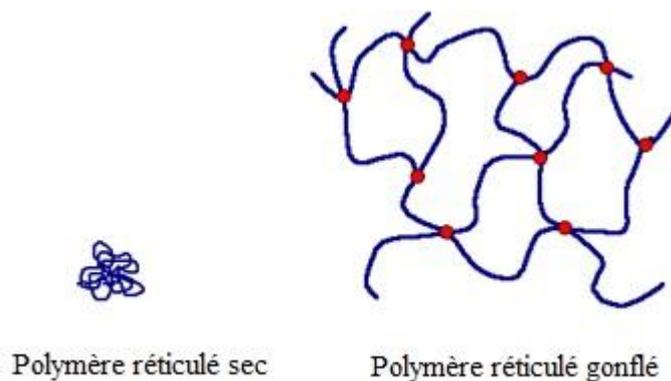


Figure 58 - Schéma du gonflement d'un polymère réticulé dans un bon solvant.

La fraction de gel est mesurée en plaçant 3 échantillons (d'environ 100 mg chacun) du même polymère dans un ballon de 500 mL avec 300 mL de p-xylène. Les échantillons sont découpés de façon à pouvoir les différencier facilement (par exemple : un carré, un hexagone, un

octogone). Le montage est placé sous reflux à 160°C pendant 3 jours. Après 3 jours, les échantillons sont extraits et placés en étuve sous vide à 60°C pendant 2 jours pour séchage. La fraction de gel F est calculée en divisant la masse résiduelle de polymère après séchage M_{ins} par la masse initiale de polymère introduite dans le ballon M_{tot} .

$$F (\%) = \frac{M_{ins}}{M_{tot}} * 100$$

III.2.3. Thermoporosimétrie

La thermoporosimétrie est une technique qui repose sur 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 confiné dans un milieu poreux. 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. 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).

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. Cette technique permet ainsi de caractériser le degré de réticulation d'une matrice polymère.

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 59 illustre à la fois le principe de la thermoporosimétrie mais aussi l'analogie maille-pore entre réseau polymère gonflé et milieu poreux rigide.

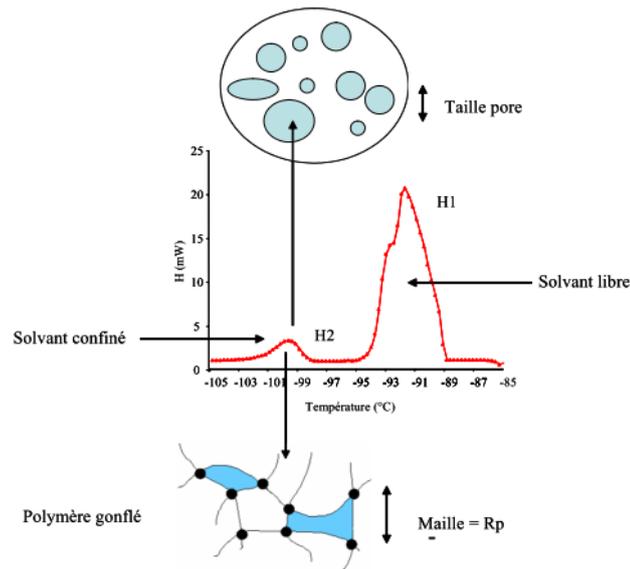


Figure 59 - Analogie pore-maille entre réseau polymère gonflé et milieu poreux.

La thermoporosimétrie est basée sur les lois thermodynamiques des équilibres de phases. Brun et al.[9] 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 :

$$R_p (\text{Å}) = -\frac{A}{\Delta T} + t \quad (1)$$

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 (Figure 59), 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 :

$$dV_p = k * \frac{[y*d(\Delta T)]}{W_a} \quad (2)$$

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 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.

Pour le calcul de W_a et pour l'établissement de la relation reliant R_p et ΔT , des étalonnages ont été réalisés pour les polyoléfines pour divers solvants [7,10,11], dont le p-xylène. D'après Nedelec et al.[11], pour le p-xylène, on obtient les relations suivantes :

$$R_p = 1,909 * \exp\left(-\frac{1}{(0,03948*\Delta T)}\right) \quad (3)$$

$$W_a = 117,2 * \exp\left(\frac{\Delta T}{58,1}\right) \quad (4)$$

Tenant compte des relations (3) et (4), il est maintenant possible de transformer les thermogrammes des solvants confinés en distribution de taille de maille :

$$\frac{dV_p}{dR_p} = \frac{0,03948 * y * (\Delta T)^2}{R_p * W_a} \quad (5)$$

Les échantillons sont immergés dans le p-xylène sous reflux à 160°C pendant 3 jours afin d'extraire la fraction soluble. Ensuite, ils sont placés dans une capsule en aluminium de 140 μ l. Une goutte de solvant propre est ajoutée et la capsule est recouverte d'un film en aluminium. Les capsules (capsule de l'échantillon + capsule de référence) sont positionnées au sein d'une DSC Mettler Toledo équipée d'un système de refroidissement « intracooler ». Les échantillons sont ensuite soumis à un refroidissement de l'ambiante à -60 °C, puis d'une chauffe de -60°C à 12,5°C, à une vitesse de 0,7°C/min, suivie d'un refroidissement à 0,7°C/min de 12,5°C à -60°C sous flux d'air. Le programme de chauffe permet d'éviter les phénomènes de surfusion et de cristalliser entièrement le solvant confiné. Les thermogrammes obtenus sont transformés en distribution de tailles de mailles selon les relations (3), (4) et (5). Seul le deuxième refroidissement est exploité.

III.2.4. Rhéologie à l'état fondu

Des mesures de rhéologie à l'état fondu ont été effectuées sur les 5 échantillons non réticulés, afin d'étudier la miscibilité des 2 polyéthylènes au sein des mélanges.

Les mesures ont été réalisées au CETHIL (Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon) sur une machine Anton Paar MCR 702 TwinDrive en géométrie plan-plan à plateaux parallèles et à déformation contrôlée. Ce rhéomètre permet d'appliquer une déformation ou une vitesse de déformation et de mesurer la contrainte résultante transmise par l'échantillon.

Les essais de rhéologie ont été réalisés en utilisant un plateau de 50 mm de diamètre en bas et un plateau de 25 mm de diamètre en haut, distants de 0,5 mm, dans une gamme de fréquences variant de 300 rad/s à 0,1 rad/s, à une température constante de 140°C et une déformation en cisaillement de 5%. Les mesures ont été effectuées sous balayage constant d'azote pour éviter

l'oxydation des polymères durant la manipulation. Les essais ont été réalisés sur les polymères non réticulés.

III.3. Analyses structurales

III.3.1. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles ou SAXS (Small Angles X-ray Scattering) est utilisée pour accéder à des informations structurales à l'échelle de la texture cristalline, c'est-à-dire de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la diffusion des rayons X permet de définir la taille des domaines amorphes et cristallins à condition que ces derniers soient arrangés de manière périodique. L'analyse en diffusion X d'un échantillon semi-cristallin isotrope donne généralement un cliché sur lequel on remarque la présence d'un anneau caractéristique de la longue période L_p (c'est-à-dire la distance associée à l'alternance entre blocs cristallins et l'amorphe) (Figure 60).

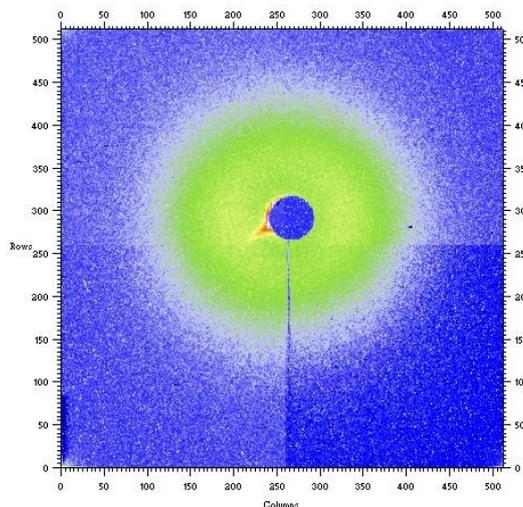


Figure 60 - Cliché de diffusion SAXS d'un PE réticulé avant vieillissement.

Dans cette méthode, on s'intéresse à la diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement de longueur d'onde, entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. La diffusion élastique des rayons X est inversement proportionnelle à la masse au carré de l'élément diffusant. Par conséquent, au sein d'un échantillon placé sous faisceau X, seuls les électrons, vu leur faible masse, et non les noyaux des atomes, vont diffuser. Tous les électrons (électrons de cœur et électrons périphériques) diffusent de façon équivalente. L'expérience consiste en une mesure de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion. Les profils de diffusion sont ensuite tracés : il s'agit de la courbe reliant l'intensité diffusée $I(q)$ au vecteur de diffusion q .

La représentation $I(q)=f(q)$ permet d'accéder à la longue période L_p du matériau via les équations suivantes :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{max}}$$

Où
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

Avec λ la longueur d'onde d'analyse, q_{max} la position du maximum du pic, et θ l'angle de diffusion.

Les expériences ont été réalisées au synchrotron SOLEIL. La longueur d'onde choisie est de 0,77 Å et la gamme d'observation en q est comprise entre 0,005 à 0,8 nm⁻¹.

Grâce à un dispositif spécifique, des essais en température ont également pu être réalisés. Les échantillons ont été analysés à température ambiante ainsi qu'aux trois températures de vieillissement étudiées : 60°C, 90°C et 110°C.

III.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est proche dans son principe de la microscopie optique. Cependant, la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons étant beaucoup plus faible que celle d'un faisceau de lumière, la résolution en microscopie électronique s'en trouve nettement améliorée. Il existe néanmoins des contraintes liées à l'utilisation des électrons : la présence d'un vide poussé dans la colonne du microscope est indispensable, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultra-minces (épaisseur de l'ordre de 100 nm) afin d'être le plus possible transparent aux électrons.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les clichés MET ont été enregistrés au Centre Technologique des Microstructures de l'Université Lyon 1. Les observations se font à l'aide d'un microscope électronique en transmission Philips CM120 travaillant à 120 kV, équipé d'une caméra latérale GATAN Orius200 2Kx2K.

Les coupes minces de polymère ont été préparées par ultra cryomicrotomie. L'ultramicrotome utilisé est un Leica UC7 équipé d'un module cryo (Figure 61). Les échantillons sont coupés à une température d'environ -150°C. Les coupes minces, d'environ 100 nm d'épaisseur, ont été déposées sur des grilles en cuivre 400 mesh.

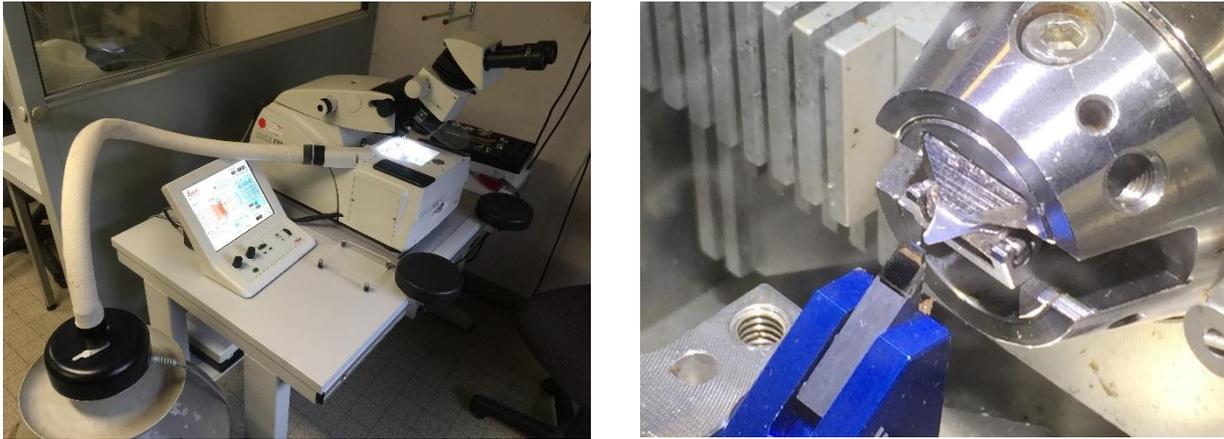


Figure 61 - Photographies de l'ultramicrotome UC7 Leica en mode cryo et coupe d'un échantillon.

III.3.3. 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 numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au CLYM (Consortium Lyon St-Etienne de Microscopie) sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP avec un détecteur d'électrons secondaires SE2. Ce microscope est équipé d'une colonne Gemini permettant de travailler à basse tension, ce qui permet d'examiner des échantillons non conducteurs sans métallisation préalable.

Les plaques de polymère sont fracturées dans l'azote liquide afin d'observer leur profil de rupture. Les échantillons sont ensuite placés dans un porte-objet de manière à les regarder dans la tranche, et sont observés sous vide en mode HV (High Vacuum) avec une haute tension de 1 kV.

III.4. Analyses mécaniques

Des essais de traction uniaxiale ont été conduits sur une machine MTS avec une cellule de force de 100 N. Des éprouvettes en forme haltère, découpées dans les plaques moulées de 500 μm , offrent une longueur utile d'environ 15 mm pour une largeur de 4 mm. Les éprouvettes sont maintenues au cours de l'essai par des mords à 3 vis pour prévenir la déformation des têtes et le glissement de l'éprouvette pendant l'essai.

Les essais sont réalisés jusqu'à la rupture de l'éprouvette à une vitesse de déformation égale à 6 mm/min. L'appareil mesure la contrainte nominale σ_n et la déformation nominale ε_n de l'éprouvette lors de l'essai.

Les essais sont faits à température ambiante (25°C) et au-dessus de la température de fusion des cristallites (130°C).

Entre 2 et 3 éprouvettes par échantillon ont été analysées et seule la moyenne est représentée. Le module élastique est estimé à partir de la pente à l'origine des courbes de traction.

La mesure des modules élastiques à chaud permet de caractériser le réseau de réticulation du polymère, en calculant la densité de chaînes élastiquement actives grâce à la relation suivante (hypothèse affine) :

$$E = 3\nu kT$$

Où ν est la densité de chaînes élastiquement actives (mol.cm^{-3}), k la constante de Boltzmann, et T la température (K). Le module E est mesuré au-dessus de la température de fusion des matériaux, de sorte à ce que ceux-ci soient complètement à l'état fondu, donc amorphe.

La masse molaire entre ponts de réticulation peut être déduite de ν par la relation suivante :

$$Mc = \rho/\nu$$

Où ρ est la densité du matériau (g.m^{-3}). Ces ponts incluent les ponts chimiques et les enchevêtrements piégés.

Annexe 1 : Protocole expérimental utilisé pour la détermination du taux de butène dans le PE et le PEcB par RMN ^1H et ^{13}C

La spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C a été utilisée afin d'identifier la nature de l' α -oléfine copolymérisée avec les polyéthylènes utilisés dans l'étude et de la quantifier.

Selon la littérature, il est possible d'estimer la longueur des branchements du polyéthylène par spectroscopie RMN ^{13}C [12,13]. Il est également possible de faire une estimation de la composition du copolymère grâce à des équations simples par RMN ^1H , selon la méthode de calcul de Nuamthanom [14].

Le calcul prend en considération dans ces équations les intégrales des signaux à 0,87 (I_A), qui correspondent à des protons de méthyl, et de 1,1 à 1,5 ppm (I_B), qui correspondent à des protons de méthylène et méthine. Cette méthode est applicable à tout copolymère d'éthylène et il est nécessaire que la concentration de bouts de chaîne soit négligeable (sur les spectres ^{13}C , les signaux caractéristiques des terminaisons saturées sont effectivement faibles par rapport aux signaux des branchements éthyle).

$$I_A = 3 \times [B]$$

$$I_B = 4 \times [E] + 5 \times [B]$$

et

$$\% [B] = 100 \times [B] / ([E] + [B])$$

Où E = éthylène et B = butène.

Les mesures ont été effectuées sur le PE et le PEcB non réticulés, car l'analyse nécessite que les polymères soient solubles dans un solvant. Le solvant choisi est le mélange TCE- C_6D_6 (2:1).

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance II (100,6 MHz en ^{13}C), sonde PSEX 13C 10 mm, température d'analyse : 90°C, échantillon à 66,33 mg/ml dans le mélange TCE- C_6D_6 (avec TMS).

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance III (400,13 MHz en ^1H), sonde BBFO+ 5 mm, température d'analyse : 90°C, échantillon à 34 mg/ml dans le mélange TCE- C_6D_6 (avec TMS).

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'équipe RMN de l'ICL (Institut de Chimie de Lyon).

Pour les deux polyéthylènes de l'étude, les signaux caractéristiques correspondant à un branchement éthyle ont pu être identifiés sur les spectres RMN ^{13}C . L' α -oléfine copolymérisée avec l'éthylène est donc le butène.

Le Tableau 5 regroupe l'attribution des signaux du spectre RMN ^{13}C du PE et le Tableau 6 celui du PEcB.

Tableau 5 - Principales attributions du spectre RMN ^{13}C du PE.

E= éthylène, B = butène, ESL = extrémité saturée linéaire.

Peak	v(F1) [ppm]	Attribution
1	39.64	CH EBE
2	38.93	$\alpha\alpha$ EBBE (m)
3	37.15	CH EBB
4	34.46	$\alpha\gamma$ EBEB
5	33.99	$\alpha\delta$ EBEE
6	32.28	ESL $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
7	31.00	$\gamma\gamma$ BEEB
8	30.55	$\gamma\delta$ BEEE
9	30.07	$\delta\delta$ EEE ($[\text{CH}_2]_n$)
10	29.67	ESL $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$
11	27.32	$\beta\delta$ EBEE
12	26.64	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$ butène EBE
13	24.54	$\beta\beta$ EBEBE
14	22.97	ESL $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
15	14.11	ESL CH_3
16	11.15	CH_3 butène EBE
17	10.98	CH_3 EBB

Tableau 6 - Principales attributions du spectre RMN ^{13}C du PEcB.

E= éthylène, B = butène, ESL = extrémité saturée linéaire.

Peak	v(F1) [ppm]	Attribution
1	39.69	CH EBE
2	38.99	$\alpha\alpha$ EBBE (m)
3	37.22	CH EBB
4	34.51	$\alpha\gamma$ EBEB
5	34.02	$\alpha\delta$ EBEE
6	32.29	ESL $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
7	31.03	$\gamma\gamma$ BEEB
8	30.57	$\gamma\delta$ BEEE
9	30.11	$\delta\delta$ EEE ($[\text{CH}_2]_n$)
10	29.66	ESL $\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$
11	27.36	$\beta\delta$ EBEE
12	26.66	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$ butène EBE
13	24.58	$\beta\beta$ EBEBE
14	23.00	ESL $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
15	14.12	ESL CH_3
16	11.16	CH_3 butène EBE
17	10.99	CH_3 EBB

Les spectres RMN ^1H du PE et du PEcB ont permis de déterminer, selon les formules de calcul précédentes, le taux de butène dans chacun des deux polyéthylènes.

Le PE contient 3,4% de butène tandis que le PEcB en contient 9,4%.

La Figure 62 montre le spectre RMN ^1H du PE et la Figure 63 montre le spectre RMN ^1H du PEcB.

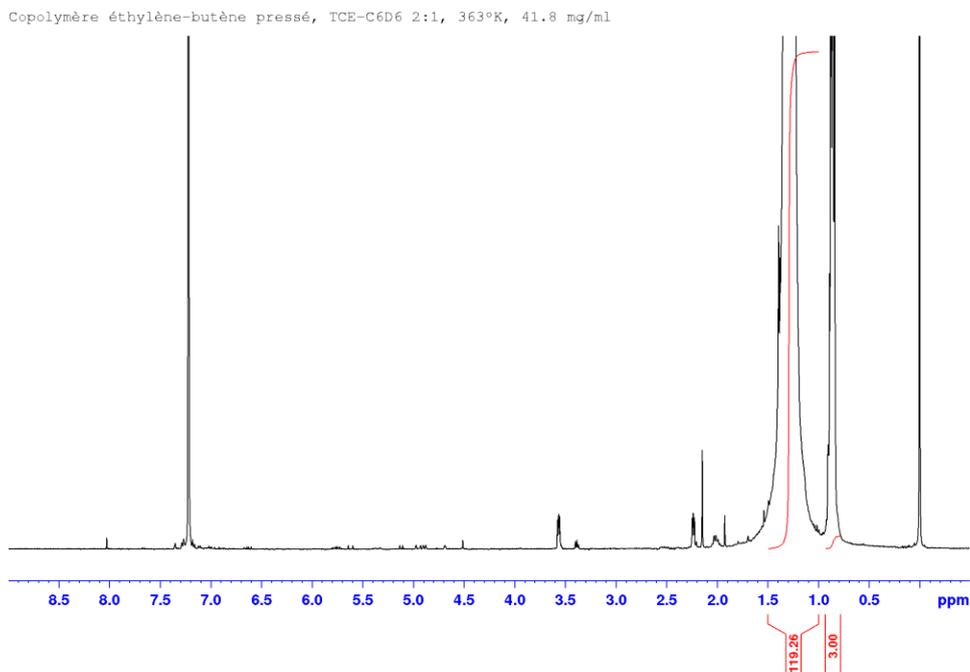


Figure 62 - Spectre RMN ^1H du PE.

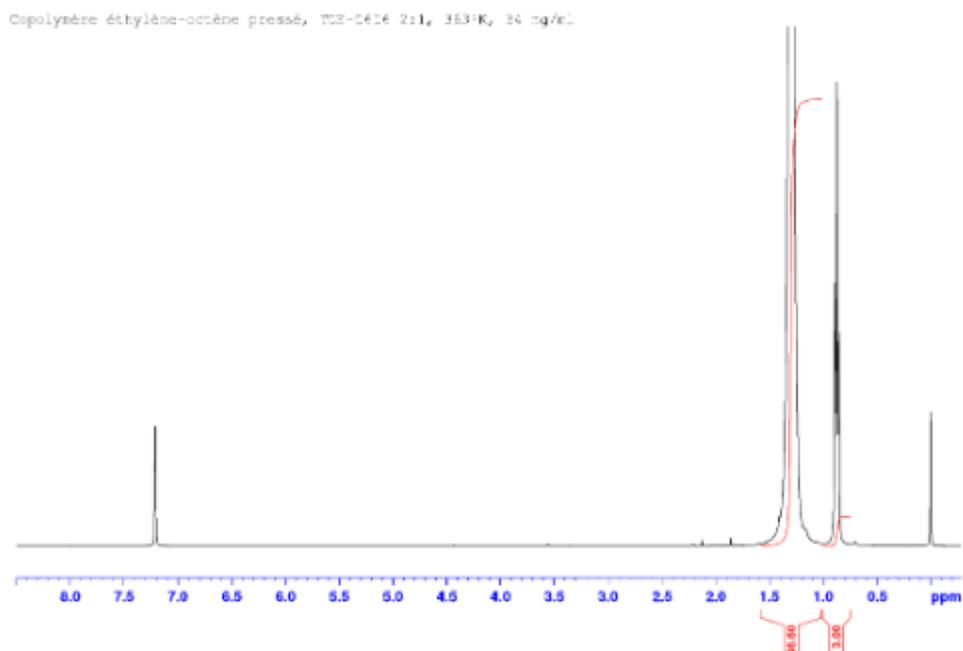


Figure 63 - Spectre RMN ^1H du PEcB.

Références bibliographiques

- [1] Fiche de données de sécurité du SABIC LLDPE 324CE, <http://catalog.ides.com/Datasheet.aspx?I=9837&U=0&CULTURE=en-US&E=236972>.
- [2] Fiche de données de sécurité du TAFMER DF940, http://www.mitsuichem.com/special/tafmer/grades/pdf/tds_e_DF940.pdf.
- [3] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation, *Journal of Applied Polymer Science*. 51 (1994) 1411–1420.
- [4] D.J. Carlsson, R. Brousseau, Can Zhang, D.M. Wiles, Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions, *ACS Symposium Series*. 364 (1988) 376–389.
- [5] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990) 417–431.
- [6] 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, *Polymer Degradation and Stability*. 127 (2016) 79–87.
- [7] M. Baba, J.-M. Nedelec, J. Lacoste, J.-L. Gardette, M. Morel, Crosslinking of elastomers resulting from ageing: use of thermoporosimetry to characterise the polymeric network with n-heptane as condensate, *Polymer Degradation and Stability*. 80 (2003) 305–313.
- [8] A. Elzubair, J.C.M. Suarez, C.M.C. Bonelli, E.B. Mano, Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene, *Polymer Testing*. 22 (2003) 647–649.
- [9] M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson, C. Eyraud, *Termochimica Acta*. 21 (1977) 59.
- [10] N. Billamboz, J.-M. Nedelec, M. Grivet, M. Baba, Cross-Linking of Polyolefins: A Study by Thermoporosimetry with Benzene Derivatives as Swelling Solvents, *ChemPhysChem*. 6 (2005) 1126–1132.
- [11] J.-M. Nedelec, J.-P. Grolier, M. Baba, Thermoporosimetry: a powerful tool to study the cross-linking in gels networks, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 40 (2006) 191–200.
- [12] E.T. Hsieh, *Macromolecules*. 15 (1982) 353–360.
- [13] J.C. Randall, *Journal of Macromolecular Science*. C23 (1989) 201–317.
- [14] A. Nuamthanom, *Multidimensional NMR Studies of Poly (ethylene-co-1-octene) Copolymers and Poly (ethylene-co-vinyl Acetate-co-carbon Monoxide) Terpolymers*, Thèse de doctorat, University of Akron (2007).

Chapitre 3

Article 1 : « Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing »

Introduction

Il a été mentionné, dans l'introduction générale de ce manuscrit, qu'en régime normal de fonctionnement de réacteur nucléaire, les câbles électriques qualifiés K1 doivent supporter une température comprise entre 50 et 70°C ainsi que des faibles débits de doses d'irradiations. Ces contraintes sont susceptibles d'induire le vieillissement de l'isolant du câble et de modifier ses propriétés. Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'impact du vieillissement thermique sur l'isolant du câble est étudié.

Ce chapitre est consacré à l'étude du vieillissement thermique accéléré d'un mélange de polyéthylènes utilisé dans l'isolation des câbles K1 de dernière génération. Ce matériau, réticulé au peroxyde, est constitué d'un polyéthylène linéaire basse densité (noté PE) et d'un polyéthylène branché, qui est un copolymère d'éthylène et de butène à haut taux de butène (noté PEcB). Ce mélange possède la particularité de posséder plusieurs températures de fusion.

Les études de vieillissement supposent la plupart du temps d'accélérer les phénomènes afin d'obtenir des temps de vieillissement raisonnables. Dans le cas du vieillissement thermique, l'augmentation de la température est utilisée pour accélérer le vieillissement. Souvent, les données obtenues sont extrapolées aux températures plus basses, généralement la température d'utilisation du matériau en conditions de service, afin de prédire sa durée de vie. Cela suppose que les mécanismes d'oxydation lors du vieillissement thermique accéléré soient identiques à ceux qui se produisent lors du vieillissement naturel du matériau en conditions d'usage. Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'augmentation de la température lors des essais de vieillissement accéléré peuvent induire des modifications de son état physique, et par conséquent de sa cristallinité. En effet, si le matériau peut être soumis à une température inférieure aux températures de transition habituelles d'un polymère (transition vitreuse, fusion) en conditions d'usage, le vieillissement accéléré à haute température peut se dérouler au-delà de ces températures de transition.

Ainsi, il est opportun de se poser la question de la représentativité des essais de vieillissement accéléré par rapport au vieillissement naturel du matériau en conditions d'utilisation. Sous quelles conditions les essais accélérés gardent leur valeur prédictive de la durée de vie ? Est-ce que l'état physique du matériau au moment de son vieillissement a un impact sur les mécanismes et les cinétiques de vieillissement ?

Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier la validité des essais de vieillissement thermique accéléré par rapport au vieillissement naturel en conditions de service. L'approche utilisée afin de répondre à cette question est la méthodologie reposant sur la loi d'Arrhenius, qui est une méthode couramment utilisée pour la prédiction de la durée de vie des matériaux polymères. Il s'agit notamment de répondre à la question de l'impact de l'état physique d'un ou des deux polyéthylènes au sein du mélange sur le mécanisme de thermo-oxydation en termes de produits d'oxydation et de cinétiques. Cette question est traitée en utilisant différentes températures de vieillissement (60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C), choisies de façon à faire varier l'état physique de l'un ou des deux polyéthylènes du mélange (en-dessous ou au-dessus de leur température de fusion).

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article qui sera soumis à une revue à comité de lecture. Ce chapitre est focalisé sur la thermo-oxydation à différentes températures de mélanges PE/PEcB réticulés peroxyde contenant différentes fractions massiques de PE et de PEcB, décrits dans le Chapitre 2. Le suivi du vieillissement a été réalisé par spectroscopie IR en transmission. Le mécanisme général de thermo-oxydation du polyéthylène est présenté et confirmé grâce à des traitements de dérivation chimique. Ensuite, les cinétiques d'apparition des produits carbonylés sont traitées en suivant la méthodologie d'Arrhenius, afin d'étudier d'une part la représentativité des vieillissements accélérés à haute température par rapport aux vieillissements à plus basse température ; et d'autre part l'influence de l'état physique du PE et du PEcB au cours du vieillissement sur ces cinétiques. Du fait de la particularité du mélange étudié, il nous a semblé nécessaire de faire en préambule une caractérisation fine des polymères et des mélanges avant thermo-oxydation.

La partie expérimentale de l'article ayant déjà été décrite en français dans le Chapitre 2, afin d'alléger la lecture du manuscrit, celle-ci est en italique dans l'article qui fait l'objet de ce chapitre.

Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing

1. Introduction

Polymer materials are used in many different fields due to their excellent performances, such as low weight and easy processing, associated to low cost and inertness. Polyethylene (PE) is one of the most common, widespread and most inexpensive thermoplastic polymers used for industrial applications. PE is commonly used as an electrical insulant in cable industry. Specifically, crosslinked polyethylene is the base compound for cable insulation manufacturing since it maintains the good dielectric property of the original polymer, and has good mechanical properties and thermal stability. During last years, new regulatory requirements and cost considerations led to the development of new polymeric materials by the cable industry. Among them, blends of crosslinked linear polyethylene with branched polyethylene are intended for replacing part of the currently used EPDM insulating part of the K1 qualified electric cables in the nuclear power plants. Indeed, blending is an important method for enhancing the performance properties of polyolefins [1–3]. Due to the large variety of molecular architectures of polyethylenes, depending on various types of polymerization methods, a very large panel of mechanical and thermal properties is available through blending [4–6].

Under its working conditions, the cable is permanently subjected to thermal ageing (between 50 and 70°C inside the reactor building), which can cause irreversible damages to the insulant cable. Thermal oxidation is one of the most frequent and important stresses that affect polymer properties, particularly when they are used as electrical insulating materials. However, insulating materials should keep their properties over long periods under service conditions. Chemical composition of the material may change under temperature stress over a period of time. Consequently, its properties may be degraded and reduce the effective service life of the cable.

Much work has been carried out on the analysis of thermally induced oxidation of polyethylene [7–11]. It is generally admitted that chemical degradation has consequences at upper scales and affects both the macromolecular architecture [12,13] and crystalline morphology and microstructure [14–18], with subsequent effects on the mechanical behavior such as embrittlement [19]. Thermal ageing of crosslinked polyethylene has also been studied, to a lesser extent [20–22]. Thermal oxidation of crosslinked PE leads to a decrease of the gel

fraction resulting from a chain scission process [20,22] and an increase of the overall crystallinity ratio [22,23] which is usually ascribed to chemi-crystallization and/or annealing phenomena. Some changes in physical properties of polymer such as discolouration, volume shrinkage and brittleness have also been observed [24]. Thermal ageing also leads to the deterioration of electrical and mechanical properties of crosslinked PE [25,26].

All these previous works were performed at elevated temperatures in order to increase the rate of oxidation rate of the polymers. Sometimes, these data are used to extrapolate material performance to use conditions of the polymer and predict its lifetime. Lifetime prediction using accelerated ageing techniques requires that the mechanisms during accelerated ageing are the same as those during ageing in service conditions. However, polymer oxidation depends on simultaneous chemical and physical reactions and accelerative conditions add complexity to this phenomenon. In the case of semi-crystalline materials such as polyethylene, increasing the temperature may also change the physical state of the polymer, and therefore the crystalline microstructure and ratio. While natural ageing of the polymer material can occur under its glass transition or melting temperature, accelerated thermal ageing can take place above these thermal transitions. In the case of polyethylenes blends having several melting temperatures, increasing the temperature during accelerated ageing tests may lead to a partial or complete melting of the crystallites in the blend. Therefore, this raises the question of the representativeness of accelerated ageing tests with respect to natural ageing in use conditions.

The aim of this work is to study the degradation in thermooxidative conditions of a crosslinked linear polyethylene/branched polyethylene blend intended to replace the insulating part of new generation K1 qualified electric cables. The validity of accelerated ageing in comparison with natural ageing will be investigated using an Arrhenius approach. This question is addressed here by using different ageing temperatures, which are either below or above the melting temperature of each polyethylene in the blend. Therefore, the influence of the physical state of the polymer on the ageing mechanism and kinetics will be studied in order to answer the following questions : under which conditions do accelerated ageing experiments still have their predictive value ? Does the physical state of the polymer have an influence on the ageing mechanism and the kinetics ? Is accelerated ageing representative of natural ageing in service conditions ?

2. Experimental section

2.1. Materials

The linear polyethylene, hereafter called PE (LLDPE 324CE), was supplied by SABIC® and the branched polyethylene, hereafter called PEcB (DM940), was supplied by TAFMER™.

Both polyethylenes are copolymers of ethylene and butene, respectively 3.4% and 9.4% of butene for PE and PEcB, determined by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy [27] according to Nuanthanom's method [28].

The molar masses of both polyethylenes was determined by SEC using 1,2,4 trichlorobenzene as an eluent in a column at 150°C at a flow rate of 0.6 mL/min and the calculated masses were $M_n = 20\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 73\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for PE and $M_n = 22\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 62\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ for PEcB.

Dicumyl peroxide (DCP, Arkema Luperox®) was used as crosslinking agent.

2.2. Processing

PE/PEcB blends of 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 wt% were prepared at the Nexans Research Center (Lyon). Pellets were processed in an external mixer at a temperature of 120°C and were mixed with 2 wt. % DCP for 8 to 10 min.

Afterwards, the samples were calendered and then compression-molded at 180°C under 200 bars for 6.5 min, according to moving die rheometry results (6.5 min is the time needed to obtain 98% of the maximum torque). 80 µm thick films were obtained using moulds for spectroscopy analysis. Thick sheets of 400-500 µm were used for other experiments (DSC, gel fraction, rheology...).

The same process was carried out without DCP in order to obtain sheets of non-crosslinked blends.

The composition of the blends is listed in Table 1.

Table 1 - Composition of the blends.

Blend composition (wt. %)	Non-crosslinked samples	Crosslinked samples*
100% PE	PE	PEr
70% PE - 30% PEcB	7030	7030r
50% PE - 50% PEcB	5050	5050r
30% PE - 70% PEcB	3070	3070r
100% PEcB	PEcB	PEcBr

*including 2 wt. % DCP

2.3. Thermal ageing

Thermal oxidation of the samples was carried out in air-circulation ovens at five different temperatures: 60°C, 80°C, 90°C, 100°C and 110°C.

These temperatures have been chosen in order to vary the physical state of each polymer in the blend during thermal ageing and to operate below and above the melting points of the polyethylenes.

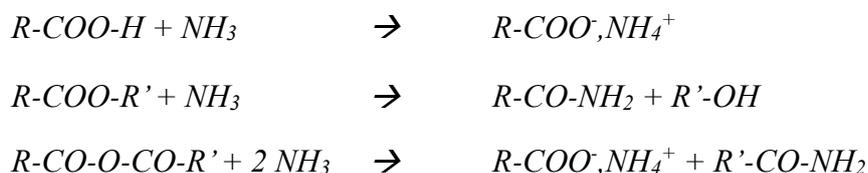
2.4. Characterization techniques

IR spectroscopy

Infrared spectra were recorded in transmission mode with a Nicolet 6700 FTIR spectrometer, working with OMNIC software, on 80 µm thick films. Spectra were obtained using 32 scans and a 2 cm⁻¹ resolution.

Chemical derivatization treatments

The thermo-oxidized samples were submitted to various chemical treatments in order to identify the degradation products. The aged PEr and PEcBr films were exposed to reactive gases such as ammonia (NH₃) and sulfur tetrafluoride (SF₄) at room temperature in a simple flow system that could be sealed off to permit the reaction to proceed. SF₄ and NH₃ treatments were carried out in an all-Teflon system. As a reference, unaged PEr and PEcBr films were submitted to the same treatment to check that no reaction occurred with the reactive gases. As illustrated hereafter, the reaction of NH₃ with any carboxylic acid, ester or anhydride end-groups leads to the formation of ammonium carboxylates and/or amide groups, respectively [29,30].



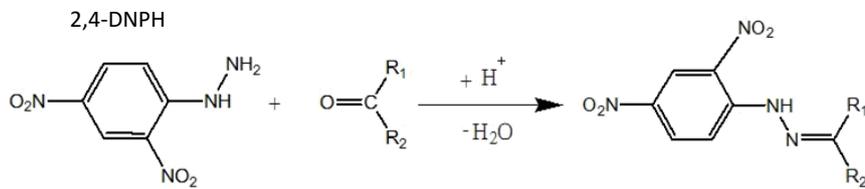
The resulting ammonium carboxylates are then characterized by an infrared absorption band between 1545 and 1560 cm⁻¹ while the amide groups present among others, two characteristic absorption bands at 1670 and 1630 cm⁻¹.

Besides, the reaction of carboxylic acid with SF₄ leads to the formation of acid fluorides [29,30]. This treatment allows differentiating aliphatic acids from unsaturated acids. Aliphatic

acid fluorides are characterized by an infrared absorption band around 1845 cm^{-1} , whereas unsaturated acid fluorides have an infrared absorption band around 1815 cm^{-1} .



Thermo-oxidized films were also treated with a solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) in methanol for 2 h. This chemical treatment allows to identify aldehydes and ketones as oxidation products. DNPH reacts with aldehyde and ketone groups to give dinitrophenylhydrazones. This product is characterized by infrared absorption bands at 1618 cm^{-1} ($\nu(\text{C=N})$) and 1594 cm^{-1} ($\nu(\text{C=C})$) and a strong UV-visible absorption band at 365 nm. Before DNPH treatment, the samples were first immersed in methanol solution.



UV-visible spectroscopy

UV-visible spectra were recorded on a Shimadzu UV-2600 scanning spectrophotometer equipped with an integrating sphere, working with UVProbe software. Spectra were recorded between 200 and 800 nm using a 0.5 nm resolution.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry was performed using a Mettler Toledo DSC 822 device on the 500 μm sheets, heated from -20°C to 160°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under air flow.

Samples crystallinity was calculated from the melting peak recorded during the DSC scan using the following equation (1):

$$\chi (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

with χ is the weight fraction crystallinity, ΔH_m is the sample melting enthalpy (deduced from the area of the melting peak) and $\Delta H_{m100\%}$ is the melting enthalpy for a 100% crystalline PE. A standard melting enthalpy of 290 J/g for a 100 % crystalline PE has been used for $\Delta H_{m100\%}$ [31].

Rheology in the melt state

Rheology experiments in the melt state were performed at CETHIL (Centre d'Energétique et de Thermique de Lyon) using an Anton Paar MCR 702 TwinDrive in parallel plate geometry. The 25 mm diameter top plate and the 50 mm diameter bottom plate are at a distance of 0.5 mm. Experiments were carried out between 300 rad/s and 0.1 rad/s at 140°C with a shear-rate of 5% under nitrogen flow. The master curves were computed according to standard methods. Zero-shear viscosity η^0 was computed from the viscosity master curve using the phenomenological Cross model [3,5] (equation 2):

$$\eta = \eta^0 / [1 + (\lambda\omega)^{1-n}] \quad (2)$$

where η^0 is the zero-shear viscosity, λ the relaxation time related to the longest relaxation time, ω is the frequency and n is an exponent ($n \approx 0.5$).

Tests were run on non-crosslinked samples in order to characterize the miscibility of the two polyethylenes in the blends in the melt state. The master curves are displayed in Annex A.

3. Results and discussion

3.1. Part 1: characterization of polymers and blends before ageing

3.1.1. Crystallinity

3.1.1.a Influence of comonomer content

The thermal properties of PE, PEcB and the blends were investigated by DSC (Figure 1). PE and PEcB display different DSC thermograms, particularly in terms of shape of the melting peaks, melting temperatures and crystallinity degree [24].

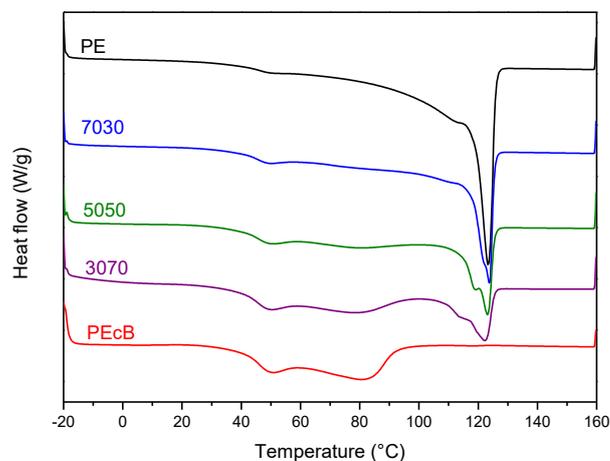


Fig. 1 - DSC thermograms of the two polymers and the three blends.

In the case of PE sample, the melting peak is quite asymmetric, with a large distribution towards the lower temperatures, which is attributed to a large distribution of crystallites thickness [24]. In the case of PEcB with higher comonomer contents, the melting endotherm is broad and shifted to lower temperatures ; the main melting peak temperature of PE is 124°C and the PEcB melting peaks are 42°C and 81°C. Increasing the comonomer content also leads to a decrease of the melting temperatures and crystallinity degree of the material (51 % for PE and 27 % for PEcB) (Table 2). This is consistent with previous studies [33,34] and can be explained by the decrease of the average number of consecutive ethylene units when the comonomer content increases, which makes smaller the length of the crystallizable part of the copolymer chain. As a consequence, less perfect and smaller and less stable crystallites are formed during crystallization. The double melting peak of PEcB was also found for ethylene-octene copolymers [32–37] as well as for ethylene-butene copolymers [38,39]. The high temperature melting peak can be related to lamellar crystals made of the longest ethylene sequences while the low temperature peak can be attributed to fringed-micellar or « bundle-like » crystals.

Table 2 - Melting temperatures and crystallinity of 500 µm-thick non-crosslinked polymers and blends.

	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	Crystallinity (%)
PE	-	124	51 ± 1
7030	-	124	42 ± 2
5050	80	123	41 ± 2
3070	80	122	37 ± 2
PEcB	81	-	27 ± 1

For the three blends, the heating curves display a high temperature and two low temperatures melting endotherms that roughly correspond to the two individual polymers. This suggests a phase separation in the blends. Crystallinity degree and melting temperatures of the two polymers and the three blends are summarized in Table 2.

3.1.1.b Influence of crosslinking

DSC thermograms of PE and PEcB and of their crosslinked homologue are compared in Figure 2. For both polyethylenes, crystallinity degree decreases after crosslinking: from 51%

to 40% for PE, and from 27% to 25% for PEcB (Table 3). Melting temperatures are also modified after the crosslinked process: from 124°C to 115°C for PE, and from 81°C to 78°C for the high temperature peak of PEcB. In the blends, crosslinking also leads to a decrease of the melting temperature, i.e. the crystal size, and of the crystallinity.

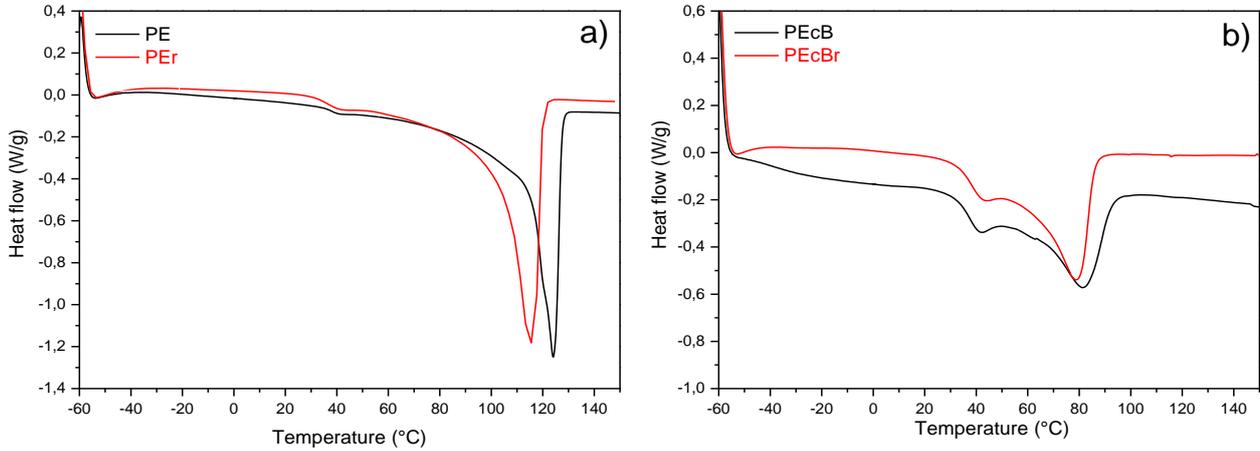


Fig. 2 - DSC thermograms of a) PE and crosslinked PEr b) PEcB and crosslinked PEcBr.

Table 3 - Melting temperatures and crystallinity of 500 μm -thick samples before and after crosslinking.

	T_m (°C)	Crystallinity (%)
PE / PEr	124 / 115	51 \pm 1 / 40 \pm 1
7030 / 7030r	124 / 112	42 \pm 2 / 35 \pm 2
5050 / 5050r	123 / 109	41 \pm 2 / 32 \pm 1
3070 / 3070r	122 / 104	37 \pm 2 / 30 \pm 2
PEcB / PEcBr	81 / 78	27 \pm 1 / 25 \pm 1

These results are also consistent with literature [40–42] : crosslinking hinders the crystal growth as they create supplementary defects and impede the macromolecular chains folding.

3.1.2. Miscibility in the blends

Rheology in the melt state.

Figure 3 reports the η^0 data for the five systems as a function of their composition. It is to be noticed that 7030 and 3070 blends roughly obey an additivity mixing rule relevant to miscibility, whereas 5050 is not following this additivity rule. It is worth noticing that, even

though the choice of the temperature for the master curves has an incidence on the η^0 values, it does not change the observed evolutions as a function of composition [6].

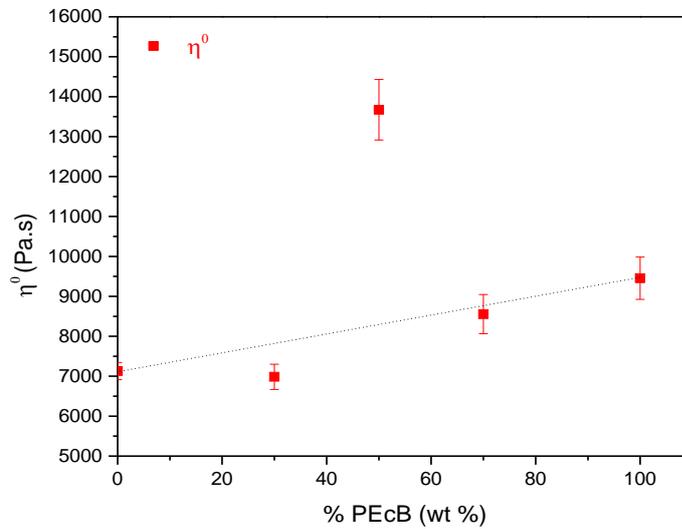


Fig. 3 - Zero-shear viscosity η^0 at 140°C for the PE/PEcB blends as a function of composition.

The 5050 system displays a large amplitude of η^0 value which does not follow the mixing law. This can be ascribed to an emulsion-like behavior, otherwise immiscibility. Besides, the positive sign and the high amplitude of this deviation are indicative of strongly favorable interactions at the interfaces of the segregated phases as reported in a previous study [6]. For the two other blends, the fairly good additivity mixing rule suggests miscibility of the PE and PEcB chains, as often claimed in literature in similar circumstances for various kinds of blends including PE-based polymers [4,6,43–45].

3.2. Part 2: thermo-oxidation of the polymers and blends: impact of the physical state on their degradation behavior

3.2.1. Spectroscopy analysis before ageing

3.2.1.a Influence of crosslinking

IR analysis.

The influence of crosslinking process was investigated by comparing the IR spectra of PE and PEr, as well as PEcB and PEcBr (Figure 4).

A slight increase of the absorbance at 1730 cm^{-1} can be noticed in the IR spectrum of both crosslinked polyethylenes, and suggests that oxidation products could be formed during crosslinking at 180°C. Otherwise crosslinking leads to non detectable modifications of the infrared spectra of the polymers.

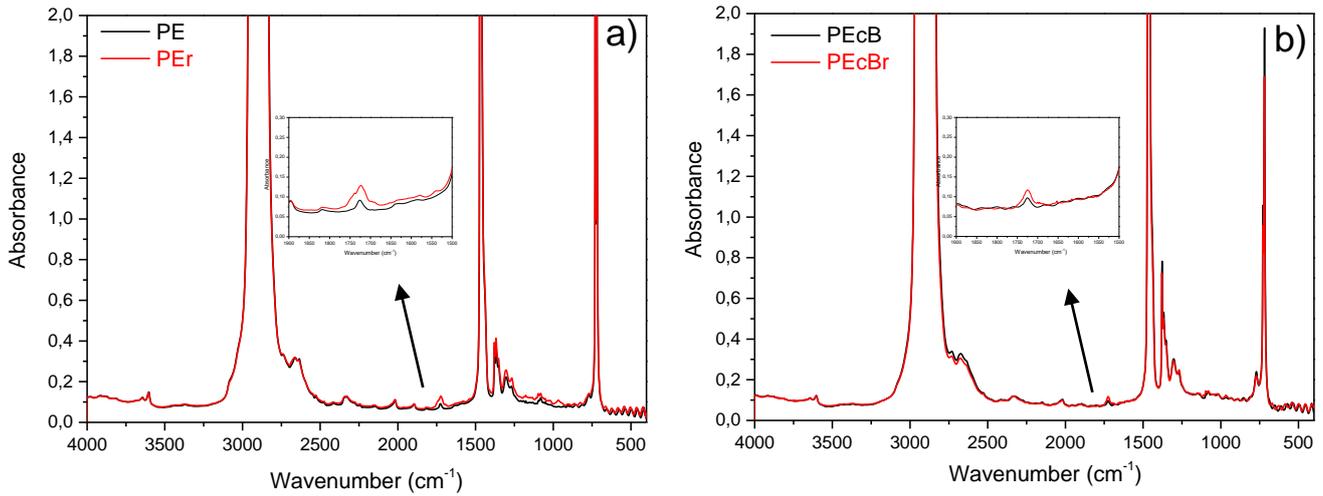


Fig. 4 - IR spectra of a) PE and PEr films b) PEcB and PEcBr films.

UV-visible analysis.

The influence of crosslinking was investigated on UV-visible spectra of PE and PEcB (Figure 5). The UV-visible spectra of the films of non-crosslinked polymers show three maxima at 230, 250 and 300 nm, which reflect the presence of a phenolic processing antioxidant in the polymer pellets.

Crosslinked polyethylenes show a new absorption maximum at 242 nm, which corresponds to the absorption of acetophenone[46]. Acetophenone is a by-product of DCP which is formed during crosslinking at 180°C.

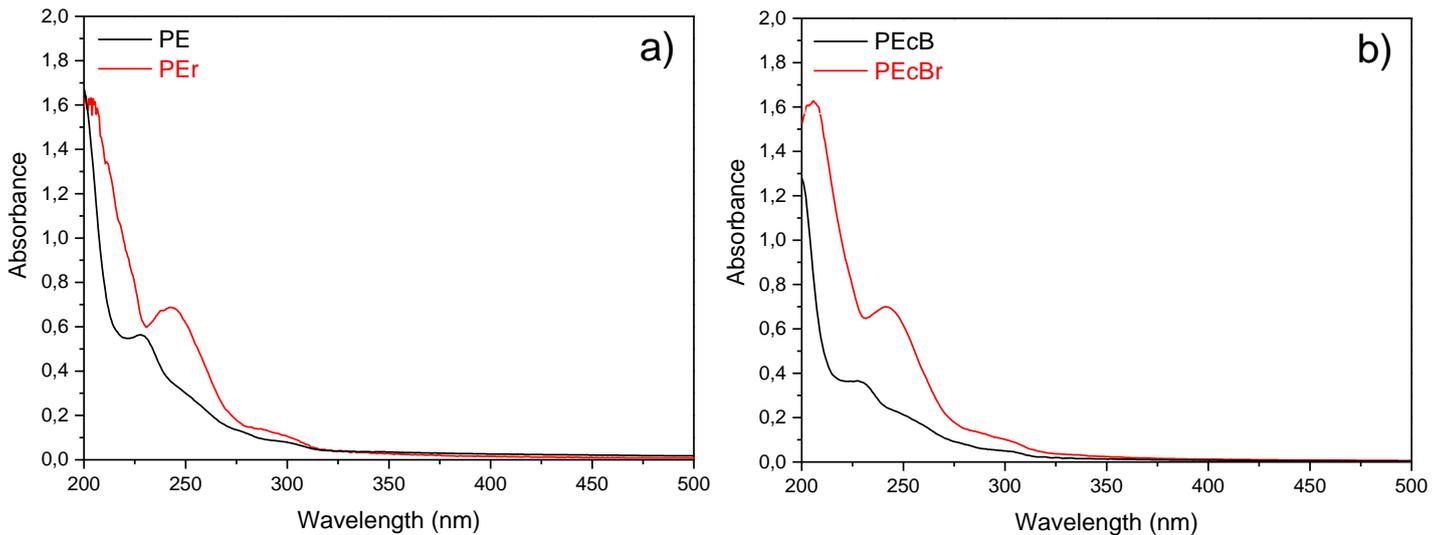


Fig. 5 - UV-visible spectra of a) PE and PEr films b) PEcB and PEcBr films.

3.2.1.b Influence of blend composition

Figure 6 displays the IR spectra of the PEr/PEcBr crosslinked blends. It shows the characteristic IR absorption bands of polyethylene. Only different intensities of the bands at 730 cm^{-1} and 720 cm^{-1} are observed depending on the blends. These bands are ascribed to methylene rocking mode bands [47]. A broad band at 723 cm^{-1} associated to the amorphous fraction significantly overlaps the two narrow bands of the crystalline fraction.

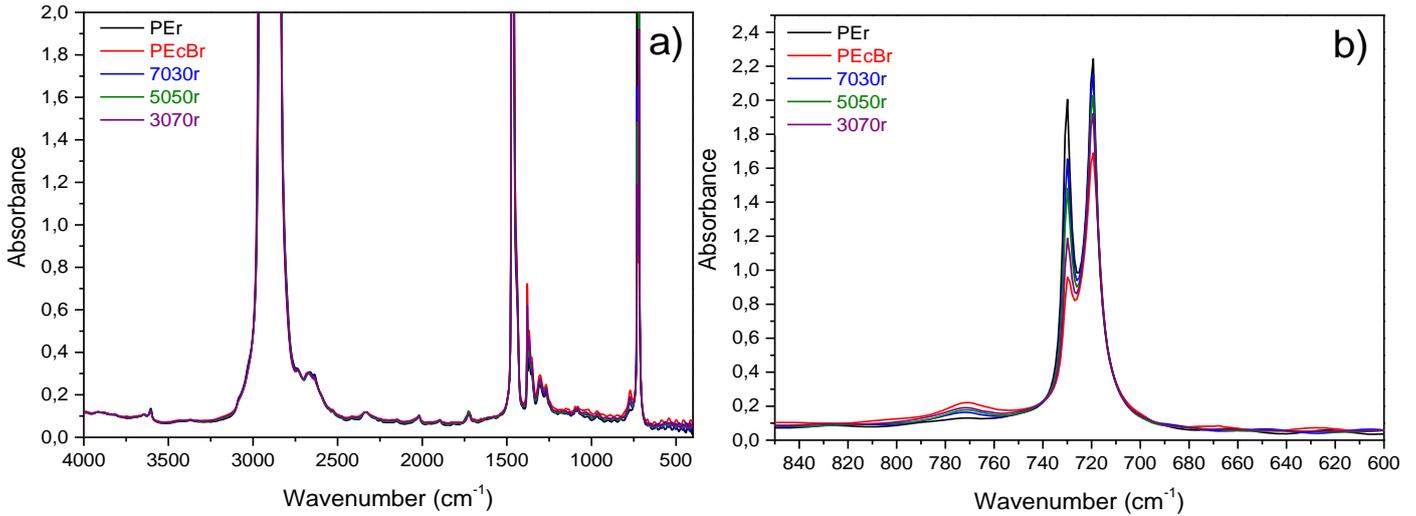


Fig. 6 - a) FTIR spectra of PEr/PEcBr blends; b) in the region between 850 and 600 cm^{-1} .

The UV-visible spectra of the crosslinked PEr/PEcBr blends are shown in Figure 7. No difference between the three blends and the pristine polymers are observed in this figure.

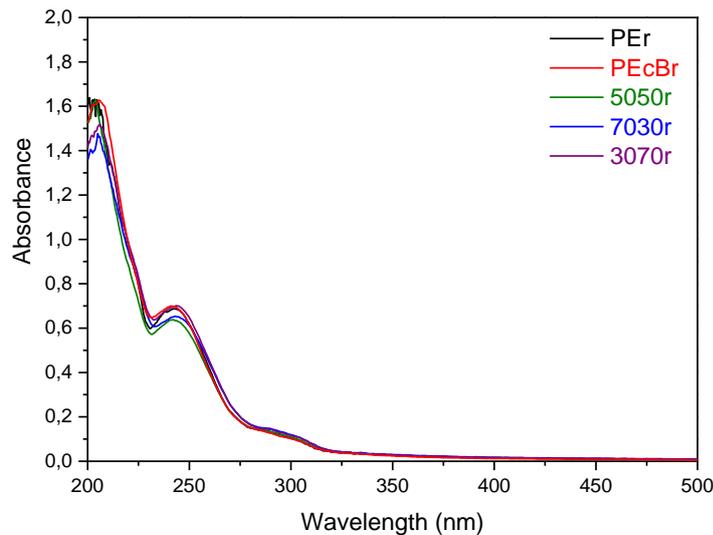


Fig. 7 - UV-visible spectra of PEr/PEcBr blends.

3.2.2. Spectroscopy analysis after ageing

IR analysis.

Figure 8 shows the infrared spectra of a 80 μm thick PEr film during thermal oxidation at 110°C. The formation of the same new absorption bands in the infrared spectra were observed for all the ageing temperatures and all the samples, thus for sake of clarity only thermo-oxidized PEr at 110°C is presented.

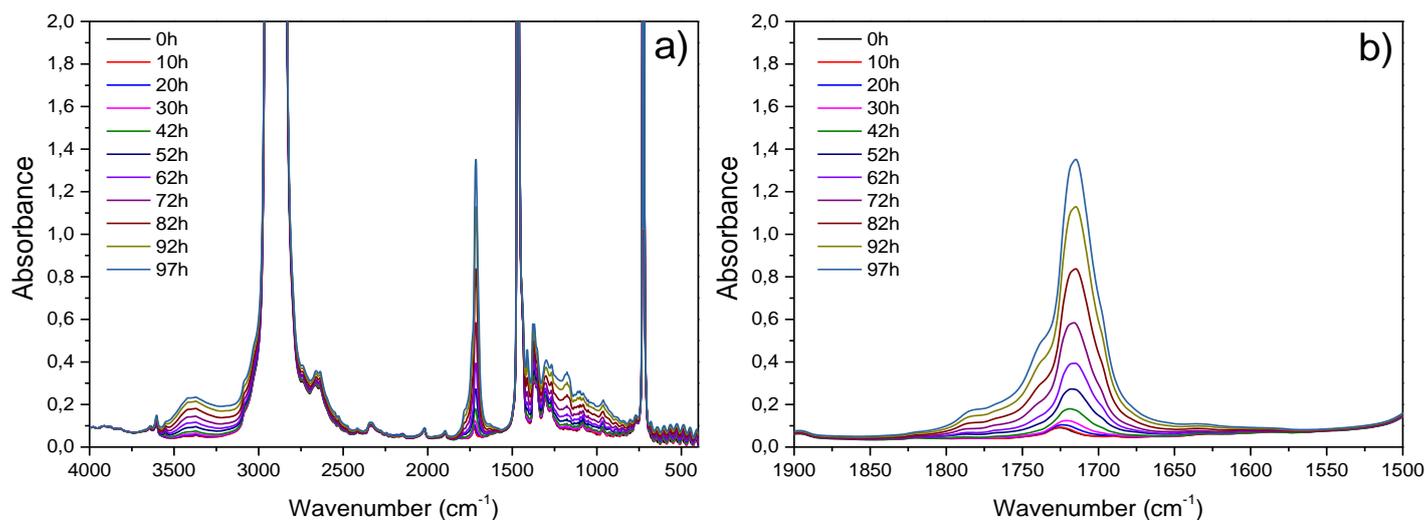


Fig. 8 - a) Infrared spectra of a 80 μm -thick PEr film during thermal oxidation at 110°C; b) in the region between 1900 and 1500 cm^{-1} .

The main modifications of the chemical structure revealed by IR analysis occurred in three domains: hydroxyl (3500-3000 cm^{-1}), carbonyl (1900-1500 cm^{-1}) and fingerprint regions (1500-600 cm^{-1}). The formation of a broad band between 3500 and 3000 cm^{-1} was observed, with two absorption maxima at 3420 cm^{-1} and 3550 cm^{-1} that can be observed after subtraction of the spectrum recorded before ageing. These bands are known to come from the formation of monomeric hydroperoxides (3550 cm^{-1}) and hydrogen-bonded alcohols and hydroperoxides (3420 cm^{-1}) [7,12,48,49].

As frequently reported in the literature [7,22,50], the modification of the spectrum in the carbonyl domain (1900-1500 cm^{-1}) indicates that ketones (1720 cm^{-1}) are formed in the initial steps, and carboxylic acids (1714 cm^{-1}), esters (1735 cm^{-1}) and lactones (1780 cm^{-1}) form in secondary processes.

In the region between 1500 and 600 cm^{-1} , several modifications were noticed. The main feature was the increase of absorbance of a broad band with a maximum at 1170 cm^{-1} , corresponding to C-O bonds of the carbonyl products.

UV-visible analysis.

The impact of thermo-oxidation on the blends in the UV-visible domain was also monitored by UV-visible spectroscopy from 200 nm to 700 nm. Figure 9 only presents the UV-visible spectra of PEr during thermo-oxidation at 110°C, since the same modifications were noticed for the other blends and the other ageing temperatures.

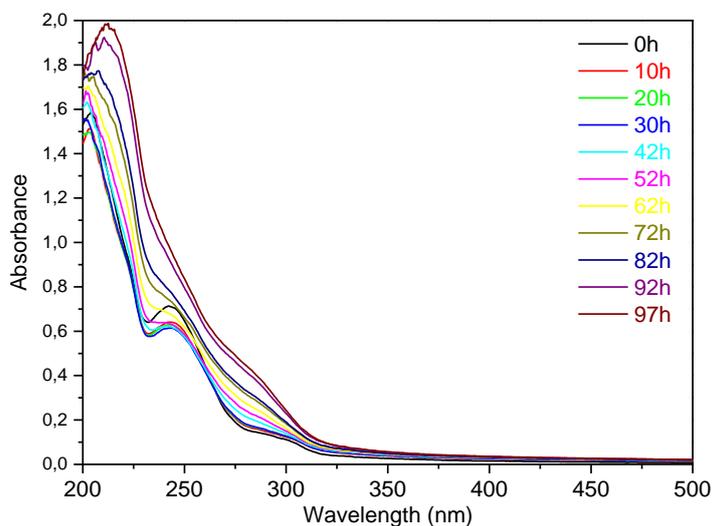


Fig. 9 - UV-visible spectra of a 80 µm-thick PEr film during thermal oxidation at 110°C.

One can observe that the absorption is shifted to higher wavelengths, with an absorption maximum at 280 nm, which reflects the $\pi\pi^*$ transition of α - β conjugated products [7,22,51]. It should also be noticed the decrease of the absorption band at 240 nm in the first hours of ageing. As recalled above, this band comes from residual acetophenone formed during crosslinking process, and its concentration decreases with ageing time.

Chemical treatments.

NH_3 treatments were carried out on thermo-oxidized PEr and PEcBr films (80 µm). NH_3 reactions led to a decrease of the intensity of the carbonyl band around 1714 cm^{-1} and 1740 cm^{-1} and to the formation of an absorption band at 1550 cm^{-1} (Figure 10) for both polyethylenes. This last absorption band reveals the formation of carboxylate ions obtained by neutralisation of carboxylic acids (1714 cm^{-1}). No absorption band around 1670 cm^{-1} was observed, that would have been attributed to amide resulting from the reaction of NH_3 with esters, even if a decrease of the esters absorption band at 1740 cm^{-1} was noticed. It can be concluded that the esters concentration in thermo-oxidized PEr and PEcBr films remains fairly low all over the ageing. It also appears that the band around 1780 cm^{-1} did not decrease

after NH_3 treatment. Such a non reactivity suggests that the absorption band observed at 1780 cm^{-1} rather reflects the presence of lactones than anhydrides.

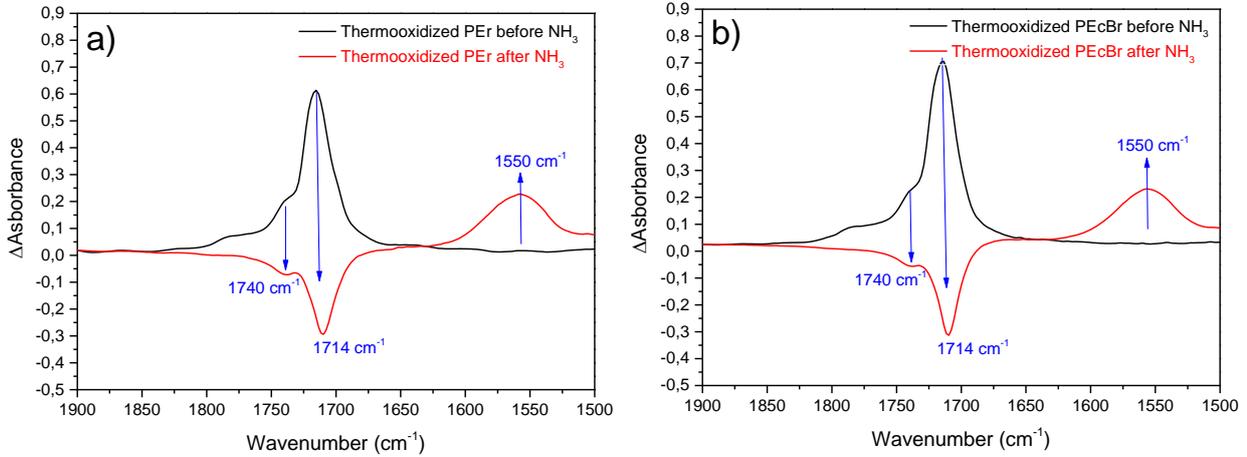


Fig. 10 – Subtracted FTIR spectra ($A_T - A_0$) of thermo-oxidized PEr (a) and PEcBr (b) films before and after treatment with NH_3 .

Treatment with sulfur tetrafluoride (SF_4) was performed to identify carboxylic acids (Figure 11). Thermo-oxidized PEr and PEcBr films were exposed to SF_4 during 15 minutes. Both PEr and PEcBr present the same behaviour by reacting with SF_4 , leading to the loss of the acid absorption band at 1714 cm^{-1} and the formation of a new absorption band at 1845 cm^{-1} , attributed to the $\text{C}=\text{O}$ absorption band of aliphatic acid fluorides. This confirms that carboxylic acids are formed during thermal oxidation of both polyethylenes.

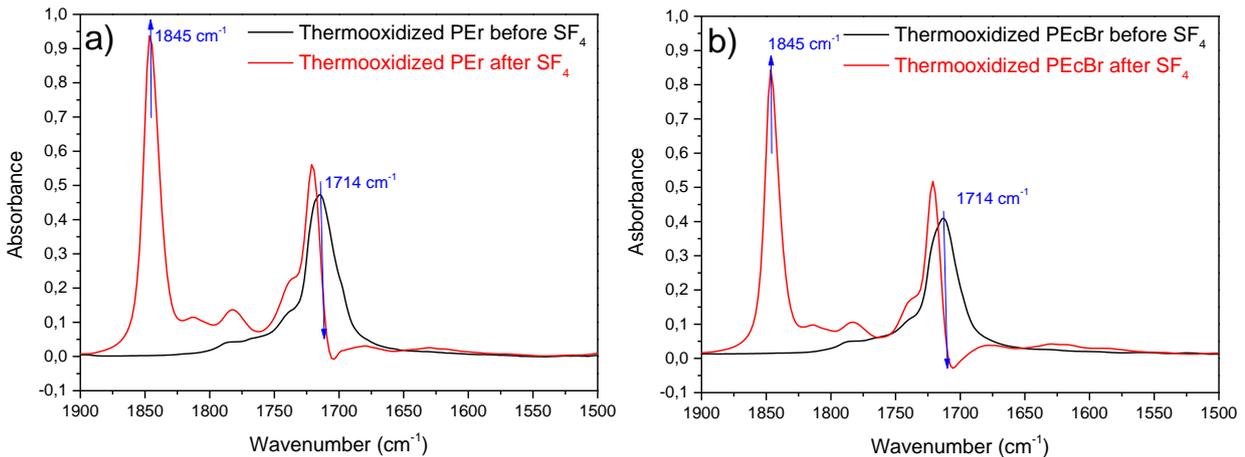


Fig. 11 – Subtracted FTIR spectra ($A_T - A_0$) of thermo-oxidized PEr (a) and PEcBr (b) films before and after treatment with SF_4 .

Treatment with 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) was used to identify ketones and/or aldehydes in thermo-oxidized PEr and PEcBr samples. Infrared spectra after 2,4-DNPH treatment show that the absorption band around 1720 cm^{-1} , which was ascribed to ketones and/or aldehydes C=O absorption, decreased while two new absorption bands at 1618 cm^{-1} and 1594 cm^{-1} were formed (Figure 12). These two absorption bands are characteristic of 2,4-dinitrophenylhydrazone absorption. Moreover, UV-visible analysis of treated PEr and PEcBr films showed a strong absorption band around 360 nm , attributed to 2,4-dinitrophenylhydrazone absorption (Figure 13). This confirms the same behaviour of both polyethylenes (PEr and PEcBr), as ketones and/or aldehydes are formed during thermal oxidation.

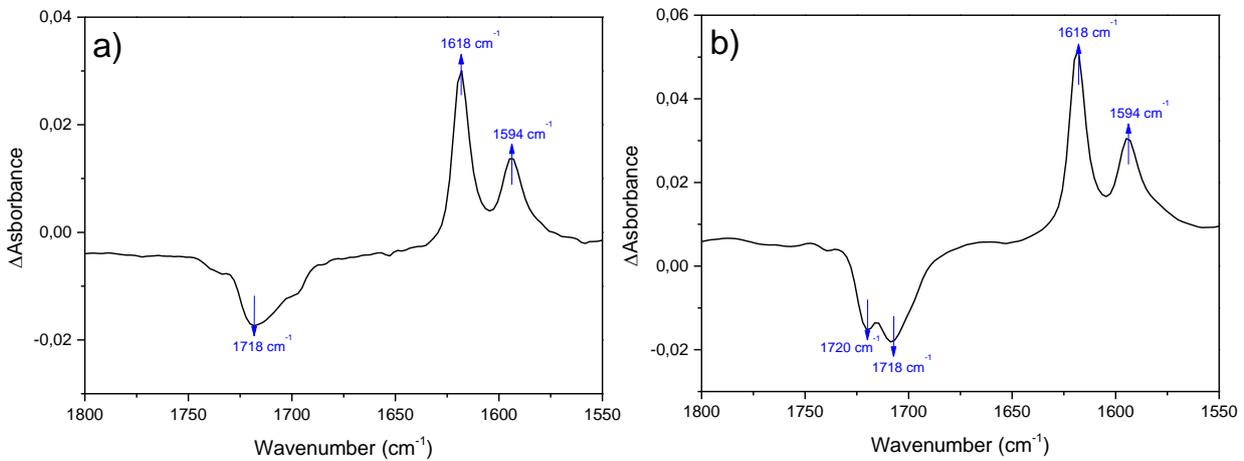


Fig. 12 – Subtracted FTIR spectra ($A_T - A_0$) of thermo-oxidized PEr (a) and PEcBr (b) films after treatment with 2,4-DNPH.

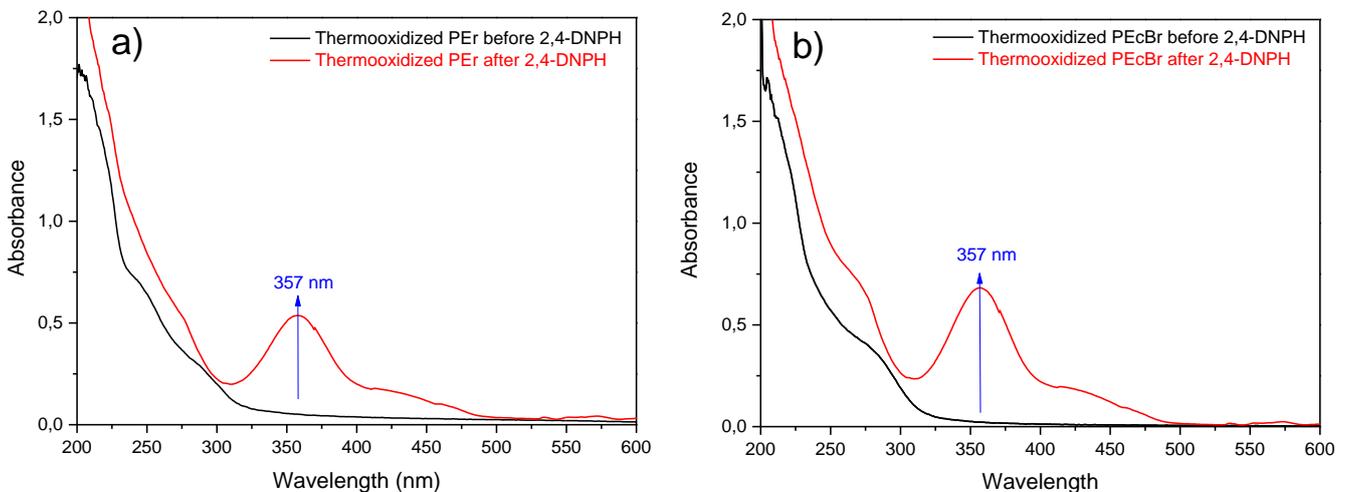
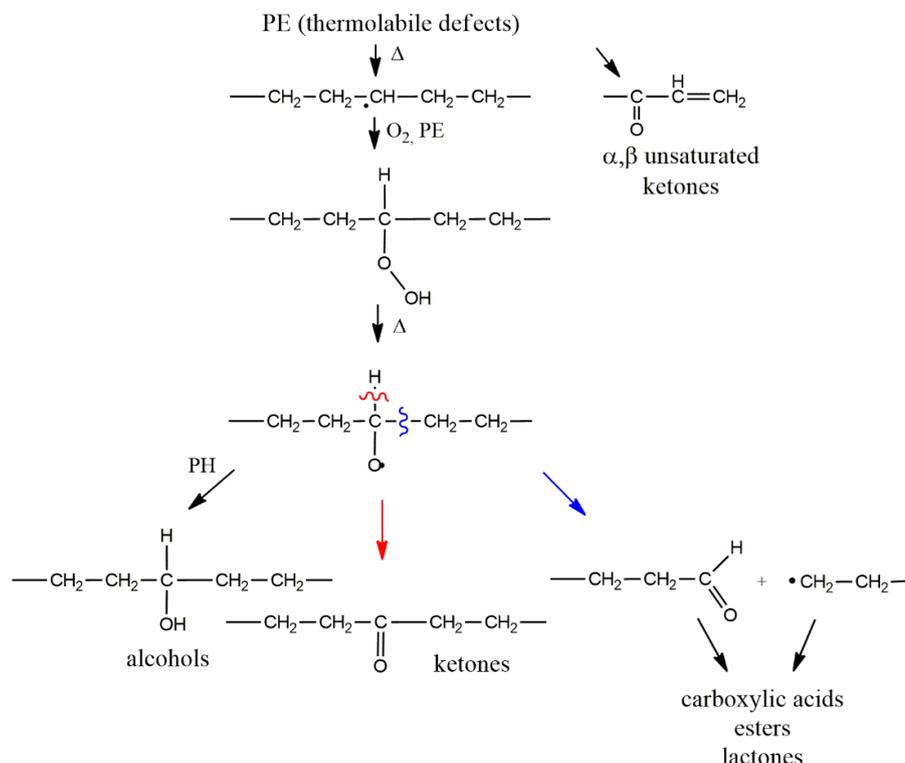


Fig. 13 – UV-visible spectra of thermo-oxidized PEr (a) and PEcBr (b) films before and after treatment with 2,4-DNPH.

These chemical derivatization treatments allowed confirming the presence of aliphatic carboxylic acids, lactones, ketones and/or aldehydes as products of the thermal oxidation of PEr and PEcBr. The thermo-oxidation mechanism of polyethylene already proposed by Gardette et al.[7] could be then confirmed and completed. An important result of this study was that no difference were observed between PEr and PEcBr concerning the chemical functions and the concentration of the oxidation products. Thus, this indicates that, in our case, butene content (respectively 3.4% for PE and 9.4% for PEcB) does not show any influence on the oxidation products that were detected.

Thermo-oxidation mechanism.

A comprehensive mechanism of polyethylene thermo-oxidation previously proposed [7] was taking into account the low molecular weight products that were formed (Scheme 1). Thermal oxidation is induced by thermally unstable structures, generally formed during synthesis and polymer processing. After hydrogen abstraction, the formed radicals react rapidly in the presence of oxygen to form hydroperoxides. Their thermal decomposition leads to the formation of carboxylic acids, alcohols, ketones and esters. These degradation products could be identified through the chemical derivatization treatments shown above, and confirm this mechanism [7].



Scheme 1 – Degradation products of polyethylene from the comprehensive thermo-oxidation mechanism of PE [7].

3.2.3. Kinetics of oxidation

The rates of thermo-oxidation of the two polyethylenes and the three blends can be compared by measuring the increase of absorbance at 1714 cm^{-1} corresponding to the accumulation of oxidation products (mainly carboxylic acids) in the polymer matrix with the exposure time at the five ageing temperatures: 60°C , 80°C , 100°C , 90°C , 110°C (Figure 14).

The five graphs in Figure 14 show that the absorbance at 1714 cm^{-1} increases with an exponential curvature. Comparing the curves of Figure 14 allows several comments to be made. The 5050r blend oxidizes much faster than the other blends. However, as the kinetic curves of PEr and PEcBr are similar, one cannot ascribe this to the amount of butene as it does not seem to affect the rate of formation of the oxidation products. Another important result that can be deduced is that the physical state of the polymers has no influence on the kinetics of thermo-oxidation. PEr, PEcBr, 7030r and 3070r have indeed the same rate of oxidation for a given temperature, even though it was previously shown that their crystallinity is different. This is true for all the investigated temperatures. Only the 5050r blend has a peculiar behavior at all ageing temperatures, with an oxidation rate which is always higher than that of the other samples. This could be related to the results of rheology in the melt state reported above, which indicated that the 5050 blend was not obeying the additivity mixing rule, reflecting an immiscibility of both PE and PEcB in this blend. This would suggest that immiscibility of two polymers in a blend leads to a higher degradation. Singh et al.[52] have reported a higher degradation in LLDPE/PLLA blends under thermo-oxidative conditions compared to pure polymers. They ascribed this result to the bad miscibility between LLDPE and PLLA in the blends.

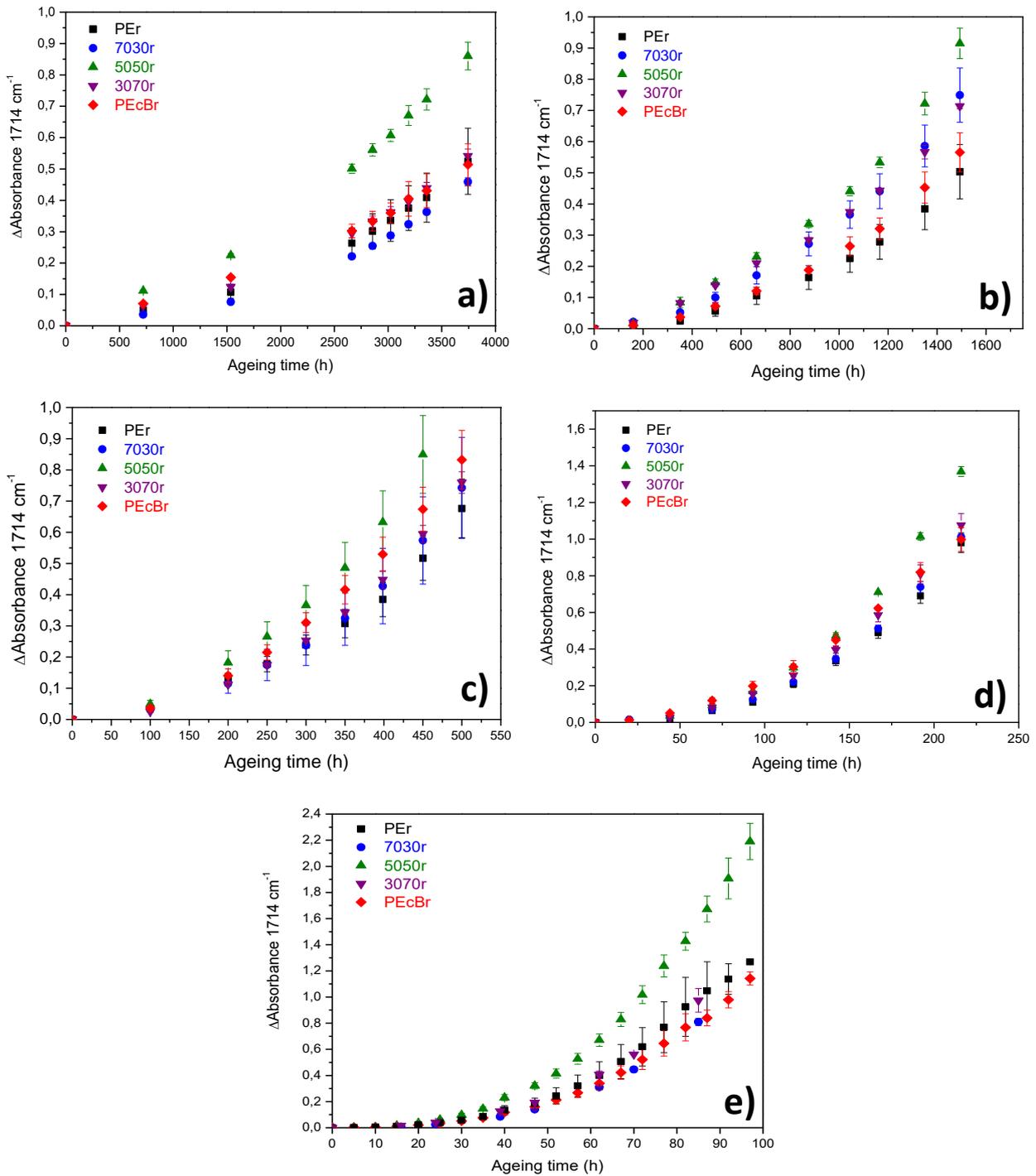


Fig. 14. Kinetic curves for PEr and PEcBr and the three blends during thermo-oxidation at a) 60°C b) 80°C c) 90°C d) 100°C e) 110°C.

3.2.4. Reliability of extrapolation from Arrhenius' law for lifetime prediction

An Arrhenius approach has been applied to study the representativeness of accelerated ageing ($T > 80^{\circ}\text{C}$) with respect to ageing in use conditions ($T = 60^{\circ}\text{C}$). This approach assumes that a chemical degradation process is controlled by a reaction rate k proportional to $\exp(-E_a/RT)$, where E_a is the activation energy, R the gas constant, T the absolute temperature (K) and A the pre-exponential factor (equation 4).

$$k = A. \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

The data obtained at different ageing temperatures are analyzed in order to obtain an estimation of E_a value, assuming that E_a is constant whatever the ageing temperature. This could then allow us to make the lifetime prediction at lower temperatures possible by extrapolation of the data obtained at higher temperatures. It must be noted that this approach is only allowed when the data points of the $\ln(k)=f(1/T)$ curve, where k is the degradation parameter, produces straight lines, whose slope is $-E_a/R$.

A classical approach has been used : the ageing time t corresponding to a $\Delta\text{Absorbance}$ value equal to 0.5 has been read on the kinetic curves for each sample at each ageing temperature. It will be shown later in the paper than the use of other graphic parameters give similar values (see Figure 16 and Table 5 below). The values are listed in Table 4. Then, the values of $\ln(t)$ at the different temperatures investigated have been plotted against $1/T$ for each sample (black squares) (Figure 15).

Table 4 – Ageing time t (h) corresponding to $\Delta\text{Absorbance} = 0.5$, estimated on the kinetic curves (Figure 14).

Sample	60°C	80°C	90°C	100°C	110°C
PEr	3750	1500	450	167	67
7030r	4000	1250	425	167	72
5050r	2670	1100	350	142	56
3070r	3640	1250	425	156	67
PEcBr	3750	1400	390	150	72

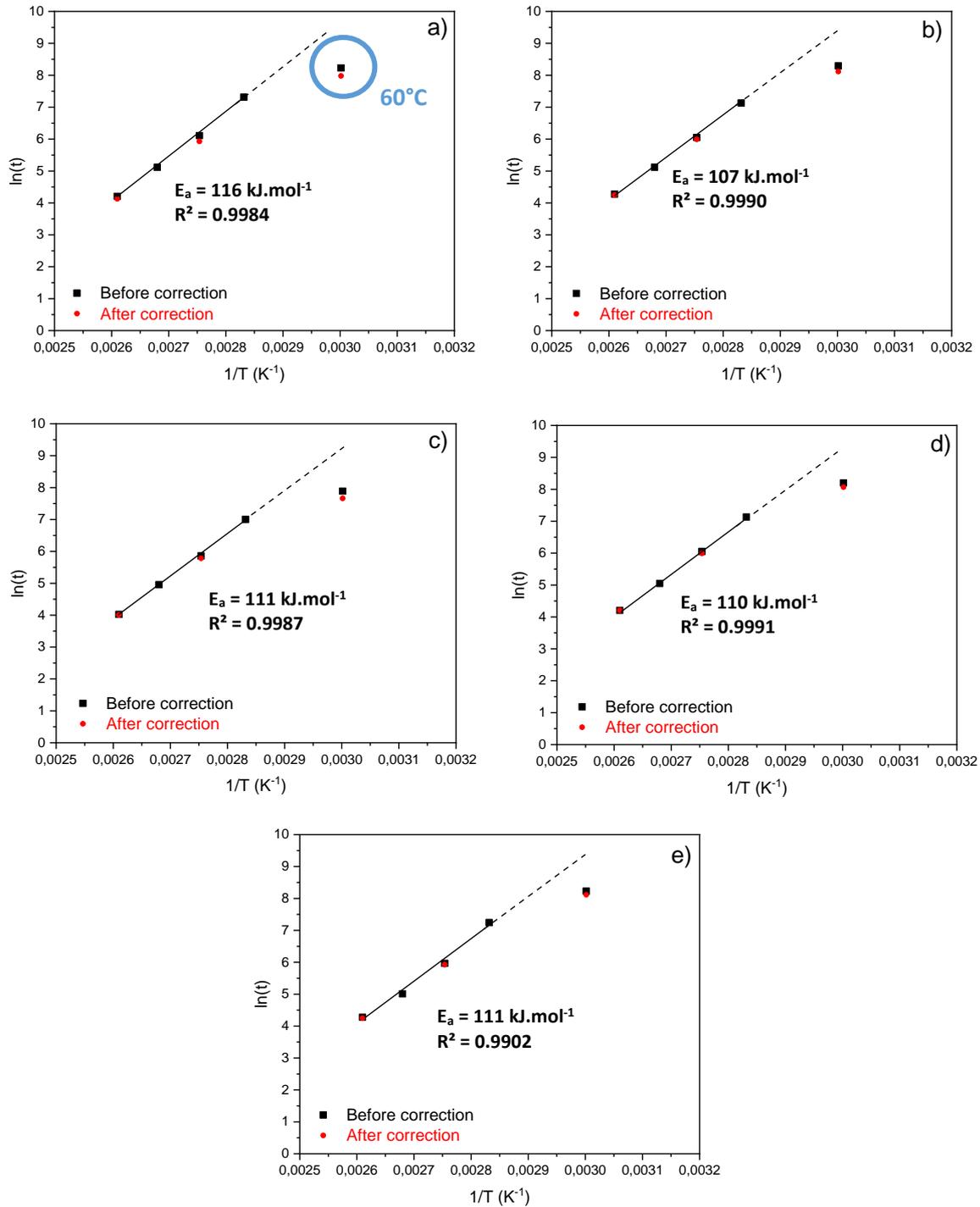


Fig. 15. Arrhenius plot of the ageing time t corresponding to $\Delta\text{Absorbance} = 0.5$ (before and after correction by the amorphous phase) for a) PEr b) 7030r c) 5050r d) 3070r e) PEcBr.

One can observe that the data points related to thermal ageing between 80°C and 110°C can be fitted by straight line. In contrast, the data point corresponding to thermal ageing at 60°C is systematically out of this straight line.

This indicates that the oxidation kinetics, and more specifically the ageing time necessary to reach a Δ Absorbance value equal to 0.5, obey then the Arrhenius' law in the temperature range 80-110°C. At the opposite, below 80°C, the activation energy may be different, so that the slope of the kinetics does not obey the Arrhenius law. The direct consequence is that, **for all the samples, no extrapolation of the data obtained at temperatures above 80°C to lower temperatures should be performed without making critical errors.**

A break of the Arrhenius plot has already been reported by Langlois et al.[53] in the case of electron beam crosslinked polyethylene thermo-oxidized between 110 and 180°C. The Arrhenius law was applied to several criteria (phenol and carbonyl depletion, density, weight loss, elongation at break), and all the curves displayed a discontinuity at 120-130°C. The authors ascribed this behavior to the melting transition of the crosslinked polyethylene at this temperature. However, this proposal cannot explain the discontinuity observed in this study between 60°C and 80°C.

Influence of the physical state ?

In order to evaluate the influence of the physical state, a correction factor was applied to the oxidation kinetics, for the purpose of comparing them without considering the influence of crystallinity. The kinetic curves (Δ Absorbance at 1714 cm^{-1} as a function of ageing time) were then corrected by dividing each Δ Absorbance value by the fraction of amorphous phase in the polymer during thermal ageing, which was estimated by DSC at each ageing time. The data were corrected at three ageing temperatures : 60°C, 90°C and 110°C. For sake of clarity, the oxidation kinetics at 1714 cm^{-1} corrected by the amount of amorphous phase are presented in Annex B (Figure B.1.).

The same Arrhenius approach of the experimental data (Figure 15) was then applied on the kinetics after correction : the ageing time t corresponding to a Δ Absorbance value equal to 0.5 has been read on the kinetic curves for each sample at each ageing temperature. Some of the new data points obtained (red circles) overlapped with the previous ones, whereas another ones were slightly different from that obtained on the raw data before correction (see Figure 15 above).

One can observe that correcting from different amounts of the amorphous phase has very little influence on the data points. Moreover, after correction, the data point corresponding to thermal ageing at 60°C is still out of the extrapolated line. Thus, the hypothesis that a physical transition, such as the melting point, would lead to a discontinuity of the Arrhenius graph, cannot explain the results obtained in this present study.

Celina et al.[54] have reported the evidence of non-Arrhenius behavior in polymer degradation studies. According to the authors, the curvature of the Arrhenius plots could be explained by two competing reactions with individual temperature dependence within a more complex reaction scheme. Khelidj et al.[55] have also reported a discontinuity of the Arrhenius plots of the induction time and the maximum oxidation rate in the case of thermal oxidation of unstabilised polyethylene. In this study, it appears clearly that there is a change in the kinetic regime (change in the slope of the Arrhenius plots) at around 80°C. According to the authors, the existence of this discontinuity results from a transition between a regime where the reaction rate is governed by the intrinsic reactivity of the reactants and a regime where the reaction rate is governed by the mobility of the reactants in the polymer matrix.

3.2.5. Use of other parameters of the kinetic curves to determine E_a

The ageing time $t_{0.5}$ corresponding to $\Delta Abs = 0.5$ has been chosen as a relevant criterion in order to investigate the representativeness of accelerated ageing ($T > 80^\circ C$) with respect to ageing in use conditions ($T = 60^\circ C$) by using an Arrhenius approach. The apparent activation energy of the data points between 80°C and 110°C is about 110 kJ.mol⁻¹ for all the samples (see Figure 15).

Other characteristics, graphically determined from the kinetic curves at 1714 cm⁻¹, were investigated for the purpose of seeing if they obey or not the Arrhenius' law, and if so, does the apparent activation energy is the same for all the characteristics ?

The Arrhenius approach has been applied on six characteristics as shown in Figure 16 that illustrates how these characteristics are graphically determined on the kinetic curves: time $t_{0.2}$, $t_{0.5}$ and $t_{0.8}$ corresponding to $\Delta Abs = 0.2$, $\Delta Abs = 0.5$, $\Delta Abs = 0.8$, the induction time t_i (which is considered as the weakest increase of absorbance can be detected – this is rather subjective and the precision is very low), the maximum oxidation rate r_s (given by the slope of the tangent of the kinetic curve in the steady state), and the time corresponding to the point of intersection θ_i between the tangent and the abscissa axis.

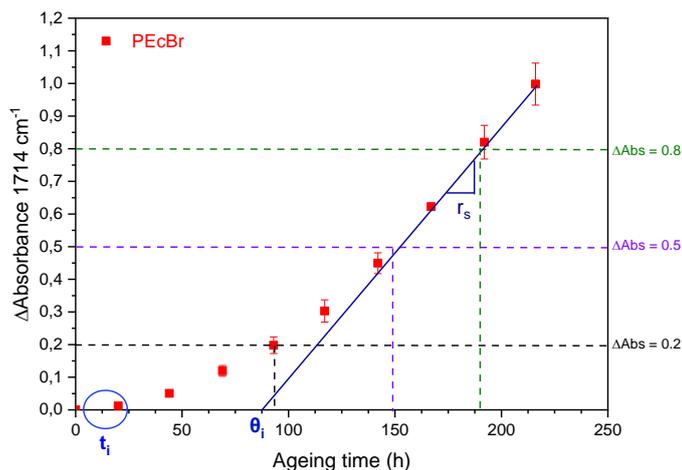


Fig. 16. Kinetic curve for PEcBr during thermo-oxidation at 100°C. Graphic readout of the characteristics of the curve.

The Arrhenius graphs have been plotted for all these characteristics, and, for all the samples, they obey the Arrhenius' law in the temperature range 80-110°C. The experimental data point corresponding to thermal ageing at T=60°C does not belong to the extrapolation line. Thus, regardless of the graphic characteristic, the extrapolation of accelerated thermal ageing above 80°C to lower temperatures would lead to critical errors on the lifetime prediction.

The apparent activation energy between 80°C and 110°C has been calculated for all the characteristics for all the samples. The values are displayed in Table 5.

Table 5 – Apparent activation energy E_a (kJ.mol⁻¹) for all the characteristics graphically determined on the kinetic curves.

	PEr	7030r	5050r	3070r	PEcBr
$\Delta A = 0,2$	110 ± 7	96 ± 1	101 ± 3	97 ± 2	105 ± 10
$\Delta A = 0,5$	116 ± 3	107 ± 2	111 ± 3	110 ± 2	111 ± 3
$\Delta A = 0,8$	116 ± 3	108 ± 2	113 ± 3	111 ± 2	113 ± 6
r_s	123 ± 4	109 ± 7	126 ± 6	119 ± 3	121 ± 4
θ_i	109 ± 8	111 ± 10	106 ± 10	106 ± 6	111 ± 14
t_i (operator 1)	68 ± 3	68 ± 3	77 ± 2	68 ± 3	68 ± 3
t_i (operator 2)	101 ± 7	101 ± 7	101 ± 7	101 ± 7	101 ± 7

The apparent activation energy E_a is the same for $\Delta A_{bs} = 0.2$, $\Delta A_{bs} = 0.5$, $\Delta A_{bs} = 0.8$ and θ_i (between 100 and 110 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The value of E_a is slightly higher for the maximum oxidation rate r_s (around 120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). However, the value of E_a for the induction time t_i read on the curves is inaccurate because the determination of t_i suffers from very large uncertainty: the values change from 70 to 100 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Thus, the induction time may not be the most relevant criterion to estimate the activation energy E_a for PEr/PEcBr blends.

4. Conclusion

The study of the thermooxidative degradation of a crosslinked linear polyethylene/branched polyethylene blend has shown two main results. On one side, the thermo-oxidation mechanism of both polyethylenes was confirmed thanks to chemical derivatization treatments. On the other side, the non-Arrhenius behavior of the thermal degradation of this material were evidenced. The impact of the physical state of the polymers during thermal ageing was investigated in order to explain the curvature of the Arrhenius graph. The amorphous phase content does not explain what is observed on the oxidation kinetics. Thus, the physical state of the polymers during thermal degradation did not appear to be the most likely interpretation to explain the break of the Arrhenius plots. This study evidences that, in the case of crosslinked PE/PEcB blends, accelerated ageing tests keep their predictive value in a specific temperature range ($80^\circ\text{C} \leq T \leq 110^\circ\text{C}$), but are not representative of thermal degradation at temperature of use conditions ($50^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$).

Acknowledgments

The authors wish to thank the Materials Ageing Institute (MAI-SN) for the financial support, Guillaume Gallot and Jean-François Larché (Nexans Research Center) for sample preparation, François Rousset (CETHIL) for rheology in the melt state experiments and Olivier Boyron (C2P2 Lyon) for SEC measurements.

References

- [1] A.R. Kamdar, H.P. Wang, D.U. Khariwala, A. Taha, A. Hiltner, E. Baer, Effect of chain blockiness on the phase behavior of ethylene-octene copolymer blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 47 (2009) 1554–1572.
- [2] M.C. Braña, J.I. Sainz, B. Terselius, U.W. Gedde, Morphology of binary blends of linear and branched polyethylene: transmission electron microscopy, *Polymer*. 30 (1989) 410–415.
- [3] J. Xu, X. Xu, Q. Zheng, L. Feng, W. Chen, Dynamic rheological behaviors of metallocene-based ethylene-butene copolymers and their blends with low density polyethylene, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 365–375.
- [4] J. Xu, X. Xu, L. Chen, L. Feng, W. Chen, Effect of composition distribution on miscibility and co-crystallization phenomena in the blends of low density polyethylene with conventional and metallocene-based ethylene±butene copolymers, *Polymer*. 42 (2001) 3867–3874.
- [5] C. Liu, J. Wang, J. He, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, *Polymer*. 43 (2002) 3811–3818.
- [6] C. Frederix, J.M. Lefebvre, C. Rochas, R. Séguéla, G. Stoclet, Binary blends of linear ethylene copolymers over a wide crystallinity range: Rheology, crystallization, melting and structure properties, *Polymer*. 51 (2010) 2903–2917.
- [7] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polym. Degrad. Stabil.* 98 (2013) 2383–2390.
- [8] L.E. Pimentel Real, M.B. Correia, A comparative study on the thermo-oxidative stability of polyethylene, *Polym. Test.* 31 (2012) 963–969.
- [9] 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 A: Polym. Chem.* 30 (1992) 493–500.
- [10] H. Vogt, H. Enderle, U. Schulte, J. Hessel, Thermal ageing of PE 100 pipes for accelerated lifetime prediction under service conditions, *Plastics Pipes XIV Budapest, Hungary.* (2008).
- [11] E.M. Hoàng, N.S. Allen, C.M. Liauw, E. Fontán, P. Lafuente, The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (2006) 1356–1362.

- [12] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.* 63 (1999) 127–138.
- [13] A.F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, B. Fayolle, Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution, *Polym. Degrad. Stabil.* 149 (2018) 78–84.
- [14] J.-I. Weon, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe, *Polym. Degrad. Stabil.* 95 (2010) 14–20.
- [15] Maryudi, Anwaruddin Hisyam, Rosli Mohd Yunus, Mohammad Dalour Hossen Bag, Thermo-oxidative Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Laurate, *Int. J. Eng. Res. Appl.* 3 (2013) 1156–1165.
- [16] S.F. Chabira, M. Sebaa, C. G'ssell, Oxidation and crosslinking processes during thermal aging of low-density polyethylene films, *J. Appl. Polym. Sci.* (2011) 5200-5208.
- [17] B.M. Imane, A. Asma, C.S. Fouad, S. Mohamed, Weathering Effects on the Microstructure Morphology of Low Density Polyethylene, *Procedia Soc. Behav. Sci.* 195 (2015) 2228–2235.
- [18] R. Ferhoum, Analysis of Thermal Ageing Effect (Hold Time - Crystallinity Rate - Mechanical Property) on High Density Polyethylene (HDPE), *Int. J. Mater. Sci. Appl.* 2 (2013) 109.
- [19] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.* 92 (2007) 231–238.
- [20] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polym. Degrad. Stabil.* 48 (1995) 297–312.
- [21] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, *Thermochim. Acta.* 114 (1987) 115–124.
- [22] 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. Stabil.* 127 (2016) 79–87.
- [23] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, DSC Study of Artificial Thermal Aging of XLPE Insulation Cables, in: *IEEE* (2007) 146–149.
- [24] L. Boukezzi, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A. Boubakeur, Thermal aging of cross-linked polyethylene, *Annales de Chimie Science Des Matériaux.* 31 (2006) 561–569.

- [25] M. Nedjar, Effect of thermal aging on the electrical properties of crosslinked polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 1985–1990.
- [26] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range, *Polym. Test.* 25 (2006) 553–561.
- [27] E.T. Hsieh, J.C. Randall, Ethylene-1-butene copolymers. 1. Comonomer sequence distribution, *Macromolecules.* 15 (1982) 353–360.
- [28] A. Nuamthanom, Multidimensional NMR Studies of Poly (ethylene-co-1-octene) Copolymers and Poly (ethylene-co-vinyl Acetate-co-carbon Monoxide) Terpolymers, PhD Thesis, University of Akron (2007).
- [29] D.J. Carlsson, R. Brousseau, Can Zhang, D.M. Wiles, Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions, *ACS Symp. Ser.* 364 (1988) 376–389.
- [30] C. Wilhelm, J.-L. Gardette, Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 1411–1420.
- [31] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990) 417–431.
- [32] R. Androsch, Melting and crystallization of poly (ethylene-co-octene) measured by modulated dsc and temperature-resolved X-ray diffraction, *Polymer.* 40 (1999) 2805–2812.
- [33] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of Homogeneous Ethylene-Octene copolymers based on comonomer contents, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 34 (1996) 1301–1315.
- [34] H. Wen, H. Li, S. Xu, S. Xiao, H. Li, S. Jiang, L. An, Z. Wu, Shear effects on crystallization behavior of poly(ethylene-co-octene) copolymers, *J. Polym. Res.* 19 (2012).
- [35] A.G. Simanke, G.B. Galland, L. Freitas, J. Alziro H. da Jornada, R. Quijada, R.S. Mauler, Influence of the comonomer content on the thermal and dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/1-octene copolymers, *Polymer.* 40 (1999) 5489–5495.
- [36] H.P. Wang, S.P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Comparing elastomeric behavior of block and random ethylene-octene copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 3236–3244.
- [37] S.V. Eynde, V.B.F. Mathot, M.H.J. Koch, H. Reynaers, Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene–1-octene copolymers with high comonomer contents, *Polymer.* 41 (2000) 4889–4900.

- [38] M. Zhang, D.T. Lynch, S.E. Wanke, Effect of molecular structure distribution on melting and crystallization behavior of 1-butene/ethylene copolymers, *Polymer*. 42 (2001) 3067–3075.
- [39] S.V. Eynde, V. Mathot, M.H.J. Koch, H. Reynaers, Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene–propylene and ethylene–1-butene copolymers with high comonomer contents, *Polymer*. 41 (2000) 3437–3453.
- [40] Y. Badar, Z. Ali, Characterization of gamma irradiated polyethylene films by DSC and X-ray diffraction techniques, *Polym. Int.* 49 (2000) 1555–1560.
- [41] H.A. Khonakdar, J. Morshedian, M. Mehrabzadeh, U. Wagenknecht, S.H. Jafari, Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene, *Eur. Polym. J.* 39 (2003) 1729–1734.
- [42] H. Brody, Intercrystalline crosslinking of polyethylene, *J. Polym. Sci.* 15 (1971) 987–1005.
- [43] D. Rana, H. Lim Kim, H. Kwag, S. Choe, Hybrid blends of similar ethylene 1-octene copolymers, *Polymer*. 41 (2000) 7067–7082.
- [44] C.A. Fonseca, I.R. Harrison, An investigation of co-crystallization in LDPE/HDPE blends using DSC and TREF, *Thermochim. Acta.* 313 (1998) 37–41.
- [45] R.L. Morgan, M.J. Hill, P.J. Barham, Morphology, melting behaviour and co-crystallization in polyethylene blends: the effect of cooling rate on two homogeneously mixed blends, *Polymer*. 40 (1999) 337–348.
- [46] R. Koplík, Ultraviolet and visible spectrometry, Theoretical overview. http://web.vscht.cz/~poustkaj/EN%20ASFA%20AU%20Kopl%C3%ADk%20UV_VIS_spectrometry.pdf.
- [47] H. Hagemann, R.G. Snyder, A.J. Peacock, L. Mandelkern, Quantitative infrared methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene, *Macromolecules*. 22 (1989) 3600–3606.
- [48] J. Petruj, J. Marchal, Mechanism of ketone formation in the thermooxidation and radiolytic oxidation of low density polyethylene, *Radiat. Phys. Chem.* 16 (1980) 27–36.
- [49] J. Lemaire, R. Arnaud, J.-L. Gardette, Low temperature thermo-oxidation of thermoplastics in the solid state, *Polym. Degrad. Stabil.* 33 (1991) 277–294.
- [50] D.J. Carlsson, R. Brousseau, Can Zhang, D.M. Wiles, Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions, *ACS Symp. Ser.* 364 (1988) 376–389.

- [51] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Rangunathan, M. Kannan, K.N. Pandiyaraj, Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene, *J. Polym. Res.* 18 (2011) 2175–2184.
- [52] G. Singh, H. Bhunia, P.K. Bajpai, V. Choudhary, Thermal degradation and physical aging of linear low density polyethylene and poly(L-lactic acid) blends, *J. Polym. Eng.* 32 (2012) 59-66.
- [53] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois, Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: stabilizer consumption and lifetime prediction, *Polym. Degrad. Stabil.* 40 (1993) 399–409.
- [54] M. Celina, K.T. Gillen, R.A. Assink, Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes, *Polym. Degrad. Stabil.* 90 (2005) 395-404.
- [55] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation, *Polym. Degrad. Stabil.* 91 (7) (2006) 1598-1605.

Annex A

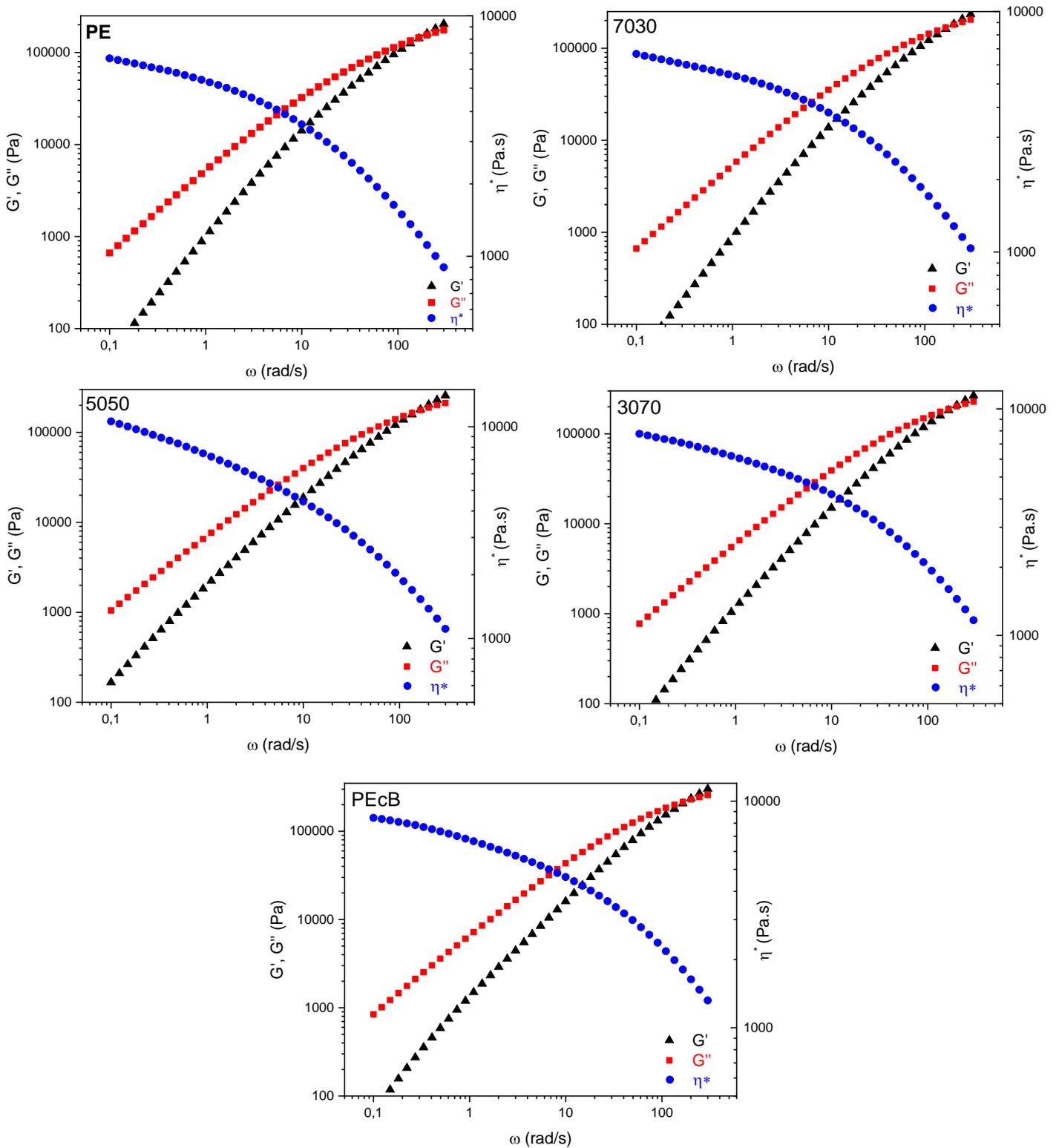


Fig. A.1. Master curves obtained from the rheology in the melt state experiments for PE, PEcB and the three blends.

Annex B

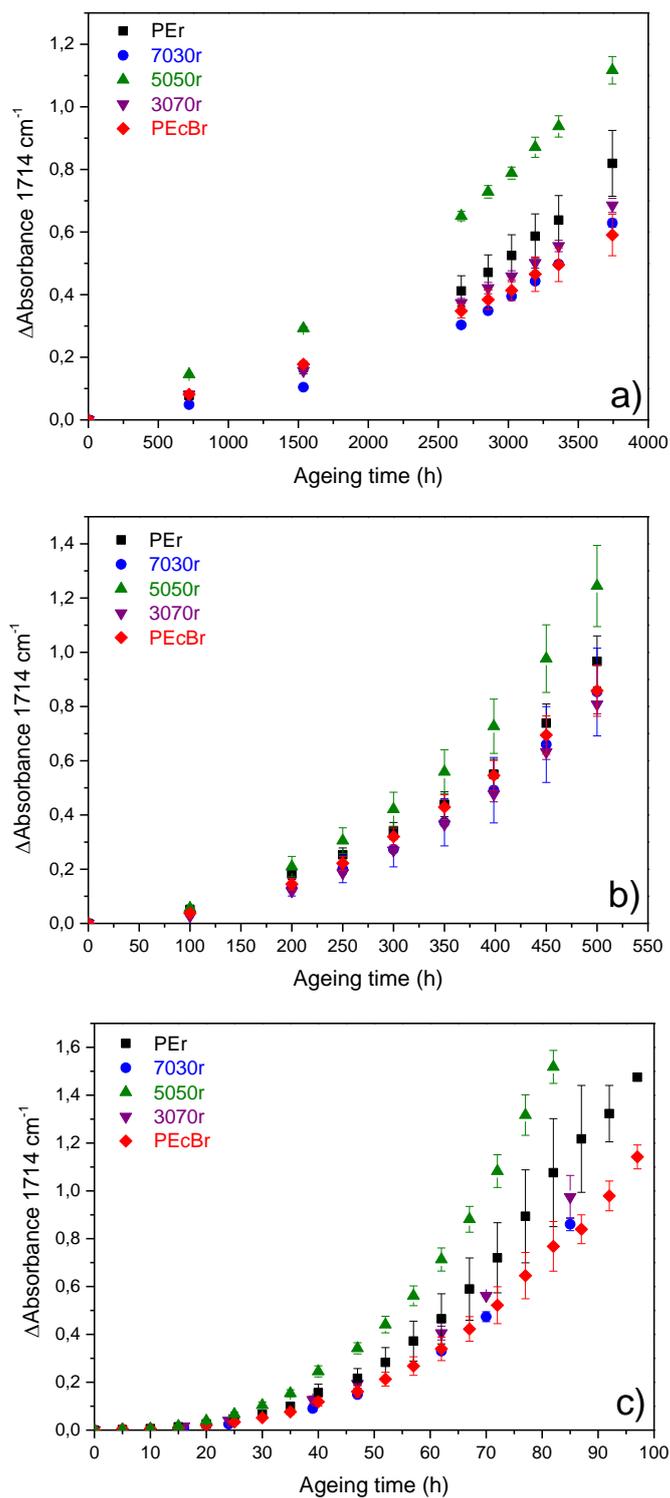


Fig. B.1. Kinetic curves at 1714 cm⁻¹ corrected by the amount of amorphous phase for thermal ageing at a) 60°C b) 90°C and c) 110°C.

Discussion – Compléments Article 1

- **Calcul du taux de cristallinité par spectroscopie IR**

La cristallinité des échantillons a été mesurée par DSC. Elle peut également être calculée par spectroscopie infrarouge [47]. En effet, les spectres IR des cinq échantillons avant vieillissement (Figure 6 dans l'article 1) montrent des bandes d'intensité différente selon la composition du mélange : les bandes à 730 et 720 cm⁻¹, correspondant à une vibration de déformation (balancement) des groupements méthylènes, sont associées à la phase cristalline du polyéthylène. À 723 cm⁻¹, une bande large se superpose aux deux précédentes et est associée à la phase amorphe du polymère.

La cristallinité du matériau peut être calculée en utilisant l'équation (1) :

$$\chi_c = \frac{I(722+730)}{I(722+730) + \alpha I(723)} \quad (1)$$

Où I représente l'intensité de la bande indiquée mesurée sur le spectre IR. Le coefficient α a une valeur constante et égale à environ 1,2 [47].

Les taux de cristallinité ont été calculés par cette méthode pour les cinq polymères et blends réticulés avant vieillissement. Les valeurs sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 - Taux de cristallinité des échantillons réticulés avant vieillissement calculés par spectroscopie IR.

Composition du blend (% massique)	Taux de cristallinité (%)
PEr	30
7030r	27
5050r	24
3070r	18
PEcBr	15

Les valeurs des taux de cristallinité mesurés par DSC peuvent être comparées aux valeurs calculées par spectroscopie IR. La Figure 1 présente le graphe de la cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la cristallinité déterminée par DSC. On peut considérer que les points sont alignés, confirmant ainsi la validité des deux méthodes. Toutefois, un léger écart est observé entre les valeurs obtenues par IR et DSC. L'approche par IR donne des valeurs légèrement inférieures à celles obtenues par calorimétrie différentielle. Néanmoins, l'évolution de cristallinité en fonction de la composition du mélange PEr/PEcBr est la même

avec les deux méthodes : plus le taux de PEcBr augmente dans le blend, plus le taux de cristallinité diminue.

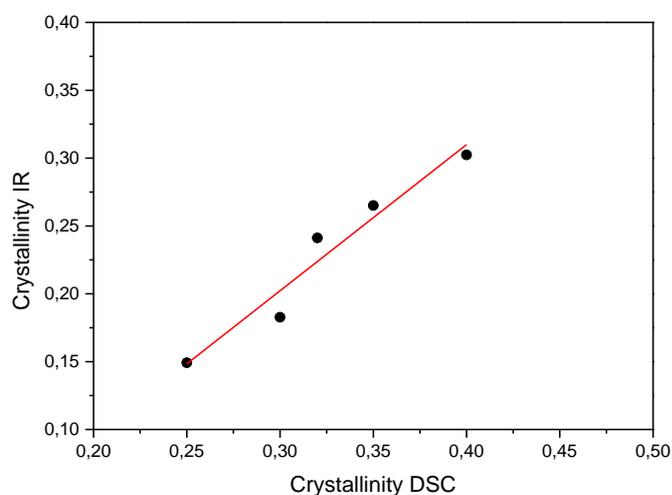


Figure 1 – Cristallinité déterminée par spectroscopie IR à partir des bandes entre 735 et 715 cm^{-1} en fonction de la cristallinité déterminée par DSC.

Les deux méthodes donnant des valeurs cohérentes, nous avons choisi de déterminer les taux de cristallinité dans la suite de l'étude en suivant la méthode la plus simple et la plus rapide à mettre en œuvre et qui comporte le moins d'imprécisions. La méthode par spectroscopie IR nécessitant de déconvoluer les spectres, nous avons ainsi choisi de déterminer les taux de cristallinité par DSC.

Conclusion

La thermo-oxydation de mélanges PE/PEcB réticulés au peroxyde à différentes températures a été étudiée.

En préambule de cette étude, la caractérisation initiale des matériaux a été réalisée. La comparaison du spectre IR et UV des matériaux non réticulés et réticulés montre peu de différence (traces d'acétophénone, ...). En revanche, les propriétés thermiques sont modifiées après réticulation (diminution du taux de cristallinité, diminution des températures de fusion). Les deux polyéthylènes de l'étude ont des structures chimiques très similaires, ce qui ne permet pas de les distinguer l'un de l'autre en spectroscopie IR ou UV-visible. Cependant, leur cristallinité et leurs températures de fusion sont différentes, ce qui suggère une microstructure distincte entre le PE (lamellaire sphérolitique) et le PEcB (micelles frangées), induite par le taux de butène dans la structure. Des mesures de rhéologie à l'état fondu sur les matériaux non réticulés ont montré que les mélanges 7030 et 3070 obéissent bien à la loi d'additivité des mélanges, ce qui suggère une bonne miscibilité entre le PE et le PEcB au sein de ces matériaux. En revanche, le mélange 5050 semble dévier de cette loi, ce qui indique une mauvaise miscibilité du PE et du PEcB dans celui-ci.

L'étude du vieillissement thermo-oxydatif a été réalisée à 5 températures ($60^{\circ}\text{C} \leq T \leq 110^{\circ}\text{C}$), l'objectif étant d'étudier la représentativité des essais de vieillissement accéléré ($80^{\circ}\text{C} \leq T \leq 110^{\circ}\text{C}$) par rapport au vieillissement à plus basse température ($T = 60^{\circ}\text{C}$), puis de déterminer si l'état physique de l'un ou l'autre des polyéthylènes du mélange au cours du vieillissement a un impact sur les mécanismes et les cinétiques d'oxydation.

Il a d'abord été observé que les modifications à l'échelle moléculaire induites par le vieillissement thermique sur les mélanges PE/PEcB réticulés conduisent à des produits d'oxydation hydroxylés et carbonylés, comme attendu d'après la littérature. Les produits d'oxydation carbonylés ont pu être caractérisés grâce à des traitements de dérivation chimique, permettant de confirmer le mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène, avec la formation des mêmes fonctions chimiques pour le PEr et le PEcBr. Le massif des carbonyles (produits d'oxydation identifiés et leur stœchiométrie observée sur les spectres IR) au cours de la thermo-oxydation est le même pour le PEr et le PEcBr, ne permettant pas de différencier les deux polyéthylènes.

Les cinétiques d'apparition des produits carbonylés à 1714 cm^{-1} ont pu être tracées pour chaque matériau au cours du vieillissement thermique à 60°C , 80°C , 90°C , 100°C et 110°C . L'étude de ces cinétiques montre, d'une part le même comportement pour le PEr et le PEcBr,

mais d'autre part un comportement particulier du blend 5050r, alors que les mélanges 7030r et 3070r se comportent comme le PEr et le PEcBr. En effet, il est observé une concentration plus importante de produits carbonylés dans le mélange 5050r par rapport aux autres échantillons, à toutes les températures de vieillissement étudiées. Le mélange 5050r présente donc une cinétique de thermo-oxydation plus rapide que les autres mélanges et polymères PEr et PEcBr, impliquant donc une dégradation plus importante pour une même durée de vieillissement. Un comportement différent du mélange 5050 a également été observé par les mesures de rhéologie à l'état fondu, traduisant une mauvaise miscibilité entre le PE et le PEcB. La morphologie du mélange pourrait avoir une influence sur la vitesse de thermo-oxydation, notamment le caractère miscible ou non des polymères dans le mélange.

La méthodologie d'Arrhenius a ensuite été appliquée sur les cinétiques d'oxydation à 1714 cm^{-1} afin d'étudier la représentativité des vieillissements accélérés par rapport aux vieillissements à plus basse température.

Un résultat clair mis en évidence dans cette étude est que, pour tous les échantillons, la loi d'Arrhenius est vérifiée sur la gamme de température 80-110°C pour les différents critères que nous avons choisis, excepté le temps d'induction dont la mesure souffre d'une grande imprécision. En revanche, le point à 60°C n'appartient pas à la droite d'extrapolation. Ainsi, il est apparu que **les vieillissements accélérés à température supérieure à 80°C ne sont pas représentatifs des vieillissements à plus basse température (60°C), ce dernier étant plus proche des conditions d'usage des matériaux. Il n'est donc pas possible d'extrapoler les essais de vieillissement accéléré à plus basse température, sous peine de commettre des erreurs importantes sur l'estimation de la durée de vie du matériau en conditions d'usage.**

Afin de savoir si l'état physique (solide ou fondu) des polymères pourrait expliquer la non linéarité à $T < 80^\circ\text{C}$ sur les graphes d'Arrhenius dans le cas de ces matériaux, comme il avait été rapporté dans l'étude de Langlois et al.[53], une correction a été appliquée sur les cinétiques d'oxydation ($\Delta\text{Absorbance}$ à 1714 cm^{-1} en fonction du temps de vieillissement) afin de s'affranchir de l'influence du taux de cristallinité des échantillons au cours du vieillissement thermique. Les cinétiques ont été corrigées par le taux de phase amorphe au moment du vieillissement en étuve. (Pour ce faire, un suivi a été réalisé par DSC pour tous les échantillons à différents temps de vieillissement à 60°C, 90°C et 110°C. Les thermogrammes ont été intégrés jusqu'à la température de vieillissement afin de connaître précisément le taux de phase cristalline qui est fondue au moment du vieillissement en étuve. Ce taux de phase

cristalline fondue a été ajouté au taux de phase amorphe initial de l'échantillon, afin d'obtenir le taux de phase amorphe total du polymère au moment du vieillissement.)

Le traitement d'Arrhenius a été appliqué sur ces cinétiques corrigées (lecture du temps $t_{0.5}$ nécessaire pour atteindre $\Delta\text{Absorbance} = 0.5$), et il est apparu que la prise en compte de l'état physique au moment du vieillissement a peu d'influence sur les valeurs $t_{0.5}$ relevées. Ainsi, le point correspondant au vieillissement à 60°C n'appartient toujours pas à la droite d'extrapolation après correction du taux de phase amorphe. En d'autres termes, cela signifie qu'on ne peut pas expliquer la non représentativité des essais de vieillissement accéléré à haute température par rapport à un vieillissement en conditions d'usage par le passage d'une transition telle que la température de fusion des matériaux au cours du vieillissement.

En conclusion, les essais de vieillissement accéléré montrent que, entre 80°C et 110°C, la loi d'Arrhenius est vérifiée pour tous les échantillons. En revanche, l'extrapolation en-dessous de 80°C conduit à des erreurs sur l'estimation de la durée de vie.

Chapitre 4

**Article 2 : « Microstructure,
mechanical properties and
morphology modifications of
a PE polymer blend
depending on temperature of
thermal ageing »**

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'impact du vieillissement thermo-oxydant sur la microstructure, la morphologie et les propriétés mécaniques des matériaux qui ont fait l'objet du chapitre précédent. La question de l'effet de l'état physique du matériau au cours du vieillissement est également étudiée. Les températures de vieillissement ont ainsi été choisies de sorte à faire varier l'état physique de l'un ou des deux polyéthylènes du mélange, en se plaçant en-dessous ou au-dessus de leur température de fusion respective. Le choix des températures de vieillissement a été détaillé et justifié dans le chapitre précédent : les 3 températures différentes sont 60°C, 90°C et 110°C.

L'impact du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés thermiques et mécaniques du polyéthylène, réticulé ou non, a fait l'objet de nombreux articles dans la littérature. Cependant, le cas du vieillissement thermique de mélanges de polyéthylènes possédant plusieurs températures de fusion n'a pas ou peu été étudié. La question qui est soulevée dans ce chapitre est de savoir si le comportement des mélanges, avant et après vieillissement thermique, peut être prédit à partir des comportements des deux polyéthylènes pris séparément, ou s'il existe une synergie entre eux dans les mélanges.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le vieillissement thermo-oxydant de ces matériaux en réalisant une analyse multi-échelle : moléculaire, macromoléculaire, macroscopique. Il s'agit d'établir des relations inter-échelles afin d'expliquer les conséquences du vieillissement thermique observées sur ces matériaux.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article qui sera soumis à une revue à comité de lecture. Du fait de la particularité du mélange étudié, il nous a semblé nécessaire de faire en préambule une caractérisation de la morphologie des polymères et des mélanges avant thermo-oxydation. Les propriétés thermiques ont été suivies par DSC, et corrélées avec des mesures de SAXS afin d'avoir une caractérisation fine de la microstructure du PEr, PEcBr et des mélanges. L'architecture du réseau réticulé a été caractérisée par fraction de gel et essais de traction à chaud. Des images MEB et MET complètent cette analyse multi-échelle. Un schéma de la morphologie du PEr, PEcBr et des mélanges a ainsi pu être proposé.

Ces techniques d'analyse ont ensuite été mises en œuvre sur les échantillons après vieillissement thermique à 60°C, 90°C et 110°C. L'évolution de la morphologie, de l'architecture macromoléculaire et des propriétés mécaniques au cours du vieillissement ont pu être étudiées.

La partie expérimentale de l'article ayant déjà été décrite en français dans le Chapitre 2, afin d'alléger la lecture du manuscrit, celle-ci est en italique dans l'article qui fait l'objet de ce chapitre.

Microstructure, mechanical properties and morphology modifications of a PE polymer blend depending on temperature of thermal ageing

1. Introduction

Polymer materials in cables for nuclear engineering applications must be designed to withstand extreme environmental conditions, typically elevated temperatures (between 50 and 70°C near the reactor building) and low dose rate of irradiations. These stresses accelerate the ageing of the polymer material and consequently degrade its useful application lifetime. Crosslinked polyethylene (PE) is one of the most common polymers for this type of application, especially for cable insulation in nuclear industry. During last years, new regulatory requirements led to the development of new polymeric materials by the cable industry. Among them, blends of crosslinked linear polyethylene with branched polyethylene are intended for replacing the currently used insulating part of the K1 electric cables in the nuclear power plants.

The study of ageing effects due to temperature and oxygen of polyethylene has shown that strong molecular modifications occur during thermal degradation, with the formation of carbonylated and hydroxylated oxidation products [1–4] that lead to chain scissions in the polymer matrix. This affect at upper scales both the macromolecular architecture [5,6] and, in combination with the temperature the crystalline morphology [7–10] with subsequent effects on the mechanical behavior [6,11,12]. Thermal oxidation of crosslinked PE leads to a decrease of the gel fraction resulting from chain scissions [13,14] and an increase of the overall crystallinity ratio [13,15] which is usually ascribed to chemi-crystallization and/or annealing. Note that the differences between these two phenomena is yet not well clarified in the literature.

There are numerous degradation studies of polyethylene and crosslinked polyethylene, nevertheless, the evolution of crosslinked polyethylene blends during thermal ageing is much less documented, especially when considering the microstructure, morphology and the mechanical properties evolution. This work is devoted to this aspect. It focuses on linear polyethylene (PE)/branched polyethylene (PEcB) blends crosslinked with peroxides. Both polyethylenes are semi-crystalline but they have different branching content, which leads to differences of molecular structure, microstructure and morphology. Some studies have reported that increasing the comonomer content could lead to an increase in oxidation rate when subjected to thermal degradation [16,17]. However, the effect of the comonomer

content in a blend of copolymers having a different branching level during thermo-oxidation is not addressed in the literature. The question is to know if the degradation of the blends can be easily understood from the degradation of each polymer, or if the more or less high miscibility leads to specific behavior before and after thermal oxidation.

This paper is a follow-up of a previous article which explored in details the degradation mechanism at the molecular scale of these materials caused by thermal oxidation [1]. Three ageing temperatures were studied: 60°C, 90°C and 110°C. They are above or below the melting temperatures of PE or PEcB, in order to evaluate the influence of the crystalline microstructure during thermo-oxidative ageing.

The impact of this ageing on the microstructure is studied by DSC, correlated with SAXS measurements. Modifications of the network architecture are followed by gel fraction and tensile tests above the total melting temperature T_m . The morphology evolution is also characterized by SEM imaging. Finally, the mechanical properties (modulus, yield strength and strain hardening) after thermal degradation are characterized by tensile tests.

2. Experimental section

2.1. Materials

The linear polyethylene, hereafter called PE (LLDPE 324CE), was supplied by SABIC® and the branched polyethylene, hereafter called PEcB (DM940), was supplied by TAFMER™.

Both polyethylenes are copolymers of ethylene and butene, respectively 3.4% and 9.4% of butene for PE and PEcB, determined by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy [18] according to Nuanthanom's method [19].

The molar masses of both polyethylenes was measured by SEC using 1,2,4 trichlorobenzene as an eluent in a column at 150°C at a flow rate of 0.6 mL/min and the calculated masses were $M_n = 20\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 73\,000\text{ g.mol}^{-1}$ for PE and $M_n = 22\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 62\,000\text{ g.mol}^{-1}$ for PEcB.

Dicumyl peroxide (DCP, Arkema Luperox®) was used as crosslinking agent.

2.2. Processing

PE/PEcB blends of 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 wt% were prepared at the Nexans Research Center (Lyon). Pellets were processed in an external mixer at a temperature of 120°C and were mixed with 2 wt. % DCP for 8 to 10 min. The crosslinking kinetic of the samples was followed using a Monsanto rheometer. The tests were carried out at 180°C,

which is the decomposition temperature of DCP, at a frequency of 100 Hz and a force of 11.0 ± 0.5 kN.

Afterwards, the samples were calendered and then compression-molded at 180°C under 200 bars for 6.5 min, according to moving die rheometry results (Monsanto), in order to achieve 90% of peroxide crosslinking of the matrix. 80 µm thick films were obtained using moulds for spectroscopy analysis. Thick sheets of 400-500 µm were used for other experiments (DSC, gel fraction, tensile tests...).

The same process was carried out without DCP in order to obtain sheets of non-crosslinked blends.

The composition of the different blends is listed in Table 1.

Table 1 - Composition of the blends.

Blend composition (wt. %)	Non-crosslinked samples	Crosslinked samples*
100% PE	PE	PEr
70% PE - 30% PEcB	7030	7030r
50% PE - 50% PEcB	5050	5050r
30% PE - 70% PEcB	3070	3070r
100% PEcB	PEcB	PEcBr

*including 2 wt. % DCP

2.3. Thermal ageing

Thermo-oxidation of the samples was carried out in ovens with air-circulation at three different temperatures: 60°C, 90°C, and 110°C.

These temperatures have been chosen in order to vary the crystalline microstructure of the polymers during thermal.

2.4. Characterization techniques

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential scanning calorimetry was performed using a Mettler Toledo DSC 822 device on the 500 µm sheets, heated from -20°C to 160°C at a heating rate of 10°C/min under air flow.

Samples crystallinity was calculated from the heat of fusion using the following equation (1):

$$\chi (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%}} \times 100 \quad (1)$$

with χ is the weight fraction crystallinity, ΔH_m is the melting enthalpy of the semi-crystalline sample and $\Delta H_{m100\%}$ is the melting enthalpy of a 100% crystalline PE, i.e. without taking into

account the presence of defects along the polymer chain. This one is taken equal to 290 J/g [20].

Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

Small angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were carried out at SOLEIL (France). The measurements were performed using a wavelength of 0.77 Å allowing an observation range in q from 0.005 to 0.8 nm⁻¹. The SAXS patterns were recorded thanks to a 2D detector and then analyzed computing the intensity by azimuthal integration. The scattering vector is directly correlated to the scattering angle 2Θ and the wavelength λ (2):

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2)$$

From SAXS patterns, the long period L_p characteristic of the regular stacking of crystal blocks and amorphous layers can be evaluated. Using Bragg's law and the position of the maximum q_{\max} , L_p is calculated following (3):

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (\text{nm}) \quad (3)$$

L_p represents the sum of the average thickness of the crystal lamellae L_c , and of the interlamellar distance L_a .

Gel fraction

The gel fraction was measured by refluxing polymers in boiling *p*-xylene at 140°C for three days and subsequently drying in a vacuum oven at 60°C for two days. The gel fraction was calculated by dividing the remaining mass by the original mass of polymer introduced in the refluxing system. Three pieces of the same sample were introduced at the same time in order to ensure the reproducibility of the measurement.

Tensile tests

Tensile tests are performed on an MTS device with a temperature-controlled chamber. Experiments are carried out at 25°C and 130°C (above the crystallite melting temperature of both polyethylenes) with a 0.01 s⁻¹ nominal strain rate. The samples are dumbbell-shaped with typical dimensions 12 x 4 x 0.5 mm³. For each material, two specimens are tested. The Young's modulus E is calculated as the slope at the origin of the nominal strain–stress curve.

The elastically active chains (EAC) density ν can be deduced from the modulus measured on stress-strain curves obtained at 130°C, with the equation (4) (here an affine description of the entropic elasticity is assumed):

$$E = 3\nu kT \quad (4)$$

where k is the Boltzmann constant and T the temperature (K).

Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM micrographs were recorded using a ZEISS Supra 55VP scanning electron microscope (property of the Consortium Lyon St-Etienne de Microscopie platform) operating under high vacuum at 1 kV. A secondary electron detector (Everhart-Thornley detector) was used. The microscope is equipped with a Gemini column working at low voltage, so that nonconducting samples can be observed without any surface preparation.

Polymer sheets were fractured in liquid nitrogen and installed between two metallic folds in order to look at the film cross sections.

Transmission Electron Microscopy (TEM)

The TEM micrographs were recorded using a Philips CM120 microscope (Centre Technologique des Microstructures of Université Lyon 1 platform) operating at 120 kV with a lateral camera GATAN Orius 200 2Kx2K from the CTμ.

Polymer sheets were ultramicrotomed at -150°C (Leica UC7 equipped with a cryo unit) to obtain films with a thickness of approximately 100 nm, which were deposited on 400 mesh copper grids.

3. Results

3.1. Part 1: characterization of polymers and blends before ageing

Polymers and blends have already been characterized by infrared and UV-visible spectroscopies, DSC and rheology in the melt state in a previous article [1]. The following characterization complete the previous ones and are more focused on network architecture, microstructure and morphology.

3.1.1. Macromolecular architecture

The macromolecular network architecture of the samples before ageing was characterized by gel fraction, Monsanto rheology and tensile tests at 130°C.

Monsanto rheology.

Figure 1 shows the rheological curves of PE and PEcB. The same curve was also obtained for the three blends.

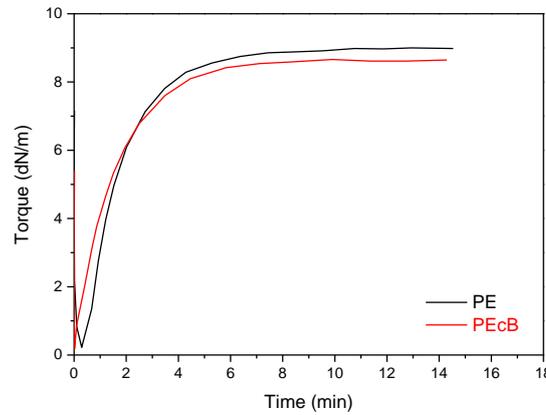


Fig. 1. Rheological curves of PE and PEcB obtained on a Monsanto rheometer at 180°C.

As shown in Figure 1, the crosslinking kinetic is roughly the same for each polyethylene. The torque increases quickly during the first minutes of the experiment, because of the crosslinking reaction occurring inside the polymer matrix. The torque value reaches a plateau (8.6 dN/m for PEcB and 9 dN/m for PE) after about 6 minutes of crosslinking reaction.

This result indicates that the crosslinked network is very similar for the two polymers and the three blends.

Gel fraction.

Table 2 - Gel fraction of the polymers and blends before ageing.

Gel fraction (%)	
PEr	88 ± 1
7030r	88 ± 1
5050r	85 ± 1
3070r	89 ± 1
PEcBr	89 ± 1

The gel fraction measurements of the five samples are gathered in Table 2. The gel fraction is around 90% for all the samples (excepted for the 5050r blend which shows a slightly lower value (85%)). This indicates that the polymers and blends contains a significant amount of free chains.

Tensile tests at 130°C.

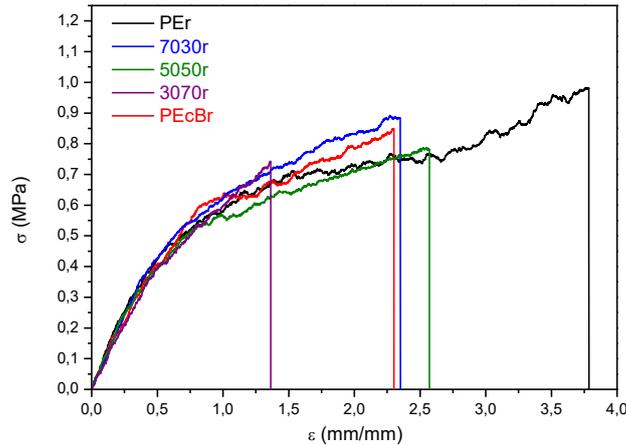


Fig. 2. Nominal stress-strain curves at 130°C for the two polymers and the three blends before ageing.

Figure 2 shows the nominal stress-strain curves obtained at 130°C for the two polymers and the three blends before ageing. Considering that the reproducibility of the elongation at break was not good enough, the rupture behavior of the samples will not be discussed, and the interpretation will be focused on the elastic modulus.

The testing temperature is much higher than the melting temperature of the crystallites of both polyethylenes. Moreover, this temperature being much higher than the glass transition temperature of the polymer chain, the contribution of the entanglements of the free and pending chains can also be neglected in the mechanical response. Thus, the observed behavior is significant of the elastic network architecture (formed by the chemical crosslinks and the trapped entanglements). The unaged polymers and blends display the same Young's modulus at 130°C. The modulus value is around 1 MPa for all the samples. This corresponds to an elastically active chain (EAC) density of about $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$.

Considering that the density of both polyethylenes is about $\rho \approx 0.9 \text{ g.cm}^{-3}$ and that the molar mass between entanglements is about $M_e \approx 1200 \text{ g.mol}^{-1}$, the subchain density between entanglements can be calculated :

$$\nu_e = \frac{\rho}{M_e} \approx 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$$

Given the molar weight of the chains, this means that the samples should contain a significant amount of trapped entanglements, and that a large part of the elastically active chains may be mainly formed by these trapped entanglements. The significant amount of soluble fraction in the crosslinked samples can therefore be explained by a relatively low chemical crosslink density combined by a polymolecularity index above 3.

To conclude, the results of gel fraction, Monsanto rheology and tensile tests above T_m suggest that the five polymers and blends are crosslinked in the same way, that their network is very close from one formulation to another and that their chemical crosslink density is relatively small (or in other words, that a significant amount of free short chains exists in the material).

3.1.2. Microstructure

- PEr

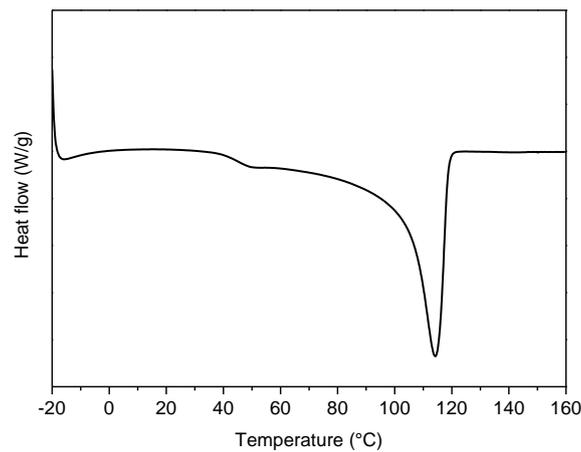


Fig. 3. DSC thermogram of PEr (first heating step).

Figure 3 shows the DSC thermogram of PEr before ageing. The thermogram displays a classical shape with a high temperature melting peak at 115°C and a large distribution towards lower temperatures corresponding to small crystallites [15]. The crystallinity degree of PEr is calculated at 40%. Figure 4 shows the SAXS profiles of PEr measured at different temperatures.

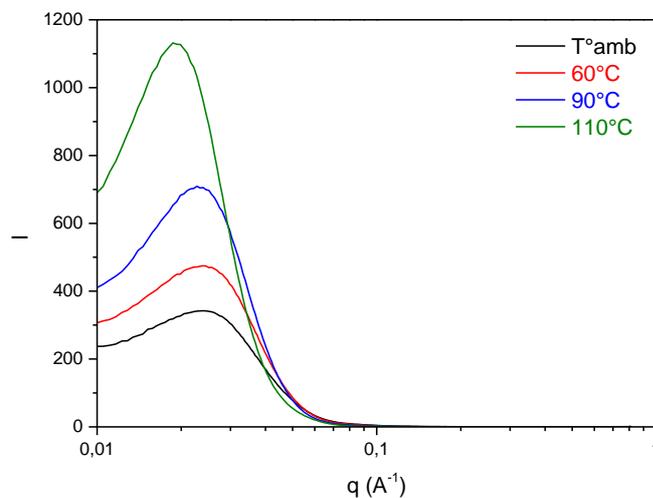


Fig. 4. SAXS profiles of PEr measured at ambient temperature, 60°C, 90°C and 110°C.

Table 3 displays the measured long period L_p and the corresponding lamellae thickness L_c calculated using equation (5) :

$$L_c = L_p * X_c \quad (5)$$

Where L_p is the long period (nm) and X_c the crystallinity (%).

Table 3 – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of PEr.

	L_p (nm)	L_c (nm)	X_c (%)
Ambient temperature	26	10,4	40
60°C	26	9,4	36
90°C	27	7,6	28
110°C	33	3,6	11

When PEr is partially molten at 60°C and 90°C, the long period L_p does not vary whereas the crystallite thickness L_c decreases. On the contrary, when PEr is molten at 110°C, the long period increases and the crystallite thickness still decreases.

- **PEcBr**

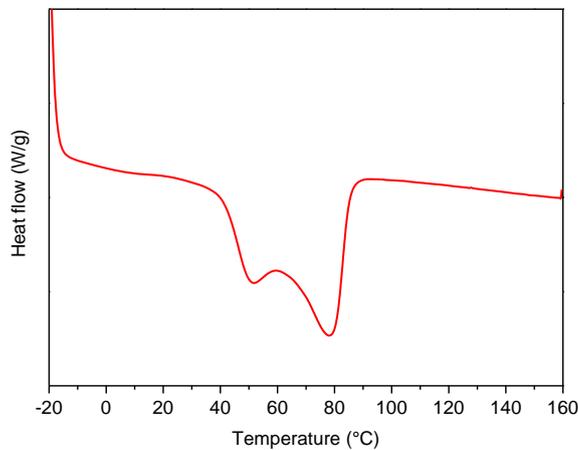


Fig. 5. DSC thermogram of PEcBr (first heating step).

Figure 5 shows the DSC thermogram of PEcBr before ageing. The thermogram displays two melting peaks at 45°C and 78°C. The double melting peak of PEcBr refers to two different types of crystals for polyethylenes with high amounts of comonomer. Some authors have already reported these results for ethylene-octene copolymers [21–26] as well as for ethylene-butene copolymers [27,28]. The high temperature part of the melting peak can be related to lamellar crystals while the lower-temperature endothermic region can be attributed to fringed-

micellar or « bundle-like » crystals. The crystallinity degree of PEcBr is found equal to 25%, lower than that of PEr, as already observed in the literature [22,23]. Its higher comonomer content reduces its ability to crystallise by shortening the length of crystallisable ethylene sequences.

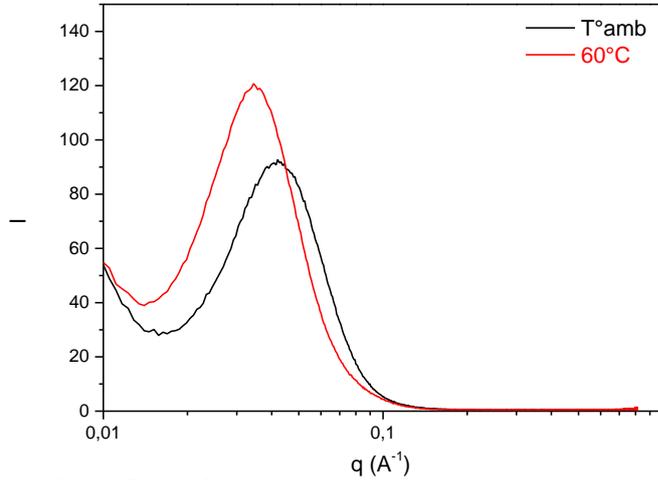


Fig. 6. SAXS profiles of PEcBr measured at ambient temperature and 60°C.

Table 4 – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of PEcBr.

	L_p (nm)	L_c (nm)	X_c (%)
Ambient temperature	15	3,8	25
60°C	18	2,7	15

Figure 6 shows the SAXS profiles of PEcBr measured at different temperatures, and Table 4 displays the corresponding L_p and calculated L_c values. The long period and crystallite thickness of PEcBr is lower than that of PEr (cf. Table 3). The broadness of the correlation peak of PEcBr is a hint of a very large L_p distribution related to thickness distributions of both the amorphous layers and the crystal lamellae thicknesses. This is in agreement with its melting behavior observed in DSC and consistent with the literature on copolymer of high comonomer content [22,29–32]. When PEcBr is partially molten at 60°C, the long period increases slightly whereas the crystallite thickness decreases.

- **Blends**

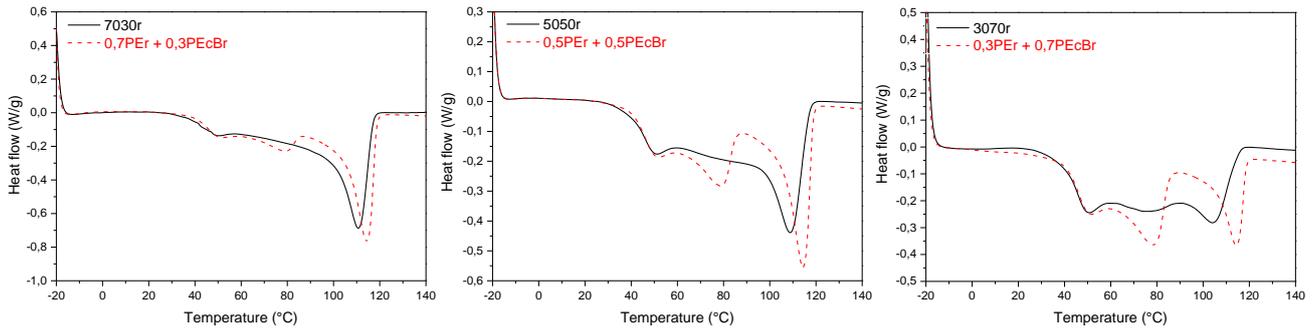


Fig. 7 - DSC first heating step of the 7030r, 5050r and 3070r blends (the dashed line stands for the weighted summation of the experimental heating scans of the individual polymers using their weight fraction in the blend).

Figure 7 shows the DSC thermograms of the 7030r, 5050r and 3070r blends in comparison with the curves computed from a weighted summation (using the weight fraction of each polymer) of the curves of PEr and PEcBr polymers. The experimental heating curve of the blend displays a high temperature and a low temperature melting endotherms that roughly correspond to the two individual polymers. This indicates a phase separation in the solid state, at the scale of the crystallite size, meaning, as expected, that PEr and PEcBr are not completely miscible. Nevertheless, an intermediate melting peak appears between the melting peaks of PEr and PEcBr. This suggests the existence of co-crystals. Moreover, the main melting temperature of PEr crystals in the blends is lower than that of pure PEr, indicating a thickness reduction of the crystals in the PEr-rich phase with respect to the pure PEr polymer. These observations are completely consistent with the literature [29,33–35]. In addition, the low temperature endotherm at around 80°C and ascribed to PEcBr crystals has systematically a lower amplitude than that of pure PEcBr, suggesting that PEcBr chains are missing in the PEcBr-rich phase of the blends. Moreover, it is noteworthy that the endothermic signal recorded in the temperature range between the low and the high temperature endotherms of the blends is higher on the experimental traces than on the computed ones. This is an indication of the melting of hybrid crystals having an intermediate composition between the two main crystallite populations in the blends. This gradient zone may be composed of the PEr chains missing from the PEr-rich phase and the PEcBr chains missing from the PEcBr-rich phase, thus forming co-crystals.

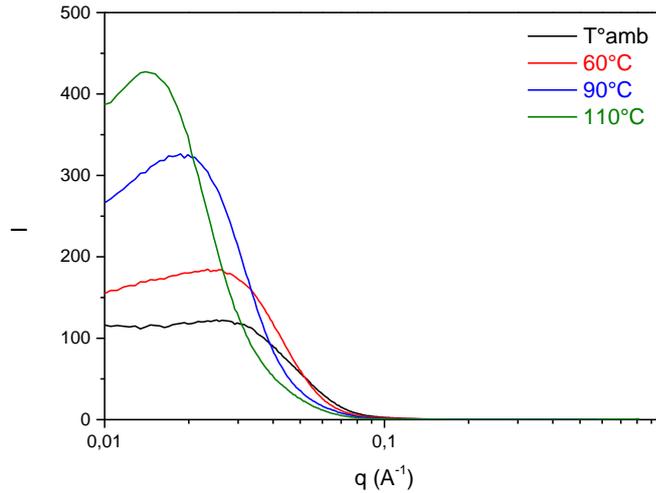


Fig. 8. SAXS profiles of 5050r blend measured at ambient temperature, 60°C, 90°C and 110°C.

Table 5 – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of 5050r.

	L_p (nm)	L_c (nm)	X_c (%)
Ambient temperature	23	7,4	32
60°C	24	6,0	25
90°C	32	4,5	14
110°C	43	0,4	1

For sake of clarity, only the SAXS profiles of the 5050r blend are presented in Figure 8. The SAXS profiles of the two other blends (7030r and 3070r) are presented in Annex A. Table 5 displays the corresponding L_p and calculated L_c values for the 5050r blend. The L_p and L_c values of the 5050r blend are intermediate between that of PEr and PEcBr as they are mainly an average of the values ascribed to PEr and PEcBr. When the blend is heated from ambient temperature to 110°C, the long period increases whereas the crystallite thickness decreases. Wignall et al.[36] assigned the single broad SAXS correlation peak to a common lamellar stack of mixed lamellae, indicating crystallization-induced phase separation from a miscible melt.

3.1.3. Morphology

The morphology of the polymers and blends before ageing were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

Scanning Electron Microscopy (SEM).

Figure 9 shows the cross section SEM images (secondary electron) of the five formulations before ageing. As shown in this figure, the fracture is fragile for all the samples except PEcBr. This sample has a high butene content, and therefore a lower crystallinity and a lower fraction of amorphous phase confined between lamellae. The main fraction of this amorphous phase is therefore mobile enough to relax part of the deformation imposed during the cryofracture.

The rupture profile looks similar for all the blends. The micrographs show small cavities where the fracture initiates. Lamellae spread from this cavity, evidencing the existence of spherulitic structure, as already observed by Hamouda et al.[37]. Even if the PEr content in the blend is low, the cavities and spherulites are still present and well defined.

All the samples, particularly the three blends, show an homogeneous morphology at the observation scale. No spherulites are observed for the pure PEcBr.

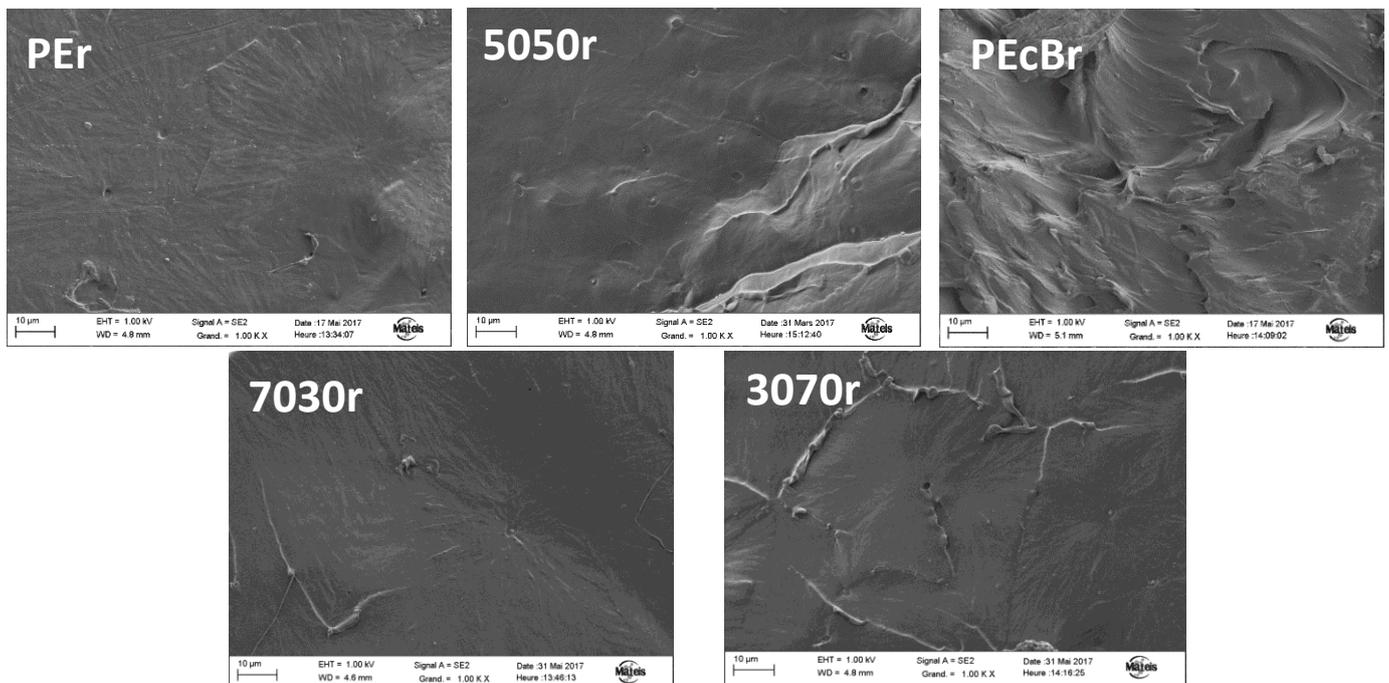


Fig. 9. Cross section SEM images of the five polymers and blends before ageing (secondary electron).

Transmission Electron Microscopy (TEM).

As shown in Figure 10, the micrographs of the cryo-microtomed five formulations observed by TEM confirm at a lower scale the morphology observed by SEM. The structure of PEr shows an homogeneous spherulitic phase, as classically observed in the literature for semi-

crystalline polyethylene [38–42]. Chains are organised in lamellae, and they seem to be randomly oriented.

On the contrary, PEcBr spherulites cannot form and the chains crystallize in a « bundle-like » granular morphology, also called fringed-micellar crystals [22,28,43].

Again, the 5050r, 7030r and 3070r blends present an intermediate morphology. When the PEcBr content increases in the blend, spherulites become smaller and less abundant, and the morphology looks more and more granular.

TEM images of the blends do not show any obvious phase segregation or interfaces between the two polyethylenes: the blends seem homogeneous at the observation scale.

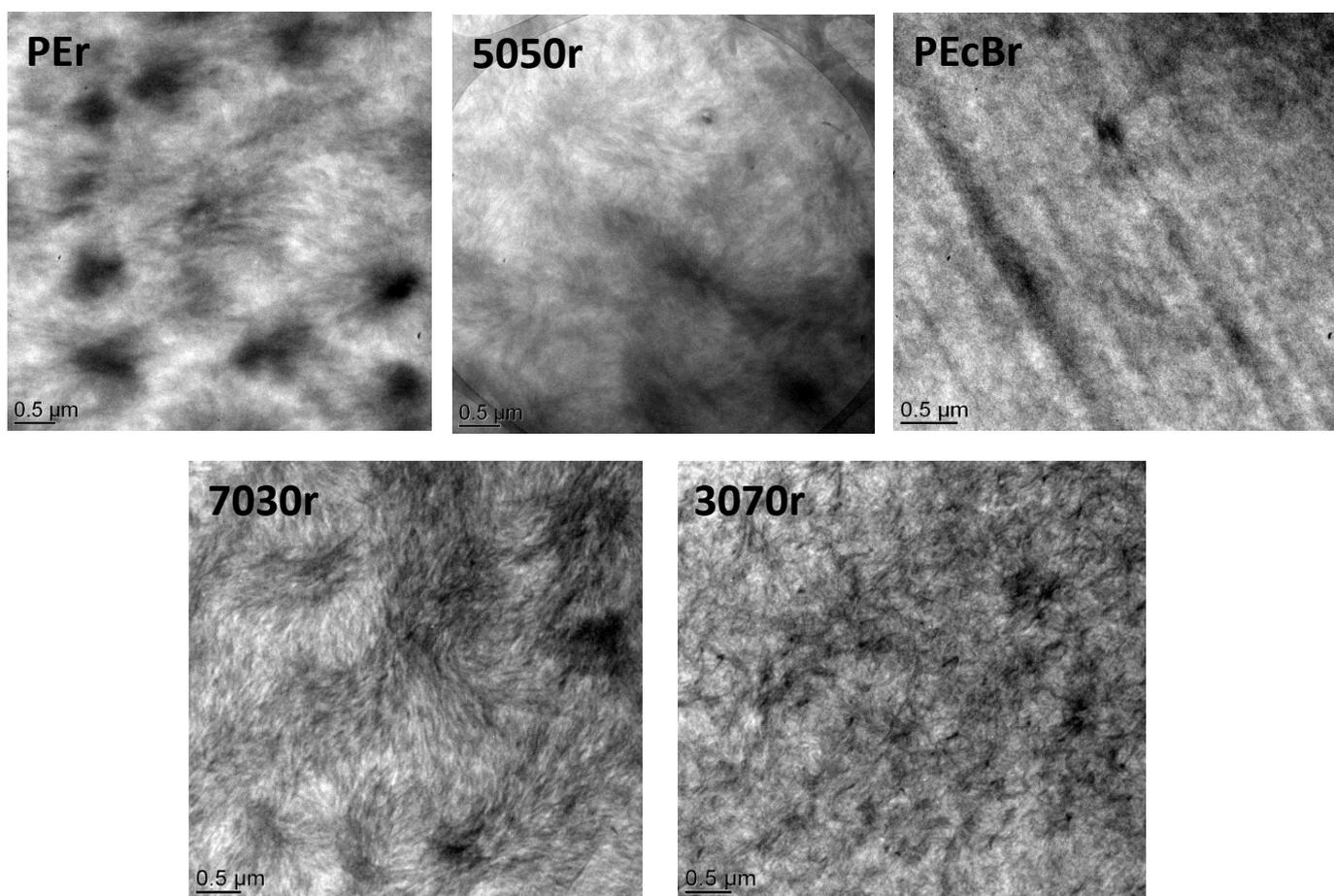


Fig. 10. TEM images of the microtomed polymers and blends before ageing.

3.1.4 Mechanical properties

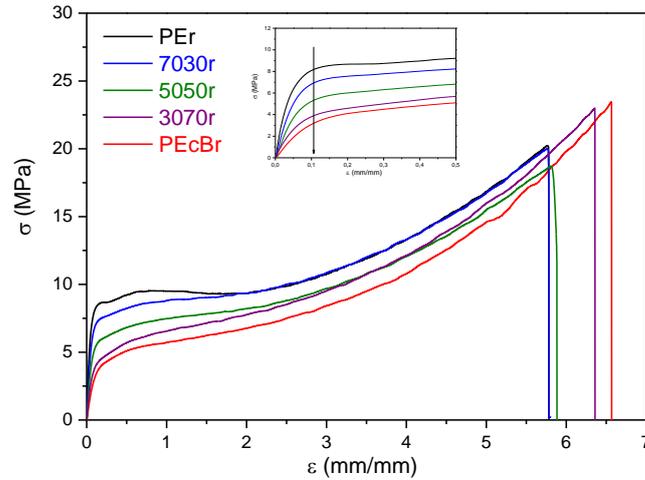


Fig. 11. Stress-strain curves at 25°C of the two polymers and the three blends before ageing.

Figure 11 shows the nominal stress-strain curves at 25°C of the five formulations before ageing.

Both elastic modulus and yield stress decrease when PEcBr content increases in the blends. The enlarged curves at small deformations are also given as an inset in Figure 11 with the location of the yield strain, as defined by the strain at the maximum curvature. While the yield stress varies with the overall crystallinity, the yield strain remains constant for all the samples at about $\epsilon \approx 0.1$ [44]. The yield stress decreases as a result of the lower degree of crystallinity of the materials, and of the lower thickness and perfection of the crystallites, which have a weaker resistance to the onset of plastic deformation [45] (Figure 12a).

The Young's modulus estimated on stress-strain curves of Figure 11 are plotted as a function of crystallinity in Figure 12b.

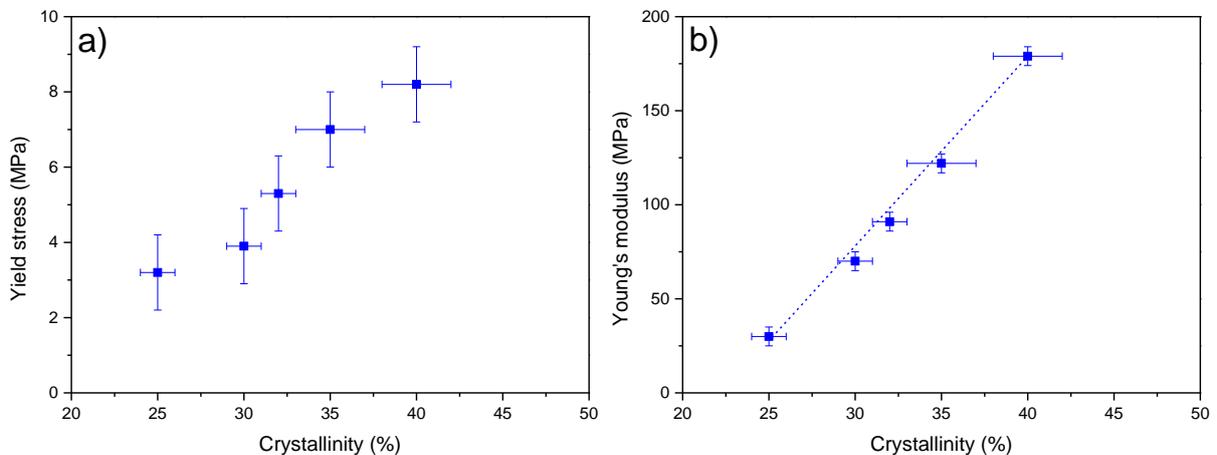


Fig. 12. a) Yield stress and b) Young's modulus plotted vs crystallinity.

Modulus shows a linear relation versus crystallinity, which is in agreement with previous studies for similar materials [45–50]. This observation proves the major contribution of the crystalline phase to the strength of the material.

Compared to an uncrosslinked PE which usually shows a necking at the beginning of the plastic deformation [49], such necking is almost absent in PEr. The high modulus of an uncrosslinked PE is related to the formation of a percolating crystalline network strongly linked by tie molecules. The deformation leads to a more or less important localization of the deformation, depending on the quantity of these molecules. The more numerous these molecules which transmit the stress in between lamellae, the more homogeneous is the distribution of these stresses, and the less localized the deformation [47]. Following this idea, in the PEr, the crosslinks, rejected from the crystalline phase, increase the number of « stress transmitters » and therefore homogenize the material deformation. In a PEcB, crosslinks or not, necking is not observed as the crystallites are smaller, more numerous, a small distance the one to another, and roughly has crosslinks.

One can also observe that the strain-hardening is very similar and that at large strain, the stress level is also very close for a given strain level whatever the PEcBr content. Thus, deformation seems to erase the influence of the crystalline morphology, the material behaving at large strain as a highly crosslinked and reinforced elastomer.

Regarding the rupture behavior, one can notice a slight increase in the elongation at break when increasing PEcBr content in the blends, this is expected as less crystallite shearing is a priori necessary to obtain such strain level in the case of the less crystalline PEcBr [16,22,50,51].

3.2 Part 2: impact of thermal ageing on macromolecular architecture, microstructure, morphology and mechanical properties of PE polymer blends

3.2.1. Macromolecular architecture

The chain scissions have obviously an impact on the macromolecular architecture, i.e. on the network formed after crosslinking reactions using peroxides. Degradation of polymers can be analyzed at the molecular scale by spectroscopic techniques that allow for characterization of reactions involving oxygen fixation and rearrangements [1]. Gel fraction analysis of films is another useful technique. The results obtained for different ageing times for the three ageing temperatures are reported in Figure 13.

One can notice a decrease in the gel fraction during thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C. These results are significant of a chain scissions mechanism which takes place in the polymer matrix [13,14,52]. The effects are more pronounced as the ageing temperature increases.

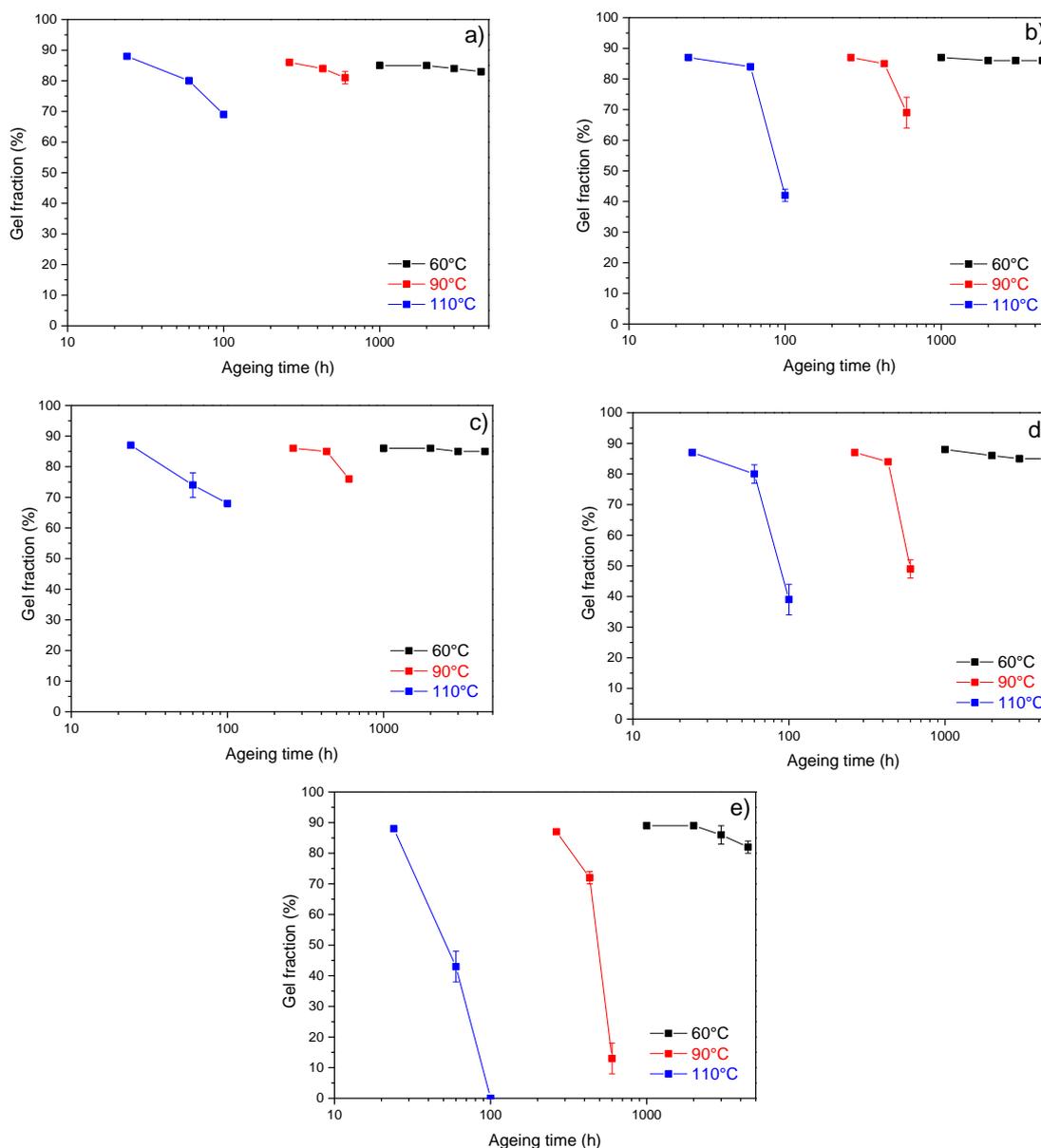


Fig. 13. Gel fraction plotted vs. ageing time at the three ageing temperatures for a) PEr b) 7030r c) 5050r d) 3070r and e) PEcBr.

In order to complete the gel fraction measurements, tensile tests at 130°C were carried out on thermo-oxidized samples. The calculated elastically active chain densities ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$) are displayed in Figure 14.

EAC density decreases after thermal ageing at 60°C, 90°C and 110°C. As for gel fraction, the effect is more pronounced as the ageing temperature increases. This also confirms that the chain scissions mechanism is predominant during thermo-oxidation of PEr/PEcBr blends.

The hot tensile tests results lead to the same conclusion as the gel fraction measurements, namely the more the sample contains PEcBr, the more the consequences of thermo-oxidation are important on the “network”. Indeed, the decrease of the EAC density is more important as the PEcBr content increases in the blends.

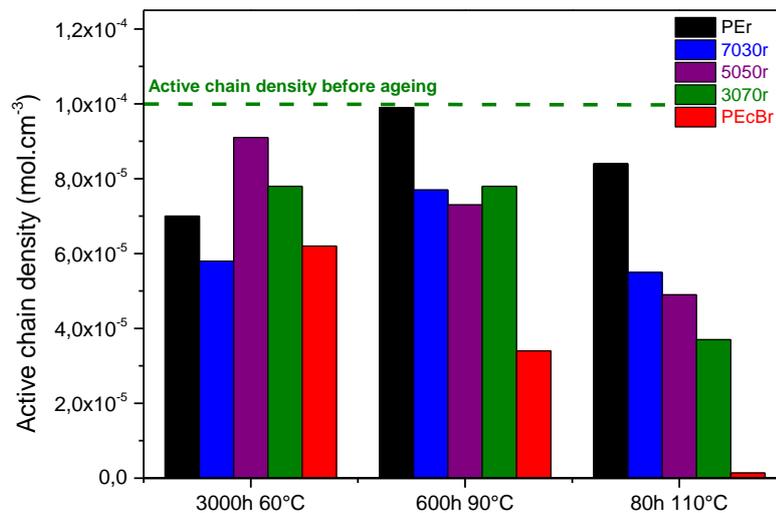


Fig. 14 – Active chain density of the two polymers and the three blends before and after thermal ageing at 60°C, 90°C and 110°C.

3.2.2. Microstructure

- PEr

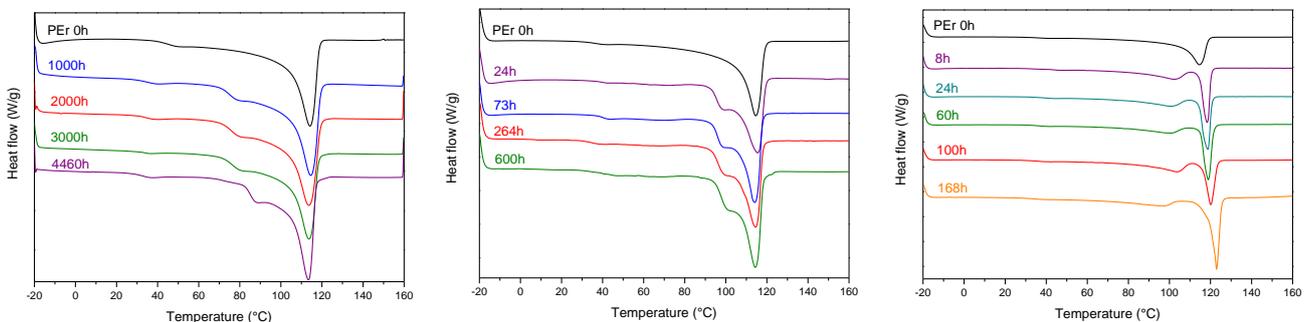


Fig. 15 – Heat flows during first heating DSC step of PEr after thermo-oxidation at 60°C (left), 90°C (middle) and 110°C (right).

Table 6 - Melting temperatures and crystallinity of 500 µm-thick PEr during thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C.

Ageing time (60°C)	T _m (°C)	X _c (%)	Ageing time (90°C)	T _m (°C)	X _c (%)	Ageing time (110°C)	T _m (°C)	X _c (%)
0h	115	40 (4+36)	0h	115	40 (12+28)	0h	115	40 (29+11)
1000h	79-116	46 (2+44)	24h	99-114	41 (12+29)	8h	103-118	46 (27+19)
2000h	80-114	47 (2+45)	73h	101-115	43 (11+32)	24h	101-118	46 (24+22)
3000h	81-114	46 (2+44)	264h	101-114	45 (10+35)	60h	100-119	45 (23+22)
4460h	88-114	45 (2+43)	600h	102-115	46 (9+37)	100h	104-120	47 (27+20)
						168h	97-123	56 (28+28)

First heating DSC scans of thermo-oxidized PEr at 60°C, 90°C and 110°C are presented in Figure 15. Melting temperatures (taken at the maximum of the peak) and crystallinity extracted from DSC thermograms are listed in Table 6. The values in parenthesis represent the crystallinity degree below and above the ageing temperature.

Thermal ageing causes an increase of the crystallinity of PEr, especially in the early stages of degradation. The effect is more pronounced as the ageing temperature increases. The increase of crystallinity is due to the increase of the crystallinity above the ageing temperature. The main melting temperature of PEr remains constant, except for ageing at 110°C where it increases with ageing duration. Moreover, the formation of an additional endothermic peak above the ageing temperature can be observed, especially for ageing at 60°C and 90°C.

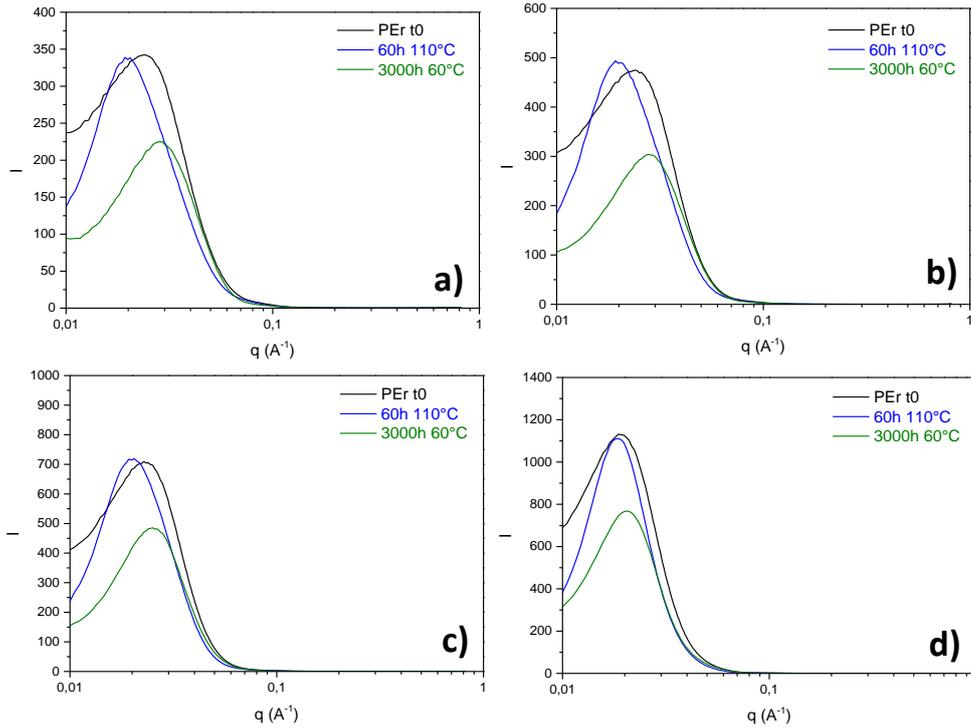


Fig. 16 – SAXS profiles of PER before and after thermo-oxidation at 60°C and 110°C measured at a) ambient temperature b) 60°C c) 90°C and d) 110°C.

Table 7 – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of PER before and after thermo-oxidation.

Measured at	Ambient T°		60°C		90°C		110°C	
	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)
Before ageing	26	10,4	26	9,4	27	7,6	33	3,6
After 3000h at 60°C	22	10,1	22	9,7	25	8,5	31	4,6
After 60h at 110°C	32	14,4	32	14	32	8	34	7,5

Figure 16 shows the SAXS profiles of PER before and after thermo-oxidation measured at different temperatures, and Table 7 displays the corresponding L_p and calculated L_c values.

Ageing at 60°C causes a slight decrease of the long period and of the crystallite thickness, whereas ageing at 110°C causes an opposite trend with a significant increase of these two parameters. The evolution of L_p and L_c for thermo-oxidized samples measured at 60°C, 90°C and 110°C is the same as that observed before ageing : an increase of L_p and a decrease of L_c in comparison with the values measured at ambient temperature.

- **PEcBr**

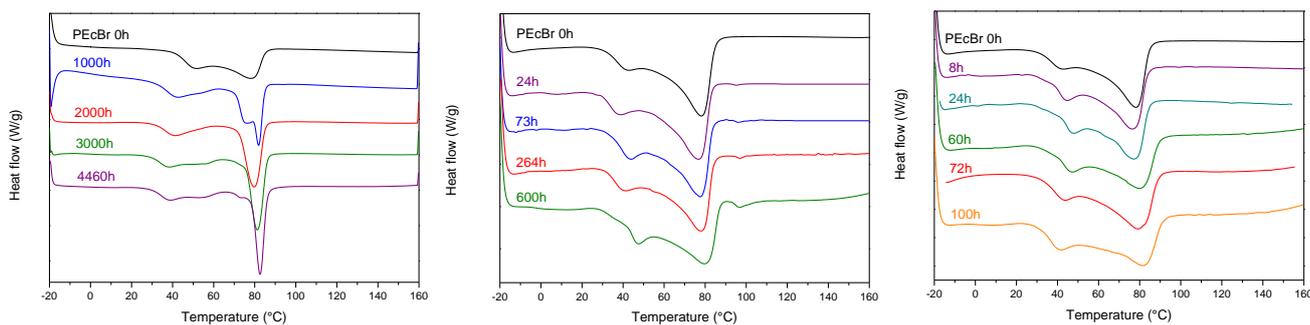


Fig. 17 – Heat flows during first heating DSC step of PEcBr after thermo-oxidation at 60°C (left), 90°C (middle) and 110°C (right).

Table 8 - Melting temperatures and crystallinity of 500 μm -thick PEcBr during thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C.

Ageing time (60°C)	T_m (°C)	X_c (%)	Ageing time (90°C)	T_m (°C)	X_c (%)	Ageing time (110°C)	T_m (°C)	X_c (%)
0h	78	25 (10+15)	0h	78	25 (25+0)	0h	78	25 (25+0)
1000h	83	29 (10+19)	24h	77-96	23 (23+0)	8h	77	24 (24+0)
2000h	80	25 (7+18)	73h	77-96	24 (24+0)	24h	77	24 (24+0)
3000h	82	27 (9+18)	264h	78-97	23 (23+0)	60h	80	24 (24+0)
4460h	83	26 (9+19)	600h	80-97	25 (25+0)	100h	79	26 (26+0)

First heating DSC steps of thermo-oxidized PEcBr at 60°C, 90°C and 110°C are presented in Figure 17. Melting temperatures (taken at the maximum of the peak) and crystallinity extracted from DSC thermograms are listed in Table 8. The values in parenthesis represent the crystallinity below and above the ageing temperature.

In contrast to the results of PEr thermo-oxidation, thermal ageing provokes very little changes for both crystallinity and melting temperature of the material. For thermal ageing at 60°C, an additional endothermic peak appears above this temperature and overlaps with the main melting peak. Note that for thermal ageing at 90°C, a very small additional endothermic peak is also observed above this temperature, i.e. at around 100°C.

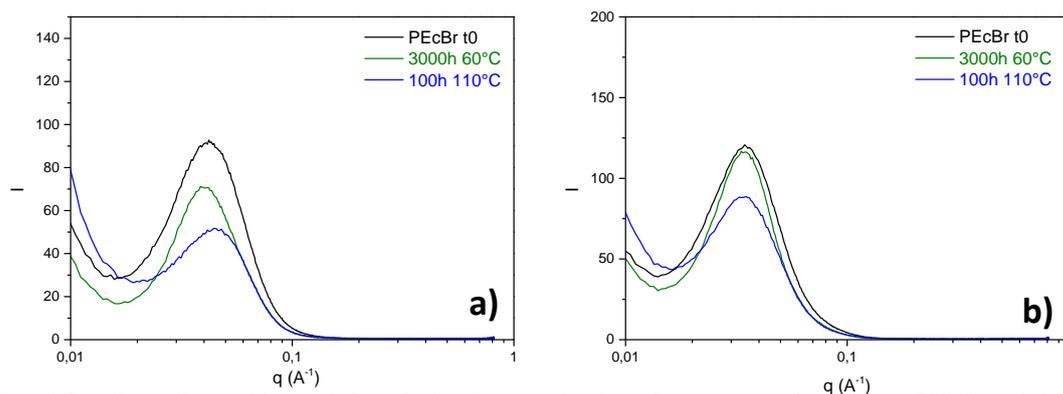


Fig. 18 – SAXS profiles of PEcBr before and after thermo-oxidation at 60°C and 110°C measured at a) ambient temperature and b) 60°C.

Table 9 – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of PEcBr before and after thermo-oxidation.

Measured at	Ambient T°		60°C	
	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)
Before ageing	15	3,8	18	2,7
After 3000h at 60°C	16	4,3	18	3,2
After 100h at 110°C	14	3,6	18	3,6

Figure 18 shows the SAXS profiles of PEcBr before and after thermo-oxidation measured at different temperatures, and Table 9 displays the corresponding L_p and calculated L_c values.

Thermal ageing at 60°C and 110°C causes little variations of L_p and L_c . Only a slight increase of L_c can be noticed after 3000 h of thermal ageing at 60°C. The evolution of L_p and L_c for thermo-oxidized samples measured at 60°C is the same as that observed before ageing : an increase of L_p and a decrease of L_c in comparison with the values measured at ambient temperature.

- **Blends**

For sake of clarity, only the DSC thermograms and the SAXS profiles of the 5050r blend upon thermal ageing are presented. The same data for the two other blends (7030r and 3070r) are presented in Annex B.

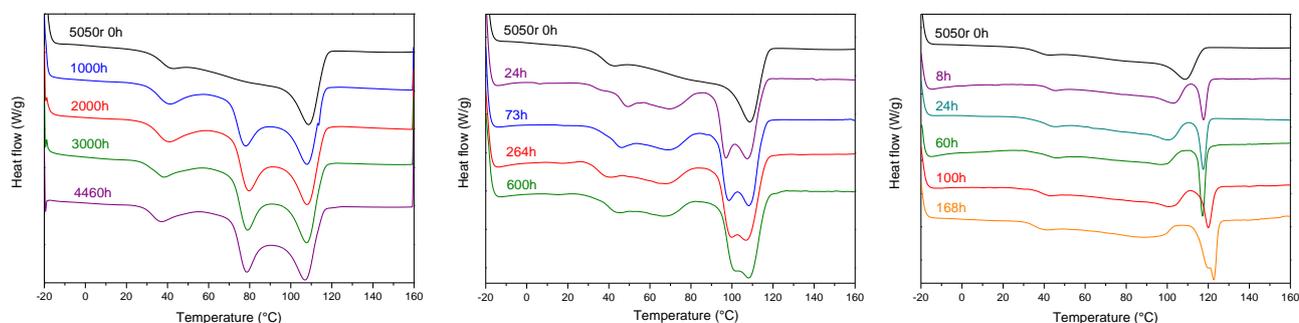


Fig. 19 – Heat flows during first heating DSC step of 5050r blend after thermo-oxidation at 60°C (left), 90°C (middle) and 110°C (right).

Table 10 - Melting temperatures and crystallinity of 500 µm-thick 5050r blend during thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C.

Ageing time (60°C)	T _m (°C)	X _c (%)	Ageing time (90°C)	T _m (°C)	X _c (%)	Ageing time (110°C)	T _m (°C)	X _c (%)
0h	109	32 (7+25)	0h	109	32 (18+14)	0h	109	32 (31+1)
1000h	78-108	38 (5+33)	24h	97-107	34 (14+20)	8h	103-117	32 (28+4)
2000h	78-108	38 (6+32)	73h	98-107	34 (14+20)	24h	100-117	33 (26+7)
3000h	79-107	36 (4+32)	264h	100-107	34 (13+21)	60h	97-117	34 (25+9)
4460h	79-107	34 (4+30)	600h	102-108	34 (12+22)	100h	101-119	35 (28+7)
						168h	89-123	40 (25+15)

First heating DSC steps of thermo-oxidized 5050r at 60°C, 90°C and 110°C are presented in Figure 19. Melting temperatures (taken at the maximum of the peak) and crystallinity extracted from DSC thermograms are listed in Table 10.

Thermal ageing causes a slight increase of the crystallinity of the blend. As for the PEr, this increase of crystallinity comes from an increase of the crystallinity above the ageing temperature, whereas the crystallinity below the ageing temperature decreases. The main melting temperature of the 5050r blend remains constant, except for ageing at 110°C where it increases over ageing time. Moreover, one can again observe the formation of an additional endothermic peak above the ageing temperature, especially for ageing at 60°C and 90°C.

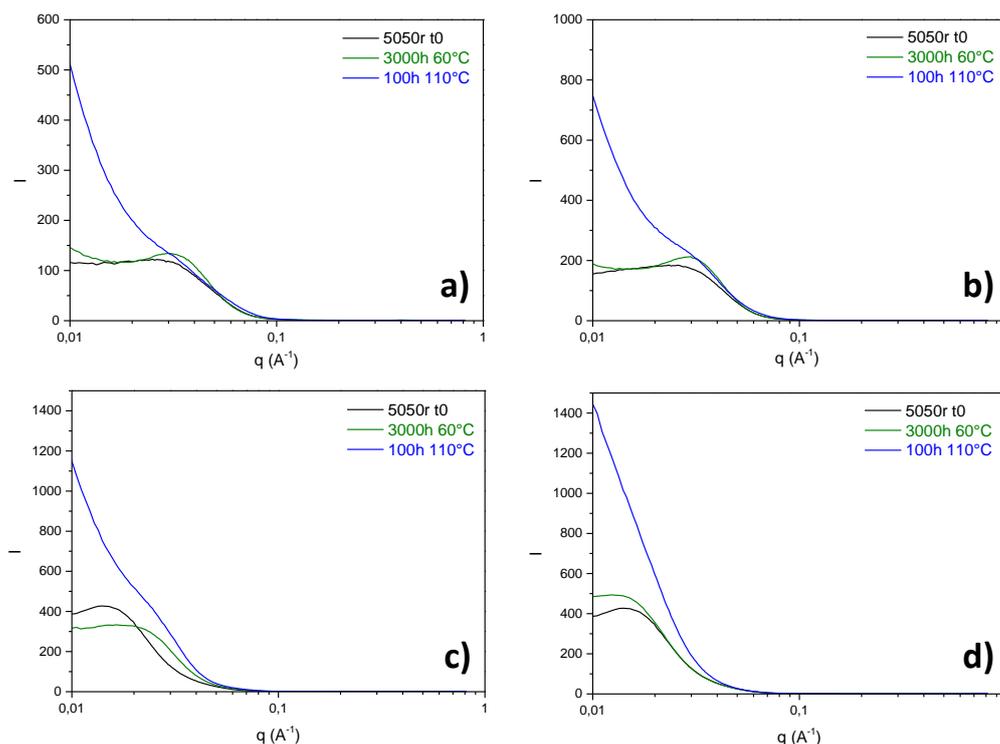


Fig. 20 – SAXS profiles of 5050r blend before and after thermo-oxidation at 60°C and 110°C measured at a) ambient temperature b) 60°C c) 90°C and d) 110°C.

Table 11 – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of 5050r blend before and after thermo-oxidation.

Measured at	Ambient T°		60°C		90°C		110°C	
	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)
Before ageing	23	7,4	24	6,3	32	4,5	43	0,4
After 3000h at 60°C	20	7,2	21	6,7	34	6,1	47	1,4
After 100h at 110°C	?	-	?	-	?	-	?	-

Figure 20 shows the SAXS profiles of 5050r blend before and after thermo-oxidation measured at different temperatures, and Table 11 displays the corresponding L_p and calculated L_c values.

When measured at ambient temperature, the long period slightly decreases with thermal ageing at 60°C, whereas thermal ageing at 110°C may cause a huge increase of L_p , which is not even measurable on the curve.

When thermo-oxidized samples are heated from ambient temperature to 110°C, one can notice an increase of the long period and a decrease of the crystallite thickness, as it was observed on unaged 5050r blend.

3.2.3. Morphology

Modifications of morphology can be observed using scanning electron microscopy (SEM). Images obtained by SEM with the five polymers and blends after ageing at 110°C during 100h are reported in Figure 21. SEM images show that thermal oxidation provokes important modifications of the cryo-fractured surface. For PEr and 7030r samples, small cavities are visible, as previously observed for unaged samples. These cavities are the center of the spherulitic structure. However, after thermal degradation, the spherulites seem to be fractionated in smaller domains, surrounded by a ductile phase. The more the PEcBr content increases, the more the microstructure becomes granular and the more numerous the ductile zones are on the cryo-fractured surface of the aged materials.

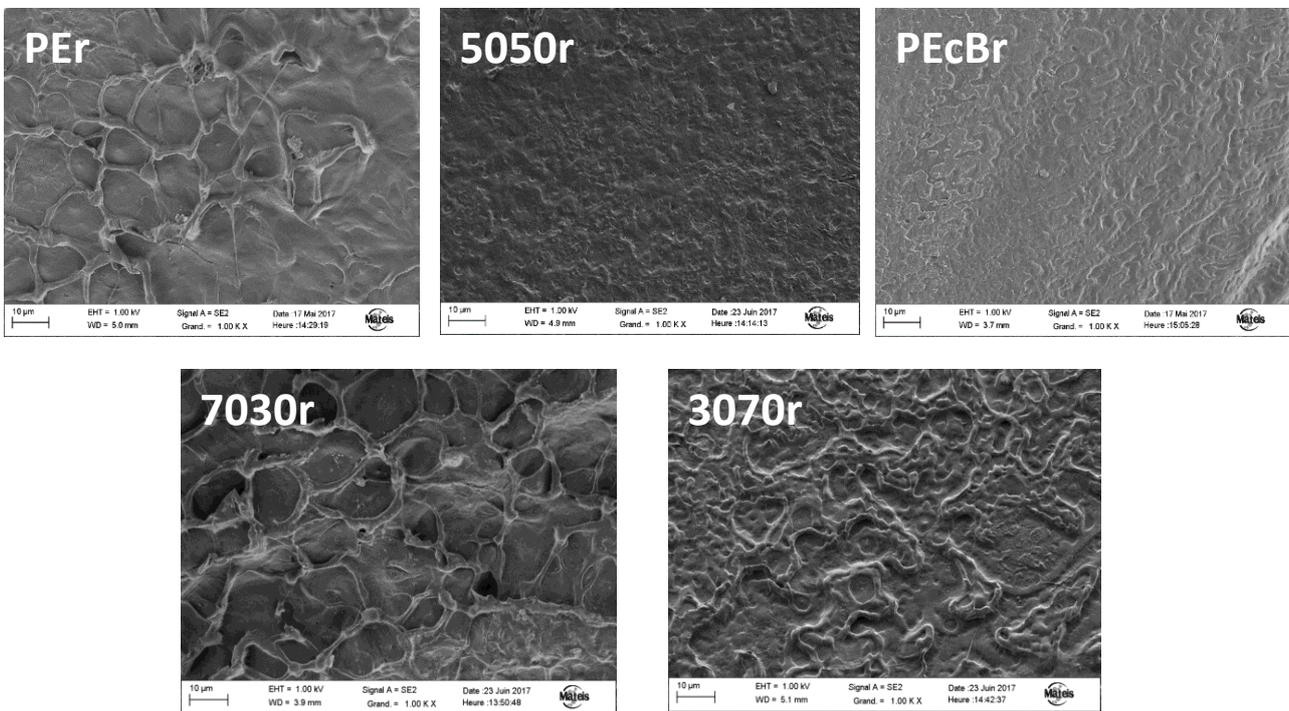


Fig. 21. Cross section SEM images of the five polymers and blends recorded after 100h of thermal oxidation at 110°C.

3.2.4. Mechanical properties

The mechanical behavior at 25°C of PEr/PEcBr blends after thermal ageing at 60°C, 90°C and 110°C was investigated. In order to see the impact of thermal degradation on the mechanical properties, oxidized samples were tested and compared with the results before ageing (Figures 22 and 23).

As seen on these figures, the Young's modulus does not change after thermal exposure at all ageing temperatures, except for PEcBr whose elastic modulus decreases after ageing (for example, from 30 MPa to 20 MPa after 80h at 110°C). This is in agreement with the variations of crystallinity of the samples previously reported.

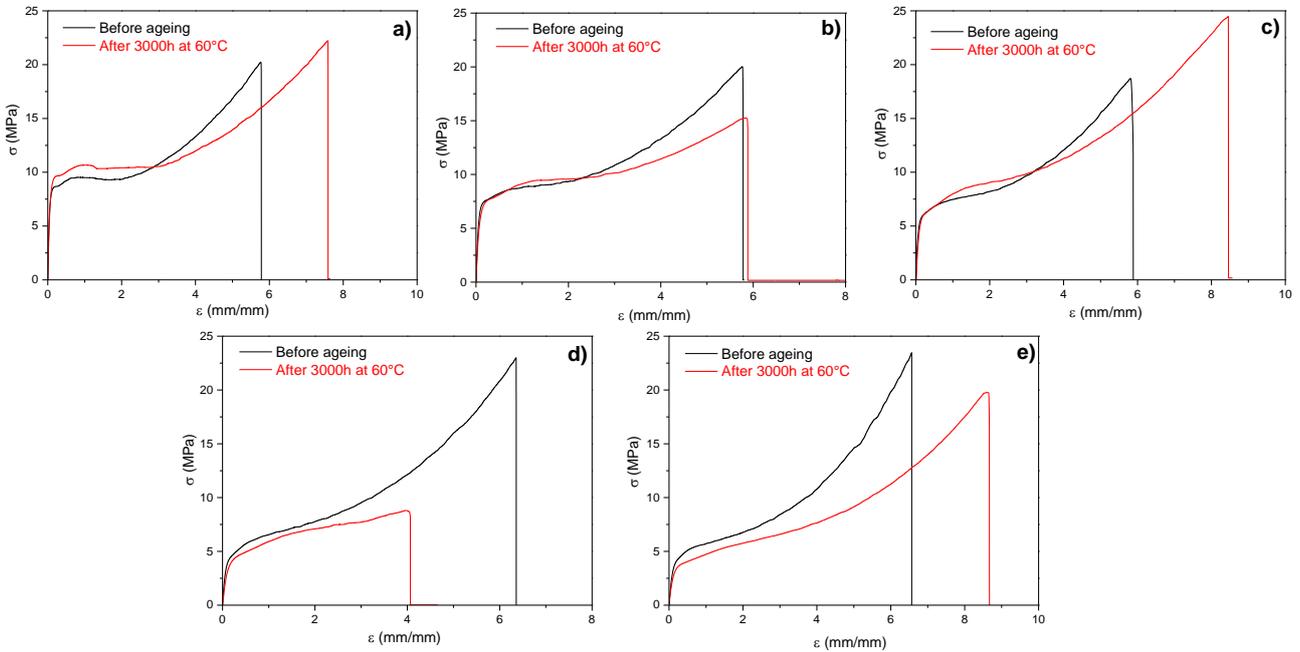


Fig. 22. Stress-strain curves before and after 3000h of thermal ageing at 60°C for a) PEr b) 7030r c) 5050r d) 3070r and e) PEcBr.

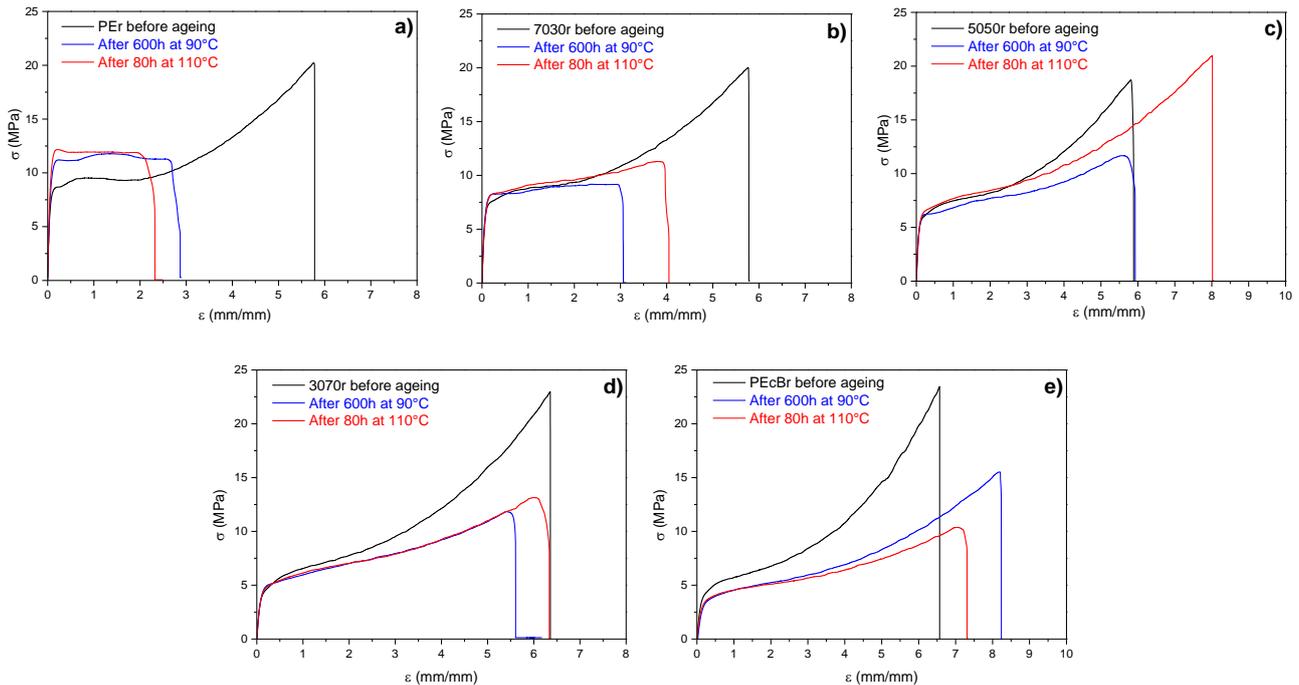


Fig. 23. Stress-strain curves before and after thermal ageing at 90°C and 110°C for a) PER b) 7030r c) 5050r d) 3070r and e) PEcBr.

One can also notice that the strain hardening is less important for thermo-oxidized samples, as shown by the decrease, after ageing, of the slope of the curve in the terminal area of the stress-strain curve. Only thermo-oxidized PER presents a peculiar behavior with no strain hardening and a very high yield stress in comparison with unaged PER, which is concomitant with the strong increase in crystallinity observed for this sample after thermo-oxidation (for example, from 40 to 47% after 80 h of thermal ageing at 110°C). It can also be seen that the yield stress of the samples with the highest PER content (PER, 7030r and 5050r) increases after thermal ageing whereas it decreases or remains stable for the other samples (3070r and PEcBr). This is in agreement with our previous DSC results, which have shown that the crystallinity of PER, 7030r and 5050r increases during thermal oxidation whereas it decreases or remains stable for 3070r and PEcBr. In Figure 23, samples containing high amounts of PER (i.e. PER and 7030r) show a decrease of the elongation at break after thermal oxidation at 90°C and 110°C, whereas the other samples present a slight increase or no variation of this parameter after ageing. This is accompanied by a decrease of the stress at break for all the samples.

4. Discussion

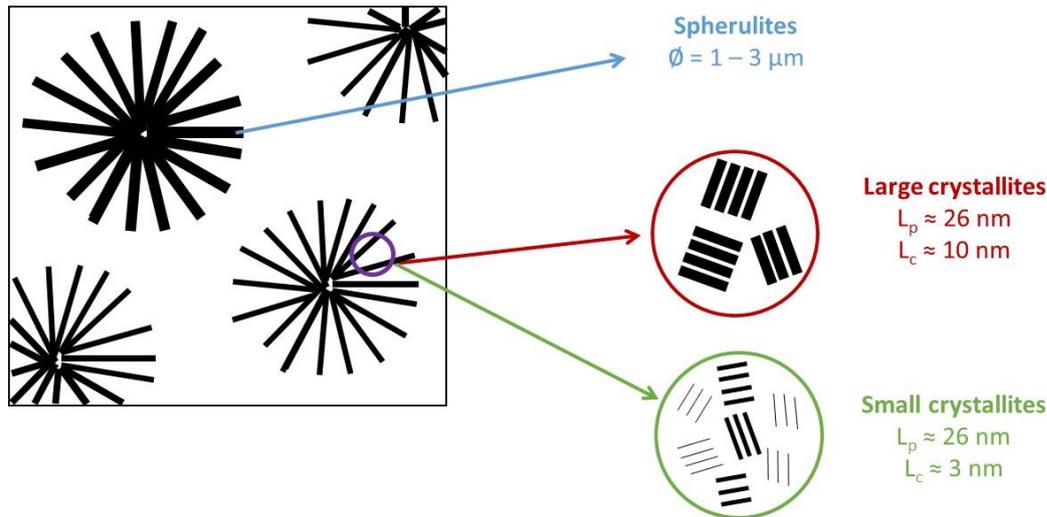
4.1. Before ageing

4.1.1. Microstructure and morphology of PEr

SAXS at ambient temperature (Figure 4) gives an average value of L_p at 26 nm and a mean value of crystallite thickness at 10,4 nm. When the sample is heated at 60°C and 90°C, the long period does not change while the calculated L_c decreases. Such decrease is incompatible with the fact that, when the sample is partially molten, the part of the endotherm corresponding to small crystallites is molten and only the thickest crystallites remain in the sample. Actually, L_c should increase. For example, when the sample is molten at 90°C, in order to obtain the same L_c value than at ambient temperature, the crystallinity of the polymer should increase from 28 to 39%. This suggests that the thickest crystallites are regrouped together in domains. The shape of the melting peak at 115°C (Figure 3) suggests that the thickness distribution of these crystallites is quite narrow. At 60°C and 90°C, the small crystallites that are molten are likely localized outside these domains, thus explaining why the mean L_p value does not vary from the value measured at ambient temperature.

This is consistent with the SAXS profile of PEr at 110°C : the long period increases while the crystallite thickness still decreases. At 110°C, all the crystallites melting between 90°C and 110°C are molten and they are likely localized between the remaining thicker crystallites that are not molten at 110°C, thus leading to an increase of L_p . But the L_c value is still too low and should be multiplied by at least 3 in order to obtain the same L_c value than at ambient temperature. This suggests that the domains concerned by the thickest crystallites mainly occupy about (or less) 1/3 of the volume of the sample.

A scheme of the microstructure of PEr is proposed below (Scheme 1) : it is formed of domains with small crystallites, and domains with larger crystallites, with distributed size. These domains form at larger scale a spherulitic structure as shown by the TEM images (Figure 10).



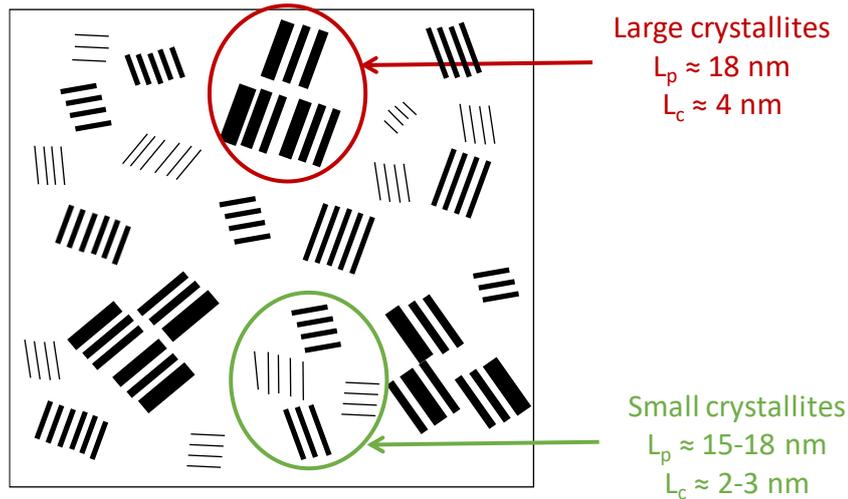
Scheme 1 – Scheme of the PEr microstructure according to DSC and SAXS experiments.

4.1.2. Microstructure and morphology of PEcBr

SAXS at ambient temperature (Figure 6) gives an average value of L_p at 15 nm and a mean value of crystallite thickness at 3,8 nm. When the sample is heated at 60°C, the long period increases to 18 nm and the crystallite thickness decreases. As for PEr, L_c value should increase when the sample is molten at 60°C, because the non-molten crystallites are thicker (high temperature melting peak at 78°C, Figure 5). This suggests that the thickest crystallites are regrouped together in domains and reject the smallest crystallites outside. The shape of the melting peak at 78°C suggests that the thickness distribution of these crystallites is broader than in the case of PEr. TEM images (Figure 10) show a “granular” morphology: because of high comonomer content, spherulites are not able to form in PEcBr. This likely leads to a distribution of thick crystallites domains which may be more homogeneous in the whole volume of the polymer.

The slight increase of L_p when the sample is molten at 60°C suggests that at this temperature, the small crystallites are molten between the thicker ones.

A scheme of the microstructure of PEcBr is proposed below (Scheme 2).



Scheme 2 – Representation of PEcBr microstructure according to DSC and SAXS experiments.

4.1.3. Microstructure and morphology of the blends

The microstructure of the blends can be deduced from the results presented in Figure 7, Figure 8 and Annex A.

When the blends are molten at 60°C, the long period L_p does not vary whereas the crystallite thickness L_c decreases. This suggests the same interpretation as in the case of PEr : the small crystallites that are molten at 60°C are likely localized in domains outside the domains of the thickest crystallites. When the samples are heated at 90°C and 110°C, the mean L_p increases and the crystallite thickness L_c decreases. The increase of the long period indicates that the crystallites molten at these temperatures are likely localized between the thicker ones. The crystallite thickness L_c should increase, but the L_c deduced from L_p is too low. This confirms that, as well as PEr and PEcBr, the thickest crystallites are regrouped together in areas and reject the smallest crystallites in another domains around them.

To conclude, the microstructure of the blends is a combination of the microstructure of PEr and PEcBr. TEM images of the blends indicate that spherulites are still formed in the three formulations, but their size and number decrease while increasing PEcBr content. They are made of thick crystallites areas corresponding to PEr crystals and having an homogeneous thickness ($T_m \approx 110^\circ\text{C}$) ; co-crystals of PEr and PEcBr having a smaller thickness and a broader thickness distribution ($50^\circ\text{C} < T_m < 110^\circ\text{C}$) ; and small crystallites rejected outside the domains made of the previous ones, mainly made of PEcBr crystals ($T_m < 50^\circ\text{C}$).

4.2. After thermal oxidation

4.2.1. Evolution of macromolecular architecture

A decrease of gel fraction and active chain density of the samples is observed after thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C, and this decrease is more pronounced as the ageing temperature and the PEcBr content increase. However, the decrease of gel fraction and EAC density is less visible in the case of the samples thermo-oxidized during 3000 h at 60°C, likely because the degree of advancement of oxidation reactions is slightly lower in comparison with the samples thermo-oxidized at 90°C and 110°C. Another explanation could lie in the fact that the ageing mechanism at high temperatures might not be the same as the one at lower temperatures [1]. Indeed, it has been shown that thermal ageing above 80°C is not representative of ageing at lower temperatures at the molecular scale.

Thus, regarding the evolution of macromolecular architecture during thermal oxidation, PEcBr seems to be the most degraded sample. This statement is opposed to our infrared spectroscopy results showed in our previous work [1], which highlighted that the 5050r blend was the most oxidized sample.

4.2.2. Correlation between gel fraction and IR spectroscopy

Gel fraction and the kinetic curves of carboxylic acids formation (1714 cm^{-1}) are both plotted vs. ageing time at 110°C for pure polymers (PEr and PEcBr) (Figure 24).

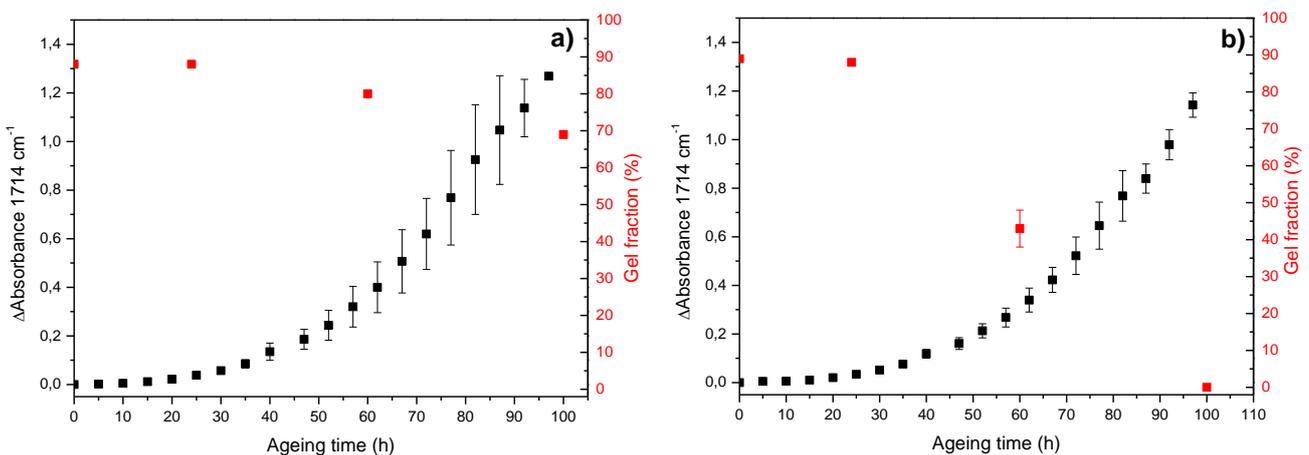


Fig. 24. Evolution of gel fraction and formation of carboxylic acids (1714 cm^{-1}) during thermo-oxidation at 110°C in the case of a) PEr and b) PEcBr.

One can observe that, for a same given concentration of carbonyl groups measured by infrared spectroscopy, the gel fraction is not the same for both polyethylenes. In the case of PEr, when Δ Absorbance is about equal to 1.0, the gel fraction is approximately equal to 70%, whereas in

the case of PEcBr, for the same Δ Absorbance, the polymer is completely soluble since its gel fraction is equal to 0. Thus, for the same ageing time, the gel fraction decreases more rapidly for PEcBr compared to PEr.

Nevertheless, in our previous work [1], the oxidation products of PEr and PEcBr have been identified and it has been shown that the concentration and the stoichiometry of the carbonylated oxidation products are the same between both polyethylenes. This is in disagreement with the fact that the gel fraction evolution is faster for the materials containing more PEcBr. Several explanations can be proposed to try to explain this.

First, before ageing, the five samples are crosslinked in the same way, as shown by gel fraction, Monsanto rheology, hot tensile tests and given their same molar mass distribution. However, the nature of the crosslinking bridges may not be the same between PEr and PEcBr. The branching content is higher in PEcB than in PE, which means that the number of tertiary carbons is higher in PEcB. The hydrogen atom attached to a tertiary carbon is more labile than an hydrogen atom from secondary or primary carbons, because it possesses lower dissociation energy making it easier to convert to free radical. This suggests that crosslinking bridges in PEcBr are more likely to create quaternary carbons, whereas in PEr, tertiary carbons are formed after crosslinking (Figure 25).

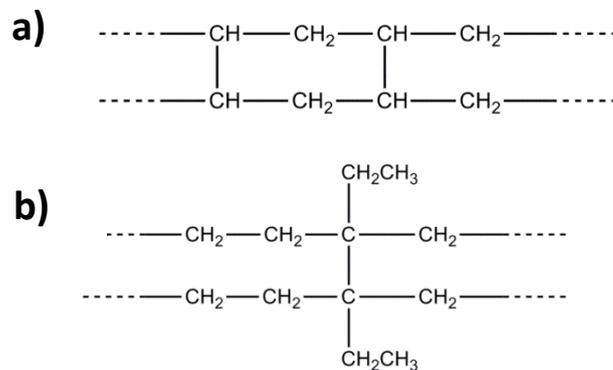


Fig. 25. Schematic representation of the network architecture of a) PEr and b) PEcBr.

Figures 26 and 27 show that the same carbonyl-end groups are formed between both polyethylenes from the reactions in the vicinity of these two types of crosslinks, with identical infrared features, but the scissions furthermore induced by the formation of these products have different consequences on the polymer chain. For a same concentration of carbonyl groups being formed, scissioning of the macromolecules backbone impacts different bonds (main chain scission or crosslink bridge scission). Infrared spectroscopy cannot differentiate

a scission of the main chain or that of a crosslink bridge. These two kinds of scissions have different consequences on the creation of soluble polymer chains. Therefore, a given concentration of carbonyl groups measured by infrared spectroscopy cannot be directly correlated with the amount of scissions, and thus, with the soluble fraction or elastically active chain density remaining in the polymer during thermal oxidation.

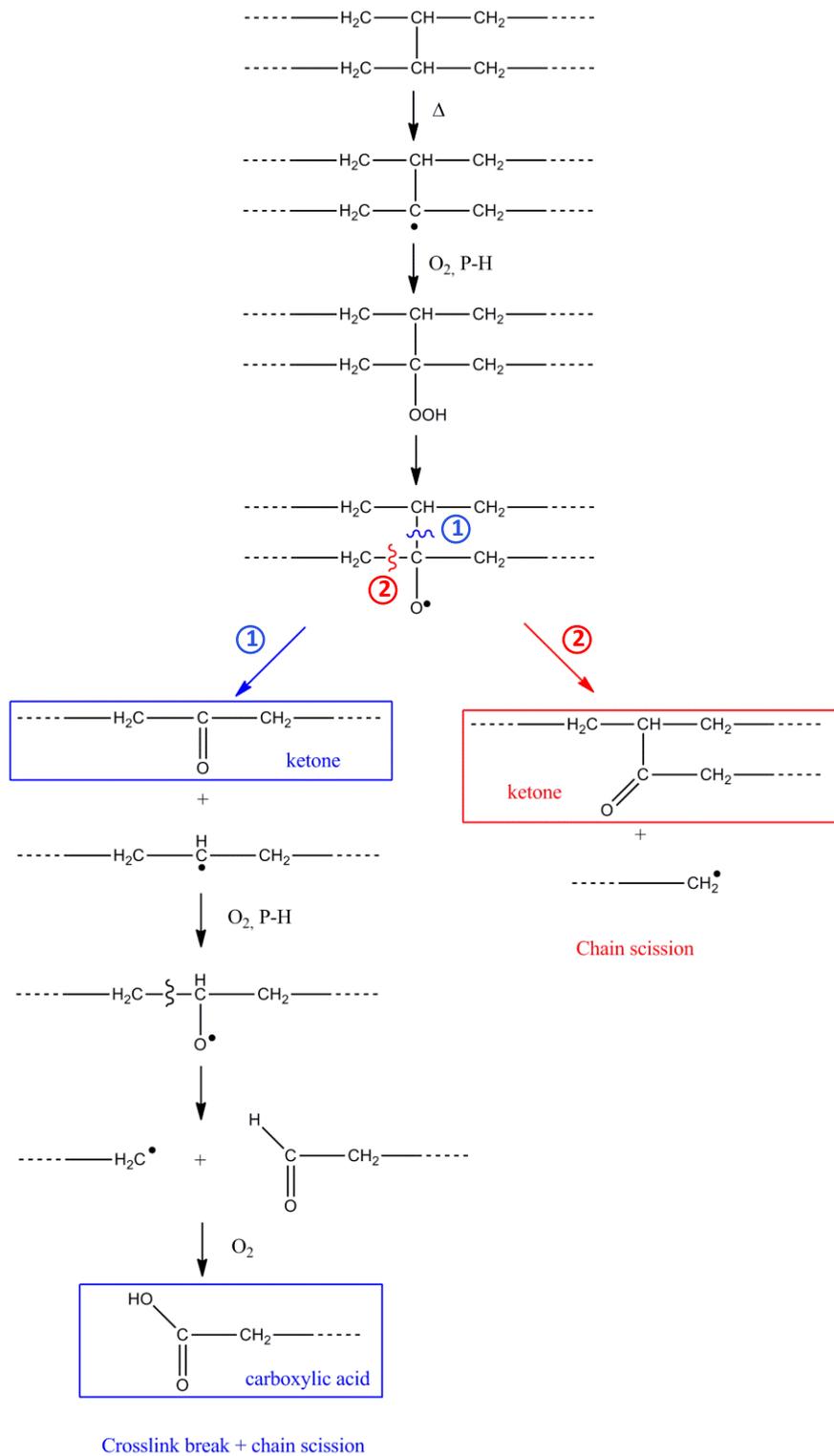


Fig. 26. Specific mechanism of thermo-oxidation of PEr involving crosslink bridges.

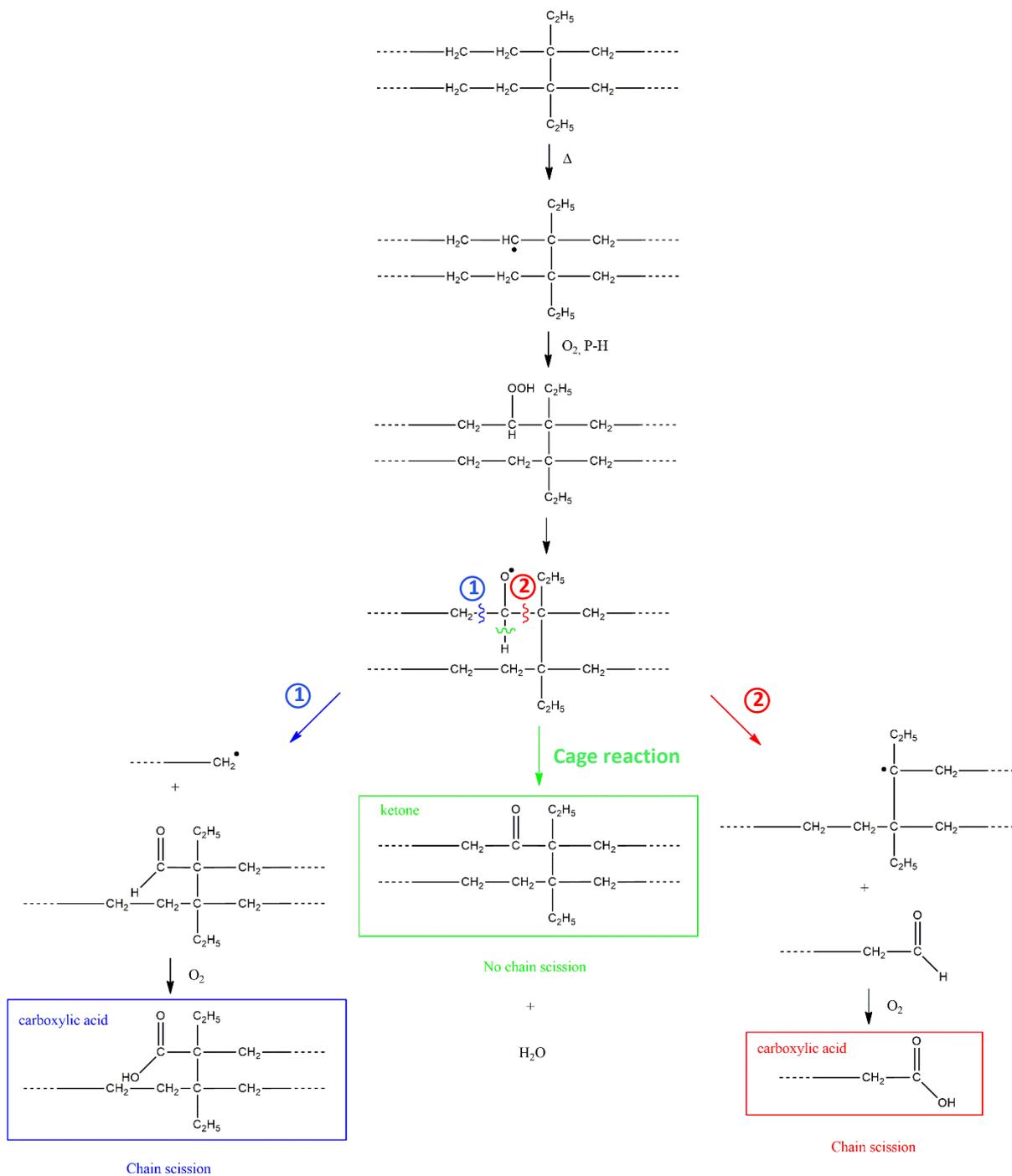


Fig. 27. Specific mechanism of thermo-oxidation of PEcBr involving crosslink bridges.

4.2.3. Microstructure of PEr

Ageing at 60°C, 90°C and 110°C (Figure 15) cause an important increase of the crystallinity of PEr, especially in the early stages of degradation, whereas no significant changes were observed on the gel fraction values. For example, the crystallinity of PEr increases from 40 to 45% after 264 h of thermal oxidation at 90°C while the gel fraction only decreased from 88 to 86%. On the DSC thermogram, this is accompanied by a “digging” of the melting endotherm at the ageing temperature and the formation of an additional endothermic peak above this temperature. This “digging” is ascribed to lamellar thickening, i.e. the chains of the molten crystals under the ageing temperature can be recrystallized with time and incorporated to thicker crystallites whose the melting temperature is just above the ageing one. Moreover, the increase of the overall crystallinity of PEr indicates that amorphous chains in the unaged polymer are also incorporated into these crystallites. Such annealing process was already reported in the literature [8,10,15]. Moreover, one can observe that for long ageing times at 90°C and 110°C, the increase of crystallinity is concomitant with the strong decrease of the gel fraction. As proposed in the literature [11–13], chain scissions in the amorphous region free chain segments that can more easily crystallize, in a phenomenon generally called chemi-crystallization. Our results suggest that this phenomenon becomes only significant for the longest ageing time, the modifications of the microstructure at the shorted time being mainly the results of accelerated crystallization kinetic by the ageing temperature.

SAXS profiles (Figure 16) are consistent with these interpretations. After ageing 3000 h at 60°C, the long period L_p slightly decreases and the mean crystallite thickness L_c remains constant, which indicates that, at this ageing temperature, mainly small crystallites (rejected outside the thickest crystallites domains) were molten and thickened during ageing. The bigger crystallites are not impacted for this ageing temperature, thus leading to constant mean values of L_c .

On the contrary, after 60 h of thermal ageing at 110°C, both L_p and L_c increase. During this ageing, all the small crystallites and part of the biggest ones are molten. The remaining ones, unmolten, thicken, leaving more space between them, thus explaining the increase of T_m , L_p and L_c .

The evolution of L_p and L_c of thermo-oxidized PEr measured at 60°C, 90°C and 110°C (increase of L_p and decrease of L_c) is consistent with our previous interpretation on the microstructure of this material before ageing (Scheme 1) : the thickest crystallites are regrouped together in domains rejecting the smallest ones in domains around them.

In conclusion, the microstructure of PEr is the same as that observed before ageing (Scheme 1), but the thermo-oxidative exposure leads to an increase of crystallite thickness, mainly explained by annealing, but chemi-crystallization can occur in the polymer at long ageing times.

4.2.4. Microstructure of PEcBr

The complete melting temperature of PEcBr being below two of the three ageing temperatures, the consequences of this ageing on the microstructure are different when it is performed at 60°C on the one hand or at 90°C and 110°C on the other hand. At 60°C, the DSC thermograms (Figure 17) show, as for PEr, a digging of the endotherm just below this temperature, and the creation of a melting endotherm at a temperature just above. Thus, same phenomenon of annealing occurs, with the incorporation of molten chains just below 60°C into crystallites which melt just above this temperature. Conversely, ageing at 90°C and 110°C do not significantly modify the thermogram, this one being that of a sample in which the thermal history of the crystalline microstructure has been erased by the heating at the ageing temperature. Note also that even at the longest duration, which corresponds to a very degraded material, the crystallinity ratio is not modified, which suggests that chemi-crystallization is insignificant in PEcBr, or in other words that chain scissions did not ease the polymer crystallization during its cooling down to room temperature.

SAXS profiles measured at ambient temperature after thermal ageing at 60°C and 110°C (Figure 18) also show few variations of L_p and L_c . After thermal oxidation at 60°C, a slight increase of the crystallite thickness L_c can be observed, and is concomitant with the digging of the melting endotherm observed on the DSC thermogram at this ageing temperature. As for PEr, this is due to crystallites whose melting temperature is just above 60°C.

The evolution of L_p and L_c of thermo-oxidized PEcBr measured at 60°C (increase of L_p and decrease of L_c) is consistent with our previous interpretation on the microstructure of PEcBr before ageing (Scheme 2) : the thickest crystallites are regrouped together in domains rejecting the smallest ones in another domains around them.

In conclusion, the microstructure of PEcBr has not strongly changed during thermal ageing at 90°C or 110°C. For ageing at 60°C, there is a slight increase in the thickness of the crystallites which melt above 60°C without increase of the global crystallinity.

4.2.5. Microstructure of the blends

Ageing at 60°C, 90°C and 110°C (Figure 19 and Annex B) cause an increase of the crystallinity of the blends, and this consequence is less and less pronounced as the PEcBr amount increases in the blend. The increase of crystallinity occurs above the ageing temperature. As already observed for PEr, one can observe, on the DSC thermograms, a “digging” of the melting endotherm at the ageing temperature and the formation of an additional endothermic peak above this temperature, which is ascribed to lamellar thickening. Actually, these observations are consistent with our previous statements about PEr. The blends are mainly subjected to annealing, especially in the first steps of degradation, but chemi-crystallization can occur at long ageing times. Note that an unexplained behavior is observed for 3070r blend during thermo-oxidation at 110°C, where one can see a slight decrease of the crystallinity degree.

After 3000 h of ageing at 60°C, a slight decrease of L_p is measured at ambient temperature, whereas L_c remains constant (Figure 20 and Annex B). This is similar to our observations for thermo-oxidized PEr : mainly small crystallites were molten and thickened, and the bigger crystallites are not impacted, leading to a quasi-constant mean value for L_c .

After thermal ageing at 110°C, the SAXS profiles of the 7030r and 5050r blends change. A strong increase of the scattered intensity is observed at low q . The authors have no explanation for this increase which was also observed in uncrosslinked materials (suggesting that the degradation of the polymer chains leads to a behavior close to the one of the uncrosslinked material). A shoulder is however visible, which enables to deduce that L_p slightly increases. Thus, these blends are subjected to the same phenomena than that observed for PEr, i.e. the bigger crystallites are molten and thickened, leaving slightly more space between them. Regarding the 3070r blend, the same behavior than that observed for PEcBr can be noticed, i.e. few variations of L_p and L_c .

The evolution of L_p and L_c of the thermo-oxidized samples measured at 60°C, 90°C and 110°C, which shows an increase of L_p and a decrease of L_c , is still consistent with our previous interpretation on the microstructure of PEr and PEcBr before ageing (Schemes 1 and 2).

In conclusion, the blends are submitted to the same phenomena than pure polyethylenes. The differences between the blends lie in the initial number, size and spatial distribution of the crystallites. Moreover, the increase in crystallinity is mainly the result of the PEr

presence which has still the possibility to crystallize, whereas PEcBr cannot incorporate more crystallizable chains. Thus, the lamellar thickening during thermal ageing is more and more the result of the incorporation in the crystallites of initially amorphous chains when the PEr content is increased, whereas in the case of PEcBr, the lamellar thickening is mainly the result of transfer from small crystallites to larger ones.

4.2.6. Morphology : SEM images after thermal ageing

At larger scale, SEM images (Figure 21) show that thermal oxidation creates important modifications of the polymer morphology. At 110°C, degradation leads to a fragmentation of the spherulites. The ductile rupture profile observed on the samples (at temperature of liquid nitrogen) could be ascribed to the accumulation of polar oxidation products in the amorphous phase of the polymer [11,12]. Indeed, these products might act like plasticizers.

The rupture profile after thermal ageing at 110°C is different between pure polymers PEr and PEcBr, the blends showing an intermediate behavior, function of the content of each polyethylene. It is important to remind that PEcBr contains more small crystallites with defects than PEr and degradation should mainly occur in the amorphous phase around these small crystallites.

4.2.7. Consequences on the mechanical behavior

The stress-strain behavior of the unaged and aged materials is the direct consequence of their microstructure (Figures 22-23). The material modulus is strongly related to the crystalline fraction as evidenced in Figure 12 for the unaged materials. This crystallinity is governed by the content of PE, the higher the PE content, and the higher the modulus. For the same reason, the higher this content and the higher the yield stress. The strain at break is however lower when the PEr content is high, and the 5050r blend seems to be the best compromise in terms of ultimate properties.

Ageing at 90°C and 110°C leads to very different consequences depending on the PE content. For high PE content, it leads mainly to an increase of the crystallinity and a limited decrease of the elastically active chain density. Thus, the modulus increases, and the material extensibility is reduced. This is especially observed with the 7030r blend.

The increase of PEcB content has three main consequences : (i) it decreases the global crystallinity of the material (ii) ageing is more efficient to reduce the density of the elastically active chain in the material and (iii) it reduces the temperature of complete melting. Thus, at 90°C and 110°C, the higher is the PEcB content, the lower the crystalline fraction that is submitted to annealing phenomenon. Therefore, the increase of crystallinity with ageing is less and less important as the PEcB content increases.

Figure 28 shows the variations of Young's modulus and yield stress as a function of crystallinity for unaged and aged samples. A good correlation exists between these quantities. The increase of crystallinity during ageing at 90°C and 110°C is less efficient to strengthen the material, because thermo-oxidation has led to strong degradation of the polymer chains in the amorphous phase. The effect of this degradation is more pronounced as the PEcB content increases, as it is not compensated by a strong increase of the crystallinity.

Finally, the best compromise in terms of resistance to ageing at 90°C and 110°C seems to be the 5050r blend, as its modulus and yield stress do not change and as its extensibility remains very important. Note that the intermediate microstructure of this material, with smaller spherulites compared to PEr but with still a significant quantity of domains of thick crystallites compared to the blends with smaller PEr content, may be also an explanation of this good behavior. This is suggested by Figure 21 which shows for this blend the most homogeneous cryo-fractured surface.

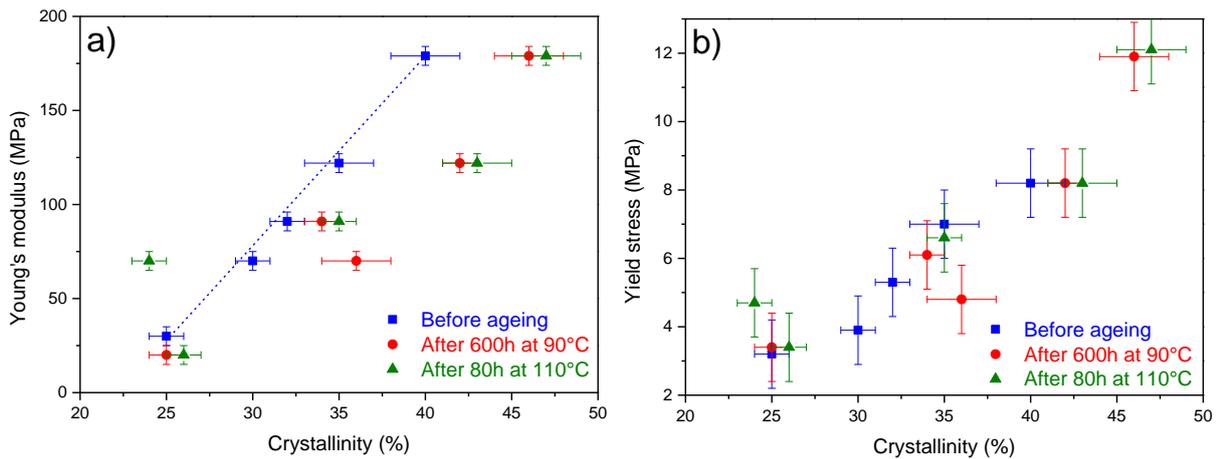


Fig. 28. Young's modulus (a) and yield stress (b) plotted vs crystallinity for unaged and aged samples at 90°C and 110°C.

5. Conclusion

Different linear polyethylene/branched polyethylene blends with different weight percentage of each polyethylene and crosslinked with peroxides were processed in order to study the influence of thermooxidative ageing on their microstructure and mechanical properties.

The microstructure of the samples before thermal oxidation was investigated by DSC and SAXS analyses. The results showed that pure polyethylenes PEr and PEcBr do not have the same morphology, which was confirmed by TEM images. Conversely to PEcBr, PEr contains long crystallizable ethylene sequences which can form large crystallites organized in spherulites. The morphology of PEcBr is different, granular type with smaller crystallites. In both materials, all the crystallites are not homogeneously distributed, and there exists domains of thicker crystallites, where the smallest crystallites are rejected in their surrounding. Interestingly, crosslinking does not prevent the spherulitic structuration, which is consistent with our conclusion that the chemical crosslink density of our material is relatively low and in particular lower than the entanglement density. The blends present an intermediate morphology, with smaller and smaller crystallinity and spherulites size when PEcBr content increases. The mechanical behavior of the different materials is the direct consequence of their microstructure and the (quite limited) initial chemical crosslinking of the amorphous phase.

Thermooxidative degradation is governed by chain scissions, as previously reported in our previous paper [1]. It leads to a decrease of the gel fraction and to the elastically active chain density in the materials. The more the PEcBr amount increases in the blends, the more the samples are sensitive to this decrease. This is in not observed by the IR analysis since our previous IR spectroscopy results showed that the 5050r blend had the highest concentration of carboxylic acids, whereas the other formulations had the same concentration of carbonyl products during thermal ageing. This difference could be related to the dissimilar molecular structure between PEr and PEcBr, that leads to different chemical reactions during thermal ageing, which cannot be detected through infrared spectroscopy, but that have different consequences on the macromolecular architecture.

During thermal ageing, the evolution of the semi-crystalline microstructure is mainly the consequence of an annealing phenomenon when the ageing temperature is below the complete melting temperature of the unaged materials. However, chemi-crystallization becomes significant at long ageing times, especially when PEr is majoritary in the blend.

Thus, the evolution of the mechanical properties during ageing of PEr/PEcBr blend is the complex consequence of (i) the amorphous phase degradation by chain scissions, whose importance mainly depends on the ageing temperature, on the PEcBr content and on the initial crosslink density of the amorphous phase and (ii) the position of this ageing temperature compared to the melting temperature of the crystallites in the material, as this enables or not annealing of the unmolten crystallites.

Acknowledgments

The authors wish to thank the Materials Ageing Institute (MAI-SN) for the financial support, Guillaume Gallot and Jean-François Larché (Nexans Research Center) for sample preparation and Olivier Boyron (C2P2 Lyon) for SEC measurements.

References

- [1] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussiere, J.-M. Chenal, L. Chazeau, J.L. Gardette, S. Therias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, (n.d.).
- [2] S. Chambon, A. Rivaton, J.-L. Gardette, M. Firon, Photo- and thermo-oxidation of poly(p-phenylene-vinylene) and phenylene-vinylene oligomer, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 1149–1158.
- [3] H. Vogt, H. Enderle, U. Schulte, J. Hessel, Thermal ageing of PE 100 pipes for accelerated lifetime prediction under service conditions, *Plastics Pipes XIV Budapest, Hungary*. (2008).
- [4] J. Lacoste, D.J. Carlsson, Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of linear low Density Polyethylene: A Quantitative Comparison of Oxidation Products, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 30 (1992) 493–500.
- [5] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 63 (1999) 127–138.
- [6] A.F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, B. Fayolle, Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution, *Polymer Degradation and Stability*. 149 (2018) 78–84.
- [7] S.F. Chabira, M. Sebaa, C. G'sell, Oxidation and crosslinking processes during thermal aging of low-density polyethylene films, *Journal of Applied Polymer Science*. (2011) 5200-5208.
- [8] R. Ferhoum, Analysis of Thermal Ageing Effect (Hold Time - Crystallinity Rate - Mechanical Property) on High Density Polyethylene (HDPE), *International Journal of Materials Science and Applications*. 2 (2013) 109.
- [9] B.M. Imane, A. Asma, C.S. Fouad, S. Mohamed, Weathering Effects on the Microstructure Morphology of Low Density Polyethylene, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. 195 (2015) 2228–2235.
- [10] J.-I. Weon, Effects of thermal ageing on mechanical and thermal behaviors of linear low density polyethylene pipe, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 14–20.
- [11] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 231–238.
- [12] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *Journal of Materials Science*. 43 (2008) 6999–7012.

- [13] 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, *Polymer Degradation and Stability*. 127 (2016) 79–87.
- [14] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 48 (1995) 297–312.
- [15] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, DSC Study of Artificial Thermal Aging of XLPE Insulation Cables, in: *IEEE* (2007) 146-149.
- [16] M.E. Acevedo, R. Quijada, M.C. Vallette, Thermal oxidation of metallocene ethylene-1-olefin copolymer films during one year oven aging, *Polymer Degradation and Stability*. 93 (2008) 1947–1951.
- [17] S. Al-Malaika, X. Peng, H. Watson, Metallocene ethylene-1-octene copolymers: Influence of comonomer content on thermo-mechanical, rheological, and thermo-oxidative behaviours before and after melt processing in an internal mixer, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 3131–3148.
- [18] E.T. Hsieh, J.C. Randall, Ethylene-1-butene copolymers. 1. Comonomer sequence distribution, *Macromolecules*. 15 (1982) 353–360.
- [19] A. Nuamthanom, Multidimensional NMR Studies of Poly (ethylene-co-1-octene) Copolymers and Poly (ethylene-co-vinyl Acetate-co-carbon Monoxide) Terpolymers, PhD Thesis, University of Akron (2007).
- [20] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press (1990) 417–431.
- [21] R. Androsch, Melting and crystallization of poly (ethylene-co-octene) measured by modulated dsc and temperature-resolved X-ray diffraction, *Polymer*. 40 (1999) 2805–2812.
- [22] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of Homogeneous Ethylene-Octene copolymers based on comonomer contents, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 34 (1996) 1301–1315.
- [23] H. Wen, H. Li, S. Xu, S. Xiao, H. Li, S. Jiang, L. An, Z. Wu, Shear effects on crystallization behavior of poly(ethylene-co-octene) copolymers, *Journal of Polymer Research*. 19 (2012).
- [24] A.G. Simanke, G.B. Galland, L. Freitas, J. Alziro H. da Jornada, R. Quijada, R.S. Mauler, Influence of the comonomer content on the thermal and dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/1-octene copolymers, *Polymer*. 40 (1999) 5489–5495.
- [25] H.P. Wang, S.P. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Comparing elastomeric behavior of block and random ethylene-octene copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 113 (2009) 3236–3244.

- [26] S.V. Eynde, V.B.F. Mathot, M.H.J. Koch, H. Reynaers, Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene–1-octene copolymers with high comonomer contents, *Polymer*. 41 (2000) 4889–4900.
- [27] M. Zhang, D.T. Lynch, S.E. Wanke, Effect of molecular structure distribution on melting and crystallization behavior of 1-butene/ethylene copolymers, *Polymer*. 42 (2001) 3067–3075.
- [28] S.V. Eynde, V. Mathot, M.H.J. Koch, H. Reynaers, Thermal behaviour and morphology of homogeneous ethylene–propylene and ethylene–1-butene copolymers with high comonomer contents, *Polymer*. 41 (2000) 3437–3453.
- [29] C. Frederix, J.M. Lefebvre, C. Rochas, R. Séguéla, G. Stoclet, Binary blends of linear ethylene copolymers over a wide crystallinity range: Rheology, crystallization, melting and structure properties, *Polymer*. 51 (2010) 2903–2917.
- [30] C. Ślusarczyk, Time-resolved SAXS studies of morphological changes in a blend of linear polyethylene with homogeneous ethylene-1-octene copolymer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 364 (2015) 116–119.
- [31] R. Androsch, J. Blackwell, S.N. Chvalun, B. Wunderlich, Wide- and Small-Angle X-ray Analysis of Poly(ethylene-co-octene), *Macromolecules*. 32 (1999) 3735–3740.
- [32] V.B.F. Mathot, R.L. Scherrenberg, M.F.J. Pijpers, W. Bras, Dynamic DSC, SAXS and WAXS on homogeneous ethylene-propylene and ethylene-octene copolymers with high comonomer contents, *Journal of Thermal Analysis*. 46 (1996) 681–718.
- [33] J. Xu, X. Xu, L. Chen, L. Feng, W. Chen, Effect of composition distribution on miscibility and co-crystallization phenomena in the blends of low density polyethylene with conventional and metallocene-based ethylene±butene copolymers, *Polymer*. 42 (2001) 3867–3874.
- [34] C.A. Fonseca, I.R. Harrison, An investigation of co-crystallization in LDPE/HDPE blends using DSC and TREF, *Thermochimica Acta*. 313 (1998) 37–41.
- [35] R.L. Morgan, M.J. Hill, P.J. Barham, Morphology, melting behaviour and co-crystallization in polyethylene blends: the effect of cooling rate on two homogeneously mixed blends, *Polymer*. 40 (1999) 337–348.
- [36] G.D. Wignall, R.G. Alamo, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling, Small-Angle Neutron Scattering Investigations of Liquid–Liquid Phase Separation in Heterogeneous Linear Low-Density Polyethylene, *Macromolecules*. 29 (1996) 5332–5335.
- [37] H.B.H. Hamouda, M. Simoes-Betbeder, F. Grillon, P. Blouet, N. Billon, R. Piques, Creep damage mechanisms in polyethylene gas pipes, *Polymer*. 42 (2001) 5425–5437.

- [38] S.G. Burnay, G.W. Groves, The lamellar structure of oriented high-density polyethylene, *Journal of Materials Science*. 12 (1977) 1139–1142.
- [39] D. Montezinos, B. Gail Wells, J.L. Burns, The Use of Ruthenium in Hypochlorite as a Stain for Polymeric Materials, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 23 (1985) 421–425.
- [40] S. Schmitt, TEM analysis of microstructural morphology in ultra high molecular weight polyethylene, *Scripta Materialia*. 43 (2000) 523–528.
- [41] Z. Jiang, Y. Tang, J. Rieger, H.-F. Enderle, D. Lilge, S.V. Roth, R. Gehrke, W. Heckmann, Y. Men, Two Lamellar to Fibrillar Transitions in the Tensile Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules*. 43 (2010) 4727–4732.
- [42] A.D. Channell, E.Q. Clutton, G. Capaccio, Phase segregation and impact toughness in linear low density polyethylene, *Polymer*. 35 (1994) 3893–3898.
- [43] F. Defoor, G. Groeninckx, P. Schouterden, B. Van der Heijden, Molecular, thermal and morphological characterization of narrowly branched fractions of 1-octene LLDPE: 2. Study of the lamellar morphology by transmission electron microscopy, *Polymer*. 33 (1992) 5186–5190.
- [44] Q. Fu, Y. Men, G. Strobl, Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology, *Polymer*. 44 (2003) 1927–1933.
- [45] B. Xiong, O. Lame, J.-M. Chenal, C. Rochas, R. Seguela, G. Vigier, In-situ SAXS study of the mesoscale deformation of polyethylene in the pre-yield strain domain: Influence of microstructure and temperature, *Polymer*. 55 (2014) 1223–1227.
- [46] B. Xiong, O. Lame, R. Seguela, Y. Men, Micro/macro-stress relationship and local stress distribution in polyethylene spherulites upon uniaxial stretching in the small strain domain, *Polymer*. 140 (2018) 215–224.
- [47] S. Humbert, O. Lame, G. Vigier, Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?, *Polymer*. 50 (2009) 3755–3761.
- [48] D. Rana, C.H. Lee, K. Cho, B.H. Lee, S. Choe, Thermal and Mechanical Properties for Binary Blends of Metallocene Polyethylene with Conventional Polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 69 (1998) 2441–2450.
- [49] S. Humbert, O. Lame, R. Séguéla, G. Vigier, A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers, *Polymer*. 52 (2011) 4899–4909.
- [50] C. Li Pi Shan, J.B.P. Soares, A. Penlidis, Mechanical properties of ethylene/1-hexene copolymers with tailored short chain branching distributions, *Polymer*. 43 (2002) 767–773.

- [51] K. Jordens, G.L. Wilkes, J. Janzen, D.C. Rohlfing, M.B. Welch, The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes, *Polymer*. 41 (2000) 7175–7192.
- [52] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, *Thermochimica Acta*. 114 (1987) 115–124.

Annex A :

SAXS profiles of 7030r and 3070r blends before ageing

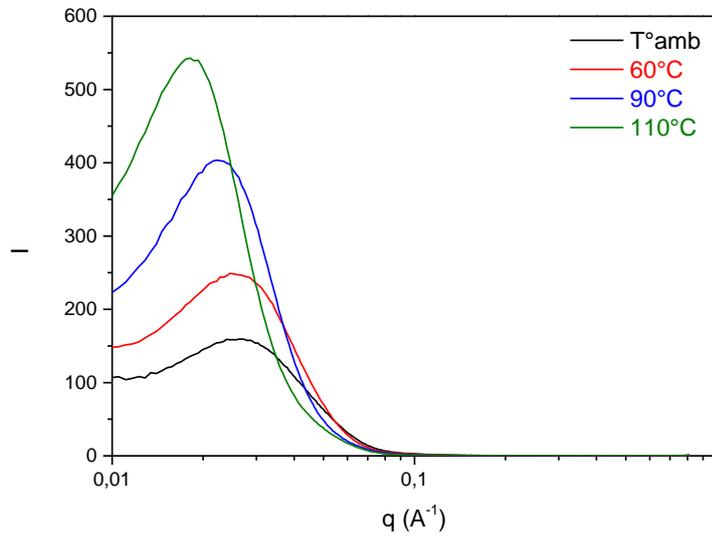


Fig. A.1. SAXS profiles of 7030r blend measured at ambient temperature, 60°C, 90°C and 110°C.

Table A.1. – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of 7030r.

	L_p (nm)	L_c (nm)	X_c (%)
Ambient temperature	23	8,1	35
60°C	24	7,2	30
90°C	27	5,1	19
110°C	35	1,0	3

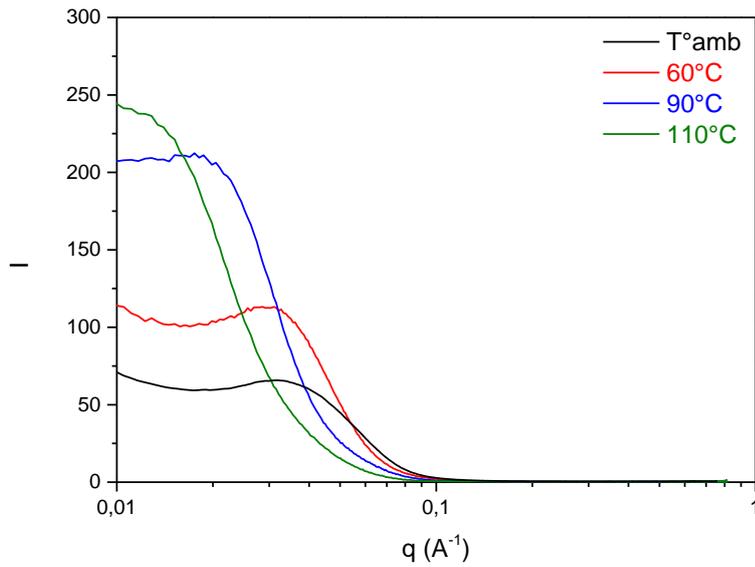


Fig. A.2. SAXS profiles of 3070r blend measured at ambient temperature, 60°C, 90°C and 110°C.

Table A.2. – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of 3070r.

	L_p (nm)	L_c (nm)	X_c (%)
Ambient temperature	19	5,7	30
60°C	21	4,6	22
90°C	33	3,3	10
110°C	49	0,5	1

Annex B :

DSC thermograms and SAXS profiles of 7030r and 3070r blends after thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C

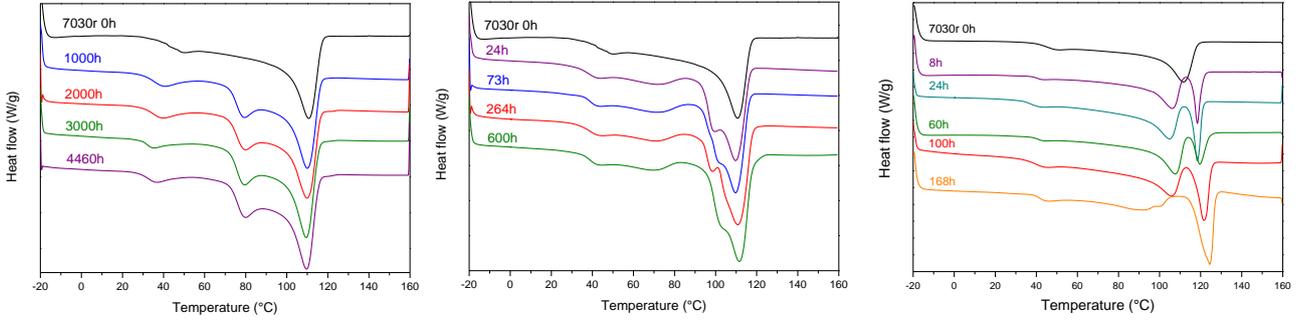


Fig. B.1. – Heat flows during first heating DSC step of 7030r blend after thermo-oxidation at 60°C (left), 90°C (middle) and 110°C (right).

Table B.1. - Melting temperatures and crystallinity of 500 µm-thick 7030r blend during thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C.

Ageing time (60°C)	T _m (°C)	X _c (%)	Ageing time (90°C)	T _m (°C)	X _c (%)	Ageing time (110°C)	T _m (°C)	X _c (%)
0h	112	35 (5+30)	0h	112	35 (16+19)	0h	112	35 (32+3)
1000h	110	41 (5+36)	24h	100-110	39 (13+26)	8h	106-118	34 (32+2)
2000h	110	40 (4+36)	73h	102-109	38 (14+24)	24h	105-119	39 (32+7)
3000h	110	41 (3+38)	264h	96-111	40 (12+28)	60h	108-120	37 (32+5)
4460h	110	40 (4+36)	600h	103-111	42 (12+30)	100h	105-122	43 (33+10)
						168h	93-125	46 (33+13)

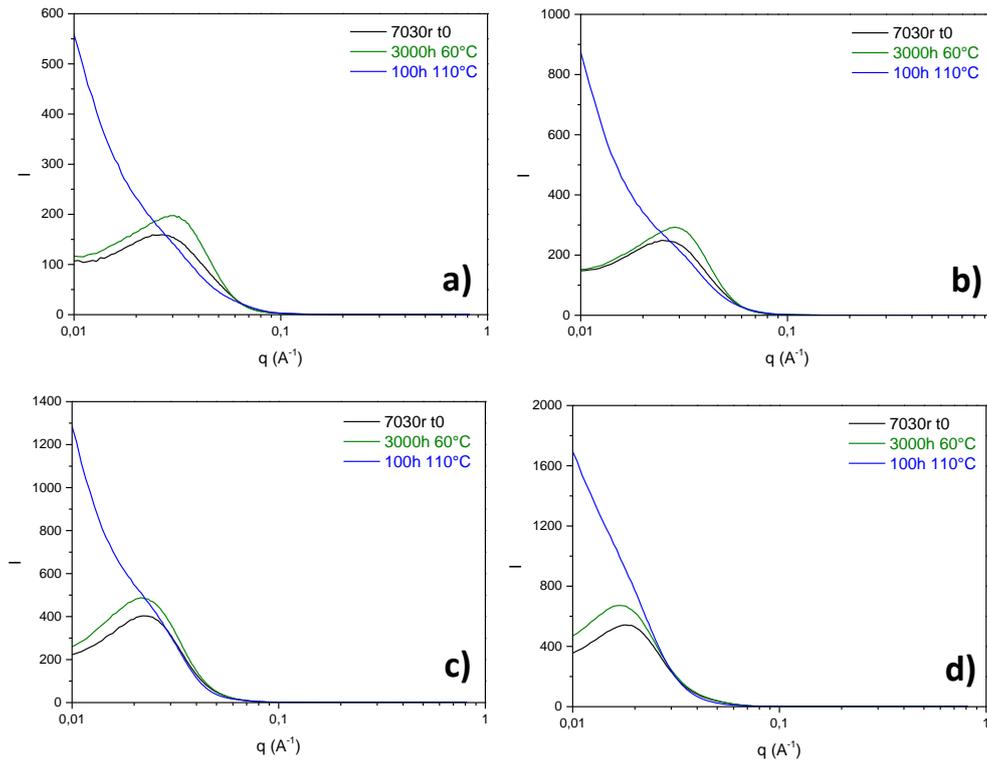


Fig. B.2. – SAXS profiles of 7030r blend before and after thermo-oxidation at 60°C and 110°C measured at a) ambient temperature b) 60°C c) 90°C and d) 110°C.

Table B.2. – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of 7030r blend before and after thermo-oxidation.

Measured at	Ambient T°		60°C		90°C		110°C	
	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)
Before ageing	23	8,1	24	7,2	27	5,1	35	1,0
After 3000h at 60°C	21	8,6	22	8,4	28	7	37	2,2
After 100h at 110°C	?	-	?	-	?	-	?	-

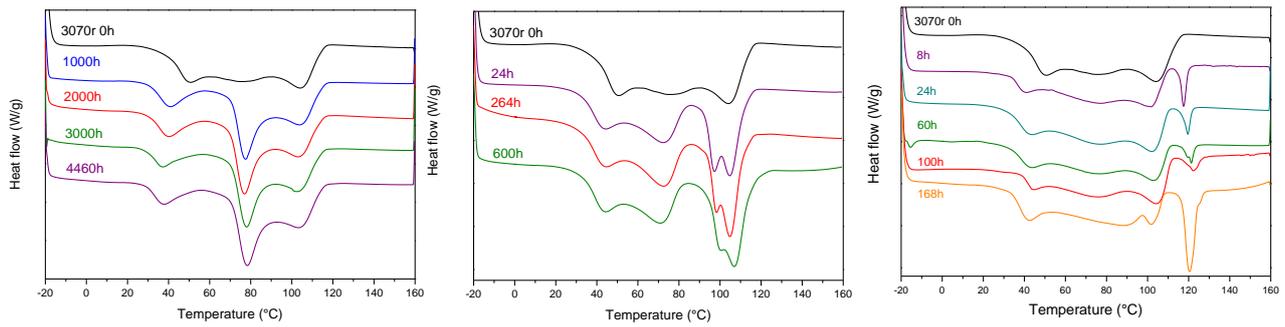


Fig. B.3. – Heat flows during first heating DSC step of 3070r blend after thermo-oxidation at 60°C (left), 90°C (middle) and 110°C (right).

Table B.3. - Melting temperatures and crystallinity of 500 μm -thick 3070r blend during thermo-oxidation at 60°C, 90°C and 110°C.

Ageing time (60°C)	T_m (°C)	X_c (%)	Ageing time (90°C)	T_m (°C)	X_c (%)	Ageing time (110°C)	T_m (°C)	X_c (%)
0h	104	30 (8+22)	0h	104	30 (20+10)	0h	104	30 (29+1)
1000h	77-104	33 (6+27)	24h	97-104	33 (20+13)	8h	102-118	30 (29+1)
2000h	77-103	33 (6+27)	73h	-	33 (18+15)	24h	102-120	30 (29+1)
3000h	78-103	31 (5+26)	264h	99-106	33 (19+14)	60h	103-121	26 (25+1)
4460h	78-103	32 (5+27)	600h	100-106	36 (21+15)	100h	105-122	24 (23+1)
						168h	102-121	25 (20+5)

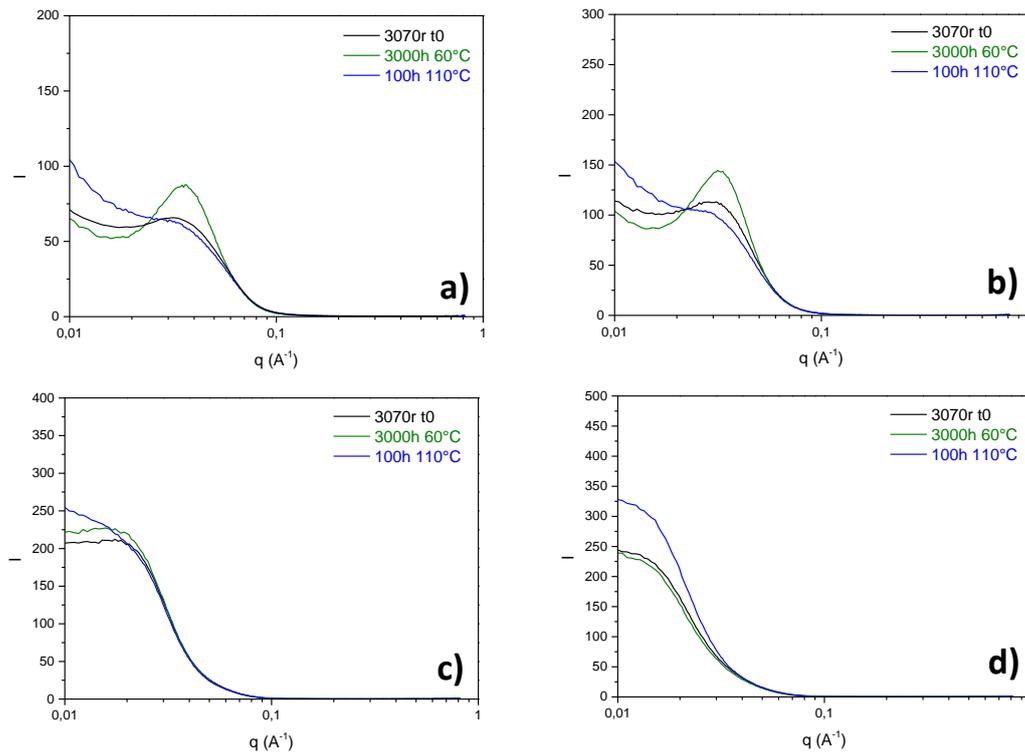


Fig. B.4. – SAXS profiles of 3070r blend before and after thermo-oxidation at 60°C and 110°C measured at a) ambient temperature b) 60°C c) 90°C and d) 110°C.

Table B.4. – L_p (nm) and L_c (nm) measured from the SAXS profiles of 3070r blend before and after thermo-oxidation.

Measured at	Ambient T°		60°C		90°C		110°C	
	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)	L_p (nm)	L_c (nm)
Before ageing	19	5,7	21	4,6	33	3,3	49	0,5
After 3000h at 60°C	17	5,3	20	5,2	38	3,8	49	0,5
After 100h at 110°C	21	5,0	23	4,6	51	4,1	53	0,5

Discussion – Compléments Article 2

- **Thermoporosimétrie**

Des mesures de thermoporosimétrie ont été réalisées en suivant le protocole décrit au Chapitre 2, sur les matériaux avant et après vieillissement thermique.

La Figure 1 présente les distributions des tailles de mailles des deux polymères et des trois mélanges avant vieillissement.

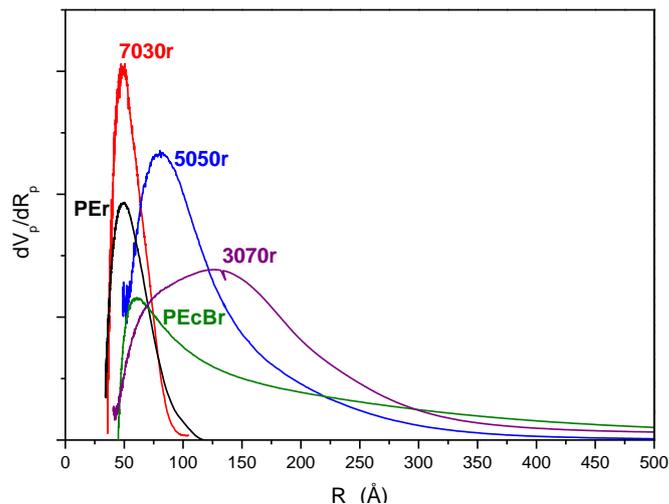


Figure 1 - Distributions des tailles de mailles mesurées par thermoporosimétrie dans les deux polymères et les trois mélanges avant vieillissement.

Les résultats de thermoporosimétrie sont à interpréter de manière qualitative et non quantitative. En effet, les distributions de tailles de mailles sont calculées à partir de calibrations faites sur silice poreuse et les valeurs obtenues dépendent du solvant de gonflement utilisé. Par ailleurs, nous suspectons une cristallisation du polymère lors de son refroidissement à basse température, et ce, malgré la présence du solvant. Cela aurait des conséquences sur la quantité finalement présente de solvant dans le polymère, alors différente selon la cristallisation du matériau (le solvant ne gonflant alors que la partie amorphe), et sur le confinement de la phase amorphe entre les cristaux de polymère (qui peut alors perturber son gonflement par le solvant). Des expériences sont en cours pour tenter d'éliminer ces doutes.

En l'état, sur la figure 1, on remarque que le PEr et le 7030r ont une distribution étroite centrée aux alentours de 50 Å. Le PEcBr a une distribution centrée autour de 60 Å, mais elle est plus large et s'étend vers les grandes tailles de mailles. Les blends 5050r et 3070r ont des distributions de tailles larges et centrées respectivement autour de 80 Å et 120 Å. Tels quels,

ces résultats suggèrent que la présence de PEcBr induit une distribution de tailles de mailles du réseau de chaînes réticulées beaucoup plus large, et étalée vers de grands R_p . Ces résultats, tout particulièrement ceux du PEcBr, interrogent toutefois puisque les mesures de fraction soluble, les courbes Monsanto et de module à chaud suggèrent que la valeur moyenne de la densité de chaînes élastiquement actives de ce matériau est proche de celle du PER.

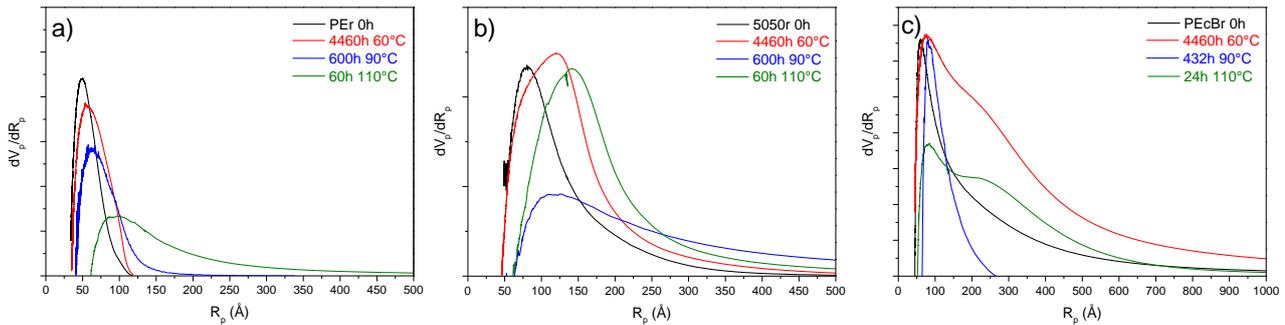


Figure 2 - Distributions des tailles de mailles au cours du vieillissement thermique pour a) le PER b) le 5050r c) le PEcBr.

La Figure 2 montre les distributions de tailles de mailles avant et après vieillissement thermique à 60°C, 90°C et 110°C dans le cas du PER, du PEcBr et d'un blend (5050r). On remarque que, quels que soient l'échantillon et la température de vieillissement, la dégradation thermique provoque un déplacement et un élargissement de la distribution des tailles de mailles vers les grands R_p . Cette tendance est rassurante et confirme le mécanisme de coupures de chaînes qui se déroule au cours du vieillissement thermique dans les blends PER/PEcBr, et qui a été mis en évidence dans les articles 1 et 2. De plus, on remarque que, pour le PEcBr, l'élargissement de la distribution vers les grands R_p est plus important que pour le PER. Cela est cohérent avec le fait que le PEcBr voit sa fraction de gel et sa densité de chaînes actives diminuer plus rapidement que les autres échantillons au cours du vieillissement thermique. Cela signifie que son réseau est plus dégradé au cours du vieillissement par rapport aux autres formulations. On note par ailleurs l'apparition d'un épaulement sur la distribution. Même si la mesure par thermoporosimétrie est moyennée sur le volume d'échantillon, et ne donne pas d'information sur la répartition spatiale des chaînes élastiquement actives, la création de cet épaulement lors du vieillissement suggère que le processus de coupure pourrait se faire de manière spatialement hétérogène. Ainsi, nous pourrions envisager que cela conduit à la formation dans le réseau réticulé du PEcBr de zones beaucoup moins denses en chaînes élastiquement actives, alors que la dégradation du PER

serait plus homogène spatialement. Cette dégradation hétérogène conduirait alors, pour un nombre de coupures de chaînes suffisant, à la percolation des domaines solubles et donc à une solubilisation plus rapide du matériau. Dans cette hypothèse, à même nombre de coupures, on aurait donc dans le PEcBr, plus hétérogène spatialement, une plus grande fraction soluble que dans le PEr (et aussi un module plus faible), réconciliant ainsi nos mesures de spectroscopie infrarouge avec les mesures mécaniques ou de fraction de gel.

Pour appuyer ce raisonnement, on pourra citer le travail de Celina et al. (référence [65] dans le Chapitre 1 – Etude Bibliographique) qui ont également remarqué que la diminution de fraction de gel de PE réticulés silane était plus rapide que dans le cas de PE réticulés peroxyde au cours du vieillissement thermique à 90°C. Ces auteurs ont attribué cela à un réseau de réticulation plus hétérogène dans le cas des PE réticulés silane.

Notons pour conclure qu'il ne s'agit ici que d'une hypothèse de travail, car les images MEB des matériaux vieillis et la caractérisation poussée de la structure semi-cristalline du PEr et PEcBr suggèrent au contraire que la dégradation de la phase amorphe lors du vieillissement de ces matériaux devrait être au contraire plus homogène dans le PEcBr.

Conclusion

L'impact du vieillissement thermo-oxydant sur la microstructure, les propriétés mécaniques et la morphologie de mélanges PE/PEcB réticulés peroxyde a été étudié dans ce chapitre.

La première partie de l'article présente l'ensemble des résultats avec quelques commentaires et observations. Les résultats sont présentés de la manière suivante : d'abord, les échantillons non vieillis sont caractérisés (DSC, SAXS, fraction de gel, essai de traction, MEB, MET) ; ensuite, les mesures réalisées sur les échantillons thermo-oxydés à 60°C, 90°C et 110°C sont présentées.

La seconde partie de cet article consiste en une discussion reprenant les résultats précédents, en essayant de proposer un scénario et des interprétations fines concernant d'une part la microstructure et la morphologie du PEr, PEcBr et des mélanges avant vieillissement, et d'autre part leur évolution au cours du vieillissement thermo-oxydant.

La caractérisation du réseau réticulé par fraction de gel, rhéologie Monsanto et essais de traction à chaud a montré que les échantillons contiennent une quantité non négligeable de chaînes libres non réticulées. En effet, la plupart des chaînes élastiquement actives proviennent d'enchevêtrements piégés, la densité de ponts de réticulation chimiques étant relativement faible par rapport à la densité d'enchevêtrements. En revanche, les mesures de thermoporosimétrie présentées en complément de l'article 2 montrent que le réseau du PEr est différent de celui du PEcBr. En effet, le PEcBr présente des mailles plus grandes et dont la distribution des tailles est plus large que le PEr.

Il a ensuite été montré que le PEr et le PEcBr ont des morphologies cristallines différentes. Des schémas représentant leur microstructure ont été proposés. Les deux polyéthylènes diffèrent de par la taille, le nombre et la distribution spatiale des cristallites. Cette morphologie est confirmée par les images MET. Les mélanges présentent une morphologie intermédiaire, à la différence que le PEr et le PEcBr forment en partie des co-cristaux. Les propriétés mécaniques à température ambiante sont en accord avec les différentes morphologies proposées ainsi que le taux de réticulation assez faible.

L'évolution de l'architecture macromoléculaire au cours du vieillissement thermique a ensuite été suivie et a permis de confirmer que les coupures de chaînes sont le mécanisme principal qui a lieu au cours de la thermo-oxydation des échantillons. Néanmoins, les mesures de fraction de gel et de traction à chaud semblent être en contradiction avec les mesures de spectroscopie IR du chapitre précédent. En effet, si les mesures de spectroscopie ont montré que la concentration en acides carboxyliques était supérieure dans le mélange 5050r en

comparaison avec les autres échantillons au cours du vieillissement, les mesures de fraction de gel montrent que plus l'échantillon contient du PEcBr, plus celui-ci est soumis aux coupures de chaînes. Afin d'expliquer cette ambivalence, il nous a paru d'abord opportun de dessiner les structures chimiques du PEr et du PEcBr, pour montrer que, même si la caractérisation avant vieillissement nous a montré que les échantillons semblent réticulés de la même façon, les ponts de réticulation ne sont pas exactement de la même nature entre les deux polymères.

L'écriture des mécanismes de thermo-oxydation du PEr et du PEcBr montre que, même si les fonctions chimiques créées au cours du vieillissement sont les mêmes d'un polymère à l'autre (acides, cétones, ...), la conséquence de la formation de ces produits sur le réseau n'est pas exactement la même entre le PEr et le PEcBr. Ainsi, les fonctions des produits d'oxydation présentent les mêmes bandes IR (et de ce fait, apparaîtront au même endroit sur le spectre), mais les sites réactionnels qui conduisent à la formation de ces produits sont sensiblement différents d'un polyéthylène à l'autre. Il est également important de rappeler que l'analyse des films par spectroscopie IR ne tient compte que des produits d'oxydation piégés dans le film, et non des produits d'oxydation volatils qu'il est impossible de quantifier. Il est donc impossible de relier la quantité de produits d'oxydation carbonylés mesurée par spectroscopie IR avec le nombre de coupures de chaînes. Ainsi, il apparaît très difficile de corrélérer l'évolution de la structure chimique avec l'évolution de l'architecture du réseau réticulé au cours du vieillissement.

Ensuite, l'évolution de la morphologie cristalline du PEr, PEcBr et des mélanges a été discutée. La microstructure du PEr est fortement impactée lors du vieillissement, et il a été montré que cet échantillon est principalement soumis à un phénomène de recuit et de perfectionnement cristallin. En effet, l'augmentation de cristallinité du PEr observée au cours du vieillissement provient essentiellement du fait qu'il a encore la possibilité de cristalliser, et donc d'incorporer des chaînes initialement non cristallines dans des plus gros cristaux. En revanche, des réactions de chimi-cristallisation ne sont pas à exclure pour des temps de vieillissement élevés. La température de vieillissement, et donc l'état physique dans lequel les cristaux se trouvent au moment du vieillissement, a une influence sur la nature et le nombre de cristaux impactés par le vieillissement, ce qui provoque des différences observées sur les courbes de DSC et de SAXS. Néanmoins, quelle que soit la température de vieillissement étudiée, le schéma de la morphologie cristalline du PEr est le même qu'à t_0 , sauf que les cristallites sont plus épaisses. En revanche, contrairement au PEr, il a été montré que la

morphologie cristalline du PEcBr n'est que très peu impactée par le vieillissement. Cela a été attribué au fort taux de butène de cet échantillon, empêchant ainsi les chaînes de cristalliser ; il ne peut donc pas incorporer de chaînes cristallisables supplémentaires. Le léger épaississement des lamelles observé dans le cas du vieillissement à 60°C est essentiellement attribué au transfert de cristallites plus petites qui en ont formé des plus grosses. Enfin, d'un point de vue phénoménologique, au cours du vieillissement, les mélanges tendent à se comporter comme les polyéthylènes seuls. La seule différence repose dans le nombre, la taille et la distribution spatiale des cristallites au fur et à mesure que l'on passe d'un blend riche en PEr à un blend riche en PEcBr.

Les images MEB des échantillons thermo-oxydés (100 h à 110°C) montrent des faciès de rupture très différents par rapport à ceux observés avant vieillissement. La dégradation semble conduire à un morcellement des sphérolites et à une forte fragilisation du matériau.

Enfin, les propriétés mécaniques des échantillons avant et après thermo-oxydation à 90°C et 110°C ont été comparées. Les échantillons vieillis 3000 h à 60°C ne peuvent pas être comparés avec ceux-ci, puisque le taux d'avancement de la réaction n'est pas le même, comme montré par les mesures de fraction de gel. En revanche, des niveaux de fraction de gel quasiment identiques sont atteints entre les échantillons vieillis 600 h à 90°C et 80 h à 110°C, ce qui permet de les comparer. Les résultats montrent que l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement est la conséquence de la dégradation de la phase amorphe, dont l'importance dépend du taux de PEcBr de l'échantillon et de la température de vieillissement par rapport à la température de fusion des cristaux. Le mélange 5050r semble être le meilleur compromis d'un point de vue mécanique, puisque le vieillissement provoque peu de modifications de module et de limite d'élasticité, tout en conservant une extensibilité importante.

Conclusion générale

Le vieillissement des matériaux et des structures du parc électronucléaire français est un sujet d'intérêt majeur dans les décennies à venir pour EDF. Les câbles électriques placés à l'intérieur du bâtiment réacteur doivent assurer leur fonction pendant toute la durée de vie de la centrale malgré les facteurs environnementaux auxquels ils sont soumis (température comprise entre 50°C et 70°C, irradiations gamma). Sous l'effet de ces contraintes, les polymères constitutifs de l'isolant et du gainage externe des câbles électriques subissent une altération lente et irréversible d'une ou de plusieurs de leurs propriétés. Au cours de ces dernières années, de nouveaux matériaux polymères ont été introduits par les câbliers dans la formulation de certains isolants de câbles électriques. Parmi ces nouveaux matériaux, les mélanges de polyéthylènes sont un bon compromis permettant de répondre aux nouvelles exigences réglementaires tout en optimisant les coûts de fabrication. Le suivi du vieillissement de ces matériaux et la prédiction de leur durée de vie est une problématique au cœur des préoccupations d'EDF, notamment la question de la représentativité des essais de vieillissement accéléré par rapport au vieillissement du matériau en conditions d'usage. Dans le cas de mélanges de polyéthylènes possédant plusieurs températures de fusion, il se pose la question de la possibilité de mener des essais de vieillissement accéléré à des températures se situant au-delà de la première température de fusion du matériau sans perdre la représentativité d'un vieillissement en conditions d'usage. En d'autres termes, la question est de savoir si l'état physique du matériau au moment du vieillissement a un impact sur les mécanismes et les cinétiques de vieillissement. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail de thèse. Afin de répondre à cette problématique, une approche multi-échelle a été mise en place.

Pour mener à bien ce projet, un matériau de référence a été élaboré par l'entreprise Nexans. Il s'agit d'un mélange constitué d'un polyéthylène linéaire (PEr) et d'un polyéthylène-co-butène ramifié (PEcBr), réticulé au peroxyde. Ce matériau a été choisi car il se rapproche de la formulation industrielle utilisée dans les câbles K1 de dernière génération et il offre un bon compromis entre propriétés mécaniques, propriétés isolantes et coût de fabrication. Cinq matériaux ont été étudiés : les deux polymères seuls PEr et PEcBr, ainsi que trois mélanges contenant différents pourcentages massiques de PEr et de PEcBr : 7030r, 5050r et 3070r.

Une première partie a été dédiée à l'étude de la représentativité des essais de vieillissement thermique accéléré par rapport au vieillissement naturel en conditions de service. L'impact du vieillissement thermo-oxydatif sur les mélanges PE/PEcB réticulés à l'échelle moléculaire a

été suivi par spectroscopie infrarouge à différentes températures de vieillissement (60°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C). Le choix des températures permet de (i) comparer des vieillissements thermiques accélérés ($80^{\circ}\text{C} \leq T \leq 110^{\circ}\text{C}$) par rapport au vieillissement en conditions d'usage ($T = 60^{\circ}\text{C}$) et (ii) faire varier l'état physique du PEcB et du PE dans le mélange au cours du vieillissement, en faisant fondre partiellement et/ou totalement leurs cristaux.

Il a d'abord été observé que les modifications à l'échelle moléculaire induites par le vieillissement thermique sont identiques entre le PEr et le PEcBr, ce qui ne permet pas de les différencier. En revanche, le mélange 5050r se dégrade plus que les autres échantillons pour une même durée de vieillissement.

La méthodologie reposant sur la loi d'Arrhenius, généralement utilisée comme méthode de prédiction de la durée de vie des polymères, a ensuite été appliquée pour savoir si les essais accélérés à haute température étaient représentatifs du vieillissement à 60°C. Les résultats à l'échelle moléculaire ont montré que les vieillissements accélérés à $T > 80^{\circ}\text{C}$ ne sont pas représentatifs du vieillissement du matériau à 60°C. Il est donc impossible d'extrapoler les essais de vieillissement accéléré à plus basse température, sous peine de commettre des erreurs importantes sur l'estimation de la durée de vie du matériau dans ses conditions d'usage. L'état physique du matériau au moment du vieillissement thermique a ensuite été pris en compte afin de s'affranchir de l'influence de la cristallinité des échantillons au cours du vieillissement. Cependant, les résultats montrent que le passage d'une transition telle que la température de fusion des matériaux ne permet pas d'expliquer la non représentativité des vieillissements accélérés par rapport au vieillissement en conditions d'usage.

La deuxième partie de ce travail concerne l'impact du vieillissement thermique sur la microstructure, la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges PEr/PEcBr. Ce travail a été mené à trois températures de vieillissement : 60°C, 90°C et 110°C.

Il a d'abord été montré que le PEr et le PEcBr ont une morphologie cristalline distincte, qui s'explique par le taux de butène différent entre les deux polymères. Cette morphologie évolue au cours du vieillissement thermo-oxydant. En effet, l'évolution de la morphologie du PEr est principalement le résultat d'un phénomène de recuit, surtout lorsque la température de vieillissement est inférieure à la température de fusion principale du matériau. En revanche, des réactions de chimi-cristallisation deviennent significatives lors des températures et des temps d'exposition élevés. Ces phénomènes conduisent principalement à une augmentation de la cristallinité et à du perfectionnement cristallin par épaissement des lamelles. La

morphologie cristalline du PEcBr varie moins au cours du vieillissement, du fait de son incapacité à cristalliser. D'un point de vue microstructure, avant et après vieillissement, les mélanges se comportent comme les polyéthylènes purs, à la différence qu'ils peuvent former des co-cristaux. En partant du PEr pur jusqu'au PEcBr pur, la morphologie varie en termes de nombre, taille et distribution spatiale des cristallites, ce qui fait passer progressivement le matériau d'une microstructure sphérolitique (PEr) à une morphologie granulaire (PEcBr).

La caractérisation de l'architecture du réseau a montré que, même si les échantillons semblent réticulés de la même manière à l'état initial, le vieillissement thermique provoque des conséquences drastiquement différentes d'un polymère à l'autre. En effet, plus le taux de PEcBr est élevé, plus l'échantillon est soumis aux coupures de chaînes, car sa densité de chaînes élastiquement actives et sa fraction de gel diminuent plus rapidement. Ainsi, d'un point de vue macromoléculaire, le PEcBr est l'échantillon le plus dégradé au cours du vieillissement.

Enfin, les propriétés mécaniques mesurées après vieillissement sont la conséquence de la dégradation de la phase amorphe qui dépend de la température de vieillissement et du taux de PEcBr dans le mélange. Le mélange 5050r semble être le meilleur compromis en termes de propriétés mécaniques avant et après vieillissement.

L'analyse multi-échelle menée durant cette étude amène à des conclusions contradictoires. En effet, à l'échelle moléculaire, le mélange 5050r est l'échantillon contenant le plus de produits d'oxydation carbonylés, alors que les autres polymères et mélanges sont équivalents. En revanche, c'est cet échantillon qui présente le meilleur compromis en termes de propriétés mécaniques, avant et après vieillissement. De plus, les résultats des essais menés à l'échelle macromoléculaire indiquent que plus le taux de PEcBr augmente dans le mélange, plus le réseau est dégradé.

Ainsi, il apparaît difficile de corréler l'évolution de la structure chimique au cours du vieillissement avec l'évolution de l'architecture macromoléculaire et des propriétés mécaniques. En schématisant les structures chimiques du PEr et du PEcBr, il apparaît que les ponts de réticulation ne sont pas nécessairement de même nature entre les deux polyéthylènes. Les mécanismes de thermo-oxydation montrent que des produits d'oxydation carbonylés sont formés dans les deux cas, mais pas sur le même site réactionnel sur la chaîne du polymère. La spectroscopie IR détecte la formation de groupements chimiques de même nature et dans des proportions similaires pour le PEr et le PEcBr au cours du vieillissement, qui sont issus de coupures de chaînes. Cependant, la technique ne permet pas de quantifier et de détecter les

sites où se font ces coupures, qui peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la fraction soluble, et donc, sur les valeurs de fraction de gel et de densité de chaînes élastiquement actives. Ainsi, pour une même concentration en produits carbonylés vue en spectroscopie IR, les coupures peuvent avoir eu lieu sur la chaîne de polymère et/ou sur le pont de réticulation, et ne sont pas tout à fait équivalentes en termes de conséquences sur l'augmentation de la fraction soluble. La spectroscopie IR ne permet pas de détecter ces différences mécanistiques au niveau moléculaire, ni de quantifier chaque voie conduisant à la formation d'un type de produit d'oxydation, alors que ces différences seront exacerbées par d'autres techniques de mesure, comme le montrent les résultats de fraction de gel et de densité de chaîne élastiquement actives.

L'approche multi-échelle prend alors toute son importance, puisque l'analyse des conséquences du vieillissement ne conduit pas aux mêmes conclusions d'une échelle à une autre. La compréhension globale des phénomènes de vieillissement implique ainsi de devoir prendre en compte l'impact que peut avoir le vieillissement thermique depuis l'échelle moléculaire jusqu'à l'échelle macroscopique.

Résumé – Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse portent sur l'étude de la représentativité du vieillissement thermique accéléré par rapport au vieillissement en conditions d'usage de mélanges de polyéthylènes utilisés comme isolant de câbles qualifiés K1 de dernière génération dans les bâtiments réacteurs des centrales nucléaires. L'influence de l'état physique des constituants du mélange pendant le vieillissement sur les cinétiques et les mécanismes de vieillissement est également étudiée. Le matériau est un mélange de deux polyéthylènes : un polyéthylène linéaire (PE) et un polyéthylène ramifié (PEcB) réticulé au peroxyde. Une approche basée sur l'analyse multi-échelle (moléculaire, microstructurale, macromoléculaire et macroscopique) a été mise en place. Plusieurs températures de vieillissement ont été choisies afin de faire varier l'état physique de l'un ou des deux polyéthylènes du mélange au cours du vieillissement. Les résultats à l'échelle moléculaire montrent les mêmes produits d'oxydation et les mêmes cinétiques pour le PE et le PEcB. En revanche, on observe une oxydation plus rapide du mélange 5050. Les cinétiques d'oxydation obéissent à une loi d'Arrhenius pour des vieillissements compris entre 80°C et 110°C, mais l'extrapolation à la température d'utilisation (60°C) n'est pas représentative du résultat expérimental. L'état physique (solide ou fondu) des échantillons au moment du vieillissement n'explique pas la non-représentativité des vieillissements accélérés. Les variations des propriétés mécaniques peuvent être reliées à l'évolution de la microstructure de chaque polymère et de leur architecture macromoléculaire au cours du vieillissement thermo-oxydant. Néanmoins, il apparaît difficile de corréliser l'évolution de la structure chimique au cours du vieillissement avec l'évolution des propriétés mécaniques. Cette étude souligne l'importance de l'approche multi-échelle pour avoir une compréhension globale des phénomènes de vieillissement.

Mots-clefs – Câble, vieillissement, polyéthylène réticulé, mélange, thermo-oxydation, état physique, microstructure, propriétés mécaniques

Abstract – This work is devoted to the study of the representativeness of accelerated thermal ageing compared to ageing in use conditions of polyethylene blends used as insulant in the latest-generation K1 qualified cables in nuclear power plants' reactor buildings. The influence of the physical state of the components in the blends during ageing on the kinetics and ageing mechanisms is also studied. The material is a blend of two polyethylenes: a linear polyethylene (PE) and a branched polyethylene (PEcB) crosslinked with peroxides. An approach based on the multi-scale analysis (molecular, microstructural, macromolecular and macroscopic) was set up. Several ageing temperatures were chosen in order to vary the physical state of one or both polyethylenes in the blend during ageing. The results at molecular scale show the same oxidation products and kinetics for PE and PEcB. However, one can observe a faster degradation for the 5050 blend. The oxidation kinetics obey the Arrhenius law for thermal ageing between 80°C and 110°C, but extrapolation to the operating temperature (60°C) is not representative of the experimental data. The physical state (solid or molten) of the samples during thermal ageing does not explain the non-representativeness of accelerated ageing. The variations of mechanical properties can be linked to the evolution of the microstructure of each polymer and of their macromolecular architecture during thermo-oxidative ageing. Nevertheless, it is difficult to correlate the evolution of the chemical structure during ageing with the evolution of the mechanical properties. This study emphasizes the importance of the multi-scale analysis in order to have a comprehensive understanding of the ageing phenomena.

Keywords – Cable, ageing, crosslinked polyethylene, blend, thermo-oxidation, physical state, microstructure, mechanical properties