



HAL
open science

Limites de la méthodologie d'Arrhenius pour la prévision du vieillissement thermique de matériaux polymères utilisés en câblerie

Camille Blivet

► **To cite this version:**

Camille Blivet. Limites de la méthodologie d'Arrhenius pour la prévision du vieillissement thermique de matériaux polymères utilisés en câblerie. Chimie analytique. Université Clermont Auvergne, 2021. Français. NNT : 2021UCFAC054 . tel-03621448

HAL Id: tel-03621448

<https://theses.hal.science/tel-03621448v1>

Submitted on 28 Mar 2022

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 **Camille BLIVET**

**LIMITES DE LA METHODOLOGIE D'ARRHENIUS POUR
LA PREVISION DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DE
MATERIAUX POLYMERES UTILISES EN CABLERIE**

Soutenue publiquement le 30 juin 2021 devant la commission d'examen :

Présidente	Sandrine THERIAS	Directrice de Recherche CNRS Université Clermont Auvergne
Rapporteurs	Xavier COLIN	Professeur des Universités Arts et Métiers Paris Tech (ENSAM)
	Eliane ESPUCHE	Professeure des Universités Université Claude Bernard Lyon 1
Examineur	Jean-François LARCHE	Ingénieur Nexans Research Center Lyon
Directeurs de thèse	Pierre-Olivier BUSSIÈRE	Professeur des Universités Sigma Clermont
	Yaël ISRAELI	Maître de Conférences Université Clermont Auvergne

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Par **Camille BLIVET**

**LIMITES DE LA METHODOLOGIE D'ARRHENIUS POUR
LA PREVISION DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE DE
MATERIAUX POLYMERES UTILISES EN CABLERIE**

Soutenue publiquement le 30 juin 2021 devant la commission d'examen :

Présidente	Sandrine THERIAS	Directrice de Recherche CNRS Université Clermont Auvergne
Rapporteurs	Xavier COLIN	Professeur des Universités Arts et Métiers Paris Tech (ENSAM)
	Eliane ESPUCHE	Professeure des Universités Université Claude Bernard Lyon 1
Examineur	Jean-François LARCHE	Ingénieur Nexans Research Center Lyon
Directeurs de thèse	Pierre-Olivier BUSSIÈRE	Professeur des Universités Sigma Clermont
	Yaël ISRAELI	Maître de Conférences Université Clermont Auvergne

En premier lieu, je tiens à remercier l'entreprise Nexans pour le financement accordé à ce travail de recherche concernant les « limites de la méthodologie d'Arrhenius pour la prévision du vieillissement thermique de matériaux polymères utilisés en câblerie ».

Les travaux menés durant cette thèse sont issus d'une collaboration entre deux partenaires : l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF), et plus particulièrement la thématique POPPI (POLymères, Photochimie, Propriétés et Interfaces) au sein de l'équipe Photochimie, et le Nexans Research Center (NRC) à Lyon. A ce titre, je tiens à remercier Fabrice Leroux, directeur de l'ICCF, et Arnaud Allais, ancien directeur du site du NRC Lyon, pour m'avoir accueilli au sein de leurs structures respectives. Du côté industriel, je remercie Bernard Dalbe pour m'avoir permis de travailler au sein de son équipe « Crosslinking ».

Je remercie Sandrine Thérias, Directrice de Recherche CNRS à l'Université Clermont Auvergne et responsable de l'équipe Photochimie à l'ICCF, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je tiens à remercier également Xavier Colin, Professeur aux Arts et Métiers Paris Tech (ENSAM) et Eliane Espuche, Professeure à l'Université Claude Bernard Lyon 1 d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université Clermont Auvergne. Je les remercie pour les échanges constructifs et particulièrement intéressants le jour de ma soutenance.

Je remercie profondément mes directeurs de thèse : Pierre-Olivier Bussière, Professeur des Universités à Sigma Clermont et Yaël Israëli, Maître de Conférences à l'Université Clermont Auvergne, pour leur confiance et leur soutien tout au long de ces trois années. Merci à Pierre pour son implication et sa disponibilité, et merci à Yaël pour sa bienveillance et pour ses corrections méticuleuses du manuscrit et des articles. Je vous remercie pour vos qualités autant scientifiques qu'humaines.

Je remercie également à Jean-Luc Gardette pour les discussions extrêmement pertinentes autour de mon travail de thèse, pour le temps consacré à l'interprétation de mes résultats ainsi qu'aux corrections du manuscrit.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Jean-François Larché, Ingénieur R&D au sein du NRC et encadrant industriel de la thèse. Je le remercie pour m'avoir accordé sa confiance dès mon stage de fin d'études au NRC, et sans qui je ne me serai probablement pas lancée dans l'aventure de la thèse. Je le remercie pour ses encouragements, sa disponibilité, sa pédagogie, et ses qualités humaines. J'ai énormément appris à tes côtés.

Je tiens bien sûr à remercier l'ensemble du personnel du Centre de Recherche de Nexans pour leur accueil chaleureux, leur gentillesse et pour avoir rendu ces mois passés au NRC très agréables. J'adresse un remerciement particulier à l'ancienne équipe « Durabilité » de Jean-François : Laurent, Linda B., Philippe R., et Guillaume. Merci pour votre disponibilité, pour votre aide que j'ai sollicité à de nombreuses reprises, et pour votre bonne humeur au bureau. Merci Linda pour avoir effectué de nombreuses mesures de FTIR au NRC lorsque je n'étais pas sur place, et mention spéciale à Guillaume que j'ai (selon lui) beaucoup dérangé, pour son humour à toute épreuve et qui attendait avec impatience de voir apparaître son nom dans cette partie de la thèse : c'est chose faite ! Je n'oublie pas Anne-Gaëlle, Luc M., Lucile, Aurore, Linda N. et Claire pour les formations sur les appareils, à qui j'ai pu demander également de nombreux coups de main et qui ont toujours répondu présents et avec le sourire. Je remercie aussi Jihane et Maxime L. pour les discussions intéressantes autour de mon travail de thèse. Bon courage pour prendre la suite ! Enfin, je remercie Julie et Büsra, pour avoir pu former ce trio de choc, pour leur grande écoute, leur éternelle bienveillance et leur amitié. Je repense à ces litres de sueur écoulés en cours de sport, ces longues discussions, ces fous rires, ces nombreux restos... Grâce à vous tous, ce fut toujours un réel plaisir de revenir au NRC.

Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont aidé dans l'obtention de résultats expérimentaux à Clermont-Ferrand : Cécile Esparcieux et Safia Laïd à Sigma Clermont pour leur aide en chromatographie et leur gentillesse ; Baptiste et Julia, étudiants Sigma Clermont, pour la réalisation du projet industriel malgré les difficultés rencontrées ; Martin Leremboure pour les expériences de chromatographie à l'ICCF ; Mohamed Sarakha pour son aide à l'utilisation de l'ASE, et Steeve Collin du CNEP pour m'avoir permis de venir découper mes n^{èmes} éprouvettes de traction, et pour ses conseils avisés en tant qu'ancien du labo.

J'adresse aussi mes remerciements au personnel technique de l'ICCF, notamment Claire Poncet et David Bourgogne pour leur aide quotidienne et leurs qualités humaines. Je remercie également le personnel administratif de l'ICCF et de Sigma Clermont : Carole Turpin, Stéphanie Bonnefoy, Aurélie Violette et Jean-Pierre Marcheix pour leur efficacité et leur gentillesse.

Je remercie également tous les membres de l'équipe Photochimie, membres permanents, doctorants, post-docs ou stagiaires ou que j'ai cotoyé pendant ces années. Une pensée spéciale à mes compagnons de galère, anciens ou actuels : Géraldine, pour son aide dès mon arrivée au laboratoire (PE oblige) ; Eric, pour m'avoir souvent embêtée lorsque j'étais trop concentrée ; Margot, my partner-in-crime, qui, avec nos 6 mois de thèse d'écart, avons quasiment traversé

les mêmes galères au même moment. Co-bureau depuis le début et presque jusqu'à la fin, merci pour ton écoute et ton soutien au labo, et pour tous les moments passés en dehors ; Nicolas P., pour ces longues discussions et sa bonne humeur constante lors de ses passages à Clermont-Ferrand ; Loélia, pour tous ses sujets de discussion et de rigolade toujours très divers et variés ; bien sûr Clara, qui est très vite devenue une binôme exemplaire ; Emma, toujours partante pour une discussion ou une sortie ; et Nathan, le dernier arrivé (et pas des moindres), pour son humour et son rire communicatif. A toutes ces pauses café (sans café), ces fous-rires et ces moments partagés qui ont rendus ces trois années mémorables !

Je n'oublie pas non plus Loïc, Kévin, Olivier, Baptiste, Nicola S., Davide, Zhouyun, Robin, Florian, Anaëlle, Luna, Astrid, Arezou, Xavier, Guillaume, Yara, Kyan, Etienne... Merci à tous pour ces moments au labo, en salle de pause, mais aussi en dehors.

Je tiens également à remercier tous mes amis en dehors du labo : Alex évidemment, qui a toujours été là pour moi ; Maxime, mon acolyte basque ; Arthur, mon parrain d'école ; Olivier et Baptiste, mes éternels compères et rois de la nuit ; Camille et Mathilde, pour nos multiples péripéties, qu'elles aient eu lieu à Clermont-Ferrand, à Lyon, à Paris, et même jusqu'en Australie (merci pour cette bouffée d'oxygène pendant la thèse !) ; et Nikola, pour tous ces moments festifs ou sportifs.

Je finirai par remercier ma famille, et plus particulièrement mes parents, mes sœurs et mes grands-parents pour leur soutien depuis toujours, et pour la fierté qu'ils ont toujours témoignée à l'égard mon parcours. Sans vous, rien n'aurait possible !

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : Etude bibliographique	7
Introduction.....	9
I. Thermo-oxydation des polymères étudiés	10
I.1. Généralités sur l'oxydation	10
I.2. Analyse multi-échelle de la thermo-oxydation.....	11
I.2.1. Polyéthylène	11
<i>I.2.1.1. Modification de la structure chimique</i>	<i>12</i>
<i>I.2.1.2. Modification de l'architecture macromoléculaire</i>	<i>14</i>
<i>I.2.1.3. Modification des propriétés fonctionnelles</i>	<i>21</i>
I.2.2. Terpolymère Ethylène-Propylène-Diène Monomère (EPDM)	25
<i>I.2.2.1. Modifications de la structure chimique.....</i>	<i>27</i>
<i>I.2.2.2. Modifications de l'architecture macromoléculaire.....</i>	<i>29</i>
<i>I.2.2.3. Modification des propriétés fonctionnelles</i>	<i>32</i>
I.3. Stabilisants thermiques.....	34
I.3.1. Inhibiteurs radicalaires.....	34
I.3.2. Décomposeurs d'hydroperoxydes.....	36
I.3.3. Amines à encombrement stérique.....	37
I.3.4. Désactivateurs de métaux	38
I.3.5. Systèmes de stabilisation	38
II. Prévion du comportement à long terme de matériaux polymères	40
II.1. Différents modèles de prévion de la durée de vie	40
II.1.1. Loi de Montsinger	40
II.1.2. Loi d'Arrhenius	43
II.1.3. Modèles cinétiques	44
II.2. Différentes méthodes de prévion de la durée de vie.....	46
II.2.1. Application de la loi d'Arrhenius classique	46
II.2.2. Méthode de superposition temps/température	48
<i>II.2.2.1. Principe.....</i>	<i>48</i>
<i>II.2.2.2. Application aux basses températures.....</i>	<i>50</i>
II.2.3. Méthodes isoconversionnelles.....	52
<i>II.2.3.1. Principe.....</i>	<i>52</i>
<i>II.2.3.2. Exemples d'application.....</i>	<i>54</i>
<i>II.2.3.3. Critiques pour la prévion de la durée de vie.....</i>	<i>55</i>
II.3. Non-linéarité de la loi d'Arrhenius sur le domaine de température étudié.....	56
II.3.1. Cas du polypropylène	56
II.3.2. Cas du polyéthylène	59
II.3.3. Diffusion limitée de l'oxygène	62
II.3.4. Autres problématiques expérimentales liées à la détermination d'une énergie d'activation.....	66

III. Prévision de la durée de vie de matériaux polymères stabilisés	68
III.1. Paramètres physiques d'influence	68
III.1.1. Problématique de la diffusion	68
III.1.2. Problématique de la solubilité.....	70
III.1.3. Problématique de l'efficacité thermique	72
III.2. Techniques analytiques de caractérisation des matériaux stabilisés	73
III.2.1. Caractérisation de la périodes d'induction par calorimétrie	73
III.2.2. Caractérisation spectroscopique.....	75
III.2.3. Caractérisation chromatographique.....	76
III.2.3.1. <i>Chromatographie en phase liquide (LC)</i>	76
III.2.3.2. <i>Chromatographie en phase gazeuse (GC)</i>	77
Conclusion	79
Références bibliographiques	80
CHAPITRE 2 : Partie Expérimentale	91
Introduction	93
I. Matériaux	94
I.1. Contexte	94
I.2. Polymères	95
I.2.1. Polymères industriels.....	95
I.2.2. Polymère d'étude complémentaire	96
I.3. Agent de réticulation	96
I.4. Antioxydants	98
II. Mise en œuvre	99
II.1. Mise en œuvre des matériaux PE et EPR	99
II.1.1 Mélangeur interne type Brabender	99
II.1.2. Mélangeur externe à bicylindre	100
II.1.3. Extrusion	101
II.1.4. Réticulation.....	102
II.1.4.1. <i>Détermination de la durée de réticulation</i>	102
II.1.4.2. <i>Réticulation sous presse</i>	103
II.1.5. Echantillonnage	103
II.2. Mise en œuvre du matériel PE certifié sans anti-oxydants	104
III. Techniques de vieillissement	104
III.1. Etuves de vieillissement thermique	104
III.1.1. Cartographie thermique.....	106
III.1.2. Taux de ventilation	106
III.2. Différents types de vieillissement	107
III.2.1 Vieillissements isothermes	107

III.2.1. Vieillissements en cycles thermiques.....	108
IV. Techniques de caractérisation	109
IV.1. Analyses spectroscopiques	109
IV.1.1. Spectroscopie infrarouge en transmission.....	109
IV.1.2. Microspectroscopie infrarouge	109
IV.2. Analyses thermiques.....	111
IV.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage.....	111
<i>IV.2.1.1 Détermination des transitions thermiques.....</i>	<i>111</i>
<i>IV.2.1.2. Détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT)</i>	<i>112</i>
IV.2.2. Analyse thermo-gravimétrique (ATG).....	112
IV.3. Fraction de gel	113
IV.4. Analyse mécanique en traction.....	114
Références bibliographiques	115
CHAPITRE 3 : Caractérisation multi-échelle de la thermo-oxydation du XLPE et du XLEPR	117
Introduction.....	119
1. Introduction.....	121
2. Experimental	122
2.1. Materials.....	122
2.2. Ageing and test conditions	122
3. Results and discussion	123
3.1. Thermal ageing: characterization and multi-scale correlation	123
3.1.1. Chemical structure modifications.....	123
3.1.2. Macromolecular architecture modifications and changes in mechanical properties.....	125
3.1.3. Multi-scale correlation	127
3.2. Application of the Arrhenius law over the temperature range 70 – 160 °C	129
3.2.1. Preliminary rules	129
3.2.2. Determination of the activation energy over the range 70 – 160 °C.....	131
<i>3.2.2.1. Spectroscopic measurements of 200 µm thick samples</i>	<i>131</i>
<i>3.2.2.2. From tensile tests on 1 mm thick samples</i>	<i>132</i>
3.2.3. Investigation of the DLO effect	133
4. Conclusion	136
Supporting Information.....	138
References.....	139
Conclusion	144

CHAPITRE 4 : Méthodologies de prévision de la durée de vie selon la loi d'Arrhenius pour le XLPE et le XLEPR.....	147
Introduction.....	149
1. Introduction.....	150
2. Experimental.....	152
2.1. <i>Materials</i>	152
2.2. <i>Thermal ageing conditions</i>	152
2.3. <i>Characterisation techniques</i>	152
2.3.1. <i>Infrared spectroscopy</i>	152
2.3.2. <i>Tensile tests</i>	153
3. Results and Discussion.....	154
3.1. Determination of the activation energy in the temperature range 70 – 160 °C.....	154
3.1.1. Application of the relative conversion rate α methodology.....	154
3.1.1.1. <i>Infrared spectroscopy measurements</i>	154
3.1.1.2. <i>Mechanical tests</i>	158
3.1.2. Application of the shift factor methodology.....	160
3.2. Investigation of thermo-oxidation at a low temperature.....	163
3.2.1. Crosslinked PE.....	163
3.2.2. Crosslinked EPR.....	167
4. Conclusion.....	170
References.....	172
Conclusion.....	177
CHAPITRE 5 : Influence des antioxydants sur la loi d'Arrhenius.....	179
Introduction.....	181
1. Introduction.....	182
2. Experimental Part.....	184
2.1. <i>Materials</i>	184
2.1.1. <i>Stabilised materials</i>	184
2.1.2. <i>Nonstabilised material</i>	186
2.2. <i>Thermal ageing conditions</i>	186
2.3. <i>Characterisation techniques</i>	186
2.3.1. <i>Infrared spectroscopy</i>	186
2.3.2. <i>Tensile tests</i>	187
2.4. <i>Determination of a relative conversion rate α</i>	187
3. Results and Discussion.....	187
3.1. FTIR spectroscopy results.....	187
3.1.1. Kinetic evolution of infrared absorbance ΔA	187
3.1.2. Determination of the activation energy E_a	189
3.1.2.1. <i>Relative conversion rate α_s methodology</i>	189

3.1.2.2. <i>Classical Arrhenius methodology with a “limit criterion”</i>	192
3.1.2.3. <i>Shift factor methodology</i>	195
3.1.3. Discussion of the observed Arrhenius curvatures	198
3.1.4. Investigation a certified free-antioxidant polyethylene.....	201
3.2. Mechanical tests results	202
Conclusion	204
Supporting Information	206
References	209
Conclusion	213
CHAPITRE 6 : Approches industrielles de la prévision de durée de vie	215
Introduction	217
1. Introduction	219
2. Experimental part	220
2.1. <i>Materials</i>	220
2.2. <i>Thermal ageing conditions</i>	221
2.2.1. <i>Thermal cycle ageing</i>	221
2.2.2. <i>Isothermal ageing</i>	223
2.3. <i>Characterisation techniques</i>	223
2.3.1. <i>Infrared spectroscopy (FTIR)</i>	223
2.3.2. <i>Oxygen Induction Time (OIT) by Differential Scanning Calorimetry (DSC)</i>	223
2.3.3. <i>Thermogravimetric analysis (TGA)</i>	224
3. Results and Discussion	224
3.1. Thermal ageing cycles	224
3.1.1. Principle	224
3.1.2. XLPE slightly stabilised.....	224
3.1.3. Stabilised material: XLPE + 0.3 % Irganox 1010.....	226
3.2. Assessment of the residual lifetime using OIT measurements	230
3.3. Determination of activation energies from TGA	233
Conclusion	236
Appendix	238
References	242
Conclusion	245
Discussion – Perspectives (Chapitre 6)	246
CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES	253
Conclusion générale	255
Perspectives générales	261

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux polymères sont aujourd'hui utilisés dans de très nombreuses applications, telles que le génie civil, l'industrie automobile, l'emballage... Malgré leurs qualités notamment en terme de coût, de facilité de mise en œuvre, et de légèreté par rapport aux matériaux inorganiques, ils présentent le désavantage d'être particulièrement sensibles à des phénomènes de vieillissement.

Le polyéthylène et ses copolymères réticulés sont particulièrement utilisés en câblerie électrique comme matériaux isolants ou comme matériaux constitutifs de la gaine extérieure, notamment grâce à leurs excellentes propriétés diélectriques et leur stabilité thermomécanique. Les marchés concernés sont ceux de l'industrie, particulièrement les domaines du photovoltaïque, du nucléaire, du matériel roulant ferroviaire, mais également les marchés d'infrastructures de distribution d'électricité haute et moyenne tension (HV – MV). En conditions de service, ces matériaux sont soumis à des contraintes environnementales telles que la lumière, la chaleur, l'oxygène ou l'humidité, qui provoquent une dégradation irréversible de leurs propriétés fonctionnelles (propriétés mécaniques et diélectriques, propriétés d'aspect...). Une des principales contraintes subies par le matériau isolant en conditions de service est la température, généralement de l'ordre de 50 – 70 °C. Des phénomènes de thermo-oxydation sont alors responsables de la diminution de la durée de vie du matériau, qui est généralement de plusieurs dizaines d'années. La compréhension de ces phénomènes est alors un enjeu majeur pour l'industrie de la câblerie électrique, afin d'être capable de prédire avec suffisamment de précision la durée de vie des câbles en conditions de service.

La prévision de la durée de vie de matériaux polymères repose le plus souvent sur la méthodologie du vieillissement accéléré. Les matériaux sont ainsi soumis à des contraintes environnementales plus sévères que celles subies en conditions de service. Pour l'étude des phénomènes de thermo-oxydation, on soumet donc les matériaux à des températures supérieures à leur température d'usage. La méthodologie de prévision de la durée de vie selon la méthodologie d'Arrhenius consiste à extrapoler les données expérimentales obtenues à « haute température » afin de prévoir le comportement du matériau à « basse température », grâce à une loi mathématique. Elle est la méthodologie la plus largement utilisée aujourd'hui. Cependant, la question de la représentativité des essais en conditions accélérées par rapport aux conditions naturelles est inéluctable.

L'objectif affiché de ce travail est d'améliorer la compréhension du modèle Arrhenius et préciser ses limites à des fins de prévision de durée de vie. En effet, bien que largement connu et utilisé, de nombreuses questions restent aujourd'hui en suspens. La particularité de ce travail

par rapport aux travaux existant dans la littérature est la large gamme de températures étudiée : six températures allant de 50 à 160 °C. Ainsi, il sera ici possible de comparer les résultats issus de vieillissements expérimentaux à « basse température » (50 – 70 °C) avec le comportement prédit par la loi d'Arrhenius, à partir de résultats expérimentaux à haute température. Il s'agira également de s'intéresser à l'impact de l'état physique du matériau (semi-cristallin/amorphe) sur les cinétiques de thermo-oxydation aux différentes températures et donc sur les graphiques d'Arrhenius. L'étude portera également sur des matériaux stabilisés. On s'intéressera alors à l'impact de l'ajout de trois antioxydants communément utilisés sur les cinétiques de thermo-oxydation. L'influence des antioxydants sur la prévision de durée de vie selon la loi d'Arrhenius sera alors discutée.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) et le Centre de Recherche de Nexans à Lyon (NRC Lyon). Les matériaux ont été fabriqués chez Nexans : il s'agit de deux matériaux réticulés au peroxyde de dicumyle (DCP) : un polyéthylène et un terpolymère éthylène-propylène diène monomère, contenant une très faible part de diène. Ces matériaux seront ainsi appelés XLPE et XLEPR dans la suite de ce travail. Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. On s'intéressera d'abord aux conséquences de la thermo-oxydation sur les matériaux de l'étude (polyéthylène et terpolymère éthylène-propylène), reportées à différentes échelles : celle de la structure chimique, celle de l'architecture macromoléculaire, et celle des propriétés fonctionnelles. Les différentes familles de stabilisants thermiques, visant à ralentir la dégradation de ces matériaux, seront également présentées. Ensuite, on évoquera les différents modèles et méthodes de prévision du comportement à long terme de matériaux polymères, dont le modèle Arrhenius. On s'intéressera notamment aux cas de non-linéarité de la loi d'Arrhenius. Enfin, on s'intéressera aux techniques de caractérisation du vieillissement de matériaux polymères stabilisés, et aux problématiques liées à la prévision de durée de vie de ce type de matériaux.

Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale de ce travail. D'abord, on présentera les matériaux de l'étude, ainsi que leur mise en œuvre et l'échantillonnage réalisé. On détaillera les conditions spécifiques de vieillissement thermique, et les techniques de caractérisation des matériaux utilisées.

Les chapitres suivants sont consacrés à la présentation des résultats de l'étude. Ils sont présentés sous la forme de copie d'articles en anglais, publiés ou soumis à publication.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la thermo-oxydation des deux polymères de l'étude (PE et EPR réticulés), sur la gamme de température 70 – 160 °C. En effet, la compréhension des mécanismes de vieillissement mis en jeu à différentes échelles est l'étape préliminaire essentielle à toute étude de prévision de la durée de vie, afin de suivre des critères de dégradation pertinents. Une analyse multi-échelle des conséquences de la thermo-oxydation sur chaque polymère sera réalisée. Un traitement Arrhenius sommaire des résultats permettra de se familiariser avec la méthodologie et d'appuyer cette analyse multi-échelle.

Le quatrième chapitre aborde la question de la validité de la loi d'Arrhenius sur la gamme de température 50 – 70 °C, pour les deux polymères de l'étude. Les données expérimentales de spectroscopie infrarouge et de tests mécaniques seront utilisées pour tester deux méthodologies de prévision de la durée de vie, selon la loi d'Arrhenius.

Le cinquième chapitre est dédié à la détermination de l'influence des antioxydants sur la thermo-oxydation du PE réticulé, et plus particulièrement à l'application de loi d'Arrhenius dans la gamme 70 – 160 °C. Ici aussi, on s'intéressera à l'échelle de la structure chimique (produits d'oxydation) et à celle des propriétés mécaniques (propriétés à rupture). Trois antioxydants seront ajoutés à la matrice de PE réticulée précédemment étudiée, qui servira alors de référence pour la comparaison.

Le sixième et dernier chapitre sera consacré aux approches industrielles de la prévision de la durée de vie. On s'intéressera notamment à des vieillissements en cycles thermiques, plus représentatifs des conditions d'utilisation réelles des matériaux en service que les vieillissements isothermes. La notion de durée de vie résiduelle sera également abordée. Enfin, deux techniques expérimentales que sont la détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT) par DSC et l'analyse thermogravimétrique (ATG) seront discutées.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

Introduction

Ce premier chapitre de thèse est dédié à l'étude bibliographique. La première partie s'intéresse à la thermo-oxydation des matériaux de l'étude, le polyéthylène (PE) et l'éthylène-propylène diène monomère (EPDM). On s'est notamment intéressé aux travaux de la littérature évoquant les conséquences à différentes échelles de la thermo-oxydation sur ces deux matériaux : modifications de la structure chimique, modifications de l'architecture macromoléculaire, et pour finir dégradation des propriétés fonctionnelles. Afin d'améliorer la durabilité de ce type de matériaux, des antioxydants sont généralement ajoutés dans les formulations industrielles. Dans cette partie, les différents types de stabilisants thermiques couramment utilisés ont donc été présentés.

La deuxième partie est consacrée à la problématique de la prévision du comportement à long terme de matériaux polymères. Les modèles existant dans la littérature, notamment le modèle originel de Montsinger, celui d'Arrhenius et les modèles cinétiques ont été évoqués. Les méthodes applicatives de prévision de durée de vie ont également été abordées : l'application de la loi d'Arrhenius classique, la méthode de superposition temps/température et les méthodes isoconversionnelles. De plus, plusieurs cas de non-linéarité de la loi d'Arrhenius reportés dans la littérature, ainsi que les justifications apportées par les auteurs sont évoqués dans cette partie.

La troisième et dernière partie, s'intéresse à la prévision de durée de vie de matériaux polymères stabilisés. Les paramètres physiques d'influence pouvant intervenir (diffusion, solubilité), ainsi que les techniques de caractérisation usuelles des polymères stabilisés ont été évoqués.

I. Thermo-oxydation des polymères étudiés

I.1. Généralités sur l'oxydation

Les copolymères d'éthylène sont largement utilisés en câblerie en tant que matériau isolant pour des applications industrielles (photovoltaïque, nucléaire, ferroviaire...) ou pour la distribution d'électricité (haute et moyenne tension). Or, tout au long de leur utilisation, les polymères sont soumis à des conditions environnementales responsables de leur « vieillissement ». On entend par vieillissement l'évolution irréversible des propriétés du matériau au cours du temps. Il est alors apparu nécessaire de s'assurer de la durabilité de ces matériaux utilisés en câblerie, et particulièrement d'étudier l'impact des conditions auxquelles ils sont soumis en service. Ainsi, les phénomènes de photo-oxydation [1,2], thermo-oxydation [3,4] et radio-oxydation [5,6] et leurs conséquences sur les propriétés de copolymères d'éthylène ont fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature depuis plusieurs dizaines d'années.

Le mécanisme général d'oxydation des polymères hydrocarbonés saturés a d'abord été établi par Bolland [7] et Bateman [8] dans les années 1940-1950, sous le nom anglais de « Basic Autooxidation Scheme » (BAS). Il a été largement étudié et appliqué à la thermo-oxydation [9,10] (Figure 1).

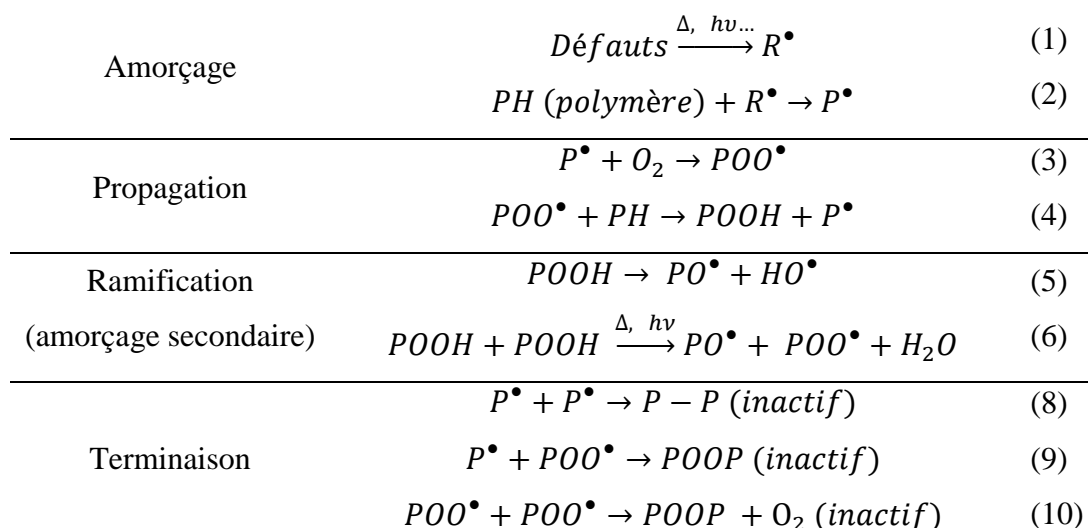


Figure 1 : Schéma standard d'auto-oxydation des polymères [9,10].

Ce mécanisme radicalaire en chaîne met en jeu plusieurs étapes. L'étape d'amorçage est liée à la présence d'un défaut de structure ou d'une impureté dans la chaîne polymère (résidus catalytiques de la synthèse du polymère par exemple). Sous l'effet de la température, ces défauts génèrent des radicaux R^\bullet (1). Ces derniers, en arrachant un atome d'hydrogène sur la chaîne polymère, entraînent alors la formation d'un macroradical P^\bullet (2).

La propagation de la réaction s'effectue grâce à l'oxygène présent dans l'atmosphère, et conduit à la formation d'un radical peroxy POO^\bullet (3). Les radicaux peroxy sont des espèces très réactives, et vont arracher un atome d'hydrogène sur la chaîne polymère, conduisant ainsi à la formation d'hydroperoxydes POOH et d'un nouveau radical P^\bullet (4). Les hydroperoxydes ainsi formés se décomposent rapidement pour former de nouveaux radicaux, soit de manière bimoléculaire (5), soit de manière unimoléculaire (6). Il s'agit alors de l'étape de ramification ou d'amorçage secondaire. D'après Dulog *et al.* [11] dans les années 1960, le type de décomposition des hydroperoxydes serait unimoléculaire pour le polyéthylène. Selon Colin *et al.* [12] et Richaud *et al.* [13] dans les années 2000, il existerait plutôt une concentration critique en hydroperoxydes au-dessus de laquelle la décomposition de ces derniers deviendrait bimoléculaire, et inversement. Cette concentration critique augmenterait avec la température, favorisant la décomposition unimoléculaire à haute température. Il n'empêche que quel que soit le type de décomposition de ces hydroperoxydes, cela contribue à accélérer le phénomène de consommation d'oxygène, et la réaction est alors auto-accélérée.

Les réactions de terminaison mettent fin à l'étape de propagation par la combinaison des radicaux entre eux pour former ce qu'on appelle des « produits inactifs », stables thermiquement (8) (9) (10).

I.2. Analyse multi-échelle de la thermo-oxydation

I.2.1. Polyéthylène

Le polyéthylène (Figure 2) fait partie de la famille des polyoléfines. Il est l'un des polymères les plus utilisés dans le monde. Grâce à son faible coût, sa facilité de mise en œuvre due à son caractère thermoplastique, ses bonnes propriétés diélectriques et son inertie chimique, il est un matériau de choix dans la fabrication de matériaux isolants en câblerie électrique. Cependant, ses faibles propriétés thermomécaniques au-delà de sa température de fusion en limitent fortement ses applications. C'est pour cette raison que le marché de la câblerie électrique a vu apparaître le polyéthylène réticulé (XLPE), répondant au besoin d'une stabilité thermique et mécanique supplémentaire dans les installations [14,15].

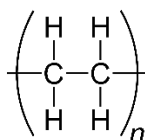


Figure 2 : Structure chimique du polyéthylène.

Il existe trois types de réticulation du polyéthylène : la réticulation peroxyde, la réticulation silane et la réticulation par irradiation (e-beam). Les différences entre ces méthodes de réticulation et leurs conséquences sur les propriétés du polyéthylène ont fait l'objet d'études dans la littérature [14,16,17].

Dans les parties suivantes, on s'intéressera à l'impact de la thermo-oxydation du polyéthylène à différentes échelles.

1.2.1.1. Modification de la structure chimique

Lors de la thermo-oxydation, la modification de la structure chimique du polyéthylène suivie par spectroscopie infrarouge a largement été étudiée dans la littérature [3,18,14,19–23]. Par exemple, Gardette *et al.* [18] ont étudié la thermo-oxydation à 100°C de films de polyéthylène par spectroscopie infrarouge (FTIR) en transmission. Ils se sont intéressés à la modification des spectres dans le domaine des carbonyles (1900 – 1600 cm⁻¹) et dans celui des groupements insaturés (1050 – 850 cm⁻¹) (Figure 3).

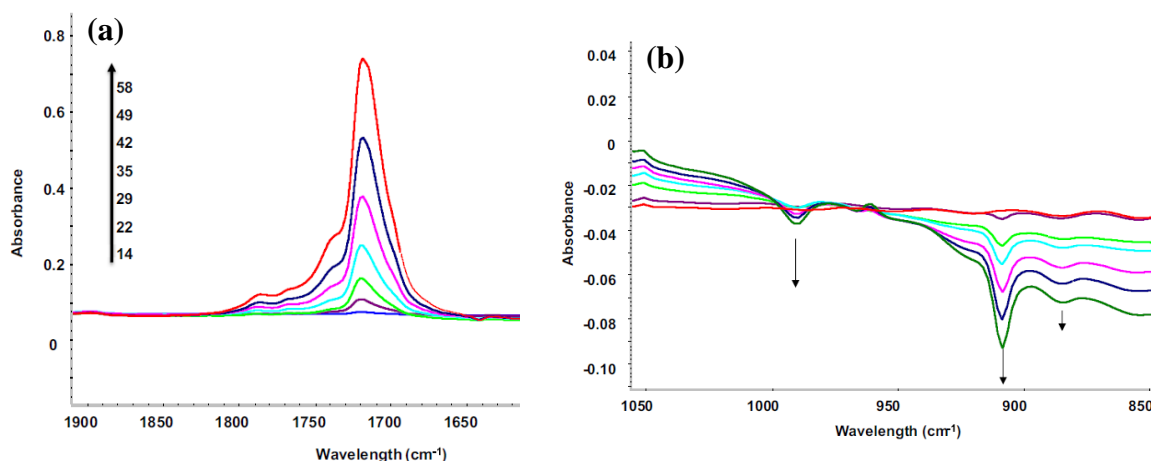


Figure 3 : Evolution des spectres infrarouge d'un film de polyéthylène thermo-oxydé à 100 °C ; (a) spectres dans la zone des carbonyles ; (b) spectres de différence dans la zone des groupements insaturés [18].

Dans la zone $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (Figure 3 (a)), on observe la formation progressive de bandes d'absorption à des nombres d'onde caractéristiques des produits d'oxydation : 1720 cm^{-1} (cétones), 1713 cm^{-1} (acides carboxyliques), 1735 cm^{-1} (esters) et 1780 cm^{-1} (lactones). L'absorption maximale est relevée à 1720 cm^{-1} , indiquant que les cétones sont le produit d'oxydation majoritaire formé par thermo-oxydation. Dans la zone $1050\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, on observe à 909 cm^{-1} et 991 cm^{-1} la disparition des groupements vinyle ($\text{CH}_2=\text{CHR}$), ainsi que la lente diminution à 888 cm^{-1} des insaturations vinyldène ($\text{CH}_2=\text{CR}_2$) (Figure 3 (b)). La zone des hydroxyles ($3500\text{ - }3000\text{ cm}^{-1}$) voit également apparaître plusieurs bandes caractéristiques des groupements -OH avec liaison hydrogène : 3430 cm^{-1} (alcools), hydroperoxydes (3420 cm^{-1}), acides carboxyliques (3210 cm^{-1}), et d'autres caractéristiques des groupements -OH sans liaison hydrogène : alcools (3600 cm^{-1}) et hydroperoxydes (3550 cm^{-1}) [5].

Gardette *et al.* [18] ont également suivi la modification de la structure chimique du polyéthylène par spectroscopie UV-visible (Figure 4). L'apparition du maximum à 275 nm est attribuée à la transition $\pi\text{-}\pi^*$, caractéristique des cétones α , β -insaturées, produits conjugués résultant de la thermo-oxydation.

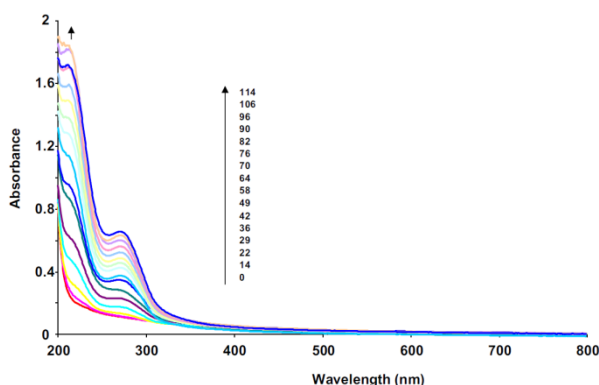


Figure 4 : Evolutions des spectres UV-visible d'un film de polyéthylène thermo-oxydé à 100 °C [18].

À partir des résultats spectroscopiques, Gardette *et al.* [18] ont proposé un mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène par coupures de chaînes (Figure 5).

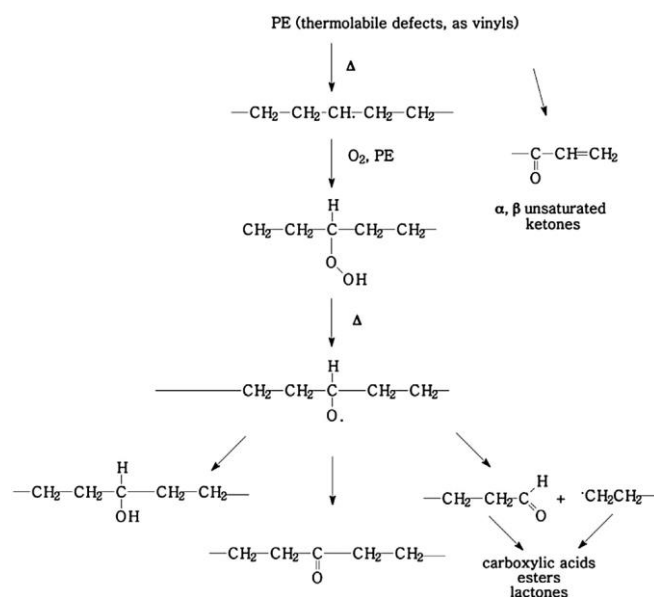


Figure 5 : Mécanisme de thermo-oxydation du polyéthylène [18].

Il a été reporté que la thermo-oxydation d'un polyéthylène réticulé peroxyde conduit à la formation des mêmes produits d'oxydation que dans le cas d'un polymère non réticulé [17,19].

1.2.1.2. Modification de l'architecture macromoléculaire

1.2.1.2.a) Cristallinité

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin. Il est communément admis dans la littérature que ce dernier est constitué de trois phases : une phase cristalline, où les chaînes macromoléculaires sont repliées sur elles-mêmes en lamelles cristallines, une phase amorphe où les chaînes macromoléculaires adoptent une conformation de type pelote statistique et, entre les deux, une zone interfaciale non-cristalline, constituée de « molécules-liens » ou « molécules de liaison » connectant les deux zones précédemment évoquées [24–26] (Figure 6 (a)). L'empilement successif de ces trois zones est organisé selon une structure sphérolitique. Un sphérolite est une structure orientée en trois dimensions, et dont les lamelles cristallines croissent à partir d'un noyau central (Figure 6 (b)).

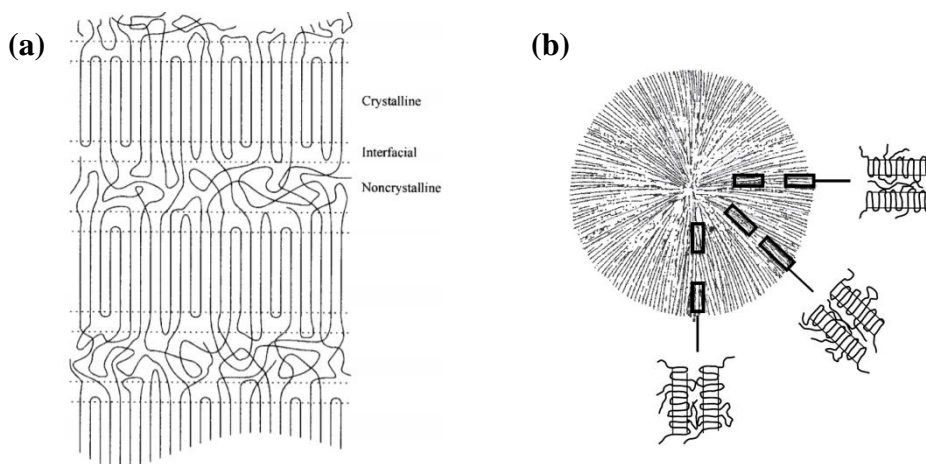


Figure 6 : (a) Représentation des trois phases morphologiques constituant le polyéthylène [24] ; (b) Représentation d'un sphérolite constitué de lamelles cristallines [27].

La cristallinité d'un polymère dépend de la masse molaire moyenne en poids de ses chaînes macromoléculaires et de leur distribution, affectant ainsi la capacité plus ou moins grande de ces dernières à cristalliser. Plus particulièrement, le degré de branchement ou de ramifications sur la chaîne principale joue également un rôle sur la cristallinité du polymère. En effet, il a été montré par Richards [28] que plus le nombre de groupements méthyles CH_3 d'un polyéthylène était élevé, plus le taux de phase amorphe était important, et donc plus la cristallinité était faible. Par exemple, le polyéthylène haute densité (HDPE), de par sa très faible teneur en ramifications CH_3 , possède une grande capacité à cristalliser. Sa densité est généralement comprise entre 0,94 et 0,97 et son taux de cristallinité entre 62 et 82 %. Le polyéthylène basse densité (LDPE), a plutôt généralement une densité comprise entre 0,91 et 0,94, une cristallinité plus faible (42 – 62 %) due à l'encombrement stérique généré par sa structure branchée [24].

L'influence de la réticulation sur la morphologie et donc sur la cristallinité du polyéthylène a été étudiée dans la littérature. Khonakdar *et al.* [29] ont montré, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), une diminution du point de fusion et de la cristallinité d'un polyéthylène haute densité lors de sa réticulation au peroxyde (Figure 7 (a)). Les auteurs ont attribué ce phénomène à la formation de ponts de réticulation empêchant une réorganisation optimale des chaînes macromoléculaires en lamelles cristallines, et conduisant à la formation de cristaux de plus petite taille. Kao *et al.* [30] ont effectué les mêmes observations pour un polyéthylène basse densité également réticulé au peroxyde (Figure 7 (b)).

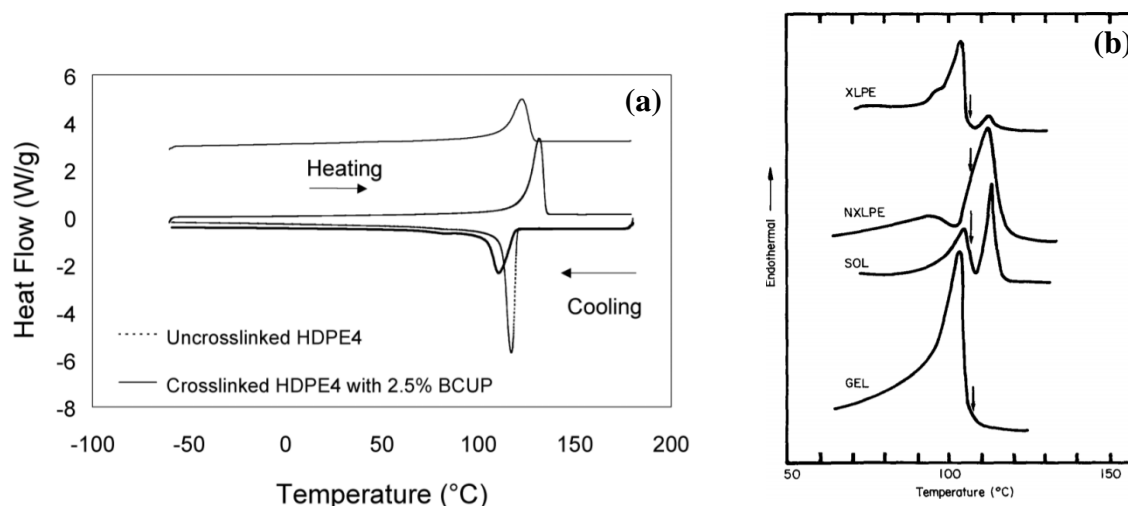


Figure 7 : Thermogrammes DSC (a) d'un polyéthylène haute densité non réticulé et réticulé à 2,5 % de peroxyde de di-tert butyle cumyle [29] ; (b) d'un polyéthylène basse densité réticulé à 2 % de peroxyde de dicumyle (XLPE) et d'un polyéthylène non réticulé (NXLPE) [30].

Le mécanisme de thermo-oxydation présenté précédemment (Figure 5) fait intervenir des coupures de chaînes, qui ne sont pas sans conséquences sur la structure du polymère. Plusieurs travaux se sont intéressés à l'évolution de la cristallinité du polyéthylène au cours de la thermo-oxydation, par DSC ou encore par diffraction des rayons X (DRX) ; une augmentation de la cristallinité du polyéthylène non réticulé [19,31–33] et du polyéthylène réticulé [20,34] ont été observées. Par exemple, Chabira *et al.* [19] ont remarqué une augmentation de la cristallinité du LDPE de 35 % à 55 % après 21 mois de vieillissement à 70 °C (Figure 8 (a)). D'autres auteurs [4,21], quant à eux, ont d'abord relevé une légère augmentation de la cristallinité d'un polyéthylène réticulé dans les premières heures de vieillissement, suivie ensuite d'une chute (Figure 8 (b)).

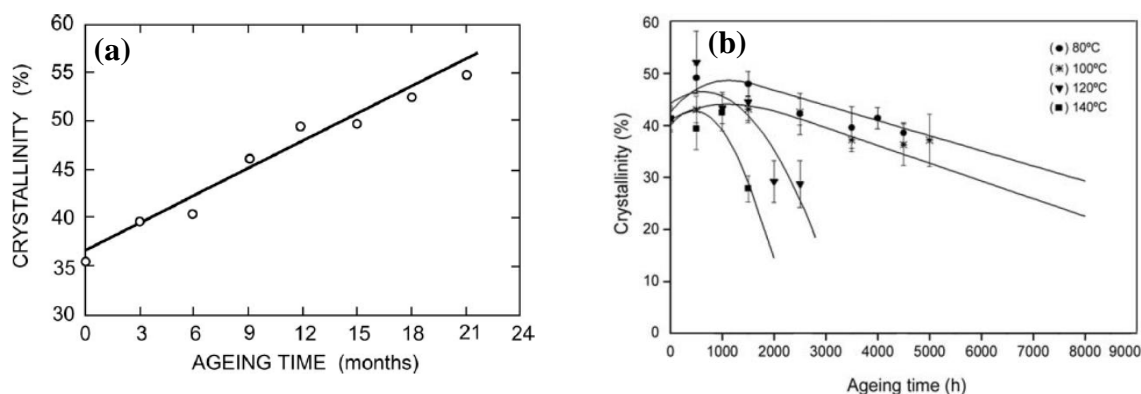


Figure 8 : Evolution de la cristallinité d'un polyéthylène au cours d'un vieillissement thermique (a) LDPE vieilli à 70 °C [16] ; (b) XLPE vieilli à 80, 100, 120 et 140 °C [21].

Dans la littérature, l'augmentation de la cristallinité trouve deux origines :

- la première est un phénomène de recuit intervenant à des températures de vieillissement inférieures à la température de fusion du polymère. L'augmentation de la température apporterait un degré de mobilité suffisant aux chaînes macromoléculaires de la phase amorphe pour permettre ainsi un réarrangement et une cristallisation [4,21,32,35].
- la seconde est le phénomène de « chimicristallisation ». Contrairement au recuit, ce processus résulte de coupures de chaînes induites par l'oxydation du polymère. De courts segments de chaînes sont ainsi libérés dans la phase amorphe, et disposant d'une certaine mobilité, sont en mesure de se déplacer au voisinage de régions cristallines, engendrant ainsi une cristallisation dite secondaire [36–39].

Quelle que soit l'origine de l'augmentation de la cristallinité, il existe cependant dans la littérature deux hypothèses quant à son processus. Certains auteurs imaginent plutôt un épaissement des lamelles cristallines déjà présentes [28], alors que d'autres estiment plus probable la création de nouvelles lamelles cristallines, entre les lamelles préexistantes [19].

Enfin, les travaux de Holmström *et al.* [3] et Bhowmick *et al.* [40] présentent uniquement une diminution de la cristallinité au cours de la thermo-oxydation du polyéthylène. Cette chute est expliquée par les auteurs par une forte dégradation de la structure du polymère engendrant alors la dislocation des zones cristallines.

I.2.1.2.b) Modification du réseau réticulé

- *Fraction de gel et taux de gonflement*

La détermination de la fraction de gel est une autre technique permettant de suivre l'évolution de l'architecture macromoléculaire du polymère au cours du vieillissement. Cette fraction de gel, est par définition, insoluble dans tous les solvants. La détermination de la fraction insoluble au cours d'un vieillissement permet de mettre en évidence des phénomènes de coupures de chaînes ou encore de réticulation. On rappelle que dans le cas de polymères tridimensionnels, certains solvants, à défaut de pouvoir solubiliser ces derniers, ont la capacité de les faire gonfler. Le polymère peut alors être caractérisé par un taux de gonflement, assimilable à une densité de réticulation et donc à une certaine « force » du réseau.

Par exemple, Celina *et al.* [14] ont montré que la dégradation thermique ou photochimique d'un polyéthylène réticulé par un peroxyde se traduisait par la diminution de la fraction de gel simultanément à l'augmentation du taux de gonflement (Figure 9 (a)). D'autres auteurs ont

également observé la diminution de la fraction de gel dans le cas de la thermo-oxydation d'un polyéthylène réticulé par un peroxyde [20,41]. Ces observations reflètent la destruction du réseau tridimensionnel du matériau, causé par le mécanisme de coupures de chaînes (Figure 9 (b)).

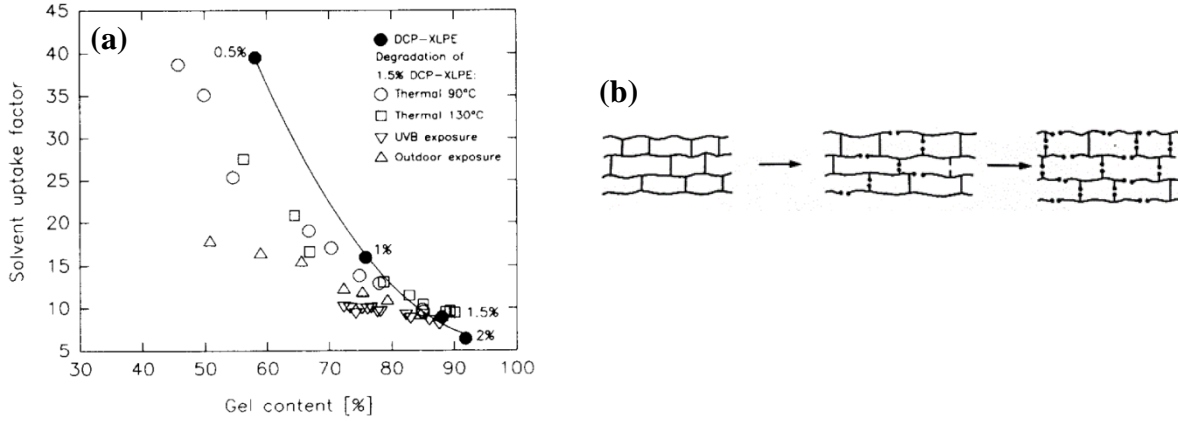


Figure 9 : (a) Evolution de la fraction de gel et du taux de gonflement d'un XLPE réticulé par un peroxyde au cours de sa dégradation thermique ou photochimique [14] ; (b) Schéma du processus de coupures de chaînes dans le cas d'un polymère tridimensionnel [42].

Une autre caractéristique d'un matériau réticulé est la densité de réticulation du réseau. Elle peut être caractérisée par la masse molaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation, M_c . Plus la densité de réseau est élevée, plus M_c est faible. Celle-ci est notamment déterminée à partir du taux de gonflement du polymère dans un solvant, qui obéit à la relation de Flory-Rehner [43] :

$$\overline{M}_c = \frac{V_1 \rho_2 \left[\frac{v_2}{2} - v_2^{\frac{1}{3}} \right]}{\ln(1 - V_2) + \chi_1 v_2^2 + v_2} \text{ avec } V_2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_{\text{gonflé}}}{m_{\text{insoluble}}} - 1 \right) \times \left(\frac{d_1}{d_2} \right)} \quad \text{Eq. (1)}$$

avec V_1 le volume molaire du solvant, ρ_2 la masse volumique du polymère, χ_1 le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins, v_2 la fraction volumique de polymère dans le gel gonflé à l'équilibre, $m_{\text{gonflé}}$ la masse de polymère gonflé, $m_{\text{insoluble}}$ la masse de polymère sec après gonflement, d_1 la densité du solvant de gonflement et d_2 la densité du polymère sec.

- *Comportement thermo-mécanique aux faibles déformations*

Le mécanisme par coupures de chaînes préférentiel dans le cas de la thermo-oxydation du polyéthylène a également été mis en évidence par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA). En effet, Sarathi *et al.* [44] ont étudié les conséquences de la thermo-oxydation d'un

XLPE à 100°C pendant 30 jours sur les propriétés viscoélastiques du matériau. Ils ont montré une diminution du module de conservation E' (ou module élastique) pour cet échantillon vieilli par rapport à un échantillon non vieilli (Figure 10 (a)). Ils ont également noté un décalage du facteur de perte $\tan \delta$ vers les basses températures d'environ 10°C (Figure 10 (b)). On rappelle que la valeur de $\tan \delta$ relie le module de perte E'' (composante visqueuse du matériau) et le module de conservation E' (composante élastique du matériau) par la relation suivante :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Eq. (2)}$$



Figure 10 : Evolution (a) du module de conservation E' et (b) du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour un échantillon de XLPE non vieilli (*Virgin*) et un échantillon thermo-oxydé pendant 30 jours à 100°C (*Type A*). Les types *B* et *C* correspondent à des matériaux thermo-oxydés 30 jours à 100°C, puis refroidis rapidement dans l'eau (*Type B*) ou lentement à l'air (*Type C*) ; cette démarche « thermo-oxydation puis refroidissement » est répétée de manière cyclique (50 fois) [44].

La transition α , classiquement reliée à la température de transition vitreuse, correspond ici, dans le cas du polyéthylène, aux mouvements de chaînes dans la phase cristalline, c'est-à-dire à la température de fusion [45]. Une baisse du module de conservation E' et un décalage de $\tan \delta$ vers les basses températures sont généralement attribués à un phénomène de coupures de chaînes.

La masse molaire moyenne entre deux ponts de réticulation M_c définie précédemment peut également être calculée par DMTA grâce à la théorie de l'élasticité caoutchoutique selon :

$$E' = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad \text{Eq. (3)}$$

avec R la constante des gaz parfaits, T la température à laquelle est mesuré le module élastique E' et ρ la masse volumique.

Dans les travaux de Reinitz *et al.* [46], la grandeur M_c d'un polyéthylène de masse molaire très élevée (UHMWPE) radio-oxydé a été calculée par taux de gonflement (Eq. (1)) (Figure 11 (a))

et par DMA (Eq. (3)) (Figure 11 (b)) ont été comparées.

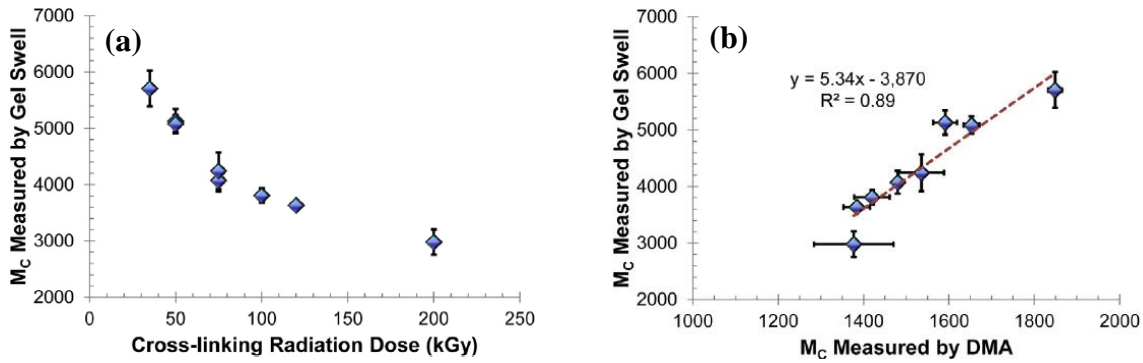


Figure 11 : (a) Evolution de la masse molaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation M_c , calculée par taux de gonflement, en fonction de la dose de rayonnement pour un échantillon de UHMWPE ; (b) Comparaison de M_c calculée par taux de gonflement et par DMTA [46].

Dans le cas de la radio-oxydation du polyéthylène, l'augmentation de la dose de rayonnement diminue drastiquement la masse molaire moyenne en nombre entre deux points de réticulation, illustrant la création d'un réseau tridimensionnel de plus en plus dense. La comparaison des valeurs de M_c calculées par taux de gonflement et par DMA montre que ces dernières sont très différentes l'une de l'autre. Il faut rappeler que la mesure de M_c par taux de gonflement est très dépendante du paramètre d'interaction χ polymère-solvant de Flory-Huggins, et donc du solvant utilisé. De plus, dans le cas de la mesure par DMTA, cette dernière prend en compte non seulement les points de réticulation « chimiques » provenant directement de la réticulation, mais également l'enchevêtrement « physique » des chaînes macromoléculaires entre elles, ce qui pourrait expliquer les valeurs de M_c plus faibles. Une relation linéaire entre les deux méthodes de détermination de M_c est cependant observée.

- *Rhéologie*

La rhéologie peut donner accès aux masses caractéristiques d'un matériau polymère, qui sont la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la masse molaire moyenne en masse (M_w). A partir de ces grandeurs, il est également possible de déterminer un nombre de coupures de chaînes S et un nombre de ponts de réticulation X selon les équations de Saito [47] suivantes :

$$S = \frac{2}{3} \left[2 \left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right) - \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \right] \quad \text{Eq. (4)}$$

$$X = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right) - 2 \left(\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \right) \right] \quad \text{Eq. (5)}$$

Fayolle *et al.* [38] ont calculé la distribution de masse molaire à partir de courbes rhéologiques viscosité – taux de cisaillement, lors de la thermo-oxydation d'un polyéthylène haute densité (HDPE) à 80 °C (Figure 12 (a)). Ils ont également calculé, à partir des équations (4) et (5), le nombre de coupures de chaînes et le nombre de ponts de réticulation associés (Figure 12 (b)).

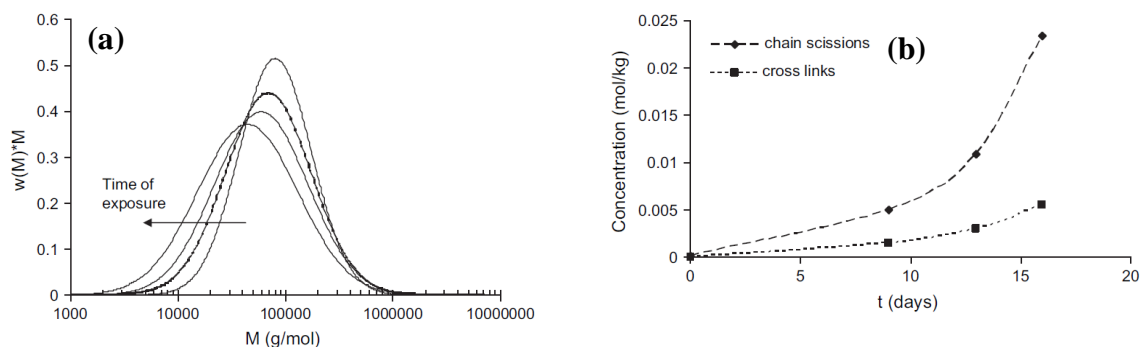


Figure 12 : (a) Distribution de masse molaire obtenue par des mesures de rhéologie lors de la thermo-oxydation d'un HDPE à 80 °C ; (b) Concentration en coupures de chaînes et en ponts de réticulation, calculés à partir des équations 4 et 5 en fonction du temps de vieillissement [38].

Il a été montré que les masses M_n et M_w diminuaient au cours du vieillissement, ce qui est caractéristique d'un mécanisme par coupures de chaînes. Cependant, l'augmentation de l'indice de polydispersité, défini comme $I_p = \frac{M_w}{M_n}$, a révélé un phénomène de réticulation simultané aux coupures de chaînes. Le mécanisme par coupures de chaînes reste cependant prédominant dans le cas de la thermo-oxydation du polyéthylène (Figure 12 (b)). Khabbaz *et al.* [32] ont également observé une diminution des masses M_n et M_w , ainsi qu'une augmentation de l'indice de polymolécularité lors de la thermo-oxydation à 100 °C d'un polyéthylène basse densité formulé.

1.2.1.3. Modification des propriétés fonctionnelles

Les modifications de structure chimique ainsi que les modifications de l'architecture macromoléculaire entraînent des évolutions irréversibles des propriétés fonctionnelles des matériaux. Pour les matériaux utilisés en câblerie électrique, deux propriétés d'usage s'avèrent primordiales afin de garantir leur bon fonctionnement dans les installations, les propriétés diélectriques et mécaniques. Concernant plus particulièrement les matériaux isolants, il est évident que le maintien de leurs propriétés diélectriques est essentiel, afin d'éviter les phénomènes de claquage électrique. La durabilité des propriétés mécaniques de tels matériaux doit également être préservée pour assurer la tenue mécanique des installations électriques dans

lesquelles ils sont utilisés. De plus, il est certain qu'un matériau isolant fissuré par exemple, n'assurera plus ses fonctions diélectriques.

I.2.1.3.a) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction d'un échantillon de PEHD testé sous forme d'éprouvette sont représentées en Figure 13 (a).

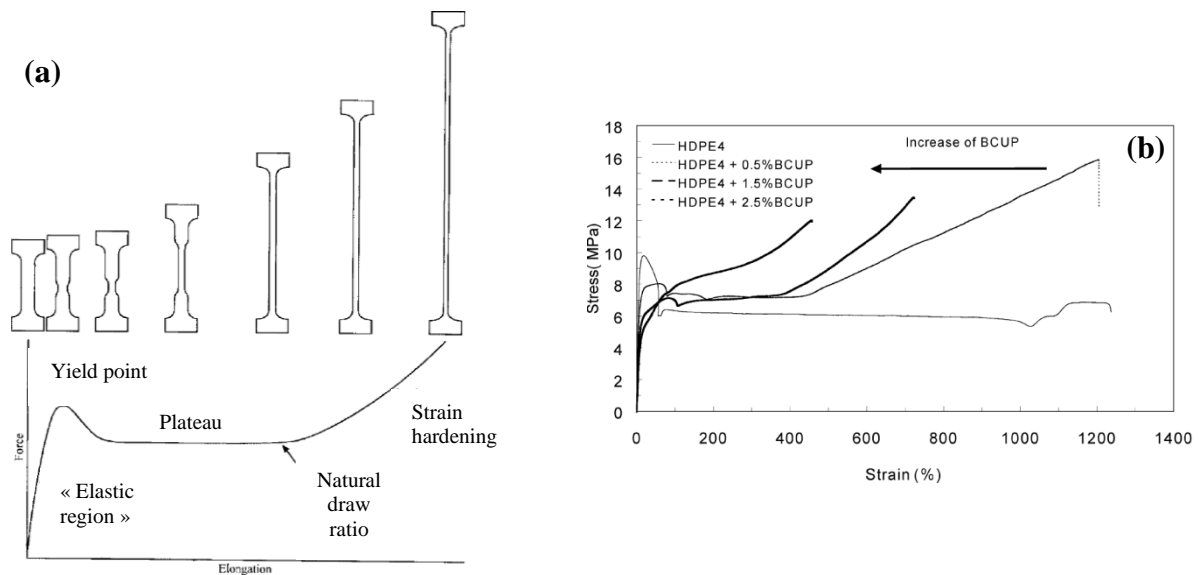


Figure 13 : (a) Courbe force - élongation généralisée d'un polyéthylène [24] ; (b) Courbes contrainte – déformation d'un polyéthylène haute densité contenant plusieurs taux de peroxyde de di-tert butyl cumyle (BCUP) [29].

Initialement, l'éprouvette s'allonge en son centre de manière homogène : cette déformation élastique ou réversible est illustrée sur la courbe force-élongation par une droite dont la pente donne accès au module d'Young. À partir d'un certain point appelé la limite élastique R_e ou seuil de plasticité (*yield point*), un phénomène de striction est observé, où la déformation va se concentrer sur une zone centrale de l'éprouvette dont la section va alors diminuer. La force nécessaire à appliquer pour déformer le matériau diminue donc également dans cette zone. Ensuite l'apparition d'un plateau, représentant la zone de déformation plastique ou irréversible illustre la propagation du phénomène de striction le long de l'éprouvette. Pour finir, un phénomène de durcissement structural (*strain hardening*) provoque l'augmentation de la contrainte appliquée jusqu'à rupture de l'éprouvette. Ce dernier phénomène est généralement attribué à l'étirement des chaînes macromoléculaires dans la direction de la contrainte.

L'influence de la réticulation sur les propriétés en traction d'un polyéthylène haute densité a été étudiée par Khonakdar *et al.* [29]. Les auteurs ont montré une diminution du module d'Young, contrairement à ce qui est généralement observé, et de l'allongement à la rupture avec

la réticulation, phénomènes d'autant plus importants que le taux d'agent de réticulation augmente (Figure 13 (b)). Ces phénomènes ont été attribués à une diminution de la longueur des fragments de chaînes disponibles à cause de la réticulation, diminuant ainsi la capacité de ces fragments à résister à l'allongement.

La perte des propriétés mécaniques résultant de la thermo-oxydation du polyéthylène a fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature [14,15,19,23,33,34,38,48–50]. Par exemple, Chabira *et al.* [19] ont étudié l'évolution des propriétés mécaniques en traction d'un PEBD thermo-oxydé à 70°C pendant 6 mois (Figure 14 (a)). Ils ont notamment mis en évidence la variation du module d'Young lors des essais de vieillissement (Figure 14 (b)).

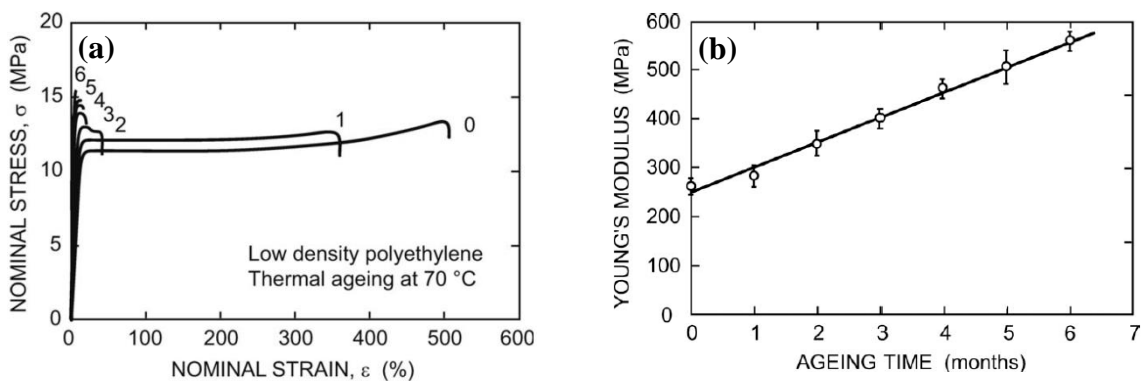


Figure 14 : Courbes de contrainte σ – déformation ε d'un polyéthylène thermo-oxydé à 70 °C pendant 0, 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mois ; (b) Evolution du module d'Young en fonction du temps de vieillissement [19].

Plusieurs phénomènes sont observés : une diminution de l'allongement à la rupture (fragilisation), une augmentation de la limite d'élasticité et une augmentation du module d'Young (durcissement). Concernant ce dernier phénomène, une augmentation de 230 MPa à 570 MPa en 6 mois a été relevée. L'augmentation de la cristallinité du matériau au cours du vieillissement serait responsable de l'augmentation du module d'Young et donc de sa rigidité. De plus, la relation entre l'augmentation du module d'Young et l'augmentation de la dureté d'un XLPE thermo-oxydé à 70 °C a également été mise en évidence par Perthué *et al.* [20].

La résistance à la traction est également impactée par le vieillissement thermo-oxydatif. Weon *et al.* [23] ont montré une augmentation de la résistance à la traction pour un polyéthylène basse densité vieilli à 100°C (Figure 15).

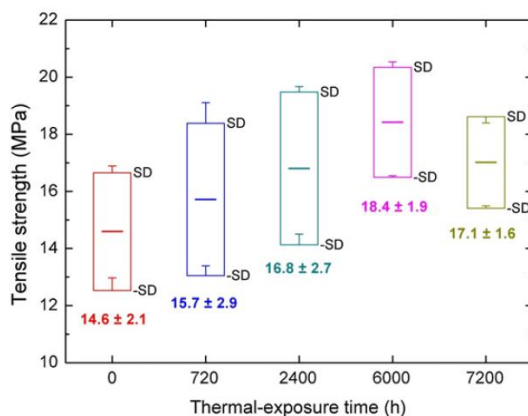


Figure 15 : Evolution de la résistance à la traction lors d'un vieillissement thermo-oxydatif d'un PEBD à 70 °C [23].

Les auteurs expliquent cet accroissement par une augmentation de la cristallinité du polyéthylène lors de son vieillissement, restreignant ainsi la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère.

La diminution de l'allongement à la rupture a également été observée par Fayolle *et al.* lors de la thermo-oxydation d'un PEHD à 80 °C [38], et d'un polypropylène (PP) dans la gamme 70 – 130°C [51]. Dans chaque cas, les auteurs ont corrélé la diminution d'allongement à la rupture à l'accumulation de produits carbonylés (Figure 16).

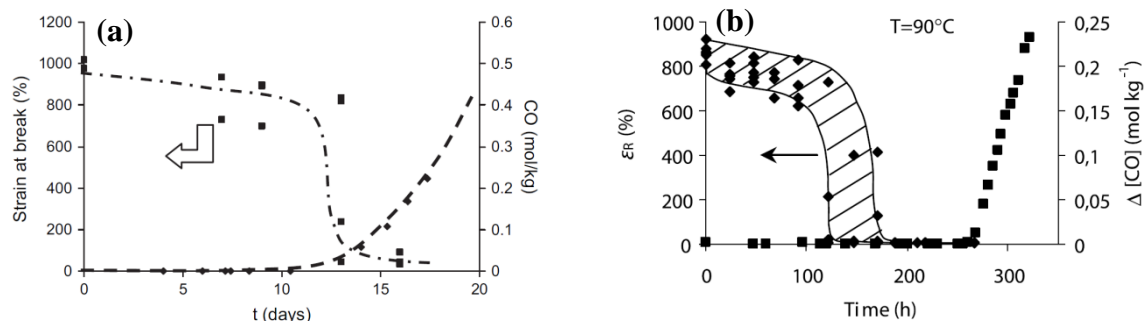


Figure 16 : (a) Evolution de la déformation à rupture et de la concentration en produits carbonylés lors de la thermo-oxydation (a) d'un HPDE à 80 °C [28] ; (b) d'un PP à 90 °C [51].

Dans le cas du polyéthylène, ils ont observé que la fragilisation du matériau, illustré par la chute drastique de l'allongement à la rupture, intervient pour une concentration en produits carbonylés (mesurée à 1720 cm⁻¹) d'environ 0,1 mol.kg⁻¹. Ils ont déterminé une masse molaire critique M_c d'environ 90 kg.mol⁻¹, à partir de laquelle la fragilisation du matériau, et donc la perte des propriétés mécaniques interviendrait. Concernant le polypropylène, les temps d'induction correspondant au passage d'un régime ductile à fragile (critère mécanique) et à l'accumulation de produits carbonylés (critère chimique) ont été déterminés et comparés à

plusieurs températures. Les auteurs ont alors observé que la fragilisation du matériau intervenait toujours avant l'apparition des produits carbonylés [51].

I.2.1.3.b) Propriétés électriques

Le polyéthylène est caractérisé par l'absence de composants polaires, et particulièrement d'électrons libres au sein de ses liaisons carbone – carbone ou carbone – hydrogène, ce qui en fait un excellent isolant électrique. De plus, ces liaisons sont caractérisées par un manque de polarisabilité, dotant le polyéthylène d'une très bonne inertie aux effets des champs électriques. La résistivité est une grandeur illustrant la capacité d'un matériau à s'opposer à un courant électrique appliqué. Elle est par exemple supérieure à $10^{16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un polyéthylène basse densité contre $1,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour l'aluminium, matériau très conducteur [24]. La réticulation du polyéthylène possède l'avantage de conserver les très bonnes propriétés électriques inhérentes au polyéthylène [15,17], tout en améliorant ses propriétés thermo-mécaniques. Cependant, Zhu *et al.* [52] ont montré que les sous-produits générés par la réticulation par un peroxyde pouvaient jouer le rôle de porteurs de charge, et leur présence induisait ainsi une augmentation de la conductivité et donc une diminution des propriétés diélectriques du matériau.

L'impact de la thermo-oxydation sur les propriétés électriques du polyéthylène a largement été étudié dans la littérature [20,44,48,53–56]. Mecheri *et al.* [48] et Nedjar *et al.* [55] ont notamment montré que la thermo-oxydation d'un polyéthylène réticulé entre 80 °C et 140 °C conduisait à une diminution de la résistivité du matériau, qu'ils ont attribué à une diminution de la viscosité du polymère, entraînant une plus grande mobilité des porteurs de charge. D'autre part, Cimbala *et al.* [54] ont interprété la perte des propriétés diélectriques d'un polyéthylène réticulé par la formation de produits d'oxydation polaires.

I.2.2. Terpolymère Ethylène-Propylène-Diène Monomère (EPDM)

Les copolymères éthylène-propylène (EP), au même titre que le polyéthylène, font partie de la famille des polyoléfines. Ils sont considérés comme des élastomères spéciaux. Il est d'usage de faire la distinction entre les copolymères EPR (Ethylene Propylene Rubber), qui sont constitués de deux monomères éthylène et propylène, et les terpolymères EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), qui sont composés de trois monomères, éthylène, propylène et un diène. Les diènes couramment utilisés pour la synthèse des EPDM sont le dicyclopentadiène (DCPD),

l'éthylidène norbornène (ENB), le vinyl norbornène (VNB), et l'hexa-1,4-diène (HD) (Figure 17). Un exemple de polymère EPDM avec le diène ENB est donné en Figure 18.

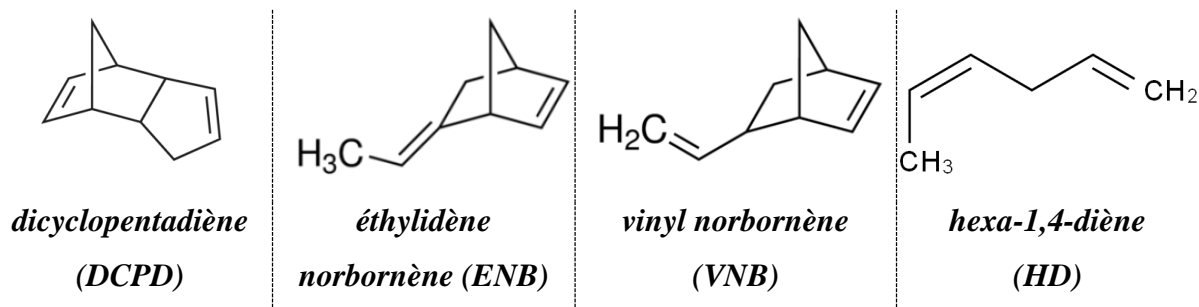


Figure 17 : Diènes communément utilisés dans la synthèse des EPDM.

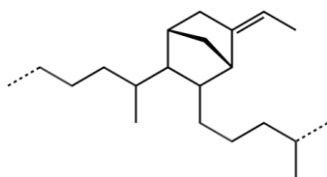


Figure 18 : Exemple de polymère EPDM avec un diène ENB.

Les élastomères EPDM sont caractérisés par des taux de motifs éthylène généralement compris entre 45 et 85 %, avec des taux de diène dépassant rarement les 12 %. Les EPR possèdent la particularité de ne pouvoir être réticulés que par voie peroxyde, alors que les EPDM peuvent également être réticulés par voie soufre, grâce à la partie diène qui fournit des sites spécifiques favorisant la réticulation.

Il a été établi par Gilbert *et al.* [57] que le taux de cristallinité de différents EPDM dépendait du ratio éthylène/propylène du matériau. En effet, les auteurs ont montré que plus la teneur en polypropylène était élevée, plus le taux de cristallinité était faible. Ils ont également remarqué qu'à teneur en éthylène constante, la distribution aléatoire des motifs éthylène et propylène jouait un rôle dans la cristallinité du terpolymère. D'autre part, l'analyse DSC a mis en évidence la formation d'un double pic endothermique après stockage à température ambiante (Figure 19).

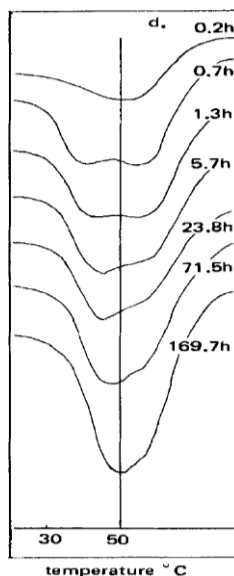


Figure 19 : Thermogrammes DSC d'un EPDM (Intolan 260) stocké à température ambiante pendant plusieurs heures [49].

Ce phénomène est expliqué par une première cristallisation du matériau, qui a lieu lors du refroidissement du polymère après sa mise en œuvre, et une deuxième cristallisation plus lente après stockage du matériau à température ambiante. Au fur et à mesure de la réorganisation des cristallites à température ambiante, ce second pic augmente en taille et se déplace vers les hautes températures, finissant ainsi par se superposer au premier pic.

L'utilisation de ces élastomères est largement répandue en tant qu'isolant électrique en câblerie, au même titre que le polyéthylène réticulé. Le principal avantage de ces matériaux est leur flexibilité. En effet, leur comportement de type élastomère leur confère une grande commodité de manipulation dans les installations électriques.

Dans les parties suivantes, on s'intéressera à l'impact de la thermo-oxydation du terpolymère EPDM à différentes échelles.

1.2.2.1. Modifications de la structure chimique

Delor *et al.* [58] ont étudié la thermo-oxydation à 80 °C d'un matériau EPDM réticulé (motif diénique ENB < 5 %). La formation des produits d'oxydation au cours du vieillissement a été suivie par spectroscopie infrarouge en mode réflectance totale atténuée (FTIR-ATR).

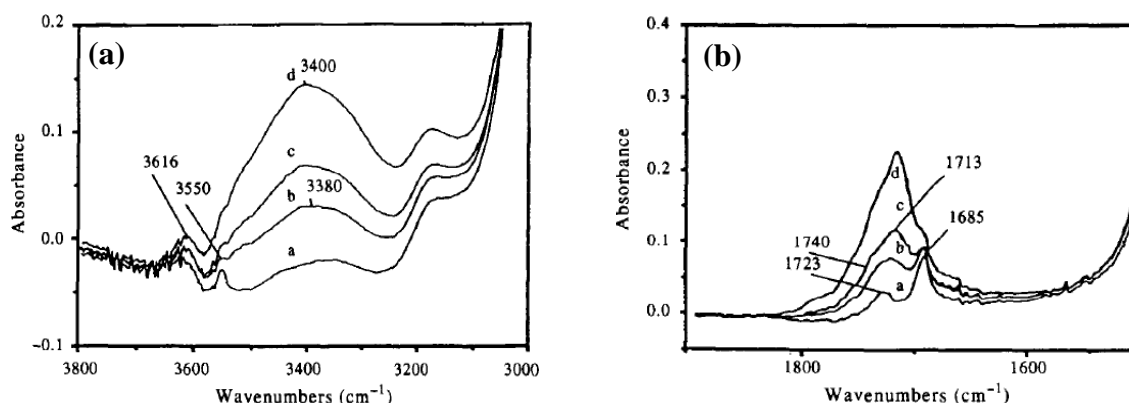


Figure 20 : Spectres FTIR-ATR d'un EPDM (a) dans la région des hydroxyles ; (b) dans la région des carbonyles lors de la thermo-oxydation à 80 °C pendant 0 h, 16 h, 24 h et 39 h (a, b, c et d, respectivement) [58].

Dès le début de l'oxydation, on observe l'apparition d'hydroperoxydes (3550 cm^{-1}), d'alcools (3616 cm^{-1}) et de groupes carbonyles insaturés (1685 cm^{-1}) et saturés (1695 cm^{-1}). Tout au long du vieillissement, la formation progressive d'alcools (3400 cm^{-1}), d'acides carboxyliques (1713 cm^{-1}), de cétones saturées (1723 cm^{-1}) et d'esters (1740 cm^{-1}), produits d'oxydation classiques des copolymères d'éthylène, a été observé. Les mêmes attributions ont été effectuées par Rivaton *et al.* [6], accompagnées de l'attribution d'une bande supplémentaire correspondant aux lactones γ à 1785 cm^{-1} . Delor *et al.* [58] ont également observé une diminution de la bande à 808 cm^{-1} , typique des insaturations du motif ENB, au profit de l'apparition d'une nouvelle bande à 870 cm^{-1} , caractéristique de la formation de groupes oxydés ($-\text{OOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$). Une partie des insaturations du motif ENB est probablement aussi détruite par des réactions de saturations avec des radicaux alentours. Un exemple de réactivité du motif $\text{C}=\text{C}$ est donné en Figure 21.

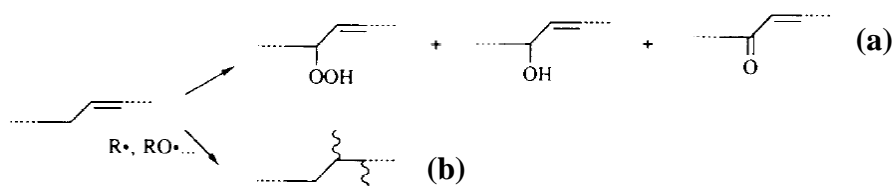


Figure 21 : Réactivité du motif $\text{C}=\text{C}$: (a) formation de groupements oxydés en position alpha ; (b) destruction des insaturations du motif ENB par réaction de saturation [58].

Il est intéressant de noter que le mécanisme de thermo-oxydation d'un copolymère éthylène – propylène est inspiré de celui de la thermo-oxydation du polyéthylène et de celui du polypropylène. Ce dernier a été proposé en 1994 par Vaillant *et al.* [59]. La formation majoritaire d'acides carboxyliques, détectables à 1713 cm^{-1} et également dans le cas de la

fraction insoluble avec une diminution du taux de gonflement du polymère, qu'ils ont attribué à un phénomène de réticulation (Figure 23).

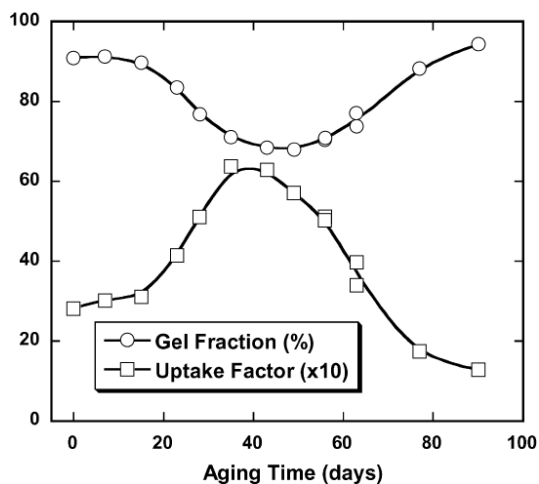


Figure 23 : Evolution de la fraction de gel et du taux de gonflement d'un EPDM formulé au cours de la thermo-oxydation à 140 °C [60].

Une compétition entre coupures de chaînes et réticulation a également été observée récemment par Li *et al.* [61] lors de la thermo-oxydation d'un EPDM. Les auteurs ont cependant démontré le phénomène de réticulation comme étant prédominant.

Au contraire, Ben Hassine [62] a montré que la coupure de chaînes était le phénomène prédominant. En effet, il a déterminé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) les masses molaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w d'une matrice EPDM au cours de la thermo-oxydation à 70, 130 et 170 °C (Figure 24 (a)). Grâce aux équations de Saito [47] mentionnées précédemment (Equations 4 et 5), l'auteur a pu estimer la concentration en ponts de réticulation (X) et la concentration en coupures de chaînes (S) (Figure 24 (b)).

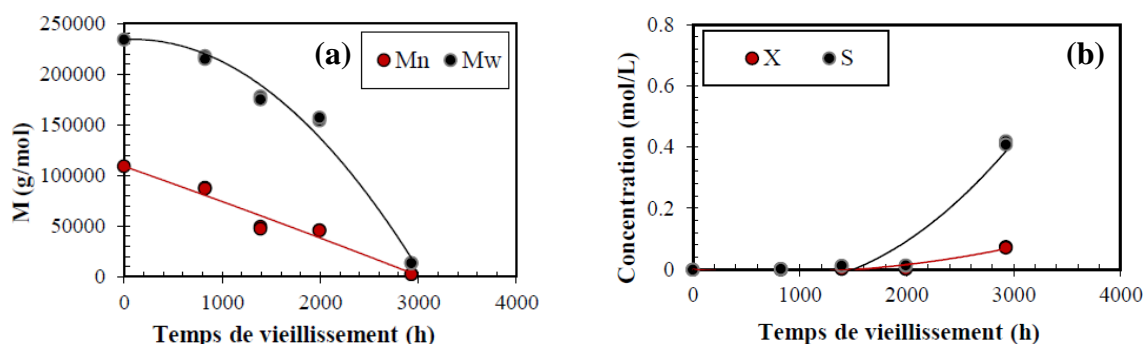


Figure 24 : Evolution (a) des masses molaires moyennes M_n et M_w ; (b) de la concentration molaire en ponts de réticulation (X) et en coupures de chaînes (S) au cours de la thermo-oxydation à 70 °C d'une matrice EPDM [62].

Les résultats ont montré, quelle que soit la température étudiée, une diminution des masses molaires moyennes M_n et M_w au cours de la thermo-oxydation, ainsi qu'une prédominance du nombre de coupures de chaînes par rapport au phénomène de réticulation.

I.2.2.2.b) Comportement thermo-mécanique aux faibles déformations

Delor-Jestin *et al.* [63] ont étudié par DMTA la modification des propriétés viscoélastiques d'un EPDM formulé (additifs : noir de carbone, oxyde de zinc, huile paraffinique) et réticulé par un peroxyde lors de la thermo-oxydation à 150 °C, et particulièrement l'évolution du module de conservation E' et du facteur de perte $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ (Figure 25).

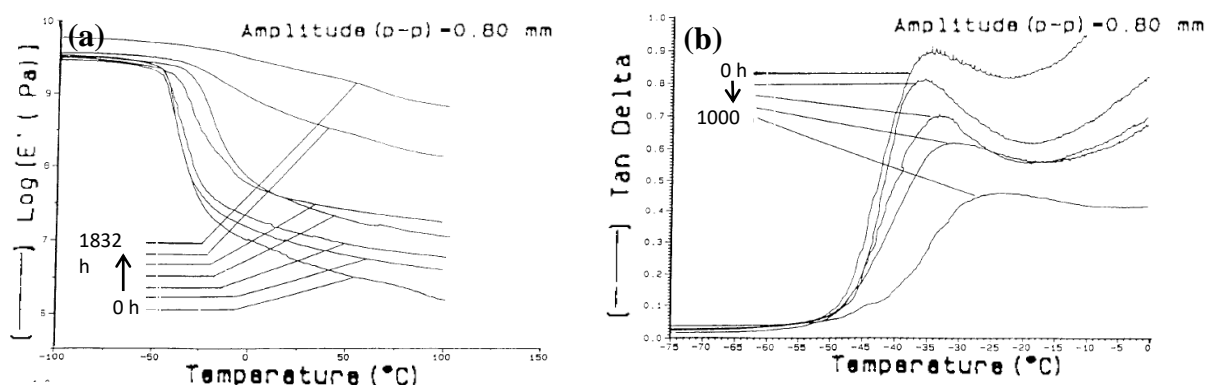


Figure 25 : Evolution du module de conservation E' (a) et du facteur de perte $\tan \delta$ (b) lors de la thermo-oxydation à 150 °C d'un EPDM formulé et réticulé [50].

On remarque une augmentation du module de conservation E' au plateau caoutchoutique, ainsi qu'une diminution d'intensité du pic de $\tan \delta$ et un décalage vers les hautes températures. On rappelle que le pic de $\tan \delta$ traduit le phénomène de relaxation α , qui correspond à des mouvements moléculaires au sein de la chaîne principale, et est ainsi généralement assimilé au passage de la température de transition vitreuse T_g du polymère [64]. Ces évolutions traduisent alors une baisse de mobilité moléculaire des chaînes, les mouvements de chaînes devenant de plus en plus difficiles, il en résulte une augmentation de la rigidité du matériau. Les auteurs ont attribué ce phénomène à une réticulation du matériau pendant la thermo-oxydation. Des résultats similaires ont également été observés par Chailan *et al.* [65].

Les travaux de Tomer *et al.* [66] ont aussi mis en évidence la réticulation des matériaux lors de leur oxydation. En effet, différents types de vieillissement (thermique à 100 °C, photochimique et chimique d'un EPDM formulé et réticulé, conduisent à une augmentation de la dureté Shore A (Figure 26 (a)). Par DSC-thermoporosimétrie, ils ont également montré une diminution de la distribution de taille de pores, donc de la largeur des mailles, illustrant une densification du réseau (Figure 26 (b)).

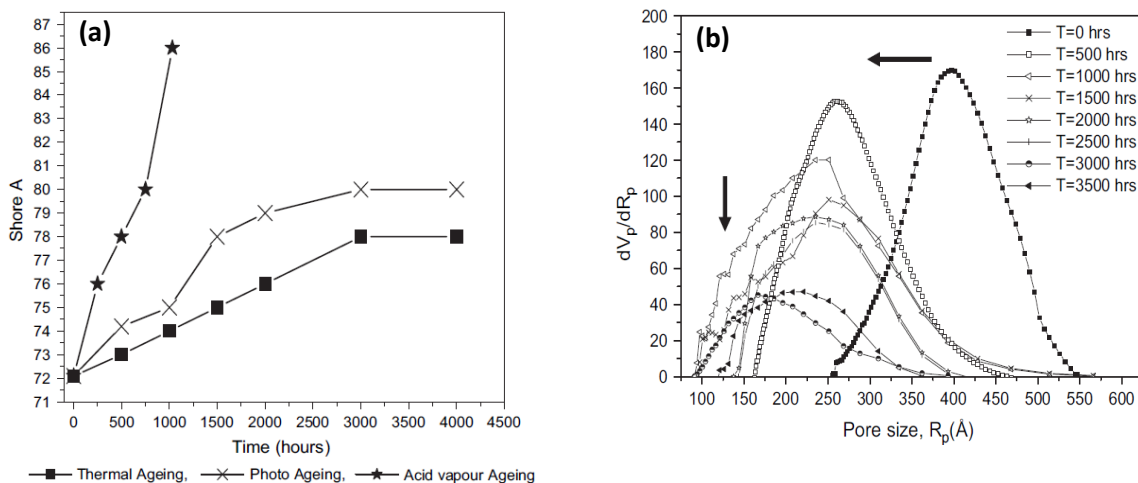


Figure 26 : (a) Evolution de la dureté Shore A après différents types de vieillissement pour un EPDM formulé et réticulé ; (b) Distribution de la taille des mailles obtenues par thermoporosimétrie après thermo-oxydation à 100 °C [66].

I.2.2.3. Modification des propriétés fonctionnelles

I.2.2.3.a) Propriétés mécaniques

Clavreul *et al.* [67] ont étudié la thermo-oxydation de 90 à 150 °C d'un EPDM formulé (noir de carbone 40 %, autres additifs 10 %). Ils se sont notamment intéressés à l'évolution de l'allongement à la rupture et à la résistance à la traction au cours du vieillissement (Figure 27).

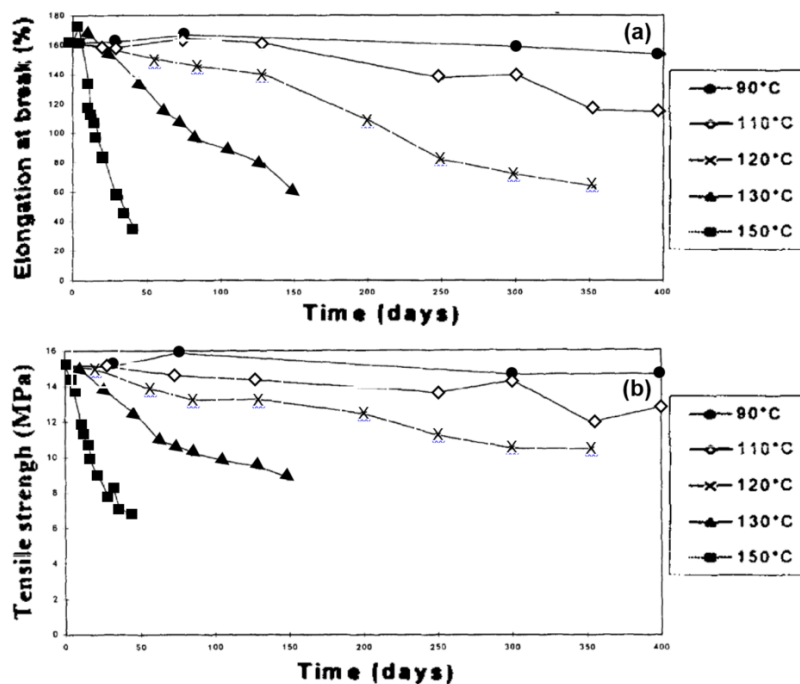


Figure 27 : Evolution des propriétés mécaniques d'un EPDM au cours de la thermo-oxydation à 90°C, 110, 120, 130 et 150 °C : (a) allongement à la rupture ; (b) résistance à la traction [67].

On observe une diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction pour les quatre températures. Plus la température augmente, plus cette diminution est rapide et brutale. Ces évolutions sont attribuables à la prédominance du phénomène de coupures de chaînes.

Assink *et al.* [60] ont également observé l'évolution des propriétés mécaniques d'un EPDM thermo-oxydé à 140 °C (Figure 28).

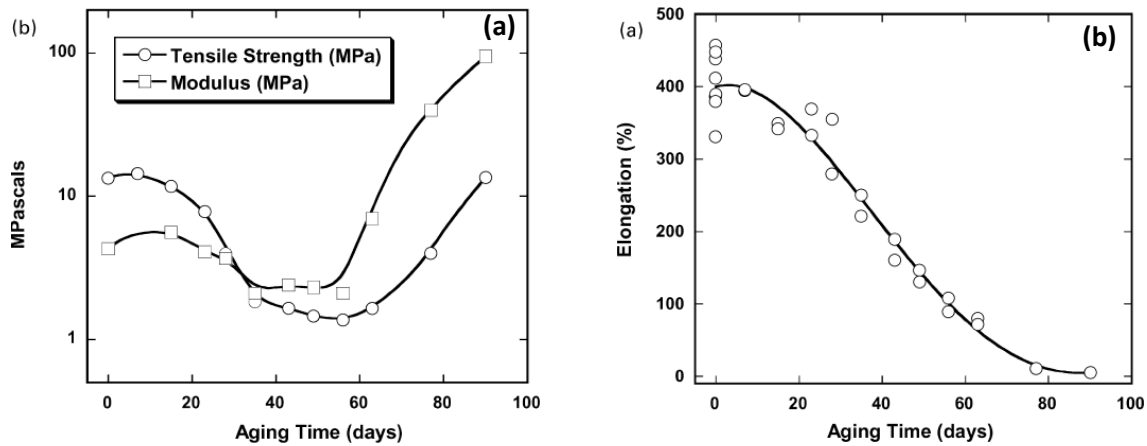


Figure 28 : Evolution des propriétés mécaniques d'un EPDM formulé au cours de la thermo-oxydation à 140 °C (a) résistance à la traction et module d'Young ; (b) allongement à la rupture [60].

Dans les cinquante premières heures de vieillissement, la résistance à la traction ainsi que le module d'Young diminuent, illustrant ainsi un phénomène de coupures de chaînes, puis de 50 h à 90 h, ces deux propriétés augmentent simultanément, révélant cette fois un phénomène de réticulation. En revanche, et comme souvent observé dans le cas de l'oxydation des polymères, la chute de l'allongement à la rupture est continue sur tout le domaine de temps. Le suivi de propriétés mécaniques pertinentes permet donc de mettre en évidence la compétition entre ces deux mécanismes.

I.2.2.3.b) Propriétés électriques

Comme dans le cas du polyéthylène, l'impact de la thermo-oxydation sur les propriétés diélectriques des copolymères éthylène-propylène ou des terpolymères éthylène-propylène-diène a largement été étudié dans la littérature [64,65,68,69]. Par exemple, Chailan *et al.* [65] ont observé lors de l'étude par spectroscopie diélectrique de la thermo-oxydation d'un EPDM (réticulé ou non) à 135 °C, une augmentation de la valeur de $\tan \delta$ et donc une augmentation de la relaxation diélectrique α . En effet, l'apparition de produits d'oxydation polaires contribue à une élévation du nombre et de la mobilité des dipôles. Ehsani *et al.* [64] ont observé une diminution de la tension de claquage de 45 kV.mm⁻¹ à 32 kV.mm⁻¹ lors de la thermo-oxydation

d'un matériau EPDM à 100 °C pendant 600 heures. L'oxydation du matériau fait en effet diminuer la tension électrique minimale qui le rend conducteur, comme également observé par Hsu *et al.* [68].

I.3. Stabilisants thermiques

D'une manière générale, les stabilisants sont utilisés dans le but de maintenir le plus longtemps possible les propriétés initiales des polymères, que ce soit pendant leur fabrication, leur stockage, leur mise en œuvre ou leur utilisation. Ils visent ainsi à ralentir la dégradation du matériau. Il existe plusieurs grandes familles de stabilisants thermiques. Si l'on reprend le schéma standard d'auto-oxydation (BAS), il est alors possible de classer les stabilisants selon leur cible principale dans ce mécanisme (Figure 29) [70].

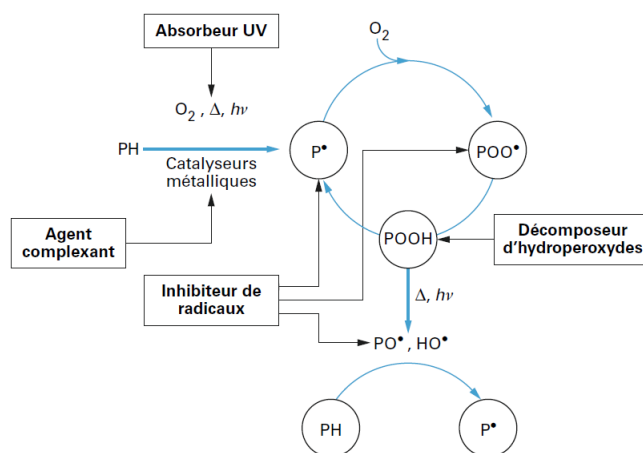


Figure 29 : Schéma général d'inhibition de l'oxydation des polymères [70].

Les différentes catégories de stabilisants seront détaillées dans les parties suivantes.

I.3.1. Inhibiteurs radicalaires

Les inhibiteurs de radicaux sont également appelés « antioxydants conventionnels » ou encore antioxydants primaires. Ils possèdent des atomes d'hydrogène très réactifs capables de capter des radicaux (P•, POO• ou PO•), induisant ainsi leur désactivation en espèces non radicalaires (Figure 30).

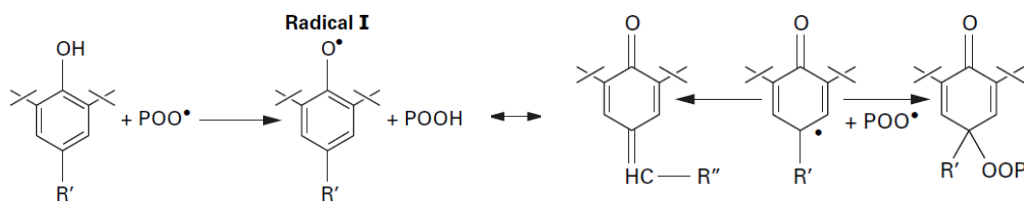


Figure 30 : Mécanisme de stabilisation des antioxydants phénoliques [70].

Ils peuvent être des antioxydants phénoliques, plus particulièrement des phénols encombrés comme l'hydroxytoluène butylé (BHT) ou encore le pentaerythritol tetrakis[3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionate, plus connu sous le nom commercial d'Irganox 1010. Les amines aromatiques, de type diphenylamine ou dihydroquinoline font également partie de la catégorie des antioxydants primaires (Figure 31).

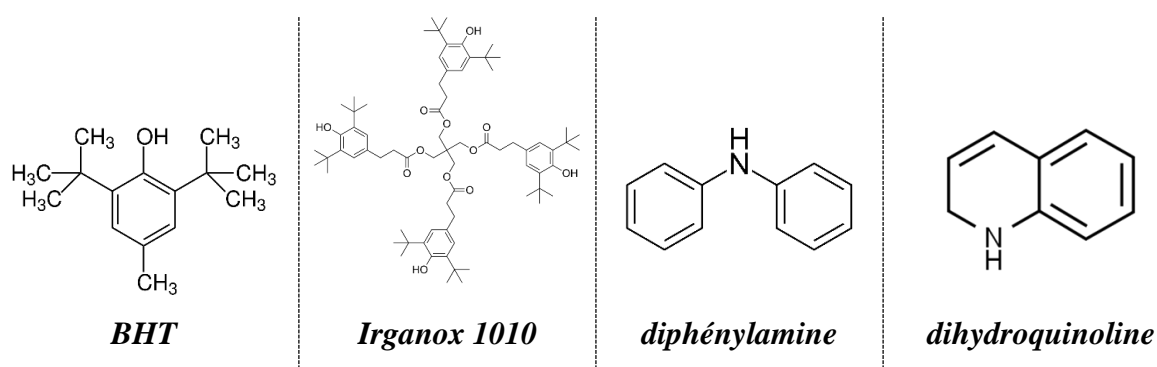


Figure 31 : Exemple d'antioxydants primaires ou familles couramment utilisés.

Les amines aromatiques ont l'inconvénient de créer des sous-produits colorés pouvant être gênants pour l'application visée. Elles sont donc généralement limitées aux applications où la coloration n'est pas gênante, par exemple dans les caoutchoucs chargés au noir de carbone.

Richaud [71] s'est intéressé à la cinétique de formation des produits carbonylés lors de la thermo-oxydation à 110 °C d'un polyéthylène non stabilisé et stabilisé avec l'Irganox 1010 (Figure 32).

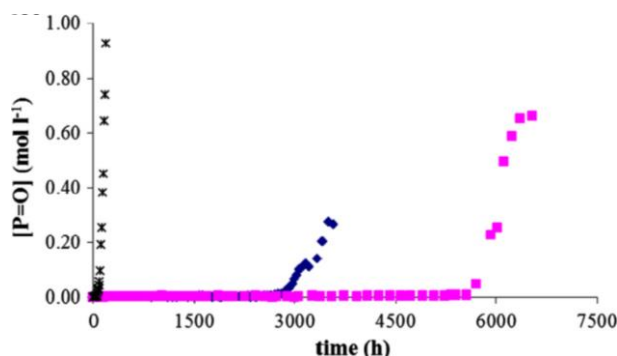


Figure 32 : Courbes cinétiques de formation de produits carbonylés [P=O] dans le cas de la thermo-oxydation sous air à 110 °C d'un PE pur (non stabilisé) (*), d'un PE + 0,1 % d'Irganox 1010 ® (♦) et d'un PE + 0,2 % d'Irganox 1010 ® (■).

Le rôle retardant de l'antioxydant est ici bien visible. En effet, l'ajout d'antioxydant (0,1 %) fait apparaître une période d'induction d'environ 2800 heures par rapport au matériau non stabilisé. De plus, en augmentant la concentration de 0,1 % à 0,2 % d'Irganox 1010 ® dans la matrice polymère, la période d'induction est rallongée environ d'un facteur 2.

I.3.2. Décomposeurs d'hydroperoxydes

Les décomposeurs d'hydroperoxydes sont également appelés antioxydants secondaires. La décomposition des hydroperoxydes étant une étape-clé dans la propagation de la réaction d'oxydation, leur neutralisation apparaît donc comme une autre stratégie de stabilisation efficace. Il existe deux principaux types de décomposeurs d'hydroperoxydes : les phosphites et les thioesters. Les phosphites réduisent les hydroperoxydes en alcools thermiquement stables, de manière stœchiométrique (Figure 33 (a)). Les thioesters, également appelés « thiosynergists » décomposent également les hydroperoxydes en alcools stables (Figure 33 (b)).

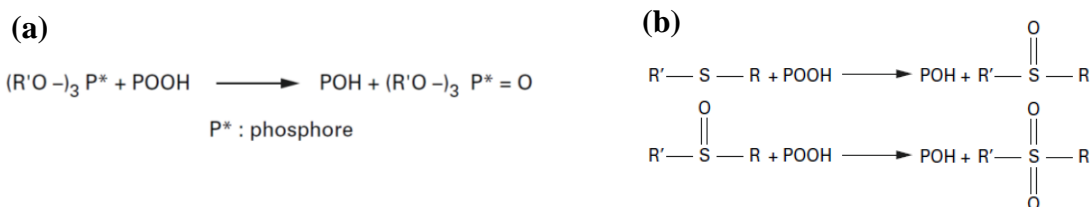


Figure 33 : Décomposition des hydroperoxydes par (a) les phosphites ; (b) les thioesters [70].

L'inconvénient principal des phosphites est leur grande sensibilité à l'hydrolyse. Ils peuvent en effet être transformés en dérivés acides les rendant alors inefficaces et pire, pouvant induire un effet de corrosion sur les équipements de mise en œuvre ou de stockage des polymères. Les

thioesters comprennent les familles des mercaptoimidazoles, des dialkyldithiocarbamates (de zinc et de nickel) et des thiodipropionates. Les sous-produits de décomposition des thioesters, contrairement aux phosphites, ont une action stabilisante donc plutôt bénéfique. Quelques antioxydants secondaires couramment utilisés sont représentés dans la Figure 34.

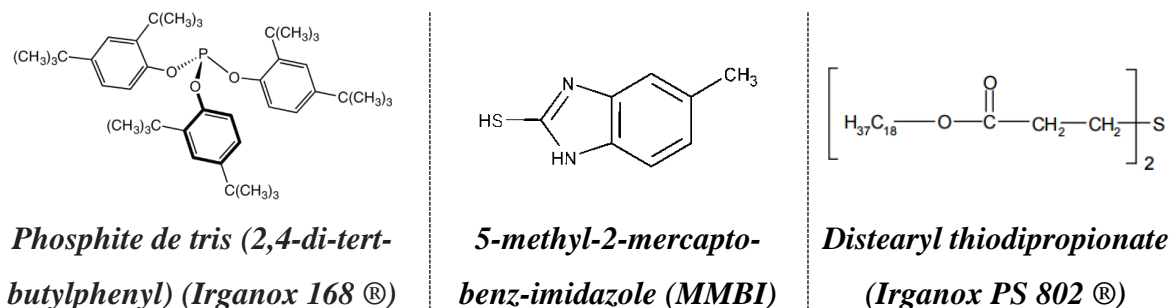


Figure 34 : Quelques antioxydants secondaires couramment utilisés.

I.3.3. Amines à encombrement stérique

Les amines à encombrement stérique ou HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) sont généralement utilisés en tant que stabilisants photochimiques, mais conviennent également comme stabilisants thermiques en tant qu'inhibiteurs radicalaires. Ils nécessitent une première phase d'activation pendant laquelle ils se transforment en leur forme active d'un dérivé nitroxy NO^\bullet (Figure 35 (a)) [70]. Les HALS vont ensuite agir de manière similaire aux inhibiteurs radicalaires en désactivant les radicaux instables en aminoéthers (Figure 35 (b)) [72].

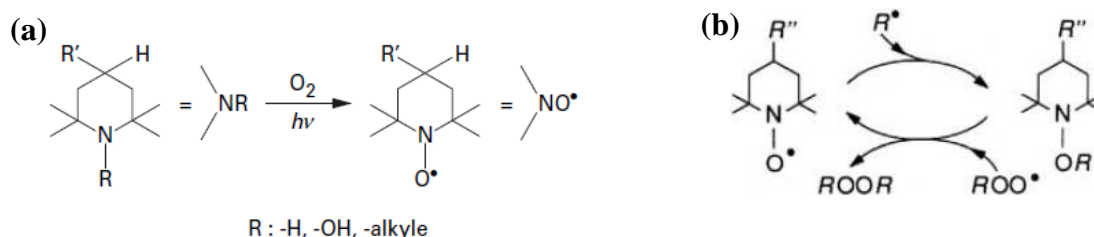


Figure 35 : (a) Formation du radical actif nitroxy NO^\bullet à partir de la 2,2,6,6-tétraméthyle pipéridine [70] ; (b) Mécanisme cyclique d'inhibition radicalaire des HALS [72].

L'avantage principal des HALS est leur mode d'action cyclique qui permet de régénérer le radical nitroxy. Les HALS sont ainsi efficaces même à faibles concentrations, puisqu'une seule molécule est capable de réagir plusieurs fois. Ils sont néanmoins plus chers que les antioxydants conventionnels. Un exemple de HALS couramment utilisé est donné en Figure 36.

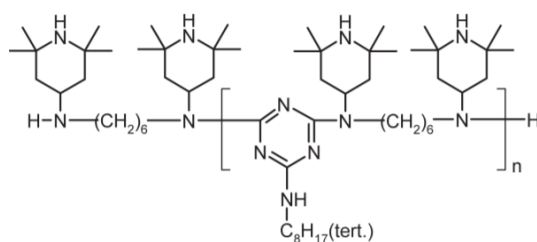


Figure 36 : Exemple de HALS couramment utilisé : Chimassorb 944.

I.3.4. Désactivateurs de métaux

Certains métaux de transition (cuivre, fer, chrome, cobalt, manganèse, nickel, titane) sont connus pour accélérer la dégradation des polymères par décomposition des hydroperoxydes ROOH en radicaux, par réaction directe avec le polymère, par activation de l'oxygène ou encore par action de la lumière [73]. Ces métaux peuvent provenir de résidus de catalyseurs métalliques (type Ziegler Natta) résultant de la polymérisation, ou par exemple provenir du contact du cuivre dans les matériaux utilisés en câblerie électrique. Le rôle des désactivateurs est de complexer les ions métalliques, notés M^{n+} , afin de les rendre inactifs. Les composés les plus utilisés sont des composés azotés de type hydrazine, hydrazone, hydrazide, oxamide, oxazole, triazole...

I.3.5. Systèmes de stabilisation

De manière à protéger de manière optimale un polymère, il est possible d'utiliser plusieurs antioxydants simultanément, de façon à ce que chacun ait une intervention ciblée sur les différentes étapes de l'oxydation. Un effet de synergie, plus qu'un effet de simple additivité des fonctions de chaque antioxydant, est alors recherché. Un antagonisme sera en revanche observé si l'efficacité d'un antioxydant est perturbée par la présence d'un autre. Ces effets sont dépendants de la proportion de chaque antioxydant par rapport à l'autre (Figure 37 (a)) [74]. Par exemple, un inhibiteur radicalaire de type phénol encombré et un décomposeur d'hydroperoxydes (de type phosphite ou thiol) conduisent généralement à une synergie assez importante dans le cas du polyéthylène [75–77]. Un exemple de synergie phénol-mercaptan est donné en Figure 37.

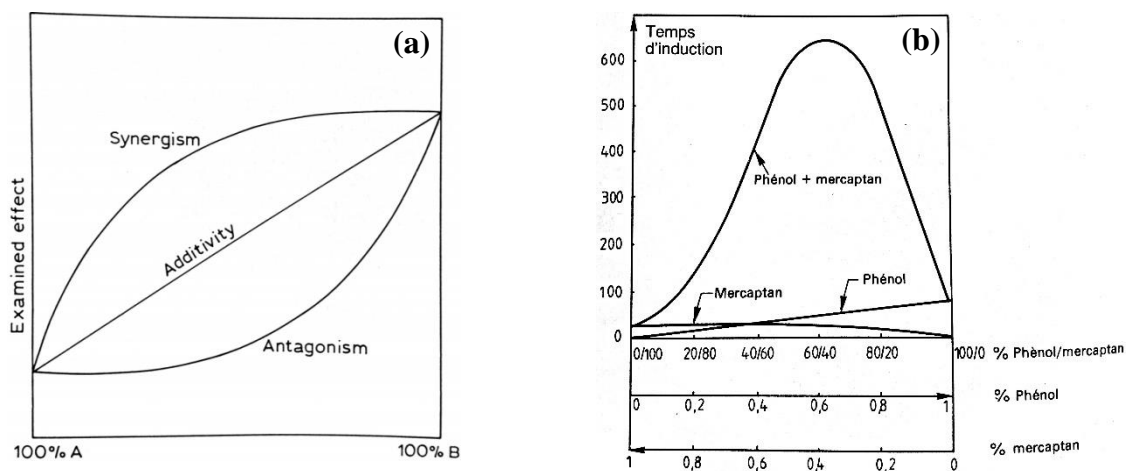


Figure 37 : Graphique présentant les notions de synergisme, d'additivité et d'antagonisme en fonction du pourcentage de stabilisants A et B [74].

Cet effet a également été observé dans le cas de la thermo-oxydation du polyéthylène avec un antioxydant de type phénolique (Irganox 1010) et un HALS (Tinuvin 622) [78]. En revanche, un effet antagoniste a été observé dans le cas du polyéthylène stabilisé par une amine encombrée (HALS) et du noir de carbone (utilisé ici en tant que capteur de radicaux) [79].

II. Prévision du comportement à long terme de matériaux polymères

II.1. Différents modèles de prévision de la durée de vie

Les études de vieillissement de matériaux polymères reposent de manière générale sur la méthode du vieillissement accéléré. Cette méthode permet l'accélération des phénomènes de vieillissement par rapport aux conditions d'utilisation réelles du matériau. Dans le cas du vieillissement thermique, on soumet donc généralement le matériau à des températures supérieures à sa température d'utilisation (en conditions de service), afin d'accélérer les phénomènes physico-chimiques, et on étudie son comportement à chaque température. Par extrapolation des résultats obtenus à haute température, il est donc théoriquement possible de prévoir le comportement du matériau à plus basse température, dans les conditions de service. La finalité de ces études est de prévoir la durée de vie des matériaux dans un environnement donné.

Il existe plusieurs modèles de prévision de la durée de vie qui seront explicités dans cette partie.

II.1.1. Loi de Montsinger

Les plus anciens travaux traitant de la durée de vie d'isolants électriques, utilisés pour les transformateurs de puissance, sont ceux de Montsinger [80,81] et datent de 1930. Le rôle d'un transformateur de puissance est d'adapter les valeurs de tension et donc de courant électrique entre les différents réseaux électriques. Il est constitué de deux enroulements, primaire et secondaire. Son isolation est constituée d'une huile minérale pour la partie liquide, et de cellulose pour la partie solide, aussi appelé « papier » (Figure 38).

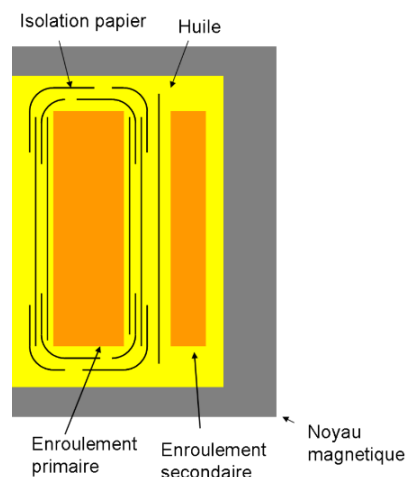


Figure 38 : Schéma simplifié de l'isolation d'un transformateur électrique.

Montsinger [80] s'est intéressé au vieillissement de l'isolation cellulosé dans l'huile, et particulièrement à l'effet de la température sur la durée de vie de ce matériau isolant. La durée de vie a été définie comme le temps nécessaire pour atteindre une diminution de la résistance à la traction, d'un certain pourcentage par rapport à sa valeur initiale. Des valeurs allant de 20 à 90 % de chute de la propriété ont été choisies. Un exemple est donné en Figure 39.

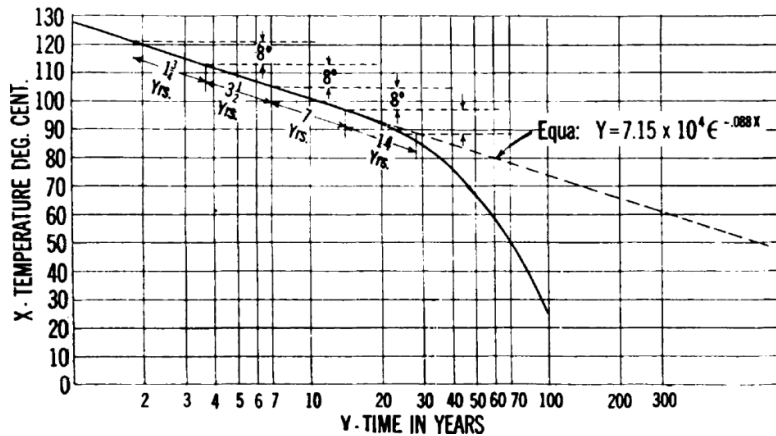


Figure 39 : Effet de la température sur la durée de vie de l'isolation à base de cellulose dans l'huile [80].

Montsinger a été établi une loi empirique qui stipule qu'une augmentation de la température de vieillissement de 8 °C correspond à un abaissement de la durée de vie du matériau de moitié. L'écriture mathématique de cette loi est la suivante :

$$\log t = 7,15 \times 10^4 e^{-0,088 T} \quad \text{Eq. (6)}$$

avec t la durée de vie précédemment définie (en années) et T la température (en degrés centigrade).

On observe que de 90 à 130 °C, le comportement de l'isolation suit la « loi des 8 °C » de Montsinger, puisque la durée de vie augmente de moitié lorsque la température baisse de 8 °C. A partir d'un certain point (environ 20 ans, 90 °C), un fléchissement de la courbe est observé, jusqu'à atteindre une durée de vie de 100 ans à 25 °C. Montsinger a alors émis un regard critique envers ce dernier résultat, car cette durée de vie de 100 ans, même à température ambiante, lui semblait surestimée. Toutefois, la loi serait valide dans la gamme de température 90 – 130 °C, et ce serait également le cas pour des vieillissements réalisés dans l'air, au même titre que dans l'huile, bien qu'un vieillissement plus rapide dans l'huile ait été observé.

La loi de Montsinger est connue de tous les praticiens du vieillissement thermique, qu'ils soient industriels ou universitaires. Elle est particulièrement attractive pour les industriels puisqu'elle fournit une loi extrêmement simple à retenir et à appliquer pour estimer la durée de vie d'un

matériau à une température donnée. Elle reste une référence encore utilisée par de nombreux praticiens.

Quelques années après les travaux de Montsinger, en 1942 Clark [82] s'est également intéressé au vieillissement thermo-oxydatif de l'isolation cellulose dans l'huile, pour des applications dans des appareils destinés à la haute tension. Il a défini deux critères pour évaluer la durée de vie du matériau : le premier correspond à la perte de 50 % de la résistance à la traction, et le deuxième à 100 % de perte de cette propriété. Il a alors étudié la validité de la loi de Montsinger en traçant l'élévation de température nécessaire pour doubler la vitesse de dégradation du matériau, autrement dit pour diminuer de moitié sa durée de vie, et ce à plusieurs températures de vieillissement (Figure 40).

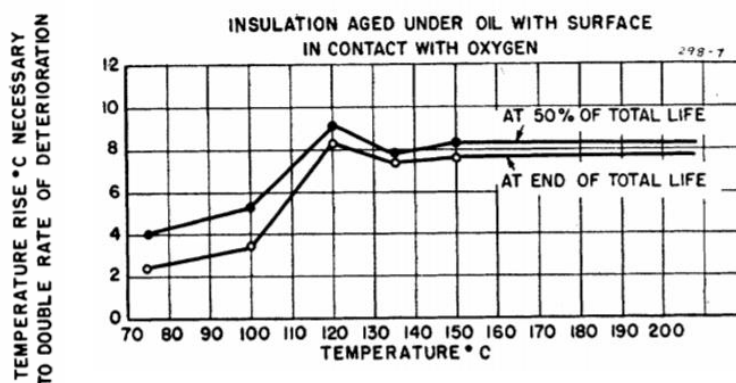


Figure 40 : Élévation de température nécessaire pour doubler la vitesse de dégradation de l'isolation cellulose en fonction de la température [82].

L'auteur a alors constaté qu'à des températures supérieures ou égales à 120 °C, une augmentation de 8 à 10 °C est nécessaire pour réduire la durée de vie du matériau de moitié, comme énoncé par la loi de Montsinger. En revanche, à des températures inférieures à 120 °C, l'effet de la température sur la vitesse de dégradation est beaucoup plus marqué. Il faut par exemple une élévation de seulement 2,5 °C et 4 °C pour atteindre 100 % et 50 % de perte de la propriété mécanique initiale, respectivement. Selon Clark, la loi de Montsinger est donc potentiellement applicable pour des températures supérieures ou égales à 120 °C et jusqu'à 200 °C.

On voit alors déjà apparaître toute la difficulté quant à la détermination du domaine de validité de la loi de Montsinger, estimée entre 90 et 130 °C par ce dernier, puis reconsidérée entre 120 et 200 °C par Clark.

En 1948, Dakin [83] propose une expression différente de la loi de Montsinger, basée sur les mêmes principes que ceux de la cinétique chimique, généralement appliquée aux réactions élémentaires :

$$K_0 = A e^{-\frac{B}{T}} \quad \text{Eq. (7)}$$

avec K_0 la constante de vitesse, A et B des constantes et T la température absolue (K).

Il a alors tracé l'élévation de température nécessaire pour doubler la vitesse de dégradation de l'isolation cellulose en fonction de la température de vieillissement, tout en faisant intervenir différentes valeurs de la constante B , également appelée coefficient de température (Figure 41).

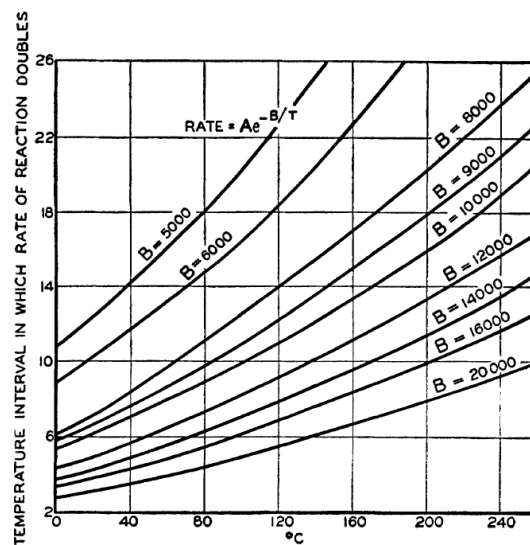


Figure 41 : Élévation de température nécessaire pour doubler la vitesse de dégradation de l'isolation cellulose en fonction de la température de vieillissement, pour différentes valeurs de constante B [83].

Contrairement à la loi de Montsinger qui utilise un coefficient de température unique (0,088), Dakin met ici en évidence le fait qu'il serait incorrect d'utiliser le même coefficient de température sous toutes les conditions, puisque chaque vitesse de dégradation pourrait avoir un coefficient de température différent.

II.1.2. Loi d'Arrhenius

De nos jours, la méthode la plus utilisée pour prévoir le comportement thermique des matériaux à long terme repose sur la loi d'Arrhenius. A l'origine, la loi fut établie en 1889 par Svante August Arrhenius pour la cinétique chimique dans son article intitulé « On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids » [84]. Cette loi empirique établit une relation entre la vitesse d'une réaction chimique élémentaire et la température. Reprise dans le domaine du

vieillessement de matériaux, elle permet l'extrapolation de résultats obtenus à haute température afin de prédire la durabilité du matériau à basse température, ou à sa température d'usage. Cette loi se définit ainsi :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. (8)}$$

avec k la constante de vitesse, A le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température absolue (K).

L'équation se linéarise de la manière suivante :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (9)}$$

Cette loi cinétique est à l'origine associée à une réaction chimique élémentaire. La transposition de cette loi de cinétique chimique au vieillissement thermique implique l'hypothèse selon laquelle la cinétique globale est gouvernée par un seul processus élémentaire, qui impose la vitesse de réaction globale. La réaction globale ainsi considérée peut être d'ordre 0, 1 ou 2.

II.1.3. Modèles cinétiques

Il y a déjà plusieurs dizaines d'années, l'équipe de Verdu du laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM) de Paris, s'est intéressée à la modélisation cinétique du phénomène de thermo-oxydation des matériaux polymères. Cette approche non-empirique a été motivée par la volonté de s'affranchir de l'une des hypothèses implicites à l'utilisation de la loi d'Arrhenius : celle selon laquelle le phénomène de thermo-oxydation serait assimilable dans son ensemble à un phénomène chimique élémentaire, avec une constante de vitesse k unique ou « apparente ». Cette méthode vise alors à modéliser chaque étape de la thermo-oxydation en tant qu'acte chimique élémentaire, et à déterminer une constante de vitesse k pour chacune de ces étapes, pour lesquelles la cinétique obéirait à la loi d'Arrhenius.

Cette méthodologie a été appliquée, par exemple, au polyéthylène dans les travaux de Colin *et al.* [85]. Les auteurs ont d'abord établi un schéma mécanistique standard lié à la thermo-oxydation du polyéthylène (Figure 42).

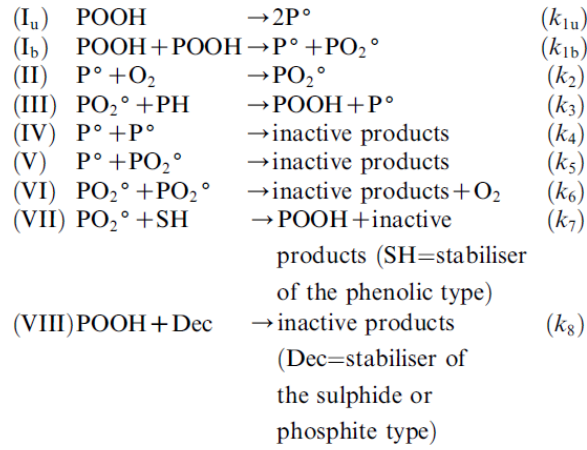


Figure 42 : Schéma standard d'oxydation proposé par Colin et al. [85] pour la thermo-oxydation du polyéthylène.

Les étapes (I_a) et (I_b) correspondent à l'étape d'amorçage à partir de la décomposition unimoléculaire et bimoléculaire des hydroperoxydes (POOH), respectivement. Les étapes (II) et (III) illustrent la propagation des radicaux P• et donc la propagation de la réaction. La terminaison de la réaction se fait par les étapes (IV), (V) et (VI). La présence de stabilisants primaire et secondaire a également été incluse dans le mécanisme avec les étapes (VII) et (VIII), respectivement. Un système d'équations différentielles a alors pu être établi à partir de ce schéma standard d'oxydation (Figure 43).

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = 2k_{1a}[POOH] + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[O_2][P^\circ] + k_3[PH][PO_2^\circ] - 2k_4[P^\circ]^2 - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] \quad (1)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2} - k_2[O_2][P^\circ] + k_6[PO_2^\circ]^2 \quad (4)$$

$$\frac{d[SH]}{dt} = D_{SH} \frac{\partial^2 [SH]}{\partial x^2} - k_7[SH][PO_2^\circ] \quad (5)$$

$$\frac{d[PO_2^\circ]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[O_2][P^\circ] - k_3[PH][PO_2^\circ] - k_5[P^\circ][PO_2^\circ] - 2k_6[PO_2^\circ]^2 - k_7[SH][PO_2^\circ] \quad (2)$$

$$\frac{d[Dec]}{dt} = D_{Dec} \frac{\partial^2 [Dec]}{\partial x^2} - k_8[Dec][POOH] \quad (6)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -k_{1a}[POOH] - 2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PH][PO_2^\circ] + k_7[SH][PO_2^\circ] - k_8[Dec][POOH] \quad (3)$$

$$\frac{d[PH]}{dt} = -\gamma_{1a}k_{1a}[POOH] - \gamma_{1b}k_{1b}[POOH]^2 - k_3[PH][PO_2^\circ] \quad (7)$$

Figure 43 : Système d'équations différentielles issu du schéma mécanistique standard [85].

Ce système a ensuite été réduit en effectuant plusieurs hypothèses (par exemple suppression des stabilisants, oxygène en excès et faible taux de conversion...). Les paramètres cinétiques du modèle ont alors été déterminés à partir de données expérimentales, issues de mesures de consommation d'oxygène et de profils d'oxydation, obtenus lors d'essais de vieillissement thermique accéléré (Figure 44).

Initial concentrations (mol l ⁻¹)		Rate constants (s ⁻¹ or l mol ⁻¹ s ⁻¹)						
[PH]	[POOH] ₀	k _{1u}	k _{1b}	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆
60	9.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻⁸	1.8 × 10 ⁻⁵	10 ⁸	9.1 × 10 ⁻¹	8.0 × 10 ¹¹	2.3 × 10 ¹¹	5.6 × 10 ⁸

Figure 44 : Paramètres cinétiques du modèle déterminés pour la thermo-oxydation à 100 °C du PE [85].

Une fois ces paramètres déterminés, la prévision de la durée de vie du matériau en question est alors possible en choisissant ensuite un critère de fin de vie pertinent, qu'il est possible de relier au modèle cinétique.

L'utilisation de modèles cinétiques non seulement comme outil de compréhension des mécanismes d'oxydation des matériaux polymères mais aussi comme outil de prévision de la durée de vie a été largement reportée dans la littérature [9,86–89].

II.2. Différentes méthodes de prévision de la durée de vie

II.2.1. Application de la loi d'Arrhenius classique

Afin de déterminer expérimentalement la constante de vitesse k liée à la réaction, on l'associe généralement à un temps t nécessaire pour atteindre une certaine valeur d'une propriété P suivie au cours du vieillissement (Figure 45 (a)). La valeur de propriété choisie est appelée le « critère de fin de vie » ou « critère limite ». Il est alors possible de tracer le logarithme du temps t pour atteindre cette valeur de propriété en fonction de l'inverse de la température absolue : $\ln(t) = f(\frac{1}{T})$ (Figure 45 (b)).

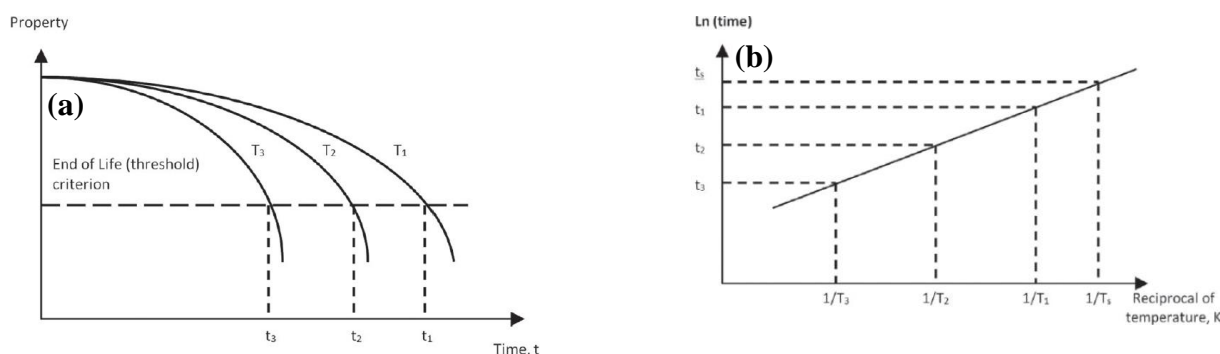


Figure 45 : (a) Evolution d'une propriété choisie P en fonction du temps de vieillissement à trois températures T_1 , T_2 et T_3 ; (b) Tracé du logarithme du temps t pour atteindre le « critère de fin de vie » en fonction de l'inverse de la température [90].

On considère que la loi d'Arrhenius est vérifiée dans le domaine de température étudié lorsque les points expérimentaux s'alignent sur une droite. La valeur de l'énergie d'activation est alors directement accessible à partir de la pente de la droite, égale à $\frac{-E_a}{R}$. L'utilisation de la loi

d'Arrhenius est préconisée par plusieurs normes, notamment celles de la Commission Electrotechnique Internationale (CEI), au travers des normes CEI-60216 [91] et CEI-60811 [92]. A titre d'exemple, citons les travaux de Le Huy *et al.* [93], qui ont suivi l'évolution de l'allongement à la rupture d'un copolymère acrylonitrile-butadiène hydrogéné lors de la thermo-oxydation entre 140 et 175 °C. Quatre critères de fin de vie ont été sélectionnés : une perte de l'allongement à la rupture de 10, 20, 30 et 40 % de la valeur initiale (Figure 46).

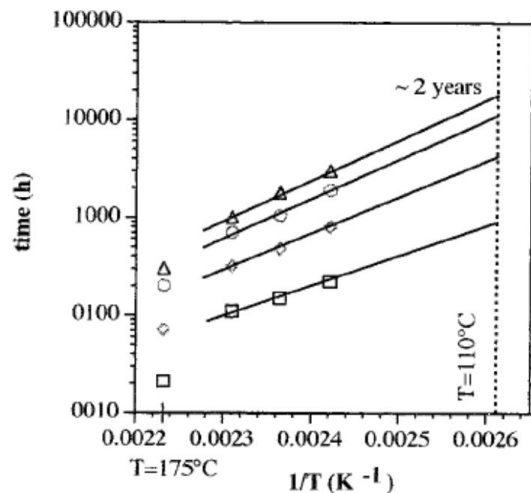


Figure 46 : Graphique d'Arrhenius des résultats d'allongement à la rupture, lors de la thermo-oxydation (140 – 175 °C), d'un copolymère acrylonitrile-butadiène hydrogéné, pour différents critères de fin de vie : 10 % (□), 20 % (◇), 30 % (○) et 40 % (△) de perte de la valeur d'allongement initiale [93].

En écartant volontairement le point à plus haute température (175 °C), les auteurs ont, par exemple, estimé une prévision de durée de vie du matériau d'environ 2 ans à 110 °C, en choisissant comme critère limite la perte de 40 % de l'allongement initial.

La méthodologie d'Arrhenius classique est encore appliquée dans les recherches actuelles, comme dans les travaux d'Alghamdi *et al.* [94] de 2020. Les auteurs ont étudié la thermo-oxydation de deux XLPE utilisés comme isolants en câblerie électrique, et ont déterminé des durées de vie d'environ 7 ans à 105 °C et 29 ans à 95 °C, en fixant comme critère de fin de vie mécanique, 50 % de perte de l'allongement à la rupture initial.

Il est essentiel de rappeler que l'utilisation de la loi d'Arrhenius implique l'acceptation de plusieurs hypothèses, énoncées ci-dessous [95] :

- d'un point de vue cinétique, on considère que le phénomène de vieillissement thermique est assimilable dans son ensemble et quelle que soit sa complexité, à un processus élémentaire, puisque la loi d'Arrhenius est par définition une loi cinétique applicable à une réaction chimique élémentaire ;

- la deuxième hypothèse est étroitement liée à la première : on considère alors que l'évolution de la propriété P suivie au cours du vieillissement est assimilable à une variable chimique, ce qui signifie que cette propriété se comporte comme la concentration d'une espèce chimique, justifiant ainsi l'utilisation de la loi cinétique en question ;
- par ailleurs, on considère que l'énergie d'activation E_a est constante sur toute la plage de température étudiée, ce qui sous-entend qu'il n'y a pas d'évolution du mécanisme de vieillissement avec la température.

II.2.2. Méthode de superposition temps/température

II.2.2.1. Principe

Un modèle plus récent de détermination de la dépendance en température d'un phénomène repose sur une analogie avec le principe de superposition temps/température. Cette méthode se base sur le modèle mathématique de Williams-Landel-Ferry (WLF) [96] :

$$\log(a_T) = \frac{a(T - T_0)}{b + (T - T_0)} \quad \text{Eq. (10)}$$

avec a_T « shift factor » (facteur de décalage) d'un isotherme déterminé à la température T , par rapport à l'isotherme déterminé à la température de référence T_0 , a et b constantes qui dépendent du matériau.

Ce modèle mathématique trouve son origine en rhéologie des polymères, pour l'étude de la dépendance en température de leurs propriétés viscoélastiques. Elle a ensuite largement été utilisée comme méthode de prévision de la durée de vie de matériaux polymères, notamment par l'équipe américaine de Celina, Wise, Gillen et Clough (Sandia National Laboratories) [97–101]. Prenons par exemple les travaux de Wise *et al.* [97] sur l'étude de la thermo-oxydation d'un copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR) à cinq températures allant de 64,5 à 125 °C. Les auteurs ont suivi l'évolution du rapport de l'allongement à la rupture au temps t (e) par l'allongement à la rupture initial (e_0) (Figure 47 (a)).

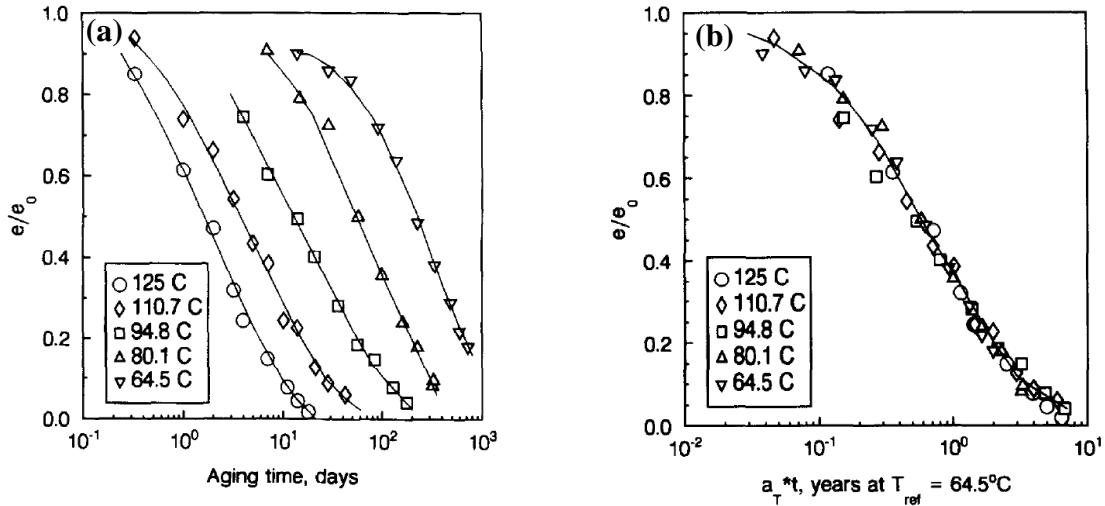


Figure 47 : (a) Evolution du rapport d'allongement à la rupture e/e_0 d'un copolymère NBR en fonction du temps de vieillissement à cinq températures ; (b) Superposition temps/température des résultats d'allongement à la rupture avec $T_{ref} = 64,5^\circ\text{C}$ [97].

Dans le régime permanent, pour chaque température, la vitesse de dégradation de la propriété suivie est constante tout au long du vieillissement. On peut alors supposer que le facteur de décalage a_T entre deux courbes $P = f(t)$ à deux températures, répond à une loi d'Arrhenius de type :

$$a_T = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{Eq. (11)}$$

avec a_T le facteur multiplicatif ou de décalage (shift factor), E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T_{ref} la température de référence.

La température de référence T_{ref} choisie est généralement la température la plus basse pour laquelle des données expérimentales ont été enregistrées. Pour chaque série de données à la température T , les temps expérimentaux t sont alors multipliés par un « shift factor » constant a_T , choisi empiriquement de manière à donner la meilleure superposition possible des données par rapport à la température de référence T_{ref} (par définition, à $T = T_{ref}$, $a_T = 1$). Ainsi, une courbe maîtresse a été obtenue (Figure 47 (b)). Il est important de noter que cette transposition n'est possible que si les courbes ont des formes similaires à toutes les températures, ce qui implique un même mécanisme de dégradation dans la gamme de température étudiée. L'équation d'Arrhenius a été ensuite appliquée aux shifts factors ainsi déterminés, en traçant $\log a_T$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ (Figure 48).

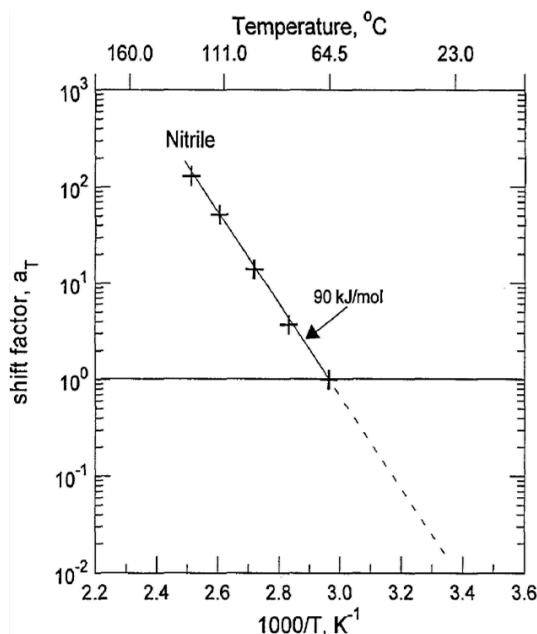


Figure 48 : Graphique d'Arrhenius des shifts factors a_T déterminés grâce à la superposition temps/température des données d'allongement à la rupture pour un polymère NBR thermo-oxydé [97].

Le tracé révèle un comportement linéaire, à partir duquel il est possible d'extraire une énergie d'activation $E_a = 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$, déterminée à partir de la pente. L'extrapolation du comportement de ce polymère NBR à des températures inférieures à $64,5 \text{ °C}$ (T_{ref}) semble alors possible (pointillés), toujours à condition d'être certain que le mécanisme thermo-oxydatif ne change pas selon la température.

La méthode Arrhenius classique évoquée dans la partie II.2., consiste en l'utilisation d'un seul point du tracé $P = f(t)$ pour chaque température (critère de fin de vie). C'est ce seul point qui est ensuite utilisé pour tester l'équation d'Arrhenius à plusieurs températures. Le principe de superposition temps/température lui, possède l'avantage d'utiliser l'intégralité de la courbe expérimentale : on vérifie donc la validité de la loi d'Arrhenius tout au long de la dégradation du matériau.

II.2.2.2. Application aux basses températures

Quel que soit le modèle utilisé pour la prévision du comportement thermique de matériaux polymères, la principale problématique reste toujours la même : quelle confiance accorder aux extrapolations effectuées en-dessous de la gamme de température étudiée ? Comment être certain du comportement arrhénien en dehors de cette gamme ? La solution intuitive de travailler à des températures plus faibles, en se rapprochant des températures d'intérêt (c'est-à-

dire celles en conditions d'usage du matériau), a l'inconvénient d'allonger considérablement les temps de vieillissement nécessaires pour observer des changements mesurables avec les techniques communément utilisées.

C'est pour répondre à cette problématique que l'équipe de Celina a, dès le milieu des années 1990, concentré ses recherches sur une nouvelle technique non seulement ultra-sensible à la dégradation, et donc utilisable à basse température, mais également corrélée au mécanisme chimique fondamental du thermo-vieillessement : l'oxydation. L'approche proposée est basée sur la mesure de consommation d'oxygène par chromatographie gazeuse, dont la technique expérimentale est décrite dans leurs travaux [99]. Cette technique permettrait d'observer des changements dans les premières étapes du vieillissement, d'habitude non accessibles, par exemple, par la mesure de propriétés mécaniques classiques. Elle serait également applicable pour les hautes températures. Cette technique a été testée sur le matériau NBR précédemment étudié, afin de vérifier l'extrapolation arrhénienne précédente [99]. La vitesse de consommation d'oxygène a été mesurée pour six températures, allant de 23 à 96 °C (Figure 49 (a)). Les résultats ont ensuite été traités selon le principe de superposition temps/température ($T_{\text{réf}} = 23 \text{ °C}$). Les shifts factors a_T ainsi déterminés ont été testés par la méthode Arrhenius (Figure 49 (b)).

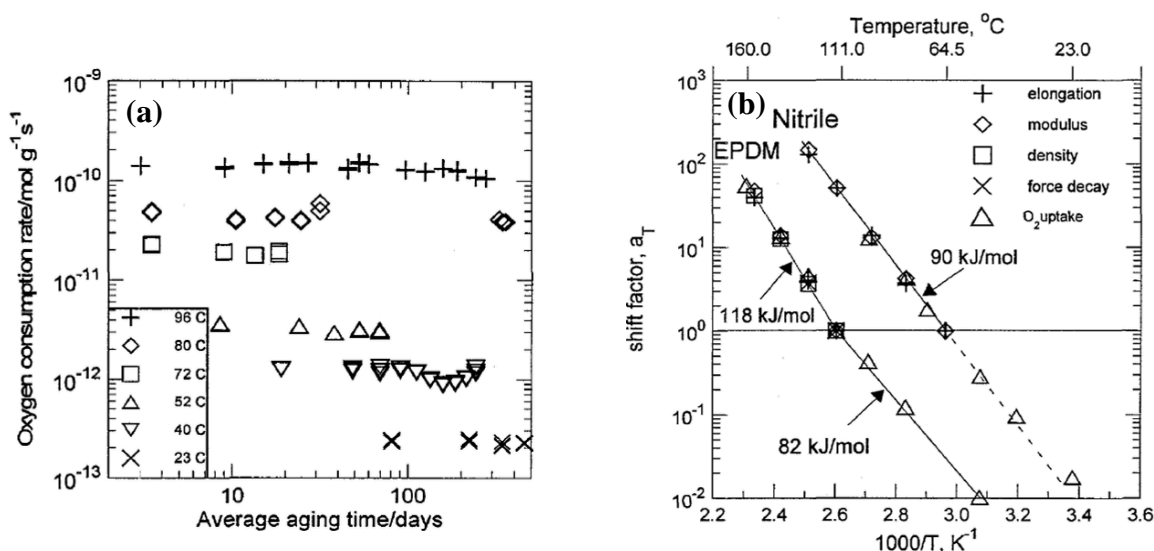


Figure 49 : (a) Vitesse de consommation d'oxygène mesurée en fonction du temps de vieillissement d'un matériau NBR (nitrile) pour des températures comprises en 23 et 98 °C ; (b) Graphique d'Arrhenius des valeurs de shift factors a_T calculées pour plusieurs propriétés d'un matériau NBR (nitrile) [99].

D'une part, on observe que les résultats obtenus par la technique de mesure de consommation d'oxygène sont cohérents avec ceux obtenus par les techniques classiques de mesure de propriétés mécaniques (élongation, module) (Figure 49 (b)). L'énergie d'activation calculée est

de 90 kJ.mol⁻¹ sur tout le domaine de température étudié. D'autre part, les résultats obtenus par cette technique à basse température suivent le comportement arrhénien précédemment supposé dans la zone d'extrapolation, ce qui confirme bien la validité de l'extrapolation.

II.2.3. Méthodes isoconversionnelles

II.2.3.1. Principe

Une méthode de détermination de l'énergie d'activation au cours de la réaction repose sur un traitement mathématique effectué à partir de données expérimentales d'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette méthode, également appelée « méthode isoconversionnelle », a été initialement proposée par Flynn, Wall et Ozawa [102–104] dès le milieu des années 1960. En se basant sur les principes de la cinétique chimique, il est possible d'écrire :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad \text{Eq. (12)}$$

avec α le taux de conversion, t le temps, T la température et $f(\alpha)$ le modèle de réaction. La fonction $k(T)$ est généralement décrite comme obéissant à la loi d'Arrhenius :

$$k(T) = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Eq. (13)}$$

avec k constante de vitesse, k_0 constante (parfois également appelée A facteur pré-exponentiel), E_a énergie d'activation, R constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'une analyse thermogravimétrique, qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température (analyse non isotherme), le taux de conversion α peut être associé à une perte de masse et défini tel que :

$$\alpha (\%) = 100 - \text{masse résiduelle} (\%) \quad \text{Eq. (14)}$$

À partir des équations (12) et (13), il est possible d'écrire :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln f(\alpha) + \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (15)}$$

L'expérience consiste alors à enregistrer par ATG la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe β , définie comme $\beta = \frac{dT}{dt}$ (Figure 50 (a)).

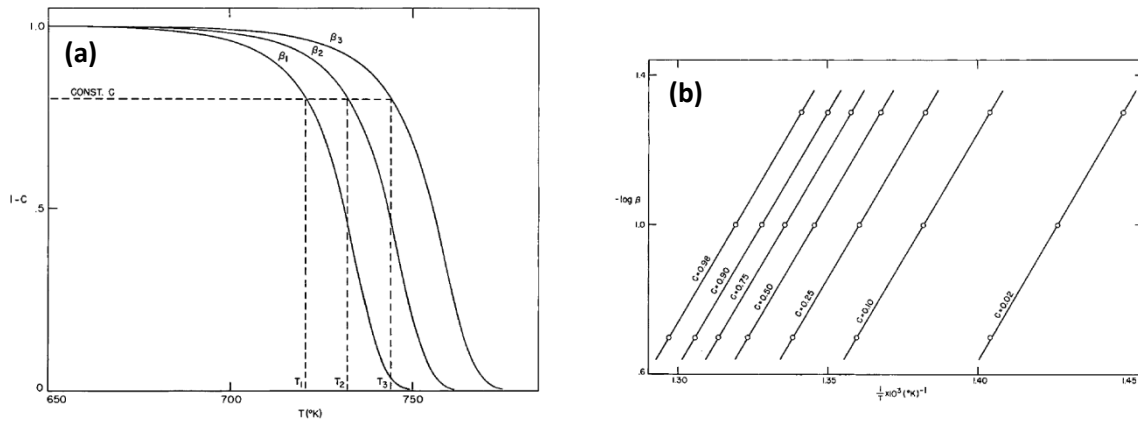


Figure 50 : (a) Thermogrammes ATG en fonction de la température pour les vitesses de chauffe $\beta_1 = 0.05 \text{ °C.s}^{-1}$, $\beta_2 = 0.10 \text{ °C.s}^{-1}$ et $\beta_3 = 0.20 \text{ °C.s}^{-1}$; (b) Tracé du logarithme de la vitesse de chauffe en fonction de l'inverse de la température [102] (La notation C correspond au taux de conversion α).

À partir des équations (12) – (15), de nombreux auteurs se sont penchés sur l'établissement de méthodes mathématiques pour déterminer une énergie d'activation à partir d'analyses thermiques. En 2003, Starink et *al.* [105] a référencé et comparé plusieurs de ces méthodes, qu'il a classé en deux grandes catégories : les méthodes de type A, ne nécessitant aucune approximation mathématique, et les méthodes de type B, qui elles nécessitent l'approximation d'une intégrale de température.

Méthodes de type A :

En faisant intervenir la vitesse de chauffe β , l'équation (15) devient alors :

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dT} \beta\right) = \ln f(\alpha) + \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. (16)}$$

Il est alors possible de tracer $\ln(\beta)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour chaque taux de conversion α (ou C dans les travaux de Flynn [102]). On accède ainsi à la pente de chaque droite $\frac{-E_a}{R}$, et donc à l'énergie l'activation E_a pour chaque taux de conversion (Figure 50 (b)).

Méthodes de type B :

A partir des équations (12), (13) et (14), il est possible d'écrire :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{(-\frac{E_a}{RT})} dT \quad \text{Eq. (17)}$$

et en intégrant :

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_0^{T_f} e^{(-\frac{E_a}{RT})} dT \quad \text{Eq. (18)}$$

La problématique essentielle des méthodes de type B est alors de trouver une solution pour l'intégrale de température $\int_0^{T_f} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT$. De nombreux auteurs ont proposé une approximation mathématique de cette intégrale de température, qui portent désormais leurs noms : approximation de Senum et Yang [106], de Murray et White [107], de Coats et Redfern [108], de Doyle [109,110], de Starink [105], de Kissinger-Akahira-Sunose [111,112]. Ces approximations mathématiques ne seront pas détaillées dans ce travail.

II.2.3.2. Exemples d'application

La méthode isoconversionnelle utilisée comme outil pour l'étude de la dégradation thermique de polymères a fait l'objet de plusieurs publications dans la littérature [105,113–119].

Les travaux de Peterson *et al.* [117] sur l'étude de la dégradation thermique d'un polystyrène et d'un polypropylène donnent un exemple d'application de la méthode de type A. Les énergies d'activation pour chaque taux de conversion α ont été estimées (Figure 51).

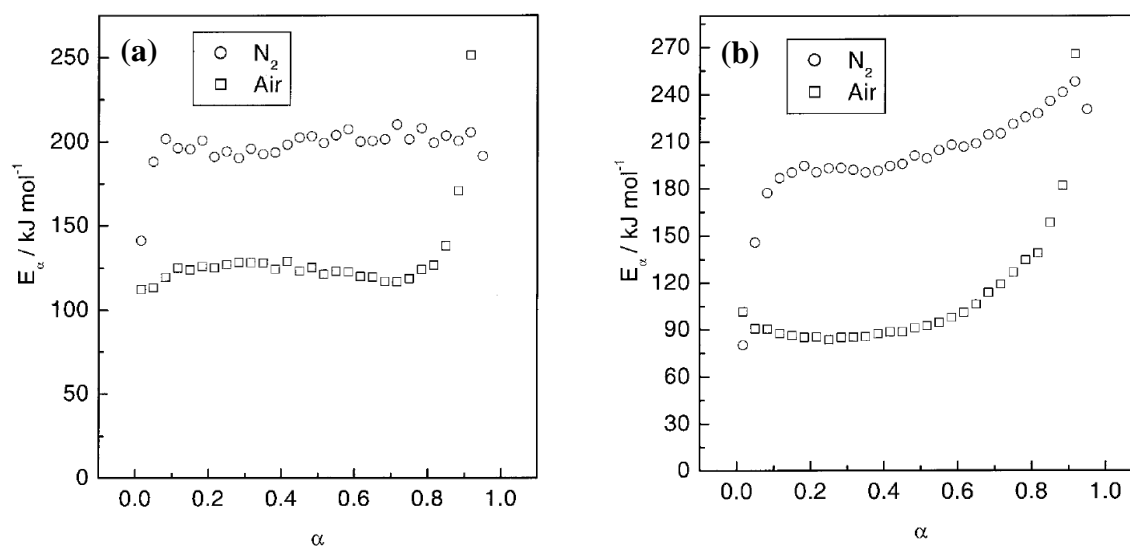


Figure 51 : Énergies d'activation calculées à partir d'analyses thermo-gravimétriques sous azote et sous air, traitées selon la méthode isoconversionnelle (a) pour un polystyrène (PS) et (b) pour un polypropylène [117].

Pour le polystyrène, des énergies d'activation indépendantes du degré d'avancement de la réaction de dégradation, d'environ 200 kJ mol^{-1} sous azote et 125 kJ mol^{-1} (pour $\alpha < 0,85$) sous air ont été déterminées (Figure 51 (a)). Les auteurs ont expliqué ce résultat par un mécanisme de dépolymérisation. En revanche, pour le polypropylène, l'énergie d'activation obtenue sous azote augmente de 150 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,05$) à 250 kJ mol^{-1} ($\alpha = 0,9$) (Figure 50 (b)). Sous air, dans les premiers 40 % de la dégradation, une énergie d'activation à peu près constante de

85 kJ.mol⁻¹ a été calculée, puis au-delà de 40 % de dégradation, E_a s'accroît progressivement jusqu'à atteindre 270 kJ.mol⁻¹ (α = 0,9). Selon les auteurs, cette variation d'énergie d'activation illustrerait un mécanisme de dégradation oxydative en plusieurs étapes : au début, l'étape limitante serait l'amorçage de la réaction (décomposition des hydroperoxydes) puis elle évoluerait vers les étapes de propagation/terminaison (coupures de chaînes), chacune de ses étapes ayant une dépendance à la température différente, soit une énergie d'activation différente. Des résultats similaires à ceux obtenus pour le polystyrène ont également été observés pour un polyéthylène [117].

Par ailleurs, la méthode isonconversionnelle, très utilisée dans le cas d'analyses thermogravimétriques, a été adaptée par exemple pour des analyses DSC dans le cas de l'étude de la réaction de réticulation de matériaux époxy [119], ou pour des mesures de spectroscopie infrarouge dans le cas de l'étude de la photo-oxydation d'une résine époxy-diamine réticulée [120]. Le taux de conversion α a alors été redéfini. Dans le cas d'analyses DSC :

$$\alpha = \frac{1}{Q_T} \int_0^t \frac{dQ}{dt} dt \quad \text{Eq. (19)}$$

avec Q_T le flux de chaleur libéré lors de la réaction de réticulation.

Dans le cas de mesures de spectroscopie infrarouge :

$$\alpha_t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 - \frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{A_t}{A_0} \quad \text{Eq. (20)}$$

avec C la concentration du produit d'oxydation choisi comme indicateur de l'évolution de la réaction, et A son absorbance mesurée sur le spectre infrarouge, aux temps t et à t = 0.

II.2.3.3. Critiques pour la prévision de la durée de vie

L'utilisation d'analyse thermogravimétrique à des fins de prévision de la durée de vie de matériaux polymères, via l'utilisation de l'énergie d'activation déterminée par la méthode isoconversionnelle, fait l'objet de plusieurs critiques dans la littérature. Par exemple, Celina [121] a mis en évidence plusieurs raisons pour lesquelles l'analyse thermogravimétrique ne devrait pas être utilisée comme outil de prévision de la durée de vie de matériaux. D'abord, les mesures ATG sont généralement effectuées dans un domaine de température très élevées, qui sont donc très éloignées des températures d'usage des matériaux d'étude. L'extrapolation des données obtenues par ATG pour prévoir le comportement d'un matériau à basse température serait donc largement non appropriée. En effet, à haute température, des phénomènes de

dégradation thermique et non plus de thermo-oxydation, sont susceptibles de gouverner la cinétique [42]. Ensuite, une analyse thermogravimétrique s'intéresse à la perte de masse, c'est-à-dire à l'élimination de fragments volatils. Ce genre d'analyse ne pourra donc pas mettre en évidence les processus de vieillissement n'impliquant pas de volatilisation du polymère, par exemple une cyclisation. D'autre part, la cinétique de perte de masse à haute température peut être contrôlée par la diffusion d'oxygène, et donc comme abordé par la suite, induire une variation dans l'énergie d'activation à certaines températures. Celina [121] rajoute que dans le cas d'un processus chimique impliquant différentes réactions, il serait nécessaire de déconvoluer les courbes ATG en plusieurs pertes de masse afin de traiter chaque phénomène séparément, ce qui s'avère souvent complexe.

II.3. Non-linéarité de la loi d'Arrhenius sur le domaine de température étudié

Les méthodes de prévision de la durée de vie évoquées dans la partie précédente visent, implicitement ou explicitement, à la détermination d'une ou plusieurs énergies d'activation (E_a), illustrant la dépendance à la température du ou des phénomènes de thermo-oxydation. C'est cette énergie d'activation qui conditionne toute prédiction de la durée de vie. Cette partie vise à énoncer certaines problématiques liées à la détermination de cette énergie d'activation lors de l'oxydation de matériaux polymères.

II.3.1. Cas du polypropylène

L'une des hypothèses liées à l'utilisation de la loi d'Arrhenius, selon laquelle on considère que l'énergie d'activation E_a reste constante sur toute la gamme de température étudiée, est la plus contestée. Il s'agirait ainsi d'exclure par exemple, la possibilité d'un changement de mécanisme d'oxydation avec la température. Les travaux démontrant un comportement non-arrhénien sur une certaine gamme de température sont nombreux. Par exemple, dès 1965, Tamblyn *et al.* [122], ont été parmi les premiers à mettre en évidence une courbure sur le graphique Arrhenius de la période d'induction liée à la thermo-oxydation d'un polypropylène entre 70 et 160 °C (Figure 52).

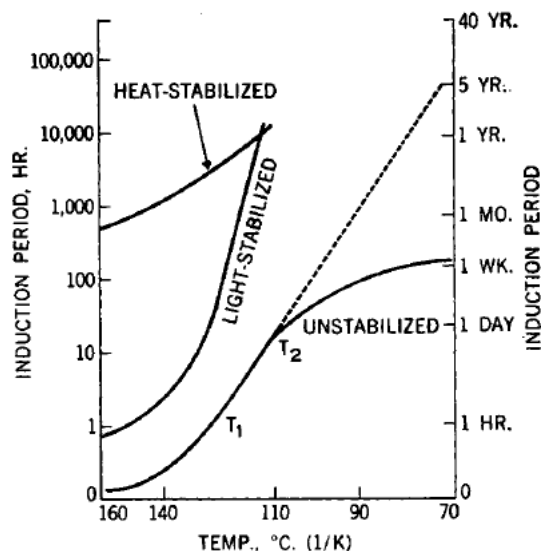


Figure 52 : Graphique d'Arrhenius de la période d'induction d'un polypropylène (stabilisé et non stabilisé) thermo-oxydé entre 70 et 160 °C [122].

La période d'induction existe à la fois pour les matériaux stabilisés et les matériaux non stabilisés. Pour les matériaux non stabilisés, elle est liée au temps nécessaire à l'accumulation suffisante d'hydroperoxydes avant l'auto-accélération, et pour les matériaux stabilisés, elle est fonction de la concentration en antioxydants. La fin de cette période est alors définie par un changement de régime cinétique brutal, menant à une accélération soudaine du vieillissement. Il est cependant utile de rappeler que la détermination de cette période d'induction dépend également de la technique de caractérisation utilisée, et donc de la sensibilité de la mesure.

Tamblyn *et al.* [122] démontrent qu'une extrapolation des résultats obtenus à haute température (> 110 °C) pour le PP non stabilisé (courbe en pointillés) mènerait à une période d'induction de 5 ans à 70 °C, alors qu'elle n'est en réalité, d'après les mesures expérimentales, que d'une semaine (courbe pleine). Dans ce cas, la durabilité du matériau est dangereusement surestimée à basse température.

En 1993, les travaux de Gijnsman *et al.* [123] se sont également intéressés à la thermo-oxydation du polypropylène entre 50 et 130 °C. À partir de mesures expérimentales de consommation d'oxygène, une période d'induction a pu être estimée à chacune des températures étudiées (Figure 53).

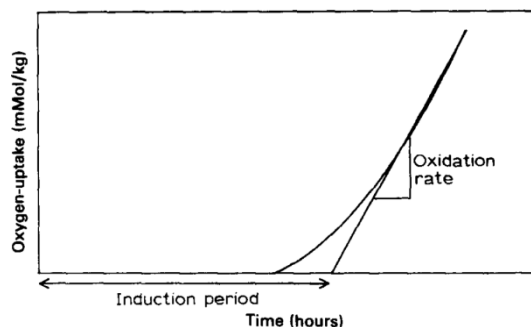


Figure 53 : Illustration de la détermination de la période d'induction à partir de mesures de consommation d'oxygène pour une température donnée [123].

Une dizaine d'années plus tard, Celina *et al.* [124] ont repris les travaux de Gijsman *et al.* [123], en déterminant des « shifts factors » avec le principe de superposition temps/température, afin de clairement mettre en évidence un phénomène de courbure dans le graphique Arrhenius (Figure 54 (a)).

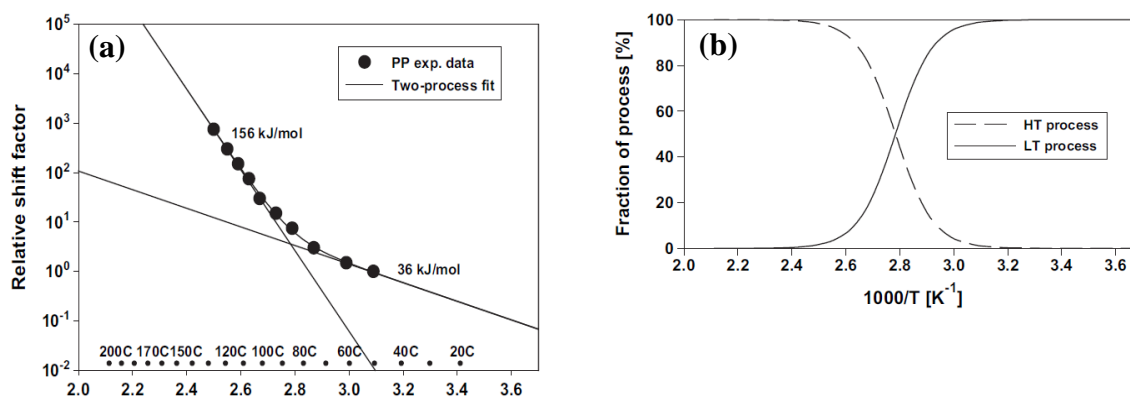


Figure 54 : (a) Graphique d'Arrhenius des « shifts factors » issus des données de consommation d'oxygène dans le cas de la thermo-oxydation d'un PP ; (b) Contribution relative des deux mécanismes haute et basse températures selon la température [123].

Pour les températures supérieures à 85°C, l'énergie d'activation est de 156 kJ.mol⁻¹, et elle est seulement de 36 kJ.mol⁻¹ pour les températures inférieures à 85 °C. Il s'agirait alors de deux mécanismes distincts, l'un « haute température », avec une énergie d'activation plus élevée, et l'autre « basse température », avec une énergie d'activation plus faible. La contribution relative de ces deux mécanismes en fonction de la température a été schématisée dans la Figure 54 (b). Selon les auteurs, l'estimation de deux processus de vieillissement, avec deux dépendances à la température distinctes (E_a), permettrait donc une prévision de durée de vie bien plus juste qu'une extrapolation linéaire forcée sur tout le domaine de température étudié. En effet, on voit que si on utilise l'énergie d'activation obtenue à partir des résultats haute température ($T > 85$ °C) pour prévoir le comportement à basse température, la durée de vie du matériau est surestimée.

Dans ses travaux, Gijzman [123] a attribué cette courbure vers les 80 °C à un changement du mécanisme de décomposition des hydroperoxydes. Il suggère qu'à faible température, la décomposition des hydroperoxydes est accélérée par des résidus de catalyseur, en particulier le trichlorure de titane (TiCl_3), utilisé dans la polymérisation du PP. Cette interprétation a également été donnée par Gugumus *et al.* [125]. En revanche à haute température, la décomposition des hydroperoxydes serait uniquement thermo-activée. L'énergie d'activation de la réaction catalysée par des résidus de titane serait donc plus faible que celle liée à la décomposition thermique des hydroperoxydes.

En 1997, Achimsky *et al.* [126] ont observé la même discontinuité à 80 °C dans le cas de la thermo-oxydation du polypropylène. Elle est expliquée non seulement par une compétition entre deux mécanismes de décomposition des hydroperoxydes POOH, comme expliqué par Gijzman *et al.* [123], mais aussi par la possibilité d'une compétition entre une décomposition unimoléculaire et bimoléculaire de ces hydroperoxydes en fonction de la température.

II.3.2. Cas du polyéthylène

En 1986, Kramer *et al.* [127] ont remarqué une discontinuité vers 150 °C dans le graphique d'Arrhenius de la période d'induction à l'oxydation (mesurée par DSC) de deux polyéthylènes réticulés (Figure 55).

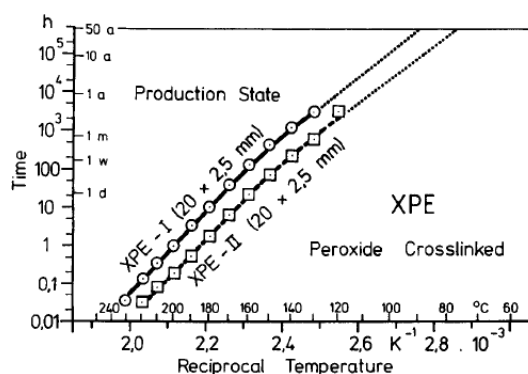


Figure 55 : Graphique d'Arrhenius de la période d'induction à l'oxydation mesurée par DSC dans le cas de la thermo-oxydation de deux polyéthylènes réticulés [127].

Pour le XLPE - I qui est un matériau fortement stabilisé, les auteurs ont remarqué une discontinuité vers 150 °C, qu'ils attribuent à un changement de mécanisme (non précisé) de part et d'autre de cette température. Les énergies d'activation mesurées sont de 218 kJ.mol^{-1} dans la gamme 200 °C – 220 °C, et de 144 kJ.mol^{-1} dans la gamme 130 – 140 °C. Pour le XLPE - II, nettement moins stabilisé, les auteurs ont observé que la cassure intervient plutôt

vers les 120°C. Ils ont attribué ce phénomène au passage de la température de fusion du polyéthylène.

Les travaux de Langlois *et al.* [128] se sont également intéressés au vieillissement thermo-oxydatif à des températures entre 110 et 180 °C d'un polyéthylène réticulé. L'évolution de six paramètres, tels que l'allongement à la rupture ou encore la concentration en produits carbonylés, a été suivie au cours de la thermo-oxydation. Un graphique d'Arrhenius de la période d'induction (DIP) de chaque propriété a été tracé (Figure 56).

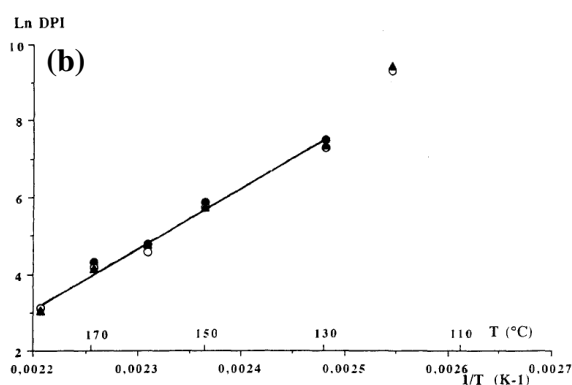
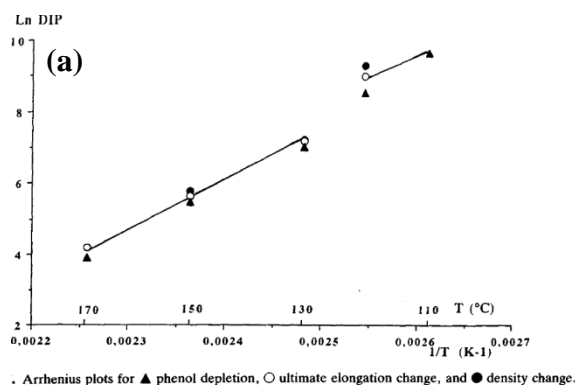


Fig. 8. Arrhenius plots for ○ color change, ▲ carbonyl build-up, and ● weight loss.

Figure 56 : Graphiques d'Arrhenius de la période d'induction de différentes propriétés lors de la thermo-oxydation entre 110 et 180 °C d'un polyéthylène réticulé [128].

Les graphiques d'Arrhenius de chaque période d'induction révèlent tous une discontinuité vers 120 – 130 °C, qui correspond à la température de fusion du polyéthylène étudié. Les auteurs ont tenté d'expliquer cette discontinuité par la présence de stabilisants dans le polymère, et notamment par des changements de concentration de ces composés dans la phase amorphe. En effet, la solubilité des antioxydants, et donc leur efficacité, varierait selon l'état physique de la matrice polymère dans laquelle ils sont dispersés : semi-cristallin à une température inférieure à la température de fusion du polymère, et amorphe à une température supérieure à celle-ci.

Dans une étude de 2006, Khelidj *et al.* [129] se sont penchés, à partir de la compilation de données expérimentales de la littérature ainsi que de quelques données déterminées en laboratoire, sur l'étude de la thermo-oxydation de polyéthylènes linéaires non stabilisés ou extraits de leurs éventuels stabilisants. Ils ont mis en évidence une discontinuité dans les graphiques Arrhenius de la période d'induction à l'oxydation et également de la vitesse d'accumulation des produits carbonylés en régime permanent. Une modélisation cinétique (*cf.* partie II.1.3.) des données a également été effectuée (Figure 57).

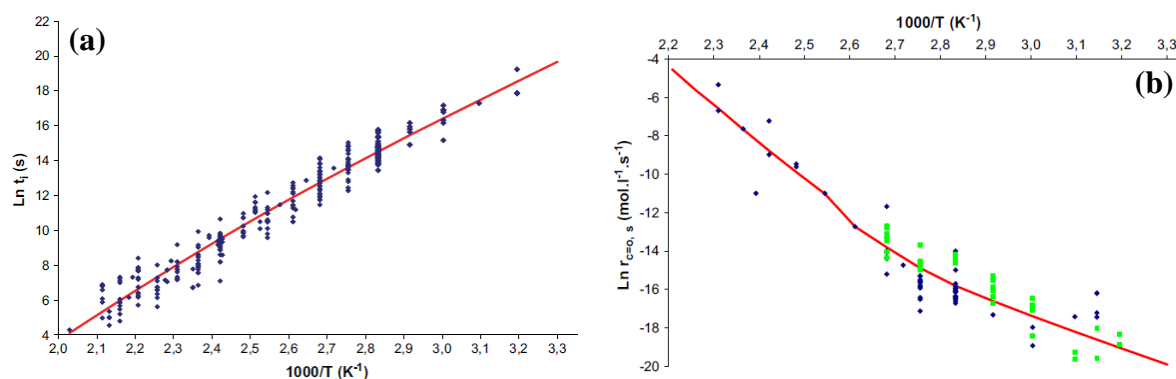


Figure 57 : Graphiques Arrhenius (a) de la période d'induction à l'oxydation t_i ; (b) de la vitesse d'accumulation des produits carbonylés en régime permanent $r_{C=O, s}$ (données issues de la littérature (◆), données déterminés au laboratoire (■) et modélisation cinétique (—)) [129].

Dans les deux cas, les auteurs observent un changement cinétique, illustré par un changement de pente, autour de $80^\circ C$. Par exemple, l'énergie d'activation de la période d'induction à l'oxydation a été calculée à 89 kJ.mol^{-1} en-dessous de $80^\circ C$ et à 108 kJ.mol^{-1} au-dessus de $90^\circ C$. Concernant la vitesse d'accumulation des produits carbonylés, elle passerait de 75 kJ.mol^{-1} à 138 kJ.mol^{-1} . Ils ont alors proposé un modèle cinétique permettant d'expliquer cette discontinuité. Cette dernière serait due à la recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes POO^\bullet , et notamment à la compétition entre les réactions non-terminantes et terminantes $POO^\bullet + POO^\bullet$ (Figure 1). En effet, selon les auteurs, une partie non négligeable des radicaux peroxydes diffuseraient pour des températures supérieures à $80^\circ C$, en évitant ainsi l'étape de terminaison, et en favorisant alors la propagation de la réaction.

Très récemment, Rapp *et al.* [22] ont étudié la thermo-oxydation d'un polyéthylène réticulé par un peroxyde entre 60 et $110^\circ C$. À partir de données de spectroscopie infrarouge, les auteurs ont relevé le temps t pour atteindre une absorbance ΔA de $0,5$ pour un des produits d'oxydation. En traçant le graphique d'Arrhenius correspondant, ils ont mis en évidence une rupture de pente entre 60 et $80^\circ C$ (Figure 58). Une correction des données selon le taux de phase amorphe présent dans l'échantillon à chaque température a permis d'écarter l'hypothèse selon laquelle l'état physique du matériau pouvait avoir une influence sur la cinétique de thermo-oxydation [127,128].

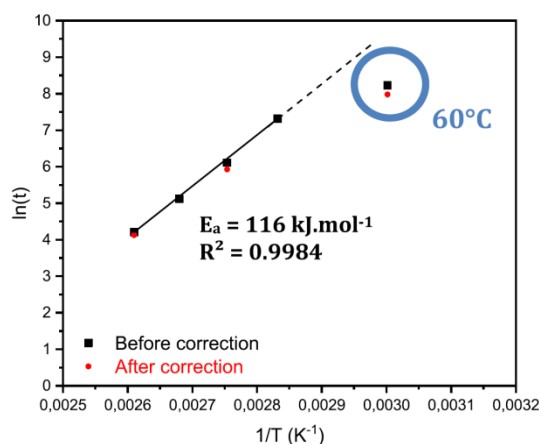


Figure 58 : Graphique d'Arrhenius temps t nécessaire pour atteindre une absorbance d'un des produits d'oxydation $\Delta A = 0,5$ lors de la thermo-oxydation entre 60 et 110 °C d'un polyéthylène réticulé peroxyde (avant et après correction du taux de phase amorphe présent dans l'échantillon) [22].

Selon Audouin *et al.* [95], l'effet du passage de la transition vitreuse sur la discontinuité des graphiques Arrhenius serait encore plus marqué que le passage de la température de fusion. En effet, la transition vitreuse correspondant au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, induit un changement radical de mobilité moléculaire au sein de la matrice polymère.

II.3.3. Diffusion limitée de l'oxygène

Un des phénomènes pouvant conduire à des comportements non-arrhéniens, c'est-à-dire des dépendances à la température différentes sur la gamme de température étudiée, est l'effet de la diffusion limitée de l'oxygène (DLO). Cette problématique fait intervenir les notions de solubilité/diffusion classiques. À de faibles concentrations en O_2 , on rappelle la relation :

$$P_e = S \times D \quad \text{Eq. (21)}$$

avec P_e la perméabilité du matériau, ou sa capacité à se laisser traverser par un gaz, S la solubilité, ou la quantité de gaz à l'intérieur du matériau, D la diffusion ou la vitesse des molécules de gaz à l'intérieur du matériau.

L'effet DLO intervient lorsque la consommation d'oxygène dissous dans le matériau est supérieure à la quantité d'oxygène présent à l'intérieur du matériau par diffusion de l'oxygène de l'atmosphère. Il s'agit donc d'une compétition entre la diffusion, faisant intervenir les lois de Fick, et la vitesse de réaction de l'oxygène, faisant intervenir le schéma mécanistique standard d'oxydation (BAS). À la surface du matériau, l'état d'équilibre est atteint entre la concentration de l'oxygène et sa vitesse de diffusion, il n'y a donc pas d'effet DLO. En revanche, la diffusion limitée de l'oxygène peut intervenir lorsqu'on se dirige progressivement

vers le cœur du matériau : l'oxydation est de moins en moins marquée, et on se retrouve ainsi avec des profils d'oxydation. L'épaisseur du matériau étudié est donc d'une grande importance.

Celina *et al.* [101] ont, par exemple, étudié la thermo-oxydation d'un polychloroprène à des températures variant de 25 à 140 °C. Par analyse spectroscopique infrarouge de sections microtomées, ils ont mis en évidence la présence de profils d'oxydation dans la zone des carbonyles conjugués (1660 cm⁻¹) (Figure 59).

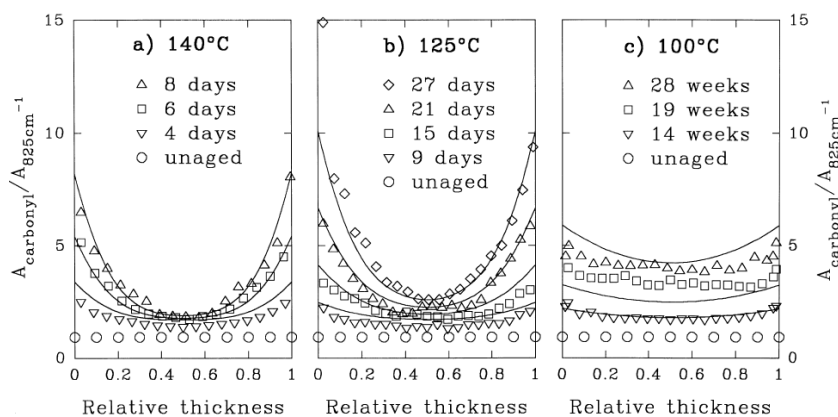


Figure 59 : Profils d'oxydation d'un polychloroprène thermo-oxydés à a) 140 °C, b) 125 °C et c) 100 °C [101].

Les auteurs ont constaté qu'à la plus haute température (140 °C), l'hétérogénéité de la dégradation est visible dès les premiers temps de vieillissement. Plus on s'éloigne du cœur du matériau et donc plus on se rapproche de la surface, plus la concentration en produits carbonylés augmente, car l'oxydation est de plus en plus prononcée. Aux températures plus faibles (125 et 100 °C), cette hétérogénéité est visible non seulement plus tardivement, mais elle est également moins prononcée.

Afin de s'affranchir de l'effet DLO dans les études de thermo-oxydation, une hypothèse a été formulée par Gillen *et al.* [130] en 1992 : en-dessous d'une certaine épaisseur d'échantillon, L_c , l'effet de la diffusion de l'oxygène serait négligeable. Cette épaisseur a été définie comme telle :

$$L_c = \left(\frac{2pP_{ox}}{\phi} \right)^{0,5} \quad \text{Eq. (22)}$$

avec L_c l'épaisseur de l'échantillon, p la pression partielle d'oxygène, P_{ox} le coefficient de perméabilité de l'oxygène ($= D \times S$) et ϕ la vitesse de consommation d'oxygène.

Dans la littérature, de nombreux travaux ont mis en évidence l'existence de profils d'oxydation, à partir de plusieurs variables telles que la concentration en produits carbonylés, l'allongement à la rupture, la vitesse d'oxydation, le module de traction ou encore la concentration en antioxydants pour plusieurs types de matériaux, comme par exemple le polyéthylène [131], le

caoutchouc naturel [86], le poly(butadiène-acrylonitrile) [132], le polychloroprène [132] et le polyamide [133].

Lorsque les conséquences de l'oxydation sont caractérisées par les variations de propriétés mécaniques, notamment de traction, l'épaisseur des échantillons testés est généralement de l'ordre du millimètre, soit généralement supérieure à l'épaisseur critique L_c définie ci-dessus. L'effet DLO est donc susceptible d'intervenir. Cependant, les différents travaux de Wise, Gillen *et al.* [97,99,134] sur l'étude de la thermo-oxydation de différents matériaux polymères, affirment qu'un comportement arrhénien est souvent reporté lorsqu'il s'agit des résultats d'allongement à la rupture, or un tel comportement n'est pas observé pour la résistance maximale à la traction. Ce point peut être illustré par les travaux de Gillen *et al.* [134] sur la thermo-oxydation d'un copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR), pour lequel la superposition temps/température appliquée aux données de résistance maximale n'est pas satisfaisante (Figure 60).

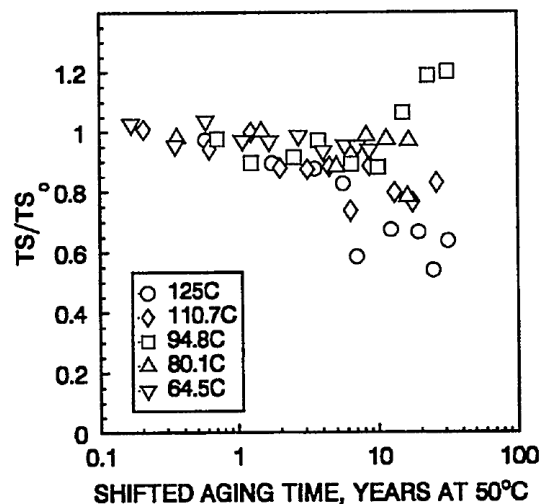


Figure 60 : Superposition temps/température des données de résistance maximale à la traction (TS) d'un copolymère butadiène-acrylonitrile [134].

Ainsi, la prédiction de durée de vie à partir d'une même analyse de propriétés mécaniques peut s'avérer délicate car elle dépend du paramètre choisi (allongement à la rupture ou résistance maximale à la traction). Selon les auteurs, la raison d'une telle dépendance peut être expliquée par la diffusion limitée de l'oxygène. En effet, la thermo-oxydation mène généralement à un durcissement du matériau étudié, et plus spécifiquement à un durcissement au niveau de la surface (effet DLO). Lors d'un essai de traction, les fissures sont donc amorcées au niveau de la surface de l'échantillon, qui est la partie la plus fragilisée. Si ces fissures se propagent immédiatement dans le cœur du matériau, la valeur de l'allongement à la rupture du matériau

est donc déterminée par la dégradation de surface, qui elle n'est pas affectée par l'effet DLO. Il en résulte que les mesures d'allongement à la rupture suivent parfois un comportement arrhénien, même en présence d'effet DLO. Au contraire, les résultats de résistance maximale à la traction dépendent de l'entière section de l'échantillon, ils sont donc soumis à l'effet DLO et n'obéissent ainsi donc pas à la loi d'Arrhenius.

Il existe néanmoins des cas où l'allongement à la rupture ne suit pas un comportement arrhénien. En effet, lors d'un essai de traction, si les fissures initiées à la surface de l'échantillon ne se propagent pas immédiatement au cœur de l'échantillon, un comportement non-arrhénien est alors observé. Tel est le cas, par exemple, pour la thermo-oxydation (90 °C – 160 °C) d'un polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon) [134]. Un graphique Arrhenius a été tracé à partir des données d'allongement à la rupture pour quatre critères limites e/e_0 différents, avec e_0 l'allongement à la rupture initial (Figure 61 (a)).

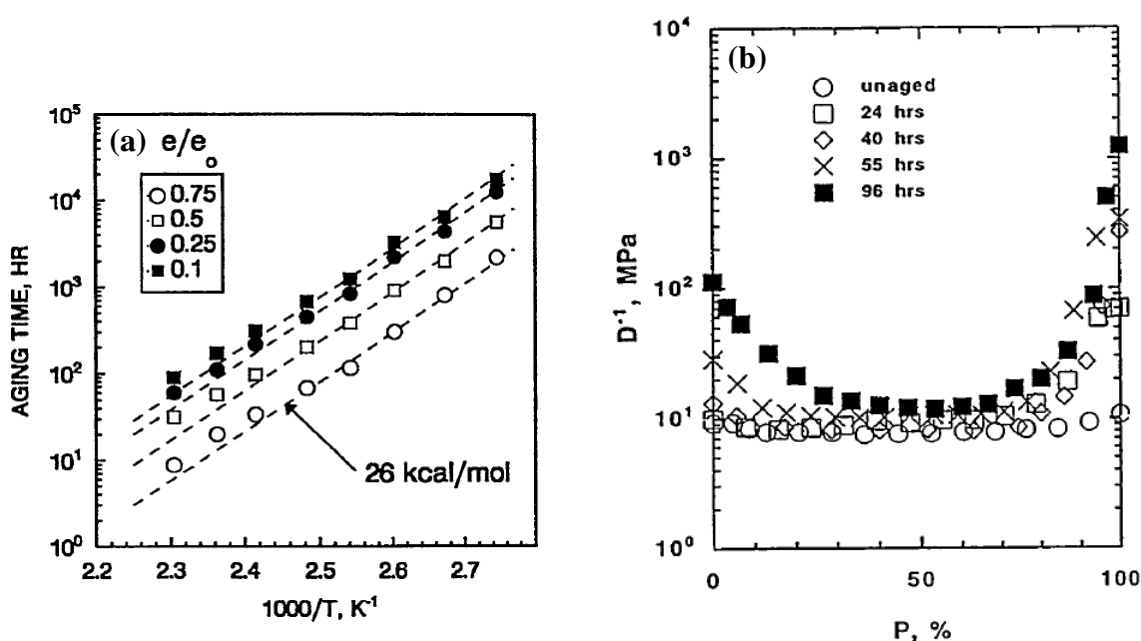


Figure 61 : (a) Graphique d'Arrhenius des résultats d'allongement à la rupture pour un polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon) ; (b) Profils de modules d'Young ($D^{-1} = E$) après thermo-oxydation à 160,7°C d'un polyéthylène chlorosulfoné (Hypalon) (la surface correspond à P = 0) [134].

Les résultats obtenus aux cinq températures les plus faibles (90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C et 130 °C) obéissent parfaitement à la loi d'Arrhenius, et une énergie d'activation de 26 kcal.mol⁻¹ (109 kJ.mol⁻¹), soit environ 109 kJ.mol⁻¹ a été déterminée à partir de la pente. En revanche, une légère déviation est observée pour les trois températures les plus hautes (140 °C, 150 °C et 160 °C). Des profils de modules d'Young ($D^{-1} = E = \frac{\sigma}{\epsilon}$) à ces températures ont permis de corréler ce comportement non-arrhénien aux effets de la diffusion limitée de l'oxygène, plus

prononcée à haute température qu'à basse température. Cet exemple illustre parfaitement la problématique de la diffusion de l'oxygène sur la méthodologie d'Arrhenius.

II.3.4. Autres problématiques expérimentales liées à la détermination d'une énergie d'activation

Les travaux de Xiang *et al.* [135] ont clairement mis en évidence que la détermination de l'énergie d'activation dépendait de la technique de caractérisation utilisée. Ils ont déterminé l'énergie d'activation liée à la thermo-oxydation d'un polydiméthylsiloxane (PDMS) réticulé par un peroxyde grâce à trois techniques : des tests de traction (allongement à la rupture), des mesures de la déformation rémanente à la compression, et des mesures de fluage. Les énergies d'activation déterminées ont été de 89 kJ.mol⁻¹, 68 kJ.mol⁻¹ et 75 kJ.mol⁻¹, respectivement. La méthode la plus sensible à la température apparaît alors comme étant l'étude de l'allongement à la rupture. Selon les auteurs, la modification du réseau réticulé à l'échelle microscopique lors du vieillissement, serait à l'origine des modifications de propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique, et plus particulièrement des propriétés d'allongement à la rupture.

De plus, l'interprétation des données joue également un rôle dans la détermination d'un comportement arrhénien ou non. En effet, celle-ci repose sur l'alignement des points en une droite répondant à l'équation $\ln(t) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, qui peut donc sembler parfois dépendre de l'appréciation de l'auteur. En effet, si l'on ne dispose que de peu de points expérimentaux, c'est-à-dire peu de températures d'étude, il est difficile de modéliser le comportement du matériau sur une gamme plus large de températures. Un exemple est donné dans la thèse de doctorat de Bastard [136], dans laquelle est tracé un graphique d'Arrhenius du « temps à la fragilisation » t_f d'un polyoxyméthylène (POM), défini comme le temps à partir duquel l'allongement à la rupture a chuté de 50 %, pour trois températures expérimentales (90, 110 et 130 °C) (Figure 62).

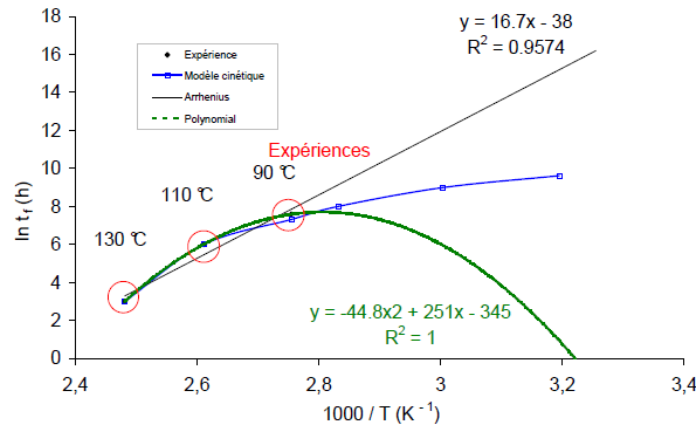


Figure 62 : Graphique d'Arrhenius du « temps à la fragilisation » t_f du polyoxyméthylène (POM), pour les températures expérimentales de 90, 110 et 130 °C [136].

L'auteur a montré qu'une extrapolation des données de l'expérience par la loi d'Arrhenius conduirait à une durée de vie de 454 ans à 40 °C, alors qu'une régression parabolique issue d'une modélisation cinétique plus complexe mènerait à une durée de vie de 0,91 heures (soit 55 min) à 40 °C, ce qui est même inférieur à la durée de vie obtenue à 130 °C. L'absurdité des résultats montre bien le risque encouru lorsqu'il s'agit de modéliser l'ensemble du comportement d'un matériau sur la base de quelques points expérimentaux.

Un autre point d'importance est la gamme de température étudiée. En effet, il faut être extrêmement vigilant lorsqu'on souhaite extrapoler les résultats obtenus à des températures beaucoup plus faibles que la gamme de température étudiée. Ici, la différence entre la température expérimentale la plus faible et la température d'extrapolation est de 50 °C, ce qui représente un écart important. Pour éviter ce genre de problème, la norme de la Commission Electrotechnique Internationale CEI 60216 [91] stipule que cet écart ne doit pas excéder 25 °C.

III. Prévision de la durée de vie de matériaux polymères stabilisés

III.1. Paramètres physiques d'influence

III.1.1. Problématique de la diffusion

Une des problématiques liées à la prévision du comportement à long terme de matériaux polymères stabilisés est la notion de diffusion des antioxydants dans la matrice polymère au cours du temps. En effet, dans le cas du polyéthylène par exemple, il a été observé plusieurs fois la formation d'un profil de concentration en antioxydant à l'intérieur du matériau au cours de la thermo-oxydation [137,138]. Prenons comme exemple la thermo-oxydation d'un polyéthylène à 135 °C (Figure 63) [139].

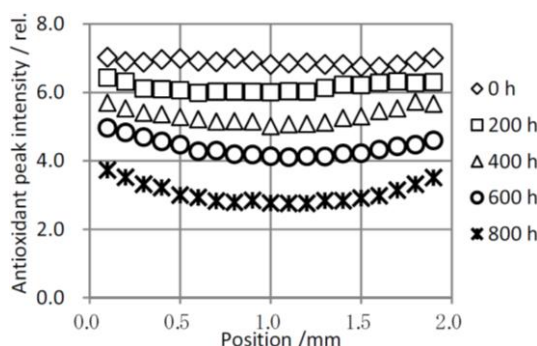


Figure 63 : Profil de concentration en antioxydant (Nocrac 300 ®) au sein d'une matrice polyéthylène au cours de la thermo-oxydation à 135 °C [139].

Malgré la perte de l'antioxydant à la surface de l'échantillon, sa concentration reste plus importante en surface qu'à cœur. Une étude très récente de 2018 [140] donne une explication à ce type de profil observé, lié à une diffusion appelée « uphill diffusion ». En effet, les lois de diffusion classiques font que la concentration en oxygène est toujours plus importante à la surface du matériau qu'à l'intérieur de ce dernier. Les auteurs ont alors démontré que cette concentration en oxygène était directement liée à l'activité de l'antioxydant, plus particulièrement que la présence d'oxygène diminuait l'activité de l'antioxydant. Or, selon le concept de diffusion « classique », un constituant migre toujours de la position où l'activité est la plus élevée vers la position où l'activité est la plus faible, ce qui expliquerait pourquoi la concentration en antioxydant est supérieure à la surface du matériau.

De plus, le phénomène d'évaporation de l'antioxydant à la surface du matériau est d'autant plus prononcé que la température du milieu extérieur est élevée, ce qui expliquerait un comportement non-arrhénién. Ce fait est illustré, par exemple, par l'étude de la thermo-oxydation d'un matériau EPR stabilisé, réalisée par Seguchi *et al.* [141]. Ils ont observé une

rupture de pente vers 120 °C sur le tracé du graphique d'Arrhenius du temps nécessaire à la perte de 50 % de l'allongement à la rupture initiale du matériau (Figure 64).

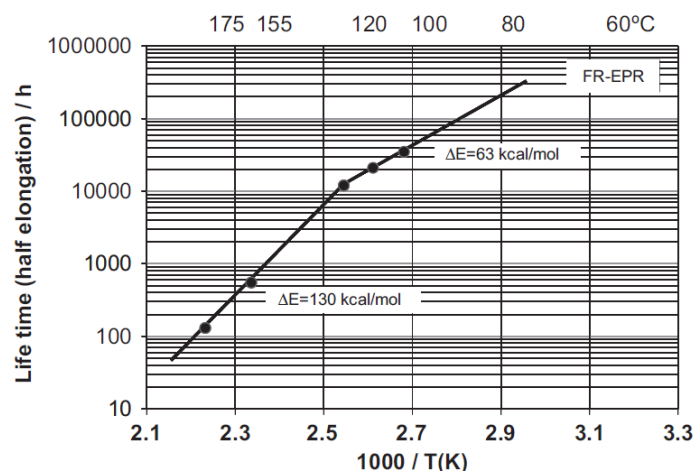


Figure 64 : Graphique d'Arrhenius du temps nécessaire à la perte de 50 % de l'allongement à la rupture d'un matériau EPR thermo-oxydé [141].

Une énergie d'activation de 130 kJ.mol⁻¹ a été calculée pour les températures supérieures à 120 °C, et 63 kJ.mol⁻¹ pour les températures inférieures à 120 °C. Les auteurs ont attribué ce changement de pente à l'évaporation de l'antioxydant à haute température, accélérant ainsi la dégradation du matériau à partir de cette température.

L'étude de la diffusion des antioxydants dans les matrices polymères a fait l'objet de plusieurs publications dans la littérature, et il a été démontré en particulier que le coefficient de diffusion D dépendait de la température. Par exemple, Földes *et al.* [142] ont mesuré une valeur de D de l'Irganox 1076 dans une matrice LDPE/LLDPE de $0,32 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 45 °C et de $12,10 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 80 °C. Pour l'Irganox 1010, un coefficient de diffusion nul a été calculé à 45 °C, et de $23 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 80 °C [143]. Moisan [138] a également déterminé les coefficients de diffusion de nombreux antioxydants commerciaux dans le polyéthylène en fonction de la température. L'activation thermique de la diffusion peut également être représentée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad \text{Eq. (23)}$$

avec D coefficient de diffusion, D_0 coefficient pré-exponentiel, E_d énergie d'activation de diffusion, R constante des gaz parfaits et T température absolue.

Moisan [144] a montré une discontinuité dans le tracé d'Arrhenius du coefficient de diffusion au niveau de la température de fusion (environ 3 °C) de plusieurs antioxydants, et notamment de deux antioxydants thioesters dans le polyéthylène (Figure 65).

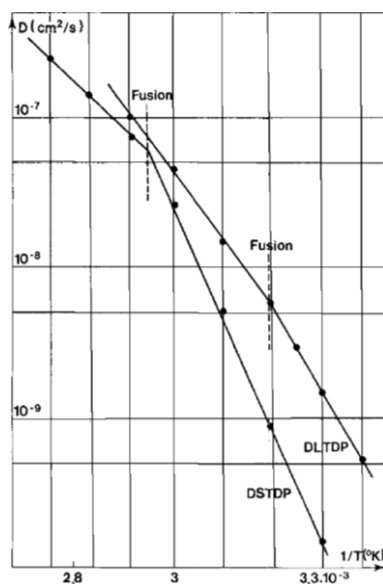


Figure 65 : Graphique d'Arrhenius du coefficient de diffusion pour deux antioxydants thioesters : le dilauryl thiodipropionate (DLTDP ou Irganox PS 800) et le distearyl thiodipropionate (DSTDP ou Irganox PS 802) [144].

Des ruptures de pente dans le graphique d'Arrhenius du coefficient de diffusion ont également été observées par d'autres auteurs pour bon nombre d'antioxydants, dans des matrices polyéthylène et polypropylène [145,146]. On rappelle que les énergies d'activation E_d ainsi déterminées ne correspondent pas à des énergies d'activation de la réaction de thermo-oxydation, mais bien à des phénomènes de diffusion.

III.1.2. Problématique de la solubilité

Une autre problématique liée à la prévision du comportement à long terme de matériaux polymères stabilisés est la notion de solubilité des antioxydants dans la matrice polymère, et notamment en fonction de la température. Cette notion intervient notamment lors de la prévision de la durée de vie de matériaux polymères stabilisés à partir du temps d'induction à l'oxydation (méthode OIT à haute température, qui sera décrite par la suite). Par exemple, Rosík *et al.* [147] ont estimé la durée de vie d'un matériau acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) stabilisé par un antioxydant phénolique (Irganox 565) par différentes méthodes. Ils ont d'abord effectué des vieillissements en étuves à 70 et 90 °C suivis d'analyses DSC sur le matériau, afin de déterminer une période d'induction (correspondant au temps nécessaire pour observer un changement d'intensité et de température du pic exothermique). Ils ont ensuite comparé ces valeurs de période d'induction avec des mesures d'OIT obtenues par DSC à haute température (140 – 170 °C) (Figure 66).

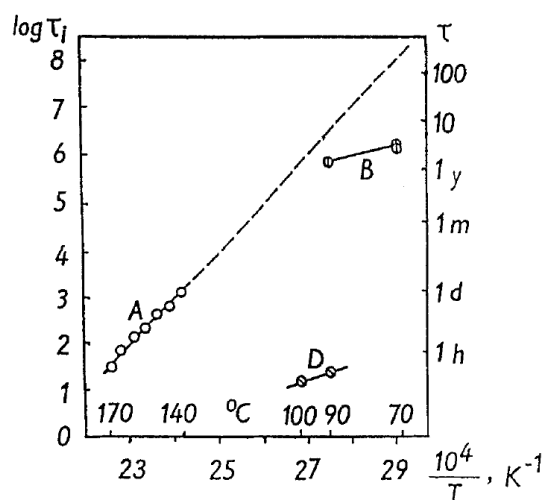


Figure 66 : (a) Graphique d'Arrhenius des temps d'induction τ_i d'un matériau ABS, obtenues à partir : (A) de mesures d'OIT par DSC (140 – 170 °C) pour le matériau ABS stabilisé ; (B) de mesures de DSC pour le matériau stabilisé après vieillissement en étuves à 90 et 70 °C ; (D) de mesures de DSC pour le matériau non stabilisé après vieillissement en étuve à 90 et 100 °C [147].

L'extrapolation linéaire des mesures d'OIT effectuées à haute température (A) a donné une prévision de durée de vie à 70 °C d'une part largement supérieure à celle obtenue par vieillissement en étuve (B) et d'autre part largement irréaliste (5 ans ou 500 ans à 70 °C). Ces résultats ont permis aux auteurs de mettre en évidence que l'utilisation de la méthode OIT (hautes températures) pour prévoir la durée de vie de matériaux à basse température n'était pas fiable, comme déjà observé par Bernstein *et al.* [148], Kokta *et al.* [148] et Gugumus [149]. Des observations similaires ont également été rapportées par Howard *et al.* [150] pour le polyéthylène basse densité et sont interprétées par un changement de solubilité des antioxydants dans la matrice polymère à 80 °C, à proximité du point de fusion du matériau. Les travaux de Langlois *et al.* [128] ont également été dans ce sens. En effet, dans le cas de la thermo-oxydation d'un polyéthylène, la discontinuité sur le graphique d'Arrhenius de la période d'induction observée vers 120 – 130 °C, à proximité du point de fusion de la matrice polymère, (*cf.* partie II.2.1.2.) a été expliquée par la différence de solubilité des antioxydants selon l'état physique de la matrice dans laquelle ils sont dispersés (semi-cristallin ou amorphe). En outre Moisan [151], en plus des discontinuités arrhéniennes observées pour le phénomène de diffusion, évoquées précédemment, a aussi mis en évidence les mêmes discontinuités dues au phénomène de solubilité des antioxydants dans le polyéthylène.

Par ailleurs, une étude de Bair *et al.* [152] a mis en évidence le phénomène d'exsudation d'un antioxydant phénolique à la surface de films de polyéthylène en fonction la température. En effet, le stabilisant, alors qu'il est entièrement soluble dans la matrice polymère à la température

de mise en œuvre (170 °C) se trouve être au-dessus de la limite de solubilité à température ambiante. Les auteurs ont calculé que 60 à 80 % de la quantité initiale en antioxydant (0,1 % en masse) avait exsudé à la surface de l'échantillon après 3 jours à 70 °C. Une récente étude de Xu *et al.* [153] a également mis en évidence un phénomène de séparation de phase puis de cristallisation en surface (« blooming ») d'un antioxydant phénolique (Irganox 1076) après 7 jours de traitement thermique à 70 °C dans une matrice polyéthylène réticulé par un silane. Les auteurs ont attribué ce phénomène à un changement de phase de l'antioxydant, mis en évidence à partir d'un taux limite de solubilité de 0,9 % en masse dans la matrice polymère.

Rosík *et al.* [147], quant à eux, ont mis en évidence dans le cas d'un matériau ABS, qu'un changement d'énergie d'activation pouvait être relié à une concentration critique en antioxydant (Figure 67).

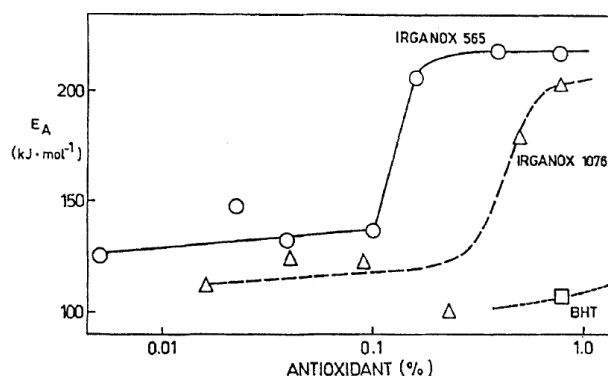


Figure 67 : Evolution de l'énergie d'activation E_a en fonction de la concentration en antioxydant dans un matériau ABS [147].

Les auteurs ont observé une augmentation brutale de l'énergie d'activation de 120 – 130 kJ.mol⁻¹ à environ 200 kJ.mol⁻¹. Ils l'ont attribuée à un changement de mécanisme (non précisé) une fois que l'antioxydant a atteint une concentration critique (ici 0,1 %). Il a cependant été démontré par Gugumus *et al.* [154–156] dans une série de publications que cette notion de concentration critique en antioxydant, généralement associée à la fin de la période d'induction [147,157], serait incorrecte, et qu'il n'existerait en réalité aucune « condition limite » dans le mécanisme d'oxydation des polymères.

III.1.3. Problématique de l'efficacité thermique

Hormis les problématiques de solubilité et de diffusion dépendantes de la température, il existe des domaines de températures dans lesquels les antioxydants sont plus ou moins efficaces. En effet, certains antioxydants seront plutôt efficaces pour une stabilité à long terme des polymères,

alors que d'autres seront plus efficaces lors de la mise en œuvre du polymère à haute température (Figure 68).

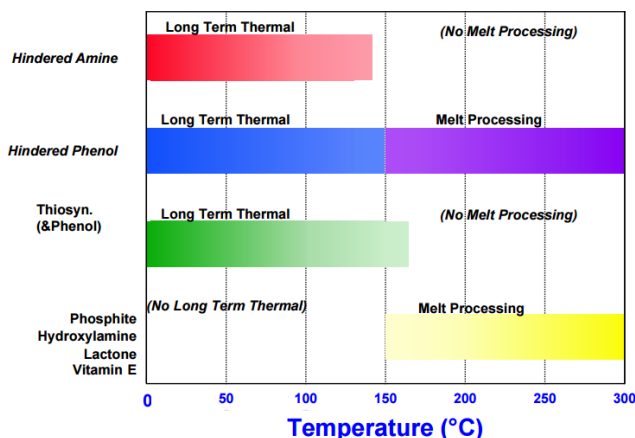


Figure 68 : Domaines de température d'efficacité des grandes familles d'antioxydants (BASF).

Les phénols et amines encombrés sont efficaces pour une stabilisation à long terme du polymère, et les phénols encombrés ont la particularité supplémentaire de jouer un rôle également lors de la mise en œuvre à haute température. Les dérivés soufrés sont plutôt performants pour assurer une durabilité thermique à long terme du polymère ($T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), alors que les phosphites sont particulièrement efficaces lorsque le polymère est exposé à hautes températures, lors de sa mise en œuvre par exemple.

III.2. Techniques analytiques de caractérisation des matériaux stabilisés

III.2.1. Caractérisation de la période d'induction par calorimétrie

La particularité de l'utilisation d'antioxydants est la présence quasi-systématique d'une période d'induction au cours de laquelle il n'est observé aucun changement significatif des propriétés mécaniques, physiques ou chimiques [158]. La fin de la période d'induction est caractérisée par un changement brutal dans l'évolution de la propriété suivie (Figure 69).

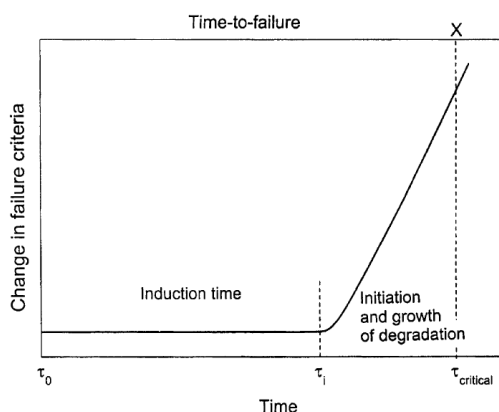


Figure 69 : Mise en évidence de la période d'induction τ_i lors du suivi d'un paramètre au cours de l'oxydation d'un matériau [158].

Il est important de noter que la période d'induction peut être déterminée par le suivi de différents paramètres au cours de l'oxydation comme par exemple, l'accumulation de groupes carbonyles ou encore la diminution de l'allongement à la rupture. On rappelle que sa détermination est fonction de la sensibilité de la méthode de mesure utilisée. Dans le cas de polymères stabilisés, la période d'induction correspond en réalité à la consommation des antioxydants présents. Une des méthodes de caractérisation de la période d'induction et donc du niveau de stabilisation thermique d'un polymère est la détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT) par analyse DSC. Elle consiste à chauffer l'échantillon, typiquement entre 180 et 230 °C, d'abord sous atmosphère inerte (N_2) pendant un temps assez court, puis sous atmosphère oxydante (O_2). Le temps entre le début de l'isotherme sous oxygène et le début de l'oxydation (*onset*) est appelé le temps d'induction à l'oxydation (Figure 70).

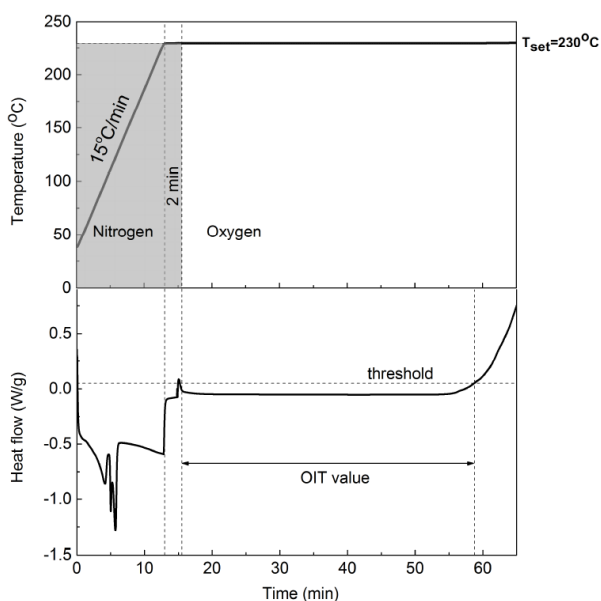


Figure 70 : Exemple de profil de température et gaz utilisés lors d'une analyse OIT-DSC, et thermogramme associé d'un XLPE pour la mesure du temps d'induction à l'oxydation [159].

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux sur l'utilisation de la méthode OIT pour l'étude de matériaux stabilisés [137,147,159–161]. Il a notamment été montré par Djouani *et al.* [160] que le temps d'induction à l'oxydation mesuré par DSC était proportionnel à la concentration en antioxydant dans le cas de mélanges polyéthylène + Irgafos 168 (Figure 71) ou polyéthylène + Irganox 1010.

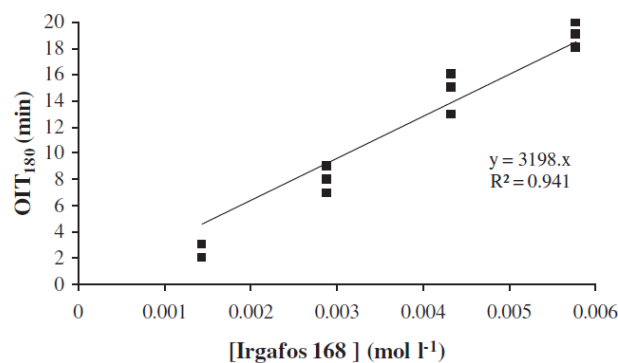


Figure 71 : Temps d'induction à l'oxydation en fonction de la concentration en antioxydant (Irgafos 168) dans un polyéthylène [160].

III.2.2. Caractérisation spectroscopique

L'évolution de la quantité d'antioxydant au cours de la thermo-oxydation d'un polymère peut être suivie par la spectroscopie infrarouge (FTIR). Par exemple, Seguchi *et al.* [141] ont observé une diminution de la quantité en antioxydant (dérivé soufré Nocrac-300, contenant des fonctions phénoliques) caractérisé par la bande à 3520 cm^{-1} (Figure 72 (a)) au cours de la thermo-oxydation à 155 °C d'un polyéthylène réticulé et stabilisé. Ils ont observé une diminution de la quantité en antioxydant (pic caractéristique à 3520 cm^{-1}) (Figure 72 (a)). Simultanément, ils ont observé une augmentation de la quantité de produits d'oxydation (groupements carbonyles vers 1730 cm^{-1}) (Figure 72 (b)).

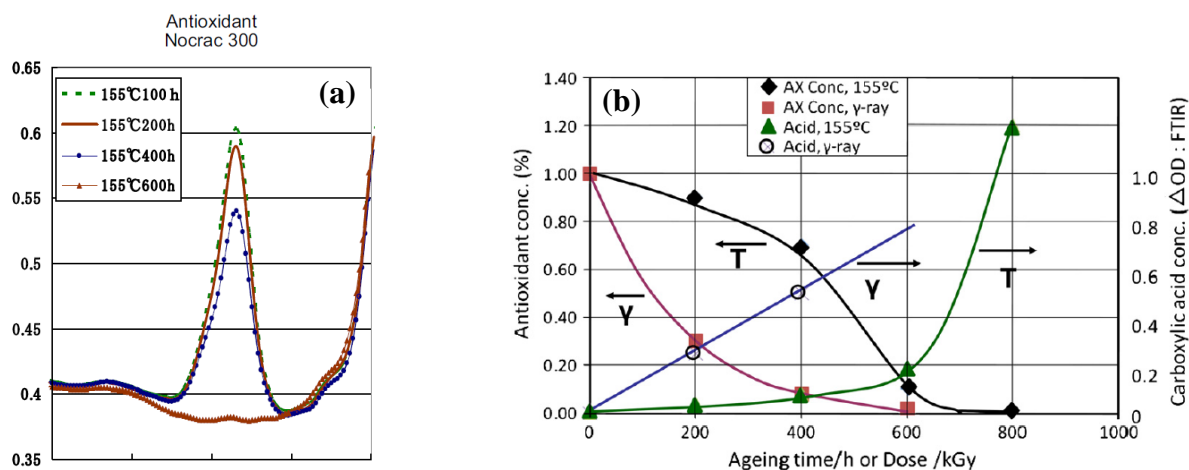


Figure 72 : (a) Spectre infrarouge d'un XLPE stabilisé avec 1 % d'antioxydant (Nocrac 300) dans la zone 3400 – 3600 cm^{-1} , lors de la thermo-oxydation à 155 °C ; (b) Corrélation entre l'évolution de la concentration de l'antioxydant (◆) et celle des produits carbonyles (▲) [141].

III.2.3. Caractérisation chromatographique

III.2.3.1. Chromatographie en phase liquide (LC)

La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est une méthode largement utilisée pour l'identification et la quantification des stabilisants [160,162–164]. Cette méthode permet, après extraction des antioxydants de la matrice, de les séparer à travers une colonne remplie d'une phase stationnaire solide de fine granulométrie. La phase mobile (généralement composé d'un mélange de solvants organiques) permet l'élution plus ou moins rapide des composés, en fonction de leur polarité, et donc leur séparation à différents temps de rétention. En sortie de colonne, la détection s'effectue soit par un détecteur UV-visible, soit par un réfractomètre. Elle peut aussi être couplée à un spectromètre de masse (MS) pour une détection encore plus précise, comme dans les travaux de Beißmann *et al.* [162]. Les auteurs ont ainsi mis en évidence l'évolution de la concentration d'un antioxydant (Irganox 1330) et de ses produits de décomposition au cours du vieillissement thermo-oxydatif du polypropylène à 135 °C (Figure 73).

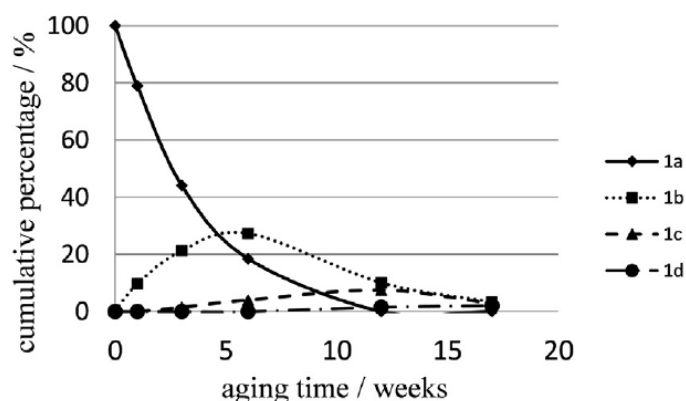


Figure 73 : Évolution de la concentration d'Irganox 1330 (1a) et de ses produits de dégradation (1b, 1c, 1d) lors de la thermo-oxydation du polypropylène à 135 °C [162].

Il a été montré que la consommation progressive de l'antioxydant s'accompagne d'abord d'une augmentation de la concentration de ses produits de dégradation. Leur concentration passe par un maximum puis diminue, soit parce qu'ils sont à leur tour dégradés, soit parce qu'ils disparaissent par migration puis évaporation dans l'air.

III.2.3.2. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse a aussi largement été utilisée pour la caractérisation et le dosage d'antioxydants [159,165–169]. Le principe reste le même que pour la chromatographie en phase liquide, mais ici la phase mobile est constituée d'un gaz vecteur inerte (hélium, dihydrogène, diazote ou argon). Les composés à analyser sont donc nécessairement rendus en phase gazeuse, soit par leur vaporisation dans la chambre d'injection, soit par utilisation de l'espace de tête (« headspace »). Dans le premier cas, comme pour la chromatographie en phase liquide, la technique nécessite une extraction préalable des antioxydants de la matrice polymère, généralement soit par dissolution puis précipitation du polymère, soit par extraction Soxhlet. La chromatographie en phase gazeuse a notamment été utilisée par Denning *et al.* [168] en 1972 pour l'identification qualitative d'antioxydants commerciaux phénoliques (I), phosphites (II) et HALS présents dans une matrice polyéthylène (Figure 74).

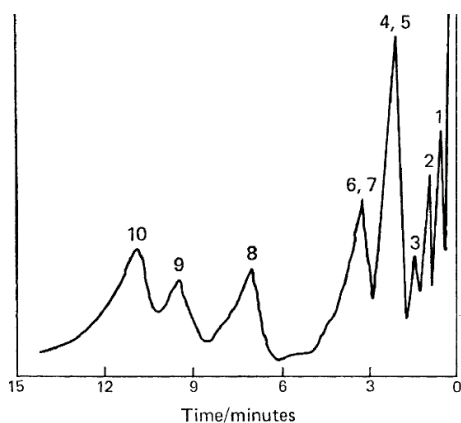


Figure 74 : Chromatogramme issu de la séparation d'antioxydants d'une matrice polyéthylène (isotherme four à 250 °C, détecteur à 380 °C) (1 : Topanol OC, 2 : Polygard, 3 : Irganox 1010, 4 : Tinuvin P, 5 : Nonox DCP, 6 : Nonox DCP, 7 : Polygard, 8 : Tinuvin 328, 9 : Tinuvin 327 et 10 : Santonox R) [168].

Roberts *et al.* [165] ont quant à eux dosé par chromatographie gazeuse deux antioxydants habituellement présents dans le polystyrène : le Ionol (2,6-di-*tert*-butyl-*p*-cresol) et le Tinuvin P (2(2'-hydroxy,5'-methylphenyl)-benzotriazole). Davies *et al.* [166] ainsi que Lappin *et al.* [167] ont caractérisé quantitativement la présence d'additifs dans le polypropylène par la méthode d'étalonnage interne.

Conclusion

Cette étude bibliographique a d'abord permis de mettre en évidence les conséquences de la thermo-oxydation sur les polymères étudiés : le polyéthylène et le terpolymère éthylène-propylène diène monomère. Les modifications induites peuvent s'observer à plusieurs échelles : celle de la structure chimique, celle de l'architecture macromoléculaire et celle des propriétés fonctionnelles. Cependant, malgré l'abondance de travaux portant sur la thermo-oxydation de ces matériaux, il n'existe pas d'étude ayant pour but de corrélérer ses conséquences à toutes ces échelles de mesures. Or, une analyse multi-échelle pertinente est le point de départ pour toute tentative de prévision de la durée de vie.

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles et méthodes pour la prévision de durée de vie de matériaux polymères. Le modèle d'Arrhenius fait partie des plus utilisés de nos jours, mais aussi des plus controversés. La méthode est basée sur des tests de vieillissements accélérés en étuve, à partir desquels il est possible d'extrapoler les résultats obtenus à haute température pour des prévisions à basse température, selon l'équation $\ln(t) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$. Des cas de non-linéarité de cette loi ont déjà été rapportés dans la littérature. Plusieurs explications ont été proposées, comme par exemple :

- des mécanismes différents selon la température (décomposition des hydroperoxydes, compétitions de réactions de propagation/terminaison...);
- le passage de la température de fusion de la matrice polymère dans la gamme de température étudiée ;
- l'effet de la limitation par la diffusion de l'oxygène ;
- si la présence d'antioxydants est avérée, la solubilité de ces derniers dans la matrice, paramètre qui dépendrait de la température ou de l'état physique du milieu dans lequel ils sont dispersés (semi-cristallin ou amorphe).

Par ailleurs, il est communément admis par les formulateurs de matières plastiques que les antioxydants ont des domaines de température d'efficacité optimale. Cette dépendance en température de l'activité de l'antioxydant soulève la question, encore non résolue, de son impact potentiel sur les graphiques Arrhenius, et notamment sur la prévision de durée de vie de matériaux ainsi stabilisés.

Références bibliographiques

- [1] G.C. Furneaux, K.J. Ledbury, A. Davis, Photo-oxidation of thick polymer samples—Part I: The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 3 (1981) 431–442.
- [2] M. Guzzo, M.-A. De Paoli, The photo-oxidation of EPDM rubber: Part V - mechanical properties degradation of vulcanized filled samples, *Polymer Degradation and Stability*. 38 (1992) 41–45.
- [3] A. Holmström, E.M. Sörvik, Thermooxidative degradation of polyethylene. I and II. Structural changes occurring in low-density polyethylene, high-density polyethylene, and tetratetracontane heated in air, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 16 (1978) 2555–2586.
- [4] K. Anandakumaran, D.J. Stonkus, Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation, *Polymer Engineering & Science*. 32 (1992) 1386–1393.
- [5] 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.
- [6] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 136–143.
- [7] J.L. Bolland, Kinetics of olefin oxidation, *Quarterly Reviews, Chemical Society*. 3 (1949) 1–21.
- [8] L. Bateman, Olefin oxidation, *Quarterly Reviews, Chemical Society*. 8 (1954) 147–167.
- [9] K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, General solution for the basic autoxidation scheme, *Polymer Degradation and Stability*. 47 (1995) 149–161.
- [10] G. Gryn'ova, J. L. Hodgson, M. L. Coote, Revising the mechanism of polymer autoxidation, *Organic and Biomolecular Chemistry*. 9 (2011) 480–490.
- [11] V.L. Dulog, E. Radlmann, W. Kern, Über die Autoxydation gesättigter makromolekularer Kohlenwasserstoffe, *Die Makromolekulare Chemie*. 60 (1963) 1–17.
- [12] 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.
- [13] E. Richaud, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: Example of polyethylene, *International Journal of Chemical Kinetics*. 40 (2008) 769–777.
- [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] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 553–562.

-
- [16] A.K. Sen, B. Mukherjee, A.S. Bhattacharyya, P.P. De, A.K. Bhowmick, Degradation of silane-and peroxide-cross-linked polyethylene and ethylene propylene rubber, *Polymer Degradation and Stability*. 36 (1992) 281–289.
- [17] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [18] 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.
- [19] 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*. 24 (2011) 5200–5208.
- [20] 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.
- [21] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used as power cables insulation, *Iranian Polymer Journal*. 17 (2008) 611–624.
- [22] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussiere, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Chazeau, J.-L. Gardette, S. Therias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 163 (2019) 161–173.
- [23] 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.
- [24] A.J. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [25] W. Lin, M. Cossar, V. Dang, J. Teh, The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity, *Polymer Testing*. 26 (2007) 814–821.
- [26] D. Barron, C. Birkinshaw, Ultra-high molecular weight polyethylene – Evidence for a three-phase morphology, *Polymer*. 49 (2008) 3111–3115.
- [27] J.-L. Halary, F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère : Synthèse et propriétés des chaînes*, Belin, Collection Echelles, 2006.
- [28] R.B. Richards, Polyethylene-structure, crystallinity and properties, *Journal of Applied Chemistry*. 1 (2007) 370–376.
- [29] H.A. Khonakdar, J. Morshedean, U. Wagenknecht, S.H. Jafari, An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer*. 44 (2003) 4301–4309.
- [30] Y.H. Kao, P.J. Philipps, Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 1. Structural and fusion studies, *Polymer*. 27 (1986) 1669–1678.
- [31] M. Sebaa, C. Servens, J. Pouyet, Natural and artificial weathering of low-density polyethylene (LDPE): Calorimetric analysis, *Journal of Applied Polymer Science*. 45 (1992) 1049–1053.
-

-
- [32] 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.
- [33] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Ragunathan, 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.
- [34] G. Rapp, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, 2018.
- [35] M. Elvira, P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study, *Polymer Degradation and Stability*. 83 (2004) 509–518.
- [36] M.S. Rabello, J.R. White, Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene– 1. Chemi-crystallization, *Polymer*. 38 (1997) 6379–638.
- [37] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans, Thèse de doctorat, Arts et Métiers, ParisTech, 2011.
- [38] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 231–238.
- [39] 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.
- [40] A.K. Bhowmick, J.R. White, Thermal, UV- and sunlight ageing of thermoplastic elastomeric natural rubber-polyethylene blends, *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 5141–5151.
- [41] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, *Thermochimica Acta*. 114 (1987) 115–124.
- [42] J. Verdu, Vieillessement des plastiques, Edition Eyrolles, Association française de normalisation (AFNOR), Paris, 1984.
- [43] P.J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling, *The Journal of Chemical Physics*. 11 (1943) 521–526.
- [44] R. Sarathi, S. Das, C.R. Anil Kumar, R. Velmurugan, Analysis of failure of crosslinked polyethylene cables because of electrical treeing: A physicochemical approach, *Journal of Applied Polymer Science*. 92 (2004) 2169–2178.
- [45] A.G. Simanke, G.B. Galland, L. Freitas, J.A.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.
- [46] S.D. Reinitz, E.M. Carlson, R.A.C. Levine, K.J. Franklin, D.W. Van Citters, Dynamic mechanical analysis as an assay of cross-link density of orthopaedic ultra high molecular weight polyethylene, *Polymer Testing*. 45 (2015) 174–178.
- [47] O. Saito, Radiation chemistry of macromolecules, Academic Press, M. Dole, New York, 1972.
-

-
- [48] Y. Mecheri, L. Boukezzi, A. Boubakeur, M. Lallouani, Dielectric and mechanical behavior of cross-linked polyethylene under thermal aging, *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2 (2000) 560–563.
- [49] V. Langlois, L. Audouin, P. Courtois, J. Verdu, Change of mechanical properties of crosslinked polyethylene during its thermo-oxidative aging, *Angew. Makromol. Chemie*. 208 (1993) 47–64.
- [50] P.V. Zamotaev, Z. Strel'tsova, L. Matisova-Rychla, I. Chodak, Thermo-oxidation of crosslinked polyethylene: Influence of the antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 42 (1993) 167–174.
- [51] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene, *Polymer*. 45 (2004) 4323–4330.
- [52] Y. Zhu, H.G. Yoon, K.S. Suh, Electrical properties of silane crosslinked polyethylene in comparison with DCP crosslinked polyethylene, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 6 (1999) 164–168.
- [53] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range, *Polymer Testing*. 25 (2006) 553–561.
- [54] R. Cimbala, M. German-Sobek, S. Bucko, The assessment of influence of thermal aging to dielectric properties of XLPE insulation using dielectric relaxation spectroscopy, *Acta Electrotechnica et Informatica*. 15 (2015) 14–17.
- [55] M. Nedjar, Effect of thermal aging on the electrical properties of crosslinked polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 111 (2009) 1985–1990.
- [56] A. Hedir, M. Moudoud, E. Belhiteche, N. Kireche, Caractérisation diélectrique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à la contrainte thermique, in: 10^{ème} Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE), Poitiers, France, 2016.
- [57] M. Gilbert, J.E. Briggs, W. Omana, Crystallinity in EPDM terpolymers, *British Polymer Journal*. 11 (1979) 81–88.
- [58] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 321–331.
- [59] D. Vaillant, J. Lacoste, G. Dauphin, The oxidation mechanism of polypropylene: contribution of ¹³C-NMR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*. 45 (1994) 355–360.
- [60] R.A. Assink, K.T. Gillen, B. Sanderson, Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by ¹H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples, *Polymer*. 43 (2002) 1349–1355.
- [61] C. Li, Y. Ding, Z. Yang, Z. Yuan, L. Ye, Compressive stress-thermo oxidative ageing behaviour and mechanism of EPDM rubber gaskets for sealing resilience assessment, *Polymer Testing*. 84 (2020) 106366.
- [62] M. Ben Hassine, Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux, 2013.
-

-
- [63] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, Photo-, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polymer Degradation and Stability*. 67 (2000) 469–477.
- [64] M. Ehsani, H. Borsi, E. Gockenbach, J. Morshedean, G.R. Bakhshandeh, An investigation of dynamic mechanical, thermal, and electrical properties of housing materials for outdoor polymeric insulators, *European Polymer Journal*. 40 (2004) 2495–2503.
- [65] J.-F. Chailan, G. Boiteux, J. Chauchard, B. Pinel, G. Seytre, Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene–propylene diene monomer (EPDM) compounds, *Polymer Degradation and Stability*. 47 (1995) 397–403.
- [66] N.S. Tomer, F. Delor-Jestin, R.P. Singh, J. Lacoste, Cross-linking assessment after accelerated ageing of ethylene propylene diene monomer rubber, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 457–463.
- [67] R. Clavreul, Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 131 (1997) 192–197.
- [68] Y.T. Hsu, K.S. Chang-Liao, T.K. Wang, C.T. Kuo, Correlation between mechanical and electrical properties for assessing the degradation of ethylene propylene rubber cables used in nuclear power plants, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 1297–1303.
- [69] Y. Sun, S. Luo, K. Watkins, C.P. Wong, Electrical approach to monitor the thermal oxidation aging of carbon black filled ethylene propylene rubber, *Polymer Degradation and Stability*. 86 (2004) 209–215.
- [70] S. Girois, *Stabilisation des plastiques - Principes généraux, Techniques de l'Ingénieur, Matériaux, Plastiques et Composites*. (2013).
- [71] E. Richaud, Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation, *European Polymer Journal*. 49 (2013) 2223–2232.
- [72] L. Carette, *Stabilisants, Techniques de l'Ingénieur, Rubrique Plastiques et Composites*. (1992).
- [73] Z. Osawa, Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer Degradation, *Polymer Degradation and Stability*. 20 (1988) 203–236.
- [74] N.S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, 1st ed., Springer Science and Business Media, 1992.
- [75] A.J. Chirinos-Padrón, P.H. Hernández, N.S. Allen, C. Vasilion, G.P. Marshall, M. de Poortere, Synergism of antioxidants in high density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 19 (1987) 177–189.
- [76] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin, Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling, *Polymer Degradation and Stability*. 79 (2003) 503–509.
- [77] L. Novaković, O. Gal, V. Marković, V.T. Stannett, Thermogravimetric studies of the thermo-oxidative stability of irradiated and unirradiated polyethylene - II. Combined antioxidants, *Radiation Physics and Chemistry*. 26 (1977) 331–337.
-

-
- [78] L. Matisová-Rychlá, J. Rychlý, Z. Fodor, K. Barabas, M. Iring, F. Tüdös, Thermo-oxidation of polyethylene stabilized with Irganox 1010 and Tinuvin 622, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 13 (1990) 227–235.
- [79] J.M. Peña, N.S. Allen, M. Edge, C.M. Liauw, B. Valange, Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 72 (2001) 163–174.
- [80] V.M. Montsinger, Abridgment of loading transformers by temperature, *Journal of the American Institute of Electrical Engineers (AIEE)*. 49 (1930) 293–297.
- [81] V.M. Montsinger, Loading transformers by temperature, *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*. 49 (1930) 776–790.
- [82] F.M. Clark, Deterioration of Cellulose Insulation, *Electrical Engineering*. 61 (1942) 742–749.
- [83] T.W. Dakin, Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon, *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*. 67 (1948) 113–122.
- [84] S. Arrhenius, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Volume 4U (1889) 226–248.
- [85] 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.
- [86] L.M. Rincon-Rubio, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A theoretical model for the diffusion-limited thermal oxidation of elastomers at medium temperatures, *Rubber Chemistry and Technology*. 76 (2003) 460–482.
- [87] S. Verdu, J. Verdu, A new kinetic model for polypropylene thermal oxidation at moderate temperatures, *Macromolecules*. 30 (1997) 2262–2267.
- [88] C. El-Mazry, M. Ben Hassine, O. Correc, X. Colin, Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 22–36.
- [89] L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, “Close loop” mechanistic schemes for hydrocarbons polymer oxidation, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 921–927.
- [90] A. Hulme, J. Cooper, Life prediction of polymers for industry, *Sealing Technology*. 2012 (2012) 8–12.
- [91] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-1. *Electrical Insulating Materials - Properties of thermal endurance*, (2001).
- [92] IEC Central Office, International Standard IEC 60811-501. *Electric and optical fibre cables – Test methods for non-metallic materials - Part 501: Mechanical tests – Tests for determining the mechanical properties of insulating and sheathing compounds*, (2011).
- [93] M. Le Huy, G. Evrard, Methodologies for lifetime predictions using Arrhenius and WLF models, *Macromolecular Materials and Engineering*. 261/262 (1998) 135–142.
- [94] A.S. Alghamdi, R.K. Desuqi, A study of expected lifetime of XLPE insulation cables working at elevated temperatures by applying accelerated thermal ageing, *Heliyon*. 6 (2020)
-

-
- [95] 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.
- [96] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of the American Chemical Society*. 77 (1955) 3701–3707.
- [97] K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, Limitations of the Arrhenius methodology, in: 26th Water Reactor Safety Information Meeting, Maryland, United States, 1998.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon, Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials, *Polymer Degradation and Stability*. 87 (2005) 57–67.
- [101] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 171–184.
- [102] J.H. Flynn, L.A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*. 4 (1966) 323–328.
- [103] J.H. Flynn, L.A. Wall, General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. 70A (1966) 487.
- [104] T. Ozawa, A new method of analysing thermogravimetric data, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 38 (1965) 1881–1886.
- [105] M. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*. 404 (2003) 163–176.
- [106] G.I. Senum, R.T. Yang, Rational approximations of the integral of the Arrhenius function, *Journal of Thermal Analysis*. 11 (1977) 445–447.
- [107] P. Murray, Kinetics of Clay Dehydration, *Clay Minerals*. 2 (1955) 255–264.
- [108] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic Parameters for Thermogravimetric Data, *Nature*. 201 (1964) 68–69.
- [109] C.D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*. 5 (1961) 285–292.
- [110] C.D. Doyle, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*. 6 (1962) 639–642.
-

-
- [111] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 57 (1956) 217. <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.
- [112] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry*. 29 (1957) 1702–1706.
- [113] S. Kole, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick, D.K. Tripathy, Effect of compatibiliser, curing sequence and ageing on the thermal stability of silicone rubber, EPDM rubber and their blends, *Polymer Degradation and Stability*. 41 (1993) 109–116.
- [114] S. Vyazovkin, A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data, *International Journal of Chemical Kinetics*. 28 (1996) 95–101.
- [115] J.A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J.A. Caballero, Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36 (1996) 1–15.
- [116] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 48 (1999) 93–109.
- [117] J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly (propylene), *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202 (2001) 775–784.
- [118] P. Musto, G. Ragosta, M. Abbate, G. Scarinzi, Photo-oxidation of high performance epoxy networks: Correlation between the molecular mechanisms of degradation and the viscoelastic and mechanical response, *Macromolecules*. 41 (2008) 5729–5743.
- [119] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data, *Thermochimica Acta*. 388 (2002) 289–298.
- [120] P. Musto, G. Ragosta, M. Abbate, G. Scarinzi, Photo-Oxidation of High Performance Epoxy Networks: Correlation between the Molecular Mechanisms of Degradation and the Viscoelastic and Mechanical Response, *Macromolecules*. 41 (2008) 5729–5743.
- [121] M.C. Celina, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2419–2429.
- [122] J.W. Tambllyn, G.C. Newland, Induction period in the aging of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 9 (1965) 2251–2260.
- [123] P. Gijsman, J. Hennekens, J. Vincent, The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 39 (1993) 271–277.
- [124] 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).
- [125] F. Gugumus, Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films, *Polymer Degradation and Stability*. 63 (1999) 41–52.
- [126] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability*. 58 (1997) 283–289.
-

-
- [127] E. Kramer, J. Koppelman, Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*. 16 (1986) 261–275.
- [128] 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.
- [129] 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, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1598–1605.
- [130] K.T. Gillen, R.L. Clough, Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation, *Polymer*. 33 (1992) 4358–4365.
- [131] V. Langlois, M. Meyer, L. Audouin, J. Verdu, Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 36 (1992) 207–216.
- [132] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles, *Polymer*. 38 (1997) 1929–1944.
- [133] P. Gijsman, W. Dong, A. Quintana, M. Celina, Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*. 130 (2016) 83–96.
- [134] K.T. Gillen, R.L. Clough, M. Celina, J. Wise, G.M. Malone, DOE-Sponsored Cable Aging Research at Sandia National Laboratories, in: *Proceedings of the U.S. Nuclear Regulatory Commission*, Bethesda, Maryland, 1995: pp. 133–151.
- [135] K. Xiang, G. Huang, J. Zheng, X. Wang, G. xian Li, J. Huang, Accelerated thermal ageing studies of polydimethylsiloxane (PDMS) rubber, *Journal of Polymer Research*. 19 (2012).
- [136] M. Bastard, Etude de la durabilité de pièces thermoplastiques. Application au polyoxyméthylène, Thèse de doctorat, Arts et Métiers, ParisTech, 2006.
- [137] J. Viebke, U.W. Gedde, Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes, *Polymer Engineering & Science*. 37 (1997) 896–911.
- [138] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène—I Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [139] A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, K. Tamura, T. Seguchi, Degradation distribution in insulation materials of cables by accelerated thermal and radiation ageing, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 20 (2013) 2107–2116.
- [140] Y.-S. Chang, A. Mosleh, Uphill Diffusion of Antioxidant in Cross-Linked Polyethylene, *Research and Development in Material Science*. 7 (2018) 1–9.
- [141] T. Seguchi, K. Tamura, T. Ohshima, A. Shimada, H. Kudoh, Degradation mechanisms of cable insulation materials during radiation–thermal ageing in radiation environment, *Radiation Physics and Chemistry*. 80 (2011) 268–273.
- [142] E. Földes, Transport of small molecules in polyolefins. II. Diffusion and solubility of Irganox 1076 in ethylene polymers, *Journal of Applied Polymer Science*. 48 (1993) 1905–1913.
- [143] E. Földes, B. Turcsányi, Transport of small molecules in polyolefins. I. Diffusion of Irganox 1010 in polyéthylène, *Journal of Applied Polymer Science*. 46 (1992) 507–515.
-

-
- [144] J.-Y. Moisan, Etude de la migration et de la solubilité des antioxydants dans le polyéthylène, *Annals of Telecommunications*. 34 (1979) 7.
- [145] J. Klein, J. Briscoe, The diffusion of long-chain molecules through bulk polyethelene, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 365 (1979) 53–73.
- [146] R.A. Jackson, S.R.D. Oldland, A. Pajaczkowski, Diffusion of additives in polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 12 (1968) 1297–1309.
- [147] L. Rosík, J. Kovářová, J. Pospíšil, Lifetime prediction of ABS polymers based on thermoanalytical data, *Journal of Thermal Analysis*. 46 (1996) 465–470.
- [148] Proceedings of the 24th International Wire and Cable Symposium, in: Cherry Hill Hyat House, Cherry Hill, New Jersey, USA, 1975.
- [149] G. Scott, ed., Gugumus F., The use of accelerated tests in the evaluation of antioxidants and light stabilizers, in: *Developments in Polymer Stabilisation—8*, Elsevier, London, 1987.
- [150] J.B. Howard, H.M. Gilroy, Some observations on the long-term behavior of stabilized polyethylene, *Polymer Engineering and Science*. 15 (1975) 268–271.
- [151] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyethylene—IV Étude de matériaux modèles, *European Polymer Journal*. 17 (1981) 857–864.
- [152] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering and Science*. 13 (1973).
- [153] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 171 (2020) 109046.
- [154] F. Gugumus, Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation—I. Fundamental aspects, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 85–97.
- [155] F. Gugumus, Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation—II. Experimental ‘proofs,’ *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 99–117.
- [156] F. Gugumus, Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation—III. Application to lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 119–135.
- [157] M.B. Neiman, Mechanism of the oxidative thermal degradation and of the stabilisation of polymers, *Russian Chemical Reviews*. 33 (1964) 13–27.
- [158] J. Pospíšil, Z. Horák, J. Pilař, N.C. Billingham, H. Zweifel, S. Nešpůrek, Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 82 (2003) 145–162.
- [159] S. Liu, S.W. Veysey, L.S. Fifield, N. Bowler, Quantitative analysis of changes in antioxidant in crosslinked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to heat and gamma radiation, *Polymer Degradation and Stability*. 156 (2018) 252–258.
- [160] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*. 93 (2012) 502–509.
-

- [161] Y. Wang, H. Lan, T. Meng, Lifetime prediction of natural gas polyethylene pipes with internal pressures, *Engineering Failure Analysis*. 95 (2019) 154–163.
- [162] S. Beißmann, M. Stiftinger, K. Grabmayer, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger, Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 1655–1661.
- [163] J.F. Schabron, Determination of polyolefin additives by normal-phase high performance liquid chromatography following soxhlet extraction, *Journal of Liquid Chromatography*. 5 (1982) 1269–1276.
- [164] M. Dopico-García, R. Noguerol-Cal, M. Castro-López, M. Cela-Pérez, E. Piñón-Giz, J. López-Vilariño, M. González-Rodríguez, Determination of polyolefin additives by reversed-phase liquid chromatography, *Open Chemistry*. 10 (2012).
- [165] C.B. Roberts, J.D. Swank, Determination of 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol and 2(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole in Polystyrene by Gas Liquid Chromatography, *Analytical Chemistry*. 36 (1964) 271–273.
- [166] J.T. Davies, B.H. Denham, The gas-chromatographic examination of certain antistatic additives in polyethylene, *The Analyst*. 93 (1968) 336.
- [167] G.R. Lappin, J.S. Zannucci, Quantitative determination of volatile additives in polypropylene by gas-liquid chromatography, *Analytical Chemistry*. 41 (1969) 2076–2077.
- [168] J.A. Denning, J.A. Marshall, The identification of antioxidants in polyethylene by gas chromatography, *The Analyst*. 97 (1972) 710.
- [169] M. Celina, J.M. Skutnik Elliott, S.T. Winters, R.A. Assink, L.M. Minier, Correlation of antioxidant depletion and mechanical performance during thermal degradation of an HTPB elastomer, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1870–1879.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

Introduction

Ce deuxième chapitre est dédié à la présentation expérimentale de ce travail de thèse. D'abord, le choix des matériaux utilisés ainsi que leur mise en œuvre sont explicités précisément. Les antioxydants utilisés sont également décrits. Les techniques de vieillissement thermique de ces matériaux sont ensuite exposées (isotherme ou en cycles thermiques). Une attention particulière a notamment été portée au contrôle strict des conditions de vieillissement (cartographie thermique, taux de ventilation contrôlés...).

Les différentes techniques de caractérisation des échantillons à plusieurs échelles de mesure sont ensuite présentées : analyses spectroscopiques, thermiques, mécaniques...

I. Matériaux

I.1. Contexte

L'étude porte sur un type de matériau isolant constitutif d'un câble électrique. Un schéma général d'un câble unipolaire est donné en Figure 1.

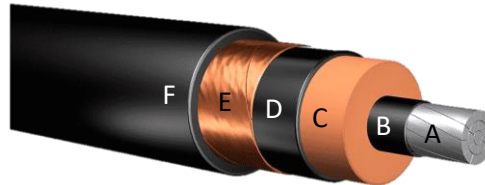


Figure 1 : Schéma général d'un câble unipolaire.

A : âme conductrice (cuivre ou aluminium) ;

B : écran semi-conducteur, qui permet l'homogénéisation du champ électrique autour du conducteur (polyéthylène réticulé et noir de carbone) ;

C : enveloppe isolante (polyéthylène réticulé XLPE, terpolymère éthylène-propylène diène monomère EPDM, caoutchouc éthylène-propylène EPR ou poly(chlorure de vinyle) PVC) ;

D : écran semi-conducteur sur isolant qui permet l'homogénéisation du champ électrique à la surface de l'enveloppe isolante (polyéthylène réticulé et noir de carbone) ;

E : écran métallique, qui permet l'évacuation des courants de court-circuit et garantit une certaine étanchéité à l'eau (plomb, aluminium, cuivre, acier) ;

F : gaine de protection extérieure, qui assure : l'isolation de l'écran métallique ; une protection mécanique de l'ensemble du câble ; une protection contre l'humidité et les attaques chimiques (polyéthylène, PVC).

Depuis une cinquantaine d'années, le monde de la câblerie électrique a vu l'émergence de matériaux isolants synthétiques, remplaçant petit à petit les technologies d'isolation en papier imprégné ou sous pression de gaz. Les copolymères d'éthylène réticulés font partie des matériaux les plus utilisés de nos jours, grâce à leur facilité de mise en œuvre, leur stabilité thermo-mécanique et bien sûr leurs bonnes propriétés diélectriques. Deux marchés principaux sont concernés : celui des infrastructures de distribution d'électricité, notamment sur le réseau électrique moyenne tension (MV), et celui de l'industrie (nucléaire, matériel roulant ferroviaire, photovoltaïque) ...

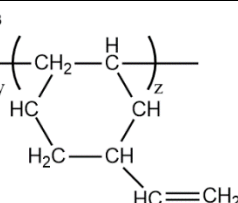
I.2. Polymères

I.2.1. Polymères industriels

Deux polymères principaux ont été étudiés au cours de ce travail de thèse. Le premier est un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE), fourni par la société Ineos sous la référence BPD 3669. Il s'agit d'un copolymère d'éthylène et d'héx-1-ène, ce dernier en très faible quantité. Il est un très bon candidat pour la réticulation (silane ou peroxyde) et pour la mise en œuvre par extrusion [1]. Il sera nommé « PE » dans la suite de ce travail.

Le deuxième matériau étudié est un terpolymère éthylène-propylène diène monomère, fourni par la société Exxon Mobil sous la référence Vistalon 1703P. La composition massique du matériau, donnée par le fournisseur, est la suivante : 77,0 % d'éthylène, 22,1 % de propylène, et 0,9 % de diène. Le diène utilisé est le vinyl norbornène (VNB). À cause de sa faible teneur en diène, il sera nommé « EPR » dans la suite de ce travail. Les matériaux sont présentés dans le Tableau 1. Les données de température de fusion proviennent de la fiche de données de sécurité des fournisseurs.

Tableau 1 : Matériaux principaux de l'étude (données fournisseurs).

Nom commercial - fournisseur	Nom chimique	Structure chimique	T _{fusion} (°C)
BPD 3669 - Ineos	Poly(éthylène co-hex-1-ène)	$\text{---} \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}} \right)_y \text{---}$	105 – 125
Vistalon 1703P – Exxon Mobil	Terpolymère Éthylène propylène diène monomère	$\text{---} \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_x \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_y \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{HC}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_z \text{---}$ <p>Composition en masse :</p> <p>x = 77,0 % y = 22,1 % z = 0,9 %</p> 	N/A

Ces deux matériaux sont couramment utilisés dans l'industrie en tant qu'isolant électrique, notamment grâce à leurs bonnes propriétés diélectriques, leur facilité de mise en œuvre par extrusion et leur faible coût. Le choix de ces deux matériaux pour ce travail de thèse a également été motivé par les familles différentes de polymères auxquels ils appartiennent : le PE appartient à la famille des thermoplastiques semi-cristallins, et l'EPR, malgré sa faible teneur en diène, à

celles des caoutchoucs ou « rubbers », avec une très faible cristallinité. Ces deux matériaux ont subi une étape de réticulation au peroxyde préalablement à leur étude.

I.2.2. Polymère d'étude complémentaire

Afin d'élargir et de compléter l'étude, un matériau supplémentaire a également été étudié. Il s'agit d'un polyéthylène basse densité (LDPE), fourni par la société Merck (ex-Sigma Aldrich) sous la référence ERM-EC590. Ce polyéthylène présente l'intérêt d'avoir été certifié comme « matériau de référence » par l'organisme européen « Institute for Reference Materials and Measurements » (IRMM). Il a été certifié comme ne contenant aucun additif, contrairement aux polymères usuels commerciaux. Il est initialement commercialisé pour le dosage de composés spécifiques qu'il contient : des diphenyléthers bromés (PDBE) et des biphenyls bromés (BB), ignifugeants généralement accompagnés de trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 pour son effet synergique. Sa température de fusion, indiquée dans la fiche de sécurité du fournisseur, est comprise entre 100 et 120 °C. Ce matériau n'a pas subi d'étape de réticulation. Il sera nommé « certified AO-free PE » dans la suite de ce travail. Ce polymère permettra d'étudier l'influence de la présence d'antioxydants dans la matrice polymère, qu'ils soient des antioxydants de process habituellement ajoutés par le fournisseur, ou des antioxydants délibérément rajoutés par l'utilisateur lors de la formulation.

Avant leur mise en œuvre, tous les polymères étudiés se présentent sous forme de granulés.

I.3. Agent de réticulation

Pour améliorer les propriétés des matériaux au-delà de leur température de fusion, la réticulation est une technique très largement utilisée [2–6]. En effet, la réticulation permet d'augmenter la stabilité thermomécanique du matériau [7,8]. Elle consiste en la création de ponts de réticulation entre les chaînes polymère, créant ainsi un réseau. Au-delà de la température de fusion, c'est ce réseau qui assure la cohésion du matériau, même lorsque les cristallites ont fondu.

Les deux polymères principaux, le PE (réf. BPD 3669) et l'EPR (réf. Vistalon 1703 P) ont été réticulés à l'aide du peroxyde de dicumyle (DCP) fourni par la société Arkema, et commercialisé sous le nom de Luperox. Sa température de fusion se situe aux alentours de 39

– 41 °C, et il se présente sous la forme de petits cristaux blancs. Le processus d’amorçage de la réticulation est dû à la décomposition thermique du DCP [6], illustrée en Figure 2.

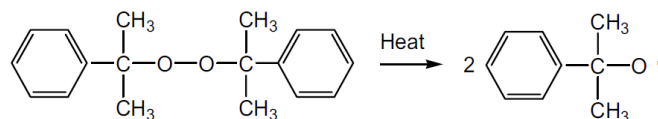


Figure 2 : Etape d’amorçage de la réticulation : décomposition thermique du DCP [6].

Les différentes étapes de la réticulation par un peroxyde [2] sont ensuite schématisées dans la Figure 3. Les étoiles (*) symbolisent la présence d’un radical. Les deux radicaux alcoxyles RO* (a) arrachent un atome d’hydrogène sur la chaîne polymère, créant ainsi un radical P* sur cette même chaîne (b). La réaction de l’oxygène sur ce macroradical P* entraîne la formation de radicaux peroxydes POO* (c). Ces radicaux peroxydes peuvent à leur tour attaquer la chaîne polymère par abstraction d’hydrogène, et former ainsi des hydroperoxydes POOH (d). Un macroradical est ainsi régénéré, et la réaction peut alors se propager. Les peroxydes étant instables, leur décomposition conduit à la formation d’autres radicaux P*, c’est l’étape de ramification ((e), (f)). La réaction peut se terminer de plusieurs façons : soit par recombinaison de deux radicaux P*, formant ainsi une nouvelle liaison carbone-carbone, appelée pont de réticulation (g) ; soit par recombinaison de différents radicaux entre eux (POO*, PO*, H*), formant ainsi des sous-produits de réaction « inactifs » ((h), (i)). La multiplication des liaisons C – C entraîne la formation d’un réseau au sein de la matrice polymère.

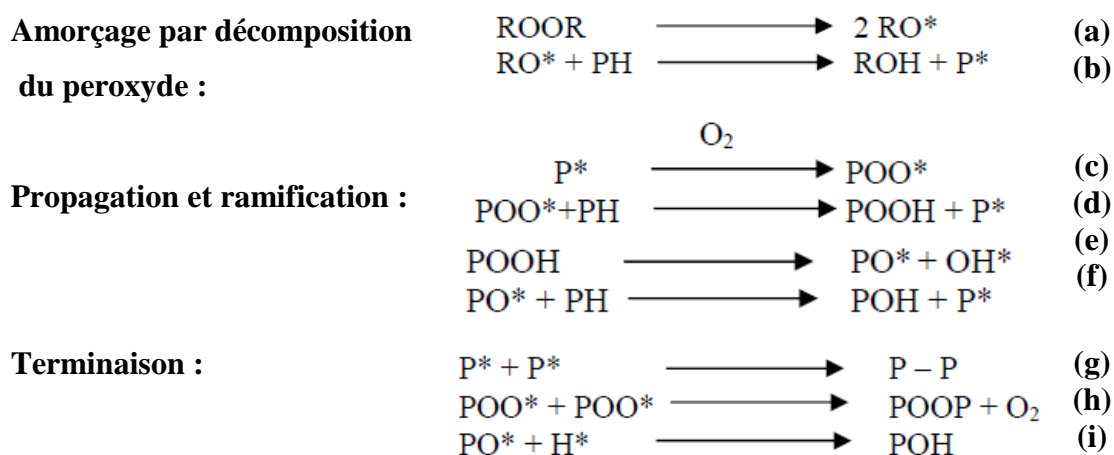


Figure 3 : Étapes du processus de réticulation par un peroxyde [2].

Les matériaux PE et EPR ainsi réticulés seront nommés XLPE et XLEPR, respectivement. Sans ajout délibéré d’antioxydants de notre part, ils correspondent aux matériaux dits « slightly stabilised » dans la suite de ce travail.

I.4. Antioxydants

Trois antioxydants ont été choisis :

- un antioxydant primaire phénolique : Irganox 1010 (fournisseur BASF) ;
- un antioxydant secondaire organosoufré (thiosynergist) : Hostanox SE 4 (fournisseur Clariant) ;
- un antioxydant HALS (Hindered Amine Light Stabilizer): HALS 94 (fournisseur Adeka).

La spécificité de chaque antioxydant a été présentée dans l'étude bibliographique (*cf.* Chapitre 1). Les structures chimiques de ces trois antioxydants sont présentées dans le Tableau 2, et certaines de leurs caractéristiques physiques, dont les données sont extraites des fiches de données de sécurité des fournisseurs, sont reportées dans le Tableau 3. Afin d'étudier l'impact propre à l'ajout de chaque antioxydant, trois formulations de matériaux à base de PE ont été réalisées :

- PE + Irganox 1010 (0,3 % en masse) ;
- PE + Hostanox SE4 (0,3 % en masse) ;
- PE + HALS 94 (0,3 % en masse).

Tableau 2 : Structure chimique des trois antioxydants utilisés.

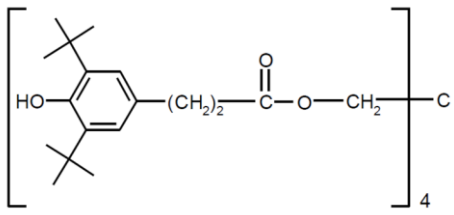
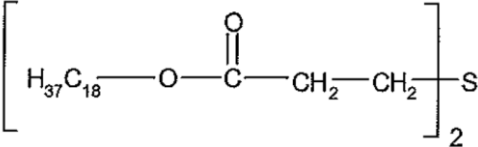
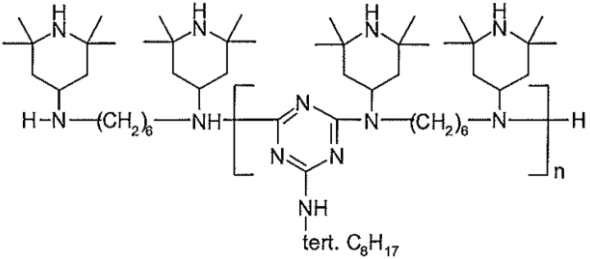
(a) Irganox 1010	(b) Hostanox SE4
	
(c) HALS 94	
	

Tableau 3 : Antioxydants utilisés et quelques caractéristiques physiques.

Nom commercial – fournisseur (et équivalents)	Nom chimique complet	T _{fusion} (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Apparence
Irganox 1010 – BASF	Tétrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate) de pentaérythritol	110 – 125	1178	Fine poudre blanche
Hostanox SE4 – Clariant (éq. PS 802 – CIBA)	Dioctadecyl 3,3'-thiodipropionate	64 – 67	683	Flocons blancs
HALS 94 – Adeka (éq. Chimassorb 944 – BASF)	Poly[[6-[(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)amino]-s-triazine-2,4-diyl]-[(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)imino]-hexaméthylène-[(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)imino]	100 – 135	2000 – 3100	Fine poudre blanche

II. Mise en œuvre

II.1. Mise en œuvre des matériaux PE et EPR

La mise en œuvre a été réalisée au sein du Centre de Recherche de Nexans (NRC) à Lyon. Elle s'est déroulée en plusieurs étapes : le mélangeage en utilisant un mélangeur interne puis externe, l'extrusion et la réticulation.

II.1.1 Mélangeur interne type Brabender

Pour les polymères principaux de l'étude (PE réf. BPD 3669 et EPR réf. Vistalon 1703P), cette mise en œuvre a d'abord été effectuée sur un mélangeur interne de type Brabender de 300 cm³ (Figure 4). Pour le PE, la température de la chambre a été fixée à 125 °C et 95 °C pour l'EPDM, soit au-delà de la température de fusion de chaque polymère. Le taux de remplissage du mélangeur est fixé à 80 %, de manière à assurer une friction suffisante de la matière et assurant ainsi un mélangeage optimal dans la chambre. Une fois les granulés de polymère fondus (durée

≈ 2 min), le peroxyde est ajouté à hauteur de 2 % en masse à l'intérieur de la chambre et mélangé pendant 3 minutes à une vitesse pour les rotors de 30 tour/minute. L'auto-échauffement de la matière est contrôlé avec précaution grâce à une sonde de température présente à l'intérieur de la chambre du mélangeur, de manière à ne pas décomposer prématurément le peroxyde.

Pour les matériaux formulés, l'antioxydant est ajouté après la fusion d'une première partie des granulés de polymère (durée ≈ 2 min), l'autre partie est ensuite introduite à ce moment-là pour faciliter l'incorporation de l'antioxydant. L'antioxydant et la totalité des granulés de polymères sont mélangés pendant environ 2 minutes supplémentaires. Le peroxyde est ensuite ajouté et mélangé pendant environ 3 minutes, comme précédemment.

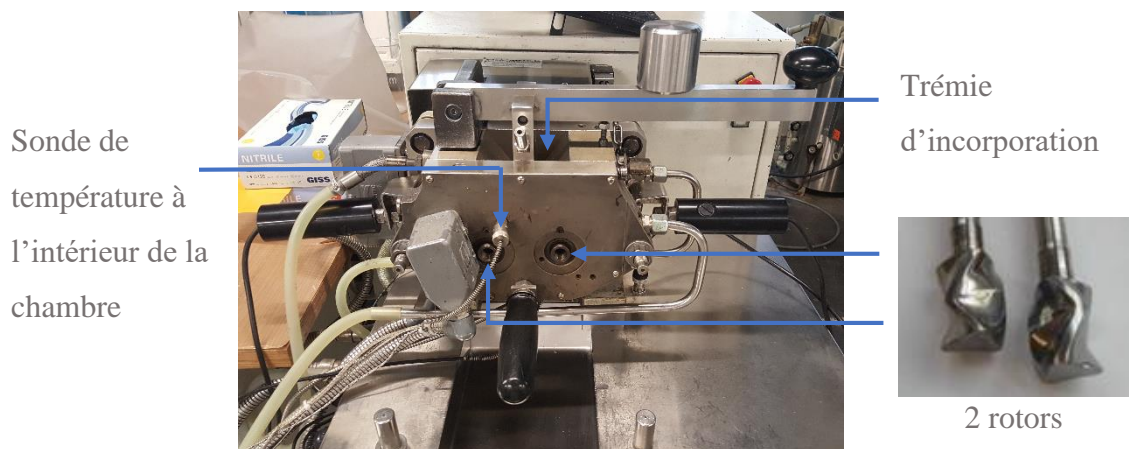


Figure 4 : Photographie du mélangeur interne Brabender utilisé.

II.1.2. Mélangeur externe à bicylindre

Le mélange a ensuite été « déchargé » et passé immédiatement dans un mélangeur externe à bicylindre Lescuyer Villeneuve (Figure 5) afin de procéder au calandrage (obtention d'une préforme de polymère). La température de chauffe des cylindres a été fixée à 95°C pour le PE et 70°C pour l'EPR. L'écartement entre les cylindres est fixé à environ 1 mm. Un seul passage du matériau est réalisé.

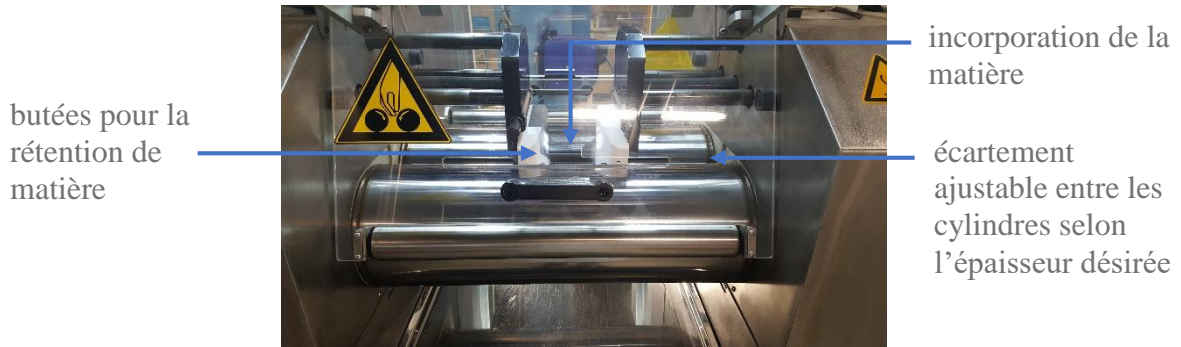


Figure 5 : Photographie du mélangeur externe à bicylindre utilisé.

II.1.3. Extrusion

Afin d'assurer une répartition homogène du peroxyde à l'intérieur de la matrice polymère, les calandres ont ensuite été granulées, et une extrusion mono-vis a été effectuée sur une extrudeuse de type MAPRÉ (modèle E1.38) du fournisseur Gauder Group (Figure 6).



Figure 6 : Photo de l'extrudeuse Mapré utilisée.

Une vis barrière avec un taux de compression de 1,8 (rapport de section de la vis entrée/sortie) a été utilisée. Le diamètre de la vis est de 38 mm et la longueur de 25D, soit 950 mm ($L/D = 25$). Le profil de température le long de la vis est présenté dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Profil de température utilisé le long de la vis d'extrusion.

Culasse	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Bride	Collier	Tête
30°C	120°C	120°C	120°C	125°C	125°C	130°C	130°C

La tête d'extrusion est de 50 mm de large. En sortie de cette dernière, le polymère est ensuite refroidi dans un bain d'eau froide. La bande de polymère extrudé est alors entraînée par un enrouleur, dont on peut régler la vitesse de rotation en fonction de l'épaisseur de la bande désirée.

II.1.4. Réticulation

II.1.4.1. Détermination de la durée de réticulation

Avant de réticuler les matériaux, la durée du processus de réticulation a dû être déterminée. Cette dernière a été définie par analyse rhéologique sur un rhéomètre MDR 2000 (Monsanto). Pour cela, un échantillon de polymère (≈ 5 g), prélevé sur une bande de polymère extrudée, est placé entre deux disques chauffants (180 °C) et oscillants à une certaine amplitude, appliquant ainsi au matériau une contrainte en cisaillement pendant 15 min. L'appareil mesure le couple associé à cette contrainte en fonction du temps. Au fur et à mesure de la réticulation, le couple augmente jusqu'à atteindre un palier, qui représente le couple maximal (noté MH). On considère habituellement la durée nécessaire pour obtenir 90 % de ce couple maximal (notée t_{90}). Un exemple de cinétique de réticulation pour un échantillon de PE est donné en Figure 7.



Figure 7 : Exemple de cinétique de réticulation du PE suivie par rhéologie.

Des analyses rhéologiques sont effectuées sur des prélèvements réalisés tout au long de la bande extrudée, afin de s'assurer de l'homogénéité de la dispersion du peroxyde sur toute la production. En effet, si la quantité de peroxyde est distribuée de manière homogène, les cinétiques de réticulation doivent être similaires. Les valeurs minimales et maximales mesurées à plusieurs moments de la production (le long de la bande extrudée) pour le t_{90} et le couple maximum MH, sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs minimales et maximales de t_{90} et du couple maximal MH relevées à plusieurs moments de la production.

Matériau	t_{90} min – t_{90} max (min)	Δt_{90} (min)	MH min – MH max (dN.m^{-1})	ΔMH (dN.m^{-1})
PE	4,03 – 4,25	0,22	6,81 – 7,02	0,21
EPR	3,17 – 3,25	0,08	10,55 – 10,75	0,20

Etant donné les variations très faibles observées sur les différents prélèvements, le peroxyde a été considéré comme étant bien dispersé sur toute la production effectuée, que ce soit pour le PE ou pour l'EPR. Il est d'usage de rajouter quelques minutes au temps t_{90} afin de s'assurer de la réticulation totale du matériau ($t_{90} + x$ min). Les durées de réticulation à appliquer pour la suite ont donc été ainsi déterminées : 9,5 min ($\approx t_{90} + 5$ min) dans le cas du PE et 8,5 min pour l'EPR ($\approx t_{90} + 5$ min).

II.1.4.2. Réticulation sous presse

La réticulation a été effectuée sous une presse électrique DK40 (DK Technologies). Le moule utilisé possède 6 emplacements carrés de 7,5 cm de côté et de 1 mm d'épaisseur. Ce moule a d'abord été préchauffé à 180 °C pendant 60 secondes. Ensuite, un morceau de bande extrudée est placé sur chaque emplacement entre deux feuilles siliconées. Une pression de 18 tonnes a ensuite été appliquée à une température de 180 °C pendant le temps précédemment déterminé pour chaque matériau. Des plaques d'épaisseur $1,0 \pm 0,1$ mm ont ainsi été fabriquées (Figure 8).

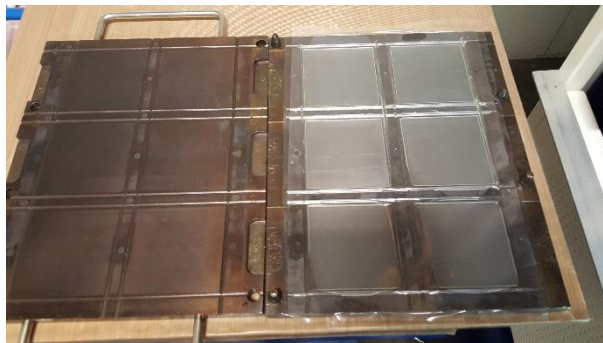


Figure 8 : Photographie des plaques moulées après réticulation sous presse.

De la même manière, en utilisant simplement deux moules sans emplacements et en adaptant la quantité de matière, des films d'épaisseur 200 ± 10 μm ont été réalisés.

Dans la suite de ce travail, les matériaux ainsi fabriqués seront nommés « XLPE » et « XLEPR », le préfixe « XL » indiquant que les matériaux sont réticulés.

II.1.5. Echantillonnage

Grâce à la mise en œuvre effectuée précédemment, deux types d'échantillons ont alors été préparés :

- des plaques réticulées de 1 mm d'épaisseur, dans lesquelles ont pu être découpées des éprouvettes de traction de type H3, dont les dimensions sont précisées dans la Figure 9 ;
- des films réticulés de 200 µm d'épaisseur.

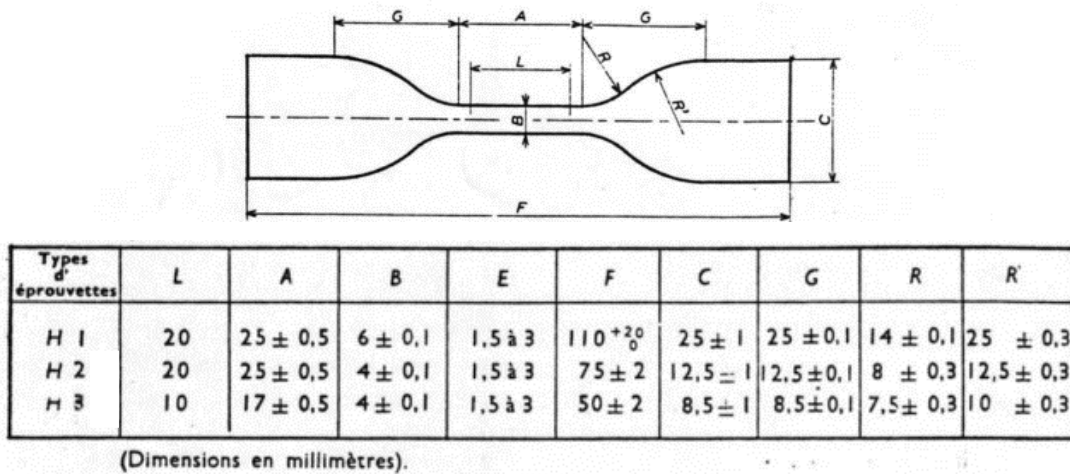


Figure 9 : Dimensions des éprouvettes de traction de type H1, H2 et H3.

II.2. Mise en œuvre du matériau PE certifié sans anti-oxydant

Les échantillons de PE certifié sans anti-oxydant ont été élaborés de façon différente par rapport aux matériaux principaux de l'étude. En effet, aucun ajout de peroxyde et d'antioxydants n'a été effectué sur ce matériau, ce qui a permis de s'affranchir des étapes de mélangeage effectuées pour le PE et l'EPR. Cette mise en œuvre a été effectuée à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Des granulés ont simplement été pressés entre deux plaques à l'aide d'une presse Darragon type Labo (225 bars), à 130°C pendant une minute, de manière à obtenir uniquement des films de 200 ± 10 µm d'épaisseur.

III. Techniques de vieillissement

III.1. Etuves de vieillissement thermique

Les matériaux étudiés sont utilisés en tant qu'isolant en câblerie électrique, notamment dans les marchés de type centrales nucléaires, matériel roulant ferroviaire ou photovoltaïque. Généralement, la température en conditions d'usage du câble se situe entre 50 – 70 °C, et peut atteindre 90 – 100 °C en cas de pic intense d'utilisation ou de court-circuit. Afin d'accélérer les phénomènes physico-chimiques responsables de la thermo-oxydation des matériaux, des

vieillissements accélérés ont été effectués en étuves thermo-régulées à des températures supérieures ou égales à ces températures d'usage. Ces vieillissements ont été réalisés sur les deux sites : au Centre de Recherche de Nexans (NRC) à Lyon et à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Deux types de vieillissement ont été réalisés : des vieillissements isothermes et des vieillissements en cycles thermiques. Le Tableau 6 résume les différents modèles d'étuves utilisées en mode convection naturelle, ainsi que certaines de leurs caractéristiques.

Tableau 6 : Etuves utilisées pour le vieillissement thermo-oxydatif des matériaux.

Site	Fournisseur	Modèle	Type de convection	Volume intérieur (L)	Type de vieillissement
ICCF	Memmert	UN 55+	Naturelle	53	Isotherme
	Memmert	UF 30	Naturelle (ventilateur mis à l'arrêt)	32	Isotherme
NRC	Thermo Scientific	Heratherm General Protocol - OGS100	Naturelle	105	Isotherme
	Memmert	UN 110+	Naturelle	108	Cycles thermiques

Les conditions des vieillissements thermo-oxydatifs pour chaque matériau sont explicitées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Formulations et conditions thermiques de vieillissement étudiées.

Formulation	Vieillissement isotherme	Vieillissement en cycles thermiques
XLPE	50 – 70 – 90 – 120 – 140 – 160 °C	Cycle A – Cycle B
XLEPR	50 – 70 – 90 – 120 – 140 – 160 °C	–
XLPE + 0,3 % Irganox 1010	50 – 70 – 90 – 120 – 140 – 160 °C	Cycle A
XLPE + 0,3 % Hostanox SE4	50 – 70 – 90 – 120 – 140 – 160 °C	–
XLPE + 0,3 % HALS 94	50 – 70 – 90 – 120 – 140 – 160 °C	Cycle A
PE pur	50 – 60 – 70 – 80 – 90 – 105 °C	–

Le profil des cycles thermiques A et B sera explicité ultérieurement (*cf.* paragraphe III.1.2.)

L'une des particularités de ce travail repose sur la large gamme de température étudiée, notamment vers les basses températures. Ces dernières correspondent aux températures d'usage des matériaux en conditions réelles d'utilisation (50 – 70 °C).

Dans les étuves, les échantillons ont été suspendus à des grilles, soit à l'aide de porte-échantillons pour les films de 200 µm d'épaisseur, soit de ressorts pour les plaques ou les éprouvettes de traction de 1 mm d'épaisseur.

III.1.1. Cartographie thermique

Comme préconisé par la norme de la Commission Electrotechnique Internationale IEC 60216 – 4 – 2 [9], une cartographie thermique des étuves a été réalisée de manière à s'assurer de l'homogénéité de la température au sein du volume de l'enceinte et pendant un certain temps. Pour cela, des sondes de température ont été positionnées à différents endroits de l'étuve et la mesure a été effectuée pendant plusieurs heures. On a ainsi déterminé un espace de travail dans lequel la variation de température dans l'espace et dans le temps n'excédait pas $\pm 0,5$ °C. La norme internationale préconise que l'écart maximal en température, qui correspond à l'incertitude dans le temps, dans l'espace et l'incertitude de mesure du capteur ne doit pas excéder ± 2 °C.

III.1.2. Taux de ventilation

La norme internationale IEC 60216 – 4 – 2 préconise également de fixer un taux de renouvellement d'air des étuves compris entre 5 et 20 fois par heure. Ce taux de ventilation peut être ajusté avec le clapet d'air situé sur la paroi arrière de l'étuve, par incréments de 10 % pour les étuves Memmert et de 25 % pour les étuves Thermo Scientific. Ce taux de renouvellement d'air est calculé à partir de la puissance électrique, mesurée à l'aide d'un wattmètre, qui doit être fournie par l'étuve pour maintenir la température constante au sein de cette dernière. Le taux de ventilation N est calculé avec la formule suivante :

$$N = \frac{10 (P_2 - P_1) T_a}{V_0 (T - T_a)} \quad (Eq. 1)$$

avec P_2 la puissance moyenne consommée pour l'étuve avec le clapet ouvert à un certain pourcentage (W), P_1 la puissance moyenne consommée pour l'étuve avec clapet fermé (W), T_a la température ambiante (K), V_0 le volume de la chambre d'exposition (L) et T la température

de l'étuve (K). Dans le cas de ce travail, les taux de ventilation de toutes les étuves utilisées (ICCF et NRC) ont été fixés entre 12 et 20 renouvellements par heure.

NB : Au cours de ce travail préliminaire, il a par ailleurs été observé que le niveau d'ouverture du clapet d'air n'était pas directement proportionnel au taux de renouvellement d'air.

III.2. Différents types de vieillissement

III.2.1 Vieillissements isothermes

Les températures de vieillissement ont été choisies de manière à faire varier l'état physique dans lequel se trouve le matériau. La Figure 10 montre les thermogrammes DSC (première chauffe) du XLPE et du XLEPR.

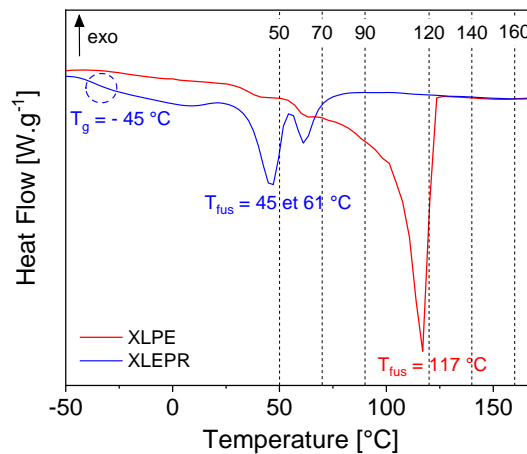


Figure 10 : Thermogrammes DSC du XLPE et du XLEPR (première chauffe).

En effet, la température de fusion (T_{fus}) du XLPE se situe à 117 °C, il est donc à l'état semi-cristallin aux températures de vieillissement inférieures à T_{fus} (50, 70 et 90 °C) et à l'état amorphe aux températures supérieures à T_{fus} (120, 140 et 160 °C). Son taux de cristallinité a été mesuré à 46 %. Pour le XLEPR, on remarque deux endothermes de fusion (l'un à 45 °C, l'autre à 61 °C) causés par deux populations de cristallites de taille différente. Une telle observation a déjà été reportée dans la littérature pour des copolymères éthylène-propylène, et pourrait être expliquée par une cristallisation du matériau lors du stockage à température ambiante [10]. Cette cristallinité ($\chi_c = 17\%$ dans notre cas) est généralement attribuée à la partie éthylénique du matériau [11]. Par DSC, une deuxième chauffe du matériau a permis de mettre de nouveau en évidence un nouvel endotherme à 43 °C, provoqué par la cristallisation du matériau lors du refroidissement. En terme d'état physique du matériau, un vieillissement

réalisé entre 50 et 160 °C pour le XLEPR peut être considéré comme approximativement équivalent à un vieillissement réalisé entre 120 et 160 °C pour le XLPE, avec une majeure partie du matériau dans l'état amorphe.

La température de fusion du PE pur, mesurée par DSC, est de 110 °C. Ce matériau étant, contrairement au XLPE, non réticulé, les températures de vieillissement étudiées ont été nécessairement inférieures à sa température de fusion. Il se trouve donc dans l'état semi-cristallin ($\chi_c = 42\%$) à toutes les températures de vieillissement étudiées (50, 60, 70, 90 et 105 °C).

III.2.1. Vieillissements en cycles thermiques

Les vieillissements en cycles thermiques ont été réalisés dans des étuves programmables en température. Les deux cycles thermiques A et B, de 24 heures chacun, sont présentés dans la Figure 11.

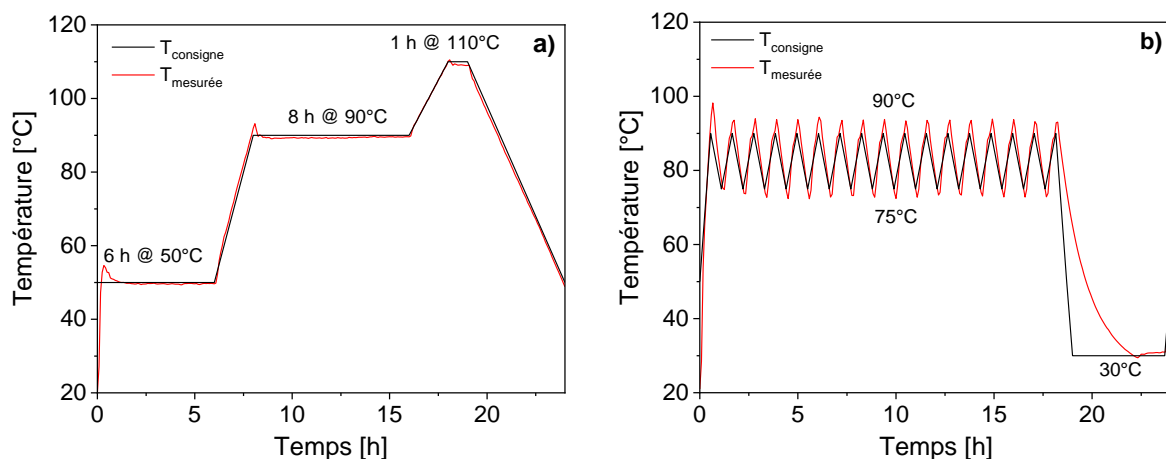


Figure 11 : Cycles thermiques : (a) Cycle A ; (b) Cycle B.

Le cycle A est un cycle thermique qui simule un réseau de distribution d'électricité de type moyenne tension. On observe d'abord une phase d'utilisation faible du réseau électrique, qui se traduit par une température faible du câble, et que l'on peut assimiler à la nuit (6 h à 50 °C). Ensuite, une phase d'utilisation plus importante s'opère en journée (8 h à 90 °C), suivie d'un pic d'utilisation en fin de journée (1 h à 110 °C). Le cycle B simule les variations de tension et donc de température des câbles alimentant du matériel roulant ferroviaire lors de son utilisation. On note la variation rapide de la température entre 75 et 90 °C, que l'on peut assimiler aux arrêts et redémarrages fréquents d'un train lors de son utilisation. Lorsque le train est non utilisé (la nuit par exemple), une phase à 30 °C est observée pendant plusieurs heures. Le but de l'étude

des vieillissements en cycles thermiques est de vérifier si un vieillissement isotherme accéléré à une certaine température pourrait être utilisé pour simuler un vieillissement cyclique (conditions réelles).

Afin de s'assurer de la capacité des étuves à suivre avec exactitude les cycles de température demandés, les températures réelles ont été mesurées à l'aide de thermocouples pour les deux cycles A et B. Pour le cycle A, on remarque un léger dépassement de la température de consigne après les rampes de chauffe, mais la stabilisation de la température a lieu assez rapidement au début des sections isothermes. Pour le cycle B, de légers dépassements ont également été observés après les périodes de chauffe et refroidissement successifs. Le refroidissement du four à 30 °C a été plus lent que celui demandé par la consigne, à cause de l'absence de système de refroidissement dans le four. Afin de s'affranchir de ces écarts de mesure, le traitement des résultats des vieillissements en cycles thermiques (cf. Chapitre 6) a été effectué à partir des températures réelles mesurées, plutôt qu'à partir des températures strictes de consigne.

IV. Techniques de caractérisation

IV.1. Analyses spectroscopiques

IV.1.1. Spectroscopie infrarouge en transmission

L'analyse des matériaux sous forme de films (200 µm) a été réalisée avec un spectrophotomètre à transformée de Fourier en mode transmission, modèle Nicolet 6700 FT-IR de ThermoScientific. La chambre d'analyse est purgée à l'air sec. L'acquisition des spectres a été effectuée entre 4000 et 400 cm⁻¹, avec 32 scans et une résolution de 4 cm⁻¹. Pour chaque temps de vieillissement, trois films ont été analysés, et on présente une valeur moyenne d'absorbance associée à un écart-type. L'utilisation d'une bande invariante, dont l'intensité ne varie pas lors de la thermo-oxydation, a permis de corriger la différence d'épaisseur initiale entre les différents films ainsi que la variation d'épaisseur potentielle des films au cours du vieillissement, de manière à pouvoir comparer les échantillons.

IV.1.2. Microspectroscopie infrarouge

Grâce au couplage d'un microscope et d'un spectrophotomètre IRTF, cette technique permet de mettre en évidence la présence de profils d'oxydation au sein d'un matériau dégradé. En

effet, la diffusion de l'oxygène au sein du matériau peut être responsable d'une dégradation hétérogène dans l'épaisseur. La première étape a d'abord consisté à découper les échantillons thermo-oxydés grâce à un microtome LEICA RM2165 dans un plan perpendiculaire à la direction d'irradiation du faisceau infrarouge (Figure 12).

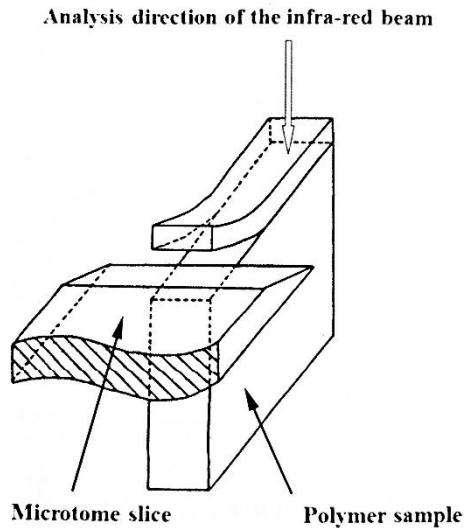


Figure 12 : Découpe de l'échantillon avant analyse par microspectroscopie infrarouge [12].

Afin de « durcir » artificiellement les échantillons pour faciliter leur découpe, ces derniers ont d'abord été plongés dans de l'azote liquide pendant quelques minutes. Les coupes ainsi obtenues sont d'épaisseur de 40 μm pour le XLPE et 60 μm pour le XLEPR. Ensuite, les films ont été placés sous l'objectif du microscope (Thermo Scientific Nicolet Continuum) et analysés à l'aide du spectrophotomètre (Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR avec détecteur MCT) en mode transmission. La fenêtre d'analyse choisie a été de 50 μm de large par 100 μm de long. Une platine motorisée permet le déplacement de l'échantillon (de la surface vers le cœur) par pas successifs de 20 μm , permettant ainsi un recouvrement des zones analysées. L'acquisition des spectres a été effectuée entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec 128 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . De la même manière que pour la spectroscopie infrarouge en transmission décrite ci-dessus, l'utilisation d'une bande invariante a permis de s'affranchir des potentielles différences d'épaisseur entre les films analysés (découpe) et des potentielles variations d'épaisseur au cours du vieillissement.

IV.2. Analyses thermiques

IV.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage

IV.2.1.1 Détermination des transitions thermiques

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer les différentes transitions thermiques d'un polymère. Elle repose sur l'analyse du flux de chaleur d'un échantillon par rapport à une référence (creuset vide) lors d'un balayage en température (chauffage ou refroidissement). Il est ainsi possible de déterminer, par exemple, la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c) d'un polymère, ainsi que les enthalpies de réaction associées à ces phénomènes (ΔH_f , ΔH_c ...) (Figure 13).

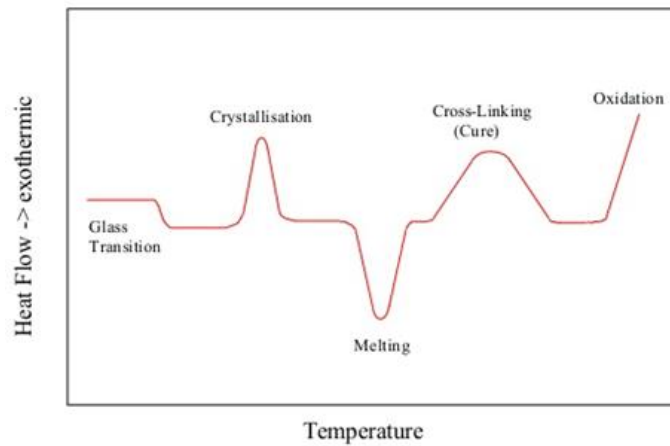


Figure 13 : Thermogramme DSC d'un polymère.

Le taux de cristallinité (χ_c) d'un polymère peut être mesuré à partir de son enthalpie de fusion (ΔH_f) tel que :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin, soit 290 J.g^{-1} pour le PE [13,14].

Les analyses ont été réalisées grâce à une DSC 3+ de Mettler Toledo, équipée d'un système de refroidissement de type « Intracooler ». Environ 5 à 10 mg de polymère ont été placés dans un creuset fermé de 40 μL en aluminium. Les thermogrammes ont été enregistrés sous flux d'air sec entre $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ et $170 \text{ }^\circ\text{C}$, avec une rampe de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. Pour chaque temps de vieillissement, trois films ont été analysés, et une valeur moyenne de la cristallinité a été calculée, associée à un écart-type.

IV.2.1.2. Détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT)

Afin d'étudier la stabilité à l'oxydation des polymères, et notamment l'efficacité de leur système de stabilisation, il est courant de déterminer un temps d'induction à l'oxydation par DSC. En effet, ce temps nécessaire au matériau pour s'oxyder est proportionnel à la quantité résiduelle en antioxydant présente dans le matériau [15]. Dans cette étude, le mode opératoire utilisé correspond à celui de la norme IEC 60811-410 [16]. Il a d'abord consisté à chauffer un échantillon de polymère (3 – 5 mg) dans un creuset ouvert de 40 μL en aluminium de 20 à 180 $^{\circ}\text{C}$, à une vitesse de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sous azote (N_2), à un débit de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Après un isotherme de stabilisation de 5 min, l'azote est ensuite remplacé par du dioxygène (O_2) au même débit. On a alors fait subir au matériau un isotherme à cette même température pendant la durée nécessaire à l'oxydation du matériau. Cette dégradation est visible sur le thermogramme par une augmentation du flux de chaleur dans le sens exothermique. L'OIT a alors été déterminé par l'intersection entre la tangente au pic d'oxydation et la ligne de base, à partir du passage sous O_2 (Figure 14).

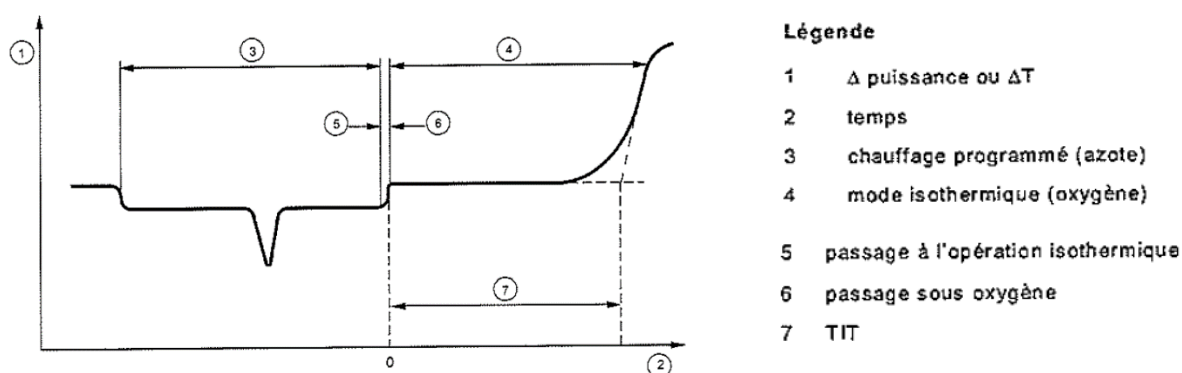


Figure 14 : Détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT) (ou TIT : temps d'induction thermique) [14].

Dans cette étude, l'OIT a été déterminé sur des films (200 μm) de la formulation XLPE contenant 0,3 % massique d'Irganox 1010. Pour chaque temps de vieillissement, trois films ont été analysés, et une valeur moyenne de l'OIT a été calculé, associée à un écart-type.

IV.2.2. Analyse thermo-gravimétrique (ATG)

L'analyse thermo-gravimétrique consiste à enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps (dans le cas d'une analyse isotherme) ou de la température (dans le cas d'une rampe de température). Les thermogrammes ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer TGA 4000. Un échantillon d'environ 20 mg a été placé dans un creuset ouvert en

céramique. Pour la détermination des énergies d'activation par la méthode dite isoconversionnelle, les échantillons ont été chauffés de 25 à 600 °C à différentes vitesses de chauffes (2, 3, 5, 10, 15 et 20 °C.min⁻¹) et sous flux d'air à un débit de 20 mL.min⁻¹.

IV.3. Fraction de gel

Par définition, un polymère 100 % réticulé (polymère idéal) est insoluble dans tous les solvants, de par la présence de son réseau. En revanche, certains solvants ont la capacité de faire gonfler le polymère réticulé. Dans la pratique, un polymère réticulé ne l'est rarement à 100 %. Ainsi, lorsqu'un polymère réticulé est mis en solution dans un solvant, il est donc constitué de deux fractions :

- une fraction insoluble (ou fraction de gel) réticulée qui a la capacité de gonfler avec un bon solvant de gonflement ;
- une fraction soluble, non réticulée, qui a la capacité de passer en solution dans le solvant.

Il est alors possible de connaître la quantité de fraction insoluble à un instant t , ce qui permet de donner des informations sur le mécanisme de dégradation : phénomène de coupures de chaînes si cette fraction diminue ou réticulation si cette fraction augmente.

La fraction de gel des matériaux XLPE et XLEPR a été déterminée dans du para-xylène à chaud. Pour cela, un montage à reflux a été réalisé, et les échantillons ont été placés dans le ballon contenant le solvant de gonflement. Le reflux a été réalisé pendant 3 jours à une température d'environ 140 °C. La partie insoluble est alors récupérée puis séchée en étuve sous vide à 60 °C pendant 2 jours, afin d'éliminer un maximum de solvant. La fraction de gel est alors calculée de la manière suivante :

$$\text{Fraction de gel (\%)} = \frac{m_{\text{insoluble}}}{m_{\text{totale}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

avec $m_{\text{insoluble}}$ la masse résiduelle de polymère récupérée après séchage (fraction insoluble) et m_{totale} la masse initiale de polymère introduite au départ. Trois échantillons ont été placés dans le ballon pour chaque temps de vieillissement, et la valeur moyenne de la fraction de gel a été calculée, associée à son écart-type.

IV.4. Analyse mécanique en traction

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux étudiés, des analyses mécaniques en traction uniaxiale ont été réalisées, obéissant à la norme IEC 60811-501 [17]. Des échantillons d'épaisseur 1 mm ont été découpés (préalablement au vieillissement et à leur caractérisation) sous forme d'éprouvettes haltères de type H3, dont la longueur utile est d'environ 15 mm (*cf.* partie II.1.5.). Les essais ont ensuite été réalisés à température ambiante à l'aide d'une machine de traction Zwick Z010, équipée d'un capteur de force de 500 N. Au cours de l'essai, les éprouvettes sont maintenues par des mors pneumatiques dont la surface est non-lisse pour assurer un maintien optimal et prévenir le glissement de l'éprouvette pendant l'essai. La vitesse de la traverse a été fixée à $250 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, et l'allongement a été mesuré par un extensomètre mécanique placé dans la partie centrale de l'éprouvette, jusqu'à sa rupture. L'appareil enregistre ensuite des courbes force-allongement. On rappelle les définitions suivantes de la contrainte σ ($\text{N}\cdot\text{m}^2$) et de la déformation ε (%) :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{l_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

avec F la force de traction (N), S la section droite de l'éprouvette (m^2), ΔL l'allongement de l'éprouvette au cours de l'essai et l_0 la longueur initiale de l'éprouvette (partie utile). On s'est particulièrement intéressés à deux propriétés à la rupture : la contrainte à la limite d'élasticité (TSP pour *tensile strength at peak*) et l'allongement à rupture (EAB pour *elongation at break*). Afin de prendre en compte la dispersion des mesures, cinq éprouvettes ont été testées pour chaque temps de vieillissement, et la moyenne des différents paramètres d'intérêt a été calculée, ainsi que l'écart-type associé.

Références bibliographiques

- [1] Product Technical Information - BPD 3669 - Ineos Olefins & Polymers Europe, (2009).
- [2] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [3] E.M. Kampouris, A.G. Andreopoulos, The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties, *European Polymer Journal*. 25 (1989) 321–324.
- [4] E. Ghasemi, J. Morshedian, The effect of co-agent on the peroxide cross-linking of LDPE, *Iranian Polymer Journal*. 12 (2003) 119–125.
- [5] H.A. Khonakdar, J. Morshedian, U. Wagenknecht, S.H. Jafari, An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene, *Polymer*. 44 (2003) 4301–4309.
- [6] J. Morshedian, H.P. Mohammad, Polyethylene cross-linking by two-step silane method: a review, *Iranian Polymer Journal*. 2 (2009) 103–128.
- [7] C. Beveridge, A. Sabiston, Methods and benefits of crosslinking polyolefins for industrial applications, *Materials & Design*. 8 (1987) 263–268.
- [8] G. Samburski, M. Narkis, A. Siegmann, Structure and properties of peroxide crosslinked polyethylene tubing after drawing, *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 35 (1996) 843–862.
- [9] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-4-2. Electrical insulating materials - Thermal endurance properties. Part 4-2: Ageing ovens - Precision ovens for use up to 300°C, (2000).
- [10] M. Gilbert, J.E. Briggs, W. Omana, Crystallinity in EPDM terpolymers, *British Polymer Journal*. 11 (1979) 81–88.
- [11] F.P. Baldwin, G. Ver Strate, Polyolefin elastomer based on ethylene and propylene, *Rubber Chemistry and Technology*. 45 (1972) 709–881.
- [12] X. Jouan, J.-L. Gardette, Development of a micro (FTIR) spectrometric method for characterisation of heterogeneities in polymer films, *Polymer Communications*. 28 (1987) 329–331.
- [13] B. Wunderlich, C.M. Cormier, Heat of fusion of polyethylene, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 5 (1967) 987–988.
- [14] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, 1st Edition, Academic Press, 1990.
- [15] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*. 93 (2012) 502–509.
- [16] IEC Central Office, International Standard IEC 60811-410 Ed. 1.0. Electric and optical fibre cables - Test methods for non-metallic materials - Part 410: Miscellaneous tests -

Test method for copper-catalyzed oxidative degradation of polyolefin insulated conductors, (2011).

- [17] IEC Central Office, International Standard IEC 60811-501. Electric and optical fibre cables – Test methods for non-metallic materials - Part 501: Mechanical tests – Tests for determining the mechanical properties of insulating and sheathing compounds, (2011).

CHAPITRE 3

Caractérisation multi- échelle de la thermo- oxydation du XLPE et du XLEPR

« Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR
used as insulation materials: multi-scale correlation
over a wide range of temperatures »

Introduction

Le polyéthylène et les copolymères d'éthylène réticulés sont parmi les matériaux les plus utilisés en câblerie électrique en tant qu'isolants, notamment grâce à leurs bonnes propriétés diélectriques, leur stabilité thermomécanique et leur résistance aux attaques chimiques extérieures. Au cours de leur utilisation, ils sont soumis à des conditions environnementales qui provoquent leur vieillissement. La température est notamment l'une des contraintes les plus importantes auxquelles ces matériaux sont soumis. En effet, le passage d'un courant électrique à l'intérieur du câble génère un échauffement (effet Joule). De plus, ces matériaux sont généralement utilisés dans des conditions environnementales plus ou moins sévères en température (bâtiment réacteur de centrales nucléaires, plancher de trains...). En effet, ces matériaux sont généralement soumis à des températures d'environ 50 – 70 °C en service, et doivent répondre à des cahiers des charges visant à des durées de vie de plusieurs dizaines d'années. Il apparaît donc comme essentiel de comprendre les mécanismes et les conséquences de la thermo-oxydation de ce type de matériaux.

Dans ce troisième chapitre, un XLPE et un XLEPR font l'objet d'une étude multi-échelle des conséquences de la thermo-oxydation à cinq températures (70, 90, 120, 140 et 160 °C). Ces températures ont été choisies de manière non seulement à étudier une large gamme de température – 70 °C étant une température d'usage du matériau en conditions réelles – mais aussi de manière à étudier les deux matériaux dans des états physiques (semi-cristallin/amorphe) différents. On s'intéressera particulièrement à la corrélation entre les différentes échelles de mesure, de l'échelle moléculaire (structure chimique) à l'échelle macroscopique (propriétés mécaniques). Ensuite, ces résultats seront traités selon une méthodologie d'Arrhenius classique avec des « critères de fin de vie » spectroscopiques et mécaniques, avec toujours pour objectif une correspondance multi-échelle. De plus, la gamme de température étudiée permettra de soulever deux problématiques importantes : celle de l'influence de l'état physique du matériau lors de son vieillissement sur les graphiques Arrhenius, et celle liée à des phénomènes de diffusion limitée de l'oxygène.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article publié dans une revue à comité de lecture : *C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures, Polymer Testing, 93 (2021) 106913. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106913.*

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

1. Introduction

Cross-linked polyethylene and ethylene propylene copolymers are one of the most commonly used insulation materials for electrical wire and cable systems. Although they belong to two different polymer categories (i.e., thermoplastics for polyethylene and elastomers for ethylene propylene rubber), they share common properties that make them ideal candidates for the above-mentioned applications: beneficial dielectric properties, mechanical and thermal stability due to their cross-linked structure and chemical resistance. For example, when used in nuclear power plants, cables are exposed to harsh environmental conditions such as heat, humidity or even gas or radiation. Regarding the heat effect, the material in usage is exposed to temperatures of approximately 50 °C – 70 °C, not only due to the Joule effect but also due to the environment in which the cable is placed. This exposure induces material degradation, especially degradation by thermo-oxidation, which can lead to an irreversible loss of certain material properties during usage. The thermo-oxidation of cross-linked polyethylene and ethylene propylene copolymers has been reported in the literature, and different effects of thermo-oxidation on the material have been observed: modifications of the chemical structure with the formation of oxidation products observed by infrared spectroscopy [1–6], changes in the macromolecular architecture due to the modification of the crystallinity ratio and of the cross-linked network [7–13], and modification of the functional properties, especially a loss of the mechanical and electrical properties [3,5,10,14–23]. Consequently, the cable may no longer be able to satisfy the requirements needed for its application, such as long-term stability, fire resistance, and mechanical or insulation properties. It is a security, economic and strategic challenge that the materials used in these infrastructures remain operational for a long duration of usage, which is usually decades (40 – 60 years). To study the ageing behaviour of polymer materials within reasonable periods of time, it is common to use the acceleration ageing approach. Materials are exposed to temperatures higher than the usage temperature to accelerate the rate of oxidation and the related physicochemical phenomena. By applying the Arrhenius approach, the obtained results at high temperatures are then extrapolated to lower temperatures, and lifetime predictions can be made [24,25].

In this work, the temperature range 70 – 160 °C was chosen to accelerate the ageing and to study a low temperature close to the temperature that the cables would be exposed to during usage. It is worth noting that ageing at low temperatures is not studied often because it is time-consuming. In the case of this study, a temperature of 70 °C was reached after a long, but manageable time because the studied materials were not formulated with antioxidants, except

the process antioxidants which were already incorporated by the polymer supplier. The first aim of this work was to investigate the effect of XLPE and XLEPR thermo-oxidation at different scales, from the chemical structure to the functional properties, particularly the mechanical properties. This multi-scale approach was aimed at finding correlations between the different properties affected by thermo-oxidation. To quantitatively correlate the properties, a classical Arrhenius methodology was used in the studied temperature range. As described in the literature, the influence of thermal transitions [15,26,27] and diffusion-limited oxidation [28–30] can modify the relation between the different physicochemical scales. This work focused on these two points of interest.

2. Experimental

2.1. Materials

Two materials were studied in this work. The first one was a linear low-density polyethylene (LLDPE) produced by Ineos ($T_{melting} = 105 - 125$ °C, density = 0.93 kg.m^3 , MFI = 3.3 g/10 min). The second one was an ethylene-propylene diene monomer copolymer (EPDM) produced by Exxon Mobil (density = 0.87 , Mooney viscosity ML (1+4 at 125 °C) = 25). The ethylene content is 77.0 wt\% , and the vinyl norbornene (VNB) content is 0.9 wt\% . In the rest of the work, this material is referred to as EPR because of the very low content in diene. Both materials were cross-linked using 2 wt\% dicumyl peroxide (DCP) from Arkema.

The two polymers were processed with the cross-linking agent using an internal mixer of 300 cm^3 at a temperature of 125 °C for PE and 95 °C for EPR for 7 minutes. The materials were then processed with an extruder. The samples were then compression-moulded at 180 °C under a pressure of 18 tonnes for 9.5 min for PE and 8.5 min for EPR. Sheets of $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ and films of $200 \pm 10 \mu\text{m}$ thickness were obtained with this protocol. Cross-linked PE and cross-linked EPR are referred to as XLPE and XLEPR, respectively, in this work.

2.2. Ageing and test conditions

Thermal ageing was performed using ovens with natural convection at 70 °C, 90 °C, 120 °C, 140 °C and 160 °C. The oven temperature was controlled before and during the tests, with a tolerance of ± 1 °C. According to the International Electrotechnical Commission (IEC) 60216-

4-2 international standard [31], air renewal rates are set between 5 and 20 per hour; in this work, the air renewal rate was set between 16 and 20.

Infrared spectra were recorded on 200 μm thick films using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer, with 32 scans and a 4 cm^{-1} resolution. To measure oxidation profiles, infrared micro-spectrometry (micro-FTIR) was performed using a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer equipped with a Thermo Scientific Nicolet Continuum microscope and with an MCT detector. The spectra were monitored with successive shifts of 20 μm through a window of 50 x 100 μm using 128 scans and a resolution of 4 cm^{-1} . Mechanical tensile testing was performed according to international standard IEC 60811-501 [32] at room temperature using a Zwick Z010 machine with a 500 N load cell. Five dumbbell-shaped test specimens of 1 mm thickness were tested for each ageing time. The crosshead speed was 250 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, and the displacement was measured using a mechanical extensometer in the central part of the specimen. Differential scanning calorimetry was performed using a Mettler Toledo DSC 3+ device at a rate of 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ in the range 60 – 170 $^{\circ}\text{C}$ under air flow. The crystallinity of the 1 mm thick samples was calculated using $\Delta H_{m\ 100\%}$ as the heat of fusion of a 100 % crystalline PE, taken at 290 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ [33,34]. The gel fraction was determined by refluxing 1 mm thick samples in *p*-xylene at 140 $^{\circ}\text{C}$ using a Soxhlet extractor for 72 hours. Samples were then dried in a vacuum oven at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 2 days.

3. Results and discussion

3.1. Thermal ageing: characterization and multi-scale correlation

3.1.1. Chemical structure modifications

Infrared spectroscopy is widely used to monitor the changes in the chemical structure resulting from the oxidation of polymers [35–37]. Figure 1 (a) displays the infrared spectra of a 200 μm thick XLPE film, unaged and aged for 326 h at 90 $^{\circ}\text{C}$. Figure 1 (c) shows the infrared spectra of a 200 μm thick XLEPR film before and after 452 h of ageing at 90 $^{\circ}\text{C}$. We focused on the modifications of the spectra in the carbonyl region (1900 - 1500 cm^{-1}) of the two polymers (Figures 1 (b) and (d)).

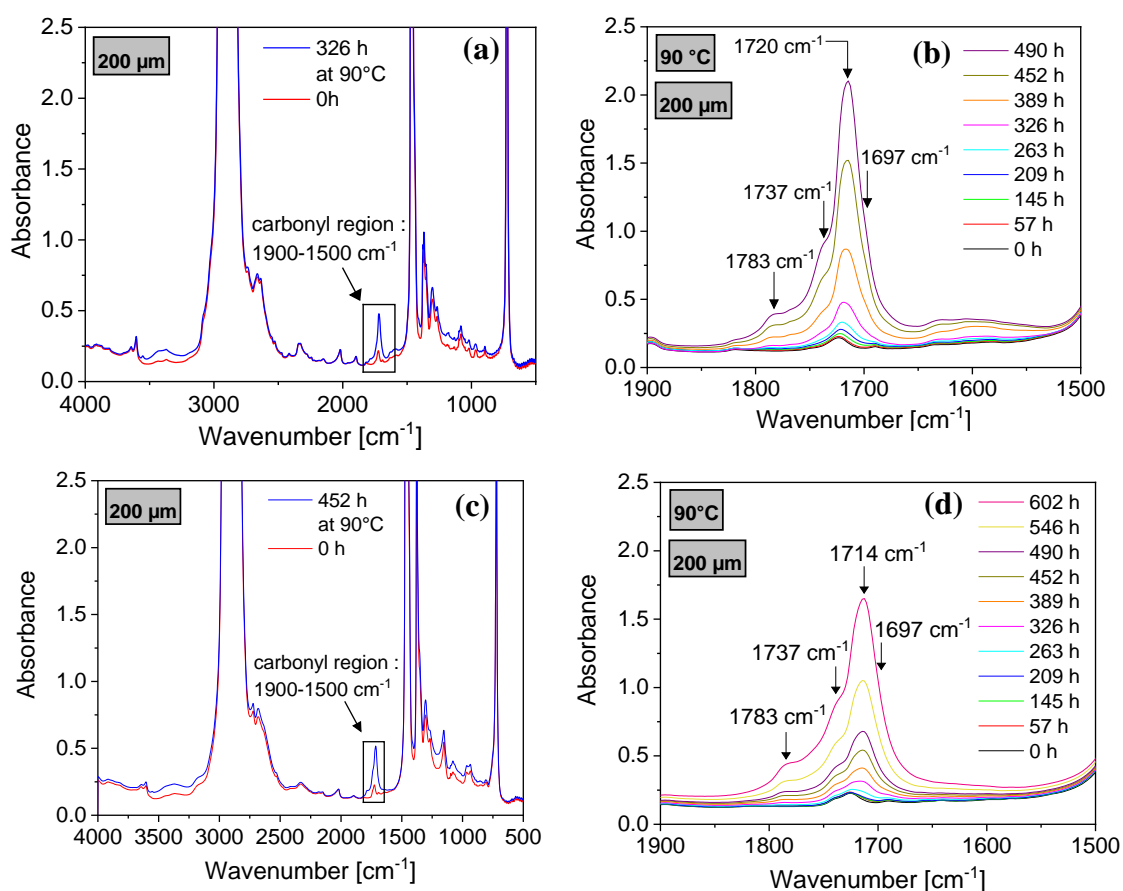


Figure 1: (a) Infrared spectra of a 200 μm thick XLPE film, unaged and aged for 326 h at 90 $^{\circ}\text{C}$; (b) Magnification of the carbonyl region (1900 – 1500 cm^{-1}) of XLPE after thermo-oxidation at 90 $^{\circ}\text{C}$; (c) Infrared spectra of a 200 μm XLEPR film, unaged and aged for 326 h at 90 $^{\circ}\text{C}$; (d) Magnification of the carbonyl region (1900 – 1500 cm^{-1}) of XLEPR after thermo-oxidation at 90 $^{\circ}\text{C}$.

For both XLPE and XLEPR, the shape of the oxidation products massif is relatively similar but peaking up at different wavenumbers. For XLPE, the maximum at 1720 cm^{-1} is attributed to ketones [38], and for XLEPR, the maximum at 1714 cm^{-1} is assigned to carboxylic acids [39]. This difference lies in the fact that the thermo-oxidation mechanisms of the two polymers are slightly different due to the propylene part in XLEPR. Indeed, the thermo-oxidation of polypropylene is known to yield carboxylic acids as the main oxidation product [40]. Other oxidation products, such as esters (1737 cm^{-1}), lactones (1783 cm^{-1}) and α , β - unsaturated ketones (1697 cm^{-1}), are observed in agreement with the literature [38,3,6,11,5]. It is important to note that the spectra of the two polymers exhibit a band at 1725 cm^{-1} prior to ageing. This band may be attributed to a residual process antioxidant, which could be a phenolic antioxidant widely used to protect polyolefins against thermo-oxidation [41].

For both XLPE and XLEPR, the same oxidation products were observed regardless of the temperature (70, 90, 120, 140 and 160 °C); however, the question arises whether the stoichiometry between these oxidation products also remains unchanged. To answer this question, Figure 2 displays the absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ of lactones, esters and α, β -unsaturated ketones, for a ketones absorbance of 0.8 for XLPE (Figure 2 (a)) and for a carboxylic acids absorbance of 0.8 for XLEPR (Figure 2 (b)) versus the five studied temperatures.

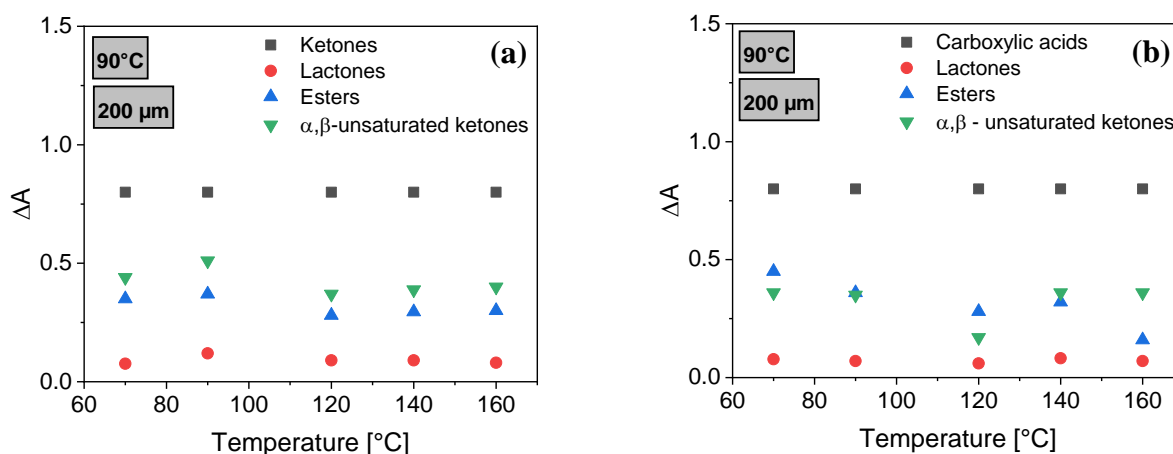


Figure 2: Stoichiometry ratios between oxidation products at 70, 90, 120, 140 and 160 °C (a) for $\Delta A_{\text{ketones}} = 0.8$ in the case of XLPE and (b) for $\Delta A_{\text{carboxylic acids}} = 0.8$ in the case of XLEPR.

Regardless of the temperature, the same products are formed with the same relative quantities. This finding indicates that there is no change in the thermo-oxidation mechanisms of XLPE and XLEPR at temperatures between 70 and 160 °C.

3.1.2. Macromolecular architecture modifications and changes in mechanical properties

Beyond the modification of the chemical structure of the polymer, thermal ageing also causes changes to the macromolecular architecture, which were investigated by measuring the gel fraction and crystallinity ratio. Figure 3 (a) shows the evolution of crystallinity and gel fraction versus ageing time for the thermo-oxidation of XLPE at 120 °C, and Figure 3 (b) displays the kinetic evolution of the infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ at 1714 cm^{-1} and the gel fraction of XLEPR.

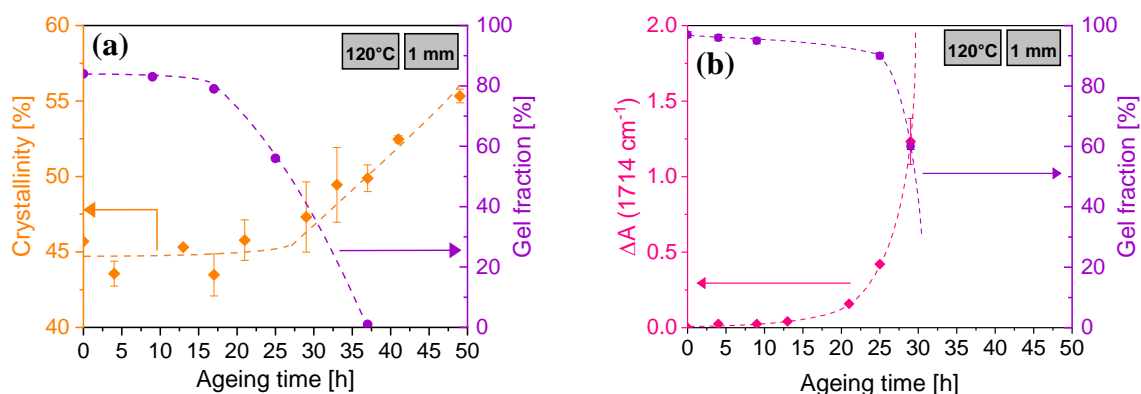


Figure 3: (a) Crystallinity and gel fraction versus thermal ageing time at 120 °C for XLPE; (b) Kinetic evolution of the infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ at 1714 cm^{-1} and the gel fraction of XLEPR.

The thermo-oxidation of XLPE led to a gradual increase in the crystallinity from 46 to 55 %. This is related to a reduction in the gel fraction from 84 % to 1 %. These two phenomena have been reported in the literature and were related to a chain scission mechanism [2,3,14,42,43]. Indeed, the reduction in the gel fraction during ageing illustrates network destruction caused by the decrease in the insoluble part of the material, i.e., the cross-linked part. Consequently, free chain segments are released and are able to crystallize. This secondary crystallization is called chemi-crystallization [2,44]. Fayolle *et al.* [43] explain this increase in crystallinity as a result of thermal ageing of polyethylene by lamellar thickening into existing crystalline regions, whereas Chabira *et al.* [2] consider that nucleation of new crystallites is more likely to occur.

Regarding XLEPR, the gel fraction reduced suddenly between 25 h and 30 h, illustrating the network destruction. This behaviour is closely related to the accumulation of oxidation products such as carboxylic acids, which are a good probe for validating the important chain-scission mechanism.

The modifications of mechanical properties were monitored by tensile testing. Figures 4 (a) and 4 (b) display the tensile force-elongation curves of XLPE and XLEPR, respectively, during thermo-oxidation at 120 °C.

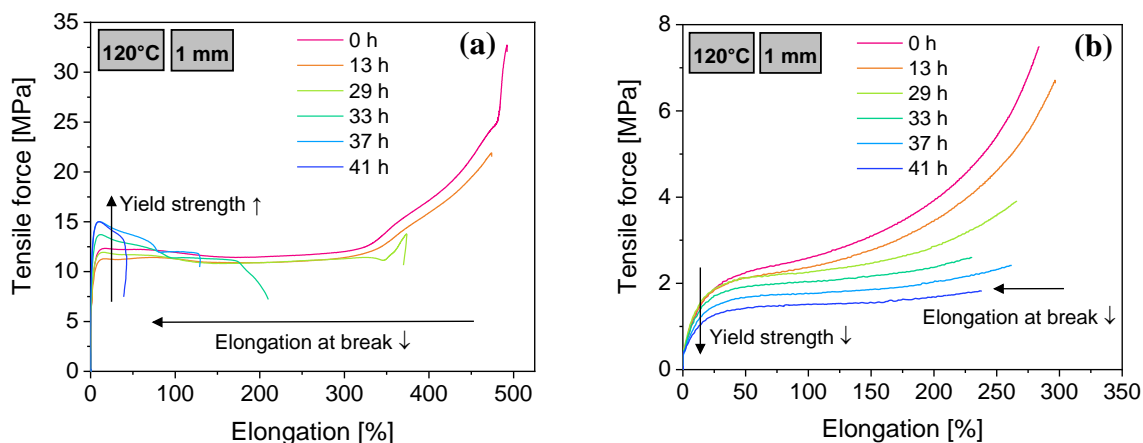


Figure 4: Force-elongation curves of (a) XLPE and (b) XLEPR after ageing at 120 °C.

As shown in Figure 4 (a), at weak deformations, unaged XLPE undergoes elastic deformation (linear domain). The point of lost linearity is called the yield point. This point marks the beginning of the plastic region, where material stretching is irreversible. A necking phenomenon appears, followed by strain hardening (orientation of the polymer chains), and breaking of the material [45]. One can observe a decrease in elongation at break from approximately 500 % for the unaged material to less than 10 % after 41 h at 120 °C, consequently resulting in a shortening of the plastic region. In parallel, the yield strength also increases, which is consistent with the increasing crystallinity and the hardening of the material. Such results for polyethylene thermal ageing are in agreement with results previously published in the literature [17,46,47].

As with many rubber systems, XLEPR exhibits a non-linear elastic behaviour. In the first part of the curve, chains are positioned in the direction of the traction. When weak forces are applied, disentanglement of the chains occurs. Then, the tensile strength increases because of chain extension until the material breaks. During ageing, as a result of chain scission, the tensile force and elongation at break both decrease, but the cross-linked rubber material still retains its good elongation properties (approximately 240 %). The yield strength also decreases in accordance with the reduction in gel fraction previously observed. The loss of mechanical properties during thermal ageing of ethylene propylene rubbers was also reported by Anandakumaran *et al.* [7], Gillen *et al.* [48] and Delor-Jestin *et al.* [11].

3.1.3. Multi-scale correlation

The aim was to correlate the evolution of the material during thermal ageing at different scales. Previously, we correlated changes in the chemical structure with the macromolecular

architecture. The mechanical properties can also be correlated in the same way. For this purpose, infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ at 1720 cm^{-1} and elongation at break of XLPE (Figure 5 (a)), infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ at 1714 cm^{-1} and ultimate tensile strength of XLEPR (Figure 5 (b)) were plotted versus the ageing time at $90\text{ }^\circ\text{C}$ and $120\text{ }^\circ\text{C}$.

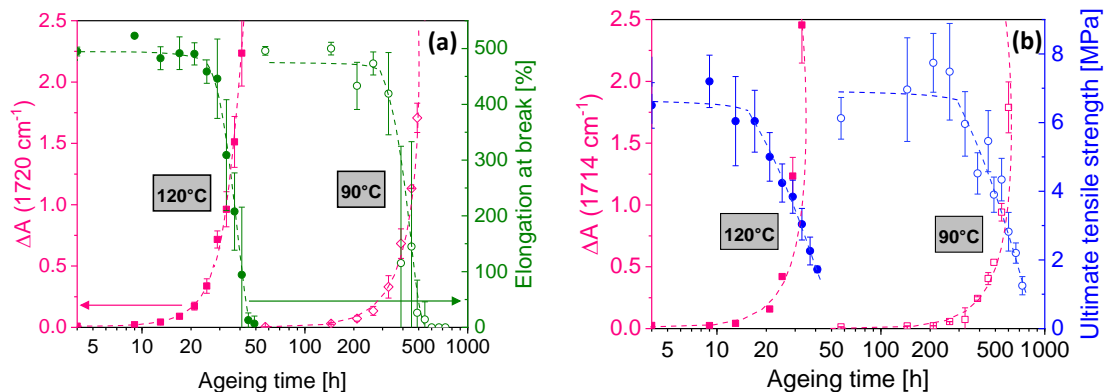


Figure 5: (a) Kinetic evolution of the infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ at 1720 cm^{-1} and elongation at break of XLPE; (b) Infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_0$ at 1714 cm^{-1} and ultimate tensile strength of XLEPR for thermal ageing at 90 and $120\text{ }^\circ\text{C}$.

The kinetic curves of each polymer material aged at 90 and $120\text{ }^\circ\text{C}$ indicate an induction period, which was similar for spectroscopy measurements and tensile testing. For XLPE, an increase in the concentration of the main oxidation product (ketones) at the two studied temperatures can be related to a marked reduction in the elongation at break. As an example, for a value of ΔA equal to unity, the material undergoes a loss of elongation at break of more than 50% .

For XLEPR, we chose to plot the ultimate tensile strength, which corresponds to the maximum force value that the material can withstand during the test. For natural rubbers, tensile strength is usually used to monitor the modification of the mechanical properties [8,49,50]. An increase in the concentration of the main oxidation product (carboxylic acids) is perfectly correlated with a marked reduction in ultimate tensile strength. As an example, for a value of ΔA equal to unity, a reduction in tensile strength of more than 50% was obtained. This finding indicates that the chain scission mechanism is closely correlated with the decrease in the mechanical properties.

We were also interested in the correlation between the mechanical properties of XLPE and its crystallinity ratio. Figure 6 displays the kinetic evolution of the crystallinity and the elongation at break of XPLE during ageing at $120\text{ }^\circ\text{C}$.

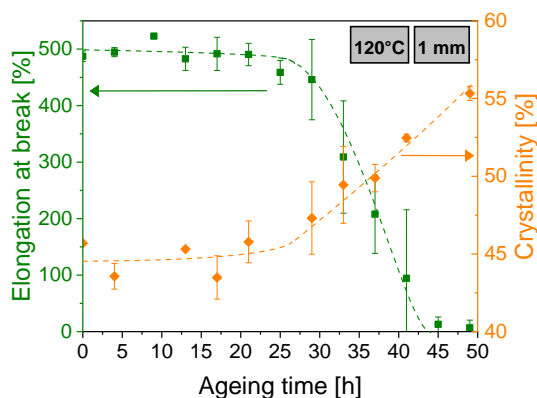


Figure 6: Kinetic evolution of the elongation at break and the crystallinity of XLPE.

A correlation between increasing crystallinity and loss of elongation at break is clearly observed. As an example, a mechanical property reduction of 45 % ($\Delta A = 1$) corresponds to an increase in crystallinity from 46 to 55 %. All these phenomena result from chain scission reactions that lead to a destruction of the network. Indeed, the formation of oxidation products such as ketones is well known to induce chain scission in the polymer backbone, which causes embrittlement of the polymer matrix [51,52]. At a macromolecular scale, the consequences are a reduction in the elongation at break, with shorter macromolecular chains being unable to support the plastic deformation [16].

For XLEPR, the formation of carboxylic acids was shown to be well correlated with the reduction in gel fraction (Figure 3 (b)) and with the reduction in the mechanical properties (Figure 5 (b)). It has been shown by thermo-porosimetry that under the same peroxide cross-linking conditions, the network density of an XLEPR material was higher than that of an XLPE material (See Figure SI in Supporting Information). Thus, the different effects of chain scission on the macromolecular architecture and on the mechanical properties do not seem to be surprising.

3.2. Application of the Arrhenius law over the temperature range 70 – 160 °C

3.2.1. Preliminary rules

It has been shown above that the multi-scale analysis of the thermo-oxidation of XLPE and XLEPR is a successful approach for correlating the changes in the chemical structure with those of the mechanical properties. To quantitatively correlate the spectroscopic measurements and the tensile test results, the activation energy of the thermo-oxidation needs to be determined.

First, the use of the Arrhenius law for plotting the ageing data should only be done under strict experimental conditions, and some of which are described in the IEC 60216 and IEC 60811-401 international standards:

- the temperature of the oven must be controlled before and during ageing with a tolerance of ± 1 °C;
- ageing must be done in an oven with natural convection, and the results must not be compared or associated with forced convection results;
- air renewal rates in the oven must also be controlled and set to a fixed range to compare the results.

Without following rigorous experimental conditions, processing of experimental data using the Arrhenius law should not be considered.

If the experimental conditions outlined above are followed, it is important to verify several parameters to establish a direct correlation. First, the thermal transition temperatures, such as the melting temperature T_m or the glass transition temperature T_g that are within the studied temperature range, should be taken into account. Figure 7 presents the DSC heating thermograms of the studied XLPE and XLEPR samples.

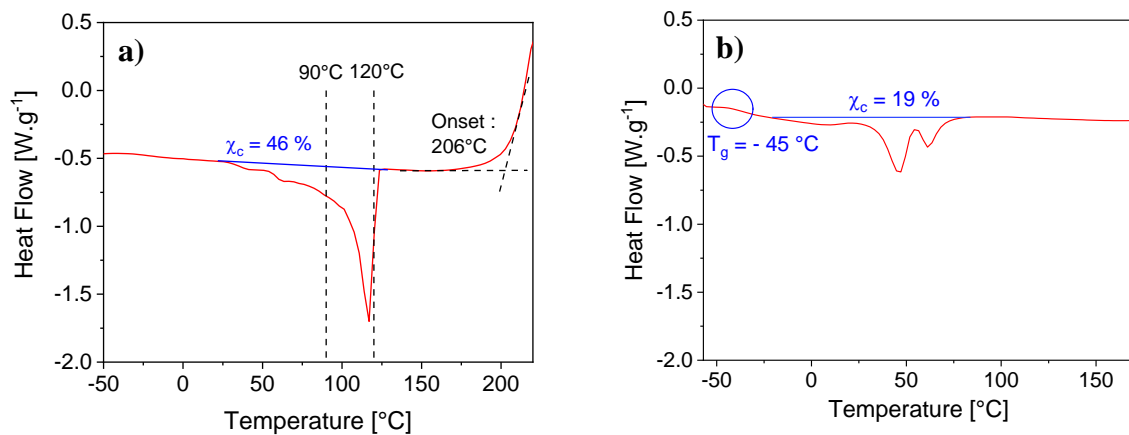


Figure 7: DSC heating thermograms of (a) XLPE and (b) XLEPR.

For XLPE, the broad melting peak is an evidence of the large thickness distribution of crystallites in the sample (Figure 7 (a)) [4,44]. The melting peak was measured at 117 °C, and the calculated crystallinity was 46 %. Based on the thermal behaviour of the sample, one can note that at 90 °C and below, the sample is still in a semi-crystalline state, whereas at 120 °C and above, it is almost completely melted and exists in an amorphous state. In that way, the influence of the physical state of the sample on the Arrhenius results was tested. From the DSC curve (under air, rate of 10 °C.min⁻¹), the onset temperature of thermal degradation

(thermolysis) of the sample was measured at approximately 210 °C, which is therefore widely above the ageing temperatures of interest (thermo-oxidation).

Regarding XLEPR, the glass transition value is – 45 °C. Two small melting peaks were observed at 46 and 55 °C, indicating that two different populations of crystallites are present in the initial sample. A similar result is typically observed for ethylene propylene copolymers because of their crystallization temperature (usually approximately 40 – 60 °C), which can induce crystallization during room temperature storage [53]. The weak crystallinity of 19 % can be attributed to the ethylene part [54]. At the chosen ageing temperatures (70, 90, 120, 140 and 160 °C), XLEPR is entirely melted and exists in an amorphous state.

The second phenomenon, which could be responsible for a non-direct correlation, is the diffusion-limited oxidation (DLO) effect, which could cause oxidation profiles through the thickness of the sample at certain temperatures. This issue will be discussed below.

3.2.2. Determination of the activation energy over the range 70 – 160 °C

3.2.2.1. Spectroscopic measurements of 200 µm thick samples

This part of the work focused on determining the activation energy (E_a) within the temperature range 70 – 160 °C. Figure 8 (a) represents the Arrhenius plot of the infrared spectroscopic results for 200 µm thick XLPE and XLEPR samples at the five temperatures of 70, 90, 120, 140 and 160 °C, with a criterion arbitrarily chosen as the time t_a necessary to reach ΔA (at 1720 cm^{-1} or 1714 cm^{-1}) equal to unity. In parallel, to obtain information on the physical state of the material at each ageing temperature, DSC heating thermograms of 200 µm thick XLPE and XLEPR samples are shown in Figure 8 (b).

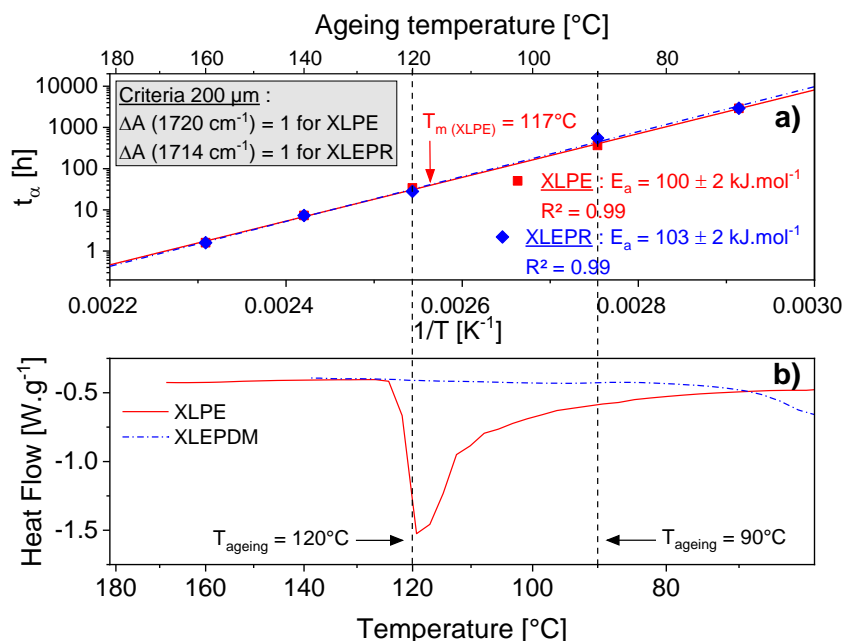


Figure 8: (a) Arrhenius plot of XLPE and XLEPR samples for temperatures between 70 and 160 °C with criteria chosen as ΔA (1720 cm⁻¹ or 1714 cm⁻¹) = 1; (b) DSC curves of XLPE and XLEPR samples (film thickness of 200 μm).

Figure 8 (a) shows that XLPE and XLEPR verify the Arrhenius law in the temperature range 70–160 °C. From the linear fits, the activation energies calculated from the slope of the straight lines are equal to 100 ± 2 kJ.mol⁻¹ for XLPE and 103 ± 2 kJ.mol⁻¹ for XLEPR. This result demonstrates that the ageing acceleration between 70 and 160 °C does not seem to depend on the physical state of the material (i.e., semi-crystalline or amorphous), as the melting temperature for XLPE was measured at approximately 117 °C and XLEPR was in the melted state at all studied temperatures (Figure 8 (b)). This result is also consistent with the fact that regardless of the polymer, the temperature does not seem to affect stoichiometric repartitioning of the oxidation products, as shown in Figure 2.

3.2.2.2. From tensile tests on 1 mm thick samples

The activation energy was also determined for each polymer (film thickness of 1 mm) from the tensile test results. Figure 9 represents the Arrhenius plot at the five temperatures of 70, 90, 120, 140 and 160 °C, with criteria chosen as the time t_a to reach half of the initial value of elongation at break for XLPE and to reach half of the initial value of ultimate tensile strength (UTS) for XLEPR. As previously described, DSC heating thermograms of 1 mm thick samples provide information on the physical state of the material at each ageing temperature (Figure 9 (b)).

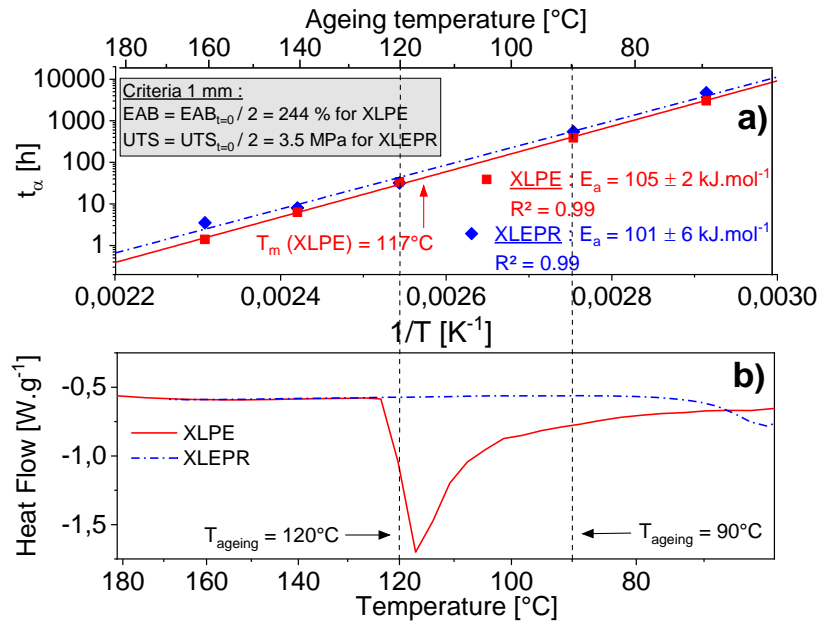


Figure 9: (a) Arrhenius plot of XLPE and XLEPR for temperatures between 70 and 160 °C for criteria chosen as $EAB = EAB_{t=0}/2 = 244\%$ for XLPE and $UTS = UTS_{t=0}/2 = 3.5 \text{ MPa}$ for XLEPR; (b) DSC curves of XLPE and XLEPR samples (film thickness of 1 mm).

Figure 9 (a) shows that XLPE and XLEPR verify the Arrhenius law in the studied temperature range. From the linear fits, the activation energies are calculated, and the values of $105 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for XLPE and $101 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for XLEPR are obtained. These results are in perfect agreement with the activation energies of $103 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for XLPE and $104 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for XLEPR previously determined from spectroscopic measurements. These results are not surprising since, as shown above, FTIR spectroscopic results obtained on thin samples (200 μm) were correlated with the elongation at break results obtained on thick samples (1 mm). However, it can be noted for XLEPR that the uncertainty is higher than that observed from spectroscopic measurements. It should be recalled that tensile testing, especially when used for measuring material properties at high deformation, is not as sensitive as FTIR, and a high disparity is often measured between the five dumbbell-shaped tested specimens. This discrepancy can lead to experimental errors.

3.2.3. Investigation of the DLO effect

One could question possible DLO effects that could occur at the highest temperatures (i.e., 140 or 160 °C). To test this hypothesis, FTIR oxidation profiles were carried out on samples of 200 μm thickness in the case of thermal ageing of XLPE at 160 °C (Figure 10).

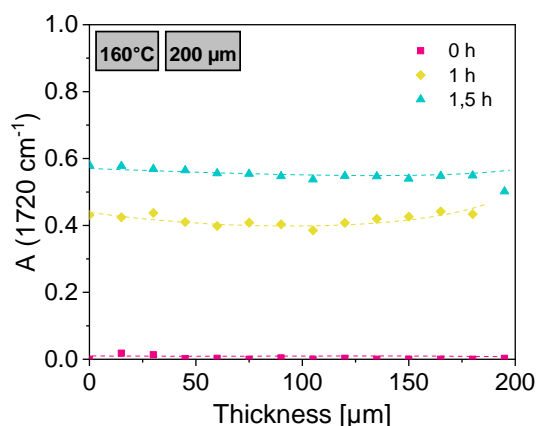


Figure 10: FTIR oxidation profiles of 200 μm thick XLPE films thermally aged at 160 °C for 0 h, 1 h and 1.5 h.

This result clearly shows that there is no oxidation profile in samples with a 200 μm thickness. This finding means that the oxidation process is not limited by the diffusion of oxygen through the 200 μm thickness. As no profile was observed at the highest temperature (160 °C), it is likely that no profile exists at lower temperatures (for a 200 μm thickness). Concerning XLEPR samples of 200 μm thickness, oxygen diffusion through the thickness in the studied temperature range was not detected (result not presented here).

We can conclude that the activation energy of thermo-oxidation of a 200 μm thick XLPE film remains constant over the range 70 – 160 °C, as shown in Figures 8 and 9. By analogy, the same conclusion can be made for a 200 μm thick XLEPR film.

In the same way, to investigate whether diffusion-limited oxidation plays a role in the oxidation process of 1 mm thick XLPE and XLEPR samples, FTIR oxidation profiles were also carried out on these samples aged at 90, 120 and 160 °C (Figure 11).

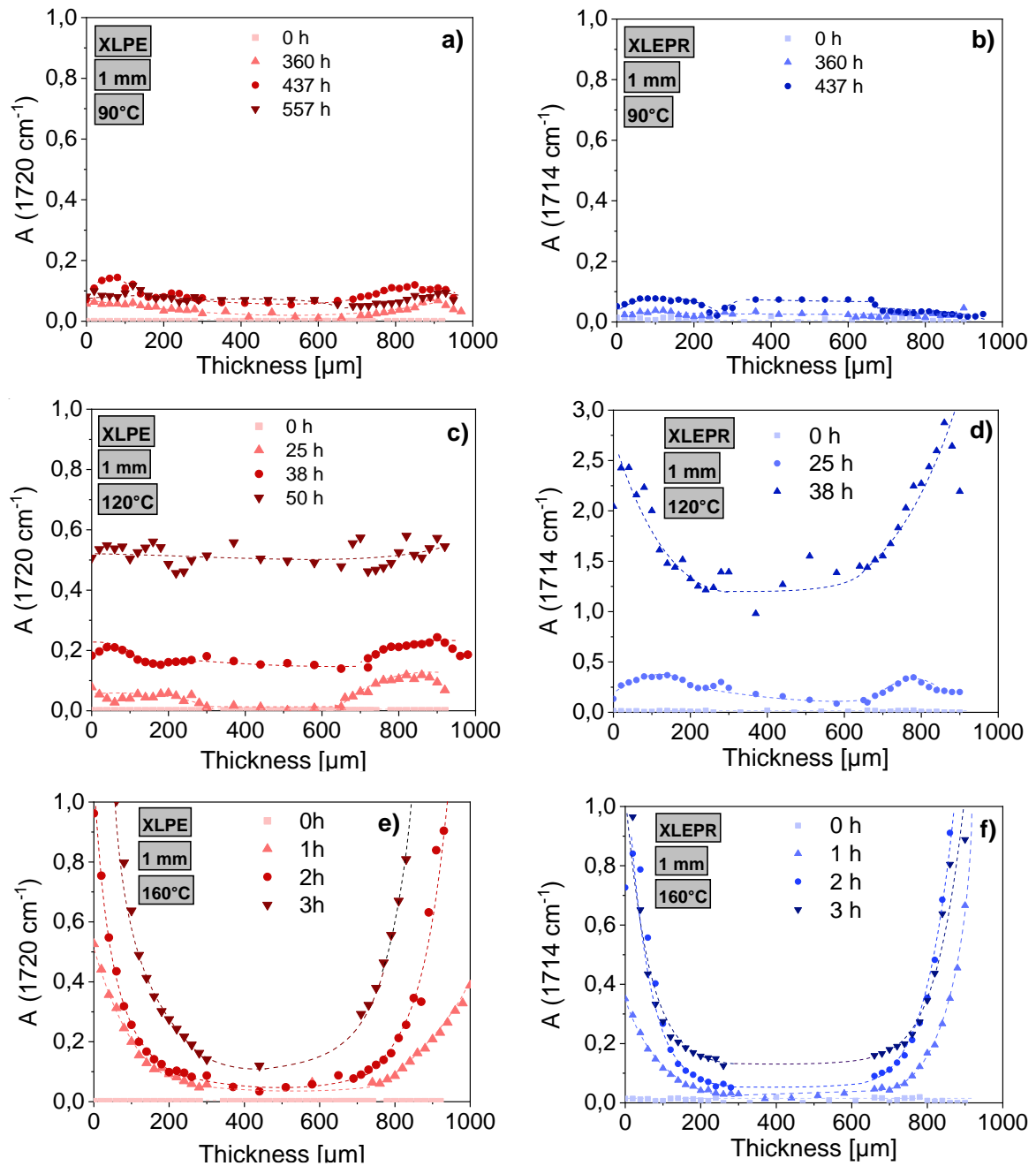


Figure 11: FTIR oxidation profiles of 1 mm thick films aged at 90 °C for XLPE (a) and XLEPR (b); at 120 °C for XLPE (c) and XLEPR (d); and at 160 °C for XLPE (e) and XLEPR (f).

No significant oxidation profile was observed for either XLPE or XLEPR aged at 90 °C, but the level of oxidation remained low after a few hours thermal ageing. For XLPE aged at 120 °C, only a slight profile at 25 h and 38 h was noticed; then, it disappeared after a few more hours because oxygen fully diffused through the thickness of the sample. The diffusion-limited oxidation principle is based on the competition between the rate of oxygen consumption by the material during thermo-oxidation and the rate at which oxygen penetrates into the polymer by diffusion. If the rate of oxygen consumption is higher than the rate of oxygen diffusion, it leads to heterogeneous degradation from the surface to the core of the sample [28,30,55,56]. For

XLEPR aged at 120 °C, a profile appeared at 38 h. At 160 °C, marked oxidation profiles were observed for the two polymers, even after the first few hours of ageing. The bulk of the sample was almost non-degraded compared to the surface.

At this point, a question may arise: since an oxidation profile was measured for the 1 mm sample aged at 160 °C, why do the results of the elongation at break for this sample still follow an Arrhenius behaviour in the temperature range 70 – 160 °C? In fact, modification at the sample surface can impact the mechanical properties, especially the elongation at break. For example, Wise [57] and Gillen [58] consider that cracks generated at the surface of a sample can rapidly spread through the bulk of the material until its failure. In other words, the elongation at break does not seem to be sensitive to heterogeneous degradation from the DLO effect but is extremely sensitive to sample surface degradation. This fact could explain the good agreement between the activation energy determined from the FTIR spectroscopic measurements performed on thin films and those obtained from the changes in the mechanical properties of thick films.

4. Conclusion

The first part of this work established that, regardless of the ageing temperature, the same oxidation products are formed with the same relative quantities in the thermo-oxidation of XLPE and XLEPR in the temperature range 70 °C – 160 °C. This result underlines that the thermo-oxidation mechanism of these materials remains unchanged over the temperature range 70 – 160 °C. For each polymer, a good correlation between the formation of oxidation products (molecular scale) and the reduction in the mechanical properties (macromolecular scale) was found. For XLPE, embrittlement of the material via chain scission and chemi-crystallization are the main phenomena explaining this behaviour. For XLEPR, chain scission leads to the destruction of the crosslinked network, as evidenced by the decrease in the gel fraction. Although XLPE and XLEPR are both widely used as electrical insulators, they belong to two different material categories: XLPE is a thermoplastic, and XLEPR is an elastomer. Despite the resulting differences, multi-scale correlation was successful for both materials.

The second part of this work was to investigate the activation energy of the thermo-oxidation of XLPE and XLEPR over a wide temperature range. This latter was calculated by applying a classical Arrhenius approach with criteria chosen from infrared spectroscopic measurements and tensile test results. For XLPE, the activation energy, determined from infrared

spectroscopic results on 200 μm thick films, was found to be $100 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $105 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ from tensile tests on 1 mm thick samples. In the same way, the activation energy for XLEPR was found to be $103 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (infrared spectroscopic measurements, 200 μm) and $101 \pm 6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (mechanical testing, 1 mm). These results are not surprising since, as shown in the first part of the study, infrared spectroscopic results obtained on thin samples were correlated with mechanical properties results obtained on thick samples. Also, the two cross-linked polymers were characterized by the same activation energy. The activation energies were of the same order of magnitude as the activation energies obtained for the thermo-oxidation of many polymers in this temperature range [5,59–65]. However, an oxidation profile was measured on samples of 1 mm thickness for both XLPE and XLEPR for temperatures higher than 120 °C. Therefore, heterogeneous degradation occurred through the sample. Nevertheless, infrared spectroscopy measurements and mechanical tests were correlated anyway because we chose to study the elongation at break in the case of XLPE. The elongation at break is very dependent on the surface quality of the sample, since surface cracks can propagate through the sample and lead to the rupture of the material.

In conclusion, by choosing suitable properties, multi-scale analysis is a powerful tool to study and correlate modifications at different scales during the thermo-oxidation of polymers. It is worth noting that industrial materials are always formulated with antioxidants or fillers to improve their properties. One of the perspectives of this work is therefore to investigate the thermal ageing behaviour of stabilized materials and the impact of the latter on multi-scale analysis.

CRedit author statement

Camille Blivet: Investigation, Writing - Original Draft. **Jean-François Larché:** Supervision, Writing - Review & Editing, Resources. **Yaël Israël:** Supervision, Writing - Review & Editing. **Pierre-Olivier Bussière:** Supervision, Project administration, Writing - Review & Editing. **Jean-Luc Gardette:** Writing - Review & Editing.

Acknowledgements

The authors wish to thank Nexans for the financial support, Linda Lomri-Boudiaf (Nexans Research Center) for FTIR spectroscopy measurements and Eric-Aimé Poutougnigni for thermo-porosimetry measurements.

Supporting Information

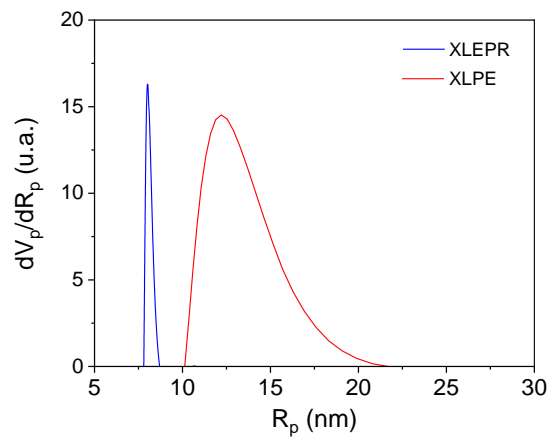


Figure SI: Mesh size distribution of XLPE and XLEPR.

References

- [1] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [2] S.F. Chabira, M. Sebaa, C. G'sell, Oxidation and crosslinking processes during thermal ageing of low-density polyethylene films, *Journal of Applied Polymer Science*. 24 (2011) 5200–5208.
- [3] 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.
- [4] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used as power cables insulation, *Iranian Polymer Journal*. 17 (2008) 611–624.
- [5] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussiere, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Chazeau, J.-L. Gardette, S. Therias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 163 (2019) 161–173.
- [6] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 321–331.
- [7] K. Anandakumaran, D.J. Stonkus, Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation, *Polymer Engineering & Science*. 32 (1992) 1386–1393.
- [8] A.K. Bhowmick, J.R. White, Thermal, UV- and sunlight ageing of thermoplastic elastomeric natural rubber-polyethylene blends, *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 5141–5151.
- [9] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, *Thermochimica Acta*. 114 (1987) 115–124.
- [10] R. Sarathi, S. Das, C.R. Anil Kumar, R. Velmurugan, Analysis of failure of crosslinked polyethylene cables because of electrical treeing: A physicochemical approach, *Journal of Applied Polymer Science*. 92 (2004) 2169–2178.
- [11] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, Photo-, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polymer Degradation and Stability*. 67 (2000) 469–477.
- [12] N.S. Tomer, F. Delor-Jestin, L. Frezet, J. Lacoste, Oxidation, Chain Scission and Cross-Linking Studies of Polysiloxanes upon Ageings, *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 02 (2012) 13–22.
- [13] M. Ben Hassine, Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, Laboratoire de Procédés et Ingénierie en Mécanique des Matériaux, 2013.

- [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] 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.
- [16] Y. Mecheri, L. Boukezzi, A. Boubakeur, M. Lallouani, Dielectric and mechanical behavior of cross-linked polyethylene under thermal aging, *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. 2 (2000) 560–563.
- [17] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, *European Polymer Journal*. 42 (2006) 553–562.
- [18] P.V. Zamotaev, Z. Strel'tsova, L. Matisova-Rychla, I. Chodak, Thermo-oxidation of crosslinked polyethylene: Influence of the antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 42 (1993) 167–174.
- [19] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range, *Polymer Testing*. 25 (2006) 553–561.
- [20] R. Cimbala, M. German-Sobek, S. Bucko, The assessment of influence of thermal aging to dielectric properties of XLPE insulation using dielectric relaxation spectroscopy, *Acta Electrotechnica et Informatica*. 15 (2015) 14–17.
- [21] M. Nedjar, Effect of thermal aging on the electrical properties of crosslinked polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 111 (2009) 1985–1990.
- [22] M. Ehsani, H. Borsi, E. Gockenbach, J. Morshedean, G.R. Bakhshandeh, An investigation of dynamic mechanical, thermal, and electrical properties of housing materials for outdoor polymeric insulators, *European Polymer Journal*. 40 (2004) 2495–2503.
- [23] J.-F. Chailan, G. Boiteux, J. Chauchard, B. Pinel, G. Seytre, Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene—propylene diene monomer (EPDM) compounds, *Polymer Degradation and Stability*. 47 (1995) 397–403.
- [24] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-1. Electrical Insulating Materials - Properties of thermal endurance, (2001).
- [25] IEC Central Office, International Standard IEC 60811- Electric and optical fibre cables - Test methods for non-metallic materials, (2012).
- [26] K.T. Gillen, M. Celina, R. Bernstein, M. Shedd, Lifetime predictions of EPR materials using the Wear-out approach, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 3197–3207.
- [27] E. Kramer, J. Koppelman, Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*. 16 (1986) 261–275.
- [28] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles, *Polymer*. 38 (1997) 1929–1944.

- [29] M.C. Celina, A.R. Dayile, A. Quintana, A perspective on the inherent oxidation sensitivity of epoxy materials, *Polymer*. 54 (2013) 3290–3296.
- [30] P. Gijssman, W. Dong, A. Quintana, M. Celina, Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*. 130 (2016) 83–96.
- [31] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-4-2. Electrical insulating materials - Thermal endurance properties. Part 4-2: Ageing ovens - Precision ovens for use up to 300°C, (2000).
- [32] IEC Central Office, International Standard IEC 60811-501. Electric and optical fibre cables – Test methods for non-metallic materials - Part 501: Mechanical tests – Tests for determining the mechanical properties of insulating and sheathing compounds, (2011).
- [33] B. Wunderlich, C.M. Cormier, Heat of fusion of polyethylene, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 5 (1967) 987–988.
- [34] B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, 1st Edition, Academic Press, 1990.
- [35] 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.
- [36] J.-L. Gardette, *Fundamental and technical aspects of the photooxidation of polymers*, S.H. Hamid (Ed.), Marcel Dekker, Inc. (N.Y.), 2000.
- [37] J.M. Ginhac, J.-L. Gardette, R. Arnaud, J. Lemaire, Influence of hydroperoxides on the photothermal oxidation of polyethylene, *Makromolekulare Chemie*. 182 (1981) 1017–1025.
- [38] 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.
- [39] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 136–143.
- [40] D. Vaillant, J. Lacoste, G. Dauphin, The oxidation mechanism of polypropylene: contribution of ¹³C-NMR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*. 45 (1994) 355–360.
- [41] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 171 (2020) 109046.
- [42] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, FTIR characterization of aged XLPE, *Polymer Testing*. 25 (2006) 932–942.
- [43] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 231–238.

- [44] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, DSC study of artificial thermal aging of XLPE insulation cables, International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, UK. (2007) 146–149.
- [45] J. Milisavljevi, M. Đorđević, Tensile testing for different types of polymers, DAS-29, 29th Danubia-Adria Symposium, University of Belgrade, Serbia. (2012).
- [46] 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.
- [47] J. Verdu, *Vieillessement des plastiques*, Edition Eyrolles, Association française de normalisation (AFNOR), Paris, 1984.
- [48] 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.
- [49] V. Pimolsiriphol, P. Saeoui, C. Sirisinha, Relationship Among Thermal Ageing Degradation, Dynamic Properties, Cure Systems, and Antioxidants in Natural Rubber Vulcanisates, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 46 (2007) 113–121.
- [50] A.R. Azura, S.L. Leow, Effect of carbon black loading on mechanical, conductivity and ageing properties of Natural Rubber composites, *Materials Today: Proceedings*. 17 (2019) 1056–1063.
- [51] 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.
- [52] M. Iring, F. Tudos, Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: Effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process, *Progress in Polymer Science*. 15 (1990) 217–262.
- [53] M. Gilbert, J.E. Briggs, W. Omana, Crystallinity in EPDM terpolymers, *British Polymer Journal*. 11 (1979) 81–88.
- [54] F.P. Baldwin, G. Ver Strate, Polyolefin elastomer based on ethylene and propylene, *Rubber Chemistry and Technology*. 45 (1972) 709–881.
- [55] L.M. Rincon-Rubio, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A theoretical model for the diffusion-limited thermal oxidation of elastomers at medium temperatures, *Rubber Chemistry and Technology*. 76 (2003) 460–482.
- [56] K.T. Gillen, R.L. Clough, Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation, *Polymer*. 33 (1992) 4358–4365.
- [57] 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.

- [58] K.T. Gillen, R.L. Clough, J. Wise, Prediction of elastomer lifetimes from accelerated thermal-aging experiments, in: *Polymer Durability*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996: pp. 557–575.
- [59] Y.T. Hsu, K.S. Chang-Liao, T.K. Wang, C.T. Kuo, Correlation between mechanical and electrical properties for assessing the degradation of ethylene propylene rubber cables used in nuclear power plants, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 1297–1303.
- [60] L. Audouin, V. Gueguen, A. Tcharkhtchi, J. Verdu, “Close loop” mechanistic schemes for hydrocarbons polymer oxidation, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 921–927.
- [61] S. Verdu, J. Verdu, A new kinetic model for polypropylene thermal oxidation at moderate temperatures, *Macromolecules*. 30 (1997) 2262–2267.
- [62] K.T. Gillen, R. Bernstein, M. Celina, Challenges of accelerated aging techniques for elastomers lifetimes predictions, *Rubber Chemistry and Technology*. 88 (2015) 1–27.
- [63] K.T. Gillen, R. Bernstein, M. Celina, Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials, *Polymer Degradation and Stability*. 87 (2005) 335–346.
- [64] K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon, Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials, *Polymer Degradation and Stability*. 87 (2005) 57–67.
- [65] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 171–184.

Conclusion

La première partie de ce travail a permis d'établir que les mécanismes de thermo-oxydation du XLPE et du XLEPR restaient inchangés sur la gamme de température 70 – 160 °C. Pour chacun des polymères et malgré leur appartenance à deux familles différentes (thermoplastique semi-cristallin et élastomère), l'étude multi-échelle a abouti à une très bonne corrélation de toutes les échelles de mesure. En effet, dans les deux cas, la formation des produits d'oxydation à l'échelle moléculaire (structure chimique) a pu être corrélée avec succès à la chute des propriétés mécaniques à l'échelle macromoléculaire (propriétés fonctionnelles). Pour le XLPE, la fragilisation observée du matériau a été attribuée à un phénomène de coupures de chaînes, probablement suivi par un phénomène de chimi-cristallisation (augmentation de la cristallinité). Pour le XLEPR, les coupures de chaînes semblent uniquement conduire à une destruction du réseau réticulé, mise en évidence par les mesures de fraction de gel.

Un traitement Arrhenius a ensuite été effectué sur les résultats de mesures de spectroscopie infrarouge (échantillons de 200 µm d'épaisseur) et de propriétés mécaniques (échantillons de 1 mm d'épaisseur), à cinq températures entre 70 et 160 °C. Pour les deux techniques de caractérisation, la détermination d'une énergie d'activation a été effectuée selon la méthode classique du « critère de fin de vie ». Pour le XLPE, une énergie d'activation constante de $100 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été déterminée à partir des résultats de spectroscopie infrarouge, et $105 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à partir des résultats de tests mécaniques. Pour le XLEPR, des énergies d'activation de $103 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (spectroscopie infrarouge) et $101 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (tests mécaniques) ont été déterminées. Pour les deux matériaux, les valeurs d'énergie d'activation obtenues ont permis de confirmer la bonne corrélation multi-échelle obtenue dans la première partie de ce travail. Il est également intéressant de noter que le passage de la température de fusion du XLPE (117 °C) n'a conduit à aucune déviation à la loi d'Arrhenius, éliminant ainsi l'hypothèse d'une dépendance de l'état physique du matériau sur la linéarité de la loi d'Arrhenius.

Néanmoins, des phénomènes d'oxydation limitée par la diffusion de l'oxygène ont été mis en évidence pour les deux matériaux sur des échantillons de 1 mm d'épaisseur, particulièrement notables à 160 °C. Toutefois, aucune incidence n'a été observée sur les graphiques d'Arrhenius des propriétés mécaniques. En effet, l'allongement à rupture est une propriété essentiellement dépendante de l'état de surface du matériau, expliqué par le fait que les fissures de surface peuvent se propager à travers l'échantillon et conduire à la rupture du matériau. Ainsi,

l'allongement à rupture est généralement insensible aux phénomènes de limitation par la diffusion de l'oxygène, comme observé dans ce travail.

Pour conclure, l'approche multi-échelle se révèle être un outil nécessaire et efficace pour étudier et corrélérer les modifications à différentes échelles lors de la thermo-oxydation de polymères. Cependant, une attention particulière est requise dans le choix et la compréhension des propriétés suivies.

Dans le prochain chapitre, on s'intéressera plus particulièrement à la problématique de la prévision de durée de vie selon la loi d'Arrhenius à partir de résultats de vieillissements accélérés.

CHAPITRE 4

Méthodologies de prévision de la durée de vie selon la loi d'Arrhenius pour le XLPE et le XLEPR

**« Non-linearity of the Arrhenius law: influence of the
crystallinity on lifetime predictions of polymer
materials used in the cable and wire industries »**

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la validité de la loi d'Arrhenius sur une large gamme de température, de 50 à 160 °C, pour le XLPE et le XLEPR. Dans le chapitre précédent, une analyse multi-échelle des conséquences de la thermo-oxydation de ces deux matériaux a été effectuée, et une bonne corrélation entre les modifications de la structure chimique et la perte des propriétés mécaniques a été mise en évidence. Dans le reste de ce travail, on s'intéressera donc uniquement à ces deux échelles de mesure.

Afin de pouvoir étudier la durabilité de ce type de matériau en laboratoire sur des durées raisonnables (de quelques heures à 2 – 3 ans dans le meilleur des cas), il est indispensable d'accélérer les phénomènes. Donc, des études de vieillissement thermique accélérées sont généralement réalisées, consistant à soumettre le matériau à des températures supérieures à sa température d'usage. La question de la représentativité de tels essais par rapport au vieillissement naturel en conditions d'utilisation est alors inévitable. Dans ce travail, deux méthodologies de traitement des données expérimentales basées sur la loi d'Arrhenius sont utilisées et discutées afin de tester la validité de la loi d'Arrhenius sur le domaine de température étudié. La première est la méthodologie du taux de conversion relatif, qui s'attache à déterminer l'évolution de l'énergie d'activation en fonction d'un degré d'avancement relatif de la réaction de thermo-oxydation, et la seconde est la méthodologie des « shift factors », basée sur le principe de superposition temps-température.

L'intérêt de l'étude de ces deux matériaux repose sur le fait qu'ils possèdent des états physiques différents aux températures de vieillissement étudiées. L'influence de l'état physique du matériau, donc de sa cristallinité, sur la validité de la loi d'Arrhenius est donc discuté en détail.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article soumis dans une revue à comité de lecture : *C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israëli, P.-O. Bussière, Non-linearity of the Arrhenius law: influence of the crystallinity on lifetime predictions of polymer materials used in the cable and wire industries, Polymer Degradation and Stability.*

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

1. Introduction

For many years, ensuring the durability of materials has been a major concern in various fields, such as the structures and buildings, automotive and aeronautics, and packaging industries. Materials are submitted to different environmental conditions and substances during their use, such as oxygen, light, heat, radiation or humidity. This induces degradation of the material, which then fails to satisfy the requirements for its application. The cable industry is particularly interested in assessing the durability of materials used in nuclear power plants, rolling stock or photovoltaic applications. Polymers such as cross-linked polyethylene (PE) and cross-linked ethylene propylene diene monomer (EPR) are widely used as insulating materials. In such applications, temperature elevation is generally the main stress to which the polymers are subjected during their operation, and it leads to thermo-oxidation. The consequences of thermo-oxidation for PE and EPR have been reported in the literature: they include modification of the chemical structure [1–6], changes in the macromolecular architecture and the cross-linked network [7–12], and modification of mechanical properties. Recently the present authors have used a multi-scale analysis to study the structure-properties relationships capable of correlating chemical and mechanical results [13].

When durability problematics are discussed, the main challenge for industry is the determination of lifetimes for the materials used. There are economic and regulatory issues linked to equipment maintenance as well as strategic issues behind this challenge. In polymer ageing, the prediction of lifetime has been based for many years on the Arrhenius law, which results in a proportional relationship between the rate constant of the thermo-oxidation k and the inverse of the absolute temperature $\frac{1}{T}$, such as:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 1})$$

where A is a pre-exponential factor, E_a is the activation energy and R is the gas constant. Accelerated thermal ageing at temperatures above the operating temperature of the material is used to accelerate the physicochemical phenomena. The results are then extrapolated to the working temperature of the materials. Generally, a specific property of the material is monitored to account for the degradation. Thus, it is possible to predict the behaviour of the material at the temperature of interest.

The Arrhenius methodology for lifetime prediction involves the following hypotheses:

- From a kinetic point of view, the thermo-oxidation phenomenon is assimilated as an elementary process, which has a single Arrhenius temperature dependence [14,15]. As has been known for a long time, thermo-oxidation is composed of several reaction steps. Experts on the ageing of materials have assumed that the overall thermo-oxidation mechanism, despite its complexity, should obey the Arrhenius law with one “global” or “apparent” activation energy;
- It is assumed that the activation energy is constant over the temperature range. This means that there is no change in the reaction mechanism between the studied accelerated temperature range and the temperature of interest for which a prediction is needed.

The Arrhenius methodology has, for years, led to many controversies. Numerous examples of the nonlinearity of the law over the studied temperature range have already been reported in the literature, for example, in the degradation of polypropylene [16–19], polyethylene [5,20–24], and nitrile butadiene rubber [25]. These observed deviations seen at certain temperatures are generally explained by a difference in the chemical mechanism, by a diffusion-limited oxidation process, by polymer physical changes (crystallinity), or by the presence of stabilisers (and their diffusion or solubility) leading to erroneous lifetime predictions. Although some authors have warned about the danger of using Arrhenius extrapolations recklessly, this methodology is still the one most commonly used for these lifetime predictions.

In this work, thermo-oxidation of cross-linked PE and EPR was carried out at six ageing temperatures ranging from 50 to 160 °C and the process was studied with infrared spectroscopy measurements and tensile tests. The Arrhenius law has been used to determine the activation energies of thermo-oxidation. One of the original features of this paper is the use and critical comparison of two approaches. The first is the “relative conversion rate approach”, which allows us to determine the evolution of activation energies during the progress of thermo-oxidation, as monitored by infrared spectroscopy and tensile tests. The second is the “shift factor approach”, which is based on the time-temperature principle and was proposed initially by Celina and co-workers [26–28]. Another novelty of this work is the very large ageing temperature range studied (50 – 160 °C). The study of low temperatures (50 – 70 °C) is of particular interest because they are close to those that the material will experience during natural ageing in normal use (in nuclear power plants, for example). Thus, the lifetime prediction using Arrhenius extrapolations from high temperatures will be compared with experimental data obtained at 50 °C. Finally, a cross-linked ethylene-propylene diene monomer will also be

studied, allowing us to evaluate a material with a different morphological state at the ageing temperatures studied.

2. Experimental

2.1. Materials

Two materials were studied in this work. The first was a linear low-density polyethylene (LLDPE) produced by Ineos ($T_{\text{melting}} = 105 - 125$ °C, density = 0.93 kg.m^3 , melt flow index MFI = 3.3 g/10 min). The second was an ethylene-propylene diene monomer copolymer (EPDM) produced by Exxon Mobil (density = 0.87 , Mooney viscosity ML (1+4 at 125 °C) = 25). The ethylene content is 77.0 wt\% , and the vinyl norbornene (VNB) content is 0.9 wt\% . In the rest of the work, this material is referred to as EPR because of the very low content of diene. Both materials were cross-linked using 2 wt\% dicumyl peroxide (DCP) from Arkema.

The two polymers were processed with the cross-linking agent for 7 min using an internal mixer with a volume of 300 cm^3 at temperatures of 125 °C for PE and 95 °C for EPR. The materials were then processed with an extruder. The samples were then compression-moulded at 180 °C for crosslinking under a pressure of 18 tons for 9.5 min for PE and 8.5 min for EPR. Sheets of $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ and films of $200 \pm 10 \text{ }\mu\text{m}$ thickness were obtained with this protocol. Cross-linked PE and cross-linked EPR are referred to as XLPE and XLEPR, respectively, in this work.

2.2. Thermal ageing conditions

Thermal ageing was performed using natural convection ovens operating at 50 °C, 70 °C, 90 °C, 120 °C, 140 °C and 160 °C. The oven temperature was controlled before and during the tests, with a tolerance of ± 1 °C. According to the International Electrotechnical Commission (IEC) 60216-4-2 international standard [29], air renewal rates must be set between 5 and 20 per hour: in this work, the air renewal rate was set between 16 and 20 .

2.3. Characterisation techniques

2.3.1. Infrared spectroscopy

Infrared spectra were recorded in transmission mode on $200 \text{ }\mu\text{m}$ thick films using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer, with 32 scans and a 4 cm^{-1} resolution. The band at 2019

cm^{-1} associated with the twisting of CH_2 and which the intensity did not change with ageing, was used as a reference peak [30–33] and allowed for a thickness correction for the different tested films.

2.3.2. Tensile tests

Mechanical tensile testing was performed according to international standard IEC 60811-501 [34] at room temperature, using a Zwick Z010 machine with a 500 N load cell. The crosshead speed was $250 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ and the displacement was measured using a mechanical extensometer in the central part of the specimen. Five dumbbell-shaped test specimens of 1 mm thickness were tested for each ageing time.

2.4. Determination of a relative conversion rate α

To quantitatively characterise the progress of polymer degradation, the term α was defined as the relative conversion rate of the thermo-oxidation reaction, and it can vary from 0 to 1 or 0 to 100 %, as in:

$$\alpha_s [\%] = \frac{P_t}{P_{\max} - P_{t0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

where P_t is the “quantity” or “property” of the material at time t , P_{\max} is the chosen extremum property level, which can be assimilated to an “end-of-life” criterion (or to a maximum property level measured), and P_{t0} is the initial value of the property at $t=0$. This relative conversion rate can be determined from different characterisation techniques, such as those mentioned above. For example, α can be defined from infrared spectroscopy measurements, as in the work of Musto et al. [35]. In our case, a relative conversion rate denoted as α_s was linked to the formation of the main oxidation product, i.e., ketones, and especially to the absorbance $\Delta A = A_t - A_{t=0}$ at 1720 cm^{-1} , as in:

$$\alpha_s [\%] = \frac{\Delta A_t}{\Delta A_{\max} - \Delta A_{t0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

where ΔA_t is the absorbance at 1720 cm^{-1} at time t , ΔA_{\max} is the maximum level of absorbance chosen for data processing and ΔA_{t0} is the initial absorbance at $t=0$, which is by definition equal to 0. ΔA_{\max} was initially chosen as 2 so that $\alpha_s = 0 \%$ would correspond to the end of the induction period, defined as the first measurable and significant increase in the absorbance, and $\alpha_s = 1$ would correspond to the criterion $\Delta A = 2$. Between $\Delta A = 0$ and $\Delta A = 2$, the absorbance scale was cut into 10 parts so that $\alpha_s = 10 \%$ would correspond to $\Delta A = 0.2$,

$\alpha_s = 20\%$ to $\Delta A = 0.4$, $\alpha_s = 30\%$ to $\Delta A = 0.6$, etc. We also defined a relative conversion rate denoted as α_m , which was linked to the loss of the mechanical properties, and especially to the elongation at break property (EAB), as in:

$$\alpha_m [\%] = \frac{EAB_t}{EAB_{max} - EAB_{t0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

where EAB_t is the elongation at break at time t , EAB_{max} is the maximum level of elongation at break chosen for data processing and EAB_{t0} is the initial elongation at break at $t=0$ (490 %). EAB_{max} was initially chosen at 50 %.

3. Results and Discussion

3.1. Determination of the activation energy in the temperature range 70 – 160 °C

3.1.1. Application of the relative conversion rate α methodology

3.1.1.1. Infrared spectroscopy measurements

The purpose of this part is to determine the activation energy of the thermo-oxidation reaction versus the “relative conversion rate” of the thermo-oxidation reaction, using spectroscopic measurements.

The formation of XLPE oxidation products during thermo-oxidation occurring between 70 and 160 °C was monitored by infrared spectroscopy. The spectra and results were reported in a previous paper [13]. The kinetics of the formation of the main oxidation products, i.e., ketones exhibiting a peak at 1720 cm^{-1} , were studied at the five studied temperatures and the data are displayed in Figure 1 (a).

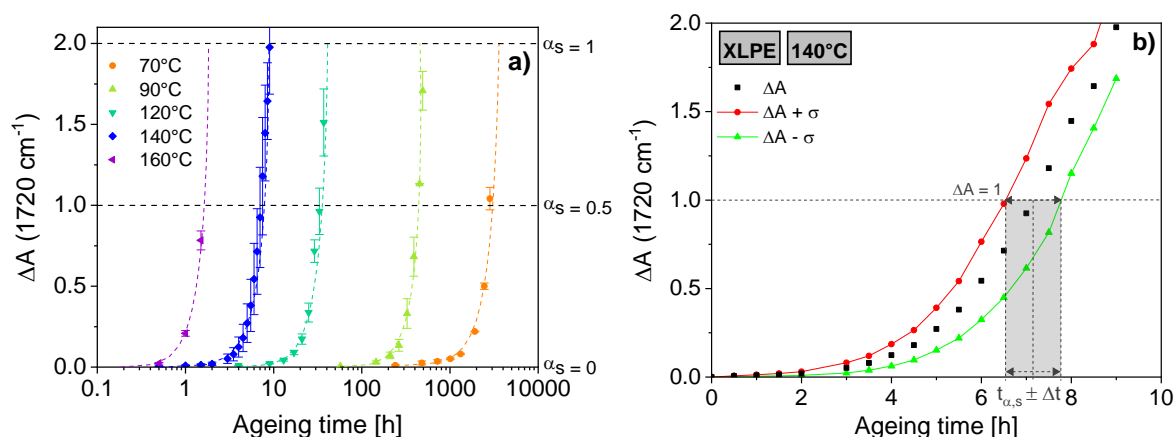


Figure 1: (a) Kinetic evolution of infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_{t=0}$ at 1720 cm^{-1} for thermo-oxidation of XLPE at five temperatures (70 – 160 °C); (b) Example of the determination of the time $t_{\alpha,s} \pm \Delta t$ required to reach the criterion $\Delta A = 1$, from the kinetic evolution of absorbance $\Delta A \pm \sigma$ for thermo-oxidation of XLPE films at 140 °C.

One recalls that thermal ageing conditions were strictly controlled: first, the air renewal rates of the ovens were controlled and set in the same range (16 – 20 per hour) for all the ageing tests. Second, for reproducibility purposes, different samples with thicknesses of $200 \pm 10 \mu\text{m}$ were aged at each temperature: the samples were placed side by side in the oven, and the exact temperature was measured as close to the samples as possible and controlled before and during the ageing tests. To prevent potential variabilities in thickness, not only between the different tested films but also during thermo-oxidation, the sample thickness was corrected using a reference band in the infrared spectra. For each ageing point, the average of the ΔA absorbance at 1720 cm^{-1} , and the associated standard deviation σ (represented by an error bar on the y-axis) were presented (Figure 1 (a)). Despite these precautions, one clearly observes significant error bars, particularly at 140 °C, reflecting the dispersion of measurements on the aged films and a high heterogeneity of the degradation. In many papers dealing with the monitoring of oxidative degradation by FTIR measurements, authors report only a unique or an average absorbance value [6,7,21,32,36–40].

To account for this deviation, two new kinetic evolutions of the infrared absorbance $\Delta A - \sigma$ and $\Delta A + \sigma$ were drawn. An example of the 140 °C curve is given in Figure 1 (b). Thus, it was possible to graphically determine the time $t_{\alpha,s}$ required to reach a given ΔA absorbance value along with its uncertainty Δt .

Our relative conversion rate methodology, as described above, implies the association of a relative conversion rate α_s with each ΔA absorbance value. Table 1 summarises the values of

the relative conversion rate α_s (0 – 100 %) and the corresponding levels of absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} (0 – 2).

Table 1: Relative conversion rate α_s of the thermo-oxidation of XLPE and levels of absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} (from 0 to 2).

α_s [%]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ΔA (1720 cm^{-1})	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0

Then, for each relative conversion rate α_s , the time $t_{\alpha,s} \pm \Delta t$ required to reach the corresponding absorbance level was noted. The linearised Arrhenius law applied to polymer ageing is defined as follows:

$$\ln(t_{\alpha,s}) = \ln(t_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (Eq. 5)$$

where t_a is the time required to reach the defined oxidation criterion, t_0 is a parameter depending on the processes, E_a is the activation energy, R is the universal gas constant and T is the absolute temperature. Thus, the times $t_{\alpha,s}$ were plotted on a logarithmic scale versus the inverse of the absolute temperature $\frac{1}{T}$ (from 70 to 160 °C) (Figure 2).

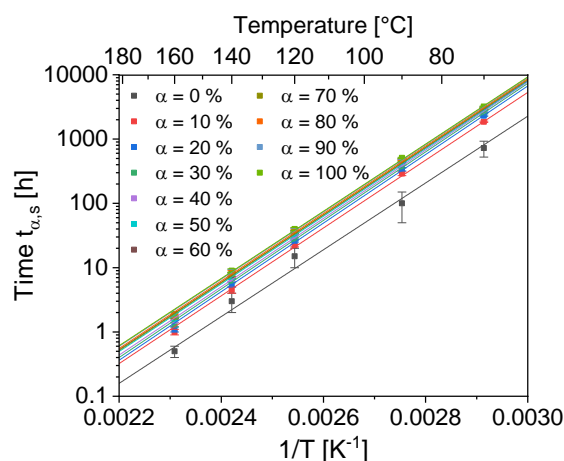


Figure 2: Arrhenius graph of the time required to reach different absorbance values from 0 to 2 for XLPE in the range 70 – 160°C.

Linear fits were determined by considering the uncertainties Δt linked to the determination of the times $t_{\alpha,s}$. The activation energy E_a for each relative conversion rate α_s could then be determined from the slope of the corresponding straight line (according to Eq. 5). It can be noted from Figure 2 that the times corresponding to $\alpha_s = 0\%$ were marred by very high experimental errors. This can be explained by the imprecise graphical determination of the end of the induction period (IP) at each temperature. The activation energy associated with this

particular period (highlighted in grey in the following work) will not be analysed and discussed in this paper due to this important error.

To investigate the influence of the raw data chosen for processing on the obtained activation energy, the same methodology was applied to different portions of the curve of the kinetic evolution of infrared absorbance ΔA (Figure 1): first from 0 to 2, then from 0 to 1 and finally from 0 to 0.5. For each studied absorbance curve section, the activation energy E_a was plotted as a function of the relative conversion rate α_s of thermo-oxidation (Figure 3).

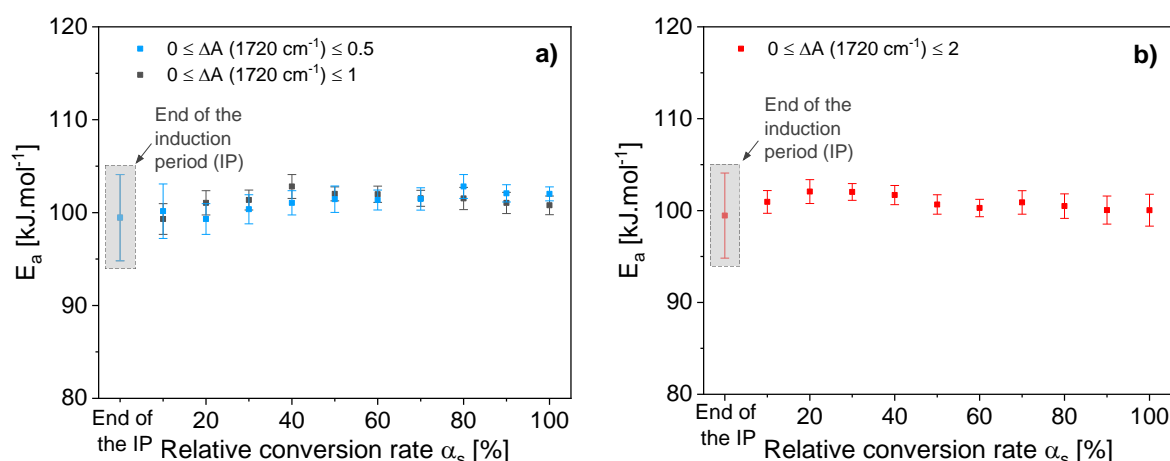


Figure 3: Activation energy versus the relative conversion rate for the thermo-oxidation α_s of XLPE for absorbance values at 1720 cm^{-1} in the ranges (a) 0 – 0.5 and 0 – 1 and (b) 0 – 2.

Due to the important uncertainties seen in Figure 1, the activation energy values should be considered carefully. Nevertheless, trends can be observed. First, one can see from Figure 3 (a) that the values of activation energy were the same regardless of the absorbance curve section studied, from 0 to 0.5 or from 0 to 1. Second, these values of activation energy were constant regardless of the relative conversion rate α_s . In contrast, if ΔA at 1720 cm^{-1} was chosen between 0 and 2, it seems from Figure 3 (b) that for relative conversion rates above 70 % ($\Delta A \geq 1.4$), the values of the activation energies tended to decrease slightly, and the error bars seem to increase. This could be explained by the lack of experimental points between absorbance values of 1 and 2. Moreover, the few experimental points in this domain were marred by high uncertainties resulting from the heterogeneity of the oxidation at these levels of degradation. Another explanation could be the nonlinearity of the Beer-Lambert law at high absorbance and thus at high concentrations [41]. This resulted in high uncertainties in the determination of the times t_{α_s} .

Although a different trend seemed to exist for activation energies calculated from high absorbance values, the overlap of error bars associated with the data points leads to the

conclusion that the activation energy can be considered independent of the absorbance curve section studied. Thus, an average value of the activation energies determined from three absorbance curve portions was calculated for each relative conversion rate α_s of the reaction (Table 2).

Table 2: Average values of activation energies versus the relative conversion rate, calculated from the three studied absorbance curve sections, for XLPE.

Relative conversion rate α_s [%]	End of the IP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Activation energy E_a [kJ.mol ⁻¹]	99 ± 5	100 ± 3	101 ± 4	101 ± 3	102 ± 2	101 ± 3	101 ± 3	101 ± 2	102 ± 2	101 ± 3	101 ± 3

3.1.1.2. Mechanical test

In this section, the activation energy of the thermooxidation reaction as a function of “relative conversion rate” α_m was determined from mechanical tests. The loss of XLPE mechanical properties, especially the elongation at break (EAB), during thermo-oxidation between 70 and 160 °C was monitored by tensile testing. The force-elongation curves and the results were reported in a previous paper [13]. The kinetic evolution of the elongation at break at the five studied temperatures is displayed in Figure 4. In this case, α_m was calculated with $EAB_{i0} = 490$ % and $EAB_{max} = 50$ %, using the same approach used for infrared spectroscopic measurements.

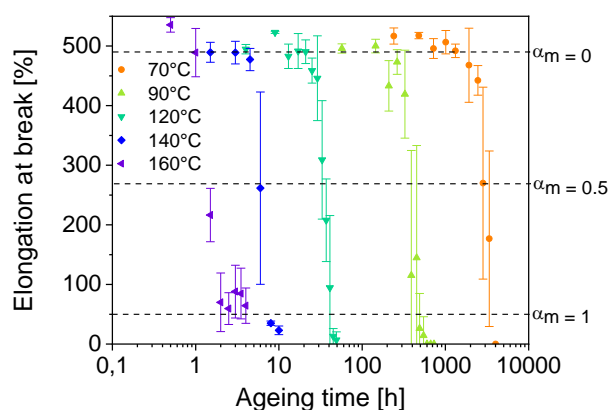


Figure 4: Kinetic evolution of the elongation at break for thermo-oxidation of XLPE at five temperatures (70 – 160 °C).

The elongation at break results in Figure 4 show very large error bars, even larger than those obtained with spectroscopy measurements. Mechanical properties, especially elongation at break, are usually characterised by high error bars due to a large disparity in the results. Indeed,

elongation at break is known to be very sensitive to the surface properties of the material, since cracks generated at the surface can rapidly propagate to the sample core and lead to breaking of the material [46]. Thus, because of the heterogeneity of the degradation and depending on the “quantity” of the cracks at the surface of the material and their ability to propagate, the same aged material could fail earlier or later, and this often leads to a high dispersion in the results when testing different samples. In many papers dealing with the monitoring of oxidative degradation by tensile tests, authors report only a single or an average elongation at break value [8,11,24,42–49].

As in section 3.1.1.1., three different curve sections were studied: the first was for elongation at break values from 490 to 50 %, the second was from 490 to 200 % and the final was from 490 to 350 %. For each curve section and for each relative conversion rate α_m (0 – 100 %), the times $t_{\alpha,m}$ and their uncertainties Δt in reaching the corresponding level of elongation at break were noted. By applying the linearised Arrhenius law (Eq. 5), the activation energy E_a for each relative conversion rate α_m could then be determined from the slope of the straight lines (Figure 5).

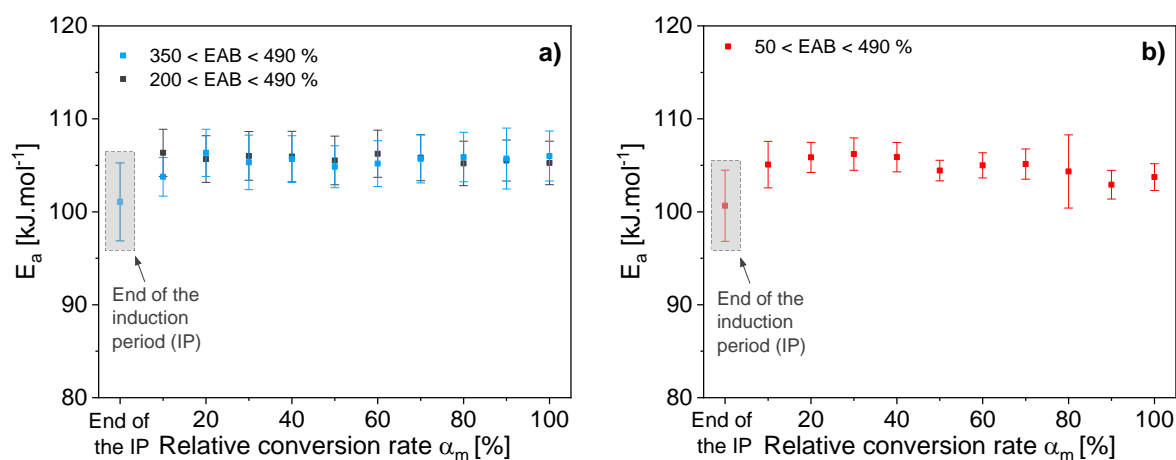


Figure 5: Activation energy versus the relative conversion rate α_m of the thermo-oxidation for XLPE, for EAB in the range (a) 350 – 490 % and 200 – 490 % and (b) 50 – 490 %.

As for spectroscopy results, one can note from Figure 5 (a) that the values of activation energy were the same regardless of the section of the elongation at break curve studied, either from 350 to 490 % or from 200 to 490 %. Second, these values of activation energy were constant regardless of the relative conversion rate α_m . In contrast, for EABs between 490 and 50 % and for relative conversion rates α_m above 70 % (EAB < 105 %), the values of the activation energies tended to decrease slightly. At these levels of degradation, the material was so mechanically damaged that the results do not appear to be consistent with those obtained at

lower relative conversion rates. Moreover, the treatment of data on mechanical properties, especially elongation at break, at high deformation often leads to large disparities among the different samples tested. This resulted in high uncertainties in the activation energies.

Although a different trend seems to exist for activation energies calculated from low residual elongation at break values, the overlap of error bars associated with data points leads to the conclusion that the activation energy can be considered independent of the section of the mechanical curve studied. Thus, an average value for the activation energies determined from three sections of the absorbance curve was calculated for each relative conversion rate α_m of the reaction (Table 3).

Table 3: Average values of activation energies versus the relative conversion rate α_m , calculated from the three sections of the mechanical curve, for thermo-oxidation of XLPE.

Relative conversion rate α_m [%]	End of the IP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Activation energy E_a [kJ.mol⁻¹]	101 ± 4	105 ± 4	106 ± 3	106 ± 4	106 ± 3	105 ± 4	105 ± 4	106 ± 3	105 ± 5	105 ± 4	105 ± 4

For both spectroscopic measurements and tensile test results, the activation energy was constant regardless of the extent of degradation α . Moreover, the uncertainty associated with each activation energy allows us to conclude that activation energies determined from both characterisation techniques (spectroscopic measurements and tensile tests) are similar. These results are not surprising, since a good correlation between the chemical and macromolecular scales was highlighted in a previous paper [13].

3.1.2. Application of the shift factor methodology

In this section, we seek to determine the activation energy of the thermo-oxidation reaction occurring at temperatures ranging from 70 to 160 °C and thus to verify the validity of the Arrhenius law over this temperature range, by a different methodology than those applied in the previous section. For this purpose, the time-temperature principle used by Celina and co-workers [26–28,50] was applied. This principle comes from the Williams-Landel-Ferry mathematical model and finds its origin in studies of polymer rheology [51]. First, a reference temperature T_{ref} , usually the lowest experimental temperature (70°C here) is chosen. Then, shift factors a_T are chosen empirically to give the best overall superposition of the data with T_{ref} after

multiplying a_T by the experimental times t from spectroscopic data (Figure 1 (a)) and from mechanical tests (Figure 4 (a)) for each temperature data set. These shift factors obey the following Arrhenius law:

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (Eq. 6)$$

where a_T is the empirical shift factor, E_a is the activation energy, R is the gas constant and T_{ref} is the reference temperature. A master curve of the best superposed data is then obtained for spectroscopy data (Figure 6 (a)) and for mechanical data (Figure 6 (b)), with $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$.

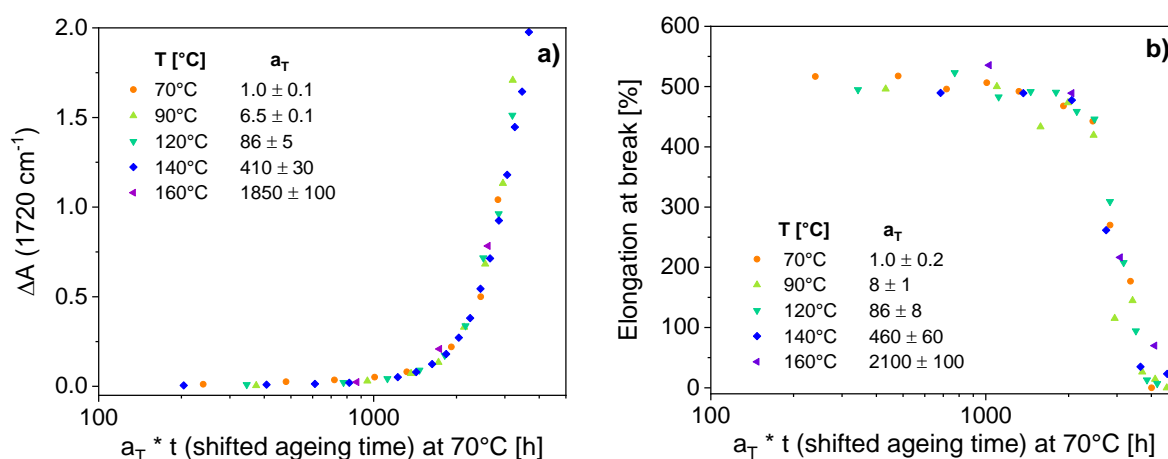


Figure 6: Time-temperature superposition ($T_{ref} = 70^\circ\text{C}$) for XLPE in the range 70 – 160°C for (a) spectroscopic data ($0 < \Delta A < 2$); and (b) mechanical data ($490 > \text{EAB} > 50$ %).

It is necessary to recall that time-temperature superposition is only possible if the shapes of the curves are the same, which implies that all reactions are equally accelerated when the temperature is raised, i.e., the acceleration is constant and independent of the level of degradation [39]. As displayed in Figure 1 (b) and Figure 4 (b), the absorbance and the elongation at break results were plagued with large standard deviations arising from the limited replicability of the measurements. This resulted in uncertainties for the times t_a for each level of degradation (ΔA or EAB). Thus, it was also necessary for the data superposition to account for this time variability. Consequently, the determined shift factors a_T were also accompanied with uncertainties.

As in the case of the relative conversion rate methodology, to investigate the influence of the data chosen on the resulting activation energy, superposition was also performed on different sections of the curves for the evolution of the absorbance ΔA and the elongation at break EAB.

Then, *Eq. (6)* can be linearised in the form:

$$\ln(a_T) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (Eq. 7)$$

According to Eq. 3, the determined shift factors a_T were plotted on a logarithmic scale versus the inverse of the absolute temperature $\frac{1}{T}$. For each curve section studied, the activation energy E_a could then be determined from the slopes of the straight lines from spectroscopic and mechanical results (Figure 7).

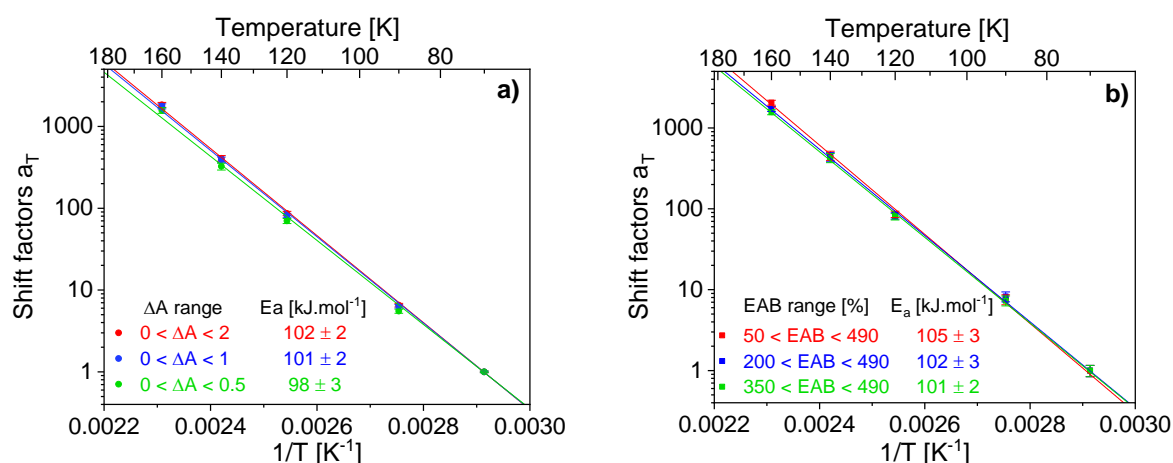


Figure 7: Arrhenius plot of the shift factors a_T determined (a) from spectroscopic results; (b) from mechanical results for thermo-oxidation of XLPE in the temperature range 70 – 160 °C.

A summary of the activation energies in each study range for both spectroscopic and tensile test results is reported in Table 4.

Table 4: Calculated activation energy values according to the chosen study range for both spectroscopic and tensile tests of thermo-oxidation of XLPE.

	Spectroscopic measurements		
Study range	$0 < \Delta A < 2$	$0 < \Delta A < 1$	$0 < \Delta A < 0.5$
E_a [kJ.mol⁻¹]	102 ± 2	101 ± 2	98 ± 3
	Tensile tests		
Study range	$50 < EAB < 490$ %	$200 < EAB < 490$ %	$350 < EAB < 490$ %
E_a [kJ.mol⁻¹]	105 ± 3	102 ± 3	101 ± 2

Taking into consideration the overlap of error bars, one can conclude that the values of activation energies are consistent regardless of the selected data range and the characterisation technique used. One could ask about the validity of the “shift factor methodology”. The results did not show any significant variation in the activation energy, even for very degraded samples

or with high uncertainties arising when monitoring the main oxidation product or the elongation at break.

However, in the rest of the work, the authors have chosen to process the data only in a certain range to avoid large uncertainties due to a high level of degradation. Thus, the data will only be processed for ΔA values down to an absorbance of 1, where the Beer-Lambert law is fully verified, and only for EAB up to 200 %.

3.2. Investigation of thermo-oxidation at a low temperature

3.2.1. Crosslinked PE

At this step, it is important to remember that the materials used in the cable and wire industry generally experience temperatures of approximately 50 – 70 °C. For this reason, it was necessary to verify the validity of the Arrhenius law at low temperatures and to compare the theoretical and experimental lifetimes of the polymer materials. For this purpose, thermo-oxidation of XLPE samples was also carried out at 50 °C. As for the other temperatures, the aged materials were characterised by spectroscopic measurements and tensile tests. The kinetic evolution of the absorbance at 1720 cm⁻¹ at all temperatures, including 50 °C, is displayed in Figure 8.

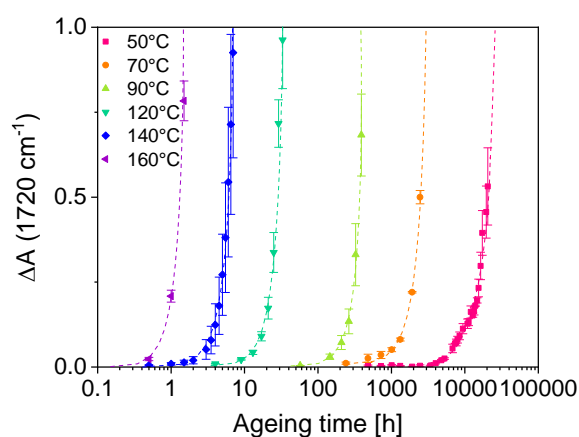


Figure 8: Kinetic evolution of infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_{t=0}$ at 1720 cm⁻¹ for thermo-oxidation of XLPE films in the temperature range 50 – 160 °C.

At 50 °C, the degradation of the material was very slow, and the results presented here were obtained after approximately 20 500 h of ageing, i.e., at approximately 850 days or approximately 2.3 years. Unfortunately, at this temperature, the XLPE was not damaged enough

to observe significant changes in the mechanical properties, particularly in the elongation at break. Thus, this section only focuses on spectroscopic measurements.

First, the aim was to determine the activation energies for each relative conversion rate α_s of the reaction (*cf.* part 3.1.). For that purpose, the times $t_{\alpha_s} \pm \Delta t$ to reach levels of absorbance between 0 and 0.5 were noted. A ΔA absorbance value of approximately 0.5 corresponds to the maximum absorbance level (ΔA_{\max}) reached at 50 °C at the date of writing this paper.

Then, these times were plotted versus the inverse of the absolute temperature (*Eq. 5*), and activation energies were determined from the slopes of the corresponding straight lines. To highlight a deviation in the Arrhenius behaviour, the data were fitted separately from 90 to 160 °C and from 50 to 90 °C (Figure 9).

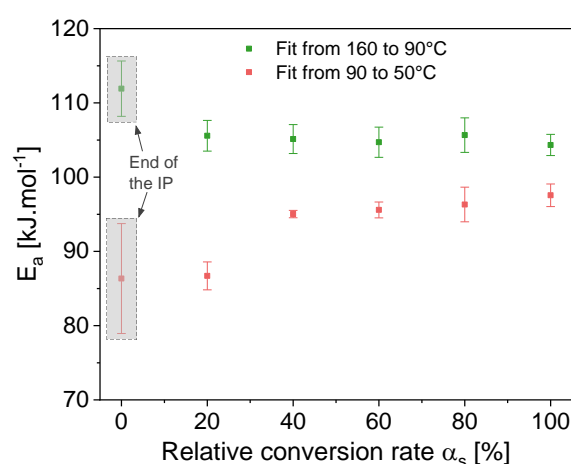


Figure 9: Activation energy versus the relative conversion rate α_s of the thermo-oxidation, from absorbances at 1720 cm^{-1} in the range 0 – 0.5.

To discuss the results, it is necessary to recall that the absorbance range for processing these data is quite restricted (0 to 0.5). Therefore, the determination of the corresponding times was rather imprecise in such a narrow range. Moreover, below an absorbance of 0.2 ($\alpha_s < 40\%$), one is operating in the transitional regime, that is, the reaction is autoaccelerated, unlike the situation in the permanent regime [52]. This could explain the uncertainties in the activation energy values in this range (0 – 20 %). For this reason, we chose to calculate activation energies at only every 20 % relative conversion rate, i.e., at each 0.1 absorbance increase for all temperatures. By ignoring the data when $\alpha_s < 40\%$, the fit at the highest temperatures gave an average activation energy of approximately 104 kJ.mol^{-1} , and 96 kJ.mol^{-1} was calculated for the lowest temperatures.

Second, we were interested in verifying the validity of the Arrhenius law (determined in section 3.2.) at low temperature (50 °C) by using the shift factor methodology (*cf.* part 3.1.2.). Here, the lowest experimental temperature, i.e., 50 °C, was chosen as the reference temperature. The 70, 90, 120, 140 and 160 °C data sets were manually shifted towards the 50 °C data set (Figure 10 (a)).

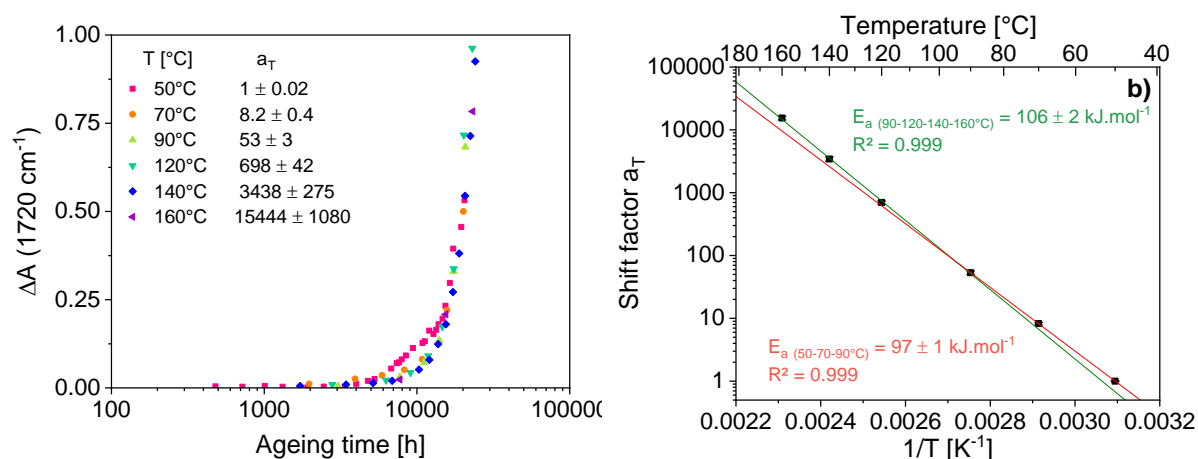


Figure 10: (a) Manual time-temperature superposition of the IR spectroscopic data of XLPE using $T_{\text{ref}} = 50 \text{ °C}$; (b) Arrhenius plot of the shift factors a_T determined from spectroscopic data of XLPE using a manual time superposition in the range 50 – 160 °C, with $T_{\text{ref}} = 50 \text{ °C}$.

The first observation is that the total superposition of the 70, 90, 120, 140 and 160 °C curves onto the 50 °C curve is impossible because of the different shape of the 50 °C curve compared to those for other temperatures. However, it is possible to shift the data to superimpose the sections of the curves at which the absorbances were above 0.2, as seen from Figure 10. An Arrhenius plot of the shift factors associated with this so-called superposition is displayed in Figure 10 (b) for data from 50 to 160 °C. The results reveal a curvature in the Arrhenius plot, highlighted by separately fitting the data from 90 to 160 °C and the data from 50 to 90 °C. The highest temperature fit (90 – 160 °C) gave an activation energy of $105 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, which is of the same order of magnitude as the value obtained in our previous work on the same material [13]. The lowest temperature fit (50 – 90 °C) gave an activation energy of $97 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, highlighting the important decrease in the activation energy at low temperatures.

The use of the unsatisfactory superposition shown in Figure 10 (a) to determine activation energies is clearly questionable, since it is normally not consistent with the application of the time-temperature principle. Moreover, as the shift factor methodology is a graphical method, the superposition seems to be at the discretion of the operator, and other superposition choices could have been made. This point will be discussed in forthcoming work. However, we

nonetheless used the present superposition for the purpose of estimating the inaccuracy of using the data obtained from high temperatures to predict a lifetime at low temperature, specifically at 50 °C. Thus, an extrapolation of the data using the high temperature fit, i.e., the 90 – 160 °C fit, was performed, and a “theoretical” shift factor of 0.71 was determined for 50 °C. Therefore, if the activation energy was constant over the range 50 – 160 °C, the 50 °C dataset should theoretically be slowed by a factor of 1.4 compared to the current experiment at 50 °C. The experimental times from the 50 °C data set were then shifted by a factor of 1.4 to plot a “theoretical” kinetic curve for the reaction at 50 °C (Figure 11).

At this point, it was possible to estimate the inaccuracy of using the data obtained from high temperatures to predict a lifetime at low temperature, specifically at 50 °C. For that purpose, an extrapolation of the data using the high temperature fit, i.e., the 90 – 160 °C fit, was performed, and a theoretical shift factor was determined: $a_T(\text{theo. } 50\text{ }^\circ\text{C}) = 0.71$. Therefore, if the activation energy was constant over the range 50 – 160 °C, the 50 °C dataset should have been slowed by a factor of 75 compared to the ageing at 90 °C, as opposed to the factor of 53 calculated from the current experiment. The experimental times from the 50 °C data set were then shifted by a factor of 1.4 to plot a “theoretical” kinetic curve at 50 °C (Figure 11).

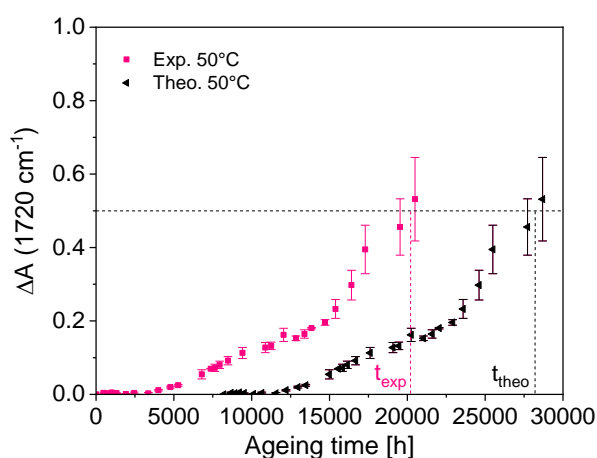


Figure 11: Kinetic evolution of infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} for thermo-oxidation of XLPE at 50 °C: experimental and theoretical kinetic curves.

This kinetic absorbance curve corresponds to the curve that should have been obtained for ageing at 50 °C if the activation energy of $106\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was constant over the range 50 – 160 °C with no deviation at low temperature. It would have taken approximately 28 000 h (approximately 3.2 years) to reach an absorbance value at 1720 cm^{-1} of $\Delta A = 0.5$, versus 20 000 h (approximately 2.3 years) in the current experiment. In this case, the use of the data obtained at high temperatures (90 – 160 °C) to predict a lifetime at 50 °C led to an

overestimation of 28 %. To avoid such incorrect results, one of the preconditions for use of the Arrhenius methodology may be to minimise the gap between the lowest experimental temperature and the temperature of interest for which a lifetime prediction is needed.

3.2.2. Crosslinked EPR

To investigate whether the observed deviation at 50 °C was specific to the cross-linked PE, the same approach was carried out with a different material, a cross-linked EPR. This material is an elastomer, unlike XLPE, which is a thermoplastic material. The crystallinity ratios of these two materials have been reported in our previous paper [13]: 46 % for XLPE and 19 % for XLEPR. The DSC thermograms of the first heating of XLPE and XLEPR are displayed in Figure 12.

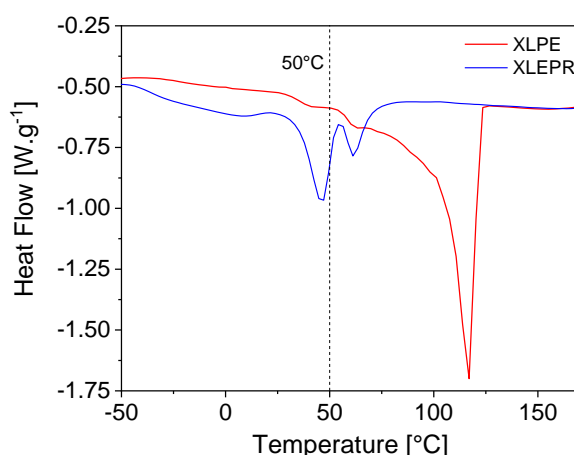


Figure 12: DSC heating thermograms of XLPE and XLEPR.

The melting peak of XLPE was measured as 117 °C. However, no Arrhenius deviation was observed around this transition temperature in our previous work [13]. As shown in Figure 12 and already reported in the literature [4,53], this sample has a very large thickness distribution of crystallites. Indeed, the first crystals began to melt at approximately 50 °C. To test the hypothesis that the deviation observed at 50 °C would be explained by the melting of these first crystals, an XLEPR was studied for comparison. XLEPR exhibits two small melting peaks at 46 and 55 °C. In terms of the morphological state of the material, ageing carried out from 50 to 160 °C for XLEPR can be considered approximately equivalent to ageing carried out from 120 to 160 °C for XLPE, with a major part of the sample in the amorphous phase. The question we wanted to answer was: is a deviation observed for XLEPR at approximately 50 °C, as for XLPE, or is the deviation at 50 °C specific to XLPE?

Thermo-oxidation of XLEPR was carried out from 50 to 160°C, and the material was characterised by infrared spectroscopy and tensile tests, as for XLPE. The kinetic evolution of the formation of the main oxidation product, i.e., carboxylic acids with a band at 1714 cm⁻¹, was monitored at the five temperatures studied (Figure 13 (a)). By applying the same methodology described in section 3.1.1., the times $t_{\alpha,s}$ (corresponding to absorbance levels of ΔA between 0 and 1) were plotted on a logarithmic scale versus the inverse of the absolute temperature, and activation energies were determined. To highlight a deviation in the Arrhenius behaviour, the data were fitted separately from 90 to 160 °C and from 50 to 90 °C (Figure 13 (b)).

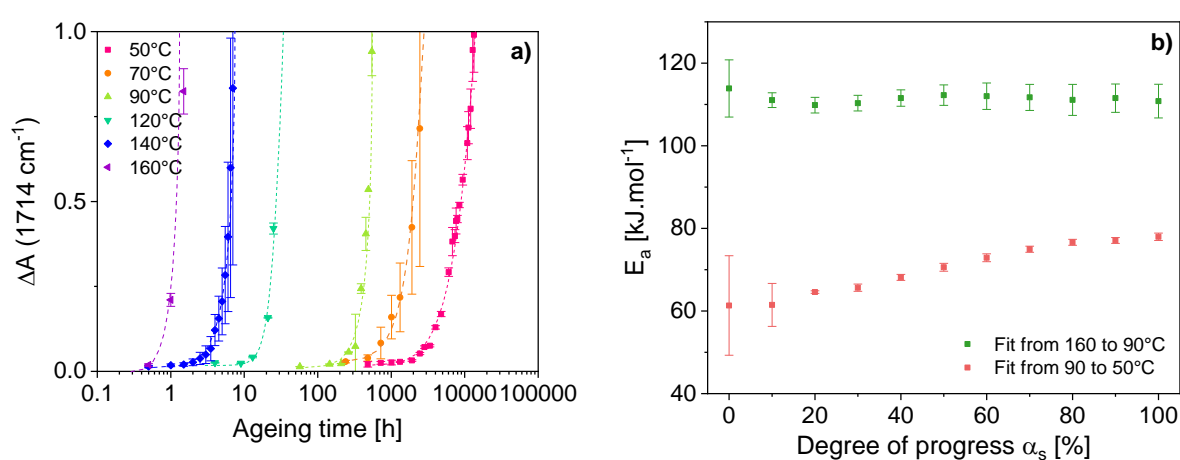


Figure 13: (a) Kinetic evolution of infrared absorbance $\Delta A = A_t - A_{t=0}$ at 1714 cm⁻¹ for thermo-oxidation of XLEPR in the temperature range 50 – 160 °C; (b) Activation energy of XLEPR versus the relative conversion rate α_s , obtained with data fitted separately from 90 to 160 °C and from 50 to 90 °C.

From the 90 to 160°C linear fit, and considering the uncertainties, the activation energy can be considered constant versus the relative conversion rate α_s . The highest temperatures fit (90 – 160 °C) gave an average activation energy of approximately 111 kJ.mol⁻¹, and for the lowest temperatures fit (50 – 90 °C) it was approximately 70 kJ.mol⁻¹.

To confirm the deviation obtained at low temperatures, we used the shift factor methodology. This latter was applied to the XLEPR spectroscopic data. Manual time-temperature superposition was applied to the data, including the 50 °C data set (Figure 14 (a)).

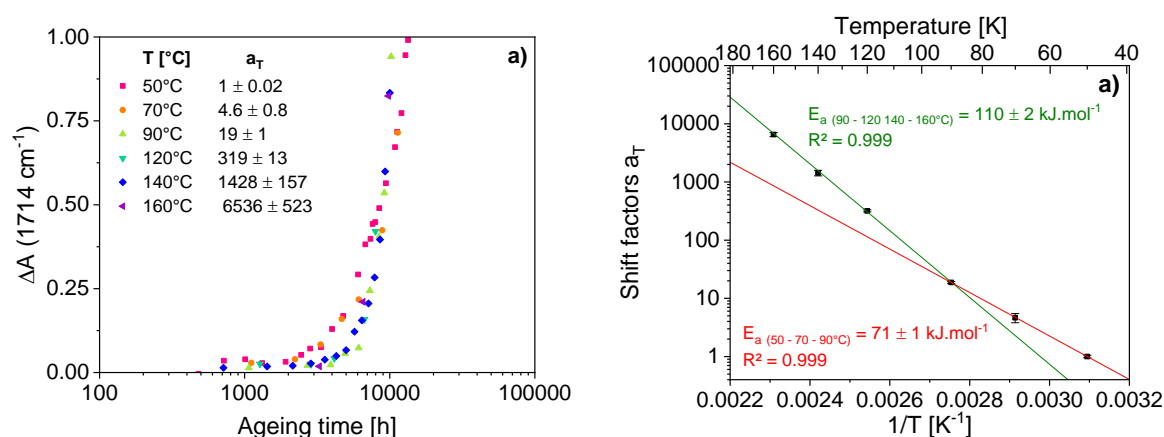


Figure 14: (a) Manual time-temperature superposition of the IR spectroscopic data for thermo-oxidation of XLEPR films in the temperature range 50 – 160 °C using $T_{ref} = 50$ °C (b) Arrhenius plot of the corresponding empirical shift factors a_T .

As for the case of XLPE, it appears that the 50 °C dataset does not correctly overlap the other temperatures. Nevertheless, an Arrhenius plot of the shift factors a_T determined graphically was then plotted from 50 to 160 °C (Figure 14 (b)). The curvature in the Arrhenius plot was highlighted by separately fitting the data from 90 to 160 °C and the data from 50 to 90 °C. The highest temperature fit gave an activation energy of $110 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, and this value is of the same order of magnitude as the value obtained in our previous work on the same material [13]. The lowest temperature fit (50 – 90 °C) gave an activation energy of $71 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, underlying that there was again an important decrease in the activation energy at low temperatures. Celina et al. [54] reported an Arrhenius deviation for EPDM, with activation energies of 118 kJ.mol^{-1} above 111 °C and 82 kJ.mol^{-1} below 111 °C.

As with XLPE and despite the questionable superposition, this allowed us to highlight the danger of extrapolating high-temperature data for predictions of lifetimes at low temperatures. Indeed, by extrapolating the data using the high temperature fit, i.e., the 90 – 160 °C fit, a “theoretical” shift factor of 0.22 was calculated for 50 °C. The experimental times from the 50 °C data set were then shifted by a factor of 4.5 to plot a “theoretical” kinetic curve at 50 °C (Figure 15).

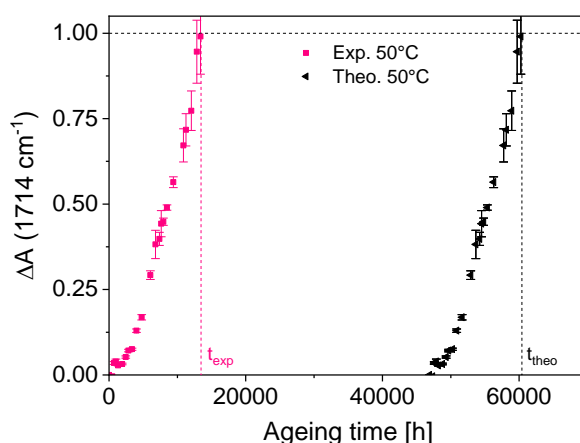


Figure 15: Kinetic evolution of infrared absorbance ΔA at 1714 cm^{-1} for thermo-oxidation of XLEPR at $50 \text{ }^\circ\text{C}$: experimental and theoretical kinetic curves.

It would have taken approximately 60 500 h to reach an absorbance value at 1720 cm^{-1} of $\Delta A = 1$, as opposed to the 13 500 h in the current experiment. In this case, the use of the data obtained at high temperatures ($90 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$) to predict a lifetime at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ led to an overestimation of 78 %. This overestimation could be all the more important because it seems to depend strongly on the nature of the materials.

Moreover, this study carried out on an XLEPR material demonstrated that crystallinity does not play a role in the Arrhenius deviation observed at $50 \text{ }^\circ\text{C}$, since the same deviation was observed for the XLPE and XLEPR materials and is even more pronounced for the latter.

To explain the Arrhenius deviation at low temperatures, we propose a hypothesis linked with the presence of process antioxidants. Although the present materials were not formulated with antioxidants, it is likely that process antioxidants were incorporated by the polymer supplier. The difference in diffusion and/or solubility of antioxidants in polymer matrices has been widely noted in the literature to be dependent on the temperature [55–59]. At low temperatures, the antioxidant could be in a “fixed” state, which would reduce its efficiency, thus accelerating the thermo-oxidation mechanism.

4. Conclusion

The intent of this work was to verify the Arrhenius law in a large temperature domain ranging from 50 to $160 \text{ }^\circ\text{C}$ for the thermo-oxidation of a cross-linked PE by using two distinct approaches: the relative conversion rate methodology and the shift factor methodology. These two methodologies were applied to two different experimental data sets. The first set was

derived from infrared spectroscopic measurements, and the second set was derived from tensile testing. Thus, we demonstrated that (a) the activation energy was constant versus the relative conversion rate, regardless of the characterisation technique used and (b) the activation energy was constant over the range 70 – 160°C. As the melting peak temperature of XLPE was measured at 117 °C, one can conclude that the physical state of the material (semicrystalline or amorphous) does not have an impact on the linearity of the Arrhenius plot.

The evidence of a nonlinearity in the Arrhenius plot at 50 °C was of particular interest. To investigate whether this behaviour was specific to XLPE, a cross-linked EPR was also studied. The physical state of XLEPR at 50 °C can be considered equivalent to that at 120 °C for XLPE. The aim was to determine whether the hypothesis that the small crystals of XLPE, which begin to melt at approximately 25 – 50 °C, could be responsible for the observed Arrhenius deviation at low temperatures. However, the same deviation was highlighted for XLEPR. This result proved that the crystallinity cannot explain the Arrhenius deviation observed at low temperatures. These low temperatures (50 – 70 °C) are all the more important, as they are close to those the material experiences due to natural ageing during use. The lifetime at 50°C calculated from extrapolation of high temperature results was overestimated by 28 % for XLPE and 78 % for XLEPR, as compared to the experimental results obtained at 50 °C. This overestimation serves as a warning about the reliability of such Arrhenius predictions for industrial applications.

We assumed that the Arrhenius deviation might be explained by the incorporation of process antioxidants. The effect of antioxidants on the activation energies of thermo-oxidation will be dealt with more precisely in a forthcoming publication.

References

- [1] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [2] S.F. Chabira, M. Sebaa, C. G'sell, Oxidation and crosslinking processes during thermal ageing of low-density polyethylene films, *Journal of Applied Polymer Science*. 24 (2011) 5200–5208.
- [3] 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.
- [4] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used as power cables insulation, *Iranian Polymer Journal*. 17 (2008) 611–624.
- [5] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussiere, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Chazeau, J.-L. Gardette, S. Therias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, *Polymer Degradation and Stability*. 163 (2019) 161–173.
- [6] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 321–331.
- [7] K. Anandakumaran, D.J. Stonkus, Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation, *Polymer Engineering & Science*. 32 (1992) 1386–1393.
- [8] A.K. Bhowmick, J.R. White, Thermal, UV- and sunlight ageing of thermoplastic elastomeric natural rubber-polyethylene blends, *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 5141–5151.
- [9] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, *Thermochimica Acta*. 114 (1987) 115–124.
- [10] R. Sarathi, S. Das, C.R. Anil Kumar, R. Velmurugan, Analysis of failure of crosslinked polyethylene cables because of electrical treeing: A physicochemical approach, *Journal of Applied Polymer Science*. 92 (2004) 2169–2178.
- [11] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, Photo-, thermal and natural ageing of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polymer Degradation and Stability*. 67 (2000) 469–477.
- [12] N.S. Tomer, F. Delor-Jestin, L. Frezet, J. Lacoste, Oxidation, Chain Scission and Cross-Linking Studies of Polysiloxanes upon Ageings, *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 02 (2012) 13–22.
- [13] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures, *Polymer Testing*. 93 (2021) 106913.

- [14] 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.
- [15] M.C. Celina, K.T. Gillen, E.R. Lindgren, Nuclear Power Plant Cable Materials: Review of Qualification and Currently Available Aging Data for Margin Assessments in Cable Performance, (2013) 144.
- [16] J.W. Tamblyn, G.C. Newland, Induction period in the aging of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 9 (1965) 2251–2260.
- [17] P. Gijssman, J. Hennekens, J. Vincent, The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 39 (1993) 271–277.
- [18] 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.
- [19] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability*. 58 (1997) 283–289.
- [20] E. Kramer, J. Koppelman, Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*. 16 (1986) 261–275.
- [21] 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.
- [22] 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, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1598–1605.
- [23] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation, *Radiation Physics and Chemistry*. 48 (1996) 613–626.
- [24] 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.
- [25] K.T. Gillen, R.L. Clough, M. Celina, J. Wise, G.M. Malone, DOE-Sponsored Cable Aging Research at Sandia National Laboratories, in: *Proceedings of the U.S. Nuclear Regulatory Commission*, Bethesda, Maryland, 1995: pp. 133–151.
- [26] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 171–184.
- [27] 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.
- [28] K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, Limitations of the Arrhenius methodology, in: 26th Water Reactor Safety Information Meeting, Maryland, United States, 1998.
- [29] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-4-2. Electrical insulating materials - Thermal endurance properties. Part 4-2: Ageing ovens - Precision ovens for use up to 300°C, (2000).
- [30] P. Bracco, L. Costa, M.P. Luda, N. Billingham, A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 155 (2018).
- [31] K. Jacobson, L. Costa, P. Bracco, N. Augustsson, B. Stenberg, Effects of microtoming on oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 141–150.
- [32] R. Yang, Y. Liu, J. Yu, K. Wang, Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1651–1657.
- [33] K. Möller, T. Gevert, A. Holmström, Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier, *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 69–74.
- [34] IEC Central Office, International Standard IEC 60811-501. Electric and optical fibre cables – Test methods for non-metallic materials - Part 501: Mechanical tests – Tests for determining the mechanical properties of insulating and sheathing compounds, (2011).
- [35] P. Musto, G. Ragosta, M. Abbate, G. Scarinzi, Photo-oxidation of high performance epoxy networks: Correlation between the molecular mechanisms of degradation and the viscoelastic and mechanical response, *Macromolecules*. 41 (2008) 5729–5743.
- [36] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene, *Polymer*. 45 (2004) 4323–4330.
- [37] X. Liu, J. Zhao, R. Yang, R. Iervolino, S. Barbera, A novel in-situ aging evaluation method by FTIR and the application to thermal oxidized nitrile rubber, *Polymer Degradation and Stability*. 128 (2016) 99–106.
- [38] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure, *Journal of Applied Polymer Science*. 110 (2008) 3313–3321.
- [39] M. Elvira, P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study, *Polymer Degradation and Stability*. 83 (2004) 509–518.
- [40] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*. 93 (2012) 502–509.

- [41] A.Y. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov, Threshold concentration in the nonlinear absorbance law, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 12953–12958.
- [42] M.S. Rabello, J.R. White, Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene– 1. Chemi-crystallization, *Polymer*. 38 (1997) 6379–638.
- [43] M. Le Huy, G. Evrard, Methodologies for lifetime predictions using Arrhenius and WLF models, *Macromoleculal Materials and Engineering*. 261/262 (1998) 135–142.
- [44] Y. Sun, S. Luo, K. Watkins, C.P. Wong, Electrical approach to monitor the thermal oxidation aging of carbon black filled ethylene propylene rubber, *Polymer Degradation and Stability*. 86 (2004) 209–215.
- [45] R. Clavreul, Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 131 (1997) 192–197.
- [46] P.V. Zamotaev, Z. Strel'tsova, L. Matisova-Rychla, I. Chodak, Thermo-oxidation of crosslinked polyethylene: Influence of the antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 42 (1993) 167–174.
- [47] K.T. Gillen, R.L. Clough, J. Wise, Prediction of elastomer lifetimes from accelerated thermal-aging experiments, in: *Polymer Durability*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996: pp. 557–575.
- [48] K.T. Gillen, R. Bernstein, M. Celina, Challenges of accelerated aging techniques for elastomers lifetimes predictions, *Rubber Chemistry and Technology*. 88 (2015) 1–27.
- [49] T. Seguchi, K. Tamura, T. Ohshima, A. Shimada, H. Kudoh, Degradation mechanisms of cable insulation materials during radiation–thermal ageing in radiation environment, *Radiation Physics and Chemistry*. 80 (2011) 268–273.
- [50] K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon, Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials, *Polymer Degradation and Stability*. 87 (2005) 57–67.
- [51] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of the American Chemical Society*. 77 (1955) 3701–3707.
- [52] J. Verdu, *Oxydative Ageing of Polymers*, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., Great Britain (UK) and United States of America (USA), 2012.
- [53] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, DSC study of artificial thermal aging of XLPE insulation cables, *International Conference on Solid Dielectrics*, Winchester, UK. (2007) 146–149.
- [54] K.T. Gillen, M. Celina, The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials, *Polymer Degradation and Stability*. 71 (2000) 15–30.

- [55] R.-J. Roe, H.E. Bair, C. Gieniewski, Solubility and diffusion coefficient of antioxidants in polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 18 (1974) 843–856.
- [56] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène—I Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [57] E. Földes, B. Turcsányi, Transport of small molecules in polyolefins. I. Diffusion of Irganox 1010 in polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 46 (1992) 507–515.
- [58] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, 6th Edition, Hanser Publishers, Munich, 2009.
- [59] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 26 (1981) 3543–3555.

Conclusion

L'objectif de ce travail a été de vérifier la validité de la loi d'Arrhenius dans le cas de la thermo-oxydation du XLPE et du XLEPR à six températures comprises entre 50 et 160 °C. Deux méthodologies ont été utilisées : la méthodologie du taux de conversion relatif et la méthodologie des « shift factors ». Le vieillissement a été caractérisé par spectroscopie infrarouge pour le suivi de l'apparition des produits d'oxydation, et par des tests mécaniques en traction pour le suivi de la chute de l'allongement à rupture. Dans la gamme de température 70 – 160 °C, les résultats ont montré : d'une part que l'énergie d'activation était constante sur la gamme 70 – 160 °C ; et d'autre part que l'énergie d'activation était constante en fonction du taux d'avancement relatif de la réaction de thermo-oxydation, et ce quelle que soit la technique de caractérisation utilisée.

Cette étude montre la présence d'une rupture dans le graphique d'Arrhenius du XLPE à 50 °C. Afin de déterminer si cette rupture était spécifique au XLPE, le XLEPR précédemment évoqué dans le Chapitre 3 a également été étudié. En effet, les deux matériaux présentent des états physiques différents aux températures de vieillissement étudiées. Le XLEPR à 50 °C peut être considéré approximativement dans le même état physique que le XLPE à 120 °C. Les résultats ont également montré une déviation à 50 °C pour le XLEPR. Ce résultat appuie les premières conclusions évoquées dans le chapitre précédent : l'état physique du matériau (i.e., sa cristallinité) ne provoque pas de rupture Arrhenius. L'objectif a ensuite été de mettre en évidence l'impact de telles déviations sur la prédiction de durée de vie de ces matériaux. En effectuant une extrapolation des données obtenues à haute température ($T > 90$ °C), des prédictions de durée de vie à basse température (50 °C) ont été réalisées et comparées aux données de vieillissement réelles obtenues à 50 °C. L'extrapolation a conduit à des surestimations de durée de vie d'environ 28 % pour le XLPE et 78 % pour le XLEPR. La fiabilité des prédictions Arrhenius a donc été ici clairement remise en cause.

Nous avons également tenu à soulever les limites de l'utilisation de la méthode des « shift factors », notamment car elle repose sur une superposition graphique des données. Les résultats peuvent donc dépendre dangereusement de la qualité des données expérimentales (nombre de points, barres d'erreur liées à l'hétérogénéité de la dégradation...) et de la perception de l'opérateur. Ainsi, les valeurs d'énergies d'activation déterminées par cette méthode doivent toujours être considérées avec précaution, bien qu'elles aient permis dans ce travail de mettre en évidence des ruptures non négligeables de la loi d'Arrhenius.

Afin d'expliquer les déviations observées à basse température (50 – 70 °C) pour les deux matériaux, nous avons alors émis à ce stade l'hypothèse selon laquelle elles pourraient être expliquées par la présence d'antioxydants de process, dont l'efficacité n'obéirait pas à la loi d'Arrhenius, et serait moindre à basse température. En effet, bien qu'aucun antioxydant n'ait été ajouté délibérément lors de la mise en œuvre du XLPE et du XLEPR, des analyses par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) ont révélé la présence d'antioxydants de process résiduels dans les matériaux.

L'influence des antioxydants sur les graphiques Arrhenius fait ainsi l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 5

Influence des antioxydants sur la loi d'Arrhenius

**« Nonlinearity of the Arrhenius law: influence of
antioxidants on lifetime predictions for materials
used in the cable and wire industries »**

Introduction

Afin de ralentir la dégradation des matériaux polymères et ainsi augmenter leur durabilité, il est d'usage de rajouter des antioxydants dans les formulations industrielles. Ce chapitre est consacré à l'étude de la thermo-oxydation de formulations à base de XLPE stabilisées avec des antioxydants usuellement rencontrés dans l'industrie de la câblerie électrique. Il s'agit de trois formulations, chacune d'entre elle étant stabilisée avec un antioxydant :

- un antioxydant primaire, de type phénol encombré, capteur de radicaux (Irganox 1010) ;
- un antioxydant secondaire, de type thiodipropionate, décomposeur d'hydroperoxydes (Hostanox SE4, équivalent du plus connu Irganox PS802) ;
- une amine à encombrement stérique (HALS 94, équivalent du plus connu Chimassorb 944).

Le suivi du vieillissement a été effectué par spectroscopie infrarouge et tests de traction. Ce travail vise à évaluer l'influence des antioxydants sur les cinétiques de vieillissement, et donc sur la prévision de durée de vie par la méthodologie Arrhenius. Par ailleurs, cette étude est traitée en parallèle avec les conclusions du chapitre précédent (*cf.* Chapitre 4), dans lequel une déviation Arrhenius a été observée pour le XLPE et le XLEPR à basse température (50 – 70 °C). Pour expliquer cette déviation, une hypothèse liée à la présence résiduelle d'antioxydants de process avait alors été proposée. Dans ce chapitre, le XLPE précédemment étudié a donc volontairement été renommé « XLPE slightly stabilised », ou XLPE légèrement stabilisé. Afin de tester cette hypothèse, un polyéthylène certifié sans antioxydant (non réticulé) a été thermo-oxydé entre 50 et 105 °C, et les résultats du suivi par spectroscopie infrarouge ont été traités selon la loi Arrhenius.

Ce chapitre se présente sous la forme d'un article soumis dans une revue à comité de lecture : *C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, Non-linearity of Arrhenius law: influence of antioxidants on lifetime predictions for materials used in cable and wire industries, Polymer Degradation and Stability.*

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

1. Introduction

During service, polymer materials can be subjected to the influence of different environmental parameters, such as light, heat, radiation and humidity. These environmental conditions induce oxidation and thus degradation of the material properties. To enhance the lifetime of polymer materials, they are always stabilised with antioxidants. In particular, regarding the thermal stabilisation of polymers, three main categories of antioxidants are used:

- primary antioxidants, such as hindered phenols or alkylarylamines. They act as free radical scavengers, as they behave as hydrogen donors or acceptors, thus interrupting chain propagation (“chain-breaking antioxidants”);
- secondary antioxidants, usually sulfur- and phosphor-based compounds, such as sulfides (thioethers), phosphites, and mercaptans. They act as hydroperoxide decomposers (“preventive antioxidants”);
- hindered amine light stabilisers (HALSs), such as hindered piperidine compounds. Although widely used for photostabilisation, they are also effective in delaying the thermo-oxidation of polymers. The amine is converted into a nitroxyl radical, which acts as a free-radical scavenger (hydrogen donor or acceptor). Their main advantage is that nitroxyl radicals can be regenerated according to the Denisov cycle [1] and thus are not, as primary antioxidants, purely sacrificial. However, HALSs have been the subject of controversy regarding their mode of action, with several mechanisms proposed [2].

Lifetime predictions of polymer materials are usually based on the acceleration ageing approach, employing the Arrhenius law to extrapolate the results at service temperatures. However, several examples of nonlinearity in the Arrhenius law have been reported in the literature. Tamblyn and Newland [3] were among the first to report an Arrhenius deviation for a polypropylene thermally aged between 70 °C and 160 °C, leading to an overestimation of the lifetime (one week from the experiment versus five years from the extrapolation). In 1986, Kramer et al. [4] reported an Arrhenius discontinuity near 150 °C in the case of the thermo-oxidation of two differently stabilised cross-linked polyethylenes. The authors attributed the deviation to an unspecified mechanistic change (for the highly effective antioxidant system) and to the melting temperature of the polyethylene matrix (for the less effective antioxidant system). In other works, Howard et al. [5,6] reported an overestimation of the lifetime for a low-density polyethylene when extrapolating high-temperature of differential thermal analysis (DTA) data (140 – 220 °C) below 80 °C. The authors attributed this deviation to lower solubility

of stabilisers in polyethylene below this critical temperature, inducing the diffusion and loss of the stabiliser in the atmosphere. The same conclusion has been reported by Langlois et al. [7] for a cross-linked polyethylene for which a deviation has been observed near the melting point of the polyethylene. The authors assigned this deviation to changes in antioxidant solubility when crossing this transition temperature. Furthermore, many studies were interested in assessing the diffusion and solubility behaviour of antioxidants in polyolefins [8–14]. In these studies, diffusion and solubility coefficients were shown to be smaller at lower temperatures, and, more interestingly, that these coefficients did not obey the Arrhenius law.

In 1981, Billingham et al. [15] reported an Arrhenius deviation for an isotactic polypropylene occurring in the polymer melting region. The authors reported induction periods much longer than predicted from the melt state region data, which they attributed to the restriction of the mobility of the polymeric radicals imposed by the crystallisation process. From a compilation of literature data and their own work, Khelidj et al. [16] reported an Arrhenius deviation for polyethylene occurring at 80 °C. They proposed a kinetic model able to explain this deviation based on peroxy radical diffusion, which would be higher above this temperature, thus restraining the termination step of the thermo-oxidation chain reaction. Diffusion-limited oxidation problematics have also been proposed as an explanation for Arrhenius deviations [17–21]. It is therefore noticed that many justifications have been provided by the ageing community to tentatively explain the observed Arrhenius deviations, leading to some controversies.

Recently, we focused on verifying the validity of the Arrhenius law for lifetime prediction of a cross-linked polyethylene (XLPE) and ethylene propylene diene monomer (EPR) matrices, free of deliberately added antioxidant [22]. For this purpose, two methodologies (conversion rate and shift factor) were applied over a large range of temperature from 50 to 160 °C. We demonstrated from both methodologies, a deviation of activation energy at low temperature (50 – 70 °C) that might cause an overestimation of the lifetime prediction of these materials in service. Since polymer materials are always stabilized, one can ask about the influence of the antioxidants on the Arrhenius law for lifetime prediction. This is the aim of the present investigation that was particularly focused on the impact of antioxidants on potential Arrhenius deviations.

Three commonly used antioxidants were added to a cross-linked polyethylene (XLPE) matrix, and thermo-oxidation of the materials was conducted between 70 and 160 °C. The results were

compared with our previous work [22], carried out on the same XLPE matrix alone, which did not contain any deliberately added antioxidant for the work, but which contained process antioxidants. Finally, in the present work, a certified free-antioxidant polyethylene was investigated to give weight to our results.

2. Experimental Part

2.1. Materials

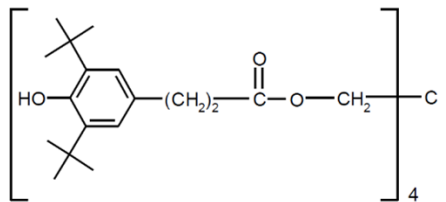
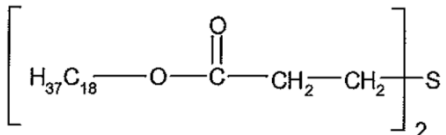
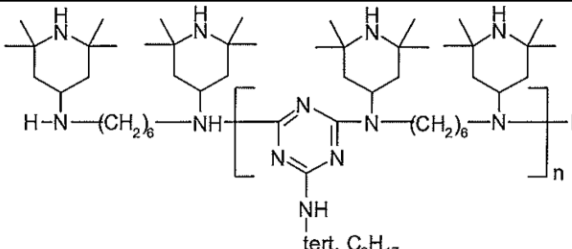
2.1.1. Stabilised materials

The polymer matrix studied was a linear low-density polyethylene (LLDPE) produced by Ineos ($T_{melting} = 105 - 125$ °C, density = 0.93 kg.m³, MFI = 3.3 g/10 min). This material was cross-linked using 2 % w/w dicumyl peroxide (DCP) from Arkema. This cross-linked PE is referred to as XLPE in the remainder of this work. To study the effect of the addition of stabilisers on the thermo-oxidation of XLPE, three antioxidants were chosen:

- *a sterically hindered phenolic antioxidant: pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate (Irganox 1010, supplied by BASF)*
- *an organosulfur antioxidant: distearyl thiodipropionate (DSTDP) or dioctadecyl 3,3'-thiodipropionate (Hostanox SE4, supplied by Clariant)*
- *an oligomeric, sterically hindered amine light stabiliser: poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-s-triazine-2,4-diyl]-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-hexamethylene-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino] (HALS 94, supplied by Adeka).*

Some details on the three antioxidants used are presented in Table 1.

Table 1: The three antioxidants studied.

Commercial name - Supplier	Equivalent	Chemical structure	Molar mass (g.mol ⁻¹)
Irganox 1010 – BASF	-		1178
Hostanox SE4 – Clariant	PS 802 – BASF		683
HALS 94 – Adeka	Chimassorb 944 – BASF		2000 - 3100

Three formulations were studied in this work:

- XLPE + 0.3 % w/w of Irganox 1010
- XLPE + 0.3 % w/w of Hostanox SE4
- XLPE + 0.3 % w/w of HALS 94.

The LLDPE was processed at 125 °C using an internal mixer of 300 cm³. Polymer pellets were first melted and then mixed with the antioxidant for approximately 4 min. The crosslinking agent was added and mixed for 3 additional min. The materials were then processed with a twin-screw extruder. The samples were then compression-moulded at 180 °C under a pressure of 18 tonnes for 9.5 min to ensure crosslinking. Sheets of 1.0 ± 0.1 mm and films of 200 ± 10 µm thickness were obtained with this protocol.

The stabilised formulations were compared with a formulation named “slightly stabilised” XLPE. This is a polymer material in which no antioxidant was intentionally added for the work. However, LC-MS analysis revealed that it contained traces of residual Irganox 1010 and Irgafos 168. These two antioxidants are commonly used by the suppliers of PE pellets to ensure the stability of the material during processing at high temperatures. Thus, we preferred using the notation XLPE “slightly stabilised” to the notation “unstabilised”. Indeed, many papers report ageing studies on so-called “unstabilised” polymers [23–26], which can be very

confusing because unless the materials have been purified before the experiments, they certainly contain traces of residual process antioxidants added by polymer suppliers. Our “slightly stabilised” XLPE has been studied in previous papers [22,27] and is mentioned for the sake of comparison.

2.1.2. Nonstabilised material

To investigate a certified nonstabilised material, a low-density polyethylene (LDPE) produced by Merck under the reference ERM-EC590 was also studied. This material ($T_{\text{melting}} = 100 - 120$ °C) has been certified as a “reference material” by the European Organisation “Institute for Reference Materials and Measurements” (IRMM). It does not contain any antioxidant (AO), unlike most studied commercial polymers. This material was originally commercialised for use in quality assurance of measurements of brominated diphenylethers (PDBEs), brominated biphenyl (BB) and antimony (III) oxide (Sb_2O_3) in polymer matrices. This material was not cross-linked and is referred to as “certified AO-free PE” in the remainder of this work.

2.2. Thermal ageing conditions

Thermal ageing was performed using ovens with natural convection at 50, 70, 90, 120, 140 and 160 °C. The oven temperature was controlled before and during the tests, with a tolerance of ± 1 °C. According to the International Electrotechnical Commission (IEC) 60216-4-2 international standard [28], air renewal rates must be set between 5 and 20 per hour: in this work, the air renewal rate was set between 16 and 20 per hour.

2.3. Characterisation techniques

2.3.1. Infrared spectroscopy

Infrared spectra were recorded in transmission mode on 200 μm thick films using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer, with 32 scans and a 4 cm^{-1} resolution. The band at 2019 cm^{-1} , which is associated with the twisting of CH_2 and did not change in intensity with ageing, was used as a reference peak [29–32] and allowed a thickness correction between the different tested films.

2.3.2. Tensile tests

Mechanical tensile testing was performed according to international standard IEC 60811-501 [33] at room temperature using a Zwick Z010 machine with a 500 N load cell. The crosshead speed was 250 mm.min⁻¹, and the displacement was measured using a mechanical extensometer in the central part of the specimen. Five dumbbell-shaped test specimens of 1 mm thickness were tested for each ageing time.

2.4. Determination of a relative conversion rate α

To quantitatively characterise the progress of the degradation of the polymer, the term α was defined as a relative conversion rate of the thermo-oxidation reaction, varying from 0 to 1 or 0 to 100 %. It was linked to the formation of the main oxidation product, i.e., ketones, and especially to the absorbance $\Delta A = A_t - A_{t=0}$ at 1720 cm⁻¹, such that:

$$\alpha_s [\%] = \frac{\Delta A_t}{\Delta A_{max} - \Delta A_{t0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

where ΔA_t is the absorbance at 1720 cm⁻¹ at time t , ΔA_{max} is the maximum level of absorbance chosen for the data processing (here $\Delta A_{max} = 1$), and ΔA_{t0} is the initial absorbance at $t=0$, which is by definition equal to 0 [22]. ΔA_{max} was chosen to be equal to 1 so that $\alpha_s = 0 \%$ would correspond to the end of the induction period, defined as the first measurable and substantial increase in the absorbance, and $\alpha_s = 1$ would correspond to the criterion $\Delta A = 1$. This methodology has been described and used in a previous paper [22].

3. Results and Discussion

3.1. FTIR spectroscopy results

3.1.1. Kinetic evolution of infrared absorbance ΔA

Thermo-oxidative ageing was conducted on the three XLPE stabilised formulations at six temperatures: 50, 70, 90, 120, 140 and 160 °C. Infrared spectroscopy in transmission mode was used to monitor the changes in the chemical structure, particularly the accumulation of oxidation products. We focused on the carbonyl region, especially on the absorbance at 1720 cm⁻¹, which has been attributed by several authors to the absorbance of ketones [34–36]. Figure

1 (a) and (b) display the kinetic evolution of the absorbance at 1720 cm^{-1} of $200\text{ }\mu\text{m}$ thick stabilised films thermo-oxidised at 70 and $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. The “slightly stabilised” XLPE is a formulation in which no antioxidant was added for the work but contains residual process antioxidants, usually added by polymer suppliers (*cf.* part 2.1.1.). It has been added for comparison. The kinetic evolution of ΔA at 1720 cm^{-1} for the formulations aged at 50 , 90 , 140 and $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ is given in Figure SI-1 of the Supporting Information.

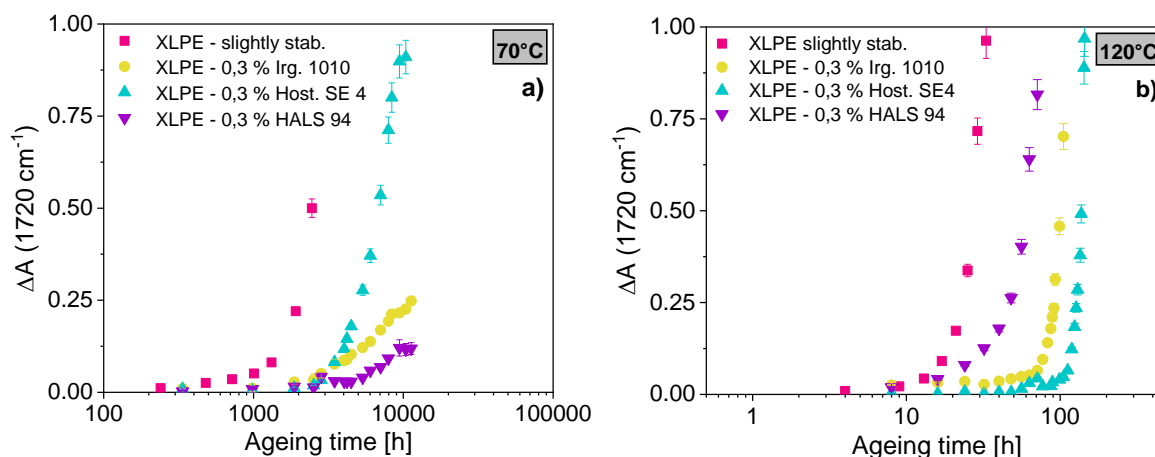


Figure 1: Kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA ($\Delta A = A_t - A_{t=0}$) at 1720 cm^{-1} for the different formulated XLPE films ($200\text{ }\mu\text{m}$ thickness): (a) $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (b) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (the kinetic evolutions at 50 , 90 , 140 and $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ are displayed in Figure SI-1 of the Supporting Information).

Ageing at low temperatures, especially at 50 and $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, was extremely slow. At the date of writing this paper, the total hours of ageing were more than $11\text{ }000\text{ h}$ (1.3 years) at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and more than $13\text{ }000\text{ h}$ (1.5 years) at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. At $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, the ΔA absorbance did not even reach 0.1 after 1.5 years of ageing. Thus, unfortunately, not enough data were acquired at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to use this temperature in the following work.

Figure 1 confirms that the three antioxidants added at a concentration of $0.3\text{ }\%$ w/w effectively play their role by slowing down the accumulation of ketones in the material, in comparison with XLPE “slightly stabilised”. Moreover, antioxidants do not seem to have the same efficiency at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ as at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. For example, the antioxidant HALS delays the accumulation of oxidation products the most at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the least at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. The secondary antioxidant, i.e., Hostanox SE 4, has the opposite behaviour.

3.1.2 Determination of the activation energy E_a

3.1.2.1. *Relative conversion rate α_s methodology*

This methodology was applied to determine the activation energy of thermo-oxidation versus a “relative conversion rate” α_s , determined from infrared spectroscopy measurements, for each stabilised formulation. It has been previously described in detail [22]. It consists of associating a value of absorbance ΔA with a relative conversion rate α_s (0 – 100 %). For XLPE + 0.3 % Irganox 1010, a ΔA level of 0.2 was chosen to correspond to $\alpha_s = 100$ %. Figure 1 (a) shows that the maximum ΔA absorbance reached at 70 °C was lower than 0.25. Then, the time required to reach the chosen intermediate relative conversion rate α_s (0, 20, 40, 60, 80 and 100 %) was plotted on a logarithmic scale versus the inverse temperature (Figure 2 (b)). The activation energy associated with the end of the induction period ($\alpha_s = 0$ %) is marred by a quite high experimental error and thus will not be analysed and discussed in this paper (highlighted in grey in the following figures).

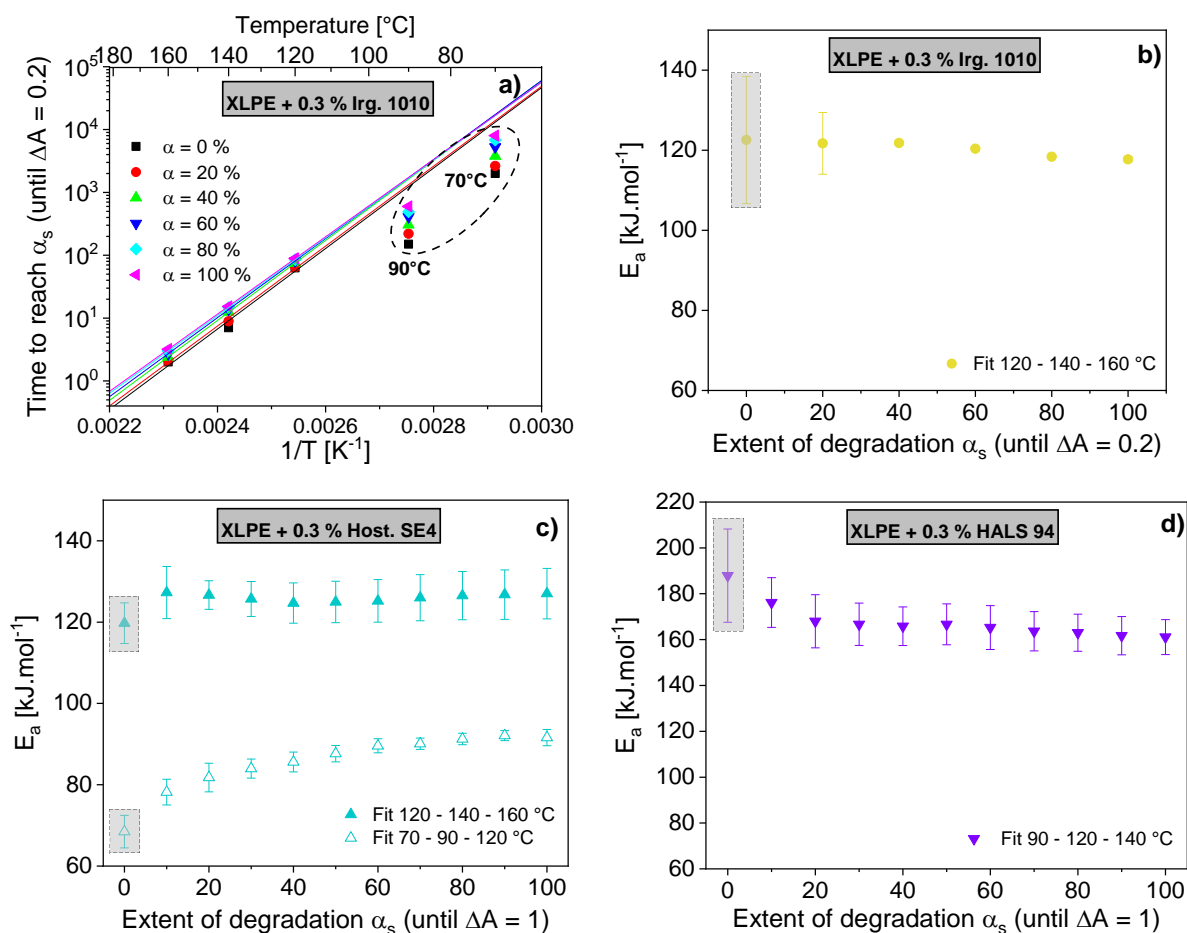


Figure 2: (a) Arrhenius plots of the time to reach a relative conversion rate α_s for thermo-oxidation of XLPE + 0.3 % Irganox 1010 (the other formulations with Hostanox SE4 and HALS 94 are given in Figure SI-2 of the Supporting Information); activation energy E_a versus α_s for (b) XLPE + 0.3 % Irganox 1010; (c) XLPE + 0.3 % Hostanox SE4 and (d) XLPE + 0.3 % HALS 94.

The linearised Arrhenius law applied to polymer ageing is defined as follows:

$$\ln(t_{\alpha_s}) = \ln(t_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (Eq. 2)$$

where t_a is the time to reach the defined criterion α , t_0 is a parameter depending on the processes, usually named the pre-exponential factor, E_a is the activation energy, R is the universal gas constant, and T is the absolute temperature.

For XLPE + 0.3 % Irganox 1010, one clearly observes that the low-temperature points (70 and 90 $^{\circ}C$) do not follow the same behaviour as the high-temperature points (120 – 140 – 160 $^{\circ}C$). Interestingly, this discontinuity results in a shift in the degradation rates (i.e., the time to reach a given α_s) at 70 and 90 $^{\circ}C$. To confirm this particular behaviour, a second set of ageing at 90 $^{\circ}C$ was conducted for the formulation XLPE + 0.3 % Irganox 1010. This reproducibility test conducted in a different oven by a different operator, allowed us to confirm the same trend as observed earlier. The comparison of the FTIR kinetic evolution of absorbance ΔA of the two

sets of experiments (set 1 and set 2) is given in the Supporting Information (Figure SI-1 (b)). During the thermo-oxidation of a cross-linked linear polyethylene, Langlois et al. [7], observed the same behaviour as in our work. To explain their result, they proposed that the discontinuity they observed at 120 – 130 °C corresponded to an increase in the pre-exponential factor. Indeed, one must be careful because only two temperature points are available in our work, 70 and 90 °C, and this is not sufficient to determine the activation energy at low temperature and draw definite conclusions. For this reason, no low-temperature fit was performed for Irganox 1010 in the remaining work.

The activation energy from 120 – 160 °C was determined from the slope of the corresponding straight line using *Eq. 2*, for each relative conversion rate α_s (Figure 2 (b)). At least until $\alpha_s = 60\%$ ($\Delta A = 0.12$), this zone corresponds to the transient regime, by opposition to the permanent regime. The determination of activation energies in this zone leads to high uncertainties because of the very low absorbance values and is not appropriate because the stationary state of the thermo-oxidation reaction is not reached. From $\alpha_s = 80\%$ ($\Delta A = 0.16$), the activation energy is constant versus the relative conversion rate α_s and is equal to approximately 118 kJ.mol⁻¹.

Figure 2 (c) and (d) display the activation energy versus the relative conversion rate α_s for XLPE + 0.3 % Hostanox SE4 and XLPE + 0.3 % HALS 94, respectively. Because of a more progressed thermo-oxidation reaction at 70 °C for these two formulations, $\alpha_s = 100\%$ corresponds here to a ΔA absorbance of 1. For XLPE + 0.3 % Hostanox SE4, two fits of the plot $\log t_a$ versus $1/T$ were performed: a “high-temperature fit” (120 – 140 – 160 °C) and a “low-temperature fit” (70 – 90 – 120 °C). This underlines a break in the plot of the activation energy versus the temperature (see Figure SI-2 (a) in the Supporting Information for more details). Moreover, for both fits, the same trend as before is observed concerning the variation in activation energy at the first points ($0\% < \alpha_s < 30\%$) and can also be attributed to the transient regime. Once the permanent regime is reached, the activation energy is constant versus the relative conversion rate α_s and approximately equal to 126 kJ.mol⁻¹ and 89 kJ.mol⁻¹ for the high- and low-temperature fits, respectively. For XLPE + 0.3 % HALS 94, a fit of 90 – 120 – 140 °C was performed, excluding the 160 °C point (see Figure SI-2 (b) in the Supporting Information). This calculation leads to an activation energy of 164 kJ.mol⁻¹ from 90 – 140 °C (for $\alpha_s > 40\%$).

The obtained activation energies are summarised in Table 2. In a previous paper [22], the activation energy for the slightly stabilised XPLE was around 104 kJ mol⁻¹ from the high-

temperature fit and around 96 kJ mol⁻¹ from the low-temperature fit, from the relative conversion rate methodology (cf. Fig. 9 in ref. [22]).

Table 2: Activation energy values of thermo-oxidation of the three stabilised XLPE formulations, determined by the relative conversion rate methodology.

Formulation	Temperature range for E _a determination	E _a (kJ.mol ⁻¹)
XLPE + 0.3 % Irganox 1010	Fit of high temperatures: 120 – 140 – 160 °C	118 ± 1
XLPE + 0.3 % Hostanox SE4	Fit of high temperatures: 120 – 140 – 160 °C	126 ± 6
	Fit of low temperatures: 70 – 90 – 120 °C	89 ± 2
XLPE + 0.3 % HALS 94	Fit of 90 – 120 – 140 °C	164 ± 8

3.1.2.2. Classical Arrhenius methodology with a “limit criterion”

In this section, we applied a classical Arrhenius methodology to the results obtained from infrared spectroscopy measurements using a “limit criterion”. Two limit criteria were chosen: a ΔA absorbance at 1720 cm⁻¹ of 0.2 and 0.6. These two criteria allowed to guarantee that the Beer lambert law is fully verified. Indeed, in a recent study on the same XLPE matrix [22], we showed that our data had to be processed for an absorbance lower than 1. The time to reach these two criteria was plotted on a logarithmic scale versus the inverse temperature for the three stabilised formulations: XLPE + 0.3 % Irganox 1010, XLPE + 0.3 % Hostanox SE4 and XLPE + 0.3 % HALS 94 (Figure 3). The “slightly stabilised” XLPE has been added for comparison. Previously [22], we reported that this formulation showed an Arrhenius deviation at low temperatures, which was particularly important at 50 - 70 °C (dashed line).

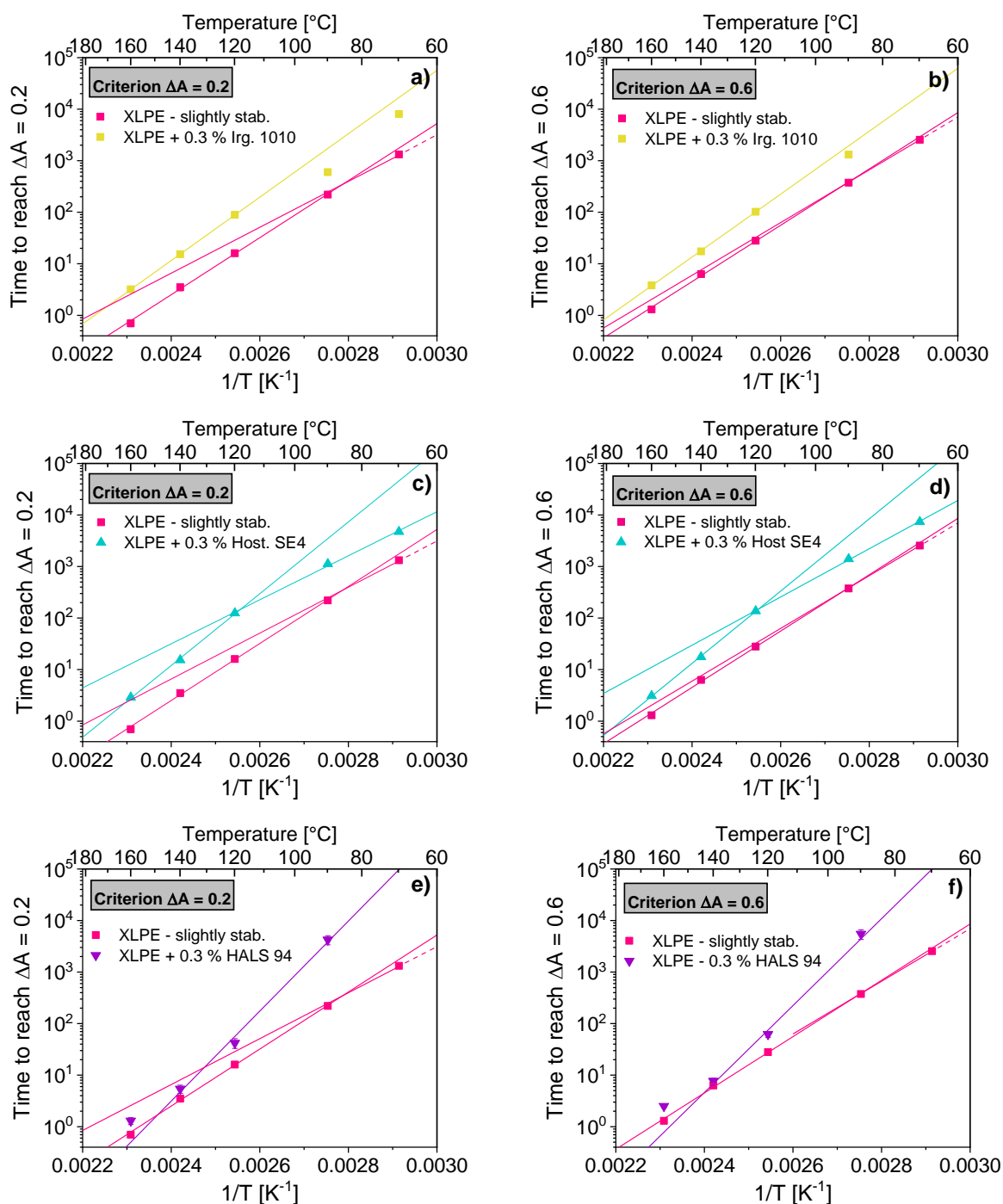


Figure 3: Arrhenius graphs of the time to reach two spectroscopic criteria: $\Delta A = 0.2$ (left) and $\Delta A = 0.6$ (right) for the slightly stabilised XLPE and the three stabilised XLPE formulations (0.3 %).

One can observe, as expected, that for the formulations with Irganox 1010 and Hostanox SE4, the time to reach a certain level of oxidation is increased, i.e., the rate of oxidation is slowed down, at all temperatures compared to the formulation without added antioxidants (XLPE “slightly stabilised”). Moreover, for XLPE + 0.3 % Irganox 1010, as observed with the relative conversion rate methodology, the 70 and 90 °C data points are clearly outliers of a high-temperature fit (120 – 140 – 160 °C) for the criterion $\Delta A = 0.2$. As mentioned, at 70 °C, the

criterion $\Delta A = 0.6$ was unfortunately not reached at the time of writing this paper (see Figure 1 (a)), so this temperature is absent from Figure 3 (b). Thus, adding Irganox 1010 to the XLPE formulation induces deviations in the Arrhenius plot, particularly below 120 °C.

For XLPE + 0.3 % Hostanox SE4, an Arrhenius deviation is clearly observed, highlighted by a high-temperature fit (120 – 140 – 160 °C) and a low-temperature fit (70 – 90 – 120 °C). When comparing the time value to reach a given ΔA criterion, on the y-axis, Hostanox SE4 seems to have an efficiency optimum at 120 °C, compared to the XLPE slightly stabilised.

Regarding XLPE + 0.3 % HALS 94, no sufficient data were acquired at 70 °C: the ΔA absorbance did not reach a sufficiently high value for use in data processing (Figure 1 (a)). Nevertheless, for this formulation, the point at 160 °C deviates from the linearity of the fit of 90 – 120 – 140 °C. It is clearly seen that HALS 94 is highly effective in delaying the accumulation of the oxidation product (time value on the y-axis) at 90 °C, but its role becomes smaller as the temperature increases. From 140 °C, a near-zero efficiency is observed for HALS 94, that is, the monitored oxidation product accumulation occurs at the same rate without the addition of this antioxidant. Indeed, the time to reach a given ΔA criterion of the formulation with HALS 94 tends to be that of the slightly stabilised XLPE.

Table 3 summarises all activation energies calculated using a classical Arrhenius methodology for each XLPE formulation and the two chosen spectroscopic criteria. Previously [27], an activation energy of approximately $100 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ was calculated for the XLPE slightly stabilised with the same end-of-life criterion methodology.

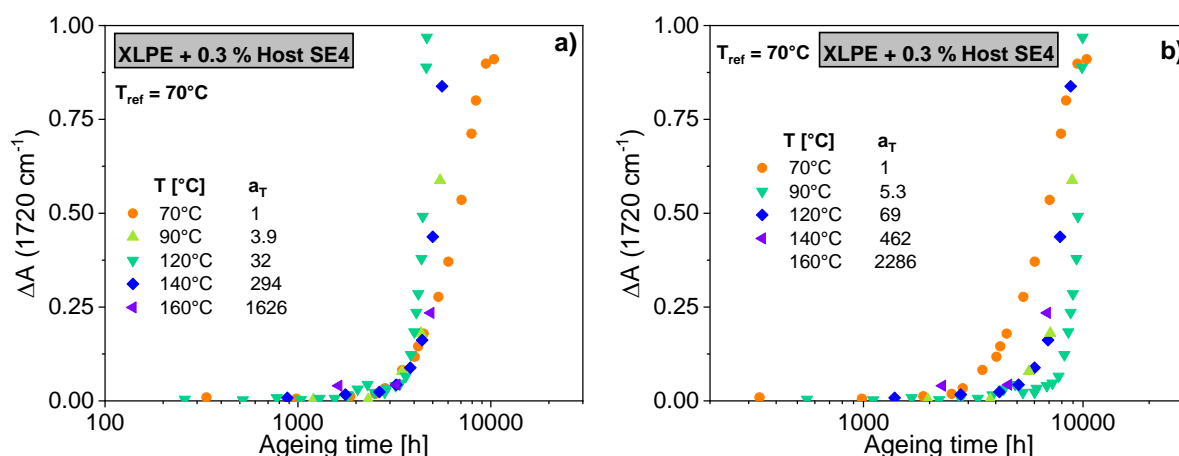
Table 3: Activation energy values of thermo-oxidation of the three stabilised XLPE formulations from 70 – 160 °C, determined by a classical Arrhenius methodology with a spectroscopic “end-of-life” criterion.

Formulation	Temperature range for E_a determination	Spectroscopic criterion	
		$\Delta A = 0.2$	$\Delta A = 0.6$
XLPE + 0.3 % Irganox 1010	Fit of high temperatures: 160 – 140 – 120 °C	$118 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.999$)	$117 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.999$)
XLPE + 0.3 % Hostanox SE4	Fit of high temperatures: 160 – 140 – 120 °C	$133 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.997$)	$134 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.997$)
	Fit of low temperatures: 120 – 90 – 70 °C	$82 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.996$)	$90 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.999$)
XLPE + 0.3 % HALS 94	Fit of 140 – 120 – 90 °C	$170 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.992$)	$160 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.988$)

The first conclusion is that regardless of the selected spectroscopic criterion, activation energies can be considered identical for a given formulation, considering the associated uncertainty. Second, the activation energies of formulations with added antioxidants were higher than that of XLPE slightly stabilised ($100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). This result is in accord with the definition of the activation energy, i.e., the minimal energy input required for a reaction to occur. When adding antioxidants, one assumes that the “energy barrier” is higher for oxidation to propagate because of the action of antioxidants on the mechanism.

3.1.2.3. Shift factor methodology

This methodology, originating from the work of Celina and coworkers [19,37–39], is based on the time-temperature superposition principle and has been described in detail in a previous paper [22]. Shift factors were determined by superposition of the kinetic evolution of ΔA absorbance (at 1720 cm^{-1}) on a reference temperature (usually the lowest experimental temperature for which data are available). For example, for the XLPE + 0.3 % Hostanox SE 4, the data were tentatively superposed in two regions: (a) at the beginning of the curve, immediately after the induction period and during the transient regime, named the “post-induction region” (Figure 4 (a)); and (b) at the last points immediately before $\Delta A = 1$, i.e., where ΔA ranges from 0.75 – 1, named the “end-curve region” (Figure 4 (b)). Time-temperature superposition for XLPE + 0.3 % Irganox 1010 and XLPE + 0.3 % HALS is given in Figure SI-3 of the Supporting Information.



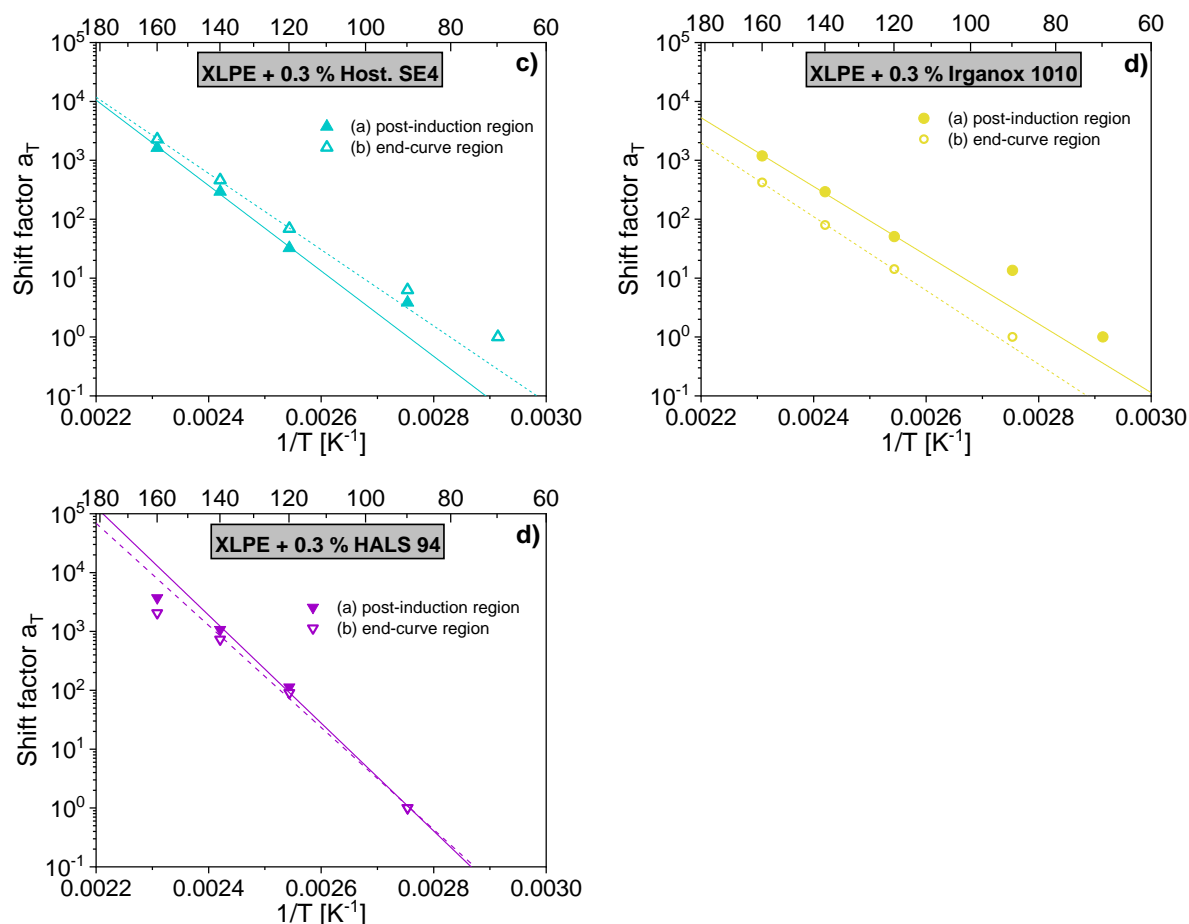


Figure 4: Time-temperature superposition for XLPE + 0.3 % Hostanox SE4 from 70 – 160 °C (a) in the post-induction region and (b) in the end-curve region (for the formulations with Irganox 1010 and HALS 94, see Figure SI-3 of the Supporting Information); Arrhenius plots of the determined shift factors a_T for (c) XLPE + 0.3 % Hostanox SE 4; (d) XLPE + 0.3 % Irganox 1010; and (e) XLPE + 0.3 % HALS 94.

At this step, it is important to recall that time-temperature superposition is only possible if the curves are identical. However, it is clear that regardless of the chosen region for the superposition, the data do not superpose because of the difference in the shapes of the curves. This means that increasing the temperature does not accelerate the degradation of a constant multiplicative factor, as implied by the time-temperature principle [38]. Thus, the shift factors obtained for the formulation containing Hostanox SE4 (displayed in Figure 4 (a) and (b)) must be carefully considered. In fact, they do not reflect a total superposition of the data. The same approach was applied for the two other stabilised formulations, i.e., with Irganox 1010 and HALS 94 (see Figure SI-3 in the Supporting Information), and the same observations could be made. For each formulation, the two sets of shift factors were plotted versus the inverse temperature (Figure 4 (c), (d) and (e)). For the formulation with Irganox 1010, one should note that in the case of the superposition in the “end-curve region”, data were superposed on the reference temperature of 90 °C and not 70 °C because of the absence of data at 70 °C in the

region $\Delta A > 0.25$. Thus, for the post-induction period region, $a_T = 1$ at 70 °C, and for the end-curve region, $a_T = 1$ at 90 °C.

First, one can note that the same deviations as those reported with the relative conversion rate methodology and the classical “end-of-life” criterion methodology are observed. The formulation containing Irganox 1010 seems to show an Arrhenius deviation at temperatures below 120 °C, the formulation containing Hostanox SE 4 displays an Arrhenius break between 90 °C and 120 °C, and the formulation containing the HALS shows an Arrhenius deviation above 140 °C. Second, one can observe that deviations are more or less pronounced depending on the chosen superposition region. In that respect, Gillen et al. [38] reported two activation energies depending on which region was chosen to superpose EPR elongation at break data. The authors suggest that the post-induction time region is more suitable to use because it reflects failure more closely than what happened afterwards in the degradation.

Table 4 summarises all activation energies calculated using the shift factor methodology for each XLPE formulation. Previously [22], an activation energy of approximately $106 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ was determined for XLPE slightly stabilised from 90 – 120 – 140 – 160 °C and $97 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ from 50 – 70 – 90 °C with the same methodology.

Table 4: Activation energy values of thermo-oxidation determined using the shift factor methodology with superposition of spectroscopic data in two regions, for the three stabilised XLPE formulations.

Formulation	Temperature range for E_a determination	Shift factor methodology	
		Post-induction region	End-curve region
XLPE + 0.3 % Irganox 1010	Fit of high temperatures: 160 – 140 – 120 °C	$120 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.996$)	$112 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.997$)
XLPE + 0.3 % Hostanox SE4	Fit of high temperatures: 160 – 140 – 120 °C	$139 \pm 6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.995$)	$134 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.995$)
	Fit of low temperatures: 120 – 90 – 70 °C	$78 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.999$)	$67 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.999$)
XLPE + 0.3 % HALS 94	Fit of 140 – 120 – 90 °C	$175 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.994$)	$170 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.993$)

Because a master curve with a perfect superposition was not obtained, the calculated activation energies must be carefully considered. However, similar tendencies were shown with the classical Arrhenius methodology. Indeed, deviations in the activation energies are observed for the three formulations with antioxidants. For XLPE + 0.3 % Irganox 1010, a high-temperature fit (120 – 140 – 160 °C) gave an activation energy of approximately 112 – 120 kJ.mol⁻¹, and the 90 °C data point is discordant. For XLPE + 0.3 % Hostanox SE4, a high-temperature fit (120 – 140 – 160 °C) gave an activation energy of 134 – 139 kJ.mol⁻¹ versus 67 – 78 kJ.mol⁻¹ for the lowest temperatures fit (70 – 90 – 120 °C). For XLPE + 0.3 % HALS, the point at 160 °C was out of the linearity of the 90 – 120 – 140 °C fit, giving an activation energy of 170 – 175 kJ.mol⁻¹.

The results allowed us to conclude that the addition of an antioxidant in an XLPE matrix disrupts the Arrhenius plots and is at the origin of breaks in the activation energy. These breaks occur at different temperatures depending on the nature of the added antioxidant. Changes in the antioxidant efficiency are observed in the interval of 70 – 90 °C for Irganox 1010, 90 – 120 °C for Hostanox SE4 and 140 – 160 °C for HALS 94.

3.1.3. Discussion of the observed Arrhenius curvatures

In a previous work, we showed an Arrhenius deviation for a slightly stabilised XLPE at low temperatures, i.e., 50 – 70 °C. The same deviation has been observed for XLEPR. Because these two materials have very different crystallinity ratios in the studied temperature range, we concluded that the physical state of the material cannot explain the Arrhenius deviation observed at low temperatures. Thus, what could explain this deviation? A hypothesis is to consider that antioxidants have an “efficiency” that is temperature dependent, because our work showed that antioxidants can induce deviations in Arrhenius plots. In the case of XLPE and XLEPR deviation, no antioxidants have been intentionally added except process antioxidants, such as Irganox 1010, Irgafos 168 or Irganox 1076, which are usually introduced by polymer suppliers for melt processing.

Different hypotheses can be proposed to explain the temperature dependence of the differences in antioxidant efficiency. First, one can mention the diffusion of the antioxidant in the polymer matrix. For example, diffusion coefficients of Irganox 1010 in LPDE were determined at several temperatures in the literature [8–10]. Despite the variability of data depending on the measuring technique and the calculation used, a lower diffusion coefficient was unsurprisingly

observed with decreasing temperature. For example, Földes *et al.* [11] reported a diffusion coefficient of $7.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ at 45 °C and $23.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ at 80 °C.

Moisan [8,12] reported the same tendency for several antioxidants, including Hostanox SE4 (distearyl thio-dipropionate DSTDP, in his work). He went further by plotting the diffusion coefficient D of the antioxidant in LDPE according to the following Arrhenius law:

$$D = D_0. \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

where D_0 is the pre-exponential factor, E_D is the activation energy of diffusion, R is the gas constant, and T is the absolute temperature. He reported a break in the Arrhenius plots approximatively at the melting temperature of the tested antioxidants. For example, the calculated diffusion coefficient of Hostanox SE4 in LDPE was $1.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ below 66 °C and $3.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ above 66 °C.

Second, one can also mention the solubility of the antioxidant in the polymer matrix. For example, Langlois *et al.* [7] mentioned the change in stabiliser solubility with the polymer physical state as a possible cause of the discontinuity they observed in Arrhenius plots of the induction period. They observed this discontinuity at the melting point of a polyethylene matrix (120 – 130 °C). As for the diffusion, some authors reported lower solubility coefficients of Irganox 1010 in LDPE with decreasing temperature [9–11]. Billingham *et al.* [13] reported a solubility coefficient of Irganox 1010 in LDPE of 0.020 % w/w at 25 °C and 0.24 % w/w at 70 °C. Moisan [8,12] also reported a break in the Arrhenius plots of solubility coefficients for different antioxidants, including Hostanox SE4.

Diffusion and solubility issues of Irganox 1010 and Hostanox SE4 in the polymer matrix at low temperatures may be a cause of the Arrhenius deviations observed in this work. Moreover, one may ask about the influence of the concentration of the antioxidant in the polymer matrix. The antioxidant efficiency may depend not only on the temperature but also on the concentration at which the antioxidant was added to the polymer. In fact, this idea is related to the concept of solubility and therefore to the capacity of the antioxidant to dissolve homogeneously in the polymer. One of the perspectives of this work could be to investigate XLPE formulations with different antioxidant concentrations. The effect of antioxidant concentration on Arrhenius plots has not, to our knowledge, been studied in the literature.

For HALS 94, the low efficiency of a HALS at high temperatures has already been reported in the literature. Pospišil *et al.* [40,41] mentioned that the activity of a HALS as a heat stabiliser in polyolefins has a ceiling temperature of approximately 120 °C. One of the explanations given

by Gensler *et al.* [42] is linked with the nitroxyl radical (NO^{\bullet}) concentration, because the efficiency of a HALS is generally attributed to the presence of these NO^{\bullet} radicals. According to the authors, the formation and thus the concentration of NO^{\bullet} radicals would be more important at low temperatures than at high temperatures. In industrial environments, HALSs are commonly used for applications needing long-term stabilization at low temperatures.

To further investigate the role of antioxidants in Arrhenius deviations, the certified free-antioxidant polyethylene was studied, and the results are presented in the following section.

3.1.4. Investigation of a certified free-antioxidant polyethylene

Previously [22], we studied the thermo-oxidation of a cross-linked PE (named slightly stabilised XLPE in this work) and a cross-linked EPR between 50 and 160 °C. We reported in both cases an Arrhenius deviation in the accumulation of the main oxidation product at low temperatures (50 – 70 °C). Thus, we demonstrated that the morphological state of the material does not influence the Arrhenius law, as sometimes reported [15,43,44]. In the present paper, we demonstrated that antioxidants can induce a deviation in Arrhenius plots. Thus, the following question arose: is the deviation observed for XLPE and XLEPR due to a process antioxidant present in the polymer matrix? One recalls that the notation “slightly stabilised” refers to a material without added antioxidant. Thus, the only possible source of antioxidant could be from a residual antioxidant added by the supplier of PE pellets, probably in smaller quantities than 0.3 % w/w.

To verify this point, the thermo-oxidation of an LDPE material certified without any stabiliser (“certified AO – free PE”) was performed at six temperatures: 50, 60, 70, 80, 90 and 105 °C. As the material was not cross-linked (to avoid preliminary degradation due to the drastic cross-linking process conditions), ageing at temperatures above its melting point, i.e., 110 °C, could not be investigated. Figure 5 (a) displays the kinetic evolution of infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} for the “certified AO-free PE” at the six ageing temperatures. The time to reach the criterion $\Delta A = 0.2$ was plotted on a logarithmic scale versus the inverse temperature (Figure 5 (b)). The “slightly stabilised” XLPE is added for comparison.

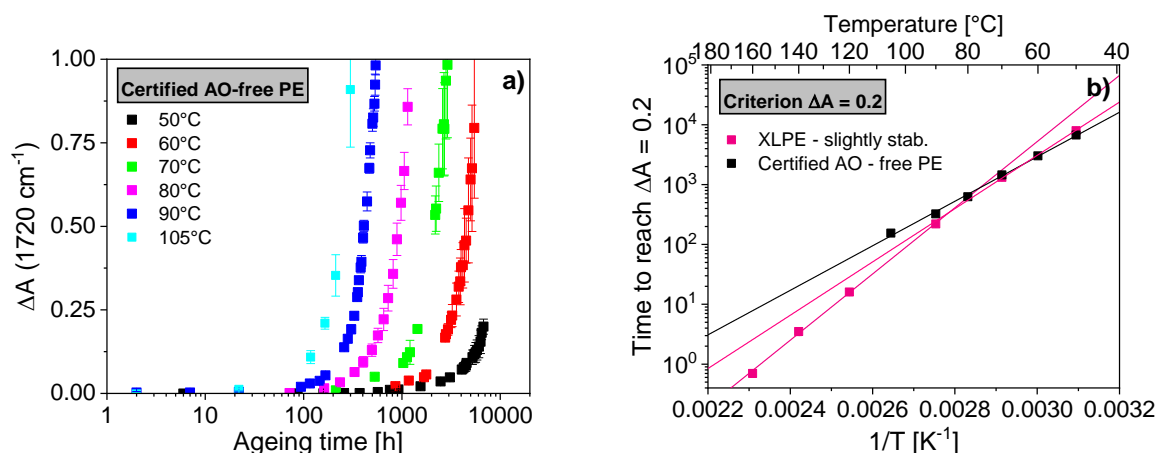


Figure 5: (a) Kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} for the “certified AO-free PE” and (b) the corresponding Arrhenius graph of the time to reach the criterion $\Delta A = 0.2$.

Figure 5 (b) reveals that no deviation was observed at low temperatures for the “certified AO-free PE”. The activation energy calculated from a fit in the temperature range of 50 – 105 °C is $71 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.996$). As mentioned, for the XLPE slightly stabilised, low temperatures of 50 – 70 – 90 °C gave an activation energy of $97 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.999$) [22]. The “certified AO-free PE” has a lower activation energy than the slightly stabilised XLPE, which is in accord with the influence of antioxidant on the energy barrier, as previously mentioned. This result indicates that even though the antioxidant efficiency could be reduced at low temperatures (50 °C and 70 °C), from 90 °C, its “activity” increases, and consequently, the activation energy of the XLPE slightly stabilised increases.

The occurrence of an induction period for the “certified AO-free PE” may seem surprising because the length of the induction period is generally attributed to the concentration of antioxidants in the polymer matrix. Thus, the question of the presence of traces of antioxidants in this material could arise. However, Verdu [45] reported several possible causes of an induction period, including kinetic behaviour intrinsic to the oxidation process. The author defines the length of the induction period t_i as:

$$t_i = t_{i0} + c_a[AH] \quad (\text{Eq. 4})$$

where c_a depends on the nature of the stabiliser and the temperature, $[AH]$ is the concentration of stabilising functions, and t_{i0} is the time between the total disappearance of the antioxidant and the end of the induction period, which can be associated with the hydroperoxide concentration $[\text{POOH}]$ [46]. However, the author states that at typical antioxidant

concentrations, $c_a [AH]_0 \gg t_{i0}$, thus t_{i0} is often negligible. In our case, the induction time observed for the “certified AO-free PE” does not seem to be negligible, especially at 105 °C.

To conclude, the deviation observed at low temperatures for the XLPE slightly stabilised could be attributed to two elements: a process antioxidant, whose efficiency could be reduced at low temperatures, or the crosslinking system and its by-products, because no deviation was observed for the non-crosslinked “certified AO-free PE”. This latter hypothesis was not verified because the drastic crosslinking processing conditions, in the absence of antioxidants, would have induced a major degradation of the material.

3.2. Mechanical tests results

For a long time, mechanical properties have been widely used to determine activation energies and lifetime predictions [7,17–20]. Previously [22,27], consistent activation energies were determined from spectroscopy measurements and tensile testing on the XLPE slightly stabilised. In the current work, the aim was to verify whether mechanical properties tend towards the same results in terms of Arrhenius deviations as the spectroscopy measurements. Mechanical tests were used to monitor the changes in the functional properties of the stabilised formulations, particularly the elongation at break (EAB) property. Figure 6 (a) and (b) display the kinetic evolution of elongation at break (EAB) of 1 mm thick stabilised samples thermo-oxidised at 70 °C and 120 °C, respectively (the curves at 90, 140 and 160 °C are given in Figure SI-4 of the Supporting Information). The “slightly stabilised” XLPE is added for comparison.

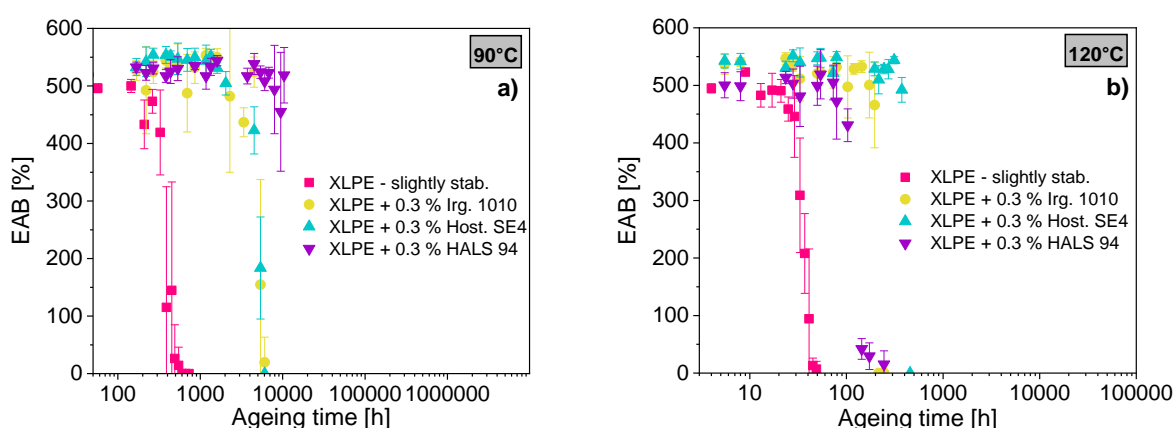


Figure 6: Kinetic evolution of elongation at break (EAB) for the different XLPE formulations: (a) 90 °C and (b) 120 °C (for the temperatures of 90, 140 and 160 °C, see Figure SI-4 of the Supporting Information).

As noted for spectroscopy measurements, ageing at low temperatures was extremely slow. At the time of writing this paper, no significant loss of EAB was observed for ageing at 70 °C after 1.3 years (see Figure SI-4 in the Supporting Information) and after 1.5 years at 50 °C (not presented) for the three stabilised formulations. For XLPE + 0.3 % HALS 94, 10 500 h (1.2 years) of ageing at 90 °C was insufficient to observe a significant loss of EAB. Consequently, because of the lack of mechanical data at low temperature, we chose to process the data of only one formulation, i.e., XLPE + 0.3 % Hostanox SE 4. This formulation showed the most significant curvature at low temperatures from spectroscopy measurements.

To determine the activation energy, Arrhenius plots with a limit criterion were applied. We used two limit mechanical criteria: 25 % and 50 % loss of the initial EAB (material not aged). The time to reach these two criteria was plotted on a logarithmic scale versus the inverse temperature for the XLPE + 0.3 % Hostanox SE4 formulation (Figure 7). The “slightly stabilised” XLPE is added for comparison.

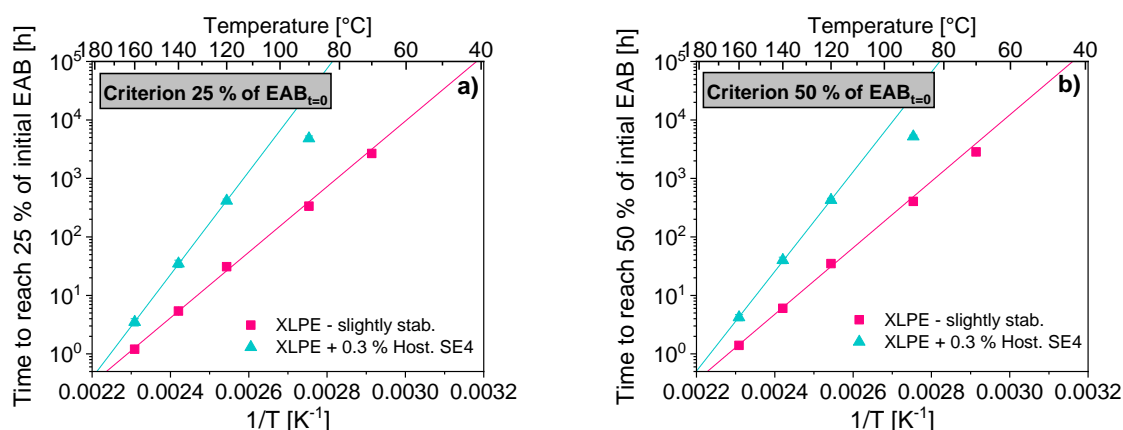


Figure 7: Arrhenius graphs of the time to reach two mechanical criteria: 25 % of EAB initial (right) and 50 % of EAB initial (left) for the four XLPE formulations.

For both limit criteria, Figure 7 shows that the 90 °C point clearly deviates from the Arrhenius high-temperature fit, as observed from spectroscopy measurements. However, as already mentioned, no low-temperature fitting was performed due to the lack of data at low temperatures. Regarding the formulation XLPE + 0.3 % Hostanox SE4, a high-temperature fit (120 – 140 – 160 °C) gave activation energies of 163 and 169 kJ.mol⁻¹ (R² = 0.999) for EAB = 25 % and EAB = 50 %, respectively. Regarding XLPE + 0.3 % Irganox 1010, a high-temperature fit of 90 – 120 – 140 – 160 °C gave an activation energy of approximately 137 - 140 kJ.mol⁻¹ (not shown). Previously [27], an activation energy of approximately 100 kJ.mol⁻¹ was calculated for XLPE slightly stabilised from the mechanical results in the range of 70 – 90 – 120 – 140 – 160 °C. As for spectroscopy measurements, the same trend for mechanical

properties is observed: (a) the addition of an antioxidant increases the activation energy and (b) the addition of an antioxidant induces breaks in the Arrhenius plot.

In addition, although the same trend was observed in terms of Arrhenius breaks, activation energies determined from mechanical test results and spectroscopy measurements differed. Spectroscopy measurements were performed on samples of 200 μm thickness, and tensile tests were performed on samples of 1 mm thickness. Thus, this difference can be attributed to a diffusion-limited oxidation (DLO) effect, a phenomenon enhanced by the presence of antioxidants, as already reported by several authors [47–49]. Indeed, during thermo-oxidation, the oxygen supplied by the atmosphere starts to oxidise the sample surface, which can lead to a stabiliser concentration gradient. To replenish the surface depleted in antioxidant, the latter may diffuse from the bulk towards the outer layers of the sample. Thus, the surface is given enhanced stability. Because elongation at break mainly depends on surface properties [17,18], the results obtained on 1 mm thick samples (tensile tests) and 200 μm samples (FTIR measurements) are not comparable.

Conclusion

In this work, we studied the thermo-oxidation (70 – 160 °C) of three XLPE formulations containing antioxidants: a phenolic antioxidant, a sulfur-based secondary antioxidant and a HALS. Different methodologies were used to investigate the Arrhenius behaviour of these formulations: the relative conversion rate methodology, a classical Arrhenius methodology with a limit criterion, and the shift factor methodology. Regardless of the methodology used, the results revealed that (a) the antioxidants do not have the same efficiency at all temperatures; (b) the antioxidant efficiency does not follow an Arrhenius law over the entire tested temperature range; and (c) Arrhenius breaks occur at different temperatures depending on the nature of the added antioxidant.

Previously [22], the same Arrhenius deviation at the same low temperatures (50 – 70 °C) was reported for the studied XLPE matrix and a cross-linked EPR material. No antioxidant was added for the work in these materials, but they contain, as with all industrial materials, process antioxidants added by the polymer supplier. To attempt to explain this deviation, a certified free-antioxidant polyethylene has been studied. The classical Arrhenius methodology with a “limit criterion” revealed that no low temperature deviation has been shown. Such result

supported our hypothesis that this deviation can be attributed to the presence of one or several process antioxidants. The reduced efficiency of the process antioxidants at low temperatures would thus induce faster degradation at these temperatures than would be predicted from an Arrhenius law. However, although Arrhenius deviations have been reported in the literature for non-cross-linked materials, it is still not clear whether the crosslinking of the PE matrix could play a role in the observed deviation in our work.

In a previous work [22], we showed that Arrhenius deviations are independent of the transition temperature (melting) and thus of the morphological state of the studied materials. In this paper, the deviations of the Arrhenius law observed for stabilised polymer materials and also the dependence of the Arrhenius break on the nature of the added antioxidant warn about the reliability of such Arrhenius prediction for industrial applications. Thus, this approach might be carefully used for lifetime prediction of industrial polymer materials in service.

One of the perspectives of this work could be to investigate whether the stabiliser concentration could have an influence on Arrhenius graphs, for example, in accentuating or shifting the position of Arrhenius deviations.

Supporting Information

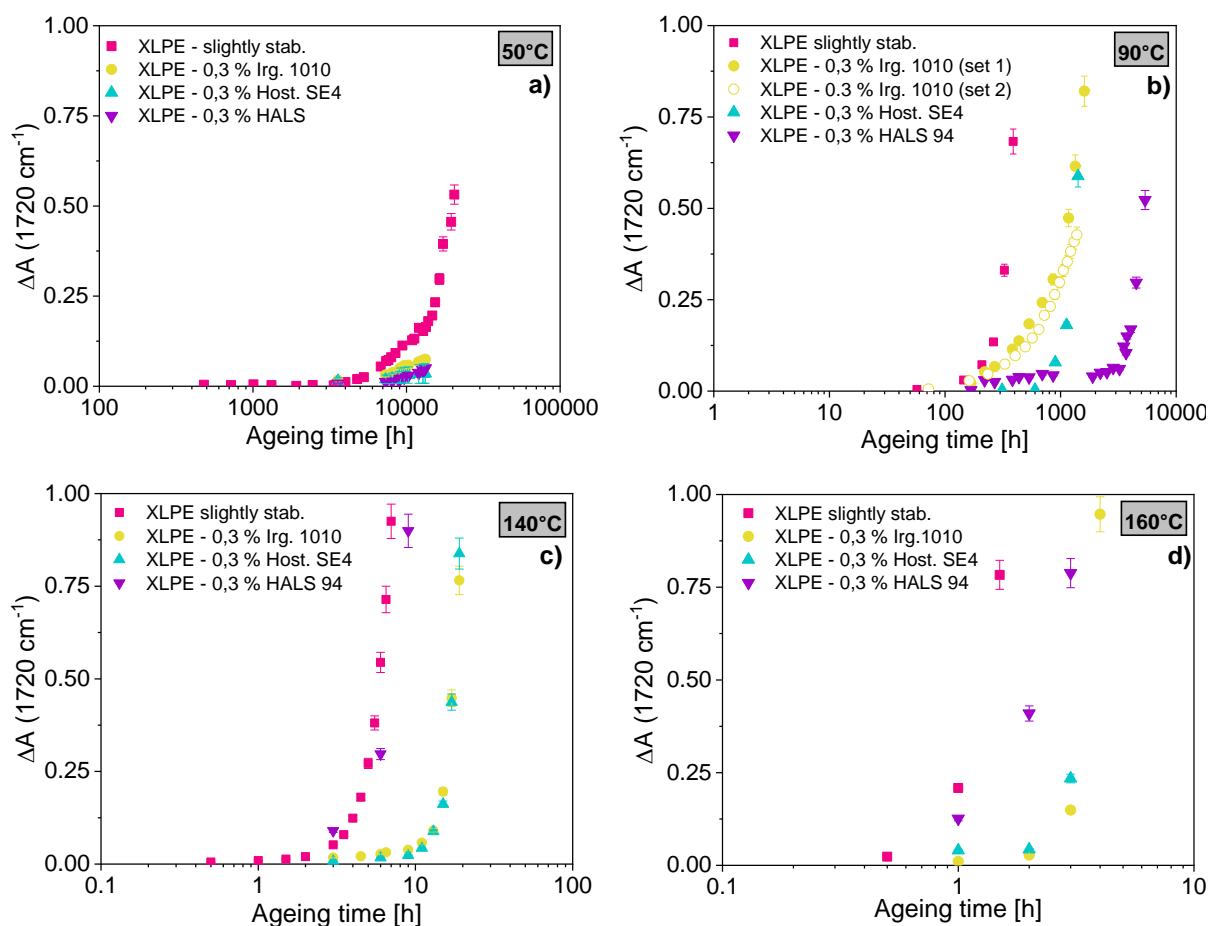


Figure SI-1: Kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} for the different XLPE formulations during thermo-oxidation at (a) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (d) $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

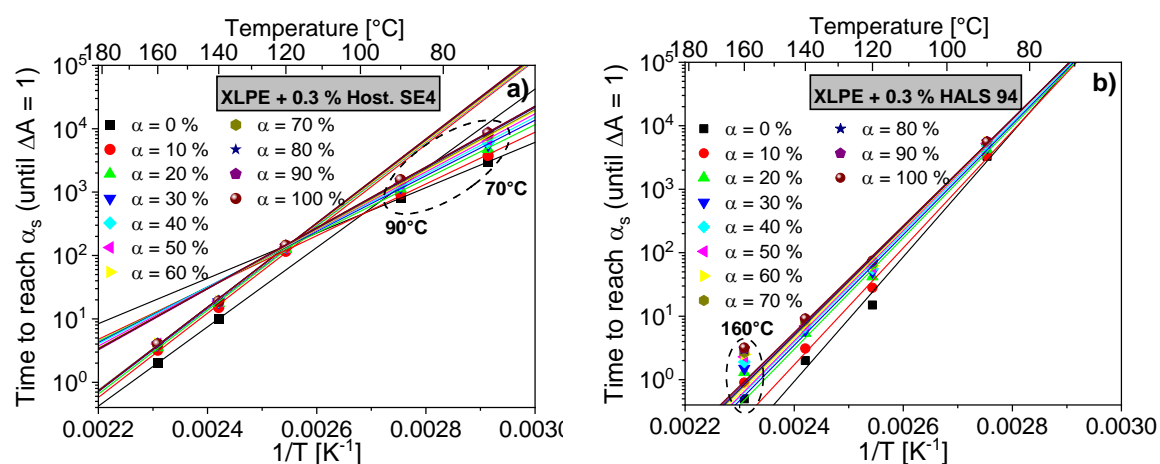


Figure SI-2: Arrhenius graph of the time to reach a relative conversion rate α_s for thermo-oxidation of (a) XLPE + 0.3 % Hostanox SE4 and (b) XLPE + 0.3 % HALS 94.

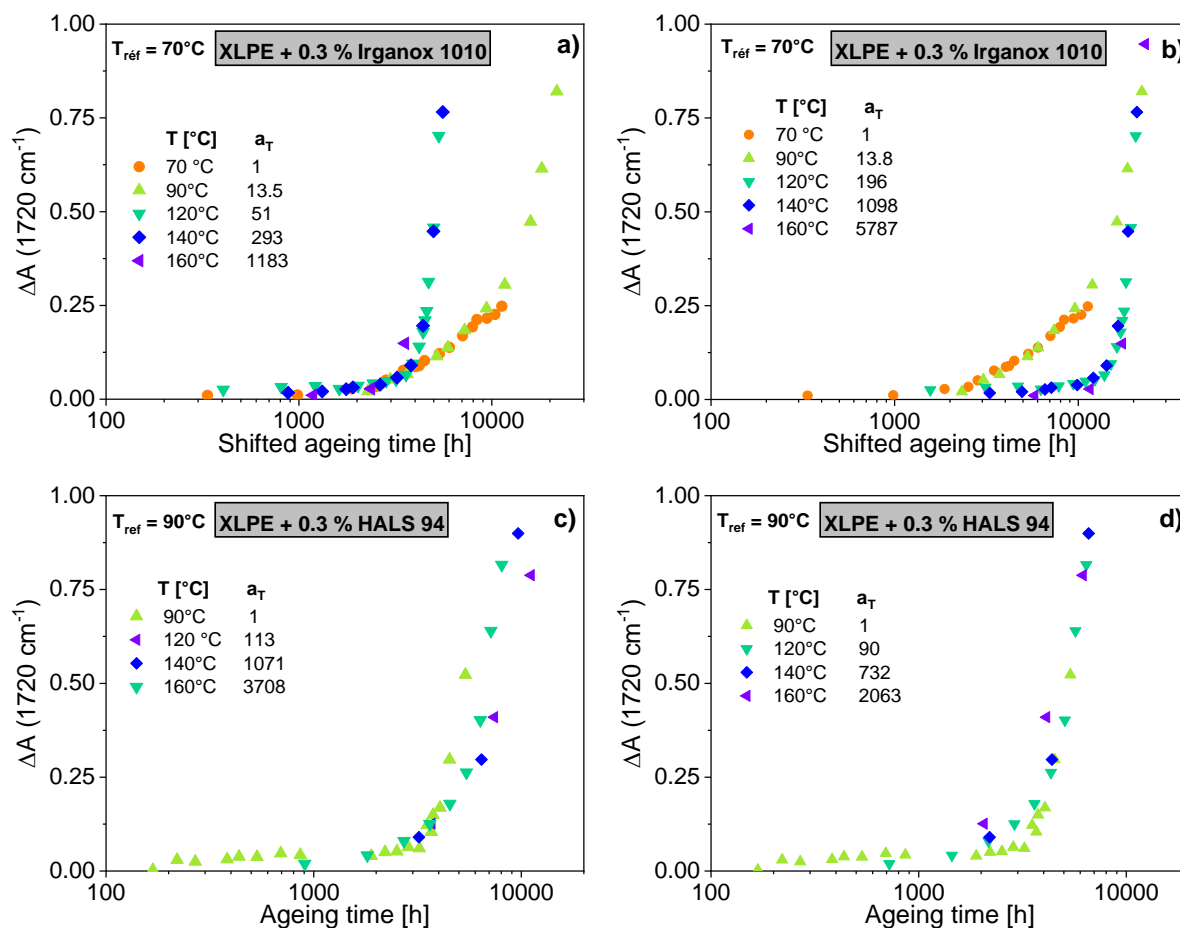


Figure SI-3: Time-temperature superposition for XLPE + 0.3 % Irganox 1010 (top) from 70 – 160 °C ($T_{ref} = 70$ °C) and for XLPE + 0.3 % HALS 94 (bottom) from 90 – 160 °C ($T_{ref} = 90$ °C): (a), (c) superposition in the post-induction region and (b), (d) superposition in the end-curve region.

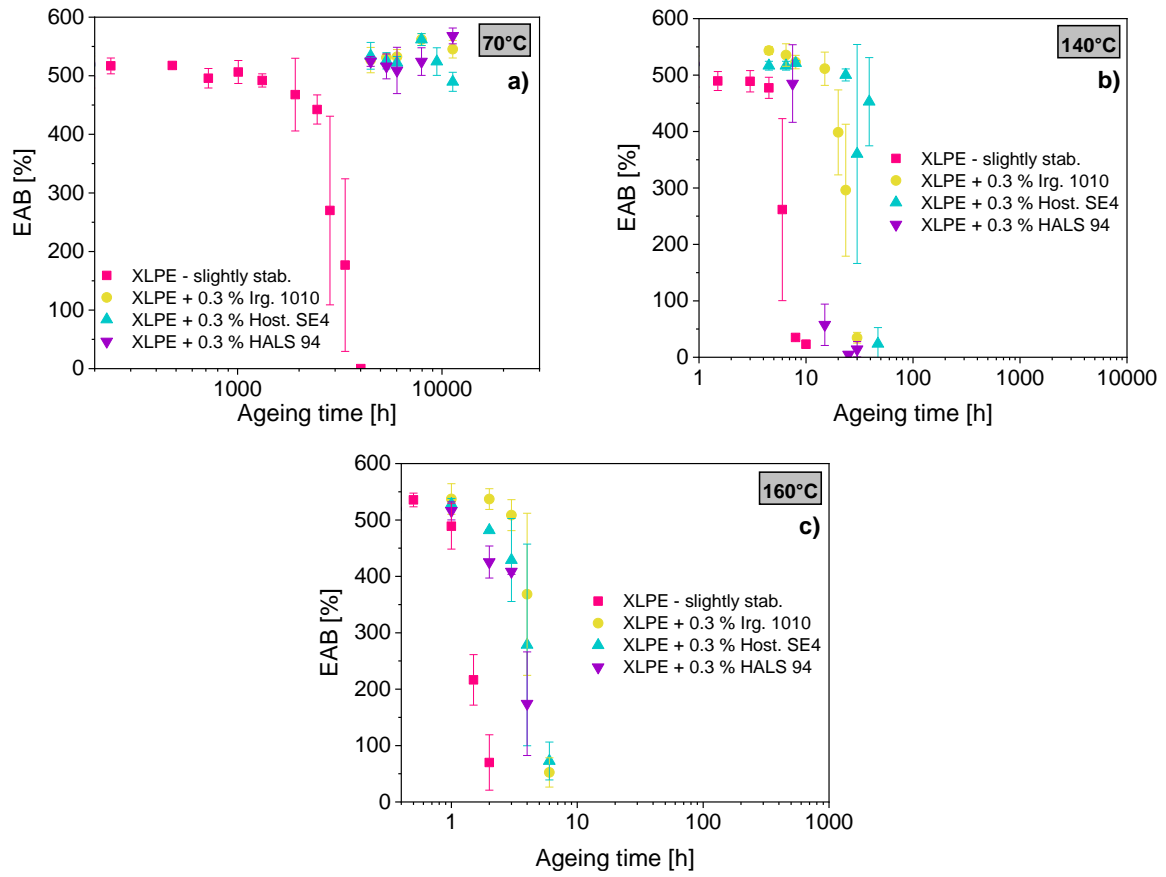


Figure SI-4: Kinetic evolution of elongation at break (EAB) for the different XLPE formulations during thermo-oxidation at (a) 70 °C, (b) 140 °C and (c) 160 °C.

References

- [1] H. Zweifel, *Stabilization of polymeric materials*, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [2] N.S. Allen, M. Edge, *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, 1st ed., Springer Science and Business Media, 1992.
- [3] J.W. Tamblyn, G.C. Newland, Induction period in the aging of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 9 (1965) 2251–2260.
- [4] E. Kramer, J. Koppelman, Measurement of oxidation stability of polyolefins by thermal analysis, *Polymer Degradation and Stability*. 16 (1986) 261–275.
- [5] J.B. Howard, DTA for control of stability in polyolefin wire and cable compounds, *Polymer Engineering and Science*. 13 (1973) 429–434.
- [6] J.B. Howard, H.M. Gilroy, Some observations on the long-term behavior of stabilized polyethylene, *Polymer Engineering and Science*. 15 (1975) 268–271.
- [7] 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.
- [8] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène—I Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [9] R.-J. Roe, H.E. Bair, C. Gieniewski, Solubility and diffusion coefficient of antioxidants in polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 18 (1974) 843–856.
- [10] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, 6th Edition, Hanser Publishers, Munich, 2009.
- [11] E. Földes, B. Turcsányi, Transport of small molecules in polyolefins. I. Diffusion of Irganox 1010 in polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*. 46 (1992) 507–515.
- [12] J.-Y. Moisan, Etude de la migration et de la solubilité des antioxydants dans le polyéthylène, *Annals of Telecommunications*. 34 (1979) 53–59.
- [13] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 26 (1981) 3543–3555.
- [14] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering and Science*. 13 (1973) 435–439.
- [15] N.C. Billingham, D.C. Bott, A.S. Manke, Application of thermal analysis methods to oxidation and stabilisation of polymers, in: *Developments in Polymer Degradation — 3*, Applied Science Publishers, N. Grassie, London, 1981: pp. 63–100.
- [16] 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, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1598–1605.
- [17] 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.

- [18] K.T. Gillen, R.L. Clough, J. Wise, Prediction of elastomer lifetimes from accelerated thermal-aging experiments, in: *Polymer Durability*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996: pp. 557–575.
- [19] K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, Limitations of the Arrhenius methodology, in: *26th Water Reactor Safety Information Meeting*, Maryland, United States, 1998.
- [20] K.T. Gillen, R.L. Clough, M. Celina, J. Wise, G.M. Malone, DOE-Sponsored Cable Aging Research at Sandia National Laboratories, in: *Proceedings of the U.S. Nuclear Regulatory Commission*, Bethesda, Maryland, 1995: pp. 133–151.
- [21] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles, *Polymer*. 38 (1997) 1929–1944.
- [22] C. Blivet, Y. Israël, J.-F. Larché, P.-O. Bussiere, Can the Arrhenius law be applied over a wide range of temperatures for the purpose of lifetime prediction of polymer materials?, *Polymer Degradation and Stability* (2021), submitted.
- [23] H.J. Oswald, E. Turi, The deterioration of polypropylene by oxidative degradation, *Polymer Engineering and Science*. 5 (1965) 152–158.
- [24] G.C. Furneaux, K.J. Ledbury, A. Davis, Photo-oxidation of thick polymer samples—Part I: The variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 3 (1981) 431–442.
- [25] M. Bertoldo, F. Ciardelli, G. Ferrara, M. Scoptoni, Effect of the Structure of Reactor Poly(propylene-co-ethylene) Blends on the Diffusion Coefficient and Activation Energy of a Conventional Antioxidant, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 204 (2003) 1869–1875.
- [26] P.K. Fearon, S.W. Bigger, N.C. Billingham, DSC combined with chemiluminescence for studying polymer oxidation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 76 (2004) 75–83.
- [27] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures, *Polymer Testing*. 93 (2021) 106913.
- [28] IEC Central Office, International Standard IEC 60216-1. *Electrical Insulating Materials - Properties of thermal endurance*, (2001).
- [29] P. Bracco, L. Costa, M.P. Luda, N. Billingham, A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 155 (2018) 67-83.
- [30] K. Jacobson, L. Costa, P. Bracco, N. Augustsson, B. Stenberg, Effects of microtoming on oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 141–150.
- [31] R. Yang, Y. Liu, J. Yu, K. Wang, Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1651–1657.
- [32] K. Möller, T. Gevert, A. Holmström, Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier, *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 69–74.

- [33] IEC Central Office, International Standard IEC 60811-501. Electric and optical fibre cables – Test methods for non-metallic materials - Part 501: Mechanical tests – Tests for determining the mechanical properties of insulating and sheathing compounds, (2011).
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] 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.
- [37] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 171–184.
- [38] 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.
- [39] K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon, Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials, *Polymer Degradation and Stability*. 87 (2005) 57–67.
- [40] J. Pospíšil, Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization, in: *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1995: pp. 87–189.
- [41] J. Pospíšil, Z. Horák, J. Pilař, N.C. Billingham, H. Zweifel, S. Nešpůrek, Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 82 (2003) 145–162.
- [42] R. Gensler, C.J.G. Plummer, H.-H. Kausch, E. Kramer, J.-R. Pauquet, H. Zweifel, Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS, *Polymer Degradation and Stability*. 67 (2000) 195–208.
- [43] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation, *Radiation Physics and Chemistry*. 48 (1996) 613–626.
- [44] 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.
- [45] J. Verdu, *Oxydative Ageing of Polymers*, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., Great Britain (UK) and United States of America (USA), 2012.
- [46] 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.
- [47] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J.C.M. De Bruijn, Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 569–583.

- [48] L.M. Rincon-Rubio, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A theoretical model for the diffusion-limited thermal oxidation of elastomers at medium temperatures, *Rubber Chemistry and Technology*. 76 (2003) 460–482.
- [49] P. Gijssman, W. Dong, A. Quintana, M. Celina, Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*. 130 (2016) 83–96.

Conclusion

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'influence des antioxydants sur la prévision de durée de vie à partir de la loi d'Arrhenius. Les résultats ont d'abord montré que l'influence des antioxydants sur les cinétiques n'obéissait pas à la loi d'Arrhenius sur la gamme de température étudiée (90 – 160 °C). En effet, des déviations à la linéarité ont été observées pour chacune des trois formulations avec antioxydants étudiées, et ce à des températures différentes selon l'antioxydant ajouté. Nous avons proposé une influence du couple polymère-antioxydant, notamment lié à des problématiques de diffusion/solubilité de l'antioxydant au sein de la matrice polymère. Pour le HALS, une explication un peu différente, issue de la littérature, a été proposée : son efficacité quasi-nulle à des températures supérieures à 120 °C a été reliée à une faible concentration en radicaux nitroxyles (capteurs de radicaux) à ces températures.

Un rapprochement a alors été effectué avec le chapitre précédent (*cf.* Chapitre 4), dans lequel une déviation à la loi d'Arrhenius avait été observée pour les matériaux XLPE et XLEPR à basse température (50 – 70 °C). Il avait alors été proposé l'explication de la présence résiduelle d'antioxydants de process pour expliquer cette déviation. Afin de tester cette hypothèse, la thermo-oxydation d'un polyéthylène certifié sans antioxydants (non réticulé) a été effectuée, et n'a montré aucune déviation Arrhenius sur la gamme de température étudiée (50 – 105 °C). Ce résultat vient alors appuyer notre première hypothèse selon laquelle les antioxydants de process résiduels pourraient avoir une efficacité non-linéaire (selon la loi d'Arrhenius), et particulièrement réduite à basse température. Néanmoins, il n'est à ce jour pas exclu que la réticulation des matrices XLPE et XLEPR (produits de réticulation...) puisse également jouer un rôle dans cette déviation.

CHAPITRE 6

Approches industrielles de la prévision de durée de vie

**« Industrial approaches for predicting the lifetime of
polymer materials used in the cable and wire
industry »**

Introduction

Ce dernier chapitre vise à étudier les méthodes industrielles utilisées à des fins de prévisions de durée de vie de matériaux polymères.

Les tests de vieillissement accélérés sont généralement réalisés à une unique température maintenue constante tout au long de l'essai. Or, en conditions d'usage, les matériaux sont généralement soumis à des variations de température, et ne subissent donc pas uniquement un vieillissement isotherme. La question est alors de savoir comment évaluer la durée de vie d'un matériau ayant été vieilli en conditions d'usage (non-isotherme). Il est d'abord nécessaire de connaître les variations de température subies par le matériau au cours de son utilisation (cycles thermiques). Ensuite, la problématique de la corrélation d'un vieillissement en cycles thermiques avec un vieillissement isotherme doit être résolue. Il s'agit alors de répondre à la question : le vieillissement thermique à plusieurs températures est-il cumulatif ? Le raisonnement sous-jacent consiste à tester la validité de la loi d'Arrhenius en conditions de cycles thermiques. Ce travail vise donc à comparer, en utilisant le principe de superposition temps-température, des vieillissements effectués en conditions isothermes et des vieillissements effectués en cycles thermiques à l'aide d'étuves programmables en température. Les matériaux étudiés sont le XLPE précédemment étudié, ainsi que la formulation XLPE + 0.3 % Irganox 1010.

Une autre approche permettant d'évaluer la durée de vie résiduelle des matériaux polymères consiste à estimer la concentration résiduelle en antioxydant présent dans le matériau au cours du vieillissement. La technique utilisée ici est la détermination du temps d'induction à l'oxydation (OIT) par DSC. L'objectif a ici été d'évaluer qualitativement l'évolution de cette concentration résiduelle au cours de la thermo-oxydation, et plus particulièrement pendant la période d'induction, là où d'autres techniques de mesure sont généralement incapables de détecter des changements. En effet, pour les matériaux stabilisés avec des antioxydants, la période d'induction est généralement associée à la consommation de ces derniers, suivie d'une dégradation brutale de ses propriétés fonctionnelles. En conditions d'usage et pour des applications industrielles, il est donc important d'être capable d'évaluer l'avancement de la dégradation en amont de cette perte soudaine de propriétés. Pour cela, on s'est intéressé à la formulation XLPE + 0.3 % Irganox 1010 thermo-oxydée à quatre températures (90, 120, 140 et 160 °C). Des mesures d'OIT ont été réalisées sur des échantillons vieillis (200 μm d'épaisseur) à différents temps de vieillissement, choisis de manière à être dans la période

d'induction observée par spectroscopie infrarouge. Un traitement Arrhenius exploratoire sur les résultats OIT a ensuite été effectué.

La fin de ce chapitre est consacrée à la mise en évidence de l'incompatibilité de l'analyse ATG, qui est une méthode haute température couramment utilisée dans l'industrie pour la prévision de durée de vie dans les conditions d'usage des matériaux (i.e. à basse température). Il s'agit ici de démontrer que les résultats obtenus par une telle méthode sont largement déraisonnables pour cette intention.

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

1. Introduction

For several decades, predicting the lifetime of polymeric materials has been a major concern. Lifetime prediction approaches usually rely on the acceleration approach. This means that in order to obtain results in reasonable period of times, experiments are conducted at higher stresses (temperature, light, radiations...) than normal conditions in which the materials are submitted during their use. This implies an extrapolation of experimental data to ambient conditions, for example using the Arrhenius methodology in the case of thermal ageing.

The aim of this work was to investigate methods used in industrial environment to predict the lifetime of polymeric materials. Thermal accelerated ageing tests are usually carried out at a single temperature maintained throughout the assay. However, in conditions of use, materials are generally submitted to thermal cycle ageing instead of isothermal ageing. For example, for insulation material used in the electrical cabling industry, the evolution of the current load during cable operation leads to a temperature variation. The question is: how to assess the residual lifetime of a material which has been used in non-isothermal conditions for a given period of time? One solution could be to be able to correlate a thermal ageing cycle with an isothermal ageing. However, is the thermo-oxidation at different temperatures cumulative? The mechanics of materials model from Palmgren-Miner [1,2] considers that the material damage is cumulative, and that damages are independent of the applied strain: it is called a “stress-independent damage model”. It has been derived and applied by Gillen and Celina [3,4] under the name of the “wear-out method” for assessing the residual lifetime of thermo-oxidised polymers. In this work, two different thermal ageing cycles were then compared to isothermal ageing for two materials: a cross-linked PE (XLPE), and the same XLPE material containing 0.3 % of added stabiliser (XLPE + 0.3 % Irganox 1010). By using this “wear-out methodology”, the purpose was to verify the Arrhenius law for thermal ageing cycles.

Oxidation induction times (OIT) measurements and thermogravimetric analysis (TGA) have been extensively used as very quick tools to study a material behavior submitted at high temperatures. These high temperatures methods have been the subject of criticism when used for lifetime predictions purpose, generally refuted on the basis of different phenomena occurring at high temperatures comparing to ambient conditions [5–10]. In this work, the measurement of the OIT by DSC has been used to evaluate the residual concentration in antioxidant present in the material at a given time, which can be linked thus to a certain extent, to the assessment of a residual lifetime. A point of particular interest of this work was to monitor

the residual concentration in antioxidant specifically during the induction period by OIT measurements, where other characterisation techniques are usually unable to measure significant changes. In this work, OIT measurements were carried out on a cross-linked PE (XLPE) with added 0.3 % Irganox 1010, thermally aged at four temperatures (90 °C, 120, 140 and 160 °C), in order to evaluate the antioxidant concentration during the induction period. Arrhenius data processing was then carried out on the OIT results.

Furthermore, activation energies of a cross-linked PE (XLPE) and a cross-linked EPR (XLEPR) have been determined by TGA measurements using the isoconversional method and compared with the ones obtained in a previous work from moderate accelerated ageing tests [11].

2. Experimental part

2.1. Materials

Different materials were used in this work, depending on the studied issue. The first one was a linear low-density polyethylene (LLDPE) produced by Ineos ($T_{melting} = 105 - 125$ °C, density = 0.93 kg.m^{-3} , MFI = 3.3 g/10 min); the second one was an ethylene-propylene diene monomer copolymer (EPDM) produced by Exxon Mobil (density = 0.87 , Mooney viscosity ML (1+4 at 125 °C) = 25). The ethylene content is 77.0 wt\% , and the vinyl norbornene (VNB) content is 0.9 wt\% . In the rest of the work, this material is referred to as EPR because of the very low content in diene. Both materials were cross-linked using 2 wt\% dicumyl peroxide (DCP) from Arkema. The two polymers were processed with the cross-linking agent using an internal mixer of 300 cm^3 at a temperature of 125 °C for PE and 95 °C for EPR for 7 minutes. The materials were then processed with an extruder. The samples were then compression-moulded at 180 °C for the crosslinking under a pressure of 18 tonnes for 9.5 min for PE and 8.5 min for EPR. Sheets of $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ and films of $200 \pm 10 \mu\text{m}$ thickness were obtained with this protocol. Cross-linked PE and cross-linked EPR are referred to as XLPE and XLEPR, respectively, in this work.

For the wear-out method, two formulations were studied: the first one is the pre-cited XPLE, in which no antioxidant was added by us for the work (XLPE slightly stabilised), and the second one is a stabilised formulation: XLPE + 0.3 % Irganox 1010. This latter was also studied by OIT for the evaluation of the antioxidant concentration during the induction period. The processing of stabilised materials was described previously [12]. For the determination of

activation energies from high temperature (TGA), XLPE and XLEPR slightly stabilised were studied. Table 1 summarises the materials used in this work and for which issue they were investigated.

Table 1: Materials, ageing type and characterization methods used in this work, depending on the concerned issue.

Issue	Ageing and/or Characterisation techniques	Materials	Thickness sample
<i>Is thermo-oxidation in thermal cycle cumulative?</i>	- Thermal cycle ageing - FTIR	- XLPE* - XLPE + 0.3 % Irganox 1010	200 μ m
<i>Monitoring the consumption of antioxidants during the induction period</i>	- Isothermal ageing - OIT (by DSC)	XLPE + 0.3 % Irganox 1010	200 μ m
<i>Activation energy determination from TGA</i>	- TGA	- XLPE* - XLEPR*	1 mm

* refers to XLPE and XLEPR “slightly stabilised” (process antioxidants).

2.2. Thermal ageing conditions

Ageing was performed in ovens with natural convection. The ovens temperature was controlled before and during the tests, with a tolerance of ± 1 °C. According to the International Electrotechnical Commission (IEC) 60216-4-2 international standard [12], air renewal rates must be set between 5 and 20 per hour: in this work, the air renewal rate was set between 16 and 20.

2.2.1. Thermal cycle ageing

Ageing in thermal ageing was performed using programmable ovens. Two different thermal cycles of 24 hours each were studied in this work: the cycle A (Figure 1 (a)) and the cycle B (Figure 1 (b)). Each cycle was repeated a number of times.

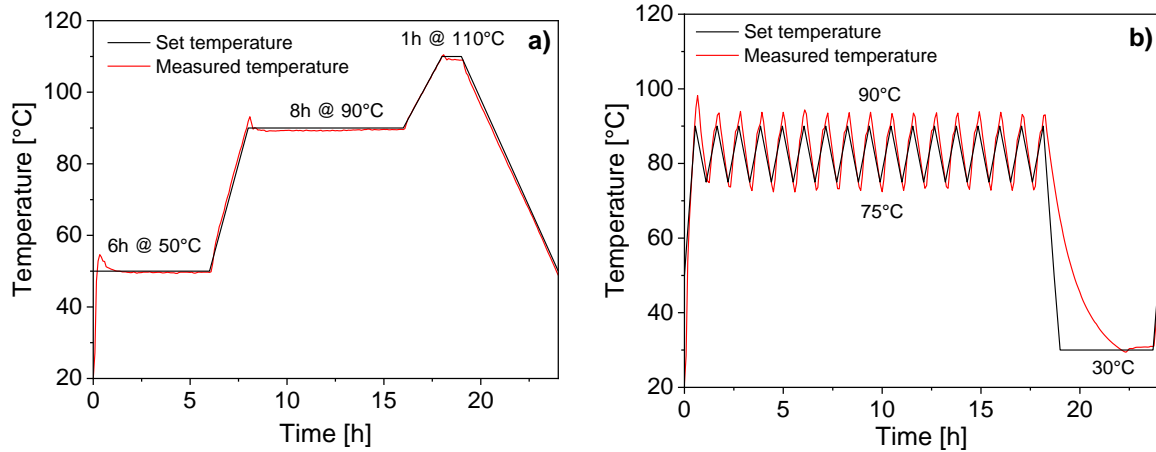


Figure 1: Thermal cycles studied: (a) Cycle A; (b) Cycle B.

The cycle A is a simplified representation of the temperature evolution of an electricity grid of medium voltage type. One observes firstly a low use of the electrical grid, which results in a low temperature within the cable, and which can be assimilated to the night (6 hours at 50 °C). Then, a longer phase takes place during the day (8 hours at 90°C), followed by a peak load at the end of the day (1 hour at 110°C).

The cycle B simulates the voltage variation, and so temperature variation, of cables powering rolling stock during service. One can note the quick variation of the temperature between 75 °C and 90 °C, which correspond to the frequent stops and restarts of a train during usage. When the train is not in use (for example by night), a phase at 30 °C is observed during several hours.

In order to ensure the capacity of the ovens to follow with exactitude the temperature cycles, the actual temperatures were measured during each thermal cycle and compared to the set temperatures. The measure of the temperature was done every 5 minutes throughout the 24 hours of the cycle. For cycle A, only slight overshoots were observed after heating periods, but temperature stabilization was quickly reached from the beginning of isothermal sections. For example, the heating of the oven from room temperature to 50 °C led to an overshoot of less than 1 hour during which the temperature varies from 50 °C to 55 °C maximum. However, this overshoot is only encountered one time at the beginning of the experiment when the oven is switched on. For 90 °C, the overshoot was less than 10 min long and never exceeded 94 °C. For 110 °C, it was less than 5 min long and never exceeded 111 °C. The oven cooling time from 110 °C to 50 °C corresponded to the setting time. For cycle B, 94 °C was the maximum reached temperature (instead of 90 °C) and 72 °C was the minimum reached temperature (instead of 75°C), during less than 5 min for both. The cooling of the oven from 90 °C to 30°C was slower than set: about 2 hours requested versus 5 hours from the experiment. This was due to the

absence of a cooling system in the oven. In the rest of the work, we used the actual measured temperatures to process the data. Samples aged in thermal cycles were then characterised by FTIR measurements.

2.2.2. Isothermal ageing

Isothermal ageing was performed at 50, 70, 90, 120, 140 and 160 °C. Samples aged in isothermal ageing were then characterised by OIT measurements.

2.3. Characterisation techniques

2.3.1. Infrared spectroscopy (FTIR)

Infrared spectra were recorded in transmission mode on 200 µm thick XLPE films using a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer, with 32 scans and a 4 cm⁻¹ resolution. The band at 2019 cm⁻¹, associated with the twisting of CH₂ and which the intensity did not change with ageing, was used as a reference peak [13–16], and allowed a thickness correction between the three tested films.

2.3.2. Oxygen Induction Time (OIT) by Differential Scanning Calorimetry (DSC)

OIT measurements were performed using a Mettler Toledo DSC 3+ device. OIT is generally measured at temperatures around 180 – 220 °C. In this work, the temperature of 180 °C was chosen in order to be able to measure suitable times. A XLPE formulation containing 0.3 % of added Irganox 1010 was studied. The melting point and the boiling point of Irganox 1010, given by the safety data sheet of the antioxidant supplier, are 113 – 126 °C and 281 °C, respectively. Evaporation is assumed to be controlled at 180 °C. OIT measurements and infrared spectroscopy analysis were both performed on films of 200 µm thickness in order to compare the results obtained from infrared spectroscopy in transmission mode and DSC. Samples (3 – 5 mg) were put in 40 µL aluminium open pans. Samples were first heated from 20 °C to 180 °C at a rate of 10 °C.min⁻¹ under nitrogen (N₂) at a flow of 50 mL.min⁻¹. After 5 min of isothermal stabilization, nitrogen was then substituted by pure oxygen (O₂) at the same flow. The material was then maintained at 180 °C during the time necessary to reach its oxidation, identified by an exothermic heat flow. OIT was then measured as the time between the O₂ switching and the the onset of the oxidation peak (exotherm). For each ageing time, three samples were analysed and the average value of OIT was calculated. The measurement of the OIT throughout ageing

allowed to evaluate the residual concentration in antioxidant present in a material at a given time.

2.3.3. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis was carried out using a Perkin Elmer TGA 4000 apparatus, working under air flow at $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Samples of about 20 mg were put in open ceramic pans and heated at different heating rates (2, 3, 5, 10, 15 and $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), starting from ambient temperature to 600°C . The mass loss was registered versus the temperature (ramped TGA).

3. Results and Discussion

3.1. Thermal ageing cycles

3.1.1. Principle

One of the methodology used for lifetime predictions of polymer materials originated from the work of Celina and co-workers is an evolution of the well-known time-temperature superposition principle [17–20]. It is a concept derived from the mathematical model of Williams-Landel-Ferry for polymer rheology [21]. It relies on the assumption that it is possible to shift the degradation curve of a material at one temperature to another temperature by using a constant multiplicative factor a_T such as:

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (Eq. 1)$$

with E_a the activation energy, R the gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T_{ref} the reference temperature (usually the lowest experimental temperature, i.e., 70°C in this work) and T the oven temperature. This implies that the degradation curves should have the same shape at each temperature to be superposed. The aim of this part was to determine an equivalence between a thermal cycle ageing and isothermal ageing, using the so-called “wear-out” approach [3,4]. The detailed calculations are given in Appendix.

3.1.2. XLPE slightly stabilised

It has been shown that XLPE contains process anti-oxidants and it will be named XLPE slightly stabilized in contrast with the stabilised formulation of XLPE (XLPE + 0.3 % Irganox 1010).

Thermo-oxidation of XLPE films slightly stabilised was carried out in programmed ovens, following cycle A and cycle B. Samples were characterized by spectroscopic measurements at

the end of an integer number of cycles. In a previous work [11], an activation energy of $102 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ has been calculated for the thermo-oxidation of the same XLPE, in the range $70 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$. This activation energy was used in *Eq. 1* to calculate the shift factors corresponding to each temperature of the cycle. Equivalences were thus made between the number of cycle and the time to spend at isotherms to simulate the same “quantity” of ageing (in terms of ketones, either ΔA at 1720 cm^{-1}) (Table 2). The detailed calculations are given in Appendix.

Table 2: Equivalences between the number of cycle A or B and the time at isotherms of 70, 90, 120 and 140 °C for XLPE slightly stabilised thermo-oxidation.

Cycle	Number of cycle	Equivalent time at 70 °C	Equivalent time at 90 °C	Equivalent time at 120 °C	Equivalent time at 140 °C
A	1	165 h	25 h	1.8 h	0.4 h
B	1	88 h	12 h	0.9 h	0.2 h

Figure 2 displays the kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} of films aged following cycles A and B (top scale). Thanks to Table 2, the number of cycles A and B were related to ageing time at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ and $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (bottom scale).

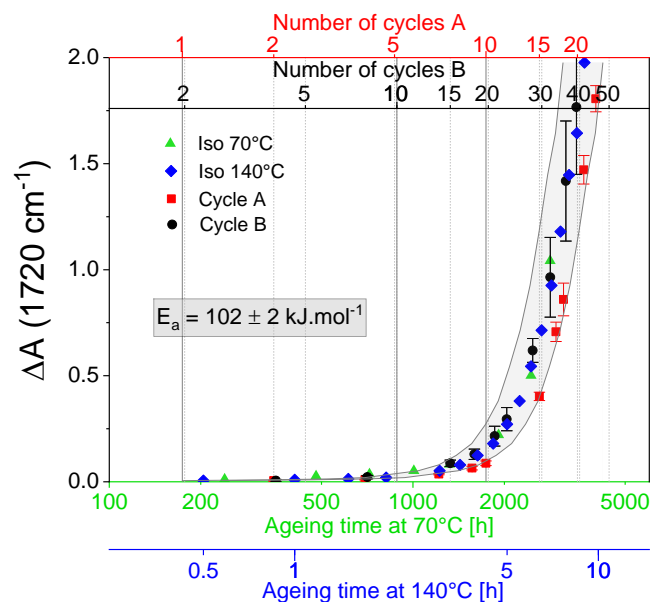


Figure 2: Kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} , versus the number of cycle A or B for XLPE; and comparison with isothermal ageing at 70 and $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

In a previous paper [22], we showed that the activation energy was associated with an uncertainty coming from the linear fit determination of the Arrhenius plot, especially from the uncertainty of the slope. This uncertainty ($\pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) was taken into account by using either

100 kJ.mol⁻¹ or 104 kJ.mol⁻¹ as the activation energy in *Eq. (1)*. This allowed to draw an uncertainty zone (in grey) around the isotherms 70 °C and 140 °C. One can see that both cycles A and B experimental points follow the curves of isothermal ageing. In a recent work [22], we reported that XLPE showed an Arrhenius deviation at low temperatures, particularly at 50 – 70 °C. During one cycle A, the time spent at these low temperatures is about 6 – 7 hours (Figure 1 (a)). Despite this deviation, applying the activation energy determined in the range 70 – 160 °C for all the cycle temperatures, including the low temperatures ones, results anyway in a very good data superposition, as seen in Figure 2. This can be explained by the fact that the time spent at 50 °C contributes to a negligible part of the ageing “quantity”, compared to the ageing at higher temperature (90 °C and 120 °C), even after 20 cycles A of ageing. This is even more the case for cycle B, when the time spent at 30 °C is not sufficient to induce any significant change in the material, even after 40 cycles B of ageing.

The major conclusion of this part is that thermal ageing at different temperatures is cumulative, as implied by the time-temperature superposition principle. It reveals that, if one knows the activation energy of a material in a given temperature range, it would be possible to predict its behavior in the case of any non-isothermal ageing in the same temperature range. However, cycles A and B include temperatures below 70 °C, where an Arrhenius deviation has been reported in a previous work for the XLPE slightly stabilised [22]. Yet, the use of a “high temperature” activation energy, which does not take into account this deviation, allowed a successful time-temperature superposition and thus successful equivalences. Indeed, the cycles A and B does not present a sufficient part in the low temperatures range for the deviation to be noticed. For this reason, the wear-out method should be used with caution, especially for a cycle ageing which would mainly takes place at low temperatures, where Arrhenius deviations may be observed.

3.1.3. Stabilised material: XLPE + 0.3 % Irganox 1010

Thermo-oxidation of stabilised XLPE films containing 0.3 % of added Irganox 1010 was carried out following cycle A. In a previous work [12], we determined activation energies related to the thermo-oxidation of this material, depending on a relative conversion rate α , calculated from spectroscopy measurements and depending on the temperature. α was linked to the formation of the main oxidation product, i.e., ketones, (measurable at 1720 cm⁻¹ by FTIR spectroscopy), and especially to the absorbance $\Delta A = A_t - A_{t=0}$ at 1720 cm⁻¹. Thus, $\alpha_s = 10\%$ corresponds to $\Delta A = 0.1$, $\alpha_s = 20\%$ to $\Delta A = 0.2$, $\alpha_s = 30\%$ to $\Delta A = 0.3$, etc.

Recently [12], we reported that the Arrhenius plots of the formulation containing 0.3 % Irganox 1010 showed a deviation between 90 and 120 °C. However, since the cycle A is operating at temperatures between 50 °C and 110 °C, we used activation energies calculated in the same temperature range, i.e., below 120 °C. For $\alpha_s = 0.12$ and $\alpha_s = 0.2$, the temperatures 70 °C, 90 °C and 120 °C were used to calculate a “low temperature” activation energy. Unfortunately, due to long degradation times, higher relative conversion rates (i.e., $\alpha_s = 0.4$, $\alpha_s = 0.6$, $\alpha_s = 0.8$, $\alpha_s = 1$) were not reached at 70 °C at the time of writing this chapter. In order to model the cycle, we were forced to calculate the activation energy “low temperature” using only 90 and 120 °C data points for these relative conversion rates. In total, six relative conversion rate (α varying from 0 to 1) are considered. Table 3 summarizes the calculated activation energy “low temperature” ($T < 120$ °C) depending on the relative conversion rate α .

Table 3: Activation energies versus the relative conversion rate α .

	Fit 70 – 90 – 120 °C		Fit 90 – 120 °C			
Relative conversion rate α	0.12	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
E_a “low temperature” (kJ.mol⁻¹)	130 ± 10 (R ² = 0.975)	130 ± 10 (R ² = 0.979)	94	101	106	112

In addition, for a given relative conversion rate, a high temperature activation energy was also calculated in the range 120 – 140 – 160 °C. In total, two levels of activation energies were calculated versus the temperature: a high temperature E_a (120 – 140 – 160 °C) and a low temperature E_a (either 70 – 90 – 120 °C or 90 – 120 °C). A 3D representation of the values of activation energy versus the relative conversion rate and versus the temperature is displayed in Figure 3.

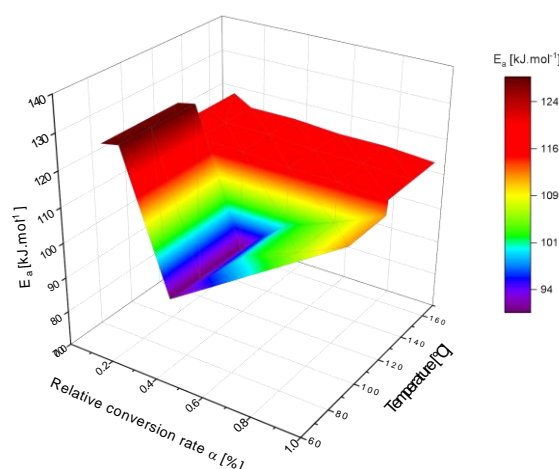


Figure 3: 3D representation of the activation energy versus the relative conversion rate and the temperature for the formulation XLPE + 0.3 % Irganox 1010.

It is noteworthy that at low temperatures (for $T < 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) and for $\alpha > 0.2$, the activation energy values should be carefully considered because of the lack of points used for their determination. Thanks to activation energies values from Table 3, the shift factors a_T were calculated according to Eq. 1 for each temperature of the cycle. Moreover, the variation of E_a versus α was taken into account by associating a number of cycle to each value of α (Figure 4).

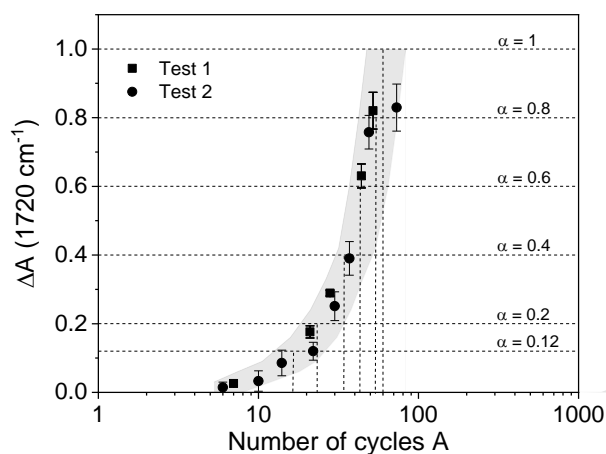


Figure 4: Kinetic evolution of infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} versus the number of cycles A for the XLPE formulation containing 0.3 % of added Irganox 1010; association of a relative conversion rate α to a number of cycles A.

For reproducibility purpose, two series of three samples each were aged following cycle A (test 1 and test 2). As seen in Figure 4, the two tests were replicable and allowed to draw manually an uncertainty zone (in grey) around the points. Thus, a graphical readout taking into consideration these two tests allowed to associate approximately an average conversion rate α to a number of cycle A.

The same work has been done with only one activation energy versus α . We used a value of $128\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, determined at low relative conversion rates. We chose this activation energy and not an average activation energy over all the relative conversion rates because of a lack of points at high conversion rates ($\alpha > 0.4$) to consider the activation energies reliable enough in this range (*cf.* Table 3).

As for XLPE slightly stabilised, equivalences were thus made between the number of cycle and the time to spend at isotherms to simulate the same “quantity” of ageing. Figure 5 displays the kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} of films aged following cycles A (top scale), related to ageing isotherms at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bottom scale). Figure 5 (a) results from the use of distinct activation energies according to the relative conversion rate α , and Figure 5 (b) results from the use of a single activation energy according to α (i.e. $130\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

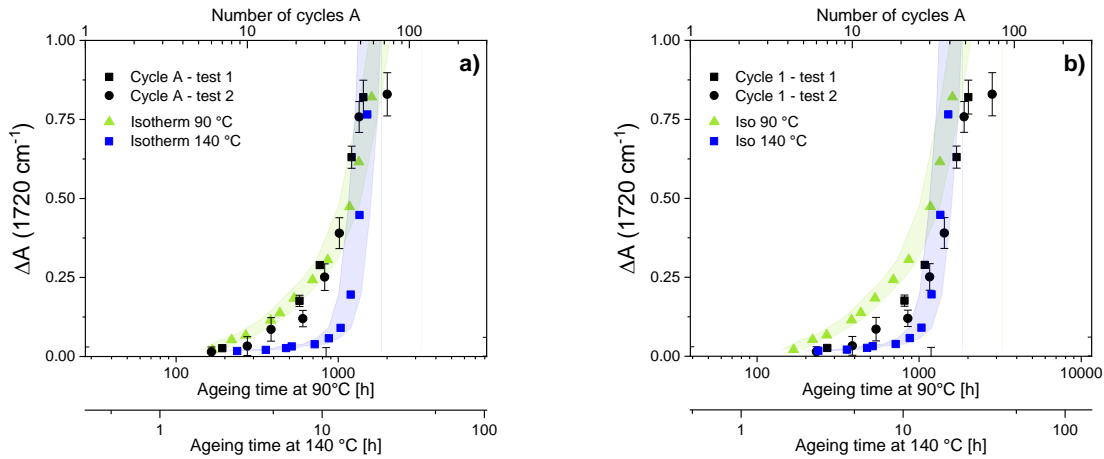


Figure 5: Kinetic evolution of the infrared absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} , versus the number of cycle A for XLPE + 0.3 % Irganox 1010 and comparison with isothermal ageing at 90°C and 140°C : (a) using E_a values versus α ; (b) using a single E_a value versus α (i.e., 130 kJ.mol^{-1}).

Figure 5 (a) reveals that ageing in thermal cycles follows quite rigorously an isothermal ageing at 90°C . In others words, by knowing exactly the activation energy in a given temperature range and for a given relative conversion rate, it is possible to convert a thermal cycle in an isothermal ageing, thanks to the time-temperature superposition principle. As previously demonstrated in a previous paper [12], the 140°C isothermal curve does not superpose on the 90°C one, leading to an Arrhenius curvature near $90 - 120^\circ\text{C}$. Thus, since the cycle A is operating at temperatures lower than 120°C , this is not surprising that cycle A ageing follows the isothermal ageing at 90°C and not at 140°C .

Figure 5 (b) reveals that by taking 130 kJ.mol^{-1} as the activation energy versus the relative conversion rate, one follows less rigorously the isotherm at 90°C . It should be remembered that the average activation energy chosen was related only to low conversion rates ($\alpha < 0.2$). This could explain the poorer data superposition of the cycle data on the 90°C isotherm.

In conclusion, the industry is particularly interesting in assessing the “residual lifetime” of a material in service. The wear-out method used in this work aims precisely at evaluating the remaining lifetime of a material which has been previously aged at service temperatures.

In order to withstand environmental conditions and enhance their lifetime, polymer materials are always stabilised with antioxidants. Another method for assessing the lifetime reserve of polymer materials is to focus on the antioxidant concentration remaining in the polymer after a given time of thermal ageing. This method consists in measuring an “oxidation induction time” (OIT) by DSC, that will be the subject of the following part.

3.2. Assessment of the residual lifetime using OIT measurements

The measurement of the “oxidation induction time” by DSC allows to evaluate the level of stabilisation of a material, i.e., the residual concentration in antioxidant present in the material at a given time. In the case of polyethylene stabilised with Irganox 1010, Djouani *et al.* [23] demonstrated that the OIT measured by DSC was proportional to the antioxidant concentration. The point of particular interest was to evaluate the residual concentration in antioxidant during the induction period, where others characterisation techniques are unable to measure significant changes. In this work, the technique was used on XLPE films containing 0.3 % Irganox 1010, during thermo-oxidation at four temperatures: 90, 120, 140 and 160 °C. Figure 6 (a) displays the evolution of OIT and FTIR absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} versus ageing time at these four temperatures. The ageing time for OIT measurements were chosen so as to be situated in the induction period of FTIR measurements (except for 160 °C because the end of the induction period was reached after 2 hours).

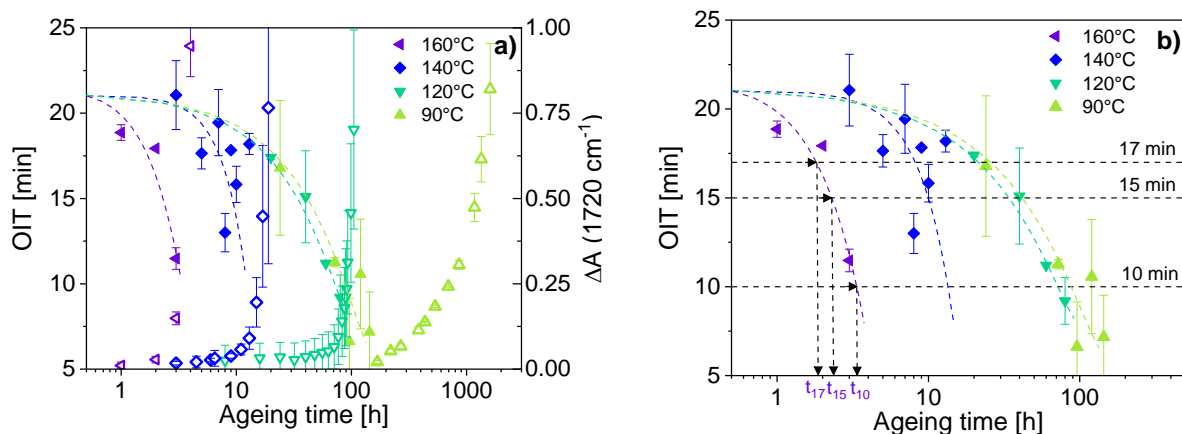


Figure 6: (a) Evolution of OIT (full dots) and FTIR absorbance ΔA at 1720 cm^{-1} (empty dots) versus ageing time at 90, 120, 140 and 160 °C for the formulation XLPE + 0.3 % Irganox 1010; (b) Determination of the times to reach three levels of OIT at each temperature.

Figure 6 (a) shows that oxidation begins to be measurable by FTIR before that the anti-oxidant concentration reaches zero. The same observation has been reported in a recent study from Xu *et al.* [24], studying the thermo-oxidation of a silane cross-linked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant. The notion of critical antioxidant concentration has been the subject of several publications [25–31], and will not be discussed in detail in this work. Moreover, Figure 6 (a) reveals that the kinetic loss of the antioxidant is non-linear. One observes a slight loss at the beginning, followed by a sharp decrease, as for an exponential decrease. This behaviour is more visible at low temperatures (90 and 120 °C) than at high

temperatures (140 and 160 °C), due to the kinetic effect and more data acquired at low temperature (90 and 120 °C). However, one should remain careful because more points would be needed for further conclusions.

Nevertheless, in order to investigate the ageing temperature dependence of OIT, a classical Arrhenius approach with a limit criterion was used. As an example, the times to reach three chosen OIT values (10 min, 15 min and 17 min) were plotted versus the inverse of the temperature (Figure 7).

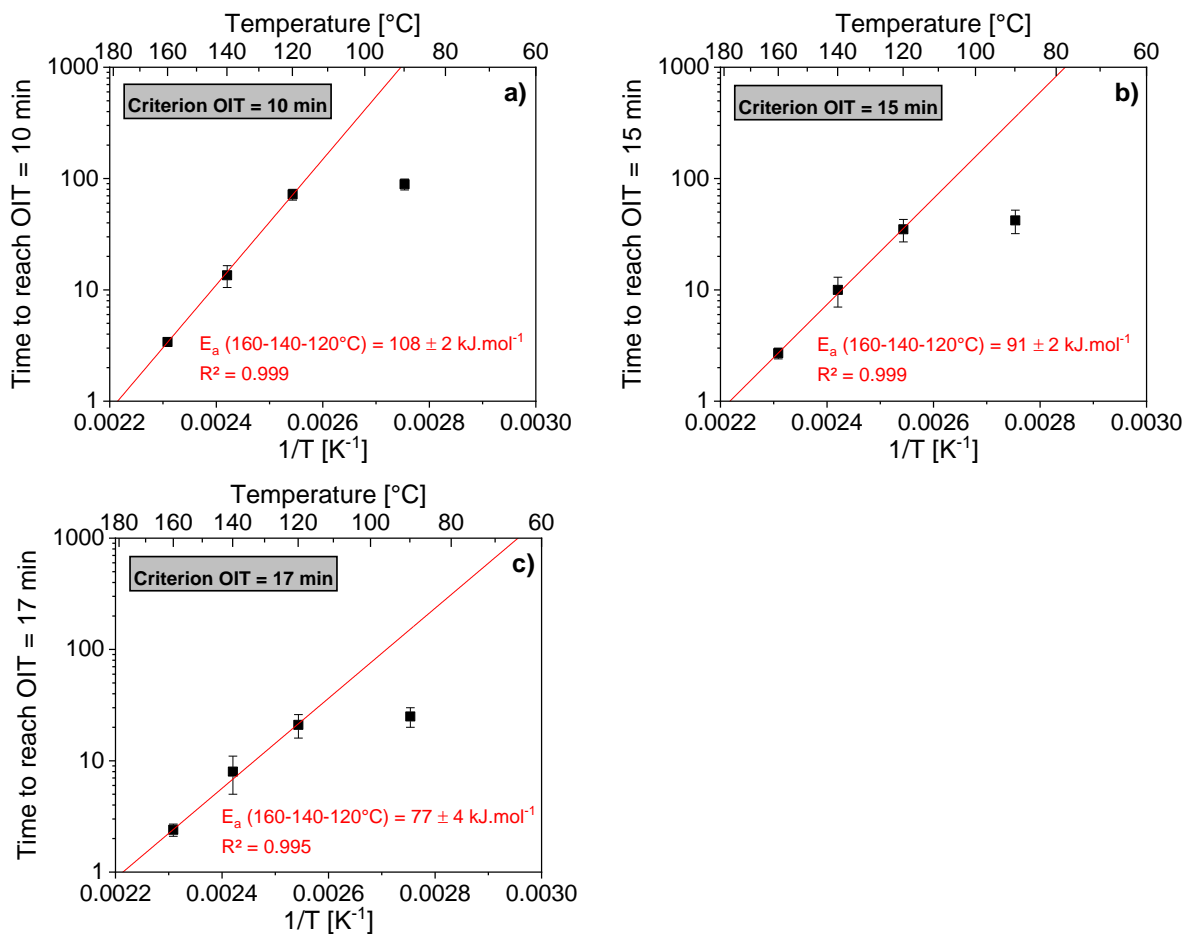


Figure 7: Arrhenius graphs of the time to reach OIT values (a) 10 min; (b) 15 min and (c) 17 min in the range 90 – 160 °C.

One clearly observes an Arrhenius curvature between 90 °C and 120 °C. The time to reach a given OIT criterion at 90 °C is nearly the same that the time at 120 °C, what is also clearly shown by Figure 6 (b). It is worthy to mention that this result can be related to our previous work [12], in which the same Arrhenius deviation has been reported between 90 °C and 120 °C from infrared spectroscopy measurements. So, Arrhenius curvatures are reported for XLPE + 0.3 % Irganox 1010 from characterisation techniques focusing either on the induction period (OIT) or after the induction period (FTIR).

An activation energy “high temperature” (120 – 140 – 160 °C) has been determined for each OIT criterion. However, one must be careful when considering these E_a values because one recalls that:

- they are from a graphical readout based on few experimental results, and more points at each temperature as well as investigate lower temperatures (50 °C and 70 °C) would be needed;
- they are based on a high temperature determination method (measured OIT at 180 °C), for which DLO effect can occurs [5], and the issue of the representativeness compared to the effective service conditions that cables are subjected is legitimate.

Moreover, the physical loss of the antioxidant during ageing, instead of a chemical consumption, has been previously reported by Xu *et al.* for a thiodipropionate antioxidant [24]. They also reported a “blooming” phenomenon of Irganox 1076 antioxidant onto the surface of a XLPE material [32]. However, in our previous work on the thermo-oxidation of XLPE stabilised formulation, one did not observe the physical loss of the antioxidant (Irganox 1010) at our highest ageing temperature (160 °C), since no loss associated to the ester function (about 1740 cm^{-1}) has been observed at this temperature. In our work, the antioxidant concentration (i.e., 0.3 wt%) was situated below the critical saturation concentration reported by Xu *et al.* ($\sim 0.9 - 1\text{ wt\%}$) [24,32]. Nevertheless, the question about a potential physical loss by evaporation of antioxidant during the OIT measurement is still unanswered. However, one can assume that it would be fairly small considering the very short duration of OIT experiment. Moreover, if physical loss would occur during this time, it would be the same for all the measurements, thus not disturbing our qualitative interpretations.

Given these limitations, OIT measurements should not be used for direct lifetime prediction purpose. However, it exists another approach that is often used to determine activation energies in even shorter periods of time than OIT, which may seem very interesting for industrials. This approach, based on the isoconversional method, relies on thermogravimetric analysis (TGA) and its application and criticism will be the subject of the following part.

3.3. Determination of activation energies from TGA

Thermogravimetric analysis has been used for a long time as a technique to characterise the material behaviour at high temperatures. In the material ageing community, whether they are industrial or academic, TGA appeared as an attractive tool for quick ageing at high temperatures. Indeed, this method can be considered as an “in-situ” ageing, combining ageing and monitoring of ageing in the same time. Using the isoconversional methodology, numerous authors used TGA as a tool for determining activation energies [33–39]. Polymer degradation can be defined by a kinetic equation such as:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (\text{Eq. 2})$$

with α the extent of the reaction (from 0 % to 100 %), t the time, $f(\alpha)$ the reaction model. The $k(T)$ function is usually described by an Arrhenius equation, such as *Eq. (5)* becomes:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3})$$

with k the rate constant, k_0 the preexponential factor, E_a the activation energy, R the gas constant and T the absolute temperature. In the case of a thermogravimetric analysis, one can define α_{TGA} as the mass loss during the sample heating such as:

$$\alpha_{TGA} (\%) = 100 - \text{residual mass} (\%) \quad (\text{Eq. 4})$$

By using the heating rate β such as $\beta = \frac{dT}{dt}$, and by linearising, *Eq. (3)* becomes:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\beta\right) = \ln f(\alpha) + \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Eq. 5})$$

Thus, by plotting the heating rates β in a logarithmic scale versus the inverse of the temperature for each extent of degradation α_{TGA} allows the determination of each correspondent activation energy. In this work, thermogravimetric experiments have been carried out at five heating rate from 2 °C.min⁻¹ to 20 °C.min⁻¹ for slightly stabilized XLPE samples (Figure 8 (a)). The isoconversional method consists in noting the temperature T at which a certain mass loss (100 – α_{TGA}) is reached, for each heating rate β .

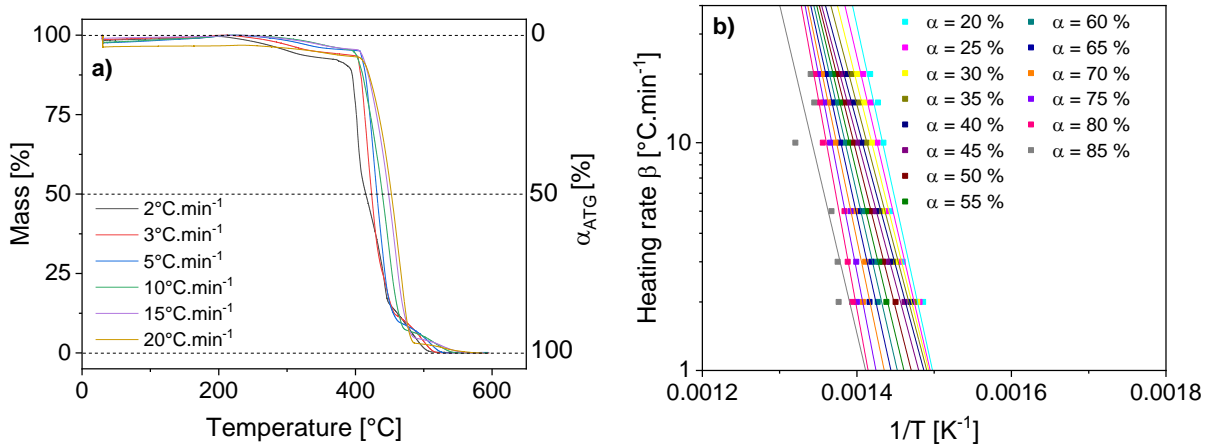


Figure 8: (a) TGA thermograms of slightly stabilised XLPE at different heating rates; (b) Arrhenius plot of the heating rate versus the inverse of the absolute temperature, for different extent of degradation α_{ATG} .

Then, the plot of the heating rate β in logarithmic scale versus the inverse of the absolute temperature $\frac{1}{T}$ for each extent of degradation α_{TGA} allowed the determination of the activation energies from the slope of the straight lines (Figure 8 (b)). Activation energy versus the extent of degradation α_{TGA} is plotted with the mass loss versus the temperature for both XLPE (Figure 9 (a)) and XLEPR (Figure 9 (b)). The TGA thermogram, i.e., the mass loss versus the temperature, is added on the same graphs.

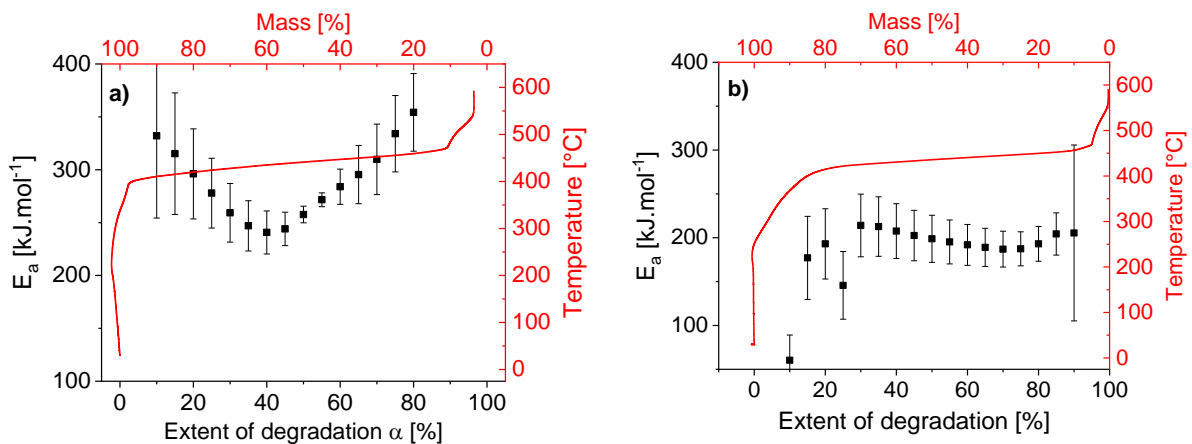


Figure 9: Activation energy versus the extent of conversion (in black) from thermogravimetric data (in red) processed with the isoconversional method: (a) for XLPE; (b) for XLEPR.

For XLPE, the activation energy varies from 241 kJ.mol⁻¹ to 354 kJ.mol⁻¹, and from 146 kJ.mol⁻¹ to 213 kJ.mol⁻¹ for XLEPR. Error bars on the activation energy comes from the important standard error in the linear fit used to determine the slope of the straight lines $\log(\beta)$ versus the inverse of the temperature. Activation energies about 185 – 222 kJ.mol⁻¹ have been previously reported in the literature from nonisothermal thermogravimetric studies on a HDPE [33]. It is important to highlight that the activation energies values obtained from TGA experiments were

multiplied by a factor of about 2 compared to the ones obtained in a previous work by isothermal thermo-oxidation in the range 70 – 160 °C [11].

The main reason proposed is that at high temperatures, it is the thermal decomposition phenomena and no longer the pure thermo-oxidation mechanism that are likely to control kinetics. These two phenomena imply different mechanisms, which have different temperature dependences, and thus different activation energies, as demonstrated. Thus, this part allowed us to exhibit that the use of thermogravimetric analysis as an attractive quick tool for lifetime prediction of industrial polymer materials should not be recommended, as reported by Celina [5].

Conclusion

In this work, different issues were investigated. The first one was dedicated to verify the Arrhenius law in the case of thermal ageing cycles. Although cycles A and B include temperatures below 70 °C, where an Arrhenius deviation has been reported in a previous work for the XLPE slightly stabilised [22], the use of the activation energy in the range 70 – 160 °C [11] enables anyway a very satisfying correlation between ageing in thermal cycles and isothermal ageing for this material. This is explained by the fact that degradation induced by the time spent at temperatures below 70 °C was negligible compared to that induced at 90 °C and 110 °C, thus there is no influence of the different activation energy at low temperatures. For the XLPE stabilised formulation containing 0.3 % of added Irganox 1010, activation energies corresponding to the temperature range of the cycle A were used for the calculations. In this case as well, this resulted in a good correlation between ageing in thermal cycles and isothermal ageing (90 °C). With no surprise, for the temperatures where Arrhenius deviations were reported in a previous work [22], the ageing in thermal cycle does not follow the corresponding isotherm (140 °C). However, one recalls that cycle A does not contain the temperature of 140 °C. Thus, it could be an interesting perspective to study a thermal cycle composed of two activation energies regimes, i.e., composed of temperatures in which Arrhenius deviations are observed.

The second aim of this work was to investigate whether the oxidation induction time (OIT) measurements by DSC allowed to detect some changes in the antioxidant concentration during the induction period of FTIR measurements. Results reveal that (a) the OIT technique enabled to monitor a non-linear decrease of the antioxidant concentration; (b) the same Arrhenius deviation as shown for FTIR measurements [12] (after the induction period) was also observed here from OIT measurements (during the induction period). However, one must remain careful with the results because OIT is a high temperature method, and samples can be subject to DLO effects, which can be enhanced in the presence of antioxidants [40–42]. In order to build confidence in the OIT results, more data points for each temperature, as well as investigating lower temperatures would be needed. For this purpose, characterisation techniques able to detect significant changes at low temperatures in a reasonable period of time, such as oxygen consumption techniques developed by Celina and co-workers [3,17,18,43–46], could be an interesting perspective.

Finally, we used ramped thermogravimetric analysis (TGA) to determine activation energies for XLPE and XLEPR slightly stabilised materials. The values were well above the ones determined from accelerated ageing tests at moderate temperatures [11], adding further evidence of the limitations of TGA approach for lifetime prediction purpose.

Appendix

Calculations with a simple fictive cycle:

For understanding purpose, the calculations which allowed to make an equivalence between a cycle thermal ageing and an isothermal ageing are detailed using a simple fictive cycle presented in Figure A – 1. It is a 6 hours cycle composed by 2 hours at 80°C, immediately followed by 2 hours at 100 °C and then 2 hours at 80 °C (Figure A – 1). In this example, we consider that the time necessary to increase or decrease the temperature is immediate, i.e., there is no delay.

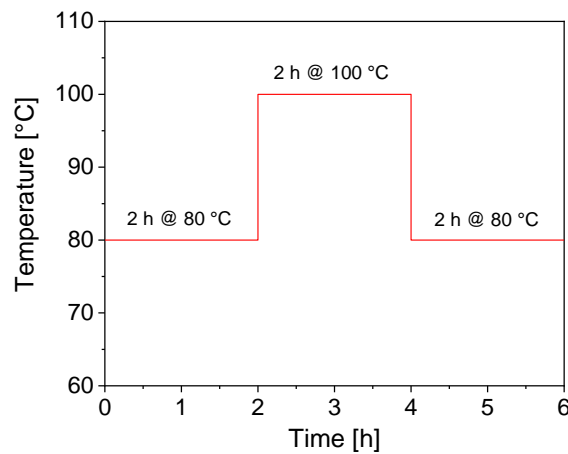


Figure A – 1: Fictive cycle used for illustrate the calculations for thermal ageing cycles.

The aim was to determine equivalences between the number of cycle and the time spent at isotherms to simulate the same “quantity” of ageing. First of all, a shift factor a_T is calculated for each temperature of the cycle such as:

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (Eq. A - 1)$$

with E_a the activation energy, R the gas constant ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T_{ref} the reference temperature and T the oven temperature. In this fictive example, T_{ref} is chosen $80 \text{ }^\circ\text{C}$, and E_a is chosen at 100 kJ.mol^{-1} . Consequently, for $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ and $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, a_T is equal to 1 and 6.2, respectively. Then, it is possible to plot these calculated shift factors versus the time of the cycle (Figure A – 2 (a)).

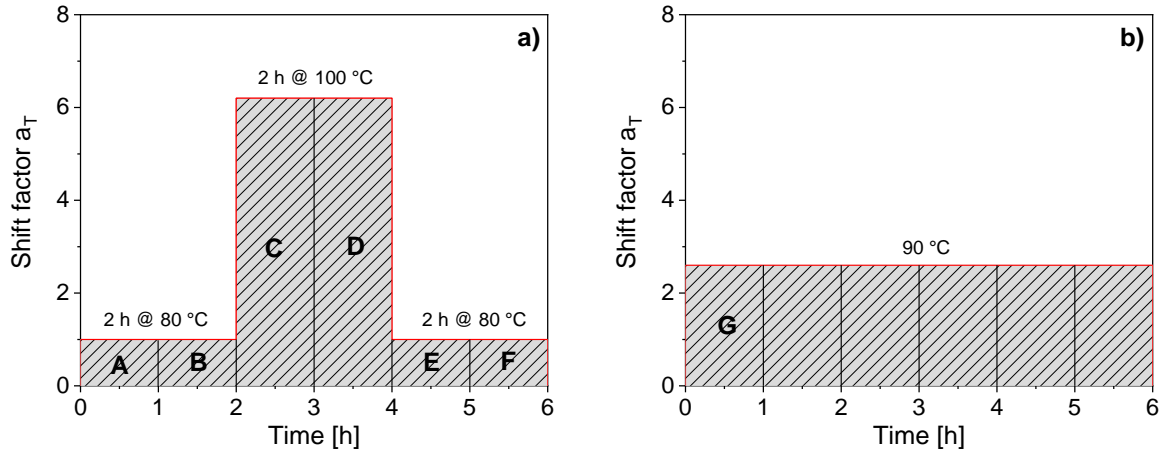


Figure A – 2: Variation of the shift factor a_T versus the cycle time and methodology for the integration.

The function $f(t)$ is introduced and defined such as the function representing the shift factor variation during the cycle. In order to enable the integration of such function, it was divided into 6 intervals of 1 hour each, whose areas are labelled A, B, C, D, E and F. As an example, the A area of the first interval is equal to:

$$A = \int_0^1 f(t) dt = a_T \times 1 = 1 \quad (\text{Eq. A - 2})$$

and in the same way, C interval area is equal to:

$$C = \int_2^3 f(t) dt = a_T \times 1 = 6.2 \quad (\text{Eq. A - 3})$$

The total integration of the cycle is then possible and equal to:

$$\begin{aligned} \text{Total cycle area} &= \int_0^6 f(t) dt = A + B + C + D + E + F \\ &= 1 + 1 + 6.2 + 6.2 + 1 + 1 = 16.4 \end{aligned} \quad (\text{Eq. A - 4})$$

In order to determine an equivalence between thermal cycles and isotherms, the integration of an isotherm at 90 °C has been carried out in the same way (Figure A – 2 (b)). The calculated shift factor is equal to $a_T = 2.6$, and the area corresponding to a one-hour interval is $G = 2.6$. The time to spend at 90 °C to simulate the same “quantity” of ageing than one cycle A is equal to:

$$\text{Time to spend at } 90^\circ\text{C} = \frac{\text{Total cycle area}}{\text{Area}_G} = \frac{16.4}{2.6} = 6.3 \text{ hours} \quad (\text{Eq. A - 5})$$

Calculations with the studied cycles A and B:

Using Eq. A – 1, with this time $T_{ref} = 70\text{ °C}$, a shift factor a_T is calculated for each temperature T of the cycle. Figure A – 3 (a) and (b) displays the calculated shift factor versus the duration of the cycle A and B, respectively.

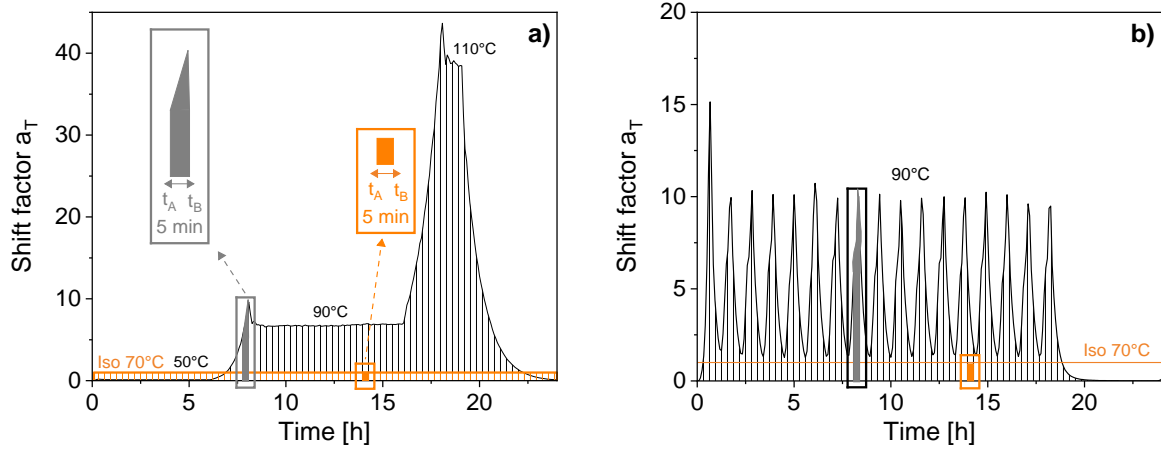


Figure A-3: Graph of the shift factor a_T versus the time for (a) cycle A and (b) cycle B, and methodology for the integration.

As the temperature was measured every 5 minutes, the cycle was divided in 288 intervals of 5 minutes each (i.e., total 24 hours). The area of the function $f(t)$ for one interval of 5 min is approximated by the trapezoidal rule such as:

$$\int_{t_A}^{t_B} f(t) dt = \frac{a_{T_A} + a_{T_B}}{2} \times (t_B - t_A) \quad (\text{Eq. A - 6})$$

with a_{T_A} the shift factor calculated at T_A , a_{T_B} the shift factor calculated at T_B , $t_B - t_A$ the temperature measurement interval (5 min). The sum of all the integrals, representing the total area under the cycle, is then calculated, such as:

$$\int_0^{t_f} f(t) dt = \sum_{k=1}^N \int_{k-1}^k f(t) dt \approx \sum_{k=1}^N \frac{f(t_{k-1}) + f(t_k)}{2} \times \Delta t \quad (\text{Eq. A - 7})$$

with $t_f = 1440$ min (i.e., 24 h), $N = 288$ intervals, $\Delta t = t_B - t_A = 5$ min.

In order to determine an equivalence between thermal cycles and isotherms, integration of isotherms have been carried out in the same way. For example, for an isotherm at $T = 70\text{ °C}$ (with $T_{ref} = 70\text{ °C}$), the calculated shift factor using Eq. A – 1 is equal to $a_T = 1$, and the area corresponding to a five-minutes interval is thus equal to $1 \times 5 = 5$. Figure A – 3 allows to visualize and compare the contribution of a thermal cycle ageing versus isotherms ageing. For cycle A, one can see from Figure A – 3 (a) that the time spent at 50 °C (6 hours) barely contributes to the integral of a cycle (calculated from Eq. A – 6), compared to the temperature

peak to reach 110 °C (1 hour), which contributes to a major part of the area under the cycle. For cycle B, one can see from Figure A – 3 (b) that here also, the time spent at 30 °C has almost no influence on the ageing “quantity”.

References

- [1] A.G. Palmgren, Die lebensdauer von kugellagern (Life length of roller bearings or durability of ball bearings), *Zeitschrift Des Vereines Deutscher Ingenieure (ZVDI)*. 14 (1924).
- [2] M.A. Miner, Cumulative fatigue damage, *Journal of Applied Mechanics*. 12 (1945) A159-164.
- [3] K.T. Gillen, M. Celina, The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials, *Polymer Degradation and Stability*. 71 (2000) 15–30.
- [4] K.T. Gillen, M. Celina, R. Bernstein, M. Shedd, Lifetime predictions of EPR materials using the Wear-out approach, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 3197–3207.
- [5] M.C. Celina, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 98 (2013) 2419–2429.
- [6] J. Pospíšil, Z. Horák, J. Pilař, N.C. Billingham, H. Zweifel, S. Nešpůrek, Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 82 (2003) 145–162.
- [7] L. Woo, A.R. Khare, C.L. Sandford, M.T.K. Ling, S.Y. Ding, Relevance of high temperature oxidative stability testing to long term polymer durability, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 64 (2001) 539–548.
- [8] L. Woo, M.T.K. Ling, B. Eu, C. Sandford, Application and limitations on thermal and spectroscopic methods for shelf-life prediction, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 83 (2006) 131–133.
- [9] S.Y. Ding, M.T.K. Ling, A.R. Khare, L. Woo, Durability of a reference material over diverse conditions, *Thermochimica Acta*. 357–358 (2000) 147–153.
- [10] P.K. Fearon, S.W. Bigger, N.C. Billingham, DSC combined with chemiluminescence for studying polymer oxidation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 76 (2004) 75–83.
- [11] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures, *Polymer Testing*. 93 (2021) 106913.
- [12] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, Nonlinearity of the Arrhenius law: influence of antioxidants on lifetime predictions for materials used in the cable and wire industries, *Polymer Degradation and Stability* (2021), submitted.
- [13] P. Bracco, L. Costa, M.P. Luda, N. Billingham, A review of experimental studies of the role of free-radicals in polyethylene oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 155 (2018).
- [14] K. Jacobson, L. Costa, P. Bracco, N. Augustsson, B. Stenberg, Effects of microtoming on oxidation of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 141–150.
- [15] R. Yang, Y. Liu, J. Yu, K. Wang, Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1651–1657.

- [16] K. Möller, T. Gevert, A. Holmström, Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier, *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 69–74.
- [17] M. Celina, J. Wise, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polymer Degradation and Stability*. 68 (2000) 171–184.
- [18] 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.
- [19] K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, Limitations of the Arrhenius methodology, in: 26th Water Reactor Safety Information Meeting, Maryland, United States, 1998.
- [20] K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon, Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials, *Polymer Degradation and Stability*. 87 (2005) 57–67.
- [21] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, *Journal of the American Chemical Society*. 77 (1955) 3701–3707.
- [22] C. Blivet, Y. Israël, J.-F. Larché, P.-O. Bussiere, Can the Arrhenius law be applied over a wide range of temperatures for the purpose of lifetime prediction of polymer materials?, *Polymer Degradation and Stability* (2021), submitted.
- [23] F. Djouani, B. Patel, E. Richaud, B. Fayolle, J. Verdu, Antioxidants loss kinetics in polyethylene exposed to model ethanol based biofuels, *Fuel*. 93 (2012) 502–509.
- [24] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 181 (2020) 109276.
- [25] L. Rosík, J. Kovářová, J. Pospíšil, Lifetime prediction of ABS polymers based on thermoanalytical data, *Journal of Thermal Analysis*. 46 (1996) 465–470.
- [26] M.B. Neiman, Mechanism of the oxidative thermal degradation and of the stabilisation of polymers, *Russian Chemical Reviews*. 33 (1964) 13–27.
- [27] F. Gugumus, Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation—I. Fundamental aspects, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 85–97.
- [28] F. Gugumus, Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation—II. Experimental ‘proofs,’ *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 99–117.
- [29] F. Gugumus, Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation—III. Application to lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*. 60 (1998) 119–135.
- [30] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin, Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling, *Polymer Degradation and Stability*. 79 (2003) 503–509.
- [31] Y.A. Shlyapnikov, Some comments on the existence and nature of critical antioxidant concentrations, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 36 (1997) 437–444.

- [32] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 171 (2020) 109046.
- [33] J.A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J.A. Caballero, Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 36
- [34] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*. 404 (2003) 163–176.
- [35] S. Kole, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick, D.K. Tripathy, Effect of compatibiliser, curing sequence and ageing on the thermal stability of silicone rubber, EPDM rubber and their blends, *Polymer Degradation and Stability*. 41 (1993) 109–116.
- [36] S. Vyazovkin, A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data, *International Journal of Chemical Kinetics*. 28 (1996) 95–101.
- [37] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 48 (1999) 93–109.
- [38] J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight, Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly (propylene), *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202 (2001) 775–784.
- [39] N. Sbirrazzuoli, S. Vyazovkin, Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data, *Thermochimica Acta*. 388 (2002) 289–298.
- [40] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu, J.C.M. De Bruijn, Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects, *Journal of Materials Science*. 29 (1994) 569–583.
- [41] L.M. Rincon-Rubio, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A theoretical model for the diffusion-limited thermal oxidation of elastomers at medium temperatures, *Rubber Chemistry and Technology*. 76 (2003) 460–482.
- [42] P. Gijsman, W. Dong, A. Quintana, M. Celina, Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*. 130 (2016) 83–96.
- [43] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation, *Radiation Physics and Chemistry*. 48 (1996) 613–626.
- [44] M.C. Celina, A.R. Dayile, A. Quintana, A perspective on the inherent oxidation sensitivity of epoxy materials, *Polymer*. 54 (2013) 3290–3296.
- [45] 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.
- [46] 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.

Conclusion

Ce chapitre a permis de traiter plusieurs problématiques. La première a été dédiée à la vérification de loi d'Arrhenius dans le cas de vieillissements en cycles thermiques. Bien que les cycles traités contiennent des températures en-dessous 70 °C, où une déviation Arrhenius a été observée dans le Chapitre 4 pour le XLPE (50 – 70 °C), l'utilisation de l'énergie d'activation déterminée dans la gamme 70 – 160 °C a permis une bonne corrélation entre un vieillissement en cycles thermiques et un vieillissement isotherme. En effet, la dégradation induite par le temps passé à des températures inférieures à 70 °C n'est pas suffisant pour induire une quelconque déviation dans le cas des cycles thermiques. Pour la formulation XLPE + 0.3 % Irganox 1010, une bonne corrélation cycle/isotherme 90 °C a également été observée. Ainsi, la détermination de la durée de la vie résiduelle d'un matériau ayant préalablement été vieilli en conditions d'usage (cycles thermiques) pendant une certaine durée est possible, à condition de connaître les valeurs d'énergies d'activation sur tout le domaine d'intérêt.

La deuxième partie de ce travail s'est intéressée à une autre technique visant à évaluer la durée de vie résiduelle de matériaux. Elle repose sur le suivi de la concentration résiduelle en antioxydants présent dans le matériau à un temps t , proportionnelle au temps d'induction à l'oxydation (OIT). Les résultats ont montré une chute non-linéaire de la concentration en antioxydant pendant la période d'induction, pour la formulation XLPE + 0,3 % Irganox 1010. Les résultats d'OIT ont ensuite fait l'objet d'un traitement Arrhenius, et la même déviation qui avait été reportée dans le Chapitre 5 par mesures spectroscopiques a également été observée ici. Cependant, ce chapitre a également permis d'attirer l'attention des utilisateurs sur la prudence requise lors du traitement des résultats déterminés par de telles méthodes, car des effets de diffusion limitée de l'oxygène, de perte physique de l'antioxydant..., peuvent intervenir. Ainsi, les valeurs d'énergies d'activation déterminées par cette méthode ne doivent pas être utilisées pour de la prévision directe de durée de vie, mais peuvent l'être comme un outil qualitatif du niveau de stabilisation d'un polymère à un instant t .

Pour finir, le traitement des données expérimentales obtenues par ATG par l'utilisation de la méthode isoconversionnelle a conduit à la détermination d'énergies d'activation environ deux fois plus élevées que celles généralement obtenues pour des phénomènes de thermo-oxydation. En effet, à des températures telles que celles utilisées pour l'ATG (de 25 à 600 °C), il est évident que les mécanismes de dégradation mis en jeu ne sont plus les mêmes que ceux de thermo-oxydation (50 – 160 °C, dans ce travail de thèse), et sont probablement plutôt liés à des

phénomènes de décomposition thermique. Ainsi, il a été mis en évidence que l'utilisation de la technique ATG à des fins de prévision de durée de vie est clairement inappropriée.

Discussion – Perspectives (Chapitre 6)

- Etude approfondie de la concentration résiduelle en antioxydants :

Dans ce chapitre, la notion de concentration résiduelle en antioxydant a été abordée grâce aux mesures d'OIT. On rappelle que dans le cas de matériaux stabilisés, la période d'induction est généralement attribuée à la consommation des antioxydants. La fin de cette période est caractérisée par un changement brutal dans l'évolution de la propriété suivie. Pour caractériser la durabilité d'un matériau polymère, les industriels utilisent généralement un critère de fin de vie mécanique : la perte de 50 % de l'allongement à rupture. La connaissance de la concentration résiduelle en antioxydant pendant la période d'induction a donc pour objectif d'établir des prédictions de durée de vie non plus basées sur un critère mécanique habituel, mais sur un critère de concentration résiduelle en antioxydant, en amont de la dégradation brutale des propriétés fonctionnelles du matériau.

Afin de répondre à cette problématique, il a été envisagé la mise en place d'une méthode de dosage des antioxydants résiduels par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GS-MS) au sein du centre de recherche de Nexans (NRC). Pour cela, le travail a d'abord consisté en la détermination de conditions d'extraction des antioxydants de la matrice polymère XLPE. La méthode d'extraction testée est basée sur le principe de l'extraction solide-liquide. Environ 0,2 g de polymère coupés en petits morceaux ont alors été placés dans des flacons fermés contenant 2 g d'un mélange de solvant cyclohexane/isopropanol 50/50 % v/v. Les flacons ont ensuite été placés dans une étuve thermo-réglée à 70 °C sous agitation pendant 7 heures. Afin de s'affranchir des variations liés au volume d'injection, un étalon interne a été utilisé : 2 µL d'une solution de 1,4-dibromobenzène (à 1000 µg.mL⁻¹ dans du méthanol) ont été ajoutées à la solution extraite. On travaille alors avec un rapport d'aire

$\frac{A_{\text{composé d'intérêt}}}{A_{\text{étalon interne}}}$. La solution extraite a ensuite été analysée par GC-MS. Les conditions expérimentales des analyses chromatographiques réalisées sont données dans le Chapitre 2 (Partie expérimentale). Afin d'étudier la variation de la concentration en antioxydants au cours de la thermo-oxydation, des échantillons de la formulation XLPE + 0,3 % d'Irganox 1010 ont été vieillis en étuve à 120 °C à plusieurs temps de vieillissement. Même si l'objectif final était le suivi de la consommation des antioxydants pendant la période d'induction, pour cette

première étude exploratoire, les temps de vieillissement ont ici volontairement été choisis de manière à couvrir un large domaine d'avancement de la dégradation du matériau (donc même après la fin de la période d'induction), afin de se placer dans des conditions les plus favorables pour voir une potentielle chute de la concentration en antioxydant. Les temps de vieillissement ont été estimés à partir de la cinétique de spectroscopie infrarouge (Figure P-1).

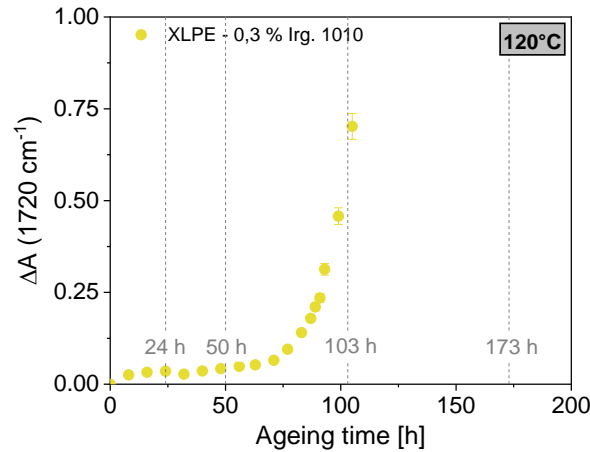


Figure P-1 : Choix des temps de vieillissement pour la première étude exploratoire du suivi de la consommation des antioxydants par GC-MS pour le XLPE + 0.3 % Irganox 1010 thermo-oxydé à 120°C .

Ces échantillons ont ensuite été extraits selon la méthode explicitée ci-dessus, et injectés dans l'appareil de GC-MS. Trois injections provenant du même vial ont été réalisées. La figure P-2 (a) présente un exemple de chromatogramme résultant de l'extraction effectuée sur un échantillon vieilli pendant 24 heures à 120°C .

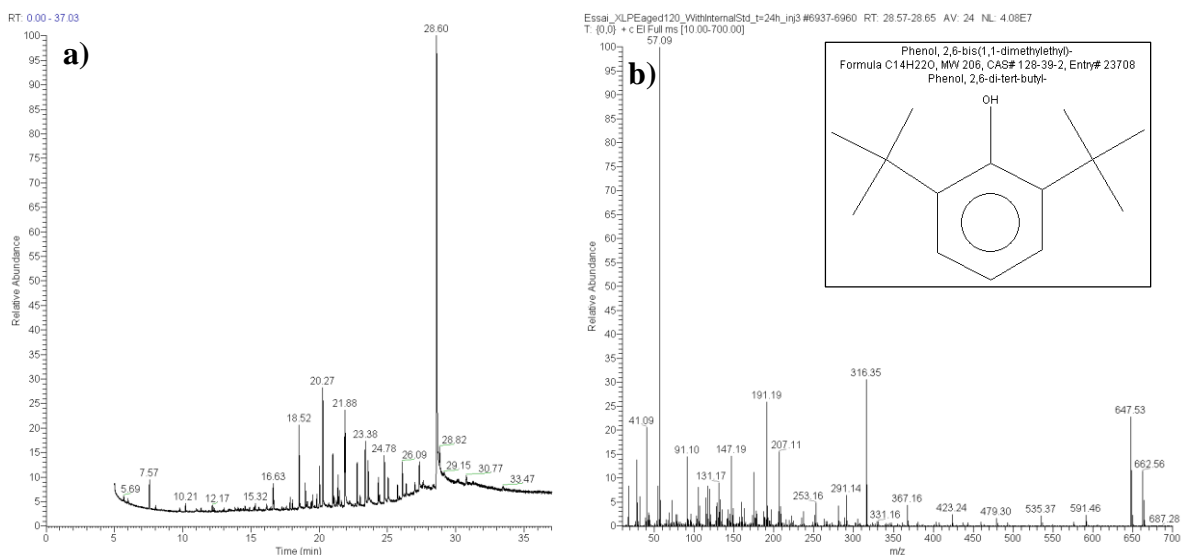


Figure P-2 : (a) Exemple de chromatogramme résultant de l'injection de la solution extraite de XLPE + 0.3 % Irganox 1010 vieilli pendant 24 heures à 120°C ; (b) Spectre de masse du pic à 28,60 min et la molécule associée (dans l'encadré).

L'étalon interne est détecté à 7,57 min. Le pic majoritaire est observé au temps de rétention 28,60 min. Le spectre de masse correspondant à ce pic est présenté en Figure P-2 (b), et un des fragments correspondant à ce spectre de masse, proposé par l'analyse, est présenté dans l'encadré.

La molécule associée semble correspondre à un fragment de la molécule d'Irganox 1010. Le pic à 28,60 min a donc été suivi comme traceur de la concentration en antioxydant, et le rapport d'aire entre le pic correspondant à l'Irganox 1010 (28,60 min) et celui de l'étalon interne (7,57 min) a été calculé pour chacune des trois injections, et ce pour chaque temps de vieillissement.

La figure P-3 présente l'évolution du ratio $\frac{A_{Irg1010}}{A_{Int. std}}$ en fonction du temps de vieillissement.

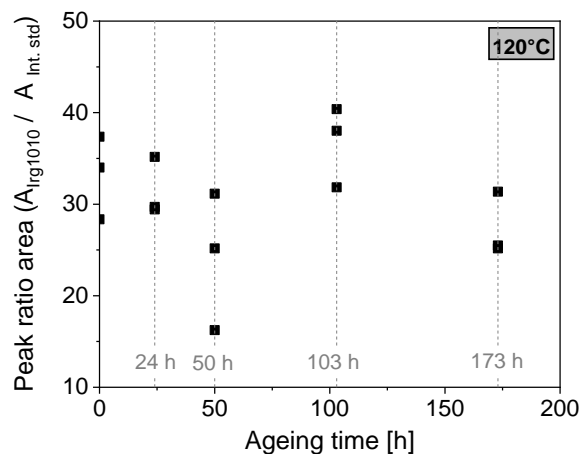


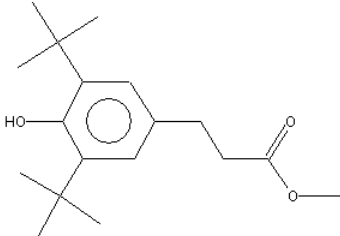
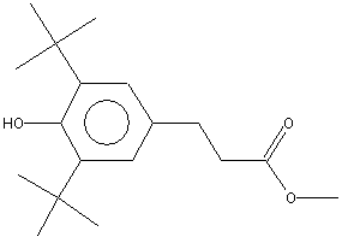
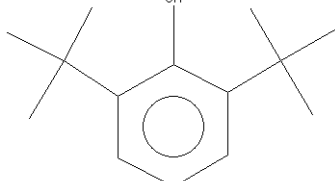
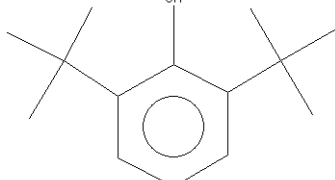
Figure P-3 : Evolution du ratio d'aires de pics $A_{Irg 1010} / A_{Int. std}$ au cours du vieillissement.

La figure P-3 montre deux résultats : (a) des différences significatives entre les trois injections, pourtant provenant du même vial et de la même extraction sont observées ; (b) aucune baisse significative de la concentration en antioxydants au cours du vieillissement. Nous nous sommes alors posé la question de savoir si le fragment suivi à 28,60 min était un traceur pertinent de la présence d'Irganox 1010 au sein du matériau.

Afin d'investiguer une potentielle influence de la mise en œuvre (process) sur la détection de l'Irganox 1010, des tests supplémentaires ont alors été réalisés. D'abord, une solution d'Irganox 1010 (poudre) en solvant (cyclohexane/isopropanol 50/50 % v/v) a été injectée. Un matériau issu d'un process de mise en œuvre dit « léger » a été fabriqué. Les granulés de polyéthylène ont alors été fondus sur mélangeur externe à bicylindre à une température de 125 °C, et le DCP et l'Irganox 1010 (0,3 % w/w) ont été ajoutés et mélangés. On rappelle que la formulation de l'étude (XLPE + 0,3 % Irganox 1010) a elle, subi un process de mise en œuvre dit « important » : mélangeur interne (125 °C), puis une extrusion (120 – 130 °C) suivie d'une réticulation sous presse (180 °C). Les antioxydants de ces deux matériaux ont été extraits de la

même manière que précédemment, et injectés en GC-MS. Les fragments caractéristiques ainsi que leur temps de rétention pour chacun des trois tests sont présentés dans le Tableau P-1.

Tableau P-1 : Fragments correspondant aux injections réalisées.

<p>Solution d'Irganox 1010 « pure » (poudre en solvant)</p>	<p>Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester Formula C₁₈H₂₈O₃, MW 292, CAS# 6386-38-5, Entry# 173117 Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate</p>  <p>$t_r = 16,2 \text{ min}$</p>	<p>-</p>
<p>Solution issue de l'extraction XLPE + 0,3 % Irganox 1010 (« process léger »)</p>	<p>Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester Formula C₁₈H₂₈O₃, MW 292, CAS# 6386-38-5, Entry# 173117 Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate</p>  <p>$t_r = 16,2 \text{ min}$</p>	<p>Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)- Formula C₁₄H₂₂O, MW 206, CAS# 128-39-2, Entry# 23708 Phenol, 2,6-di-tert-butyl-</p>  <p>$t_r = 28,6 \text{ min}$</p>
<p>Solution issue de l'extraction du XLPE + 0,3 % Irganox 1010 (« process important »)</p>	<p>-</p>	<p>Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)- Formula C₁₄H₂₂O, MW 206, CAS# 128-39-2, Entry# 23708 Phenol, 2,6-di-tert-butyl-</p>  <p>$t_r = 28,6 \text{ min}$</p>

Il semblerait qu'une transformation de l'Irganox 1010 ait lieu lors de son incorporation dans la matrice polymère. Les produits de dégradation des antioxydants phénoliques (type Irganox 1010) ont déjà été reportés dans la littérature^{1,2,3} : il s'agit de structures de type cinnamate et quinone methide (Figure P-4).

¹ J. Pospisil, Transformations of phenolic antioxidants during the inhibited oxidation of polymers, Pure and Applied Chemistry, 36 (1973) 207–232.

² R. Gensler, C.J.G. Plummer, H.-H. Kausch, E. Kramer, J.-R. Pauquet, H. Zweifel, Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS, Polymer Degradation and Stability, 67 (2000) 195–208.

³ D.W. Allen, M.R. Clench, A. Crowson, D.A. Leathard, Characterisation of solvent-extractable transformation products of high molecular weight hindered phenols in polypropylene subjected to ionising radiation in air or to thermal ageing, Polymer Degradation and Stability, 39 (1993) 293–297.



Figure P-4 : Structures des produits de dégradation d'anti-oxydants de type phénol encombré (Irganox 1010) : (a) cinnamate (b) quinone methide.

Dans le cas du travail réalisé, aucun fragment typiquement caractéristique de ces produits de dégradation n'a été observé par GC-MS. Deux possibilités sont alors envisageables :

- soit la technique d'extraction n'est pas efficace, et ces produits de dégradation n'ont pas été extraits ;
- soit dans notre cas, nous n'avons pas été capable d'obtenir des résultats concluants par GC-MS.

Dans la littérature, la chromatographie LC-MS est préférentiellement utilisée pour le dosage des antioxydants. Nous nous sommes donc tournés vers cette technique. Nous avons ainsi tenté une nouvelle fois d'extraire l'Irganox 1010 présent dans une matrice XLPE stabilisée, avec différentes méthodes d'extraction : Soxhlet, micro-ondes, extraction accélérée par solvant (ASE), dont les conditions ne seront pas décrites en détail dans ce travail de thèse. Des analyses avec un appareil à chromatographie liquide haute performance (HPLC) équipée d'un détecteur à barrettes de diode ont ensuite été effectuées pour tenter d'identifier et de quantifier l'antioxydant. Malheureusement, ce dernier n'a pas pu être détecté. L'hypothèse avancée, confirmée par le travail de Malaika *et al.*⁴, est que l'antioxydant pourrait être « bloqué » dans le réseau réticulé du XLPE, cette rétention limitant ainsi grandement le rendement d'extraction et de détection chromatographique. En effet, les auteurs ont tenté d'extraire un mélange d'antioxydants (Irganox 1076 + amine encombrée type HALS) présent dans une matrice polyéthylène réticulée peroxyde. Une extraction par ASE (dichlorométhane, 70 °C, 2000 psi, cycles de 5 x 30 min cycles) a conduit à un rendement d'extraction de seulement 12 %, soit 88 % de rétention des antioxydants au sein de la matrice réticulée. Les auteurs ont alors procédé à une extraction dite séquentielle : une première étape d'extraction ASE dans les mêmes conditions, suivie par une extraction par Soxhlet (xylène, 50 h). Les auteurs ont alors démontré un taux de rétention des antioxydants dans la matrice d'encore 39 %, malgré les conditions d'extraction particulièrement sévères. Cette étude vient alors confirmer l'hypothèse d'une mauvaise extraction des antioxydants dans notre cas.

⁴ S. Al-Malaika, S. Riasat, C. Lewucha, Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 145 (2017) 11–24.

Néanmoins, afin de favoriser la détection chromatographique de l'antioxydant, nous nous sommes alors tournés vers de la chromatographie liquide couplée spectrométrie de masse (LC-MS), plus sensible qu'une détection à barrette de diodes. Afin de mettre en évidence la présence d'antioxydants de process résiduels dans le matériau XLPE, une extraction a été réalisée sur 10 g de XLPE dans 250 mL d'un mélange de solvant dichlorométhane/xylène, grâce à un montage à reflux laissé 8 jours à 140 °C. Ces solvants ont été choisis car ils ont la capacité à faire gonfler la matrice polymère réticulée, facilitant ainsi l'extraction de l'antioxydant. Une analyse LC-MS a alors permis de mettre en évidence la présence d'Irganox 1010 au sein de la matrice polymère réticulée.

Les perspectives de ce travail sont alors multiples. Dans un futur proche, il faudra :

- se concentrer sur l'amélioration des techniques d'extraction des antioxydants, afin de trouver des conditions expérimentales optimales, malgré un taux de rétention dans la matrice polymère qui restera probablement élevé ;
 - poursuivre les analyses chromatographiques par LC-MS, et particulièrement envisager une analyse quantitative qui permettrait d'évaluer la consommation des antioxydants pendant le vieillissement, et particulièrement pendant la période d'induction (objectif initial) ;
 - en GC-MS, s'interroger sur l'absence des produits de dégradation de l'antioxydant (type quinone methide) ; on pourrait notamment envisager l'analyse d'étalons de ces produits de dégradation.
- Mesures de consommation d'oxygène :

Afin de confirmer par une autre technique de caractérisation la déviation observée à basse température (50 – 70 °C) pour le XLPE et le XLEPR, une étude sommaire de mesures de consommation d'oxygène a été effectuée avec la collaboration de M. Celina (Sandia Laboratories, Albuquerque, Etats-Unis). Des échantillons de XLPE et XLEPR (1 mm d'épaisseur) ont donc été envoyés au laboratoire américain, qui ont alors été introduits dans des contenants hermétiques avec une quantité connue en oxygène. Les matériaux ont ainsi été thermo-oxydés dans des étuves de vieillissement thermiques à 65, 80, 95 °C. La quantité d'oxygène résiduelle a ensuite été déterminée par chromatographie gazeuse, et la vitesse de consommation d'oxygène a ainsi été déterminée. Cette procédure a été répétée à différents

temps de vieillissement, afin de tracer la vitesse de consommation d’oxygène en fonction du temps de vieillissement aux trois températures étudiées (Figure P-5).

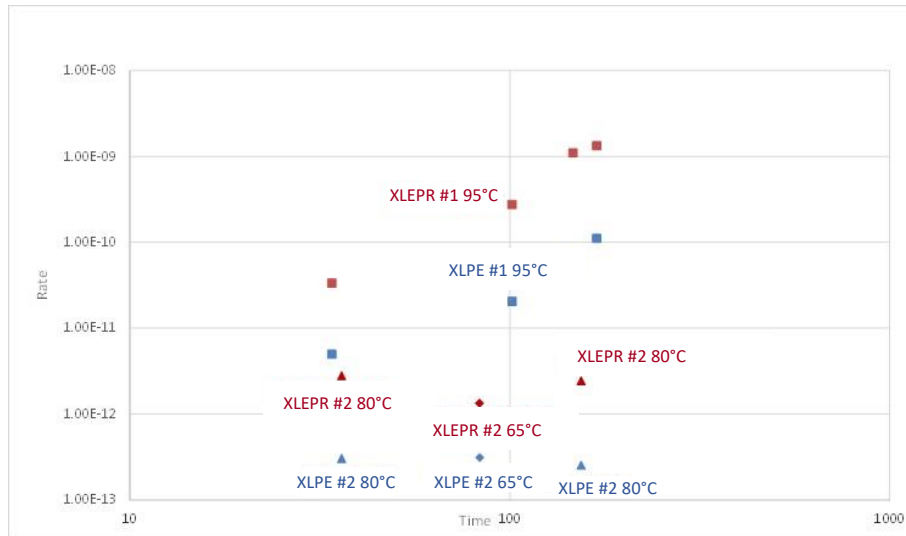


Figure P-5 : Vitesse de consommation d’oxygène (rate) d’échantillons de XLPE et XLEPR thermo-oxydés à 65, 80, 95 °C à différents temps de vieillissement (time).

D’abord, on observe qu’à une température donnée, la vitesse de consommation d’oxygène est plus élevée dans le cas du XLEPR que du XLPE, prouvant que le XLEPR est plus sensible à l’oxydation que le XLPE. Ce résultat est en accord avec nos précédents résultats, puisque la même tendance a été observée lors du suivi du vieillissement des deux mêmes matériaux par spectroscopie infrarouge et tests de traction (*cf.* Chapitre 3). Ensuite, on peut voir que les vitesses de consommation d’oxygène pour le XLPE à 65 et 80 °C sont pratiquement égales. Au contraire, le vieillissement à 95 °C conduit à une vitesse significativement plus élevée. La même observation peut être faite pour le XLEPR. Cette brève étude a donc permis de démontrer que la vitesse de consommation d’oxygène ne semblait pas obéir à la loi d’Arrhenius, particulièrement à basse température. Ce résultat est en accord avec la déviation observée dans ce travail de thèse (*cf.* Chapitre 3), mettant en évidence une dégradation plus rapide à basse température que ce que l’on attendrait d’une extrapolation Arrhenius des données à haute température. Il serait intéressant de réaliser une étude de consommation d’oxygène plus approfondie, incluant des températures supplémentaires et des relevés de temps plus nombreux.

CONCLUSION GENERALE ET PERPECTIVES

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est inscrit dans le cadre d'une volonté affichée d'améliorer la compréhension des modèles de prévision de durée de vie de matériaux polymères utilisés en câblerie électrique, et particulièrement du modèle Arrhenius. Les matériaux de l'étude sont des polymères couramment utilisés comme isolants électriques constitutifs des câbles : il s'agit de polyéthylène réticulé (XLPE) et d'un copolymère d'éthylène – propylène réticulé, contenant 0,9 % de diène (XLEPR). En conditions d'utilisation, ces matériaux subissent une dégradation irréversible de leurs propriétés d'usage (mécaniques, diélectriques...), réduisant ainsi leur durée de vie, qui est généralement de l'ordre de plusieurs dizaines d'années. La prévision de la durée de vie de ce type de matériaux est une problématique qui suscite de plus en plus d'intérêt pour les industriels, notamment Nexans. La méthodologie Arrhenius, bien qu'attractive, pose de nombreuses questions de représentativité. L'un des objectifs de ce travail de thèse a donc été d'alerter les utilisateurs sur les dangers relatifs à l'utilisation parfois abusive de la loi d'Arrhenius à des fins de prévision de durée de vie.

La première partie de ce travail (*cf. Chapitre 3*) a consisté en une étude multi-échelle de la thermo-oxydation des deux matériaux de l'étude (XLPE et XLEPR), à six températures comprises entre 70 et 160 °C :

- à l'échelle moléculaire (structure chimique), la spectroscopie infrarouge (FTIR) en mode transmission a permis de mettre en évidence la formation de différents produits d'oxydation dans la zone des carbonyles (1900 – 1500 cm^{-1}). L'étude de la stœchiométrie de ces produits d'oxydation a révélé qu'il n'y avait pas de changement du mécanisme de thermo-oxydation des deux polymères entre 70 et 160 °C. Par ailleurs, des profils d'oxydation ont été mesurés sur des échantillons de XLPE et XLEPR de 1 mm d'épaisseur, caractéristiques d'un phénomène de diffusion limitée de l'oxygène, particulièrement notables à hautes températures (160 °C).
- à l'échelle de l'architecture macromoléculaire, des mesures de taux de gel ont révélé une destruction du réseau par coupures de chaînes pour le XLPE et le XLEPR. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de mettre en évidence une augmentation de la cristallinité dans le cas du XLPE, que l'on a attribuée à un phénomène de chimi-cristallisation.
- à l'échelle des propriétés d'usage, le suivi des propriétés mécaniques en traction uniaxiale a montré une diminution de l'allongement à rupture pour le XLPE et le XLEPR, bien que

ce dernier conserve de bonnes propriétés d'allongement à des niveaux de dégradation élevés. Pour le XLPE, on a remarqué une augmentation de la limite d'élasticité, en cohérence avec l'augmentation de cristallinité précédemment observée. Pour le XLEPR, une diminution de cette limite d'élasticité a été reliée à la destruction de l'architecture du réseau.

Les résultats de l'analyse multi-échelle ont ainsi montré une excellente corrélation entre toutes les échelles, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique.

La deuxième partie de ce travail (*cf. Chapitre 4*) s'est intéressée à l'application de la loi d'Arrhenius pour la détermination d'une énergie d'activation « apparente » de la réaction de thermo-oxydation (50 – 160 °C) selon différentes méthodes de traitement des données expérimentales : la méthodologie du taux de conversion relatif, permettant d'évaluer la variation de l'énergie d'activation en fonction d'un taux de conversion relatif ; la méthodologie des « shift factors », basée sur le principe d'équivalence temps-température. Ces traitements ont été effectués à partir de résultats de spectroscopie infrarouge et de tests de traction uniaxiale.

Les résultats ont permis de montrer, pour le XLPE et le XLEPR, que :

- l'énergie d'activation était constante en fonction du taux de conversion relatif, à condition que l'on travaille dans des domaines de dégradation appropriés ;
- l'énergie d'activation était constante sur le domaine de température 90 – 160 °C, rejetant ainsi pour le XLPE l'hypothèse d'une rupture Arrhenius au passage de la température de fusion de la matrice polymère (117 °C) ;
- la présence d'une rupture Arrhenius à basse température (50 – 70 °C) conduirait à des surestimations considérables de la durée de vie si une extrapolation des résultats haute température était effectuée pour prévoir le comportement du matériau à basse température : environ 30 % d'erreur pour le XLPE et 80 % d'erreur pour le XLEPR.

La troisième partie de ce travail (*cf. Chapitre 5*) s'est focalisée sur l'étude de la thermo-oxydation (70 – 160 °C) de trois formulations stabilisées à base du XLPE précédemment étudié, contenant chacune un antioxydant : un antioxydant primaire phénolique, un antioxydant secondaire organo-soufré, et un HALS. Les résultats ont montré une efficacité non-linéaire des antioxydants sur le domaine de température étudié. De plus, ces déviations Arrhenius ont été observées à des températures différentes selon l'antioxydant ajouté.

Il existe donc une relation directe entre les déviations observées et la nature de l'antioxydant. Les résultats obtenus nous laissent également penser qu'il y a une relation entre les déviations observées et la concentration de l'antioxydant.

En résumé de ce travail, il a donc été observé :

- une rupture Arrhenius à la même température pour deux matériaux (XLPE et XLEPR) dont l'état physique et la morphologie aux températures de vieillissement étudiées étaient sensiblement différents (*cf.* Chapitre 4) ;
- des ruptures Arrhenius à des températures différentes selon l'antioxydant ajouté, et ce dans la même matrice XLPE (*cf.* Chapitre 5).

On rappelle qu'aucun antioxydant n'a été ajouté aux matériaux XLPE et XLEPR étudiés dans la deuxième partie de ce travail (*cf.* Chapitre 4). Cependant, ces deux matériaux contiennent des antioxydants dits « de process » (tels que Irganox 1010, Irgafos 168...) (*cf.* Discussions – Perspectives Chapitre 6), habituellement ajoutées par les fournisseurs industriels de granulés de ce type de polymères. On peut donc considérer ces matériaux comme « faiblement stabilisés ». Afin de confirmer l'hypothèse de l'influence des antioxydants sur les ruptures Arrhenius observées, un polyéthylène certifié sans antioxydants (non réticulé) a été étudié en conditions de thermo-oxydation (50 – 105 °C). Aucune déviation Arrhenius n'a été observée pour ce matériau. A ce stade, deux possibilités demeurent alors pour expliquer la déviation observée à basse température (50 – 70 °C) pour le XLPE et le XLEPR faiblement stabilisés :

- la présence d'antioxydants de process dans ces deux matériaux, dont l'efficacité serait réduite à basse température, induisant ainsi les surestimations de durée de vie observées dans la deuxième partie de ce travail ;
- la réticulation des matrices PE et EPR, ou les sous-produits de réticulation, dont l'influence sur les graphiques Arrhenius n'a pas été étudiée à ce jour.

En conclusion, ce travail a permis de révéler un comportement Arrhenius « hautes températures » et un comportement « basses températures », pour la thermo-oxydation du XLPE et du XLEPR. L'hypothèse d'une influence uniquement propre à l'état physique et morphologique du matériau (semi-cristallin/amorphe) sur les déviations Arrhenius a été réfutée. Ainsi, l'hypothèse du passage de la température de fusion a été écartée. En revanche, l'ajout de différents antioxydants dans une matrice polymère a montré l'apparition de déviations Arrhenius caractéristiques. Ce travail a permis de démontrer que l'efficacité des antioxydants dépendait de la température. Dans la littérature, les coefficients de diffusion et de solubilité de plusieurs antioxydants dans des matrices polymères en fonction de la température ont été

reportés, et des déviations Arrhenius ont été reportées à des températures proches de fusion de plusieurs antioxydants. Dans ce travail, des problématiques de diffusion/solubilité des antioxydants, qui pourraient expliquer leur efficacité plus ou moins forte en fonction de la température, ne sont pas exclues, bien que les déviations n'aient pas été observées aux températures de fusion des antioxydants étudiés. Plus que l'antioxydant seul, il s'agirait alors d'une influence du couple polymère-antioxydant. On propose ici l'hypothèse d'une baisse de l'activité des antioxydants en-dessous d'une certaine température, en-dessous de laquelle l'antioxydant serait considéré comme « inactif » car peu mobile. Avec l'augmentation de la température, il gagnerait progressivement en mobilité et donc en efficacité.

L'étude du comportement à long terme de matériaux polymères basée sur la loi d'Arrhenius est donc particulièrement délicate. Si l'on souhaite s'affranchir des problématiques de déviations liées à l'utilisation d'antioxydants, qu'ils soient de process ou ajoutés pour la stabilisation long-terme, il serait nécessaire de travailler avec des polymères qui ne contiennent aucun antioxydant. Ce genre d'approche soulève alors la question de l'intérêt de telles études pour les industriels, pour qui les matériaux sont généralement des formulations complexes d'antioxydants et de divers additifs (charges, ignifugeants...).

La dernière partie de ce travail (*cf. Chapitre 6*) s'est intéressée aux approches industrielles de la prévision de durée de vie. En conditions d'usage, les matériaux polymères utilisés en câblerie électrique sont généralement soumis à un vieillissement non-isotherme. Des vieillissements en cycles thermiques ont alors été réalisés grâce à des étuves programmables. Les résultats ont montré que l'application du principe temps-température permettait d'établir des équivalences entre un vieillissement cyclique et un vieillissement isotherme, validant ainsi l'hypothèse d'un vieillissement thermique cumulatif, bien qu'une attention particulière soit requise lorsque des déviations Arrhenius ont été observées dans la gamme de température étudiée. Cette approche a pour ultime objectif la détermination de la durée de la vie résiduelle de matériaux ayant préalablement été vieillis en conditions d'usage pendant une certaine durée (« wear-out method », Celina et Gillen).

La détermination de la durée de vie résiduelle des matériaux peut également passer par la détermination de la concentration résiduelle en antioxydants au sein du matériau à un instant t . Les résultats de ce travail ont montré que des mesures OIT permettaient de suivre la

consommation des antioxydants pendant la période d'induction, là où d'autres techniques de caractérisation de l'état d'avancement de la dégradation en sont généralement incapables. Pour la formulation de XLPE contenant de l'Irganox 1010, il a également été montré la même déviation Arrhenius à la même température (90 – 120 °C) que par des mesures de spectroscopie infrarouge (*cf.* Chapitre 5). Cependant, il reste inapproprié de considérer avec certitude les valeurs d'énergie d'activation obtenues par cette méthode (effets de diffusion limitée de l'oxygène, potentielle perte physique de l'antioxydant, insuffisance de points...), et donc de les utiliser à des fins de prévision de durée de vie.

Enfin, afin de confirmer la non-applicabilité de méthodes « hautes températures » à la prévision des durées de vie de matériaux à basse température, des analyses ATG en rampe de température ont été réalisées sur les matériaux XLPE et XLEPR. La méthode isoconversionnelle a été utilisée afin de déterminer des énergies d'activation, qui se sont révélées être environ deux fois plus élevées que les énergies d'activation usuelles d'études de thermo-oxydation. En effet, à de telles températures, des phénomènes de décomposition thermique, et non plus de simple thermo-oxydation, rentrent alors en jeu, rendant impossible une quelconque représentativité de tels essais par rapport aux conditions réelles d'utilisation des matériaux.

Pour finir, ce travail a également permis d'alerter les utilisateurs sur l'importance du contrôle des conditions de vieillissement. Dans ce travail, un contrôle strict a été appliqué : cartographie thermique des étuves, contrôle en continu de la température, taux de renouvellement d'air fixé et identique pour tous les vieillissements, utilisation d'étuves en convection naturelle... Malgré ces précautions, d'importantes incertitudes expérimentales ont été observées. Ainsi, il serait aberrant de vouloir comparer des résultats d'études de vieillissement thermique qui n'auraient pas été effectuées dans conditions strictement identiques.

D'autre part, ce travail a permis de mettre en évidence le danger du traitement des données, à travers l'utilisation de plusieurs méthodologies de prévision de la durée de vie. Les résultats ont montré que, quelle que soit la méthode utilisée, une part d'incertitude et d'interprétation est inévitable. Pour la méthode dite d'Arrhenius classique, le choix du « critère de fin de vie » ou « critère limite » est à l'appréciation de l'opérateur. Pour la méthode du taux de conversion relatif, il est également nécessaire de choisir la zone de travail et de fixer les bornes correspondant à 0 et 100 % d'avancement de la réaction. Enfin, la méthode des « shift factors » est une méthode graphique de superposition et peut donc se révéler hasardeuse, non seulement

lorsque les barres d'erreur liées à l'hétérogénéité de la dégradation sont prises en compte, mais également car étant en grande partie à l'appréciation de l'opérateur. Les valeurs d'énergies d'activation déterminées par de telles méthodes doivent donc toujours être considérées avec précaution, bien qu'elles permettent de mettre en évidence des ruptures Arrhenius significatives.

Perspectives générales

Malgré les différentes réponses apportées par ce travail, de nombreuses perspectives et axes de travail peuvent être proposés.

- Influence de la concentration en antioxydant :

Il a été montré que les antioxydants étaient capables d'induire des déviations Arrhenius dont la position dépendait de la nature de l'antioxydant. Il serait alors particulièrement intéressant de travailler à différentes concentrations en antioxydants, afin de déterminer si la concentration pourrait avoir un rôle sur la position des déviations Arrhenius observées. En effet, puisque des problématiques de diffusion et de solubilité des antioxydants dans la matrice polymère ont été proposées pour expliquer ces déviations, il serait en effet légitime de penser que la concentration de l'antioxydant joue également un rôle déterminant dans ces ruptures.

- Etude de systèmes de stabilisation complexes :

Il serait également intéressant d'étudier l'influence d'un mélange d'antioxydants sur les graphiques Arrhenius. En effet, plusieurs stabilisants sont généralement employés lors de la formulation d'un seul et même matériau polymère, pouvant conduire à des effets de synergie importants, comme par exemple dans le cas connu d'un antioxydant capteur de radicaux (type phénol encombré) et d'un antioxydant décomposeur d'hydroperoxydes (phosphite ou thiol). On pourrait alors imaginer un matériau contenant de l'Irganox 1010 et de l'Hostanox SE4, ces deux antioxydants ayant déjà été étudiés séparément dans ce travail de thèse. On pourrait également envisager l'étude d'une formulation encore plus complexe, se rapprochant ainsi des formulations industrielles, par exemple avec l'ajout d'un antioxydant type HALS.

- Influence du cuivre, de la gaine externe et des contraintes électriques :

On rappelle que l'étude a porté sur les matériaux isolants constitutifs des câbles électriques, qui se situent entre l'âme conductrice (en cuivre ou aluminium) et la gaine externe de protection. Afin de se rapprocher davantage vers les problématiques de l'application industrielle, il pourrait être intéressant d'étudier des systèmes plus complexes, par exemple de s'intéresser à l'influence du contact de l'isolant avec le cuivre. En effet, il est connu que certains métaux de transition, dont le cuivre, catalysent la dégradation des polymères (*cf.* Chapitre 1). Par ailleurs, on pourrait également se poser la question de l'impact de la protection apportée par la gaine externe, ainsi que par les différents écrans (semi-conducteurs et métalliques) qui constituent le câble. En effet, l'isolant n'est ainsi pas soumis directement à l'air de l'environnement extérieur. Les problématiques de diffusion et de solubilité d'oxygène prennent alors, une fois de plus, toute

leur importance. Enfin, on pourrait également proposer une étude couplant l'effet de la température avec l'effet des contraintes électriques auxquelles le matériau isolant est soumis lors de son utilisation.

Résumé – Le polyéthylène et ses copolymères réticulés (XLPE, XLEPR) sont les matériaux les plus utilisés en câblerie électrique en tant qu'isolants. Lors de leur utilisation, ces matériaux sont soumis à des phénomènes de vieillissement thermique. La thermo-oxydation de ces matériaux provoque alors une dégradation de leurs propriétés, notamment mécaniques. L'objectif de ce travail de thèse a été de déterminer les limites d'utilisation des méthodologies de prévision de la durée de vie, basées sur la loi d'Arrhenius, de ce type de matériaux. Différentes méthodologies (critère de fin de vie, taux de conversion relatif, superposition temps/température) ont ainsi été utilisées pour la détermination d'une énergie d'activation de la réaction de thermo-oxydation sur une large gamme de températures (50 – 160 °C). Des ruptures à la loi d'Arrhenius ont été observées pour les deux matériaux à basse température (50 – 70 °C), conduisant à des surestimations considérables de la durée de vie. L'état physique (semi-cristallin/amorphe) des deux matériaux étant sensiblement différent à ces températures, l'hypothèse d'une influence unique de l'état physique sur les déviations observées a été écartée. Il a également été observé, pour les formulations stabilisées, que l'ajout d'antioxydants était responsable de ruptures Arrhenius, et cela à des températures différentes en fonction de la nature de l'antioxydant ajouté. Cette étude a ainsi permis d'alerter sur le danger de l'utilisation des méthodologies de type Arrhenius pour la prévision de la durabilité de matériaux polymères.

Mots-clés – polymères réticulés, vieillissement, thermo-oxydation, méthodologies, prédiction de durée de vie, loi d'Arrhenius, limites, énergie d'activation, antioxydants, ruptures.

Abstract – Cross-linked polyethylene and its copolymers (XLPE, XLEPR) are the most common insulating materials used in electrical cabling. During their use, these materials are submitted to thermal ageing phenomena. The thermo-oxidation of these materials causes a degradation of their properties, including mechanical properties. The aim of this work was to determine the limits of use of lifetime prediction methodologies, based on the Arrhenius law, of this type of materials. Different methodologies (end-of-life criterion, relative conversion rate, time/temperature superposition) were used to determine the activation energy of the thermo-oxidation reaction over a wide temperature range (50 – 160 °C). Breaks in the Arrhenius law were observed for both materials at low temperatures (50 – 70 °C), leading to considerable overestimations of the lifetime. As the physical state (semi-crystalline/amorphous) of the two materials is significantly different at these temperatures, the assumption of a unique influence of the physical state on the observed deviations has been rejected. It was also observed, for the stabilised formulations, that the addition of antioxidants was responsible for Arrhenius breaks, and this at different temperatures depending on the nature of the added antioxidant. This study thus warned of the danger of using Arrhenius-type methodologies to predict the durability of polymer materials.

Keywords – cross-linked polymers, ageing, thermo-oxidation, methodologies, lifetime prediction, Arrhenius law, limits, activation energy, antioxidants, breaks.