

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux – Campus de Paris]

THÈSE

présentée par : **Anne XU**

soutenue le : **26 mars 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique - Matériaux**

Impact de la distribution des antioxydants sur la stabilisation des isolants PE de câbles électriques de centrale nucléaire

THÈSE dirigée par :
Xavier COLIN

et co-encadrée par :
Sébastien ROLAND

Jury

Mme. Sandrine THERIAS, Directrice de Recherche, ICCF, Université Clermont-Auvergne

Mme. Johanna SAUNIER, Maître de Conférences, MS, Université Paris-Sud

M. Pierre-Olivier BUSSIERE, Professeur, ICCF, Université Clermont-Auvergne

Mme. Lara PERRIN, Maître de Conférences, LEPMI, Université de Savoie-Mont Blanc

M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, ENSAM Paris

M. Sébastien ROLAND, Maître de Conférences, PIMM, ENSAM Paris

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

« Aim for the moon. If you miss, you may hit a star. »

W. Clement Stone

Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet Européen « TeaM Cables » (*European Tools and Methodologies for an efficient Ageing Management of nuclear power plant Cables*), financé par l'Union Européenne à travers le programme de recherche Horizon 2020. Les travaux de thèse présentés ont été réalisés au Laboratoire Procédé Ingénierie Mécanique et Matériaux (PIMM) du campus de Paris des Arts et Métiers (ENSAM).

Je souhaite, dans un premier temps, remercier l'ensemble des membres du jury : Sandrine Therias, Johanna Saunier, Lara Perrin et Pierre-Olivier Bussière, pour avoir accepté d'évaluer et de juger mon projet de thèse. Je vous remercie pour le grand intérêt que vous avez porté à mes travaux, ainsi que pour vos lectures attentives du manuscrit et vos remarques et conseils pertinents qui ont permis une riche discussion lors de la soutenance.

Je souhaite ensuite remercier Xavier Colin, mon directeur de thèse, et Sébastien Roland, mon co-encadrant de thèse. Je vous remercie tous les deux pour m'avoir fait confiance sur ce projet. Merci également pour votre grande disponibilité, votre implication, vos conseils avisés, ainsi que votre soutien tout au long de ces 3 années de thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble des partenaires du projet TeaM Cables pour votre accueil et nos nombreux échanges. Ce fut une expérience humaine et professionnelle extrêmement enrichissante d'avoir eu l'opportunité de travailler avec vous tous dans un projet d'une telle envergure. Merci à l'équipe d'Artic pour votre aide et implication dans le projet, et en particulier Adeline Paul avec qui j'ai eu davantage l'occasion d'échanger. Merci également aux partenaires d'EDF : Grégory Marque, Morgane Broudin, Yan Bian et Jonathan Tireau. Je vous remercie pour votre implication, votre bienveillance et pour toutes vos remarques et conseils avisés lors des différentes réunions de projet. Merci également à Nexans, et en particulier Hakim Janah, pour avoir produit et fourni les différents échantillons du projet, mais aussi pour votre implication, vos relectures minutieuses des articles et documents soumis, et pour vos remarques pertinentes tout au long du projet. Je souhaite également remercier les partenaires d'UNIBO, et en particulier Simone, avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler plus étroitement. Merci également à ma partenaire de projet au Laboratoire PIMM, Sarah H., avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Un grand merci à l'ensemble des membres du Laboratoire PIMM pour votre accueil chaleureux et pour tous les bons moments passés ensemble pendant ces 3 années.

Merci à la direction du Laboratoire : Véronique Favier (directrice), Frédéric Valès (ex-directeur adjoint) et Alain Guinault (actuel directeur adjoint), pour votre disponibilité et votre bienveillance. Merci également à l'équipe administrative au PIMM : Farida, Christine, Claire et Christophe, pour toute l'aide que vous m'avez apportée durant ces 3 années.

Merci à toute l'équipe technique du PIMM. Merci à Gaëlle, Laurianne, Isabelle et Sarah B., pour votre disponibilité et votre aide sur les différentes machines d'analyse. Merci également à Alain Gaudy pour ta bonne humeur quotidienne, mais aussi pour ton aide avec les câbles. Je tiens également à remercier Paulo pour toute ton aide, ton soutien, ta gentillesse et ta bienveillance.

Merci à l'ensemble des chercheurs du PIMM que j'ai eu la chance de rencontrer et côtoyer au cours de ma thèse, et en particulier à l'équipe Polymères & Composites. Merci à Manu et Bruno, les deux autres professeurs du vieillissement au PIMM, pour votre bienveillance et toutes nos discussions et échanges. Merci également à Matthieu pour ton aide en GPC, mais aussi pour avoir fait partie de mon comité de suivi de thèse. Je tiens également à remercier Justin, pour tous nos échanges et tous tes bons conseils.

Un grand merci à mes supers co-bureaux : Zhige, Hajar, Fred, Antoine-Emmanuel et Pierre ; ainsi qu'à mes « semi co-bureaux » : Antoine D., Corentin et Romain. Merci pour la superbe ambiance qui a toujours régné dans le bureau, pour votre soutien et pour tous les incroyables moments passés ensemble. Merci également à tous les autres doctorants (Simon, les deux Alexis, Camille, Gwladys, Raphaël, Agathe, Sara, Rachel, etc.), les ex-doctorants/docteurs (Yan, Clément, Eeva, Jing, Maxime, Nyhal, Antoine B., etc.) et les post-docs (Tiphaine, Steven, Laura, etc.) du PIMM. Merci à tous pour tous nos échanges et tous les bons moments partagés ensemble au laboratoire et en dehors.

Pour finir, je remercie profondément mes proches et ma famille, sans qui je ne serais pas parvenue là où j'en suis aujourd'hui. Merci pour m'avoir toujours soutenue dans mes choix et avoir toujours cru en moi, merci infiniment pour tout ! Je souhaite également remercier la famille de mon compagnon. Merci pour votre bienveillance et votre soutien. Enfin, un énorme merci à mon compagnon. Merci pour avoir toujours été là pour moi, dans les bons comme dans les mauvais moments ; merci pour ta patience, ta grande gentillesse et ton soutien de tous les jours.

Un grand merci à tous !

Table des matières

Introduction générale	15
Références	22
Chapitre I : Etude bibliographique	25
1. Introduction.....	25
2. Câbles électriques	25
3. Réticulation du polyéthylène	27
3.1. Réticulation par irradiation	28
3.2. Réticulation aux peroxydes	28
3.3. Réticulation par voie silane	29
3.4. Caractéristiques générales du polyéthylène réticulé silane	34
4. Vieillessement chimique du polyéthylène et polyéthylène réticulé	41
4.1. Echelle moléculaire	41
4.2. Echelle macromoléculaire	54
4.3. Echelle morphologique.....	57
4.4. Echelle macroscopique	59
5. Stabilisation des polymères.....	64
5.1. Les décomposeurs d'hydroperoxydes	66
5.2. Les piègeurs de radicaux	67
5.3. Synergie et antagonisme des mélanges d'antioxydant.....	70
5.4. Perte physique des antioxydants	72
6.2. Polymorphisme des antioxydants.....	80
6. Méthodes de prédiction de la durée de vie	83
6.1. Approche empirique : loi d'Arrhenius.....	83
6.2. Approche multi-échelle.....	85
7. Conclusion	88
Références	91
Chapitre II : Matériaux et Méthodes	99
1. Introduction.....	99
2. Stratégie de l'étude.....	99
3. Conditions de vieillissement.....	101
3.1. Vieillessement thermique	101
3.2. Vieillessement radiochimique	102
4. Méthodes expérimentales pour le suivi du vieillissement.....	104

4.1. A l'échelle moléculaire	104
4.2. A l'échelle macromoléculaire.....	113
4.3. A l'échelle morphologique	116
5. Présentation des matériaux d'étude.....	119
5.1. Matériaux modèles.....	120
5.2. Matériaux industriels	137
Références.....	141
Chapitre III : Distribution et microstructure des antioxydants dans la matrice polymère.....	145
Article 1 : “Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene”	147
Abstract	147
1. Introduction	147
2. Materials and methods.....	150
3. Results and discussion	152
4. Conclusion	169
Acknowledgments	171
References	171
Article 2 : “Physico-chemical analysis of a silane-grafted polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. Proposal of a microstructural model”	175
Abstract	175
1. Introduction	175
2. Materials and methods.....	177
3. Results and discussion	179
4. Conclusion	189
Acknowledgments	191
References	191
Chapitre IV : Vieillissement thermo-oxydant du Si-XLPE stabilisé avec l'antioxydant thiodipropionate	195
Article 3 : “Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant”	197
Abstract	197
1. Introduction	197
2. Materials and methods.....	199
3. Results and discussion	203
4. Conclusion	213

Appendix A. Detailed presentation of the kinetic model and identification of its different parameters	215
Acknowledgments	219
References	219
Chapitre V : Vieillissement thermo-oxydant du Si-XLPE stabilisé l'antioxydant phénolique	223
Article 4 : "Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®"	225
Abstract	225
1. Introduction	225
2. Materials and methods	228
3. Results and discussion	234
4. Conclusion	259
Acknowledgments	261
References	261
Chapitre VI : Vieillissement radio-oxydant du câble industriel : impact des antioxydants sur les propriétés diélectriques	267
Article 5 : "Ageing assessment of XLPE LV cables for nuclear applications through physico-chemical and electrical measurements"	269
Abstract	269
1. Introduction	269
2. Experimental setup	271
3. Experimental results	276
4. Discussion	285
5. Conclusions	287
Acknowledgment	288
References	288
Conclusion générale et Perspectives	293
Références	302

Introduction générale

Avec la forte croissance démographique et le fort développement industriel des pays émergents, la demande énergétique mondiale est en forte expansion. Aussi, afin de satisfaire cette forte demande, dans un contexte international visant à limiter l'émission de gaz à effet de serre, une des stratégies employées est de se tourner vers la production d'énergie d'origine nucléaire. En effet, si actuellement l'électricité produite est principalement d'origine fossile, selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), il devrait y avoir un fort investissement dans l'énergie nucléaire d'ici 2040 [1]. Ainsi, selon le rapport de 2016 de l'AIE [1], après les énergies renouvelables, l'énergie nucléaire représenterait une des sources d'énergie connaissant la croissance la plus rapide, avec une hausse annuelle moyenne estimée à 2,4% entre 2012 et 2040, représentant environ 12% de la production globale en énergie en 2040.

Sachant que la plupart des centrales nucléaires actuelles ont été construites dans les années 1970-1990, avec une durée de vie initialement prévue d'environ 30-40 ans, elles approcheraient donc maintenant théoriquement de leur fin de vie technique [2]. Cependant, si la sûreté et le bon fonctionnement des différents composants de ces dernières peuvent être garantis, leur durée de vie pourrait alors potentiellement se voir étendue d'au moins 20 à 40 ans supplémentaires [2,3]. Sachant que le remplacement des installations/équipements représente un coût relativement important, la qualification et la prédiction de la durée de vie des équipements en place représente donc un enjeu, à la fois économique et stratégique, important. Parmi les différents composants des centrales nucléaires susceptibles de se dégrader au fil du temps, l'attention est en particulier portée sur les câbles électriques, dont le bon fonctionnement est essentiel au fonctionnement et à la sûreté des centrales nucléaires [2]. C'est en effet par le biais des câbles électriques qu'est assuré à la fois l'alimentation et le contrôle des différentes installations, sachant de plus, qu'en moyenne, au sein de chaque unité de centrale nucléaire, environ 25 000 câbles électriques sont installés (soit environ 1 500 km de câbles) [3]. Une panne dans le circuit électrique, liée par exemple à la rupture d'un câble, pourrait de ce fait bloquer la circulation des informations et engendrer une perte de contrôle de la centrale. Ainsi, afin de pouvoir garantir un fonctionnement performant et sécurisé des installations nucléaires, la compréhension, le suivi et la prédiction de la dégradation des câbles électriques, aussi bien en conditions normales d'utilisation qu'en conditions accidentelles, apparaît donc comme un enjeu crucial.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet Européen « TeaM Cables » (*European Tools and Methodologies for an efficient ageing Management of nuclear power plant Cables*),

regroupant 13 partenaires Européens, académiques et industriels. Ce projet a débuté en Septembre 2017 afin de répondre à cette problématique de durabilité des câbles électriques utilisés dans les centrales nucléaires. L'objectif du projet est de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation des câbles électriques et, en particulier, de leur isolant électrique en environnement nucléaire. Le but étant, *in fine*, d'établir à la fois une méthodologie expérimentale applicable sur site pour la qualification des câbles, et un modèle de prédiction de la durée de vie des câbles électriques en place, permettant ainsi aux exploitants des centrales nucléaires d'avoir une meilleure gestion des risques.

Si le design des câbles électriques peut varier en fonction de la tension électrique appliquée ou de leur fonction, de manière générale, ils sont constitués de trois principaux composants : le conducteur, l'isolant et la gaine externe. Tandis que le premier est un métal conducteur (e.g. cuivre ou aluminium), les deux autres sont des polymères. En environnement nucléaire, les câbles électriques sont sujets à deux types d'exposition : température et irradiation. Or, dans de telles conditions, les composants les plus vulnérables sont ceux en polymères, qui sont particulièrement sujets au phénomène d'oxydation. Tandis que la gaine externe va surtout permettre la protection des composants internes du câble de l'environnement extérieur, l'isolant est, quant à lui, essentiel au bon fonctionnement du câble électrique. C'est pourquoi, dans l'étude de la durabilité des câbles électriques, l'attention est en particulier portée sur l'isolant électrique.

Le phénomène d'oxydation est la principale cause de la dégradation des polymères. Il s'agit d'un processus radicalaire en chaîne, qui peut résulter de l'instabilité intrinsèque du matériau et/ou de ses conditions d'exposition (température, rayonnements ionisants, rayonnements UV, réactifs chimiques en solutions aqueuses, etc.). Ce processus d'oxydation va induire des modifications de la structure chimique du polymère, qui vont alors avoir pour conséquence une perte des propriétés d'usage du matériau, comme ses propriétés mécaniques et diélectriques dans le cas des isolants électriques. Aussi, afin de protéger au mieux les matériaux polymères, des additifs appelés « antioxydants » sont systématiquement ajoutés dans leur formulation. Ces antioxydants jouent, en effet, un rôle clé dans la durabilité des polymères puisqu'ils interviennent directement sur le processus d'oxydation en entrant en compétition avec les réactions d'oxydation. Ainsi, dans le cas des polymères stabilisés par des antioxydants, le vieillissement oxydant du matériau pourra schématiquement être séparé en trois grandes étapes, comme montré en **Figure 0-1** : (A) la perte des antioxydants (par consommation chimique et/ou perte physique), (B) la période d'induction à l'oxydation du polymère non stabilisé, (C) la dégradation du polymère, accompagnée de la chute de ses propriétés d'usage.

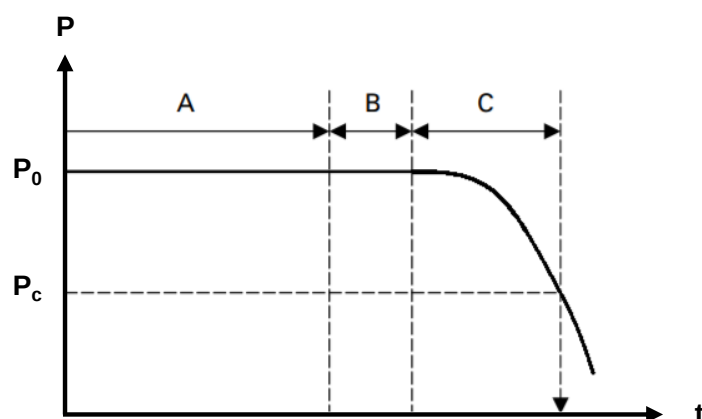


Figure 0-1 : Représentation simplifiée des différentes étapes impliquées dans le vieillissement oxydant d'un polymère stabilisé, pour une propriété P donnée en fonction du temps de vieillissement (avec P_0 et P_c les valeurs initiale et critique de P , respectivement), d'après [4].

Ainsi, si la compréhension des mécanismes de dégradation de la matrice polymère et des conséquences sur les propriétés d'usage du matériau est primordiale à la prédiction de la dégradation du matériau, les mécanismes de stabilisation du polymère par les antioxydants y jouent également un rôle majeur. Les antioxydants permettent, en effet, de retarder l'apparition de la dégradation du polymère en allongeant sa période d'induction à l'oxydation, et donc *in fine* d'allonger la durée de vie du matériau.

Dans le cadre de ce projet, la matrice polymère d'étude est un polyéthylène linéaire basse densité réticulé (XLPE), qui est un des polymères les plus utilisés dans l'isolation des câbles électriques basse tension des centrales nucléaires, ce qui est notamment dû à sa facilité de mise en œuvre, son coût relativement bas, et ses propriétés mécaniques et diélectriques favorables pour ce type d'utilisation [5,6]. Ici, en particulier, ce polyéthylène linéaire basse densité est réticulé par voie « silane » (noté Si-XLPE), qui est une technique connaissant aujourd'hui un engouement croissant, notamment dans le secteur de la câblerie et de la tuyauterie. Une des principales particularités de cette voie de réticulation tient dans la nature des liens de réticulation, qui sont dans ce cas des liaisons siloxane (Si-O-Si), et non pas des liaisons simples C-C comme dans le cas des réticulations sous irradiation ou par l'utilisation de peroxydes.

Afin de mener à bien l'objectif du projet, la stratégie générale employée repose sur une analyse expérimentale multi-échelle et multi-technique du vieillissement oxydant, à la fois de la matrice Si-XLPE seule, et stabilisée par des antioxydants. Ainsi, comme mentionné précédemment, et qui sera davantage développé dans le chapitre bibliographique suivant, les modifications des propriétés d'usage (e.g. mécaniques et diélectriques) du matériau vont essentiellement être liées à l'oxydation de la matrice polymère ; tandis que les antioxydants vont permettre d'allonger la période d'induction à l'oxydation du polymère, et donc de retarder

l'apparition de ces dégradations. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la stabilisation du Si-XLPE par des antioxydants (i.e. étape (A) et (B) de la **Figure 0-1**) au cours de son vieillissement thermique et radiochimique. Notons toutefois qu'à travers cette étude, le vieillissement oxydant de la matrice polymère seule a également dû être regardé dans le but d'identifier les signes d'oxydation liés essentiellement au polymère. Cependant, les mécanismes de dégradation du Si-XLPE et leurs conséquences aux échelles supérieures (i.e. étape (C) de la **Figure 0-1**) faisant l'objet de deux autres thèses, menées en parallèle de celle-ci, ils ne seront donc pas développés ici.

Dans le cadre de cette thèse, la stabilisation du Si-XLPE est étudiée par le biais de deux antioxydants couramment utilisés dans l'industrie : un phénol encombré (antioxydant primaire) et un thiodipropionate (antioxydant secondaire). Ces deux types d'antioxydants vont chacun agir sur des étapes spécifiques, et différentes, du cycle d'oxydation du polymère, et sont bien connus pour leur efficacité dans la stabilisation des polyoléfines, en particulier durant leur vieillissement thermique [7–9]. En revanche, dans le cas d'un vieillissement radiochimique, les antioxydants phénoliques, en particulier, se montreraient peu efficaces [9,10], et en pratique, ces deux types d'antioxydants sont souvent utilisés en combinaison car ils montreraient un effet de synergie [11–13]. Par ailleurs, si l'on peut aisément considérer que l'efficacité des antioxydants est essentiellement due à leur réactivité chimique, leur mécanisme d'action leur permettant de contrer les réactions d'oxydation du polymère, l'affinité des antioxydants avec la matrice polymère, et donc leur solubilité, est également primordiale. Cependant, du fait des différences de polarité entre les polyoléfines, comme le polyéthylène, et les antioxydants, les seuils de solubilité reportés à température ambiante sont en général faibles [14,15], ce qui peut mener, en fonction des conditions de stockage et/ou d'utilisation du matériau, à une séparation de phase des antioxydants en excès, avec en particulier une recristallisation de ces derniers en surface et/ou au sein de la matrice polymère [16–19]. Par ailleurs, s'il est aisément admis que les antioxydants solubilisés dans la matrice polymère vont pouvoir réagir efficacement à travers diverses réactions de stabilisation, le comportement et la participation potentielle à la stabilisation des antioxydants en excès sont moins clairs. Selon certains auteurs, durant le vieillissement oxydant, les antioxydants en excès, qui se présenteraient notamment sous la forme de nodules cristallisés au sein du polymère, pourraient par exemple agir en tant que réservoir d'antioxydants, et donc a priori avoir un effet bénéfique sur la stabilisation [9,20]. Selon d'autres auteurs, en revanche, les antioxydants en excès quitteraient surtout le polymère par exsudation [21,22].

Finalement, si plusieurs études ont été réalisées sur la stabilisation des polymères, dans le cas où les antioxydants sont considérés comme étant totalement solubilisés dans la matrice polymère, peu d'auteurs semblent s'être intéressés au cas où une partie de ces antioxydants

serait insoluble. Pourtant, en fonction des concentrations initiales incorporées, de la solubilité de l'antioxydant dans le polymère, et des conditions de stockage et/ou d'utilisation, une séparation de phase peut aisément se produire. Et dans ce cas, le devenir des antioxydants en excès reste à étudier à l'échelle moléculaire, en particulier en terme de réaction de stabilisation et de perte physique, mais aussi aux échelles supérieures, qui pourraient potentiellement se voir impactées par une telle séparation de phase.

L'objectif de cette thèse sera ainsi de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de stabilisation d'un Si-XLPE par deux types d'antioxydants : un phénol encombré et un thiodipropionate. Nous proposerons en particulier une méthodologie expérimentale permettant la détection, la quantification, mais aussi l'identification de l'état physique (dissous dans le polymère ou cristallisés) des antioxydants au sein des polymères stabilisés. A l'aide de cette méthodologie, nous tenterons alors d'élucider la distribution des antioxydants dans le polymère en fonction de leur concentration. Puis, par le biais d'expériences de vieillissement accéléré, nous tenterons d'élucider le comportement (i.e. consommation chimique et perte physique) des antioxydants, solubles et insolubles, durant le vieillissement oxydant du polymère stabilisé. Enfin, nous aborderons les conséquences du comportement des antioxydants au cours du vieillissement oxydant du matériau sur les propriétés diélectriques de ce dernier, qui sont fortement liées à la composition chimique du polymère, et en particulier aux espèces polaires [23].

Ce manuscrit de thèse se divisera en six principaux chapitres :

- Le **Chapitre I** sera consacré à un état de l'art sur le polyéthylène réticulé par voie silane, de sa synthèse à son vieillissement oxydant en environnement nucléaire. Nous dresserons d'abord un bilan sur les connaissances actuelles sur les mécanismes et les conséquences de la radio- et thermo-oxydation du Si-XLPE, étendue au polyéthylène non réticulé et réticulé selon d'autres voies, qui ont été davantage étudiés dans la littérature. Nous aborderons ensuite les mécanismes de stabilisation et de perte physique liés aux antioxydants, où nous verrons que plusieurs zones d'ombre semblent encore subsister, comme préalablement mentionné. Puis, nous verrons différentes approches utilisées dans la littérature pour la prédiction de la durée de vie des polymères.
- Le **Chapitre II** sera consacré à une description des conditions de vieillissement accéléré appliquées, ainsi que des différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour le suivi du vieillissement oxydant des matériaux aux différentes échelles d'étude. Les différents matériaux d'étude seront ensuite détaillés à travers leur caractérisation physico-chimique initiale, qui nous a, en particulier, été nécessaire afin de bien connaître la composition chimique initiale (antioxydant) des matériaux qui nous ont été fournis.

Les chapitres suivants sont constitués d'articles, rédigés en anglais, qui sont déjà publiés, ou en vue de l'être, dans différentes revues scientifiques à comité de lecture.

- Le **Chapitre III** se compose de deux articles complémentaires, tous deux publiés dans le journal « Polymer Degradation and Stability », dont les références sont [24,25]. Ce chapitre se focalisera sur l'élucidation de la distribution et de la microstructure initiale des antioxydants dans la matrice polymère d'étude, en fonction de la concentration en antioxydant incorporée. A travers cette étude, menée sur l'antioxydant phénolique, une méthodologie expérimentale générale sera établie, permettant la détection, l'identification de l'état physique des antioxydants (i.e. dissous ou cristallisés), mais également leur quantification. Nous verrons aussi que le phénomène de polymorphisme (i.e. modification de la forme cristalline) des cristaux d'antioxydant peut intervenir lors du vieillissement des polymères stabilisés, résultant, entre autre, en une modification significative de la signature infrarouge de l'antioxydant. A travers cette étude, nous verrons également les prémices d'un rôle potentiel des cristaux d'antioxydant sur la stabilisation du polymère au cours de son vieillissement thermique.
- Le **Chapitre IV** se compose d'un article, publié dans le journal « Polymer Degradation and Stability », dont la référence est [26]. Ce chapitre s'intéressera au vieillissement thermique sous air du Si-XLPE stabilisé par l'antioxydant thiodipropionate. Pour ce matériau modèle, très peu d'antioxydants en excès (i.e. cristallisés) sont initialement détectés, il s'agit donc du cas d'étude le plus « simple », où seuls des antioxydants dissous sont considérés. Le suivi expérimental de la disparition des antioxydants à travers leur consommation chimique et leur perte physique sera réalisé à travers la méthodologie expérimentale préétablie dans le Chapitre III. A partir de ces résultats expérimentaux, un modèle cinétique de perte des antioxydants sera établi, à travers lequel les constantes cinétiques permettant de calculer la vitesse de perte physique par évaporation et de consommation chimique de l'antioxydant seront estimées. En particulier, une nouvelle approche cinétique sera explorée pour estimer la constante de vitesse de la consommation chimique de l'antioxydant.
- Le **Chapitre V** se compose d'un article soumis dans le journal « Polymer Degradation and Stability » avant l'envoi du manuscrit de thèse aux rapporteurs. Ce chapitre s'intéressera au vieillissement thermique sous air du Si-XLPE stabilisé par un excès d'antioxydant phénolique. Dans ce cas, le matériau modèle d'étude contient une concentration supérieure au seuil de solubilité déterminée dans le Chapitre III. Pour ce matériau, une proportion non négligeable des antioxydants se trouve donc initialement sous forme de cristaux exsudés en surface. Comme lors de l'étude de la stabilisation par l'antioxydant thiodipropionate, le suivi de la disparition des antioxydants au cours du vieillissement sera effectué à travers la

méthodologie expérimentale préétablie dans le Chapitre III. En parallèle de ce matériau modèle, le vieillissement à 130 °C sous air, à la fois des cristaux d'antioxydant phénolique (poudre commerciale) et d'un film de Si-XLPE stabilisé avec 0,6 wt% du même antioxydant phénolique, seront étudiés. Ces matériaux complémentaires permettront ainsi de regarder à la fois le comportement des antioxydants cristallisés, mais aussi celui des antioxydants dissous dans la matrice, au cours du vieillissement thermo-oxydant. A travers ces travaux, le comportement et le rôle des antioxydants initialement en excès (cristaux) sur la stabilisation du polymère au cours de son vieillissement thermo-oxydant seront en particulier discutés.

- Le **Chapitre VI** se compose d'un article co-écrit avec un partenaire du projet TeaM Cables, publié dans le journal « IEEE Access », dont la référence est [27]. Ce chapitre s'intéressera aux conséquences du comportement des antioxydants durant le vieillissement oxydant du matériau stabilisé sur ses propriétés diélectriques. Ce travail, effectué en collaboration avec un des partenaires du projet Européen, sera réalisé à travers l'étude du matériau industriel (i.e. isolant de câble électrique stabilisé avec la combinaison des deux antioxydants) lors de son vieillissement radio-oxydant à l'aide de plusieurs analyses physico-chimiques et diélectriques. A l'aide des analyses physico-chimiques, nous verrons notamment que si l'oxydation du polymère n'est pas encore détectée, des évolutions de la structure des antioxydants sont en revanche observées. En particulier, nous verrons que l'exsudation des antioxydants à la surface de l'isolant durant le vieillissement de ce dernier semble avoir pour conséquence une augmentation des pertes diélectriques du matériau.

Enfin, dans une dernière partie, nous conclurons en faisant le bilan des résultats obtenus dans cette thèse et nous dresserons des perspectives de recherche à cette étude.

Références

- [1] J. Conti, P. Holtberg, J. Diefenderfer, A. LaRose, J.T. Turnure, L. Westfall, International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040, USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis, 2016.
- [2] I. A. E. Agency, Management of life cycle and ageing at nuclear power plants, (2004).
- [3] TeaM Cables H2020 Euratom research project, TeaM CABLES.
- [4] R.K. Rowe, H.P. Sangam, Durability of HDPE geomembranes, *Geotext. Geomembr.* 20 (2002) 77–95.
- [5] G.L. Oliveira, M.F. Costa, Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 4593–4599.
- [6] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked Polyethylene, *Indian J. Chem. Technol.* 11 (2004) 853–864.
- [7] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [8] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation, *Tech. Ing.* (2012).
- [9] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [10] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 136–143.
- [11] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publications, 2009.
- [12] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin, Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 503–509.
- [13] S. Al-Malaika, Oxidative degradation and stabilisation of polymers, *Int. Mater. Rev.* 48 (2003) 165–185.
- [14] J.Y. Moisan, Solubilité des additifs du polyéthylène: Méthodes et résultats, *Eur. Polym. J.* 19 (1983) 1127–1130.
- [15] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 3543–3555.
- [16] T.G. Ryan, P.D. Calvert, N.C. Billingham, The Distribution of Additives and Impurities in Isotactic Polypropylene, in: *Stab. Degrad. Polym.*, American Chemical Society, 1978: pp. 261–272.
- [17] N. Médard, A. Benninghoven, D. Rading, A. Licciardello, A. Auditore, T.M. Duc, H. Montigaud, F. Vernerey, C. Poleunis, P. Bertrand, Antioxidant segregation and crystallisation at polyester surfaces studied by ToF-SIMS, *Appl. Surf. Sci.* 203–204 (2003) 571–574.
- [18] J. Saunier, V. Mazel, C. Aymes-Chodur, N. Yagoubi, Blooming of Irganox 3114® antioxidant onto a medical grade elastomer. Impact of the recrystallization conditions on the antioxidant polymorphism, on the film wettability and on the antioxidant leachability, *Int. J. Pharm.* 437 (2012) 89–99.
- [19] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, *Tech. Ing.* (2005).
- [20] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 2004–2014.
- [21] P.D. Calvert, N.C. Billingham, Loss of additives from polymers: A theoretical model, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 357–370.
- [22] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois, Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction, *Polym. Degrad. Stab.* 40 (1993) 399–409.
- [23] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [24] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 171 (2020) 109046.
- [25] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical analysis of a silane-grafted polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. Proposal of a microstructural model, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021) 109453.
- [26] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiopropionate antioxidant, *Polym. Degrad. Stab.* 181 (2020) 109276.
- [27] S.V. Suraci, D. Fabiani, A. Xu, S. Roland, X. Colin, Ageing Assessment of XLPE LV Cables for Nuclear Applications Through Physico-Chemical and Electrical Measurements, *IEEE Access*. 8 (2020) 27086–27096.

Chapitre I : Etude bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre bibliographique vise à établir un état de l'art sur le polyéthylène réticulé par voie silane (Si-XLPE) pour une application en tant qu'isolant de câbles électriques, de sa synthèse à son comportement à long terme en environnement nucléaire. Ce chapitre est composé de six sous-parties.

La première partie consiste en une brève description des câbles électriques, et en particulier, ceux utilisés dans les centrales nucléaires. La deuxième partie sera ensuite consacrée à la description des principales méthodes de réticulation du polyéthylène (PE), dont la voie silane, qui est la voie utilisée dans cette étude. Suite à cela, une description des propriétés générales du Si-XLPE sera faite, en comparaison notamment avec le PE non réticulé et le PE réticulé selon d'autres voies. La quatrième partie sera, quant à elle, dédiée au vieillissement thermique et radiochimique du Si-XLPE, étendue au PE non réticulé et au PE réticulé selon d'autres voies, qui ont été davantage étudiés dans la littérature. Nous y aborderons notamment les mécanismes de thermo- et radio-oxydation et les conséquences, aux différentes échelles d'analyse, du processus d'oxydation. Nous verrons ensuite, dans une cinquième partie, la stabilisation des polymères par des antioxydants, avec notamment les mécanismes de stabilisation connus liés à chaque famille d'antioxydant, mais aussi les mécanismes de perte physique des antioxydants. Enfin, dans une dernière partie, nous aborderons les approches utilisées pour la prédiction de la durée de vie des polymères, en commençant par la plus empirique et en terminant par la plus complexe.

2. Câbles électriques

En moyenne, au sein de chaque unité de centrale nucléaire, environ 25 000 câbles électriques y sont installés, soit à peu près 1 500 km de câbles [1]. Ces derniers y assurent à la fois l'alimentation et le contrôle des équipements. Ainsi, si les différents composants de la centrale nucléaire étaient comparés aux organes d'un corps humain, les câbles électriques représenteraient, quant à eux, les nerfs et vaisseaux sanguins de ce dernier. Une panne dans le circuit électrique, liée par exemple à la rupture d'un câble, pourrait alors bloquer la circulation des informations et engendrer une perte de contrôle de la centrale nucléaire.

De manière générale, les câbles électriques sont constitués de trois principales couches coaxiales, comme représenté en **Figure I-1**. Au centre, se trouve le conducteur, qui permet le

transport de l'électricité le long du câble. Autour de ce dernier, se trouve l'isolant, qui forme une couche protectrice autour du conducteur pour l'isoler électriquement. Puis, il y a la gaine externe, dont le rôle principal est de protéger les composants internes du câble contre les agressions de l'environnement externe. Tandis que le conducteur est en général constitué de cuivre ou d'aluminium, les deux autres composants sont, quant à eux, généralement composés des matériaux polymères. Or, les polymères sont des matériaux particulièrement sensibles à l'oxydation. Ce phénomène d'oxydation, qui peut être initié par différentes voies (présence d'impuretés, température, irradiation, UV, etc.), induit une modification de la composition chimique, de la structure macromoléculaire et de la morphologie cristalline du polymère. Ces modifications chimiques vont ensuite, *in fine*, résulter en une perte générale des propriétés d'usage du matériau (propriétés mécaniques, diélectriques, etc.), pouvant, par exemple, conduire à la fragilisation mécanique, ou au claquage diélectrique du câble.

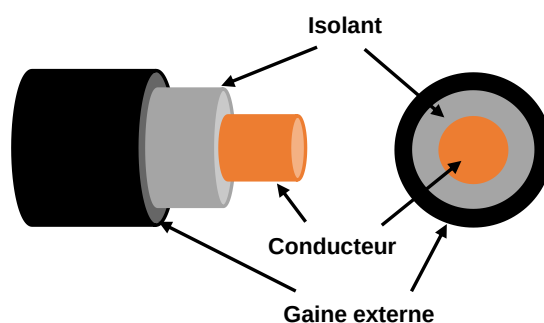


Figure I-1 : Représentation schématique d'un câble électrique.

Il existe trois catégories de câbles électriques dans les centrales nucléaires, appelées K1, K2 et K3. La catégorie dépend de la fonction et localisation des câbles électriques dans la centrale nucléaire. Si l'on considère, par exemple, les câbles électriques installés dans l'enceinte du réacteur (type K1), leur fonctionnement est requis, aussi bien en conditions normales d'usage, qu'en cas d'accident. Ces câbles doivent donc être capables d'endurer de fortes variations de température et d'irradiation. En conditions normales d'utilisation, il est typiquement considéré que ces câbles sont sujets à des températures de l'ordre de 30-50 °C et à un débit de dose de l'ordre de 0,1-1 kGy/an, représentant donc une dose cumulée au bout de 60 ans de service de l'ordre de 6-60 kGy [2]. En conditions accidentelles, dans le cas, par exemple, d'un accident de perte de réfrigérant primaire (appelé « APRP », ou « LOCA » pour « Loss Of Coolant Accident »), qui représente un des scénarii d'accident nucléaire les plus sévères, il est considéré que la température et le débit de dose peuvent augmenter jusqu'à 150 °C et 10^5 Gy.h^{-1} , respectivement [3]. La durabilité, à la fois en conditions normales et en conditions accidentelles, des matériaux constitutifs des câbles électriques, et en particulier leur isolant électrique, est donc primordiale afin d'assurer la sûreté et le bon fonctionnement des installations nucléaires. Sachant, de plus, que le remplacement des installations et/ou

équipements représente un coût relativement important, la qualification et la prédiction de la durée de vie des équipements en place représente donc également un enjeu économique et stratégique important.

Le choix de l'isolant électrique apparaît donc primordial pour le bon fonctionnement du câble électrique. Parmi les différents candidats, on retrouve le PE et ses copolymères et terpolymères, comme l'Ethylène-Propylène copolymère (EPR) ou l'Ethylène-Propylène-Diène terpolymère (EPDM), et le PEbd réticulé (XLPE). Le XLPE, en particulier, est un des matériaux les plus communément utilisés dans l'isolation des câbles électriques de basse tension des centrales nucléaires. Cela est notamment dû à sa facilité de mise en œuvre, son coût relativement bas, et ses propriétés mécaniques et diélectriques favorables pour ce type d'utilisation [4,5].

Dans la suite, nous allons nous intéresser à la réticulation du polyéthylène, qui peut se faire selon différentes voies, dont les principales sont la réticulation par irradiation, la réticulation aux peroxydes et la réticulation par la voie silane.

3. Réticulation du polyéthylène

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin très largement utilisé dans l'industrie, et ce, dans de nombreux domaines. Cette grande utilisation s'explique notamment par son coût relativement bas, sa facilité de mise en œuvre, et ses propriétés physico-chimiques attrayantes (flexibilité, poids, non toxicité, etc.). Du fait, également, de ses excellentes propriétés diélectriques, le PE est un matériau couramment utilisé dans l'isolation de câbles électriques [6]. L'utilisation du PE à haute température est cependant en général limitée à 50-70 °C du fait de son point de fusion relativement faible, c'est pourquoi il est souvent réticulé pour ce type d'utilisation [7–9].

Le phénomène de réticulation consiste en la formation de liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires, générant un réseau tridimensionnel. La réticulation du PE va ainsi permettre une meilleure stabilité thermique du polymère et permettre l'amélioration et/ou le maintien de ses propriétés mécaniques à haute température. Dans le cas du PE, il n'y a pas de groupements permettant la formation de liaisons entre les chaînes macromoléculaires, il est donc nécessaire de générer des sites réactifs afin de permettre la réticulation du polymère. Actuellement, la réticulation du PE se fait majoritairement selon trois processus : la réticulation par irradiation (électrons ou photons gamma en général), la réticulation aux peroxydes et la réticulation par voie silane. Dans les deux premiers cas, la réticulation a lieu *via* la création de liaison C-C entre les chaînes macromoléculaires du PE, tandis que dans le dernier cas, le réseau tridimensionnel est généré *via* la formation de ponts siloxane (Si-O-Si).

3.1. Réticulation par irradiation

La réticulation par irradiation est une réticulation physiquement induite, durant laquelle le polymère est irradié par des rayonnements ionisants (électrons ou photons gamma en général). L'irradiation du polymère induit le clivage radiolytique des liaisons C-H, avec la formation de radicaux libres. Ces radicaux vont ensuite pouvoir se recombinaison et ainsi former des liaisons C-C, comme représenté en **Figure I-2**.

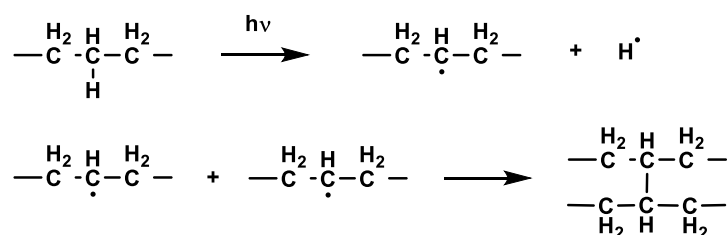


Figure I-2 : Mécanisme de réticulation du PE par irradiation.

Cette technique a pour avantage de ne pas requérir l'ajout de composé supplémentaire dans le procédé, mais aussi d'être relativement rapide. Cependant, il convient de noter que l'interaction entre rayonnements ionisants et chaînes macromoléculaires peut également provoquer le clivage des liaisons C-C, ce qui irait dans le sens opposé de la réticulation. Par ailleurs, un autre inconvénient de la réticulation par irradiation réside dans la difficulté d'obtenir un réseau homogène dans le cas d'échantillon épais (limité par la profondeur de pénétration des rayons ionisants), mais aussi des coûts importants relatifs à l'investissement initial et la maintenance liés à cette technique [10,11].

3.2. Réticulation aux peroxydes

La réticulation aux peroxydes, quant à elle, est une réticulation chimiquement induite. Comme représenté en **Figure I-3**, la réaction est amorcée par la décomposition thermique d'un peroxyde, qui génère des radicaux libres. Ces radicaux peroxyde ($\text{RO}^\bullet$) vont ensuite pouvoir réagir avec des chaînes macromoléculaires par arrachement d'un atome d'hydrogène, générant un radical alkyle. Puis, comme pour la réticulation par irradiation, les radicaux alkyles vont pouvoir se recombinaison et ainsi former des liaisons C-C.

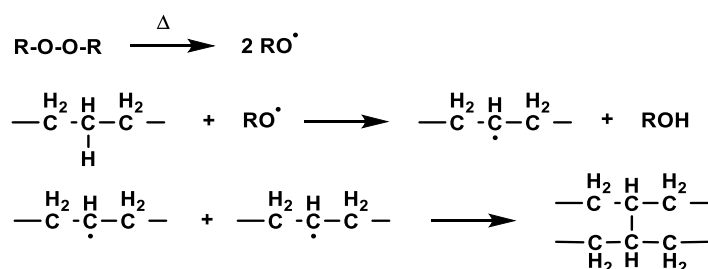


Figure I-3 : Mécanisme de réticulation aux peroxydes du PE.

Afin de pouvoir amorcer le procédé, la réticulation aux peroxydes nécessite de se placer à haute température pour permettre la décomposition thermique des peroxydes (aux alentours de 150-200 °C [5,12]). Durant le procédé de réticulation aux peroxydes, le polymère est donc à l'état fondu. Ce procédé a ainsi pour avantage de permettre l'obtention d'un réseau relativement homogène, avec des taux de gel importants. Cependant, ce procédé induit également, en général, une diminution relativement importante du taux de cristallinité du polymère, du fait qu'il soit réalisé à l'état fondu [13].

Par ailleurs, comme pour le procédé par irradiation, la réticulation aux peroxydes requiert des coûts relativement importants puisque des équipements particuliers (extrudeurs spécifiques) ainsi qu'une consommation énergétique importante sont nécessaires [10,14].

3.3. Réticulation par voie silane

La réticulation par voie silane, comme celle aux peroxydes, est chimiquement induite. Ici, en revanche, contrairement aux deux techniques précédentes, la réticulation a lieu par la formation de ponts siloxane (Si-O-Si) entre les chaînes macromoléculaires, et non plus par la formation de liaisons C-C. La réticulation du PE par voie silane consiste typiquement en deux grandes étapes : le greffage des groupements alkoxysilane (Si-OR' où R' est un groupement alkyle) sur les chaînes, et la réticulation du polymère greffé par hydrolyse/condensation des groupements alkoxysilane.

Si les deux premières techniques de réticulation (irradiation et peroxydes) ont longtemps été majoritairement utilisées pour la réticulation du PE, la réticulation par voie silane connaît aujourd'hui un engouement croissant, notamment dans le secteur des câbles et de la tuyauterie. Ce fort engouement pour la réticulation par voie silane peut s'expliquer par sa facilité de mise en œuvre et son faible coût d'investissement en comparaison aux deux autres techniques de réticulation [10,11,13]. En effet, contrairement aux deux autres techniques, la réticulation par voie silane ne requiert pas un investissement initial important puisqu'elle ne nécessite pas d'équipements spécifiques pour sa mise en œuvre. Par ailleurs, cette technique permet également une grande flexibilité au niveau du « design » des polymères. En effet, elle offre la possibilité de faire varier la structure chimique des liens de réticulation du polymère final, et donc potentiellement ses propriétés, par le choix du vinyl alkoxysilane lors du greffage [10].

3.3.1. Greffage des groupements alkoxysilane

La première étape est le greffage des groupements alkoxysilane sur les chaînes de PE. Elle consiste en une réaction radicalaire impliquant des molécules de vinyl trialkoxysilane ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OR}')_3$), ainsi qu'une faible quantité de peroxydes (ROOR) afin d'amorcer la

réaction (**Figure I-4**). Les vinyl trialkoxysilane les plus couramment utilisés pour cette réaction de greffage sont le vinyl triméthoxysilane (noté VTMS ou VTMOs, où $R' = CH_3$) et le vinyl triéthoxysilane (aussi appelé VTES, où $R' = CH_2-CH_3$) [6,15,16], tandis que pour le peroxyde, il s'agit le plus souvent du dicumyl peroxyde (noté DCP, avec $R = Ph-C(CH_3)_2$) [6,12,15,16].

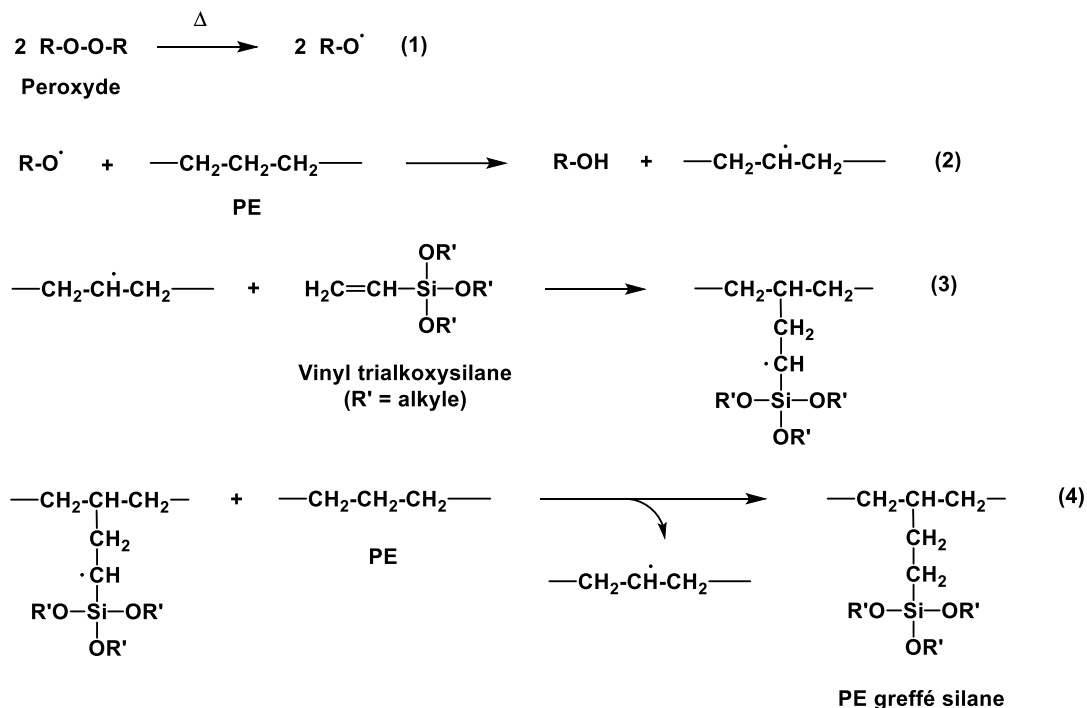


Figure I-4 : Schéma réactionnel du greffage d'un groupement trialkoxysilane sur PE, où R est généralement $Ph-C(CH_3)_2$, et R' est généralement $-CH_3$ ou $-CH_2-CH_3$.

Comme montré en **Figure I-4**, le procédé de greffage est amorcé par la décomposition thermique de peroxydes (à haute température), générant des radicaux peroxyde (1). Ces radicaux peroxyde vont alors pouvoir réagir, par arrachement d'un atome d'hydrogène, avec une chaîne de PE, générant un radical macromoléculaire de type alkyle (2). Ce dernier va ensuite pouvoir réagir avec le groupement vinyle d'une molécule de vinyl trialkoxysilane, induisant le greffage du groupement vinyl trialkoxysilane sur la chaîne de PE (3). Le radical formé va ensuite pouvoir réagir avec une autre chaîne de PE par arrachement d'H, générant un radical macromoléculaire de type alkyle (4), qui pourra de nouveau réagir avec un vinyl trialkoxysilane (3) et ainsi propager la réaction [12,14,17].

Pour une application en tant qu'isolants, les polymères réticulés utilisés ont en général un taux de gel relativement important (entre 65 et 90% en moyenne) [18]. Dans le cas d'une réticulation par voie silane, l'étape de greffage apparaît donc déterminante puisqu'un taux suffisant de groupements silane greffés sur le polymère sera nécessaire à l'obtention d'un taux de réticulation important.

Comme mentionné auparavant, l'amorçage de la réaction de greffage est réalisé par la décomposition thermique d'un peroxyde. Cependant, comme vu précédemment, les radicaux peroxydes peuvent également provoquer la formation de liaisons C-C entre chaînes macromoléculaires. Lors de cette réaction, il y a donc possiblement une compétition entre le greffage des groupement silane sur les chaînes de PE et la réticulation du PE par formation de liaisons C-C, toutes deux amorcées par la décomposition thermique des peroxydes.

Certains auteurs ont voulu déterminer l'influence des quantités de vinyl silane et de peroxydes sur l'efficacité de la réaction de greffage [6,19,20]. Ahmed et al. [19], par exemple, ont fait varier la concentration en vinyl silane (VTMOS) à concentration en peroxydes (DCP) fixe, et inversement. Les auteurs ont ensuite utilisé la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour déterminer, d'une part, le taux de silane greffé (i.e. réagi) sur un polyéthylène basse densité (PEbd) en calculant le ratio entre la bande d'absorption IR des groupements Si-OCH₃ à 1092 cm⁻¹ et celle des groupements CH₃ du PEbd à 1378 cm⁻¹ (utilisée comme bande de référence) ; et d'autre part, le taux de vinyl silane n'ayant pas réagi en calculant le ratio entre la bande IR des liaisons C=C (du vinyl silane non réagi) à 1009 cm⁻¹ et celle des groupements CH₂ du PEbd à 719 cm⁻¹ (bande de référence). Les résultats obtenus par ces auteurs sont montrés en **Figure I-5**.

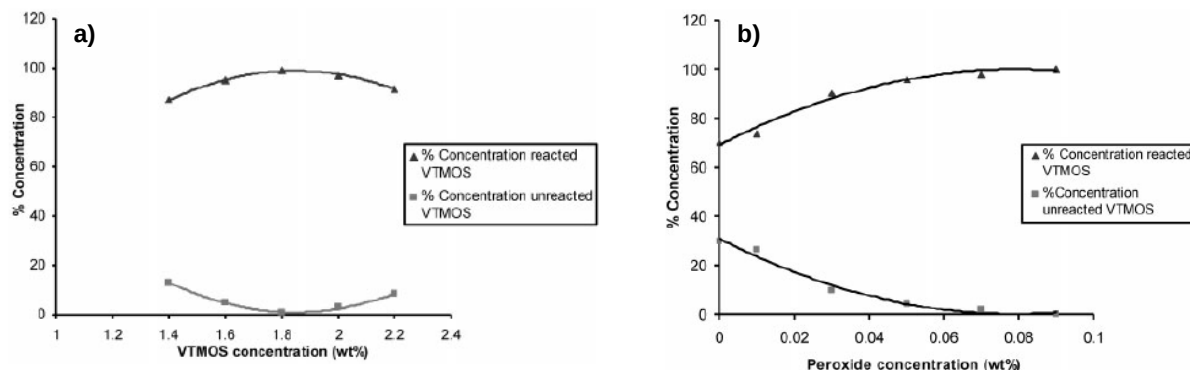


Figure I-5 : Evolution du taux de vinyl silane greffé (▲) et non greffé (■), pour un PEbd, en fonction de : a) la concentration en vinyl silane incorporée (à concentration en DCP fixe de 0,05 wt%) ; b) la concentration en peroxyde incorporée (à concentration en vinyl silane fixe de 1,8 wt%) [19].

Comme attendu, les auteurs ont observé une augmentation du ratio avec la concentration en vinyl silane, mais aussi avec la quantité de peroxyde utilisée. Ils ont cependant observé qu'un maximum semblait être atteint pour une concentration en vinyl silane de 1,8 wt%, avec une concentration en DCP de 0,05 wt%. Au-delà de cette concentration en vinyl silane, les auteurs ont observé un excès de vinyl silane n'ayant pas réagi. De même, pour les peroxydes, les auteurs ont observé une augmentation du taux de greffage avec la concentration en peroxyde (à concentration en vinyl silane fixe de 1,8 wt%) jusqu'à l'obtention d'un plateau pour une concentration en peroxyde d'environ 0,09 wt%.

Par ailleurs, selon Shieh et al. [6,15], une concentration en peroxyde trop importante n'induirait pas d'augmentation du taux de greffage de groupements silane, mais induirait, en revanche, une augmentation significative de la réticulation *via* des liaisons C-C. Pour un PEbd greffé avec 7 wt% en vinyl silane et 0,2 wt% de peroxyde, les auteurs ont en effet constaté un degré de réticulation initial (i.e. avant exposition humide) d'environ 40%, contre environ 5% pour un PEbd greffé avec 7 wt% de vinyl silane et 0,05 wt% de peroxyde.

Le ratio entre vinyl silane et peroxyde est donc primordial pour contrôler et optimiser la réaction de greffage, afin d'obtenir un taux de greffage optimal, tout en minimisant les réactions indésirables (e.g. réticulation *via* liaisons C-C). Ainsi, afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes, la concentration en vinyl silane optimale se situerait entre aux alentours de 3 wt% [12,20], tandis que pour les peroxydes, leur concentration optimale se situerait aux alentours de 0,1 wt% [6,19].

3.3.2. Réticulation silane

Une fois le PE greffé avec des groupements alcoxysilane (appelé par la suite Si-g-PE), la seconde étape consiste en la réticulation de ce dernier. Dans cette voie de réticulation, cette dernière se fait *via* la formation de ponts siloxane (Si-O-Si), qui se fait elle-même en deux étapes, comme représenté en **Figure I-6** [6,21,22]. Dans un premier temps, les groupements alcoxysilane (Si-OR) sont hydrolysés par réaction avec des molécules d'eau, formant des groupements silanol (Si-OH) (1). Les groupements silanol formés vont ensuite pouvoir réagir les uns avec les autres par une réaction de condensation pour former des ponts siloxane (2).

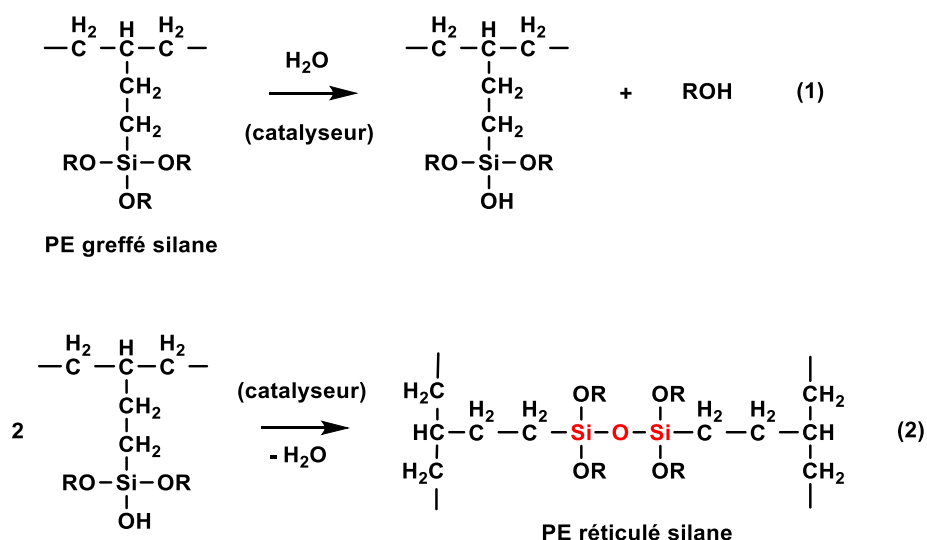


Figure I-6 : Schéma réactionnel de la réticulation du PE réticulé silane, où R est un groupement alkyle.

La réticulation du Si-g-PE ayant lieu via des réactions d'hydrolyse et condensation des groupements alcoxysilane, elle requiert la présence de molécules d'eau, qui doivent alors diffuser dans le polymère afin que la réaction d'hydrolyse puisse avoir lieu [12]. En conditions ambiantes, la réticulation du Si-g-PE est donc très lente. Afin d'accélérer cette étape, le polymère greffé est donc souvent exposé à un fort taux d'humidité et/ou à plus haute température (typiquement entre 50 et 90 °C) [5,12,23]. Cela peut être réalisé, par exemple, par immersion du polymère dans un bain d'eau ou par l'utilisation d'autoclaves.

Il est également courant d'utiliser un catalyseur dans le but d'accélérer ces deux réactions. Des composés organostanniques, comme le dibutyltin dilaurate (DBTDL), sont souvent utilisés en tant que catalyseurs [16,17,24]. L'étain permettrait en effet de catalyser les réactions d'hydrolyse et de condensation. Le mécanisme exact ne semble pas être connu, cependant plusieurs pistes ont été émises. Dans le cas du DBTDL, certains auteurs [25–27] ont proposé la formation d'un intermédiaire dibutyltin laurate hydroxide par une hydrolyse partielle du ligand laurate, ou par un échange de ligand avec une molécule d'eau, qui serait la forme active du catalyseur, comme montré en **Figure I-7**. Cet intermédiaire nucléophile réagirait alors avec un alcoxysilane, formant une liaison de type Sn-O-Si. Ce dernier réagirait ensuite avec une molécule d'eau, formant un silanol, ou réagirait avec un silanol pour former un siloxane, régénérant ainsi le catalyseur dans sa forme hydroxyde.

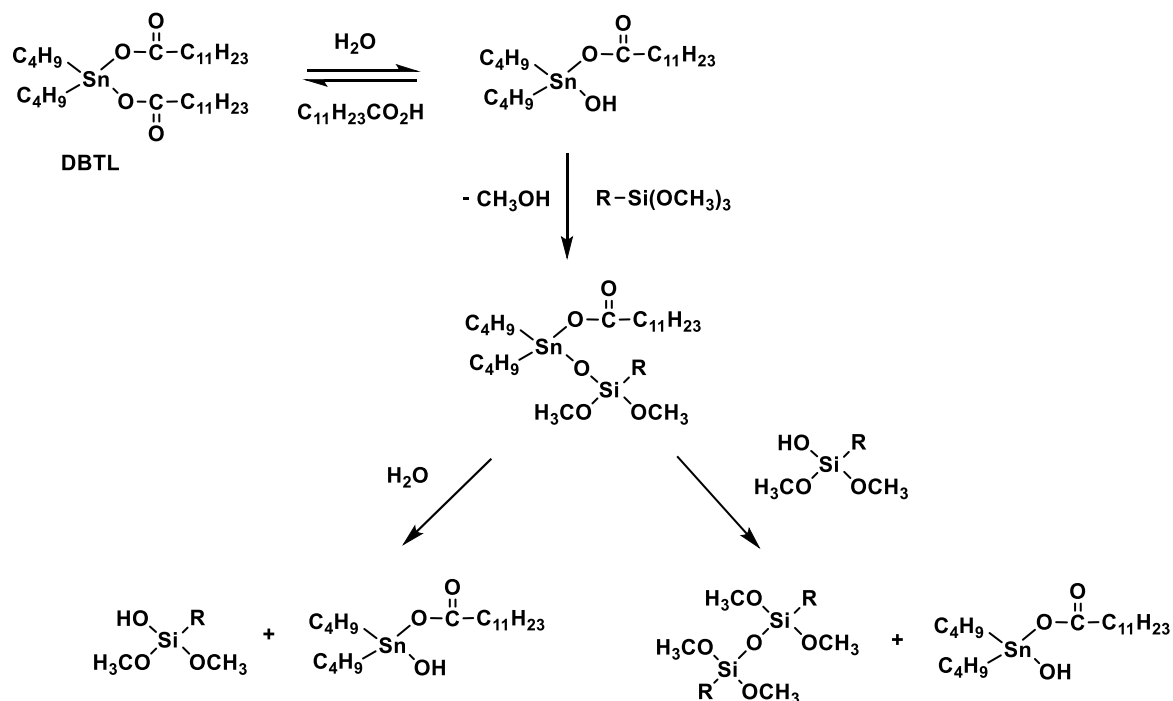


Figure I-7 : Mécanisme présumé de la catalyse par le DBTDL des réactions d'hydrolyse et de condensation de composés trialcoxysilane pour la formation de groupements siloxane [25–27].

3.3.3. Procédés de synthèse

Les deux principaux procédés de synthèse du Si-XLPE sont le procédé Sioplas® et le procédé Monosil®. Le premier, le procédé Sioplas®, développé en 1968 par la compagnie Dow Corning [28], correspond à un procédé en « deux étapes », avec une étape de greffage du vinyl silane sur le polymère et une seconde étape de réticulation par exposition à un environnement humide. Ce procédé permet ainsi de pouvoir isoler et stocker le polymère greffé silane pour une réticulation ultérieure, avec cependant un potentiel risque de réticulation prématurée durant le stockage. Le second procédé, Monosil®, développé en 1974 par BICC Limited and Establishments Maillefer SA [29], consiste, quant à lui, à un procédé en « une étape », au sens où le greffage et la réticulation se font simultanément, il n'est donc pas possible d'isoler l'intermédiaire greffé avec ce procédé.

En dehors de ces deux principaux procédés, il en existe évidemment d'autres pour synthétiser un Si-XLPE. Parmi eux, il y a, par exemple, celui impliquant, à la place du greffage de groupements alcoxysilane sur les chaînes de PE, une copolymérisation d'éthylène et de vinyl alcoxysilane [13,14,30]. Un avantage de ce dernier est qu'il ne nécessite pas l'utilisation de peroxydes, limitant ainsi le risque de réactions indésirables. L'étape de réticulation reste ensuite la même que précédemment, i.e. par hydrolyse/condensation des groupements alcoxysilane. Cependant, une des limitations de ce procédé est qu'il requiert de se placer sous haute pression pour la synthèse du copolymère éthylène-vinyl silane [30]. Ce procédé se limiterait donc uniquement à la production de copolymère avec un PEbd, tandis que pour les procédés Sioplas® et Monosil®, tous les types de PE peuvent être utilisés [14].

Après nous être intéressés aux principales voies de réticulation du PE, nous allons maintenant voir les caractéristiques du PE réticulé par voie silane à différentes échelles, que nous pourrions comparer au PE non réticulé et au PE réticulé selon les autres voies.

3.4. Caractéristiques générales du polyéthylène réticulé silane

Comme nous l'avons vu précédemment, le polyéthylène réticulé par la voie silane diffère principalement des PE réticulés par irradiation ou aux peroxydes par la nature chimique de ses liens de réticulation (Si-O-Si au lieu de C-C, respectivement). Dans cette partie, nous allons voir les conséquences, à la fois de la réticulation, mais aussi de la réticulation par cette voie silane, sur les propriétés à différentes échelles d'analyse du matériau.

3.4.1. Signature infrarouge

Comme vu précédemment, la réticulation par voie silane se caractérise par le greffage de groupements alcoxysilane (Si-OR) sur les chaînes de PE, suivi de l'hydrolyse de ces

groupements en groupements silanol (Si-OH), qui se condensent ensuite pour former des liaisons siloxane (Si-O-Si).

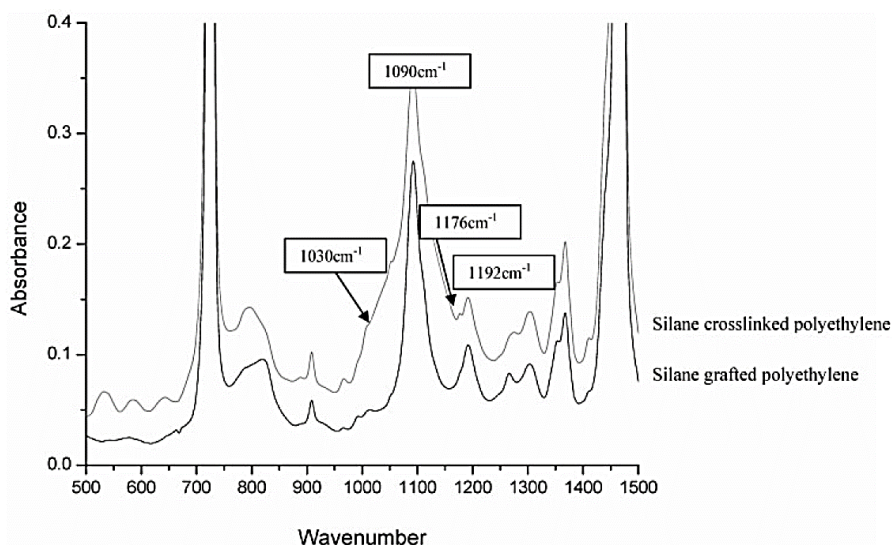


Figure I-8 : Spectres IRTF d'un PE greffé avec un vinyl triméthoxysilane, avant et après réticulation [19].

En spectroscopie IRTF, le greffage de groupements triméthoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) sur le PE entraîne l'apparition de bandes IR à 1092 cm^{-1} et 1192 cm^{-1} , caractéristiques des liaisons Si-OCH₃, mais également vers 800 cm^{-1} , caractéristique des liaisons Si-C [6,13,19]. La réticulation, quant à elle, se caractérise par la formation de liaisons Si-O-Si, et entraîne l'apparition de bandes IR caractéristiques vers $1000\text{-}1030 \text{ cm}^{-1}$ et $1130\text{-}1180 \text{ cm}^{-1}$, ce qui résulte, sur les spectres IRTF, en un élargissement de la bande IR précédente dans la région entre 1000 et 1200 cm^{-1} , comme montré en **Figure I-8**.

Notons également que la présence de bandes IR vers 3690 cm^{-1} et entre 3200 et 3400 cm^{-1} peut aussi être observée pour le Si-XLPE. Ces bandes d'absorption IR sont, en effet, dues à la vibration des liaisons Si-OH des silanols non réagis [4,31].

3.4.2. Réseau macromoléculaire

Le phénomène de réticulation entraîne la formation d'un réseau tridimensionnel, ce qui, d'un point de vue macromoléculaire, se caractérise par la formation d'un gel insoluble, avec une augmentation significative de la masse molaire moyenne. La réticulation induit ainsi une modification de la structure chimique du polymère, transformant le polymère thermoplastique initial, composé de chaînes linéaires, en un réseau tridimensionnel.

Dans le cas d'un polymère réticulé, le taux de réticulation peut être déterminé à l'aide d'un test de gonflement. Cette technique est, en effet, basée sur l'affinité d'un solvant pour solubiliser les chaînes de polymères et sur la capacité du polymère réticulé à se dilater par

absorption de solvant. Le XLPE étant partiellement réticulé, une partie (non réticulée) se solubilise dans le solvant, tandis que la partie réticulée (gel insoluble) va absorber du solvant et se dilater jusqu'à un certain degré. Pour le XLPE, un bon solvant est le p-xylène (sous reflux) [4,12,16,32,33].

Avec cette technique expérimentale, il est ainsi possible de déterminer le taux de gel (ou degré de réticulation) du polymère, ainsi que le facteur d'absorption de solvant et le taux de gonflement, en appliquant les équations suivantes :

$$\text{Taux de gel (\%)} = \frac{m_{\text{gel}}}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equation I-1})$$

$$\text{Facteur d'absorption de solvant} = f = \frac{m_{\text{sw}}}{m_{\text{gel}}} \quad (\text{Equation I-2})$$

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = \frac{m_{\text{sw}} - m_{\text{gel}}}{m_{\text{gel}}} \times 100 = (f - 1) \times 100 \quad (\text{Equation I-3})$$

Avec m_i la masse initiale de l'échantillon (i.e. avant le test de gonflement), m_{gel} la masse de l'échantillon séché après test de gonflement et séchage, et m_{sw} la masse de l'échantillon gonflé après test de gonflement.

A l'aide des théories de Flory et Rhener [34–36], il est également possible d'estimer la concentration des chaînes élastiquement actives (i.e. chaînes polymère qui participent au réseau réticulé), ainsi qu'à la masse molaire moyenne de ces chaînes entre deux nœuds de réticulation successifs. L'équation de Flory-Rhener [35] pour la détermination de la concentration en chaînes élastiquement actives (notée C) s'écrit comme suit :

$$C = -\frac{1}{V_s} \times \frac{\ln(1 - V_{r0}) + \mu \times V_{r0}^2 + V_{r0}}{V_{r0}^3 - \frac{V_{r0}}{2}} \quad (\text{Equation I-4})$$

Avec μ le paramètre d'interaction solvant/polymère de Flory-Huggins, V_s le volume molaire du solvant, et V_{r0} la fraction volumique du polymère dans le gel gonflé. V_{r0} peut s'exprimer comme suit :

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{(f - 1) \times \rho_{\text{pol}}}{\rho_{\text{sol}}}} \quad (\text{Equation I-5})$$

Avec f le facteur d'absorption de solvant, et ρ_{pol} et ρ_{sol} les densités du polymère et du solvant, respectivement.

La masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation (notée M_c), peut ensuite être estimée par la relation suivante :

$$M_c = \frac{\rho_{pol}}{C} \quad \text{(Equation I-6)}$$

Celina et George [12] ont, par exemple, utilisé cette technique pour caractériser le réseau macromoléculaire d'un Si-XLPE en fonction de la quantité de vinyl silane incorporé. Comme montré en **Figure I-9a**, les auteurs ont observé une augmentation du taux de gel, accompagnée d'une diminution du facteur d'absorption de solvant, avec la concentration en vinyl silane, jusqu'à une concentration d'environ 3 wt%, suite à laquelle il n'y a quasiment plus de variation ni du taux de gel ni du facteur d'absorption de solvant. Comme également vu précédemment (partie 3.3.1), la quantité de vinyl silane incorporée va en effet impacter le taux de greffage des groupements silane sur le PE, et donc la réticulation du matériau final, jusqu'à un certain degré, suite auquel les vinyl silanes seront en excès.

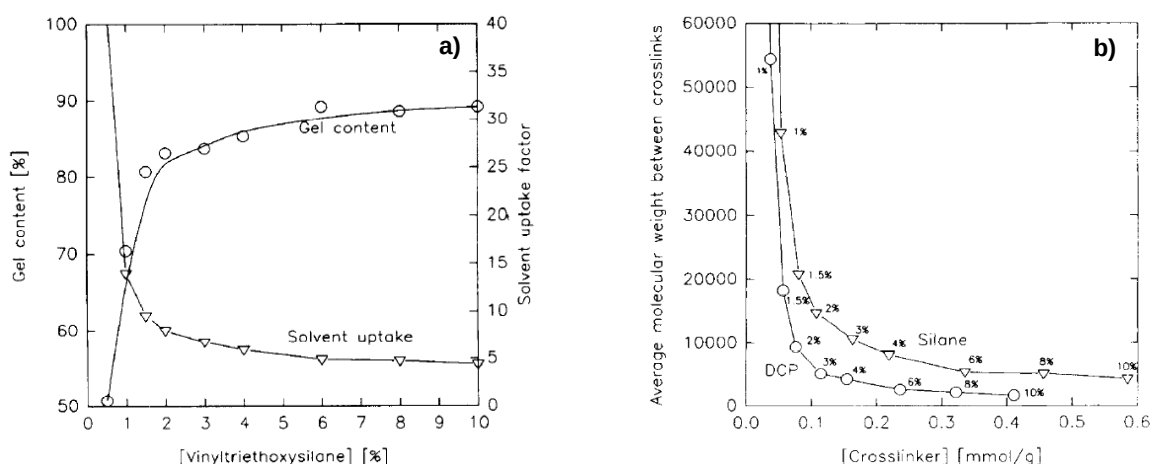


Figure I-9 : a) Evolution du taux de gel et du facteur d'absorption de solvant pour un Si-XLPE en fonction de la concentration en vinyl silane ; b) évolution de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation en fonction de la concentration en agent réticulant (peroxydes ou vinyl silane) pour des PE réticulés aux peroxydes et par voie silane [12].

Comme montré en **Figure I-9b**, les auteurs ont également déterminé et comparé les masses molaires moyennes entre nœuds de réticulation pour deux types de PE réticulés (aux peroxydes et par voie silane), dont ils ont tracé l'évolution, dans les deux cas, en fonction de la concentration en agent réticulant (peroxydes ou vinyl silane). Pour les deux types de PE réticulés, ils ont observé une diminution de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation avec la concentration en agent réticulant jusqu'à environ 3 wt%, suite à laquelle il n'y a quasiment plus de variation. Ces résultats vont donc bien dans le même sens que précédemment (**Figure I-9a**). De plus, les auteurs ont également noté que la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation est, de manière générale, plus faible pour le PE réticulé

aux peroxydes que pour le Si-XLPE, indiquant une réticulation plus importante et plus dense dans le cas du PE réticulé aux peroxydes.

Par ailleurs, dans une autre étude, Sirisinha et Chimdist [33] ont observé une diminution du degré de réticulation avec l'augmentation du taux de cristallinité initial du polymère dans le cas d'un Si-XLPE. Ainsi, la réticulation par voie silane s'effectuant à l'état solide, la diffusion des molécules d'eau nécessaires à la réaction de réticulation serait plus difficile dans la phase cristalline que dans la phase amorphe. A cela s'ajoute, selon plusieurs auteurs [12,23], une possible « séparation » au sein du Si-g-PE entre une phase riche en groupements silane (phase amorphe) et une phase pauvre en groupements silane (phase cristalline), qui apparaîtrait suite à la recristallisation suivant la réaction de greffage (qui, elle, s'effectue à l'état fondu), favorisant une réticulation majoritairement dans la phase amorphe. La réticulation ayant donc principalement lieu dans la phase amorphe, cela engendrerait la formation d'un réseau plus hétérogène avec un degré de réticulation en moyenne plus faible que celui obtenu par réticulation aux peroxydes. La réticulation du PE par voie silane donne ainsi, en moyenne, des degrés de réticulation de l'ordre de 65-80%, tandis que celle aux peroxydes va pouvoir donner des degrés de réticulation nettement supérieurs (jusqu'à 90%).

3.4.3. Microstructure

D'un point de vue structural, le PE réticulé est un polymère semi-cristallin. Cependant, le phénomène de réticulation tend à réduire la mobilité et la flexibilité des chaînes, ce qui résulte en général en une diminution du taux de cristallinité et de la température de fusion du polymère, due à une cristallisation plus difficile.

Venkatraman et Kleiner [23] ont, par exemple, étudié les propriétés d'un Si-g-PE réticulé selon différentes voies (peroxydes, irradiation, et humidité). Le taux de cristallinité en fonction du taux de gel pour chacun des échantillons a été évalué par les auteurs par calorimétrie différentielle à balayage (notée DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*). Ainsi, dans les cas où la réticulation est effectuée par irradiation ou aux peroxydes (i.e. *via* la formation de liaisons C-C), une diminution importante du taux de cristallinité est observée avec l'augmentation du taux de gel. Tandis que dans le cas de la réticulation par exposition à une atmosphère humide (i.e. *via* la formation de liaisons Si-O-Si), le taux de cristallinité ne varie quasiment pas, ou ne diminue que très peu. Cette différence, observée par plusieurs auteurs [4,13,14,23,37,38], peut s'expliquer par le fait que, comme mentionné précédemment, la réticulation par voie silane s'effectue à l'état solide et a donc principalement lieu dans la phase amorphe, la phase cristalline n'est donc a priori pas, ou très peu, affectée.

En parallèle de l'analyse par DSC, la diffraction des rayons X est également une technique souvent utilisée pour étudier la structure cristalline des polymères. Oliveira et Costa [4], ont, par exemple, utilisé cette technique pour étudier l'impact de la réticulation par voie silane sur la structure cristalline d'un PE haute densité. Comme montré en **Figure I-10**, les auteurs ont observé les deux mêmes pics cristallins caractéristiques du PE, avec des intensités relativement proches, pour le PE avant et après réticulation. Ce résultat indique donc que la réticulation par voie silane ne semble pas affecter de manière significative la structure cristalline du PE, comme également suggéré précédemment par les analyses DSC.

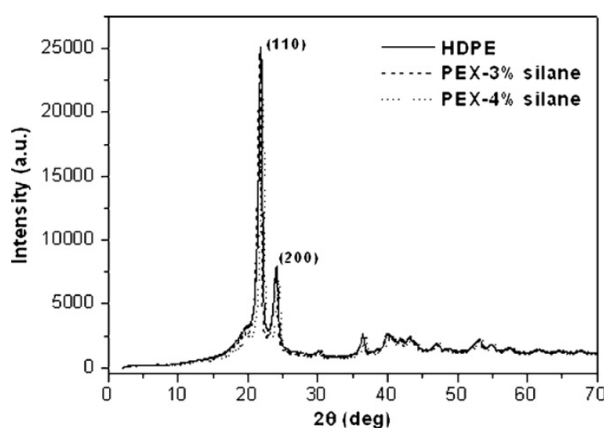


Figure I-10 : Diffractogramme des rayons X d'un PEhd non réticulé et après réticulation par voie silane avec une concentration en silane de 3% et 4% [4].

3.4.4. Stabilité thermique

La stabilité thermique du Si-XLPE a été étudiée par plusieurs auteurs par analyse thermogravimétrique (ATG) [15,16,32,39]. Sen et al. [39], par exemple, ont comparé la température maximale de décomposition ($T_{\max}$) pour un PE, un Si-g-PE et un Si-XLPE. Les auteurs ont observé un plus grand $T_{\max}$ pour le Si-XLPE que pour le Si-g-PE, lui-même plus important que pour le PE. Les auteurs ont de plus constaté que ce comportement est d'autant plus significatif sous air que sous azote. Ainsi, sous air, ils ont observé une augmentation du $T_{\max}$ allant de 417 °C pour le PE, à 450 °C pour le Si-g-PE, et 480 °C pour le Si-XLPE (avec une fraction de gel de 75%). Les auteurs ont également comparé le Si-XLPE à un PE réticulé aux peroxydes, et ont observé une meilleure stabilité thermique pour le Si-XLPE. Les auteurs attribuent cette différence de stabilité thermique par la nature des liens de réticulation. Les liaisons Si-O sont en effet des liaisons chimiques relativement fortes, avec une énergie de liaison de l'ordre de 452 kJ/mol, contre environ 350 kJ/mol pour la liaison simple C-C.

3.4.5. Propriétés mécaniques

En terme de propriétés mécaniques, la réticulation du PE résulte de manière générale en une augmentation de la résistance à la rupture [23] et une diminution de l'allongement à la

rupture [12]. Ces évolutions sont essentiellement dues à la formation du réseau tridimensionnel qui limite la mobilité des chaînes. Ainsi, Venkatraman et Kleiner [23] ont observé une augmentation de la résistance à la rupture avec le degré de réticulation pour plusieurs PE réticulés (selon différentes voies). De plus, pour un même degré de réticulation, les auteurs ont observé que le Si-XLPE montrait une valeur de résistance à la rupture supérieure aux PE réticulés aux peroxydes et par irradiation. Les auteurs ont attribué cette différence à la nature des liens de réticulation. En effet, les propriétés mécaniques vont non seulement dépendre du degré de réticulation, mais aussi de la force des liens de réticulation. Or, comme rappelé précédemment, les liaisons Si-O ont une énergie de liaison nettement supérieure à celle des liaisons C-C.

Par ailleurs, Celina et George [12] ont observé, dans le cas d'un Si-XLPE, une diminution continue de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la quantité d'agents de réticulation (vinyl silane), mais de manière moins importante que pour un même PE réticulé aux peroxydes. Les auteurs ont relié cette observation à la réticulation plus homogène et importante dans le cas de la réticulation aux peroxydes, qui induit une moindre flexibilité en comparaison à la réticulation au silane. La réticulation au silane induit en effet un réseau plus hétérogène, alternant des régions réticulées, plus rigides, avec des régions non réticulées mobiles et flexibles. De plus, dans le cas où la réticulation a lieu par voie silane, le réseau tridimensionnel est généré *via* la formation de ponts siloxane, qui sont relativement flexibles. L'énergie de rotation autour de la liaison $\text{Me}_2\text{Si-O}$ est, en effet, de l'ordre de $3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (i.e. quasiment une libre rotation), tandis que l'énergie de rotation autour des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ du PE est de l'ordre de $13,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [40], ces dernières sont donc nettement plus rigides.

Nous avons vu que la réticulation du PE implique des changements des propriétés du polymère, et ce, à différentes échelles, qui peuvent être suivies par plusieurs techniques expérimentales spécifiques. Après avoir vu les caractéristiques générales du Si-XLPE, nous allons maintenant nous intéresser à son vieillissement chimique. En environnement nucléaire, les câbles électriques sont principalement sujets à deux types de vieillissements : radiochimique (exposition à des rayonnements ionisants) et thermique (exposition à des températures plus ou moins importantes). Ainsi, dans la suite, seront traités les effets des vieillissement thermique et radiochimique sur le Si-XLPE à différentes échelles (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique). Cette étude est élargie au PE réticulé aux peroxydes et par irradiation, mais aussi au PE non réticulé, qui ont été plus largement étudiés dans la littérature [16,41–45].

4. Vieillissement chimique du polyéthylène et polyéthylène réticulé

Le vieillissement d'un matériau se traduit par une évolution, plus ou moins rapide, de la structure, de la composition, ou de la morphologie du matériau, qui va résulter en une modification des propriétés du matériau. Suivant la nature des mécanismes en jeu, on distingue en général deux types de vieillissement : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique regroupe tout processus conduisant à une modification des propriétés d'usage du matériau sans modification de la structure chimique du matériau ou de ses composants (additifs par exemple). Il peut s'agir par exemple de phénomènes d'absorption, ou de désorption, de composés (additifs, solvant, etc.) dans, ou hors, du matériau. Le vieillissement chimique, quant à lui, représente, comme son nom le suggère, tout processus impliquant la modification chimique de la structure du polymère ou d'un de ses composants. Ce phénomène peut résulter de l'instabilité intrinsèque du matériau et/ou de ses conditions d'exposition (température [46–50], rayonnements ionisants [43,51–53], rayonnements UV [54–56], réactifs chimiques en solutions aqueuses [57–59]). Ce type de vieillissement, impliquant des modifications de la structure chimique du matériau, résulte communément en une perte générale des propriétés d'usage du matériau, comme ses propriétés mécaniques ou diélectriques.

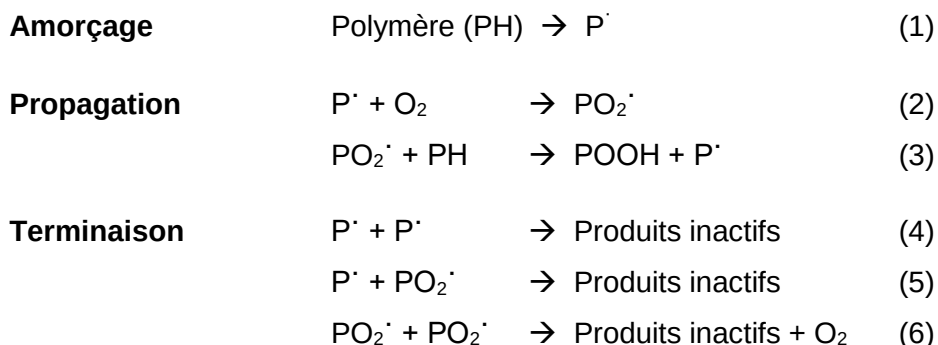
4.1. Echelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, le vieillissement thermique et radiochimique, sous air, induit des modifications de la composition chimique des matériaux, qui sont principalement dues au processus d'oxydation. Dans un premier temps, le schéma mécanistique général du processus d'oxydation établi pour un PE sera détaillé. Dans un second temps, nous verrons que ce processus d'oxydation engendre la formation de divers produits de dégradation, qui peuvent aisément être détectés par analyses physico-chimiques comme par exemple la spectroscopie IRTF, la chromatographie en phase gazeuse (GC), ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN).

4.1.1. Schéma mécanistique d'oxydation

Le polyéthylène, comme tout matériau polymère, est intrinsèquement sensible à l'oxydation, qui est l'une des principales causes de dégradation des polymères. Ainsi, la durée de vie des polymères, et en particulier des polyoléfines, est déterminée par leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation. Ce phénomène d'oxydation résulte d'un processus radicalaire en chaîne, qui peut être amorcé par divers facteurs, qui peuvent être internes (comme la présence d'impuretés) ou externes (température, irradiation, etc.). Le processus d'oxydation des

polyoléfines peut en général être décrit par le schéma « standard » établi dans les années 1940 par Bolland et Gee, qui comporte trois principales étapes [60]:



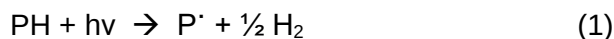
La première étape du processus d'oxydation consiste en la création des premiers macroradicaux alkyle (P $\cdot$). Cette étape d'amorçage peut être réalisée selon différentes voies, en fonction des conditions d'exposition du matériau. Ces derniers vont ensuite réagir avec des molécules de O₂ pour former des radicaux peroxydes (PO₂ $\cdot$), qui vont, par arrachement d'un atome d'H sur une chaîne macromoléculaire (PH), former une espèce hydroperoxyde (POOH), très instable. La dernière étape (terminaison) consiste alors en la formation des produits de dégradation (carbonyles, alcools, etc.) par recombinaison/dismutation des espèces radicalaires, selon divers mécanismes.

Dans la suite, chacune de ces grandes étapes sera détaillée, sachant que les processus de thermo-oxydation et de radio-oxydation diffèrent principalement par l'étape d'amorçage.

4.1.1.1. Amorçage radiochimique

Dans le cas du vieillissement radiochimique, l'amorçage est réalisé par radiolyse des liaisons, qui résulte de l'interaction entre les rayonnements ionisants (gamma, électron, etc.) et le polymère. Dans ce cas, contrairement à ce qui peut se produire en photo-oxydation par exemple, l'étape d'amorçage n'a pas de caractère sélectif. En effet, les rayonnements ionisants sont caractérisés par des énergies très élevées, de ce fait, il peut être considéré que toutes les liaisons du polymère, quelle que soit leur énergie de dissociation, seront « équivalentes » vis-à-vis de ces rayonnements de plus haute énergie. La contribution de chacune des liaisons à la réaction d'amorçage pourra donc dans ce cas être assimilée comme étant proportionnelle à leur concentration [61,62].

Ainsi, dans le cas du vieillissement radiochimique du PE, comme du XLPE, il est en général considéré que la contribution principale est celle des liaisons qui sont présentes avec la plus grande concentration, c'est-à-dire des liaisons C-H. L'étape d'amorçage dans le cas de la radio-oxydation peut donc s'écrire comme suit :



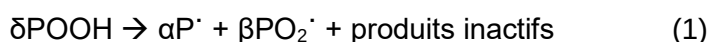
4.1.1.2. Amorçage thermique

Dans le cas du vieillissement thermique, l'amorçage est réalisé par la thermolyse des liaisons les plus faibles. Dans l'unité constitutive répétitive d'un Si-XLPE, on dénombre quatre types de liaisons : C-C, C-H, Si-C et Si-O, dont les énergies de dissociation sont respectivement de 350 kJ/mol, 390 kJ/mol, 318 kJ/mol et 452 kJ/mol [2,39,40]. Ces énergies de liaisons étant relativement élevées, l'amorçage *via* la thermolyse de ces liaisons est en général considéré comme négligeable. En revanche, si l'on considère l'énergie de dissociation des liaisons O-O des hydroperoxydes (POOH), celle-ci est nettement inférieure (de l'ordre de 150 kJ/mol) [61]. Il est donc souvent considéré que, dans le cas du vieillissement thermique, l'oxydation des polymères est amorcée par la décomposition thermique des hydroperoxydes *via* la thermolyse de la liaison O-O. Les POOH sont des espèces très instables, mais également les principaux produits de l'étape de propagation, qui peuvent être formés en très faible concentration pendant les étapes de synthèse et de mise en forme des polymères. Il est ainsi considéré que la thermo-oxydation est une « réaction radicalaire en chaîne ramifiée », c'est-à-dire une réaction en chaîne qui produit son propre amorceur (aussi appelé mécanisme en « boucle fermée ») [63]. C'est d'ailleurs ce caractère en « boucle fermée » qui expliquerait l'« auto-accélération » de la réaction d'oxydation observée à la fin de la période d'induction dans le cas du vieillissement thermique. La période d'induction est définie comme le temps requis pour amorcer la réaction d'oxydation [50].

En thermo-oxydation, les hydroperoxydes apparaissent donc comme les acteurs clé dans le processus de dégradation des polyoléfines puisqu'ils sont la source principale, par leur décomposition thermique, de formation de la plupart des produits d'oxydation détectés [64]. Dans le cas de la thermo-oxydation, il est donc nécessaire de prendre en compte, dans le schéma mécanistique général d'oxydation du polymère, une ramification tenant compte de la décomposition des hydroperoxydes.

Les hydroperoxydes peuvent en fait se décomposer soit par une voie unimoléculaire, soit par une voie bimoléculaire, comme montré en **Figure I-11**.

Au final, le processus général (bilan) de décomposition thermique des POOH s'écrit [46]:



- Avec :
- $\delta = 1, \alpha = 2$ et $\beta = 0$ dans le cas d'une décomposition unimoléculaire
 - $\delta = 2, \alpha = \beta = 1$ dans le cas d'une décomposition bimoléculaire

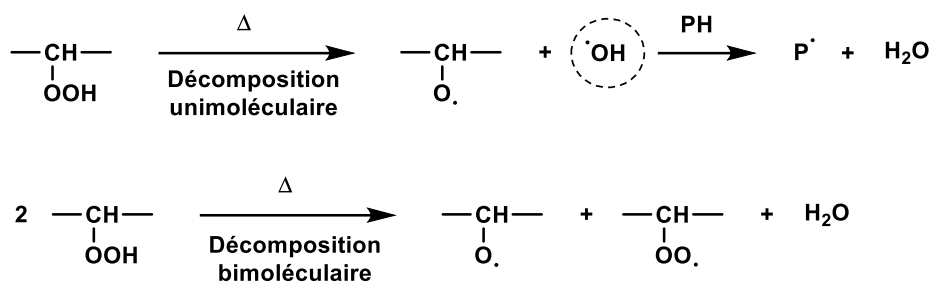


Figure I-11 : Mécanismes de décomposition thermique des POOH par voie unimoléculaire et bimoléculaire [64,65].

Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer la voie majoritaire de décomposition des POOH dans le cas des polyoléfines, comme le PE. Selon Tüdös et Iring [64], qui ont étudié le vieillissement thermique, sous air, à 160 °C d'un PE, la décomposition des hydroperoxydes serait principalement unimoléculaire. Selon ces auteurs, cette voie de décomposition permettrait d'expliquer la formation des cétones et aldéhydes détectés expérimentalement lors du vieillissement thermique du PE. Le mécanisme proposé par Tüdös et Iring est montré en Figure I-12.

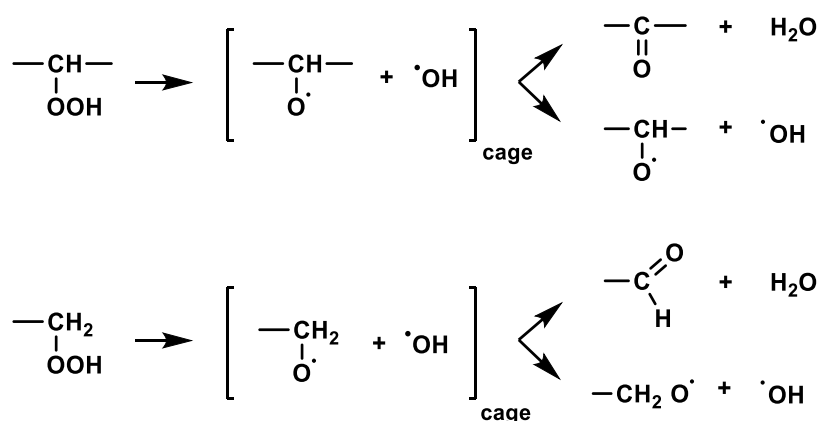


Figure I-12 : Mécanisme de décomposition unimoléculaire des POOH, selon Tüdös et Iring [64,66].

En revanche, selon d'autres auteurs, la décomposition bimoléculaire des hydroperoxydes ne pourrait être négligée, et pourrait même être prédominante aux températures inférieures à 150 °C. Selon Achimsky et al. [63], par exemple, il y aurait une compétition entre décomposition unimoléculaire et bimoléculaire des hydroperoxydes durant le vieillissement thermique. En comparant les énergies d'activation de chacune des réactions, les auteurs ont trouvé que celle de la décomposition unimoléculaire était plus élevée que celle de la réaction bimoléculaire. Selon ces auteurs, la réaction unimoléculaire serait donc prédominante à haute température, tandis que la décomposition bimoléculaire prédominerait en-dessous d'une certaine température critique T_c .

Dans une autre étude, Colin et al. [46] ont montré que la prédominance d'une réaction par rapport à l'autre, à une température donnée, peut être déterminée à partir de leurs vitesses de formation qui peuvent s'exprimer comme suit :

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

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

Où k_{1u} et k_{1b} représentent les constantes de vitesse de chacune des réactions. Ainsi, l'égalité des deux vitesses donne l'expression suivante :

$$[\text{POOH}]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} \quad (\text{Equation I-7})$$

Ainsi, selon les auteurs, lorsque la concentration initiale en POOH est inférieure à la concentration critique $[\text{POOH}]_c$, la décomposition unimoléculaire est prédominante en début d'exposition. Puis, lorsque celle-ci dépasse la concentration critique, la probabilité de rencontre des molécules de POOH augmente et la réaction bimoléculaire devient alors prédominante. En revanche, dans le cas où la concentration initiale en POOH est supérieure à $[\text{POOH}]_c$, l'amorçage est alors toujours biomoléculaire. Selon les auteurs, l'amorçage pourrait donc être unimoléculaire ou bimoléculaire au début de l'exposition, mais finirait de toute façon par être bimoléculaire au bout d'un certain temps (fini). De plus, les constantes de vitesse de réaction obéissant à la loi d'Arrhenius, les auteurs ont exprimé la concentration critique $[\text{POOH}]_c$ comme suit :

$$[\text{POOH}]_c = A \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right) \quad (\text{Equation I-8})$$

Où A est le facteur pré-exponentiel, et E_u et E_b les énergies d'activation des constants de vitesse des réactions unimoléculaire et bimoléculaire, respectivement.

E_u étant supérieure à E_b , $[\text{POOH}]_c$ est donc une fonction croissante de la température. Les auteurs en ont donc conclu qu'à des températures basses à modérées ($T < 150^\circ\text{C}$), le processus d'oxydation du PE serait essentiellement amorcé par la décomposition bimoléculaire des POOH, sachant que la concentration initiale en POOH dans un PE linéaire est en général comprise entre 10^{-5} et $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ [46,48,50].

Finalement, que ce soit par voie unimoléculaire ou par voie bimoléculaire, on observe que la décomposition thermique des POOH génère dans tous les cas des radicaux alkoxydes ($\text{PO}^\cdot$). Or, ces derniers sont très instables et réactifs. Ils pourront ainsi soit réagir avec une chaîne macromoléculaire pour donner un alcool (par arrachement d'un H), sans coupure de chaîne ;

soit subir une coupure β et former un aldéhyde, avec une coupure de chaîne. Les deux réactions sont montrées en **Figure I-13**.

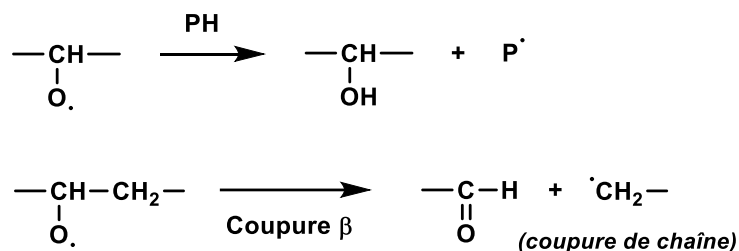


Figure I-13 : Mécanismes de réarrangement des radicaux alkoxydes [64,67,68].

En plus des alcools et aldéhydes, d'après Chien [69], les POOH seraient également susceptibles de générer des cétones, par recombinaison « dans la cage » des radicaux issus de la décomposition unimoléculaire des POOH, comme représenté en **Figure I-14**:

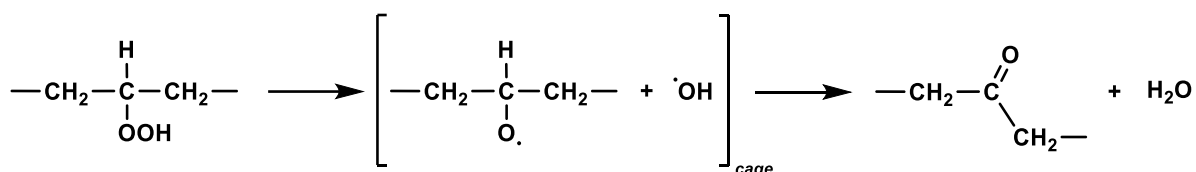


Figure I-14 : Mécanisme de formation de cétones par recombinaison « dans la cage » des radicaux issus de la décomposition thermique du polyéthylène hydroperoxyde (PEH) [69].

D'après la littérature [64,67,70], les aldéhydes seraient ensuite responsables d'une large partie des espèces carbonyles formées, leur oxydation étant relativement rapide. En particulier, selon Adams [70], les aldéhydes formeraient majoritairement des acides carboxyliques par réaction avec l'oxygène, en passant par un peracide (**Figure I-15**).

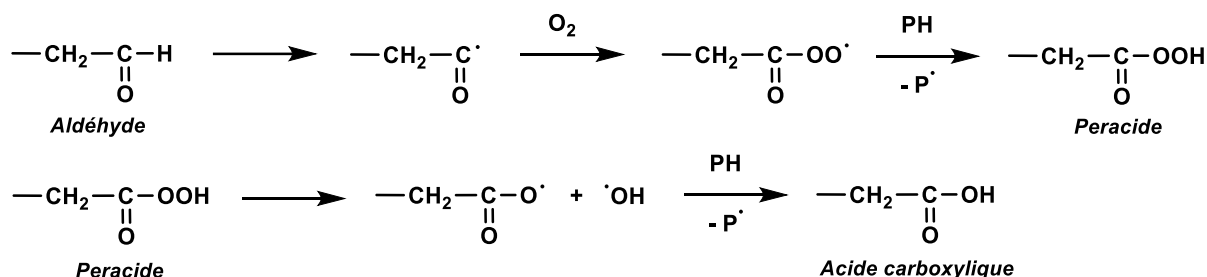


Figure I-15 : Mécanisme de formation d'un acide carboxylique à partir d'un aldéhyde, selon Adams [70].

En plus des acides carboxyliques, des γ -lactones (esters cycliques) peuvent également être générées à partir de l'oxydation des aldéhydes, et plus précisément à partir des radicaux peroxyacyles issus de l'oxydation des aldéhydes. Le mécanisme suggéré par Adams [70] est présenté en **Figure I-16**.

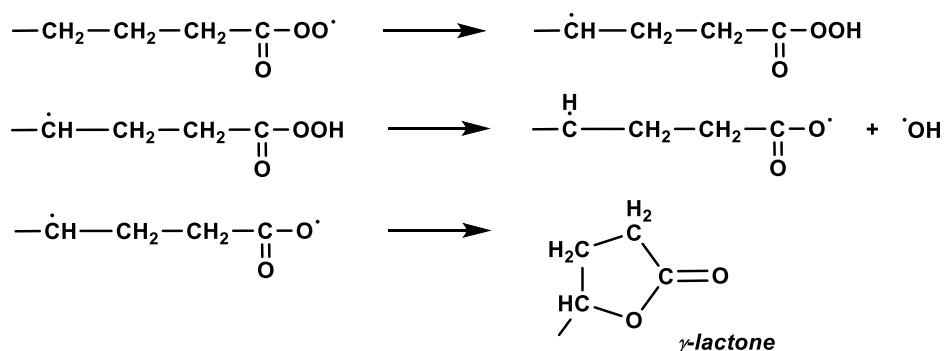


Figure I-16 : Mécanisme de formation d'une γ -lactone à partir de radicaux peroxyacyles issus de l'oxydation d'aldéhydes, selon Adams [70].

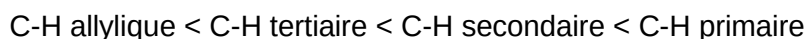
4.1.1.3. Propagation

La deuxième grande étape du processus d'oxydation est l'étape de propagation, durant laquelle de nouveaux radicaux sont générés à partir des radicaux issus de l'amorçage. Cette deuxième étape est en fait elle-même constituée de deux étapes :



La première étape (2) correspond à la réaction entre les radicaux $\text{P}\cdot$ issus de l'étape d'amorçage et les molécules d' O_2 . D'après la littérature, cette première réaction est très rapide et peu influencée par la température ou même la structure du polymère [2].

La seconde étape de l'étape de propagation (3) consiste en la réaction entre un radical peroxy ($\text{PO}_2\cdot$) et une chaîne PE, par arrachement d'un H. Cette seconde étape est substantiellement plus lente que la première (2), et dépend évidemment de l'énergie de dissociation des liaisons C-H. En fait, plus le C est substitué, plus l'énergie de dissociation de la liaison C-H est faible, sachant que la nature des substituants va également jouer sur la force de la liaison C-H adjacente. Pour un PE, on pourra ainsi classer les liaisons C-H comme suit, de la liaison C-H la moins stable à la liaison C-H la plus stable :



De cette seconde étape (3) sont générés des macroradicaux alkyles ($\text{P}\cdot$), mais aussi des hydroperoxydes (POOH), qui comme vu précédemment, sont des espèces très instables et réactives.

4.1.1.4. Terminaison

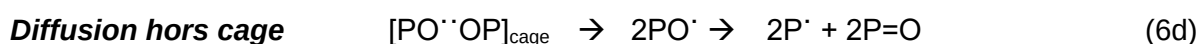
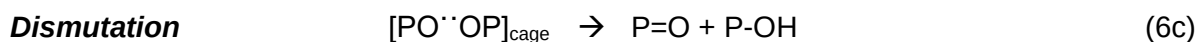
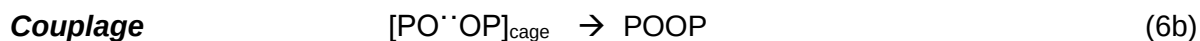
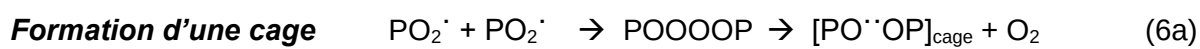
La troisième et dernière grande étape du processus d'oxydation est l'étape de terminaison. Elle correspond aux réactions de recombinaison et de dismutation des radicaux, qui génèrent

des espèces non-radicalaires et stables. L'étape de terminaison peut schématiquement être exprimée par les trois réactions qui suivent :



La prédominance relative de ces réactions de terminaison dépend non seulement de la structure du polymère, mais aussi des conditions de vieillissement. Par exemple, en conditions ambiantes (sous excès d'O₂), les radicaux peroxydes (PO₂[·]) sont en général prédominant devant les radicaux alkyles (P[·]), favorisant les réactions (5) et (6). En revanche, lorsque la concentration en O₂ est limitée, ce sont plutôt les radicaux alkyles (P[·]) qui sont en général majoritaires, favorisant alors la réaction (4).

Il a, par ailleurs, été reporté par Khelidj et al. [2], que la recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxydes (réaction 6) dans le cas d'un PE n'était pas totale, et que certaines paires de radicaux PO[·] diffusent hors de la cage. Selon ces auteurs, la réaction 6 doit donc se réécrire comme suit :



La recombinaison des radicaux peroxydes PO₂[·] va en fait d'abord générer un tétraoxyde POOOOP, très instable, qui se transforme immédiatement en radicaux alkoxydes (PO[·]) dans la cage (réaction 6a). A partir de là, trois réactions sont alors possibles : le couplage dans la cage des radicaux alkoxydes (PO[·]) en peroxyde dialkyle POOP (réaction 6b) ; la dismutation des PO[·] par un mécanisme de type Russell (**Figure I-17**) formant une cétone et un alcool (réaction 6c) ; la diffusion hors de la cage des radicaux alkoxydes (PO[·]), suivi d'une β-scission, générant des radicaux alkyles (P[·]) et des aldéhydes, comme vu en **Figure I-13**.

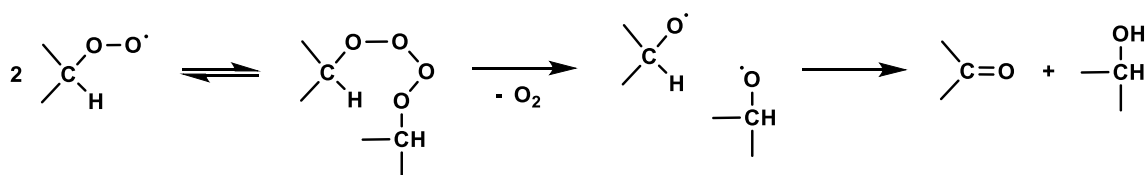


Figure I-17 : Terminaison par dismutation des PO[·] par un mécanisme de type Russell [71,72].

De plus, comme déjà vu précédemment, les aldéhydes vont ensuite pouvoir s'oxyder à nouveau pour donner des acides carboxyliques (**Figure I-15**) et/ou des γ -lactones (**Figure I-16**). Notons également que des esters peuvent aussi être formés, notamment par attaque radicalaire des radicaux alkoxy ($\text{PO}^\cdot$) sur les cétones [73,74] (**Figure I-18**).

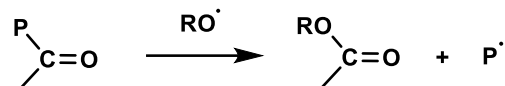


Figure I-18 : Mécanisme présumé de la formation d'un ester par attaque radicalaire d'une cétone par un radical alkoxy [73,74].

Si l'on résume, l'oxydation est un processus radicalaire en chaîne constitué de trois principales étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. La thermo- et radio-oxydation diffèrent en fait principalement par l'étape d'amorçage (i.e. création des premiers radicaux). Dans le cas de la radio-oxydation, l'amorçage a en effet lieu par radiolyse des liaisons C-H, tandis que, dans le cas de la thermo-oxydation, l'amorçage a lieu *via* la décomposition thermique des POOH. Dans ce dernier cas, une ramification correspondant à la décomposition thermique des hydroperoxydes est ajoutée au mécanisme d'oxydation. Nous avons ensuite vu que, de ce processus d'oxydation, sont générés quatre principaux types d'espèces réactives : les radicaux alkyles ($\text{P}^\cdot$), les radicaux peroxy ($\text{PO}_2^\cdot$), les radicaux alkoxy ($\text{PO}^\cdot$) et les hydroperoxydes (POOH). Ce sont à partir de ces espèces réactives que sont générés des produits d'oxydation plus stables (e.g. carbonyles, produits insaturés, alcools, etc.), comme résumé en **Figure I-19**.

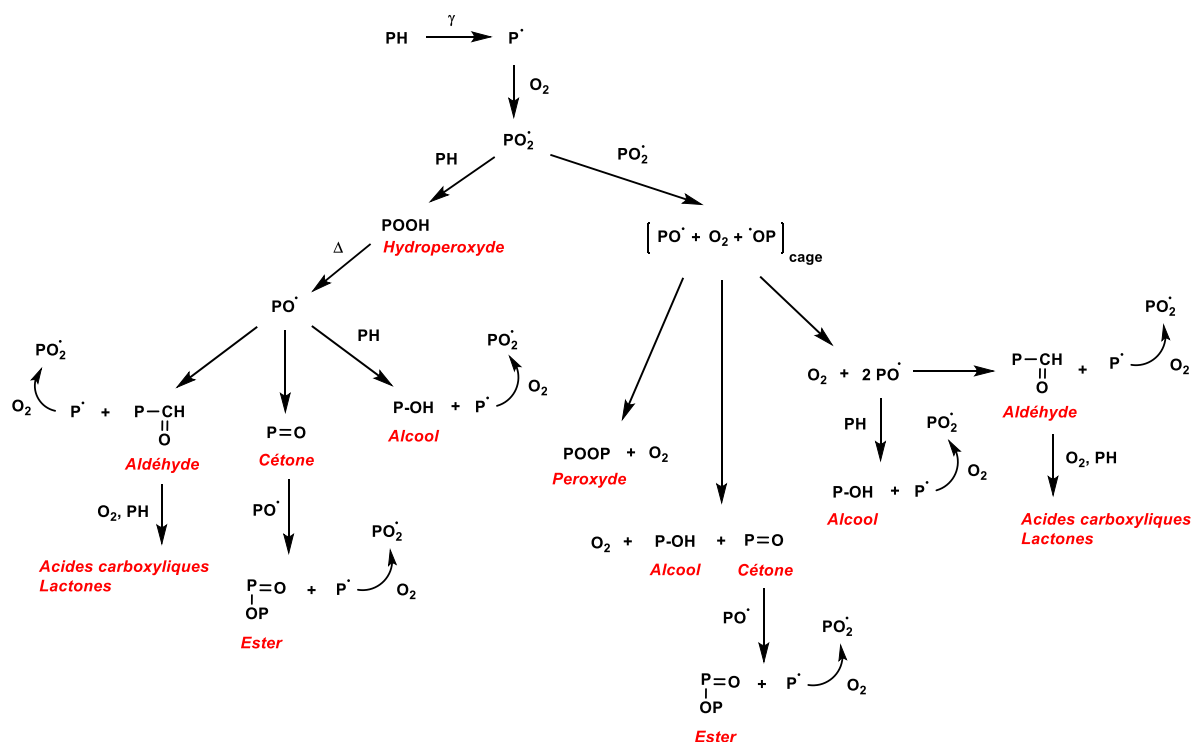


Figure I-19 : Schéma simplifié des mécanismes de thermo- et radio-oxydation d'un PE, sous air [74,75].

4.1.2. Détection des produits d'oxydation

Nous venons de voir que le processus d'oxydation, qu'il soit amorcé thermiquement ou radiochimiquement, résulte en la formation de nombreux produits d'oxydation, en particulier des hydroxyles et des carbonyles. La détection de ces produits de dégradation a été reportée par de nombreux auteurs dans le cas du PE, comme dans celui du PE réticulé [12,44,45,75–83], et ce, à la fois en vieillissement thermique et radiochimique. La technique la plus couramment utilisée pour la détection de ces produits de dégradation est la spectroscopie IRTF. Ainsi, plusieurs études sur la thermo- et radio-oxydation du PE [75,80,82–84] par spectroscopie IRTF ont montré la formation de trois principaux massifs, comme illustré en **Figure I-20**.

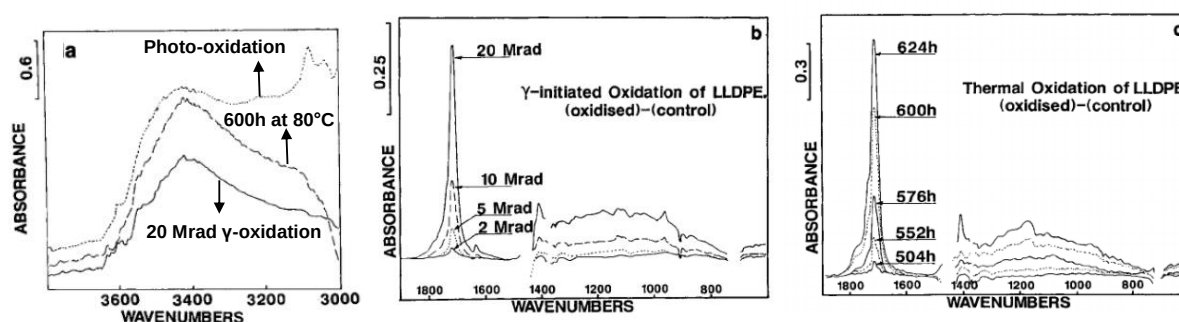


Figure I-20 : Spectres IR d'un PE : a) dans la zone d'absorption IR des hydroxyles pour trois types de vieillissement (irradiation γ , température, rayonnement UV) ; b) entre 800 et 1800 cm^{-1} au cours du vieillissement radiochimique ; c) entre 800 et 1800 cm^{-1} au cours du vieillissement thermique à 80 °C [83].

Le premier massif se situe entre 3000 et 3700 cm^{-1} , et correspond aux liaisons O-H des hydroxyles. En particulier, la large bande dont le maximum se situe aux alentours de 3400-3420 cm^{-1} est typiquement attribuée aux O-H liés (liaisons H) des alcools et hydroperoxydes, tandis que la bande plus étroite souvent observée vers 3550 cm^{-1} serait plutôt due aux O-H des hydroperoxydes non liés (ou libres) [75,82].

Le deuxième massif se situe entre 1690 et 1800 cm^{-1} avec, en général, un maximum vers 1710-1720 cm^{-1} . Ce massif correspond aux liaisons C=O des carbonyles et possède de nombreux épaulements, qui correspondent aux bandes d'absorption IR de plusieurs espèces carbonylées, comme les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les aldéhydes et les lactones. [75,80]. Les positions IR typiquement relevées pour les principaux produits carbonylés issus de l'oxydation du PE sont rassemblées dans le **Tableau I-1**.

Un dernier massif est également observé entre 800 et 1400 cm^{-1} , constitué également de plusieurs épaulements. Dans cette zone spectrale, on retrouve en général les bandes d'absorption IR des liaisons C-O des carbonyles (comme les esters et acides carboxyliques) et des hydroxyles (alcools), mais aussi les bandes d'absorption IR liées aux liaisons C-H des insaturations (C=C). Les liaisons C-O des alcools et carbonyles sont, en général, observés

entre 1000 et 1300 cm^{-1} , tandis que les C-H des insaturations sont plutôt détectées entre 850 et 1000 cm^{-1} . Notons également que les liaisons C=C des insaturations peuvent aussi être détectées aux alentours de 1630-1650 cm^{-1} [75,80].

Tableau I-1 : Position IR des principaux produits carbonylés formés lors du processus d'oxydation du PE [2,31,70,75,81,85–91].

Espèce chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})
γ -lactones	1770-1790 (élongation C=O)
Esters aliphatiques saturés	1730-1750 (élongation C=O)
Aldéhydes	1730-1740 (élongation C=O)
Cétones	1718-1720 (élongation C=O)
Acides carboxyliques	1700-1713 (élongation C=O)

Rappelons également que, comme décrit auparavant, les produits de dégradation carbonylés et hydroxylés ne sont observés que lorsque le vieillissement s'effectue sous air. Dans le cas d'un vieillissement sous vide (i.e. sous atmosphère anaérobie), il n'y a pas de signe d'oxydation, comme montré par Han et al. [78], par exemple, dans le cas d'un PEhd réticulé (**Figure I-21**).

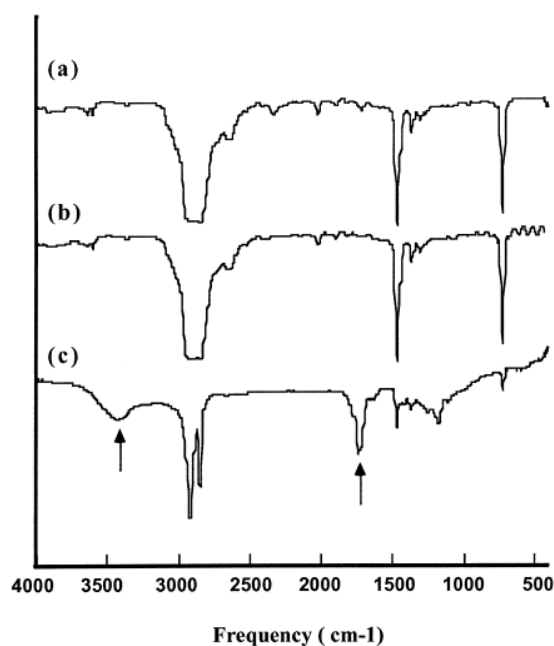
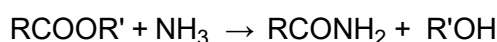
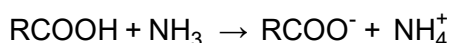


Figure I-21 : Spectres IR d'un PEhd réticulé : (a) non vieilli ; (b) après 1000 h à 150 °C sous vide ; (c) après 1000 h à 150 °C sous air [78].

Finalement, on se rend vite compte que la multitude d'espèces possibles dans des zones spectrales aussi restreintes peut rendre relativement difficile l'attribution et l'identification directe des produits d'oxydation par spectroscopie IRTF. Ainsi, pour pouvoir identifier de manière plus fiable les espèces formées, notamment pour les espèces carbonylées, le recours à des traitements chimiques sélectifs (aussi appelé dérivation chimique) est souvent employé.

Ces derniers permettent, en effet, de transformer spécifiquement certaines fonctions chimiques en d'autres, qui vont absorber à des nombres d'onde différents. Parmi les plus employés dans la littérature, on peut par exemple citer les traitements à l'ammoniac (NH_3) et au tétrafluorure de soufre (SF_4), qui vont notamment permettre la mise en évidence des acides carboxyliques [81,86,92]. Le traitement à l'ammoniac, par exemple, permet de transformer les acides carboxyliques ($\nu_{\text{C=O}} = 1700\text{-}1713\text{ cm}^{-1}$) en carboxylate d'ammonium ($\nu_{\text{C=O}} = 1550\text{ cm}^{-1}$), mais aussi les esters ($\nu_{\text{C=O}} = 1730\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) en amides primaires ($\nu_{\text{C=O}} = 1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$) par les réactions suivantes :



Par ailleurs, la spectroscopie IRTF, lorsqu'elle est utilisée en mode transmission, permet, de plus, la quantification des espèces chimiques par l'utilisation de la loi de Beer-Lambert, qui s'écrit comme suit :

$$A = \epsilon \times e \times C \quad (\text{Equation I-9})$$

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

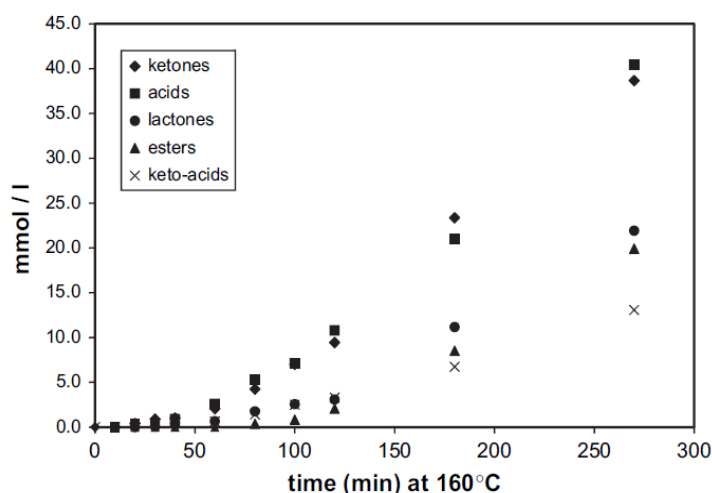


Figure I-22 : Evolution avec le temps des concentrations des différentes espèces carbonylées lors du vieillissement thermique sous air d'un film de PEbd à 160 °C [91].

Ainsi, Salvaggio [91] a déterminé la concentration des différents produits carbonylés formés lors du vieillissement thermique sous air d'un PE, en passant par une déconvolution mathématique du massif des carbonyles. Comme montré en **Figure I-22**, les auteurs ont tracé l'évolution avec le temps de vieillissement de chaque espèce, et ont notamment observé que les cétones et les acides carboxyliques semblent être les espèces majoritaires formées lors de la thermo-oxydation du PE. Dans leur étude, les auteurs ont également observé la présence

d'un temps d'induction, qui semble identique pour toutes les espèces carbonylées en question. Durant ce temps d'induction, la concentration de chaque espèce est quasi-nulle, suite à quoi une accélération de leur vitesse de formation est observée.

Cette période d'induction a également été mise en évidence par d'autres auteurs lors de la thermo-oxydation des polyoléfines [46,81,93]. Durant cette période d'induction, la vitesse d'oxydation resterait en effet très faible, expliquant les concentrations quasi-nulles de produits d'oxydation observées. Puis, au fur et à mesure que la concentration en POOH augmente et atteint une valeur maximale critique, leur probabilité d'interagir les uns avec les autres devient non négligeable. Ils peuvent alors se décomposer par voie bimoléculaire, et l'oxydation s'auto-accélère [94].

Notons également que, selon plusieurs auteurs [75,81,83,86,91,95], lors de la thermo-oxydation, mais aussi lors de la radio-oxydation du PE, les cétones seraient les espèces majoritaires formées. De plus, selon Tireau et al. [81], dans le cas de la thermo-oxydation du PE, les cétones et les aldéhydes se formeraient simultanément, ce qui irait bien dans le sens d'une réaction d'oxydation amorcée par la décomposition thermique des POOH.

Dans le cas maintenant du vieillissement thermique entre 155 et 200 °C d'un Si-XLPE, plus spécifiquement, Amato et al. [96] ont observé par spectroscopie IRTF, en plus de la formation du massif entre 1690-1800 cm^{-1} (signature IR des carbonyles), l'apparition de bandes IR supplémentaires dans la région « silane » (entre 800 et 1200 cm^{-1}). Selon les auteurs, ces bandes IR supplémentaires entre 1020 et 1090 cm^{-1} pourraient être dues à la formation de composés silane cycliques (*via* des liaisons Si-O-Si) durant le vieillissement. Les auteurs ont également noté que la formation de ces bandes IR était d'autant plus importante que la température et la durée d'exposition étaient élevées. L'augmentation de la température d'exposition permet, en effet, d'augmenter la vitesse de la réaction de condensation des silanols résiduels en siloxanes.

La spectroscopie IRTF s'avère donc être une technique très utile dans la détection des changements structuraux du polymère à l'échelle moléculaire lors du vieillissement oxydant. Mais, il existe évidemment d'autres techniques analytiques complémentaires pour déterminer et quantifier ces produits d'oxydation. Arakawa et al. [97], par exemple, ont étudié le vieillissement radiochimique du PE en utilisant la chromatographie en phase gazeuse (GC) et la Résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton. La GC est en effet très utile pour mettre en évidence la formation de gaz tels que H_2 , H_2O et CO_2 durant le vieillissement radiochimique. La RMN du proton, quant à elle, a notamment permis aux auteurs de mettre en évidence la formation d'acides carboxyliques.

Nous venons de voir les conséquences à l'échelle moléculaire du vieillissement thermo- et radio-oxydant du PE et du XLPE. En particulier, nous avons vu qu'indépendamment de l'amorçage (thermique ou radiochimique), les mêmes produits d'oxydation sont observés (avec des proportions relatives qui peuvent cependant être différentes [87]). Les principaux produits d'oxydation détectés lors du vieillissement thermique et radiochimique du PE et du XLPE sont des carbonyles et des hydroxyles, qui, comme vu précédemment, sont principalement issus de coupures β des radicaux alkoxy pour les premiers et d'arrachement d'hydrogène par les radicaux alkoxy pour les seconds. Dans le cas du Si-XLPE, nous avons vu que des bandes IR supplémentaires semblaient se former dans le cas du vieillissement thermique, supposément dues à la formation de liaisons Si-O-Si, qui peut être un signe de post-réticulation. Ces deux phénomènes, que sont les coupures de chaîne et la réticulation, vont avoir des conséquences directes sur l'échelle macromoléculaire, en particulier sur la viscosité et la masse molaire du polymère. Dans le cas d'un polymère réticulé, comme le Si-XLPE, cela va également pouvoir se répercuter sur le taux de gel et le taux de gonflement du matériau.

4.2. Echelle macromoléculaire

Au niveau macromoléculaire, les deux principales modifications structurales susceptibles d'avoir lieu sont : les coupures de chaîne « statistiques » et la réticulation. Il a ainsi été observé dans la littérature que les coupures de chaîne résultent en général en une diminution de la masse molaire et de la viscosité [45,94], et du taux de réticulation dans le cas de polymères réticulés [12]. Tandis qu'à l'inverse, la réticulation, elle, va se traduire par une augmentation de la masse molaire, de la viscosité [94] et du taux de réticulation du matériau [96].

4.2.1. Coupures de chaîne

Pour expliquer les mécanismes de coupures de chaîne, Iring et al. [67] ont étudié la thermo-oxydation de films de PE sous air à plusieurs températures, comprises entre 130 et 160 °C. Dans leur étude, les auteurs ont regardé à la fois l'évolution du nombre de coupures de chaîne avec le temps de vieillissement pour chacune des températures étudiées, mais aussi celle du nombre d'acides carboxyliques formés. Les courbes cinétiques obtenues par les auteurs pour la formation d'acides carboxyliques et du nombre de coupures de chaîne sont montrées en **Figure I-23**.

Comme on peut le voir, pour les deux grandeurs, plus la température de vieillissement est élevée, plus la vitesse de formation est grande. De plus, les courbes cinétiques de la formation des acides carboxyliques et des coupures de chaîne ont quasiment les mêmes allures. Dans

les deux cas, les auteurs ont observé un temps d'induction, qui est d'autant plus faible que la température d'exposition est élevée.

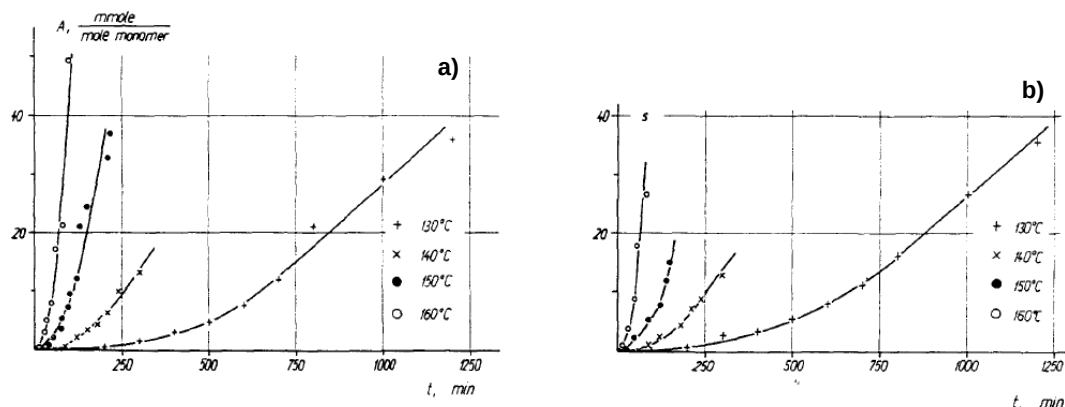


Figure I-23 : Evolution avec le temps de vieillissement du nombre : a) d'acides carboxyliques formés et b) de coupures de chaîne, par monomère durant le vieillissement thermique sous air d'un PE [67].

Puis, en traçant l'évolution des acides carboxyliques formés en fonction du nombre de coupures de chaîne, les auteurs ont alors mis en évidence une relation linéaire entre ces deux grandeurs, comme montré en **Figure I-24**. Ils en ont donc conclu que la formation des acides carboxyliques et des coupures de chaîne a lieu en même temps, et semble indépendante de la température, dans la gamme de température étudiée. Dans la partie **4.1.1.2**, nous avons en effet vu que les acides carboxyliques sont formés par oxydation des aldéhydes, qui, eux-mêmes, sont formés par β -scission (i.e. coupure de chaîne) des radicaux alkoxydes ($\text{PO}^\cdot$) issus de la décomposition des hydroperoxydes (amorçage thermique). Les résultats de Iring et al. suggèrent donc que l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques serait très rapide et que la quasi-totalité des aldéhydes formés serait consommée, ce qui pourrait expliquer leur faible détection en spectroscopie IRTF.

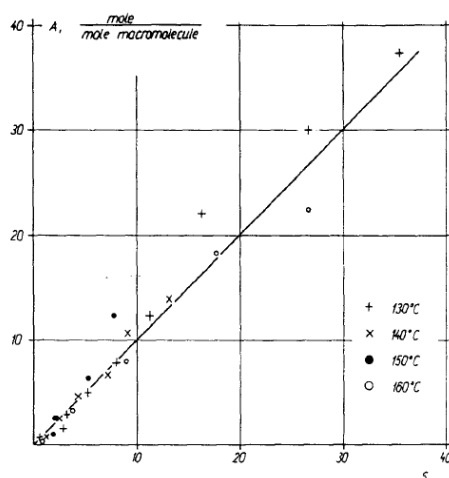


Figure I-24 : Corrélation entre nombre d'acides carboxyliques formés et nombre de coupures de chaîne, par monomère, au cours du vieillissement thermique sous air d'un PE, à différentes températures d'exposition [67].

Selon plusieurs auteurs [67,81,94], les coupures de chaîne seraient le phénomène majoritaire lors du vieillissement chimique sous air du PE. C'est également ce que Celina et George [12] ont observé lors de la thermo-oxydation sous air à 90 °C d'un XLPE, et ce, aussi bien dans le cas d'une réticulation par voie silane que d'une réticulation aux peroxydes. Les auteurs ont en effet observé une diminution continue de la fraction de gel (déterminée par un test d'extraction dans le p-xylène) avec le temps de vieillissement (**Figure I-25**).

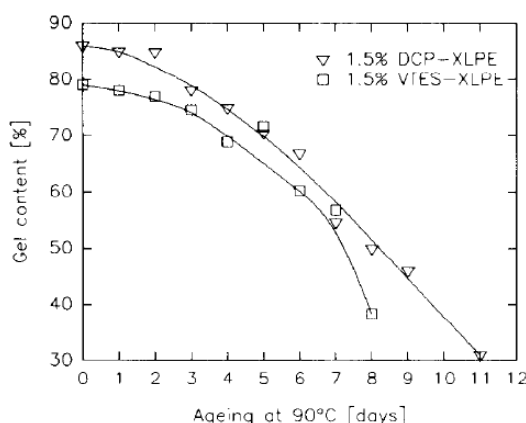


Figure I-25 : Evolution de la fraction de gel en fonction du temps de vieillissement à 90 °C, sous air, pour un XLPE réticulé par voie silane et un XLPE réticulé aux peroxydes [12].

En revanche, selon d'autres auteurs, des phénomènes de réticulation ont également lieu, et ce, simultanément aux coupures de chaîne.

4.2.2. Réticulation

Parmi les réactions possibles menant à une réticulation, il y a la formation de dialkyle peroxydes (CO-OC) à partir de la recombinaison de deux radicaux peroxydes ($\text{PO}_2\cdot$) (terminaison). La formation de ce composé a en effet été mis en évidence par Decker et al. [98] durant la radio-oxydation du PE, caractérisée par une légère augmentation de la masse molaire. Cependant, ces composés peroxydes sont relativement instables, du fait du pont peroxyde O-O, et risquent donc de se décomposer thermiquement.

Dans le cas d'un Si-XLPE, Amato et al. [96] ont observé une augmentation du taux de gel pour des échantillons vieillis à haute température (entre 150 et 220 °C), indiquant un phénomène de réticulation. Les auteurs ont également noté l'apparition de bandes IR supplémentaires dans la région silane, attribuées à des ponts siloxanes. Dans une autre étude, pour un Si-XLPE vieilli à 135 °C, Pastorek [13] a également observé une augmentation de la bande IR à 1015 cm^{-1} après 240 h d'exposition, attribuée également à la formation de liaisons Si-O-Si supplémentaires lors du vieillissement. Les phénomènes de réticulation observés par ces auteurs dans le cas de Si-XLPE semblent donc a priori être essentiellement dus à une post-réticulation et non à l'oxydation du polymère.

De manière générale, il semble que le phénomène de réticulation soit observé de manière plus significative à hautes températures, comme montré par Celina et al. [99,100] dans le cas de plusieurs polyoléfines réticulées (dont le XLPE) exposées à un vieillissement radiothermique. Les auteurs ont attribué cette tendance à une différence de mobilité des chaînes à ces différentes gammes de température, qui influencerait sur la cinétique des réactions de réticulation. En effet, aux températures faibles à modérées (typiquement en-dessous de la T_f du polymère), le polymère n'est pas (ou partiellement) à l'état fondu. La mobilité des chaînes est donc restreinte, ce qui limite les possibilités de réactions de réticulation, menant à la prédominance des coupures de chaîne. A plus hautes températures, en revanche, la mobilité des chaînes permettrait aux réactions de réticulation d'avoir lieu de manière plus significative, ce qui contrebalancerait les effets des coupures de chaîne.

Cependant, bien que le phénomène de réticulation puisse être observé, notamment dans le cas de polyoléfines réticulées exposées à hautes températures, il est en revanche généralement admis que les coupures de chaîne sont le phénomène majoritaire du vieillissement oxydant des polyoléfines [94].

Nous avons vu que les vieillissements thermique et radiochimique induisent des modifications importantes dans les structures moléculaire et macromoléculaire du polymère. Ainsi, durant le vieillissement du polymère, les principales modifications chimiques qui interviennent sont : les coupures de chaîne statistiques, les phénomènes de réticulation, et la formation de produits d'oxydation. Dans la suite, nous allons maintenant voir que ces modifications aux échelles moléculaire et macromoléculaire vont avoir un impact important sur la cristallinité et la morphologie cristalline du polymère. En effet, la structure chimique, la flexibilité des chaînes, ou encore la présence d'impuretés sont, entre autres, des paramètres qui vont jouer sur la morphologie cristalline finale du polymère.

4.3. Echelle morphologique

Dans le cas d'un PE, Assink et al. [101] ont observé par RMN ^{13}C un élargissement de la raie correspondant à la phase amorphe du polymère au cours de son vieillissement radiochimique, tandis que la raie correspondant à la phase cristalline reste quasi-inchangée (**Figure I-26a**). Les auteurs ont attribué cette élargissement de la raie de la phase amorphe à une augmentation de l'hétérogénéité de la structure locale, induite par les phénomènes d'oxydation, qui ont majoritairement lieu dans la phase amorphe. Par ailleurs, une augmentation du taux de cristallinité avec la dose d'irradiation appliquée a également été observée par ces mêmes auteurs (**Figure I-26b**), ce qui serait dû au phénomène de « chimicristallisation ». En effet, les coupures de chaîne ayant lieu dans la phase amorphe durant le vieillissement génèrent des segments de chaîne plus courts et ainsi, détruisent le

réseau d'enchevêtrement. Ces segments peuvent alors facilement migrer vers la surface des cristaux préexistants, car la phase amorphe se trouve à l'état caoutchoutique, pour se réarranger, épaissir les lamelles cristallines et ainsi, induire une augmentation de la cristallinité.

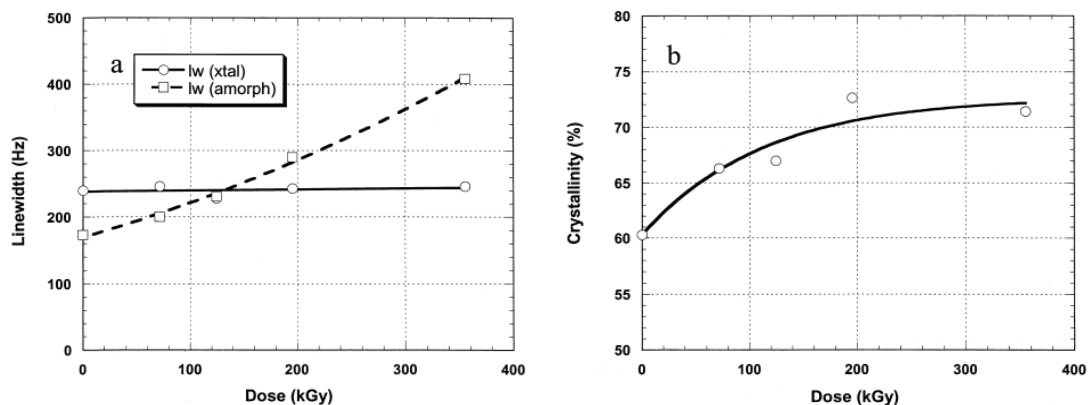


Figure I-26: Evolution a) des largeurs de raie des phases cristallines et amorphes observées par RMN ^{13}C et b) du taux de cristallinité, pour un PE (enrichi en ^{13}C), au cours de son vieillissement radiochimique sous air à une dose d'irradiation de 0,74 kGy/h à 23 °C [101].

Dans le cas du vieillissement thermique d'un Si-XLPE, Pastorek [13] a observé une différence de comportement selon la température d'exposition. En effet, lorsque le polymère est exposé à des températures inférieures au point de fusion du polymère, l'auteur a observé une augmentation de la cristallinité avec le temps d'exposition, avec notamment l'apparition d'un pic endothermique secondaire de fusion (aux alentours de 90-100 °C) sur le thermogramme obtenu par analyse DSC. Ce pic serait dû, selon l'auteur, à un phénomène de recuit. En effet, l'augmentation de la température favorise la mobilité moléculaire dans la phase amorphe, permettant aux chaînes amorphes suffisamment proches de la phase cristalline de pouvoir adopter une conformation plus stable, en cristallisant à la surface de lamelles cristallines préexistantes, ou en en créant de nouvelles, ce qui induit une augmentation du taux de cristallinité. En revanche, dans le cas où le polymère est exposé à des températures au-delà de son point de fusion, une diminution du taux de cristallinité, ainsi que des températures de fusion et de cristallisation, a été observée par l'auteur. Comme vu précédemment, le phénomène de réticulation serait alors favorisé lorsque le polymère est à l'état fondu, ce qui limiterait la cristallisation de ce dernier lors du refroidissement depuis l'état fondu et se traduirait par une diminution du taux de cristallinité du polymère.

Puis, au fur et à mesure que le vieillissement oxydant se poursuit, une chute du taux de cristallinité et du point de fusion est en général observée, associée à la dégradation du polymère. Han et al. [78], par exemple, ont observé la disparition totale du pic de fusion d'un XLPE après 1000 h à 150 °C sous air (**Figure I-27c**). En revanche, le polymère exposé à 150 °C sous vide (i.e. atmosphère anaérobique) pendant la même durée n'a quasiment pas montré

de variation au niveau de son pic de fusion par rapport au polymère non vieilli. En parallèle, les auteurs ont détecté par spectroscopie IRTF des produits d'oxydation dans le cas du polymère exposé sous air à 150 °C pendant 1000 h, ce qui n'est pas le cas pour l'exposition sous vide. L'oxydation du polymère est donc bien responsable de la chute/disparition de la cristallinité du polymère observée par les auteurs.

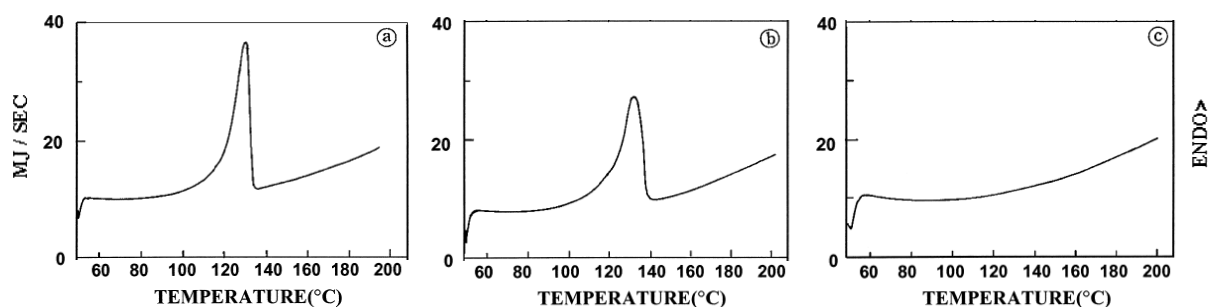


Figure I-27 : Thermogrammes DSC d'un XLPE : a) non vieilli ; b) après 1000 h à 150 °C sous vide ; c) après 1000 h à 150 °C sous air [78].

Nous avons vu que les modifications aux échelles moléculaire et macromoléculaire induisent des modifications significatives à l'échelle morphologique. Les coupures de chaîne et les réactions de réticulation ayant lieu lors du vieillissement oxydant du polymère induisent des modifications significatives de la cristallinité du polymère. Nous allons maintenant nous intéresser aux modifications ayant lieu à l'échelle macroscopique, notamment aux modifications des propriétés d'usage du matériau.

4.4. Echelle macroscopique

Dans cette partie, nous allons voir les conséquences de l'oxydation à l'échelle macroscopique. Le vieillissement oxydant des polymères se traduit en effet par une chute des propriétés d'usage du matériau. Nous allons en particulier voir les effets du vieillissement oxydant sur les propriétés mécaniques et diélectriques du PE et du XLPE.

4.4.1. Propriétés mécaniques

Dans le cas d'un XLPE, Anandakumaran et Stonkus [102] ont observé une diminution importante de l'allongement à la rupture du matériau au cours de son vieillissement thermique dans l'air entre 115 °C et 140 °C, après une période d'induction. Les auteurs ont notamment observé que cette chute de l'allongement à la rupture semble coïncider avec la formation des produits d'oxydation, mais aussi avec la diminution de la cristallinité et du taux de gel du polymère. La chute de l'allongement à la rupture est donc directement liée au phénomène d'oxydation et, en particulier, aux modifications induites aux échelles inférieures (macromoléculaire et morphologique notamment).

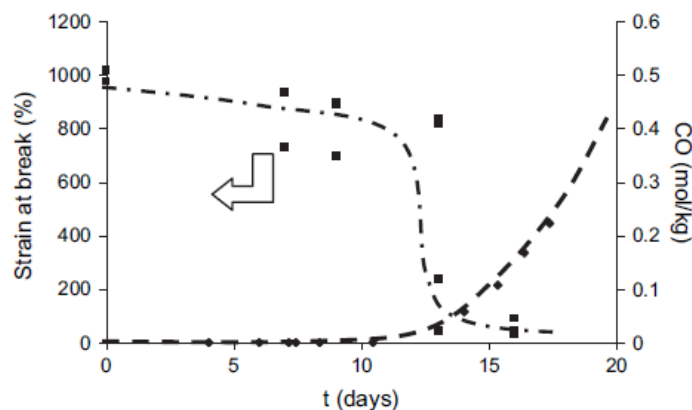


Figure I-28 : Evolution de l'allongement à la rupture (■) et de la concentration en carbonyles (♦) durant le vieillissement thermique d'un PEhd à 80 °C sous air [45].

Dans le cas de la thermo-oxydation d'un PE à 80 °C et 90 °C, Fayolle et al. [45] ont également observé une diminution de l'allongement à la rupture du matériau, qui coïncide avec la formation des espèces carbonyles liée au processus d'oxydation, comme montré en **Figure I-28**. Cependant, les auteurs ont pu observer que cette chute de l'allongement à la rupture semble intervenir pour une concentration en espèces carbonyles relativement faible (de l'ordre de $0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$), ce qui donc correspond à un degré assez faible d'avancement du processus d'oxydation. Selon les auteurs, cette diminution de l'allongement à la rupture serait due au phénomène de coupures de chaîne (échelle macromoléculaire), lesquelles induisent le phénomène de chimicristallisation (échelle morphologique).

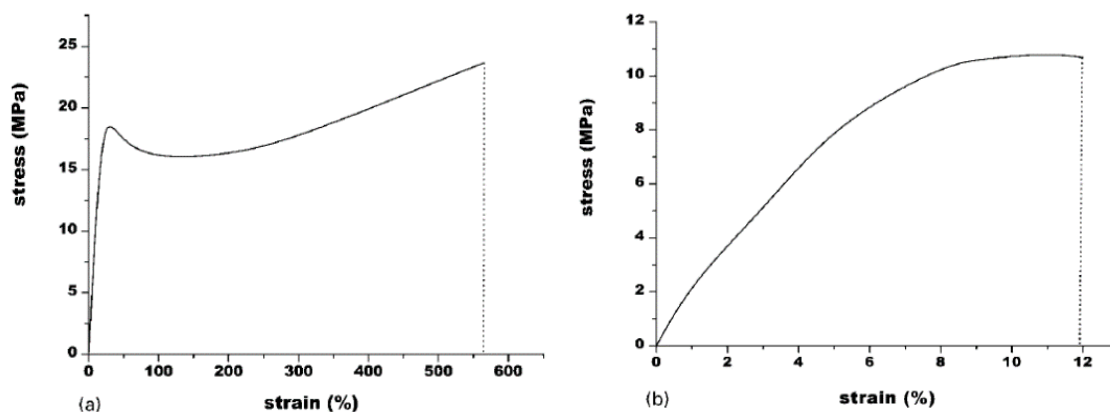


Figure I-29: Courbes contrainte-déformation d'un Si-XLPE vieilli sous air pendant 500 h à : (a) 90 °C et (b) 220 °C [96].

Par ailleurs, Amato et al. [96] ont observé des comportements, au niveau des propriétés mécaniques d'un Si-XLPE, qui diffèrent selon les conditions de vieillissement (**Figure I-29**). Lors d'un vieillissement à une température inférieure au point de fusion du polymère, le comportement mécanique (sous traction) de ce dernier semble correspondre à celui d'un matériau ductile (**Figure I-29a**), semblable au polymère non vieilli. En revanche, lors d'une

exposition à des températures supérieures au point de fusion du polymère, des modifications plus importantes sont observées. Pour un Si-XLPE vieilli à 220 °C sous air pendant 500 h, les auteurs ont en effet observé un comportement plus fragile, avec une diminution importante à la fois du module élastique et de l'allongement à la rupture (**Figure I-29b**).

Nous venons de voir que le phénomène d'oxydation induit une fragilisation du matériau, directement liée aux modifications macromoléculaires et morphologiques du polymère aux échelles inférieures. Ainsi, si les propriétés mécaniques permettent de maintenir la bonne tenue du matériau, dans le cas de câbles électriques, les propriétés diélectriques vont être d'autant plus importantes puisque ce sont elles qui garantissent la fonction d'isolant électrique. Dans la suite, nous allons donc voir les conséquences de l'oxydation sur les propriétés diélectriques du polymère.

4.4.2. Propriétés diélectriques

Aux basses fréquences comprises entre 10^2 et 10^9 Hz, les propriétés diélectriques accessibles sont typiquement la constante (ou permittivité) diélectrique et le facteur de perte diélectrique. Or, ces dernières sont directement liées à la structure chimique du polymère [103]. Au cours du vieillissement oxydant des polymères, les modifications se produisant à l'échelle moléculaire vont donc directement impacter les propriétés diélectriques du matériau.

4.4.2.1. Théorie

Un matériau isolant (aussi dit diélectrique) peut être défini comme un matériau dont la propriété électromagnétique fondamentale est d'être polarisable par l'application d'un champ électrique [104]. Dans le cas des matériaux diélectriques, ce qui est le cas de la plupart des polymères, l'application d'un champ électrique va en effet induire une redistribution de la densité électronique, créant de nouveaux dipôles induits [103].

Cette polarisation résulte en fait de plusieurs phénomènes. Parmi eux, il y a la polarisation électronique, qui est due au déplacement du nuage électronique des atomes, et la polarisation atomique, qui elle est due au déplacement des atomes les uns par rapport aux autres. Dans le cas où le matériau contient des dipôles permanents (groupements polaires par exemple), il y a également la polarisation d'orientation (aussi appelée polarisation de Debye). Dans ce cas, sous l'effet du champ électrique, ces dipôles s'alignent dans la direction du champ, induisant un moment dipolaire supplémentaire.

La structure chimique du matériau va donc avoir un impact sur les propriétés diélectriques de ce dernier. La polarisation molaire (P_M) est en effet directement liée à la constante diélectrique (ϵ) par la relation de Clausius-Mossotti, qui peut s'écrire comme suit [103,104] :

$$P_M = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \times V \quad (\text{Equation I-10})$$

Avec **V** le volume molaire du groupement considéré. Et de manière générale, les groupements polaires et les insaturations vont contribuer de manière assez significative sur la polarisation molaire du matériau, comme montré dans le **Tableau I-2**.

Tableau I-2 : Ordres de grandeur des contributions à la polarité molaire de différents groupes fonctionnels, estimés par Van Krevelen [103].

Groupement	$P_M (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
-CH ₃	5.64
-CH ₂ -	4.65
>CH-	3.62
>C=O	10
-COO-	15
-OH (alcool)	(6)
-OH (phénol)	≈ 20

En spectroscopie diélectrique, les mesures sont en général réalisées à des fréquences relativement basses comprises typiquement entre 10² et 10⁶ Hz, pour lesquelles, en particulier, la polarisation des espèces polaires va contribuer [105,106]. A l'aide de cette technique expérimentale, il est possible d'avoir accès à la permittivité diélectrique complexe (notée ϵ^*), qui est définie comme suit [103] :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (\text{Equation I-11})$$

Où ϵ' est la partie réelle de la permittivité, aussi définie comme la constante diélectrique du matériau et ϵ'' la partie imaginaire de la permittivité, qui, elle, est reliée aux pertes diélectriques du matériau.

Il est également courant de définir la tangente de l'angle de perte δ (ou facteur de dissipation), notée **tan(δ)**, qui est un terme adimensionnel :

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{Equation I-12})$$

4.4.2.2. Evolution au cours du vieillissement

Comme montré précédemment, le processus d'oxydation engendre la formation de produits relativement polaires (carbonyles, hydroperoxydes, alcools, etc.), ce qui va induire une augmentation de la permittivité diélectrique du polymère. Linde et al. [105] ont ainsi observé

une augmentation à la fois de la partie réelle et imaginaire de la permittivité lors du vieillissement thermique, mais également radiochimique, d'un XLPE. Selon les auteurs, cette augmentation de la permittivité du polymère est essentiellement due à la formation des produits d'oxydation, qui sont des espèces relativement polaires. Les auteurs ont en effet observé que la partie imaginaire de la permittivité à la fréquence de 100 kHz augmente linéairement avec la formation d'espèces carbonyles (déterminée par spectroscopie IRTF).

De plus, la formation de ces différents produits d'oxydation va également pouvoir induire une modification des propriétés hygroscopiques du polymère (et notamment de la concentration d'eau à l'équilibre). Le PE étant initialement apolaire, ce type de modification peut engendrer des modifications importantes aux échelles supérieures et sérieusement altérer les propriétés macroscopiques du matériau. En effet, sous l'effet d'un champ électrique (par exemple au cours de l'utilisation du câble électrique), la présence de molécules d'eau au sein de l'isolant peut résulter en la formation d'« arborescence d'eau » (connu sous le terme de « water treeing »). Ce phénomène a, par exemple, été observé par Kim et al. durant le vieillissement thermique sous air à 120 °C d'un Si-XLPE utilisé en tant qu'isolant de câble électrique [107] (**Figure I-30**). Ce phénomène résulte en une diminution des propriétés diélectriques du matériau (résistance au claquage diélectrique, par exemple), ce qui peut amener à la rupture diélectrique du matériau.

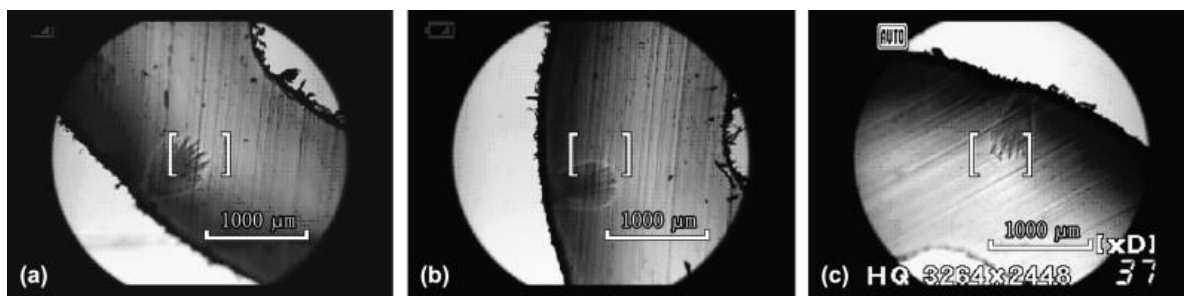


Figure I-30 : Micrographies de la croissance d'« arborescences d'eau » dans l'épaisseur de l'isolant en Si-XLPE d'un câble électrique, après vieillissement sous air à 120 °C pendant 1728 h [107].

Dans une autre étude sur un Si-XLPE, Ma et al. [108] ont observé une influence significative de la présence des groupements alkoxysilane dans la résistance au phénomène d'« arborescence d'eau ». Les auteurs ont, en effet, observé que la présence de ces groupements silane a tendance à réduire la longueur des « water trees ». Les auteurs attribuent cette augmentation de la résistance au phénomène d'« arborescence d'eau » du Si-XLPE au mécanisme de réticulation induit par les groupements silane. Ces groupements étant capables de réagir avec les molécules d'eau par réaction d'hydrolyse, pourraient réagir avec une partie des molécules d'eau diffusant dans l'échantillon durant son vieillissement. Cela aurait pour conséquence de réduire la quantité de molécules d'eau au sein du polymère,

ce qui limiterait le phénomène d'« arborescence d'eau ». En revanche, il est à noter que lors de la réaction de condensation des groupements silanol en ponts siloxane (i.e. de réticulation), des molécules d'eau sont également produites, ce qui pourrait alors conduire à une ré-augmentation de la concentration d'eau dans le matériau.

Nous venons ainsi de voir le phénomène d'oxydation des polymères et ses conséquences sur la structure et les propriétés du polymère à différentes échelles d'analyse. Nous avons notamment vu, qu'en terme de propriétés d'usage (notamment mécanique et diélectrique), une chute de ses dernières est en général observée, directement liée au phénomène d'oxydation. Ainsi, afin de ralentir ce phénomène d'oxydation, et donc de préserver au maximum les propriétés d'usage du matériau, en pratique, les polymères sont souvent stabilisés par des molécules appelées « stabilisants » ou « antioxydants ». Après nous être intéressés au phénomène d'oxydation, nous allons donc maintenant nous intéresser à la stabilisation des polymères.

5. Stabilisation des polymères

Comme nous venons de le voir, le phénomène d'oxydation est la cause principale de la dégradation des polymères. Ce dernier résulte d'un mécanisme radicalaire en chaîne, générant principalement les espèces réactives suivantes : radicaux alkyles ($P^{\bullet}$) et peroxydes ($PO_2^{\bullet}$) et hydroperoxydes ($POOH$). Ainsi, une méthode de stabilisation consiste à diminuer la concentration de ces espèces réactives en incorporant des antioxydants (AO) qui vont pouvoir réagir avec ces dernières.

Il existe différents types d'AO, qui diffèrent principalement par leur structure chimique et leur mécanisme d'action. Les deux principaux types d'AO sont les capteurs ou piègeurs de radicaux (e.g. phénols encombrés, amines secondaires aromatiques) et les décomposeurs d'hydroperoxydes (e.g. phosphites, sulfures) [109–111]. Les premiers sont aussi appelés « AO primaires » ou « interrupteurs de chaîne », puisqu'ils permettent d'accélérer la terminaison en réagissant avec les radicaux peroxydes formés durant la première étape de propagation, interrompant ainsi la chaîne de propagation. Les seconds types d'AO, quant à eux, sont aussi appelés « AO secondaires » ou « AO préventifs », puisqu'ils permettent de ralentir l'amorçage thermique en convertissant les hydroperoxydes en espèces non radicalaires, retardant ainsi l'oxydation thermique. En **Figure I-31** est représenté un schéma simplifié des processus de stabilisation d'une polyoléfine par un AO primaire et un AO secondaire dans un environnement radio-thermique.

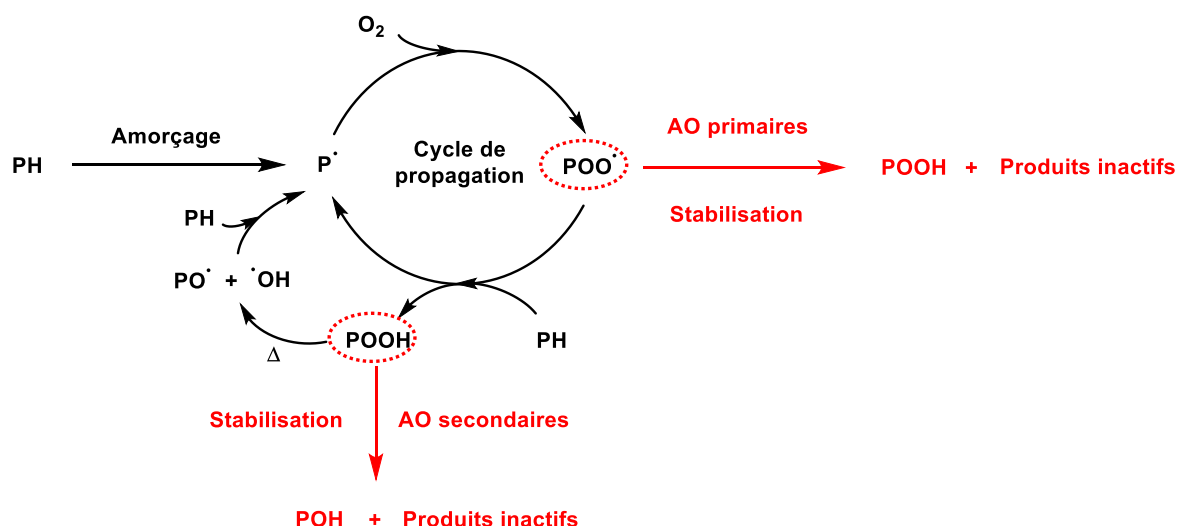


Figure I-31: Schéma simplifié des processus de stabilisation d'une polyoléfine par un AO primaire et un AO secondaire dans un environnement radio-thermique [66,112,113].

Ainsi, selon la littérature [114,115], dans le cas des polymères stabilisés, le processus d'oxydation du polymère peut schématiquement être séparé en trois grandes étapes consécutives, comme montré en **Figure I-32** : (A) la perte des AO (par consommation chimique et/ou perte physique), (B) la période d'induction à l'oxydation du matériau non stabilisé, (C) la dégradation du polymère, accompagnée de la chute de ses propriétés macroscopiques.

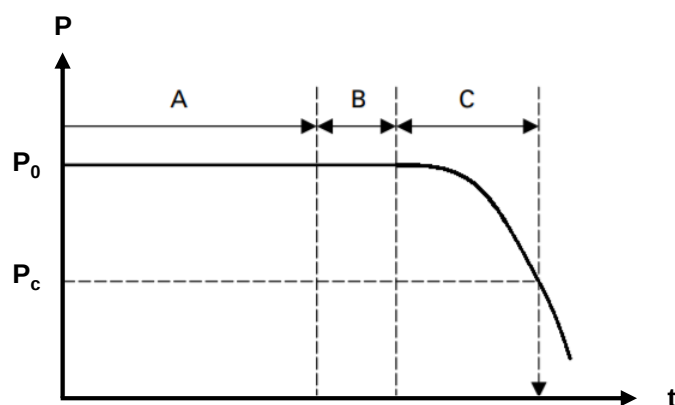


Figure I-32 : Représentation simplifiée des différentes étapes impliquées dans le vieillissement oxydant d'un polymère stabilisé, pour une propriété P donnée en fonction du temps de vieillissement (avec P₀ et P_c les valeurs initiale et critique de P, respectivement), d'après [114].

Notons, cependant, que l'étape de transition (B) entre les étapes (A) et (C) n'est pas nécessairement si marquée. En effet, Moisan [116], par exemple, a observé que lors du vieillissement « naturel » (i.e. exposition à un environnement naturel) de PE stabilisés, si pour certains AO, l'oxydation du PE semble apparaître quasiment au même moment que la disparition totale des AO, pour d'autres en revanche, comme l'Irganox 1076 ou Ionox 330 (AO

phénoliques), une faible oxydation est détectée alors que les AO sont encore présents au sein du matériau.

L'utilisation d'AO permet donc d'augmenter de manière significative la période d'induction à l'oxydation du matériau, et donc sa durée de vie. Le choix des AO employés va ensuite dépendre, à la fois de leur compatibilité avec la matrice polymère, et des contraintes environnementales (e.g. température, irradiation, UV, etc.) auxquelles le matériau pourra être exposé au cours de son utilisation. Un enjeu de la stabilisation des polymères est ainsi d'allonger l'étape (A). La durée de cette étape va alors dépendre à la fois de l'efficacité chimique des AO choisis (i.e. mécanisme de stabilisation), de leur concentration, mais aussi de leur difficulté à s'échapper du matériau (i.e. perte physique).

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux deux principales familles d'AO utilisées pour la stabilisation des polyoléfines : les décomposeurs d'hydroperoxydes et les piègeurs de radicaux. Nous nous intéresserons en particulier à leur mécanisme de stabilisation respectif.

5.1. Les décomposeurs d'hydroperoxydes

Nous avons vu que la décomposition thermique des hydroperoxydes joue un rôle primordial dans le processus d'oxydation des polymères. De ce fait, le recours à des décomposeurs d'hydroperoxydes dans la formulation des polymères est un facteur clé dans leur stabilisation. Ce type d'AO a, en effet, pour rôle de réagir chimiquement avec les hydroperoxydes sans générer d'espèces radicalaires [66,112,117,118].

Les deux principales familles de molécules utilisées à ces fins sont les dérivés soufrés (thioethers), et plus spécifiquement thiodipropionates (R_2S), et les phosphites organiques ($P(OR)_3$). Tandis que les phosphites seront particulièrement efficaces à hautes températures ($T > 150\text{ °C}$) [115], les thiodipropionates sont, quant à eux, plutôt réputés être efficaces à des températures plus modérées (typiquement $T \approx 100\text{--}150\text{ °C}$) [66].

Les phosphites et les thiodipropionates réagissent de manière similaire avec les hydroperoxydes ($POOH$), i.e. en les réduisant en alcools (POH) selon un mécanisme ionique, qui peut s'écrire comme suit :



Dans le cas des thiodipropionates, un avantage de ces derniers par rapport aux phosphites, est que leurs sous-produits (sulfoxydes notamment) vont également avoir une action stabilisante [117–119]. En effet, selon plusieurs auteurs [120,121], les fonctions sulfoxydes ($R_2S=O$) pourraient même être plus réactives que les fonctions thioethers (R_2S) en terme de

stabilisation, tandis que les sulfones ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) n'auraient aucune activité stabilisante. Les sulfoxydes vont, en effet, pouvoir s'oxyder à nouveau pour donner des sulfones, ou se décomposer thermiquement et former des acides sulféniques, qui pourront à leur tour réagir avec des POOH, comme suggéré en **Figure I-33**.

Expérimentalement, les sulfoxydes et les sulfones sont détectables par spectroscopie IRTF : entre 1020 et 1060 cm^{-1} pour la liaison $\text{S}=\text{O}$ des sulfoxydes, et vers 1120-1190 cm^{-1} et 1290-1390 cm^{-1} pour les liaisons $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ des sulfones [31,86]. Cependant, en pratique, du fait notamment de la présence des fonctions esters, dont les bandes IR des liaisons $\text{C}=\text{O}$ se situent entre 1100 et 1300 cm^{-1} [31], ces deux produits d'oxydation des thiodipropionates sont, en fait, difficilement discernables. Le suivi de la perte de ce type d'antioxydant par spectroscopie IRTF est donc souvent réalisé en suivant la bande IR des liaisons $\text{C}=\text{O}$ des esters, qui se situe en général aux alentours de 1740 cm^{-1} [122].

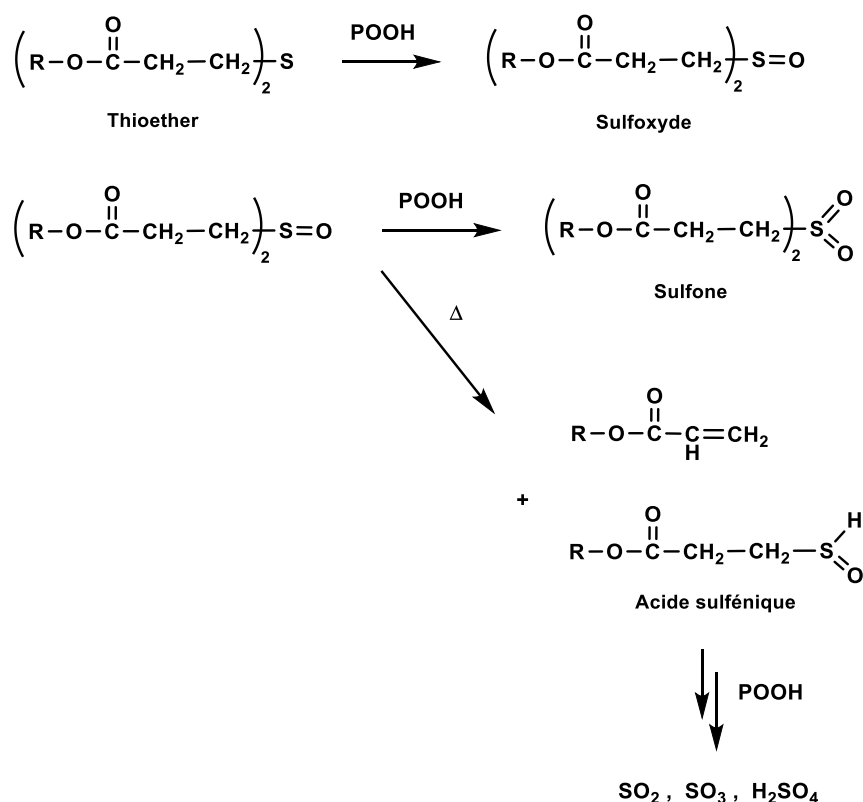


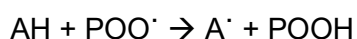
Figure I-33: Mécanismes présumés de la stabilisation d'un polymère par un antioxydant thiodipropionate [66,117–119,122].

5.2. Les piègeurs de radicaux

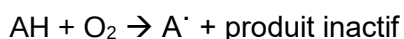
Les deux principaux types de piègeurs de radicaux utilisés sont les phénols encombrés et les amines secondaires aromatiques. Le mécanisme d'action de ces piègeurs de radicaux est basé sur l'effet donneur de proton de la fonction réactive de l'AO (phénol ou amine). Il en résulte ainsi la terminaison du radical réactif, issu du processus d'oxydation, et la formation

d'un radical stable. Le mécanisme d'action de ces antioxydants entre ainsi en compétition avec l'étape de propagation de l'oxydation, c'est-à-dire la réaction des radicaux peroxydes avec une chaîne de polymère (PH). Par ailleurs, il a été rapporté que ce type d'AO est efficace dans une large gamme de température (typiquement entre 0 et 300 °C [115]), permettant la protection du polymère contre l'oxydation aussi bien durant son procédé de fabrication que durant son utilisation à long terme. En revanche, selon la littérature, ces AO perdraient leur efficacité dans le cas où la vitesse d'amorçage du processus d'oxydation est élevée, ce qui est par exemple le cas lors de la thermo-oxydation à haute température ou la radio-oxydation à forte dose d'irradiation [112,123].

Dans le cas d'un polymère stabilisé avec un phénol encombré, la première étape de la stabilisation va avoir lieu par réaction du phénol (noté AH) avec un radical peroxyde (POO[•]), générant un hydroperoxyde (POOH) et un radical phénoxy (noté A[•]), qui peut s'écrire comme suit :

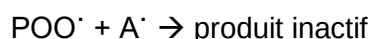


De plus, selon la littérature, les radicaux phénoxy peuvent également être formés par réaction du phénol de l'AO avec d'autres espèces réactives, comme, par exemple, l'oxygène de l'air (O₂) [112,124–126]:



Dans le cas des polyoléfines, cette réaction directe entre la fonction phénol de l'AO et l'oxygène de l'air serait, cependant, relativement lente à basse pression d'oxygène (e.g. sous air) et à température faible ou modérée (typiquement $T \leq 200$ °C). Cette réaction est donc souvent considérée négligeable. En revanche, dans le cas où de fortes pressions d'oxygène sont considérées, ou dans le cas où l'oxygène serait fortement soluble dans la matrice polymère, cette réaction pourrait alors s'avérer importante [112,126].

Par effet de résonnance, les radicaux phénoxy (A[•]) peuvent ensuite s'isomériser et former des radicaux cyclohexadienonyl (noté B[•]) (**Figure I-34**), lesquels pourraient à nouveau réagir avec des radicaux peroxydes et contribuer à la stabilisation du polymère. En supposant que la réaction d'isomérisation est rapide, ce second acte de stabilisation pourrait s'écrire [112]:



Selon Posipířil et al. [124,127–129], une fois les radicaux phénoxy formés, il existerait en fait une multitude d'autres réactions possibles, comme montré en **Figure I-34**.

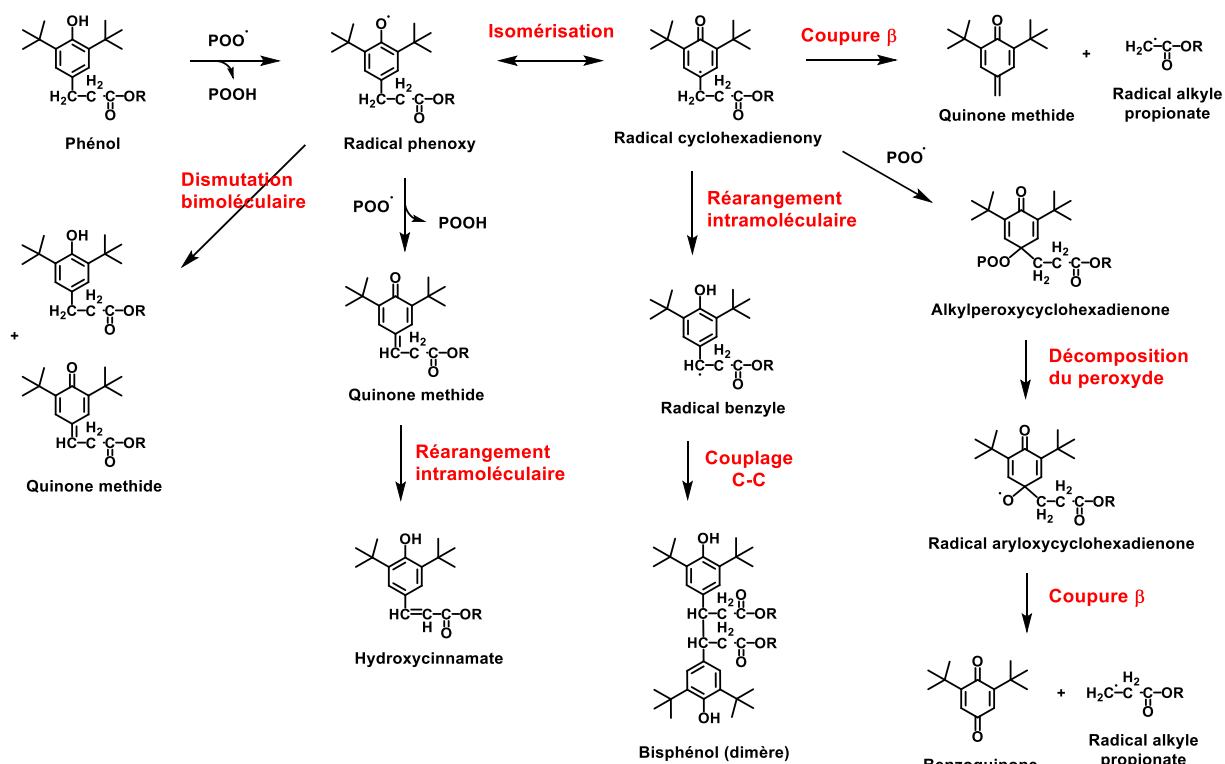


Figure I-34: Réactions possibles des antioxydants phénoliques et leurs sous-produits avec les radicaux peroxydes durant le vieillissement oxydant d'une polyoléfine stabilisée [124,125,127-132].

Expérimentalement, les principaux produits de dégradation issus des AO phénoliques détectés lors du vieillissement oxydant sont les quinones methides. En effet, ces dernières peuvent être aisément détectées par spectroscopie IRTF entre 1600 et 1640 cm^{-1} [133], mais aussi en spectroscopie UV entre 300 et 320 nm [125,134], comme montré en **Figure I-35**.

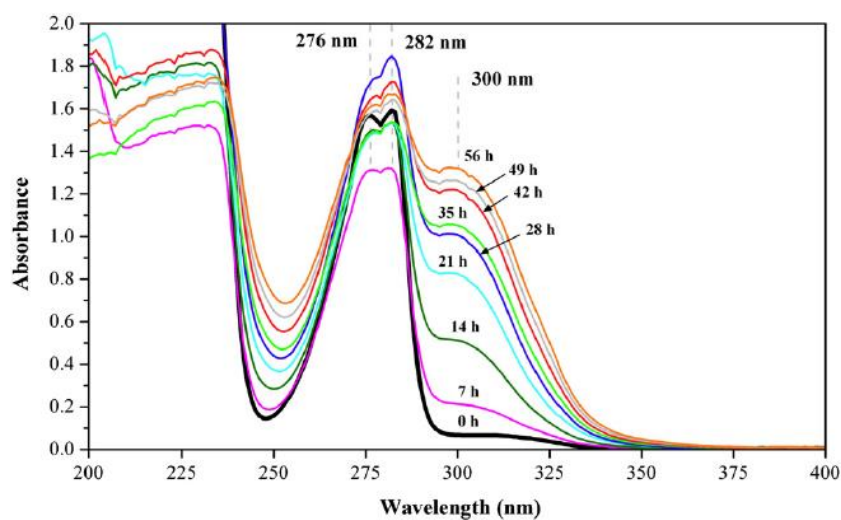


Figure I-35 : Spectres UV-Visible de l'Irganox 1135 (AO phénolique) lors de son exposition à 90°C sous une pression d'oxygène de 3 MPa [125].

Certains auteurs mentionnent également la formation de benzoquinones et de composés cinnamates lors du vieillissement thermique d'AO phénoliques purs [125,130], mais aussi de

dimères (par couplage C-C) [130], par analyse par chromatographie d'exclusion stérique. Ces données semblent donc confirmer certains chemins réactionnels proposés par Posipířil et al. Cependant durant le vieillissement oxydant de polymères stabilisés par des AO phénoliques, seules les quinones methides sont en général mentionnées.

Comme nous venons de le voir, le rôle des piègeurs de radicaux est de réagir avec les radicaux peroxydes par transfert de H, pour produire un radical phenoxy stable. Cependant, de cette réaction, est également formé un hydroperoxyde, qui comme nous l'avons vu auparavant, est une espèce instable qui va pouvoir se décomposer et produire de nouveaux radicaux réactifs. De l'autre côté, les décomposeurs d'hydroperoxydes, quant à eux, ont pour rôle de réduire les POOH en alcools sans produire d'espèces radicalaires. La combinaison d'AO primaires et secondaires pourrait donc, aux premiers abords, permettre une protection plus complète du polymère contre l'oxydation.

5.3. Synergie et antagonisme des mélanges d'antioxydant

Dans l'industrie, des mélanges d'AO sont souvent utilisés pour stabiliser au mieux les polyoléfines et ralentir le processus d'oxydation au cours des étapes de mise en œuvre et de l'utilisation à long terme du matériau. Une bonne combinaison d'antioxydants peut, en effet, induire un effet de synergie. Dans le cas contraire, on parle d'effet antagoniste. Ceci va en général dépendre des interactions entre les antioxydants et/ou leurs sous-produits [135,136].

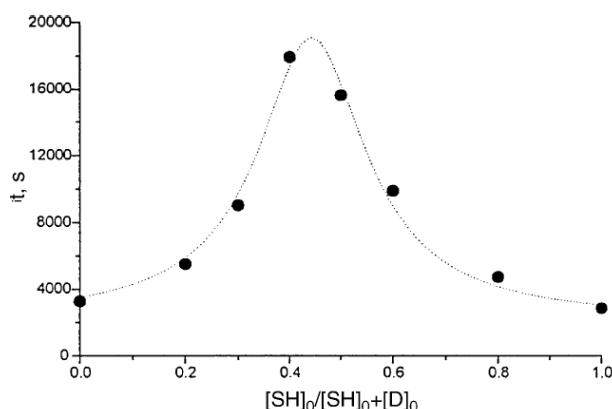


Figure I-36: Evolution du temps d'induction à l'oxydation à 140 °C en fonction de la fraction molaire en AO phénolique pour un PP stabilisé avec une combinaison de deux antioxydants. Où D et SH représentent le décomposeur d'hydroperoxydes et le phénol, respectivement [137].

Le mélange AO primaire/AO secondaire est par exemple connu pour montrer un effet de synergie [66,137]. Verdu et al. [137] ont par exemple montré que le mélange équimolaire d'AO {phénol + décomposeurs d'hydroperoxydes (phosphite ou thiodipropionates)} aurait un effet synergique, comme montré en **Figure I-36**. Selon ces auteurs, cette synergie résulterait du caractère en « boucle fermée » du processus d'oxydation (i.e. réaction en chaîne qui produit

son propre amorceur). Le décomposeur d'hydroperoxydes agirait ainsi sélectivement sur l'étape d'amorçage, tandis que l'AO phénolique, lui, agirait sur les étapes de propagation/terminaison.

A l'inverse, des mélanges antagonistes ont également été reportés dans la littérature. Parmi eux, nous pouvons par exemple citer les mélanges HALS/phénol ou HALS/thiodipropionate [66,138–141]. Les stabilisants « HALS » (Hindered Amines Light Stabilizers) sont des inhibiteurs de radicaux qui vont être particulièrement efficaces dans le cas de vieillissement photo- ou radio-oxydant [66,140]. Williams et al. [139] ont par exemple étudié un système de stabilisation HALS/thiodipropionate pour un polypropylène (PP). Lors du vieillissement radio-oxydant, les auteurs ont observé que le polymère présentant le mélange montrait une fragilisation mécanique (essais de flexion) plus importante et rapide que celui ne contenant que le HALS comme stabilisant, pour une même dose d'irradiation, comme montré en **Figure I-37**. Le thiodipropionate semble donc inhiber l'activité du HALS. Selon Kikkawa et al. [141], l'antagonisme observé entre les HALS et les thiodipropionates ne serait en fait pas dû au thiodipropionate même, mais à la formation d'espèces acides, due à l'oxydation du thiodipropionate (cf. **Figure I-33**), qui formeraient des sels avec les HALS, désactivant ainsi l'activité stabilisante des HALS.

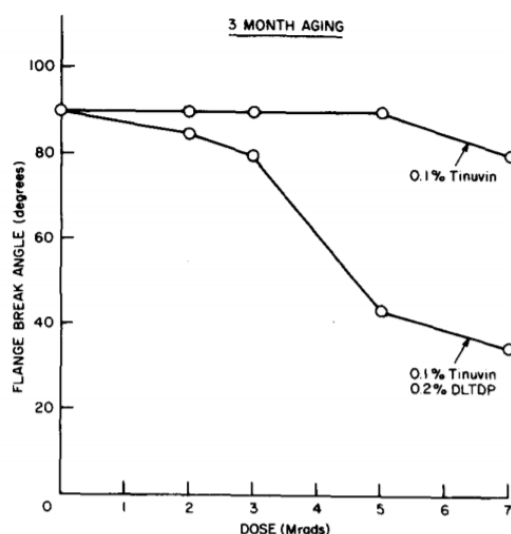


Figure I-37 : Evolution des propriétés mécaniques (angle de flexion à la rupture) en fonction de la dose d'irradiation pour un PP stabilisé 0,1% de Tinuvin 770 (HALS) et un PP stabilisé avec un mélange 0,1% Tinuvin 770 + 0,2% DLTPD (thiodipropionate) [139].

Comme nous venons de le voir, l'efficacité des antioxydants va d'abord dépendre de sa capacité à interférer avec le processus d'oxydation, en réagissant de manière compétitive avec les réactions d'oxydation. Cependant, une seconde condition, toute aussi importante que la première, est la capacité des antioxydants à être introduits dans le polymère et à y rester sous forme active suffisamment longtemps pour pouvoir réagir chimiquement. Or, selon la

littérature, la perte physique des antioxydants durant le vieillissement oxydant des polymères stabilisés est aussi un élément important qu'il faut prendre en compte.

5.4. Perte physique des antioxydants

Lors du vieillissement oxydant du polymère, les antioxydants vont pouvoir disparaître par consommation chimique (*via* les réactions de stabilisation), mais aussi par perte physique (diffusion des AO vers la surface du matériau [142], et/ou évaporation des AO dans l'environnement extérieur [122]). La tendance des AO à vouloir s'évaporer du polymère va en fait dépendre à la fois de leur affinité mutuelle, mais aussi de la volatilité et la diffusivité des AO [112,116,143,144].

Pour que l'antioxydant puisse stabiliser le polymère, il faut d'abord qu'il soit soluble dans le polymère, et ce, à une concentration suffisante pour être efficace. La solubilité de l'AO dans la matrice polymère est donc un paramètre clé pour son efficacité. Or, souvent, les antioxydants utilisés sont des molécules ayant une solubilité limitée à température ambiante dans les polymères tels que le PE (du fait, souvent, de la présence de groupements polaires au sein de leur structure), et les pertes physiques peuvent alors s'avérer être parfois plus importantes que leur consommation chimique [145].

5.4.1. Solubilité des antioxydants

Selon Hildebrand [146], la miscibilité de deux espèces est d'autant plus importante que leur paramètre de solubilité est proche. Autrement dit, plus les molécules seront structurellement proches, plus elles auront d'affinité, et donc plus la solubilité sera favorisée. Or, contrairement aux polyoléfines, qui sont fortement apolaires, les antioxydants sont en général des molécules relativement polaires, ce qui peut grandement limiter leur solubilité. Une méthode récurrente permettant d'augmenter l'affinité, et donc la solubilité, des AO dans les polyoléfines, consiste à greffer de longues chaînes alkyles à l'AO. Le caractère aliphatique de ces dernières permet en effet de diminuer la polarité globale de la molécule, et donc d'augmenter la compatibilité de l'AO avec le polymère. Billingham et al. [147], par exemple, ont comparé des benzophénones, comportant des chaînes alkyles de taille différente (allant de 1 à 12 carbones). Les auteurs ont observé, qu'effectivement, plus la chaîne alkyle est longue, et plus la solubilité est importante (allant d'environ 0,3 à 0,7 wt% à 25 °C, et d'environ 2 à 5 wt% à 70 °C).

En plus de la compatibilité chimique entre l'AO et le polymère, les propriétés intrinsèques de l'AO, comme le point de fusion, apparaîtraient également comme ayant un effet important sur la solubilité de l'AO. Plusieurs auteurs [113,147–149] ont en effet observé que, pour une même famille structurale d'AO (par exemples des phénols), plus le point de fusion est faible,

et plus la solubilité est importante. Le BHT ($T_m = 71\text{ °C}$) présenterait par exemple une solubilité dans le PP à 25 °C d'environ 0,4 wt%, contre 0,07 wt% pour l'Irganox 1010 ($T_m = 123\text{ °C}$) [147].

Selon certains auteurs, la masse molaire de l'AO aurait également un effet sur la solubilité [143]. Augmenter la taille de la molécule aurait en effet pour conséquence de diminuer la solubilité, puisque plus le volume molaire de la molécule est grand et plus sa dissolution sera difficile [112]. Cependant, sur ce paramètre, il semble y avoir des désaccords dans la littérature. Selon Billingham et al. [150], par exemple, le BHT ($M = 220\text{ g/mol}$) serait plus soluble dans le PP que le Plastanox 2246 ($M = 340\text{ g/mol}$). En revanche, dans une autre étude, Shlyapnikov et Mar'in [151] trouvent le contraire.

Par ailleurs, Moisan [143] a également reporté que la solubilité (notée S) est une fonction croissante de la température, qui obéit à la loi d'Arrhenius :

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (\text{Equation I-13})$$

Avec S_0 le facteur pré-exponentiel, ΔH_s l'enthalpie d'équilibre de la solubilité, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Notons également que les enthalpies d'équilibre de la solubilité des AO dans les polyoléfines (comme le PP ou PE) reportées dans la littérature sont en général relativement importantes (compris entre 20 et 60 kJ/mol) [147,149,152].

Dans le graphe d'Arrhénius de la solubilité des AO dans le PE, Moisan a toutefois observé une rupture de pente aux alentours du point de fusion des AO pour la plupart des AO étudiés (principalement des phénols et des thiodipropionates). Celle-ci pourrait être due, selon l'auteur, à une modification des déformations moléculaires de l'AO au-dessus de son point de fusion. Billingham et al. [147] ont également observé une rupture de pente aux alentours du point de fusion des AO, pour des benzophénones dans le PP. Dans leur cas, les auteurs ont observé que la différence de pente semblait être du même ordre de grandeur que l'enthalpie de fusion des AO étudiés.

Dans le cas de polymère semi-cristallins, Frank et Lehner [153] ont également montré que les antioxydants ne sont en fait solubles que dans la phase amorphe des polymères. La solubilité d'un AO est donc une fonction décroissante de la cristallinité du polymère. Ainsi, dans le cas des polymères semi-cristallins, les concentrations d'AO typiquement incorporées sont inférieures à 1 wt%, tandis qu'elles sont en général comprises entre 1 et 2 wt% pour un élastomère [109,111,142].

Comme nous venons de le voir, plusieurs paramètres vont jouer sur la solubilité des AO dans les polymères, comme la température, la structure chimique de l'AO et son affinité avec le polymère, les propriétés intrinsèques de l'AO (point de fusion et masse molaire), ou encore la cristallinité du polymère. Nous noterons cependant que des disparités et désaccords subsistent quant à l'influence de certains paramètres sur la solubilité des AO. Néanmoins, de manière générale, il est trouvé que la solubilité maximale à température ambiante des AO dans les polyoléfines est assez faible (typiquement ≤ 1 wt%), ce qui limite les concentrations incorporées.

Une fois incorporés dans le polymère, et afin de pouvoir mener à bien leur objectif de stabilisation, les AO doivent également être suffisamment mobiles dans l'échantillon. En effet, comme vu précédemment, l'oxydation est en général la plus sévère sur les couches superficielles du matériau (en contact direct avec l'environnement extérieur), où le besoin en AO y est donc le plus important. Néanmoins, notons qu'une mobilité excessive pourra aussi engendrer d'importantes pertes physiques de l'AO vers l'environnement extérieur, réduisant de ce fait la protection du polymère. Connaître les propriétés de transport de l'AO au sein du polymère (i.e. diffusion), mais aussi vers l'environnement extérieur (i.e. exsudation, évaporation, extraction), est donc indispensable. Dans la suite, nous allons dans un premier temps aborder le phénomène de diffusion.

6.1.1. Diffusion des antioxydants

La diffusion des antioxydants est un facteur clé dans les phénomènes de transport et de perte physique des AO, puisque c'est elle qui va contrôler la capacité de l'antioxydant à pouvoir migrer facilement ou non au sein du polymère.

Du fait des faibles concentrations d'AO utilisées dans les polyoléfines, la diffusion des antioxydants dans ces dernières suit en général la seconde loi de Fick, où le coefficient de diffusion (noté D) est indépendant de la concentration en AO [112,145] :

$$\frac{d[AO]}{dt} = D \times \frac{d^2[AO]}{dx^2} \quad \text{(Equation I-14)}$$

Avec $[AO]$ la concentration de l'antioxydant et x la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon.

De plus, d'après la littérature [143,154], la vitesse de diffusion est une fonction croissante de la température, dont le coefficient de diffusion obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad \text{(Equation I-15)}$$

Avec D_0 le facteur pré-exponentiel, E_d l'énergie d'activation de la diffusion, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Par ailleurs, notons que comme pour la solubilité, Moisan a également observé une rupture de pente dans le graphe d'Arrhenius du coefficient de diffusion des AO dans le PE aux alentours du point de fusion des AO [143].

Möller et Gevert [155] ont également regardé l'influence de plusieurs paramètres, comme la masse molaire de l'AO sur la vitesse de diffusion d'AO phénoliques dans un PEbd. Dans la gamme de température de 30 à 60 °C, les auteurs ont observé une diminution générale du coefficient de diffusion avec la masse molaire de l'AO, allant de $5,1 \times 10^{-9}$ à $1,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 50 °C pour des masses molaires allant de 292 à 530 g/mol, respectivement. La même évolution a été observée par Moisan [143], qui a étudié une plus large gamme d'AO (phénols et thiodipropionates notamment), avec des masses molaires comprises entre 220 et 1177 g/mol.

En terme de transport des AO dans la matrice polymère, deux situations pourront, de manière générale, être distinguées, comme montré en **Figure I-38**.

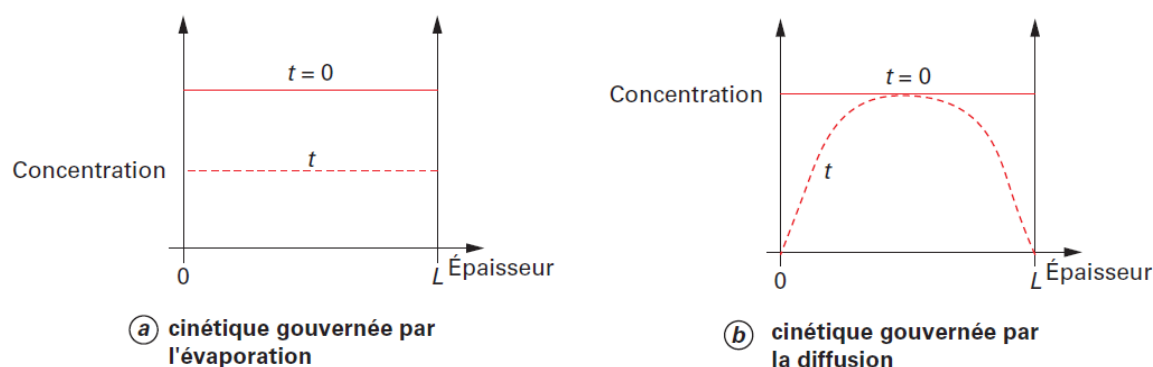


Figure I-38 : Représentation schématique de l'évolution du profil de concentration en antioxydants dans l'épaisseur de l'échantillon initial ($t = 0$) et vieilli (t), dans le cas d'une cinétique gouvernée par : (a) l'évaporation ; (b) la diffusion de l'antioxydant [112].

Dans le cas (a) la diffusion de l'AO est très rapide par rapport à la perte physique (par exemple, ici, par évaporation). Dans ce cas, on pourra considérer que l'AO se redistribue de manière relativement homogène dans l'échantillon. Dans le second cas (b), l'évaporation de l'AO est très importante au regard de la diffusion. Dans ce cas, un gradient de concentration s'établit dans l'épaisseur de l'échantillon, avec une zone superficielle appauvrie en AO, qui est donc plus vulnérable à l'oxydation.

D'après la littérature, il existerait en fait une épaisseur critique [112,156,157], en-dessous de laquelle la cinétique de perte physique est gouvernée par l'évaporation, et au-delà de laquelle elle est gouvernée par la diffusion. Calvert et Billingham [156], par exemple, ont tenté

d'estimer la prédominance relative d'un phénomène (diffusion ou évaporation) sur l'autre, par la détermination du paramètre **L**, défini comme suit :

$$L = \frac{K \times e}{D} \quad (\text{Equation I-16})$$

Avec **K** la constante d'évaporation de l'AO (constante du premier ordre), **e** l'épaisseur du film, et **D** le coefficient de diffusion de l'AO. Selon les auteurs, trois régimes peuvent alors être distingués :

- Si **L < 0,6** : la perte physique est gouvernée par l'évaporation
- Si **L > 10** : la perte physique est gouvernée par la diffusion
- Si **0,6 < L < 10** : les deux phénomènes gouvernent la cinétique de perte physique de l'AO, aucun des deux ne prédomine sur l'autre.

En utilisant leur modèle, dans le cas d'un PEbd stabilisé par du BHT (antioxydant phénolique de faible masse molaire), Calvert et Billingham ont ainsi observé que la cinétique de perte physique serait principalement gouvernée par la diffusion dans le cas de films épais (> 1 mm), tandis qu'elle serait gouvernée par l'évaporation dans le cas de films minces (< 10 µm). Möller et Gevert [154] quant à eux, ont observé, dans le cas de films de PEbd stabilisé par différents AO phénoliques, que l'évaporation était majoritaire pour des films d'épaisseur inférieure à 100 µm.

Nous venons ainsi de voir que la diffusion des AO est un paramètre clé dans la migration des AO au sein du polymère. Une diffusion rapide permettra une répartition homogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon, tandis qu'une diffusion lente engendrera un gradient de concentration des AO dans l'épaisseur. Nous avons également vu que plusieurs facteurs, comme la masse molaire de l'AO et la température, auront une influence sur la diffusion de l'AO, et que dans le cas de films minces, la perte physique des AO ne sera pas limitée par la diffusion.

La nature des mécanismes de perte physique qui sont susceptibles d'intervenir lors du vieillissement oxydant d'un polymère stabilisé va en fait dépendre de l'état initial de l'antioxydant dans le polymère (i.e. solubilisé ou dispersé). En effet, comme nous l'avons vu précédemment, si les AO ont en général une faible solubilité à température ambiante, cette dernière augmente rapidement avec la température. Or, les AO sont en général incorporés dans le polymère lors de son procédé de fabrication, à hautes températures, où leur solubilité est en général relativement importante. Cependant, durant le refroidissement, la solubilité diminuant, une sursaturation du polymère en AO peut facilement se produire. Ainsi, si la

concentration d'AO initialement incorporée est au-dessus du seuil de solubilité de l'AO à la température d'utilisation du polymère, une séparation de phase, avec notamment l'exsudation d'AO en surface, pourra être observée [149,158,159]. A l'inverse, si la concentration incorporée est en-dessous du seuil de solubilité de l'AO à la température d'utilisation, alors tout l'AO est solubilisé dans la matrice polymère, et dans ce cas, le phénomène d'exsudation ne pourra intervenir, et la perte physique fera alors uniquement intervenir le phénomène d'évaporation.

La connaissance du seuil de solubilité de l'AO à la température d'utilisation est donc importante afin de savoir, en fonction de la quantité d'AO incorporée à l'état fondue, dans quel cas de figure on se situe à la température d'utilisation du matériau. Ainsi, dans la suite, nous allons discuter des phénomènes de perte physique par évaporation et par exsudation.

6.1.2. Perte physique par évaporation des antioxydants

Selon Calvert et Billingham [156], la perte physique d'un additif soluble implique deux processus : (1) l'élimination des AO présents à la surface du matériau par évaporation, et (2) leur remplacement par diffusion des molécules présentes au cœur de l'échantillon vers sa surface. Ainsi, dans le cas où tout l'AO est sous forme soluble, la perte physique initiale ne peut être due qu'à l'évaporation des AO. Le départ des molécules en surface, appauvrissant la zone superficielle, va créer un gradient de concentration entraînant la diffusion des molécules présentes au cœur vers la surface.

La capacité d'une molécule à s'évaporer va en fait dépendre de sa pression de vapeur saturante au-dessus de la surface du matériau. Ainsi, selon Billingham [145,157], la vitesse de perte physique de l'AO par évaporation peut s'écrire comme suit :

$$\frac{d[AO]}{dt} = - K \times [AO] \quad \text{(Equation I-17)}$$

Avec **K** la constante de volatilité (ou d'évaporation) de l'AO et **[AO]** la concentration en AO.

En revanche, selon Fayolle et Verdu [157], la relation précédente ne peut s'appliquer que dans le cas où la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser à tout instant la distribution des AO dans l'épaisseur de l'échantillon, ce qui est le cas pour les échantillons de faible épaisseur, comme vu précédemment.

Dans le cas de films de PEbd, Möller et Gevert [154] ont étudié la perte physique de plusieurs AO phénoliques au cours de leur vieillissement à des températures comprises entre 40 et 100 °C. Les auteurs ont ainsi étudié l'influence de plusieurs facteurs sur la vitesse d'évaporation des AO. Dans la gamme de températures étudiées, les auteurs ont notamment

observé que la vitesse d'évaporation des AO (appelée **K**) est une fonction croissante de la température, qui peut être décrite par une loi d'Arrhenius, comme suit :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation I-18})$$

Avec **K₀** le facteur pré-exponentiel, **E_a** l'énergie d'activation de l'évaporation, **R** la constante des gaz parfaits et **T** la température absolue.

Ces mêmes auteurs ont également regardé l'influence de la structure des AO, et ont observé que la vitesse d'évaporation semble être une fonction décroissante de la masse molaire de l'AO. Mais aussi que l'énergie d'activation de l'évaporation (**E_a**) est, quant à elle, une fonction croissante de la masse molaire de l'AO, passant de 71 à 103 kJ/mol pour des AO phénoliques de masses molaires comprises entre 292 et 530 g/mol, respectivement.

6.1.3. Perte physique par exsudation des antioxydants

Dans le cas maintenant où l'AO se trouve à une concentration supérieure à son seuil de solubilité dans le polymère à la température d'utilisation, une séparation de phase peut être observée, avec l'exsudation d'AO en surface. Cette situation peut se produire pour plusieurs raisons : soit l'AO a été introduit en excès lors de son élaboration, soit le matériau a pu subir une variation thermique (e.g. l'AO a été totalement solubilisé dans la matrice à l'état fondu mais le matériau se trouve maintenant à une température inférieure).

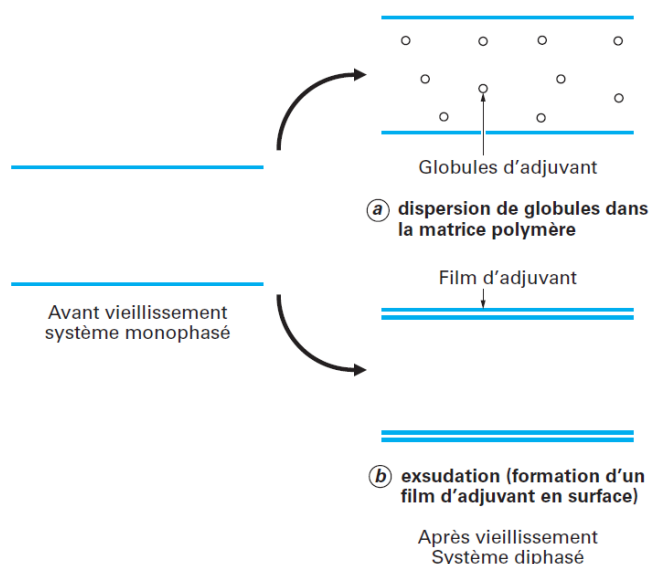


Figure I-39 : Représentation schématique du phénomène de séparation de phase (ou démixtion) dans le cas où l'AO se trouve au-dessus de son seuil de solubilité à la température d'étude [157].

Ce type de système peut alors être vu comme un système biphasique avec une matrice polymère saturée en AO solubles et une phase séparée d'AO pur [160]. Comme représenté

en **Figure I-39**, cette phase séparée d'AO pur pourra se présenter sous la forme d'une dispersion de globules/nodules d'AO au sein de la matrice polymère, ou bien sous forme de molécules exsudées en surface (qui *in fine* pourront former une couche d'AO pur en surface).

Dans la littérature, ce phénomène de perte physique par exsudation a été observé pour de nombreux AO [161]. Bair [142], par exemple, a observé par microscopie optique en surface, ce phénomène de séparation de phase avec l'exsudation de l'AO, dans le cas d'un film de PE stabilisé avec 0,075 wt% d'antioxydant phénolique, après exposition à 70 °C. Sur les **Figure I-40a** et **Figure I-40b** sont montrées respectivement les micrographes avant et après vieillissement à 70 °C du PE stabilisé. Après exposition à 70 °C pendant 3 jours, des petites « plaquettes » cristallines apparaissent, correspondant à l'AO exsudé en surface du film polymère.

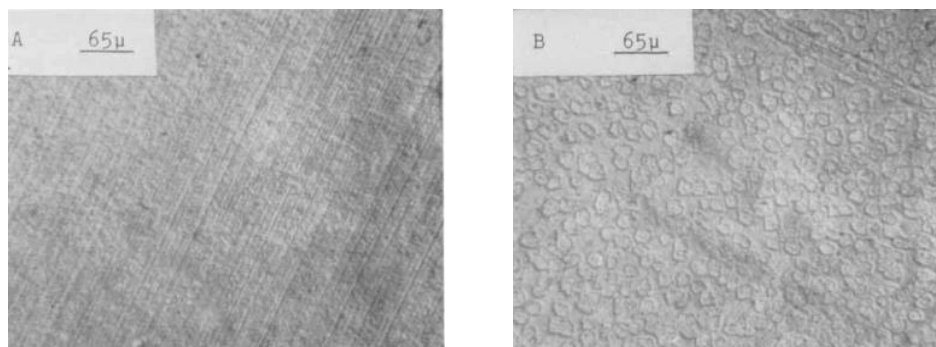


Figure I-40: Micrographies en surface d'un PE stabilisé avec 0,075 wt% d'antioxydant phénolique : (A) non vieilli ; (B) après 3 jours à 70 °C [142].

Selon certains auteurs, la vitesse d'exsudation serait dépendante de la vitesse de diffusion. Ainsi, Spatafore et Pearson [160] ont observé, dans le cas de l'Irganox 1076 (AO phénolique) dans une matrice de PP, que l'exsudation de l'AO, pour des températures d'exposition comprises entre 25 et 60 °C, semble pouvoir être décrite par une diffusion Fickienne, avec un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Les auteurs ont également observé que ce dernier semble être indépendant de la température étudiée. Cependant, notons que si l'exsudation des AO a été observée par plusieurs auteurs, à notre connaissance, peu d'études sur la cinétique d'exsudation semblent cependant être présentes dans la littérature.

La perte par exsudation continuera a priori jusqu'à obtention d'une concentration uniforme dans la partie amorphe du polymère et la perte supplémentaire d'AO ne pourra avoir lieu qu'avec l'élimination des cristaux d'AO en surface, par exemple par évaporation [145,156].

Comme nous venons de le voir, plusieurs facteurs vont influencer la nature des phénomènes de transports des AO dans le polymère. La solubilité et la diffusivité de l'AO apparaissent notamment comme des paramètres clés dans l'efficacité de l'AO à protéger efficacement le polymère. Nous avons également vu que connaître le seuil de solubilité de

l'AO dans la matrice polymère à la température d'usage du matériau est primordial afin de savoir quel phénomène pourra ou non se produire en fonction de la concentration d'AO incorporée. Une concentration au-delà de ce seuil engendrera notamment un phénomène de séparation de phase, avec exsudation des AO en surface du matériau. Or, un tel phénomène peut avoir des conséquences sur les propriétés de surface du matériau [161]. De plus, dans le cas où l'AO peut cristalliser, un phénomène qui pourra également se produire est le phénomène de polymorphisme [158,161–163].

6.2. Polymorphisme des antioxydants

Le phénomène de polymorphisme est défini comme la capacité d'un matériau cristallin à exister dans plus d'une structure cristalline et concerne en fait de nombreuses molécules [158]. La formation d'un polymorphe par rapport à un autre va dépendre de plusieurs facteurs, comme la stabilité du polymorphe, mais aussi les conditions de cristallisation (environnement chimique, niveau de sursaturation, température, etc.). De plus, de par leurs différentes structures, les polymorphes vont pouvoir présenter des propriétés différentes, qui vont notamment permettre de les différencier et les identifier.

Dans la littérature, assez peu de travaux ont été dédiés à l'étude du polymorphisme des additifs des polymères, comme les AO. Pourtant, ce phénomène semble concerner plusieurs AO, phénoliques notamment, couramment utilisés dans la stabilisation des polymères. Parmi ces derniers, le plus étudié est l'Irganox 1010, qui aurait au moins quatre polymorphes possibles [163–165]. L'Irganox 1076, qui est, lui aussi, couramment utilisé dans la stabilisation de polymères dans une large gamme d'application (e.g. isolant de câbles électriques, biomatériaux, etc.) présenterait également plusieurs polymorphes. Molt et Ihlbrock [163] ont, par exemple, mentionné l'existence de deux formes cristallines pour l'Irganox 1076, qu'ils ont nommé "α" et "β".

Plus récemment, Saunier et al. [158,166] ont reporté l'existence de quatre polymorphes pour l'Irganox 1076, dont trois ont pu être isolés par recristallisation dans différents solvants. La forme IV étant, selon les auteurs, une forme métastable, obtenue par un refroidissement rapide. Dans leur étude, les auteurs ont en particulier observé que les trois principales formes stables (appelées « forme I », « forme II » et « forme III ») peuvent être distinguées par spectroscopie infrarouge, comme montré en **Figure I-41**.

La bande d'absorption IR de la fonction phénolique de l'AO est, en effet, légèrement décalée selon le polymorphe. Selon les auteurs, ce décalage observé en IR serait dû à des interactions chimiques différentes pour chaque polymorphe. Un affaiblissement de la liaison

O-H (par exemple, par la présence d'interactions hydrogène) peut, en effet, engendrer un décalage de la bande IR concernée vers les faibles nombres d'onde [162,167].

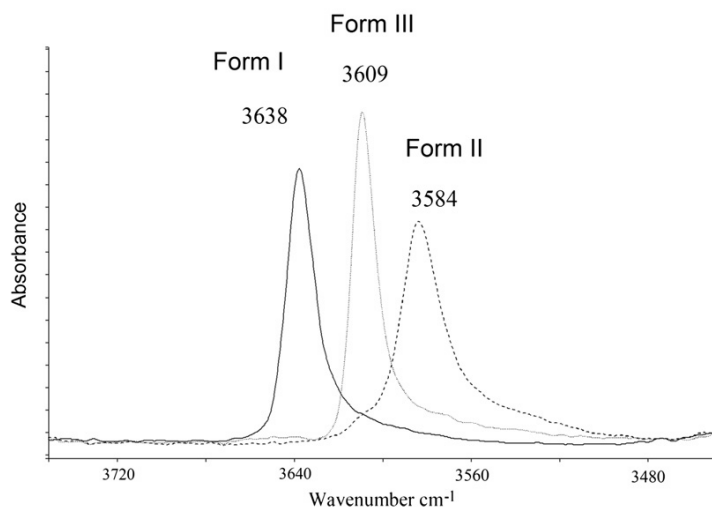


Figure I-41 : Spectres IR, dans la région spectrale des hydroxyles, de trois polymorphes de l'Irganox 1076 [158].

Ces mêmes auteurs ont également observé par DSC un changement dans les propriétés thermiques (point de fusion et enthalpie de fusion) selon la forme cristalline de l'Irganox 1076 [166], comme montré dans le **Tableau I-3**. Les formes I et II ont des propriétés thermiques relativement proches, les rendant difficilement différenciables par DSC, cependant, les formes III et IV ont, quant à elles, des points de fusion bien différents.

Tableau I-3 : Température de fusion (T_f) et enthalpies de fusion (ΔH_f) des quatre polymorphes de l'Irganox 1076 [166].

Forme	I	II	III	IV
T_f (°C)	$51,0 \pm 0,2$	$50,9 \pm 0,2$	$47,5 \pm 0,4$	$5,3 \pm 0,3$
ΔH_f (J/g)	$119,5 \pm 3,0$	$122,5 \pm 4,0$	$141,5 \pm 8,5$	$60,5 \pm 3,0$

La présence en surface de formes polymorphiques a également été observé par Saunier et al. [158]. Comme montré en **Figure I-42**, les auteurs ont observé par microscopie électronique à balayage (MEB) l'apparition de cristaux en forme d'« aiguilles » sur la surface d'un cathéter en polyuréthane. Par spectroscopie Raman, ces « aiguilles » ont été identifiées par les auteurs comme étant des cristaux d'Irganox 1076 sous la forme III.

Certains polymorphes sont évidemment plus stables que d'autres. Dans le cas de l'Irganox 1076, la forme I serait, a priori, la forme la plus stable de l'AO puisqu'il s'agit de la forme ayant le point de fusion le plus élevé. Cependant, Saunier et al. [158] ont montré que les trois principales formes de l'Irganox 1076 (I, II et III) sont en fait toutes les trois stables en conditions ambiantes. Elles peuvent donc potentiellement toutes les trois être présentes au sein ou à la

surface du matériau, sachant, de plus, que les transitions entre les différentes formes cristallines ne sont actuellement pas totalement élucidées [166].

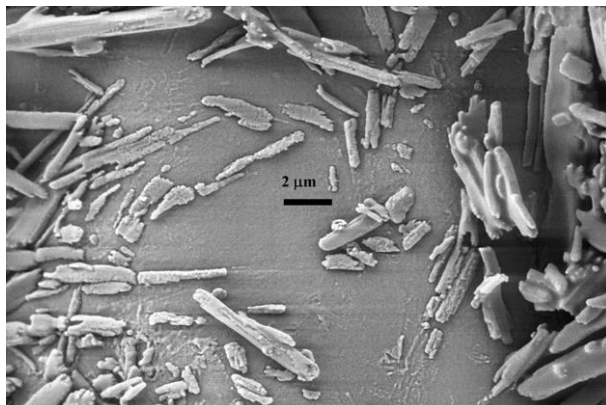


Figure I-42 : Cliché MEB (grossissement $\times 5000$) de la surface d'un cathéter en polyuréthane recouvert par des cristaux d'Irganox 1076 de forme cristalline III [158].

Le polymorphisme, qui a été peu étudié dans le domaine du vieillissement des polymères, a pourtant son importance. Ce phénomène peut en effet concerner de nombreux AO, et va également pouvoir engendrer des modifications significatives des propriétés physico-chimiques de ces derniers, voire du matériau. Leur exsudation en surface va en effet pouvoir induire une modification l'état de surface du matériau, ce qui pourrait être problématique en terme d'application. De plus, comme nous l'avons vu, différents polymorphes vont potentiellement avoir des signatures IR différentes. Or, la modification du spectre IR, dû au polymorphisme, pourrait, par exemple, être faussement interprété comme une modification chimique de l'antioxydant, voire du polymère (oxydation), si l'on ignore ce phénomène de polymorphisme.

Dans les parties précédentes, nous avons vu que l'oxydation est la principale cause de dégradation des polymères. Ce processus engendre, en effet, d'importantes modifications structurales du polymère, qui vont *in fine* conduire à la perte des propriétés d'usage du matériau. Afin de ralentir ce phénomène d'oxydation, des AO sont en général incorporés, seuls ou combinaison, permettant ainsi d'allonger la durée de vie du matériau. Un enjeu majeur reste maintenant de savoir comment prédire la durée de vie du matériau dans un environnement donné (T, irradiation, etc.).

Ainsi, dans la suite, nous allons voir différentes approches plus ou moins empiriques, qui sont employées pour prédire la durée de vie des polymères comme le PE.

6. Méthodes de prédiction de la durée de vie

Les polymères étant intrinsèquement sensibles au processus d'oxydation, qui mène à la perte de leurs propriétés d'usage, la prédiction de l'évolution dans le temps des propriétés de ces derniers est un enjeu majeur afin de garantir le bon fonctionnement des matériaux et des équipements relatifs.

La durée de vie (notée t_f) à une température donnée est définie comme le temps au bout duquel une propriété P va atteindre une valeur critique P_f , appelée critère de fin de vie. Koerner et al. [168] citent notamment comme critère de fin de vie possible : l'allongement à la rupture, le taux de cristallinité, le temps d'induction à l'oxydation, la quantité d'oxygène absorbée, ou encore l'indice des carbonyles.

Plusieurs méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères ont été développées, lesquelles sont basées sur des approches plus ou moins empiriques. Dans la suite, nous nous limiterons à la présentation d'abord de la méthode la plus empirique, avant de finalement détailler l'approche la moins empirique.

6.1. Approche empirique : loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius est connue depuis le XIX^e siècle afin d'exprimer la vitesse d'un processus élémentaire en fonction de la température. Mais c'est dans les années 1940 que cette méthode fut étendue à des processus plus complexes, comme le phénomène d'oxydation, comportant de nombreux processus élémentaires [169]. Cette approche est basée sur l'hypothèse qu'il existe une relation d'équivalence temps-température, s'exprimant par la relation suivante :

$$t_f(T) = t_{f0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation I-19})$$

Où t_f représente la durée de vie, t_{f0} représente le coefficient pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation (en J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et T la température d'exposition (en K).

L'utilisation de cette méthode requiert la réalisation d'essais de vieillissements accélérés à plusieurs températures supérieures à la température de service, pour lesquelles est suivie l'évolution au cours du temps d'une propriété clé (notée P) pour l'application considérée (typiquement l'allongement à la rupture). Plusieurs courbes sont ainsi obtenues, comme représenté en **Figure I-43**. Un critère de fin de vie est alors choisi (noté P_f) afin de déterminer les durées de vie respectives (notées t_f). Dans l'industrie, il est, par exemple, courant de prendre 50% de la valeur initiale (notée P_0) de la propriété P comme critère de fin de vie. Notons cependant que, dans le cas des câbles électriques, ce critère a évolué au fil des

années et il est aujourd'hui d'usage de considérer comme critère de fin de vie une déformation nominale à la rupture égale à 50%, indépendamment de sa valeur initiale [170,171]. Il suffit ensuite de porter les différentes valeurs de t_f obtenues dans le graphe d'Arrhenius : $\ln(t_f) = f(1/T)$. L'extrapolation de la droite obtenue à la température d'usage du matériau permet ensuite d'estimer la durée de vie du matériau à cette température.

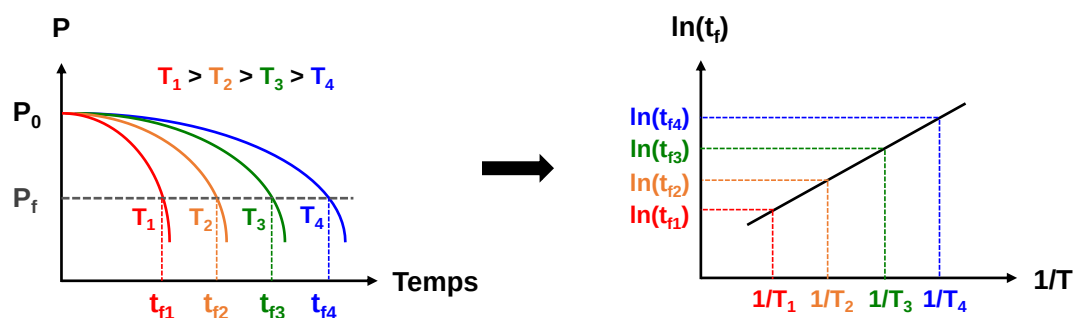


Figure I-43 : Représentation simplifiée du principe de l'extrapolation Arrhenienne [172].

Cependant, la fiabilité de cette méthode semble limitée puisqu'elle suppose, entre autre, que les mécanismes de dégradation susceptibles de se produire au cours de l'utilisation à long terme du matériau (i.e. à des températures nettement plus basses) sont les mêmes que ceux se produisant aux températures élevées. Or, de nombreux auteurs ont observé un comportement « non-Arrhenien » dans le cas du vieillissement thermique sous air des polyoléfines [48,63,173–175]. Dans le cas, par exemple, de la thermo-oxydation du PE, Khelidj et al. ont observé une discontinuité dans la droite d'Arrhenius aux alentours de 80 °C, avec une énergie d'activation passant de 75 kJ/mol en dessous de 80 °C, à 138 kJ/mol au-dessus de 80 °C. Selon les auteurs, cette discontinuité s'expliquerait par un changement de mécanisme de dégradation avec la température. Des discontinuités aux alentours de transitions physiques, comme le point de fusion du polymère, ont également été observées par Langlois et al. [174] dans le cas d'un XPE stabilisé vieilli thermiquement. Les auteurs ont en effet observé un changement du facteur pré-exponentiel au passage de la température de fusion du polymère.

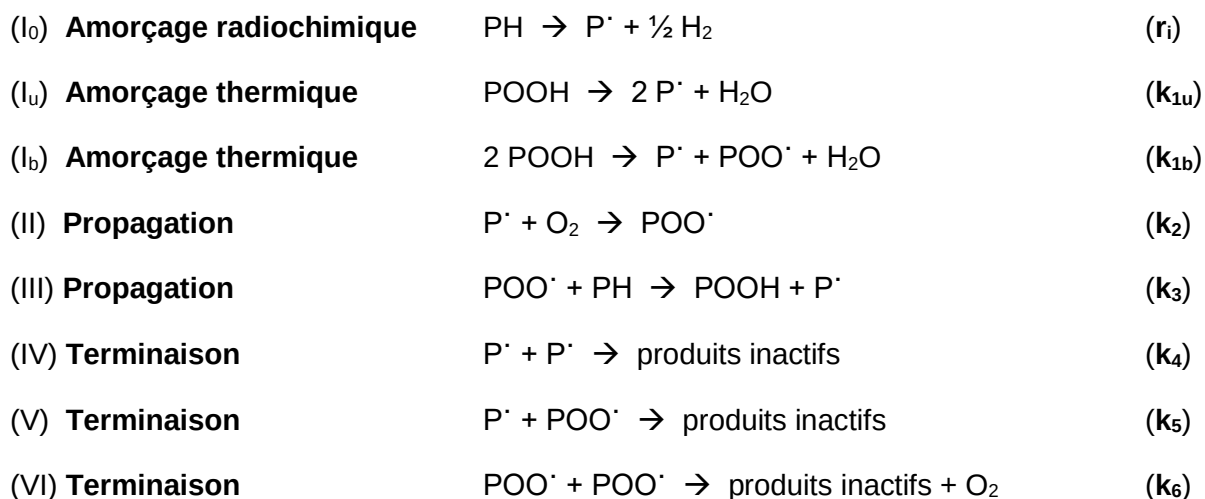
De plus, dans cette méthode Arrhenienne, on suit l'influence de la température sur l'évolution d'une propriété (souvent macroscopique). Or, nous avons vu que les modifications à l'échelle macroscopique résultent en fait de plusieurs phénomènes ayant lieu aux échelles inférieures. Nous avons notamment vu que l'oxydation résulte de la somme de plusieurs actes élémentaires (cf. partie 4.1). Chaque acte élémentaire obéissant à une loi d'Arrhenius qui lui est propre. Or, la somme de plusieurs exponentielles ne peut être simplifiée par une seule exponentielle, ce qui peut également expliquer les déviations observées pour ce modèle [172].

Ainsi, bien que cette méthode soit facile à mettre en œuvre, les écarts de comportement reportés dans la littérature questionnent sur sa fiabilité pour la prédiction de la durée de vie des polymères sur de larges gammes de température. C'est pourquoi, d'autres méthodes, moins empiriques, ont été développées, comme l'approche « multi-échelle » que nous allons maintenant aborder.

6.2. Approche multi-échelle

Cette approche repose sur une analyse multi-échelle du matériau, et prend donc en compte tous les changements structuraux observés aux échelles pertinentes (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique). L'objectif est, comme précédemment, de prédire l'évolution d'une propriété macroscopique « critique » après un certain temps d'exposition aux conditions de vieillissement données. La particularité de cette méthode résulte dans l'établissement de relations entre l'évolution de la structure chimique, les conditions de vieillissement et la formulation du matériau. De plus, elle accorde un rôle central à la cinétique chimique, ce qui permet de modéliser le vieillissement oxydant en prenant en compte l'ensemble des actes élémentaires du processus de dégradation du polymère.

Le modèle cinétique est dérivé du schéma mécanistique d'oxydation, dont le « noyau » de base est commun à tous les vieillissements radio-thermo-oxydant de polymères saturés. Ce dernier se base sur le schéma « standard » établi par Bolland et Gee [65], qui considère le phénomène d'oxydation comme une réaction radicalaire en chaîne. Comme nous l'avons vu dans la partie 4.1.1, le noyau du schéma mécanistique dans le cas d'un vieillissement radio-thermo-oxydant peut s'écrire comme suit [62]:



Où r_i est la vitesse d'amorçage radiochimique, et les « k » sont les constantes de réaction associées à chaque acte élémentaire (qui obéissent à la loi d'Arrhenius). Evidemment, dans

le cas d'une radio-oxydation pure ou d'une thermo-oxydation pure, un seul type d'amorçage (radiochimique ou thermique) sera pris en compte.

A ce noyau de base, pourront ensuite s'ajouter les mécanismes de dégradation spécifique au polymère d'étude, ainsi que les mécanismes de stabilisation par les antioxydants utilisés. Dans le cas d'une stabilisation par un phénol (noté AH), par exemple, bien que plusieurs réactions soient théoriquement possibles (cf. partie 5.2), l'action du phénol dans le schéma mécanistique est en général restreinte aux deux réactions suivantes (avec k_{s1} et k_{s2} les constantes de vitesse respectives des deux réactions) [112] :



Dans le cas d'une stabilisation par un décomposeur d'hydroperoxydes (phosphite ou thiodipropionate), l'action de ce dernier est, quant à elle, en général représentée dans le cadre de la modélisation cinétique, par une seule réaction bimoléculaire, comme suit (avec k_d la constante de vitesse de la réaction) [112] :



Puis, en appliquant les concepts théoriques classiques de la cinétique chimique, un schéma cinétique composé d'un système d'équations différentielles peut être établi, avec comme variable principale le temps, ce qui permet de modéliser l'évolution de la composition chimique au cours du vieillissement oxydant. Et dans le cas d'échantillons épais, la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon peut également être prise comme seconde variable, permettant d'avoir accès à la variation de la composition chimique dans l'épaisseur de l'échantillon (i.e. profils d'oxydation).

De plus, dans le cas des polymères stabilisés, les pertes physiques des antioxydants doivent également être prises en compte dans le modèle cinétique. Nous avons, en effet, vu précédemment que les pertes physiques sont, au même titre que la consommation chimique des AO, présentes au cours du vieillissement oxydant des polymères stabilisés. Ainsi, dans le cas, par exemple, d'un décomposeur d'hydroperoxydes dont les pertes physiques seraient majoritairement dues à de l'évaporation, on obtiendrait l'équation suivante :

$$\frac{d[D]}{dt} = -K \times [D] - k_d \times [D] \times [POOH] \quad (\text{Equation I-20})$$

La première partie de l'équation correspondant à l'évaporation de l'AO (avec K la constante d'évaporation de l'AO), et la deuxième à la consommation chimique de l'AO (avec k_d la

constante de vitesse de la réaction de consommation chimique de l'AO). Avec **[D]** et **[POOH]** les concentrations en AO (décomposeur de POOH) et en POOH, respectivement.

De plus, les changements à l'échelle moléculaire ayant des conséquences directes sur l'échelle macromoléculaire, le modèle cinétique doit également pouvoir les prédire. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les modifications à l'échelle moléculaire provoquent des coupures de chaîne et des actes de réticulation. Il est donc nécessaire de déterminer quelles réactions engendrent des coupures de chaîne et des actes de réticulation, et déterminer les concentrations en coupures de chaîne et en nœuds de réticulation afin d'en tenir compte dans le schéma cinétique. Par exemple, si on suppose que les coupures de chaîne (notées S) résultent exclusivement de la décomposition bimoléculaire des POOH, et que les réactions de réticulation (notées X) proviennent uniquement du couplage de radicaux P[•], il en résulterait les équations suivantes [62]:

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_1 \times k_{1b} \times [\text{POOH}]^2 \quad (\text{Equation I-21})$$

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 \times k_4 \times [P^\bullet]^2 \quad (\text{Equation I-22})$$

Avec γ_1 et γ_4 les rendements en coupures de chaîne et en réticulation, respectivement.

Enfin, comme nous l'avons vu précédemment, les changements à la fois à l'échelle moléculaire et macromoléculaire vont avoir des conséquences directes sur les échelles supérieures, à savoir les échelles morphologique (cristallinité) et macroscopique (propriétés mécaniques et diélectriques). L'établissement de relations structure-propriété entre ces différentes échelles permettra alors ensuite de pouvoir prédire l'évolution des propriétés du matériau aux échelles supérieures (morphologique et macroscopique) en fonction de l'évolution des propriétés aux échelles inférieures (moléculaire et macromoléculaire).

Tous les paramètres du modèle cinétique résultant, à savoir les constantes de vitesse de chaque acte élémentaire et les rendements de formation des produits d'oxydation, sont quant à eux à déterminer expérimentalement à partir d'essais de vieillissement accéléré (par « méthode inverse ») [47]. Puis, une fois tous les paramètres connus, la résolution numérique (notamment par le logiciel Matlab) permet alors la prédiction de l'évolution des propriétés du matériau aux conditions données. Et en choisissant un critère de fin de vie pertinent, la durée de vie du matériau peut alors être estimée.

Dans le cas des câbles électriques, il est d'usage de considérer comme critère de fin de vie une déformation nominale à la rupture égale à 50%. Or nous avons vu que, contrairement aux propriétés mécaniques, les propriétés diélectriques sont directement liées à la structure

chimique du matériau (et en particulier sa polarité), et que durant le vieillissement oxydant des polymères, de nombreuses espèces polaires entrent en jeu (AO, produits de dégradation des AO, produits d'oxydation du polymère). Le développement de tests diélectriques spécifiques pourrait donc s'avérer très intéressant pour le suivi de la durabilité des câbles électriques sur site ; et voire même *in fine*, permettre la détermination de la fin de vie des câbles électriques via des mesures non destructives.

7. Conclusion

Notre étude s'intéresse à une matrice Si-XLPE stabilisée avec deux types d'antioxydants pour son utilisation en tant qu'isolant de câbles électriques en environnement nucléaire. En service, les câbles électriques sont soumis à la fois à une exposition thermique et radiochimique. Dans de telles conditions, se pose alors la question de leur durabilité, à la fois en conditions normales d'utilisation (températures et doses d'irradiation modérées), qu'en conditions accidentelles, où la température peut monter jusqu'à 150 °C et la dose d'irradiation jusqu'à 2 MGy.

Dans ce chapitre bibliographique, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la matrice polymère. En particulier, nous avons vu les principales méthodes de réticulation du PE, dont la voie silane, qui est celle utilisée dans ce projet. La particularité du Si-XLPE, par rapport au PE réticulé par d'autres voies (sous irradiation et aux peroxydes, par exemple) réside dans la nature des liens de réticulation, qui sont dans ce cas des liaisons Si-O-Si, plus flexibles et plus fortes que les liaisons C-C. Ensuite, nous nous sommes intéressés au vieillissement chimique, et en particulier thermique et radiochimique, du Si-XLPE, que nous avons élargi au PE et XLPE, bien plus largement étudiés dans la littérature. Que ce soit en vieillissement thermique ou radiochimique, nous avons vu que le processus clé dans la dégradation du polymère est le phénomène d'oxydation. Nous avons vu que ce processus d'oxydation a des conséquences à toutes les échelles d'étude, et en particulier, en terme d'application, il résulte *in fine* en la perte des propriétés d'usage du matériau. Nous avons notamment vu que toutes ces modifications observées résultent en fait de modifications de la structure chimique du matériau, qui sont la conséquence directe des réactions d'oxydation. Aussi, afin de protéger au mieux le polymère contre ce phénomène d'oxydation, nous avons vu qu'une stratégie couramment, voire constamment, utilisée dans l'industrie consiste à incorporer des antioxydants dans la formulation des polymères. Dans le cas des polymères stabilisés, la connaissance des marqueurs/signes de l'oxydation de la matrice polymère est donc primordiale afin de savoir si cette dernière est ou non toujours protégée par les antioxydants. De plus, dans ce cas, nous pourrions également nous demander si l'oxydation

du polymère intervient à la disparition totale des antioxydants ou s'il y aurait finalement une transition moins marquée.

Au niveau de la stabilisation, nous avons vu qu'il existe plusieurs familles d'antioxydants, qui vont pouvoir agir spécifiquement sur le processus d'oxydation afin de le ralentir. Pour chacun d'eux, nous avons vu que plusieurs pistes de mécanismes de stabilisation ont été proposées dans la littérature. Bien que certains mécanismes semblent bien admis par la communauté, d'autres en revanche ne sont en général pas ou peu considérés. Certains produits de dégradation ont par exemple été observés pour les antioxydants purs, sans que cela ne semble avoir été regardé au cours du vieillissement des polymères stabilisés avec ces mêmes antioxydants.

De plus, nous avons également vu que si la réactivité chimique de l'antioxydant est primordiale pour une bonne stabilisation, un autre point décisif est sa solubilité dans le polymère. Cependant, la solubilité des antioxydants couramment utilisés sont en général relativement faibles dans le PE, ce qui peut facilement résulter en une séparation de phase, avec des antioxydants solubilisés dans le polymère et des antioxydants insolubles. Aussi, si l'on admet aisément que les antioxydants solubilisés dans la matrice polymère vont pouvoir réagir chimiquement pour stabiliser le matériau, l'effet des antioxydants insolubles sur la stabilisation du matériau reste en revanche une question ouverte.

Nous avons ensuite vu qu'une autre condition *sine qua none* à la bonne efficacité des antioxydants est qu'il y ait peu de perte physique au cours du vieillissement. Nous avons vu que la perte physique des antioxydants va faire intervenir plusieurs processus comme la diffusion, l'évaporation ou encore l'exsudation des antioxydants. Sachant que le processus majoritaire va dépendre des conditions de vieillissement, de l'épaisseur du matériau, de la concentration initiale de l'antioxydant et de sa solubilité. Ainsi, dans le cas où l'antioxydant serait à une concentration supérieure à son seuil de solubilité à la température d'étude, le phénomène d'exsudation pourra être observé. Et dans ce cas, un autre phénomène pouvant intervenir est celui du polymorphisme des antioxydants cristallins. Finalement, si beaucoup d'études ont été réalisées sur la stabilisation du PE dans le cas où tout l'antioxydant est considéré comme étant solubilisé dans la matrice polymère, peu d'études semblent s'être intéressées au cas où une partie des antioxydants serait insoluble. Pourtant, en fonction des concentrations initiales incorporées, de la solubilité de l'antioxydant dans le polymère, ou des conditions de stockage et/ou de vieillissement, une séparation de phase peut se produire. Et dans ce cas, le devenir des antioxydants insolubles (en excès) reste à étudier, à l'échelle moléculaire, en terme de stabilisation et de perte physique, mais aussi aux échelles

supérieures qui pourront potentiellement se voir impactées par l'exsudation et la recristallisation en surface des antioxydants.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons vu deux différentes approches pour la prédiction de la durée de vie des polymères. Dans cette étude, l'approche utilisée est basée sur l'analyse multi-échelle du matériau stabilisé, avec l'établissement d'un modèle cinétique. Ici, la question du critère de fin de vie adéquat dans le cas de notre matériau, qui a pour but d'être utilisé en tant qu'isolant électrique, est également ouverte. Nous avons en effet vu que les propriétés diélectriques sont étroitement liées à la polarité du matériau, or durant le vieillissement oxydant des polymères stabilisés, de nombreuses espèces polaires peuvent entrer en jeu (antioxydants, produits d'oxydation des antioxydants, produits d'oxydation du polymère). Une évolution des propriétés diélectriques intervenant avant celle des propriétés mécaniques pourrait donc tout à fait être envisageable. Ainsi, si en pratique, il est aujourd'hui d'usage de prendre comme critère de fin de vie des câbles électriques une déformation nominale à la rupture égale à 50%, le développement de tests diélectriques spécifiques pourrait permettre d'ouvrir la voie à la détermination de nouveaux critères de fin de vie basés sur des mesures non destructives.

Références

- [1] I. A. E. Agency, Management of life cycle and ageing at nuclear power plants, (2004).
- [2] N. Khelidj, Vieillessement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [3] J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin, R. Dickie, Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives, Springer Science & Business Media, 2008.
- [4] G.L. Oliveira, M.F. Costa, Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 4593–4599.
- [5] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [6] Y.-T. Shieh, C.-M. Liu, Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 3404–3411.
- [7] J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, Springer Science & Business Media, 2007.
- [8] C. Vasile, M. Pascu, Practical Guide to Polyethylene, iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [9] G. Wypych, Handbook of Polymers, Elsevier, 2016.
- [10] H. Dodiuk, S.H. Goodman, Handbook of Thermoset Plastics, Elsevier, 1999.
- [11] G. Pritchard, Plastics Additives: An A-Z reference, Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 48 (1995) 297–312.
- [13] M. Pastorek, Crosslinking and ageing of ethylene-vinyl silane copolymers, Thèse de doctorat, Tomas Bata University, 2014.
- [14] J. Morshedian, P. M. Hosseinpour, Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review, *Iranian Polymer Journal*. 18 (2009) 103–128.
- [15] Y.-T. Shieh, T.-H. Tsai, Silane grafting reactions of low-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 255–261.
- [16] R. Zong, Z. Wang, N. Liu, Y. Hu, G. Liao, Thermal degradation kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (2005) 1172–1179.
- [17] G.B. Shah, M. Fuzail, J. Anwar, Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 3796–3803.
- [18] K. Sirisinha, M. Boonkongkaew, Improved silane grafting of high-density polyethylene in the melt by using a binary initiator and the properties of silane-crosslinked products, *J Polym Res*. 20 (2013) 120.
- [19] G.S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, M. Rogerson, FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene, *Plastics, Rubber and Composites*. 38 (2009) 13–20.
- [20] S. Isac, K.E. George, Optimisation of silane grafting in single screw extruder, *Plastics, Rubber and Composites*. 30 (2001) 34–38.
- [21] W. Kamphunthong, K. Sirisinha, Structure development and viscoelastic properties in silane-crosslinked ethylene-octene copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 2347–2353.
- [22] Silane crosslinkable polyethylene compounds: applications and manufacturing methods, *Plastics, Additives and Compounding*. 9 (2007) 40–43.
- [23] S. Venkatraman, L. Kleiner, Properties of three types of crosslinked polyethylene, *Adv. Polym. Technol.* 9 (1989) 265–270.
- [24] A. Peacock, Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications, CRC Press, 2000.
- [25] R.S. Burkhalter, C.L. Hogue, D.L. Smith, S.M. Sonner, M.J. Winingham, R.E. Youngman, Controlled tin catalyzed hydrolysis of 3-acryloxypropyltrimethoxysilane with mono- and multi-functional mercaptans, *Journal of Organometallic Chemistry*. 724 (2013) 213–224.
- [26] J. Toynbee, Silane crosslinking of polyolefins: observations on the tin catalyst employed, *Polymer*. 35 (1994) 438–440.
- [27] F.W. van D. Weij, The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone rubbers, *Die Makromolekulare Chemie*. 181 (1980) 2541–2548.
- [28] H.G. Scott, Cross-linking of a polyolefin with a silane, US3646155A, 1972.
- [29] P. Swarbrick, W.J. Green, C. Maillefer, Manufacture of extruded products, US4117195A, 1978.
- [30] K. Johansson, R. Carlsson, Method for preparing an ethylene-silane copolymer, US7834115B2, 2010.
- [31] B.H. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, 2004.
- [32] Z. Wang, Y. Hu, Z. Gui, R. Zong, Halogen-free flame retardation and silane crosslinking of polyethylenes, *Polymer Testing*. 22 (2003) 533–538.
- [33] K. Sirisinha, S. Chindist, Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polymer Testing*. 25 (2006) 518–526.
- [34] P.J. Flory, The Elastic Free Energy of Dilation of a Network, *Macromolecules*. 12 (1979) 119–122.
- [35] P.J. Flory, J. Rehner, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *The Journal of Chemical Physics*. 11 (1943) 521–526.
- [36] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953.
- [37] M. Narkis, A. Tzur, A. Vaxman, H.G. Fritz, Some properties of silane-grafted moisture-crosslinked polyethylene, *Polym Eng Sci*. 25 (1985) 857–862.
- [38] H. Azizi, J. Morshedian, M. Barikani, Silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene: The effect of molecular structure, *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 15 (2009) 184–190.

- [39] A.K. Sen, B. Mukherjee, A.S. Bhattacharyya, P.P. De, A.K. Bhowmick, Degradation of silane- and peroxide-crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber, *Polymer Degradation and Stability*. 36 (1992) 281–289.
- [40] A. Colas, D. Corning, L. Sciences, *Silicones: Preparation, Properties and Performance*, 2005.
- [41] R.L. Clough, K.T. Gillen, Radiation-thermal degradation of PE and PVC: Mechanism of synergism and dose rate effects, *Radiation Physics and Chemistry* (1977). 18 (1981) 661–669.
- [42] K.T. Gillen, R.L. Clough, A kinetic model for predicting oxidative degradation rates in combined radiation-thermal environments, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 23 (1985) 2683–2707.
- [43] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 236 (2005) 88–94.
- [44] G.A. George, M. Celina, A.M. Vassallo, P.A. Cole-Clarke, Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission, *Polymer Degradation and Stability*. 48 (1995) 199–210.
- [45] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 231–238.
- [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] 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.
- [48] 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.
- [49] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, The classical kinetic model for radical chain oxidation of hydrocarbon substrates initiated by bimolecular hydroperoxide decomposition, *International Journal of Chemical Kinetics*. 38 (2006) 666–676.
- [50] 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.
- [51] 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 I. The case of “pure” radiochemical initiation, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1593–1597.
- [52] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 265 (2007) 251–255.
- [53] X. Colin, E. Richaud, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene-propylene copolymers, *Radiation Physics and Chemistry*. 79 (2010) 365–370.
- [54] J. Verdu, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, Methodology of Lifetime Prediction in Polymer Aging, *JTE*. 35 (2007) 289–296.
- [55] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin, Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 100 (2014) 10–20.
- [56] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin, A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 296 (2015) 48–65.
- [57] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects, *Polymer Engineering & Science*. 49 (2009) 1429–1437.
- [58] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction, *Polymer Engineering & Science*. 49 (2009) 1642–1652.
- [59] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Towards a Non Empirical Kinetic Model for the Lifetime Prediction of Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water, *Macromolecular Symposia*. 286 (2009) 81–88.
- [60] J.L. Bolland, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. I. The thermal oxidation of ethyl linoleate, *Proc. R. Soc. Lond. A*. 186 (1946) 218–236.
- [61] J. Verdu, Vieillessement thermique, *Techniques de l'Ingénieur*. (1990).
- [62] E. Richaud, J. Verdu, Vieillessement chimique des polymères - Cinétique de dégradation, *Techniques de l'ingénieur*. (2011).
- [63] 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.
- [64] F. Tüdös, M. Iring, Polyolefine oxidation: Rates and products, *Acta Polym.* 39 (1988) 19–26.
- [65] J.L. Bolland, G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins, *Trans. Faraday Soc.* 42 (1946) 236–243.
- [66] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publications, 2009.
- [67] M. Iring, F. Tüdös, Zs. Fodor, T. Kelen, The thermo-oxidative degradation of polyolefines—Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase, *Polymer Degradation and Stability*. 2 (1980) 143–153.
- [68] 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.

- [69] J.C.W. Chien, Polymer reactions. II. Thermal decomposition of polyethylene hydroperoxide, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 6 (1968) 375–379.
- [70] J.H. Adams, Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 8 (1970) 1077–1090.
- [71] G.A. Russell, Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 3871–3877.
- [72] J.A. Howard, K.U. Ingold, Self-reaction of sec-butylperoxy radicals. Confirmation of the Russell mechanism, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1056–1058.
- [73] G. Geuskens, M.S. Kabamba, Photo-oxidation of polymers—Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*. 4 (1982) 69–76.
- [74] A. Rivaton, S. Cambon, J.-L. Gardette, Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 227 (2005) 357–368.
- [75] 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.
- [76] R.L. Clough, K.T. Gillen, Combined environment aging effects: Radiation-thermal degradation of polyvinylchloride and polyethylene, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19 (1981) 2041–2051.
- [77] 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.
- [78] S.O. Han, D.W. Lee, O.H. Han, Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 63 (1999) 237–243.
- [79] F. Gugumus, Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE–LD processing, *Polymer Degradation and Stability*. 67 (2000) 35–47.
- [80] M.D. Cruz, L.V. Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *Journal of Applied Polymer Science*. 133 (2016) 43287.
- [81] 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.
- [82] F. Gugumus, Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 49 (1995) 29–50.
- [83] 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.
- [84] F. Gugumus, Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt. 3. Experimental kinetics of product formation, *Polymer Degradation and Stability*. 76 (2002) 95–110.
- [85] J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, D.M. Wiles, Polyethylene hydroperoxide decomposition products, *Polymer Degradation and Stability*. 34 (1991) 309–323.
- [86] M.D. Cruz, L.V. Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *Journal of Applied Polymer Science*. 133 (2016).
- [87] M. Sugimoto, A. Shimada, H. Kudoh, K. Tamura, T. Seguchi, Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing, *Radiation Physics and Chemistry*. 82 (2013) 69–73.
- [88] M.St.G. Flett, Intensities of some group characteristic infra-red bands, *Spectrochimica Acta*. 18 (1962) 1537–1556.
- [89] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products, *Macromolecules*. 2 (1969) 587–597.
- [90] H.L. McMurry, V. Thornton, Correlation of Infrared Spectra, *Anal. Chem.* 24 (1952) 318–334.
- [91] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, E. Battistel, Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 2775–2785.
- [92] S. Chambon, Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006.
- [93] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 57 (1997) 231–240.
- [94] J. Verdu, Vieillissement chimique, *Techniques de l'ingénieur*. (1990).
- [95] A. Tidjani, Y. Watanabe, Gamma-oxidation of linear low-density polyethylene: The dose–rate effect of irradiation on chemical and physical modifications, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 33 (1995) 1455–1460.
- [96] L. Amato, M. Gilbert, A. Caswell, Degradation studies of crosslinked polyethylene. I Aged in air, *Plastics, Rubber and Composites*. 34 (2005) 171–178.
- [97] K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, N. Hayakawa, Radiation-induced oxidation of polyethylene, ethylene–butene copolymer, and ethylene–propylene copolymer, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 20 (1982) 2681–2692.
- [98] C. Decker, F.R. Mayo, H. Richardson, Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene–propylene copolymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 11 (1973) 2879–2898.
- [99] M. Celina, K.T. Gillen, R.L. Clough, Annealing phenomena in the radiation degradation of crosslinked polyolefins, (1999).

- [100] 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.
- [101] R.A. Assink, M. Celina, K.T. Gillen, R.L. Clough, T.M. Alam, Morphology changes during radiation-thermal degradation of polyethylene and an EPDM copolymer by ¹³C NMR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*. 73 (2001) 355–362.
- [102] K. Anandakumaran, D.J. Stonkus, Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation, *Polymer Engineering & Science*. 32 (n.d.) 1386–1393.
- [103] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [104] R. Fournié, R. Coelho, *Diélectriques - Bases théoriques*, Techniques de l'ingénieur. (2000).
- [105] E. Linde, L. Verardi, D. Fabiani, U.W. Gedde, Dielectric spectroscopy as a condition monitoring technique for cable insulation based on crosslinked polyethylene, *Polymer Testing*. 44 (2015) 135–142.
- [106] O. Gallot-Lavallee, P. Gonon, Caractérisation des polymères par spectroscopie diélectrique, *Techniques de l'ingénieur*. (2016).
- [107] C. Kim, Z. Jin, X. Huang, P. Jiang, Q. Ke, Investigation on water treeing behaviors of thermally aged XLPE cable insulation, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 537–544.
- [108] Z. Ma, X. Huang, P. Jiang, G. Wang, Effect of silane-grafting on water tree resistance of XLPE cable insulation, *Journal of Applied Polymer Science*. 115 (n.d.) 3168–3176.
- [109] T. Seguchi, K. Tamura, A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, Mechanism of antioxidant interaction on polymer oxidation by thermal and radiation ageing, *Radiation Physics and Chemistry*. 81 (2012) 1747–1751.
- [110] S. Al-Malaika, S. Riasat, C. Lewucha, Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 145 (2017) 11–24.
- [111] S. Al-Malaika, *Perspectives in Stabilisation of Polyolefins*, in: A.-C. Albertsson (Ed.), *Long Term Properties of Polyolefins*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 121–150.
- [112] E. Richaud, J. Verdu, Vieillessement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation, *Techniques de l'ingénieur*. (2012).
- [113] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [114] R.K. Rowe, H.P. Sangam, Durability of HDPE geomembranes, *Geotextiles and Geomembranes*. 20 (2002) 77–95.
- [115] Y.G. Hsuan, R.M. Koerner, Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 124 (1998) 532–541.
- [116] J.Y. Moisan, R. Lever, Diffusion des additifs du polyéthylène-V: Influence sur le vieillissement du polymère, *European Polymer Journal*. 18 (1982) 407–411.
- [117] L. Bateman, K.R. Hargrave, E.K. Rideal, Oxidation of organic sulphides. I. Interaction of cyclohexyl methyl sulphide with hydroperoxides in alcohols, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 224 (1954) 389–398.
- [118] L. Bateman, K.R. Hargrave, E.K. Rideal, Oxidation of organic sulphides - II. Interaction of cyclohexyl methyl sulphide with hydroperoxides in hydrocarbons, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 224 (1954) 399–411.
- [119] X. Colin, M.B. Hassine, M. Nait-Abelaziz, Chemo-mechanical model for predicting the lifetime of EPDM rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*. 92 (2019) 722–748.
- [120] M. Prusíková, I. Kúdelka, J. Brodilová, J. Pospíšil, Antioxidants and stabilizers—Part CV: Activity of thiobisphenols as melt stabilizers, *Polymer Degradation and Stability*. 16 (1986) 277–290.
- [121] D.W. Chasar, Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-5-methylphenyl) sulphide, sulphoxide and sulphone as antioxidants for polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 3 (1981) 121–125.
- [122] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 2004–2014.
- [123] 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.
- [124] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization—a state of the art report, Part I, *Polymer Degradation and Stability*. 40 (1993) 217–232.
- [125] R. Navarro, L. Audouin, J. Verdu, Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part II. Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate in silicone matrix, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 965–973.
- [126] 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.
- [127] J. Pospíšil, Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review, *Polymer Degradation and Stability*. 20 (1988) 181–202.
- [128] J. Pospíšil, Transformations of phenolic antioxidants during the inhibited oxidation of polymers, *Pure and Applied Chemistry*. 36 (1973) 207–232.
- [129] J. Pospíšil, W.-D. Habicher, J. Pilař, S. Nešpůrek, J. Kuthan, G.-O. Piringer, H. Zweifel, Discoloration of polymers by phenolic antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 77 (2002) 531–538.
- [130] R. Navarro, L. Audouin, J. Verdu, Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part III: Influence of phenolic stabiliser structures on their oxidation in an inert matrix, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 1389–1396.

- [131] 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.
- [132] L.V. Samsonova, L. Taimr, J. Pospíšil, Antioxidants and stabilizers. LXVI. Oxidation and photooxidation of methyl- and octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionates. quenching of singlet oxygen, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 65 (1977) 197–210.
- [133] C. Berthomieu, E. Nabedryk, W. Mäntele, J. Breton, Characterization by FTIR spectroscopy of the photoreduction of the primary quinone acceptor Q A in photosystem II, *FEBS Letters*. 269 (1990) 363–367.
- [134] J. Pospíšil, S. Nešpůrek, H. Zweifel, The role of quinone methides in thermostabilization of hydrocarbon polymers—I. Formation and reactivity of quinone methides, *Polymer Degradation and Stability*. 54 (1996) 7–14.
- [135] S. Yachigo, M. Sasaki, F. Kojima, Studies on polymer stabilizers: Part II. A new concept of a synergistic mechanism between phenolic and thiopropionate type antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 35 (1992) 105–113.
- [136] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II, *Polymer Degradation and Stability*. 39 (1993) 103–115.
- [137] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin, Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling, *Polymer Degradation and Stability*. 79 (2003) 503–509.
- [138] H. Yamashita, Y. Ohkatsu, A new antagonism between hindered amine light stabilizers and acidic compounds including phenolic antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 80 (2003) 421–426.
- [139] J.L. Williams, E.E. Williams, T.S. Dunn, Investigations of stabilizing additives—III: Antagonistic effect of thioester on hindered amine antioxidants for radiation stability, *Radiation Physics and Chemistry* (1977). 19 (1982) 189–192.
- [140] S. Beißmann, M. Reisinger, K. Grabmayer, G. Wallner, D. Nitsche, W. Buchberger, Analytical evaluation of the performance of stabilization systems for polyolefinic materials. Part I: Interactions between hindered amine light stabilizers and phenolic antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 110 (2014) 498–508.
- [141] K. Kikkawa, Y. Nakahara, Y. Ohkatsu, Antagonism between hindered amine light stabilizers and sulfur-containing compounds, *Polymer Degradation and Stability*. 18 (1987) 237–245.
- [142] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering & Science*. 13 (1973) 435–439.
- [143] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène-I: Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [144] J.Y. Moisan, Solubilité des additifs du polyéthylène: Méthodes et résultats, *European Polymer Journal*. 19 (1983) 1127–1130.
- [145] N.C. Billingham, Physical Chemistry of Polymer Oxidation and Stabilisation, in: *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, G. Scott, Amsterdam, 1993.
- [146] J.H. Hildebrand, Solubility of non-electrolytes, *Journal of the Society of Chemical Industry*. 55 (1936) 665–665.
- [147] N.C. Billingham, P.D. Calvert, I.W. Okopi, A. Uzuner, The solubility of stabilizing additives in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 31 (1991) 23–36.
- [148] S. Al-Malaika, M.D.R.J. Goonetilleka, G. Scott, Migration of 4-substituted 2-hydroxy benzophenones in low density polyethylene: Part I—Diffusion characteristics, *Polymer Degradation and Stability*. 32 (1991) 231–247.
- [149] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfinés - Partie II : Solubilité, *Matériaux & Techniques*. 91 (2003) 9–14.
- [150] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 26 (1981) 3543–3555.
- [151] Yu.A. Shlyapnikov, A.P. Mar'in, New phenomena observed on dissolution of low-molecular compounds in polymers. Antioxidant solubility, *European Polymer Journal*. 23 (1987) 629–632.
- [152] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène-II: Influence de la structure du polyéthylène, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 989–996.
- [153] H.P. Frank, H. Lehner, Distribution of ultraviolet stabilizers in crystalline polypropylene, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. 31 (1970) 193–203.
- [154] K. Möller, T. Gevert, A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using FTIR and UV spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption, *Journal of Applied Polymer Science*. 61 (1996) 1149–1162.
- [155] K. Möller, T. Gevert, An FTIR solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in low-density polyethylene (LDPE): The effect of molecular size on the diffusion coefficient, *Journal of Applied Polymer Science*. 51 (1994) 895–903.
- [156] P.D. Calvert, N.C. Billingham, Loss of additives from polymers: A theoretical model, *Journal of Applied Polymer Science*. 24 (1979) 357–370.
- [157] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillissement physique des matériaux polymères, *Techniques de l'ingénieur*. (2005).
- [158] J. Saunier, V. Mazel, C. Paris, N. Yagoubi, Polymorphism of Irganox 1076®: Discovery of new forms and direct characterization of the polymorphs on a medical device by Raman microspectroscopy, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 75 (2010) 443–450.

- [159] N. Médard, A. Benninghoven, D. Rading, A. Licciardello, A. Auditore, T.M. Duc, H. Montigaud, F. Vernerey, C. Poleunis, P. Bertrand, Antioxidant segregation and crystallisation at polyester surfaces studied by ToF-SIMS, *Applied Surface Science*. 203–204 (2003) 571–574.
- [160] R. Spatafore, L.T. Pearson, Migration and blooming of stabilizing antioxidants in polypropylene, *Polymer Engineering & Science*. 31 (1991) 1610–1617.
- [161] M. Nouman, J. Saunier, E. Jubeli, N. Yagoubi, Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field, *Polymer Degradation and Stability*. 143 (2017) 239–252.
- [162] J. Saunier, V. Mazel, C. Aymes-Chodur, N. Yagoubi, Blooming of Irganox 3114® antioxidant onto a medical grade elastomer. Impact of the recrystallization conditions on the antioxidant polymorphism, on the film wettability and on the antioxidant leachability, *International Journal of Pharmaceutics*. 437 (2012) 89–99.
- [163] K. Molt, D. Ihlbrock, Principles and applications of quality control by near infrared spectroscopy using the example of polymer additives, *Fresenius J Anal Chem*. 348 (1994) 523–529.
- [164] 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.
- [165] C. Wu, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, Crystallization behaviour of hindered phenol on chlorinated polyethylene matrix, *Polymer International*. 50 (2001) 1095–1102.
- [166] J. Saunier, J.-M. Herry, N. Yagoubi, C. Marlière, Exploring complex transitions between polymorphs on a small scale by coupling AFM, FTIR and DSC: the case of Irganox 1076® antioxidant, *RSC Advances*. 7 (2017) 3804–3818.
- [167] Q. Gu, C. Trindle, J.L. Knee, Communication: Frequency shifts of an intramolecular hydrogen bond as a measure of intermolecular hydrogen bond strengths, *The Journal of Chemical Physics*. 137 (2012) 091101.
- [168] R.M. Koerner, A.E. Lord, Y.H. Hsuan, Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation, *Geotextiles and Geomembranes*. 11 (1992) 151–183.
- [169] T.W. Dakin, Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon, *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*. 67 (1948) 113–122.
- [170] International Atomic Energy Agency, Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: In-containment Instrumentation and Control Cables, Volume I, 2000.
- [171] European Standard, Electrical insulating materials - Thermal endurance properties -- Part 2: Determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials - Choice of test criteria, 2005.
- [172] E. Richaud, Durabilité des géotextiles en polypropylène, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [173] L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères, *Mater. Tech*. 95 (2007) 167–177.
- [174] 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.
- [175] 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.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

1. Introduction

Après un premier chapitre bibliographique, qui nous a permis de faire un état de l'art sur le vieillissement oxydant du Si-XLPE, et plus largement du PE, ainsi que sur la stabilisation des polymères, nous allons maintenant détailler notre stratégie d'étude. Dans ce chapitre, nous allons notamment décrire les conditions de vieillissements appliquées, ainsi que les différentes techniques d'analyse mises en place pour le suivi du vieillissement oxydant de nos matériaux à différentes échelles structurales (moléculaire, macromoléculaire et microscopique). Ensuite, la caractérisation physico-chimique initiale des différents matériaux, en appliquant la méthodologie expérimentale préétablie, sera discutée, en vue de leur déformulation, afin de connaître la composition chimique initiale de ces derniers.

2. Stratégie de l'étude

La matrice polymère étudiée dans ce projet est un polyéthylène basse densité réticulé silane (noté Si-XLPE). La réticulation de ce polymère a été réalisée par voie silane, ce qui signifie que les liens de réticulation entre les chaînes de PE sont des ponts siloxane (Si-O-Si), comme schématiquement représenté en **Figure II-1**.

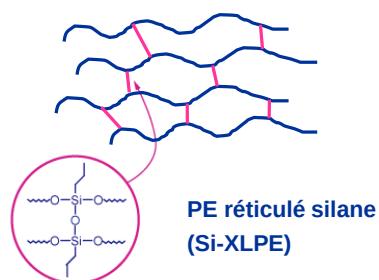


Figure II-1: Représentation simplifiée d'un polyéthylène réticulé par voie silane.

Dans cette étude, nous nous intéressons en particulier au vieillissement thermique et radiochimique de ce polymère stabilisé par deux types d'antioxydants (AO) : un antioxydant primaire (Irganox 1076) et un antioxydant secondaire (Irganox PS802). Pour ce faire, deux types de matériaux sont étudiés, d'une part, des matériaux dits « modèles » sous la forme de films d'environ 500 μm d'épaisseur, avec des formulations de complexité croissante. Et d'autre part, des matériaux dits « industriels », qui se présentent sous la forme de câbles électriques, dont l'isolant est un Si-XLPE stabilisé avec les deux AO étudiés. Les différents matériaux étudiés sont regroupés dans le **Tableau II-1**. Les concentrations exactes de chaque AO dans

les différents matériaux d'étude seront détaillées plus tard dans le chapitre, lors de la déformulation de ces derniers.

Par ailleurs, notons également qu'afin d'établir, entre autre, les différentes courbes d'étalonnage nécessaires à l'étude et au suivi des AO au cours du vieillissement oxydant, des films de PE basse densité greffé silane (i.e. non réticulés, que l'on notera par la suite Si-g-LLDPE) ont également été réalisés et étudiés.

Tableau II-1 : Description et dénomination des matériaux étudiés. e est l'épaisseur des films.

Nom	Forme	Description
Mod1	Film (e $\approx$ 500 μ m)	Matrice Si-XLPE
Mod2		Mod1 + Irganox 1076
Mod3		Mod1 + Irganox PS802
Mod4		Mod1 + Irganox 1076 + Irganox PS802
CoXL	Câble coaxial	Isolant = Mod4

Afin d'élucider le vieillissement oxydant de ces différents matériaux, des vieillissements accélérés sous air ont été réalisés. L'étude des matériaux modèles permet d'une part, de pouvoir séparer la dégradation de la matrice polymère et l'impact de chacun des antioxydants au cours du vieillissement oxydant. Ainsi, en étudiant la matrice seule, les marqueurs de l'oxydation du polymère aux différentes échelles d'analyse peuvent être déterminés, permettant par la suite de pouvoir distinguer, dans le cas des polymères stabilisés, les modifications liées à l'oxydation du polymère, de celles dues aux AO. Puis, en étudiant chacun des AO séparément, leur impact individuel sur le vieillissement oxydant du polymère (i.e. mécanismes de stabilisation et de perte physique) peut ensuite être évalué. Une attention particulière est portée sur l'état physique des AO (i.e. solubilisés dans la matrice polymère, ou sous forme cristalline), et sur l'impact de la microstructure initiale des AO sur la stabilisation du polymère au cours du vieillissement oxydant, mais aussi sur les propriétés macroscopiques (diélectriques notamment) du matériau. L'étude de ces différents matériaux modèles permet de plus d'établir à la fois la méthodologie expérimentale, mais aussi le modèle cinétique de la stabilisation par les deux types d'AO étudiés. L'étude des matériaux industriels, suivant la méthodologie préétablie avec les matériaux modèles, peut ensuite permettre notamment de voir si les phénomènes observés sur les matériaux modèles sont également applicables sur ces derniers, qui se rapprochent davantage des matériaux que l'on retrouve sur site industriel. L'établissement du modèle cinétique, à partir de l'analyse multi-échelle des différents matériaux étudiés, pourra ensuite permettre, par simulation numérique, de prédire les modifications structurales aux différentes échelles du polymère stabilisé aux conditions d'utilisation, comme décrit dans le chapitre bibliographique. Par la suite, en choisissant un

critère de fin de vie adéquat, la durée de vie du matériau, aux conditions données, pourra alors être estimée. La stratégie d'étude employée est résumée en **Figure II-2**.

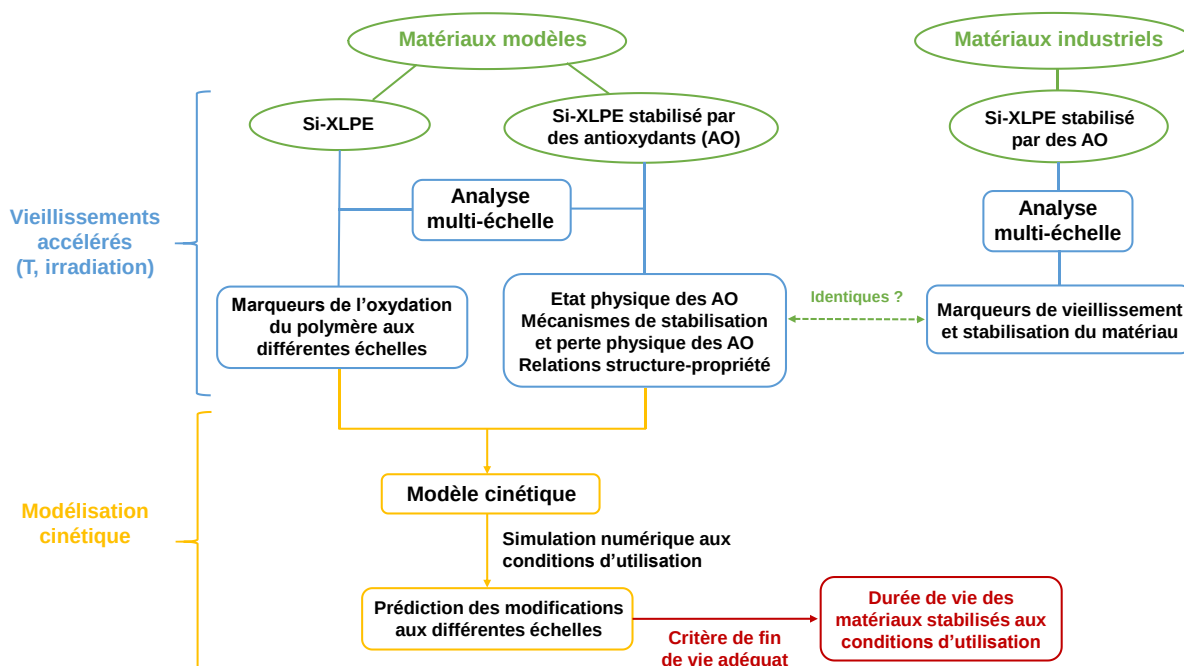


Figure II-2 : Représentation schématique de la stratégie d'étude.

3. Conditions de vieillissement

Dans le but d'étudier le vieillissement oxydant des matériaux en environnement nucléaire dans le temps imparti, deux types de vieillissement accéléré sous air ont été réalisés : un vieillissement thermique et un vieillissement radiochimique.

3.1. Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique a été réalisé au laboratoire PIMM par le biais d'étuves ventilées. Trois températures ont été étudiées : 87 °C, 110 °C et 130 °C. Il convient de préciser que les temps de prélèvement et durées totales de vieillissement pour chaque température ont été fixés par le projet Européen. Notons également que ce sont les mêmes durées, indépendamment de la formulation. Cela peut être résumé comme suit :

- **T = 87 °C** : 24 mois au total, avec un prélèvement tous les 4,8 mois (≈ 144 jours)
- **T = 110 °C** : 18 mois au total, avec un prélèvement tous les 3,6 mois (≈ 108 jours)
- **T = 130 °C** : 12 mois au total, avec un prélèvement tous les 2,4 mois (≈ 72 jours)

Dans le cadre de notre étude, des prélèvements intermédiaires/supplémentaires ont cependant pu être réalisés pour le vieillissement thermique.

Par ailleurs, du fait de la grande quantité d'échantillons à vieillir (échantillons pour notre étude + ceux à fournir aux différents partenaires de projet), une organisation particulière a dû être mise en place. D'une part, pour chaque température, les échantillons ont été séparés par formulation en AO, ce qui revient à quatre étuves par température. Cette séparation a été faite afin d'éviter tout risque de « contamination », au cours du vieillissement, des échantillons par des AO qu'ils ne contiendraient pas au départ. Ensuite, les matériaux ont été placés dans des boîtes percées en aluminium, séparées en plusieurs « étages » par des feuilles en Téflon percées et ondulées. Chaque boîte contenant évidemment des matériaux de la même formulation, mais aussi de même « forme », comme montré en **Figure II-3**.

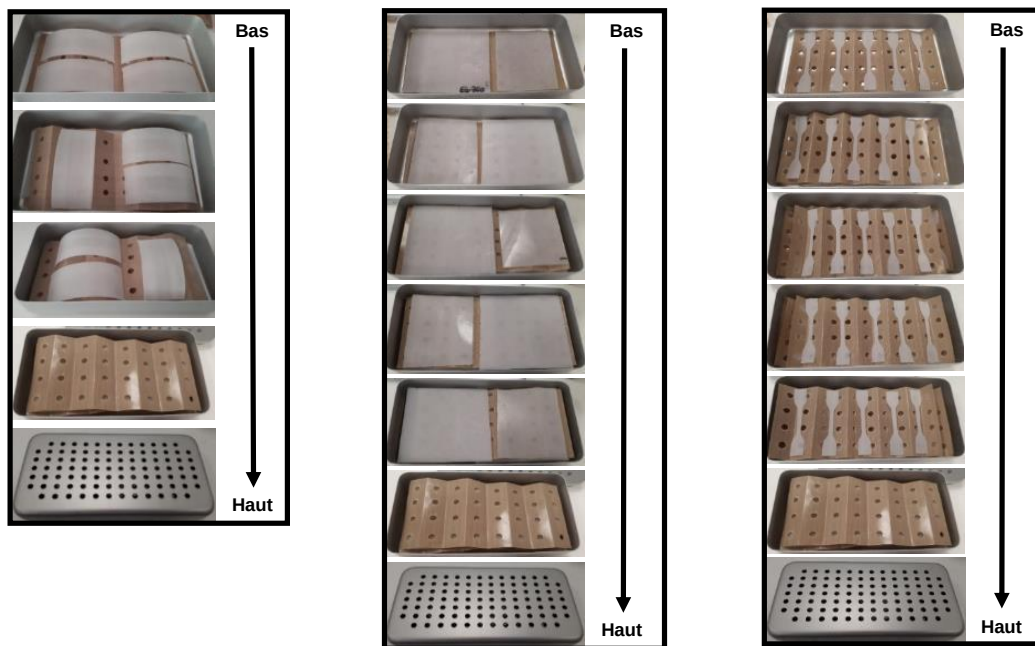


Figure II-3 : Exemple d'arrangement des matériaux modèles d'une même formulation pour le vieillissement thermique en étuve.

Les câbles ont également été vieillis en étuve (avec les films de Mod4). Et dans ce cas, afin d'assurer un vieillissement plus homogène, les extrémités des câbles ont été protégées à l'aide d'un ruban en silicone auto-amalgamant (Scotch® 70).

3.2. Vieillissement radiochimique

Le vieillissement radiochimique a été réalisé par un partenaire du projet (UJV, à Prague) dans des chambres d'irradiation thermostatées (appelées « Panoza » et « PRAZDROJ »), avec une source de rayonnements gamma de Cobalt-60. Trois débits de dose d'irradiation (notée I) ont été étudiés, sachant que dans le cas du débit intermédiaire ($I = 77,8 \text{ Gy/h}$), les câbles ont reçu des doses d'irradiation légèrement inférieures aux films compte tenu de leur

position relative par rapport à la source d'irradiation. Les débits de dose et doses d'irradiation reçus par les différents matériaux sont résumés dans le **Tableau II-2**.

Tableau II-2 : Débits de dose et doses d'irradiation reçus par les matériaux en vieillissement radiochimique.

I (Gy.h ⁻¹)	Matériau	Doses reçues (kGy)				
8,5	Films + câbles	24,5	51	80,7	109	138
77,8	Films	67,1	145	220	298	374
59,4	Câbles	51,2	110	168	227	286
400	Films + câbles	67	134	202	269	336

Notons que pour le plus haut débit de dose d'irradiation (400 Gy/h), nos partenaires ont mesuré une température dans l'enceinte d'irradiation aux alentours de 21 °C, tandis que pour les autres débits, la température a été mesurée aux alentours 47 °C. De plus, pour ce vieillissement, il n'y a pas eu de séparation par formulation des échantillons. Un exemple d'arrangement des échantillons en vieillissement radiochimique est montré en **Figure II-4**.

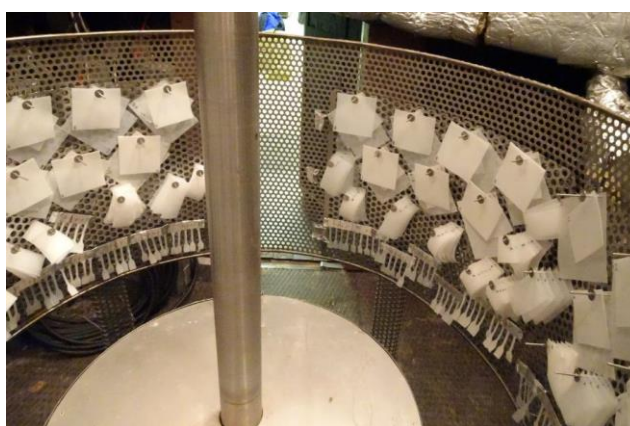


Figure II-4 : Exemple d'arrangement des échantillons pour le vieillissement accéléré radiochimique dans une chambre d'irradiation (ici « Panoza », UJV) [1].

Après avoir décrit les conditions d'exposition pour les deux types de vieillissement accéléré réalisés, nous allons maintenant nous intéresser aux principales techniques expérimentales utilisées, permettant de suivre le vieillissement oxydant de nos matériaux stabilisés aux différentes échelles pertinentes. Ici, nous nous sommes principalement focalisés sur les échelles moléculaire, macromoléculaire et microscopique, auxquelles l'évolution des antioxydants et les premiers signes d'oxydation de la matrice polymère sont, en particulier, détectables. Notons toutefois que, dans le cadre du projet Européen, l'échelle macroscopique (propriétés mécaniques et diélectriques) a également été étudiée par des partenaires du projet, permettant notamment d'évaluer l'impact des évolutions observées aux échelles étudiées ici sur les propriétés macroscopiques, mais dont les techniques expérimentales ne seront pas détaillées ici.

4. Méthodes expérimentales pour le suivi du vieillissement

4.1. A l'échelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, le but est de suivre l'évolution de la composition chimique du matériau durant son vieillissement oxydant (i.e. produits d'oxydation du polymère, antioxydants et leurs produits d'oxydation, etc.). Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées, comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie ultraviolet-visible et la calorimétrie différentielle à balayage.

4.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique non destructive fondée sur l'interaction entre le rayonnement infrarouge (IR) et la matière. Lorsque le rayonnement traverse ou est réfléchi d'un échantillon, une partie de ce rayonnement est absorbée par l'échantillon et le reste passe à travers (elle est « transmise »). En effet, lors d'une interaction rayonnement-matière, une multitude de processus peut se produire (ex. réflexion, absorbance, réactions photochimiques, etc.). En IR, lorsque l'énergie du rayonnement correspond à une fréquence de vibration d'une liaison chimique de l'échantillon analysé, une absorption a lieu, conduisant à l'observation d'une bande caractéristique de la liaison impliquée. A l'aide de tables disponibles dans la littérature, il est alors possible d'attribuer certaines bandes d'absorption caractéristiques de liaisons chimiques présentes dans le matériau. De plus, les fréquences de vibration des liaisons chimiques étant directement liées à la nature chimique des atomes impliqués, mais aussi de leur environnement chimique, l'utilisation de cette technique permet aisément de détecter les changements de composition chimique intervenant dans le matériau durant son vieillissement oxydant. Dans le **Tableau II-3**, par exemple, sont compilées les positions IR typiquement reportées dans la littérature, des principaux produits d'oxydation du PE.

Dans cette étude, les spectres IR ont été acquis à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF de chez Perkin Elmer, piloté par le logiciel d'acquisition Spectrum. En particulier, deux modes d'analyse ont été utilisés : le mode Transmission et le mode Réflectance Totale Atténuée (appelé ATR pour « *Attenuated Total Reflectance* »). Pour les deux modes, les spectres ont été acquis en accumulant et moyennant 16 scans, à une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . En mode transmission, le domaine spectral balayé s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} , et en ATR de 650 à 4000 cm^{-1} . Tous les spectres IRTF ont été enregistrés en mode absorbance, et leur traitement a été réalisé à l'aide du logiciel Spectrum.

Tableau II-3 : Position IR des principaux produits d'oxydation du PE [2–13].

Espèce chimique	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Hydroxyles (hydroperoxydes, alcools)	3550 (élongation O-H des hydroperoxydes libres)
	3200-3500 (élongation O-H des alcools et hydroperoxydes liés)
	1100-1300 (élongation C-O)
γ-lactones (esters cycliques)	1770-1790 (élongation C=O)
Esters aliphatiques saturés	1730-1750 (élongation C=O)
	1100-1300 (élongation C-O)
Aldéhydes	2900-2700 (élongation C-H du CH terminal)
	1730-1740 (élongation C=O)
Cétones saturées	1718-1720 (élongation C=O)
Acides carboxyliques	2500-3300 (élongation O-H)
	1700-1713 (élongation C=O)
	1430 et 930 (déformation C-O-H)
	1240 (élongation C-O)
Vinyles (insaturations)	1600-1680 (élongation C=C)
	880-1000 (déformation C-H)

4.1.1.1. Mode transmission

En mode transmission, l'échantillon est placé dans le chemin du faisceau IR, qui traverse alors toute l'épaisseur de l'échantillon, et le signal IR transmis est enregistré par le détecteur, comme schématisé en **Figure II-5**.

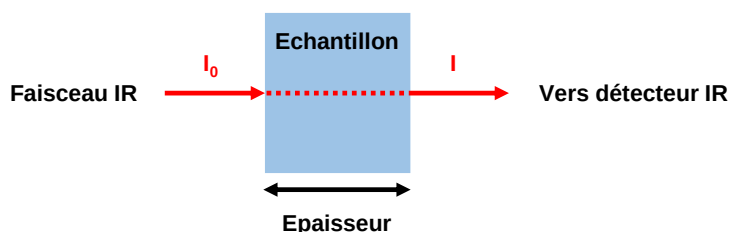


Figure II-5 : Principe de la spectroscopie IRTF en mode transmission, avec I_0 et I l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis, respectivement.

Dans ce cas, la mesure correspond à une moyenne sur toute l'épaisseur traversée par le faisceau IR. En mode transmission, le faisceau IR traversant toute l'épaisseur de l'échantillon (connue), il est possible de quantifier les fonctions chimiques d'intérêt. En effet, la concentration en un groupement fonctionnel absorbant dans l'IR est liée à son absorbance mesurée en IRTF, par la loi de Beer-Lambert, qui peut s'écrire comme suit :

$$A = \varepsilon \times e \times C \quad (\text{Equation II-1})$$

Où **A** est l'absorbance de la bande IR, ε le coefficient d'extinction molaire (aussi appelé absorptivité molaire) (en L.mol⁻¹.cm⁻¹), **e** l'épaisseur de l'échantillon (en cm) et **C** la concentration en espèce absorbante considérée (en mol.L⁻¹).

Dans notre étude, le mode transmission a pu être utilisé dans le cas des matériaux modèles, pour le suivi de la perte physique et la consommation chimique des AO, mais aussi la détection et quantification des produits d'oxydation du polymère. Cependant, il est à noter que dans le cas d'échantillons épais et/ou très concentrés en un groupement chimique, une saturation du signal IR peut être observée, rendant la quantification impossible. En **Figure II-6**, par exemple, sont montrés des spectres IRTF obtenus lors du vieillissement thermique du Mod1 à 110 °C sous air.

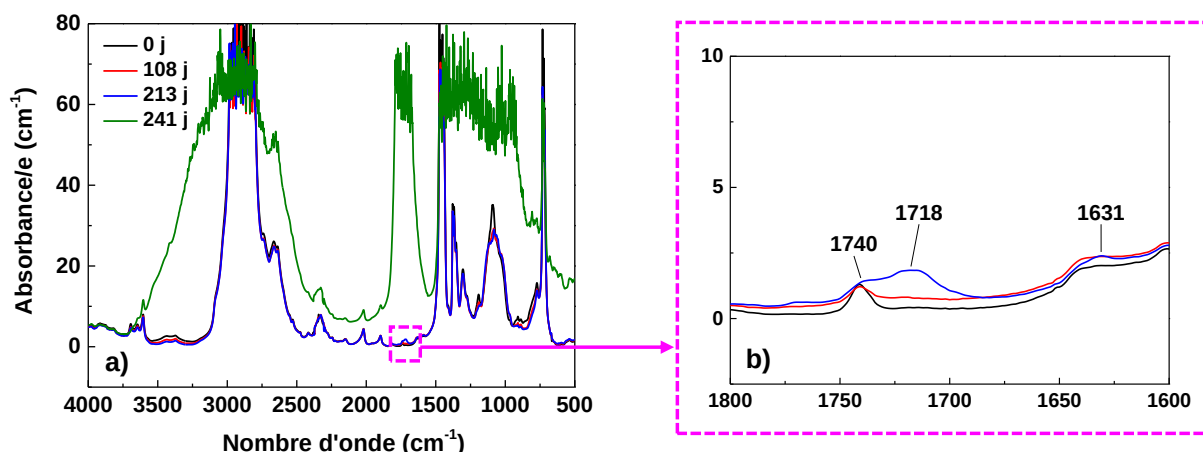


Figure II-6 : Spectres IRTF normalisés par rapport à e , l'épaisseur des films ($e \approx 0,5$ cm), obtenus en mode transmission lors du vieillissement thermique sous air à 110 °C du Mod1 : a) entre 500 et 4000 cm^{-1} et b) entre 1600 et 1800 cm^{-1} .

Comme montré en **Figure II-6a**, certaines bandes IR saturent dès le départ (i.e. échantillon non vieilli), qui correspondent aux vibrations des liaisons CH_2 du PE. Puis au cours du vieillissement, comme systématiquement montré dans la littérature et rappelé dans le **Tableau II-3**, des bandes IR apparaissent dans les zones IR des hydroxyles (entre 3000 et 3600 cm^{-1}) et des carbonyles (entre 1600 et 1800 cm^{-1}), qui sont dues à l'oxydation du polymère. Un zoom dans la région spectrale entre 1600 et 1800 cm^{-1} est notamment montré en **Figure II-6b**, où on peut observer l'apparition, avec le vieillissement, d'une bande IR vers 1718 cm^{-1} ainsi qu'une bande IR vers 1630 cm^{-1} . Ces dernières correspondent typiquement à des espèces carbonyles (cétones notamment) et vinyles ($\text{C}=\text{C}$), respectivement, et sont dues à l'oxydation du polymère. Initialement, une bande IR vers 1740 cm^{-1} est également observée, due à la présence d'antioxydants de stockage, comme nous le verrons plus tard. Enfin, comme on peut le voir en **Figure II-6a**, une rapide saturation des bandes IR des produits d'oxydation du polymère est observée en mode transmission, dû à la fois à l'augmentation de la concentration de ces espèces chimiques avec le vieillissement, mais aussi probablement à l'épaisseur non négligeable des films (environ 500 μm).

Afin de mieux observer et de suivre la formation des produits d'oxydation en surface du polymère, le mode ATR a également été utilisé. Notons que, dans le cas des matériaux

industriels (par exemple isolant des câbles), de par la taille et la forme de l'échantillon, seul le mode ATR a pu être utilisé.

4.1.1.2. Mode ATR

En mode ATR, le faisceau IR ne traverse pas l'échantillon comme en mode transmission, le trajet optique du faisceau est donc indépendant de l'épaisseur de l'échantillon. Ici, l'échantillon est mis en contact avec un cristal ATR (cristal optiquement dense, transparent dans l'IR, et avec un indice de réfraction élevé), qui est dans notre cas un diamant/ZnSe. Dans ce mode, le faisceau IR est dirigé vers le cristal ATR à un certain angle (noté θ), qui, durant sa réflexion, va pénétrer l'échantillon d'une courte distance (notée D_p). Cette onde qui pénètre dans l'échantillon est appelée onde évanescence. Puis, dans les régions du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescence est atténuée et le faisceau résultant est alors collecté par le détecteur. Le principe de ce mode ATR est schématiquement représenté en **Figure II-7**.

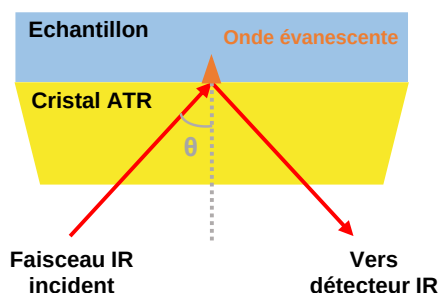


Figure II-7: Principe de la spectroscopie IRTF en mode ATR.

La profondeur de pénétration de l'onde évanescence dans l'échantillon analysé (D_p) dépend de plusieurs facteurs comme : la longueur d'onde, les indices de réfraction du cristal ATR et de l'échantillon analysé, et l'angle d'incidence du faisceau. Cette profondeur de pénétration peut être déterminée par l'équation suivante [14–16] :

$$D_p = \frac{\lambda}{2 \times \pi \times n_1 \times \left(\sin^2(\theta) - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (\text{Equation II-2})$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau IR, θ l'angle d'incidence du faisceau (typiquement $\theta = 45^\circ$), et n_1 et n_2 les indices de réfraction du cristal ATR et de l'échantillon, respectivement.

D'après la littérature, l'indice de réfraction d'un cristal ATR en diamant est de 2,40 [17], tandis que pour le PE, l'indice de réfraction a typiquement une valeur comprise entre 1,47 et 1,52 [18–20]. L'application de l'**Equation II-2** donne ainsi des valeurs de D_p comprises entre 0,2 μm et 1,3 μm pour des échantillons de PE analysés entre 4000 et 650 cm^{-1} . Il peut donc

être considéré qu'en mode ATR, principalement la surface des échantillons est analysée, mais également que, pour un nombre d'onde donné, D_p est constant.

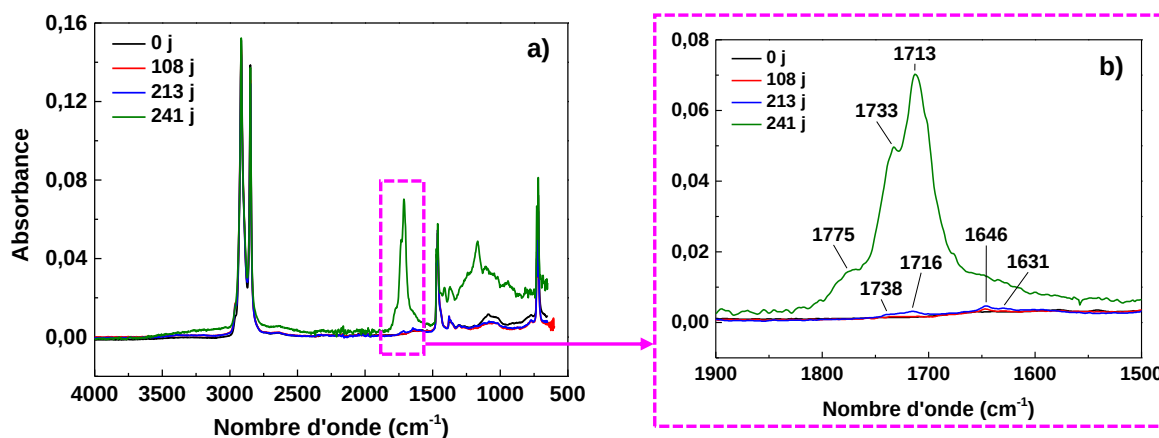


Figure II-8 : Spectres IRTF obtenus en mode ATR lors du vieillissement thermique sous air à 110 °C du Mod1 : a) entre 500 et 4000 cm^{-1} ; b) entre 1500 et 1900 cm^{-1} .

L'utilisation de ce mode a, entre autre, pour avantage de permettre le suivi de l'évolution des bandes IR des produits d'oxydation du polymère, qui ici ne saturent pas, comme montré en **Figure II-8**. Aussi, comme nous pouvons le voir, le massif des carbonyles (entre 1600 et 1900 cm^{-1}) est ici bien défini, alors qu'en mode transmission et pour le même échantillon, il saturait ; il en est de même pour les bandes IR caractéristiques du PE. En **Figure II-8b**, notamment, montrant la région spectrale entre 1500 et 1900 cm^{-1} , on peut voir qu'à temps de vieillissement identique (213 jours), les mêmes bandes IR sont observées, i.e. vers 1630-1650 cm^{-1} (C=C) et vers 1716 cm^{-1} (cétones), avec en plus une autre bande IR vers 1738 cm^{-1} , qui d'après la littérature et rappelé dans le **Tableau II-3**, pourrait correspondre à des aldéhydes. Il est possible qu'en mode transmission, la formation de cette bande à 1738 cm^{-1} ait été « cachée » par la bande à 1740 cm^{-1} initialement présente (AO de stockage), alors qu'en mode ATR, aucune bande IR n'était initialement observée vers 1740 cm^{-1} . Puis, avec l'avancement de l'oxydation du polymère, la formation d'autres espèces carbonyles et hydroxyles est également détectée en mode ATR avec, dans la région des carbonyles, des maxima à 1713, 1733 et 1775 cm^{-1} qui, comme rappelé dans le **Tableau II-3**, pourraient correspondre aux signatures IR d'acides carboxyliques, d'esters et de lactones, respectivement.

Par ailleurs, bien que le mode ATR ne soit pas quantitatif comme le mode transmission, l'évolution des espèces chimiques d'intérêt (comme les produits d'oxydation ou les AO) peut tout de même être suivie en ATR en normalisant les spectres à l'aide d'une bande IR de référence non impactée par le vieillissement oxydant. Ici, la bande IR de référence choisie est celle à 1472 cm^{-1} , correspondant à la vibration des groupements CH_2 du PE en phase cristalline [21].

4.1.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Comme pour la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Visible) est une technique non destructive basée sur l'interaction rayonnement-matière. Le principe est le même qu'en IR, à la différence qu'en UV-Visible, les photons impliqués sont de plus grande énergie que ceux en IR. En spectroscopie UV-Visible, qui comprend typiquement le domaine spectral entre 100 et 700 nm, l'absorption des photons va pouvoir induire des transitions entre différents niveaux d'énergie électronique (i.e. transition d'un électron dans un état initial de basse énergie à un état de plus haute énergie). Dans ce cas, la longueur d'onde d'absorption va dépendre de la nature des orbitales moléculaires impliquées.

Contrairement aux observations précédentes faites en IR, les spectres UV-Visible ne montrent en général que peu de bande d'absorption. En effet, dans la gamme spectrale UV-Visible, la plupart des bandes d'absorption sont dues à la présence de liaisons π (i.e. liaisons insaturées), qui sont attribuées à un groupe de molécules appelées « chromophores ». Cela implique typiquement des groupements comme $C=C$, $C=O$, ou $C=N$, chacun absorbant à une gamme de longueur d'onde spécifique. Et comme en IR, la position du maximum des bandes d'absorbance en UV n'est pas fixe, et va grandement dépendre de l'environnement chimique de l'espèce impliquée. Par exemple, si l'espèce analysée présente une structure conjuguée, à la fois l'intensité et la longueur d'onde de la bande d'absorption vont augmenter. Ces effets sont appelés, respectivement, effets « hyperchrome » et « bathochrome ».

Dans cette étude, les spectres UV ont été acquis à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Lambda 35 de Perkin Elmer, utilisé en mode transmission uniquement (et donc seulement sur les matériaux modèles). Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance, en balayant le domaine spectral entre 200 et 400 nm, à une vitesse de scan de 60 nm/min. Le traitement des spectres UV-Visible a été réalisé à l'aide du logiciel Spectrum.

Comme pour la spectroscopie IRTF en mode transmission, la loi de Beer-Lambert (**Equation II-1**) permet de pouvoir quantifier les espèces chromophores détectées en UV-Visible. Dans notre cas, cette technique expérimentale est surtout utile dans le cas des matériaux stabilisés avec l'AO phénolique, détectable en UV par son noyau aromatique. En effet, d'après Möller et al. [22], deux bandes d'absorption peuvent être détectées en UV pour l'Irganox 1076, vers 274 nm et 282 nm, qui sont dues au noyau phénolique de l'AO. Comme montré en **Figure II-9**, ces deux bandes sont bien observées pour les Mod2 et Mod4, qui contiennent tous deux l'Irganox 1076. Tandis que pour le Mod4, les deux bandes sont bien définies, dans le cas du Mod2, en revanche, elles semblent saturer, ce qui est dû, comme nous le verrons plus tard, à une concentration en Irganox 1076 dans le Mod2 nettement plus

importante qu'elle ne l'est dans le Mod4. De plus, pour les Mod1 et Mod3, une légère bande dans cette même zone semble également être présente, ce qui est en fait dû, comme nous le verrons plus tard, à la présence dans le Mod1 (et dans le Si-g-LLDPE de base) d'AO de stockage de type phénolique, dont fait notamment partie l'Irganox 1076.

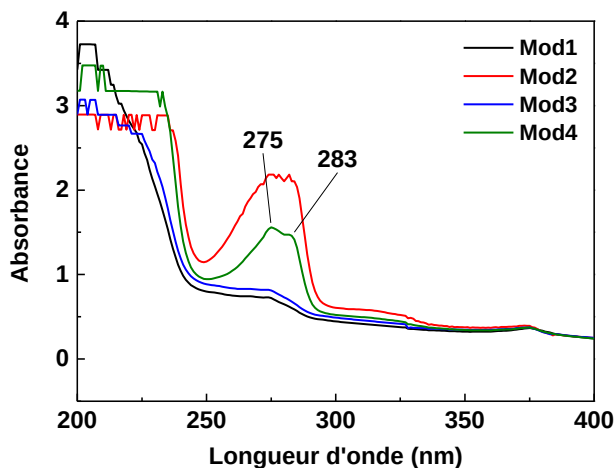


Figure II-9 : Spectres UV en mode transmission des matériaux modèles Si-XLPE (d'épaisseur $\approx 500 \mu\text{m}$).

4.1.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (appelée DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique d'analyse thermique couramment utilisée pour l'étude de la microstructure et de la stabilité thermique des polymères. Cette technique repose sur la mesure de la différence de flux thermique entre l'échantillon analysé et une référence inerte au cours d'une variation thermique imposée, sous atmosphère contrôlée. L'analyse par DSC permet ainsi d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur des transformations physiques et chimiques qui impliquent un échange thermique et/ou une variation de capacité calorifique.

A l'échelle moléculaire, l'analyse DSC va notamment permettre la détection de réactions chimiques exothermiques ou endothermiques. On peut, de plus, distinguer deux types d'analyse : la DSC sous atmosphère inerte (N_2 pur), et la DSC sous atmosphère oxydante (O_2 pur) aussi appelée mesure du « Temps d'Induction à l'Oxydation » (TIO).

Les analyses DSC ont été réalisées avec un calorimètre DSC Q1000 de chez TA Instrument pour les mesures sous atmosphère azote, et avec des calorimètres DSC Q10 et Q20 de chez TA Instrument pour les mesures sous oxygène. Dans tous les cas, les résultats ont été traités avec le logiciel TA Universal Analysis.

4.1.3.1. Titrage des hydroperoxydes (DSC sous N₂)

A l'échelle moléculaire, la DSC sous atmosphère inerte (N₂ pur) permet de détecter et de quantifier les espèces hydroperoxydes (POOH) qui se forment au cours du vieillissement oxydant du polymère, et qui peuvent alors s'accumuler dans le matériau. La décomposition thermique des POOH est en effet une réaction exothermique, qui, en DSC, se caractérise typiquement par la détection d'un large pic exothermique entre 130 et 230 °C sur les thermogrammes DSC. Cela est particulièrement notable dans le cas du vieillissement radiochimique, où les POOH vont avoir tendance à s'accumuler. Le thermogramme du Mod1 après vieillissement pendant 6000 h sous irradiation γ à 8,5 Gy.h⁻¹ est donné en exemple en **Figure II-10**.

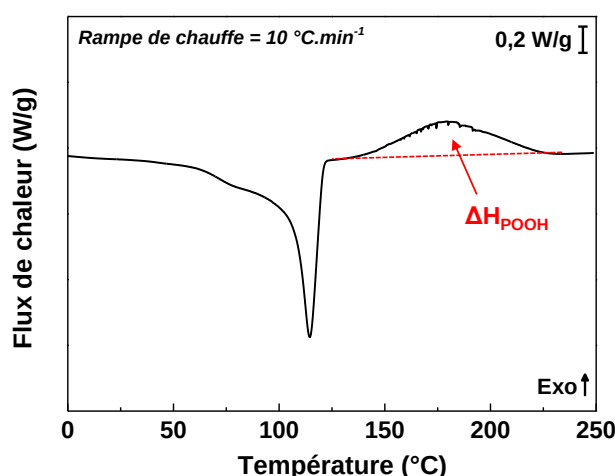


Figure II-10 : Thermogramme DSC (avec une rampe de chauffe à 10 °C.min⁻¹) du Mod1 après vieillissement radiochimique à une dose d'irradiation de 8,5 Gy.h⁻¹ pendant 6000 h, tracé ici entre 0 et 250 °C.

L'aire du pic exothermique associé à la décomposition thermique des POOH (notée ΔH_{POOH}), permet alors d'estimer la concentration en POOH présents dans le matériau, à l'aide de la relation suivante [23–25] :

$$[\text{POOH}] = \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{théorique}}} \times \rho_{\text{PE}} \quad (\text{Equation II-3})$$

Avec ρ_{PE} la densité du polymère (ici 0,918 g.cm⁻³), ΔH_{POOH} l'aire sous le pic exothermique de décomposition des POOH mesurée par DSC (en J.g⁻¹), et $\Delta H_{\text{théorique}}$ l'enthalpie théorique de décomposition d'une mole de POOH ($\Delta H_{\text{théorique}} = -291 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [24]).

Comme précisé précédemment, les thermogrammes DSC ont été obtenus à l'aide d'une DSC Q1000, préalablement calibrée avec une référence d'Indium. Le protocole utilisé est le suivant : un échantillon de masse d'environ 5 mg est introduit dans une capsule d'aluminium fermée, avec comme référence inerte une même capsule d'aluminium fermée et vide. Les

analyses ont été réalisées sous azote pur à un flux de 50 mL.min⁻¹, avec une rampe de température à 10 °C.min⁻¹ entre - 50 et 250 °C.

4.1.3.2. Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO)

Lorsqu'elle est utilisée sous atmosphère oxydante (O₂ pur), la DSC permet la détermination du Temps d'Induction à l'Oxydation (TIO). Durant cette expérience, l'échantillon est exposé à un flux d'oxygène pur à une température imposée, et on mesure le temps nécessaire pour induire l'oxydation du polymère, caractérisée par une augmentation du flux thermique (i.e. processus exothermique). Ici, la méthode choisie pour la mesure graphique du TIO est la méthode dite « tangente », où le TIO correspond à la durée entre le début de l'exposition sous flux d'oxygène pur (noté t_1) et le début de l'exotherme (noté t_2), qui correspond à l'intersection entre le prolongement de la ligne de base et la tangente à la pente la plus importante du pic exothermique, comme montré en **Figure II-11**.

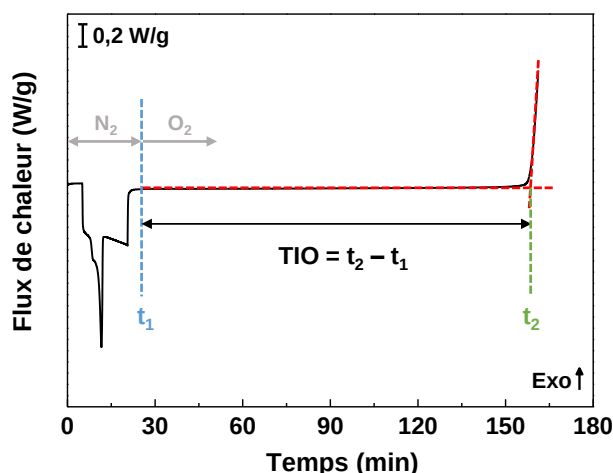


Figure II-11 : Détermination graphique du TIO par la méthode « tangente » : exemple du thermogramme obtenu pour l'analyse TIO à 200 °C du Mod2 non vieilli.

La mesure du TIO présente un intérêt particulier dans le cas des polymères stabilisés, pour lesquels elle permet notamment de donner une estimation de la concentration en antioxydants actifs (en terme de stabilisation) à l'aide de la relation suivante [26–29] :

$$\text{TIO}(T) = K_T \times [\text{AO}] + \text{TIO}_0(T) \quad (\text{Equation II-4})$$

Avec K_T une constante qui ne dépend que de la température et du couple {polymère/antioxydant} étudié, $[\text{AO}]$ la concentration en antioxydant actif, et $\text{TIO}(T)$ et $\text{TIO}_0(T)$ les valeurs de TIO du polymère stabilisé analysé et de la matrice polymère pure, respectivement, à la température de mesure. Notons que pour des matrices Si-XLPE et Si-g-LLDPE pures, le TIO est quasiment nul pour les températures étudiées (entre 190 et 210 °C, selon la formulation).

Les mesures de TIO ont été réalisées à l'aide de calorimètres Q10 et Q20 de TA Instruments, selon le standard ASTM D3895 [26]. Le protocole utilisé est le suivant : un échantillon de masse d'environ 5 mg est introduit dans une capsule d'aluminium ouverte ; la référence inerte, est dans ce cas, une même capsule d'aluminium ouverte et vide. Une rampe de chauffe à $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sous flux d'azote pur (à $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), jusqu'à la température de mesure (entre 190 et 210 $^{\circ}\text{C}$, selon la formulation étudiée) est d'abord appliquée. Après un isotherme de 5 min à la température de mesure, l'approvisionnement de gaz est changé pour passer sous flux d'oxygène pur (à $50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$). L'isotherme à la température de mesure, sous oxygène pur, est alors maintenu jusqu'à détection de l'exotherme d'oxydation.

4.2. A l'échelle macromoléculaire

A l'échelle macromoléculaire, le but est de suivre l'évolution de la structure macromoléculaire du matériau durant son vieillissement oxydant. En particulier, dans notre cas (i.e. polymère réticulé), il s'agit notamment de suivre le taux de gel du matériau par gonflement et extraction dans un bon solvant. Cela permet notamment de détecter les phénomènes de réticulation et coupures de chaîne, dues à de la post-réticulation ou à l'oxydation du polymère, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique.

4.2.1. Taux de gel (ou test de gonflement)

Lorsqu'un polymère réticulé est placé dans un bon solvant, au lieu de se solubiliser complètement dans ce dernier, le polymère va absorber du solvant et se dilater jusqu'à un certain degré, qui dépend à la fois du solvant choisi et de la structure du polymère (comme représenté schématiquement en **Figure II-12**). La capacité du polymère réticulé à « gonfler » résulte en fait de la compétition de deux forces opposées. D'un côté, il y a l'entropie de mélange qui va causer l'absorption du solvant dans le polymère, induisant la dilatation du réseau polymère. De l'autre côté, plus du solvant va être absorbé, plus les chaînes polymères qui participent au réseau vont commencer à s'étirer, ce qui génère une force rétractive s'opposant à cette déformation.

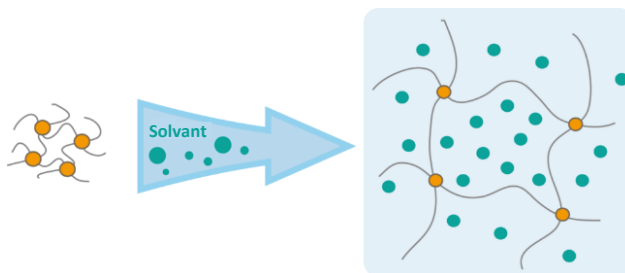


Figure II-12 : Illustration du gonflement d'un polymère réticulé placé dans un bon solvant.

Par le biais de ce test de gonflement, il est possible d'avoir accès à plusieurs paramètres d'intérêt comme le taux d'extraction (ou fraction soluble, noté F_s) qui correspond à la proportion de chaînes macromoléculaires qui ne participent pas au réseau tridimensionnel, le taux de gel (ou fraction insoluble, noté G), qui correspond à la proportion de chaînes macromoléculaires qui participent à la formation du réseau tridimensionnel, et le taux de gonflement (noté Q). Les chaînes macromoléculaires qui participent à la formation du réseau tridimensionnel sont souvent appelées « chaînes élastiquement actives ». Ces paramètres peuvent être déterminés expérimentalement à l'aide des relations suivantes :

$$\text{Taux d'extraction (\%)} = F_s = \frac{m_i - m_{\text{gel}}}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equation II-5})$$

$$\text{Taux de gel (\%)} = G = \frac{m_{\text{gel}}}{m_i} \times 100 = 100 - F_s \quad (\text{Equation II-6})$$

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = Q = \frac{m_{\text{sw}} - m_{\text{gel}}}{m_{\text{gel}}} \times 100 \quad (\text{Equation II-7})$$

Avec m_i la masse initiale de l'échantillon (i.e. avant le test de gonflement), m_{gel} la masse de l'échantillon séché après le test de gonflement et séchage, et m_{sw} la masse de l'échantillon gonflé après le test de gonflement.

Nous pouvons mentionner qu'à l'aide de ce test de gonflement, il est également possible de remonter à la concentration de chaînes élastiquement actives (i.e. chaînes élastiquement actives), ainsi qu'à leur masse molaire, à l'aide la théorie de Flory-Rhener [30]. Cependant, dans le cas de notre étude sur les matériaux stabilisés, nous nous limiterons à la détermination des trois paramètres cités précédemment, et plus particulièrement au taux de gel, qui nous permet de détecter, d'une part, un éventuel phénomène de post-réticulation, et d'autre part, des phénomènes de coupures de chaîne liés à l'oxydation de la matrice polymère.

4.2.1.1. Protocole utilisé

Le test de gonflement a été réalisé dans du p-xylène sous reflux (point d'ébullition autour de 139 °C), comme spécifié dans le standard ATSM D2765 [31], par le biais d'un montage à reflux classique. Afin de définir le bon protocole à utiliser, notamment en terme de durée d'expérience permettant à la fois l'extraction totale de la fraction soluble de l'échantillon, mais aussi d'atteindre l'équilibre de gonflement du réseau polymère, plusieurs durées d'expérience ont été réalisées (avec plusieurs essais pour chaque durée).

En **Figure II-13a** et **Figure II-13b**, sont montrées les photos d'un échantillon de Mod1 non vieilli après 48 h d'immersion dans le p-xylène sous reflux (i.e. le « gel gonflé »), et ce même échantillon après séchage sous vide à 80 °C pendant 24 h, respectivement. En **Figure II-14a**

et **Figure II-14b**, ont été tracées les évolutions, en fonction du temps d'immersion dans le p-xylène sous reflux, du taux d'extraction et du taux de gonflement, respectivement.

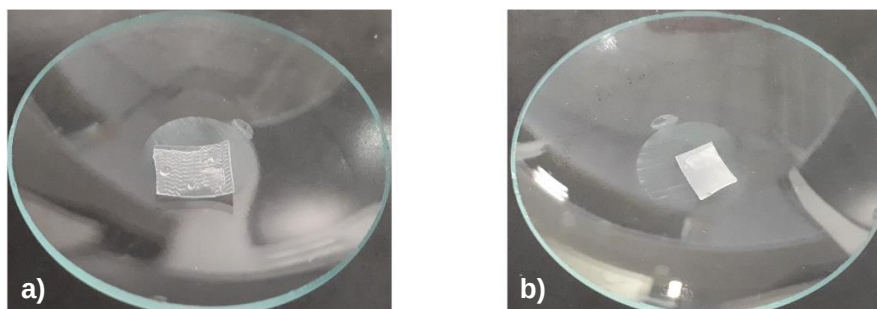


Figure II-13 : Photos d'un échantillon de Mod1 non vieilli : a) après 48 h d'immersion dans du p-xylène (« gel gonflé »), et b) le même échantillon, après 24 h de séchage sous vide à 80 °C (« gel sec »).

On peut constater de ces résultats que la fraction soluble peut être complètement extraite après 5 h d'immersion dans le p-xylène, avec un taux d'extraction de $29 \pm 1\%$, correspondant à un taux de gel de $71 \pm 1\%$. Puis, concernant le taux de gonflement, nous avons, d'une part, pu constater que l'erreur dans l'évaluation de ce paramètre est nettement plus importante qu'elle ne l'est pour le taux d'extraction, avec une erreur d'environ 10% pour le taux de gonflement. Cette erreur pourrait s'expliquer par une erreur expérimentale sur la masse du gel gonflé récupéré. C'est également ce qui a été constaté dans la littérature, par Hendra et al. [32], dans le cas également d'un PE réticulé, avec une erreur sur la masse molaire moyenne des chaînes élastiquement actives (reliée au taux de gonflement) de l'ordre de 10-15%. Finalement, au regard de ces résultats, il a été considéré que 24 h d'immersion dans le p-xylène sous reflux est suffisant pour atteindre l'équilibre de gonflement, estimé pour le Mod1 non vieilli à $480 \pm 40 \%$.

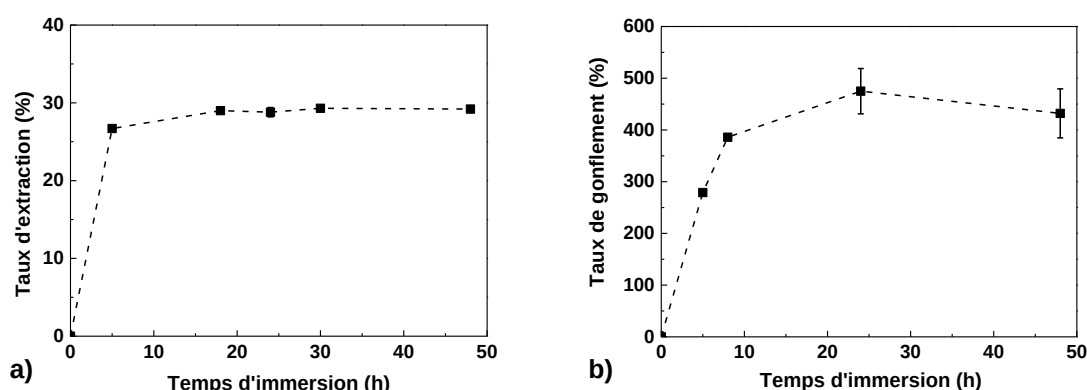


Figure II-14: a) Taux d'extraction et b) taux de gonflement en fonction du temps d'immersion dans le p-xylène sous reflux, pour le Mod1 non vieilli.

Le protocole retenu est le suivant. Un échantillon de masse initiale (m_i) de l'ordre de 40 ± 10 mg est immergé dans du p-xylène sous reflux pendant 24 h (avec un montage à reflux classique). Après ces 24 h d'immersion, l'échantillon est rapidement récupéré et l'excès de

solvant sur la surface de l'échantillon est soigneusement retiré à l'aide de papier absorbant. L'échantillon est ensuite rapidement transféré dans un flacon pré-pesé (fermé), qui est alors pesé pour obtenir la masse du gel gonflé (m_{sw}). Ce gel gonflé est ensuite mis à sécher sous vide à 80 °C jusqu'à stabilisation de la masse, afin d'obtenir la masse du gel sec (m_{gel}).

4.3. A l'échelle morphologique

A l'échelle morphologique, le but est de suivre l'évolution de la microstructure du matériau durant son vieillissement oxydant. En particulier dans le cas du polymère, son taux de cristallinité qui, comme vu dans le chapitre bibliographique, est modifié du fait du processus d'oxydation. Il s'agit là encore de détecter les signes d'oxydation dans le cas des polymères stabilisés. De plus, dans le cas des polymères stabilisés, nous avons vu dans le chapitre bibliographique qu'une séparation de phase de l'AO est possible, avec notamment l'apparition de cristaux d'AO.

A cette échelle, les principales méthodes utilisées sont la DSC (sous N_2), qui nous permet d'évaluer à la fois le taux de cristallinité du polymère, mais aussi de détecter et quantifier les cristaux d'AO ; et la microscopie optique en surface, afin d'observer le phénomène d'exsudation et recristallisation des AO en surface.

4.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (sous N_2)

Afin d'observer les modifications structurelles à l'échelle morphologique, la DSC a été utilisée sous atmosphère inerte (N_2 pur), permettant la détection de transitions physiques comme la fusion (phénomène endothermique), à la fois du polymère mais aussi des AO lorsqu'ils sont présents sous forme cristalline.

Comme décrit précédemment pour le titrage des POOH, les thermogrammes DSC sous azote pur ont été obtenus à l'aide d'un calorimètre Q1000 de TA instrument, calibré avec une référence d'Indium. Le protocole est le même que précédemment : un échantillon de masse d'environ 5 mg est introduit dans une capsule d'aluminium fermé, avec comme référence inerte une même capsule d'aluminium fermée et vide. L'analyse est réalisée sous flux d'azote pur (à 50 mL.min⁻¹), avec une rampe de température à 10 °C.min⁻¹ entre - 50 et 250 °C. Les résultats ont été analysés à l'aide du logiciel TA Universal Analysis.

4.3.1.1. Cristallinité du polymère

La fusion du polymère peut aisément être détectée par analyse DSC par la présence d'un pic endothermique. Dans notre cas, comme on peut le voir en **Figure II-15**, le pic de fusion du polymère est assez large et s'étend initialement d'environ 30 °C à 130 °C, ce qui semble indiquer une large distribution de la taille des lamelles cristallines au sein du polymère.

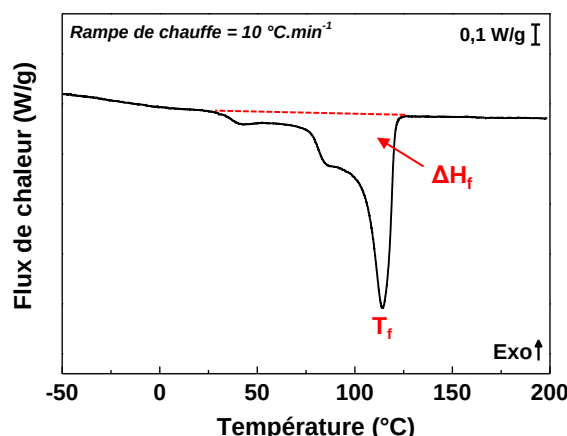


Figure II-15 : Thermogramme DSC (rampe de chauffe à 10 °C.min⁻¹) du Mod1 non vieilli, entre - 50 et 200 °C.

En déterminant l'aire sous ce pic endothermique, il est possible d'estimer le taux de cristallinité (noté χ_c) du polymère en utilisant la relation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_\infty} \quad (\text{Equation II-8})$$

Avec ΔH_f l'aire du pic de fusion du polymère, déterminée par analyse DSC de l'échantillon (en J.g⁻¹) et ΔH_∞ l'enthalpie de fusion du cristal PE ($\Delta H_\infty = 290 \text{ J.g}^{-1}$ [33,34]).

Durant le vieillissement oxydant, cette technique permet ainsi de détecter des modifications de cristallinité du polymère, qui peuvent être un signe de l'oxydation du polymère, comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre bibliographique.

4.3.1.2. Cristallinité des antioxydants

La DSC sous azote pur permet également la détection, et quantification, des AO insolubles (cristallins), lorsqu'ils sont présents dans le matériau, par la détection de leur pic de fusion (pic endothermique). En **Figure II-16**, par exemple, est montré le thermogramme DSC obtenu pour le Mod2 non vieilli, où un pic endothermique peut distinctivement être détecté aux alentours de 51 °C, dû à la fusion de cristaux d'Irganox 1076.

Connaissant l'enthalpie de fusion de l'AO cristallin pur, qui peut être déterminé par DSC à partir des poudres d'antioxydant commerciales, il est alors possible d'estimer la concentration totale en antioxydants insolubles dans le matériau, notée $[\text{AO}]_{\text{insol}}$, à l'aide la formule suivante :

$$[\text{AO}]_{\text{insol}} = \frac{\Delta H_{f, \text{AO, échantillon}}}{\Delta H_{\infty, \text{AO}}} \times \rho_{\text{polymère}} \quad (\text{Equation II-9})$$

Avec $\rho_{\text{polymère}}$ la densité du polymère (ici 0,918 g.cm⁻³), $\Delta H_{f, \text{AO, échantillon}}$ l'aire sous le pic de fusion de l'AO dans l'échantillon analysé par DSC (J.g⁻¹) et $\Delta H_{\infty, \text{AO}}$ l'enthalpie de fusion du cristal d'AO (en kJ.mol⁻¹).

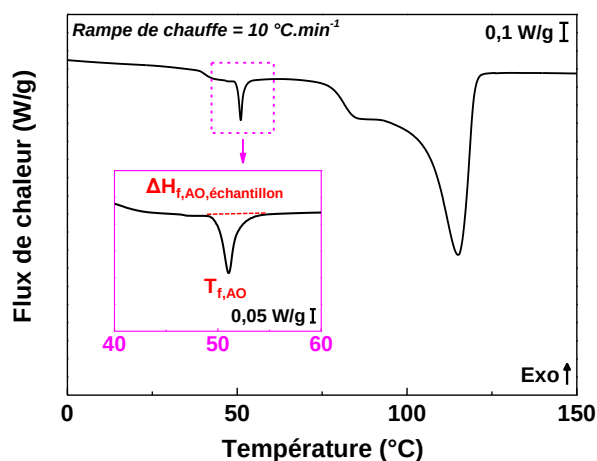


Figure II-16 : Thermogramme DSC (rampe de chauffe à 10 °C.min⁻¹) du Mod2 non vieilli, entre 0 et 150 °C, avec un zoom entre 40 et 60 °C.

Dans le **Tableau II-4**, sont compilées les valeurs de $\Delta H_{\infty, AO}$ déterminées expérimentalement par DSC pour les deux AO étudiés (Irganox 1076 et l'Irganox PS802) à partir des poudres d'AO commerciales (fournies par Sigma-Aldrich).

Tableau II-4 : Valeurs des enthalpies de fusion du cristal de l'Irganox 1076 et de l'Irganox PS802, déterminées par analyse DSC (à 10 °C.min⁻¹) des poudres d'AO commerciales.

	Irganox 1076	Irganox PS802
$\Delta H_{\infty, AO} (J.g^{-1})$	119 ± 1	208 ± 1
$\Delta H_{\infty, AO} (kJ.mol^{-1})^*$	63 ± 1	142 ± 1

* Obtenu en multipliant la valeur de $\Delta H_{\infty, AO}$, mesurée directement par analyse DSC des poudres commerciales d'AO (en J.g⁻¹), par la masse molaire de l'AO concerné (en g.mol⁻¹).

4.3.2. Microscopie optique

La surface des matériaux stabilisés a été observée par microscopie optique par le biais d'un microscope optique Zeiss Axio Imager 2. Les observations ont été réalisées en mode réflexion, avec une lumière polarisée, permettant de mieux distinguer les cristaux d'AO.

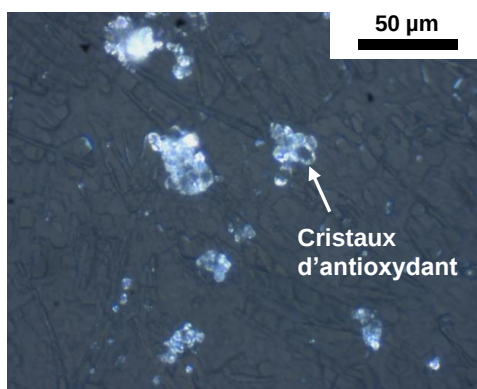


Figure II-17 : Micrographie (mode réflexion, avec lumière polarisée) de la surface du Mod2 non vieilli (grossissement x500).

Cette technique a montré un intérêt particulier dans le cas des matériaux très stabilisés, où une exsudation et recristallisation des AO en surface des matériaux peut être observée. Les cristaux d'AO sont, en effet, aisément détectables par cette technique, comme on peut le voir en **Figure II-17**, qui présente une micrographie de la surface du Mod2 (non vieilli).

Pour résumer, dans cette étude, trois échelles ont principalement été étudiées : l'échelle moléculaire, l'échelle macromoléculaire et l'échelle microscopique. Ces dernières permettent en effet de rendre compte, à la fois des signes d'oxydation de la matrice polymère, mais aussi des modifications chimiques et structurales des antioxydants au cours du vieillissement oxydant des polymères stabilisés. Les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude, à chaque échelle, sont résumées en **Figure II-18**.

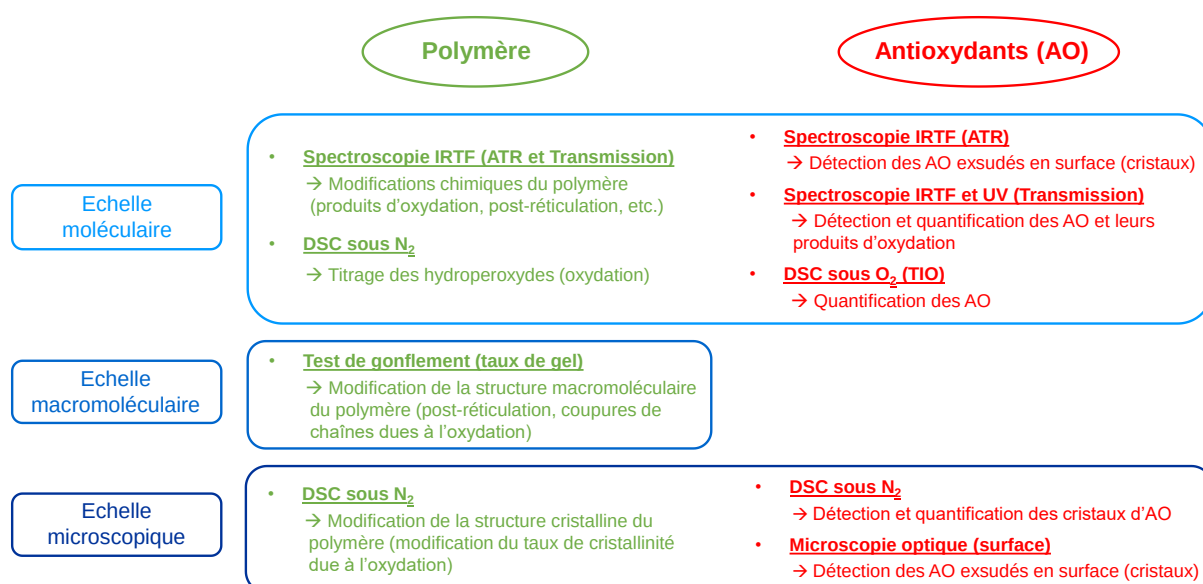


Figure II-18 : Méthodologie expérimentale utilisée pour l'étude multi-échelle des polymères stabilisés.

5. Présentation des matériaux d'étude

Après avoir décrit la méthodologie expérimentale suivie dans cette thèse, nous allons maintenant présenter de manière plus détaillée les différents matériaux d'étude. Pour ce faire, les différentes techniques expérimentales précédemment décrites ont notamment été utilisées afin de caractériser initialement ces différents matériaux. Cette déformulation a, en effet, été nécessaire afin, d'une part, de caractériser l'état initial des différents matériaux, à chaque échelle, avant d'étudier leur vieillissement, mais aussi, et surtout, afin de connaître la composition chimique exacte de chacun d'eux. Il a, en effet, notamment pu être noté la présence d'AO de stockage dans la matrice polymère servant de base à tous les matériaux

d'étude (Mod1), ainsi que des différences significatives entre les concentrations en antioxydants qui étaient initialement prévues dans certains matériaux et celles réellement mesurées dans ces derniers.

5.1. Matériaux modèles

Comme résumé dans le **Tableau II-1**, quatre formulations ont été étudiées pour les matériaux modèles de Si-XLPE, qui se présentent sous la forme de films d'environ 500 μm d'épaisseur. Ces derniers, qui sont les matériaux étudiés dans le cadre de l'étude de vieillissement oxydant, nous ont été directement fournis par la société Nexans (France), partenaire du projet TeaM Cables. Un exemple de film modèle obtenu est montré en **Figure II-19**. Rappelons également, qu'en parallèle, des films de Si-g-LLDPE stabilisés avec plusieurs concentrations d'AO ont également été fabriqués au laboratoire PIMM.



Figure II-19 : Photo d'un matériau modèle de Si-XLPE obtenu par extrusion [1].

Comme il l'a été décrit dans le chapitre bibliographique, le procédé de synthèse du Si-XLPE se fait en deux étapes : le greffage des groupements silane sur les chaînes de PE, suivi par la réticulation du Si-g-LLDPE obtenue par les réactions d'hydrolyse et de condensation des groupements silane greffés.

5.1.1. Polyéthylène greffé silane

Le polyéthylène basse densité greffé silane (Si-g-LLDPE) a été produit par procédé d'extrusion, par Nexans, à partir d'un PE linéaire basse densité (noté LLDPE), avec du VinylTriMethoxySilane (VTMS), qui est l'agent greffant, et du dicumyl peroxyde (DCP), qui est l'amorceur de la réaction de greffage [1]. La structure chimique du VTMS est donnée en **Figure II-20**. La poudre de Si-g-PE obtenue a ensuite été transformée en granulés par Nexans.

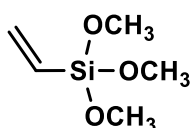


Figure II-20 : Structure chimique du VinylTriMethoxySilane (VTMS).

Quelques propriétés physico-chimiques initiales des Si-g-LLDPE et LLDPE sont présentées dans le **Tableau II-5**. Nous noterons notamment que la cristallinité du polymère ne semble pas, ou très peu, être modifiée par la réaction de greffage.

Tableau II-5 : Propriétés physico-chimiques initiales du Si-g-LLDPE et LLDPE.

Propriété	Si-g-LLDPE	LLDPE
Densité* (g.cm ⁻³)	0,918	
Température de fusion (°C)	121 ± 1 **	121 *
Taux de cristallinité (%)	40 ± 1 **	39 *

* Données fournisseur.

** Mesurés par DSC, avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹, sous atmosphère inerte (N₂).

De plus, comme précisé précédemment, des films stabilisés de Si-g-LLDPE ont également été élaborés au laboratoire, dans le but d'établir les courbes d'étalonnage nécessaires à l'étude. Ces films ont été réalisés à partir des granulés de Si-g-LLDPE produits et fournis par Nexans. Pour ce faire, les granulés de Si-g-LLDPE ont d'abord été micronisés à l'aide d'une FRITSCH Variable Speed Rotor Mill Pulverisette 14, afin d'obtenir une poudre fine (diamètre des grains d'environ une dizaine de microns). Différentes quantités d'antioxydant (poudre commerciale) ont ensuite été ajoutées à la poudre de Si-g-LLDPE micronisée suivant les concentrations désirées. Les films de Si-g-LLDPE stabilisés ont ensuite été réalisés à l'aide d'une presse Gibitre, à 150 °C sous 200 bars de pression pendant un total de 4 minutes. Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 100 µm. Les gammes de concentration d'AO étudiées pour chaque AO sont résumées dans le **Tableau II-6**.

Tableau II-6 : Description et dénomination des films modèles de Si-g-PE, où e est l'épaisseur des films.

Nom	Forme	Description
Si-g-LLDPE + Irganox 1076	Film (e ≈ 100 µm)	Si-g-PE stabilisé avec 0 à 3,3 wt% d'Irganox 1076
Si-g-LLDPE + Irganox PS802		Si-g-PE stabilisé avec 0 à 1,5 wt% d'Irganox PS802

5.1.2. Polyéthylène réticulé silane

Les films modèles de Si-XLPE étudiés ont été produits par Nexans par un procédé d'extrusion à partir des granulés de Si-g-LLDPE, auxquels ont été ajoutés catalyseur pour les réactions d'hydrolyse/condensation des groupements silane, ainsi que le (ou les) antioxydant(s) selon la formulation désirée du matériau (cf. **Tableau II-1**). La réticulation des films a ensuite été réalisée par immersion dans l'eau à 65 °C pendant 48 h [1]. Quelques propriétés physico-chimiques de la matrice seule de Si-XLPE (Mod1) sont présentées dans le **Tableau II-7**. Notons que, comme reporté dans la littérature, la réticulation du PE par voie silane n'induit pas de modification significative du taux de cristallinité du polymère.

Tableau II-7 : Propriétés physico-chimiques initiales du Si-XLPE (Mod1), déterminées expérimentalement.

Propriété	Si-XLPE
Taux de gel (%)	71 ± 1
Température de fusion (°C)	114 ± 1
Taux de cristallinité (%)	41 ± 1

En **Figure II-21** sont montrés les spectres IRTF (en mode transmission) obtenus pour des films de LLDPE, Si-g-PE et Si-XLPE, restreints dans deux régions IR spécifiques : entre 3200 et 3800 cm^{-1} et entre 700 et 1500 cm^{-1} . C'est en effet dans ces deux régions IR que peuvent être détectées les principales modifications liées au greffage des groupements silane sur le PE et à la réticulation par voie silane.

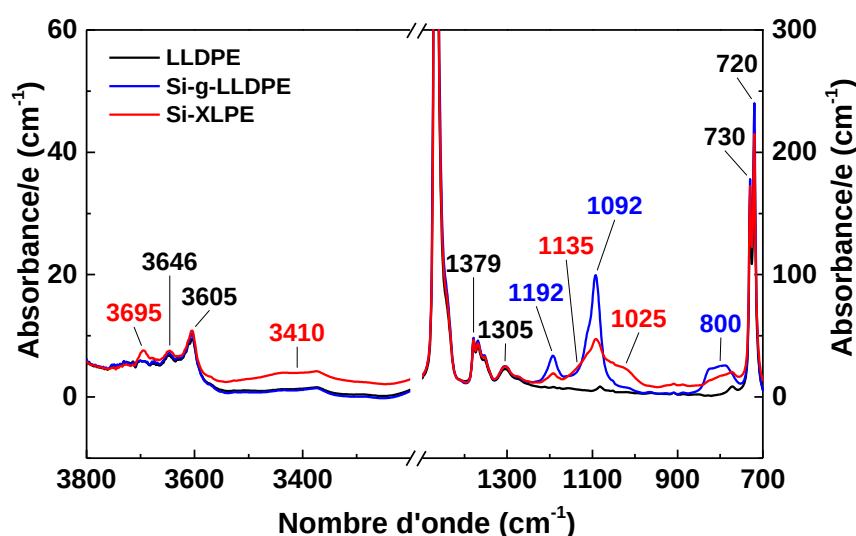


Figure II-21 : Spectres IRTF (transmission) normalisés par l'épaisseur des films (notée e), obtenus pour un LLDPE (—), un LLDPE greffé silane (—), et après réticulation par voie silane (—), dans les régions spectrales entre 3200 et 3800 cm^{-1} et entre 700 et 1500 cm^{-1} .

Pour le greffage des groupements silane, comme on peut le voir en **Figure II-21**, les modifications du spectre IR apparaissent principalement dans la zone spectrale entre 700 et 1500 cm^{-1} . Dans ce cas, on peut noter l'apparition de trois bandes IR vers 800 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} et 1192 cm^{-1} , qui sont dues aux liaisons Si-O-C et Si-C des groupements alcoxysilane greffés. La réticulation par voie silane peut, quant à elle, être détectée dans les deux régions IR mentionnées. Rappelons que la réticulation par voie silane se fait par hydrolyse des groupements alcoxysilane (Si-O-C) en silanols (Si-OH), suivie de la condensation des silanols en siloxane (Si-O-Si). Ainsi, dans la région des hydroxyles (3200-3800 cm^{-1}), on peut détecter l'apparition d'une bande IR vers 3695 cm^{-1} , due aux liaisons Si-OH résiduels, mais aussi une large bande IR entre 3200 et 3500 cm^{-1} , qui est typiquement due aux OH liés (par liaison H). Par ailleurs, dans cette même région spectrale, nous pouvons également noter la présence de deux bandes IR à 3605 et 3646 cm^{-1} pour les trois matériaux. Selon la littérature [35–37], ces bandes IR sont dues à la combinaison de deux modes de vibration des CH_2 du PE :

élongation asymétrique (2883 et 2919 cm^{-1}) et déformation par balancement (720 et 730 cm^{-1}). Notons également que ces bandes IR du PE à 3605 et 3646 cm^{-1} ne sont observées qu'en mode transmission. Puis, dans la seconde région spectrale (entre 700 et 1500 cm^{-1}), la réticulation par voie silane se caractérise principalement par une diminution des bandes IR à 1092 et 1192 cm^{-1} (alkoxysilane), ainsi que l'apparition de bandes IR entre 1000 et 1400 cm^{-1} , avec notamment des épaulements vers 1030 cm^{-1} et 1130 cm^{-1} , qui sont dus à la formation des liaisons Si-O-Si. Dans le **Tableau II-8**, sont résumées les principales bandes IR observées pour un Si-XLPE.

Tableau II-8 : Attribution des principales bandes IR observées pour un Si-XLPE [3,35–41].

Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})
CH ₂ du PE (combinaison de deux modes de vibration)	3605 et 3646
-CH ₂ du PE (élongation)	2919 et 2883 (asymétrique) 2851 et 2848 (symétrique)
-CH ₂ du PE (déformation)	1472 et 1462 1367 et 1352 1305
-CH ₃ du PE (déformation)	1379
-(CH ₂) _n - ($n > 4$) du PE (déformation par balancement)	730 720
Si-O-C du Si-g-PE (élongation)	1092 1192
Si-C du Si-g-PE (élongation)	750-870
Si-OH du Si-XLPE (élongation)	3695 (OH libres) 3300-3500 (OH liés)

5.1.2.1. Antioxydants de stockage

Comme mentionné précédemment, la caractérisation initiale du Mod1, mais aussi des granulés de Si-g-LLDPE, a révélé la présence d'antioxydants.

En **Figure II-22a** et **Figure II-22b** sont montrés les spectres UV (entre 200 et 400 nm) et IRTF (entre 1700 et 1780 cm^{-1}) du Mod1, tous deux obtenus en mode transmission. En spectroscopie UV, on peut noter la présence d'une bande d'absorption entre 250 et 290 nm , qui pourrait indiquer la présence d'antioxydants de type phénolique. En spectroscopie IRTF, d'autre part, la présence d'une bande IR à 1741 cm^{-1} peut également être notée, caractéristique de fonctions esters. Notons également que dans la région spectrale des hydroxyles, comme nous l'avons vu précédemment, des bandes IR vers 3605 et 3646 cm^{-1} dues au polymère lui-même, sont présentes, cachant la potentielle présence de signatures IR de fonctions phénol. De plus, le TIO à 190 °C a été mesuré pour le Mod1 à environ 40 min , ce

qui indique également la présence d'AO dans ce dernier. En effet, pour un PE pur, le TIO à 190 °C est quasi-nul [6].

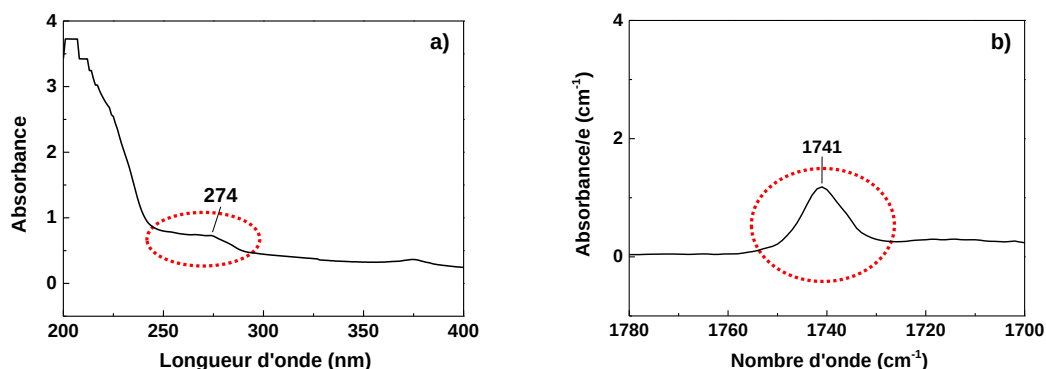


Figure II-22 : Détection d'antioxydants de stockage dans le Mod1 par : a) spectroscopie UV-Visible (mode transmission) entre 200 et 400 nm ; b) spectroscopie IRTF (mode transmission) entre 1700 et 1780 cm^{-1} .

Ces antioxydants de stockage ont probablement été incorporés dans le polymère pour prévenir tout phénomène d'oxydation du matériau lors de sa mise en forme et son stockage, et sont donc également présents dans tous les autres matériaux d'étude. Afin de déterminer la nature de ces antioxydants, mais aussi d'estimer leur concentration, trois techniques complémentaires ont été utilisées : la Chromatographie par Perméation de Gel (appelée GPC pour *Gel Permeation Chromatography*), la spectroscopie IRTF et la spectroscopie UV-Visible.

Pour l'analyse GPC, les antioxydants de stockage ont d'abord été extraits des granules de Si-g-LLDPE (appelé ici Mélange 1) avec du THF (qui est aussi le solvant utilisé en GPC). La solution a ensuite été passée en GPC. Le chromatogramme obtenu, avec un détecteur UV à la longueur d'onde de 274 nm (typique des noyaux phénoliques) est montré en **Figure II-23a**. Trois pics ont été obtenus pour la solution d'extraction, ce qui signifie qu'au moins trois espèces ayant un noyau phénolique, et de masse molaire différente, sont présentes dans le matériau. La GPC est, en effet, une chromatographie d'exclusion stérique, ce qui signifie que les molécules vont être séparées par rapport à leur taille. Ainsi, en GPC, plus une molécule sera petite, plus elle sera retenue dans la colonne de chromatographie, et donc plus le temps de rétention (noté ici t_R) sera grand.

Plusieurs AO phénoliques couramment utilisés dans l'industrie ont également été analysés par GPC et les temps de rétention obtenus ont été comparés à ceux des pics du Mélange 1. Comme montré en **Figure II-23a**, en terme de temps de rétention (et donc de masse molaire), l'Irganox 1076 et le BHT semblent pouvoir correspondre aux deux premiers pics observés. Leur signature UV (entre 200 et 400 nm) respectives ont ensuite été comparées à celle des deux pics du Mélange 1, comme montré en **Figure II-23b** et **Figure II-23c**. L'Irganox 1076 et le BHT semblent donc bien correspondre, à la fois en terme de masse molaire et de signature UV. Le dernier pic n'a, quant à lui, pas pu être identifié. Il s'agit a priori d'une molécule de faible

masse molaire ($< M_{\text{BHT}} = 220 \text{ g.mol}^{-1}$). Le p-crésol ($M = 108 \text{ g.mol}^{-1}$), qui est la molécule précurseur du BHT, a également été analysé par GPC et comparé au Mélange 1, mais ne semble pas correspondre au troisième pic détecté en GPC vers 22 min pour le Mélange 1.

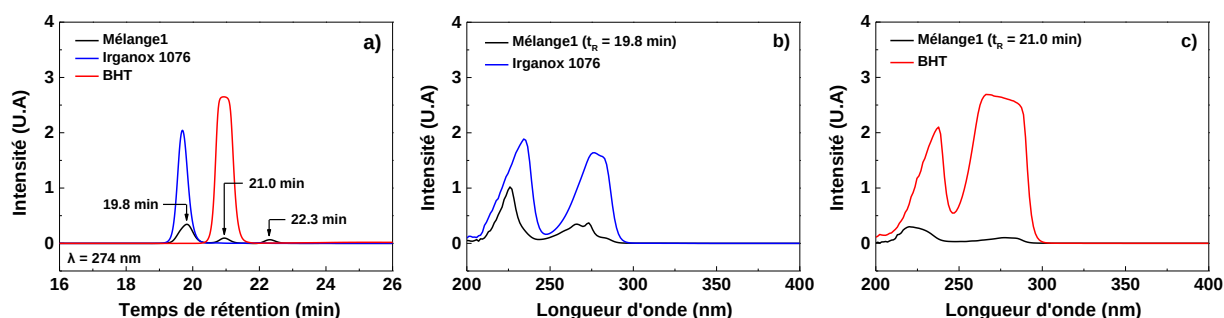


Figure II-23 : Résultats obtenus par GPC pour le Mélange 1 (—), l'Irganox 1076 (—) et le BHT (—) : a) chromatogrammes avec détection UV à 274 nm ; b) spectres UV de l'Irganox 1076 et du premier pic du Mélange 1 ($t_R = 19,8 \text{ min}$) ; c) spectres UV du BHT et du deuxième pic du Mélange 1 ($t_R = 21,0 \text{ min}$).

De plus, en spectroscopie IRTF, la bande IR de la fonction ester de l'Irganox 1076 se situe vers $1736\text{-}1741 \text{ cm}^{-1}$, comme la bande IR détectée dans le Mod1 (**Figure II-22b**). Pour ce qui est des fonctions phénol, étant donné la présence des bandes IR vers 3646 et 3605 cm^{-1} dues au PE, il est plus difficile de trancher puisque la bande IR du phénol de l'Irganox 1076 est aux alentours de $3639\text{-}3649 \text{ cm}^{-1}$, tandis que pour le BHT la bande IR du phénol se situe vers 3620 cm^{-1} (pour la poudre commerciale). Comme précisé auparavant, il est très probable que les bandes IR des fonctions phénol de ces AO de stockage soient cachées par les bandes du PE.

Une purification dans du dichlorométhane pendant 48 h a ensuite été réalisée à l'aide un montage Soxhlet pour un film de Si-g-LLDPE (Mélange 1), afin d'enlever tous les AO de stockage. Les spectres IRTF et UV obtenus en mode transmission pour le film avant et après purification sont montrés en **Figure II-24** et **Figure II-25**, respectivement. Après purification, nous observons bien une diminution des bandes IR dans la région des hydroxyles et des carbonyles en spectroscopie IRTF. En **Figure II-24c** est montré le spectre IRTF du film de Si-g-PE soustrait au spectre du même film après purification, dans la région hydroxyles, où la bande qui se situait vers 3645 cm^{-1} (PE) est maintenant observée à 3649 cm^{-1} , et est donc due ici aux fonctions phénol des AO de stockage. De plus, en TIO, après purification, la valeur à 190°C est de l'ordre d'1 min, confirmant donc bien que les AO de stockage ont été extraits.

En considérant que la bande IR à 1740 cm^{-1} est uniquement due à l'ester de l'Irganox 1076 (le BHT n'en possédant pas), sa concentration est estimée à environ $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0.1 \text{ wt\%}$) par spectroscopie IRTF en utilisant l'**Equation II-1**, en prenant un coefficient d'extinction molaire de $500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon(\text{ester})$ est typiquement compris entre 300 et $900 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [6,10,12]). Puis, en mesurant l'absorbance de la bande à 3649 cm^{-1} sur le spectre IRTF soustrait (**Figure II-24c**), avec un coefficient d'extinction molaire de $90 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ($\epsilon(\text{OH})$ est

typiquement compris entre 70 et 150 L.mol⁻¹.cm⁻¹ [11,42]), la concentration totale en fonctions phénol est estimée à environ 6×10⁻³ mol.L⁻¹ (dont 2×10⁻³ mol.L⁻¹ d'Irganox 1076).

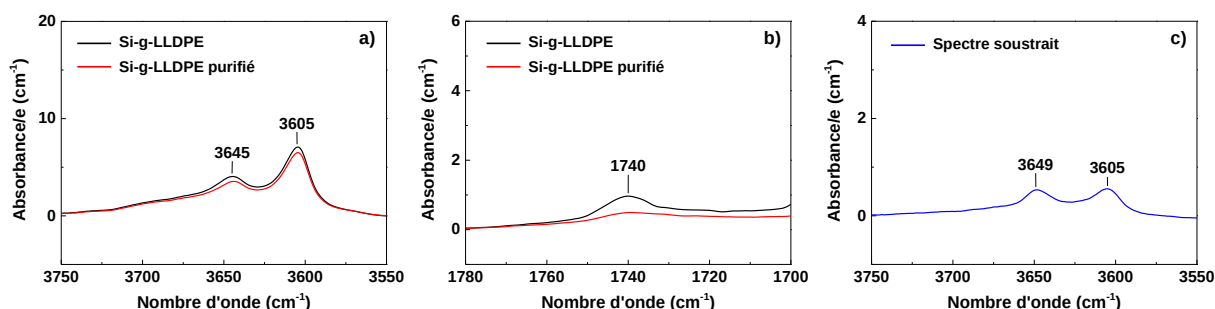


Figure II-24 : Spectres IRTF normalisés (transmission) du film de Si-g-LLDPE avant (—) et après purification Soxhlet (—) : a) dans la région spectrale des hydroxyles et b) dans la région spectrale des carbonyles ; c) spectre IRTF (dans la région spectrale des hydroxyles) du Si-g-LLDPE soustrait du spectre après purification (—).

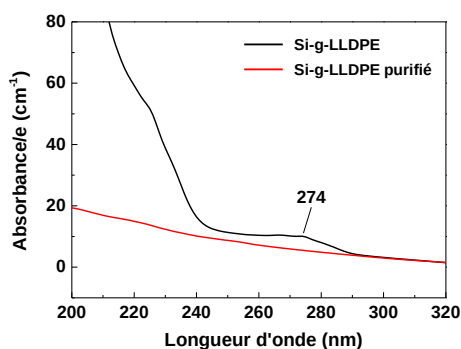


Figure II-25 : Spectres UV normalisés (transmission) du film de Si-g-PE avant (—) et après purification Soxhlet (—), montrés entre 200 et 320 nm, avec e l'épaisseur du film.

5.1.3. Films stabilisés avec l'Irganox 1076

L'Irganox 1076, aussi appelé octadecyl-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, est un antioxydant phénolique appartenant à la famille des piègeurs de radicaux (AO primaire). La structure chimique de cet antioxydant est donnée en **Figure II-26**.

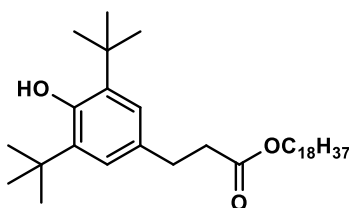


Figure II-26: Structure chimique de l'Irganox 1076.

L'antioxydant se présente sous la forme d'une poudre blanche, et a été fourni par Sigma-Aldrich pour les films de Si-g-PE produits en laboratoire. Quelques propriétés physico-chimiques de l'Irganox 1076 sont présentées dans le **Tableau II-9**.

Tableau II-9 : Propriétés physico-chimiques de la poudre commerciale d'Irganox 1076. Avec T_x wt% la température à laquelle est observée une perte de masse de x wt% sous air (par analyse thermogravimétrique).

Propriété	Irganox 1076
Masse molaire* (g.mol^{-1})	531
Densité à 20 °C* (g.cm^{-3})	1,02
Température de fusion** (°C)	51 ± 1
Enthalpie de fusion** (J.g^{-1})	119 ± 1
Stabilité thermique* :	
$T_{1 \text{ wt\%}}$ (°C)	230
$T_{10 \text{ wt\%}}$ (°C)	288

* Données fournisseur.

** Mesurées par DSC (sous N_2), avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min^{-1} .

En **Figure II-27**, est montré le spectre IRTF obtenu en mode transmission pour le Mod2 et ce même spectre soustrait de celui du Mod1, permettant d'enlever la signature de la matrice polymère, mais aussi des AO de stockage. Les spectres IR sont ici montrés uniquement dans les régions spectrales des hydroxyles et des carbonyles, où sont détectés les bandes IR d'intérêt pour la détection de l'AO, à savoir la fonction phénol (OH) et la fonction ester (C=O). Ici, les maxima des bandes IR du phénol et de l'ester de l'AO sont détectés à 3641 et 1735 cm^{-1} , respectivement. Comme nous le verrons dans le **Chapitre III**, ces positions correspondent en fait à l'Irganox 1076 sous sa forme cristalline I. Tandis que l'Irganox 1076 solubilisé dans le PE a ses bandes IR vers $3648\text{-}3649 \text{ cm}^{-1}$ et $1740\text{-}1741 \text{ cm}^{-1}$ pour le phénol et l'ester, respectivement.

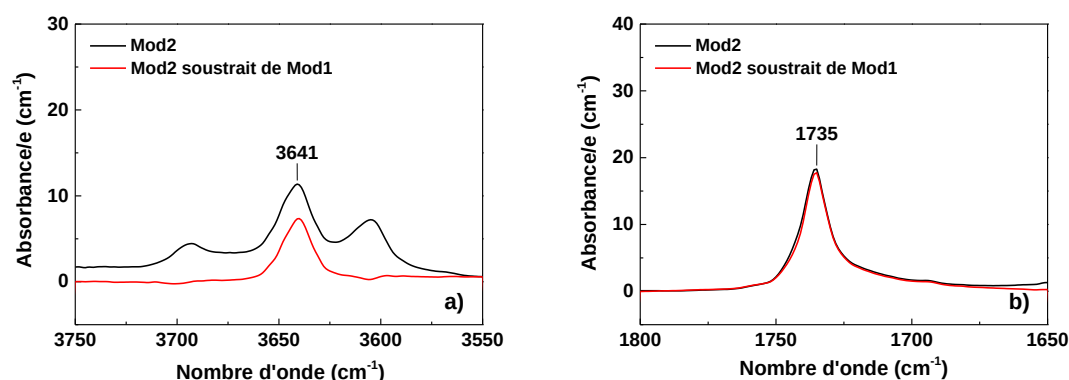


Figure II-27 : Spectre IRTF normalisés (transmission) du Mod2 (—) et ce même spectre soustrait de celui du Mod1 (—), dans la région spectrale : a) des hydroxyles, et b) des carbonyles.

En appliquant la loi de Beer-Lambert (**Equation II-1**), en mesurant l'absorbance des bandes IR du phénol et de l'ester sur le spectre soustrait, avec les coefficients d'extinction molaire obtenus pour l'Irganox 1076 cristallin (courbes d'étalonnage détaillées dans le **Chapitre III**), soit $208 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le phénol et $493 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour l'ester, la concentration en Irganox 1076 « ajoutée » est estimée à $(3,5 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 2 \text{ wt\%}$). En tenant compte des AO de stockage, la concentration totale en Irganox 1076 (et donc en fonction ester) est alors

estimée à environ $(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, tandis que la concentration totale en fonction phénol peut être estimée à environ $(4,1 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Au cours du vieillissement oxydant du Mod2, ces deux bandes IR sont suivies pour évaluer la perte d'antioxydants (par consommation chimique et perte physique). Pour la bande IR du phénol, étant donné la présence systématique de la bande IR due au PE (vers 3646 cm^{-1}), l'absorbance, mesurée en prenant une ligne de base définie entre 3550 et 3750 cm^{-1} , est systématiquement soustraite de celle mesurée à 3646 cm^{-1} pour la matrice polymère pure, afin d'enlever l'impact de la bande du PE sur la bande du phénol. Pour la bande IR de l'ester, la ligne de base définie pour mesurer l'absorbance est, quant à elle, prise entre 1670 et 1850 cm^{-1} . Puis, afin de quantifier les fonctions phénol et ester de l'AO au cours du vieillissement oxydant, des courbes d'étalonnage ont été réalisées à l'aide des films de Si-g-PE stabilisés avec différentes concentrations en Irganox 1076. Ces dernières seront montrées dans le **Chapitre III**.

Par ailleurs, notons que la détection et la quantification de l'AO aurait également pu être faite par spectroscopie UV-Visible, mais comme mentionné dans la partie II-2.1.2 et montré en **Figure II-9**, une saturation de la bande d'absorption du noyau phénolique de l'AO en UV est observée pour le Mod2, probablement due à la fois à l'épaisseur non négligeable des matériaux modèles ($\approx 500 \mu\text{m}$) combinée à la grande concentration en AO dans le Mod2. Cette technique n'a donc pas été utilisée pour le suivi du vieillissement du Mod2.

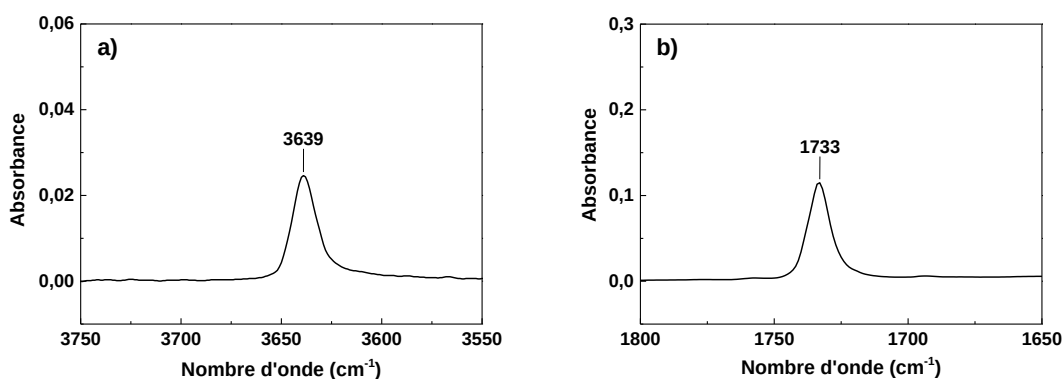


Figure II-28 : Spectre IRTF (en mode ATR) du Mod2, dans la région spectrale : a) des hydroxyles, et b) des carbonyles.

En **Figure II-28**, est montré le spectre IRTF obtenu en mode ATR pour le Mod2. Comme mentionné auparavant, l'utilisation de ce mode permet une analyse de surface du matériau. Ici, les bandes IR des fonctions phénol et ester de l'Irganox 1076 sont détectées, et les positions correspondent à celles observées pour la poudre commerciale d'Irganox 1076 (cristaux), suggérant donc la présence de cristaux d'AO exsudés en surface. Ce qui est

d'ailleurs confirmée par microscopie optique en surface, comme montré précédemment en **Figure II-17**.

De plus, comme vu précédemment, la DSC sous N₂ peut également être utilisée pour détecter la présence de cristaux d'AO par l'observation de leur pic de fusion. Pour le Mod2, comme il l'a été montré en **Figure II-16**, un pic endothermique est observé vers 51 °C, ce qui correspond bien au point de fusion de l'Irganox 1076 (cf. **Tableau II-9**). A l'aide de l'**Equation II-9**, la concentration en Irganox 1076 cristallin dans le Mod2 peut alors être estimée à $(2,4 \pm 0,4) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 1,4 \pm 0,2 \text{ wt\%}$). Dans ce cas, la proportion d'AO insolubles dans le matériau étant relativement importante, nous considérerons par la suite que, dans le cas du Mod2, nous nous situons dans une distribution en AO que l'on qualifiera d'« hétérogène », i.e. avec une partie des AO solubilisés dans la matrice polymère et une partie des AO sous forme insoluble (cristaux).

Une autre méthode expérimentale qui peut être utilisée pour estimer la concentration en AO est la mesure du TIO (DSC sous O₂), en appliquant l'**Equation II-4**. A travers cette méthode, nous avons accès à la quantité d'AO actifs (en terme de stabilisation), ce qui revient ici à l'estimation des fonctions phénol. Au cours du vieillissement oxydant du Mod2, les mesures de TIO ont été effectuées à 205 °C pour le vieillissement thermique, et à 200 °C pour le vieillissement radiochimique. Ces températures de mesure ont été choisies afin d'avoir des durées de mesure raisonnables (cf. **Tableau II-10**). En terme de quantification, comme pour la spectroscopie IRTF, des courbes d'étalonnage pour la TIO à ces deux températures ont été établies à l'aide de films de Si-g-PE stabilisés avec différentes concentrations en Irganox 1076, et seront montrées et détaillées dans le **Chapitre III**.

Par ailleurs, plusieurs mesures de TIO ont également été réalisées sur le matériau non vieilli, et ce, à différentes températures, comprises entre 190 et 230 °C pour le Mod2. Les valeurs de TIO mesurées pour chaque température sont compilées dans le **Tableau II-10**.

Tableau II-10 : Valeurs du TIO sous O₂ pur mesurées pour le Mod2 à différentes températures.

Température de mesure (°C)	Valeur du TIO (min)
190	643 ± 2
200	242 ± 6
205	136 ± 5
210	93 ± 9
220	36 ± 4
230	14 ± 1

L'influence de la température sur le TIO sous oxygène pur a été évaluée et la droite $\ln(\text{TIO}) = f(1000/T)$ est montrée en **Figure II-29**. Comme nous pouvons le voir, dans la gamme de

température étudiée, l'évolution du TIO obéit à la loi d'Arrhénius, qui peut ici s'écrire comme suit :

$$TIO = TIO_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation II-10})$$

Avec TIO_0 le facteur pré-exponentielle, E_a l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$, et T la température absolue (en K).

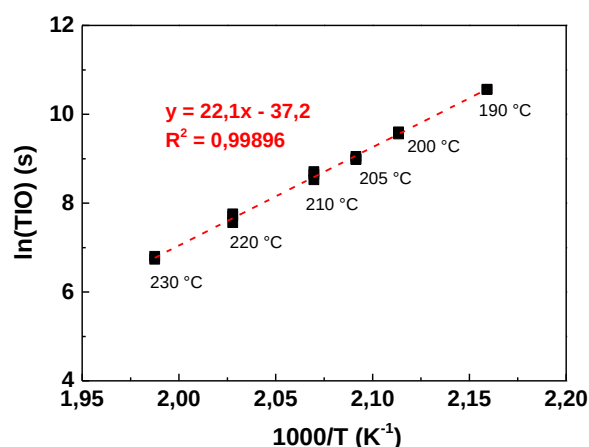


Figure II-29 : Droite d'Arrhenius du TIO sous O_2 pur obtenue pour le Mod2, dans la gamme de température comprise entre 190 et 230 °C.

L'énergie d'activation de la stabilisation du Si-XLPE par l'Irganox 1076 est estimée à environ $180 kJ.mol^{-1}$ avec le Mod2. Notons que pour un Si-XLPE stabilisé avec 0,6 wt% d'Irganox 1076, la même expérience a été réalisée (i.e. TIO à plusieurs températures) et les mêmes paramètres d'Arrhenius ont été trouvés.

Il convient de mentionner que la concentration en Irganox 1076 initialement prévue dans le Mod2 était de 1 wt%, cependant toutes les analyses physico-chimiques du Mod2 (détaillée précédemment) semblent plutôt suggérer une concentration de l'ordre de 2 wt%, dans lequel des cristaux d'AO sont détectés. Aussi, en parallèle du Mod2, un Si-XLPE stabilisé avec environ 0,6 wt% d'Irganox 1076, a par la suite été produit et fourni par Nexans. Ce film d'environ $600 \mu m$ d'épaisseur, a été réalisé à la presse chauffante, et contrairement au Mod2, ce film modèle ne sera étudié que pour le vieillissement thermique sous air à 130 °C. Ce dernier, qui n'est pas un matériau initialement prévu dans le projet, nous permet notamment dans le cadre de notre étude, d'avoir un Si-XLPE stabilisé avec une concentration plus faible en Irganox 1076, où tous les AO sont solubles dans le polymère, contrairement au Mod2 où des cristaux d'AO sont détectés. Pour ce matériau, la même méthodologie expérimentale que pour le Mod2 est appliquée, à laquelle peut, dans ce cas, s'ajouter la spectroscopie UV-Visible. En effet, contrairement à ce qui a été observé pour le Mod2 (cf. **Figure II-9**), la bande UV du phénol de l'Irganox 1076 ne sature pas pour le Si-XLPE stabilisé avec 0,6 wt% d'Irganox 1076.

5.1.4. Films stabilisés avec l'Irganox PS802

L'Irganox PS802, aussi appelé DiStearyl ThioDiPropionate (DSTDP), est un antioxydant soufré appartenant à la famille des décomposeurs d'hydroperoxydes (antioxydants secondaires). La structure chimique de cet antioxydant est donnée en **Figure II-30**.

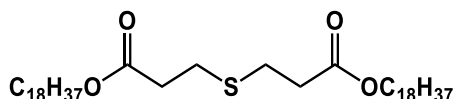


Figure II-30: Structure chimique de l'Irganox PS802.

Comme pour l'Irganox 1076, l'AO se présente sous la forme d'une poudre blanche, et a été fourni par Sigma-Aldrich dans le cas des films de Si-g-PE produit en laboratoire. Quelques propriétés physico-chimiques de l'AO sont présentées dans le **Tableau II-11**.

Tableau II-11 : Propriétés physico-chimiques de la poudre commerciale d'Irganox PS802. Avec T_x wt% la température à laquelle est observée une perte de masse de x wt% sous air (par analyse thermogravimétrique).

Propriété	Irganox PS802
Masse molaire* (g.mol ⁻¹)	683
Densité à 20 °C* (g.cm ⁻³)	0.98
Température de fusion** (°C)	67 ± 1
Enthalpie de fusion** (J.g ⁻¹)	208 ± 1
Stabilité thermique* :	
$T_{1 \text{ wt\%}}$ (°C)	270
$T_{10 \text{ wt\%}}$ (°C)	320
$T_{50 \text{ wt\%}}$ (°C)	342

* Données fournisseur.

** Mesurées par DSC (sous N₂ pur), avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹.

En **Figure II-31**, sont montrés le spectre IRTF obtenu en mode transmission pour le Mod3, et ce même spectre soustrait de celui du Mod1, permettant notamment d'enlever la signature des AO de stockage. Les spectres IRTF sont montrés ici uniquement dans la région spectrale des carbonyles, où est détectée la bande IR des fonctions ester de l'Irganox PS802, à 1741 cm⁻¹. La fonction thioether (-S-) n'étant pas aisément détectable en IR, le suivi et la quantification par spectroscopie IRTF de la perte d'antioxydant au cours du vieillissement se fait donc par le suivi de la bande IR des fonctions ester. Pour l'Irganox PS802, chaque molécule comportant deux fonctions ester, la loi de Beer-Lambert (**Equation II-1**) peut donc s'écrire comme suit :

$$[\text{Irganox PS802}] = \frac{[\text{C=O}]}{2} = \frac{A_{\text{C=O}}}{2 \times \epsilon_{\text{C=O}} \times e} \quad (\text{Equation II-11})$$

Avec $A_{C=O}$ l'absorbance de la bande IR de l'ester (ici à 1741 cm^{-1}), e l'épaisseur de l'échantillon (en cm), et $\epsilon_{C=O}$ le coefficient d'extinction molaire de l'ester. Ici, $\epsilon_{C=O}$ a été déterminé expérimentalement avec une valeur de $550\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, à l'aide de films de Si-g-PE stabilisés avec plusieurs concentrations en Irganox PS802 (détaillé dans le **Chapitre IV**).

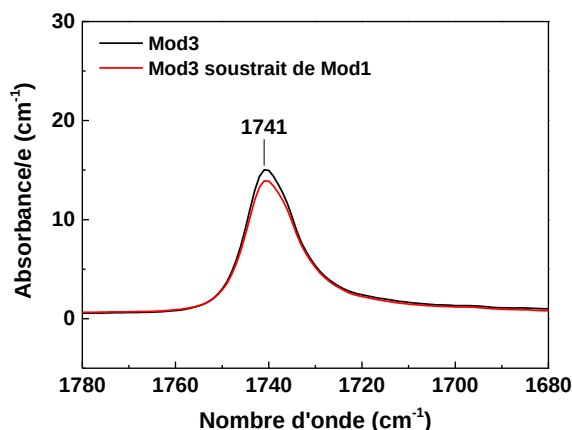


Figure II-31 : Spectre IRTF normalisé (transmission) du Mod3 (—) et ce même spectre soustrait de celui du Mod1 (—), dans la région spectrale des carbonyles (entre 1680 et 1780 cm^{-1}).

Par spectroscopie IRTF en mode transmission, la concentration en fonction ester totale dans le Mod3 est estimée à $(2,6 \pm 0,1) \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$, et la concentration en fonction ester de l'Irganox PS802 (spectre soustrait du Mod1) à $(2,4 \pm 0,1) \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. La différence est due, comme vu précédemment, à l'ester de l'Irganox 1076 présent dans le Mod1. Au final, la concentration en Irganox PS802 ajoutée est estimée à $(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0,9 \pm 0,1\text{ wt\%}$). En tenant compte des AO de stockage (Irganox 1076 en particulier), la concentration totale en AO dans le Mod3 est d'environ $1\text{ wt\%}$.

Comme pour le Mod2, la mesure du TIO peut ici aussi être utilisée pour estimer la concentration en Irganox PS802. A travers cette méthode, contrairement à la spectroscopie IRTF, nous avons accès à la quantité d'antioxydants actifs (en terme de stabilisation), ce qui revient ici à l'estimation des fonctions thioether. Au cours du vieillissement oxydant du Mod3, la température de mesure du TIO a été retenue à $195\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comme pour la spectroscopie IRTF, une courbe d'étalonnage pour le TIO a été établie pour des films de Si-g-PE stabilisés avec l'Irganox PS802 (détaillé dans le **Chapitre IV**).

Tableau II-12 : Valeurs du TIO sous O_2 pur mesurées pour le Mod3 à différentes températures.

Température de mesure ($^{\circ}\text{C}$)	Valeur du TIO (min)
190	309 ± 54
195	179 ± 22
200	69 ± 8
210	14 ± 3
220	5 ± 1

De plus, comme pour le Mod2, des mesures de TIO ont été réalisées sur le matériau non vieilli, à plusieurs températures allant de 190 °C à 220 °C. Les valeurs de TIO mesurées pour chaque température sont compilées dans le **Tableau II-12**.

L'influence de la température sur la valeur de la TIO sous O₂ pure a été évaluée, et la droite $\ln(\text{TIO}) = f(1000/T)$ est montrée en **Figure II-32**.

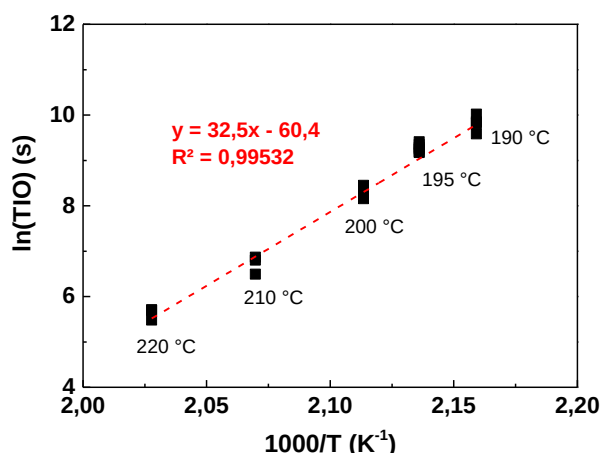


Figure II-32 : Droite d'Arrhenius du TIO sous O₂ obtenue pour le Mod3, dans la gamme de température comprise entre 190 et 220 °C.

Comme précédemment, dans la gamme de température étudiée, l'évolution du TIO pour le Mod3 obéit également à la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la stabilisation du Si-XLPE par l'Irganox PS802 est estimée à environ 270 kJ.mol⁻¹ avec le Mod3. Selon la littérature, les AO phénoliques sont réputés comme étant efficaces sur une très large gamme de températures faibles à modérées ($T \approx 0\text{-}300$ °C [43]), alors que les AO soufrés seraient, quant à eux, surtout efficaces aux températures modérées ($T \approx 100\text{-}150$ °C [44]), ce qui pourrait expliquer l'énergie d'activation plus élevée trouvée pour le Mod3 par rapport au Mod2.

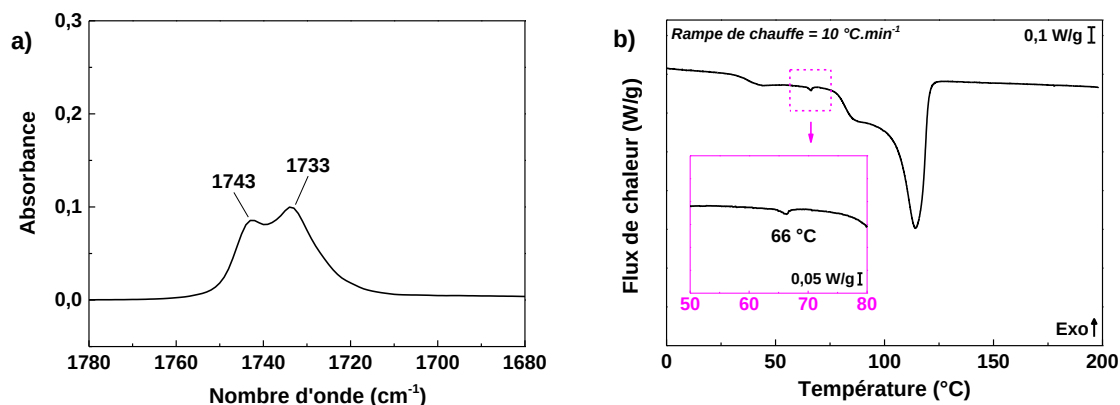


Figure II-33 : a) Spectre IRTF (ATR) du Mod3 dans la région spectrale des carbonyles ; b) Thermogramme DSC (rampe à 10°C/min, sous N₂) du Mod3 entre 0 et 200 °C (avec zoom entre 50 et 80 °C).

Ensuite, comme pour le Mod2, la surface du Mod3 a été analysée par spectroscopie IRTF en mode ATR. Le spectre obtenu, restreint à la région spectrale des carbonyles, est montré

en **Figure II-33a**, où un doublet à 1743 et 1733 cm^{-1} est détecté, probablement dû aux fonctions ester de l'Irganox PS802. Notons, en effet, que l'analyse de la poudre cristalline d'Irganox PS802 en spectroscopie IRTF a également montré un doublet dans la région des carbonyles (avec des maxima à 1730 et 1733 cm^{-1}). Des cristaux d'AO semblent donc être initialement présents dans le Mod3 également. L'analyse par DSC (sous N_2) montre également leur présence (**Figure II-33b**), avec ici cependant, une concentration assez faible, estimée à $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0,1 \text{ wt\%}$).

Dans le cas du Mod3, la concentration en AO insolubles restant relativement faible, nous pourrions considérer que pour ce matériau modèle, tous les AO sont solubilisés dans la matrice polymère. Dans ce cas, nous nous situons dans une distribution en antioxydants que l'on qualifierait d'« homogène ».

5.1.5. Films de Si-XLPE stabilisés avec les deux antioxydants

Le Mod4 contient les deux AO étudiés, l'Irganox 1076 et l'Irganox PS802. En **Figure II-34a** et **Figure II-34b**, sont montrés les spectres IRTF en mode transmission obtenus pour le Mod4 dans les régions des hydroxyles et carbonyles, respectivement.

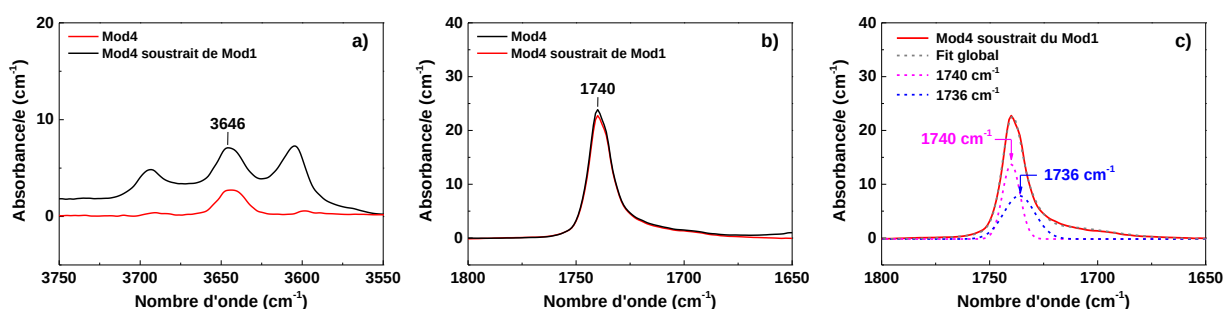


Figure II-34 : Spectre IRTF normalisé (transmission) du Mod4 (—) et ce même spectre soustrait de celui du Mod1 (—), dans la région spectrale : a) des hydroxyles, et b) des carbonyles ; c) Déconvolution du spectre IRTF soustrait, dans la région des carbonyles.

Comme précédemment, afin d'enlever la signature IR du polymère et des AO de stockage, le spectre IRTF du Mod4 a été soustrait de celui du Mod1. Dans la région spectrale des hydroxyles, une bande à 3646 cm^{-1} est détectée, due au phénol de l'Irganox 1076. De la même manière que précédemment, la concentration en Irganox 1076 ajouté a été estimée, avec l'absorbance de la bande IR du phénol et la courbe d'étalonnage détaillée dans le **Chapitre III**, à $(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0,9 \pm 0,1 \text{ wt\%}$). En tenant compte des AO de stockage, la concentration totale en fonctions phénol dans le Mod4 peut alors être estimée à environ $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dont $1,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'Irganox 1076 ($\approx 1 \text{ wt\%}$).

Dans la région spectrale des carbonyles, une bande IR à 1740 cm^{-1} est également détectée, due aux fonctions ester à la fois de l'Irganox 1076 et de l'Irganox PS802. Afin d'estimer les

concentrations de chacun des AO, une déconvolution a été faite à l'aide du logiciel OriginLab (avec des fonctions gaussiennes) pour la région des carbonyles, comme montré en **Figure II-34c**. Après déconvolution, nous obtenons deux bandes IR, une première à 1740 cm^{-1} , attribuée aux esters de l'Irganox PS802, et une autre à 1736 cm^{-1} , attribuée à l'ester de l'Irganox 1076. Après déconvolution et application de la loi de Beer-Lambert (**Equation II-1**), en utilisant les coefficients d'extinction molaires déterminés pour les fonctions esters de chacun des deux AO, soit $550\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $490\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour l'Irganox PS802 et l'Irganox 1076, respectivement (courbes d'étalonnage montrées dans les **Chapitres III** et **IV**), les concentrations en Irganox PS802 et Irganox 1076 ajoutés sont estimées à $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 1\text{ wt\%}$) et $(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0,9\text{ wt\%}$), respectivement. Pour l'Irganox 1076, on retrouve bien la même concentration qu'avec la bande IR du phénol. En tenant compte des AO de stockage, le Mod4 contient donc finalement environ $1\text{ wt\%}$ d'Irganox PS802 + $1\text{ wt\%}$ d'Irganox 1076.

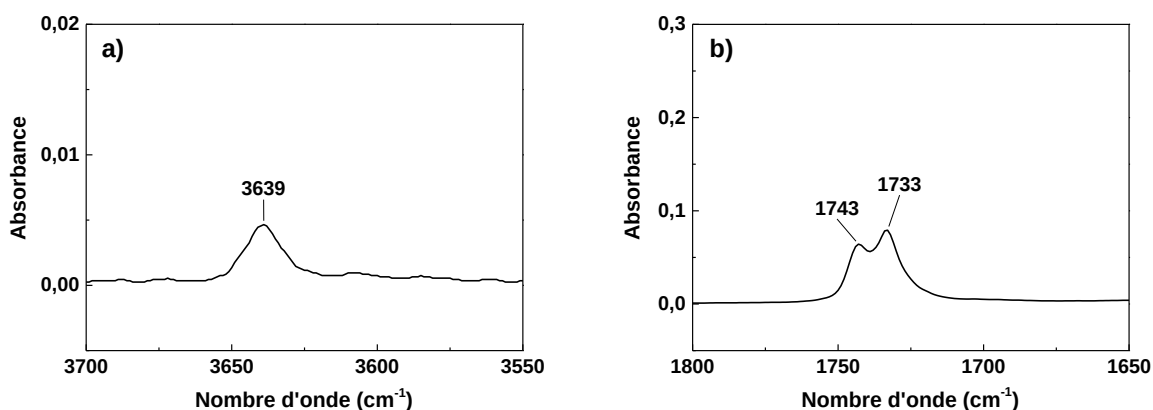


Figure II-35 : Spectre IRTF (ATR) du Mod4, dans la région spectrale : a) des hydroxydes ($3550\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$), et b) des carbonyles ($1650\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$).

En **Figure II-35**, est maintenant montré le spectre IRTF obtenu en mode ATR (surface) pour le Mod4. Comme pour les Mod2 et Mod3, des bandes IR d'AO sont détectées. Dans la région des hydroxydes, une bande IR à 3639 cm^{-1} est détectée, due au phénol de l'Irganox 1076 sous forme cristalline. Dans la région des carbonyles, on retrouve, comme observé pour le Mod3, un doublet avec des maximums à 1733 cm^{-1} et 1743 cm^{-1} , dû à l'Irganox PS802, mais probablement aussi l'Irganox 1076 (la fonction phénol étant détectée). Ces résultats suggèrent donc la présence d'AO insolubles (cristaux) à la surface du matériau.

Ainsi, afin d'estimer la quantité de cristaux d'AO, une analyse DSC sous N_2 a été réalisée. Le thermogramme DSC obtenu est montré en **Figure II-36**. On peut apercevoir deux petits pics endothermiques à 50 °C et 66 °C , qui correspondent à la fusion de cristaux d'Irganox 1076 et d'Irganox PS802, respectivement. Leur concentration est estimée ici à $(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0,1\text{ wt\%}$) et $(8,8 \pm 0,4) \times 10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0,05\text{ wt\%}$), pour l'Irganox 1076 et l'Irganox

PS802, respectivement. La quantité d'AO insolubles dans le Mod4 est donc finalement relativement faible en comparaison au Mod2, bien que le Mod4 contienne, comme déterminé précédemment, également environ 2 wt% d'antioxydants (1 wt% d'Irganox 1076 + 1 wt% d'Irganox PS802).

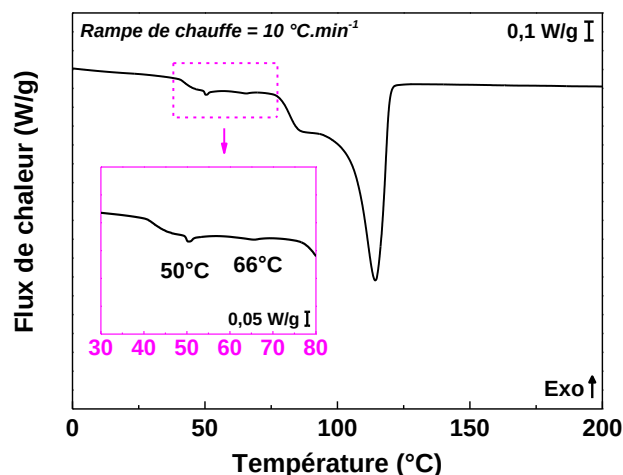


Figure II-36 : Thermogramme DSC (rampe de chauffe à 10 °C.min^{-1} , sous N_2) du Mod4 entre 0 et 200 °C (avec un zoom entre 30 et 80 °C).

Ensuite, comme pour les matériaux précédents, des mesures TIO ont été réalisées à plusieurs températures, allant pour le Mod4 de 200 à 240 °C. Les valeurs de TIO mesurées pour chaque température sont compilées dans le **Tableau II-13**.

Tableau II-13 : Valeurs du TIO sous O_2 pur mesurées pour le Mod4 à différentes températures.

Température de mesure (°C)	Valeur du TIO (min)
200	957 ± 28
210	426 ± 54
220	153 ± 14
230	48 ± 14

L'influence de la température sur la valeur du TIO sous O_2 pur a également été évaluée pour le Mod4, et la droite $\ln(\text{TIO}) = f(1000/T)$ est montrée en **Figure II-37**. Comme précédemment, dans la gamme de températures étudiée, l'évolution de la TIO pour le Mod4 obéit à la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation trouvée pour le Mod4 est estimée à environ 230 kJ.mol^{-1} .

Nous pouvons d'abord constater que l'énergie d'activation déterminée pour le Mod4 se situe entre celle observée pour le Mod3 et celle observée pour le Mod2, ce qui pourrait être lié à un phénomène de synergie entre les deux antioxydants. De plus, nous pouvons aussi constater que pour chaque température de mesure commune (à 200 °C, 210 °C et 220 °C), les valeurs de TIO mesurées pour le Mod4 sont plus importantes que pour le Mod2 et Mod3 pris séparément, mais aussi plus élevée que la somme des TIO des deux matériaux. Cette

observation suggère donc également un effet de synergie entre l'Irganox 1076 et l'Irganox PS802, comme il l'est typiquement reporté dans la littérature pour les mélanges d'antioxydant phénolique et de décomposeur d'hydroperoxydes [44,45]. Par ailleurs, notons que ces résultats semblent également suggérer que la combinaison de 1 wt% d'Irganox 1076 + 1 wt% d'Irganox PS802 serait plus efficace en terme de stabilisation que 2 wt% d'Irganox 1076 seul.

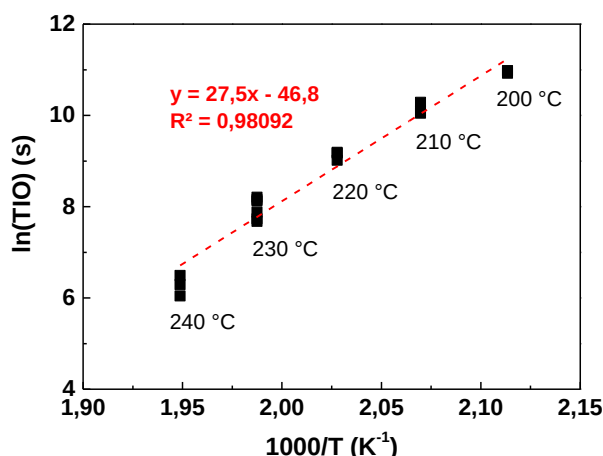


Figure II-37 : Droite d'Arrhenius du TIO sous O₂ pur obtenue pour le Mod4, dans la gamme de température comprise entre 200 et 240 °C.

5.2. Matériaux industriels

Les matériaux industriels étudiés sont des câbles basse tension coaxiaux, dont l'isolant correspond au « Mod4 » (cf. **Tableau II-1**). L'épaisseur de l'isolant des câbles est d'environ 1,1 mm et le diamètre total de l'isolant de 3 mm. Un schéma de la coupe transversale des câbles, ainsi que la photo d'un câble dénudé, où sont montrés les différents composants de ce dernier, sont donnés en **Figure II-38a** et **Figure II-38b**, respectivement.

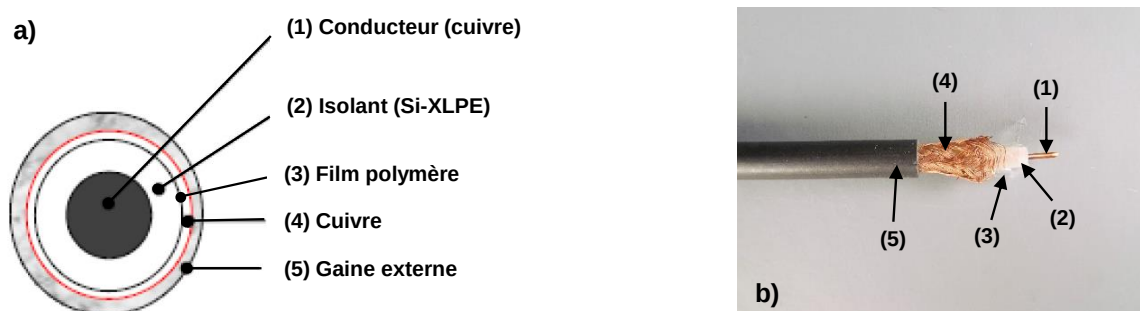


Figure II-38: a) Schéma de la section transversale d'un câble coaxial, et b) photo d'un câble coaxial dénudé, avec description des différentes couches [1].

Comme pour les films modèles de Si-XLPE, ces câbles coaxiaux ont été produits par Nexans, selon leurs standards et procédés habituels, qui ne seront pas décrits ici. Nous pouvons cependant préciser que le procédé de synthèse de l'isolant (Si-XLPE stabilisé) est le

même que celui décrit précédemment, et que l'isolant contient la même formulation en terme de stabilisants que le Mod4. Seule la mise en forme du matériau et, éventuellement, les conditions de réticulation sont ici différentes. Notons que le taux de gel pour l'isolant est d'environ $74 \pm 1\%$ (déterminé par test de gonflement), ce qui est proche de celui obtenu pour les matériaux modèles.

Rappelons également que ce matériau industriel est mis à vieillir tel quel (i.e. câble entier), l'analyse des échantillons vieillis nécessite donc une préparation préalable, contrairement aux matériaux modèles qui sont analysés sans préparation préalable particulière. Ainsi, avant chaque analyse physico-chimique, il est nécessaire de dénuder le câble, puisque seul l'isolant est analysé. Par ailleurs, pour ce matériau, comme il l'a déjà été précisé auparavant, il n'est pas possible de l'analyser par spectroscopie IRTF en mode transmission, du fait de la forme et de la taille de l'isolant. Seul le mode ATR (surface) est utilisé pour l'analyse spectroscopique du matériau.

En **Figure II-39**, est montré le spectre IRTF en mode ATR de la face « externe » de l'isolant (i.e. celle contre le film polymère (3)) restreint aux régions spectrales des hydroxyles et des carbonyles. Comme pour le Mod4, la bande IR du phénol de l'Irganox 1076 à 3640 cm^{-1} , ainsi que celle des fonctions ester à 1735 cm^{-1} , sont détectées. En revanche, pour les esters, une bande unique est détectée, contrairement à ce qui a été observé pour le Mod4. Dans ce cas, il est possible que la bande IR à 1735 cm^{-1} ne soit due qu'aux cristaux d'Irganox 1076.

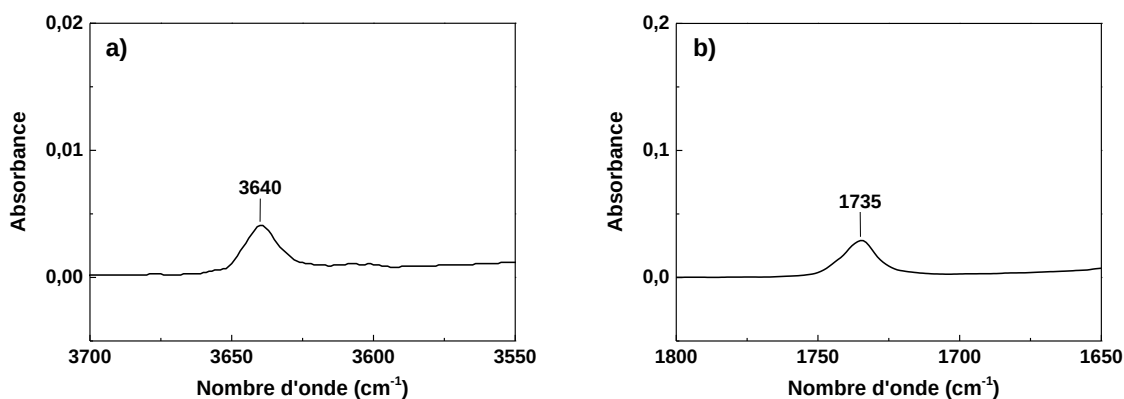


Figure II-39 : Spectre IRTF (ATR) obtenu pour l'isolant du câble industriel, dans la région spectrale : a) des hydroxyles, et b) des carbonyles.

Comme pour les matériaux modèles, une analyse DSC a été faite pour l'isolant du matériau industriel non vieilli, et le thermogramme DSC obtenu est montré en **Figure II-40**. Ici, aucun cristal d'antioxydant n'est détecté en DSC, contrairement à ce qui a pu être observé pour le Mod4. Rappelons, d'une part, que pour le Mod4 (même formulation que l'isolant du câble étudié), la quantité de cristaux d'antioxydant détectée était déjà très faible (de l'ordre de 0,1 wt%). De plus, l'isolant du câble étant entouré d'un film polymère (cf. **Figure II-38**), il est donc,

d'autre part, également possible qu'une partie des cristaux d'AO exsudés en surface de l'isolant puisse être restée sur ce film.

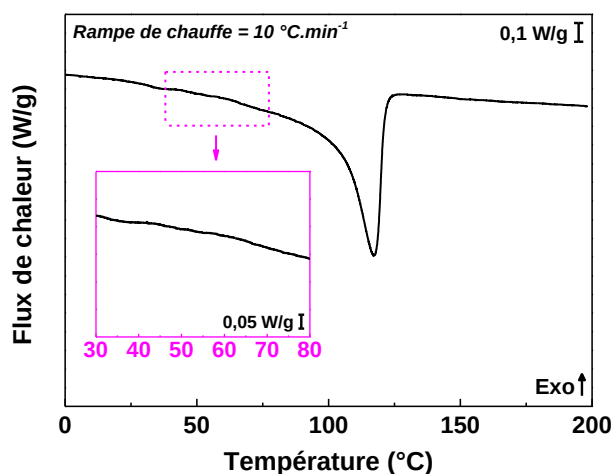


Figure II-40 : Thermogramme DSC (rampe de chauffe à 10 °C/min) pour l'isolant du matériau industriel, montré entre 0 et 200 °C, avec un zoom entre 30 et 80 °C.

Par ailleurs, nous pouvons également noter que la forme du pic de fusion du polymère pour ce matériau industriel est légèrement différente que pour les matériaux modèles, bien que les taux de cristallinité et point de fusion soient eux similaires. Cela pourrait être dû aux conditions de mise en forme ou de réticulation différentes (températures d'exposition différentes notamment).

Des mesures de TIO sous O₂ pur ont également été réalisées pour ce matériau industriel, dans la même gamme de température que pour le Mod4. Les valeurs de TIO obtenues sont rassemblées dans le **Tableau II-14**.

Tableau II-14 : Valeurs des TIO mesurées sous O₂ pur pour le CoXL à différentes températures.

Température de mesure (°C)	Valeur de TIO (min)
210	325 ± 18
220	115 ± 17
230	42 ± 4

Les valeurs de TIO obtenues pour le CoXL semblent légèrement plus faibles que celles obtenues, aux mêmes températures, pour le Mod4. Cela peut, encore une fois, être dû à la présence du film polymère autour de l'isolant sur lequel une partie des cristaux d'AO exsudés ont pu rester accrochés au moment du retrait de l'isolant. Cependant, notons également que compte tenu des écart-types relevés en TIO, les valeurs relevées pour le Mod4 et le CoXL restent dans le même ordre de grandeur, et sont, dans les deux cas, bien plus importantes que la somme des valeurs mesurées aux mêmes températures, pour les Mod2 et Mod3.

Pour résumer, dans le **Tableau II-15**, sont indiquées les compositions chimiques initiales déterminées pour les différents matériaux d'étude.

Tableau II-15 : Description des compositions chimiques des matériaux étudiés. e est l'épaisseur des films.

Nom	Forme	Description
Mod1	Film (e $\approx$ 500 μ m)	Si-XLPE (contient environ 6×10^{-3} mol.L ⁻¹ d'AO phénoliques, dont 2×10^{-3} mol.L ⁻¹ d'Irganox 1076)
Mod2		Mod1 + 2 wt% Irganox 1076
Mod3		Mod1 + 1 wt% Irganox PS802
Mod4		Mod1 + 1 wt% Irganox 1076 + 1 wt% Irganox PS802
CoXL	Câble coaxial	Isolant = Mod4

Références

- [1] Team Cables, D2.2: Specifications of tests - accelerated ageing protocol, test strategy, (2018).
- [2] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [3] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [4] J.H. Adams, Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation, *J. Polym. Sci. [A1]*. 8 (1970) 1077–1090.
- [5] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2383–2390.
- [6] 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.
- [7] J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, D.M. Wiles, Polyethylene hydroperoxide decomposition products, *Polym. Degrad. Stab.* 34 (1991) 309–323.
- [8] M.D. Cruz, L.V. Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016).
- [9] M. Sugimoto, A. Shimada, H. Kudoh, K. Tamura, T. Seguchi, Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing, *Radiat. Phys. Chem.* 82 (2013) 69–73.
- [10] M.St.G. Flett, Intensities of some group characteristic infra-red bands, *Spectrochim. Acta.* 18 (1962) 1537–1556.
- [11] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products, *Macromolecules.* 2 (1969) 587–597.
- [12] H.L. McMurry, V. Thornton, Correlation of Infrared Spectra, *Anal. Chem.* 24 (1952) 318–334.
- [13] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, E. Battistel, Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2775–2785.
- [14] J. Saunier, V. Mazel, C. Aymes-Chodur, N. Yagoubi, Blooming of Irganox 3114® antioxidant onto a medical grade elastomer. Impact of the recrystallization conditions on the antioxidant polymorphism, on the film wettability and on the antioxidant leachability, *Int. J. Pharm.* 437 (2012) 89–99.
- [15] N.J. Harrick, Study of Physics and Chemistry of Surfaces from Frustrated Total Internal Reflections, *Phys. Rev. Lett.* 4 (1960) 224–226.
- [16] S. Swathi, S. Srikanth, V.U.M. Rao, Attenuated Total Reflectance spectroscopy : an overview, 4 (2014) 8.
- [17] Bruker optics, Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy, Application note AN # 79, 2011.
- [18] C. Vasile, *Handbook of Polyolefins*, CRC Press, 2000.
- [19] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, Elsevier, 2016.
- [20] D.R. Smith, E.V. Loewenstein, Optical constants of far infrared materials. 3: plastics, *Appl. Opt.* 14 (1975) 1335–1341.
- [21] P. Pagès, Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, Universidade da Coruña, 2005.
- [22] K. Möller, T. Gevert, A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using FTIR and UV spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption, *J. Appl. Polym. Sci.* 61 (1996) 1149–1162.
- [23] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 309–321.
- [24] M.D. Cruz, L.V. Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016) 43287.
- [25] E. Richaud, L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Rôle des hydroperoxydes dans le vieillissement oxydant des matériaux polymères, *Matér. Tech.* 96 (2008) 27–42.
- [26] D20 Committee, Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, 2019.
- [27] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 2004–2014.
- [28] 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, *Polym. Degrad. Stab.* 82 (2003) 145–162.
- [29] E. Kramer, J. Koppelman, Thermo-oxidative degradation of polyolefins observed by isothermal long-term DTA, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 945–954.
- [30] P.J. Flory, J. Rehner, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 521–526.
- [31] D20 Committee, Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, ASTM International, 2001.

- [32] P.J. Hendra, A.J. Peacock, H.A. Willis, The morphology of linear polyethylenes crosslinked in their melts. The structure of melt crystallized polymers in general, *Polymer*. 28 (1987) 705–709.
- [33] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 34 (1998) 1301–1315.
- [34] K. Sirisinha, S. Chimdist, Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polym. Test.* 25 (2006) 518–526.
- [35] J.R. Nielsen, A.H. Woollett, Vibrational Spectra of Polyethylenes and Related Substances, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1391–1400.
- [36] B. Peters, S.L. Scott, A. Fong, Y. Wang, A.E. Stiegman, Reexamining the evidence for proton transfers in ethylene polymerization, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) E4160–E4161.
- [37] J. Rud Nielsen, R.F. Holland, Dichroism and interpretation of the infrared bands of oriented crystalline polyethylene, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 394–418.
- [38] G.S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, M. Rogerson, FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene, *Plast. Rubber Compos.* 38 (2009) 13–20.
- [39] G.L. Oliveira, M.F. Costa, Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Mater. Sci. Eng. A*. 527 (2010) 4593–4599.
- [40] Y.-T. Shieh, T.-H. Tsai, Silane grafting reactions of low-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 255–261.
- [41] Y.-T. Shieh, J.-S. Chen, C.-C. Lin, Thermal fractionation and crystallization enhancement of silane-grafted water-crosslinked low-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2000) 591–599.
- [42] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, The Photodegradation of Polypropylene Films. III. Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides, *Macromolecules*. 2 (1969) 597–606.
- [43] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation, *Tech. Ing.* (2012).
- [44] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publications, 2009.
- [45] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin, Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 503–509.

Chapitre III : Distribution et microstructure des antioxydants dans la matrice polymère

Ce chapitre vise à élucider la distribution et microstructure des antioxydants (AO) dans un polymère stabilisé en fonction de la concentration en AO incorporée. Cette étude est essentiellement réalisée sur des films de Si-g-PE stabilisés avec différentes concentrations d'Irganox 1076 (AO phénolique). À travers cette étude, une méthodologie expérimentale pour la détection et la quantification des AO sera établie, permettant également l'identification de l'état physique (i.e. dissous ou cristallisés) des AO. Par le biais de cette méthodologie expérimentale, le seuil de solubilité de l'AO dans le Si-g-PE à température ambiante est trouvé à environ 0,9 wt%. Au-delà de cette concentration, tandis que la matrice polymère est saturée en AO dissous, les AO excédentaires se trouvent quant à eux exclusivement à la surface du matériau sous la forme de cristaux. Deux situations vont alors pouvoir être distinguées : le cas d'une distribution en AO dite « homogène » (avec uniquement des AO dissous) et celui d'une distribution en AO dite « hétérogène » (AO dissous + cristaux d'AO).

La méthodologie expérimentale établie sera ensuite appliquée à des films stabilisés avec un excès d'AO exposés à deux types de traitement thermique :

- Suite à une exposition thermique à 70 °C sous vide, nous verrons que le phénomène de polymorphisme des cristaux d'AO pourra être détecté. Il sera, en particulier, notable que ce phénomène a pour conséquence une modification de la signature IR des AO, qui pourrait potentiellement être confondue avec d'autres espèces chimiques (e.g. produits d'oxydation de l'AO ou du polymère) lors du vieillissement oxydant du matériau.
- Des mesures TIO (DSC sous O₂ pur) réalisées à 200-205 °C sur un film hautement stabilisé, avant et après nettoyage de sa surface (i.e. avec et sans cristaux d'AO), montreront que les AO en excès (cristaux) pourraient efficacement participer à la stabilisation du polymère, du moins, dans de telles conditions (i.e. à haute température et sous O₂ pur).

Ce chapitre est composé de deux articles complémentaires publiés dans le journal « Polymer Degradation and Stability », dont les références sont les suivantes :

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. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109046>.

A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical analysis of a silane-grafted polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. Proposal of a microstructural model, Polymer Degradation and Stability. 183 (2021) 109453. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109453>.

Article 1 : “Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene”

Anne XU, Sébastien ROLAND, Xavier COLIN

*PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University,
151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris (France)*

Abstract

This study aims at investigating the blooming of Irganox 1076® onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene. Preliminary studies on the commercial Irganox 1076® powder enabled to identify its crystalline structure and determine its main physico-chemical properties (characteristic IR absorption bands, melting properties, etc.). Then, the behaviour of Irganox 1076® in silane-grafted polyethylene was studied. Several films containing a concentration of Irganox 1076® ranged between 0.1 wt% and 2.1 wt% were characterized with FTIR spectroscopy and DSC. A peculiar attention was paid to the phase separation within the polymer bulk and the blooming of the antioxidant onto the polymer film surface. Then, this methodology was transposed to an industrial silane-crosslinked polyethylene containing at least 1 wt% of Irganox 1076® as in-service protective antioxidant. For this latter, optical microscopy was of great help for monitoring the blooming of Irganox 1076® onto the polymer film surface. In addition, the polymorphism phenomenon of Irganox 1076® was revealed by FTIR spectroscopy and DSC after thermal treatment at 70 °C under vacuum.

Keywords: *Crosslinked Polyethylene, Phenolic antioxidant, Phase separation, Blooming, Crystallization, Polymorphism.*

1. Introduction

Polyethylene (PE) is a widely used material and one of the most popular materials in engineering, as it is easily available at a relatively low cost, easily processable, relatively light and flexible, with good chemical resistance and non-toxic [1,2]. Polyethylene is a linear polymer belonging to the polyolefin family which can be easily shaped and reshaped, through modification or process conditions, into cables, pipes or films. This polymer is also well known to be an excellent dielectric material. For this reason, it is commonly used as an insulation material in power cables [3]. However, due to its low melting point, its maximum service temperature is generally limited to 55 °C [3–7]. In order to extend its range of use and improve

its long-term mechanical properties at higher temperatures (typically up to 90 °C), this polymer can be crosslinked.

Crosslinking is a process of creating covalent bonds between polymer chains, i.e. leading to the formation of a three dimensional macromolecular structure. This modification of structure is generally chemically achieved through ionizing radiation (using gamma or electron beam), peroxide additives (at high temperature), or silane grafts along the polymer chain. Silane-crosslinking has recently gained much attention due the many advantages it can offer, such as its easy processing, its low cost and low capital investment [8–10], but also the favourable thermomechanical properties of the resulting material [11]. This crosslinking method consists of a two-step process: i) Grafting of silane side groups (named Si-OR, where R is an alkyl group) on polyethylene chains; ii) Transformation of silane into silanol side groups (Si-OH) by hydrolysis in order to form intermolecular siloxane junctions (Si-O-Si) by condensation.

As any hydrocarbon polymer, crosslinked polyethylene (XLPE) is sensitive to oxidation, which can be initiated by exposure to high temperature [12–16], ionizing radiations [17–20], UV-light [21–23] or radical reagents in aqueous chemical solutions [24–27]. Oxidative degradation is susceptible to occur at all stages of the polymer lifetime (i.e., synthesis, storage, processing, and in-service), and results on irreversible modifications of the polymer chemical composition. These chemical modifications commonly lead to a general loss of the polymer macroscopic properties (e.g., mechanical and dielectric properties), which can lead *in fine* to the material failure.

In order to protect them against oxidation, a small content of antioxidants (named AO) is generally incorporated into hydrocarbon polymers. Thus, many types of antioxidants have been developed for their lifetime extension. They are organic molecules typically containing at least one of the following chemical functions: phenol, sulfide, amine, and phosphite [28–30], which are able to easily react with intermediate oxidation products, such as hydroperoxides and radicals, in order to significantly delay and slow down the oxidation kinetics. Contrarily to polyolefins, antioxidants are relatively polar molecules. Thus, their solubility threshold in PE is quite low. In addition, antioxidants are only soluble in the amorphous phase of semi-crystalline polymers. Indeed, the overall solubility threshold of antioxidants is a decreasing function of the polymer crystallinity ratio [31]. Typically, much less than 1 wt% of antioxidants is incorporated into semi-crystalline polymers, while between 1 and 2 wt% is typically used for protecting rubbers [28,30,32].

Antioxidants are incorporated into hydrocarbon polymers during the processing operation in melt state (i.e., at high temperature). At these temperatures, antioxidants are usually highly soluble in polymers. However, during cooling, as the solubility is a decreasing function of

temperature, the polymer can become rapidly supersaturated in antioxidants. This excessive content of antioxidants can lead to a phase separation with crystallization of antioxidant nodules within the polymer bulk, but also to a surface segregation (through exudation) with crystallization of different antioxidant structures on the polymer sample surface (called blooming effect) [31–34]. In such a case, the material could be seen as a biphasic system consisting of an AO fully saturated polymer matrix containing a separated and more or less dispersed pure AO phase [35]. In addition, in semi-crystalline polymers, as antioxidants are only soluble in the amorphous phase, a release of the antioxidants towards the amorphous areas is typically observed during cooling, leading to a heterogeneous distribution of additives in the polymer bulk [36].

When considering crystallization of organic compounds, a ubiquitous issue encountered is polymorphism. Polymorphism phenomenon can be defined as the ability of a crystalline phase to exist in more than one lattice structure, and concerns many antioxidants [33,37–39]. Formation of a polymorph depends on several factors such as the polymorph stability, but also the general conditions of the crystallization process (i.e., use of solvent, temperature, level of supersaturation, etc.). Due to their different crystalline structures, polymorphs may have different properties, e.g., different melting points, dissolution rates, optical properties, reactivities in solid-state, etc.

Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, well known as Irganox 1076® (see **Figure 1**), is a commercial phenolic antioxidant commonly used for the stabilization of polyolefins in a wide range of applications (e.g. electrical cables insulation, biomedical devices, etc.). Only few information is available on the polymorphism phenomenon of this phenolic antioxidant. However, Molt and Ihlbrock [40] mentioned the existence of two different crystalline structures of Irganox 1076®, named “alpha” and “beta”, which could be distinguished using near infrared spectroscopy. More recently, Saunier et al. [33,41] mentioned the existence of four different crystalline structures for Irganox 1076®, among which three of them were obtained and isolated by recrystallization in different solvents.

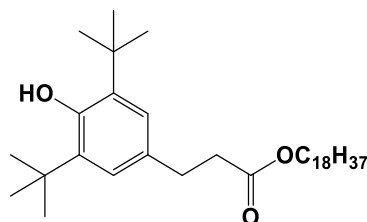


Figure 1 : Chemical structure of Irganox 1076®.

In this study, the behaviour of Irganox 1076® in silane-grafted polyethylene was investigated using FTIR spectroscopy and DSC analysis. A peculiar attention was paid to the

phase separation within the polymer bulk and the blooming of the antioxidant onto the polymer sample surface. Then, the methodology was applied to an industrial silane-crosslinked polyethylene containing Irganox 1076® as in-service protective antioxidant. In addition, a thermal treatment was performed in soft conditions (typically at 70 °C under vacuum) to study the polymorphism stability of antioxidant crystals without inducing an undesired chemical degradation in polymer samples.

2. Materials and methods

2.1. *Preparation of films of silane-grafted PE stabilized with Irganox 1076®*

Irganox 1076® was supplied by Sigma Aldrich in the form of a white powder. Silane-grafted linear low-density polyethylene (named Si-g-LLDPE) pellets were gratefully provided by Nexans NRC, Lyon (France). The crystallinity ratio of this polymer is about 40 %.

Si-g-LLDPE pellets were micronized using a FRITSCH Variable Speed Rotor Mill Pulverisette 14 in order to obtain a polymer powder having an average grain diameter of about a dozen of microns. It should be mentioned that the pellets contain a small quantity of storage phenolic antioxidants (mainly BHT and Irganox 1076®, identified by HPLC) which were not removed in order to protect the polymer against thermal oxidation during the micronization. It was checked by FTIR spectrometry that these storage antioxidants were not totally consumed after this operation preliminary to processing. Indeed, very small concentrations of antioxidants were detected in the resulting Si-g-LLDPE film (typically 0.1 wt%) in comparison with the additional concentration of AO introduced in the films (up to 2 wt%). However, the storage AO were considered for the calculation of the total concentration of AO in the stabilized Si-g-LLDPE films, thus inducing a small shift between the total concentrations of ester and phenol functions.

Thin Si-g-LLDPE films of 100-200 µm thick containing different concentrations of Irganox 1076® were obtained by mixing the Si-g-LLDPE and Irganox 1076® powders, then by hot-compressing the mixture at 150 °C under 200 bars pressure for 4 minutes with a Gibitre Instruments laboratory press. The additional concentration of Irganox 1076® was typically ranged between 0 and 2 wt%. All films were stored at ambient temperature in a desiccator containing silica gel before any physico-chemical characterization.

2.2. *Films of silane-crosslinked PE stabilized with Irganox 1076®*

Films of silane-crosslinked polyethylene (named Si-XLPE) of about 500 µm thick containing at least 1 wt% of Irganox 1076® were directly provided by Nexans. These films were also produced by hot-compression molding, and the crosslinking was performed by immersion of

the films in water at 65 °C for 48 hours. They were stored at ambient temperature in a desiccator containing silica gel before any physico-chemical characterization.

2.3. Thermal treatment

The stabilized polymer films were exposed at low temperature but above the melting point of Irganox 1076® (typically 70 °C) under vacuum in order to study the polymorphism stability of antioxidant crystals without inducing an undesired chemical degradation in the polymer samples i.e., an antioxidant consumption by the polymer oxidation.

2.4. Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectra were recorded using a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer from 4000 to 650 cm^{-1} in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode, or from 4000 to 400 cm^{-1} in transmission mode, after having averaged the 16 scans obtained with a minimum resolution of 4 cm^{-1} . In case of ATR mode, the analyses were performed with a diamond/ZnSe crystal.

The commercial Irganox 1076® powder was characterized by FTIR spectroscopy using three methods: in ATR mode without any prior preparation, in transmission mode using KBr discs, and in transmission mode using a liquid cell. For the second method, thin KBr discs were prepared by mixing 100 mg of KBr powder, with 0.3 mg to 1 mg of Irganox 1076® powder. The resulting mixture was grinded into a fine powder using a mortar, then compressed for 5 minutes under 4 MPa. For the last method, the Irganox 1076® powder was dissolved in an organic solvent, and the resulting solution was poured in a sealed liquid cell with KBr windows, having an optical path length of 0.12 cm. The solvents used in this study were dichloromethane and cyclohexane.

The stabilized polymer films were characterized before and after thermal treatment by FTIR spectroscopy in both ATR and transmission modes without any prior preparation.

2.5. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC thermograms were recorded using a TA instrument DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. Samples with a mass ranged between 5 mg and 8 mg were introduced in a closed standard aluminium pan to be analysed under a pure N_2 flow of 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ between - 50 °C and 100 °C with heating and cooling rates of 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.6. Optical microscopy

The surface of the Si-XLPE films was examined before and after thermal treatment using a Zeiss Axio Imager 2 optical microscope in reflection mode with polarized light.

3. Results and discussion

3.1. Physico-chemical characterization of the Irganox 1076® powder

3.1.1. DSC analysis

The commercial Irganox 1076® powder was first analysed by DSC. The resulting thermograms obtained are given in **Figure 2**. Different endothermic and exothermic peaks were observed. During the first heating ramp, between - 50 °C and 100 °C, a single endothermic peak was observed at 52 °C corresponding to the melting of the initial Irganox 1076® crystals. Then, during the cooling ramp up to - 50 °C, two exothermic peaks were observed: one at 3 °C and other at - 4 °C. Finally, during the last heating ramp up to 100 °C, three peaks were observed: a first endothermic peak at 6 °C followed immediately by an exothermic peak at 14 °C, then another endothermic peak at 52°C.

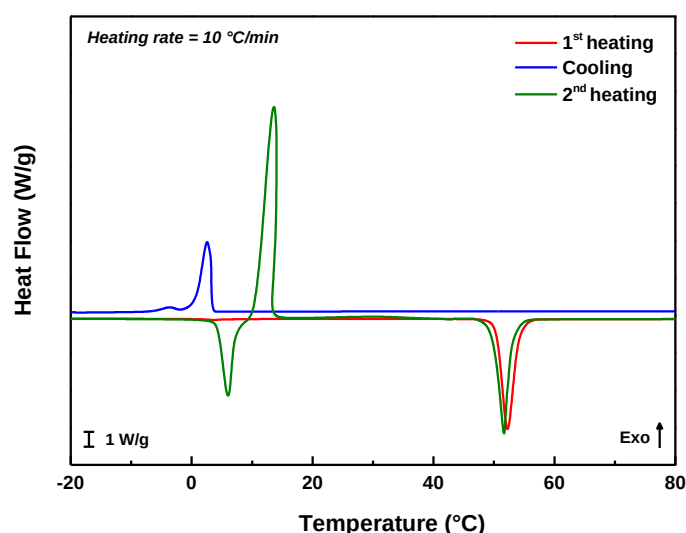


Figure 2: DSC thermograms obtained for the commercial Irganox 1076® powder (between -50 °C and 100 °C, but only the interval between -20 °C and 80 °C is represented) with heating and cooling rates of 10 °C.min⁻¹.

According to literature, Irganox 1076® can crystallize under different structures [33,40,41]. Saunier et al. [41], for instance, mentioned the existence of four different crystalline structures that they called forms I, II, III, and IV. The commercially available structure, called form I by these authors, is characterized by the highest melting point. It is thus the most thermodynamically stable crystal. The endothermic peak observed at 52 °C during the first heating ramp in **Figure 2** corresponds well to the melting of this form I. In addition, the exothermic peak observed at 3 °C during the cooling ramp at 10 °C.min⁻¹ corresponds to the recrystallization of Irganox 1076® into the metastable crystalline form IV. This latter structure is only stable at low temperature and is generally obtained by rapid cooling after melting [41]. Indeed, its melting peak observed at 6 °C during the second heating ramp was immediately followed by an exothermic peak of recrystallization into form I. The two other crystalline

structures, called forms II and III in the literature, were not observed during these DSC experiments. In fact, forms I and IV seem to be monotropically related, the latter being the metastable form [33]. At the opposite, transformations into forms II and III are more complex and seem to involve enantiotropic transitions. For this reason, they cannot be discriminated using classical DSC experiments [41].

As previously said, the so-called form I is the commercially available crystalline structure with the highest melting point. Its melting properties found by DSC are the following: $T_m = 52.0 \pm 0.4$ °C and $\Delta H_m = 119 \pm 1$ J.g⁻¹. These values are quite consistent with literature data [41].

3.1.2. FTIR spectroscopy

3.1.2.1. In crystalline state

The commercial Irganox 1076® powder was then analysed by FTIR spectroscopy in ATR mode. As shown in **Figure 3**, the characteristic IR absorption bands of the phenol and ester functions of Irganox 1076® were observed at 3639 cm⁻¹ and 1733 cm⁻¹, respectively. The bands of CH₃ groups at 2953 cm⁻¹, and those of aromatic ring at 3002 cm⁻¹, 3070 cm⁻¹ and 870 cm⁻¹, were also clearly distinguished. **Table 1** summarizes the different IR absorption bands of the Irganox 1076® powder and their attributions.

According to literature, the different polymorphic forms of Irganox 1076® can be distinguished using FTIR spectroscopy [33,40,41]. Here, only one IR absorption band at 3639 cm⁻¹ was observed for the phenol function which, according to Saunier et al. [33], corresponds to the phenol function of form I. Indeed, according to these authors, the phenol bands of forms II and III are assumed to be observed at lower wavenumbers.

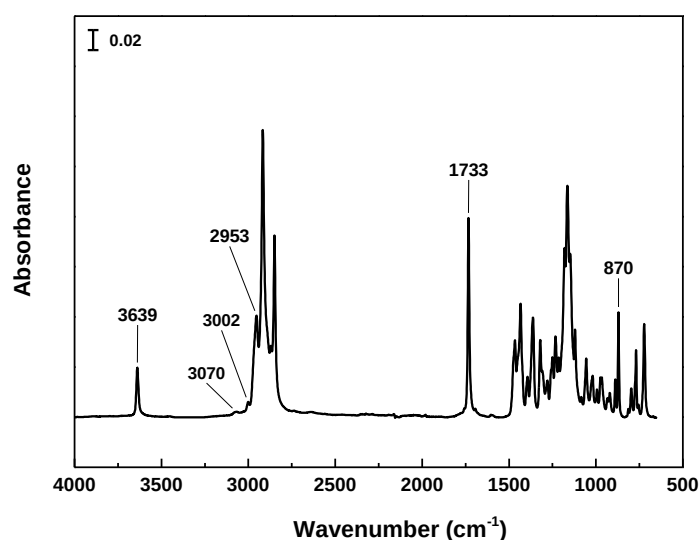


Figure 3: FTIR spectrum obtained in ATR mode for the commercial Irganox 1076® powder.

Table 1: Attribution of the IR absorption bands of the commercial Irganox 1076® powder [33,42,43].

Wavenumber (cm ⁻¹)	Attribution
3639	O-H stretching (phenol)
3002 3070	C-H stretching (aromatic)
2953	C-H stretching (CH ₃)
1733	C=O stretching (ester)
1000-1400	C-O stretching (ester and phenol)
870	=C-H bending (aromatic)

The commercial Irganox 1076® powder was also characterized through FTIR spectroscopy in transmission mode using KBr discs. As previously said, KBr discs with increasing concentration in Irganox 1076® from 0.3 wt% ($\approx 1.7 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) to 1 wt% ($\approx 5.5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) were elaborated. The hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra, normalized with the KBr disc thickness (noted “e”), are shown in **Figure 4a**.

The normalized absorbance of the IR absorption bands at 3640 cm⁻¹ (for phenol) and 1735 cm⁻¹ (for ester) were plotted against the nominal concentration of the respective chemical function. The resulting graphs are shown in **Figure 4b** and **Figure 4c**, respectively. In this concentration range, the material under study seems to obey the Beer-Lambert’s law, which can be written as follows:

$$A = \epsilon \times e \times C \quad (\text{Equation 1})$$

Where **A** is the absorbance, **e** the sample thickness (cm), **C** the concentration of the absorbing species (mol.L⁻¹) and ϵ the molar extinction coefficient (L.mol⁻¹.cm⁻¹).

The molar extinction coefficients of ester and phenol functions of the Irganox 1076® crystal were found to be equal to 493 ± 12 L.mol⁻¹.cm⁻¹ and 208 ± 5 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectively. The former is quite consistent with the values reported for ester functions in the literature [44–46]. In contrast, the value obtained for the phenol function seems to be too high when compared to the values reported in the literature for hydroxyl functions such as hydroperoxides and alcohols, which are generally ranged between 70 and 90 L.mol⁻¹.cm⁻¹ [43,45]. However, as Irganox 1076® was characterized in its crystalline form, the high value of the molar extinction coefficient found for the phenol function could be due to intense interactions between antioxidant molecules, such as hydrogen bonding. Indeed, in a previous paper, Carlsson et Wiles [47] found a molar extinction coefficient of 150 ± 15 L.mol⁻¹.cm⁻¹ for the hydrogen-bonded OH function of t-butyl alcohol.

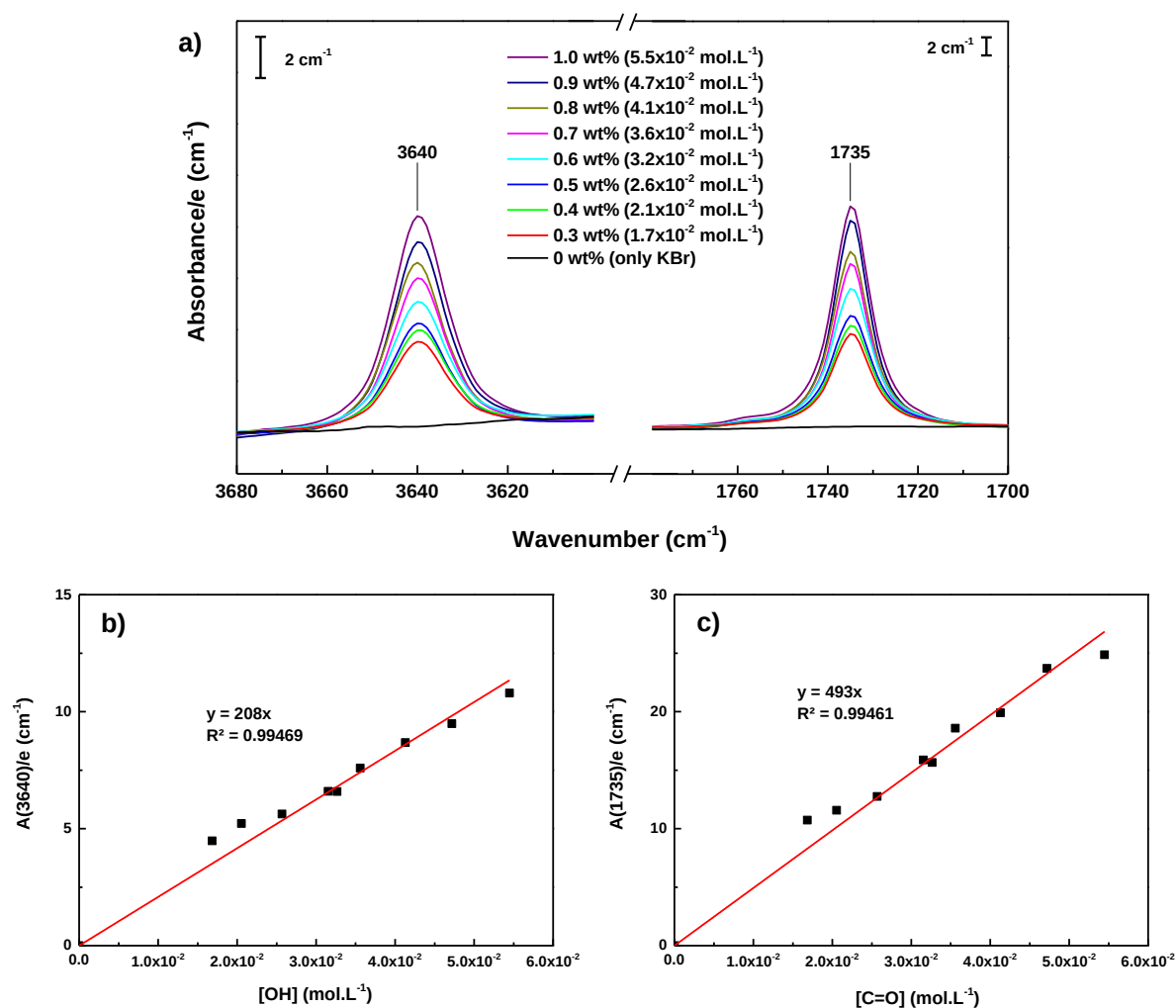


Figure 4: a) Normalized hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in transmission mode using KBr discs with increasing the concentration in Irganox 1076® powder, b) Calibration curve of A(3640)/e against [OH], and c) Calibration curve of A(1735)/e against [C=O].

3.1.2.2. In dispersed state

The commercial Irganox 1076® powder was also dissolved in two organic solvents to be analysed in dispersed state by FTIR spectroscopy in transmission mode. On the one hand, the experiment was performed in cyclohexane, which is an apolar solvent. This solvent was chosen because its solubility parameter ($\delta = 16.7 \text{ MPa}^{1/2}$ [48]) is close to that of PE which, according to literature, is typically ranged between 15.8 and 17.1 MPa^{1/2} [48]. It is thus expected that cyclohexane establishes similar intermolecular interactions than PE with Irganox 1076® molecules. A series of solutions of Irganox 1076® in cyclohexane, with concentrations ranged between 0.05 wt% ($\approx 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) and 0.7 wt% ($\approx 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), was prepared and analysed by FTIR spectroscopy using a liquid cell. The corresponding spectra were subtracted from the solvent spectrum in order to only observe and analyse the IR absorption bands of Irganox 1076®. An example of FTIR spectra is shown in Figure 5. The bands of phenol and

ester functions were observed at 3651 cm^{-1} and 1742 cm^{-1} , respectively (i.e., at positions slightly higher than the previous ones observed for the Irganox 1076® crystal).

On the other hand, the same experiment was performed in a more polar solvent: dichloromethane (solubility parameter $\delta = 19.9\text{ MPa}^{1/2}$ [29]). As previously, a series of solutions of Irganox 1076® in dichloromethane, with concentrations ranged between 0.04 wt% ($\approx 1 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) and 1.2 wt% ($\approx 3 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$), was prepared and analysed by FTIR spectroscopy using a liquid cell. An example of FTIR spectra is also shown in **Figure 5**. Contrarily to cyclohexane, the bands of phenol and ester functions were observed at 3637 cm^{-1} and 1726 cm^{-1} , respectively (i.e., at positions slightly lower than the previous ones observed for the Irganox 1076® crystal). In addition, these bands were much broader in dichloromethane than in cyclohexane. Examples of FTIR spectrum of Irganox 1076® obtained in three different chemical environments are overlaid in **Figure 5**.

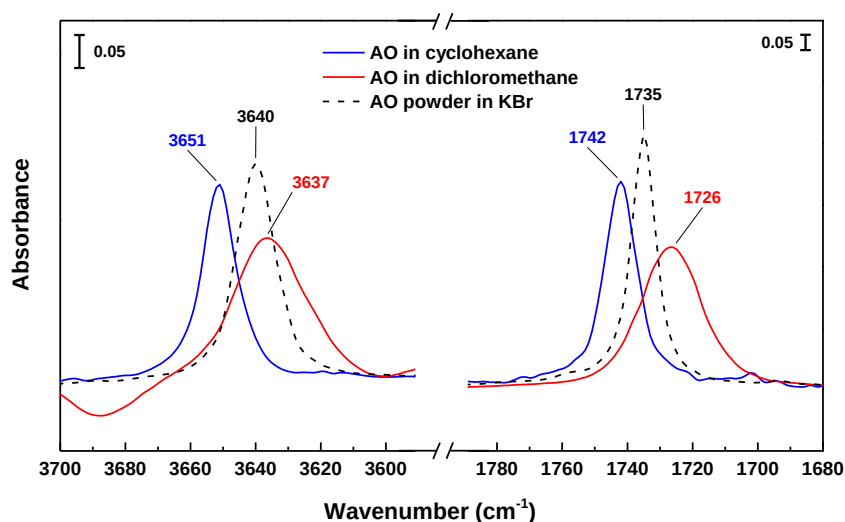


Figure 5: Hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in transmission mode for solutions of Irganox 1076® (with a concentration of $1 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$) in cyclohexane and dichloromethane, and for the Irganox 1076® powder in KBr pellet.

Table 2 compiles the positions of IR absorption bands obtained for the two chemical functions of Irganox 1076® under study in different chemical environments.

Table 2: Positions of IR absorption bands and molar extinction coefficients obtained for phenol (OH) and ester (C=O) functions in different chemical environments using FTIR in transmission mode

FTIR	Phenol		Ester	
	$\nu_{\text{OH}} (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{\text{phenol}} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{C=O}} (\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{\text{ester}} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
Solution of Irganox 1076® in cyclohexane	3650	/	1742	/
Solution of Irganox 1076® in dichloromethane	3637	/	1726	/
KBr discs with Irganox 1076® powder	3640	208 ± 5	1735	493 ± 12

Regarding these experimental results, it seems that the chemical environment has a significant influence on both the position and the width of IR absorption bands of the two chemical functions under study. As previously said, dichloromethane and cyclohexane have quite different polarities. The former can be considered as a moderately polar solvent, while the latter is clearly an apolar solvent. In contrast, Irganox 1076® is assumed to be a much higher polar molecule. Van Krevelen and Te Nijenhuis reported solubility parameters of 24.1 MPa^{1/2} for phenol and 22.7 MPa^{1/2} for m-cresol (a phenol derivative) [48].

Indeed, the position of the IR absorption bands of ester and phenol functions are found to be lower in a polar solvent (i.e., a good solvent) than in an apolar solvent. This difference could be due to the nature and strength of the intermolecular interactions involved between the solvent and antioxidant molecules. Indeed, if assuming its complete dissolution in dichloromethane, Irganox 1076® is capable of establishing intense interactions with dichloromethane, such as H-bonds involving O-H stretching vibration. In this case, a red-shift (i.e., a shift towards lower wavenumbers) accompanied with a broadening of the IR absorption bands is generally observed due to a weakening of the O-H bond [37,49]. At the opposite, much less intense interactions (only van der Waals type) are expected to be involved between Irganox 1076® and cyclohexane.

In solid state (crystalline AO powder), intermediate positions are found for the IR absorption bands of the two chemical functions of Irganox 1076®. Undoubtedly, H-bonding is also involved between Irganox 1076® molecules, but it is presumably slightly weakened by the steric hindrance all around the phenol function (protected by two tert-butyl groups, see **Figure 1**).

3.2. Physico-chemical characterization of stabilized polymer films

3.2.1. Characterization of the polymer film surface

3.2.1.1. Si-g-LLDPE films

Si-g-LLDPE films stabilized with different concentrations of Irganox 1076®, typically ranged between 0.1 wt% ($\approx 2.0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹) and 2.1 wt% ($\approx 3.7 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹), were first characterized on their surface by FTIR spectroscopy in ATR mode.

The hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in ATR mode are given in **Figure 6a**. In both regions, no IR absorption band of Irganox 1076® was observed for concentrations typically below 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) of Irganox 1076® in PE. Above this critical value, two IR absorption bands, assigned to phenol and ester functions, were observed at 3639 cm⁻¹ and 1733 cm⁻¹, respectively, and seemed to increase with the AO concentration.

The positions of these bands correspond well to those of the crystalline form I of Irganox 1076® (see **Table 2**), which means that the antioxidant detected onto the polymer film surface is in the crystalline form I.

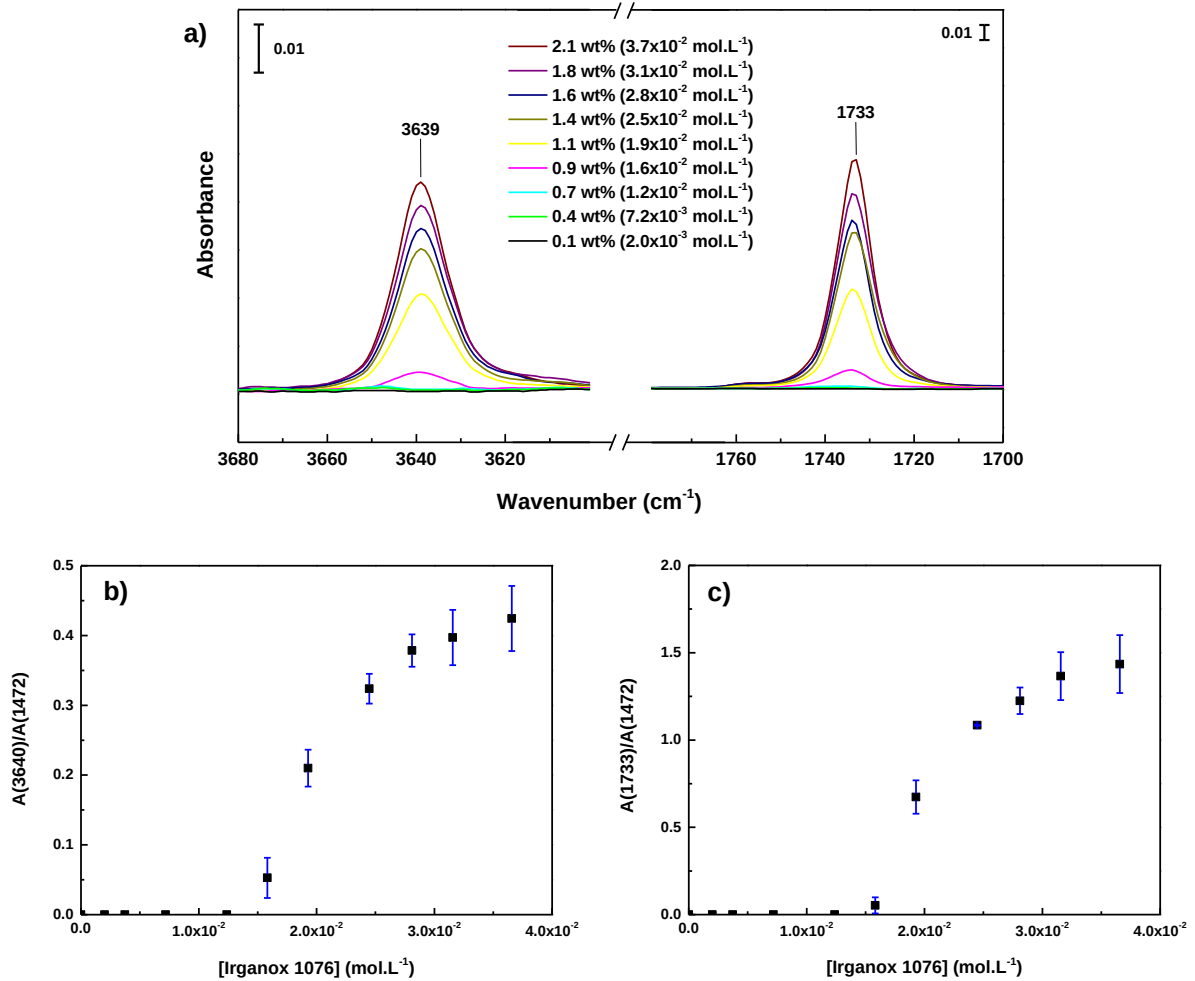


Figure 6: a) Hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in ATR mode for the Si-g-LLDPE films stabilized with an increasing concentration in Irganox 1076®, b) Absorbance ratios against concentration of Irganox 1076® for phenol, and c) ester functions

At this stage of investigation, it is important to remind that, when using FTIR in ATR mode, mainly the sample surface will be analysed, unlike in transmission mode where the whole sample thickness is analysed. Indeed, the penetration depth D_p of the IR radiation in ATR mode depends on several factors: wavelength, refractive indices of the ATR crystal and sample, and angle of the entering light beam. It can be determined using the following equation [37,50,51]:

$$D_p = \frac{\lambda}{2 \times \pi \times n_1 \times \left(\sin^2(\theta) - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (\text{Equation 2})$$

Where λ is the wavelength of the IR beam, θ is its incidence angle ($\theta = 45^\circ$), and n_1 and n_2 are the refractive indexes of the ATR crystal and polymer sample, respectively. According to literature, the refractive index is typically ranged between 1.47 and 1.52 for PE [52–54], and about 2.40 for a diamond ATR crystal [55].

The application of **Equation (2)** leads to D_p values ranging between 0.2 μm and 1.3 μm for PE samples, depending on the wavenumber (from 4000 to 650 cm^{-1}). As a consequence, mainly the sample surface is analysed when FTIR spectroscopy is used in ATR mode and, for a given wavenumber, D_p takes a constant value.

To better observe the concentration changes in the two bands of the AO, their absorbance was normalized with the absorbance of the CH_2 scissoring vibrations of the PE crystalline phase at 1472 cm^{-1} [56]. The absorbance ratio were then plotted against the concentration of Irganox 1076® in PE in **Figure 6b** and **Figure 6c**, respectively. It can be observed that, for both phenol and ester functions, the absorbance ratio does not vary and is practically zero for AO concentrations below 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Then, as the concentration of antioxidant increases, the absorbance ratio starts to increase. In addition, above approximately $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, the concentration changes in the absorbance ratio slow down to quickly tend towards an asymptotic value.

These FTIR results obtained in ATR mode can be interpreted as follows. For concentration of Irganox 1076® below 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), no antioxidant has been detected on the polymer film surface, which means that no exudation of Irganox 1076® has occurred or at least, the phenomenon extend is clearly too small to be detected using this technique. For an AO concentration equal and higher than this critical value, antioxidant starts to be detected and, as its concentration increases, the amount of antioxidant crystals detected on the polymer film surface increases. This observation means that the blooming of Irganox 1076® onto the polymer film surface is detected above typically 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) and, as the concentration of antioxidants increases, the amount of exuded antioxidants increases. Thus, at term, a pure thin layer of crystalline antioxidants is formed on the polymer film surface, and this layer significantly reduces the penetration of IR radiation into the depth of polymer film (screen effect). This effect could explain the appearance of a saturation plateau for the concentration changes of the absorbance ratio, for both phenol and ester functions, as evidenced in **Figure 6b** and **Figure 6c**, respectively.

3.2.1.2. Si-XLPE film before and after thermal treatment

The surface of Si-XLPE film stabilized with at least 1 wt% ($\approx 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) of Irganox 1076® was characterized before and after one week of thermal treatment at 70 °C under

vacuum. It should be highlighted that, as for Si-g-LLDPE, a phase separation with AO blooming was initially detected on the Si-XLPE film surface using FTIR spectroscopy in ATR mode, but also using optical microscopy in reflection mode. As an example, **Figure 7a** shows the presence of crystals of various sizes (from few microns to a dozen of microns) which, according to FTIR results (see **Figure 8**), should correspond to the (crystalline) form I of Irganox 1076.

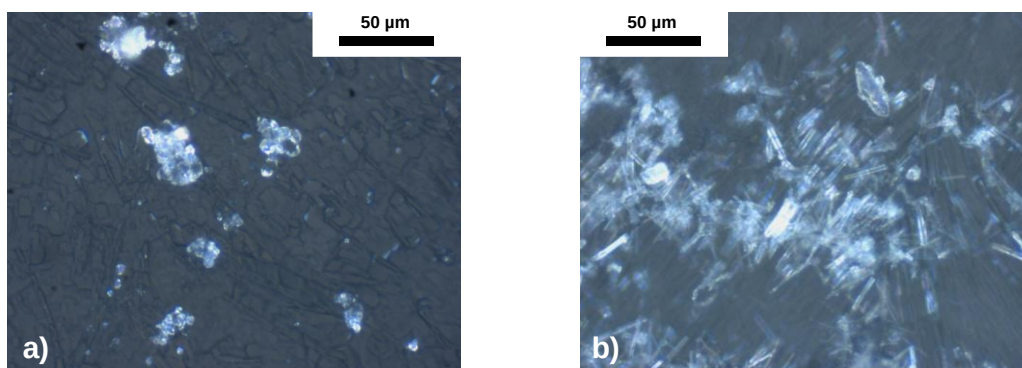


Figure 7: Micrographs of the surface of a Si-XLPE film stabilized with Irganox 1076®: a) before, and b) after one week of thermal treatment at 70°C under vacuum (with $G = 500\times$).

Then, after one week of thermal treatment at 70 °C under vacuum, some interesting changes were observed on the Si-XLPE film surface, more precisely, concerning the crystalline structure of antioxidants. Indeed, as shown in **Figure 7b**, the formation of needle-shaped crystals was evidenced using optical microscopy in reflection mode.

The polymer film surface was then analysed using FTIR spectroscopy in ATR mode. The hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained before and after thermal treatment are given in **Figure 8**. It can be seen that the IR absorption bands of both phenol and ester functions are shifted towards lower wavenumbers after thermal treatment, compared to untreated sample.

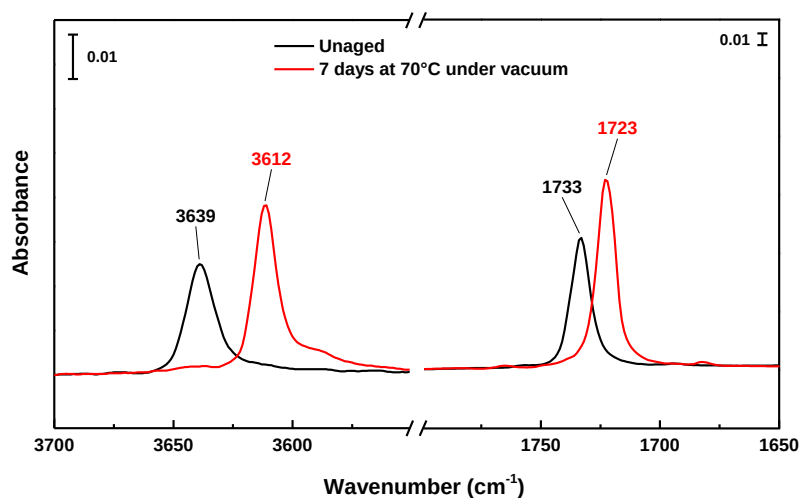


Figure 8: Hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in ATR mode for the Si-XLPE film stabilized with Irganox 1076®, before and after one week of thermal treatment at 70 °C under vacuum.

This wavenumber shift can be explained by a change in the crystalline structure of antioxidant (polymorphism), as already evidenced by several authors in the literature [33,40]. In particular, Saunier et al. [33] observed the formation of needle-shaped crystals on the surface of a medical device made of polymer, that they have attributed to the crystalline form III of Irganox 1076®. They showed that this new crystalline form has a specific IR signature, differing tremendously from form I. Indeed, the IR absorption band of the phenol function of form III is located at 3612 cm^{-1} (against 3639 cm^{-1} for form I). The present study confirms this attribution, but also brings an additional information concerning the IR absorption band of the ester function: it is located at 1723 cm^{-1} for form III (against 1733 cm^{-1} for form I).

Thus, the thermal treatment at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ under vacuum causes the formation of a new crystalline structure (form III) of Irganox 1076® on the polymer film surface. Indeed, Irganox 1076® is a molecule which can undergo polymorphism and, according to literature, at least four different crystalline structures can exist [33,40,41]. At $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, above the melting point ($51\text{ }^{\circ}\text{C}$) of the form I of Irganox 1076, the thermal treatment induces the melting of AO crystals. Then, during the cooling down to ambient temperature, the antioxidants exuded on the polymer film surface where they recrystallized under a new structure (form III).

3.2.2. Characterization of the polymer bulk

3.2.2.1. Si-g-LLDPE films

Si-g-LLDPE films stabilized with different concentrations of Irganox 1076®, typically ranged between $0.1\text{ wt}\%$ ($\approx 2.0 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) and $2.1\text{ wt}\%$ ($\approx 3.7 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$), were also characterized by FTIR spectroscopy in transmission mode and DSC in order to investigate the polymer bulk.

The hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in transmission mode, normalized with the thickness of the polymer films, are given in **Figure 9a**. It should be mentioned the presence of an IR band at 3605 cm^{-1} for all the studied samples. In fact, according to literature [57–59], when the PE samples are sufficiently thick, two IR bands around 3605 cm^{-1} and 3645 cm^{-1} can be observed. According to Nielson et al. [57,59], the presence of these IR bands in PE is due to two-phonon combinations of CH_2 asymmetric stretching and rocking modes, i.e. to PE itself.

Concerning the antioxidant, it can be seen that the IR absorption bands of both phenol and ester functions are slightly shifted towards higher wavenumbers (at 3648 cm^{-1} and 1740 cm^{-1} , respectively), in comparison with the previous positions of bands detected in ATR mode and assigned to the crystalline form I of Irganox 1076® (at 3639 cm^{-1} and 1733 cm^{-1} , respectively). It is noteworthy that these wavenumbers are relatively close to the ones observed for solutions of Irganox 1076® in cyclohexane (see **Table 2**), which is an apolar solvent having almost the

same solubility parameter than PE. It can be thus concluded that, as long as its concentration in Si-g-LLDPE films is low enough, Irganox 1076® is well dissolved in Si-g-LLDPE films and thus, intense intermolecular interactions between AO molecules (such as in AO crystals) are unlikely to occur. In other words, the IR absorption bands of the phenol function at 3648 cm^{-1} and ester function at 1740 cm^{-1} can be assigned to Irganox 1076® in a dissociated state in the polymer bulk. This conclusion is consistent with the previous FTIR results obtained in ATR mode for which the formation of AO crystals started to be detected on the polymer film surface above a critical concentration of about 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$).

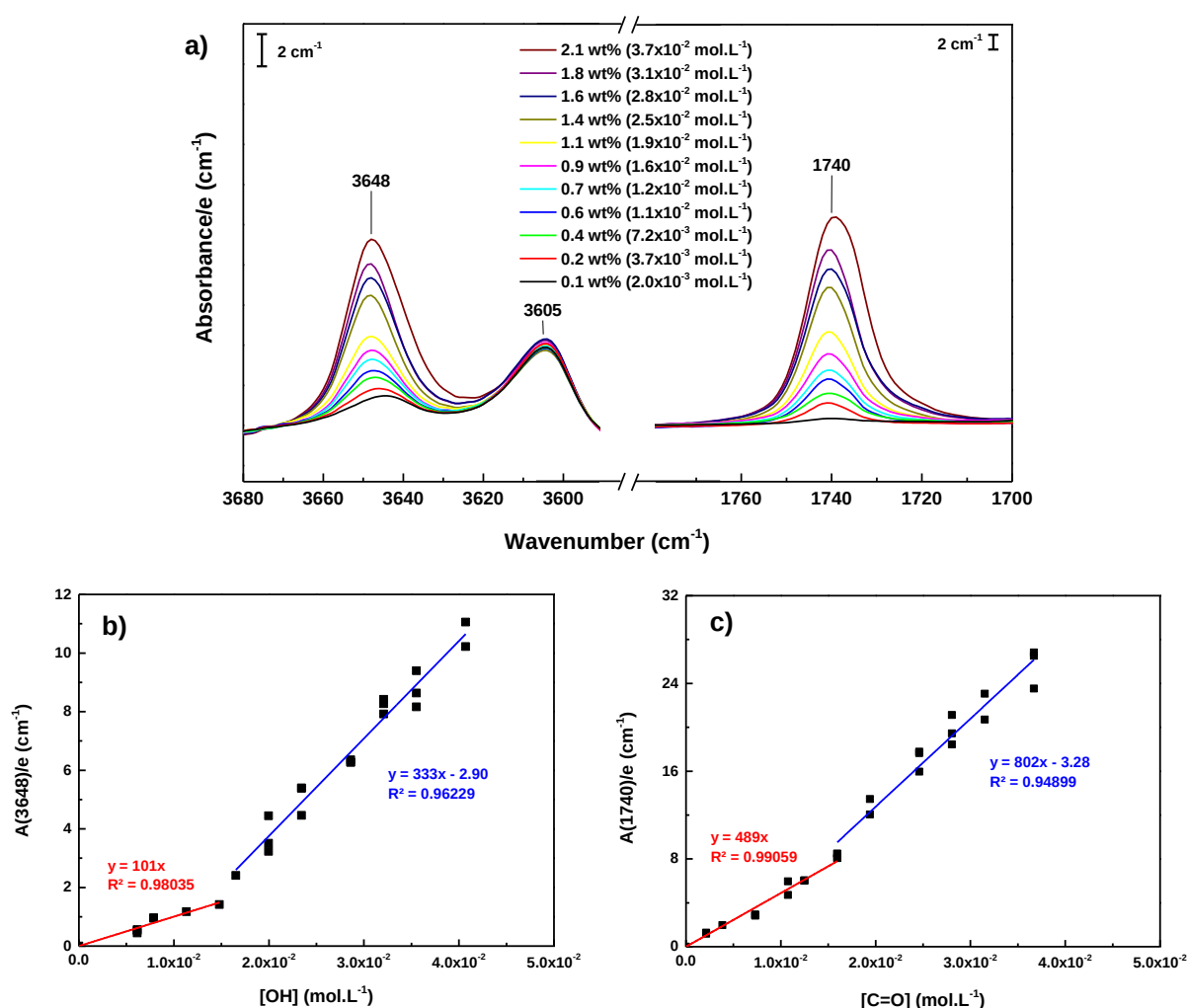


Figure 9: a) Normalized hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in transmission mode for Si-g-LLDPE films stabilized with an increasing concentration in Irganox 1076®, b) Calibration curve of $A(3648)/e$ against $[\text{OH}]$, and c) Calibration curve of $A(1740)/e$ against $[\text{C=O}]$.

The resulting normalized absorbance of the IR absorption bands at 3648 cm^{-1} and 1740 cm^{-1} were plotted against the concentration of the respective absorbing function in **Figure 9b** and **Figure 9c**. For both phenol and ester functions, a slope breaking was observed for a concentration around $1.6 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$. This change in slope is particularly abrupt for the phenol function. According to Beer-Lambert's law, the slope gives directly access to the molar

extinction coefficient of the absorbing function. Thus, this slope breaking could be due to a change in the molar extinction coefficient.

As shown in **Table 3**, for concentrations of phenol or ester functions lower than $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, the values of the corresponding molar extinction coefficients are consistent with those usually reported in the literature [43–45]. However, above this critical concentration, the molar extinction coefficients are considerably higher than expected.

Table 3: Molar extinction coefficients obtained for phenol (OH) and ester (C=O) functions in Si-g-LLDPE films using FTIR spectroscopy in transmission mode. C is the concentration of the absorbing function under consideration.

FTIR	$\epsilon_{\text{phenol}} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{\text{ester}} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
$C \leq 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	101 ± 5	489 ± 12
$C \geq 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	333 ± 20	802 ± 50

An important point is that AO crystals started to be detected on the polymer film surface above almost the same critical concentration (**Figure 6b**). Thus, a reasonable hypothesis could be that the observed changes in the molar extinction coefficients might be related to the appearance of AO crystals in Si-g-LLDPE films. Unfortunately, at this stage of investigation, no explanation was found on the fact that these coefficients are much higher than those found previously for the commercial Irganox 1076® powder (see **Table 2**).

Although there was no appearance of new bands in FTIR spectra, a broadening of the initial IR bands of phenol and ester functions in their low wavenumber domain was clearly observed, presumably due to the development of shoulders when increasing the AO concentration. These shoulders could be assigned to the formation of AO agglomerates or crystals in the polymer bulk or on the polymer film surface. Thus, the molar extinction coefficient determined for higher concentrations should rather be considered as a “composite” coefficient.

Results from literature showed that, for a given chemical bond, a wavenumber shift of the IR band towards lower values is generally associated with an increase of the molar extinction coefficient [46,60–62]. More particularly, it was reported in literature that, when their concentration is sufficiently high, polar species such as alcohols can be associated through H-bonding into series of n -mers [63–67]. This H-bonding is generally accompanied with a broadening and a shift towards lower wavenumbers of the IR absorption bands, but also with a change in the value of the corresponding molar extinction coefficient. Indeed, according to several authors, the molar extinction coefficient tends to increase with the formation of H-bonded agglomerates [64,67]. As an example, Martinez [64] studied a methanol/ n -hexane system in which different types of agglomerates can be formed. This author found that the

molar extinction coefficient of the O-H stretching band is higher for the agglomerates than for the monomer.

Finally, Si-g-LLDPE films were characterized by DSC. The resulting DSC thermograms are overlaid in **Figure 10**. An endothermic peak was observed around 51 °C for samples containing a minimal concentration in Irganox 1076® of 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). This endothermic peak corresponds to the melting of the Irganox 1076® crystals and thus, is representative of the presence of insoluble Irganox 1076® crystals in the polymer bulk and/or on the polymer film surface. According to the previous DSC results obtained for the commercial Irganox 1076® powder (see **Figure 2**), but also to the literature, this melting peak would be assigned to the crystalline form I of Irganox 1076®.

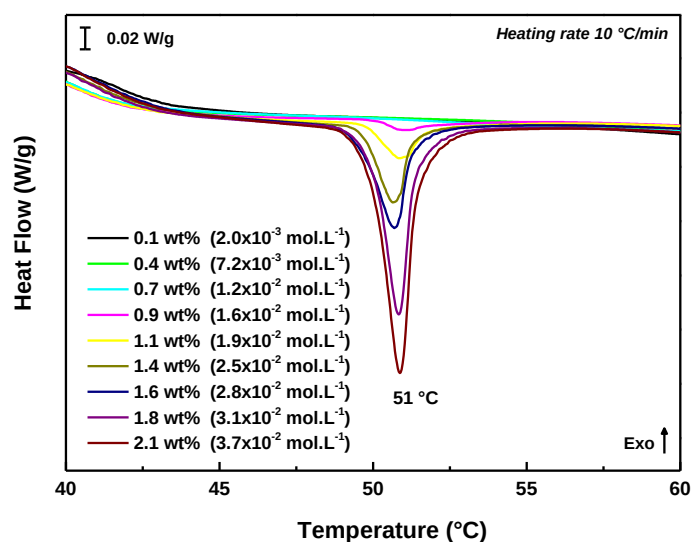


Figure 10: DSC thermograms of Si-g-LLDPE films stabilized with an increasing concentration of Irganox 1076®.

These DSC results are also consistent with the previous FTIR results, as antioxidant crystals were detected using FTIR spectroscopy in ATR mode above the same critical concentration.

3.2.2.2. Si-XLPE films

Si-XLPE film stabilized with at least 1 wt% ($\approx 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) of Irganox 1076® were also characterized by FTIR spectroscopy in transmission mode and DSC after one week of thermal treatment at 70 °C under vacuum in order to investigate the changes occurring in the polymer bulk.

The hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained before and after thermal treatment, normalized with the thickness of the polymer film, are given in **Figure 11**.

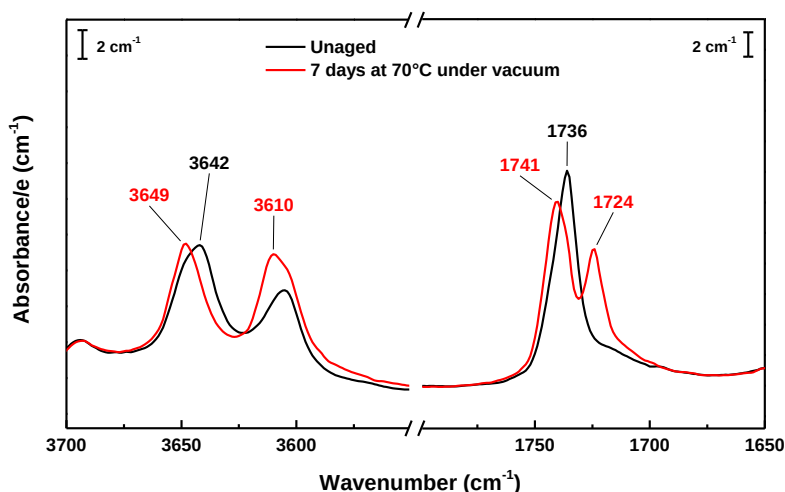


Figure 11: Hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in transmission mode for the Si-XLPE film stabilized with Irganox 1076, before and after one week of thermal treatment at 70 °C under vacuum.

Before thermal treatment, the IR bands of the phenol and the ester functions of AO were observed at 3642 cm^{-1} and 1736 cm^{-1} , respectively. This result indicates the presence of a large population of nodules of crystalline form I of Irganox 1076® in the polymer bulk. As a reminder, the IR band around 3605 cm^{-1} is assigned to PE [57–59].

Then, after thermal treatment, a slight shift of the two bands towards higher wavenumbers (at 3649 cm^{-1} and 1741 cm^{-1} , respectively) was observed. These new positions are characteristic to well dissolved Irganox 1076® in Si-XLPE film, as already evidenced in Si-g-LLDPE films. In addition to these slight shifts, the formation of two new IR bands was observed at 3610 cm^{-1} and 1724 cm^{-1} , respectively. These two bands are assigned to the crystalline form III Irganox 1076®, as previously monitored by FTIR spectroscopy in ATR mode. A shoulder of the ester band can be observed at 1736 cm^{-1} , meaning that AO crystals in their initial crystalline form are still present in the sample after thermal treatment, but in a much smaller concentration.

Thus, thermal treatment would lead to the following scenario: at 70 °C i.e., above their melting point (51 °C), the nodules of the crystalline form I of Irganox 1076® solubilize in the polymer bulk, and the AO molecules migrates up to the polymer film surface where they exude. Then, during cooling at room temperature, AO molecules recrystallize under form III on the polymer film surface, thus explaining the appearance of IR bands of form III at 3610 cm^{-1} and 1724 cm^{-1} . As a consequence, the polymer bulk considerably depletes in AO nodules, revealing finally the presence of well dissolved Irganox 1076® in Si-XLPE film with characteristic IR bands located at 3649 cm^{-1} and 1741 cm^{-1} .

Hence, these additional results are supporting the two previous hypotheses: i) The presence of different associations of AO molecules into crystalline structures in the polymer bulk, having slightly different positions of IR bands than dissociated AO molecules; ii) The presence of two crystalline structures (i.e. form I and form III) on the polymer film surface.

In addition to FTIR spectroscopy, DSC analysis was also performed on Si-XLPE film before and after thermal treatment, and the corresponding DSC thermograms are given in **Figure 12**. As previously seen for Si-g-LLDPE films, a single endothermic peak is observed at 51 °C on the DSC thermograms of the untreated Si-XLPE film, which corresponds to the melting of the (crystalline) form I of Irganox 1076®. After thermal treatment, this endothermic peak is still observed but has decreased considerably in intensity and a smaller additional endothermic peak, at 47 °C, is observed. According to literature [33,41], this second endothermic peak corresponds to the melting of the (crystalline) form III of Irganox 1076®. These observations concord perfectly with the previous microscopic and FTIR analyses.

Thus, all experimental techniques used in this study confirm that Irganox 1076® is a molecule undergoing polymorphism and, according to literature, at least four different crystalline structure can exist [33,40,41]. However, at this stage of investigation, the preferential recrystallization of Irganox 1076® into the form III on the polymer surface is not very clear as many parameters can influence the recrystallization of a molecule into different possible structures (e.g., chemical environment, cooling conditions, thermal stability of each polymorph, etc.).

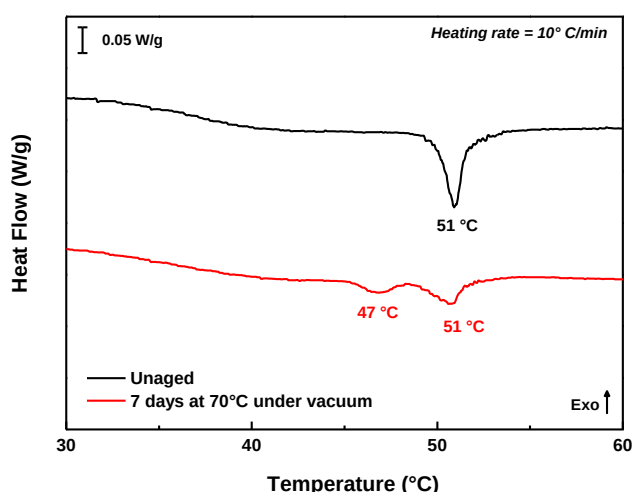


Figure 12: DSC thermograms of the Si-XLPE film stabilized with Irganox 1076, before and after one week of thermal treatment at 70 °C under vacuum.

To conclude, as shown in this study, the polymorphism phenomenon leads to significant modifications of the physico-chemical properties of antioxidants, which could induce a misinterpretation of experimental results if not aware of this phenomenon. As an example,

polymorphism leads to a significant shift of the IR absorption bands of antioxidants, which could be misinterpreted as the formation of oxidation products (such as hydroxyls and carbonyls) in the superficial layers of the polymer film and thus, by a poor resistance to oxidation of the material under study. Such a misinterpretation is expected to occur especially in relatively soft ageing conditions (i.e., a low temperature close to ambient), where oxidation reaction is generally very slow. Thus, the knowledge of this phenomenon and its kinetics appears to be crucial in any study on lifetime prediction.

3.3. *Proposal of heterogeneous microstructural model*

According to literature, and confirmed by our FTIR and DSC results, Irganox 1076® crystals in Si-g-LLDPE films seem to correspond to form I (i.e., the commercially available Irganox 1076® powder). Using the melting enthalpy of the Irganox 1076® crystal determined on the Irganox 1076® powder, it is possible to evaluate the concentration of insoluble AO in Si-g-LLDPE films using the following equation:

$$[\text{Irganox 1076}]_{\text{insol}} = \frac{\Delta H_{\text{m, Irganox 1076, film}}}{\Delta H_{\text{m, Irganox 1076, form I}}} \times \rho_{\text{PE}} \quad (\text{Equation 3})$$

Where ρ_{PE} is the polymer density (0.918 g.cm⁻³), $\Delta H_{\text{m, Irganox 1076, form I}}$ the melting enthalpy of the crystalline form I of Irganox 1076® (63.5 kJ.mol⁻¹), and $\Delta H_{\text{m, Irganox 1076 film}}$ the melting enthalpy of the Irganox 1076® crystals in the stabilized Si-g-LLDPE film under study (J.g⁻¹).

Our FTIR and DSC results suggest that the antioxidant is present under two different physical states in Si-g-LLDPE film: totally dissolved in the polymer bulk (i.e. soluble AO) or under a crystalline structure (i.e. insoluble AO) in the polymer bulk and/or on the polymer film surface. Therefore, the total concentration in antioxidant can be written:

$$[\text{Irganox 1076}]_{\text{tot}} = [\text{Irganox 1076}]_{\text{sol}} + [\text{Irganox 1076}]_{\text{insol}} \quad (\text{Equation 4})$$

Where $[\text{Irganox 1076}]_{\text{sol}}$ and $[\text{Irganox 1076}]_{\text{insol}}$ are the concentrations of the soluble and undissolved parts of Irganox 1076® in Si-g-LLDPE film, respectively.

As the concentration in insoluble Irganox 1076® can be determined from the melting enthalpy of AO crystals measured by DSC (**Equation (3)**), the concentration in soluble Irganox 1076® can then be deduced by calculating the following difference: $[\text{Irganox 1076}]_{\text{tot}} - [\text{Irganox 1076}]_{\text{insol}}$. The resulting concentrations of both soluble and insoluble parts of Irganox 1076® were plotted against the total concentration in Irganox 1076 in Si-g-LLDPE films in **Figure 13**. As expected, for $[\text{Irganox 1076}]_{\text{tot}} < 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0.9 \text{ wt\%}$), there is no formation of antioxidant crystals and thus, all antioxidants molecules are dissolved into the PE matrix. The

concentration of soluble antioxidants is thus equal to $[\text{Irganox 1076}]_{\text{tot}}$. Then, for $[\text{Irganox 1076}]_{\text{tot}} \geq 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Irganox 1076}]_{\text{sol}}$ reaches the asymptotic value of $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, corresponding to the solubility threshold of Irganox 1076® in the PE matrix. The polymer matrix is fully saturated with antioxidants and only antioxidant crystals can be formed. Therefore, $[\text{Irganox 1076}]_{\text{insol}}$ starts to increase proportionally with $[\text{Irganox 1076}]_{\text{tot}}$.

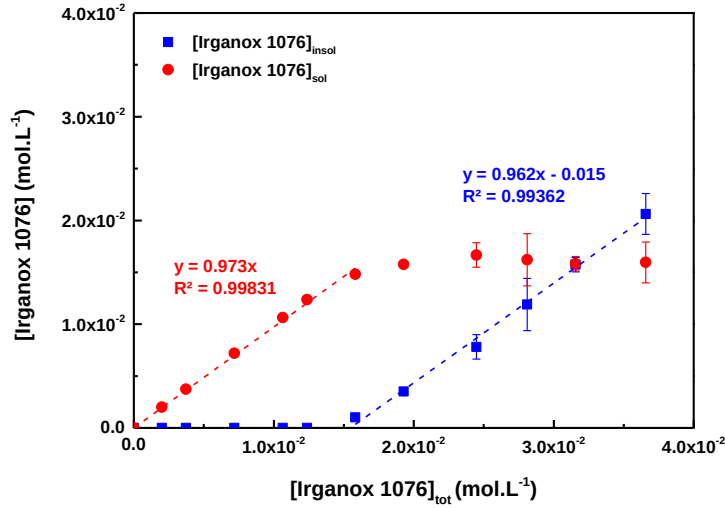


Figure 13: Concentrations of insoluble and soluble parts of Irganox 1076® against total concentration of Irganox 1076® in Si-g-LLDPE films, determined by DSC.

According to all these results, the phase separation in the polymer bulk and the blooming of antioxidants onto the polymer film surface can schematically be represented as shown in Figure 14.

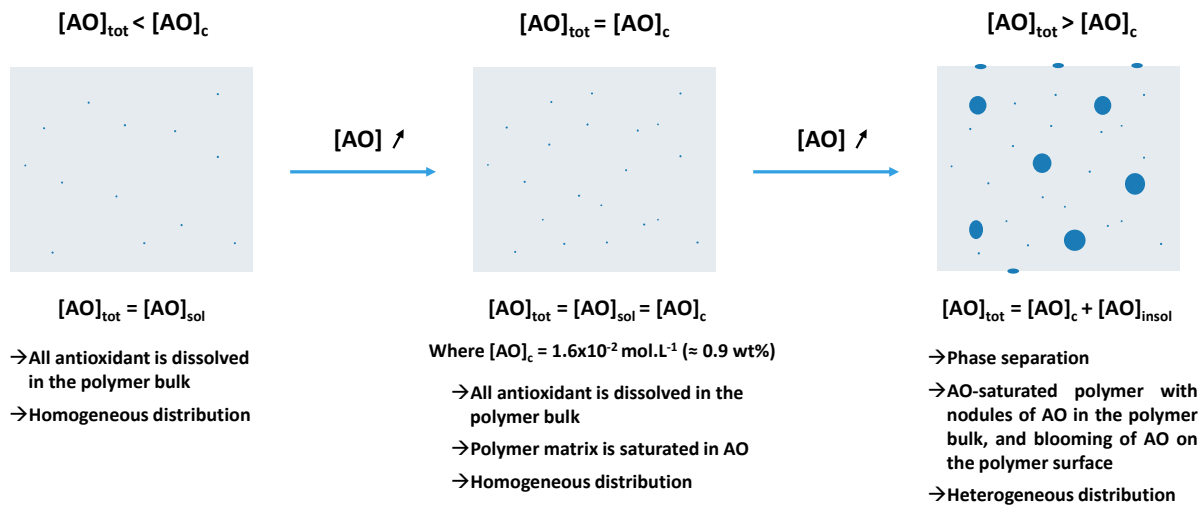


Figure 14: Schematic representation of phase separation with blooming of antioxidants onto the polymer film surface. $[\text{AO}]_c$ is the solubility threshold of AO in the PE matrix, above which a phase separation occurs.

When the concentration of antioxidants is below the solubility threshold $[\text{AO}]_c = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 0.9 \text{ wt\%}$), all antioxidants are solubilized in the polymer matrix. As the concentration

of antioxidants increases up to reach $[AO]_c$, the polymer totally saturates in antioxidants. If more antioxidants are incorporated into the polymer matrix, the excess of antioxidant can no longer be dissolved and thus, a phase separation occurs leading to the formation of antioxidant crystals. In this latter case, there will be a heterogeneous distribution of antioxidants in the PE matrix leading to the formation and coexistence of two different phases: an AO-saturated polymer matrix plus antioxidant crystals within the polymer bulk and/or bloomed onto the polymer film surface.

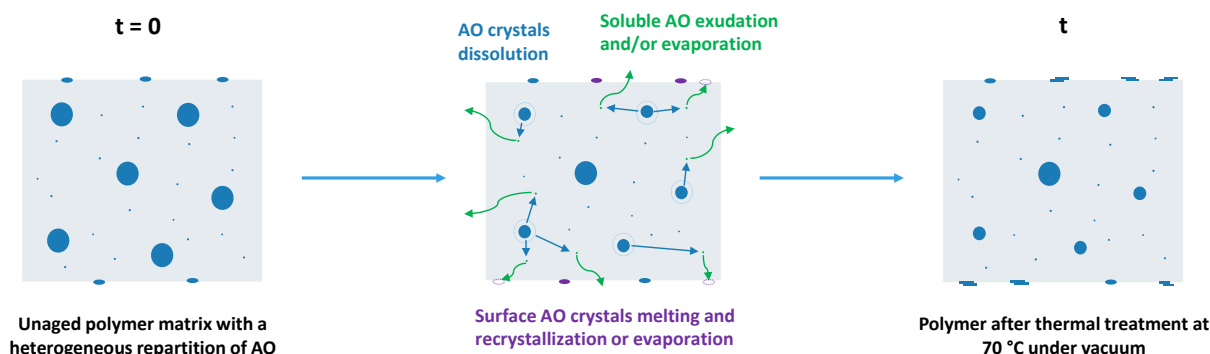


Figure 15: Schematic representation of the physical phenomena which could occur during the thermal treatment at 70 °C under vacuum of a heterogeneously stabilized polymer.

During thermal ageing, the depletion of antioxidants is due to both the chemical consumption (through stabilization reactions) and physical loss of antioxidants [68,69]. In the case of the thermal treatment at 70 °C under vacuum, only physical loss occurs as illustrated in **Figure 15**. In the case of a heterogeneous distribution of antioxidants, as proposed previously, a first assumption is that, during thermal ageing, only the dissolved AO are chemically consumed and exudate on the polymer film surface. On the other hand, the undissolved crystalline AO phase are considered to act as a “reservoir” of AO. As the dissolved AO concentration decreases, the AO crystals in the polymer bulk solubilize in order to maintain constant the concentration of soluble. In other words, only the concentration of AO nodules decreases in the polymer bulk. In addition, as AO exudates at the surface, an increase of AO crystals is likely to occur at the polymer film surface, with potentially recrystallization into different crystalline structures.

4. Conclusion

In this study, the exudation and blooming of Irganox 1076® onto the surface of polyethylene-based materials was investigated. Physico-chemical characterization techniques, such as FTIR spectroscopy and DSC, were used to detect the formation of Irganox 1076® crystals. In particular, a solubility threshold of 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) was determined for Irganox 1076® in the PE matrix. This value corresponds to the critical

concentration of antioxidants above which a phase separation is detected. In addition, these techniques were used to determine the concentration of both soluble and undissolved parts of antioxidant in the PE matrix.

This methodology was then applied to a Si-XLPE film containing at least 1 wt% of Irganox 1076® as in-service protective antioxidant. FTIR spectroscopy and DSC were also found very useful to detect the polymorphism phenomenon of Irganox 1076®. Indeed, after a thermal treatment above the melting point of Irganox 1076® under vacuum, new needle-shaped crystals were observed onto the polymer film surface with optical microscopy. The transformation of the (crystalline) form I of Irganox 1076® into the (crystalline) form III leads to a shift of the IR absorption bands of both phenol and ester functions towards lower wavenumbers (typically from 3639 to 3612 cm^{-1} and from 1733 to 1723 cm^{-1} , respectively) in the FTIR spectra obtained in ATR mode, but also the appearance of a new melting peak at 47 °C on the DSC thermograms.

In future works, these techniques will be also used to detect the polymorphism phenomenon of antioxidants during the thermal and radiochemical ageing of polyethylene-based materials. As polymorphism leads to significant modifications of the physico-chemical properties of antioxidants, it will be important to take into account this phenomenon when analysing the experimental results in order to avoid misinterpretations, in particular, of FTIR results. A challenge will be to (chemically or mathematically) deconvolute the formation of new hydroxyl and carbonyl products, for instance generated by the oxidative degradation of the polymer, from the unceasing reorganization of antioxidant molecules in the polymer bulk and/or on the polymer sample surface.

A further question will be the consequence of such a heterogeneous distribution of antioxidants in the polymer bulk and/or on the polymer sample surface on the efficiency of the polymer stabilization. As mentioned, an assumption could be that, during oxidative ageing, only the dissolved part of antioxidants stabilizes the polymer matrix, while the pure AO phase (in excess) acts as a “reservoir”, i.e. maintaining constant the concentration of dissolved antioxidants at its solubility threshold in the PE matrix during the early periods of ageing. Of course, this “reservoir” effect will completely disappear with the excess of antioxidants. In such a model, the stabilization efficiency would thus be proportional to the concentration of dissolved antioxidants, but could be considerably improved by increasing the “volume of the reservoir”.

Acknowledgments

This research is part of the European Project “TeaM Cables” aimed at providing to nuclear power plants (NPP) operators a novel methodology for a more efficient and reliable management of the electrical cables ageing, in particular by developing specific experimental and kinetic modelling tools.



The project leading to this application has received funding from the Euratom research and training program 2014-2018 under grant agreement No 755183.

References

- [1] G.L. Oliveira, M.F. Costa, Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 4593–4599.
- [2] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [3] Y.-T. Shieh, C.-M. Liu, Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 3404–3411.
- [4] G.B. Shah, M. Fuzail, J. Anwar, Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 3796–3803.
- [5] J. Morshedani, P. M. Hosseinpour, Polyethylene Cross-linking by Two-step Silane Method: A Review, *Iranian Polymer Journal*. 18 (2009) 103–128.
- [6] J.E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [7] C. Vasile, M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*, iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [8] H. Dodiuk, S.H. Goodman, *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 1999.
- [9] G. Pritchard, *Plastics Additives: An A-Z reference*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [10] M. Pastorek, *Crosslinking and ageing of ethylene-vinyl silane copolymers*, Thèse de doctorat, Tomas Bata University, 2014.
- [11] Y.-T. Shieh, T.-H. Tsai, Silane grafting reactions of low-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 255–261.
- [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] 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.
- [14] 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.
- [15] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, The classical kinetic model for radical chain oxidation of hydrocarbon substrates initiated by bimolecular hydroperoxide decomposition, *International Journal of Chemical Kinetics*. 38 (2006) 666–676.
- [16] 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.
- [17] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 236 (2005) 88–94.
- [18] 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 I. The case of “pure” radiochemical initiation, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1593–1597.
- [19] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 265 (2007) 251–255.
- [20] X. Colin, E. Richaud, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene–propylene copolymers, *Radiation Physics and Chemistry*. 79 (2010) 365–370.
- [21] J. Verdu, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, Methodology of Lifetime Prediction in Polymer Aging, *JTE*. 35 (2007) 289–296.
- [22] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin, Influence of temperature, UV-light wavelength and intensity on polypropylene photothermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*. 100 (2014) 10–20.
- [23] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, X. Colin, A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 296 (2015) 48–65.

- [24] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects, *Polymer Engineering & Science*. 49 (2009) 1429–1437.
- [25] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction, *Polymer Engineering & Science*. 49 (2009) 1642–1652.
- [26] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Towards a Non Empirical Kinetic Model for the Lifetime Prediction of Polyethylene Pipes Transporting Drinking Water, *Macromolecular Symposia*. 286 (2009) 81–88.
- [27] A. Mikdam, X. Colin, G. Minard, N. Billon, R. Maurin, A kinetic model for predicting the oxidative degradation of additive free polyethylene in bleach disinfected water, *Polymer Degradation and Stability*. 146 (2017) 78–94.
- [28] T. Seguchi, K. Tamura, A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, Mechanism of antioxidant interaction on polymer oxidation by thermal and radiation ageing, *Radiation Physics and Chemistry*. 81 (2012) 1747–1751.
- [29] S. Al-Malaika, S. Riasat, C. Lewucha, Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 145 (2017) 11–24.
- [30] S. Al-Malaika, Perspectives in Stabilisation of Polyolefins, in: A.-C. Albertsson (Ed.), *Long Term Properties of Polyolefins*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 121–150.
- [31] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines - Partie II : Solubilité, *Matériaux & Techniques*. 91 (2003) 9–14.
- [32] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering & Science*. 13 (1973) 435–439.
- [33] J. Saunier, V. Mazel, C. Paris, N. Yagoubi, Polymorphism of Irganox 1076®: Discovery of new forms and direct characterization of the polymorphs on a medical device by Raman microspectroscopy, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 75 (2010) 443–450.
- [34] N. Médard, A. Benninghoven, D. Rading, A. Licciardello, A. Auditore, T.M. Duc, H. Montigaud, F. Vernerey, C. Poleunis, P. Bertrand, Antioxidant segregation and crystallisation at polyester surfaces studied by ToF-SIMS, *Applied Surface Science*. 203–204 (2003) 571–574.
- [35] R. Spatafore, L.T. Pearson, Migration and blooming of stabilizing antioxidants in polypropylene, *Polymer Engineering & Science*. 31 (1991) 1610–1617.
- [36] T.G. Ryan, P.D. Calvert, N.C. Billingham, The Distribution of Additives and Impurities in Isotactic Polypropylene, in: *Stabilization and Degradation of Polymers*, American Chemical Society, 1978: pp. 261–272.
- [37] J. Saunier, V. Mazel, C. Aymes-Chodur, N. Yagoubi, Blooming of Irganox 3114® antioxidant onto a medical grade elastomer. Impact of the recrystallization conditions on the antioxidant polymorphism, on the film wettability and on the antioxidant leachability, *International Journal of Pharmaceutics*. 437 (2012) 89–99.
- [38] A. Burger, R. Ramberger, On the polymorphism of pharmaceuticals and other molecular crystals. I, *Mikrochim Acta*. 72 (1979) 259–271.
- [39] A. Burger, R. Ramberger, On the polymorphism of pharmaceuticals and other molecular crystals. II, *Mikrochim Acta*. 72 (1979) 273–316.
- [40] K. Molt, D. Ihlbrock, Principles and applications of quality control by near infrared spectroscopy using the example of polymer additives, *Fresenius J Anal Chem*. 348 (1994) 523–529.
- [41] J. Saunier, J.-M. Herry, N. Yagoubi, C. Marlière, Exploring complex transitions between polymorphs on a small scale by coupling AFM, FTIR and DSC: the case of Irganox 1076® antioxidant, *RSC Advances*. 7 (2017) 3804–3818.
- [42] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [43] N. Khelidj, Vieillessement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [44] M.St.G. Flett, Intensities of some group characteristic infra-red bands, *Spectrochimica Acta*. 18 (1962) 1537–1556.
- [45] 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.
- [46] H.L. McMurphy, V. Thornton, Correlation of Infrared Spectra, *Anal. Chem*. 24 (1952) 318–334.
- [47] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, The Photodegradation of Polypropylene Films. III. Photolysis of Polypropylene Hydroperoxides, *Macromolecules*. 2 (1969) 597–606.
- [48] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [49] Q. Gu, C. Trindle, J.L. Knee, Communication: Frequency shifts of an intramolecular hydrogen bond as a measure of intermolecular hydrogen bond strengths, *The Journal of Chemical Physics*. 137 (2012) 091101.
- [50] N.J. Harrick, Study of Physics and Chemistry of Surfaces from Frustrated Total Internal Reflections, *Phys. Rev. Lett*. 4 (1960) 224–226.
- [51] S. Swathi, S. Srikanth, V.U.M. Rao, Attenuated Total Reflectance spectroscopy : an overview, 4 (2014) 8.
- [52] C. Vasile, *Handbook of Polyolefins*, CRC Press, 2000.
- [53] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, Elsevier, 2016.
- [54] D.R. Smith, E.V. Loewenstein, Optical constants of far infrared materials. 3: plastics, *Appl. Opt., AO*. 14 (1975) 1335–1341.
- [55] Bruker optics, Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy, Application note AN # 79, 2011.

- [56] P. Pagès, Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, Universidade da Coruña, 2005.
- [57] J.R. Nielsen, A.H. Woollett, Vibrational Spectra of Polyethylenes and Related Substances, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1391–1400.
- [58] B. Peters, S.L. Scott, A. Fong, Y. Wang, A.E. Stiegman, Reexamining the evidence for proton transfers in ethylene polymerization, *PNAS*. 112 (2015) E4160–E4161.
- [59] J. Rud Nielsen, R.F. Holland, Dichroism and interpretation of the infrared bands of oriented crystalline polyethylene, *Journal of Molecular Spectroscopy*. 6 (1961) 394–418.
- [60] V.A. Matyshak, O.V. Krylov, Problems of Quantitative Spectroscopic Measurements in Heterogeneous Catalysis: Molar Absorption Coefficients of Vibrations in Adsorbed Substances, *Kinetics and Catalysis*. 43 (2002) 391–407.
- [61] A. Barth, Infrared spectroscopy of proteins, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 1767 (2007) 1073–1101.
- [62] M. Koch-Müller, D. Rhede, IR absorption coefficients for water in nominally anhydrous high-pressure minerals, *American Mineralogist*. 95 (2010) 770–775.
- [63] Y. Liu, M.A. Czarnecki, Y. Ozaki, M. Suzuki, M. Iwahashi, Determination of the molar absorption coefficient for the second overtone of an OH stretching mode of Z-9-otadecen-1-ol, *Vibrational Spectroscopy*. 9 (1995) 221–224.
- [64] S. Martinez, Methanol/n-hexane system—I. Infrared studies, *Spectrochimica Acta*. 42 (1986) 531–536.
- [65] A.N. Fletcher, C.A. Heller, Self-association of alcohols in nonpolar solvents | *The Journal of Physical Chemistry*, *J.Phys. Chem.* 71 (1967) 3742–3756.
- [66] F. Franks, D.J.G. Ives, The structural properties of alcohol–water mixtures, *Q. Rev. Chem. Soc.* 20 (1966) 1–44.
- [67] G.C. Pimentel, A.L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman And Company, 1960.
- [68] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 2004–2014.
- [69] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation, *Techniques de l'ingénieur*. (2012).

Article 2 : “Physico-chemical analysis of a silane-grafted polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. Proposal of a microstructural model”

Anne XU, Sébastien ROLAND, Xavier COLIN

*PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University,
151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris (France)*

Abstract

This work focuses on the physico-chemical analysis of a heterogeneously stabilised silane-grafted polyethylene before and after surface cleaning using acetone as a polar solvent. The heterogeneous distribution of Irganox 1076® antioxidant in this polymer matrix was investigated with several complementary characterisation techniques including FTIR spectroscopy (in both ATR and transmission modes), DSC analysis, OIT measurements, and optical microscopy. Initially, the presence of AO crystals at the polymer surface was confirmed. Surface cleaning showed to be effective to remove all AO crystals present at the polymer surface, as confirmed by FTIR spectroscopy in ATR mode, DSC analysis, and optical microscopy. The remaining concentration of AO in the polymer matrix was estimated by FTIR spectroscopy in transmission mode and OIT measurements using preliminary established OIT and FTIR calibration curves. It was found that this concentration corresponds to the solubility threshold at 25 °C of about 0.9 wt% (i.e. $\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) determined in a previous publication. Hence, all experimental results suggest that AO crystals would only be present at the polymer surface, and not within the polymer bulk, which finally allows proposing a simplified microstructural model for this heterogeneously stabilised polymer. In addition, OIT measurements results suggest that AO crystals efficiently participate to the stabilisation process of the polymer matrix, which constitutes an interesting stabilisation route for industry, still unexplored to date.

Keywords: *Silane-grafted polyethylene, Stabilisation, Irganox 1076®, Phenolic antioxidant, Heterogeneous distribution, Exudation.*

1. Introduction

Antioxidants (AO) are widely used to protect polymers against oxidation reactions and to ensure their long-term stability. Hindered phenols, such as Irganox 1076® (**Figure 1**), have long been known to be effective AO against thermal oxidation in polyolefins [1–4]. However, due to their significant difference in polarity, the solubility of hindered phenols in polyolefins is

generally low, typically less than 1 wt% in polyethylene (PE) [5–7]. Due to this limited solubility, an oversaturation can easily occur in industrially formulated PE, leading to several phenomena such as a phase separation of AO from the polymer matrix, and the exudation and blooming of AO at the sample surface [8–11].

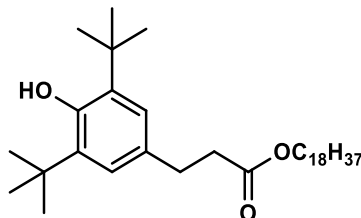


Figure 1: Chemical structure of Irganox 1076®.

In a recent study [8] on a silane-grafted linear low density polyethylene (Si-g-LLDPE) stabilised with several concentrations of Irganox 1076® (typically ranged between 0.1 wt% and 2.1 wt%), several complementary experimental techniques including FTIR spectroscopy (in both ATR and transmission modes), DSC analysis and optical microscopy, were used to detect and identify the physical state of AO (i.e. completely dissolved or crystallized) in the polymer matrix. Indeed, it was shown that the wavenumber of the IR absorption bands of the phenol and ester functions of AO highly depends on this physical state. It was also shown that, above a critical concentration of AO of about 0.9 wt%, AO crystals started to be detected with the three techniques mentioned above. Indeed, above this critical concentration, oversaturation was put in evidence through the appearance of new IR absorption bands characteristic of AO crystals on the FTIR spectra obtained in ATR mode, a melting peak of AO crystals on the DSC thermograms, and AO crystals of various size (from few microns to a dozen of microns) on the micrographs of the sample surface.

Although, above this critical concentration, no new distinctive IR absorption band that could correspond to AO crystals was detected on the FTIR spectra obtained in transmission mode, a broadening towards lower wavenumbers and a loss in the symmetry of the IR absorption bands initially assigned to the dissolved fraction of AO was however observed, thus suggesting the formation of shoulders at these bands. In addition to these changes in the bands shape, an increase in the apparent molar extinction coefficient was reported. As FTIR spectroscopy in transmission mode is a global analysis technique through the sample thickness (like DSC analysis), the exact origin of all these spectral modifications remains an open question. As illustrated in **Figure 2**, they could only be caused by the presence of AO crystals at the sample surface, or they could also be caused by the formation of crystalline nodules of AO in the sample bulk.

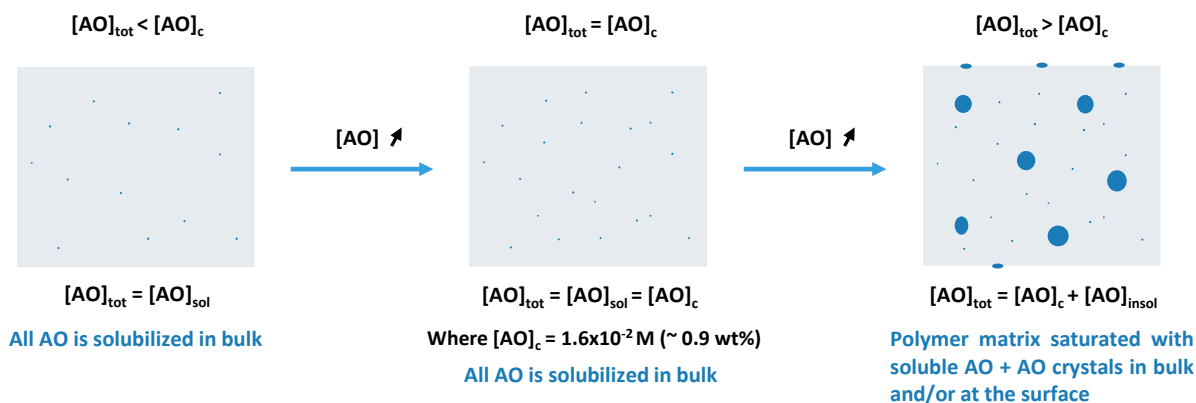


Figure 2: Schematic representation of the microstructure of a stabilised polymer in case of homogeneous and heterogeneous distribution of antioxidants [8]. $[AO]_c$ corresponds to the solubility threshold of AO in the polymer matrix.

In other words, at this stage of investigations, if exudation and blooming of AO at the sample surface is clearly proven, a phase separation of AO in the sample bulk cannot be totally excluded. In order to confirm or dismiss this assumption, an even more highly stabilised Si-g-LLDPE sample, typically containing 3.3 wt% of Irganox 1076®, was analysed in the present work. The same experimental methodology as in the previous study [8] was used to characterise this new sample and thus, to complete the previous results. In addition, a new complementary technique was used in the present work: OIT measurements under pure O_2 flow. Indeed, this technique, which is commonly used for the characterisation of stabilised polymers, generally gives a good correlation between the OIT values and the global concentrations of AO in the polymer matrix [12–15]. However, in the case of a heterogeneously stabilised polymer, one can wonder if the AO crystals also participate to the stabilisation process, or if only the dissolved fraction of AO can be assessed with this technique.

As previously reminded, above a critical concentration of about 0.9 wt% of Irganox 1076®, AO crystals were detected at the sample surface. If AO crystals are only present on the sample surface, then their removal by cleaning the sample surface with a polar solvent should allow only finding the IR signature of the dissolved fraction of AO in transmission mode. For this reason, the surface and the bulk of the highly stabilised sample (i.e. with 3.3 wt% of AO) was analysed before and after surface cleaning using the experimental methodology mentioned above.

2. Materials and methods

2.1. Films of silane-grafted PE stabilised with Irganox 1076®

Films of about 100 μm thick of silane-grafted linear low-density polyethylene (Si-g-LLDPE) stabilised with concentrations of Irganox 1076® up to 3.3 wt%, were produced by hot-compression moulding at 150 $^{\circ}\text{C}$ for 4 minutes with a Gibrite Instruments laboratory press. The

mixture to be processed was formulated according to the experimental protocol already described in the previous article [8].

The Si-g-LLDPE pellets were gratefully provided by Nexans NRC, Lyon (France), whereas the Irganox 1076® powder was supplied by Sigma Aldrich. It should be mentioned that the as-received pellets already contained a small quantity of storage AO (including about 0.1 wt% of Irganox 1076®), which was taken into account in the calculation of the total concentration of phenol functions in the present work. The crystallinity ratio of the polymer is about 41%, with a melting peak around 114 °C, and a density about 0.918 g.cm⁻³.

All the Si-g-LLDPE films were stored at ambient temperature in a desiccator containing silica gel before any physico-chemical characterisation.

2.2. Surface cleaning treatment

The Si-g-LLDPE films were gently cleaned with absorbing paper and acetone (supplied by Sigma-Aldrich) in order to remove the AO crystals initially present on their surface.

2.3. Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectra were recorded at room temperature using a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer from 4000 to 650 cm⁻¹ in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode, or from 4000 to 400 cm⁻¹ in transmission mode, after averaging the 16 scans obtained with a resolution of 4 cm⁻¹. In case of ATR mode, the analyses were performed with a diamond/ZnSe crystal. For each sample, at least three FTIR spectra were recorded.

2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC thermograms were recorded using a TA instruments DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. The DSC experiments were performed on samples with a mass ranged between 5 mg and 8 mg introduced in closed standard aluminium pans. The analyses were performed under a pure N₂ flow of 50 mL.min⁻¹ between - 50 °C and 100 °C with heating and cooling rates of 10 °C.min⁻¹. For each sample, at least three DSC thermograms were recorded.

This technique was shown to be efficient to quantify the crystalline fraction of AO in a heterogeneously stabilised polymer [8]. Indeed, using the melting enthalpy of the AO crystal beforehand determined from the commercial AO powder, the concentration of insoluble AO in the Si-g-LLDPE matrix can be estimated as follows:

$$[\text{Irganox 1076}]_{\text{insol}} = \frac{\Delta H_{\text{m, Irganox 1076, sample}}}{\Delta H_{\text{m, pure Irganox 1076}}} \times \rho_{\text{PE}} \quad (\text{Equation 1})$$

Where ρ_{PE} is the polymer density (0.918 g.cm^{-3}), $\Delta H_{\text{m, pure Irganox 1076}}$ the melting enthalpy of the crystalline form I of Irganox 1076® (63.5 kJ.mol^{-1} [8]), and $\Delta H_{\text{m, Irganox 1076, sample}}$ the melting enthalpy of the Irganox 1076® crystals in the stabilised sample (J.g^{-1}).

2.5. Oxidation Induction Time (OIT)

OIT thermograms were recorded using a TA instrument DSC Q10 calorimeter according to the standard ASTM D3895-19 [12]. OIT experiments were performed on samples with a mass ranged between 5 mg and 8 mg introduced in open standard aluminium pans. The samples were first heated under a pure N_2 flow of 50 mL.min^{-1} from room temperature to the temperature of measurement with a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$. After 5 min of temperature equilibration, the gas flow was switched from N_2 to O_2 . Then, the OIT value at the temperature of measurement under a pure O_2 flow of 50 mL.min^{-1} was determined using the tangent method, which corresponds to the duration period between the introduction of the O_2 flow and the onset of the oxidation exotherm. Two temperatures of measurement were studied by OIT: $200 \text{ }^\circ\text{C}$ and $205 \text{ }^\circ\text{C}$. For each sample, at least three OIT thermograms were recorded.

2.6. Optical microscopy

The surface of the Si-g-LLDPE films was examined before and after acetone cleaning using a Zeiss Axio Imager 2 optical microscope in reflection mode with polarised light.

3. Results and discussion

3.1. Calibration curves

In a recent study [8], it was shown that the physical state of the phenolic antioxidant (completely dissolved or crystallized) in the polymer matrix can easily be distinguished using FTIR spectroscopy. **Table 1** shows the different IR absorption bands of Irganox 1076® and their attributions. It should be noted that, because the form I is the most thermodynamically stable form, only this form is considered.

Table 1: Attribution of the IR absorption bands of Irganox 1076® depending on its physical state [8]. Only crystalline form I is considered.

Attribution	Wavenumber (cm^{-1})
“Dispersed state” (soluble AO in PE)	3648-3649 (O-H of phenol)
	1740-1741 (C=O of ester)
Crystalline form I	3639-3642 (O-H of phenol)
	1733-1736 (C=O of ester)

Figure 3 depicts the hydroxyl and carbonyl regions of FTIR spectra obtained in transmission mode for Si-g-LLDPE films stabilised with an increasing concentration of Irganox 1076®. In order to compare these spectra, their absorbance was normalised with the film thickness, e . It should be mentioned that two IR absorption bands around 3605 cm^{-1} and 3645 cm^{-1} are initially observed for the pure Si-g-LLDPE, which are due to the polymer matrix itself, and not to AO. Indeed, according to the literature [16–18], when PE samples are sufficiently thick, two IR bands around 3605 cm^{-1} and 3645 cm^{-1} can be observed, due to two-phonon combinations of CH_2 asymmetric stretching and rocking modes.

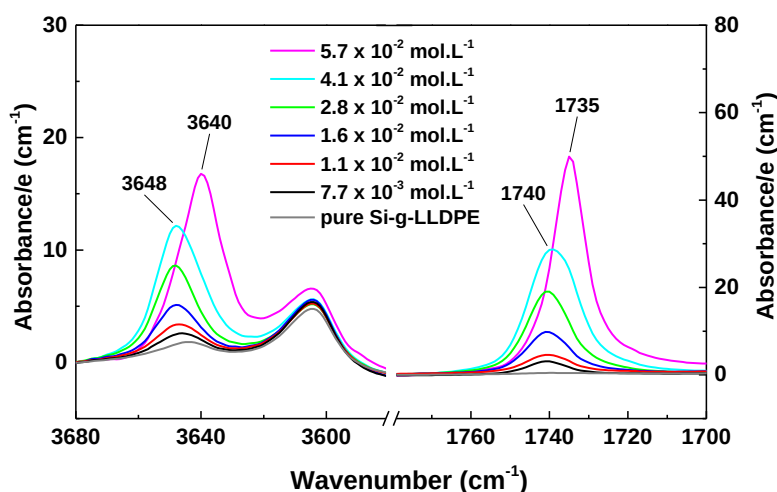


Figure 3: Normalised hydroxyl and carbonyl regions of the FTIR spectra obtained in transmission mode for the Si-g-LLDPE films stabilised with an increasing concentration of Irganox 1076®.

As already observed in our previous study [8], for an AO concentration up to $4.1 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 2.4\text{ wt}\%$), the maximum of the IR absorption band of the phenol and ester functions of Irganox 1076® is observed at 3648 cm^{-1} and 1740 cm^{-1} , respectively. Although no new distinctive IR absorption band that could correspond to AO crystals is detected, a broadening towards lower wavenumbers and a loss in the symmetry of the two bands initially assigned to the dissolved fraction of AO is however observed as the AO concentration is increased. In contrast, for the even more stabilised sample with $5.7 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 3.3\text{ wt}\%$) of AO, a distinct shift of both IR absorption bands towards lower wavenumbers is observed. As shown in **Table 1**, the final positions of these two bands correspond to those already reported for the crystalline form I of AO in reference [8].

Plotting the normalised absorbance of phenol functions (subtracted by the absorbance of the IR band around 3645 cm^{-1} due to PE in the pure Si-g-LLDPE) against their concentration gave the calibration curve of **Figure 4**. As already shown in the previous study [8], for a concentration lower than $[\text{OH}]_1 = 1.6 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 0.9\text{ wt}\%$), all AO molecules are solubilised into the polymer matrix. The slope of the calibration curve is about $100 \pm 5\text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, which is a quite conventional value for the molar extinction coefficient of isolated

OH bonds in literature [19–21]. Above this critical concentration of phenol functions, AO crystals are formed and a first slope-break can be observed. The appearance of AO crystals seems to induce an increase in the apparent molar extinction coefficient. Then, for concentrations of about $[\text{OH}]_2 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 2.0 \text{ wt\%}$), a second slope-break can also be noticed, finally leading to a slight decrease in the apparent molar extinction coefficient. How to explain such a non-monotonic variation of the apparent molar extinction coefficient?

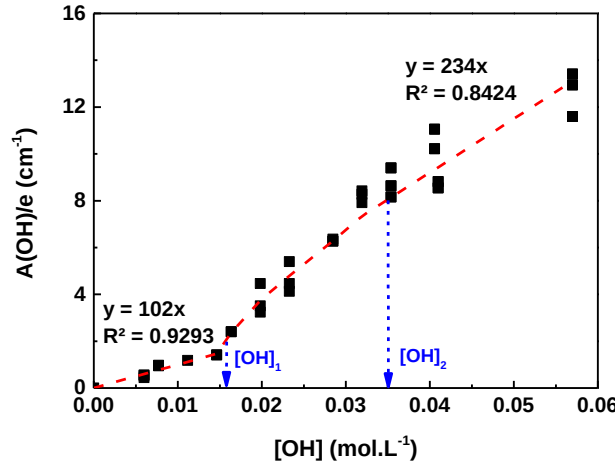


Figure 4: Calibration curve of the normalised absorbance of the phenol IR band against the concentration of phenol functions. Modelling of the experimental data (points) with Equation (2) (red dashed line).

For concentrations above $[\text{OH}]_2 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 2.0 \text{ wt\%}$), the slope is about $230 \pm 7 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, i.e. a value very close to the molar extinction coefficient found for the phenol function of Irganox 1076® crystals in KBr pellets: about $210 \pm 5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [8]. It can be thus deduced that the second slope-break occurs for a critical concentration of phenol functions above which the crystallized fraction of AO becomes largely predominant over the dissolved fraction of AO. That is the reason why the global FTIR behaviour of AO in the Si-g-LLDPE matrix approaches that of AO crystals.

For concentrations ranged between $[\text{OH}]_1 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 0.9 \text{ wt\%}$) and $[\text{OH}]_2 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 2.0 \text{ wt\%}$), a complex behaviour can be observed, where no fraction of AO (i.e. dissolved or crystallized) largely predominates over the other. This is thus a transition step between two extreme FTIR behaviours. The statistical model of Mahieux and Reifsnider, commonly used to describe the sigmoidal transition of the storage modulus from the glassy to rubbery state on the DMTA thermograms [22,23], seems to also be suitable for describing such a transition:

$$\frac{A(\text{OH})}{e} = \frac{A_1(\text{OH})}{e} + \left(\frac{A_1(\text{OH})}{e} + \frac{A_2(\text{OH})}{e} \right) \times \text{Exp} \left[- \left(\frac{[\text{OH}] - [\text{OH}]_2}{[\text{OH}]_1 - [\text{OH}]} \right)^m \right] \quad (\text{Equation 2})$$

Where $[\text{OH}]_1$ and $[\text{OH}]_2$ are the critical concentrations of phenol functions delimiting the transition zone from the fully solubilised and crystallized domains, respectively; m is a statistical parameter related to the width of this transition zone; $A_1(\text{OH})$ and $A_2(\text{OH})$ are the values of $A(\text{OH})$ in the fully dissolved and crystallized domains, respectively, and e is the sample thickness.

Its numerical application to the master curve of **Figure 4** allows determining the statistical parameter ($m \approx 0.5$) and checking the validity of the Arrhenius law on both sides of the transition zone. Indeed, it was found that:

$$\frac{A_1(\text{OH})}{e} = 100 [\text{OH}] \quad (\text{Equation 3})$$

$$\frac{A_2(\text{OH})}{e} = 230 [\text{OH}] \quad (\text{Equation 4})$$

Similarly to FTIR, calibration curves were also established for OIT measurements in pure O_2 at two different temperatures: 200 °C and 205 °C. The corresponding calibration curves are shown in **Figure 5**. It should be recalled that, according to the literature [12,15–17], OIT measurements generally give a correct estimation of the global AO concentration in polyolefin matrices. Such a correlation can be written as follows:

$$\text{OIT}(T) = K_T \times [\text{AO}] + \text{OIT}_0(T) \quad (\text{Equation 5})$$

Where K_T is a constant only depending on the temperature T and the couple {polymer matrix, AO} under consideration, $[\text{AO}]$ the concentration of the active functions of AO (here phenols), and $\text{OIT}(T)$ and $\text{OIT}_0(T)$ the values of OIT at the measurement temperature for the stabilised and non-stabilised polymer matrix, respectively. For the pure Si-g-LLDPE, OIT_0 is near zero in pure O_2 at 200 and 205 °C.

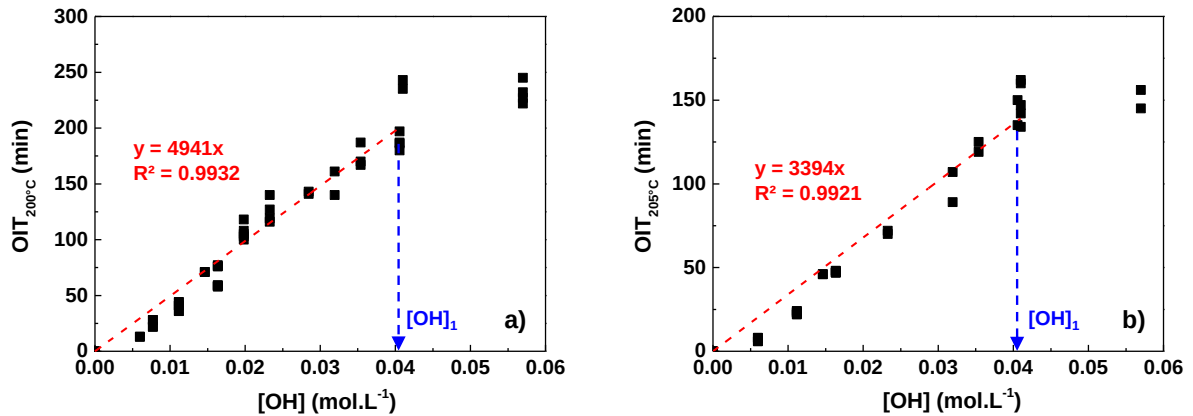


Figure 5: Calibration curves of OIT against the concentration of phenol functions at: a) 200 °C, and b) 205 °C.

For both measurement temperatures, it appears that the calibration curve consists in two distinct parts:

- An initial linear portion confirming the validity of **Equation (5)** during which OIT increases proportionally with the concentration of AO dissolved into the Si-g-LLDPE matrix. This linearity seems to be reasonable up to a maximum concentration of AO of about $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 2.3 \text{ wt\%}$).
- Above this critical concentration, OIT suddenly reaches a saturation plateau, which means that it is no longer possible to further stabilise the polymer matrix by incorporating more AO.

The estimated values of the initial slope (i.e. constant K_T) and final asymptote (denoted OIT_∞) at 200 and 205 °C are given in **Table 2**. As expected, K_T and OIT_∞ are decreasing functions of temperature, in the same manner as OIT.

Similarly to FTIR, the formation of a crystallized fraction of AO above a critical concentration, here also denoted $[\text{OH}]_1$, could allow explaining such a sudden change in behaviour. However, the value determined for $[\text{OH}]_1$ at 200 and 205 °C with the OIT measurements ($4.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, i.e. $\approx 2.3 \text{ wt\%}$) is about 2.5 times higher than the previous value found at 25 °C by FTIR spectroscopy ($1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, i.e. $\approx 0.9 \text{ wt\%}$). Such an increase in $[\text{OH}]_1$ can be explained by the partial dissolution of AO crystals into the Si-g-LLDPE matrix during the OIT measurements. Indeed, it should be recalled that the solubility threshold of AO in a polymer matrix is an increasing function of temperature [6,24,25].

However, the activation energy ($\approx 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) estimated from these two values of $[\text{OH}]_1$ at 25 °C and 200-205 °C is much lower than the heat of dissolution usually reported in the literature for Irganox 1076® in a PE matrix. As an example, Moisan [24] found values typically ranged between 45 kJ.mol^{-1} and 73 kJ.mol^{-1} below and above the melting point of AO, respectively. This results clearly indicates that the value measured at 200-205 °C for $[\text{OH}]_1$ is several orders of magnitude below the real value of the solubility threshold of AO at these temperatures.

In order to explain such a difference, it should be recalled that the OIT measurements are performed with opened aluminum pans at high temperatures (200 and 205 °C) well above the melting points of the AO ($\approx 51 \text{ °C}$) and the Si-g-LLDPE matrix ($\approx 114 \text{ °C}$). Under these harsh operating conditions, the evaporation of small additive molecules such as AO is clearly exacerbated. It is thus reasonable to assume that, during the OIT measurements, AO crystals are melted but their dissolution into the polymer matrix is in competition with the evaporation of all AO molecules from the polymer matrix. It is thus not surprising to finally find a value of $[\text{OH}]_1$ much lower than expected.

This competition could also explain the presence of a saturation plateau on the OIT calibration curves. Indeed, if AO crystals are mainly located on the sample surface (see **Figure 2**), it can be assumed that the vast majority of AO molecules released by the melting of AO crystals evaporate almost instantaneously during the OIT measurements. Indeed, it should be recalled that the evaporation rate of AO is proportional to its concentration [26]. It is thus maximum for a pure AO phase in molten state. If the evaporation rate is much faster than the rate of AO dissolution into the polymer matrix, then AO crystals can only slightly contribute to the stabilisation of the polymer matrix during the OIT measurements. The validity of this assumption will be investigated in the next sections of this article.

It is noteworthy that the first signs of a saturation plateau was observed in a previous work on the OIT calibration curves of a sulphur-based AO in the Si-g-LLDPE matrix [27]. The existence of this plateau was also attributed to the presence of AO crystals.

Table 2: Values of K_T and OIT_{∞} determined at 200 °C and 205 °C for Si-g-LLDPE films stabilised with Irganox 1076®.

Temperature of OIT measurement (°C)	Initial slope K_T (min.L.mol ⁻¹)	Final asymptote OIT_{∞} (min)
200	4940 ± 100	220 ± 20
205	3400 ± 100	150 ± 10

3.2. Physico-chemical characterisation of the polymer surface

First of all, the surface of the Si-g-LLDPE film stabilised with 5.7×10^{-2} mol.L⁻¹ (i.e. ≈ 3.3 wt%) of AO was analysed before and after surface cleaning with acetone as a polar solvent, using two complementary techniques: FTIR spectroscopy in ATR mode and optical microscopy. The objective of surface cleaning was to remove all AO crystals that could be present at the sample surface.

3.2.1. FTIR spectroscopy in ATR mode

The FTIR spectra in both hydroxyl and carbonyl regions obtained before and after surface cleaning are given in **Figure 6a** and **Figure 6b**, respectively.

Two IR absorption bands at 3649 and 1733 cm⁻¹ are initially detected on the sample surface. As shown in **Table 1**, these two IR bands are assigned to AO crystals under the form I. Indeed, the initial concentration of AO in this material is higher than the solubility threshold determined in the previous study [8]: $[OH]_1 = 1.6 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (≈ 0.9 wt%). The detection of AO crystals at the polymer film surface is thus not surprising. After surface cleaning with acetone, no IR band is detected in these two spectral regions. This results thus suggests that all AO crystals were removed from the sample surface with acetone.

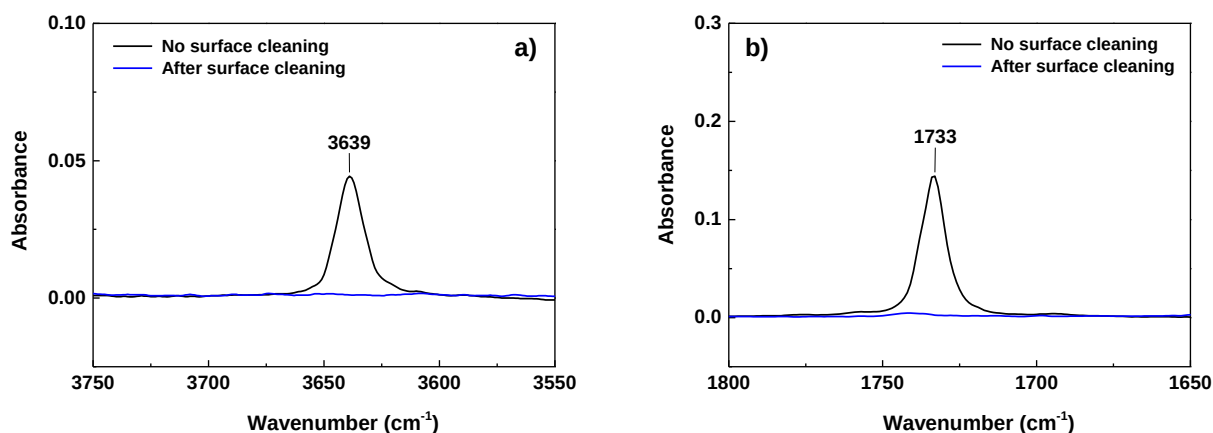


Figure 6: Hydroxyl (a) and carbonyl regions (b) of the FTIR spectra obtained in ATR mode for a Si-g-LLDPE film stabilised with 3.3 wt% of Irganox 1076® before and after its surface cleaning with acetone.

3.2.2. Optical microscopy examination

The micrographs of the sample surface obtained before and after surface cleaning are given in **Figure 7a** and **Figure 7b**, respectively.

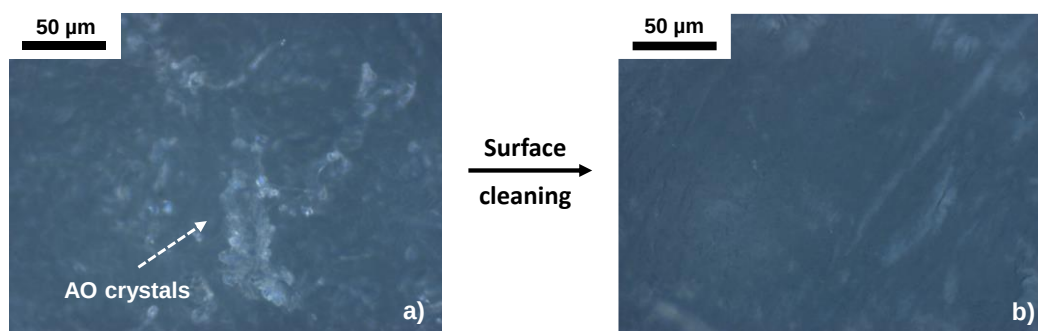


Figure 7: Micrographs of the surface of a Si-g-LLDPE film stabilised with 3.3 wt% of Irganox 1076®: a) before, and b) after surface cleaning with acetone (with magnification of 500×).

AO crystals are initially present at the sample surface (**Figure 7a**), while there are no longer visible after surface cleaning with acetone (**Figure 7b**). This examination hence confirms the previous results obtained by FTIR spectroscopy in ATR mode.

3.3. Physico-chemical characterisation of the sample bulk

In the previous section, it was shown that AO crystals are initially present at the sample surface, but they can be easily removed by surface cleaning with acetone. After surface cleaning, the bulk of the Si-g-LLDPE film stabilised with $5.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 3.3 \text{ wt\%}$) of AO was characterised using several complementary techniques: DSC analysis under N₂, OIT measurements, and FTIR spectroscopy in transmission mode. These techniques were used to monitor, but also to quantify the concentration of AO, in both soluble and crystalline states.

3.3.1. DSC under N₂

Figure 8 shows the DSC thermograms (ranged between 30 °C and 70 °C) obtained before and after surface cleaning.

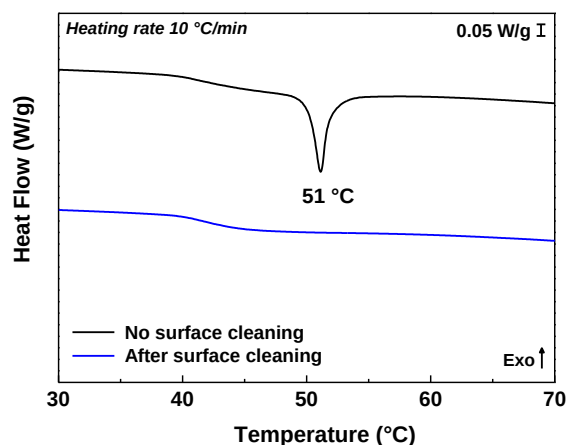


Figure 8: DSC thermograms (obtained with a heating rate of 10 °C.min⁻¹ under nitrogen flow) for a Si-g-LLDPE film stabilised with 3.3 wt% of Irganox 1076® before and after its surface cleaning with acetone.

Initially, an endothermic peak at 51 °C assigned to the melting of AO crystals under the form I was clearly observed, thus confirming the initial presence of AO crystals in the polymer film. After surface cleaning, no endothermic peak was observed between 30 and 70 °C, thus suggesting that all AO crystals were removed from the polymer film with acetone. It can be thus concluded that AO crystals were only present at the sample surface, but not within the sample bulk.

3.3.2. FTIR spectroscopy in transmission mode

Figure 9a and **Figure 9b** show the hydroxyl and carbonyl regions of FTIR spectra obtained in transmission mode before and after surface cleaning, respectively.

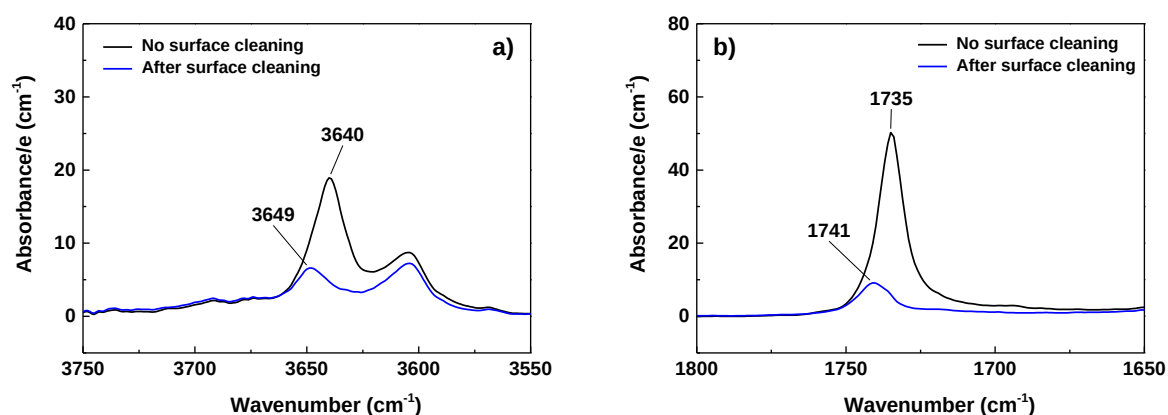


Figure 9: Normalised hydroxyl (a) and carbonyl regions (b) of the FTIR spectra obtained in transmission mode for a Si-g-LLDPE film stabilised with 3.3 wt% of Irganox 1076® before and after surface cleaning with acetone.

It should be also recalled that, as mentioned in **Table 1**, the IR bands at 3640 cm^{-1} and 1735 cm^{-1} correspond to the phenol and ester functions of the AO under the crystalline form I, respectively. In contrast, IR bands at 3649 cm^{-1} and 1741 cm^{-1} correspond to the phenol and ester functions of AO completely dissolved into the PE matrix.

On the basis of this information, the two IR bands observed initially in transmission mode are assigned to AO crystals. After surface cleaning, both IR bands are clearly shifted towards higher wavenumbers and thus, are assigned to the dissolved fraction of AO. Once again, these results are consistent with the complete removal of AO crystals from the sample surface and the absence of AO crystals in the sample bulk. Additionally, an important decrease in the intensity of both IR bands is observed after surface cleaning, thus confirming that the molar extinction coefficient for the phenol and ester functions is lower for dissolved AO molecules than for crystallized AO molecules [8].

3.3.3. OIT measurements

OIT measurements were performed on the Si-g-LLDPE film stabilised with $5.7 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 3.3\text{ wt\%}$) of AO before and after its surface cleaning. The corresponding values of OIT are compiled in **Table 3**.

Table 3: Values of OIT measured at 200 °C and at 205 °C under pure O₂ flow for a Si-g-LLDPE film stabilised with 3.3 wt% of Irganox 1076® before and after its surface cleaning.

Sample	OIT at 200 °C (min)	OIT at 205 °C (min)
No surface cleaning	230 ± 9	151 ± 8
After surface cleaning	91 ± 4	59 ± 2

Initially, the value of OIT is about 230 min at 200 °C. After surface cleaning, a significant decrease in OIT to about 90 min is measured. The same behaviour was observed at 205 °C, with values of OIT of about 150 min and 60 min before and after surface cleaning, respectively.

These final values of OIT are of the same order of magnitude than the values previously reported on the OIT calibration curves when the AO concentration is equal to the solubility threshold in the polymer matrix (see **Figure 5**). Indeed, when $[\text{OH}] = [\text{OH}]_1 = 1.6 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 0.9\text{ wt\%}$), OIT is about $70 \pm 10\text{ min}$ at 200 °C and about $50 \pm 2\text{ min}$ at 205 °C.

It should be recalled that OIT is directly related to the concentration of active functions of AO (here phenols) in the material. The decrease in OIT observed after surface cleaning is thus directly related to the amount of AO crystals removed from the sample surface. It appears clearly that AO crystals efficiently participate to the stabilisation process of the polymer matrix, which constitutes an interesting stabilisation route for industry.

3.4. Proposal of a microstructural model for a heterogeneously stabilised polymer

AO concentrations were estimated before and after the surface cleaning using the FTIR calibration curve reported in **Figure 4**, the **Equation (1)**, and the OIT calibration curves reported in **Figure 5**. The results thus obtained are compiled in **Table 4**.

Table 4: AO concentrations in the Si-g-LLDPE film stabilised with 3.3 wt% of Irganox 1076® before and after surface cleaning. Estimations from the results obtained by FTIR spectroscopy, DSC analysis, and OIT measurements.

Sample	FTIR (Transmission mode)	OIT (at 200 °C and 205 °C)	DSC (under N ₂)
	[OH] _{tot} (mol.L ⁻¹)	[OH] _{tot} (mol.L ⁻¹)	[OH] _{insol} (mol.L ⁻¹)
No surface cleaning	$(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}$		$(4.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$
After surface cleaning	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	/

As previously shown, a melting peak of AO crystals was detected on the DSC thermogram of the initial polymer film (i.e. before it surface cleaning with acetone). Using **Equation (1)**, the initial concentration of AO crystals present in the polymer film was estimated to be about $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 2.3 \text{ wt\%}$). Then, after surface cleaning, no melting peak of AO crystals was detected, meaning that all AO crystals were removed from the sample surface with acetone and no AO crystals were present in the sample bulk. This result is in perfect agreement with the FTIR analyses in both ATR and transmission modes and the optical microscopic examinations, suggesting that the excess of AO, under the form of AO crystals, was only exuded on the surface of the polymer film. It is noteworthy that this phenomenon was also reported in the literature by Bair [9] in the case of a linear PE stabilised by another type of phenolic AO (Santnox R®). Therefore, the hypothesis emitted in the previous publication [8] suggesting the presence of nodules of AO crystals within the polymer bulk can thus be discarded.

In addition, the total concentration of phenol functions (OH) was estimated using FTIR spectroscopy in transmission mode. Initially, the concentration is about $5.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 3.3 \text{ wt\%}$). After surface cleaning, the remaining concentration is about $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\approx 1.0 \text{ wt\%}$), i.e. a value very close to the solubility threshold determined in the previous work [8]. Once again, this result confirms that all AO in excess were under the form of crystals and were completely removed by surface cleaning with acetone. The difference between these two values gives access to the concentration of AO crystals removed from the sample surface: $\approx 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. This value coincides with the initial concentration of insoluble AO molecules estimated by DSC.

Finally, a significant decrease in OIT was measured after the surface cleaning, thus corresponding to a decrease in the total concentration of AO in the material. The remaining concentration of AO is estimated to be of about $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\approx 1.0 \text{ wt\%}$), which also agrees well with FTIR results.

Based on all these results, the schematic representation of the microstructure of a stabilised polymer in the case of a homogeneous and homogeneous distribution of antioxidants reported in **Figure 2** was simplified. The revised representation is given in **Figure 10**.

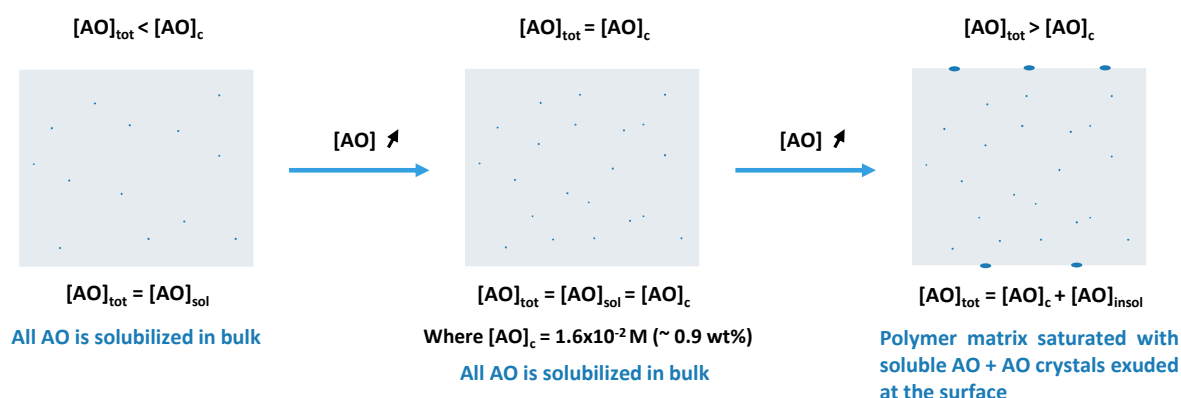


Figure 10: Revised schematic representation of the microstructure of a stabilised polymer in the case of a homogeneous and a heterogeneous distribution of antioxidants. $[\text{AO}]_c$ corresponds to the solubility threshold of AO in the polymer matrix.

4. Conclusion

In the present work, a Si-g-LLDPE film stabilised with an excess of Irganox 1076® (about 3.3 wt%) was investigated using the same experimental methodology developed in the previous work [8]. AO crystals under the form I were clearly detected by FTIR spectroscopy in ATR mode, DSC analysis under N_2 , and optical microscopy. In addition, new distinctive IR absorption bands corresponding to AO crystals (under form I) were evidenced on the FTIR spectra obtained in transmission mode for this highly stabilised sample.

OIT and FTIR calibration curves were obtained from several Si-g-LLDPE films, containing a concentration of Irganox 1076® up to 3.3 wt%, and allowed determining the solubility threshold of AO in the polymer matrix. In accordance with the previous study [8], this critical concentration is about 0.9 wt% ($\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) at 25 °C, and it is increased up to 2.3 wt% ($\approx 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) at 200-205 °C.

The highly stabilised sample was then characterised before and after its surface cleaning with acetone with the help of a previously established experimental methodology. It was found that this surface cleaning allows removing all AO crystals from the sample surface. The previous work [8] suggested that, when AO is in excess in the polymer matrix, there is a phase

separation between AO and polymer, leading to a heterogeneous distribution of AO in the polymer matrix under the form of small AO crystals. In the present work, it was shown that these AO crystals are only present at the sample surface, and not within the sample bulk. As a result, after surface cleaning, the solubility threshold of AO (≈ 0.9 wt%) in the polymer matrix was again found.

Therefore, the previously established microstructural model [8] was simplified as shown in **Figure 10**. According to this model, when the concentration of AO is equal or lower to its solubility threshold (noted $[AO]_c \approx 0.9$ wt%), all the AO molecules are solubilised into the polymer matrix and the distribution of AO is considered homogeneous. In contrast, when the concentration of AO increases and exceeds this critical concentration, a phase separation occurs and the AO molecules in excess in the polymer matrix exude to form AO crystals on the sample surface, while the sample bulk is saturated with soluble AO molecules. The distribution of AO in the polymer film is thus heterogeneous only at its surface.

OIT measurements before and after surface cleaning results suggested that AO crystals efficiently participate to the stabilisation process of the polymer matrix, which constitutes an interesting stabilisation route for industry, still unexplored to date. Further investigation is needed to elucidate the role of AO crystals during oxidative reactions, in particular during thermal and radiochemical ageing, and thus to determine whether or not an excess of AO can be favourable for improving the polymer lifetime.

Acknowledgments



The TeaM Cables project leading to this application has received funding from the Euratom research and training program 2014-2018 under grant agreement No 755183.

References

- [1] J. Pospíšil, Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review, *Polymer Degradation and Stability*. 20 (1988) 181–202.
- [2] J. Pospíšil, Transformations of phenolic antioxidants during the inhibited oxidation of polymers, *Pure and Applied Chemistry*. 36 (1973) 207–232.
- [3] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization—a state of the art report, Part I, *Polymer Degradation and Stability*. 40 (1993) 217–232.
- [4] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II, *Polymer Degradation and Stability*. 39 (1993) 103–115.
- [5] S. Al-Malaika, Perspectives in Stabilisation of Polyolefins, in: A.-C. Albertsson (Ed.), *Long Term Properties of Polyolefins*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 121–150.
- [6] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfinés - Partie II : Solubilité, *Matériaux & Techniques*. 91 (2003) 9–14.
- [7] J.H. Hildebrand, Solubility of non-electrolytes, *Journal of the Society of Chemical Industry*. 55 (1936) 665–665.
- [8] 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.
- [9] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering & Science*. 13 (1973) 435–439.
- [10] J. Saunier, V. Mazel, C. Paris, N. Yagoubi, Polymorphism of Irganox 1076®: Discovery of new forms and direct characterization of the polymorphs on a medical device by Raman microspectroscopy, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 75 (2010) 443–450.
- [11] Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field | Elsevier Enhanced Reader, (n.d.).
- [12] D20 Committee, Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, 2019.
- [13] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 2004–2014.
- [14] 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.
- [15] E. Kramer, J. Koppelman, Thermo-oxidative degradation of polyolefins observed by isothermal long-term DTA, *Polymer Engineering & Science*. 27 (1987) 945–954.
- [16] J.R. Nielsen, A.H. Woollett, Vibrational Spectra of Polyethylenes and Related Substances, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1391–1400.
- [17] B. Peters, S.L. Scott, A. Fong, Y. Wang, A.E. Stiegman, Reexamining the evidence for proton transfers in ethylene polymerization, *PNAS*. 112 (2015) E4160–E4161.
- [18] Bruker optics, Attenuated Total Reflection (ATR) – a versatile tool for FT-IR spectroscopy, Application note AN # 79, 2011.
- [19] N. Khelidj, Vieillessement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [20] M.St.G. Flett, Intensities of some group characteristic infra-red bands, *Spectrochimica Acta*. 18 (1962) 1537–1556.
- [21] 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.
- [22] C.A. Mahieux, K.L. Reifsnider, Property modeling across transition temperatures in polymers: a robust stiffness–temperature model, *Polymer*. 42 (2001) 3281–3291.
- [23] C.A. Mahieux, K.L. Reifsnider, Property modeling across transition temperatures in polymers: application to thermoplastic systems, *Journal of Materials Science*. 37 (2002) 911–920.
- [24] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène-I: Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [25] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 26 (1981) 3543–3555.

- [26] P.D. Calvert, N.C. Billingham, Loss of additives from polymers: A theoretical model, *Journal of Applied Polymer Science*. 24 (1979) 357–370.
- [27] 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.

Chapitre IV : Vieillissement thermo-oxydant du Si-XLPE stabilisé avec l'antioxydant thiodipropionate

Ce chapitre vise à étudier le vieillissement thermique sous air du Si-XLPE stabilisé avec 1 wt% d'antioxydant (AO) de type thiodipropionate (Irganox PS802). Pour cette échantillon, la grande majorité des AO est sous forme dissoute dans la matrice polymère. Nous nous situons donc dans le cas d'une distribution « homogène » en AO, comme définie dans le **Chapitre III**. Dans cette étude, la disparition des AO, à travers leur consommation chimique et leur perte physique, sera suivie par deux principales techniques expérimentales (comme résumé en **Figure IV-1**) : la spectroscopie IRTF, pour le suivi des fonctions esters de l'AO (i.e. fonctions non réactives), et la TIO (DSC sous O₂), pour le suivi des fonctions actives de l'AO (i.e. fonctions thioethers).

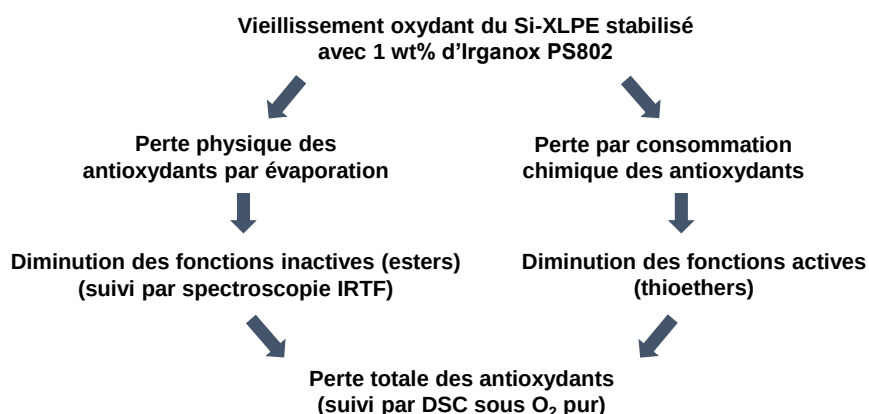


Figure IV-1 : Méthodologie expérimentale pour le suivi de la perte des antioxydants au cours du vieillissement oxydant du Si-XLPE stabilisé avec l'Irganox PS802.

A partir des résultats expérimentaux, la contribution à la fois de la perte physique et de la consommation chimique de l'AO est évaluée, et les constantes cinétiques correspondantes seront estimées à travers deux différentes approches. Il sera également mis en évidence que, durant le vieillissement thermique sous air de ce matériau, la perte des AO est essentiellement due à leur perte physique, dont la cinétique est contrôlée par le processus d'évaporation, comme reporté dans la littérature dans le cas d'un PE linéaire.

Ce chapitre est composé d'un article qui a été publié dans le journal « Polymer Degradation and Stability », dont la référence est la suivante :

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. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109276>.

Article 3 : “Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant”

Anne XU, Sébastien ROLAND, Xavier COLIN

*PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University,
151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris (France)*

Abstract

The thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with 1 wt% of distearyl thiodipropionate (Irganox PS802) was studied in air at three different temperatures: 87 °C, 110 °C, and 130 °C. FTIR spectroscopy and DSC under O₂ were used in a complementary way to monitor the antioxidant (AO) depletion during thermal ageing, but also to detect the polymer oxidation. In particular, at the three ageing temperatures under study, it was observed that the physical loss of AO is the main ageing mechanism and is controlled by AO evaporation. However, the contribution of the AO chemical consumption in the overall kinetics of AO depletion was also estimated. In addition, the temperature dependences of the evaporation constant and the rate constant of the chemical consumption of AO were approximated with the usual Arrhenius law in the temperature range under investigation. Although the corresponding activation energies must be considered with caution, due to the limited amount of data acquired in this study, they were found to be in good agreement with the few results available in the literature.

Keywords: *Silane-crosslinked polyethylene, thermal ageing, stabilisation, thiodipropionate antioxidant, physical loss, chemical consumption, activation energy.*

1. Introduction

Crosslinked polyethylene (XLPE) is widely used as insulation for electrical power cables in particular in nuclear power plant (NPP) where about 25 000 cables for a total length of about 1500 km are installed inside each NPP unit [1,2]. Cables play a key role in NPP operation as they ensure the transmission of electrical signals. For such applications, cables need to endure high temperature variations and high irradiation doses. Under normal service conditions, the average temperature is estimated at around 40 – 50 °C. However, under accidental conditions, for instance during a Loss of Coolant Accident (LOCA), which is one of the most severe accidental scenarios, the maximum temperature can reach 150 °C [3]. Hence, it is crucial to understand and monitor the degradation of electrical cables under normal and accidental

conditions in order to ensure the NPP safe operations, keeping in mind that the polymeric insulation is the most sensitive (and thus, the weakest) component.

Oxidative degradation can occur at all the stages of the polymer lifecycle, from its production to its in-service use, resulting on irreversible modifications of the polymer chemical composition. In order to protect it against oxidation, a low concentration of antioxidants (AO) is generally incorporated into the polymer during the first steps of the processing operation. Different types of AO exist and mainly differ by their general chemical structure and their stabilisation mechanism. The two main types of AO are free radicals scavengers (e.g. hindered phenols and secondary aromatic amines) and hydroperoxides decomposers (e.g. organic phosphites and sulphides) [4–6]. The first ones are also called “primary antioxidants” or “chain breaking antioxidants” as they increase the termination rate by reacting with peroxy radicals formed during the first propagation step, thus efficiently interrupting the radical chain propagation. In contrast, the second ones are called “secondary antioxidants” or “preventive antioxidants” as they reduce the initiation rate by converting hydroperoxides into non-radical products, thus efficiently retarding the auto-accelerated character of thermal oxidation.

Among preventive antioxidants, thiodipropionates, and in particular distearyl thiodipropionate (also called DSTDP or Irganox PS802), have long been known to be effective in polyolefins at high temperature during processing as they contain a thioether function (noted -S- for a sake of simplicity) capable of reducing hydroperoxides into alcohols, as shown in **Figure 1** [7–10].

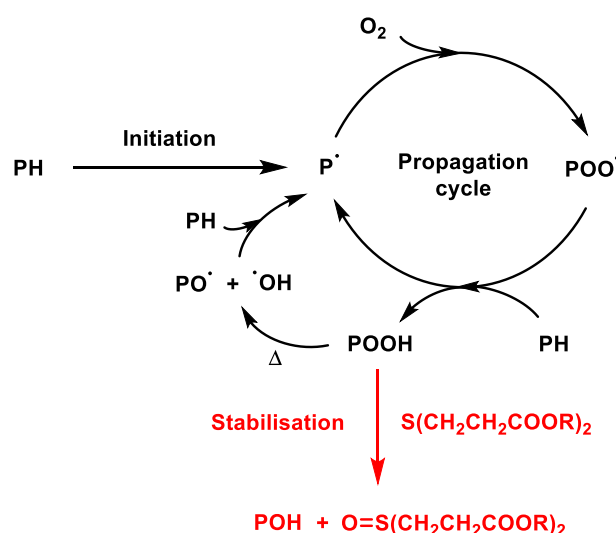


Figure 1: Simplified mechanistic scheme for radio-thermal oxidation of a polyolefin stabilised by a thiodipropionate antioxidant [9–11].

Thus, AO stabilise polymers by competing with the most harmful steps of the close-loop mechanistic scheme. Their efficiency seems essentially due to the specific chemical functions

that they contain. However, another important condition necessary for AO efficiency is to reduce their physical loss, as it is paramount to maintain a sufficient AO concentration in the polymeric material during all the stages of the polymer lifecycle. Indeed, during thermal ageing of the stabilised material, AO can be consumed by the stabilisation reactions, but can also leave the polymer. Several parameters affect the physical loss of AO, such as its solubility into the polymer matrix, its volatility and its diffusivity [10,12–14]. Physical loss of AO can occur by diffusion with AO exudation at the polymer surface [15], and/or by evaporation [16]. In linear PE, the chemical consumption of the thiodipropionate antioxidant under investigation would not be the predominant mechanism. Indeed, according to Richaud et al. [16], its concentration would deplete and vanish mainly through physical loss.

This study aims at elucidating the AO behaviour during the thermal ageing in air at three different temperatures (87 °C, 110 °C, and 130 °C) of a silane-crosslinked polyethylene (Si-XLPE) stabilised with 1 wt% of DSTDP. Two complementary physico-chemical characterization techniques, Fourier-transformed infrared (FTIR) spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC) under O₂ were used to monitor the AO depletion during thermal ageing and to assess the respective contributions of the chemical consumption and physical loss. The results thus obtained are compared with the few data available in the literature to be criticized.

2. Materials and methods

2.1. *Films of silane-crosslinked PE stabilised with DSTDP*

Films of silane-crosslinked polyethylene (Si-XLPE) of about 500 µm thick containing 1 wt% of DSTDP were directly provided by Nexans. These films were produced by extrusion of a linear low-density polyethylene grafted with vinyl tri-methoxy silane side groups (Si-g-LLDPE) which was supplied by SABIC under the commercial reference PE 318 CNJ. The crosslinking was then performed by immersion in water at 65 °C for 48 hours [17]. The density and gel content of the resulting Si-XLPE are about 0.918 g.cm⁻³ and 71 %, respectively.

After these processing operations, the films were stored at ambient temperature in a desiccator containing silica gel before any physico-chemical characterization.

In addition, films of about 100 µm thick of Si-g-LLDPE with concentrations of DSTDP ranging from 0 wt% to 1.5 wt% were produced by compression moulding at 150 °C for 4 minutes, i.e. according to the same experimental protocol than in a previous article [18]. The DSTDP powder used to prepare these films was supplied by Sigma Aldrich. The chemical structure of the AO under investigation is given in **Figure 2**. These uncrosslinked samples

were used to establish the calibration curves necessary to perform any quantitative study of the AO depletion, but also to plot the corresponding kinetic curves.

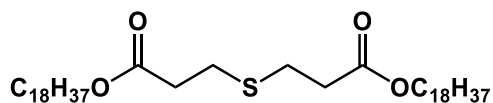


Figure 2: Chemical structure of DSTDP.

A Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed on the AO powder. The DSC thermogram (restricted to the temperature range around the melting point of AO) is given in **Figure 3**. According to this analysis, the melting point and enthalpy of DSTDP are about 67 ± 1 °C and 208 ± 1 J.g⁻¹, respectively.

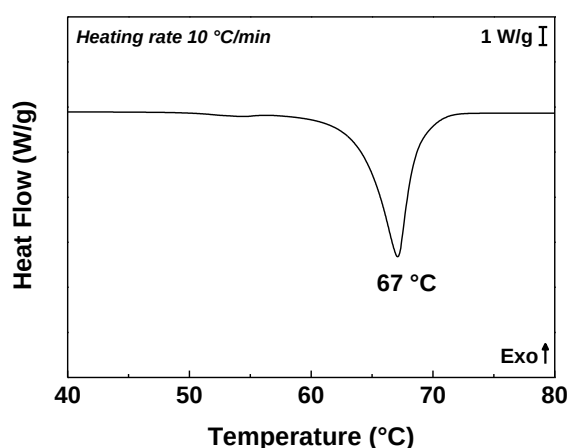


Figure 3: DSC thermogram of DSTDP powder obtained with a heating rate of 10 °C.min⁻¹ under nitrogen flow.

Additional information reported in literature for this AO [19] is also compiled in **Table 1**. Thermal stability $T_{x \text{ wt}\%}$ under air corresponds to the temperature at which is observed a mass loss of x wt %.

Table 1: Physico-chemical characteristics of DSTSP.

Properties	Value	Reference
Molar mass (g.mol ⁻¹)	683	[19]
Melting point (°C)	67 ± 1	This study
Melting enthalpy (J.g ⁻¹)	208 ± 1	This study
Density at 20 °C (g.cm ⁻³)	0.98	[19]
Thermal stability:		
$T_{5 \text{ wt}\%}$ (°C)	270	[19]
$T_{10 \text{ wt}\%}$ (°C)	320	[19]
$T_{50 \text{ wt}\%}$ (°C)	342	[19]

2.2. Thermal ageing conditions

Thermal ageing was performed under air, in air-ventilated ovens, at three different temperatures: 87 °C, 110 °C, and 130 °C. A Si-XLPE without any additional thiodipropionate antioxidant (i.e. 0 wt% of DSTDP) was also aged under the same exposure conditions as control sample. It should be mentioned that this sample contains a very small amount (about 0.1 wt%) of storage antioxidants, mainly BHT and Irganox 1076 [18].

2.3. Fourier-Transform Infrared spectroscopy

FTIR spectra were recorded in transmission mode using a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer, after averaging the 16 scans obtained with a resolution of 4 cm⁻¹. For each sample, at least three FTIR measurements were performed. This analytical technique enables to detect and monitor the chemical changes occurring in the material during thermal ageing. In particular, it was used to monitor the AO depletion and to detect the formation of oxidation products.

2.4. Differential Scanning Calorimetry under O₂ (OIT measurements)

OIT measurements were performed under a pure O₂ flow at 195 °C using a TA Instrument DSC Q10 calorimeter. This temperature was chosen in order to have an acceptable duration of experiments for unaged and aged samples. Samples with a mass ranged between 5 mg and 7 mg were introduced in opened standard aluminium pans. These samples were first heated, under pure N₂ flow of 50 mL.min⁻¹, from room temperature to 195 °C at a heating rate of 10 °C.min⁻¹. After an isotherm segment of 5 min under N₂, the gas supply was switched from N₂ to O₂ while maintaining the same gas flow (50 mL.min⁻¹) in order to access the oxidation induction time (OIT) at 195 °C. For each sample, at least three measurements were performed. OIT was then determined with the tangent method, corresponding to the duration between the introduction of O₂ flow in the DSC cavity and the onset of the oxidation exotherm. This technique enables to measure the oxidation induction time (OIT) at a given temperature which, in the case of stabilised polymers, gives an assessment of the antioxidant concentration [16]. In particular, in the case of DSTDP, as the stabilising function is the sulphide, OIT measurements give an estimation of the concentration of sulphides.

2.5. Differential Scanning Calorimetry under N₂ (DSC measurements)

DSC analysis was also used to detect the changes in crystalline morphology of Si-XLPE during its thermal ageing. DSC thermograms were recorded with a TA instrument DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. Samples with a mass ranged between 5 and 8 mg were introduced in a closed standard aluminium pan to be analysed

between - 50 °C and 250 °C, with heating and cooling rates of 10 °C.min⁻¹ under a pure N₂ flow of 50 mL.min⁻¹. As for other techniques, for each sample, at least three measurements were performed. The global crystallinity ratio (χ_c) of the polymer was determined from the area under the endothermic peak in the DSC thermogram, using the common equation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,\infty}} \quad (\text{Equation 1})$$

Where ΔH_m and ΔH_∞ are the melting enthalpies (J.g⁻¹) of the sample under investigation and the PE crystal, respectively. In literature, the commonly used value for ΔH_∞ is 290 J.g⁻¹ [20,21].

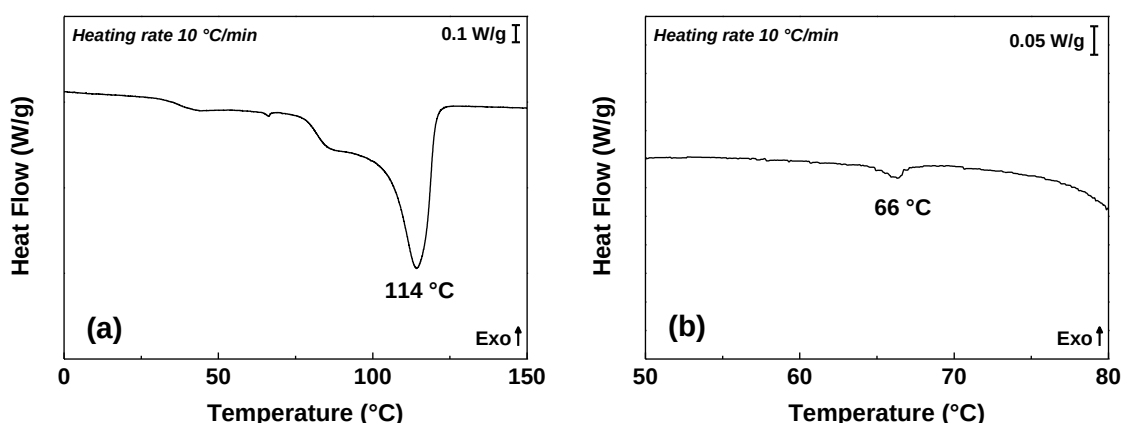


Figure 4: DSC thermogram of the unaged stabilised Si-XLPE obtained with a heating rate of 10 °C.min⁻¹ under nitrogen flow: a) Between 0 °C and 150 °C, and b) Between 50 and 80 °C.

The initial DSC thermogram of the stabilised Si-XLPE film is given in **Figure 4**. The melting point and enthalpy of Si-XLPE are about 114 ± 1 °C and 119 ± 1 J.g⁻¹, respectively. The crystallinity ratio of Si-XLPE calculated with Equation (1) is about 41 ± 1 %. A small endothermic peak corresponding to the melting of DSTDP crystals was also detected at 66 °C. As explained in the previous study [18], knowing the melting enthalpy of the commercially available crystalline structure of AO, i.e. the DSTDP powder (see **Table 1**), it was possible to estimate the concentration of insoluble AO in the Si-XLPE matrix, using the following equation:

$$[AO]_{insol} = \frac{\Delta H_{m,AO, film}}{\Delta H_{m, pure AO}} \times \rho_{PE} \quad (\text{Equation 2})$$

Where ρ_{PE} is the polymer density (0.918 g.cm⁻³), $\Delta H_{m,AO, film}$ the melting enthalpy of AO crystals in the Si-XLPE film under study (J.g⁻¹) and $\Delta H_{m, pure AO}$ the melting enthalpy of the pure AO crystal (142 kJ.mol⁻¹).

Using **Equation (2)**, it is found that the Si-XLPE film stabilised by a total concentration of about $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (~ 1 wt%) of DSTDP antioxidant contains about $(1.5 \pm 0.4) \times$

$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (i.e. $\sim 0.1 \text{ wt}\%$) of insoluble DSTDP. In a previous study [18], a threshold concentration equal to $0.9 \text{ wt}\%$, above which crystals of AO start to be detected, was found for Si-XLPE stabilised with a phenolic antioxidant (Irganox 1076). Such a concentration, which can be related to the solubility limit of AO into the Si-XLPE matrix, seems to be detected here also for DSTDP. It can thus be concluded that the Si-XLPE film under study, containing $1 \text{ wt}\%$ of DSTDP antioxidant, is fully saturated in AO, with only $0.1 \text{ wt}\%$ of insoluble AO.

3. Results and discussion

3.1. Establishment of the calibration curves

Calibration curves for FTIR spectroscopy and OIT measurements were established using stabilised Si-g-LLDPE films containing an increasing concentration of DSTDP.

Using FTIR spectroscopy, the IR absorption band of the ester function of AO can clearly be seen at 1740 cm^{-1} (**Figure 5a**). The normalised absorbance of the IR band at 1740 cm^{-1} was plotted against the concentration of ester functions in **Figure 5b**. In this concentration range, the material under study seems to obey to the Beer-Lambert's law, which can be written as follows:

$$A = \epsilon \times e \times C \quad (\text{Equation 3})$$

Where **A** is the absorbance, **e** the sample thickness (cm), **C** the concentration of the absorbing species (mol.L^{-1}) and ϵ the molar extinction coefficient ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

The molar extinction coefficient estimated with the slope of the curve is about $550 \pm 10 \text{ L.mol.cm}^{-1}$ for the ester function, which is quite concordant with literature data [16].

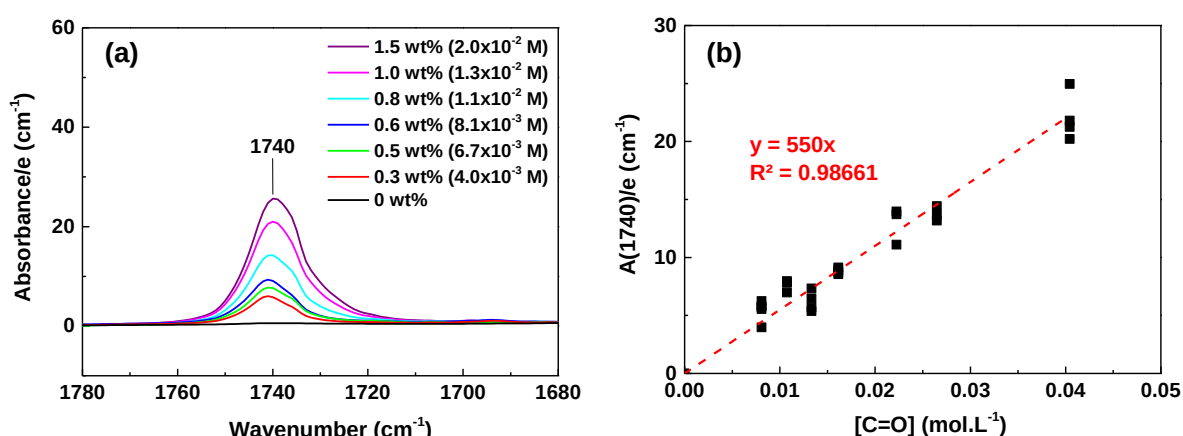


Figure 5: (a) Carbonyl region of the FTIR spectra of Si-g-LLDPE films stabilised with an increasing [AO], and (b) resulting calibration curve of $A(1740)/e$ against $[C=O]$, **e** being the sample thickness.

According to literature, OIT can give an assessment of the antioxidant concentration in stabilised polymers [16,22–24]. Hence, similarly to FTIR spectroscopy, OIT experiments were

performed on Si-g-LLDPE films stabilised with an increasing concentration of AO in order to obtain the calibration curve shown in **Figure 6**.

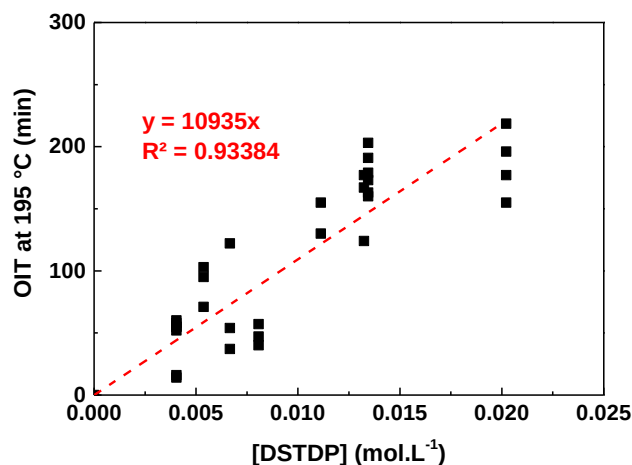


Figure 6: Calibration curve of OIT_{195°C} against [DSTDP].

The scattering of OIT data seems to be relatively important. A first hypothesis to explain this large scattering could be a poor dispersion and dissolution, i.e. a heterogeneous distribution, of AO molecules in the Si-g-LLDPE matrix. Indeed, OIT experiments are performed on small pieces of samples. As OIT experiments were performed at least three times on different parts of the sample, a heterogeneity of AO distribution could induce such a scattering of OIT values. However, FTIR spectroscopy rather pleads in favor of a good dissolution of the DSTDP antioxidant into the Si-g-LLDPE matrix (**Figure 5b**), contrary to what could have been observed for a phenolic antioxidant (Irganox 1076) in a previous study [18].

A second hypothesis could be that OIT measurements would not be ideal for characterizing the stabilizing efficiency of this type antioxidant. In fact, in literature, a good correlation is generally found between OIT values and antioxidant concentrations for hindered phenols. However, in the case of a secondary AO such as DSTDP, it appeared that OIT measurements can show some limitations [9,23,25]. Indeed, the OIT calibration curve obtained by Richaud et al. [16] for DSTDP in a HDPE matrix also showed a non-negligible scattering of data.

Finally, beyond a critical concentration of about 1.3×10^{-2} mol.L⁻¹ (i.e. ~ 1 wt%) of DSTDP antioxidant in the Si-g-LLDPE matrix, a saturation plateau seems to appear on the calibration curve in **Figure 6**. As already explained in previous section, this slope reduction is due to the formation of an insoluble AO phase in the Si-g-LLDPE matrix. In other words, beyond 1 wt% of DSTDP, the Si-g-LLDPE film is fully saturated in AO and crystals of pure AO begin to appear in the Si-g-LLDPE matrix.

3.2. Physico-chemical characterization of the stabilised Si-XLPE during thermal ageing

Figure 7 shows the carbonyl region of the FTIR spectra obtained during the thermal ageing of the stabilised Si-XLPE at the three temperatures under study. At these temperatures, a continuous decrease of the IR absorption band of the ester function (at 1741 cm^{-1}) of AO is observed. Then, as the thermal ageing proceeds, new IR bands appear around 1718 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} , 1770 cm^{-1} , and 1790 cm^{-1} . These latter were assigned to oxidation products of the polymer, as they were also observed during the thermal ageing of the pure Si-XLPE. Similarly, OIT is also continuously decreasing with ageing time at these three temperatures, as shown in **Table 2**.

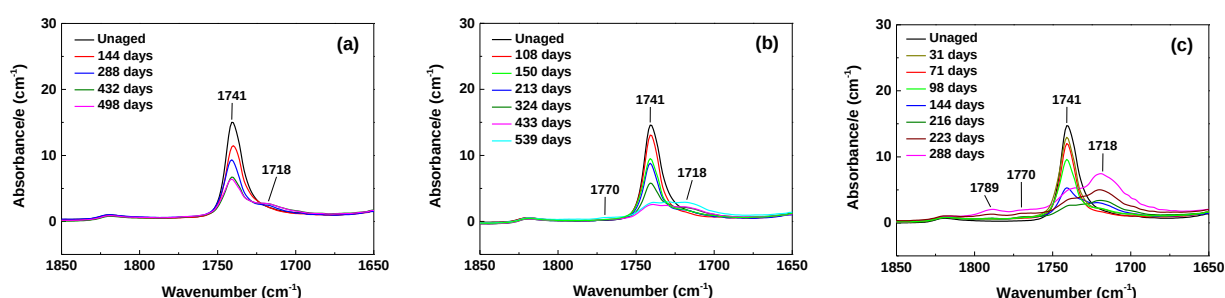


Figure 7: Changes in the carbonyl region of the FTIR spectrum of a Si-XLPE sample stabilised with 1 wt% of DSTDP during its thermal exposure in air at (a) $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (c) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Table 2: OIT values measured at $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ during the thermal ageing of stabilised Si-XLPE in air at $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, and $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

T = $87\text{ }^{\circ}\text{C}$		T = $110\text{ }^{\circ}\text{C}$		T = $130\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Ageing time (days)	OIT _{195°C} (min)	Ageing time (days)	OIT _{195°C} (min)	Ageing time (days)	OIT _{195°C} (min)
0	179 ± 22	0	179 ± 22	0	179 ± 22
144	109 ± 18	108	92 ± 3	31	68 ± 10
288	36 ± 12	150	40 ± 6	71	54 ± 11
432	15 ± 2	213	21 ± 1	98	43 ± 4
498	12 ± 1	324	17 ± 2	144	21 ± 1
—	—	433	4 ± 1	216	6 ± 1
—	—	539	2 ± 1	288	2 ± 1

Figure 8 shows the DSC thermograms obtained during the thermal ageing of the stabilised Si-XLPE film at the three temperatures under study. A modification in the general shape of the melting peak of the polymer can be observed for all three temperatures. When the temperature of exposure is located within the melting range of the polymer (i.e. at $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $110\text{ }^{\circ}\text{C}$), only part of the crystals are melted during the thermal exposure and a partial recrystallization operates during the cooling at room temperature before DSC analysis. The new crystals are characterized by a slightly higher melting point on the DSC thermograms, i.e. they are thicker

and more perfect than the initial crystals. On the contrary, when the temperature of exposure is above the melting point of the polymer (i.e. at 130 °C), all polymer crystals are melted during the thermal exposure and thus, a total recrystallization operates during the cooling at room temperature before DSC analysis. However, there is no significant change in crystallinity ratio during the thermal ageing, as shown in **Figure 9**. At 130 °C, a very slight decrease in crystallinity can be noted (from 41 ± 1 % initially, up to 37 ± 1 % after 30 days of exposure) presumably due to polymer post-crosslinking in melt state. However, at lower temperature (i.e. at 87 °C and 110 °C), the fraction of melted polymer being limited, this process of crystallization hindrance is no longer detectable. It can be thus concluded that, for all the three temperatures under investigation, there is no effect (or a negligible effect) of oxidation on the polymer crystallinity.

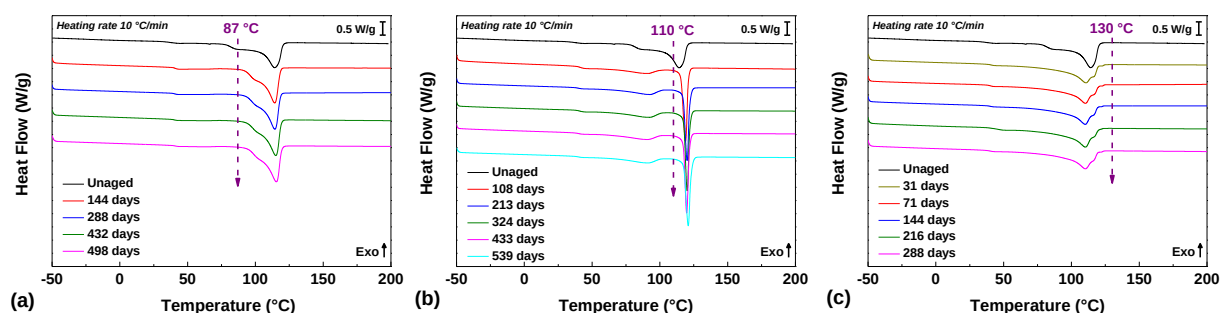


Figure 8: Changes in the DSC thermograms of a Si-XLPE sample stabilised with 1 wt% of DSTDP during its thermal exposure in air at (a) 87 °C, (b) 110 °C, and (c) 130 °C.

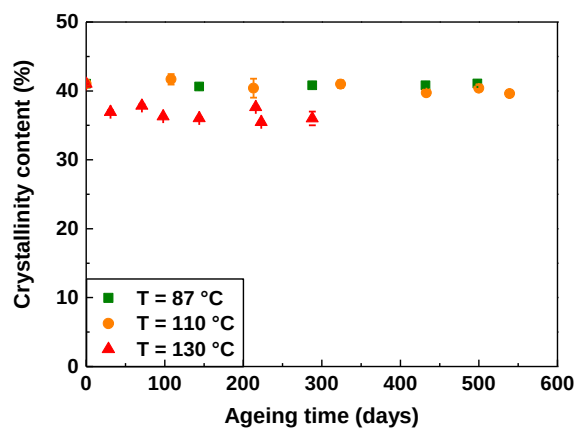


Figure 9: Changes in the crystallinity ratio of Si-XLPE sample stabilised with 1 wt% of DSTDP during its thermal exposure in air at: 87 °C (■), 110 °C (●), and 130 °C (▲).

Using the previously determined calibration curves (**Figure 5b** and **Figure 6**), the concentrations of active functions (sulphides) and esters of AO were estimated. The concentration of ketones coming from the polymer oxidation (absorption band around 1718 cm^{-1} on FTIR spectra) was also estimated using the Beer-Lambert's law with a molar extinction coefficient of 300 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [16,26]. These concentrations were plotted versus ageing time, for all the three temperatures under investigation, as shown in **Figure 10**. It can be observed

that both sulphides and ester functions of AO deplete with ageing time. However, it is noteworthy that, when OIT becomes relatively low (< 20 min at $195\text{ }^{\circ}\text{C}$), ketones coming from the polymer oxidation start to be detected by FTIR spectroscopy and their concentration immediately increases. This is particularly significant for the highest ageing temperature under study ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$). As for linear PE [23], the thermal oxidation of pure Si-XLPE leads to the formation of a wide variety of carbonyl products which can be, in a first approach, separated into two groups: on one side, carboxylic acids and ketones of which the IR absorption bands are typically ranged between 1700 and 1720 cm^{-1} , and on the other side, aldehydes and esters for which they are rather located between 1733 and 1741 cm^{-1} . The contribution of these two latter is hence added to the contribution of esters from AO in the IR absorption band at 1740 cm^{-1} , thus explaining why the global apparent concentration of esters reaches a final value which is a quite high compared to sulphides concentration and OIT (as shown in **Figure 10**).

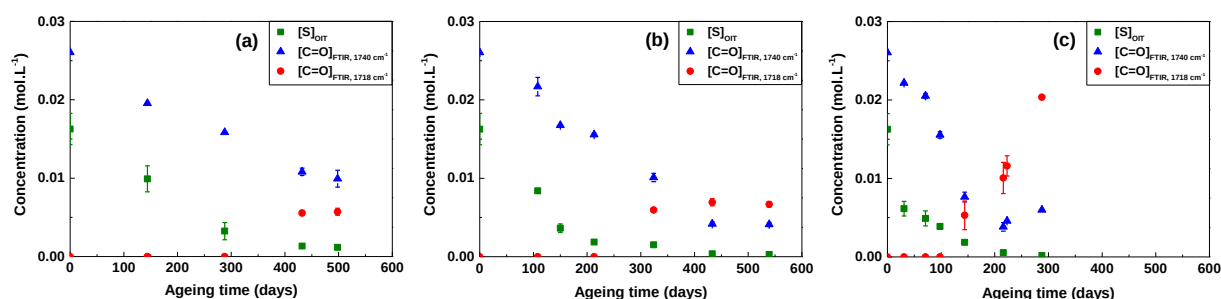


Figure 10: Concentration changes of sulphides of AO (■) (determined by OIT measurements), esters of AO (▲), and carbonyls from the polymer oxidation (●) (both determined by FTIR spectroscopy respectively at 1741 cm^{-1} and 1718 cm^{-1}) for a Si-XLPE sample stabilised with 1 wt% of DSTDP during its thermal exposure in air at: (a) $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (c) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

At this final stage, and for the three temperatures under investigation, OIT is not zero (see **Table 2**) and the concentration of oxidation products is still relatively low (typically about 10^{-3} - $10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$). In addition, as mentioned before, no significant modification of the polymer crystallinity (using DSC under N_2) was detected, contrarily to the unstabilised Si-XLPE. Thus, these results suggest that the polymer oxidation is starting although few AO are still present in the material, which seems to indicate a heterogeneous oxidation of the polymer matrix.

3.3. Kinetic study of the antioxidant consumption during thermal ageing

The AO depletion can be expressed as the contribution of the AO physical loss and chemical consumption. According to Calvert and Billingham [27], in the case of sufficiently thin polymer films, the physical loss is only due to evaporation, of which the corresponding rate is proportional to AO concentration. Concerning the chemical consumption, the main acting mechanism can be summarized by the single bimolecular reaction:



The resulting balance equation is:

$$\frac{d[AO]}{dt} = -K[AO] - k_d[AO][POOH] \quad (\text{Equation 5})$$

Where K is the evaporation constant and k_d the rate constant of the chemical consumption of AO.

As shown in **Appendix A**, **Equation (5)** can be transformed in a more adequate form, which can be integrated with respect to time provided that the hydroperoxide concentration does not vary much and remains almost equal to its initial value $[POOH]_0$ (i.e. at low conversion ratios). It finally comes:

$$[AO] = [AO]_0 \exp[-(K + k_d[POOH])t] \quad (\text{Equation 6})$$

Where $[AO]_0$ is the initial concentration of AO.

Two different methods can be used to identify the kinetic parameters of Eq. 6. As explained in Appendix A, the most popular method only focuses on the slope at the origin of the depletion curve of AO. But, in this case, it is difficult to access the exact value of each parameter, in particular, the rate constant k_d , which cannot be separated from the initial concentration of hydroperoxides $[POOH]_0$. That is the reason why it was preferred to use a new identification method based on the shape of the depletion curve of AO at low conversion ratios. According to this new method:

$$[AO] = [AO]_0 \exp \left[- (K + k_d[POOH]_0)t + \frac{k_d^2}{2} [POOH]_0 [AO]_0 t^2 \right] \quad (\text{Equation 7})$$

Equation (7) can be simplified into **Equation (8)** if performing a limited development of the exponential function when the ageing time t tends towards zero:

$$[AO] = [AO]_0 \left[1 - (K + k_d[POOH]_0)t + \frac{k_d^2}{2} [POOH]_0 [AO]_0 t^2 \right] \quad (\text{Equation 8})$$

$$\text{i.e. } \frac{[AO] - [AO]_0}{[AO]_0} = -Kt - k_d[POOH]_0 t + \frac{k_d^2}{2} [POOH]_0 [AO]_0 t^2 \quad (\text{Equation 9})$$

Remind that the sulphide is the reactive function of AO, whereas the ester is an inactive group which is present in both the reacted and unreacted AO. It can thus reasonably be assumed that the decrease of the ester concentration observed in **Figure 10** is essentially due to AO physical loss through evaporation, while the decrease of OIT is attributed to both the chemical consumption and physical loss of AO. **Figure 11a** shows the kinetic curves of the

residual ester concentration for the three temperatures under investigation, of which the slopes at the origin give access to the evaporation constant K . First of all, these values of K were compared with the values of the diffusion coefficient D , calculated using Arrhenius parameters reported by Moisan for the same AO molecule but in linear PE [12]. It was checked that, at the three temperatures under investigation, the physical loss is indeed controlled by evaporation. According to Calvert and Billingham [27], if the value of the ratio ϕ (defined in **Equation (10)**) is lower than 0.6, the physical loss can be considered to be evaporation-controlled. In contrast, if this ratio is higher than 10, the physical loss is diffusion-controlled.

$$\phi = \frac{K \times e}{D} \quad (\text{Equation 10})$$

Where K is the evaporation constant (expressed in s^{-1}), e is the sample thickness (m), and D the coefficient of AO diffusion ($m^2.s^{-1}$).

The values of K , D and ϕ are reported in **Table 3**. As shown, the ratio ϕ is typically ranged between 0.1 and 0.2, depending on the temperature under study. However, it should be mentioned that values of D were obtained from literature data for DSTDP in a linear PE, which might slightly differ in case of a Si-XLPE, due to possible different interactions between AO molecules and the polymer matrix.

Table 3: Values of the evaporation constant K , diffusion coefficient D , and dimensionless parameter ϕ at 87 °C, 110 °C, and 130 °C.

T (°C)	K (s ⁻¹)	D (m ² .s ⁻¹)	ϕ
87	$(8.0 \pm 0.7) \times 10^{-9}$	2.1×10^{-11}	0.19
110	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	7.6×10^{-11}	0.07
130	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-8}$	2.0×10^{-10}	0.05

The values of K were then compared with the few evaporation data reported in the literature for the same AO molecule but in linear PE. In particular, Richaud et al. [16] found an evaporation constant of about $2 \times 10^{-7} s^{-1}$ at 110 °C, which is one decade higher than the value determined in the present study. In a first approach, this gap could be explained by a difference in polarity between the two polymer matrices. Indeed, it must not be forgotten that Si-XLPE contains low concentrations of polar functions such as silanols (Si-OH), which might strongly interact (*via* H-bonding) with AO. But, it should also be emphasized that, in their study, Richaud et al. assigned the totality of the AO depletion to physical loss. As it will be seen later, a minor part of this AO depletion is also due to chemical consumption, and the importance of this part can be considerably reinforced if increasing the initial concentration of POOH (see **Equation (9)**). Therefore, it cannot be excluded that the samples studied by Richaud et al. contained an initial concentration of POOH much higher than our samples.

The same kinetic curves were plotted in **Figure 11b** for the sulphide concentration (i.e. the concentration of the reactive function of AO) estimated by OIT measurements. Indeed, as the sulphide is either physically lost by evaporation or consumed by the chemical reaction (reduction of hydroperoxides), these curves show the global kinetics of AO depletion (physical loss + chemical consumption). Thus, the difference between the results obtained by OIT measurements and FTIR spectroscopy gives access to the kinetic curves of chemical consumption of AO shown in **Figure 12**.

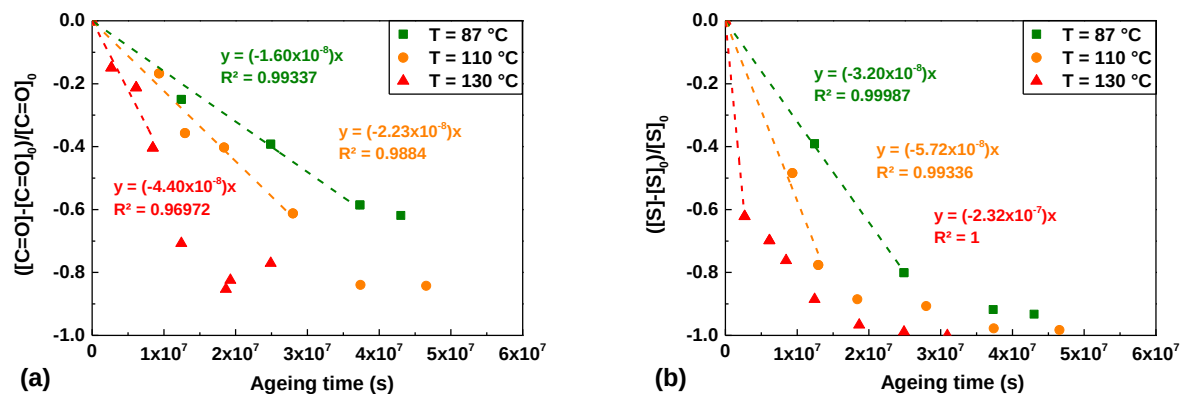


Figure 11: Kinetic curves in air at 87 °C (■), 110 °C (●), and 130 °C (▲) of AO depletion in a Si-XLPE sample stabilised with 1 wt% of DSTDP. (a) Esters and (b) Sulphides. The dashed lines give access to the linear equations of the slopes at the origin.

As explained in **Appendix A**, the slope at the origin and the subsequent positive curvature of the kinetic curves of chemical consumption of AO give access to the second (i.e. $k_d [POOH]_0$) and last terms ($\frac{1}{2} k_d^2 [POOH]_0 [AO]_0$) in **Equation (8)**, respectively. **Figure 12** shows the kinetic modelling of these curves at low conversion ratios by **Equation (9)**. All these results have been compiled in **Table 2**.

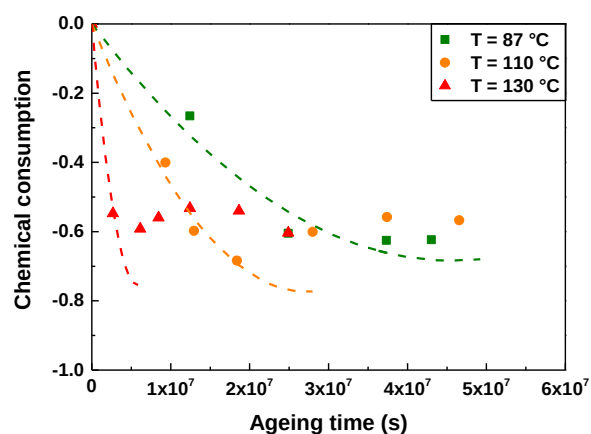


Figure 12: Kinetic curves in air at 87 °C (■), 110 °C (●), and 130 °C (▲) of the chemical consumption of AO in a Si-XLPE sample stabilised with 1 wt% of DSTDP. The dashed lines follow the kinetic modelling at low conversion ratios with Eq. (9).

Knowing the initial concentration of AO, the values of k_d and $[\text{POOH}]_0$ were then easily deduced from the two following quantities: $k_d[\text{POOH}]_0$ and $k_d^2[\text{POOH}]_0$. Their respective values are also reported in **Table 4**.

Table 4: Estimation of the kinetic parameters of the DSTDP depletion in Si-XLPE.

T (°C)	Method of determination					
	Slope at the origin			Curvature	–	
	FTIR (Esters)	OIT	OIT - FTIR	OIT - FTIR	–	
	K (s ⁻¹)	K + $k_d[\text{POOH}]_0$ (s ⁻¹)	$k_d[\text{POOH}]_0$ (s ⁻¹)	$\frac{1}{2} k_d^2[\text{POOH}]_0$ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	k_d (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	$[\text{POOH}]_0$ (mol.L ⁻¹)
87	$(8.0 \pm 0.7) \times 10^{-9}$	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	4.7×10^{-14}	1.6×10^{-6}	1.9×10^{-2}
110	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	$(5.7 \pm 0.3) \times 10^{-8}$	$(4.5 \pm 0.1) \times 10^{-8}$	1.5×10^{-13}	2.6×10^{-6}	2.2×10^{-2}
130	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-8}$	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	3.2×10^{-12}	1.2×10^{-5}	2.1×10^{-2}

According to literature, $[\text{POOH}]_0$ would typically be ranged between 10^{-5} mol.L⁻¹ and 10^{-1} mol.L⁻¹ for linear PE [28–30]. Indeed, $[\text{POOH}]_0$ depends both on the purity (i.e. presence of structural irregularities, catalytic residues, storage antioxidants, etc.) and pre-oxidation level of the samples under consideration. Typical values chosen for kinetic modelling are ranged between 9×10^{-3} mol.L⁻¹ and 5×10^{-2} mol.L⁻¹ [31–34]. Although very close to the detection threshold of the physico-chemical techniques commonly used for POOH titration (estimated around 10^{-3} mol.L⁻¹ for DSC, and 10^{-2} mol.L⁻¹ for FTIR spectroscopy and iodometry [35]), these values are often confirmed experimentally [35,36]. From this rapid literature survey, it can be concluded that the $[\text{POOH}]_0$ values determined with **Equation (9)** in this study are quite realistic: $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, that gives a great confidence in the k_d values deduced therefrom.

The temperature dependences of the evaporation constant K and the rate constant k_d of the chemical consumption of AO in the temperature range under investigation (typically between 87 °C and 130 °C) are shown in **Figure 13**.

Although some deviation can be noted (especially for k_d), these two behaviours were modelled in a first approach with the usual Arrhenius law. As a reminder, for a given kinetic parameter **P**, this law can be expressed as follows:

$$P = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation 11})$$

Where f_0 is the pre-exponential factor (in the same unit as P), E_a the activation energy (J.mol⁻¹), **R** the universal gas constant ($R = 8.314$ J.mol⁻¹.K⁻¹), and **T** the absolute temperature (K).

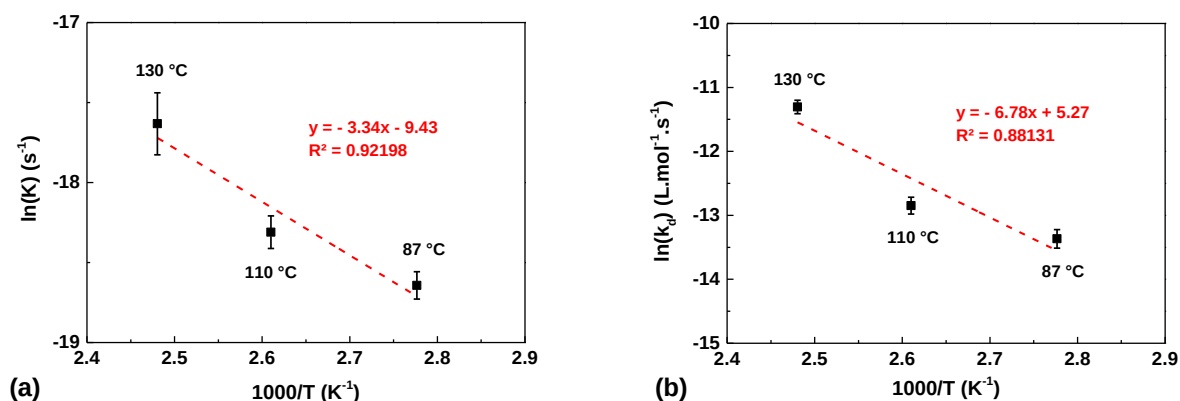


Figure 13: Temperature dependences of (a) the evaporation constant and (b) the rate constant of the chemical consumption of AO between 87 °C and 130 °C for DSTDP in Si-XLPE.

The general idea was not to describe precisely the temperature dependence of these two parameters, but to determine their Arrhenius parameters in order to compare them with the few data available in the literature. Their corresponding values are compiled in **Table 5**. The activation energy obtained for k_d seems to be quite consistent with the value of 44 kJ.mol⁻¹ reported by Colin et al. [37] for the stabilisation by sulphide of an sulphur-vulcanized EPDM rubber. Unfortunately, to our knowledge, there is no information on the Arrhenius parameters of K in the literature.

Table 5: Arrhenius parameters for the DSTDP depletion in Si-XLPE.

Constants	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\ln(f_0)$
K	28 ± 8	$-9 \pm 3 \text{ s}^{-1}$
k_d	56 ± 21	$5 \pm 7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

One reason why the usual Arrhenius law seems not to work very well here could be due to the forgetting of an additional chemical or physical phenomenon in the temperature range under investigation. First of all, it should be recalled that, in this study, the stabilisation reaction was approximated by a single bimolecular step whereas, in the literature, it has been shown that the reaction products of sulphides (e.g. sulfoxides S=O) can also reduce hydroperoxides in subsequent stabilisation steps [7,8,37]. It cannot be excluded that these new stabilization events are differently thermo-activated which could explain the behavioral deviation from the Arrhenius law.

Moreover, it should be pointed out that the melting temperature of Si-XLPE (114 °C) is located almost in the center of the temperature range under investigation. For an electron-beam irradiation cross-linked polyethylene (XLPE), Langlois et al. [38] observed a jump of about half a decade for the pre-exponential factor around the melting temperature (130 °C) in the Arrhenius diagram of the oxidation induction time. Thus, the increase in molecular mobility when crossing a thermodynamic transition such as the melting, could also explain the

behavioral deviation from the Arrhenius law. However, such a discontinuity is relatively subtle and thus, can be hidden by the wider scattering of experimental data in PE compilations [30].

At this stage of the investigations, it is certain that too few data have been acquired to accurately assess the extent of the discontinuity and conclude on the validity of the Arrhenius law for describing the experimental results of **Figure 13**. Additional experiments should be performed at intermediate temperatures, but also in a much wider temperature range.

4. Conclusion

The depletion of a thiodipropionate in a Si-XPLE matrix was investigated in air between 87 and 130 °C using two complementary physico-chemical techniques: FTIR spectroscopy and DSC under O₂. It appeared that this depletion is the result of two contributions: physical loss and chemical consumption (by the stabilisation reactions). Physical loss is by far the main depletion mechanism and it is evaporation-controlled. The corresponding evaporation constant appeared to be one decade lower than in a linear PE presumably due to the higher polarity of the Si-XLPE matrix, thus inducing a reduction in the evaporation rate of AO. However, this hypothesis would imply that the two PE materials contain almost the same initial concentration of POOH, which cannot be demonstrated due to the lack of data for linear PE. Nonetheless, this study highlighted the insufficient amount of data available in the literature on the evaporation of thiodipropionate antioxidants, compared to phenolic antioxidants [39–42].

The small contribution of the chemical reaction was also estimated using a new kinetic equation established at low conversion ratios of the stabilisation reaction. The corresponding rate constant and the initial concentration of POOH were determined separately from the slope at the origin and the subsequent positive curvature of the depletion curve of AO. The activation energy of this rate constant was found to be relatively close to the few values reported in the literature. However, this value must be considered with caution due to the limited amount of data acquired in this study but also available in the literature, which does not allow checking the validity of Arrhenius law. Furthermore, in a first approach, a single bimolecular reaction was considered for the stabilisation process although it has been shown, in the literature, that the reaction products of sulphides (e.g. sulfoxides S=O) can also reduce hydroperoxides in subsequent stabilisation steps [7,8,37]. In future work, it would thus be interesting to take into account the additional contribution of sulfoxides (S=O) in the stabilisation scheme.

As the thermal ageing proceeds, although few AO are still present in the material, some carbonyls coming from the polymer oxidation were detected by FTIR spectroscopy. As their concentration is relatively low (typically $\approx 10^{-2}$ mol.L⁻¹) at the three temperatures under investigation, it can reasonably be considered that the polymer oxidation has not really started

yet. Indeed, for the pure Si-XLPE, an induction period is clearly observed before the auto-acceleration of oxidation (e.g. about 240 days at 110 °C). However, in the case of the stabilised Si-XLPE, the duration of the induction period after the total AO depletion is an open question. Will the material behave like a virgin or pre-degraded polymer matrix? Additional analyses after longer ageing durations are in progress to answer this question.

Appendix A. Detailed presentation of the kinetic model and identification of its different parameters

The AO depletion can be expressed as the contribution of the AO physical loss and chemical consumption. According to Calvert and Billingham [27], in the case of sufficiently thin polymer films, the physical loss is only due to evaporation, of which the corresponding rate is proportional to AO concentration. Concerning the chemical consumption, the main acting mechanism can be summarized by a single bimolecular reaction:



The resulting balance equation is:

$$\frac{d[\text{AO}]}{dt} = -K[\text{AO}] - k_d[\text{AO}][\text{POOH}] \quad (\text{Equation A.2})$$

Where **K** is the evaporation constant and **k_d** the rate constant of the chemical consumption of AO.

Equation (A.2) can be transformed in a more adequate form to be integrated with respect to time provided that the hydroperoxide concentration does not vary much and remains almost equal to its initial value [POOH]₀ (i.e. at low conversion ratios). Thus, it can be written:

$$\frac{d[\text{AO}]}{[\text{AO}]} = -(K + k_d[\text{POOH}])dt \quad (\text{Equation A.3})$$

whose integration between 0 and t leads to:

$$\ln\left(\frac{[\text{AO}]}{[\text{AO}]_0}\right) = -(K + k_d[\text{POOH}])t \quad (\text{Equation A.4})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{AO}] = [\text{AO}]_0 \exp[-(K + k_d[\text{POOH}])t] \quad (\text{Equation A.5})$$

Where **[AO]₀** is the initial concentration of AO.

The most popular method [16] for identifying the model parameters focuses on the slope at the origin of the depletion curve of AO. Indeed, **Equation (A.5)** can be linearized with a limited development of the exponential function when the ageing time t tends towards zero. It comes:

$$[\text{AO}] = [\text{AO}]_0 [1 - (K + k_d[\text{POOH}]_0)t] \quad (\text{Equation A.6})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{[\text{AO}] - [\text{AO}]_0}{[\text{AO}]_0} = -Kt - k_d[\text{POOH}]_0 t \quad (\text{Equation A.7})$$

As OIT is related to AO concentration, the existence of this initial straight-line can be checked by DSC under a pure O₂ flow. However, it is necessary to decouple the contributions of AO evaporation and chemical consumption to access the respective values of the model parameters.

Remember that the sulphide is the reactive function of AO, whereas ester is an inactive group which is present in both the reacted and unreacted AO. Thus, the monitoring of the ester depletion by FTIR spectroscopy gives direct access to the contribution of AO evaporation (first term in **Equation (A.7)**) and therefore, to the value of the corresponding evaporation constant K. Remember also that Irganox PS802 contains only one sulphide function, but owns two ester groups. Thus, for esters, the evaporation kinetics must be written:

$$\frac{[\text{C=O}] - [\text{C=O}]_0}{[\text{C=O}]_0} = -2Kt \quad (\text{Equation A.8})$$

Where $[\text{C=O}]_0$ is the initial concentration of esters.

The contribution of the chemical consumption of AO (second term) can then be simply deduced from **Equation (A.7)**. However, this first identification method presents as main drawback of not giving access to the exact value of the rate constant of the chemical consumption k_d . Indeed, this latter cannot be separated from the initial concentration of hydroperoxides $[\text{POOH}]_0$.

The new method proposed for accessing all the model parameters is described below. It is not limited to the slope at the origin, but it rather focuses on the general shape of the depletion curve of AO at low conversion ratios, i.e. typically for: $1 \geq [\text{AO}] / [\text{AO}]_0 > 1/2$. To reach this goal, let us assume that the POOH concentration is a linear function of ageing time, as shown in **Figure A.1**:

$$\frac{[\text{POOH}]}{[\text{POOH}]_0} = 1 - \frac{t}{t_c} \quad (\text{Equation A.9})$$

Where t_c is the characteristic time of the POOH consumption.

Although it is the simplest hypothesis, it is totally realistic at low conversion ratios. According to **Equation (A.1)**, the slope of this straight-line is given by:

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -k_d[\text{AO}]_0[\text{POOH}]_0 \quad (\text{Equation A.10})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{d[\text{POOH}]}{[\text{POOH}]_0} = -k_d[\text{AO}]_0 dt \quad (\text{Equation A.11})$$

whose integration between 0 and t gives:

$$\frac{[\text{POOH}]}{[\text{POOH}]_0} = 1 - k_d[\text{AO}]_0 t \quad (\text{Equation A.12})$$

The expression of the characteristic time t_c is obtained by equalizing **Equation (A.9)** and **Equation (A.12)**:

$$t_c = \frac{1}{k_d[\text{AO}]_0} \quad (\text{Equation A.13})$$

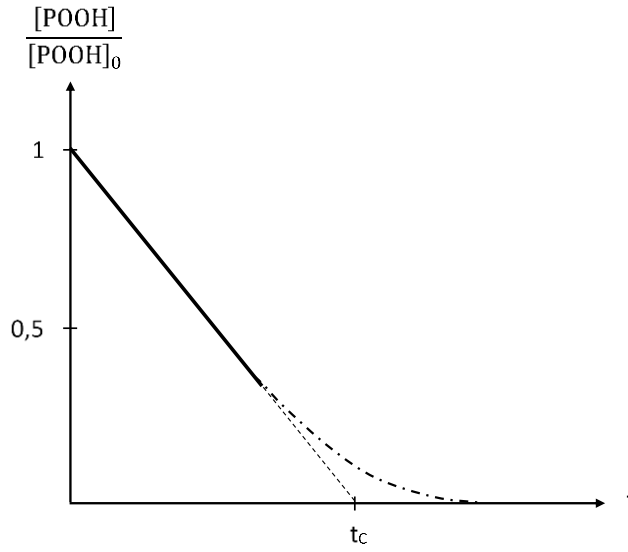


Figure A.1. Schematization of the changes in POOH concentration during the stabilization stage. The initial solid straight-line corresponds to the changes at low conversion ratios described by Equation (A.9), whereas the subsequent dashed curve shows the deviation to this linear behavior for higher conversion ratios.

The introduction of **Equation (A.12)** into **Equation (A.2)** leads finally to:

$$[\text{AO}] = [\text{AO}]_0 \exp \left[-(K + k_d[\text{POOH}]_0)t + \frac{k_d^2}{2} [\text{POOH}]_0 [\text{AO}]_0 t^2 \right] \quad (\text{Equation A.14})$$

whose subsequent linearization gives:

$$[\text{AO}] = [\text{AO}]_0 \left[1 - (K + k_d[\text{POOH}]_0)t + \frac{k_d^2}{2} [\text{POOH}]_0 [\text{AO}]_0 t^2 \right] \quad (\text{Equation A.15})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{[\text{AO}] - [\text{AO}]_0}{[\text{AO}]_0} = -Kt - k_d[\text{POOH}]_0 t + \frac{k_d^2}{2} [\text{POOH}]_0 [\text{AO}]_0 t^2 \quad (\text{Equation A.16})$$

As expected, any POOH consumption induces a slight slowdown in the consumption kinetics of AO from the low conversion ratios, as shown in **Figure A.2**. This reduction in slope is accounted for the last term in **Equation (A.16)**, which can be determined by fitting the kinetic curves of chemical consumption of AO. As already explained, these curves can be obtained by removing the contribution of AO evaporation (determined by monitoring the ester depletion by FTIR spectroscopy) from the AO depletion (determined by measuring OIT by DSC under a pure O₂ flow). Knowing the initial concentration of AO, the values of k_d and $[POOH]_0$ can be then easily deduced from the two following quantities: $k_d [POOH]_0$ and $k_d^2 [POOH]_0$.

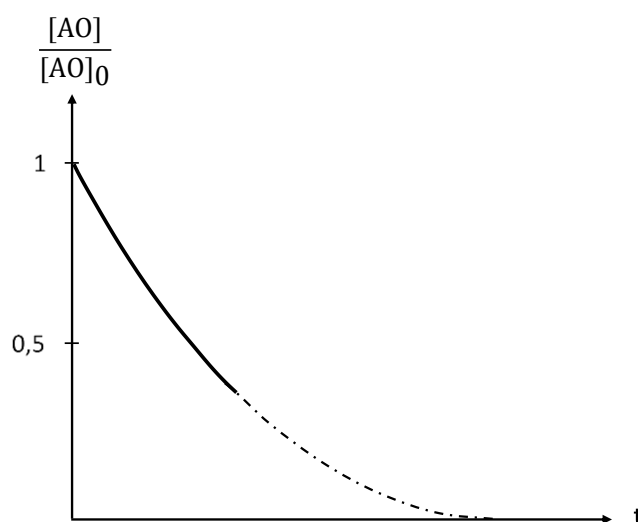


Figure A.2. Schematization of the changes in AO concentration due to the chemical consumption of AO during the stabilisation stage. The initial solid curve corresponds to the changes at low conversion ratios described by Equation (A.16), whereas the subsequent dashed curve shows the expected changes at higher conversion ratios.

Acknowledgments



The TeaM Cables project leading to this application has received funding from the Euratom research and training program 2014-2018 under grant agreement No 755183.

References

- [1] I. A. E. Agency, Management of life cycle and ageing at nuclear power plants, (2004).
- [2] S.V. Suraci, D. Fabiani, A. Xu, S. Roland, X. Colin, Ageing Assessment of XLPE LV Cables for Nuclear Applications Through Physico-Chemical and Electrical Measurements, *IEEE Access*. 8 (2020) 27086–27096.
- [3] J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin, R. Dickie, Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives, Springer Science & Business Media, 2008.
- [4] T. Seguchi, K. Tamura, A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, Mechanism of antioxidant interaction on polymer oxidation by thermal and radiation ageing, *Radiation Physics and Chemistry*. 81 (2012) 1747–1751.
- [5] S. Al-Malaika, S. Riasat, C. Lewucha, Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 145 (2017) 11–24.
- [6] S. Al-Malaika, Perspectives in Stabilisation of Polyolefins, in: A.-C. Albertsson (Ed.), Long Term Properties of Polyolefins, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 121–150.
- [7] L. Bateman, K.R. Hargrave, E.K. Rideal, Oxidation of organic sulphides. I. Interaction of cyclohexyl methyl sulphide with hydroperoxides in alcohols, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 224 (1954) 389–398.
- [8] L. Bateman, K.R. Hargrave, E.K. Rideal, Oxidation of organic sulphides - II. Interaction of cyclohexyl methyl sulphide with hydroperoxides in hydrocarbons, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 224 (1954) 399–411.
- [9] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publications, 2009.
- [10] E. Richaud, J. Verdu, Vieillessement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation, *Techniques de l'ingénieur*. (2012).
- [11] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène-I: Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [13] J.Y. Moisan, R. Lever, Diffusion des additifs du polyéthylène-V: Influence sur le vieillissement du polymère, *European Polymer Journal*. 18 (1982) 407–411.
- [14] J.Y. Moisan, Solubilité des additifs du polyéthylène: Méthodes et résultats, *European Polymer Journal*. 19 (1983) 1127–1130.
- [15] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering & Science*. 13 (1973) 435–439.
- [16] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 2004–2014.
- [17] TeaM Cables, D2.2: Specifications of tests - accelerated ageing protocol, test strategy, (2018).
- [18] 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.
- [19] A. Wypych, G. Wypych, *Databook of Antioxidants*, Elsevier, 2020.
- [20] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 34 (1998) 1301–1315.
- [21] K. Sirisinha, S. Chindist, Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polymer Testing*. 25 (2006) 518–526.
- [22] D20 Committee, Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, 2019.
- [23] 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.
- [24] E. Kramer, J. Koppelman, Thermo-oxidative degradation of polyolefins observed by isothermal long-term DTA, *Polymer Engineering & Science*. 27 (1987) 945–954.
- [25] J.R. Pauquet, R.V. Todesco, W.O. Drake, Limitations and applications of oxidative induction time (OIT) to quality control of polyolefins, 42nd International Wire & Cable Symposium. (1993) 77–86.
- [26] F.M. Rugg, J.J. Smith, R.C. Bacon, Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation, *Journal of Polymer Science*. 13 (1954) 535–547.

- [27] P.D. Calvert, N.C. Billingham, Loss of additives from polymers: A theoretical model, *Journal of Applied Polymer Science*. 24 (1979) 357–370.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] E. Richaud, L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Rôle des hydroperoxydes dans le vieillissement oxydant des matériaux polymères, *Mater. Tech.* 96 (2008) 27–42.
- [32] 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.
- [33] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects, *Polymer Engineering & Science*. 49 (2009) 1429–1437.
- [34] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction, *Polymer Engineering & Science*. 49 (2009) 1642–1652.
- [35] M.D. Cruz, L.V. Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *Journal of Applied Polymer Science*. 133 (2016) 43287.
- [36] J. Huang, W. Minne, R. Drozdak, G. Recher, P.Y. Le Gac, E. Richaud, Thermal oxidation of poly(Dicyclopentadiene) – Decomposition of hydroperoxides, *Polymer Degradation and Stability*. 174 (2020) 109102.
- [37] X. Colin, M.B. Hassine, M. Nait-Abelaziz, Chemo-mechanical model for predicting the lifetime of EPDM rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*. 92 (2019) 722–748.
- [38] 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.
- [39] S. Matsumoto, Behavior of antioxidant in polyethylene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 21 (1983) 557–564.
- [40] M. Seker, S. Tercan, Kinetics of Polyphenol Losses and Antioxidant Activity of Extracts from Olive Cake During Evaporation, *International Journal of Food Properties*. 15 (2012) 438–449.
- [41] L. Campanella, A. Nuccilli, M. Tomassetti, S. Vecchio, Biosensor analysis for the kinetic study of polyphenols deterioration during the forced thermal oxidation of extra-virgin olive oil, *Talanta*. 74 (2008) 1287–1298.
- [42] X. Colin, J. Verdu, B. Rabaud, Stabilizer thickness profiles in polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by bleach, *Polymer Engineering & Science*. 51 (2011) 1541–1549.

Chapitre V : Vieillissement thermo-oxydant du Si-XLPE stabilisé l'antioxydant phénolique

Ce chapitre vise à étudier le vieillissement thermique sous air du Si-XLPE stabilisé avec 2,1 wt% d'Irganox 1076 (phénol encombré). Pour ce matériau, comme nous l'avons vu dans le **Chapitre II**, la concentration en antioxydant (AO) est supérieure à la concentration seuil déterminée dans le **Chapitre III**. Nous nous situons donc dans le cas d'une distribution « hétérogène », où une proportion non négligeable des AO se trouve initialement sous forme de cristaux exsudés en surface.

Comme lors de l'étude de la stabilisation par l'AO thiodipropionate, cette étude est réalisée à travers le vieillissement thermique sous air entre 87 et 130 °C du matériau ; et le suivi de la disparition des AO sera également effectué à travers la méthodologie expérimentale préétablie dans le **Chapitre III**. Pour cette étude, qui aborde le cas plus complexe d'une stabilisation dans le cas d'une distribution en AO « hétérogène », la thermo-oxydation à 130 °C de matériaux modèles additionnels sera également étudiée en parallèle : l'Irganox 1076 cristallin pur (poudre commerciale) et un Si-XLPE stabilisé avec une concentration en Irganox 1076 inférieure à 0,9 wt% (i.e. cas « homogène »). Ces matériaux complémentaires permettront ainsi d'étudier à la fois le comportement de la phase cristalline d'AO, mais aussi celui des AO dissous, au cours du vieillissement thermo-oxydant.

A travers l'étude de la poudre commerciale d'AO, la thermo-oxydation de la phase cristalline d'AO sera étudiée, permettant notamment l'identification de certains produits d'oxydation de l'AO, comme des quinones methides et des hydroxycinnamates. L'étude du Si-XLPE stabilisé avec 0,6 wt%, permettra quant à elle, d'évaluer le comportement des AO dissous au cours de la thermo-oxydation du matériau, et en particulier la consommation chimique et perte physique des AO. Nous verrons alors que des comportements similaires peuvent être observés pour l'échantillon stabilisé avec un excès d'AO et celui ne contenant que des AO dissous ; et que les AO initialement excédentaires semblent bien participer efficacement à la stabilisation du polymère durant le vieillissement thermo-oxydant du matériau.

Ce chapitre est composé d'un article soumis au journal « Polymer Degradation and Stability » avant l'envoi du manuscrit de thèse aux rapporteurs.

Article 4 : “Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®”

Anne XU, Sébastien ROLAND, Xavier COLIN

*PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University,
151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris (France)*

Abstract

This work focuses on the thermal ageing in air of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of phenolic antioxidant (Irganox 1076®) in the temperature range between 87 °C and 130 °C. In such case, it was shown in previous works that the antioxidant is present in two physical states: dissolved in the polymer matrix and exuded at the sample surface under the form of crystals. The purpose was, in particular, to investigate the role of an antioxidant excess in the stabilisation process of the polymer. On this purpose, the pure antioxidant crystals (i.e. the commercial powder) and a polymer sample stabilised with only dissolved antioxidants (i.e. in a concentration lower than the solubility threshold) were investigated at 130 °C to isolate and elucidate the thermal ageing behaviour of each antioxidant phase. For all the three studied samples, quinone methides and cinnamates species were formed through the chemical consumption of antioxidants. For both stabilised samples (with an excess, or not, of antioxidants), similar behaviours were observed in term of antioxidant depletion. In particular, it was shown that although some chemical consumption was also detected, the initial antioxidant depletion was essentially due to its physical loss through evaporation. In addition, in both cases, the polymer oxidation was observed after the almost total depletion of antioxidants and without any additional oxidation induction period. The comparison of the oxidation induction periods obtained at 130 °C for these two samples showed that the antioxidant excess efficiently participates to polymer stabilisation during its thermal ageing, which could be due to a further solubilisation of the antioxidants during the thermal exposure.

Keywords: *Silane-crosslinked polyethylene, thermal ageing, stabilisation, Irganox 1076®, phenolic antioxidant, heterogeneous distribution, physical loss, exudation, chemical consumption.*

1. Introduction

Crosslinked low density polyethylene (XLPE) is one of the most widely used polymers for the insulation of electrical cables in the reactor buildings of nuclear power plants (NPP). In this

type of application, XLPE is subjected to the combined effects of irradiation and temperature. Under normal service conditions, the dose rate is typically ranged between 10^{-2} and 10^{-1} Gy.h⁻¹ and the temperature is about 30-50 °C. However, under severe accidental conditions, e.g. in the event of a loss of primary coolant accident, the dose rate and the temperature can rise up to 10^5 Gy.h⁻¹ and 150 °C, respectively [1]. In order to guarantee the control and safety of NPP under both normal and accidental conditions, it is hence crucial to check the long-term resistance to radio-thermal ageing of XLPE insulation.

As any hydrocarbon polymer, XLPE is sensitive to radical chain oxidation which, in a nuclear environment, can be initiated both by ionizing radiations [2–5] and temperature [6–10]. In fact, oxidative degradation is susceptible to occur at all stages of the polymer lifecycle (from its synthesis up to its in-service use, including its processing) and results into irreversible modifications of the polymer chemical composition, leading, more or less directly, to a loss of the polymer macroscopic properties. In particular, it is often considered that the loss of insulating properties is due both to the formation of more polar species (i.e. oxidation products) and the increase in water absorption [11,12]. In contrast, mechanical embrittlement results essentially from chain scissions and chemicrystallisation phenomenon [13,14].

In order to protect the polymers against oxidative degradation and ensure their long-term stability, a low concentration of antioxidants (AO) is generally incorporated into polymers during the first steps of their processing operation. Different types of AO exist, which mainly differ from their general chemical structure and their stabilisation mechanism. Two main types of AO are commonly used for NPP applications [15–17]: free radicals scavengers (also often called primary AO), and hydroperoxides decomposers. Among the primary AO, hindered phenols, such as octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, well-known as Irganox 1076®, have long been known to be effective against thermal oxidation in polyolefins in a large temperature range [18–22]. Their stabilisation mechanism stems from the H-donor character of the phenol function of the AO, i.e. its great facility to give up its H atom to a free radical, which induces the termination of peroxy radicals (POO°) generated by the polymer oxidation reaction [18,23–26], as shown in **Figure 1**.

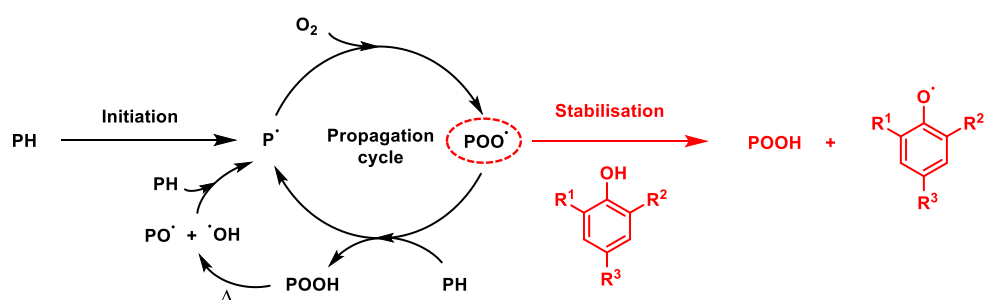


Figure 1: Simplified mechanistic scheme for the radio-thermal oxidation of a polyolefin stabilised by a hindered phenol antioxidant [18,23–26].

However, due to their significant difference in polarity, the solubility of hindered phenols in polyolefins is generally low, typically less than 1 wt% in polyethylene (PE) [17,27,28]. Due to this limited solubility, an oversaturation can easily occur in industrially formulated polyolefins. In fact, AO are generally incorporated into polymers during the processing operation at high temperatures in melt state, i.e. in conditions where AO are usually highly soluble in polymers. However, during cooling, as the polymer crystallises and the AO solubility in the amorphous phase decreases with temperature, the polymer can rapidly become supersaturated in AO, leading to several phenomena such as a phase separation of AO from the polymer matrix, and the exudation and blooming of AO at the sample surface [29–32].

In our previous studies on a PE-based material stabilised with different concentrations of Irganox 1076® [29,33], a phase separation was detected above a threshold concentration of AO of about 0.9 wt% (i.e. $\approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) at ambient temperature. In particular, it was shown that AO in excess were under the form of crystals and only present onto the sample surface. Thus, two different situations were distinguished depending on the AO concentration. When the AO concentration [AO] is below or equal to the threshold concentration (noted $[\text{AO}]_c$), the stabilisation is considered homogeneous because all AO are dissolved in the polymer matrix. In contrast, when [AO] is above $[\text{AO}]_c$, the stabilisation is considered heterogeneous because the polymer matrix is fully saturated with dissolved AO but, in addition, AO in excess are exuded and crystallised at the sample surface. The question that naturally arises is: do AO crystals also contribute to the polymer stabilisation under the different exposure conditions of a nuclear environment?

The present study aims at investigating the stabilisation efficiency by Irganox 1076® in a heterogeneously stabilised silane-crosslinked polyethylene (Si-XLPE) during its thermal ageing in air at three different temperatures: 87 °C, 110 °C, and 130 °C. The analyses will be performed using the same experimental methodology established in our previous publications [29,33]. Given the microstructural complexity of this material, the first stage will consist in isolating and elucidating the thermal ageing behaviour of its two constitutive phases (i.e. AO crystals and homogeneously stabilised Si-XLPE matrix) by additionally examining three model materials each in turn (as schematically represented in **Figure 10**): i) the as-received Irganox 1076® powder; ii) a Si-XLPE sample stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® (i.e. below the threshold concentration of 0.9 wt%); iii) the pure Si-XLPE matrix. This first stage is necessary not only to determine the ageing mechanisms in each phase, but also to deduce the possible additional ageing mechanisms operating in the more complex material under study. Then, the study of the thermal ageing of the heterogeneously stabilised sample will enable to check the reliability of the previous ageing mechanisms in the more complex material, and investigate the stabilising efficiency of the excessive antioxidants (crystals).

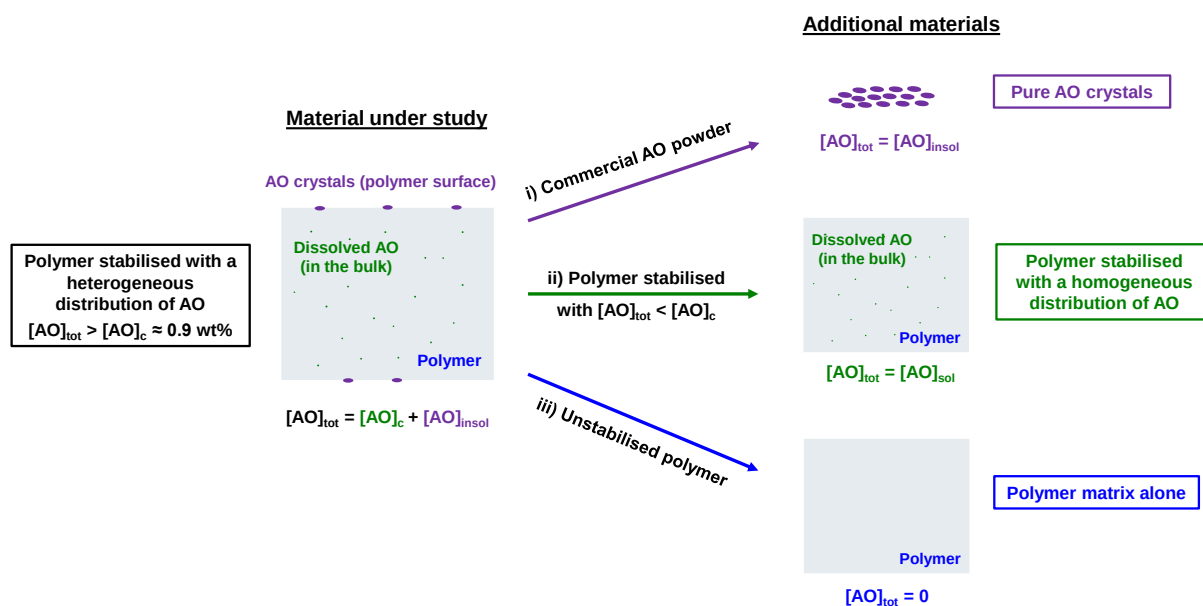


Figure 2: Schematic representation of the microstructure of the heterogeneously stabilised polymer under study and the three model materials to be additionally investigated in order to elucidate the ageing mechanisms. $[AO]_c$ corresponds to the solubility threshold of AO in the polymer matrix.

2. Materials and methods

2.1. KBr disc with Irganox 1076®

The commercial Irganox 1076® (whose chemical structure is shown in **Figure 3**) was supplied by Sigma Aldrich in the form of a white powder. It is to be mentioned that some physico-chemical characteristics of the as-received commercial powder were already determined and discussed in our previous work [29]. In particular, it was shown that its crystalline structure (i.e. form I) is the same than the AO crystals exuded at the surface of the heterogeneously stabilised samples.

The thin KBr disc was prepared by mixing 100 mg of KBr powder with 1 mg of Irganox 1076® powder. The resulting mixture was grinded into a fine powder using a mortar then compressed for 5 minutes under 4 MPa to obtain the KBr disc.

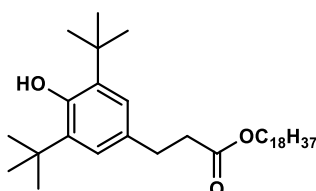


Figure 3: Chemical structure of Irganox 1076®.

2.2. *Films of silane-crosslinked polyethylene stabilised with Irganox 1076®*

Films of silane-crosslinked polyethylene (Si-XLPE) of about 600 μm thick containing about 0.6 wt% and 2.1 wt% of Irganox 1076® were gratefully provided by Nexans. These films were respectively produced by hot-compression and extrusion moulding from pellets of a linear low-density polyethylene grafted with a vinyl tri-methoxy silane (Si-g-LLDPE). The crosslinking of the polymer was performed by immersion in water at 65 °C for 48 hours. The density, crystallinity ratio and gel content of the resulting Si-XLPE are about 0.918 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 41%, and 71%, respectively.

It should be mentioned that the pellets of Si-g-LLDPE already contained a small amount of storage AO (about 0.1 wt%), mainly BHT and Irganox 1076®, prior to the addition of Irganox 1076® during the processing operation [29]. These storage AO were considered for the calculation of the total concentration of AO in the Si-XLPE films, thus inducing a slight difference between the total concentrations of ester and phenol functions.

All films were stored at ambient temperature in a desiccator containing silica gel before any physico-chemical characterization.

2.3. *Surface cleaning treatment*

The surface of the heterogeneously stabilised Si-XLPE films were gently cleaned with absorbing paper and acetone as polar solvent (supplied by Sigma-Aldrich) in order to remove all AO crystals present on their surface without changing the concentration of the AO dissolved in their bulk, as previously shown in reference [33]. Thanks to this surface cleaning, it was possible to deconvolve the physico-chemical responses of dissolved and crystallised AO.

2.4. *Ageing conditions*

All the thermal ageing experiments were performed in air-ventilated thermal ovens. The pure Irganox 1076® powder (in KBr disc) and the Si-XLPE film stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® were only thermally aged at 130 °C. In contrast, the Si-XLPE film stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® was exposed to three different temperatures of ageing: 87 °C, 110 °C, and 130 °C. It should also be mentioned that an almost pure Si-XLPE film, i.e. produced from pellets of Si-g-LLDPE without the addition of Irganox 1076®, was also aged under the same exposure conditions as a control sample.

For each ageing temperature, samples were removed regularly from ovens and cooled to room temperature in the dry atmosphere of a desiccator before being analysed by complementary physico-chemical characterisation techniques.

2.5. Fourier-Transform infrared (FTIR) spectroscopy

This technique was used to monitor the modifications of the samples chemical composition. In particular, FTIR spectroscopy was used to identify and quantify the different AO phases (dissolved or crystallised) and the oxidation products (from the AO and the polymer matrix) detected during the thermal exposure in air. For these purposes, this technique was used in two different modes: Attenuated Total Reflectance (ATR) mode and transmission mode. In fact, in ATR mode, the penetration depth of the IR radiation in PE samples is generally ranged between 0.2 and 1.3 μm , for a wavenumber typically varying from 4000 to 650 cm^{-1} [29]. Therefore, in ATR mode, mainly the surface of the polymer films is analysed. In contrast, in transmission mode, the sample is analysed throughout its whole thickness (i.e. both the surface and the bulk). With regard to the AO, in ATR mode, mainly the IR signature of the AO crystals present on the sample surface is detected, while in transmission mode, both the IR signatures of dissolved and crystallised AO can be observed.

Previous works have indeed shown that FTIR spectroscopy is a very efficient technique to identify the physical state (i.e. dissolved or crystallised) of the AO in PE-based materials [29,33], but also to distinguish the different polymorphic forms of AO crystals [29,31] as, in each case, a specific IR signature can be observed by FTIR spectroscopy. The position of the IR absorption bands of interest of the AO and their attribution, depending on the physical state or the crystalline structure of the AO, are compiled in **Table 1**.

Table 1: IR absorption bands of Irganox 1076® and their attribution [29,31,33].

Attribution	Wavenumber (cm^{-1})
In “dispersed state” (i.e. dissolved in PE)	3648-3649 (O-H of phenol)
	1740-1741 (C=O of ester)
Crystalline Form I	3639-3642 (O-H of phenol)
	1733-1736 (C=O of ester)
	1279 (C-O of ester)
Crystalline Form II	3590 (O-H of phenol)
	1723-1726 (C=O of ester)
	1288 (C-O of ester)
Crystalline Form III	3609-3612 (O-H of phenol)
	1720-1723 (C=O of ester)
	1288 (C-O of ester)

When performed in transmission mode, FTIR spectroscopy can be used to estimate the concentration of chemical species using the Beer-Lambert's law, which can be written as follows:

$$A = \epsilon \times e \times C \quad (\text{Equation 1})$$

Where **A** is the absorbance, **e** the sample thickness (cm), **C** the concentration of the absorbing species (mol.L^{-1}), and ϵ the molar extinction coefficient ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). AO in the Si-XLPE films were titrated using the FTIR calibration curves established both for the phenol and ester functions of Irganox 1076® in our previous studies [29,33]. Moreover, AO oxidation products were quantified using molar extinction coefficients from the literature. Their values will be given later in the results and discussion section.

FTIR spectra were recorded at room temperature using a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer from 4000 to 650 cm^{-1} in ATR mode, and from 4000 to 400 cm^{-1} in transmission mode, after averaging the 16 scans obtained with a minimum resolution of 4 cm^{-1} . In the case of ATR mode, the analyses were performed with a diamond/ZnSe crystal. Moreover, in order to better monitor all the chemical and physical modifications throughout thermal ageing, the FTIR spectra obtained in ATR mode were normalised with the absorbance of the CH_2 scissoring vibrations at 1472 cm^{-1} assigned to the PE crystal phase [31]. In contrast, the FTIR spectra obtained in transmission mode were only normalised with the films thickness.

2.6. *Ultraviolet spectroscopy (UV)*

This technique was used as a complementary technique of FTIR spectroscopy to monitor the AO depletion and the formation of its main oxidation products during the thermal exposure in air.

Indeed, the phenol function of Irganox 1076® can be detected around 270-280 nm, as reported in the literature [35], while its main oxidation products can be detected around 300-320 nm [36]. As for FTIR spectroscopy, the Beer-Lambert's law (**Eq. 1**) can also be applied in UV spectroscopy to quantify the chemical species. The main interest of this technique lies in the fact that the molar extinction coefficients for the AO and its oxidation products are generally higher in UV than in IR, thus allowing a better detection in UV, even at low concentrations. However, for the same reason, the UV absorption bands of interest can be more easily saturated, in particular when high concentrations are concerned. For the titration by UV spectroscopy, the molar extinction coefficients were taken from the literature. Their values will be given later in the results and discussion section.

UV spectra were recorded at room temperature using a Perkin Elmer Lambda 35 UV-Visible spectrometer from 200 to 400 nm with a scanning rate of 60 nm.min^{-1} in transmission mode.

2.7. *Differential Scanning Calorimetry under O₂ (OIT measurements)*

This technique was used to measure the oxidation induction time (OIT) at a given temperature of the stabilised Si-XLPE films throughout their thermal exposure in air, which

gives an estimation of the global concentration of active AO in PE-based materials [33,37]. Such a correlation can be written as follows:

$$\text{OIT} = K_T \times [\text{AO}] + \text{OIT}_0(T) \quad (\text{Equation 2})$$

Where K_T is a constant only depending on the temperature T and the couple {polymer matrix, AO} under consideration, $[\text{AO}]$ the concentration of the active functions of AO (here phenols), and $\text{OIT}(T)$ and $\text{OIT}_0(T)$ the values of OIT at the measurement temperature for the stabilised and non-stabilised polymer matrix, respectively. For the pure Si-XLPE matrix, OIT_0 is near zero in pure O_2 atmosphere at 205 °C.

OIT measurements were performed under a pure O_2 flow at 205 °C using TA Instrument DSC Q10 and Q20 calorimeters. This temperature was chosen in order to have an acceptable duration of experiments for both the unaged and aged samples. Samples of about 5 mg were introduced in open standard aluminium pans. The samples were first heated under pure N_2 flow ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) from room temperature to 205 °C, at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. After an isotherm segment of 5 min for temperature equilibration, the gas flow was switched from N_2 to O_2 . An isotherm at 205 °C was then performed under pure O_2 flow ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) in order to access the oxidation induction time (OIT) at this temperature. The OIT value was determined using the tangent method, which corresponds to the duration period between the introduction of the O_2 flow in the DSC cavity and the onset of the oxidation exotherm.

2.8. Differential Scanning Calorimetry under N_2 (DSC measurements)

This technique was used for detecting and quantifying the AO crystals in all samples (i.e. Irganox 1076® powder and Si-XLPE films), but also for monitoring the consequences of oxidation on the crystallinity ratio of the polymer.

In our previous studies [29,33,37], it was shown that AO crystals can also be easily detected by DSC analysis, due to the presence of their melting peak around 50 °C on the DSC thermograms. Then, knowing the melting enthalpy of AO crystals, it is possible to estimate the concentration of insoluble AO in the polymer films using the following equation:

$$[\text{AO}]_{\text{insol}} = \frac{\Delta H_{\text{m, AO, polymer}}}{\Delta H_{\infty, \text{AO}}} \times \rho_{\text{PE}} \quad (\text{Equation 3})$$

Where ρ_{PE} is the polymer density ($0.918 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), $\Delta H_{\text{m, AO, polymer}}$ the melting enthalpy of AO crystals in the polymer sample under study ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$), and $\Delta H_{\infty, \text{AO}}$ the melting enthalpy of pure AO crystal ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). As previously recalled, Irganox 1076® can undergo polymorphism, and each polymorph has specific physico-chemical properties. In particular, the melting properties of three possible crystalline forms of Irganox 1076® are compiled in **Table 2** [29,31,38].

Table 2: Melting properties of Irganox 1076® depending on its crystalline structure [29,31,38].

Crystalline form of Irganox 1076®	Form I	Form II	Form III
Melting point (°C)	51 ± 1	51 ± 1	47 ± 1
ΔH_{∞} (J.g ⁻¹)	120 ± 3	123 ± 4	142 ± 9
ΔH_{∞} (kJ.mol ⁻¹)	64 ± 2	65 ± 2	75 ± 5

On the other hand, the crystallinity ratio (x_c) of polymer can be determined from the area under the corresponding melting peak in the DSC thermogram using the common following equation:

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\infty}} \quad (\text{Equation 4})$$

Where ΔH_m and ΔH_{∞} are the melting enthalpies (expressed in J.g⁻¹) of the sample under investigation and the PE crystal, respectively. In the literature, the commonly used value for ΔH_{∞} is 290 J.g⁻¹ [39,40].

DSC thermograms were recorded using a TA instrument DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. The DSC experiments were performed on samples with a mass ranged between 5 and 8 mg introduced in closed standard aluminium pans. The analyses were performed under a pure N₂ flow of 50 mL.min⁻¹, in the temperature range between -50 °C and 250 °C, with heating and cooling rates of 10 °C.min⁻¹.

2.9. Optical microscopy

This technique was used to observe the surface of the Si-XLPE films. It is thus complementary to FTIR spectroscopy in ATR mode and DSC analysis under N₂ in order to confirm the presence, or absence, of AO crystals.

The surface of the Si-XLPE films was examined before and after acetone cleaning using a Zeiss Axio Imager 2 optical microscope. The microscopic observations were performed in reflection mode with a polarised light.

The general experimental methodology used for this study is summarised in **Figure 4**. It is noteworthy to mention that, in the case of the heterogeneously stabilised sample under study, all the experiments which have just been detailed were used.

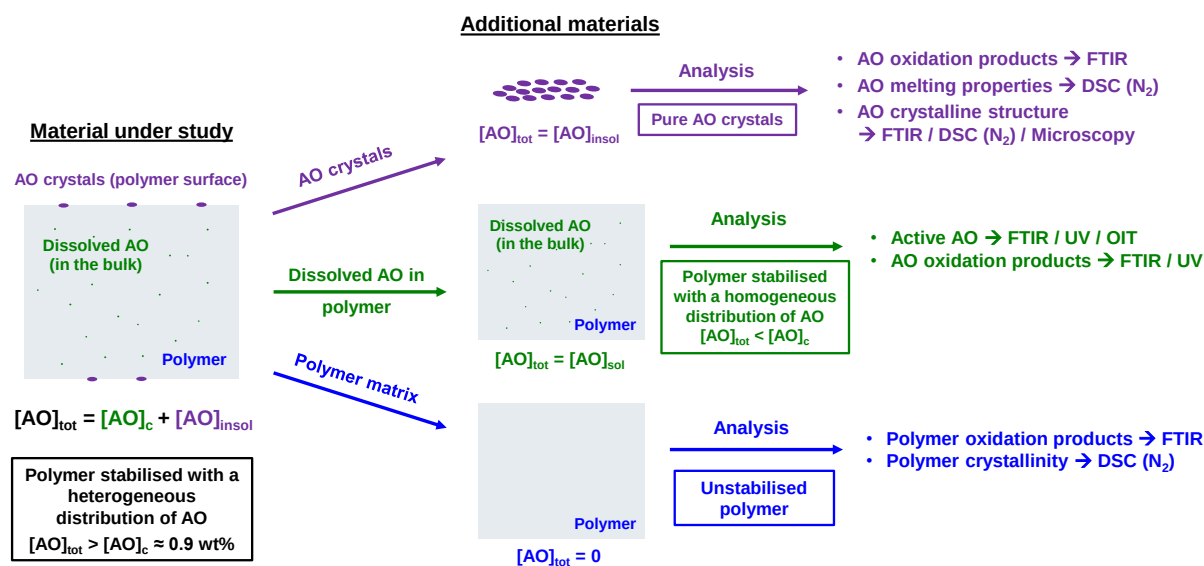


Figure 4: General experimental methodology used in this work.

3. Results and discussion

3.1. Thermal ageing at 130 °C of pure Irganox 1076®

The KBr disc containing 1 wt% of pure Irganox 1076® powder was aged at 130 °C in air. The sampling was regularly performed throughout thermal exposure and the degradation of Irganox 1076® was monitored by FTIR spectroscopy in transmission mode. The FTIR spectra obtained before and after different durations at 130 °C in air are shown in **Figure 5**.

As previously reminded, Irganox 1076® can exist under different crystalline forms, each of them having a specific IR signature [29,31,38,41]. In our previous work [29], it was shown that the commercially available Irganox 1076® powder was crystallised under the so-called Form I. For this crystalline Form I, the IR bands of the phenol (O-H) and ester functions (C=O) are observed around 3640 cm^{-1} and 1735 cm^{-1} , respectively, as shown in **Figure 5a** and **Figure 5b**. After 24 h of exposure at 130 °C in air, however, several changes were observed. In the hydroxyls spectral region (i.e. between 3700 and 3550 cm^{-1} , **Figure 5a**), the IR band of the phenol at 3640 cm^{-1} seems no longer present, but two other IR bands are now observed at 3648 cm^{-1} and around 3600 cm^{-1} . Meanwhile, in the carbonyls spectral region (between 1500 and 1800 cm^{-1} , **Figure 5b**), the IR band of the ester function of AO at 1735 cm^{-1} is still present but has significantly decreased, and a broadening band around 1719 cm^{-1} is observed. In addition, IR bands around 1633 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} are also appearing. The changes observed in the hydroxyls spectral region could be due to a change of chemical environment of the phenol functions, either due to a modification of the chemical structure of AO and/or a modification of intermolecular interactions involving the phenol functions of AO.

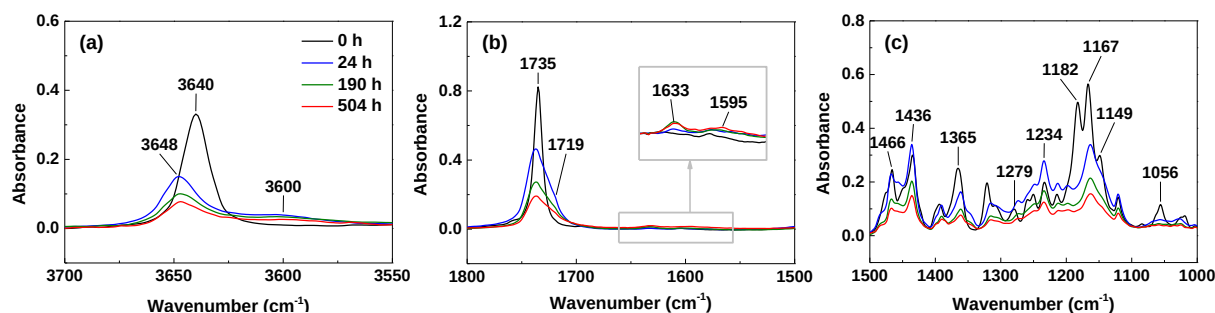


Figure 5: Changes in the FTIR spectrum in transmission mode of the pure Irganox 1076® powder during its thermal ageing at 130 °C under air: (a) between 3700 and 3550 cm^{-1} , (b) between 1800–1500 cm^{-1} , and (c) between 1500–1000 cm^{-1} .

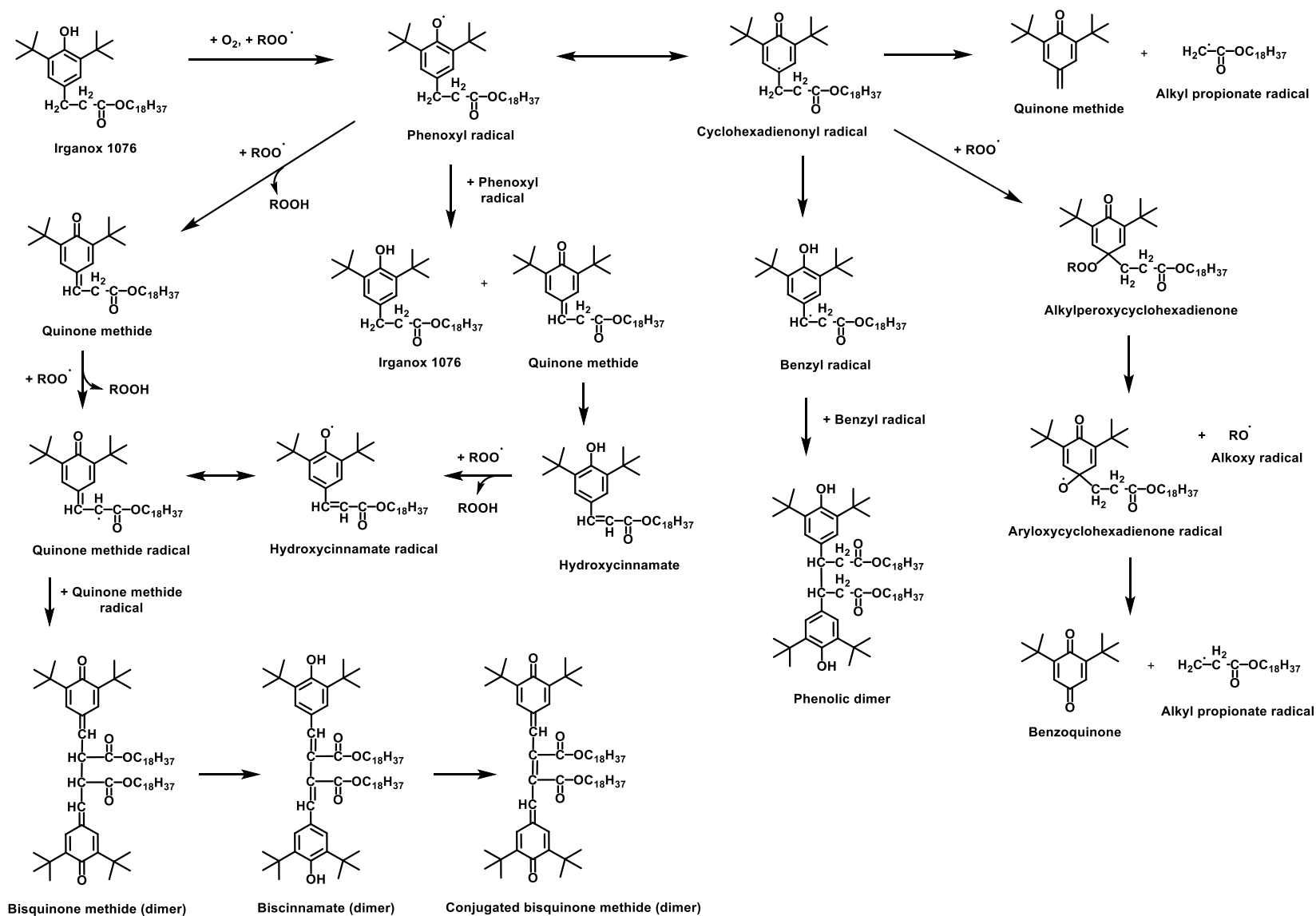
A first possibility could be a modification of the crystalline structure of the AO after thermal exposure at 130 °C under air. Let us remember that the as-received Irganox 1076® powder is crystallised under the so-called Form I with a melting point around 51 °C. In our previous study [29], indeed, it was observed a recrystallization of this AO powder under another crystalline form after a thermal treatment above its melting point, in particular under the Form III which is characterized with a melting point around 47 °C. The new positions of the phenol and ester IR bands observed here after 24 h at 130 °C could correspond to this crystalline Form III, typically characterized by IR absorptions around 3610 cm^{-1} and 1723 cm^{-1} , respectively [29,31,38]. However, according to Saunier et al. [31], this crystalline Form III has another specific IR band at 1288 cm^{-1} (C–O stretching of the ester). But here, as shown in **Figure 5c**, no IR band seems to be detected at 1288 cm^{-1} , which does not allow us to conclude.

Another explanation could involve the change of the chemical structure of the AO due to its thermal degradation. Indeed, during thermal oxidative ageing of pure phenolic AO and of polymers stabilised with phenolic AO, the AO can undergo several chemical transformations, as shown in **Scheme 1** [18–20,42–46]. The first radical species formed from phenolic AO during oxidative ageing are phenoxyl radicals, which can be generated by reaction of the phenol function of the AO with various dehydrogenation agents, such as peroxy radical ($\text{ROO}^\bullet$) or molecular oxygen (which is a bi-radical) [20]. These phenoxyl radicals can then lead to a long list of transformation products, as shown in **Scheme 1**. For instance, one of the main degradation products of hindered phenols are quinone methides [18–20,42–46]. According to Pospisil [18], these species can be generated by bimolecular disproportionation, radical attack by peroxy radicals or an intramolecular rearrangement. In FTIR spectra, these species can typically be observed around 1630–1640 cm^{-1} (C=O stretching) and 1590–1610 cm^{-1} (C=C stretching) [47]. The small growing IR bands observed in **Figure 5b** around 1633 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} could thus be attributed to quinone methides. Cinnamate species can also be detected during the oxidative ageing of pure phenolic AO or polymers stabilised with phenolic AO [42,43,45,46]. They can be generated by an intramolecular rearrangement of quinone

methides, as shown in **Scheme 1**. Due to the conjugation effect in unsaturated esters, such as cinnamates, these species are typically observed in FTIR spectra at slightly lower wavenumbers than saturated esters: typically around 1710-1730 cm^{-1} for the C=O stretching of unsaturated esters, against around 1730-1750 cm^{-1} for the C=O stretching of saturated esters [16,48–51]. The IR band observed around 1719 cm^{-1} in **Figure 5b** could thus correspond to cinnamate species.

Finally, as ageing in air at 130 °C proceeds, most of the IR bands are decreasing with ageing time, at the exception of the IR bands around 1633 and 1600 cm^{-1} , which seems rather to slightly increase, as shown in **Figure 5b**. These observation are presumably due to a combination between AO physical loss by evaporation and chemical degradation.

To summarize, several changes were observed by FTIR spectroscopy after thermal exposure of pure Irganox 1076® at 130 °C under air. Most of the changes were observed just after 24 h of exposure. In particular, the formation of quinone methides (IR bands around 1633 and 1600 cm^{-1}) and cinnamate species (IR band at 1719 cm^{-1}) are suspected to occur. Moreover, although the recrystallization of Irganox 1076® into crystalline Form III (previously detected by DSC analysis) was not confirmed by FTIR spectroscopy, a modification of intermolecular interactions (such as H-bonding) involving phenol functions cannot be totally excluded, in particular to explain the formation of two new IR bands in the hydroxyls IR region (**Figure 5a**). Indeed, as new chemical species are formed during the thermal exposure of the AO, its chemical environment is modified, and new intermolecular interactions can hence occur.



Scheme 1: Reaction pathways proposed for the thermal degradation of pure phenolic AO or polyolefins stabilised with phenolic AO [18–20,42–46].

3.2. Physico-chemical characterization of the thermal ageing at 130 °C of the Si-XLPE stabilised with a homogeneous distribution of Irganox 1076®

The thermal ageing under air at 130 °C of a Si-XLPE stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® was investigated using the general methodology detailed in **Figure 4**. It should be emphasized that, in this sample, the concentration of AO is below the concentration threshold of 0.9 wt%, meaning that all the AO is dissolved in the polymer matrix.

3.2.1. Surface analysis (FTIR spectroscopy in ATR mode)

The FTIR spectra obtained in ATR mode before and after different durations at 130 °C in air are shown in **Figure 6**. The three spectral regions of interest were normalised with the absorbance of the IR band at 1472 cm⁻¹ assigned to the PE crystal phase [31] to better visualize the changes.

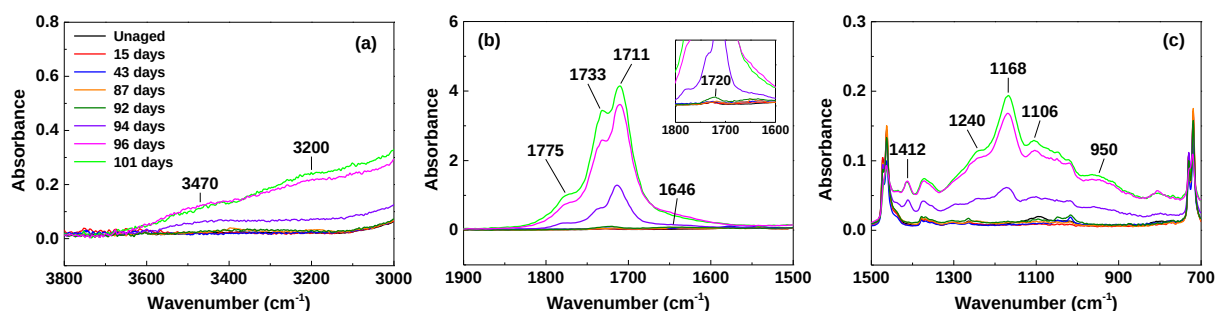


Figure 6: Changes in the three normalised regions of interest of the FTIR spectrum in ATR mode of the Si-XLPE stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 130 °C in air: (a) between 3800-3000 cm⁻¹, (b) between 1900-1500 cm⁻¹, and (c) between 1500-700 cm⁻¹.

As expected, no IR band of Irganox 1076® is initially detected, and only IR bands of the polymer are actually observed at the sample surface. As the ageing proceeds, no significant changes are first detected in the FTIR spectra. Then, after 92 days of exposure at 130 °C, OIT at 205 °C becomes relatively low (about 3 min), meaning that active AO are still present but in a very low concentration. Therefore, a small IR band, which could be due to ketones from the polymer oxidation, starts to be detected around 1720 cm⁻¹. After 94 days of exposure at 130 °C, OIT is null and IR bands corresponding to a wide variety of oxidation products of PE are more clearly detected. The large IR band between 3000 and 3500 cm⁻¹ is attributed to hydroxyl functions of alcohols, hydroperoxides, and/or carboxylic acids. In the carbonyls region, the main IR bands at 1711 cm⁻¹, 1733 cm⁻¹, and 1775 cm⁻¹ typically correspond to carboxylic acids, esters, and lactones, respectively. The IR signatures of carbonyl and hydroxyl species are also observed between 1000 and 1500 cm⁻¹, in particular around 1410 cm⁻¹ and 1240 cm⁻¹ where the IR bands are attributed to the C-O stretching of alcohols and/or carboxylic acids, but also around 1169 cm⁻¹ and 1110 cm⁻¹ where the IR bands are assigned to the C-O stretching of

carbonyls. In addition, around 950 cm^{-1} , *trans* vinylene species ($\text{C}=\text{C}$), also resulting from PE oxidation, are detected.

3.2.2. Morphological changes (DSC analysis)

The DSC thermograms and the corresponding values of crystallinity ratio of the polymer (determined using **Eq. 4**) determined before and after different durations at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air are shown in **Figure 7**.

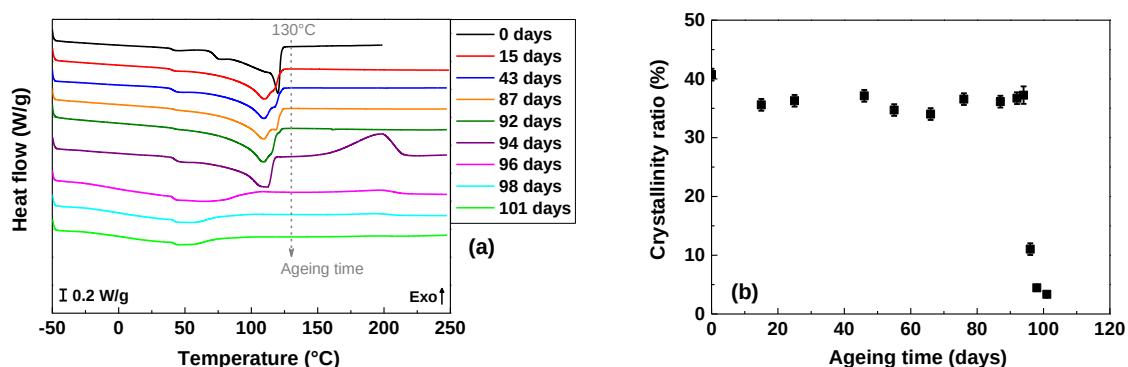


Figure 7: (a) Changes in the DSC thermogram (heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) of the Si-XLPE stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air. (b) Corresponding changes in the crystallinity ratio of the polymer with time of exposure.

As it can be observed in **Figure 7a**, no melting peak of Irganox 1076® around $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ is detected, confirming that no Irganox 1076® crystal is present in this sample. This observation is in perfect agreement with the previous results of FTIR spectroscopy in ATR mode. Moreover, a modification of the general shape of the melting peak of the polymer can first be pointed out after 15 days of exposure at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. In fact, as the ageing temperature is above the melting point of the polymer (about $114\text{ }^{\circ}\text{C}$), all the polymer crystals are melted during thermal exposure and thus, a total recrystallization occurs during the sample cooling at room temperature before DSC analysis. In addition, as it can be observed in **Figure 7b**, a slight decrease in the crystallinity ratio of the polymer is detected during the first ageing duration, which is likely due to a post-crosslinking phenomenon of the polymer. Indeed, such a phenomenon was already evidenced during the thermal ageing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air of a Si-XLPE stabilised with a thiopropionate AO [37]. Then, as the thermal ageing proceeds, no significant modification of the crystallinity ratio of the polymer is observed until about 96 days. At the end of this induction period, a sudden and sharp decrease in the crystallinity ratio of the polymer is detected, clearly indicating the beginning of the polymer oxidation, as previously shown by FTIR spectroscopy in ATR mode.

Finally, the formation of a broad exothermic peak between 150 and $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ is also observed in the DSC thermograms, in particular for the sample aged 94 days at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air. This exothermic peak is, in fact, due to the thermal decomposition of hydroperoxide species

(POOH), which, as shown in **Scheme 1**, are one of the by-products of the possible stabilisation reactions of the phenolic AO with peroxy radicals. The concentration of POOH can be estimated by DSC from the area under the exothermic peak of their thermal decomposition using the following equation [7,52,53] :

$$[\text{POOH}] = \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{theory}}} \times \rho_{\text{PE}} \quad (\text{Equation 5})$$

Where ρ_{PE} is the polymer density (here 0.918 g.cm^{-3}) and ΔH_{theory} the theoretical enthalpy of thermal decomposition of one mole of POOH ($\Delta H_{\text{theory}} = -291 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [52]).

The changes with time of exposure in the POOH concentration (determined by DSC) and the normalised absorbance of carbonyl species due to the polymer oxidation (determined by FTIR spectroscopy in ATR mode at 1711 cm^{-1}) are compared in **Figure 8**. As previously said, POOH are detected after 94 days of exposure at 130°C in air with a maximum concentration of about 0.3 mol.L^{-1} . It can be observed that this duration exactly corresponds to the induction time of carbonyl species. At this time of exposure, all the phenolic AO have been consumed by the stabilisation reactions (OIT = 0), thus leading to an accumulation of POOH into the polymer matrix. It is expected that the AO consumption suddenly auto-accelerates as their concentration vanishes, because these latter have more and more difficulties in blocking the polymer oxidation. It is thus not surprising to suddenly detect POOH without any prior warning.

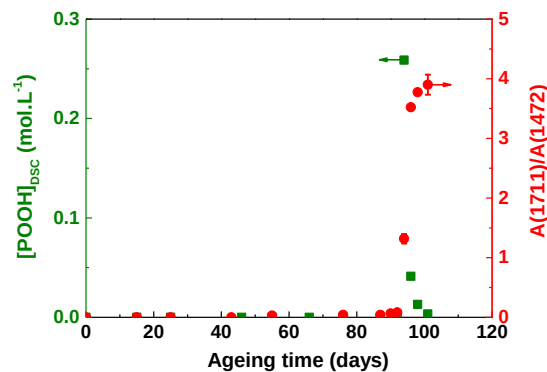


Figure 8: Comparison of the changes in (■) the hydroperoxide concentration (determined by DSC under N_2) and (●) the normalised absorbance of carbonyl species (determined by FTIR spectroscopy in ATR mode at 1711 cm^{-1}) during the thermal ageing at 130°C in air of the Si-XLPE stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076®.

However, at 130°C , the thermal decomposition of POOH (both by unimolecular and bimolecular pathways) is also very rapid. That is the reason why, as soon as they are detected, POOH already start to disappear from the polymer matrix, thus leading to the formation of radical species, which initiate the oxidation reaction. It should be remembered that the thermal decomposition of POOH is all the more rapid as their concentration is high [6,14,53]. For such a high POOH concentration, around 0.3 mol.L^{-1} , it is thus not surprising not to observe an

additional induction period specific to the thermal oxidation of the polymer matrix without antioxidant. On the contrary, the polymer oxidation starts with a very high rate as soon as the phenolic AO have been totally consumed by the stabilisation reactions. Indeed, in **Figure 8**, it can be observed an almost vertical increase of the carbonyl build-up. No doubt that, under these conditions, the embrittlement criterion of the polymer matrix will be quickly reached and the oxidation induction time would correspond to the polymer lifetime.

3.2.3. Chemical changes in the bulk

3.2.3.1. FTIR spectroscopy in transmission mode

Finally, the FTIR spectra obtained in transmission mode before and after different durations at 130 °C in air are shown in **Figure 9**. Both hydroxyls (between 3750 and 3550 cm^{-1}) and carbonyls regions (between 1850 and 1600 cm^{-1}) were normalised with the sample thickness to better visualize the changes.

In the hydroxyls region, three main IR bands can be observed for the unaged material. The IR band at 3605 cm^{-1} is due to two-phonon combinations of CH_2 asymmetric stretching and rocking modes, i.e. to the PE matrix itself [54–56]. In addition, the IR band at 3695 cm^{-1} is attributed to the O-H stretching of residual silanol functions (Si-OH) [48,57–59]. Indeed, crosslinking *via* the silane route first occurs by the hydrolysis of alkoxysilane functions (Si-OR, where R is an alkyl function) into silanol functions, which then react with one another through a condensation reaction to form the siloxane functions (Si-O-Si). Finally, the third IR band, at 3649 cm^{-1} , corresponds to the phenol functions of Irganox 1076®.

In the carbonyls region, only one IR band is initially detected at 1741 cm^{-1} , corresponding to the ester function of AO. As expected, the IR positions of the phenol and ester functions of Irganox 1076® corresponds well to those of dissolved AO (in dispersed state), as recalled in **Table 1**.

As already observed for the pure Irganox 1076® powder, IR bands around 1633 cm^{-1} and 1720 cm^{-1} appear during thermal ageing. As previously mentioned, these IR bands can respectively be assigned to quinone methides and hydroxycinnamates, both resulting from the chemical consumption of AO. Indeed, as the ageing proceeds, it can be observed that the IR band of the phenol functions decreases continuously. Meanwhile, in the carbonyls region, a broad IR band between 1730 and 1700 cm^{-1} (several types of carbonyl species) appears and increases with ageing time. This composite band is mostly visible from 43 days of exposure. Then, after 94 days of exposure, another large IR band between 3000 and 3500 cm^{-1} (O-H bonds of hydroperoxides, alcohols and/or carboxylic acids) is in turn observed, and the FTIR spectra saturate in the carbonyls region due to a significant formation of carbonyl species, i.e.

high conversion ratios of the oxidation reaction of the polymer, as already suggested by our previous results.

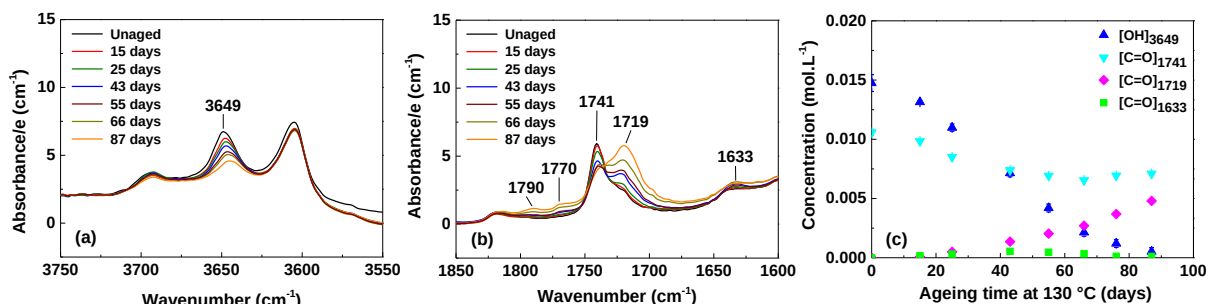


Figure 9: Changes in the two normalised regions of interest of the FTIR spectrum in transmission mode of the Si-XLPE stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 130 °C in air: (a) between 3750-3550 cm⁻¹, and (b) between 1850-1600 cm⁻¹. (c) Corresponding changes in the concentrations of the characteristic functions of AO and its degradation products with time of exposure: (▲) phenols, (▼) esters, (◆) cinnamates and (■) quinones.

Using the Beer-Lambert's law (**Eq. 1**), the concentrations of phenols, esters and cinnamates were estimated from FTIR results. The molar extinction coefficients of the phenol and ester functions of AO dissolved in the PE matrix were already determined in a previous work [29] and are about 100 L.mol⁻¹.cm⁻¹ and 490 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectively. In contrast, the molar extinction coefficients of quinones and cinnamates were selected from the literature. According to Flett [51], aromatic ketones and esters have molar extinction coefficients typically ranged between 280-490 L.mol⁻¹.cm⁻¹ and 500-700 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectively. In a first approximation, orders of magnitude of 400 L.mol⁻¹.cm⁻¹ and 700 L.mol⁻¹.cm⁻¹ were respectively considered in this study.

The concentrations of these four chemical functions were plotted against ageing time in **Figure 9c**. Three kinetic regimes can clearly be distinguished:

i) In the first regime (until about 43 days of exposure), the concentrations of both phenol and ester functions of the AO decrease with ageing time, which can be due to its chemical consumption and/or physical loss through evaporation. In this same regime, some quinone methides (IR band at 1633 cm⁻¹) and cinnamates (IR band at 1719 cm⁻¹) are also detected, indicating that chemical consumption of AO is really occurring. It should be noted that the saturated ester function (initially present in Irganox 1076®) is kept in quinone methides, but has disappeared in cinnamates which, on the contrary, contain an unsaturated ester. Hence, a decrease in the saturated ester functions (IR band at 1741 cm⁻¹) is either due to the AO physical loss through evaporation and/or the formation of cinnamates. At 25 days of exposure, for instance, the concentrations of formed quinone methides and cinnamates are estimated to be around 3×10⁻⁴ mol.L⁻¹ and 5×10⁻⁴ mol.L⁻¹, respectively. Meanwhile, the decreases in the concentrations of phenol and ester functions of the AO are estimated at approximately 4×10⁻³

mol.L⁻¹ and 2×10^{-3} mol.L⁻¹, respectively. These results hence suggest that, in this first regime, the evaporation of AO predominates largely over its chemical consumption since its characteristic functions (phenol and ester) disappear one order of magnitude faster than the formation of its degradation products (quinone methides and cinnamates). In fact, let us remind that in stabilised polymers, the chemical consumption of phenolic AO generally is due to the reaction of AO with peroxy radicals (POO°) resulting from the polymer oxidation. However, in stabilised polymers, the initial concentration of POOH (and thus, peroxy radicals) is generally very low, which could explain the few chemical consumption of AO observed in this first regime. Moreover, as quinone methides and cinnamates were also detected during the thermal ageing at 130 °C in air of the pure AO powder, the chemical consumption of AO from the direct reaction of AO with molecular oxygen (which is a bi-radical) can also not be totally excluded; although such reaction is generally considered negligible in the case of hydrocarbon polymers exposed to such conditions (i.e. typically at $T < 200$ °C and under low O₂ partial pressures) [26,42,60].

ii) In the second regime (between 43 and 66 days of exposure), the concentration of esters (IR band at 1741 cm⁻¹) seems to remain relatively constant around 7×10^{-3} mol.L⁻¹ although the concentration of phenols continues to decrease with ageing time. In the same time, the concentration of quinone methides decreases, while the concentration of cinnamates (IR band at 1719 cm⁻¹) increases more significantly. Let us recall that, according to the literature, and reminded in **Scheme 1**, cinnamates are formed by an intramolecular rearrangement of quinone methides, which could explain the opposite evolutions in the concentrations of these two chemical species. In addition, it is also noteworthy that, according to the literature [61], alkylperoxycyclohexadienone species would also be formed in high yield from the reaction between phenolic AO and peroxy radicals. The carbonyl moiety of these species can, according to the literature, typically be detected around 1695-1712 cm⁻¹ [61]. The apparent increase of cinnamates concentration (IR band at 1719 cm⁻¹) could, hence, also be due to the formation of alkylperoxycyclohexadienones, which absorb in almost the same spectral range. Indeed, it can be observed that the corresponding carbonyl IR massif is relatively broad and thus, might contain the contributions of several species. In addition, let us note that saturated ester functions are present in alkylperoxycyclohexadienones, but not in cinnamates. Thus, the formation of alkylperoxycyclohexadienones does not involve the depletion of saturated ester functions (IR band at 1741 cm⁻¹), unlike the formation of cinnamates. As the increase in the IR band at 1719 cm⁻¹ is accompanied with the depletion of phenol functions but no apparent change in the concentration of saturated esters, the formation of alkylperoxycyclohexadienones is also suspected to occur. Moreover, as reminded in **Figure 1** and **Scheme 1**, the formation of alkylperoxycyclohexadienones requires the presence of peroxy radicals, which are formed from the polymer oxidation. According to literature [26,62],

the chemical consumption of phenolic AO by peroxy radicals should be observed after an induction period, as the initial concentration of POOH (and thus, peroxy radicals $\text{POO}^\bullet$) is generally very low, if not near zero. Finally, it should be mentioned that, in the long term, the IR bands of saturated esters (at 1741 cm^{-1}) and cinnamates (at 1719 cm^{-1}) should also be impacted by the formation of some oxidation products from the polymer matrix, such as aldehydes and ketones, which respectively absorb around $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ and $1718\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ [37,63,64].

iii) In the last regime (i.e. beyond 66 days of exposure), the IR bands around $1770\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$ slightly increase, presumably due to the formation of lactones from the polymer oxidation. A similar behaviour was observed in a previous work on the thermal ageing of a Si-XLPE stabilised with a thiodipropionate AO [37].

3.2.3.2. UV spectroscopy in transmission mode

As shown previously, quinones can be detected around 1633 cm^{-1} by FTIR spectroscopy. However, as shown in **Figure 5b** and **Figure 9b**, their absorbance is generally very low. In the literature, UV spectroscopy is hence more often used to detect them as their molar extinction coefficient in UV is much higher. In fact, Klemchuk and Horng [36] found molar extinction coefficients of about 35 000 (at 314 nm) and 45 000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (at 322 nm) for unconjugated and conjugated bisquinonemethides, respectively.

The UV spectra obtained before and after different durations at $130\text{ }^\circ\text{C}$ in air are shown in **Figure 10a**. These spectra were also normalised with the film thickness (e) to better visualize the changes. In UV spectroscopy, in addition to quinone methides, the aromatic phenols and hydroxycinnamates can also be detected around 275 nm and 300 nm [36], respectively.

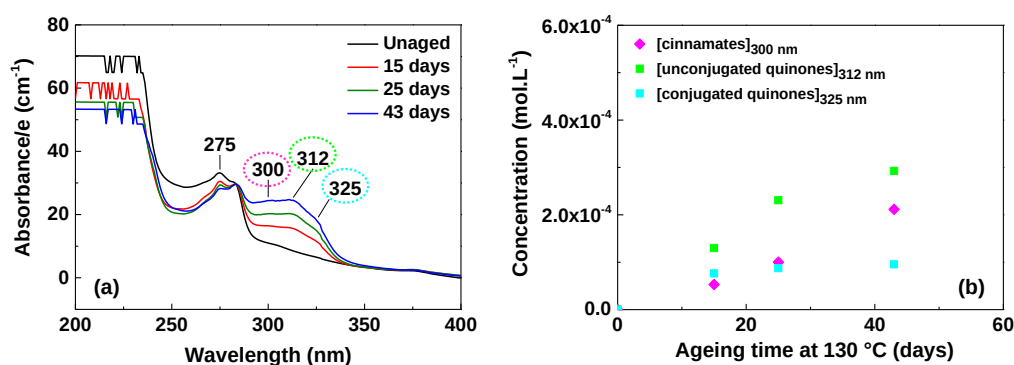


Figure 10: (a) Changes in the normalised UV spectrum of the Si-XLPE stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® during its the thermal ageing at $130\text{ }^\circ\text{C}$ in air; (b) Corresponding changes in the concentrations of (♦) cinnamates, (■) conjugated quinones and (■) unconjugated quinones with time of exposure.

As for FTIR spectroscopy, the Beer-Lambert's law (**Eq. 1**) was used to quantify the chemical species detected by UV spectroscopy. In particular, the concentration of quinone methides and

cinnamates were estimated using the following molar extinction coefficients from the literature: 35 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ for conjugated quinones (UV band at 325 nm), 45 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ for unconjugated quinones (UV band at 312 nm) [36], and 35 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ for hydroxycinnamates (UV band at 300 nm) [36]. The calculated concentrations were then plotted against time of exposure in **Figure 10b**.

The results obtained by UV spectroscopy suggest that quinone methides are the main degradation products of AO, with a total concentration of about 3×10⁻⁴ mol.L⁻¹ after 25 days of exposure at 130 °C, while the concentration of cinnamates is about 1×10⁻⁴ mol.L⁻¹. This is the same concentration of quinones previously determined by FTIR spectroscopy. In contrast, the concentration of cinnamates is about five times lower than previously determined by FTIR spectroscopy. This concentration difference might be due to the additional contribution of carbonyl species due to polymer oxidation in FTIR spectroscopy, as previously mentioned. However, it should be pointed out that this difference is totally negligible at low conversion ratios, for instance after 15 days of exposure at 130 °C. In this case, indeed, the concentrations of quinones and cinnamates estimated by FTIR and UV spectroscopies are of the same order of magnitude, thus giving a good confidence in the values of the molar extinction coefficients chosen for this study.

Unfortunately, for heterogeneously stabilised samples (i.e. with a concentration of Irganox 1076® higher than 0.9 wt%), UV spectroscopy could not be used to quantify the AO and its degradation products because of the saturation of the corresponding UV absorption bands. Thus, for these samples, only FTIR spectroscopy was used.

3.3. *Physico-chemical characterization of the thermal ageing of the Si-XLPE stabilised with an excess of Irganox 1076®*

The thermal ageing of a Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® was investigated under air at three different temperatures: 87 °C, 110 °C, and 130 °C, using the same general methodology detailed in **Figure 4**.

3.3.1. Surface analysis (FTIR spectroscopy in ATR mode vs. Optical microscopy)

The FTIR spectra in ATR mode obtained before and after different durations at 87 °C, 110 °C, and 130 °C in air are shown in **Figure 11**, **Figure 12**, and **Figure 13**, respectively. As for the homogeneously stabilised sample, a special attention was paid to the three spectral regions of interest normalised with the IR band at 1472 cm⁻¹.

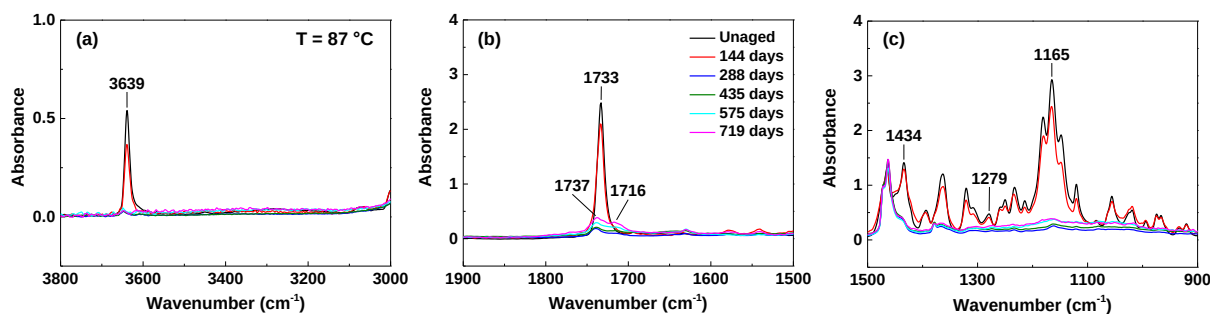


Figure 11: Changes in the three normalised regions of interest of the FTIR spectrum in ATR mode of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 87 °C in air: (a) between 3800-3000 cm^{-1} , (b) between 1900-1500 cm^{-1} , and (c) between 1500-900 cm^{-1} .

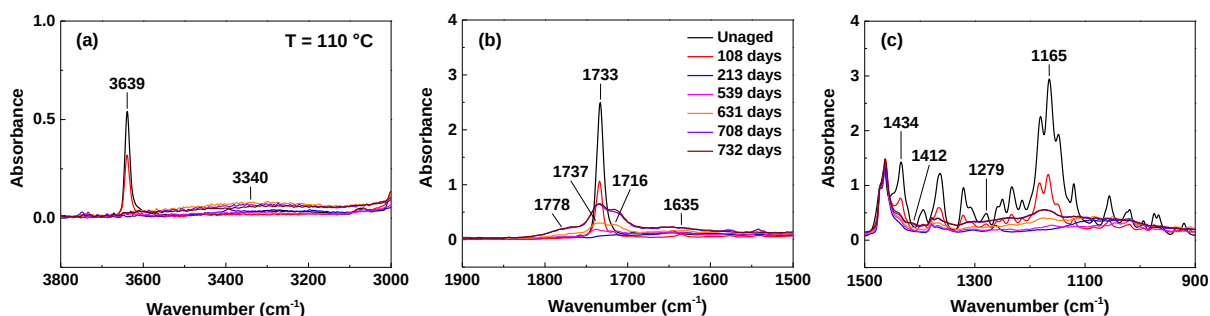


Figure 12: Changes in the three normalised regions of interest of the FTIR spectrum in ATR mode of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 110 °C in air: (a) between 3800-3000 cm^{-1} , (b) between 1900-1500 cm^{-1} , and (c) between 1500-900 cm^{-1} .

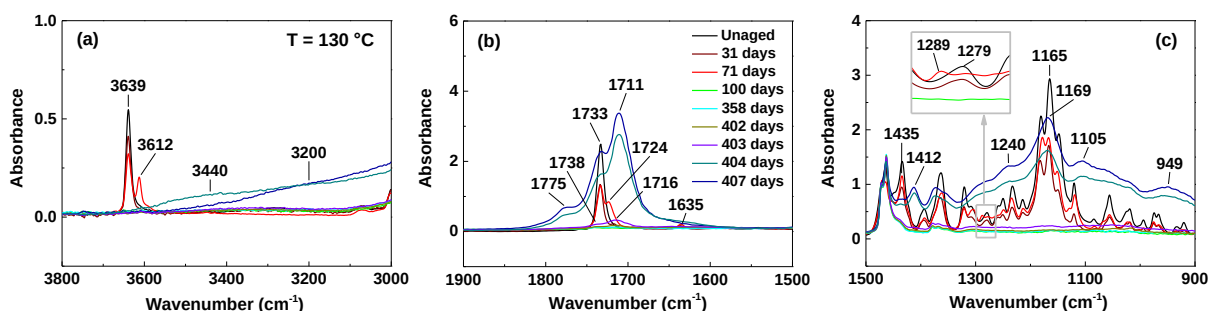


Figure 13: Changes in the three normalised regions of interest of the FTIR spectrum in ATR mode of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 130 °C in air: (a) between 3800-3000 cm^{-1} , (b) between 1900-1500 cm^{-1} , and (c) between 1500-900 cm^{-1} .

AO crystals are initially detected on the film surface. Indeed, the initial FTIR spectrum contains IR bands at 3639 and 1733 cm^{-1} corresponding to the phenol and the ester functions of the AO under the crystalline Form I, respectively. As a reminder, the material under study was stabilised by an initial concentration of Irganox 1076® above its solubility threshold (about 0.9 wt%) in PE-based materials [29,33]. These AO in excess exuded and recrystallized at the polymer surface during the processing operation [33].

As thermal ageing proceeds, the IR bands of AO Form I crystals decrease for the three exposure temperatures under investigation, suggesting a decrease of the amount of AO crystals present at the sample surface. In addition, in the case of the thermal ageing at 130 °C (**Figure 13**), the formation of IR bands at 3612 cm^{-1} and 1723 cm^{-1} is observed after 71 days

of exposure. These IR bands are characteristic of AO under the crystalline Form III, as recalled in **Table 1**. Only in this case, an additional IR band is detected at 1288 cm^{-1} , which is not present, neither for the unaged, nor for all other aged samples. According to Saunier et al. [31], this IR band at 1288 cm^{-1} is specific to the crystalline Forms II and III (C-O stretching of the ester) as it is not observed for the crystalline Form I. In order to confirm the presence of this new crystalline form of AO, the sample surface was examined by optical microscopy before and after 71 days of exposure at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Indeed, it was shown in the literature that, depending on the crystalline form involved, Irganox 1076® crystals can have specific shapes and, in particular, the crystalline Form III of Irganox 1076® was observed as needle-shaped crystals [29,31]. On **Figure 14**, it can be observed that before thermal ageing, AO crystals of various sizes (from few microns to a dozen of microns) were present at the sample surface, while after 71 days of exposure at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, needle-shaped crystals are now covering the sample surface. It can be thus concluded that both FTIR spectroscopy in ATR mode and optical microscopy confirm the polymorphism of Irganox 1076® after 71 days of exposure at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air.

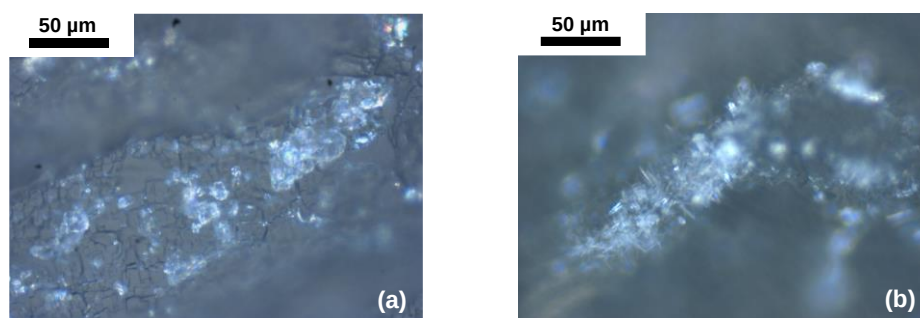


Figure 14: Micrographs of the surface of the Si-XLPE film stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076®: (a) before and (b) after 71 days of exposure at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ under air (with a magnification of $\times 500$).

For the three exposure temperatures under investigation and, in particular, for thermal ageing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, the appearance of an IR band around $1630\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ was also noticed during the early periods of exposure. It should be recalled that this IR band was already observed during the thermal ageing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air of both of the pure AO powder and the homogeneously stabilised Si-XLPE film. It is assigned to quinone methides resulting from the reaction of the phenol function of the AO with peroxy radicals and/or molecular oxygen. These observations hence suggest that, while the amount of AO crystals decreases with time of exposure on the sample surface, due to a further dissolution into the polymer matrix favoured by the sample exposure to higher temperatures (the melting point of AO crystals is about $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) and/or evaporation, a non-negligible part of the AO is also chemically consumed. Unfortunately, at this stage of the investigations, it is not possible to know in which physical state (i.e. dissolved or crystallised) are the AO the most prone to chemical consumption. This is surely a difficult problem to solve because it cannot be excluded that a part of the

degradation products (e.g. quinone methides and cinnamates) formed in the AO crystals dissolves into the polymer matrix during thermal ageing, since these latter are less polar than the initial phenolic AO.

Then, as the thermal ageing proceeds, no IR band is detected for AO at the sample surface, in contrast, a slight growth in the IR bands in the carbonyl spectral range (around 1737 cm^{-1} and 1716 cm^{-1}) is noticed. These latter are typically attributed to aldehydes and ketones from PE oxidation. The increase in their absorbance with time of exposure is clearly a sign of the onset of polymer oxidation at the sample surface, as these IR bands were also observed during the thermal ageing of the pure Si-XLPE. Indeed, as for a linear PE [65,66], the thermal oxidation of Si-XLPE leads to the formation of a wide variety of carbonyl species such as: carboxylic acids and saturated ketones (typically between 1700 and 1720 cm^{-1}), aldehydes and esters (between 1730 and 1740 cm^{-1}), and γ -lactones (around 1770 - 1790 cm^{-1}) [48,65–67].

For thermal ageing at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ in air, in particular, these IR bands first slowly increase up to 404 days of exposure for which, as previously observed for the homogeneously stabilised sample, oxidation accelerates suddenly. In contrast, for the other two temperatures of exposure (87 and $110\text{ }^{\circ}\text{C}$), although some oxidation products of polymer are detected by FTIR spectroscopy in ATR mode, their absorbance remain quite low. It should be noted that the OIT values measured at $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ for most samples aged at $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ are still non-null: about 100 min after 720 days of exposure at $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ and about 20 min after 740 days at $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. They correspond to AO concentrations of about $3 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ and $5 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$, respectively. These concentrations were estimated using **Eq. 2** and the calibration curve obtained for OIT at $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ in our previous work [33].

3.3.2. Morphological changes (DSC analysis)

Figure 15 shows the DSC thermograms (under N_2) obtained during the thermal ageing at $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, and $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ under air of the heterogeneously stabilised Si-XLPE film.

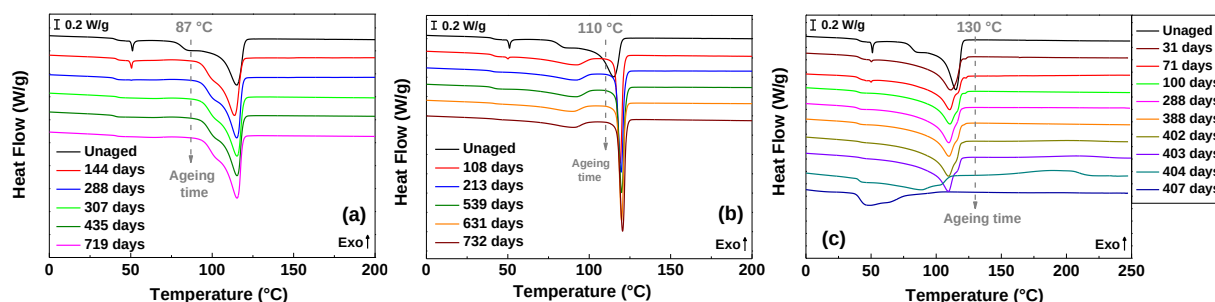


Figure 15: Changes in the DSC thermogram (heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$) of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing in air at: (a) $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (c) $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A modification of the general shape of the melting peak of the polymer can be noticed in the early periods of exposure for the three temperatures under investigation. The same behaviour was observed during the thermal ageing of a Si-XLPE stabilised with a thiopropionate AO [37], and for the Si-XLPE film stabilised with 0.6 wt% of Irganox 1076® aged at 130 °C. These modifications are due to the partial or total melting of the polymer crystals during the thermal ageing. When the temperature of exposure is located within the melting range of the polymer (i.e. at 87 °C and 110 °C), almost all the smallest crystals having a melting point lower than the temperature of exposure are transformed into larger crystals which are stable at the temperature of exposure, presumably by coalescence [68,69]. As a consequence, the lower part of the melting peak disappears, the melting peak becomes narrower and can be shifted towards higher temperatures (in particular at 110 °C). Under these conditions, it is not surprising that almost no recrystallization is observed during the sample cooling to room temperature before DSC analysis, except perhaps at 110 °C where a small secondary melting peak can be seen around 90 °C on the DSC thermograms.

When the temperature of exposure is higher than the melting range of the polymer (i.e. at 130 °C), in contrast, all the polymer crystals are melted during the thermal ageing and a total recrystallization occurs during the sample cooling at room temperature before the DSC analysis. It should be pointed out that the Si-XLPE was crosslinked in its solid state (at 65 °C). Therefore, this crosslinked polymer is initially characterized by the same crystalline morphology as the starting linear low density polyethylene (Si-g-LLDPE). However, in molten state, its macromolecular chains are now crosslinked and thus, are characterized by a reduced molecular mobility which hinders the recrystallization of the largest crystals. It is thus not surprising to observe a widening and a shift of the melting peak towards the lower temperatures after recrystallization. These crystal changes seem to be accelerated with the polymer oxidation, in particular from 404 days of exposure in air at 130 °C.

As the thermal ageing proceeds, no additional modification is observed on the DSC thermograms for the two lowest temperatures, which is consistent with the previous results. Indeed, it should be remembered that, at 87 and 110 °C, OIT never becomes null and very few oxidation products of the polymer are detected by FTIR spectroscopy in ATR mode. In contrast, at 130 °C, as already observed for the homogeneously stabilised Si-XLPE (**Figure 7**), a broad exothermic peak starts to appear on the DSC thermogram between 130 and 220 °C after 402 days of exposure, due to the thermal decomposition of POOH species. The concentration of POOH accumulated in the polymer matrix was estimated using **Eq. 5** and plotted against time of exposure in **Figure 16**. As for the homogeneously stabilised sample, the normalised absorbance of carbonyl species due to polymer oxidation (determined by FTIR spectroscopy in ATR mode at 1711 cm⁻¹) has also been plotted in the same graph.

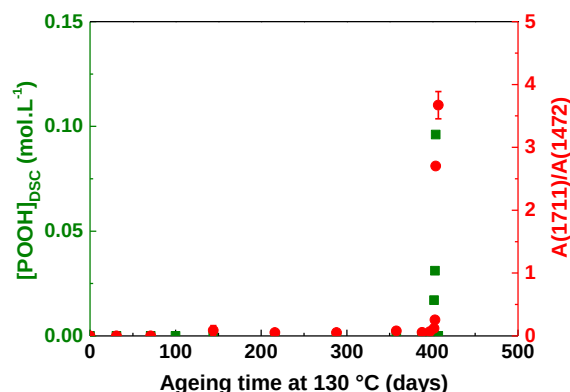


Figure 16: Comparison of the changes in (■) the hydroperoxide concentration (obtained by DSC under N₂) and (●) the normalised absorbance of carbonyl species (determined by FTIR spectroscopy ATR mode at 1711 cm⁻¹) during the thermal ageing at 130 °C in air of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076®.

As for the homogeneously stabilised sample, as soon as the phenolic AO are completely depleted (OIT = 0), the hydroperoxides are suddenly detected by DSC with a maximum concentration of about 0.1 mol.L⁻¹. These latter immediately initiate the thermal oxidation of the polymer matrix with a very high rate. However, as expected, the induction time of carbonyl species is much longer for the heterogeneously than the homogeneously stabilised sample: 404 days against 94 days of exposure at 130 °C in air.

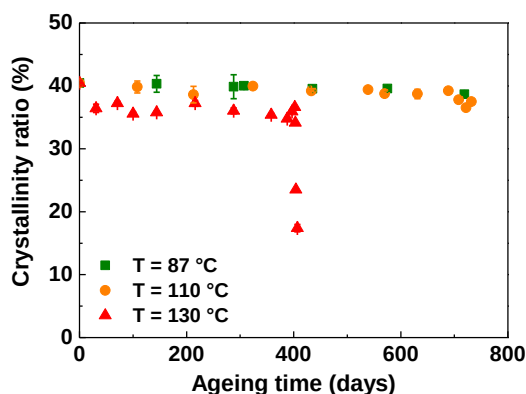


Figure 17: Changes in the crystallinity ratio of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing in air at (■) 87 °C, (●) 110 °C, and (▲) 130 °C.

Now, if looking at the crystallinity ratio of the polymer determined with **Eq. 4**, no significant change is observed during the thermal ageing at 87 and 110 °C in air, as shown in **Figure 17**. Indeed, there is still no significant sign of the polymer oxidation, although some IR bands of oxidation products were detected by FTIR spectroscopy in ATR mode (**Figure 11** and **Figure 12**). At 130 °C in air, in contrast, an initial slight decrease in the crystallinity ratio (typically from 41 ± 1 % up to 37 ± 1 % after 30 days of exposure) is observed presumably due to the polymer post-crosslinking in molten state. This assumption was successfully checked by swelling test in refluxing p-xylene (typically from 71 ± 1 % up to 76 ± 1 % after 71 days of exposure). After 404 days of exposure, a sudden catastrophic decrease in the crystallinity ratio is detected due to polymer oxidation. Indeed, this duration exactly corresponds to the induction time of carbonyl

species detected by FTIR spectroscopy in ATR mode (**Figure 16**). It should be remembered that the same behaviour was observed for the homogeneously stabilised Si-XLPE with 0.6 wt% of AO (**Figure 7**) and for the pure Si-XLPE both aged at 130 °C in air.

Moreover, the DSC thermograms determined in the first periods of exposure at the three temperatures under investigation in **Figure 15**, have been zoomed between 30 and 70 °C in **Figure 18**. In this temperature range, an endothermic peak is clearly detected at 51 °C on the initial DSC thermogram. It should be remembered that this latter is assigned to the melting of Irganox 1076® Form I crystals (**Table 2**). For the three temperatures of exposure, this peak disappear with ageing time. There is thus a continuous decrease in the concentration of AO crystals during thermal ageing, as already shown by FTIR spectroscopy in ATR mode. When AO crystals are no longer detected at the sample surface by FTIR spectroscopy in ATR mode (**Figure 11**, **Figure 12**, **Figure 13**), there is no longer melting peak of AO crystals on the DSC thermograms. This result is not surprising because, in our previous study [33], it was shown that AO crystals are only present at the sample surface.

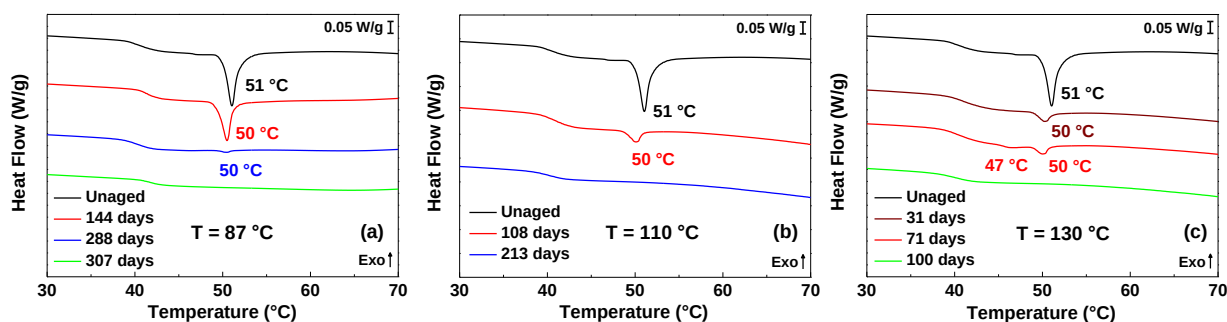


Figure 18: Zoom between 30 and 70 °C of the DSC thermograms determined in the first periods of exposure during the thermal ageing in air at: (a) 87 °C, (b) 110 °C, and (c) 130 °C in Figure 15.

Table 3 compiles the concentrations of AO crystals estimated by DSC (using **Eq. 3**) during the thermal ageing in air at 87 °C, 110 °C, and 130 °C, for the heterogeneously stabilised Si-XLPE film.

Table 3: Concentration of AO crystals $[AO]_{insol}$ estimated by DSC for the heterogeneously stabilised Si-XLPE film during its thermal ageing under air at 87 °C, 110 °C, and 130 °C.

T = 87 °C		T = 110 °C		T = 130 °C	
Ageing time (days)	$[AO]_{insol}$ (mol.L ⁻¹)	Ageing time (days)	$[AO]_{insol}$ (mol.L ⁻¹)	Ageing time (days)	$[AO]_{insol}$ (mol.L ⁻¹)
0	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	0	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	0	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
144	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	108	$(6.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	31	$(6.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
288	$(7.6 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	213	/	71	$(4.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
307	/	-	-	100	/

Finally, after 71 days of exposure at 130 °C, a second endothermic peak is detected by DSC at a slightly lower temperature (47 °C) than the melting peak of the initial crystalline Form I of AO (51 °C). According to **Table 2**, this new peak is assigned to the melting of Irganox 1076® Form III crystals. This result is also in perfect agreement with the previous FTIR analyses in ATR mode and the previous examinations by optical microscopy which both showed the presence of Irganox 1076® Form III crystals at the sample surface for the same thermal exposure conditions.

3.3.3. Chemical changes in the bulk (FTIR spectroscopy in transmission mode)

Finally, the FTIR spectra obtained in transmission mode before and after different durations in air at the three different temperatures under investigation are shown in **Figure 19**. Both hydroxyls (between 3750 and 3850 cm^{-1}) and carbonyls regions (between 1850 and 1600 cm^{-1}) were normalised with the sample thickness to better visualize the changes.

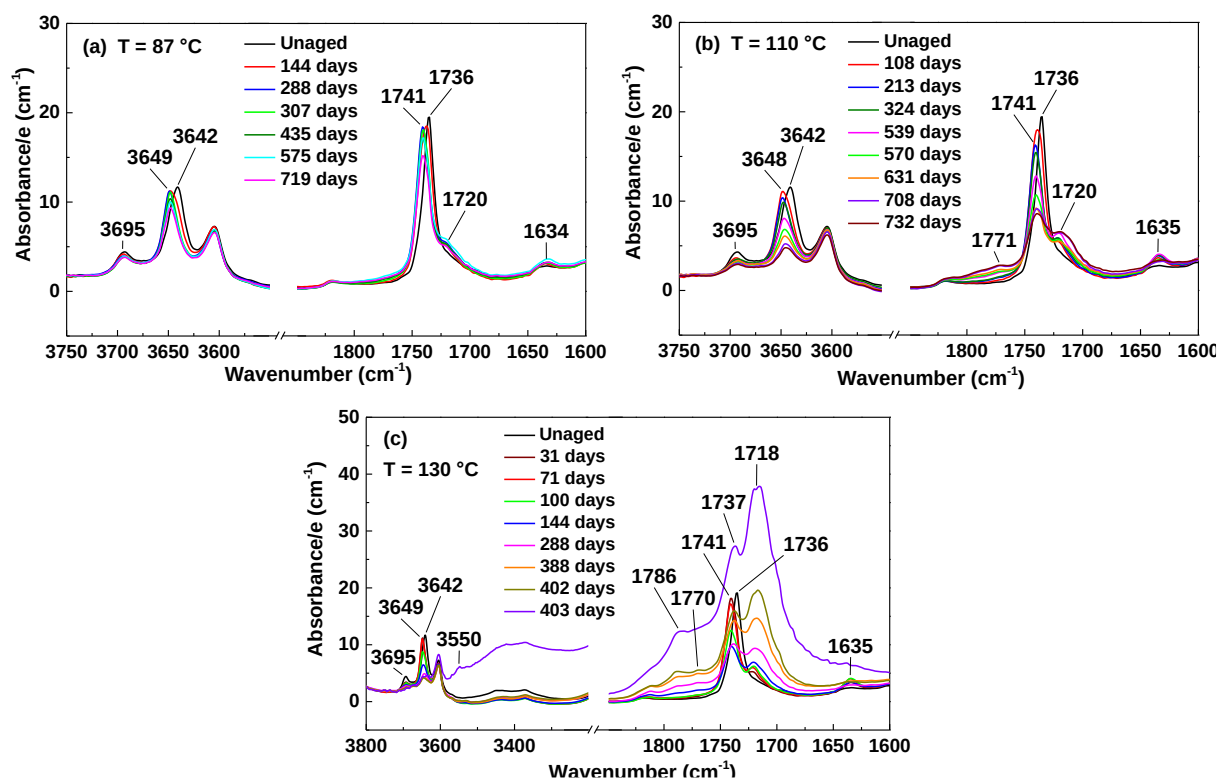


Figure 19: Changes in the two normalised regions of interest (i.e. between 3850-3550 cm^{-1} and between 1850-1600 cm^{-1}) of the FTIR spectrum in transmission mode of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing in air: (a) at 87 °C, (b) at 110 °C, and (c) at 130 °C.

In the hydroxyls region, three main IR bands were observed for the unaged material. As a reminder, the IR band at 3605 cm^{-1} is due to the PE matrix itself, while the IR band at 3695 cm^{-1} is due to O-H stretching from residual silanol functions. The third IR band centred at 3642 cm^{-1} is attributed to the phenol function of Irganox 1076®. In particular, as reminded in **Table 1**, this latter corresponds to the crystalline Form I of Irganox 1076®.

During the first periods of exposure, the same behaviour is observed for the three temperatures under investigation. At first, it can be noticed that the IR band at 3695 cm^{-1} (Si-OH) decreases due to the post-crosslinking of the polymer matrix *via* the condensation of residual Si-OH functions. Then, as also previously observed for the thermal ageing of the pure AO powder and the homogeneously stabilised Si-XLPE in air at $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, two new IR bands appear between $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ and around 1720 cm^{-1} on the FTIR spectrum. As a reminder, these two IR bands were respectively attributed to quinone methides and hydroxycinnamates, both resulting from the AO chemical consumption. Another interesting observation is the shift of the initial IR bands of the phenol and ester functions of Irganox 1076® during this first ageing stage. This spectral modification was already observed in a previous study on the same material but after thermal treatment under primary vacuum at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [29]. In fact, the material under study contains 2.1 wt% of Irganox 1076®, in which one part of the AO is solubilised in the polymer matrix and the second part of AO is exuded into crystals. As reminded in **Table 1**, it was shown in this previous study that the position of the IR bands of the phenol and ester functions is different depending on the physical state of the AO in the polymer matrix (i.e. solubilised or crystallised), but also depending on its crystalline structure. Here, it appears that the IR bands of the phenol and ester functions are initially centred at 3642 and 1736 cm^{-1} , respectively. They thus correspond to the crystalline Form I. Then, as the thermal ageing proceeds, a shift of these two IR bands towards 3649 cm^{-1} and 1741 cm^{-1} , respectively, can be observed. According to **Table 1**, these two new positions correspond to AO dissolved in PE (i.e. in dispersed state). Consequently, this shift could be due to a decrease of AO crystals concentration during thermal ageing and/or an increase in the soluble fraction of AO into the polymer matrix. Possible explanations could be a further solubilisation of AO into the polymer matrix, favoured by the sample exposure to higher temperatures (the melting point of AO crystals is about $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), and/or a faster depletion of AO crystals due to physical loss and chemical consumption.

As the thermal ageing proceeds, it can be seen a continuous decrease in the IR bands of the phenol and ester functions of AO at 3648 cm^{-1} and 1740 cm^{-1} , respectively. In addition, for the two highest temperatures of exposure (110 and $130\text{ }^{\circ}\text{C}$), new IR bands already observed in ATR mode appear in the carbonyls region around 1738 cm^{-1} , 1770 cm^{-1} , and 1790 cm^{-1} . As previously mentioned, these new IR bands are due to polymer oxidation, as they were also observed during the thermal ageing of the pure Si-XLPE, but also during the thermal ageing of the Si-XLPE stabilised with a thiopropionate AO [37]. Finally, after 403 days of exposure at the highest temperature ($130\text{ }^{\circ}\text{C}$), the IR bands that have appeared in the carbonyls region begin to saturate, while new IR bands appear at 3550 cm^{-1} and between $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ in the hydroxyls region. According to the literature, these latter are due to hydroperoxides species

(free and H-bonded OH) [66]. It should be remembered that these hydroperoxide species were also detected by DSC analysis (exothermic peak between 130 and 220 °C) in **Figure 15c**.

The total concentrations of phenol and ester functions of AO were determined by FTIR spectroscopy in transmission mode using **Eq. 1** and the calibration curves reported in our previous publications [29,33]. As for the homogeneously stabilised Si-XLPE, the concentrations of quinone methides (IR band at 1633 cm^{-1}) and cinnamates (IR band at 1720 cm^{-1}) were also estimated. The resulting concentrations have been plotted against time of exposure at the three temperatures under investigation in **Figure 20a**, **Figure 20b**, and **Figure 20c**. As for the homogeneously stabilised Si-XLPE, three kinetic regimes can clearly be distinguished.

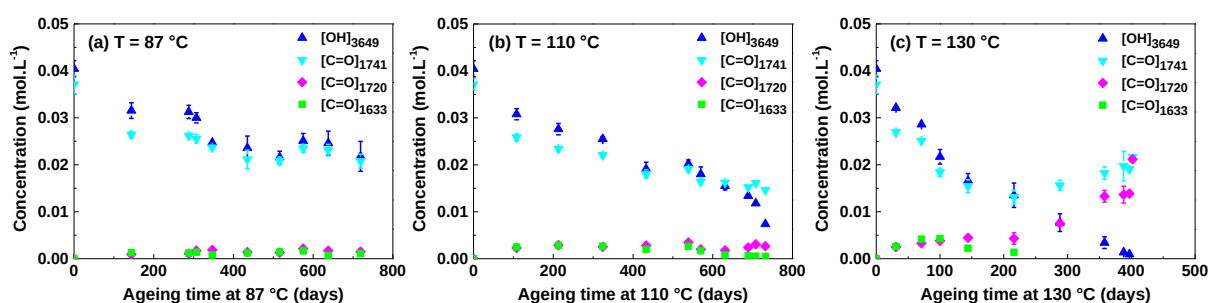


Figure 20: Changes in the concentrations of the characteristic functions of AO and its degradation products during the thermal ageing in air of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® at: (a) 87 °C, (b) 110 °C, and (c) 130 °C. (▲) phenols, (▼) esters, (◆) cinnamates, and (■) quinones.

i) In the first regime, there is a decrease of both the phenol and ester functions of AO, presumably due to the physical loss of AO through evaporation and/or its chemical consumption. Meanwhile, an initial increase in the concentration of both quinone methides and cinnamates is observed (after which their concentrations remain relatively constant), thus confirming the chemical consumption of AO. It is also noteworthy that the higher the exposure temperature, the higher the concentration of quinone methides and cinnamates. However, the concentration of quinone methides never exceeds $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, while the decrease in the concentration of the phenol functions of AO is much higher, typically about $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ after 100 days of exposure at 130 °C. As previously concluded for the homogeneously stabilised sample, in this first regime, although some degradation products of AO resulting from its chemical consumption are detected, AO depletion is essentially due to physical loss by evaporation.

ii) In the second regime only observed at 110 °C and 130 °C (never reached at 87 °C for the studied exposure period), the concentration of quinone methides decreases, while the concentration of cinnamates starts to slightly increase. Meanwhile, the concentration of phenols decreases further, but the concentration of saturated ester functions (IR band at 1741 cm^{-1}) remains relatively constant. The same behaviour was previously observed for the

homogeneously stabilised sample at 130 °C, which was presumably due to either the transformation of quinone methides into cinnamates and/or the formation of alkylperoxycyclohexadienones from the reaction between AO and the peroxy radicals resulting from the polymer oxidation. Interestingly, for the two highest temperatures of exposure (i.e. at 110 °C and 130 °C), this second regime seems to be observed when the AO concentration is about $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, which approximately corresponds to a loss of about 70% of the initial AO concentration. It should be mentioned that a second regime for a loss of about 75% of the initial AO concentration was also reported by Tireau et al. [62] for the thermal ageing in air at temperatures ranged between 40 and 80 °C for a HDPE stabilised with Irganox 1010 (phenolic AO).

iii) Then, as the thermal ageing proceeds further at 130 °C, a third regime is detected. In this last regime, both the concentration of esters and cinnamates increase while the concentration of phenols is still decreasing with the time of exposure. These apparent increases in the saturated esters (IR band at 1741 cm^{-1}) and cinnamates (IR band around 1720 cm^{-1}) are probably due to the formation of oxidation products from the polymer matrix, which can overlap the IR bands of the esters and cinnamates as they absorb in the same spectral range. In contrast, the decrease in the concentration of phenols is due to the AO depletion. It is also noteworthy that this last regime is observed when the concentration of the active AO is relatively low, typically about $3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ after 360 days of exposure at 130 °C, which corresponds to a loss of about 90% of the initial AO concentration. The formation of very small IR bands of oxidation products (in particular, ketones at 1718 cm^{-1}) was already detected during the thermal ageing under air at temperatures between 87 °C and 130 °C of the Si-XLPE stabilised with a thiodipropionate AO. In particular, oxidation products were observed when OIT at 195 °C is relatively low: typically about 20 min, which corresponds to a residual concentration of active functions of AO (i.e. sulphides in that case) of about $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. However, the detected concentration of ketones was still relatively low (about 10^{-3} - $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), thus suggesting the first signs of the polymer oxidation [37]. In addition, for PE stabilised with Irganox 1076®, Moisan and Lever [70] also observed the appearance of oxidation products (IR band of ketones at 1720 cm^{-1}) although AO were still present in the material. Here again, the concentrations of detected oxidation products were very low. These results hence suggest that the polymer oxidation is starting although few AO are still present in the material, which seems to indicate a heterogeneous oxidation of the polymer matrix.

Finally, after 403 days of exposure in air at 130 °C, OIT value at 205 °C is zero, i.e. no more active AO is present in the Si-XLPE sample. Thenceforth, hydroperoxide species start to be detected (both by FTIR spectroscopy and DSC analysis), and the FTIR spectra (in transmission mode) in the carbonyls region start to saturate. This bands saturation is to be

related to the significant increase in the normalised absorbance of carbonyl ratio species measured by FTIR spectroscopy in ATR mode and the significant decrease in the crystallinity ratio of the polymer matrix detected by DSC analysis, both suggesting catastrophic auto-acceleration of the polymer oxidation. For the two lowest temperatures (i.e. at 87 °C and 110 °C), however, even after 700 days of exposure, no significant sign of the polymer oxidation is still detected.

3.3.4. Analysis after removal of antioxidant crystals at the sample surface

3.3.4.1. Surface analysis (FTIR spectroscopy in ATR mode)

To check the validity of the assumption, whereby a further solubilisation of AO is occurring during the thermal ageing in air at high temperature, the surface of some aged samples was cleaned using acetone in order to remove the exuded AO crystals. In our previous study [33], it was indeed shown that all AO in excess were exuded at the sample surface and that surface cleaning with acetone is an efficient method to remove all the AO crystals. This treatment will hence enable to characterize only the dissolved AO through the same experimental methodology used until then.

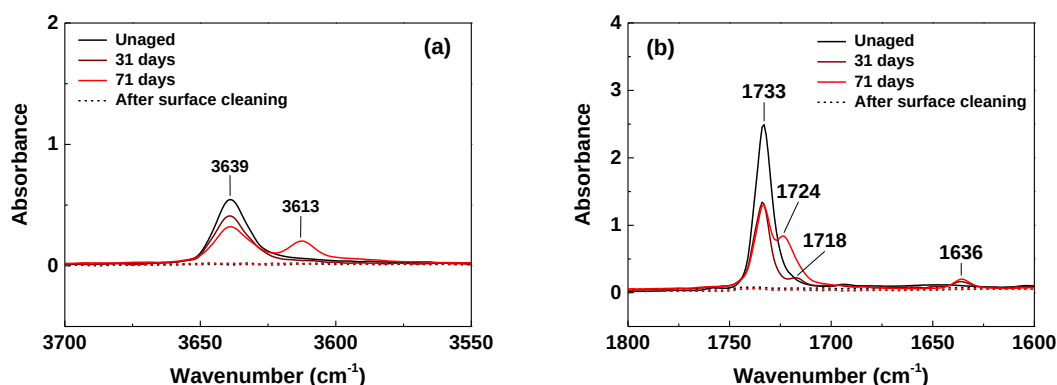


Figure 21: Changes in the two normalised regions of interest of the FTIR spectrum in ATR mode of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 130 °C in air, before (solid lines) and after surface cleaning with acetone (dashed lines): (a) between 3700-3550 cm⁻¹ and (b) between 1800-1600 cm⁻¹.

In **Figure 21** are shown the FTIR spectra obtained in ATR mode (i.e. on sample surface) of the heterogeneously stabilised sample aged in air at 130 °C, before and after its surface cleaning with acetone. It can be observed that, after surface cleaning, no more IR bands of phenol and ester functions of AO and its degradation products (i.e. quinone methides at 1636 cm⁻¹, and cinnamates at 1718 cm⁻¹) were detected. This results hence suggest that all the AO crystals, and all the degradation products of AO formed at the sample surface, were well removed by cleaning surface with acetone.

3.3.4.2. Bulk analysis (FTIR spectroscopy in transmission mode)

In **Figure 22**, are shown the FTIR spectra obtained in transmission mode (i.e. analysis of the whole thickness) of the same thermally aged samples, before and after surface cleaning with acetone. As expected, after surface cleaning, there is a decrease in the absorbance of the IR bands of AO, due to the removal of AO crystals from the sample surface, thus leaving only the AO dissolved in the polymer matrix, as already observed in our previous work [33]. Moreover, it can be observed that, after surface cleaning, the IR bands of both the phenol and ester functions of AO are more intense for the aged samples than for the unaged sample, thus suggesting a further dissolution of AO crystals in the polymer matrix during the thermal exposure. In fact, at ambient temperature, the sample stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® was well above the solubility threshold of AO in the polymer matrix (which was found to be about $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ in a previous work [29]), meaning that a high concentration of AO was in excess and under the form of AO crystals exuded at the sample surface. It should be recalled that the AO solubility in a polymer matrix is an increasing function of temperature [27,71,72], which means that the solubility threshold of AO is necessarily higher during thermal exposure at 130 °C than at ambient temperature. In addition, at this temperature, both AO and polymer are melted, which also promotes the further dissolution of AO as these latter are only soluble in the polymer amorphous phase. Other possible explanations might also involve an increase in the content of the polymer amorphous phase (a decrease in its crystallinity ratio was observed during the thermal exposure at 130 °C), and/or an increase in the global polarity of the polymer matrix due to oxidation.

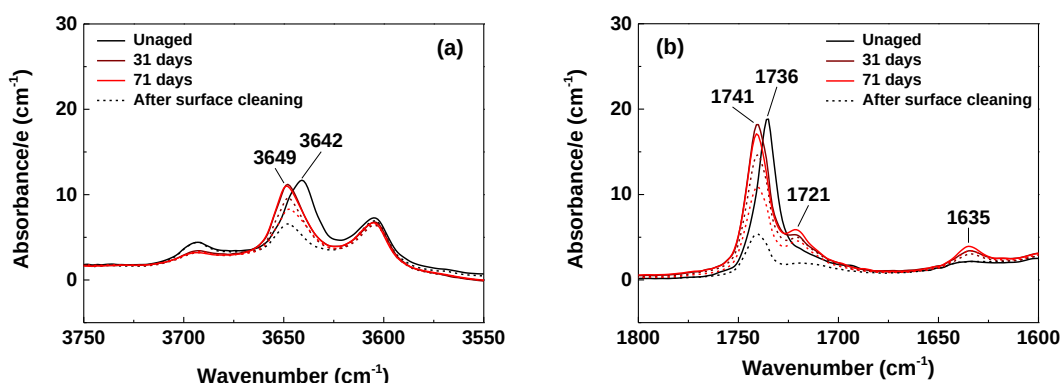


Figure 22: Changes in the two normalised regions of interest of the FTIR spectrum in transmission mode of the Si-XLPE stabilised with 2.1 wt% of Irganox 1076® during its thermal ageing at 130 °C in air, before (solid lines) and after surface cleaning with acetone (dashed lines): (a) between 3750-3550 cm⁻¹ and (b) between 1800-1600 cm⁻¹.

Finally, in **Figure 22**, it can also be noticed that, after surface cleaning, the absorbance of the IR bands of quinones and cinnamates decreases slightly, but that these two degradation products of AO are still present. It should be recalled that the quinones and cinnamates detected after thermal exposure on the sample surface were all removed by surface cleaning

(**Figure 21**). Therefore, the observed decrease in these two IR bands is just due to the removal of the degradation products of AO from the sample surface. It can be thus concluded that the remaining quinones and cinnamates are dissolved in the polymer matrix.

Table 4 compiles the total concentrations of AO (i.e. both dissolved and crystallised) and the concentrations of AO crystals estimated by FTIR spectroscopy and DSC for the heterogeneously stabilised sample before and after thermal ageing in air at 130 °C, and before and after surface cleaning with acetone.

Table 4: Concentration of AO estimated by FTIR and DSC for the heterogeneously stabilised Si-XLPE film during its thermal ageing under air at 130 °C, before and after surface cleaning with acetone.

Sample		FTIR (Transmission)	DSC (N ₂)
		[AO] _{tot} (mol.L ⁻¹) (from phenol IR band)	[AO] _{insol} (mol.L ⁻¹)
Unaged	No surface cleaning	$(4.1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
	After surface cleaning	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	/
After 31 days at 130 °C	No surface cleaning	$(3.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(6.0 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
	After surface cleaning	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	/
After 71 days at 130 °C	No surface cleaning	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	$(4.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
	After surface cleaning	$(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	/
After 100 days at 130 °C	No surface cleaning	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	/

The results are quite consistent with a further solubilisation of AO crystals in the polymer matrix during the thermal exposure, as the concentration of dissolved AO in the polymer matrix (i.e. determined by FTIR spectroscopy after surface cleaning) was higher during than before the first stage of thermal exposure. In addition, the differences between the AO concentrations determined before and after surface cleaning (by FTIR spectroscopy) are very close to the concentrations of AO crystals (determined by DSC analysis). It should also be pointed out that, after 100 days in air at 130 °C, no more AO crystals were detected by DSC analysis (i.e. only dissolved AO were present), and that a similar concentration of AO was determined (by FTIR spectroscopy) for the sample aged for 71 days in air at 130 °C after surface cleaning. During the exposure at high temperature, the AO in excess can hence also participate to the stabilisation process as they can further solubilise in the polymer matrix, ultimately resulting into a quasi-homogeneous distribution of AO.

For the two lower temperatures under investigation (i.e. at 87 °C and 110 °C), the surface cleaning was not performed. However, similar results can be suspected as the total concentration of AO (determined by FTIR spectroscopy in transmission mode) in aged samples where no more AO crystals are no longer detected (both by DSC and FTIR

spectroscopy in ATR mode) is also higher than the concentration of dissolved AO in the unaged sample ($1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), as shown in **Table 5**.

Table 5: Concentration of AO estimated by FTIR and DSC for the heterogeneously stabilised Si-XLPE film during its thermal ageing under air at 87 °C and 110 °C.

Sample	FTIR (Transmission)	DSC (N ₂)
	[AO] _{tot} (mol.L ⁻¹) (from phenol IR band)	[AO] _{insol} (mol.L ⁻¹)
After 307 days at 87 °C	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	/
After 213 days at 110 °C	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	/

4. Conclusion

The thermal ageing in air between 87 and 130 °C of a Si-XLPE stabilised with an excess of phenolic antioxidant (Irganox 1076®) was investigated using several complementary techniques. Given the microstructural complexity of the material, which contains both dissolved and crystallised AO, simpler materials were first investigated to separate and elucidate the behaviour of pure AO crystals and dissolved AO in the Si-XLPE matrix.

The thermal ageing in air at 130 °C of the pure AO crystals was investigated using the as-received commercial powder. Through FTIR spectroscopy analysis, several chemical changes were detected. Along with the decrease of the AO IR bands, presumably due to AO evaporation, appearance of new IR bands were also rapidly detected. In the carbonyls region, the new IR bands were mainly assigned to quinone methides and cinnamate species, resulting from the chemical consumption of AO. In contrast, in order to explain the appearance of new IR bands in the hydroxyls region, although the polymorphism of Irganox 1076® could not be confirmed by FTIR spectroscopy, a modification of intermolecular interactions involving the phenol functions was also considered.

The FTIR analysis of the thermal ageing in air at 130 °C of the homogeneously stabilised Si-XLPE showed the formation of the same oxidation products as observed for the pure AO crystals: quinone methides and cinnamates, then confirmed by UV spectroscopy. For this sample, three main kinetic regimes were observed for the AO depletion. In the first regime, the AO depletion seems to be mainly due to its physical loss through evaporation, even if some traces of degradation products (quinone methides and cinnamates) resulting from its chemical consumption were also detected. In the second regime, as the AO is still depleting, a broadening of the carbonyl IR massif was observed, mainly due to the formation of oxidation products of AO. Then, in a last regime, IR bands corresponding to oxidation products of the polymer matrix were clearly detected, without any other apparent sign of polymer oxidation. As soon as the phenolic AO was completely depleted (OIT = 0), high concentrations in

hydroperoxides were suddenly detected by DSC, whose the immediate decomposition led to a significant auto-acceleration of the thermal oxidation of the polymer matrix.

In the case of the heterogeneously stabilised sample, a continuous decrease in the concentration of AO crystals was observed in the first stage of thermal exposure, until no more AO crystal was detected. This can indicate a further solubilisation of AO in the polymer matrix, as suggested by the surface cleaning treatment (with acetone) performed on some aged samples. This experiment also showed that the oxidation products of AO were both present at the polymer surface (i.e. both dissolved and crystallised) and in the polymer bulk (i.e. only dissolved). At this stage of investigation, it is, however, still difficult to attribute the chemical consumption observed to a precise phase of AO (i.e. dissolved or crystallised).

In terms of global AO depletion, similar behaviours were observed for both the homogeneously and heterogeneously stabilised samples, which might indicate that AO crystals can act in a similar manner than dissolved AO during the thermal ageing. Indeed, while an oxidation induction period at 130 °C in air of about 100 days was observed for the homogeneously stabilised sample, it was pushed back to about 400 days for the heterogeneously stabilised sample. This results clearly indicates that AO in excess efficiently participate to the stabilisation of the polymer matrix, as already observed in our previous work [33]. Further investigations would, however, be needed to check if similar results can also be obtained at lower temperatures of exposure, but also to finally propose a general kinetic model for Si-XLPE stabilisation by an excess of Irganox 1076®.

Acknowledgments

This research is part of the European Project "TeaM Cables" aimed at providing to nuclear power plants (NPP) operators a novel methodology for a more efficient and reliable management of the electrical cables ageing, in particular by developing specific experimental and kinetic modelling tools.



The project leading to this application has received funding from the Euratom research and training program 2014-2018 under grant agreement No 755183.

References

- [1] J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin, R. Dickie, *Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [2] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 236 (2005) 88–94.
- [3] 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 I. The case of "pure" radiochemical initiation, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 1593–1597.
- [4] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 265 (2007) 251–255.
- [5] X. Colin, E. Richaud, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, Kinetic modelling of radiochemical ageing of ethylene–propylene copolymers, *Radiation Physics and Chemistry*. 79 (2010) 365–370.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, The classical kinetic model for radical chain oxidation of hydrocarbon substrates initiated by bimolecular hydroperoxide decomposition, *International Journal of Chemical Kinetics*. 38 (2006) 666–676.
- [10] 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.
- [11] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [12] E. Linde, L. Verardi, D. Fabiani, U.W. Gedde, Dielectric spectroscopy as a condition monitoring technique for cable insulation based on crosslinked polyethylene, *Polymer Testing*. 44 (2015) 135–142.
- [13] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 92 (2007) 231–238.
- [14] J. Verdu, *Vieillissement chimique*, *Techniques de l'ingénieur*. (1990).
- [15] T. Seguchi, K. Tamura, A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, Mechanism of antioxidant interaction on polymer oxidation by thermal and radiation ageing, *Radiation Physics and Chemistry*. 81 (2012) 1747–1751.
- [16] S. Al-Malaika, S. Riasat, C. Lewucha, Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 145 (2017) 11–24.
- [17] S. Al-Malaika, *Perspectives in Stabilisation of Polyolefins*, in: A.-C. Albertsson (Ed.), *Long Term Properties of Polyolefins*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004: pp. 121–150.
- [18] J. Pospíšil, Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review, *Polymer Degradation and Stability*. 20 (1988) 181–202.
- [19] J. Pospíšil, Transformations of phenolic antioxidants during the inhibited oxidation of polymers, *Pure and Applied Chemistry*. 36 (1973) 207–232.
- [20] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization—a state of the art report, Part I, *Polymer Degradation and Stability*. 40 (1993) 217–232.
- [21] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II, *Polymer Degradation and Stability*. 39 (1993) 103–115.

- [22] Y.G. Hsuan, R.M. Koerner, Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. 124 (1998) 532–541.
- [23] H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [24] S. Al-Malaika, Oxidative degradation and stabilisation of polymers, *International Materials Reviews*. 48 (2003) 165–185.
- [25] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publications, 2009.
- [26] E. Richaud, J. Verdu, Vieillissement chimique des polymères - Physicochimie de la stabilisation, *Techniques de l'ingénieur*. (2012).
- [27] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Phénomènes de transport des stabilisants dans les polyoléfines - Partie II : Solubilité, *Matériaux & Techniques*. 91 (2003) 9–14.
- [28] J.H. Hildebrand, Solubility of non-electrolytes, *Journal of the Society of Chemical Industry*. 55 (1936) 665–665.
- [29] 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.
- [30] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polymer Engineering & Science*. 13 (1973) 435–439.
- [31] J. Saunier, V. Mazel, C. Paris, N. Yagoubi, Polymorphism of Irganox 1076®: Discovery of new forms and direct characterization of the polymorphs on a medical device by Raman microspectroscopy, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 75 (2010) 443–450.
- [32] M. Nouman, J. Saunier, E. Jubeli, N. Yagoubi, Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field, *Polymer Degradation and Stability*. 143 (2017) 239–252.
- [33] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Physico-chemical analysis of a silane-grafted polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. Proposal of a microstructural model, *Polymer Degradation and Stability*. 183 (2021) 109453.
- [34] P. Pagès, Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, *Universidade da Coruña*, 2005.
- [35] K. Möller, T. Gevert, A solid-state investigation of the desorption/evaporation of hindered phenols from low density polyethylene using FTIR and UV spectroscopy with integrating sphere: The effect of molecular size on the desorption, *Journal of Applied Polymer Science*. 61 (1996) 1149–1162.
- [36] P.P. Klemchuk, P.-L. Horng, Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*. 34 (1991) 333–346.
- [37] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thioldipropionate antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*. 181 (2020) 109276.
- [38] J. Saunier, J.-M. Herry, N. Yagoubi, C. Marlière, Exploring complex transitions between polymorphs on a small scale by coupling AFM, FTIR and DSC: the case of Irganox 1076® antioxidant, *RSC Advances*. 7 (2017) 3804–3818.
- [39] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 34 (1998) 1301–1315.
- [40] K. Sirisinha, S. Chindist, Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polymer Testing*. 25 (2006) 518–526.
- [41] K. Molt, D. Ihlbrock, Principles and applications of quality control by near infrared spectroscopy using the example of polymer additives, *Fresenius J Anal Chem*. 348 (1994) 523–529.
- [42] R. Navarro, L. Audouin, J. Verdu, Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part II. Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate in silicone matrix, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 965–973.
- [43] R. Navarro, L. Audouin, J. Verdu, Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part III: Influence of phenolic stabiliser structures on their oxidation in an inert matrix, *Polymer Degradation and Stability*. 96 (2011) 1389–1396.
- [44] S. Beißmann, M. Stifftinger, 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.
- [45] J. Pospíšil, W.-D. Habicher, J. Pilař, S. Nešpůrek, J. Kuthan, G.-O. Piringer, H. Zweifel, Discoloration of polymers by phenolic antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*. 77 (2002) 531–538.
- [46] L.V. Samsonova, L. Taimr, J. Pospíšil, Antioxidants and stabilizers. LXVI. Oxidation and photooxidation of methyl- and octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionates. quenching of singlet oxygen, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 65 (1977) 197–210.
- [47] C. Berthomieu, E. Nabadryk, W. Mäntele, J. Breton, Characterization by FTIR spectroscopy of the photoreduction of the primary quinone acceptor QA in photosystem II, *FEBS Letters*. 269 (1990) 363–367.
- [48] B.H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [49] A.H. Ali, K.S.V. Srinivasan, Photoresponsive Functionalized Vinyl Cinnamate Polymers: Synthesis and Characterization, *Polymer International*. 43 (1997) 310–316.
- [50] N.S. Allen, D. Mallon, A. Timms, A.W. Green, F. Catalina, Synthesis and spectroscopic properties of novel cinnamate derivatives of benzophenone: Photocuring activity versus photodimerization, *European Polymer Journal*. 29 (1993) 533–538.

- [51] M.St.G. Flett, Intensities of some group characteristic infra-red bands, *Spectrochimica Acta*. 18 (1962) 1537–1556.
- [52] M.D. Cruz, L.V. Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales, *Journal of Applied Polymer Science*. 133 (2016) 43287.
- [53] E. Richaud, L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Rôle des hydroperoxydes dans le vieillissement oxydant des matériaux polymères, *Mater. Tech.* 96 (2008) 27–42.
- [54] B. Peters, S.L. Scott, A. Fong, Y. Wang, A.E. Stiegman, Reexamining the evidence for proton transfers in ethylene polymerization, *PNAS*. 112 (2015) E4160–E4161.
- [55] J.R. Nielsen, A.H. Woollett, Vibrational Spectra of Polyethylenes and Related Substances, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1391–1400.
- [56] J. Rud Nielsen, R.F. Holland, Dichroism and interpretation of the infrared bands of oriented crystalline polyethylene, *Journal of Molecular Spectroscopy*. 6 (1961) 394–418.
- [57] G.L. Oliveira, M.F. Costa, Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 4593–4599.
- [58] Y.-T. Shieh, T.-H. Tsai, Silane grafting reactions of low-density polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 255–261.
- [59] G.S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, M. Rogerson, FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene, *Plastics, Rubber and Composites*. 38 (2009) 13–20.
- [60] 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.
- [61] J. Lerchová, L. Kotulák, J. Rotschová, J. Pilař, J. Pospíšil, Antioxidants and stabilizers. LXI. Photochemical behavior of transformation products of phenolic antioxidants: 4-tert-butylperoxy-2,5-cyclohexadienone, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 57 (1976) 229–235.
- [62] 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.
- [63] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*. 94 (2009) 2004–2014.
- [64] F.M. Rugg, J.J. Smith, R.C. Bacon, Infrared spectrophotometric studies on polyethylene. II. Oxidation, *Journal of Polymer Science*. 13 (1954) 535–547.
- [65] J.H. Adams, Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation, *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* 8 (1970) 1077–1090.
- [66] D.J. Carlsson, D.M. Wiles, The Photodegradation of Polypropylene Films. II. Photolysis of Ketonic Oxidation Products, *Macromolecules*. 2 (1969) 587–597.
- [67] J. Lacoste, D.J. Carlsson, S. Falicki, D.M. Wiles, Polyethylene hydroperoxide decomposition products, *Polymer Degradation and Stability*. 34 (1991) 309–323.
- [68] Q. Pelzer, Étude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension "HTA"., Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2019.
- [69] U.W. Gedde, M. Ifwarson, Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe, *Polym Eng Sci.* 30 (1990) 202–210.
- [70] J.Y. Moisan, R. Lever, Diffusion des additifs du polyéthylène-V: Influence sur le vieillissement du polymère, *European Polymer Journal*. 18 (1982) 407–411.
- [71] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène-I: Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*. 16 (1980) 979–987.
- [72] N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins, *Journal of Applied Polymer Science*. 26 (1981) 3543–3555.

Chapitre VI : Vieillissement radio-oxydant du câble industriel : impact des antioxydants sur les propriétés diélectriques

Dans le **Chapitre III**, nous avons vu que les antioxydants (AO) peuvent être présents dans le polymère sous deux formes : dissous dans la matrice, ou cristallisés à la surface du matériau. Deux situations ont alors été distinguées : celle d'une distribution dite « homogène » (uniquement des AO dissous) et celle d'une distribution dite « hétérogène » (AO dissous + cristaux d'AO). Dans les **Chapitres IV** et **V**, la stabilisation du Si-XLPE au cours de son vieillissement oxydant, en présence ou non de cristaux d'AO, a ensuite été étudiée. Ces études se sont, en particulier, focalisées sur le vieillissement thermo-oxydant des échantillons Mod2 (AO primaire) et Mod3 (AO secondaire). Les modèles de stabilisation établis en thermo-oxydation sont a priori également applicables à la radio-oxydation. Cependant, l'oxydation de la matrice polymère apparaissant rapidement lors de la radio-oxydation de ces échantillons, les mêmes suivis expérimentaux n'ont pas pu être réalisés ici. En radio-oxydation, comme reporté dans la littérature, la combinaison des deux types d'AO (AO primaire + AO secondaire) s'avèrent alors nettement plus efficace en terme de stabilisation.

Dans ce chapitre, nous allons ainsi nous intéresser aux changements observés lors du vieillissement radio-oxydant du matériau industriel (CoXL), stabilisé par la combinaison des deux types AO. En particulier, nous verrons que si l'oxydation du polymère ne semble pas détectée, une évolution des propriétés diélectriques est pourtant observée. A l'aide de la méthodologie établie dans le **Chapitre III**, le comportement des AO sera alors suivi, ce qui nous permettra de mettre en évidence le phénomène d'exsudation des AO à la surface de l'isolant au cours du vieillissement oxydant du matériau industriel, qui semble corrélérer avec l'augmentation des pertes diélectriques du matériau à haute fréquence. Nous verrons ainsi que, si l'évolution des propriétés diélectriques est généralement liée à l'oxydation du polymère (formation d'espèces polaires), dans le cas de polymères très stabilisés, les AO vont également pouvoir impacter les propriétés diélectriques du matériau.

Ce chapitre se compose d'un article co-écrit avec un partenaire du projet européen, publié dans le journal « IEEE Access », dont la référence est la suivante :

S.V. Suraci, D. Fabiani, A. Xu, S. Roland, X. Colin, Ageing Assessment of XLPE LV Cables for Nuclear Applications Through Physico-Chemical and Electrical Measurements, IEEE Access. 8 (2020) 27086–27096. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2970833>.

Article 5 : “Ageing assessment of XLPE LV cables for nuclear applications through physico-chemical and electrical measurements”

Simone Vincenzo SURACI^{*1,2}, Davide FABIANI¹, Anne XU², Sébastien ROLAND², Xavier COLIN²

¹LIMES – DEI, University of Bologna, Bologna (BO), Italy

²PIMM – Arts et métiers ParisTech, Paris, France

Abstract

This paper investigates the changes in electrical and physico-chemical properties of low-voltage power cables for nuclear application when subjected to the combined effects of gamma radiation and temperature. Electrical response is evaluated by means of the dielectric spectroscopy, while the physico-chemical changes are analyzed at different structural scales through five complementary techniques (OIT measurements, FTIR spectroscopy, swelling measurements, DSC analysis and micro-indentation). All these techniques are shown to be appropriate for evaluating the development of radio-thermal ageing in low-voltage cables, suggesting the effectiveness of dielectric spectroscopy as a non-destructive technique for on-site cable diagnosis.

Index terms: Low-voltage cables, crosslinked polyethylene, gamma radiation, multiscale analysis, antioxidant migration, dielectric spectroscopy.

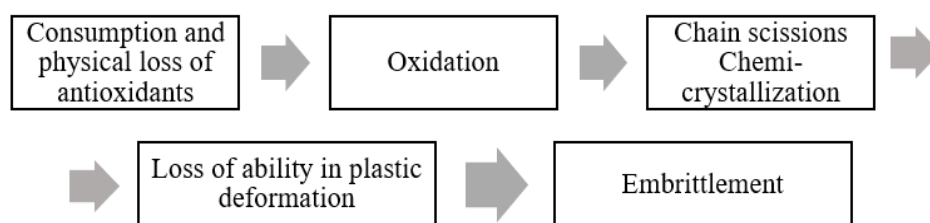
1. Introduction

Low-voltage (LV) cables are widely used in nuclear power plants (NPPs) for power transmission, control of equipment and instrumentation, communication (I&C) of signals and data. It has been estimated that there are about 1500 km of cables inside each NPP [1] and, since most of the NPPs built during the '80s and '90s are now reaching their end-of-life point, electric utility companies are trying to extend the NPPs operating life up to other 40 years. To reach this goal, the qualification of LV I&C cables has become a key problem due to the fact that it is defined in standards mainly through destructive techniques [1,2].

As known, the design of nuclear cables can differ depending on the applied voltage and specific application (control, power or instrumentation). In any case, the most sensitive part in terms of ageing is the electrical insulation which surrounds the conductor and whose extensive degradation can lead to the failure of the cable.

In extruded cables, electrical insulation is often made of polyethylene or ethylene-based copolymer formulated with different kinds of additives, above all antioxidants and flame retardants, which can reach very high concentrations (up to 2 wt% and 60 wt%, respectively) in LV cables. Antioxidants are needed to delay the onset of the polymer degradation and thus, to increase its lifetime [3]. However, in service, these additives can be consumed by specific chemical reactions [3,4] and leave the insulation by migration, i.e. by diffusing through the insulating layer, then crossing its outer surface to reach the outside environment [5-7].

When the polymer matrix is no longer sufficiently protected, oxidation accelerates suddenly leading to the formation of a large variety of carbonyl and hydroxyl products [8], but also to consequential changes in the macromolecular and morphological structures that are responsible for a catastrophic decay in fracture properties [9]. As an example, the following causal chain was established for linear PE [10]:



If the consequences of oxidation on the fracture properties of linear PE are now well understood and translated into structure/property relationships [10], in contrast, a huge amount of work remains to be done concerning electrical properties.

The combined effects of ionizing radiation and temperature on PE insulation have been widely investigated from different perspectives and research fields. On one hand, the literature is plenty of studies on the characterization of the chemical degradation of this material, but without direct connection with its functional properties [11-15]. On the other hand, most electrical engineering studies have focused on the macroscopic behavior of this material for the application under consideration, not keeping into account the effects of damage and microstructural changes [16-25]. To date, too few studies have tried to establish relationships between the changes in electric properties and chemical composition of the insulation [21-25].

However, it is well known for a long time that some important electrical properties such as: dielectric constant and volume resistivity, are closely related to the chemical composition of the insulation [26]. Both properties should change adversely when increasing the concentration of polar groups, e.g. carbonyl and hydroxyl products, during radio-thermal ageing. According to van Krevelen et al., the changes in dielectric constant could be predicted from a key chemical quantity (molar polarization) by using molar additivity rules, while the volume

resistivity would be a decreasing exponential function of the dielectric constant [26]. In contrast, Darby et al. proposed a simple linear correlation between the dielectric constant and the solubility parameter (or cohesive energy density) [27]. But, a huge amount of work remains to be done to check the validity of these laws.

For this reason, in the cable industry, it is usual to select a fracture property to predict the insulation lifetime. In general, ultimate elongation is preferred because it varies monotonically with exposure time (contrarily to tensile strength) [28]. Thus, the conventional end-of-life criterion is a loss of 50% of the initial value of the ultimate elongation [29]. However, in the context of an extension of the NPPs operating life, the use of a purely mechanical end-of-life criterion poses a serious problem in terms of cable life management. Indeed, in various technical works [2,23,30], it was observed that the elongation at break degrades faster than other functional properties of the cable (e.g. electrical). That is why, many research efforts are now undertaken to define a dielectric end-of-life criterion that would then be more realistic for LV cables used in NPPs.

This article aims at establishing the first correlations between the changes in chemical composition and electrical properties of the PE insulator during radio-thermal ageing. To reach this goal, a both multiscale and multidisciplinary approach was developed for analyzing all the structural changes susceptible to occur in the insulation. At the lowest scale (i.e. molecular), OIT measurements and FTIR spectroscopy were chosen to access the remaining concentration in antioxidants and detect the eventual traces of oxidation products, respectively. At the intermediary scales (macromolecular and morphological), swelling measurements and DSC were used to detect chain scissions and monitor the changes in crystalline morphology, respectively. Finally, at the largest scale (macroscopic), dielectric spectroscopy and micro-indentation give access to the electrical and mechanical properties, respectively. At each scale, the changes with exposure time of relevant structural variables are determined and compared in order to establish the possible connections between these variables, i.e. structure/property relationships.

2. Experimental setup

2.1. *Specimens*

The LV I&C cables under investigation are coaxial cables especially designed and produced for the European Project “TeaM Cables”. Their multilayer structure is described in **Figure 1**. These cables are made up of five concentric parts with the insulating layer being made of silane-crosslinked linear polyethylene (XLPE) stabilized with 1 phr of primary antioxidant

(hindered phenol) and 1 phr of secondary antioxidant (thioether). Each cable specimen is about 50 cm long.

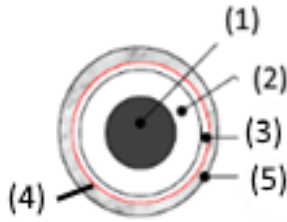


Figure 1 : Multilayer structure of coaxial cables under investigation. (1) Conductor – Copper, (2) Primary insulation – XLPE, (3) Polymeric film – PET, (4) Shielding – Copper wire braid, (5) Sheath – Low smoke zero halogen

2.2. Accelerated aging

Radio-thermal ageing was performed in the Panoza facility at UJV Rez, Czech Republic, with a ^{60}Co γ -ray source. The dose rate was set at 70 Gy/h for a temperature of 50 °C. Specimens were aged for 200 days and sampling was made about every 40 days. The maximum absorbed dose is 286 kGy.

2.3. Electrical measurements

Electrical properties, in particular the complex permittivity, were investigated by means of the dielectric spectroscopy with a Novocontrol Alpha Dielectric analyser. The complex permittivity $\hat{\epsilon}$ is described as follows:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon''$$

where: ϵ' is the real part of permittivity defined as the dielectric constant of the material, and ϵ'' is the imaginary part of permittivity related to the dielectric losses of the material [1,2,19-25].

The instrumentation was set with the following test parameters:

- Applied voltage: 3 V_{rms};
- Frequency range: 10⁻² – 10⁶ Hz;
- Temperature: 50 °C (in oven).

Input voltage was applied to the inner conductor through a BNC plug and output signal was obtained through the copper wire braid shielding.

The device requires, as an input, the reference capacitance in vacuum which was evaluated by reducing the cable geometry to a plane capacitor whose diameter D_{eq} was calculated through the following equation:

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{8 \cdot d \cdot L}{\ln(R_2/R_1)}} \quad (\text{Equation 1})$$

where: **d** is the thickness of the insulation, **L** the length of the metallic mesh, and **R₁** and **R₂** the inner and outer radius of the electrical insulation, respectively.

Finally, the reference capacitance **C₀** was calculated through:

$$C_o = \epsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D_{eq}}{2}\right)^2}{d} \quad (\text{Equation 2})$$

where: **ε₀** is the permittivity in vacuum.

2.4. Physico-Chemical Characterizations

Before any physico-chemical analysis, the cables were stripped from their different successive layers using a specific cutting tool. All physico-chemical measurements were performed exclusively on the XLPE insulation.

2.4.1. Oxidation Induction Time (OIT) measurements

DSC analysis was used to monitor the depletion in antioxidants in the insulation bulk during the radio-thermal ageing. Let us remember that OIT is the time required to induce the oxidation reaction of the polymer matrix under pure O₂ flow at high temperature (typically for T ≥ 190 °C). As the OIT of pure XLPE value is near zero at the temperatures under study, its measurement gives an assessment of the remaining antioxidant concentration in the aged insulation. Thus, when OIT vanishes, all antioxidants are chemically consumed.

OIT was measured at 210 °C with a TA instrument DSC Q10 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. Insulation samples with a mass ranged between 5 and 8 mg were introduced in an open standard aluminium pan to be submitted to the following program: first of all, heating from room temperature to 210 °C with an heating rate of 10 °C.min⁻¹ under pure N₂ flow (50 mL.min⁻¹); then, temperature equilibration at 210 °C for 5 min; finally, switching the gas flow (50 mL.min⁻¹) from pure N₂ to O₂. The test was considered complete after the entire detection of an exothermal peak assigned to the oxidation reaction of XLPE. The OIT value was taken at the onset of the exothermal peak. This onset was determined graphically as the intersection point of the baseline with the steepest tangent of the increasing part of the exothermal peak (i.e. according to the so-called "tangent method").

2.4.2. Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

FTIR spectroscopy was used to detect the changes in the chemical composition of the insulation during ageing (i.e. chemical consumption and migration of antioxidants, and XLPE oxidation). Insulation samples were analysed in the attenuated total reflectance (ATR) mode, both on their inner and outer surfaces and in the middle of their cross-section. FTIR spectra were recorded with a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer equipped with a diamond/ZnSe crystal. Each spectrum corresponds to the average of 16 scans accumulation in the spectral range from 4000 to 650 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} . Any change in absorbance was normalized with the absorbance of CH_2 scissoring vibrations at 1472 cm^{-1} assigned to the PE crystal phase [31].

2.4.3. Swelling measurements

Swelling and extraction in a good solvent were chosen to detect the consequences of XLPE oxidation on the structure of its macromolecular network (i.e. chain scissions versus crosslinking). Insulation samples with a mass ranged between 20 and 30 mg (m_i) were weighted with an accuracy of ± 0.01 mg and placed in a round-bottomed flask containing p-xylene (boiling point around 139 °C). This flask was connected to a water-cooled condenser and an adjustable heating mantle so that p-xylene could be heated to reflux. The samples were extracted in refluxing p-xylene for 24 h, then they were recovered from the solvent with the help of a funnel and filter paper. The excess solvent on the sample surface was carefully removed with the help of filter paper, then the samples were quickly transferred into a sealable pre-weighted sample vial and weighted to determine the mass of the swollen gel (m_{sw}). Final drying was carried out in a vacuum chamber at 80 °C up to reach the equilibrium mass of the dried gel (m_{gel}).

The gel content corresponding to the insoluble fraction (i.e. the proportion of chains participating to the macromolecular network) and swelling ratio can be expressed as follows:

$$\text{Gel content (\%)} = \frac{m_{gel}}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equation 3})$$

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{m_{sw} - m_{gel}}{m_{gel}} \times 100 \quad (\text{Equation 4})$$

Where m_i , m_{sw} , and m_{gel} are the respective masses of the initial sample, swollen gel, and dried gel.

2.4.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC analysis was chosen to detect the changes in crystalline morphology of XLPE during the radio-thermal ageing. Thermograms were recorded with a TA instrument DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. Insulation samples with a mass ranged between 5 and 8 mg were introduced in a closed standard aluminium pan to be analysed between - 50 °C and 250 °C with heating and cooling rates of 10 °C.min⁻¹ under pure N₂ flow of 50 mL.min⁻¹. The crystallinity ratio (χ_c) of the polymer was determined as follows:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,\infty}} \quad (\text{Equation 5})$$

Where ΔH_m and ΔH_∞ are the melting enthalpies (J.g⁻¹) of the sample and PE crystal, respectively. In literature, the commonly used value for ΔH_∞ is 290 J.g⁻¹ [32,33].

2.4.5. Micro-indentation

Micro-indentation was used to detect the consequences of the changes in macromolecular structure and crystalline morphology on the elastic properties of XLPE. As the material under study is the cable insulation, a prior flattening of the surface to be analysed is necessary. Thus, the insulation sample was embedded in a commercial acrylic KM-V resin in order to be polished with a series of abrasive papers of decreasing particle size (typically, from 80 to 2400 granulometry). Indentations were carried out on the outer surface of the insulation with a Micro-Indentation Tester from MSC Instrument equipped with a Vickers-type diamond tip of pyramidal geometry. The force applied was 150 mN, and the loading and unloading rates were 100 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. A pause of 30 s was systematically applied between the loading and unloading.

The indentation operating software gives directly the values of the reduced modulus (E_r) of the material and its Vickers hardness (HV), which are calculated according to the Oliver and Pharr's method [34,35], as follows:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi S}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (\text{Equation 6})$$

$$HV = \frac{2F_{\max}}{D^2} \times \sin \alpha \quad (\text{Equation 7})$$

Where S is the initial slope of the unloading curve, β is a shape factor depending on the indenter type ($\beta = 1.012$ for a Vickers tip), and A_c is the contact area between the indenter and sample which is projected perpendicularly to the indenter axis on the sample surface. A_c is also directly given by the operating software and depends both on the penetration depth of the indenter and its geometry. α is the opening angle of the Indenter (68°), $F_{\max}$ the maximum applied force and D the measurement of the diagonal of the mark left by the indenter.

The Young's modulus (E) of the sample was then determined from the reduced modulus as follows:

$$E = \frac{1}{\frac{1 - \nu^2}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (\text{Equation 8})$$

Where ν is the Poisson's coefficient of the sample ($\nu = 0.42$), and ν_i and E_i are respectively the Poisson's coefficient and Young's modulus of the diamond indenter ($\nu_i = 0.07$ and $E_i = 1147$ GPa).

2.4.6. Optical microscopy

The results obtained with the previous analytical methods allowed building a possible ageing scenario for explaining the changes in electrical properties of the cable insulation. To check this scenario, a last complementary technique was used in this study. The outer surface of the insulating layer was examined with a Zeiss Axio Imager 2 optical microscope in reflection mode using a polarized light.

3. Experimental results

3.1. Dielectric spectroscopy

Figure 2 shows the variation of the real (ϵ') and imaginary parts (ϵ'') of the permittivity as a function of frequency for the different ageing periods analysed here. As expected, both real and imaginary parts raise when increasing the ageing time.

Referring to **Figure 2a**, the real part of the permittivity raises by a step of 0.2 during the first ageing period (51.2 kGy), then it remains almost constant in the further ageing periods.

It is noteworthy that the trend of ϵ' is flat for most of the analysed frequency range, except for frequencies lower than 10^{-1} Hz where ϵ' raises while decreasing the applied frequency. This frequency dependence is presumably due to interfacial phenomena caused by ageing, as confirmed by the behaviour of ϵ'' (**Figure 2b**). The imaginary part of permittivity shows an initial decrease in the first ageing period with respect to the unaged sample, while further ageing causes a quite linear increase of ϵ'' . It is thus suspected that at least two physico-chemical mechanisms are in competition.

Finally, focusing on the lowest frequency range (i.e. 10^{-2} - 10^1 Hz), the value of the imaginary part of permittivity raises with decreasing the frequency. This behaviour is related to an important relaxation band occurring at lower frequencies (around 10^{-4} Hz) and linked to interfaces inside the tested cylindric capacitor, as it will be discussed in the following section.

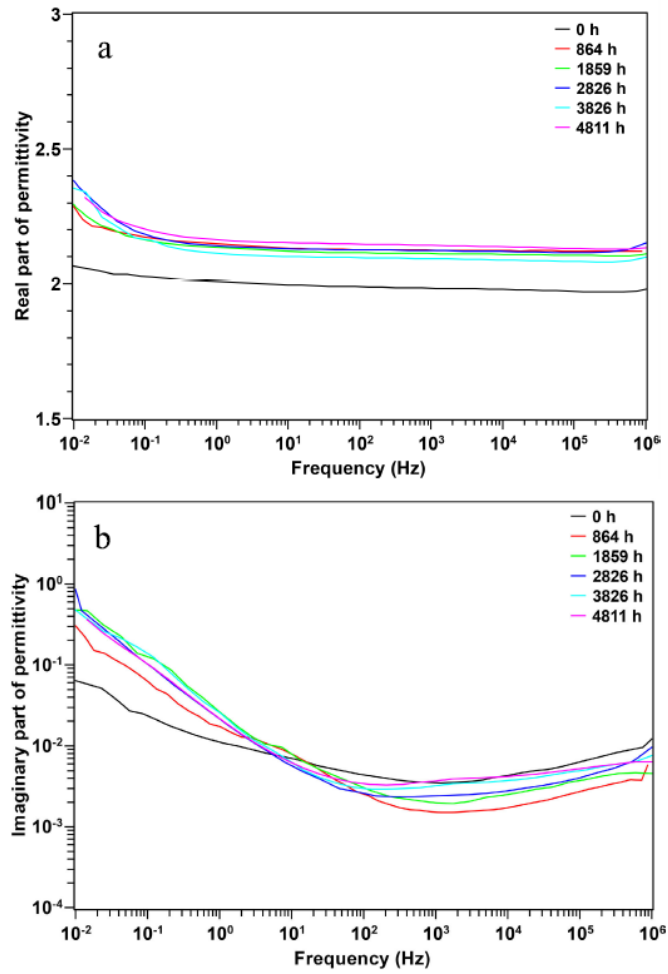


Figure 2: Dielectric spectra of the real (a) and imaginary (b) parts of permittivity for the analysed ageing periods.

Among the high frequencies, 100 kHz showed in literature [1,2,19,20,23] to be representative of the dipolar response enhanced by ageing. **Figure 3** shows the imaginary part of permittivity at 100 kHz plotted as a function of the total absorbed dose.

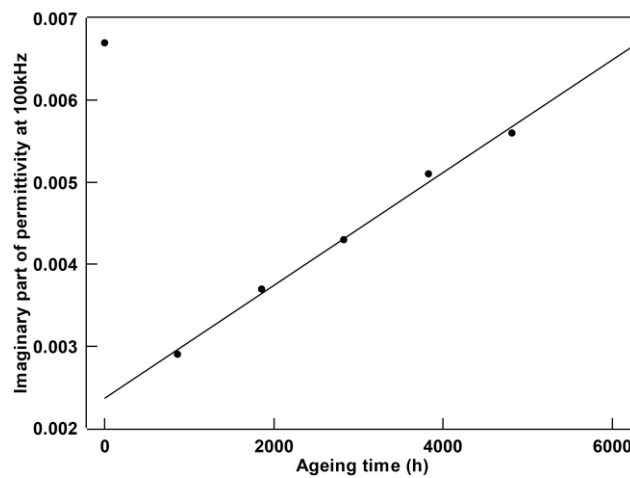


Figure 3: Imaginary part of the permittivity at 100 kHz as a function of ageing time.

3.2. OIT measurements

Figure 4 displays the OIT thermograms of the insulating layer after different irradiation doses (a) and the corresponding changes in OIT with ageing time (b). It can be observed that OIT decreases during the radio-thermal ageing, which is presumably due to the chemical consumption of antioxidants by specific chemical reactions and/or their migration from the bulk to the insulation surface. The drop in OIT is particularly drastic during the first ageing period (corresponding to a total irradiation dose of 51.2 kGy), for which OIT is reduced by a factor of about 6. Then, OIT is still decreasing but more slowly. Finally, it reaches a very low but non-null value (typically 2 minutes) for the highest irradiation dose under study. At 286 kGy, oxidation of XLPE has not started yet.

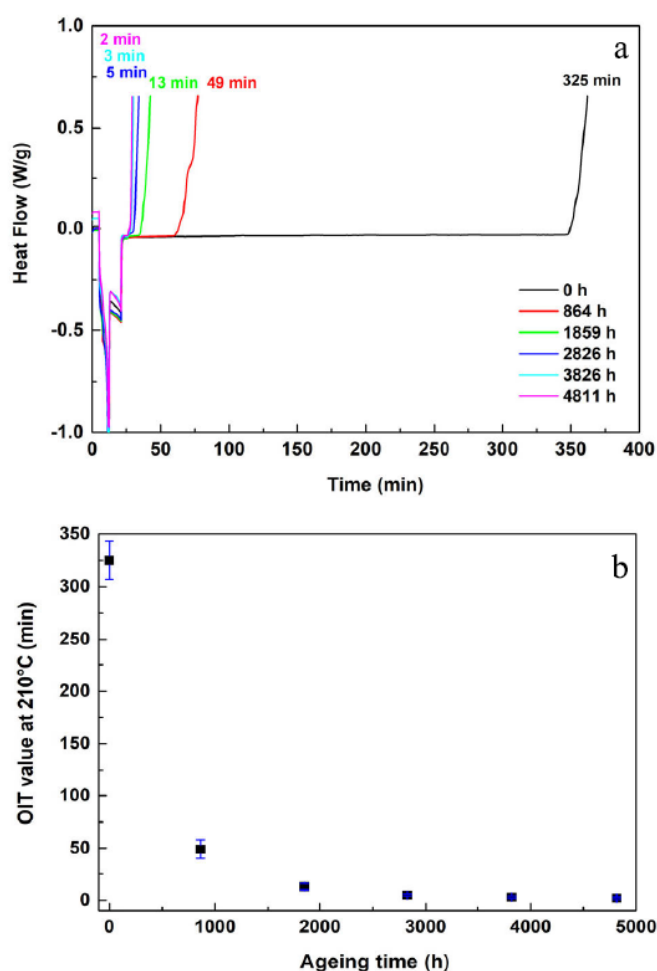


Figure 4: (a) OIT thermograms at 210 °C after different irradiation doses. (b) Corresponding changes in OIT with ageing time.

3.3. FTIR spectroscopy

Figure 5 shows the main changes in the FTIR spectrum of the outer surface of the insulating layer. These changes occur in three specific spectral regions: (a) between 3500 and 3800 cm^{-1} (hydroxyls), (b) 1600 and 1850 cm^{-1} (carbonyls), and (c) between 900 and 1500 cm^{-1} .

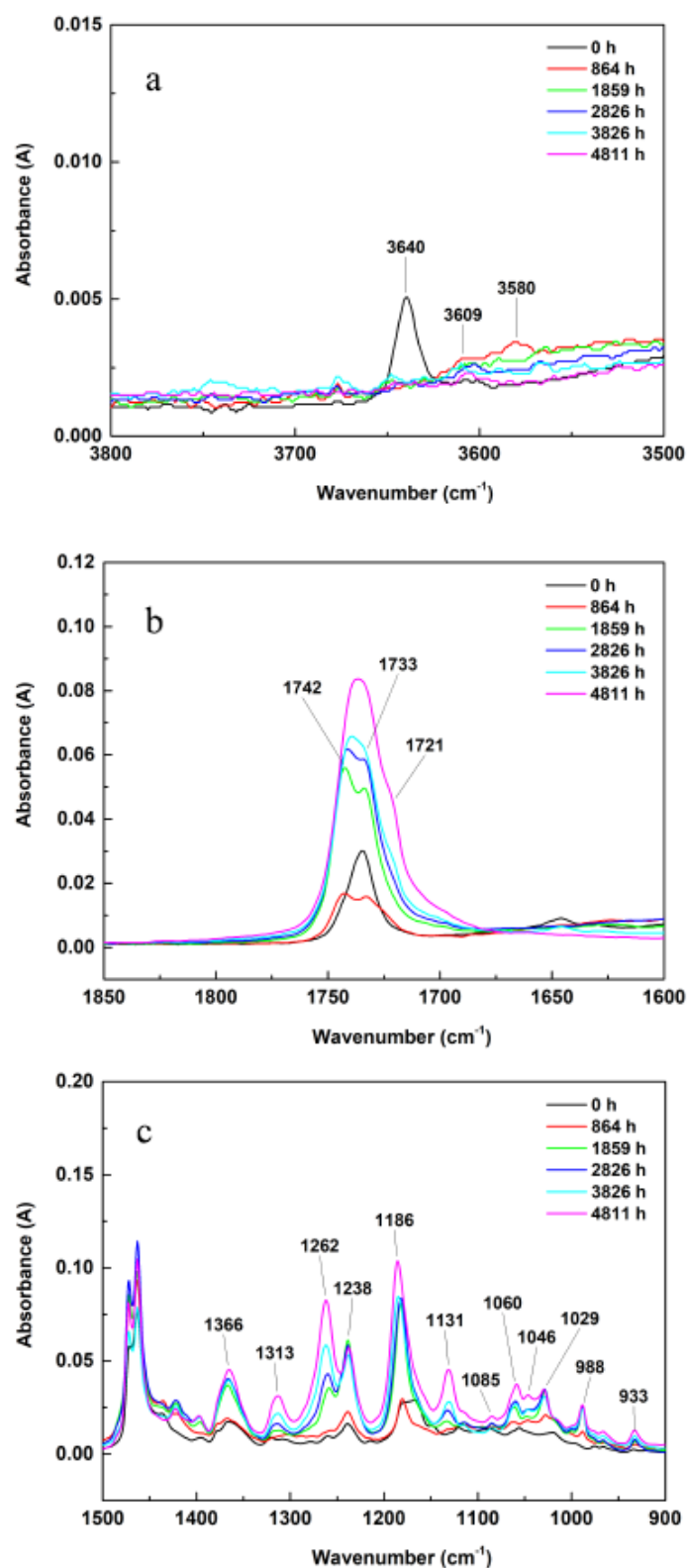


Figure 5: FTIR spectra of the outer surface of the insulating layer (a) between 3500 and 3800 cm^{-1} , (b) 1600 and 1850 cm^{-1} and (c) 900 and 1500 cm^{-1} .

In the carbonyl region (**Figure 5b**), a single IR absorption band was initially observed at 1737 cm^{-1} for the unaged material, attributed to the ester groups of both phenol and thioether antioxidants. Then, two new bands appear in this spectral region for the aged material: a

shoulder at 1720 cm^{-1} and another main band at 1742 cm^{-1} . These latter two peaks increase with exposure time on the insulation surface.

Similarly, in the hydroxyl region (**Figure 5a**), a single and small IR absorption band was observed at 3640 cm^{-1} for the unaged material. This band was assigned to the phenol function of the phenolic antioxidant. This band disappears on the insulation surface while two new small bands, around 3609 and 3580 cm^{-1} , appear and increase, then decrease with exposure time.

Finally, in the region between 900 and 1500 cm^{-1} (**Figure 5c**), the IR absorption bands at 1366 , 1262 , 1238 , 1186 , and 1085 cm^{-1} initially observed for the unaged sample are probably due to the C-O bonds of the ester groups of both antioxidants. Like the carbonyl bands, these latter increase with exposure time. Other IR absorption bands appear at 1028 , 1046 , 1131 , and 1313 cm^{-1} on the insulation surface, which could be assigned to the oxidation products of thioether antioxidant (in particular, sulfoxide and sulfone species) formed during the stabilization reactions involving this antioxidant.

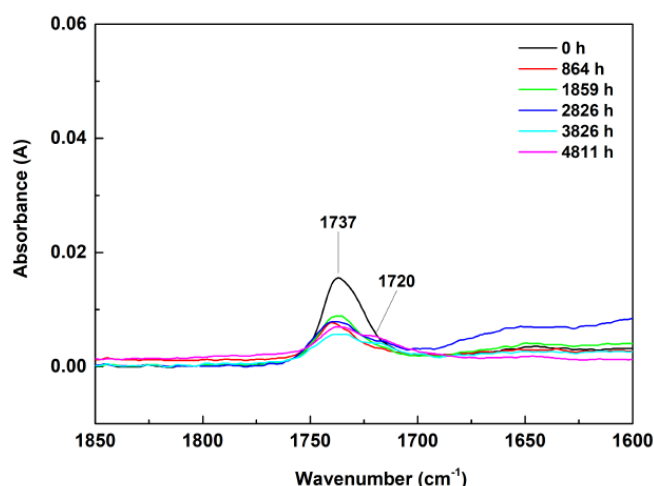


Figure 6: FTIR spectra obtained in the bulk of the insulating layer between 1600 and 1850 cm^{-1} .

Figure 6 shows the changes in the FTIR spectrum obtained in the bulk of the insulating layer (exclusively in the carbonyls region). The same observations can be made as previously reported, referring to the presence of a single IR absorption band at 1737 cm^{-1} for the unaged sample. Then, this band seems to slightly decrease during the first ageing duration to finally remain almost constant with eventually the appearance of a small shoulder at 1720 cm^{-1} during the last ageing durations.

Figure 7 reports the changes in ester index (i.e. absorbance ratio between the sum of all ester bands and the reference band at 1472 cm^{-1}) with exposure time in the bulk and on the outer surface of the insulation. The ester index quickly increases with ageing time on the outer surface, especially from the second ageing duration, while it slowly decreases in the bulk.

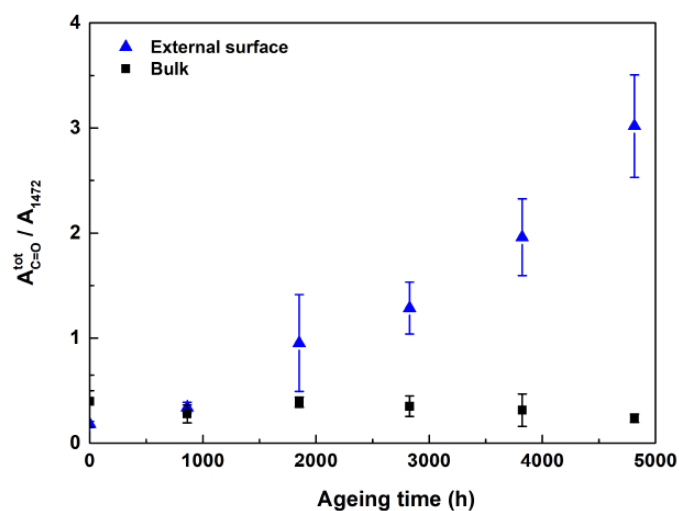


Figure 7: Changes in ester index with ageing time in the bulk and on the outer surface of the insulating layer.

3.4. Swelling and gel ratio

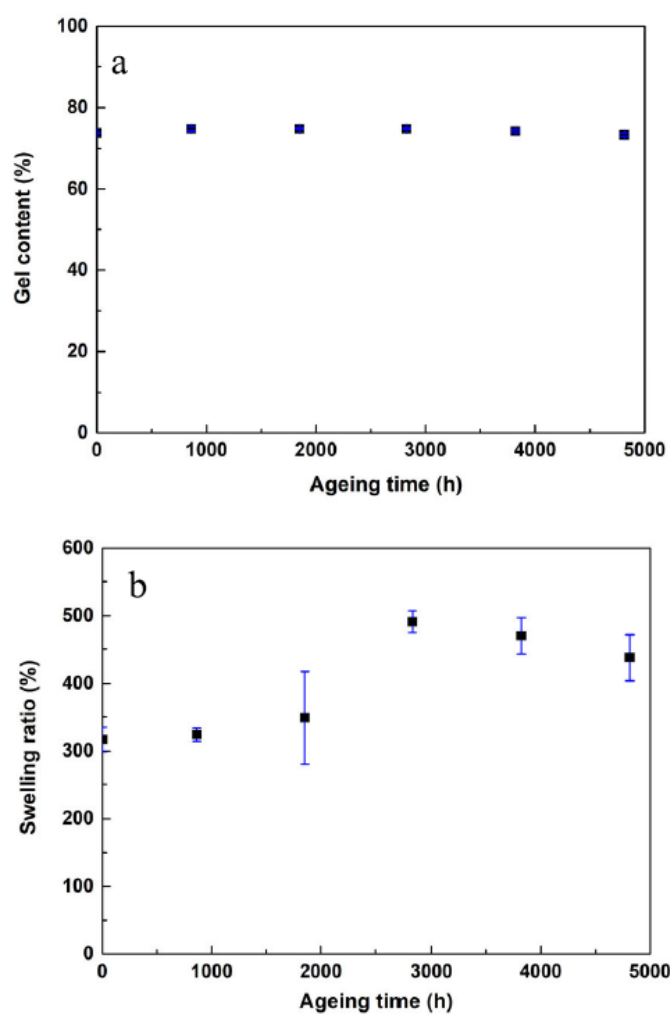


Figure 8: (a) Changes in the gel content and (b) swelling ratio with ageing time.

In **Figure 8**, the changes in gel content (a) and swelling ratio (b) of the insulating layer are displayed as a function of exposure time. No significant change in gel content is observed during the radio-thermal ageing. Concerning swelling ratio, however, a small increase is observed between the second and third irradiation dose, after which it remains almost constant. If merging both results, it can be concluded that a very small number of chain scissions have occurred, but they have not led to the formation of linear macromolecular fragments yet, but only to the formation of dangling chains. This is a typical behavior for very low oxidation ratios, often undetected by conventional spectrochemical methods (such as FTIR) due to their poor sensitivity threshold.

3.5. DSC analysis

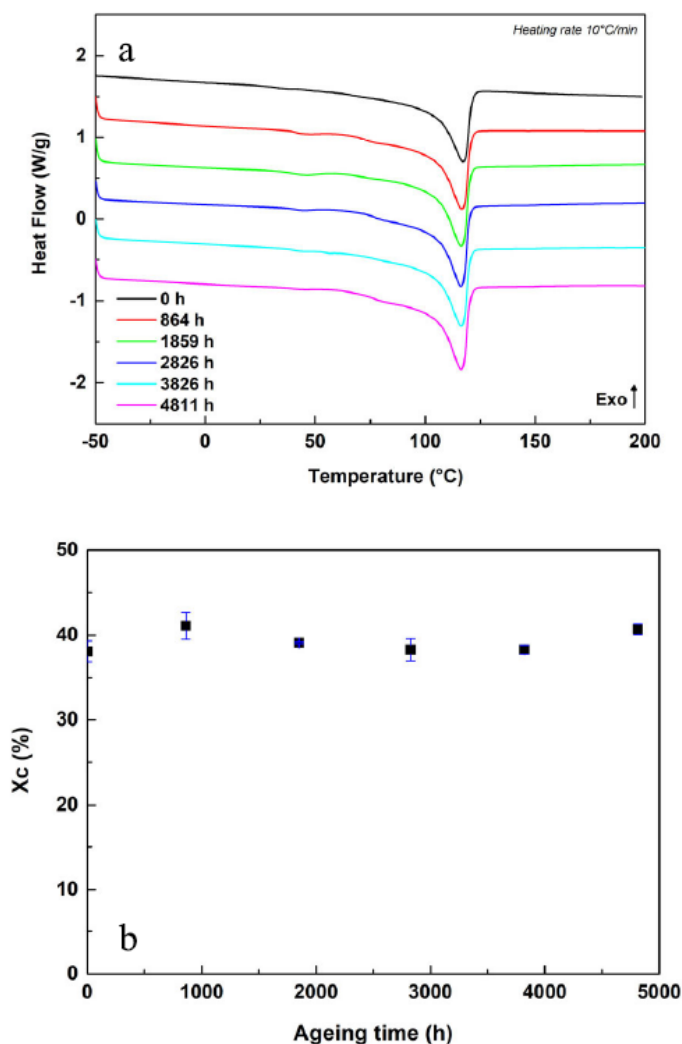


Figure 9: (a) DSC thermograms after different irradiation doses. (b) Changes in crystallinity ratio with ageing time.

Figure 9 reports the DSC thermograms of the insulating layer after different irradiation doses (a) and the corresponding changes in crystallinity ratio with ageing time (b). No

significant change in crystallinity and melting temperature are observed during the radio-thermal ageing. This result confirms the absence of short macromolecular fragments in the aged material, otherwise these latter would have migrated up to the surface of the pre-existing crystals to thicken them (chemi-crystallization) [10].

3.6. *Micro-indentation measurement*

Figure 10 shows the changes in Young's modulus on the outer surface of the insulation with ageing time. As for swelling ratio, a small decrease in the Young's modulus is observed between the second and third irradiation dose, after which it remains almost constant. This small decrease is presumably due to a small number of chain scissions. Indeed, it is well known that the Young's modulus (E) of an elastomer is related to the concentration of chains participating to the macromolecular network (ν), more commonly called the elastically active chains, through the Flory's theory [36]:

$$E = 3 \nu pRT \quad (\text{Equation 9})$$

where ρ the volumic mass of XLPE, R the universal gas constant and T the temperature (expressed in K).

Hence, when chain scissions predominate over crosslinking, the concentration of elastically active chains decreases, then causing the decrease of the Young's modulus.

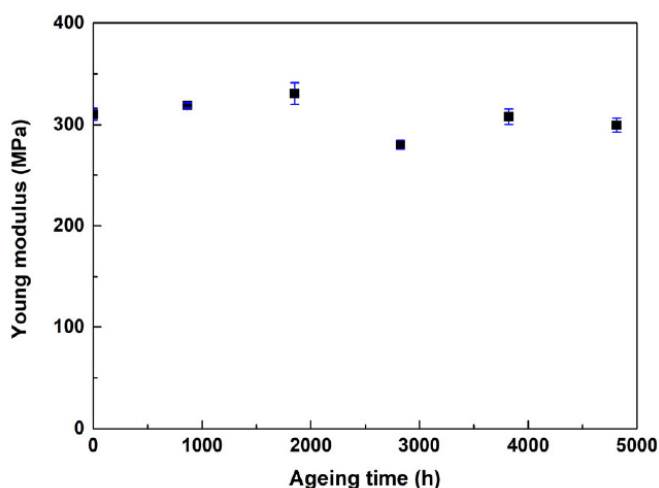


Figure 10: Changes in Young's modulus on the outer surface of the insulation with ageing time.

3.7. *Optical microscopy*

Among all the physico-chemical mechanisms put in evidence in the previous sections, the migration of antioxidants from the bulk to the insulation surface appear to predominate the most largely. A complementary technique used to confirm this assumption is optical microscopy.

The insulation surface was examined by optical microscopy in reflection mode before and after radio-thermal ageing. Initially, this surface is relatively flat and homogeneous but during ageing it becomes rougher and yellowish, as expected (see **Figure 11**). Indeed, a huge quantity of polyhedral crystals, due to the exudation of antioxidants from the insulation, are formed on the insulation surface. These crystals are clearly observed in the form of bright dots after 4800 hours of radio-thermal ageing (**Figure 11b**).

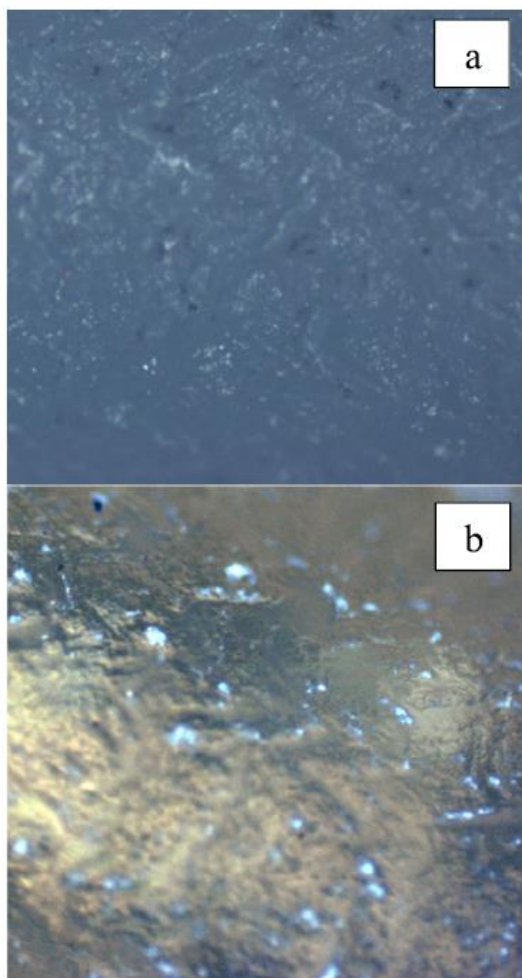


Figure 11 : Micrographs of the outer surface of the insulation: before (a) and after 4811 hours (b) of radio-thermal ageing. Magnification is 50 $\times$.

Such an exudation process was already evidenced during the thermal treatment at moderate temperature (typically 70 °C) of model XLPE samples stabilized with a phenol antioxidant [7]. As shown by these authors, the reorganization of antioxidant molecules in different forms (dissociated or crystalline structures) results in the appearance of new IR absorption bands of antioxidants. However, in this study, the presence of two different types of antioxidants (phenol and thioether) absorbing in the same ranges of wavenumbers, seriously complicates the analysis of experimental results and thus, does not allow the attributions of the IR bands observed in **Figure 5** and **Figure 6**.

4. Discussion

The frequency range investigated through dielectric spectroscopy is referred to both lower frequencies dipolar polarization ($10^6 - 10^2$ Hz) and interfacial polarization (lower than 10^2 Hz). This latter is usually known as Maxwell-Wagner-Sillars polarization [37] and it is caused by the limited diffusion of space charges inside the dielectric by means of the applied electric field. These charges may settle next to interfaces or discontinuities inside the dielectric itself. As known, interfaces can be at least of two different types:

- i. Chemical interfaces between two materials of different chemical composition, for instance in a multilayer structure (inter-layers interface) and in composite materials (fiber/matrix interface);
- ii. Physical interfaces between materials of the same chemical composition but of different physical state, for instance in semi-crystalline polymers (amorphous/crystal interface).

From the multilayer structure of the coaxial cable sample described in **Figure 1**, a polymeric film is placed between the primary insulation (XLPE) and the external copper braid, in order to protect the primary insulation during the processing operations. Due to the experimental setup used, analyses include this film whose interface between the copper braid and the insulation is prone to charge accumulation. This gives rise to the polarization peak discussed in the previous section, which also appear for the whole set of specimens considered (both unaged and aged samples). Furthermore, this peak increases with ageing, suggesting that this latter leads to the creation of new interfaces during the radio-thermal ageing inside the primary insulation. This interface polarization may be related to the conductive AO layer abovementioned, rather than the presence of ionic and radical species created during the ageing process, which can migrate because of the electric field applied and may collect near the interfaces.

Moreover, FTIR also highlighted the migration of antioxidants from the bulk to the insulation surface with the appearance of new absorption bands of ester (at 1720 and 1742 cm^{-1}) and phenol functions (at 3580 and 3609 cm^{-1}) (see **Figure 5**). These new bands could be assigned to different crystalline structures of antioxidants formed on the insulation surface. This phenomenon called polymorphism have already been observed in literature for several phenol antioxidants [7,38].

Otherwise, the highest frequency range analysed, as reported in literature [19,20,23,24] and previously discussed, is related to the polarization of large dipolar species. These ones, e.g. oxidized polymer groups, are often created through the action of ageing factors like e.g.

high temperatures and radiation, which catalyse oxidative reactions mainly responsible for the degradation of polymers [1,19,20,23,24]. For this reason, the high frequency range of the imaginary part of permittivity has been shown in previous works [1,19,20,23,24] to be associated with the growth of oxidative products in the polymer matrix during ageing.

Nevertheless, it is worth commenting that, for cables here investigated, ageing conditions do not yield to a significant oxidation of the primary insulation as shown by the physico-chemical analysis. Indeed, as it can be seen in **Figure 4**, OIT decreases with ageing but still remains non-null, meaning that antioxidants are still present and protect the cable insulation against oxidation. Gel content and crystallinity ratio also do not display significant variation during ageing (see **Figure 8a** and **Figure 9b**), meaning that very small changes in the macromolecular network of XLPE have occurred.

The drastic decrease of the imaginary part of permittivity observed during the first ageing period (**Figure 2b**) could be due to the chemical consumption of antioxidants. Indeed, OIT decreases drastically during this first period (**Figure 4**) while the active functions of phenolic antioxidants disappear (at 3640 cm^{-1}) and those of thioester antioxidants are converted into sulfoxide and sulfone functions (at 1028 , 1046 , 1131 and 1313 cm^{-1}) (see **Figure 5**).

The accumulation of antioxidants during ageing on the outer surface of the insulation could create a thin layer exhibiting a higher electrical conductivity than the primary insulation, which can give rise to the high frequency electrical response. Indeed, the AOs molecules, which accumulates in the layer on the outer insulation surface, can act as induced dipoles following the applied alternating electric field even at high frequencies, similarly to ionic polarization which may occur in crystals causing the raise of dielectric losses in the high frequency region (**Figure 2b**). Moreover, the longer is the ageing period, the higher is the increase of AOs molecules on the outer surface (as reported in **Figure 7**). The accumulation of these highly dipolar species may affect the highest frequency range dielectric response, raising the value of ϵ'' as reported in **Figure 2b**.

As a result, the antioxidant migration and accumulation on the insulation surface could be the cause of a dielectric response increase shown in **Figure 2b** for doses higher than 51 kGy , as well as the formation of dipolar products created by ageing which enhance the electric response in the high frequency region [19,20,23,24].

As presented in **Figure 3**, the value of ϵ'' shows an abrupt reduction imputable to the huge antioxidants consumption as confirmed by the OIT measurements (**Figure 4b**). The regression line showed in **Figure 3** (built from the first ageing period) well fits with the total dose absorbed by the specimens during ageing. This behaviour confirms the strict correlation between

evolution of ageing and, contextually, its products (above all dipolar species), and the imaginary part of permittivity at 10^5 Hz. Therefore, ϵ'' at 100 kHz may be also used as an indicator for development of dielectric properties of the material with ageing other than a marker for ageing state of the insulation.

5. Conclusions

This paper investigated the changes during radio-thermal ageing of the electrical and physical-chemical properties of LV XLPE insulated cables for NPPs application. Cable ageing has been monitored through six different analytical techniques, allowing a spread characterization of the analysed XLPE insulation. In particular, the changes in physical-chemical properties has been correlated to the increase of ϵ'' , and contextually, to the dielectric losses in the highest frequency range.

It has been shown that radio-thermal ageing caused an important chemical consumption of antioxidants (showed by OIT measurements) leading to an abrupt decrease of the imaginary part of permittivity (**Figure 2b**) during the first ageing period. Further ageing has caused the migration of antioxidants from the bulk to the insulation surface (as shown by the increase of the ester index in **Figure 7**). These molecules, as highly conductive, caused the raise of the imaginary part of permittivity with exposure time.

In conclusion, it has been shown that the imaginary part of permittivity and, in general, the dielectric losses, can be related to the formation of a thin conductive layer of antioxidant crystals on the insulation surface during radio-thermal ageing.

Further research will include the changes in mechanical properties (e.g. elongation-at-break) and other electrical properties (e.g. conductivity) in order to obtain a complete view of the consequences of radio-thermal ageing from the lowest (i.e. molecular) to largest (i.e. macroscopic) scale.

Acknowledgment

The authors are grateful to Nexans, UJV (Rez) and the entire TeaM Cables consortium for providing and aging the samples used in this work.



The project leading to this application has received funding from the Euratom research and training programme 2014-2018 under grant agreement No 755183.

References

- [1] I. A. E. Agency, Management of life cycle and ageing at nuclear power plants – Improved I&C maintenance, 2004.
- [2] L. Verardi, Aging of nuclear power plant cables: in search of non-destructive diagnostic quantities, Bologna: PhD Thesis, 2014.
- [3] H. Zweifel, Plastics Additives Handbook, 5th Edition, Hanser Publishers, Munich, 2001.
- [4] W.L. Hawkins, Polymer Stabilization, Wiley-Interscience, New-York, 1971.
- [5] N.C. Billingham, P.D. Calvert, The physical chemistry of oxidation and stabilisation of polyolefins, in: Developments in Polymer Stabilization, Vol. 3, G. Scott Ed., Applied Science Publishers, Londres, p. 139, 1980.
- [6] J.Y. Moisan, Diffusion des additifs du polyéthylène. I– Influence de la nature du diffusant, European Polymer Journal 16(10), 979-987 (1980).
- [7] 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, in press.
- [8] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, X. Colin, Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales”, Journal of Applied Polymer Science 133(18), paper no. 43287 (2016)
- [9] A.F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, B. Fayolle, Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution, Polymer Degradation and Stability 149, 78-84 (2018).
- [10] 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, 6999-7012 (2008).
- [11] V. Langlois, M. Meyer, L. Audouin, J. Verdu, Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene, Polymer Degradation & Stability 36(3), 207-216 (1992).
- [12] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois, Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction, Polymer Degradation & Stability 40(3), 399-409 (1993).
- [13] 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 I- The case of “pure” radiochemical initiation, Polymer Degradation & Stability 91(7), 1593-1597 (2006).
- [14] 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 & Stability 91(7), 1598-1605 (2006).
- [15] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin & J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B265(1), 251-255 (2007).
- [16] Han, N. Bowler and S. Liu, “Aging Mechanisms and Monitoring of Cable Polymers,” Int. J. Prognostics and Health Management, vol. 6, 2015.
- [17] Han T., Du, B., Su, J., Gao, Y., Xing, Y., Fang, S., Li, C., Lei, Z., 2019. Inhibition Effect of Graphene Nanoplatelets on Electrical Degradation in Silicone Rubber. Polymers (Basel) 11. <https://doi.org/10.3390/polym11060968>
- [18] Y. Wang et al., «Study of dielectric response characteristics for thermal aging of XLPE cable insulation», in 2016 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis (CMD), Xi'an, China, 2016, pagg. 602–605.
- [19] E. Linde, L. Verardi, D. Fabiani, and U. W. Gedde, “Dielectric spectroscopy as a condition monitoring technique for cable insulation based on crosslinked polyethylene,” Polymer Testing, vol. 44, pp. 135–142, Jul. 2015.
- [20] E. Linde, L. Verardi, P. Pourmand, D. Fabiani, and U. W. Gedde, “Non-destructive condition monitoring of aged ethylene-propylene copolymer cable insulation samples using dielectric spectroscopy and NMR spectroscopy,” Polymer Testing, vol. 46, pp. 72–78, Sep. 2015.
- [21] A. Sriraman, N. Bowler, S. W. Glass, and L. S. Fifield, “Dielectric and Mechanical Behavior of Thermally Aged EPR/CPE Cable Materials,” in 2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2018, pp. 598–601.
- [22] T. Salivon, X. Colin, R. Comte, “Degradation of XLPE and PVC cable insulators” in 2015 IEEE Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 656-659, 2015.

- [23] S. V. Suraci, D. Fabiani, K. Sipilä, and H. Joki, "Filler impact analysis on aging of crosslinked polyethylene for nuclear applications through dielectric spectroscopy" in 2019 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2019 .
- [24] S. V. Suraci, D. Fabiani, L. Mazzocchetti, V. Maceratesi, and S. Merighi, "Investigation on Thermal Degradation Phenomena on Low Density Polyethylene (LDPE) through Dielectric Spectroscopy," in 2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2018, pp. 434–437.
- [25] I. L. Hosier, J. E. A. Koilraj, and A. S. Vaughan, "Effect of aging on the physical, chemical and dielectric properties of dodecylbenzene cable oil," in 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD), 2016, vol. 2, pp. 812–815.
- [26] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th Edition, Amsterdam, Elsevier, Chap. 11, p. 319, 2009.
- [27] J.R. Darby, N.W. Touchette, K. Sears, Dielectric constants of plasticizers as predictors of compatibility with polyvinyl chloride, *Polymer Engineering and Science* 26(4), 295-309 (1967).
- [28] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study, *Polymer Degradation and Stability* 70(3), 333-340 (2000).
- [29] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin & J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B* 236(1-4), 88-94 (2005).
- [30] Electrical Power Research Institute (EPRI), "Initial Acceptance Criteria Concepts and Data for Assessing Longevity of Low-Voltage Cable Insulations and Jackets", 2005
- [31] P. Pagès, Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, Universidade da Coruña, 2005. <http://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/11499> (accessed April 25, 2019).
- [32] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, *Journal of Polymer Science B* 34(7), 1301–1315 (1998).
- [33] K. Sirisinha, S. Chimdist, Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polymer Testing* 25(4), 518–526 (2006).
- [34] T. Iqbal, B. J. Briscoe, P. F. Luckham, Surface Plasticization of Poly(ether ether ketone), *European Polymer Journal* 47(12), 2244–2258 (2011).
- [35] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide), *Polymer Degradation and Stability* 147, 177–186 (2018).
- [36] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [37] S. V. Suraci, D. Fabiani, and C. Li, "Additives effect on dielectric spectra of crosslinked polyethylene (XLPE) used in nuclear power plants," 2019 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), vol.
- [38] J. Saunier, V. Mazel, C. Paris, N. Yagoubi, Polymorphism of Irganox 1076®: Discovery of new forms and direct characterization of the polymorphs on a medical device by Raman microspectroscopy, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 75(3), 443–450 (2010).

Conclusion générale et Perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet Européen TeaM Cables dont l'objectif est le développement d'un modèle cinétique pour la prédiction de la durée de vie des isolants de câbles électriques installés au sein des bâtiments réacteurs des centrales nucléaires. Pour ce faire, la stratégie générale repose sur une analyse multi-échelle et multi-technique visant à élucider, à la fois les mécanismes de dégradation de la matrice polymère, et les mécanismes de stabilisation de cette dernière par des antioxydants (AO).

L'objectif de ce travail de thèse était de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de stabilisation d'un polyéthylène réticulé par voie silane (Si-XLPE) par des AO, dans le but d'améliorer les modèles existants de prédiction de la durée de vie des matériaux industriels stabilisés. Pour ce faire, deux AO couramment utilisés dans l'industrie ont été étudiés : un phénol encombré (l'Irganox 1076) et un thiodipropionate (l'Irganox PS802). Notre attention s'est, en particulier, portée sur la distribution et l'état physique des AO au sein de la matrice polymère, et leurs conséquences sur la stabilisation du polymère au cours de son vieillissement oxydant en conditions nucléaires (i.e. en thermo- et radio-oxydation).

Dans une première partie (**Chapitre III**), nous avons étudié la distribution et la microstructure initiale des AO dans la matrice polymère, en fonction de la concentration en AO incorporée. Cette étude a été, en particulier, réalisée sur des films modèles de polyéthylène greffé silane (Si-g-PE) stabilisés avec différentes concentrations en Irganox 1076. A l'issue de cette première étude, une séparation de phase des AO a été détectée par le biais de plusieurs techniques expérimentales complémentaires, pour une concentration en AO d'environ 0.9 wt% (i.e. $\approx 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Il a ainsi été trouvé qu'au-delà de ce seuil de concentration, des cristaux d'AO sont détectés dans le matériau, et en particulier à sa surface. Une telle séparation de phase, accompagnée de l'exsudation et de la recristallisation en surface des AO est un phénomène qui avait déjà été reporté dans la littérature par plusieurs auteurs [1–4], et n'est donc pas surprenante. En revanche, une question encore ouverte était de savoir si, en plus de ces AO cristallisés en surface du matériau, des nodules cristallisés d'AO au sein de la matrice polymère pouvaient également être présents, comme proposé par certains auteurs [5–7]. Afin de lever cette interrogation, un film stabilisé avec un large excès d'Irganox 1076 ($\approx 3,3 \text{ wt\%}$) a été analysé avant et après nettoyage de sa surface par l'acétone. Après ce traitement, les différentes analyses ont bien confirmé que les cristaux d'AO exsudés avaient efficacement été enlevés, mais aussi qu'il n'y avait plus aucun cristal d'AO détecté dans l'échantillon. Les AO détectés dans le film après nettoyage de sa surface correspondaient bien

aux AO dissous dans la matrice polymère, avec une concentration totale correspondant à la concentration seuil d'environ 0,9 wt% trouvée précédemment. Ces résultats suggèrent donc finalement que les AO en excès se trouvent essentiellement à la surface du matériau, tandis que l'intérieur de l'échantillon (« bulk ») ne contient que les AO dissous dans la matrice.

De plus, à travers l'analyse de ce film stabilisé en excès, avant et après nettoyage de sa surface par l'acétone, les prémices d'un rôle potentiel des AO excédentaires (sous forme de cristaux) sur la stabilisation du polymère ont également pu être relevés. Les mesures de temps d'induction à l'oxydation (TIO) à 200 °C sous O₂ pur ont, en effet, montré une meilleure stabilisation du polymère avant son nettoyage (i.e. contenant l'AO en excès) comparé au même matériau après nettoyage de sa surface. Dans de telles conditions expérimentales (haute température et sous O₂ pur), cette meilleure stabilisation observée pourrait s'expliquer par une solubilisation des cristaux d'AO dans la matrice polymère au cours de l'exposition thermique à 200 °C, augmentant ainsi la concentration en AO actifs et donc le TIO du matériau.

Notons également qu'à travers cette première partie de l'étude, l'établissement de la méthodologie expérimentale générale suivie tout au long de ce travail de thèse a été établie. Aussi, cette dernière, bien que mise au point dans l'étude de l'Irganox 1076, est également applicable à d'autres AO, et l'a donc aussi été à l'Irganox PS802. Cette méthodologie, comprenant plusieurs techniques d'analyse physico-chimiques complémentaires, permet ainsi la détection, l'identification et la quantification des différentes phases d'AO (i.e. les AO dissous et cristallisés). La spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), en particulier, s'est montrée être une technique très efficace pour l'identification des différentes phases d'AO, mais aussi pour l'identification de la structure cristalline des AO. Dans notre étude, nous avons, en effet, observé la survenance du phénomène de polymorphisme des cristaux d'AO, après une exposition à 70 °C sous vide (i.e. condition modérée et anaérobie, excluant ainsi tout phénomène de dégradation thermique ou d'oxydation de l'AO) d'un film stabilisé avec un excès d'Irganox 1076. Ce phénomène de polymorphisme, qui avait déjà été reporté dans la littérature pour cet AO [3,8,9], a montré avoir pour conséquence directe une modification de la signature IR de l'AO, en particulier celle de ses fonctions phénol et ester. Durant le vieillissement oxydant d'un matériau comportant un excès d'AO (et donc de cristaux d'AO), il n'est donc pas exclu qu'un tel phénomène puisse se produire. La non prise en compte de ce phénomène de polymorphisme des AO pourrait conduire à de graves erreurs d'interprétation des résultats expérimentaux (en particulier, des modifications du spectre IRTF) comme, par exemple, une modification chimique de l'AO ou du polymère (e.g. formation de produits d'oxydation).

A l'issue de cette première partie, deux situations ont été distinguées : celle d'une distribution en AO dite « homogène », correspondant au cas où seuls des AO dissous sont présents (i.e. pour une concentration totale en AO en-dessous de son seuil de solubilité) dans la matrice polymère ; et le cas d'une distribution en AO dite « hétérogène », pour laquelle la matrice est saturée en AO dissous et les AO en excès sont exsudés et cristallisés en surface de l'échantillon (i.e. pour une concentration totale en AO au-dessus de son seuil de solubilité). Aussi, comme décrit dans le **Chapitre II**, les échantillons modèles Mod2 (Si-XLPE stabilisé avec l'Irganox 1076) et Mod3 (Si-XLPE stabilisé avec l'Irganox PS802) contiennent environ 2 wt% et 1 wt% d'AO, respectivement. L'échantillon Mod2 correspond donc au cas d'une distribution « hétérogène » en AO. Pour l'échantillon Mod3, en revanche, il a été trouvé, à l'aide de la méthodologie préalablement établie, que très peu de cristaux d'AO étaient formés en surface de ce dernier ($\approx 0,1$ wt%). Pour l'échantillon Mod3, nous avons donc considéré être dans le cas d'une distribution en AO « homogène ».

Dans une deuxième partie (**Chapitre IV**), nous nous sommes alors intéressés au vieillissement oxydant de l'échantillon modèle Mod3, et donc au cas d'une distribution en AO « homogène », puisqu'il s'agit du cas le plus simple, ou tout du moins le plus usuel, puisque seuls les AO dissous dans la matrice polymère sont considérés. Dans ce cas, la méthodologie expérimentale préalablement établie a pu être simplifiée et réduite à seulement deux techniques pour le suivi des AO : la spectroscopie IRTF en mode transmission et la mesure du TIO à 195 °C (i.e. DSC sous O₂). Pour ce faire, et déjà fait pour l'Irganox 1076, des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour ces deux techniques à travers l'analyse de films modèles de Si-g-PE stabilisés avec différentes concentrations d'Irganox PS802. Ainsi, tandis que la spectroscopie IRTF a permis le suivi des fonctions esters de l'AO (i.e. fonctions non réactives), à travers le suivi de leur bande d'absorption IR à 1740 cm⁻¹, les mesures de TIO ont, quant à elles, permis le suivi des fonctions réactives de l'AO en question (i.e. fonctions thioethers). A l'aide de ces deux techniques, la disparition des AO dans l'échantillon Mod3 a ainsi été suivie au cours du vieillissement thermique sous air à trois températures : 87 °C, 110 °C et 130 °C ; tandis que les signes d'oxydation de la matrice polymère (Mod1) ont, en parallèle, été principalement suivis par spectroscopie IRTF (formation de produits d'oxydation) et analyse DSC sous N₂ (changement du taux de cristallinité du polymère).

A travers cette étude du vieillissement thermique sous air du Si-XLPE stabilisé avec 1 wt% d'Irganox PS802, un modèle cinétique de perte des AO a été établi, tenant compte à la fois de leur consommation chimique et de leur perte physique, cette dernière étant gouvernée par l'évaporation de l'AO. La consommation chimique de l'AO impliquant la réaction de sa fonction thioether avec des espèces hydroperoxydes (POOH), il a été considéré que l'évolution des fonctions esters de l'AO (non réactives) ne pouvait donc être due qu'à sa perte physique.

L'évolution du TIO, quant à elle, étant liée à celle de la concentration en fonctions réactives, a été considérée comme étant due à la fois à la consommation chimique et la perte physique de l'AO. A l'aide des courbes cinétiques expérimentales obtenues, les deux contributions ont été évaluées, et les constantes cinétiques correspondantes ont été déterminées. Il a été trouvé, comme déjà rapporté dans la littérature dans le cas d'un PE linéaire [5], une contribution plus importante de la perte physique de l'AO (par évaporation) dans la cinétique globale de disparition de l'AO au cours du vieillissement thermique du matériau. Au cours de cette étude, une nouvelle approche a également été proposée, permettant d'estimer séparément la constante cinétique de la vitesse de la consommation chimique de l'AO et la concentration initiale en POOH. La concentration initiale en POOH a été estimée à environ $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par cette approche, ce qui est proche des valeurs usuellement détectées expérimentalement et choisies dans les modèles cinétiques de la littérature (entre 9×10^{-3} et $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) [10–13]. En revanche, pour les constantes cinétiques d'évaporation et de consommation chimique de l'AO, peu de données ont été trouvées dans la littérature pour ce type d'AO. Les valeurs obtenues dans cette étude seront donc certainement considérées comme références dans la littérature.

Au cours du vieillissement thermique de l'échantillon Mod3, il a également été observé par spectroscopie IRTF, la formation de produits d'oxydation du polymère, bien que des AO soient encore présents dans le matériau (TIO faible mais non nul). Cependant, les concentrations détectées en produits d'oxydation sont relativement faibles ($\approx 10^{-3}$ - $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et aucun changement significatif du taux de cristallinité du polymère n'a été détecté, ce qui pourrait donc être un signe d'une oxydation hétérogène du polymère. Notons qu'un comportement similaire avait également été reporté par Moisan [14] dans le cas d'échantillons de PE stabilisés par des AO phénoliques, au cours de leur vieillissement « naturel ». En revanche, selon l'auteur, si une faible formation de produits d'oxydation du polymère (bande IR des cétones à 1720 cm^{-1} notamment) a pu être détectée malgré la présence d'AO, la dégradation du polymère n'est, quant à elle, observée qu'après disparition totale des AO. Rappelons que dans l'étude présentée dans le **Chapitre III**, le stade de dégradation du polymère n'est pas encore atteint pour les trois températures investiguées.

Après avoir étudié le vieillissement oxydant du Si-XLPE stabilisé avec une distribution « homogène » d'AO thiodipropionate, dans une troisième partie (**Chapitre V**), nous nous sommes ensuite intéressés au vieillissement oxydant de l'échantillon Mod2, stabilisé avec une distribution « hétérogène » d'AO phénolique. Comme pour l'échantillon Mod3, cette étude a été réalisée à travers le vieillissement thermique sous air à 87°C , 110°C et 130°C , et toujours en utilisant la méthodologie expérimentale établie dans le **Chapitre III**. Pour cette étude, qui aborde le cas plus complexe d'une stabilisation par un AO présent en excès dans le matériau

(cas « hétérogène »), la thermo-oxydation à 130 °C de matériaux additionnels a également été étudiée en parallèle du Mod2 : l'Irganox 1076 cristallin pur (poudre commerciale) et un Si-XLPE stabilisé avec une concentration en Irganox 1076 inférieure à 0,9 wt% (i.e. cas « homogène »). A travers l'étude de la poudre d'AO commerciale, le vieillissement oxydant de la phase cristalline d'AO a été étudiée, permettant notamment l'identification de certains produits d'oxydation de l'AO, comme des quinones methides et des hydroxycinnamates.

L'étude du vieillissement à 130 °C du Si-XLPE stabilisé avec 0,6 wt%, a quant à elle, permis d'évaluer le comportement des AO dissous au cours de la thermo-oxydation du matériau. Comme pour la poudre cristalline d'AO, des quinones methides et hydroxycinnamates ont été détectés, à la fois par spectroscopie IRTF et UV au cours du vieillissement thermique de cet échantillon. Le suivi de la disparition des AO par spectroscopie IRTF a, en particulier, montré l'existence de trois principaux régimes. Dans le premier régime, les concentrations à la fois des fonctions phénol et ester de l'AO décroissent avec le temps et, bien que des produits d'oxydation de l'AO (quinones et cinnamates) sont détectés durant ce premier régime, cette disparition semble être principalement due à la perte physique par évaporation. Ces résultats semblent être cohérents avec le fait qu'a priori, dans un polymère stabilisé, très peu d'hydroperoxydes (et donc de radicaux peroxydes) sont initialement présents. Dans un second régime, tandis que les fonctions phénol de l'AO continuent de décroître avec le temps, un élargissement du massif IR des espèces carbonyles est observé. Cet élargissement pourrait s'expliquer par la formation d'alkylperoxycyclohexadienones, qui sont les produits de réaction de l'AO phénolique avec les radicaux peroxydes issus du polymère ; et/ou de cinnamates supplémentaires ou de produits d'oxydation du polymère (aldéhydes ou cétones par exemple). Enfin, dans le troisième régime, la croissance de bandes IR supplémentaires peut être observée, en particulier vers 1770-1790 cm^{-1} , typiquement dues à des produits d'oxydation du polymère. Mais, à ce stade, le TIO mesuré à 205 °C est faible, mais non nul, et le taux de cristallinité du polymère ne varie toujours pas. En revanche, dès lors que tout l'AO est consommé (TIO = 0), des hydroperoxydes sont détectés par DSC sous N_2 (large pic exothermique entre 150 et 220 °C). L'oxydation de la matrice polymère est alors rapidement observée, sans période d'induction supplémentaire, à travers une chute du taux de cristallinité et une augmentation rapide des bandes IR des espèces carbonyles.

Dans le cas du Si-XLPE stabilisé avec 2,1 wt% d'AO, la disparition des AO semble suivre une tendance similaire à celle observée pour l'échantillon contenant 0,6 wt%. Différents régimes sont également observés. Dans le premier régime, comme précédemment, les produits d'oxydation de l'AO sont détectés, indiquant que de la consommation chimique a lieu en début d'exposition ; et qui semble, de plus, d'autant plus importante que la température d'exposition est élevée. En revanche, comme précédemment, la perte physique par

évaporation de l'AO semble être le processus dominant la perte d'AO au cours de ce premier régime. Après une perte d'environ 70% des AO, un second régime est observé, comme dans le cas de l'échantillon stabilisé avec 0,6 wt% d'Irganox 1076. Le dernier régime, quant à lui, est observé pour une perte d'environ 90% des AO, au cours duquel les produits d'oxydation du polymère sont plus clairement détectés en IR, mais sans signe supplémentaire d'oxydation à ce stade. L'oxydation du polymère est alors observée, comme précédemment, lorsque plus aucun AO n'est présent dans le polymère ($TIO = 0$). Notons que ce dernier stade de dégradation du polymère n'a ici été observé qu'à 130 °C, les deux autres vieillissements n'y étant pas encore, même au-delà de deux ans d'exposition.

Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon stabilisé en excès, nous avons pu observer une diminution continue de la quantité de cristaux d'AO avec le temps de vieillissement lors du premier régime de vieillissement, jusqu'à ce que plus aucun cristal d'AO ne soit détecté. Cette observation pourrait indiquer une solubilisation supplémentaire des AO excédentaires durant l'exposition thermique. De plus, durant le vieillissement thermique à 130 °C du Si-XLPE stabilisé en excès, le phénomène de polymorphisme des cristaux d'Irganox 1076 a également été détecté, comme observé dans le **Chapitre III**. Avec entre autre, l'apparition de bandes IR vers 3612 cm^{-1} (O-H des phénols) et 1724 cm^{-1} (C=O des esters), ainsi qu'une bande IR vers 1288 cm^{-1} (C-O des esters), typiques de la forme cristalline III de l'Irganox 1076. Durant le vieillissement oxydant, il est ainsi particulièrement important de tenir compte de ce phénomène puisque les modifications IR induites pourraient aisément être confondues avec des produits d'oxydation du polymère ou des AO.

Nous avons ainsi vu que les principaux produits d'oxydation détectés (quinones methides et hydroxycinnamates) observés pour l'AO sont les mêmes, que ce soit pour la poudre cristalline ou l'AO dissous dans le polymère. Nous avons également vu que les deux échantillons stabilisés (avec 0,6 wt% et 2,1 wt%) semblent montrer des comportements, en terme de cinétique de disparition des AO, assez similaires, ce qui pourrait indiquer que les AO initialement excédentaires pourraient se comporter de manière similaire aux AO dissous durant le vieillissement thermique. Cette étude a également montré que les AO initialement en excès semblent participer efficacement à la stabilisation du polymère, avec une période d'induction à l'oxydation d'environ 400 jours à 130 °C avec 2,1 wt% d'Irganox 1076, contre près de 100 jours avec 0,6 wt% d'Irganox 1076. Comme il l'avait été observé dans le **Chapitre III**, cette efficacité des AO initialement excédentaires pourrait être due à une solubilisation supplémentaire de ces AO durant l'exposition thermique du matériau.

Enfin, dans une dernière partie (**Chapitre VI**), afin de nous rapprocher du cas « réel », nous avons étudié le vieillissement oxydant du matériau industriel (câble électrique) en

environnement nucléaire. Pour ce dernier, qui contient la combinaison des deux AO avec une concentration totale en AO d'environ 2 wt%, aucun signe d'oxydation du polymère (isolant du câble) n'a été détecté, même à la plus forte dose d'irradiation γ reçue (286 kGy). Pourtant, en parallèle, une évolution des propriétés diélectriques a rapidement été détectée par spectroscopie diélectrique. A l'aide de la méthodologie préalablement établie, la disparition des AO a alors été suivie, ce qui a rapidement permis d'établir un lien entre le comportement des AO au cours du vieillissement oxydant du matériau et l'évolution des propriétés diélectriques observée. Ainsi, il a été montré que la chute brutale de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique à haute fréquence observée par spectroscopie diélectrique pourrait être liée à la chute initiale de la valeur du TIO, et donc de la concentration en AO actifs. Dans un second temps, une augmentation continue de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique à haute fréquence a ensuite été observée. Aux hautes fréquences, une telle augmentation est en général due à la formation de produits polaires, et donc typiquement à l'oxydation du polymère. Or, toujours aucun signe d'oxydation du polymère n'était détecté, et ce, à travers plusieurs analyses physico-chimiques. L'observation par microscopie optique de la surface externe de l'isolant d'un câble vieilli a alors montré la présence de cristaux d'AO sur cette dernière, et ce, même pour l'échantillon le plus vieilli, indiquant une exsudation des AO durant le vieillissement, puisqu'initialement aucun cristal d'AO n'avait pu être détecté sur la surface de l'isolant. Le suivi par spectroscopie IRTF en mode ATR de la surface externe, ainsi que la coupe transversale de l'isolant (qualifiée de « bulk »), ont alors montré qu'une augmentation de l'absorbance normalisée des carbonyles ($A_{C=O}/A_{1472}$) se produisait sur la surface externe, tandis qu'une très légère diminution de cette absorbance normalisée était observée dans le bulk. Ces résultats semblent donc bien confirmer une exsudation de produits carbonylés à la surface de l'isolant, qui pourrait correspondre aux fonctions ester des AO (thiodipropionate et/ou phénol), ou encore à certains de leurs produits de dégradation. Ces molécules étant relativement polaires, leur migration en surface, avec potentiellement *in fine* la formation d'une fine couche en surface, pourrait être une cause de l'augmentation des propriétés diélectriques observée. Cette dernière partie a ainsi permis d'explorer les prémices d'une corrélation entre l'échelle moléculaire, et en particulier le comportement des AO, et les propriétés diélectriques qui sont primordiales pour l'application en jeu, au cours du vieillissement oxydant du matériau.

A l'issue de ces travaux de thèse, plusieurs perspectives de recherche peuvent être proposées.

Pour la plupart des vieillissements thermiques sous air des échantillons stabilisés étudiés, la dégradation de la matrice polymère n'a pas encore été détectée. En particulier, pour la plus faible température d'étude (87 °C), où les matériaux semblent encore relativement bien stabilisés, même après plus de deux ans de vieillissement. Il pourrait donc être intéressant de poursuivre ces vieillissements afin d'étudier le devenir des matériaux une fois tous les AO consommés, en particulier dans le cas de l'échantillon Mod3 ; mais aussi de déterminer les temps d'induction à l'oxydation correspondants.

De plus, étant donnée la grande différence entre les concentrations initiales en AO des deux échantillons modèles stabilisés (Mod2 et Mod3), une attention plus particulière a été portée à l'Irganox 1076. Dans cette étude, une méthodologie expérimentale, qui peut tout à fait s'appliquer à d'autres AO, a été établie. Cette méthodologie a d'ailleurs été appliquée à l'étude de Irganox PS802. Cependant, l'échantillon Mod3 ne présentant que très peu de cristaux d'AO, l'étude sur l'Irganox PS802 a été menée de manière plus restreinte que pour l'Irganox 1076, à la fois en terme de gamme de concentrations étudiées, que de techniques expérimentales utilisées pour le suivi de l'AO. Une étude plus approfondie et étendue sur l'Irganox PS802 pourrait donc être proposée afin de voir si les mêmes phénomènes observés pour l'AO phénolique se produisent pour l'AO thiodipropionate (e.g. polymorphisme de l'AO).

D'autre part, dans ces travaux, les mécanismes de stabilisation du Si-XLPE par les deux types d'AO ont principalement été étudiés en thermo-oxydation, et ce, à des températures supérieures aux points de fusion des deux AO. Or, si l'on se place en conditions normales d'utilisation des câbles électriques, la température d'exposition s'avoisine plutôt de 30-50 °C, c'est-à-dire en-dessous des points de fusion des deux AO étudiés. Il pourrait donc être intéressant de réaliser quelques essais complémentaires de vieillissement à des températures plus modérées (e.g. en-dessous des points de fusion des AO) afin de voir si l'on retrouve les mêmes mécanismes de stabilisation que ceux observés à plus haute température. En particulier, dans le cas d'un échantillon sursaturé en AO (e.g. Mod2), il serait intéressant de voir si les AO excédentaires (sous forme de cristaux) vont également pouvoir participer aux réactions de stabilisation du polymère dans des conditions plus proches des conditions normales d'utilisation des câbles électriques. Ces travaux permettraient ainsi de vérifier si, en pratique, avoir un large excès d'AO sera bénéfique ou non pour la protection du matériau.

Par ailleurs, dans cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à la stabilisation du polymère par deux types d'AO durant son vieillissement thermique sous air. Il pourrait également être intéressant de vérifier si l'on retrouve bien les mêmes phénomènes et

mécanismes de stabilisation durant son vieillissement sous irradiation. Pour ce faire, des débits de dose plus faibles et/ou des durées de prélèvement plus courtes pourraient être proposées afin de pouvoir mieux suivre la disparition des AO au cours de ce second type de vieillissement oxydant.

Un autre point important qui n'a pas pu être traité dans cette étude est l'effet de synergie dû à la combinaison des deux types d'AO. Rappelons que les prémices d'un tel effet, dans le cas de l'échantillon Mod4, avait été relevés à travers les mesures initiales de TIO des trois matériaux modèles Mod2, Mod3 et Mod4 (**Chapitre II**). Les valeurs de TIO relevées entre 200 et 220 °C étaient, en effet, bien plus importantes pour le Mod4 que pour les Mod2 et Mod3 pris séparément, mais aussi que la somme des valeurs des TIO de ces deux derniers matériaux. Ces premiers résultats semblaient donc suggérer que la combinaison {1 wt% Irganox 1076 + 1 wt% Irganox PS802} est bien plus efficace en terme de stabilisation que 1 wt% d'Irganox PS802 seul, mais aussi que de 2 wt% d'Irganox 1076 seul, du moins dans les conditions expérimentales des mesures TIO (à haute température et sous O₂ pur). Si l'effet de synergie entre un AO primaire et un AO secondaire a d'ores et déjà été reporté dans la littérature par plusieurs auteurs [15–18], il pourrait néanmoins être intéressant de le vérifier dans le cas de notre matrice polymère.

Enfin, dans la dernière partie de notre étude, nous avons vu que le comportement des AO durant le vieillissement radio-oxydant du matériau semblait avoir des conséquences directes sur l'évolution de ses propriétés diélectriques. Or, pour une application en tant qu'isolant de câbles électriques, le maintien des propriétés diélectriques est primordial au bon fonctionnement du matériau. Il serait donc intéressant de poursuivre les investigations commencées sur la corrélation entre les modifications chimiques du matériau stabilisé et l'évolution de ses propriétés diélectriques. Cela pourrait alors permettre d'ouvrir la voie à la détermination de nouveaux critères de fin de vie basés sur des mesures non destructives. En effet, en pratique, il est d'usage de considérer comme critère de fin de vie des câbles électriques une déformation nominale à la rupture égale à 50%, et donc essentiellement un critère mécanique.

Références

- [1] H.E. Bair, Exudation of an antioxidant additive from thin polyethylene films, *Polym. Eng. Sci.* 13 (1973) 435–439.
- [2] P.D. Calvert, N.C. Billingham, Loss of additives from polymers: A theoretical model, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 357–370.
- [3] J. Saunier, V. Mazel, C. Paris, N. Yagoubi, Polymorphism of Irganox 1076®: Discovery of new forms and direct characterization of the polymorphs on a medical device by Raman microspectroscopy, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 75 (2010) 443–450.
- [4] M. Nouman, J. Saunier, E. Jubeli, N. Yagoubi, Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field, *Polym. Degrad. Stab.* 143 (2017) 239–252.
- [5] E. Richaud, C. Monchy-Leroy, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Kinetic modelling of stabilization coupled with stabilizer loss by evaporation. Case of dithioester stabilized polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 2004–2014.
- [6] 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.
- [7] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de câbles en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2006.
- [8] K. Molt, D. Ihlbrock, Principles and applications of quality control by near infrared spectroscopy using the example of polymer additives, *Fresenius J. Anal. Chem.* 348 (1994) 523–529.
- [9] J. Saunier, J.-M. Herry, N. Yagoubi, C. Marlière, Exploring complex transitions between polymorphs on a small scale by coupling AFM, FTIR and DSC: the case of Irganox 1076® antioxidant, *RSC Adv.* 7 (2017) 3804–3818.
- [10] E. Richaud, L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, J. Verdu, Rôle des hydroperoxydes dans le vieillissement oxydant des matériaux polymères, *Matér. Tech.* 96 (2008) 27–42.
- [11] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 309–321.
- [12] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1429–1437.
- [13] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, M. Rozental-Evesque, B. Rabaud, F. Martin, F. Bourguine, Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II—Lifetime prediction, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 1642–1652.
- [14] J.Y. Moisan, R. Lever, Diffusion des additifs du polyéthylène-V: Influence sur le vieillissement du polymère, *Eur. Polym. J.* 18 (1982) 407–411.
- [15] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Publications, 2009.
- [16] J. Verdu, J. Rychly, L. Audouin, Synergism between polymer antioxidants—kinetic modelling, *Polym. Degrad. Stab.* 79 (2003) 503–509.
- [17] J. Pospíšil, Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II, *Polym. Degrad. Stab.* 39 (1993) 103–115.
- [18] S. Yachigo, M. Sasaki, F. Kojima, Studies on polymer stabilizers: Part II. A new concept of a synergistic mechanism between phenolic and thiopropionate type antioxidants, *Polym. Degrad. Stab.* 35 (1992) 105–113.

Anne XU

Impact de la distribution des antioxydants sur la stabilisation des isolants PE de câbles électriques de centrale nucléaire

Résumé : Le polyéthylène basse densité réticulé (XLPE) est communément utilisé pour l'isolation des câbles électriques de centrale nucléaire. Cependant, comme tout polymère hydrocarboné, le XLPE est sensible à l'oxydation, qui est la cause principale de sa dégradation. Aussi, afin de protéger les polymères de l'oxydation, des antioxydants (AO) sont systématiquement ajoutés dans leur formulation. Cependant, en raison de leur différence de polarité, les AO présentent généralement une faible solubilité dans les matrices polyoléfiniques, ce qui peut aisément induire une séparation de phase des AO. Or dans ce cas, le devenir des AO en excès reste à étudier. L'objectif de cette thèse a donc été d'élucider la distribution des AO au sein d'une matrice XLPE en fonction de leur concentration incorporée, mais aussi d'étudier l'impact d'une telle distribution sur la stabilisation du polymère. Pour ce faire, deux types d'AO couramment utilisés dans l'industrie ont été sélectionnés : un phénol encombré et un thiodipropionate. Une méthodologie expérimentale a été développée pour détecter, identifier et quantifier les différentes phases d'AO dans la matrice polymère. A l'aide de cette méthodologie, une séparation de phase a été observée pour une concentration en AO d'environ 0,9 wt%, au-delà de laquelle les AO excédentaires s'exsudent et recristallisent à la surface du matériau. A travers l'étude du vieillissement thermique sous air d'échantillons modèles stabilisés ou non avec un excédent d'AO, les mécanismes de consommation chimique et de perte physique des différentes phases d'AO ont été investigués. Ensuite, le rôle des AO initialement en excès (sous forme de cristaux) sur la stabilisation du polymère au cours de son vieillissement oxydant a été étudié. La poursuite de l'étude sur un matériau industriel (câble électrique) a enfin permis d'évaluer les conséquences de la séparation de phase des AO dans la matrice polymère sur les propriétés diélectriques du matériau.

Mots clés : Polyéthylène réticulé, Antioxydants, Séparation de phase, Stabilisation, Vieillissement oxydant

Abstract: Crosslinked low density polyethylene (XLPE) is commonly used for electrical cables insulation in nuclear power plants. However, as any hydrocarbon polymer, XLPE is sensitive to oxidation, which is its main cause of degradation. In order to protect polymers against oxidation, antioxidants (AO) are systematically added in their formulation. However, due to their difference in polarity, AO generally show a low solubility in polyolefin matrix, which can easily lead to a phase separation of AO. In such case, the behaviour of the excessive AO is yet to be studied. The objective of this thesis was, hence, to elucidate the AO distribution in a XLPE matrix, according to the incorporated concentration, but also to study the impact of such distribution on the polymer stabilisation. To reach this goal, two types of AO commonly used in industry were chosen: a hindered phenol and a thiodipropionate. An experimental methodology was set up to detect, identify and quantify the different AO phases in the polymer matrix. Using this methodology, a phase separation was observed for an AO concentration of about 0.9 wt%, above which the excessive AO are exuded and recrystallized onto the material surface. Through the thermal ageing study in air of model samples stabilised or not with an excess of AO, the chemical consumption and physical loss mechanisms of the different AO phases were investigated. Then, the role of initially in excess AO (under crystals) on the polymer stabilisation during its oxidative ageing was studied. The continuation of the study on an industrial material (electrical cable) finally allowed to evaluate the consequences of the phase separation of AO in the polymer matrix on the material's dielectric properties.

Keywords: Crosslinked polyethylene, Antioxidants, Phase separation, Stabilisation, Oxidative ageing