

POLYMÈRES EN AMBIANCE NUCLÉAIRE COMPORTEMENT À LONG TERME

Ludmila Audouin, Xavier Colin,
Bruno Fayolle, Emmanuel Richaud
et Jacques Verdu

Préface par André Zaoui

edp sciences

vieillissement | matériaux

POLYMÈRES EN AMBIANCE NUCLÉAIRE

Comportement
à long terme

**Ludmila Audouin, Xavier Colin, Bruno Fayolle,
Emmanuel Richaud et Jacques Verdu**



17, avenue du Hoggar
Parc d'activités de Courtaboeuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Imprimé en France

ISBN : 978-2-7598-0737-6

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2012

Table des matières

Préface	v
Avant-propos	vii
Introduction	ix

Chapitre 1 : Généralités

1.1. Définitions	1
1.1.1. <i>Intensité, dose, débit de dose</i>	1
1.1.2. <i>Rendement radiochimique</i>	2
1.2. Influence de la nature de l'irradiation	3
1.3. L'acte primaire radiochimique.	3
1.3.1. <i>Mécanisme</i>	3
1.3.2. <i>Détermination de $G(R^\circ)$</i>	4
1.4. Non sélectivité des processus radiochimiques	5
1.5. Stratégie de prédiction de durée de vie.	6
1.5.1. <i>Approches empiriques.</i>	6
1.5.2. <i>Approche non empirique</i>	8
1.5.3. <i>Arguments contre la modélisation cinétique</i>	8

Chapitre 2 : Vieillessement radiochimique anaérobie

2.1. Aspects généraux	11
2.2. Produits stables de radiolyse	14
2.2.1. <i>Coupures et soudures.</i>	14
2.2.2. <i>Produits volatils</i>	16

2.3. Relations structure-propriétés	17
2.3.1. <i>Coupures et soudures.</i>	17
2.3.2. <i>Racémisation dans les polymères stéréoréguliers.</i>	23
2.3.3. <i>Effet de l'irradiation sur la cristallinité</i>	23
2.4. Un exemple de réticulation prédominante : le polyéthylène.	25
2.5. Un exemple de coupure prédominante : la radiolyse du PMMA.	26

Chapitre 3 : Radio-oxydation : aspects généraux

3.1. Généralités sur l'oxydation	29
3.1.1. <i>Rappels sur les caractéristiques générales des réactions en chaîne</i>	29
3.1.2. <i>Propagation des réactions radicalaires en chaîne d'oxydation</i>	30
3.1.3. <i>Terminaison des réactions en chaîne d'oxydation</i>	31
3.1.4. <i>Amorçage</i>	33
3.1.5. <i>Les différents régimes cinétiques</i>	34
3.1.6. <i>Les produits d'oxydation</i>	35
3.2. Schéma classique. Rappels	36
3.3. Influence de la température	38
3.4. Schéma classique avec le contrôle par la diffusion d'oxygène	40
3.4.1. <i>Équations de base. Consommation d'oxygène</i>	40
3.4.2. <i>Le couplage oxydation-diffusion de l'oxygène</i>	42
3.4.3. <i>Influence des conditions d'exposition sur l'épaisseur de la couche oxydée.</i>	48
3.4.4. <i>Résolution numérique de l'équation « hyperbolique »</i>	50
3.5. Critique du modèle classique	50
3.5.1. <i>Hypothèse U (unicité du site réactif)</i>	51
3.5.2. <i>Hypothèse S (état stationnaire).</i>	52
3.5.3. <i>Hypothèse T (relation entre constantes de terminaison $k_5^2 = 4k_4k_6$).</i>	52
3.5.4. <i>Hypothèse L (longue chaîne cinétique).</i>	52
3.5.5. <i>Hypothèse D (état stationnaire de couplage diffusion-réaction)</i>	52
3.5.6. <i>Hypothèse H (stabilité des hydroperoxydes)</i>	53

Chapitre 4 : Radio-thermo-oxydation

4.1. Introduction	55
4.2. Le modèle de Gillen et Clough	55
4.3. Approche simplifiée de la prédiction de durée de vie en radio-thermo-oxydation.	57
4.3.1. <i>Le régime « purement » thermique (I)</i>	57

4.3.2. <i>Le régime radiochimique « pur » (III)</i>	58
4.3.3. <i>Le régime mixte</i>	59
4.4. Modèle numérique	60
4.5. Particularités du mécanisme et de la cinétique à température ambiante	61
4.5.1. <i>Problématique</i>	61
4.5.2. <i>La voie « mécanistique »</i>	64
4.5.3. <i>La voie « cinétique »</i>	65
4.6. Couplage oxydation-diffusion de l'oxygène	68

Chapitre 5 : Stabilisation

5.1. Principes de stabilisation	73
5.2. Antioxydants capteurs de radicaux	73
5.2.1. <i>Phénols encombrés</i>	73
5.2.2. <i>Amines encombrées</i>	77
5.3. Stabilisants divers	78
5.3.1. <i>Dérivés aromatiques</i>	78
5.3.2. <i>Dérivés polyaromatiques</i>	79
5.3.3. <i>Noir de carbone</i>	80
5.4. Modélisation cinétique du vieillissement des polymères stabilisés	80

Chapitre 6 : Effets du vieillissement radiochimique sur les propriétés mécaniques des polymères industriels

6.1. Introduction	83
6.2. Élastomères	87
6.2.1. <i>Rappels</i>	87
6.2.2. <i>Effet du vieillissement sur le module</i>	88
6.2.3. <i>Effet du vieillissement sur les propriétés à la rupture</i>	90
6.2.4. <i>En conclusion</i>	93
6.3. Polymères linéaires amorphes vitreux (verres organiques)	93
6.3.1. <i>Rappels</i>	93
6.3.2. <i>Effets du vieillissement par coupures de chaînes</i>	95
6.3.3. <i>Effet de la réticulation</i>	97
6.4. Polymères semi-cristallins	99
6.4.1. <i>Rappels</i>	99
6.4.2. <i>Effets du vieillissement par coupures de chaînes</i>	100
6.5. Thermodurs	101
6.5.1. <i>Rappels</i>	101

6.5.2. Effets du vieillissement radiochimique sur les propriétés thermomécaniques des thermodurs	101
---	-----

Chapitre 7 : Quelques directions de recherche sur le vieillissement radiochimique des polymères

7.1. Mécanismes	107
7.1.1. Mécanismes d'amorçage et de vieillissement anaérobie	108
7.1.2. Mécanismes d'oxydation radio-amorçée	110
7.2. Modélisation cinétique	112
7.2.1. Détermination des paramètres cinétiques	113
7.2.2. Couplage réaction-diffusion de l'oxygène	117
7.2.3. En résumé	117

Chapitre 8 : Annexes

8.1. Annexe 1 : Coupures et soudures prédominantes	119
8.2. Annexe 2 : Solubilité des antioxydants dans les polyoléfines	120
8.3. Annexe 3 : Diffusivité des antioxydants dans les polyoléfines	121
8.4. Annexe 4 : Code utilisés dans les annexes 2 et 3	122
8.5. Annexe 5 : Seuil d'endommagement théorique	123
8.6. Annexe 6 : Masse molaire entre enchevêtrements	125
8.7. Annexe 7 : Acronymes des polymères linéaires les plus fréquemment cités	126
8.8. Annexe 8	127
8.8.1. Annexe 8.1 : Symboles les plus fréquemment utilisés. Majuscules ..	127
8.8.2. Annexe 8.2 : Symboles les plus fréquemment utilisés. Minuscules ..	128

Chapitre 9 : Références

Index	139
-------------	-----

Préface

On pourra s'étonner de voir cette préface à un ouvrage scientifique relatif aux polymères en ambiance nucléaire, domaine traditionnellement réservé aux spécialistes de radiochimie, signée par un mécanicien des matériaux, plus habitué des relations entre microstructures et propriétés d'usage des matériaux que des mécanismes réactionnels à l'œuvre dans l'interaction entre matériaux organiques et radiations ionisantes. La justification de cette apparente incongruité réside dans l'accent délibérément mis par ses auteurs – le professeur J. Verdu et ses collaborateurs – sur la prévision du *comportement à long terme* de ces matériaux *via* la mise au point de modèles cinétiques destinés à faire le pont entre réactions radiochimiques et propriétés structurales. Le préfacier peut ainsi quitter les rivages austères de la « chimie pure » pour se laisser guider, en consentant les efforts nécessaires d'adaptation et de compréhension, dans le territoire plus familier de la science des matériaux. Une description très éclairante de l'approche prônée et mise en œuvre par les auteurs est donnée par la Figure 1.3 (page 9) de l'ouvrage, très proche, moyennant des transcriptions évidentes, de celle que, par exemple, un micromécanicien de la viscoplasticité des matériaux cristallins pourrait proposer pour schématiser sa propre stratégie de recherche. Le parallèle n'est pas formel : le souci de la définition des échelles, le parti pris d'une description statistique des mécanismes, l'analyse non seulement des évolutions temporelles mais aussi des gradients spatiaux sont au cœur d'une démarche commune, celle de la *science des matériaux*. C'est à la fois l'originalité essentielle des travaux de recherche ayant nourri la belle synthèse pédagogique ici présentée et la condition nécessaire pour forger les outils de *prédiction de durée de vie* indispensables à l'ingénieur en charge de la sûreté de fonctionnement ou de l'évaluation des cycles de vie des installations nucléaires.

Il y a maintenant douze ans, l'Académie des sciences soulignait, dans un rapport sur les matériaux du nucléaire¹, l'importance d'étendre « *compte tenu de leurs spécificités propres, aux isolants et polymères les connaissances acquises sur les métaux [concernant] les mécanismes élémentaires de l'irradiation ... et leurs effets méso- et macroscopiques sur la microstructure et les propriétés* ». On y précisait aussi : « *Dans les polymères, la diffusion des radicaux libérés par radiolyse primaire ou des produits intermédiaires ou au contraire des radicaux provenant du milieu environnant joue un rôle essentiel dans les processus de dégradation sous irradiation. La théorie de ce type de diffusion est très peu développée... On ne sait pas, aujourd'hui, exprimer une constante de vitesse de réaction radicalaire à partir de la*

¹ « Matériaux du nucléaire » (2000) Rapport sur la science et la technologie n°5 de l'Académie des sciences, Eds A. Zaoui et B. Blanzat, Éditions TEC & DOC, Londres, Paris, New-York.

migration des espèces concernées (dans un milieu en évolution). Cette faiblesse de la théorie rend aujourd'hui difficile la modélisation quantitative des processus d'endommagement sous irradiation ». Le lecteur de cet ouvrage pourra mesurer lui-même le chemin parcouru depuis ce constat et reconnaître du même coup le rôle de premier plan qu'aura joué au plan international, dans l'obtention de ces progrès considérables, l'équipe de ses rédacteurs.

Est-ce à dire que l'objectif final d'une prédiction assurée de la durée de vie en ambiance nucléaire de tous les composants organiques concernés (câblerie électrique, joints, peintures, déchets technologiques..., sans parler des bitumes de confinement, etc.) soit désormais atteint ? Non, bien sûr. Les auteurs en conviennent eux-mêmes en soulignant que leur ambition est de décrire une démarche et de la mettre en œuvre sur quelques situations représentatives et de laisser le lecteur intéressé par d'autres situations s'en inspirer en réalisant lui-même les adaptations nécessaires ; de même décrivent-ils en conclusion plusieurs directions souhaitables pour la poursuite des recherches, directions dont un spécialiste de l'endommagement des matériaux et de la durée de vie des structures, impatient de voir émerger et se développer à partir de l'approche présentée la notion de *microstructure*, condition d'une modélisation micromécanique de l'endommagement et de la mise en œuvre d'une véritable approche locale de la rupture, retiendra notamment la nécessité d'une *description tridimensionnelle du couplage réaction-diffusion*, clé d'une prise en compte de l'hétérogénéité à méso-échelle, ainsi que la perspective de développement du *calcul numérique* intensif.

Mais il ne s'agit pas de brûler les étapes. Cet ouvrage collectif, présenté de manière claire et pédagogique, représente désormais un passage obligé pour qui voudra aller au-delà. L'assimilation des connaissances présentées permettra à l'étudiant de Master, au jeune chercheur comme à l'ingénieur de rejoindre, s'il le souhaite, un courant de recherche vivace et inspiré et d'apporter sa propre contribution au développement ainsi ouvert d'une véritable science des matériaux polymères en ambiance nucléaire, élément indispensable de la science des matériaux du nucléaire qu'appelle plus que jamais le débat sociétal actuel sur l'énergie.

André Zaoui
Académie des sciences
Académie des technologies

Avant propos

Avant toute chose, il apparaît nécessaire d'aborder un problème de sémantique. Dans la mesure où le terme « radiochimie » est réservé à la chimie des radioéléments, il devrait être exclu de notre domaine consacré au comportement des matériaux polymères en ambiance nucléaire. Cependant, l'aspect original de la discipline en question est l'interaction entre les matériaux organiques et les radiations ionisantes, et il n'y a pas de meilleur terme que « radiochimie » pour désigner la chimie de ces interactions. Le terme est, de plus, largement consacré par l'usage, nous l'utiliserons donc ici.

En tant que discipline scientifique, la radiochimie des polymères, née dans la décennie suivant la Deuxième Guerre mondiale, résulte de la confluence de trois branches d'activité distinctes :

- i) l'industrie nucléaire naissante et les besoins qui en découlent en termes de durabilité des matériaux organiques ;
- ii) l'appropriation par les chercheurs des concepts de physico-chimie macromoléculaire élaborés dans la décennie précédente par Staudinger et Flory, pour ne citer que les prix Nobel ;
- iii) le développement de techniques (RPE) et de concepts (réactions en chaîne en phase condensée) nécessaires pour l'exploitation du domaine en question.

Malgré sa jeunesse, cette discipline a déjà connu les hauts et les bas que l'on imagine plutôt propres à de plus longues échelles de temps. Après deux décennies de créativité éruptive d'où émergent les noms de Charlesby, Bovey, Dole, Mayo... (en France Chapiro, Magat...), on peut observer une période de relative stagnation jusqu'au début de ce siècle, pendant laquelle aucun auteur de l'envergure des précités n'est apparu, alors que la thématique disparaissait progressivement du sommaire des revues généralistes les plus importantes sur les polymères (*Macromolecules...*) et du programme des grands congrès.

Ceci serait compréhensible si, le problème étant résolu, la communauté se tournait logiquement vers d'autres sujets, mais il n'en est rien. Si une grande quantité de données a été accumulée, nous sommes encore loin de disposer de modèles fiables de prédiction de durée de vie, même pour les polymères de commodité les plus courants qui ont pourtant fait l'objet de centaines sinon de milliers de publications. Peut-être que les solutions tant attendues par les praticiens gisent déjà

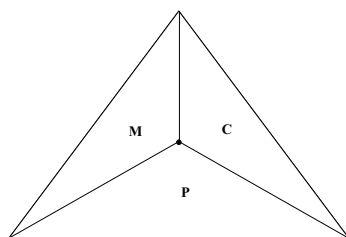


FIGURE 1. – Les trois facettes du problème : M (mécanismes réactionnels – analyse physico-chimique), C (cinétique) et P (physique – relations entre état structural et propriétés).

dans l'énorme corpus de résultats disponibles, mais, comme les diamants, elles n'existeront qu'une fois extraites de leur gangue et mises en forme par un expert.

Nous avons choisi, pour notre part, de porter une attention particulière aux vieillissements à long terme, c'est-à-dire aux cas où le matériau est exposé à des températures proches de l'ambiante et des flux de radiations peu intenses de sorte que sa durée de vie s'exprime en années, voire en dizaines d'années. Dans de tels cas, le recours à des essais de vieillissement accéléré est inévitable. Pour extrapoler les résultats de vieillissement accéléré aux conditions de vieillissement « naturel », un modèle est nécessaire. Pour que ce modèle soit fiable, il faut qu'il soit basé sur une démarche non empirique, ce qui implique qu'il soit dérivé d'une hypothèse de mécanisme. D'autre part, pour qu'il aille jusqu'à la prédiction des propriétés d'utilisation, il faut qu'il incorpore les lois physiques régissant ces dernières. On voit apparaître les trois principales facettes du problème schématisées sur la Figure 1.

Plutôt que de reprendre ce que de nombreux auteurs [1–11] ont déjà exposé avec plus de talent que nous n'en serions capables, il nous a paru intéressant de nous focaliser sur les facettes C et P, les plus délaissées dans les ouvrages précités. On peut considérer cet ouvrage comme une tentative de raffermir les liens entre la recherche fondamentale (essentiellement axée sur l'analyse des mécanismes) et les préoccupations de l'ingénieur (la prédiction de la durée de vie avec un critère pertinent du point de vue de l'utilisateur).

Les étudiants de Master ou de Doctorat faisant une incursion en radiochimie des polymères à partir de la science des matériaux ou de la chimie des polymères pourront y trouver un complément utile à leur formation de base, mais il ne les dispensera pas de lire les ouvrages traditionnels, tant dans le domaine de la radiochimie que dans celui de la physique des polymères. Les ingénieurs y trouveront un certain nombre de recettes simples de prédiction de durée de vie. Elles n'ont pas, loin de là, la prétention de fonctionner miraculeusement dans tous les cas de figure. Il faut plutôt les voir comme des exemples de ce que nous croyons être la bonne façon de raisonner dans ce domaine.

Le parti pris de « mathématiser » autant que possible la discussion est volontaire. Il nous permet de « dégraisser » au maximum le texte au risque, nous le reconnaissons, de dérouter certains lecteurs. Cependant, le niveau des mathématiques employés dépasse rarement, nous y avons veillé, celui d'un baccalauréat scientifique. Il nous semble, de toute façon, que le niveau des efforts demandés au lecteur est le minimum de ce qu'on peut attendre de qui souhaite s'engager dans le domaine de prédiction de durée de vie.

Introduction

Le vieillissement induit par l'exposition aux radiations ionisantes est généralement un phénomène complexe dans lequel seulement un petit nombre de processus élémentaires, parfois un seul, sont des réactions radiochimiques. Schématiquement, ces réactions créent des espèces réactives capables d'amorcer une variété de processus non radiochimiques, en particulier d'oxydation. Cependant, par abus de langage, nous appellerons vieillissement radiochimique tout vieillissement induit par l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes.

On appelle radiations ionisantes les radiations de haute énergie, capables comme leur nom l'indique, de créer des ions ou des radicaux au sein des matériaux. Ces radiations peuvent être électromagnétiques (X, γ) ou particulières (électrons, neutrons, protons, particules α et ions lourds). Pour donner un ordre de grandeur, l'énergie par mole E ($6,02 \times 10^{23}$) de quanta, liée à la longueur d'onde λ par la formule approchée de Planck ($E \approx 120\,000/\lambda$, E en kJ mol^{-1} , λ en nm), serait donc 150 kJ mol^{-1} à la limite haute ($\lambda = 800 \text{ nm}$) du spectre visible, 400 kJ mol^{-1} à la limite basse de l'UV solaire à la surface de la Terre ($\lambda = 300 \text{ nm}$), $96\,000 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour des rayons X mous ($\lambda = 1,25 \text{ nm}$) et $121 \times 10^6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour les rayons γ du Co^{60} ($\lambda = 0,001 \text{ nm}$).

Une notion importante est celle de transfert d'énergie linéique (LET). C'est l'énergie déposée par unité de longueur par une particule traversant le matériau. Le LET dépend du nombre atomique des atomes constituant le matériau, de la masse de la particule et de sa charge. Il augmente avec ces trois grandeurs.

Dans le cas des radiations de faible LET (X, γ , électrons, protons, neutrons), on peut considérer que l'énergie est déposée de façon homogène au sein du matériau, au moins dans des couches ne dépassant pas quelques millimètres d'épaisseur. Dans le cas des radiations de LET élevé (ions plus ou moins lourds), la dégradation induite par l'interaction entre la particule et le matériau est localisée au voisinage de la trajectoire de la particule [10,11]. Nous n'entrerons pas dans le détail de ce type de processus qui suscite de plus en plus d'intérêt industriel, mais hors de la problématique du vieillissement. Nous allons donc nous focaliser sur les effets des radiations de faible LET susceptibles d'interagir avec les matériaux organiques (isolants, joints, revêtements...) en ambiance nucléaire. Nous conviendrons de réserver le terme « vieillissement » à des phénomènes lents, exigeant le recours à

des essais de vieillissement « accéléré » et donc à un modèle cinétique permettant l'extrapolation des résultats de ces derniers aux temps longs.

Le vieillissement radiochimique a fait l'objet d'une littérature très abondante [1–7,9,10,12]. Cependant, la problématique de la prédiction de durée de vie y est souvent négligée, sinon absente. De ce point de vue, on peut distinguer trois périodes :

La période « initiale » où la durée de vie est considérée explicitement ou non comme une propriété isodose (typiquement les années 1950 et 1960, mais cette vision des choses va longtemps perdurer chez certains auteurs).

La période « classique », où l'on prend conscience du fait que les problèmes de vieillissement en ambiance nucléaire sont le plus souvent des problèmes d'oxydation radio-amorcée. On peut distinguer deux « sous-périodes » : l'une pendant laquelle les auteurs tentent de tirer toutes les conséquences cinétiques du fait que le vieillissement résulte d'un processus d'oxydation radicalaire en chaîne amorcé (exclusivement) par la radiolyse du polymère. Comme on le verra, dans ce cas, la vitesse de formation de certains produits de réaction, en particulier de propagation ou de réarrangement de radicaux, dépend de façon complexe, et en tous cas non proportionnelle, du débit de dose. Les travaux de l'équipe de Mayo [13–16] dans ce domaine sont exemplaires. Cette recherche sera poursuivie par divers groupes, en particulier celui de Carlsson et Wiles [17–19]. À cette époque, les auteurs ont conscience du fait que l'oxydation peut être cinétiquement gouvernée par la diffusion de l'oxygène, mais ils essaient systématiquement de contourner l'obstacle en se plaçant dans des conditions où ce contrôle n'opère pas (débits de dose relativement faibles, échantillons de faible épaisseur). Alors les radicaux alkyl résultant de l'amorçage ne peuvent que réagir avec l'oxygène, leurs autres voies de réaction peuvent être négligées, ce qui simplifie considérablement les schémas cinétiques. Dans de telles conditions, l'effet du débit de dose I est simplement une conséquence cinétique du mécanisme en chaîne d'oxydation. Schématiquement, la vitesse de formation des produits de propagation est proportionnelle à $I^{1/2}$, celle de formation des produits d'amorçage ou de terminaison est proportionnelle à I .

La deuxième « sous-période » démarre au début des années 1980, lorsque divers auteurs [20–24] tentent de développer des modèles cinétiques prenant en compte le couplage réaction-diffusion. La première étape de leur démarche consiste à élaborer un schéma cinétique prenant en compte l'influence de la concentration d'oxygène sur sa vitesse de consommation. Puisque, par hypothèse, l'oxygène n'est plus en excès, il faut introduire les réactions des radicaux alkyl dans les schémas mécanistiques, ce qui complique ces derniers. Ils sont obligés pour cela de faire des hypothèses simplificatrices dont l'impact sur la qualité des prédictions restera longtemps ignoré. La deuxième étape consiste à résoudre une équation bilan de la concentration d'oxygène dans une couche élémentaire comportant un terme issu de la première étape et exprimant la vitesse de consommation d'oxygène en fonction de sa concentration et un terme exprimant l'apport (physique) d'oxygène par diffusion à travers l'épaisseur de l'échantillon. Pour ce deuxième terme, la loi de Fick est unanimement retenue. Alors que la cinétique chimique conventionnelle ne prend en compte qu'une variable, le temps, le couplage réaction-diffusion en considère deux (diffusion unidirectionnelle) ou 4

(diffusion tridimensionnelle). Le couplage réaction-diffusion conduit à un degré de complexité supérieur à celui de la cinétique classique, cependant il conduit à la prédiction des gradients d'oxydation dans l'épaisseur des échantillons et offre ainsi de nouvelles voies de validation expérimentale par détermination des profils d'oxydation dans l'épaisseur. Cette détermination devient un axe de recherche en soi pour différentes équipes de recherche. Les années 1980–2000 sont caractérisées par une floraison de méthodes de cartographie spectrochimiques et micromécaniques en particulier, avec des progrès spectaculaires en termes de résolution spatiale.

Les modèles réaction-diffusion couplées, outre l'élargissement considérable du domaine d'investigation qu'ils ont ouvert, permettent une relecture des résultats obtenus dans la période précédente. Le contrôle de la cinétique par la diffusion d'oxygène, qui opère dès que celui-ci n'est plus en excès, est un facteur supplémentaire de dépendance de la cinétique globale avec le débit de dose. Plus ce dernier est élevé, plus la couche superficielle oxydée est mince, plus l'hétérogénéité de l'échantillon irradié est marquée et plus les critères de vieillissement basés sur des mesures globales sont contestables. Il apparaît plus que jamais que l'idée selon laquelle la fin de vie d'un polymère est une propriété isodose est fautive. On s'attend à ce que plus le débit de dose soit faible, plus la dose létale d_F soit également faible.

Il faut donc revenir sur le problème de l'effet du débit de dose, problème crucial car on n'imagine pas un vieillissement accéléré qui ne soit obtenu par une forte augmentation du débit de dose I . Cette préoccupation apparaît nettement dans la littérature de la fin des années 1980. Le problème est alors le suivant : la durée de vie t_F , définie par le rapport $t_F = d_F/I$ tend-elle vers une valeur finie ou infinie lorsque I tend vers zéro ?

Nous pouvons définir la période « moderne » comme la période dans laquelle des auteurs tentent de répondre à cette dernière question (généralement formulée de façon très différente quoiqu'en définitive équivalente).

Dans les périodes précédentes, tous les modèles partaient de l'hypothèse, implicite ou explicite, que les hydroperoxydes, produits de la propagation des réactions en chaîne d'oxydation, étaient stables. Ceci est vrai si le temps d'exposition est suffisamment court et la température suffisamment basse, mais il est clair que dans le contexte industriel (durée de vie de plusieurs dizaines d'années), la validité de cette hypothèse est loin d'être prouvée.

Les pionniers dans ce domaine sont K. T. Gillen et R. L. Clough [25]. Ils sont, à notre connaissance, les premiers à proposer un modèle dans lequel l'irradiation génère des hydroperoxydes, et ces derniers se décomposent thermiquement pour donner des radicaux qui amorcent de nouvelles chaînes d'oxydation. Dans tous les modèles précédents, l'oxydation se produisait à vitesse constante. Ici, elle est auto-accelérée.

Malheureusement, Gillen et Clough, qui sont probablement les contributeurs les plus actifs dans le domaine de la cinétique de vieillissement radiochimique dans les décennies 1980 et 1990, ont choisi des conditions aux limites discutables. Notre équipe tentera d'aller plus loin dans les années 2000 [26]. Dans le modèle de Gillen et Clough, $t_F \rightarrow \infty$ quand $I \rightarrow 0$, alors que dans notre modèle, $t_F \rightarrow t_{FT}$ (valeur finie) quand $I \rightarrow 0$. t_{FT} est la durée de vie du matériau en vieillissement thermique.

Après un bref chapitre sur les généralités, où nous définirons les grandeurs usuelles et ferons quelques rappels sur les mécanismes élémentaires radiochimiques, nous consacrerons un chapitre à chacun des points suivants :

- le chapitre 2, au vieillissement radiochimique anaérobie, essentiellement un rappel des résultats de la littérature ;
- le chapitre 3, à l'oxydation radio-amorcée, la vision classique du schéma cinétique dans lequel l'amorçage ne résulte que de la radiolyse du polymère ;
- le chapitre 4, au vieillissement radio-oxydant avec prise en compte de l'amorçage thermique par décomposition des hydroperoxydes ;
- le chapitre 5, à quelques généralités sur la stabilisation des polymères ;
- le chapitre 6, à l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques ;
- le chapitre 7, à quelques directions de recherche sur le vieillissement radiochimique des polymères.

1.1. Définitions

1.1.1. Intensité, dose, débit de dose

Soit un échantillon plan d'épaisseur L , exposé à un rayonnement d'intensité (flux énergétique sur la surface d'incidence par unité de temps) W ($\text{J m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). On définit la dose d comme étant la quantité d'énergie absorbée par unité de masse (J kg^{-1}). Le débit de dose I dans une tranche élémentaire d'épaisseur dz à la distance z de la surface, est défini par :

$$I = \frac{dd}{dt} = -\frac{dW}{\rho dz} \quad (\text{J kg}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad (1-1)$$

où ρ est la masse volumique du matériau.

La différence entre radiochimie et photochimie peut être résumée comme suit : la quantité d'énergie absorbée est proportionnelle à l'intensité incidente :

$$dW = -kWdz, \quad (1-2)$$

d'où :

$$W = W_0(1 - \exp(-kz)) \quad (1-3)$$

où k (m^{-1}) est le coefficient d'extinction, directement lié au LET. Dans le cas des radiations UV, k varie fortement avec la structure de l'espèce absorbante et peut prendre des valeurs élevées, par exemple de l'ordre de 10^5 m^{-1} , ce qui signifie que l'intensité du rayonnement est atténuée de façon significative par une couche d'épaisseur 10 micromètres. Dans le cas des radiations ionisantes de faible LET, k prend une valeur très faible et quasi indépendante de la structure chimique dans le cas des substrats organiques, de sorte que, pour les épaisseurs usuelles de composants polymères (typiquement, $L \leq 1 \text{ cm}$) :

$$kz \ll 1 \quad \text{donc} \quad W \approx W_0kz \quad \text{et} \quad I = \frac{1}{\rho} W_0k. \quad (1-4)$$

Le débit de dose est donc indépendant de l'épaisseur, *l'énergie étant déposée de façon homogène dans tout le volume de l'échantillon*. D'autre part, pour les substrats organiques ne contenant que des atomes légers (H, C, O et N), le rapport k/ρ est sensiblement constant, autrement dit, *la dose absorbée pour une intensité W_0 donnée est en première approximation indépendante de la nature du substrat*.

L'unité SI de dose est le Gray ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$). On utilisait précédemment le rad ($1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$). L'unité de débit de dose est le Gy s^{-1} .

1.1.2. Rendement radiochimique

Considérons un processus radiochimique élémentaire :



La première loi de la radiochimie stipule que seuls les photons ou particules absorbés peuvent induire des réactions. La deuxième loi stipule que la vitesse d'un processus radiochimique élémentaire est proportionnelle au débit de dose :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = G_{AB}\rho I. \quad (1-5)$$

Le coefficient de proportionnalité G_{AB} (mol J^{-1}) est appelé rendement radiochimique. On utilisait précédemment une autre unité : le nombre G'_{AB} d'actes chimiques pour 100 eV absorbés.

$$G'_{AB} = 9,63 \times 10^6 \times G_{AB} \sim 10^7 \times G_{AB}. \quad (1-6)$$

L'ancienne unité avait été choisie de manière à ce que les valeurs de G' soient de l'ordre de l'unité. Dans le système SI, les valeurs de G sont de l'ordre de $10^{-7\pm 2} \text{ mol J}^{-1}$.

Il est facile de voir que la notion de rendement radiochimique n'a de sens physique que si la réaction est d'ordre zéro, ce qui n'est une approximation valide que lorsque le nombre d'espèces transformées est faible par rapport au nombre d'espèces transformables, c'est-à-dire aux faibles taux de conversion. Dans le contexte du vieillissement des polymères, où les propriétés d'utilisation chutent de façon catastrophique aux faibles taux de conversion, ce concept est applicable à condition qu'il s'agisse réellement d'un processus radiochimique élémentaire. Alors G est indépendant du débit de dose et caractérise réellement le processus.

Si, par contre, l'espèce considérée résulte d'une cascade de processus dont seulement l'acte primaire est radiochimique (par exemple, d'une réaction radicalaire en chaîne), alors le rendement radiochimique peut devenir dépendant du débit de dose (et de la température) et son interprétation mécanistique peut devenir délicate.

1.2. Influence de la nature de l'irradiation

À la question de savoir si la nature de l'irradiation (γ , β , X ou neutrons) influence le rendement radiochimique d'un processus donné, la littérature apporte des réponses contrastées. Par exemple, en étudiant la radiolyse du PMMA, Moore et Choi [27] observent des différences faibles mais apparemment significatives entre protons, rayons X et électrons. Par contre, dans le même ouvrage, Tabata [28], qui étudie le processus de réticulation du PE et des copolymères EP, trouve que rayons γ et neutrons ont des effets équivalents. Dans la suite de cet exposé, nous considérons que le rendement radiochimique est indépendant de la nature de l'irradiation en nous limitant aux γ , β , X et neutrons.

1.3. L'acte primaire radiochimique

1.3.1. Mécanisme

L'absorption d'un quantum de radiation ionisante induit un grand nombre, parfois plusieurs centaines, d'actes primaires radiochimiques. L'acte primaire radiochimique est généralement la formation d'un radical cation à l'état excité, résultant de l'éjection d'un électron, d'où le terme « radiation ionisante ». Il s'agit d'une espèce très réactive, qui peut donner lieu à toute une variété de processus conduisant généralement à des radicaux libres. Dans certains cas, des méthodes de spectroscopie rapide peuvent permettre d'observer les espèces transitoires, mais dans les échelles de temps pertinentes du point de vue de la chimie du vieillissement des polymères, c'est très généralement aux radicaux libres que nous aurons affaire. Un exemple de mécanisme de radio-excitation et de production de radicaux dans un polymère hydrocarboné, proposé par Tabata [28], est montré sur la Figure 1.1.

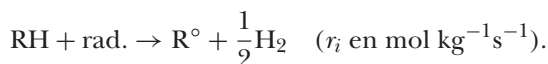
Pour nous, par la suite, le schéma va se réduire à une ligne :



Le radical H° est très petit, donc très mobile, et très réactif. Sa probabilité de collision avec un autre radical est pratiquement nulle. Par contre, il peut arracher un hydrogène au substrat :



Le bilan des réactions (1_i) et (1_s) s'écrit :



Il est d'usage d'équilibrer la réaction pour un seul radical formé. La vitesse de production de radicaux r_i s'écrit donc, selon les définitions ci-dessus :

$$r_i = G(\text{R}^\circ) \times I \quad (1-7)$$

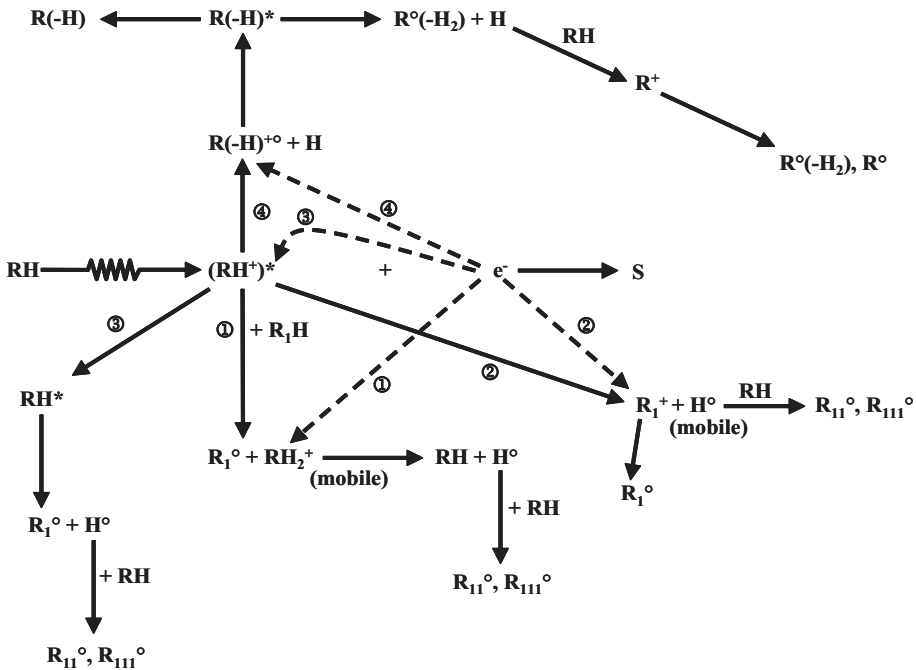


FIGURE 1.1. – Mécanismes de formation de radicaux dans les hydrocarbures saturés d'après Tabata [28], où RH est le n-dodécane, R° un alkyl radical ; et RH^* des états singlets excités, RH^{+o} un cation radical, et e^- un électron piégé.

où $G(R^{\circ})$ est le rendement en radicaux et I le débit de dose. Incidemment, le rendement en hydrogène serait :

$$G [H_2] = \frac{1}{2} G(R^{\circ}). \quad (1-8)$$

1.3.2. Détermination de $G(R^{\circ})$

1.3.2.1. Irradiation et dosage des radicaux par RPE à 77 K

On peut considérer qu'à très basse température, les radicaux étant très peu mobiles, ils ne peuvent se combiner et disparaître. Si la concentration des radicaux est $[R^{\circ}]$ après une dose d au débit de dose I , on peut écrire :

$$r_i = \frac{d[R^{\circ}]}{dt} = \frac{d[R^{\circ}]}{dd} \frac{dd}{dt} = I \frac{\Delta [R^{\circ}]}{\Delta d}; \quad (1-9)$$

$$G [R^{\circ}] = \frac{r_i}{I} = \frac{\Delta [R^{\circ}]}{\Delta d}. \quad (1-10)$$

1.3.2.2. Détermination par analyse cinétique

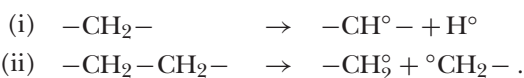
L'approche la plus courante consiste à partir de l'hypothèse d'état stationnaire. Selon cette hypothèse, la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison. S'il est possible de connaître de façon exhaustive tous les produits de terminaison et de les doser, on peut déterminer la vitesse globale de terminaison, donc celle d'amorçage. Nous verrons plus loin des exemples de cette approche. Notons que, pour qu'elle soit fondée, il faut que l'hypothèse d'état stationnaire soit elle-même fondée, ce qui n'est en fait possible en toute rigueur que lorsque la vitesse de vieillissement est constante.

1.4. Non sélectivité des processus radiochimiques

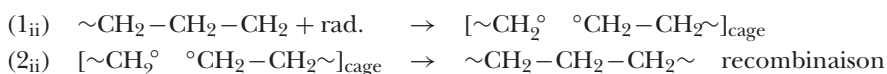
L'énergie des liaisons dans les polymères industriels n'atteint jamais 600 kJ mol^{-1} , soit 6 eV par liaison. L'énergie des quanta des radiations ionisantes est en général de plusieurs ordres de grandeur supérieure. Les radiations ionisantes peuvent donc exciter ou briser n'importe quelle liaison dans un polymère. Les processus radiochimiques sont donc peu sélectifs. On peut en déduire deux conséquences importantes :

- Le vieillissement radiochimique est peu sensible à la présence d'espèces en faible concentration (irrégularités structurales, adjuvants...).
- Dans le cas du vieillissement thermique, on observe *grosso modo* une corrélation entre la stabilité globale du polymère et l'énergie de liaison. Cette corrélation n'existe pas en vieillissement radiochimique. Par exemple, le PTFE, dont la thermo-stabilité est bien connue, est relativement instable en vieillissement radiochimique.

La règle de (relative) non sélectivité ne s'applique pas au sein du motif monomère d'un polymère donné. On observe de façon très générale que les liaisons latérales sont beaucoup plus réactives que les liaisons du squelette macromoléculaire (dans les polymères hydrocarbonés). Dans le PE, par exemple, on pourrait imaginer les deux processus suivants :



Bien que la liaison $\text{C}-\text{C}$ soit plus faible que la liaison $\text{C}-\text{H}$, c'est cette dernière qui est exclusivement brisée. L'une des raisons possibles est que la liaison $\text{C}-\text{H}$ est plus facile à ioniser que la liaison $\text{C}-\text{C}$. Une seconde raison est que, le radical H° étant très mobile, il se sépare facilement du radical $-\text{CH}^\circ-$, la possibilité de recombinaison est faible. Par contre, les deux macro-radicaux $-\text{CH}_2^\circ$ étant relativement peu mobiles, ils se recombinent facilement, par exemple :



phosphites, 73
plastifiants, 18, 79, 92
point de fusion (T_f), 23
polyacétate de vinyle (PVA), 20, 109
polyacide acrylique, 19
polyacide méthacrylique, 19
polyacide glutamique, 21
polyacrylamide, 119
polyacrylate de méthyle, 19
polyacrylonitrile, 124
poly alpha méthyl styrène (P α MS) 18, 126
polyamide 6 (PA 6), 21, 126
polyamide 66 (PA 66) 21, 109, 126
polyamide 11 (PA 11), 126
polyaniline, 21
polyaryl amide, 85
polyaryl ester, 85
polybutadiène (PB), 35, 36, 49, 108, 125, 126
polybutène 1 sulfone, 21
polycarbonate bisphénol A (PC), 31, 94, 96, 112, 125, 126
polychloroprène (néoprène), 49, 80, 84, 99
polychloro trifluoro éthylène, 20, 119, 125
polychlorure de vinyle (PVC), 84, 119, 124
polychlorure de vinylidène (PVDC), 119
polydiméthyl butadiène, 49
polydiméthyl siloxane (PDMS), 31, 51, 90, 91, 126
polyester insaturé (UP), 101, 102, 104
polyester acrylate, 69
polyétheréthercétone (PEEK), 12, 31, 85, 99, 112, 126
polyéthersulfone (PES), 85, 94, 112, 126
polyéthylène (PE), 19, 20, 21, 25, 49, 84, 119, 124, 126
polyéthylène chlorosulfoné, 84, 119, 124
polyéthylène oxyde, 20
polyfluorure de vinylidène (PVDF), 125, 126
polyhexène 1 sulfone, 21
polyimide (PI), 31
polyisobutylène (PIB), 6, 19, 20, 49, 119
polyisoprène (PIP), 49, 126
polylysine, 21
polyméthacrylamide, 119
polyméthacrylate de méthyle (PMMA), 19, 20, 119
poly 4 méthylpentène, 99
polynitrile, 125
poly oxy (2,6 diméthyl phénylène) (PPO), 12
polyoxyméthylène (POM), 18, 20, 126
polyphénylène oxyde, 124
polyphényl vinyl cétone, 20

poly 2,2 propane bis(4 phenyl)carbonate, 21
polypropylène (PP), 19, 20, 21, 51, 84, 110, 119, 124, 126
polypropylène oxyde, 21
polypropylène sulfide, 21
polystyrène (PS), 19, 20, 49, 84, 119, 126
polysulfone bisphénol A (PSU), 85
polysulfure de phénylène (PPS), 31, 99, 112
polytéréphtalate de butylène (PBT), 99, 126
polytéréphtalate d'éthylène (PET), 99, 100, 109, 112, 125, 126
polytétrafluoréthylène (PTFE), 126
polytétrafluoroéthylène oxyde, 20
polytétraméthylène oxyde, 21
polyuréthane, 49, 125
polyvinyl alkyl éther, 119
polyvinyl butyral, 125
polyvinyl chlorure d'acétate, 125
polyvinyl méthyl cétone, 119
polyvinyl pyridine, 125
produits d'oxydation, 35, 46, 110
profils de concentration, 10, 43, 45, 70
profils de concentration d'oxygène, 43, 45
profils de concentration de carbonyles, 70
profils d'oxydation, xi, 51
pyrène, 79, 80

R

racémisation, 6, 23, 24, 26, 27
rad, 2, 3, 5, 11, 22, 25, 33, 36, 40, 58, 59, 60, 68, 74, 108, 123, 124, 125, 128
radiations ionisantes (rad.), v, vii, ix, 1, 5
radiations γ , ix, 128
radiolyse, v, x, xii, 3, 6, 13, 14, 16, 17, 24, 26, 27, 33, 36, 38, 50, 54, 57, 69, 110
radio-oxydation, 29, 50, 101, 108, 112
radio-réticulation, 26
rayon de capture, 65, 66, 128
régimes cinétiques, 34, 45, 57
relaxation β , 93
rendement radiochimique (G), 2, 3, 11, 12, 16, 22, 38, 103, 108, 127
réseau idéal, 87, 92, 104
résistance en flexion, 104
résonance magnétique nucléaire (RMN), 46, 48
résonance paramagnétique électronique (RPE), 115
réticulation, 3, 8, 9, 13, 15, 17, 19, 20, 25, 26, 34, 38, 47, 89, 90, 93, 96, 97, 98, 99, 101, 104, 119