

Table des matières

Table des matières	3
Table des tableaux	9
Table des figures	11
Introduction générale	21
Chapitre I : Synthèse bibliographique	25
1. Introduction	27
2. Applications :	28
3. Méthodes de prédiction de la durée de vie	29
3.1. Modélisation par une approche empirique	29
3.2. Modélisation par une approche multi-échelle	30
4. Le polyéthylène réticulé (XLPE)	31
4.1. Généralités.....	31
4.2. Les mécanismes de réticulation.....	32
4.2.1. Réticulation par irradiation.....	32
4.2.2. Réticulation aux peroxydes	33
4.2.3. Réticulation par voie silane	34
4.3. Conséquences de la réticulation	36
4.3.1. A l'échelle moléculaire	36
4.3.2. <i>A l'échelle macromoléculaire</i>	37
4.3.3. A l'échelle morphologique.....	39
4.3.4. Propriétés du polyéthylène réticulé	40
5. Vieillessement du polyéthylène	44
5.1. Mécanismes d'oxydation.....	44
5.1.1. Amorçage radiochimique	45
5.1.2. Amorçage thermique	45
5.1.3. Propagation.....	47
5.1.4. Terminaison.....	48
5.2. Conséquences du vieillissement oxydant aux échelles supérieures	49
5.2.1. A l'échelle moléculaire	49
5.2.2. A l'échelle macromoléculaire	56
5.2.3. A l'échelle morphologique.....	58
5.2.4. A l'échelle macroscopique	63

6.	Polyéthylène chargé d'ATH.....	66
6.1.	Généralité sur les ATH.....	66
6.2.	Impacts des ATH sur les propriétés du polymère	66
6.3.	Vieillissement des polyoléfines chargés	70
6.3.1.	A l'échelle moléculaire	70
6.3.2.	A l'échelle macromoléculaire	71
6.3.3.	A l'échelle macroscopique	71
7.	Conclusion.....	74
	Chapitre II : Matériaux et méthodes.....	87
1.	Introduction	89
2.	Matériaux	89
2.1.	Mise en forme.....	89
3.	Conditions de vieillissement	90
3.1.	Vieillissement radiochimique pure.....	90
3.2.	Vieillissement thermique pur	91
3.3.	Vieillissement radio-thermique	92
4.	Techniques de caractérisation physico-chimique.....	92
4.1.	Echelle moléculaire	92
4.1.1.	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	93
4.1.2.	Traitement de dérivation chimique	96
4.1.3.	Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC) – dosage des hydroperoxydes..	98
4.1.4.	Analyse gravimétrique (ATG)	99
4.2.	Echelle macromoléculaire	102
4.2.1.	Gonflement à l'équilibre	102
4.2.2.	Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	103
4.2.3.	Rhéologie a l'état fondu	105
4.2.4.	Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC).....	106
4.2.5.	Diffusion des rayons X.....	110
4.2.6.	Mesures de densité	112
4.3.	Echelle macroscopique.....	113
4.3.1.	Traction uniaxial	114
4.3.2.	Micro-indentation.....	114
4.3.3.	Mesures diélectriques	117

Chapitre III : modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du XLPE Silane sans additifs..... 123

Article 1: A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation kinetics and the lifetime of electric cable insulations in nuclear power plants. Application to Silane cross-linked polyethylene.

1. Introduction	128
2. Experimental	132
2.1. Materials.....	132
2.2. Radio-thermal ageing conditions	132
2.3. Experimental characterization.....	133
2.3.1. Uniaxial tensile testing.....	133
2.3.2. FTIR spectroscopy	133
2.3.3. Differential scanning calorimetry.....	135
2.3.4. Swelling measurements.....	136
2.3.5. Rheometry in solid state (DMTA)	137
2.3.6. Rheometry in molten state.....	138
3. Theory	139
3.1. Radio-thermal oxidation mechanistic scheme.....	139
3.2. System of differential equations.....	140
3.3. Analytical solving	141
3.4. Calculation of physico-chemical properties	144
3.5. Lifetime prediction	146
4. Results and discussion.....	147
4.1. Long-term behavior of PE insulating materials	147
4.2. Reliability of the analytical kinetic model	149
5. Conclusion.....	155

Article 2: Towards a kinetic modelling of the changes in electrical properties of cable insulation during radio-thermal ageing in nuclear power plants.

1. Introduction	162
2. Experimental	166
2.1. Materials.....	166
2.2. Radio-thermal ageing conditions	166
2.3. Experimental characterization.....	167

2.3.1.	Physico-chemical analyses	167
2.3.2.	Electrical measurements.....	168
3.	Foundations of the kinetic model	169
4.	Determination of the changes in density	172
5.	Prediction of the changes in electrical properties.....	177
6.	Proposal of a dielectric end-of-life criterion	181
7.	Conclusion.....	184
Chapitre IV : effet du vieillissement radio-thermique sur la microstructure du Si-XLPE sans additifs.....		193
<i>Article 3: Consequences of radio-thermal ageing on the crystalline morphology of an additive free silane cross-linked polyethylene.</i>		
1.	Introduction	198
2.	Experiments.....	201
2.1.	Materials.....	201
2.2.	Radio-thermal ageing conditions	202
2.3.	Characterization techniques	202
2.3.1.	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	202
2.3.2.	X-ray scattering	205
2.3.3.	Density Measurements	207
2.3.4.	Micro-indentation.....	207
3.	Results and discussion.....	209
3.1.	Effect of the radio-thermal ageing on microstructure	209
3.2.	Changes in L_C , L_P and L_a during the radio-thermal ageing.....	213
4.	Conclusion.....	220
Chapitre V : modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du Si-XLPE chargé d'ATH		225
<i>Article 4: A New Kinetic Modeling Approach for Predicting the Lifetime of ATH filled Silane Cross-Linked Polyethylene in a Nuclear Environment.</i>		
1.	Introduction	230
2.	Experimental	232
2.1.	Materials.....	232
2.2.	Radio-thermal ageing conditions	233
2.3.	Experimental characterization.....	234

2.3.1.	FTIR spectroscopy	234
2.3.2.	Differential scanning calorimetry.....	236
2.3.3.	Density measurements.....	238
2.3.4.	Swelling measurements.....	239
2.3.5.	Micro-indentation.....	240
2.3.6.	Uniaxial tensile testing	241
3.	Results and discussion.....	242
3.1.	Characterization of the degradation of the Si-XLPE matrix	242
3.2.	Characterization of the degradation in the interfacial region	248
3.3.	Consequences on mechanical properties.....	251
3.4.	Extension of the kinetic model to composite materials.....	255
4.	Conclusion.....	260
	Conclusion générale	271
	Perspectives.....	273
	Résumé	276
	Abstract.....	276

Table des tableaux

Tableau 1. Principaux produits carbonyles formés pendant l'oxydation du polyéthylène.	50
Tableau 2. Conditions du vieillissement radiochimique.....	90
Tableau 3. Principales bandes d'absorption IR des matériaux étudiés et leurs attributions..	95
Tableau 4. Nombre d'ondes (ν) et coefficients d'extinction molaire (ϵ) des principaux produits d'oxydation dans le Si-XLPE [9]–[17].....	98
Tableau 5. Fraction massique des charges d'ATH et de la matrice Si-XLPE dans les matériaux étudiés, mesurée par analyse thermogravimétrique dans l'azote.	101
Tableau 6. Densités des Mod1, Mod5, Mod6 non vieillis mesurées par pesée hydrostatique à 23°C. Valeurs correspondantes pour la densité de la matrice Si-XLPE et la fraction volumique des charges ATH et des cristaux de PE.	113
Tableau 7. Propriétés mécaniques des matériaux étudiés avant vieillissement.	114
Tableau 8. Présentation des matériaux de l'étude	117
Table 9. Radio-thermal ageing conditions.....	133
Table 10. Experimental values of the lifetime and steady and critical hydroperoxide concentrations determined experimentally for Si-XLPE in air in the various radio-thermal environments under study.....	150
Table 11. Values of the kinetic parameters used for modeling the oxidation kinetics of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study. Papers in which the same orders of magnitude were previously reported are referenced on the right column.....	153
Table 12. Values of the rate constant K and criterion q used for predicting the lifetime of Si-XLPE in air under the three dose rates under study at low temperature close to ambient.	154
Table 13. Molar contributions to P , F and V of methylene group and various oxidation groups formed in PE [36,37,39-41]. Values written in italics are subject to high uncertainties.	165
Table 14. Radio-thermal ageing conditions.....	167
Table 15. Values of the kinetic parameters used for modeling the oxidation kinetics of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study [5].	172
Table 16. Constitutive repeating unit (CRU) for various oxidation products formed in PE. Corresponding values for the molar mass (M_{CRU}) and the total number of atoms of the	

<i>CRU (NCRU), the number of O₂ molecules chemically consumed per carbon atom (nO₂), and three key ratios: $\Delta Ma \Delta nO_2$, $\Delta Ma \Delta QO_2$ and $\Delta pa \Delta QO_2$.</i>	175
Table 17. Comparison between the lifetimes determined using a dielectric or a mechanical end-of-life criterion for Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study. .	184
Table 18: Unaged Si-XLPE properties	202
Table 19 : Ageing conditions under study.	202
Table 20. Lifetime values t_F and critical interlamellar spacing La_F for Si-XLPE under the three radio-thermal exposure conditions under study.	220
Table 21. Physico-chemical properties of the as-received materials and their Si-XLPE matrix. ρ_{comp} , X_{ATH} and V_{ATH} are respectively the density, and the mass and volume fractions of ATH of the composite materials. ρ , XC and F_g are respectively the density, the crystallinity ratio and the gel content of the Si-XLPE matrix.	233
Table 22. Radio-thermal ageing conditions.	233
Table 23. Main degradation products detected by FTIR spectroscopy during the radio-thermal ageing of the Si-XLPE matrix.	235
Table 24. Physical properties of the Si-XLPE matrix of the as-received materials. ρ_{ini} , XC_{ini} and VC_{ini} , and ρ_a ini are respectively its density, its mass and volume fractions of crystals, and the density of its amorphous phase.	239
Table 25. Lifetime values (expressed in hours) graphically determined for the three materials under the three exposure conditions under study as shown in Figure 16.	255
Table 26. Lifetime values (expressed in hours) graphically determined for the three materials under the three exposure conditions under study as shown in Figure 128.	260

Table des figures

Figure 1. Principe de détermination de la durée de vie par extrapolation selon le modèle Arrhenien [4].....	29
Figure 2. Graphe d'Arrhenius de la consommation de l'antioxydant, la variation de l'allongement à la rupture et de la densité d'un XLPE stabilisé [10]	30
Figure 3. Représentation schématique de l'approche multi-échelle basée sur la modélisation cinétique pour prédire la durée de vie d'un matériau soumis à l'oxydation.	31
Figure 4. Schéma d'un polyéthylène avant et après réticulation [20].	32
Figure 5. Méthodes de réticulation du polyéthylène.	32
Figure 6. Schéma représentatif des réactions mises en jeu dans la réticulation par irradiation du polyéthylène [21].....	33
Figure 7. Réactions chimiques dans la formation d'un réseau XLPE utilisant le peroxyde de dicumyle comme agent de réticulation [31].....	34
Figure 8. Exemple de réactions mises en jeu lors du greffage d'un organosilane sur une chaîne polymère [35]	35
Figure 9. Réaction mise en jeu pendant la réticulation par voie silane du polyéthylène [32].	36
Figure 10. Spectre IRTF d'un polyéthylène réticulé par voie silane avec variation de la concentration du groupement silane [39].....	37
Figure 11. Effet du temps et de la température d'immersion sur la réticulation d'un PEbd réticulé silane [41].	38
Figure 12. Evolution du taux de gel d'un PEhd auquel sont greffés 5% (Série A) et 2% (Série B) de silane en fonction du temps de réticulation [36].	38
Figure 13. Evolution de la température de fusion T_m , de la température de cristallisation T_c , et du taux de cristallinité en fonction de la quantité de peroxyde (BCUP) utilisée pour la réticulation d'un PEhd [29].	39
Figure 14. Evolution de la température de fusion avec la quantité de DCP et de silane ajoutée pour la réticulation d'un PE [28].	40
Figure 15. Courbes DTG d'échantillons de PEhd et PEX avec 3% et 4% de silane [24].	41
Figure 16. Evolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de gel d'un PEhd réticulé par voie silane [47].	42

Figure 17. Effet de la quantité de silane (VTMS) incorporée sur le facteur de dissipation et la constante diélectrique du XLPE[49].....	43
Figure 18. Transition entre la décomposition unimoléculaire (I) et bimoléculaire des POOH (II) [67].	46
Figure 19. Formation d'un aldéhyde en extrémité de chaîne par coupure β et d'un alcool par arrachement d'hydrogène à partir d'un radical alcoxyle [69].....	47
Figure 20. Formation des acides carboxyliques à partir des aldéhydes [69].....	47
Figure 21. Formation des cétones à partir de la décomposition des hydroperoxydes [71]....	47
Figure 22. Spectre FTIR avant et après vieillissement thermique dans l'air à 110 °C d'un film de 80 μm en XLPE [13].	50
Figure 23. a) Spectre FTIR de la zone spectrale des carbonyles (1900-1500 cm^{-1}) d'un film de 200 μm en XLPE avant et après thermo-oxydation dans l'air à 90 °C [54]. b) Variation de la zone spectrale des hydroxyles d'un PEbd vieilli à 30, 60, 90, 120 et 150 min dans l'air à 150 °C [70].	50
Figure 24. Spectre FTIR d'un polyéthylène a) irradié à température ambiante sous air à différentes doses allant de 12,5 kGy à 200 kGy. b) irradié à 50 kGy sous air, sous vide et sous azote pur [78].....	51
Figure 25. Spectres FTIR de la zone spectrale des carbonyles d'un XLPE irradié avec une dose de 200 kGy à 100 °C avant et après déconvolution mathématique [85].	52
Figure 26. Réaction de transformation des acides carboxyliques en carboxylates d'ammonium.	52
Figure 27. Réaction de transformation des esters en amides primaires.	52
Figure 28. Réaction de transformation des anhydrides en amides primaires et en carboxylates d'ammonium.	52
Figure 29. Réaction de transformation des acides carboxyliques en fluorures d'acyle.	53
Figure 30. Spectres FTIR d'un PE réticulé vieilli thermiquement sous air à 110 °C avant et après traitement au SF_4 [13].....	53
Figure 31. Evolution des acides carboxyliques (O), cétones (●), esters (□), hydroperoxydes liés (■) et libres (◇), alcools (*), trans-vinylenes (+) et vinyls (x) [79].	54
Figure 32. Réduction des hydroperoxydes en hydrosulfates par le dioxyde de soufre [95]. ..	55
Figure 33. Thermogrammes DSC de films PE avant et après thermo-oxydation à 100 °C sous air [15].	55

Figure 34. Evolution de la masse molaire en fonction a) des coupures de chaîne d'un PEuhd irradié sous air entre 25 et 35 kGy [82] et en fonction b) du temps pendant le vieillissement thermique sous air à 100 °C (◆), 110 °C (■), 120 °C (▲) et 140 °C (+) [15].....	57
Figure 35. Evolution du taux de gel en fonction de la dose d'irradiation d'un PE irradié à température ambiante a) sous vide, b) sous air du PEIbd (●), PEmd (○), PEhd 1 (Δ) et PEhd 2 (□) [80].....	57
Figure 36. Evolution de la cristallinité et du taux de gel pendant le vieillissement thermique sous air à 120 °C d'un film en XLPE [54].....	58
Figure 37. Enthalpie de cristallisation d'un PE irradié sous air et sous vide [78].	59
Figure 38. Diffractogramme WAXS du XLPE [16].....	60
Figure 39. Variations de la cristallinité pendant le vieillissement thermique sous air du XLPE [16].....	61
Figure 40. Evolution de l'intensité relative $Q^2I(Q)$ versus Q obtenue pour le PEuhd non irradié et irradié avec une dose de 25 kGy [59].	62
Figure 41. Variation de l'intensité IQ^2 en fonction de Q pendant le vieillissement UV à température ambiante d'un PEIbd [50].	62
Figure 42. Déconvolution mathématique du pic de fusion d'un PE vieilli sous air à 120 °C pendant 72 h [112].....	63
Figure 43. Fragmentation du thermogramme DSC d'un PE en utilisant la technique SSA [114].	63
Figure 44. Evolution de l'allongement à la rupture et de la cristallinité au cours du vieillissement du XLPE sous air à 120 °C [54].	64
Figure 45. Évolution de la microdureté Vickers (cercle) et du module de Young (carré) d'un film épais de XLPE au cours de son vieillissement sous air à 90 °C [115].....	65
Figure 46. Structure lamellaire de l'ATH [119].	66
Figure 47. Variations de la contrainte à la rupture en traction et du module d'Young du PP avec le taux d'ATH [124].....	67
Figure 48. Variation de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture en traction du XLPE avec la teneur en ATH [123].	68
Figure 49. Cartographie Raman des composites PE/ATH : image 2D de la cartographie a) PE/ATH – 5 μm et b) PE/ATH – 5 nm. Représentation 3D de la cartographie a) PE/ATH – 5 μm et b) PE/ATH – 5 nm [126].....	69

Figure 50. Evolution de l'absorbance à 1714 cm^{-1} au cours du vieillissement d'un film XLPE de 100 microns d'épaisseur sous air à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ [115].	70
Figure 51. Taux de gel en fonction de la dose absorbée pour un PE linéaire chargé de 50, 80 et 120 phr d'ATH [131].	71
Figure 52. Résistance à la rupture en traction en fonction de la quantité d'ATH et de la dose d'irradiation [131].	72
Figure 53. Variation de l'absorbance des carbonyles et de l'allongement à la rupture avec la dose d'irradiation pour a) d'un EVA/EPDM non chargé et b) EVA/EPDM chargé de 60 % d'ATH [134].	72
Figure 54. Schéma représentatif de la réticulation du LLDPE par voie silane.	90
Figure 55. Récapitulatif des conditions de vieillissement.	90
Figure 56. Arrangement des échantillons dans la chambre d'irradiation [2].	91
Figure 57. Arrangement des matériaux dans une étuve de vieillissement thermique [2]	92
Figure 58. Spectre FTIR en mode transmission (a) et ATH (b) de XLPE silane sans additifs (noir), XLPE silane chargé de 25 phr d'ATH (bleue) et XLPE silane chargé de 50 phr d'ATH (rouge).	94
Figure 59. Spectres IR du Si-XPLE sans additifs obtenu en mode transmission pendant un vieillissement radiochimique à 400 Gy/h à $21\text{ }^{\circ}\text{C}$.	95
Figure 60. Spectre FTIR de la zone spectrale des carbonyles et des hydroxyles d'un XLPE silane vieilli à $77,8\text{ Gy/h}$ à $47\text{ }^{\circ}\text{C}$.	96
Figure 61. a) Spectres FTIR avant et après traitement NH_3 d'un XLPE silane vieillis radiochimiquement à 77.8 Gy/h à $47\text{ }^{\circ}\text{C}$. b) Spectres FTIR avant traitement NH_3 et spectre résultant de la soustraction du spectre après traitement NH_3 à celui obtenu avant traitement).	97
Figure 62. thermogramme DSC du Mod 6 au cours d'un vieillissement à 400 Gy/h à $21\text{ }^{\circ}\text{C}$.	99
Figure 63. Thermogrammes ATG des matériaux de l'étude à l'état initial	100
Figure 64. Thermogramme DMTA de l'XLPE silane non vieillis.	104
Figure 65. Courbe de déformation par balayage du Si-XLPE après 167 h d'exposition à l'air sous 400 Gy.h^{-1} à $21\text{ }^{\circ}\text{C}$.	106
Figure 66. Thermogramme DSC du Si-XLPE avant et après vieillissement à $8,5\text{ Gy/h}$ à $47\text{ }^{\circ}\text{C}$.	106
Figure 67. Thermogrammes DSC du pic de fusion d'un XLPE silane non vieillis avant et après application de la technique SSA.	108

Figure 68. Schéma explicatif des différentes étapes de la technique SSA.	109
Figure 69. Schéma explicatif des différentes étapes de la technique SN.....	110
Figure 70. Déconvolution du diffractogramme d'un XLPE silane non vieillis.	110
Figure 71. a) Cliché de diffusion, b) Courbe de diffusion $I(q)$ en fonction de q , c) Courbe de diffusion corrigé $I(q) \times q^2$ en fonction de q obtenue pour un XLPE silane non vieillis. ..	112
Figure 72. Dimension des éprouvettes haltères H2.....	114
Figure 73. Enrobage de l'échantillon dans une résine acrylique.	115
Figure 74. Courbe Force – déplacement d'un XLPE silane sans additifs non vieilli.	115
Figure 75. Exemple d'enrobage d'échantillon dans l'épaisseur et résultat après indentation.	116
Figure 76. Shape in logarithm co-ordinates of the lifetime t_F versus γ dose rate I in air at room temperature for unstabilised and unfilled PE [1]. The shaded area (in red) corresponds to the normal operating conditions of electric cables in a nuclear reactor.	128
Figure 77. Consequences of oxidation on the fracture properties of semi-crystalline polymers.	132
Figure 78. Changes in carbonyl region of the FTIR spectrum of Si-XLPE before and after radio-thermal ageing in air under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (a) and under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b).	134
Figure 79. Changes in the hydroxyl region of the FTIR spectrum of Si-XLPE before and after radio-thermal ageing in air under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (a) and under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b).	134
Figure 80. Changes in the DSC thermogram of Si-XLPE before and after radio-thermal ageing in air under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (a) and under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b).	136
Figure 81. DMTA thermogram of unaged Si-XLPE.	137
Figure 82. Sweep strain curve of Si-XLPE after 167 h of exposure in air under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C.....	139
Figure 83. Changes in the elongation at break of Si-XLPE in air under the three dose rates under study at low temperature close to ambient.	148
Figure 84. Plot in logarithm co-ordinates of lifetime t_F versus $\square$ dose rate I in air at room temperature for unstabilised and unfilled linear PE. Comparison of the t_F values determined for Si-XLPE in this study with those reported for various other types of linear (i.e. LDPE, MDPE and HDPE) and chemically cross-linked LPE (i.e. XLPE) in the literature [1]. The general trend of the curve is shown using a dotted line.....	148

Figure 85. Changes in the hydroperoxide concentration of XLPE in air in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (45) (solid lines) and experimental data (symbols).	150
Figure 86. Changes in the carbonyl concentration of XLPE in air in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (58) (solid lines) and experimental data (symbols).	151
Figure 87. Changes in the concentration of elastically active chains of XLPE in air in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (61) (solid lines) and experimental data determined by swelling (solid symbols) and rheometry (empty symbols).	152
Figure 88. Density of amorphous phase versus oxygen consumption for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.	176
Figure 89. Volume fraction of crystals versus oxygen consumption for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.	177
Figure 90. Density versus oxygen consumption for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.	177
Figure 91. Changes in the dielectric constant (normalized by its initial value ϵ_{ini}') of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (154) (solid lines) and experimental data (symbols).	179
Figure 92. Dielectric absorption versus dielectric constant for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.	180
Figure 93. Dielectric absorption versus dielectric constant for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.	181
Figure 94. Changes in the dielectric constant versus oxygen concentration for polymers containing only C, H, and O atoms in their CRU [17-21].	182
Figure 95. Changes in the volume conductivity versus dielectric constant for common polymers [17-21].	183
Figure 96. DSC thermograms of the melting peak of unaged Si-XLPE before (in a black colour) and after (in red) running the SSA procedure.	204
Figure 97. X-ray diffractogram of unaged Si-XLPE (in a green colour) and its several components coming from its deconvolution with the Fityk commercial software: crystalline peaks (in blue) and amorphous halos (in red). The dotted black line corresponds to the sum of the amorphous halos and the crystalline peaks.	205

Figure 98. DSC thermograms of Si-XLPE before and after its radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, (b) 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, and (c) 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C.	209
Figure 99. X-ray diffractogram of Si-XLPE before and after its radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, (b) 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, and (c) 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C....	211
Figure 100. Changes in the crystallinity ratio determined by DSC and WAXS for Si-XLPE during its radio-thermal ageing in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in black colour), 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in green), and 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (in red).	211
Figure 101. Changes in the profile of the elastic modulus in the sample thickness of Si-XLPE films before and after their radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, (b) 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, and (c) 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C.	213
Figure 102. Changes in the average elastic modulus versus crystallinity ratio during the radio-thermal ageing of Si-XLPE in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in black colour), 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in green), and 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (in red).	213
Figure 103. Fragmented DSC thermograms obtained after running the SSA method for Si-XLPE before and after its radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, (b) 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C, and (c) 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C.	214
Figure 104. Changes in the average lamellar thickness determined by DSC for Si-XLPE during its radio-thermal ageing in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in black colour), 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in green), and 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (in red).	215
Figure 105. X-ray scattering patterns determined by SAXS for Si-XLPE during its radio-thermal ageing in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (top), 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (middle), and 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (bottom). The white disc in the centre corresponds to the mask used for covering the beamstop area for the integration of the intensity versus the scattering vector.	216
Figure 106. SAXS pattern of free additive Si-XLPE before and after ageing at 8.5 Gy/h at 47 °C (a), 77.8 Gy/h at 47 °C (b) and 400 Gy/h at 21 °C (c).	217
Figure 107. Changes in ($\rho_{Ce} - \rho_{ae}$) measured through SAXS as a function of ($\rho_C - \rho_a$) measured through hydrostatic weighting for Si-XLPE radio-thermally aged in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in black colour), 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (in green), and 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (in red).	218
Figure 108. Changes in the a) long period LP, b) average lamellar thickness LC, and c) interlamellar spacing La during the radio-thermal ageing of Si-XLPE in air under 8.5	

<i>Gy.h⁻¹ at 47 °C (in black colour), 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C (in green), and 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C (in red).</i>	219
Figure 109. Changes in the FTIR spectrum (obtained in ATR mode) of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr (a), 25 phr (b), and 50 phr of ATH (c) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C.	235
Figure 110. Changes in the DSC thermogram of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr (a), 25 phr (b), and 50 phr of ATH (c) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C.	237
Figure 111. Changes in the carboxylic acid index measured with two different IR methods (i.e. in ATR and transmission modes) for the unfilled Si-XLPE matrix during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (a), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b) and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (c).	243
Figure 112. Changes in the carboxylic acid index of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	244
Figure 113. Changes in the POOH concentration of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	245
Figure 114. Changes in the mass fraction of crystals in the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (a), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (c).	246
Figure 115. Mass (a) and volume fractions of crystals (b) versus carboxylic acid index for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	246
Figure 116. Changes in the density of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (a), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (c).	247
Figure 117. Density of the amorphous phase versus carboxylic acid index for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under 8.5	

<i>Gy.h⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C (red).</i>	248
Figure 118. Density versus carboxylic acid index for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	248
Figure 119. Changes in the concentration of elastically active chains in the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C.....	250
Figure 120. Comparison of the changes in the concentration of chain scissions outside ($\square$) and inside the interfacial region for the composite materials with 25 phr (Δ) and 50 phr of ATH ($\circ$) during their radio-thermal exposure in air under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C.....	250
Figure 121. Changes in the profiles of elastic modulus in the film thickness for the unfilled Si-XLPE matrix (a) and the composite materials with 25 phr (b) and 50 phr of ATH (c) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C.	251
Figure 122. Changes in the elastic modulus of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	252
Figure 123. Elastic modulus versus volume fraction of crystals for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red). ...	253
Figure 124. Changes in the elongation at break of the unfilled Si-XLPE matrix ($\square$) and the composite materials with 25 phr (Δ) and 50 phr of ATH ($\circ$) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (a), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (b), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (c). The dotted line corresponds to the end-of-life criterion.....	254
Figure 125. Kinetic modeling of the changes in the hydroperoxide concentration in the unfilled Si-XLPE matrix (a) and the composite materials with 25 phr (b) and 50 phr of ATH (c) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	256
Figure 126. Kinetic modeling of the changes in the density of the unfilled Si-XLPE matrix (a) and the composite materials with 25 phr (b) and 50 phr of ATH (c) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h ⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h ⁻¹ at 21 °C (red).	257

- Figure 127.** Kinetic modeling of the changes in the elastic modulus of the unfilled Si-XLPE matrix ($\square$) and the composite material with 25 phr of ATH (Δ) during their radio-thermal exposure in air under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C 258
- Figure 128.** Prediction of the lifetime for the unfilled Si-XLPE matrix (-----) and the composite materials with 25 phr (.....) and 50 phr of ATH (-.-.-) from the changes in their concentration of chain scissions during their radio-thermal exposure in air under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C . The horizontal dotted line corresponds to the end-of-life criterion. ... 259

Introduction générale

De nombreux pays européens ont opté pour l'énergie nucléaire pour combler leurs besoins énergétiques qui ne cessent de croître. En effet, l'énergie nucléaire est privilégiée essentiellement pour des raisons écologiques car la production est sans émission de CO₂. La France, par exemple utilise le nucléaire comme première source de production d'électricité. L'énergie nucléaire nécessite un investissement technologique et économique important amorti par la longue vie des centrales nucléaires. Cependant, la plupart d'entre elles arrivent à leur fin de vie. C'est la raison pour laquelle le défi actuel est le prolongement de leurs durée d'exploitation, ce qui implique une maîtrise de la durabilité de tous les composants d'une centrale dont les câbles électriques.

Une centrale nucléaire peut contenir jusqu'à 1500 km de câbles électriques qui assurent la transmission de l'énergie, le contrôle des équipements, etc. Ces câbles sont exposés à des températures relativement hautes et à des irradiations ionisantes, ce qui accélère considérablement leur vieillissement. Le polymère, qui sert d'isolant, est plus susceptible d'être dégradé par ces conditions. De plus, la présence d'un câble défectueux peut nécessiter des opérations de maintenance très coûteuses. Une meilleure compréhension des phénomènes de vieillissement de ces câbles électriques va permettre la prédiction de leur durée de vie.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet de recherche européen TeaM Cables qui est un projet de la sûreté nucléaire et de l'exploitation à long terme des centrales nucléaires. L'objectif principal est de développer une approche multi-échelle du vieillissement pour une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation et d'en dériver un modèle cinétique dans le but de donner une estimation plus précise de la durée de vie des câbles électriques.

La matrice polymère étudiée dans ce projet est un polyéthylène linéaire basse densité (PELbd) réticulé par voie silane et noté Si-XLPE. Le Si-XLPE possède de nombreux avantages tels qu'un faible coût et de bonnes propriétés mécaniques et diélectriques, ce qui fait de lui le polymère le plus utilisé dans la fabrication d'isolant de câbles électriques basse tension pour les centrales nucléaires. La matrice Si-XLPE est souvent renforcée par des charges qui ont pour but principal l'amélioration des propriétés mécaniques. La charge qui a été choisie dans ce projet est l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) notée ATH (pour l'anglais Aluminium Trihydrate) qui présente également des propriétés ignifugentes.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le vieillissement radio-thermique et radiochimique de la matrice Si-XLPE. La méthodologie mise en place pour atteindre cet objectif repose sur des analyses multi-techniques et multi-échelles, dans un premier temps, afin de comprendre les mécanismes de dégradation et d'élucider les relations structure / propriété. Dans un deuxième temps, il s'agit d'établir un modèle cinétique prédictif et enfin, d'identifier l'effet des charges sur la cinétique d'oxydation afin de clarifier le rôle des interfaces charges / polymère.

Ce manuscrit de thèse se divise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur le polyéthylène réticulé par voie silane (Si-XLPE). Il traitera, dans un premier temps, des méthodes de réticulation les plus répandues dont la réticulation par voie silane, et des propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques du Si-XLPE. Dans un second temps, il traite des effets du vieillissement thermique et radiochimique aux échelles moléculaires, macromoléculaires, morphologiques et macroscopiques seront décrits. Enfin, nous nous intéresserons à l'effet des charges ATH sur les propriétés du polymère avant et après vieillissement.
- Le deuxième chapitre sera consacré aux matériaux de l'étude, ainsi qu'aux conditions de vieillissement accéléré et aux différentes techniques expérimentales utilisées pour suivre les conséquences du vieillissement sur les matériaux.

Les chapitres qui suivent se présentent sous la formes d'articles, déjà publiés, ou en vue de l'être, dans différentes revues scientifiques à comité de lecture.

- Le troisième chapitre contiendra deux articles complémentaires publiés dans les revues « Polymer Degradation and Stability » et « Polymers ». Ils seront consacrés à l'étude du vieillissement radio-thermique de la matrice (Si-XLPE) pure. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques de cette matrice tout au long de son exposition en environnement radio-thermique. Le premier article, fruit d'une collaboration avec VTT, un partenaire du projet européen, propose, à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, un nouveau modèle cinétique d'oxydation radio-thermique pour prédire la durée de vie de la matrice Si-XLPE selon un critère de fin de vie

mécanique (i.e responsable de la fragilisation). Le deuxième article, quant à lui, a été rédigé avec UNIBO, un autre partenaire du projet. Il complète le modèle cinétique établi par des relations structure-propriétés afin de prédire les changements des propriétés diélectriques et prédire la durée de vie selon un critère de fin de vie diélectrique.

- Le quatrième chapitre se compose d'un article qui sera soumis à la revue « Polymers ». Il s'intéresse aux conséquences du vieillissement radio-thermique à l'échelle microstructurale. Il se focalise sur l'évolution de la morphologie de la matrice Si-XPLE au cours du vieillissement accéléré et sur les conséquences de cette évolution sur les propriétés mécaniques. Un critère de fin de vie structural sera proposé.
- Le dernier chapitre, rédigé en partenariat avec notre partenaire VTT, contient un article qui a été soumis au journal « Polymers » avant l'envoi du manuscrit aux rapporteurs. Il s'intéressera à l'effet des charges ATH sur la cinétique d'oxydation et sur les propriétés mécaniques durant le vieillissement radio-thermique. Le vieillissement est analysé aux échelles moléculaire, macromoléculaire et microstructurale du réseau. De plus, le rôle de la région inter-faciale sera élucidé. Enfin, le modèle cinétique développé pour la matrice Si-XLPE sera étendu au matériau composite ATH/Si-XLPE.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des résultats obtenus et nous dresserons des perspectives de cette étude.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Sommaire :

1. Introduction	27
2. Applications :	28
3. Méthodes de prédiction de la durée de vie	29
3.1. Modélisation par une approche empirique	29
3.2. Modélisation par une approche multi-échelle	30
4. Le polyéthylène réticulé (XLPE)	31
4.1. Généralités	31
4.2. Les mécanismes de réticulation	32
4.2.1. Réticulation par irradiation.....	32
4.2.2. Réticulation aux peroxydes	33
4.2.3. Réticulation par voie silane	34
4.3. Conséquences de la réticulation	36
4.3.1. A l'échelle moléculaire	36
4.3.2. A l'échelle macromoléculaire	37
4.3.3. A l'échelle morphologique.....	39
4.3.4. Propriétés du polyéthylène réticulé	40
5. Vieillessement du polyéthylène.....	44
5.1. Mécanismes d'oxydation.....	44
5.1.1. Amorçage radiochimique	45
5.1.2. Amorçage thermique	45
5.1.3. Propagation.....	47
5.1.4. Terminaison.....	48
5.2. Conséquences du vieillissement oxydant aux échelles supérieures	49
5.2.1. A l'échelle moléculaire	49
5.2.2. A l'échelle macromoléculaire	56
5.2.3. A l'échelle morphologique.....	58
5.2.4. A l'échelle macroscopique	63

6. Polyéthylène chargé d'ATH	66
6.1. Généralité sur les ATH	66
6.2. Impacts des ATH sur les propriétés du polymère.....	66
6.3. Vieillissement des polyoléfines chargés.....	70
6.3.1. A l'échelle moléculaire	70
6.3.2. A l'échelle macromoléculaire	71
6.3.3. A l'échelle macroscopique	71
7. Conclusion	74

1. Introduction

Ce chapitre est une synthèse bibliographique des travaux réalisés sur le vieillissement thermique et radiochimique du polyéthylène réticulé par voie silane. Après une brève présentation du contexte industriel de ces travaux, ce chapitre sera constitué de quatre parties. La première partie sera dédiée aux méthodes de prédiction de la durée de vie. Nous rappellerons brièvement les deux méthodes les plus courantes qui sont l'approche empirique et l'approche multi-échelles. La deuxième partie sera consacrée à la description du polyéthylène réticulé, des modes de réticulation les plus utilisés dans l'industrie, dont la réticulation par voie silane, ainsi que ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. La troisième partie concernera l'étude du vieillissement thermique et radiochimique du polyéthylène réticulé. Nous nous intéresserons aux mécanismes d'oxydation du polyéthylène et nous décrirons les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques et diélectriques du polymère. Enfin, dans la dernière partie, nous aborderons les effets du renforcement par les charges d'ATH sur le vieillissement thermique et radiochimique des polymères.

2. Applications

Le polyéthylène réticulé (XLPE) est utilisé dans différents domaines industriels tels que: énergie, nucléaire, médical, génie civil, automobile et emballage. Ses bonnes propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques ont fait de lui un matériau de choix pour l'isolation des câbles électrique dans les centrales nucléaires. Les câbles électriques sont constitués d'un conducteur, généralement en cuivre qui comme son nom l'indique conduit l'électricité le long du câble. Le conducteur est entouré d'une couche isolante en polymère, objet de notre étude. Le tout est protégé par une gaine externe également en polymère.

Les centrales nucléaires contiennent environ 1500 km de câbles électriques. En conditions normales d'utilisation, ces câbles sont soumis à des irradiations ionisantes dont les débits de dose peuvent varier entre 10^{-2} et 10^{-1} Gy/h et à des températures généralement comprises entre 30 et 50 °C. En conditions accidentelles (perte de réfrigérant primaire), le débit de dose peut monter jusqu'à 10^6 Gy/h et la température peut monter jusqu'à 150 °C et à une dose de 2 MGy [1]. Ces conditions environnementales peuvent conduire aux vieillissements des isolants. La présence de câbles défectueux peut nécessiter des opérations de maintenance qui peuvent avoir des coûts considérables. Pour pouvoir assurer le bon fonctionnement des installations en conditions normales ou accidentelles, il est primordial de déterminer la durée de vie des câbles électriques.

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible d'une ou plusieurs propriétés. Cette dernière est reliée à l'évolution de la structure moléculaire, morphologique et macroscopique du polymère.

3. Méthodes de prédiction de la durée de vie

La prédiction de la durée de vie est une étape primordiale pour assurer le bon fonctionnement des isolants de câbles électriques dans les centrales nucléaires. En effet, ils sont exposés à des contraintes thermiques et d'irradiation. Dans ces conditions, les polymères vont se dégrader et leur durée de vie va être réduite.

La durée de vie d'un matériau (t_F) peut être définie comme la durée pour atteindre une valeur critique d'une propriété physico-chimique ou mécanique prédéfinie, telle que le temps d'induction à l'oxydation (TIO), le taux de cristallinité ou l'allongement à la rupture. [2], [3]

3.1. Modélisation par une approche empirique

L'approche empirique est la méthode la plus utilisée dans l'industrie pour prédire la fin de vie t_F des polymères exposés aux vieillissements thermique ou humide [4]. Basée sur la loi d'Arrhenius, cette méthode ne décrit pas les mécanismes d'oxydation. Elle est basée sur un principe de d'équivalence temps – température [5]:

$$t_F = t_{F0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq.1})$$

t_{F0} le coefficient pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation en J/mol, R la constante des gaz parfait ($R=8,314$ J/mol.K) et T la température absolue en K.

L'application de cette méthode nécessite la réalisation d'essais de vieillissement accélérés à des températures supérieures à la température d'utilisation. La durée de vie est souvent déterminée à partir d'un critère de fin de vie plus ou moins arbitraires. Elle est ensuite représentée en fonction de la température absolue sur un diagramme d'Arrhenius (Figure 1). L'extrapolation de la droite d'Arrhenius $\ln(t_F) = f(1/T)$ permet donc de déterminer la durée de vie pour la température d'utilisation du matériau [4], [5].

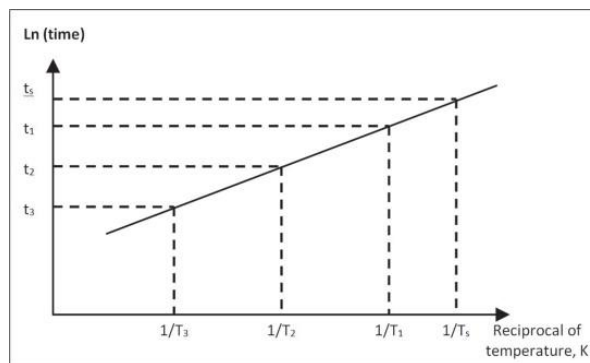


Figure 1. Principe de détermination de la durée de vie par extrapolation selon le modèle Arrhenien [4]

Cette méthode a tout de même des limites car elle suggère que les réactions de dégradation mises en jeu pendant l'oxydation à haute température sont les mêmes que celles à de plus faible température. Des études [6]–[10] ont montré que le changement des propriétés n'obéit pas à une seule loi d'Arrhenius dans le domaine de températures. En effet, chaque réaction élémentaire obéit à une loi d'Arrhenius différente et leur somme n'agit pas selon une loi d'Arrhenius unique. Langlois et al. [10] ont observé une discontinuité dans la droite d'Arrhenius entre 130 et 140 °C (dans le domaine de fusion) pour un XLPE stabilisé vieilli thermiquement.

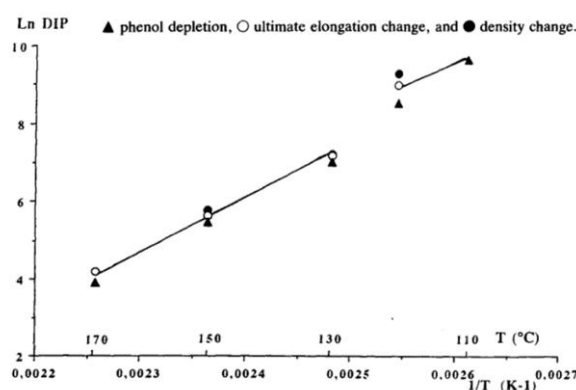


Figure 2. Graphe d'Arrhenius de la consommation de l'antioxydant, la variation de l'allongement à la rupture et de la densité d'un XLPE stabilisé [10]

3.2. Modélisation par une approche multi-échelle

Il s'agit d'une méthode de prédiction de la durée de vie non empirique qui repose sur la prise en compte de toutes les modifications qui ont lieu pendant le vieillissement du polymère à toutes les échelles (moléculaire, morphologique, macroscopique etc.). En effet, pour prédire l'effet du vieillissement sur les propriétés macroscopiques, il est primordial de modéliser le vieillissement en prenant en compte tous les actes élémentaires mis en jeu aux échelles inférieures.

La méthode multi-échelle est fondée sur l'établissement de relations structure/propriété. Elle comporte les étapes suivantes :

- Identification du mécanisme d'oxydation à partir de réactions chimiques élémentaires.
- Résolution des équations différentielles.
- Détermination des différents paramètres du modèle cinétique.
- Prédiction de la durée de vie à partir d'un critère de vie structural.

La Figure 3 résume les différentes étapes de l'approche multi-échelle pour la prédiction de la durée de vie d'un polymère soumis à l'oxydation [11]. En effet, l'oxydation intervient tout d'abord à l'échelle moléculaire. La structure chimique subit des transformations sous l'action de facteurs environnementaux tels que la température, les radiations ionisantes, l'oxygène, les UV, etc. Différentes techniques spectroscopiques (IR, UV, RMN) [12]–[14] permettent d'identifier les mécanismes d'oxydation. Les actes de réticulation et/ou de coupures de chaînes modifient la structure macromoléculaire [15] (masse moléculaire, densité de réticulation...), ce qui va induire des changements à l'échelle morphologique du polymère [16] (recuit, chimicristallisation, etc.). L'évolution des propriétés finales est directement liée à l'évolution de cette microstructure. Enfin, l'établissement de relations structure/propriété permet de modéliser le comportement des propriétés mécaniques et diélectriques du matériau et, en utilisant un critère de fin de vie, de prédire la durée de vie [17].

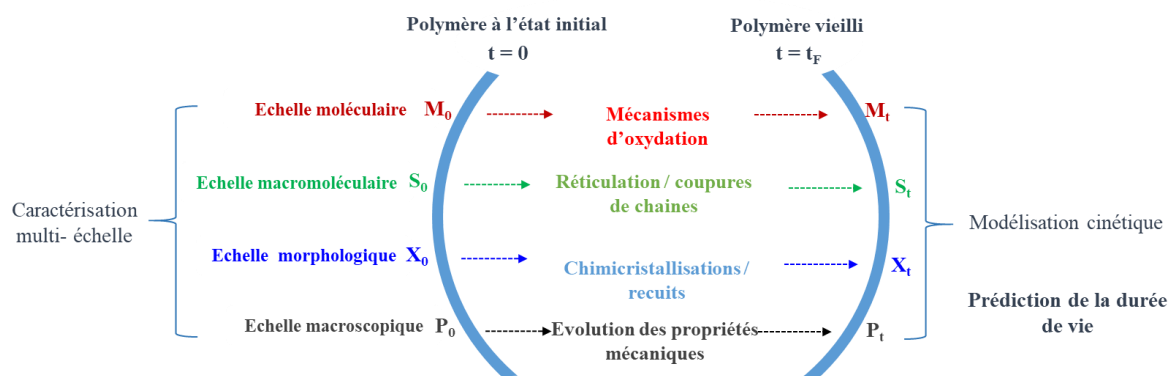


Figure 3. Représentation schématique de l'approche multi-échelle basée sur la modélisation cinétique pour prédire la durée de vie d'un matériau soumis à l'oxydation.

4. Le polyéthylène réticulé (XLPE)

4.1. Généralités

Le polyéthylène est un thermoplastique très utilisé comme matériau d'isolation. Ses propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques et son faible coût font de lui un excellent candidat pour l'isolation de câbles électriques.

Le polyéthylène réticulé (souvent noté XLPE) est un polyéthylène modifié chimiquement. La structure chimique du polyéthylène initialement constituée de chaînes

linéaires, est transformée en un réseau de chaînes interconnectées. Le polyéthylène réticulé est un matériau élastomère insoluble bien qu'il puisse être gonflé par divers solvants organiques. Il est doté d'une structure moléculaire réticulée qui présente des liaisons transversales qui lui confèrent diverses caractéristiques et améliorent certaines de ses propriétés [18], [19].

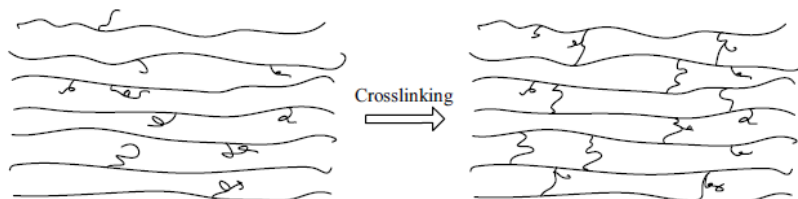


Figure 4. Schéma d'un polyéthylène avant et après réticulation [20].

4.2. Les mécanismes de réticulation

La réticulation du polyéthylène est un procédé utilisé pour créer des liaisons covalentes entre les chaînes du polyéthylène (PE), générant ainsi une structure macromoléculaire tridimensionnelle. Le processus de réticulation diffère suivant l'activateur utilisé pour la réticulation et l'état du polymère tout au long du processus de réticulation. Ainsi, il peut être physique ou chimique. Les méthodes les plus utilisées dans l'industrie du câble sont la réticulation par irradiations (i.e. par faisceaux d'électrons/photons), la réticulation aux peroxydes et la réticulation par voie silane. Le schéma de la Figure 5 regroupe ces trois méthodes. La sélection d'une méthode dépend en grande partie du coût, de l'équipement requis, de l'adéquation du procédé et des exigences spécifiques du produit final [21]–[25].

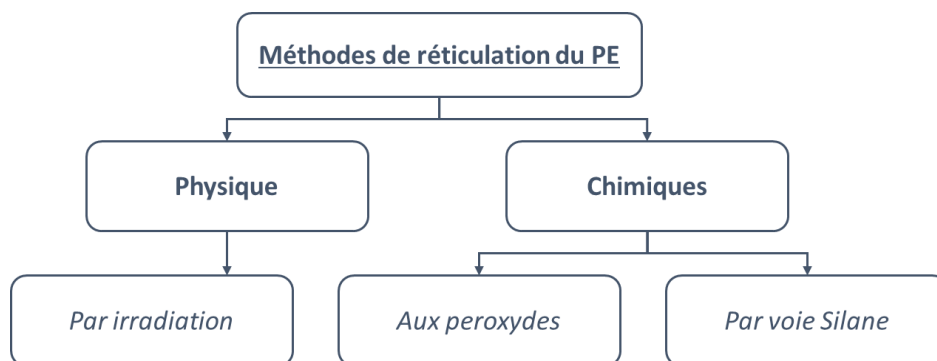


Figure 5. Méthodes de réticulation du polyéthylène.

4.2.1. Réticulation par irradiation

La réticulation par irradiation est la seule méthode physique utilisée dans l'industrie. Le principal avantage de cette technique est qu'aucun produit chimique supplémentaire n'est utilisé pour la réticulation. En effet, le PE est soumis à des sources de haute énergie telles que le

rayonnement X et γ , des faisceaux d'électrons, etc. Ces derniers sont utilisés pour arracher un atome d'hydrogène créant ainsi un radical au sein de la chaîne polymère. Deux sites radicalaires $C^\bullet$ adjacents peuvent former une liaison covalente C-C (Figure 6) [21], [22], [24], [26].

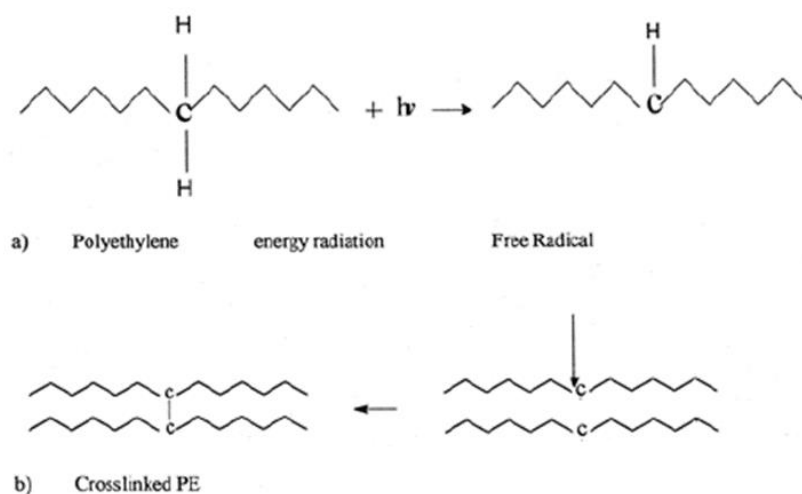


Figure 6. Schéma représentatif des réactions mises en jeu dans la réticulation par irradiation du polyéthylène [21].

Cette technique est intéressante car le processus est rapide et ne nécessite pas une élévation de la température. Cependant, elle a ses inconvénients tels que les coûts élevés de fonctionnement et de maintenance [27].

4.2.2. Réticulation aux peroxydes

La réticulation du polyéthylène aux peroxydes a été la toute première méthode commerciale utilisée pour le polyéthylène. Dans cette méthode, les produits chimiques à base de peroxyde (par exemple peroxyde de tert-butyle cumyl, peroxyde de dicumyl, etc.) génèrent des radicaux libres qui forment des liaisons transversales dans les polymères. La réaction s'effectue à l'état fondu, au-dessus de la température de décomposition du peroxyde, et les nœuds de réticulation sont donc distribués de manière homogène dans le matériau, ce qui représente le principal avantage de cette méthode. [21], [28]–[30].

Comme le montre la Figure 7, le processus de réticulation débute par la décomposition thermique du peroxyde dicumyle en deux radicaux alcoxydes. Les radicaux vont ensuite arracher un hydrogène et créer un radical $P^\bullet$ sur la chaîne polymère. Le radical $P^\bullet$ réagit avec l'oxygène pour former un radical peroxy $POO^\bullet$ qui va à son tour arracher un autre hydrogène de la chaîne polymère pour former un autre radical $P^\bullet$, et ainsi de suite. Enfin, la liaison covalente est formée lorsque deux radicaux $P^\bullet$ se recombinent et forment une liaison C-C.

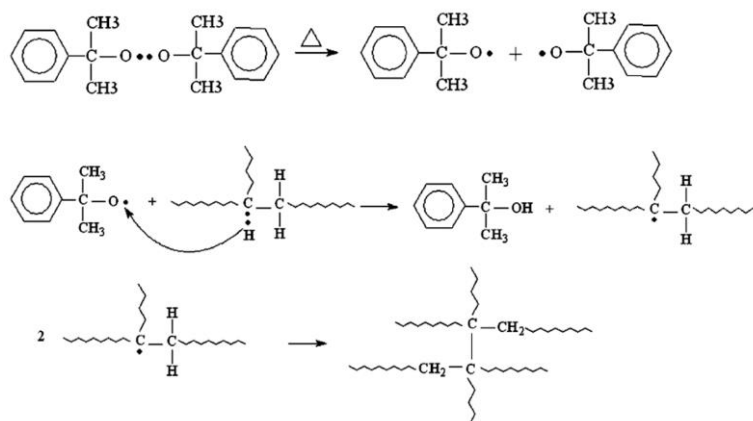


Figure 7. Réactions chimiques dans la formation d'un réseau XLPE utilisant le peroxyde de dicumyle comme agent de réticulation [31].

Cette technique est réalisée à haute température et à haute pression. Des sous-produits indésirables (résidus peroxydes) sont produits. Les coûts de production (équipements et le procédé énergivore) et le faible rendement sont les principaux inconvénients de cette méthode [30] .

4.2.3. Réticulation par voie silane

La réticulation par voie silane est une méthode chimique qui implique l'incorporation de groupements réactifs le long de la chaîne polymère pour former les nœuds de réticulation. Cette technique se déroule en deux étapes consécutives. Le greffage de l'organosilane (vinyltriméthoxy silane) sur la chaîne polymère par l'intermédiaire des groupements vinyle s'effectue par une réaction radicalaire initiée par une quantité relativement faible de peroxyde. En effet, le peroxyde se décompose et crée des radicaux. Cette étape est réalisée à température élevée, le polymère est à l'état fondu [22], [32]–[34].

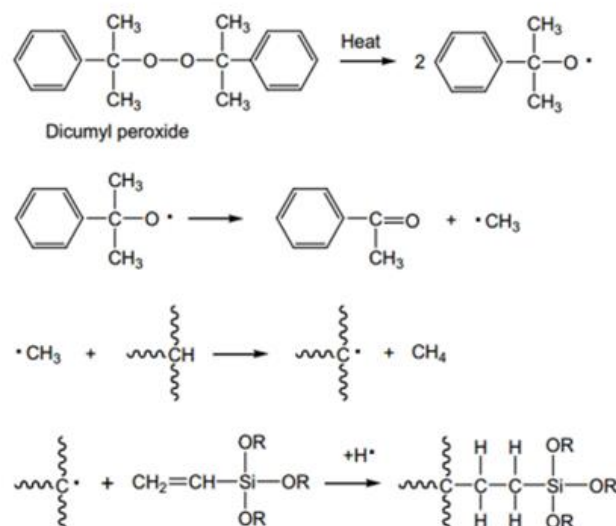


Figure 8. Exemple de réactions mises en jeu lors du greffage d'un organosilane sur une chaîne polymère [35]

Les radicaux ainsi formés vont ensuite arracher les atomes d'hydrogène des groupements vinyliques et former la liaison covalente Polymère-Corganosilane. Comme le montre la Figure 8, ce processus conduit au greffage du vinyltriméthoxy silane sur le polymère.

L'étape de réticulation est réalisée après la mise en forme du polymère (après refroidissement). En effet, après le greffage de l'organosilane sur les chaînes polymères, le polymère est immergé dans de l'eau chaude ou exposé à de la vapeur d'eau dans le but d'hydrolyser les groupements alcoxy du silane ($\text{Si}-\text{OCH}_3$) et former des groupements silanols ($\text{Si}-\text{OH}$). Enfin, les silanols condensent et forment le nœud de réticulation : des ponts siloxanes ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$). Un catalyseur à base d'étain est généralement incorporé pour accélérer la réticulation. La Figure 9 illustre la deuxième étape du mécanisme de réticulation [23], [24], [36]–[38].

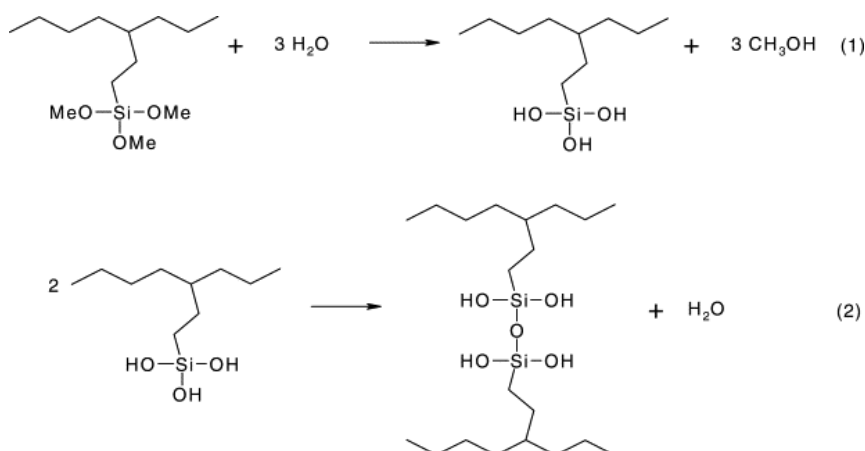


Figure 9. Réaction mise en jeu pendant la réticulation par voie silane du polyéthylène [32].

La réticulation du polyéthylène par greffage de silane présente quelques inconvénients : un coût élevé dû au prix des composés organosilanes, des temps de réaction longs et dépendant de la géométrie en raison du mécanisme de réticulation contrôlé par la diffusion de l'eau.

4.3. Conséquences de la réticulation

La réticulation du PE transforme un polymère linéaire en un polymère tridimensionnel avec une meilleure stabilité thermique et dimensionnelle. Ses propriétés physico-chimiques améliorées lui permettent d'être utilisé dans un grand nombre d'applications.

4.3.1. A l'échelle moléculaire

A l'échelle moléculaire, les spectres infrarouges montrent des modifications au niveau de la zone spectrale entre 700 et 1200 cm^{-1} , et également dans la zone spectrale des hydroxyles, entre 3200 et 3700 cm^{-1} . Des auteurs [23], [24], [33], [34], [39] ont mis en évidence les bandes d'absorption caractéristiques à la réticulation par voie silane.

La Figure 10 montre deux bandes à 773 et 816 cm^{-1} attribuées dans la littérature aux liaisons Si-C ainsi qu'une bande à 1192 cm^{-1} qui est attribuée aux groupements méthoxy Si-OCH₃. Ces bandes prouvent le greffage de l'organosilane à la chaîne polymère. Une bande est également observée à 1092 cm^{-1} et est attribuée, d'après la littérature [23], aux ponts siloxanes Si-O-Si qui résultent de la condensation des groupements silanols Si-OH. Une bande située entre 3200 et 3400 cm^{-1} est également identifiée. Elle est attribuée aux groupements silanols Si-OH qui n'ont pas encore condensé en ponts siloxanes.

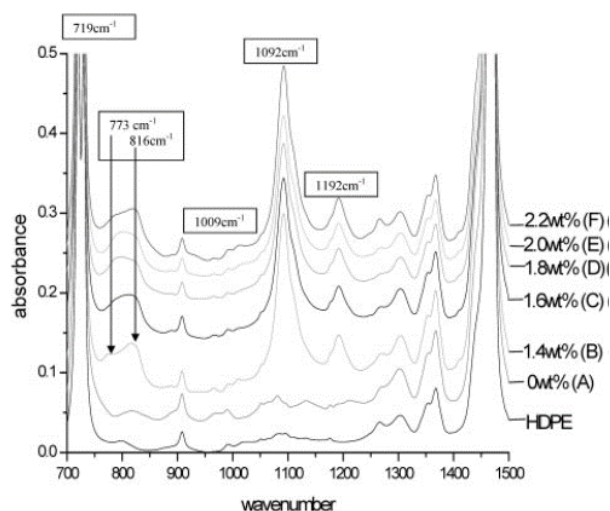


Figure 10. Spectre IRTF d'un polyéthylène réticulé par voie silane avec variation de la concentration du groupement silane [39].

4.3.2. A l'échelle macromoléculaire

Le polyéthylène, composé de chaînes linéaires, est transformé après réticulation en un réseau tridimensionnel caractérisé par la présence de liaisons covalentes entre les chaînes. Ces liaisons, communément appelé nœuds de réticulation, empêchent l'écoulement du polymère. Cependant, ça n'empêche pas le gonflement de ce dernier lorsqu'il est immergé dans un bon solvant. Les essais de gonflement permettent de mesurer la fraction insoluble et la densité de réticulation. De nombreuses études [23], [28], [32], [35], [40] ont été réalisées pour évaluer le degré de réticulation par des essais de gonflement. Les auteurs ont montré une augmentation du taux de gel et une diminution du taux de gonflement au cours de la réticulation.

Le temps nécessaire pour obtenir une réticulation complète dépend de plusieurs paramètres dont la quantité de silane incorporé, l'épaisseur des échantillons, le taux d'humidité et la température.

Barzain et al. [41] ont étudié l'effet du temps et de la température d'immersion sur la réticulation d'un polyéthylène basse densité (PEbd) greffé silane en suivant l'évolution du taux de gel. Ils ont observé que le taux de gel augmentait avec l'élévation de la température et du temps d'immersion. Dans cette étude, des conditions optimales ont été mises en évidence. Comme le montre la Figure 11, la réticulation optimale est atteinte à 85 °C au bout de 6 heures d'immersion dans l'eau.

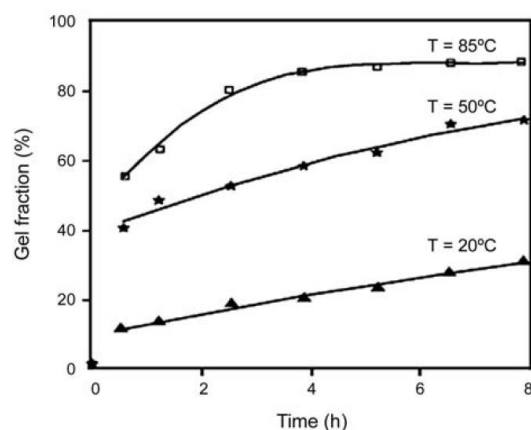


Figure 11. Effet du temps et de la température d'immersion sur la réticulation d'un PEbd réticulé silane [41].

Sirisinha et Chimdist [36] ont quant à eux étudié l'effet de la quantité de silane sur la densité de réticulation du PEX. Un polyéthylène haute densité (PEhd) a été greffé avec 5% (Série A) et 2% (Série B) de silane puis a été réticulé dans de l'eau chaude. Les auteurs ont suivi l'évolution du taux de gel pour les échantillons des séries A et B en fonction du temps de réticulation (Figure 12). Ils ont observé que le taux de gel augmentait en fonction du temps de réticulation jusqu'à 400 h pour la Série A et 600 h pour la Série B, puis atteint un plateau (silane en excès). La quantité de silane incorporée impacte le taux de greffage et, par la même occasion, la densité de réticulation.

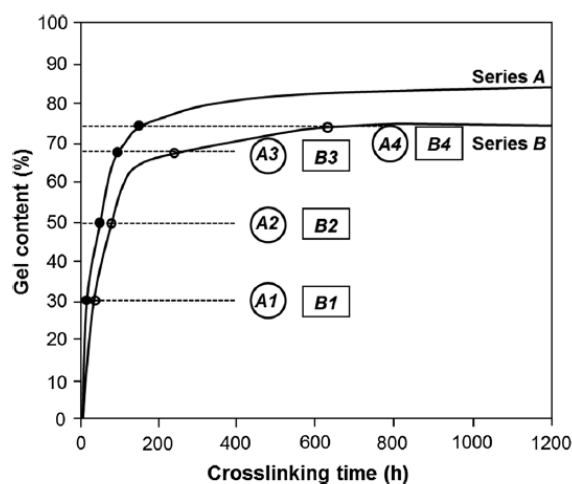


Figure 12. Evolution du taux de gel d'un PEhd auquel sont greffés 5% (Série A) et 2% (Série B) de silane en fonction du temps de réticulation [36].

4.3.3. A l'échelle morphologique

Le polyéthylène réticulé est constitué d'un réseau de chaînes interconnectées reliées par des liaisons covalentes. Lors de la réticulation au peroxyde et par irradiation, les liaisons transversales C-C sont formées pendant que le polymère est à l'état fondu. Lors du refroidissement du polymère, ces liaisons entravent la cristallisation, limitant la mobilité moléculaire nécessaire à l'organisation des cristallites. Ainsi, la densité d'un polyéthylène réticulé est inférieure à celle d'un polyéthylène non réticulé [42].

De nombreuses études [13], [27]–[29], [43], [44] ont montré que la réticulation aux peroxydes et par irradiation causeraient la diminution du taux de cristallinité, ainsi que de la température de fusion (Figure 13).

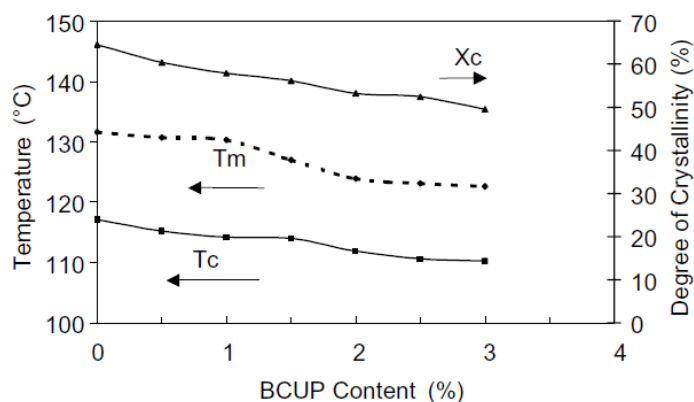


Figure 13. Evolution de la température de fusion T_m , de la température de cristallisation T_c , et du taux de cristallinité en fonction de la quantité de peroxyde (BCUP) utilisée pour la réticulation d'un PEhd [29].

En ce qui concerne le polyéthylène réticulé par voie silane, des études [22], [28], [33], [34], [36], [41], [45] ont montré que son taux de cristallinité varie très peu car la réticulation (c'est-à-dire la formation des liaisons Si-O-Si) se produit dans la phase amorphe d'un polymère déjà cristallisé. En effet, la réticulation se fait à l'état solide.

Celina et George [28] ont comparé l'évolution de la température de fusion en fonction de la quantité de peroxyde (DCP) et de silane (VTES) ajoutée pour le processus de réticulation. La Figure 14 montre une nette diminution de la température du pic de fusion avec l'augmentation de la quantité de DCP. En revanche, la température de fusion T_m ne varie quasiment pas avec la quantité de silane ajoutée.

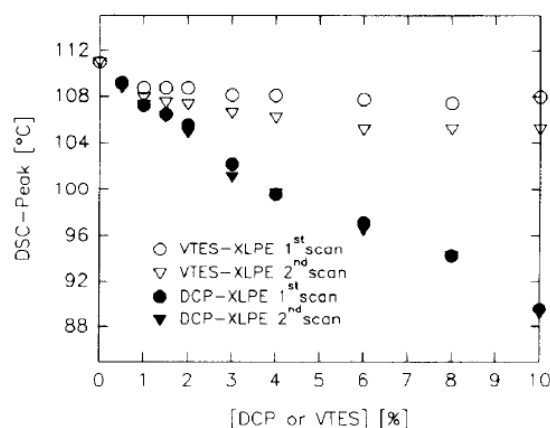


Figure 14. Evolution de la température de fusion avec la quantité de DCP et de silane ajoutée pour la réticulation d'un PE [28].

4.3.4. Propriétés du polyéthylène réticulé

La méthode de réticulation par voie silane joue un rôle dans l'amélioration des propriétés du polyéthylène réticulé. Des auteurs ont montré que le polyéthylène réticulé par voie silane présente une stabilité thermique supérieure à celle d'un polyéthylène linéaire. Oliveira et Costa [24] ont réalisé des analyses thermogravimétriques différentielles sur du PEhd et du l'PEX réticulé avec 3% et 4% de silane pour évaluer leur stabilité thermique. Ils ont remarqué que la décomposition du polyéthylène réticulé par voie silane a nécessité une énergie supérieure à celle utilisée pour décomposer le PEhd. En effet, les températures de dégradation du PEX avec 3% et 4% de silane sont de 473 °C et 478 °C, respectivement, alors que celle du PEhd est de 468 °C. Le PEX présente donc une meilleure stabilité thermique. Cette augmentation est probablement dû à la présence des liaisons Si-O-Si qui possèdent une énergie de liaison de 452 kJ/mol [46], qui est supérieure à celle des liaisons C-C qui est égale à 347 kJ/mol [46].

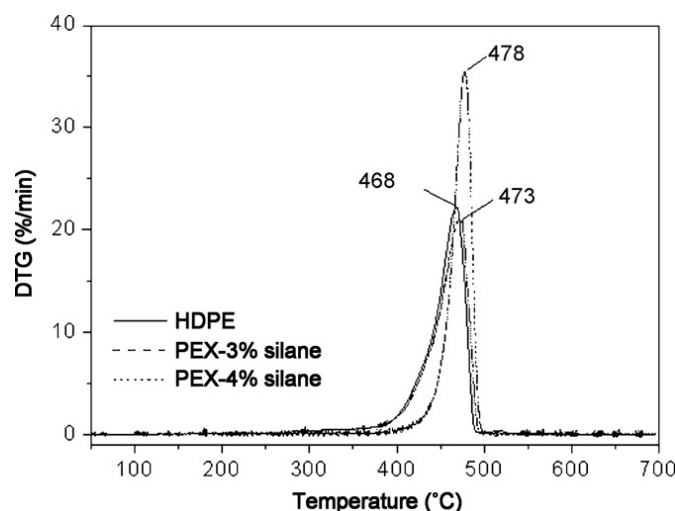


Figure 15. Courbes DTG d'échantillons de PEhd et PEX avec 3% et 4% de silane [24].

Les propriétés mécaniques sont également améliorées par la réticulation par voie silane. Oliveira et Costa ont montré que le polyéthylène réticulé par voie silane a une meilleure résistance à la déformation [24]. De plus, des études [27], [36], [41], [45], [47] ont montré une augmentation du module élastique et une diminution de l'allongement à la rupture. Ils ont expliqué cette évolution par la présence de nœuds de réticulation qui limitent la mobilité des chaînes.

Sirisinha et Boonkongkaew [47] ont étudié la relation entre le taux de gel et les propriétés mécaniques dans des échantillons de PEhd réticulé par voie silane. La Figure 16 montre qu'entre 0 et 70% de taux de gel, il n'y a pas de variation significative des propriétés mécaniques des échantillons. En revanche, une augmentation significative du module élastique et une nette diminution de l'allongement et de la résistance à la rupture sont observés à partir de 70% de taux de gel. Entre 0 et 70% de taux de gel, le réseau macromoléculaire formé par la réticulation est lâche et permet donc le mouvement des chaînes sous l'application de la contrainte. Cependant, lorsque le taux de gel dépasse 70%, le degré de réticulation optimal est atteint. Le réseau est serré et les nœuds de réticulations empêchent tout mouvement. La résistance et l'allongement à la rupture chutent alors drastiquement.

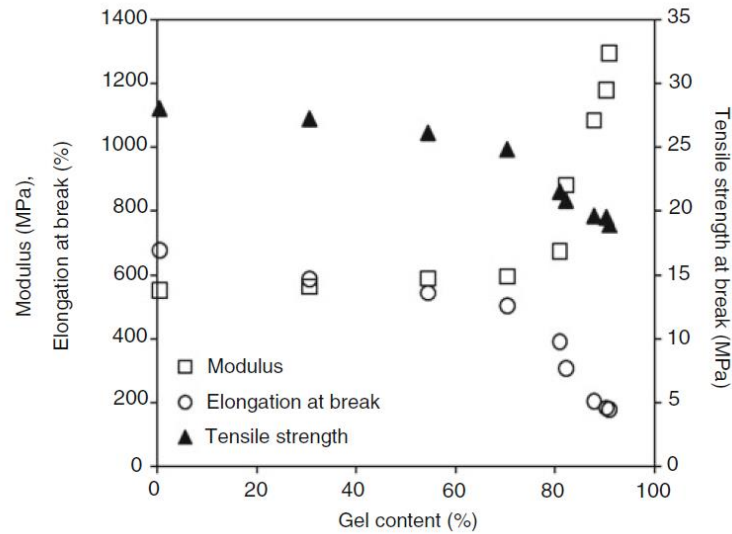


Figure 16. Evolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de gel d'un PEhd réticulé par voie silane [47].

Le polyéthylène possède de très bonnes propriétés diélectriques, ce qui fait de lui un bon isolant. Cependant, il ne convient pas à la fabrication d'isolants pour les câbles électriques car lorsque la température augmente, il perd ses propriétés mécaniques (matériau thermoplastique).

La réticulation entraîne la création d'un réseau macromoléculaire moins déformable. Certaines propriétés telles que la stabilité dimensionnelle et la résistance aux chocs sont conservées à haute température tout en assurant le maintien des propriétés diélectriques [20], [48].

Ma et al. [49] ont mesuré l'évolution des propriétés diélectriques (le facteur de dissipation et la constante diélectrique) en fonction de la quantité de silane utilisée pour la réticulation d'un XLPE. La Figure 17 illustre les résultats qu'ils ont obtenus. Elle montre que les groupements fonctionnels du vinyltriméthoxysilane (VTMS) ont une faible influence sur les propriétés diélectriques du XLPE. La permittivité quant à elle tend à augmenter avec l'augmentation de la concentration en VTMS. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la densité de réticulation.

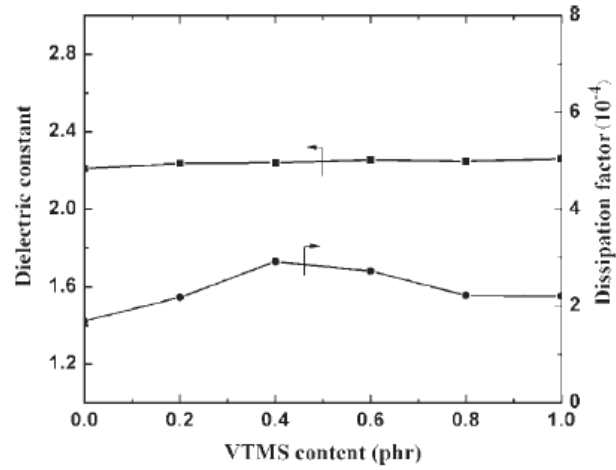


Figure 17. Effet de la quantité de silane (VTMS) incorporée sur le facteur de dissipation et la constante diélectrique du XLPE[49].

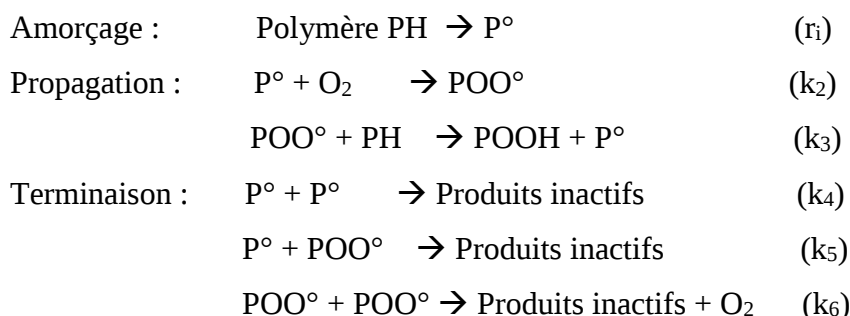
5. Vieillissement du polyéthylène

Comme tout polyoléfine, le polyéthylène est sensible au vieillissement lorsqu'il est soumis à des facteurs environnementaux tels que les UV [17], [50]–[53], la température [13], [15], [42], [54], les irradiations ionisantes [55]–[59], etc.

Dans les centrales nucléaires, les câbles électriques sont soumis au vieillissement à la fois thermique et radiochimique. Le vieillissement peut être physique ou chimique. Le vieillissement physique se traduit par une évolution des propriétés du polymère sans modification de la structure chimique tel que la perte physique des additifs de la matrice par exemple. Le vieillissement chimique quant à lui, regroupe les changements de la structure chimique tels que les modifications moléculaires, morphologiques etc. Ces altérations irréversibles de la matrice impactent généralement les propriétés d'usage du polymère. Afin d'assurer la sécurité des installations, il est important de garantir les performances des câbles électriques pendant la durée de fonctionnement de la centrale. La caractérisation de la durabilité est donc une étape primordiale. Le but de cette partie est de faire un état de l'art sur les effets du vieillissement thermique et radiochimique sur les propriétés du polyéthylène (PE) et du polyéthylène réticulé (XLPE).

5.1. Mécanismes d'oxydation

Bolland and Gee [60], [61] ont proposé en 1946 le schéma standard d'oxydation. Il regroupe l'ensemble des réactions subies par un polymère pendant son exposition aux effets combinés de la température et de l'irradiation. L'oxydation est une réaction radicalaire en chaîne qui débute lors de la création du premier radical P° pendant l'étape d'amorçage. Puis, vient la propagation durant laquelle de nouveaux radicaux sont formés. Enfin, l'étape de terminaison qui contient l'ensemble des réactions de recombinaison des radicaux.



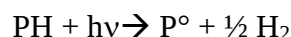
De nombreux schémas mécanistiques, dérivés du schéma standard de Bolland et Gee décrivent le vieillissement dans diverses conditions environnementales. Tous ces schémas

conservent les réactions de propagation mais les mécanismes d'amorçage et de terminaisons sont différents.

La principale différence entre le vieillissement thermique et radiochimique est le mode d'amorçage.

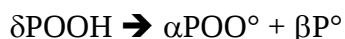
5.1.1. Amorçage radiochimique

L'amorçage radiochimique résulte de l'interaction entre le polymère et des radiations ionisantes qui possèdent une énergie supérieure à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique, ce qui entraîne la rupture de liaisons covalentes et la formation de radicaux P° . Dans le cas du polyéthylène, l'amorçage radiochimique se fait par radiolyse de la liaison C-H montré ci-dessous :

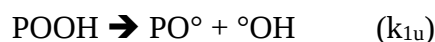


5.1.2. Amorçage thermique

L'amorçage thermique peut se faire sous l'effet de facteurs extrinsèques tels que des impuretés ou des défauts structuraux. Ce mode d'amorçage est en général négligeable [62]. L'amorçage thermique peut être également intrinsèque. En effet, certaines liaisons chimiques de faible énergie de dissociation vont se décomposer sous l'effet de la température. Les hydroperoxydes POOH qui sont considérés comme les principaux amorceurs de la thermo-oxydation, sont des espèces instables thermiquement produites en très faible concentration pendant la synthèse ou la mise en forme du polymère. Les liaisons O-O des hydroperoxydes possèdent l'énergie de dissociation la plus faible des liaisons covalentes [63] (environ 140 kJ/mol [64]). La décomposition thermique des POOH est donc considérée comme la principale source de radicaux pendant le vieillissement thermique. L'amorçage thermique s'écrit comme suit :

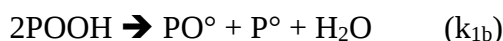


Dans le cas d'une décomposition unimoléculaire des POOH, $\delta=1$, $\alpha=2$ et $\beta=0$ [60]. La réaction s'écrit de la manière suivante :



Cette décomposition est activée par une élévation de la température. L'énergie d'activation de cette réaction doit être au moins égale à l'énergie de dissociation de la liaison O-O (140 kJ/mol).

Dans le cas d'une décomposition bimoléculaire des POOH, $\delta=2$, $\alpha=2$ et $\beta=1$:



L'énergie d'activation de cette réaction est plus faible que celle de la décomposition unimoléculaire des POOH (entre 80 et 120 kJ/mol).

Les deux modes de décomposition des hydroperoxydes peuvent coexister. La concentration initiale des hydroperoxydes $[POOH]_0$ joue un rôle important dans le mode de décomposition des POOH. Colin et al [63] ont déterminé une concentration critique en hydroperoxydes $[POOH]_c$. La décomposition unimoléculaire prédomine lorsque $[POOH] < [POOH]_c$. En revanche, si $[POOH] > [POOH]_c$, le mode de décomposition bimoléculaire est favorisé. Concernant le polyéthylène, le mode de décomposition bimoléculaire est toujours prédominant pour $T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ car $[POOH]_0$ varie typiquement entre 10^{-5} et 10^{-1} mol/L) [65], [66].

De plus, la température joue également un rôle clé dans le mode de décomposition des POOH. En effet, la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température. A l'inverse, le mécanisme bimoléculaire prédominerait à faible température. Comme le montre la Figure 18, Achimsky et al. [67] ont déterminé une température critique T_c au-dessus de laquelle le mode de décomposition unimoléculaire prédominerait sur le mode bimoléculaire. Dans le cas du polyéthylène, cette température de transition T_c serait de l'ordre de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

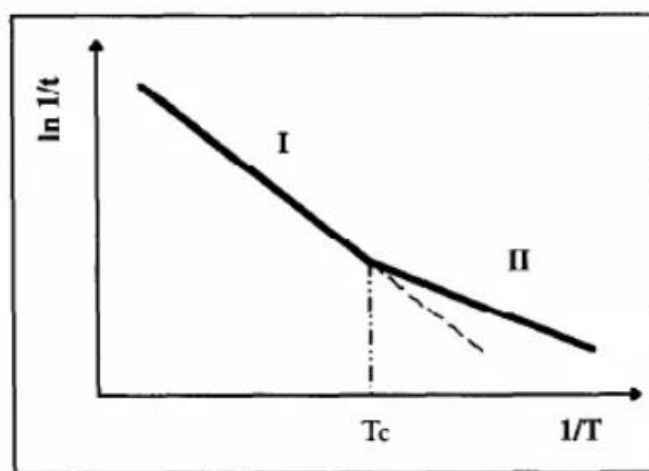


Figure 18. Transition entre la décomposition unimoléculaire (I) et bimoléculaire des POOH (II) [67].
Les axes

De nombreux produits d'oxydation sont formés pendant l'étape d'amorçage. Des espèces carbonyles de type aldéhydes sont formées en extrémité de chaîne par coupures β des radicaux alcoxydes PO° provenant de la décomposition des hydroperoxydes [68], [69]. Les radicaux alcoxydes PO° peuvent également former des alcools par arrachement d'un atome d'hydrogène sur une chaîne macromoléculaire [70].

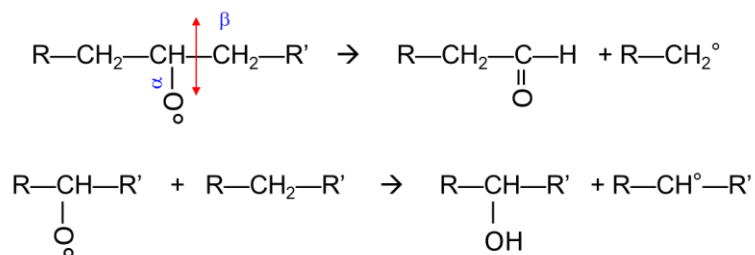


Figure 19. Formation d'un aldéhyde en extrémité de chaîne par coupure β et d'un alcool par arrachement d'hydrogène à partir d'un radical alcoxyle [69].

D'autres espèces carbonyles peuvent être formées par oxydation des aldéhydes. En effet, les aldéhydes sont des espèces très réactives qui réagissent rapidement avec l'oxygène pour former des acides carboxyliques [68], [69].

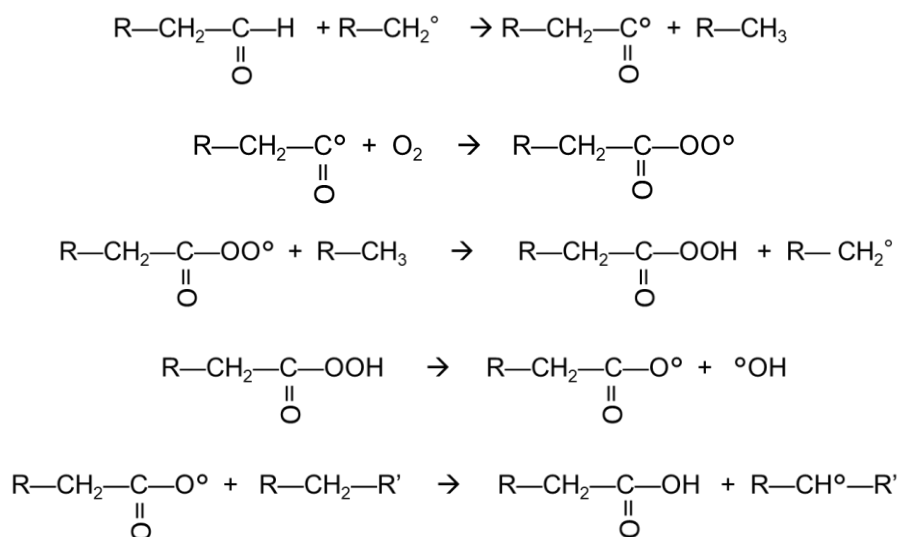


Figure 20. Formation des acides carboxyliques à partir des aldéhydes [69].

La décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes peut également engendrer la formation de cétones selon le mécanisme suivant suggéré par Mallégol et al. [71] et Chien [72] :

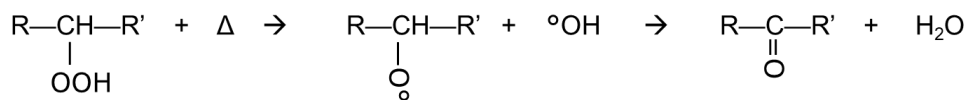


Figure 21. Formation des cétones à partir de la décomposition des hydroperoxydes [71].

5.1.3. Propagation

L'étape de propagation, durant laquelle de nouveaux radicaux sont formés, est constituée de deux étapes :



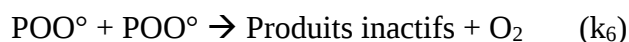
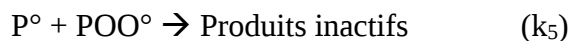
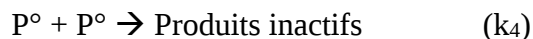


Durant la première étape, le radical P° réagit rapidement avec l'oxygène pour former un radical peroxy POO° . Cette réaction est très rapide ($\text{k}_2 = 10^8 \text{ L/mol.s}$) et indépendante de la température.

La deuxième étape correspond à la réaction d'un radical peroxy POO° avec la chaîne polymère entraînant la formation d'un hydroperoxyde et d'un radical alkyle P° . Cette deuxième étape est plus lente que la première et son énergie d'activation se calcule à partir de l'énergie de dissociation de la liaison C-H qui est de l'ordre de 390 kJ/mol [73]. Pour le polyéthylène, son énergie d'activation est de l'ordre de 73 kJ/mol.

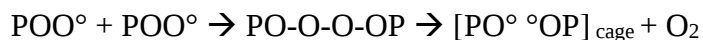
5.1.4. Terminaison

L'étape de terminaison est constituée de réactions de recombinaison et de dismutation des radicaux qui engendrent des produits non radicalaires :



Selon Decker et al. [74] en excès d'oxygène, la réaction de terminaison entre deux radicaux peroxy POO° est prédominante. En effet, les radicaux alkyles P° , très réactifs à basse température, réagissent rapidement avec l'oxygène et génèrent des radicaux peroxy POO° .

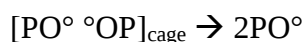
Le couplage de deux radicaux peroxy POO° conduit à la formation d'un tetroxyde. Cette espèce très instable va se décomposer en une paire de radicaux alkoxy et une molécule d'oxygène :



Les radicaux alkoxy PO° ainsi piégés dans une cage moléculaire, vont réagir l'un avec l'autre par couplage ou par dismutation :



Cependant une partie des radicaux PO° peut aussi s'échapper de la cage pour participer à l'amorçage de nouvelles chaînes d'oxydation.



5.2. Conséquences du vieillissement oxydant aux échelles supérieures

5.2.1. A l'échelle moléculaire

L'oxydation engendre la formation de produits d'oxydation tels que les carbonyles et les hydroxyles.

5.2.1.1. Produits d'oxydation

L'identification et la quantification des produits d'oxydation est la première étape de la démarche expérimentale multi-échelle. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) sont généralement les méthodes les plus utilisées.

De nombreux auteurs [12], [13], [15], [17], [54], [75] ont utilisé la spectroscopie FTIR pour mettre en évidence les modifications engendrées par l'oxydation à l'échelle moléculaire du polyéthylène et ont montré la formation de trois principaux massifs :

- 1) Le massif des liaisons C-O des produits carbonyles et hydroxyles situé entre 800 et 1400 cm^{-1} .
- 2) Le massif des liaisons C=O des carbonyles situés entre 1690 et 1800 cm^{-1} . La Figure 23 montre un zoom de cette zone spectrale qui est constituée d'un ensemble de bandes et d'épaulements attribués à différentes espèces carbonyles (tableau 1).
- 3) Le massif des liaisons O-H situé entre 3200 et 3700 cm^{-1} attribué aux alcools (à 3387 cm^{-1}) et aux hydroperoxydes (libres à 3633 cm^{-1} et associés à 3550 cm^{-1}) [70].

La Figure 22 présente des spectres FTIR d'un polyéthylène réticulé avant et après vieillissement thermique dans l'air à 110 °C.

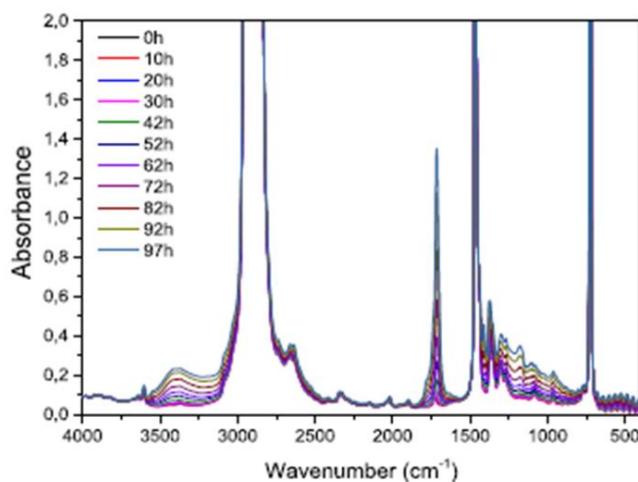


Figure 22. Spectre FTIR avant et après vieillissement thermique dans l'air à 110 °C d'un film de 80 μm en XLPE [13].

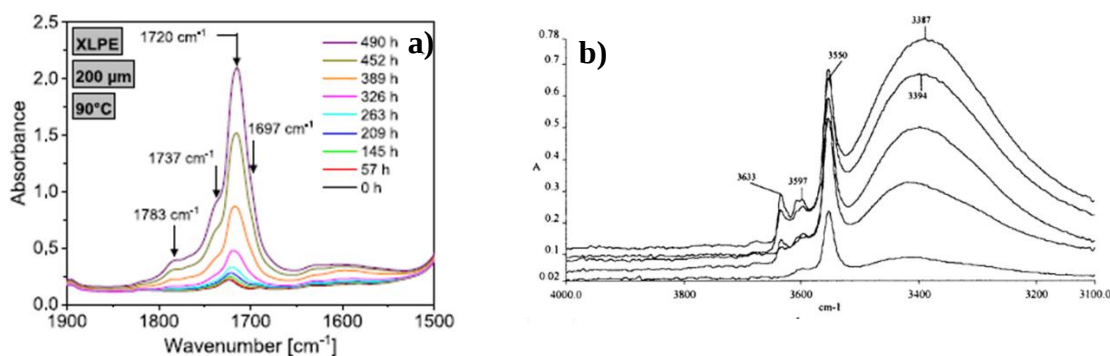


Figure 23. a) Spectre FTIR de la zone spectrale des carbonyles ($1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) d'un film de 200 μm en XLPE avant et après thermo-oxydation dans l'air à 90 °C [54]. b) Variation de la zone spectrale des hydroxydes d'un PEBd vieilli à 30, 60, 90, 120 et 150 min dans l'air à 150 °C [70].

Le Tableau 1 donne l'attribution des principaux produits d'oxydation formés pendant l'oxydation du polyéthylène :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Références
1700 – 1715	Acides carboxyliques	
1718 – 1720	Cétones	
1730 – 1740	Aldéhydes	[12], [13], [15], [39], [76],
1740 – 1750	Esters	[77]
1770 – 1780	γ -lactones	
1780 – 1790	Anhydrides	

Tableau 1. Principaux produits carbonyles formés pendant l'oxydation du polyéthylène.

En ce qui concerne le vieillissement radiochimique, de nombreux auteurs [57], [78]–[83] ont étudié l’irradiation sous air de différents polyéthylènes et ont également observé la formation de produits d’oxydation.

Yadegari et al. [78] ont observé, dans un polyéthylène irradié avec des doses comprises entre 12,5 Gy et 200 Gy, l’apparition de deux bandes sur le spectre IR : l’une centrée à 1713 cm^{-1} et attribuée à la formation de produits carbonyles, et l’autre centrée à 1630 cm^{-1} et attribuée aux insaturations C=C (Figure 24 a). Ces bandes s’intensifient avec l’augmentation de la dose. Les auteurs ont également comparé les spectres FTIR d’un polyéthylène irradié à 50 kGy sous différentes atmosphères. Comme le montre la Figure 24 b), les bandes IR à 1713 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} qui sont observées sur les échantillons irradiés sous air. L’intensité de ces bandes diminue lorsque l’irradiation est effectuée sous vide. Leur intensité diminue drastiquement lorsque le vieillissement radiochimique est réalisé sous azote.

Ceci a également été observé par Han et al. [84] sur du polyéthylène vieilli thermiquement à 150 °C. En effet, lorsque le vieillissement est réalisé en présence d’oxygène, l’oxydation a été détectée, ce qui n’est pas le cas lors d’un vieillissement sous vide. Les produits d’oxydation de type carbonyles et hydroxyles sont uniquement observés lorsque le vieillissement est effectué en présence d’oxygène.

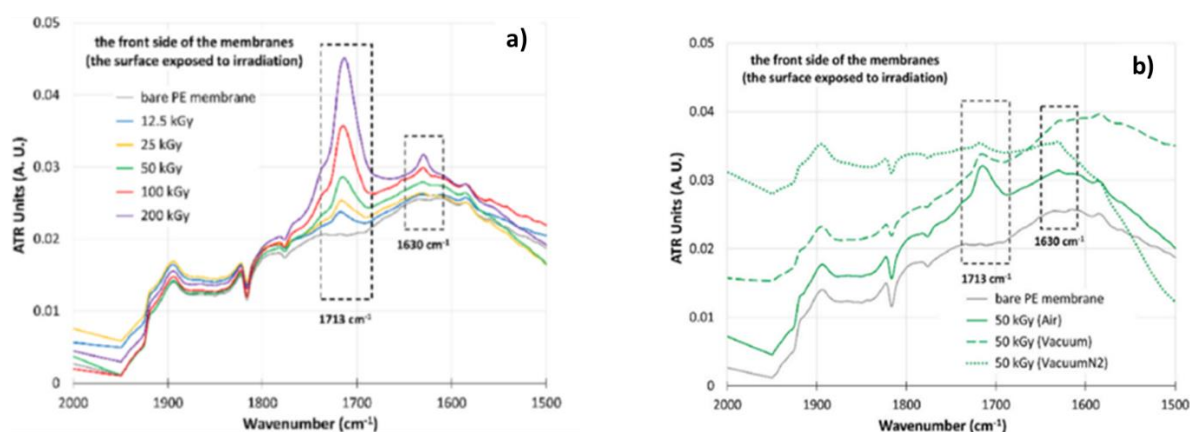


Figure 24. Spectre FTIR d’un polyéthylène a) irradié à température ambiante sous air à différentes doses allant de 12,5 kGy à 200 kGy. b) irradié à 50 kGy sous air, sous vide et sous azote pur [78].

Pour quantifier les produits d’oxydation, plusieurs auteurs [12], [85]–[87] ont réalisé une déconvolution mathématique du massif des carbonyles afin d’identifier chaque espèce (Figure 25). Ils ont ensuite déterminé la concentration de chaque produit qu’ils ont tracé en fonction du temps de vieillissement. A chaque fois, les auteurs ont remarqué que les cétones étaient l’espèce carbonyle majoritaire.

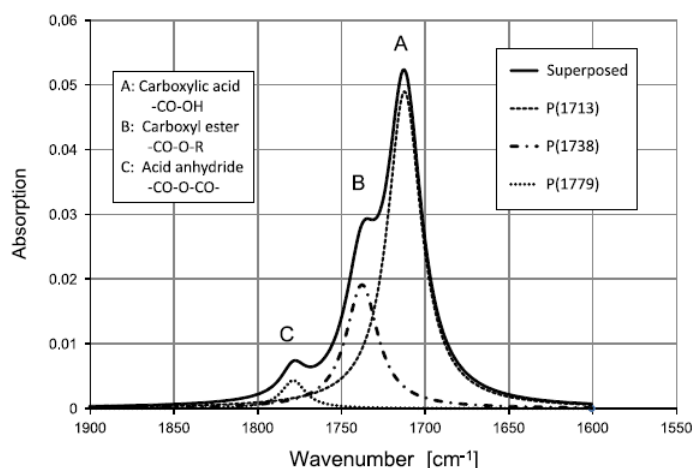


Figure 25. Spectres FTIR de la zone spectrale des carbonyles d'un XLPE irradié avec une dose de 200 kGy à 100 °C avant et après déconvolution mathématique [85].

La spectrométrie IRTF est souvent couplée à des traitements de dérivation chimique qui permettent d'identifier chaque produit d'oxydation et de le quantifier avec plus de précision. Les dérivations chimiques les plus utilisées dans la littérature pour quantifier les espèces carbonyles sont les traitements à l'ammoniac (NH_3) et au tétrafluorure de soufre (SF_4).

Le traitement à l'ammoniac consiste à faire réagir le polymère oxydé avec du gaz NH_3 . Les espèces carbonyles de type acides carboxyliques, esters et anhydrides présentes dans l'échantillon vont alors réagir avec l'ammoniac pour former des carboxylates, des esters et un mélange de carboxylates et d'esters respectivement [13], [15], [17], [88].

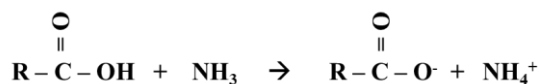


Figure 26. Réaction de transformation des acides carboxyliques en carboxylates d'ammonium.

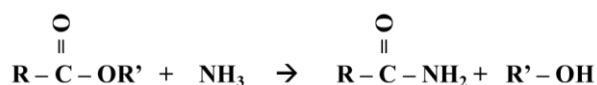


Figure 27. Réaction de transformation des esters en amides primaires.

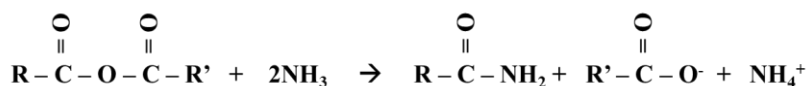


Figure 28. Réaction de transformation des anhydrides en amides primaires et en carboxylates d'ammonium.

Ces modifications se traduisent par des changements du spectre infrarouge du polymère traité. Les bandes d'absorption IR attribuées aux acides carboxyliques ($\nu_{\text{C=O}}$ vers 1680 - 1720 cm^{-1}), aux esters ($\nu_{\text{C=O}}$ vers 1710 - 1750 cm^{-1}) et aux anhydrides ($\nu_{\text{C=O}}$ vers 1780 - 1850 cm^{-1}) disparaissent et de nouvelles bandes IR attribuées aux ions carboxylates ($\nu_{\text{C=O}}$ vers 1540 - 1560 cm^{-1}) et aux amides ($\nu_{\text{C=O}}$ vers 1650 - 1690 cm^{-1}) apparaissent.

Le traitement au tétrafluorure de soufre (SF_4) est utilisé pour quantifier les acides carboxyliques, les alcools et les hydroperoxydes. En effet, le SF_4 réagit avec les groupements hydroxyles comme le montre la réaction suivante :

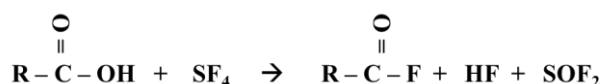


Figure 29. Réaction de transformation des acides carboxyliques en fluorures d'acyle.

La Figure 30 suivante montre les spectres FTIR d'un polyéthylène réticulé oxydé avant et après traitement au SF_4 . On peut clairement voir la disparition de la bande d'absorption centrée à 1714 cm^{-1} attribuée aux acides carboxyliques et l'apparition d'une bande à 1845 cm^{-1} attribuée aux liaisons C=O des fluorures d'acyle.

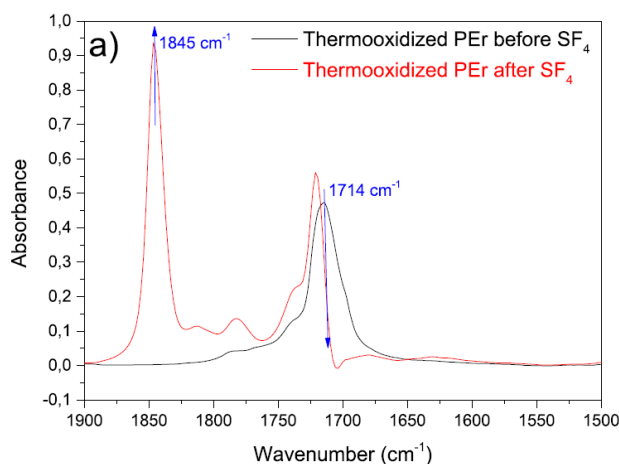


Figure 30. Spectres FTIR d'un PE réticulé vieilli thermiquement sous air à 110 °C avant et après traitement au SF_4 [13].

De nombreuses études [15], [52], [59], [79], [82], [86], [89] ont montré que les cétones étaient l'espèce carbonyle formée majoritairement durant l'oxydation du polyéthylène. Tidjani et al. [79] ont déterminé la concentration des différents produits d'oxydation formés durant la radiolyse du polyéthylène linéaire basse densité PELbd par spectroscopie IR couplée aux dérivations chimiques aux SF_4 et NO. Comme le montre la Figure 31, les auteurs ont tracé la concentration des produits d'oxydation formés en fonction de la dose d'irradiation absorbée,

et ont observé que les cétones étaient l'espèce carbonyle majoritairement formée pendant la radio-oxydation.

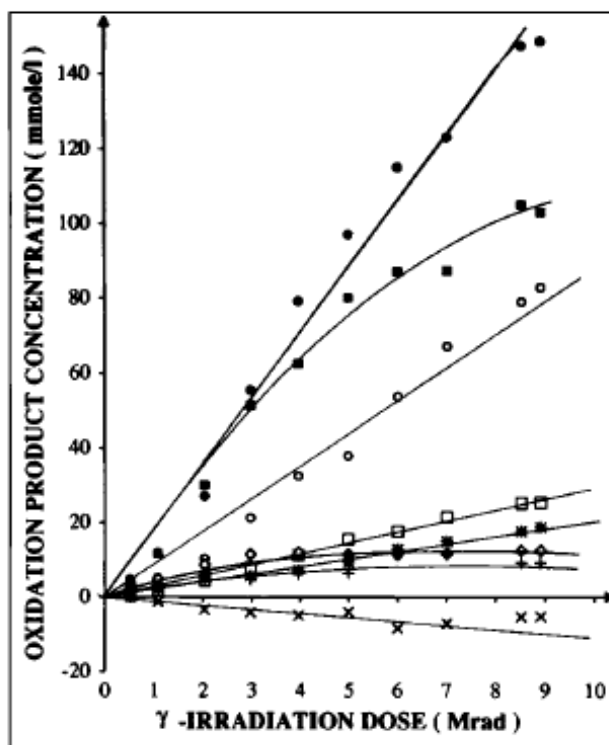


Figure 31. Evolution des acides carboxyliques (O), cétones (●), esters (□), hydroperoxydes liés (■) et libres (◇), alcools (*), trans-vinylenes (+) et vinyls (x) [79].

La titration des hydroperoxydes POOH est généralement réalisée par des traitements de dérivation chimique couplés à la spectroscopie infrarouge [90]–[95], par iodométrie [90], [96] ou encore par des mesures DSC basées sur la détermination de l'enthalpie de décomposition [15], [97], [98].

Pour la dérivation chimique, le principe est le même que les traitements cités ci-dessus pour les carbonyles. Le dioxyde de soufre SO_2 est alors utilisé pour réduire les hydroperoxydes en hydrosulfures [91], [93], [95]. La concentration des hydroperoxydes est ensuite déterminée par spectrométrie infrarouge. Les spectres IR montrent la diminution des bandes d'absorption des liaisons O-H (3400 cm^{-1}) et O-O (843 cm^{-1}), et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption attribuées aux hydrosulfures à 900 , 1040 et 1195 cm^{-1} [91], [93].

La Figure 32 illustre la réaction chimique mise en jeu :

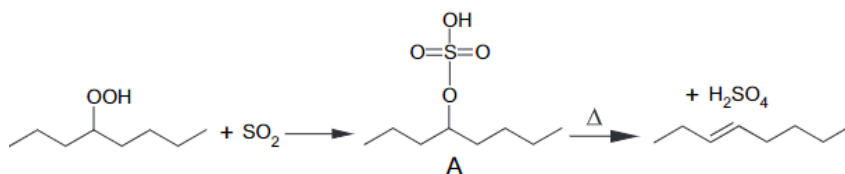
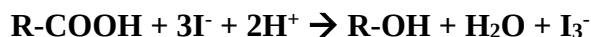


Figure 32. Réduction des hydroperoxydes en hydrosulfates par le dioxyde de soufre [95].

La deuxième méthode utilisée est la iodométrie [99]–[102]. L'iodure de sodium est utilisé pour réduire les hydroperoxydes dans un milieu acide selon la réaction suivante :



La spectroscopie UV est utilisée pour mesurer la concentration des ions I_3^- ainsi formés (bande d'absorption à 350 nm) et en déduire la concentration des hydroperoxydes.

La titration des hydroperoxydes est également réalisée par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [15], [97], [98], [103]. La DSC est utilisée pour caractériser les transitions physico-chimiques des polymères, mais aussi pour mesurer l'enthalpie de décomposition des liaisons O-O des hydroperoxydes. En effet, les hydroperoxydes, espèces très instables thermiquement, se décomposent à partir de 130 °C. Cette décomposition se traduit par l'apparition d'un pic exothermique sur les thermogrammes DSC.

Da Cruz et al. [15] ont déterminé la concentration des hydroperoxydes POOH dans un polyéthylène vieilli thermiquement à 100 °C sous air par des mesures de DSC modulée (MDSC). La Figure 33 présente les thermogrammes DSC obtenus après vieillissement thermo-oxydant sur lesquels on peut voir les pics exothermiques de décomposition des hydroperoxydes entre 130 et 200 °C.

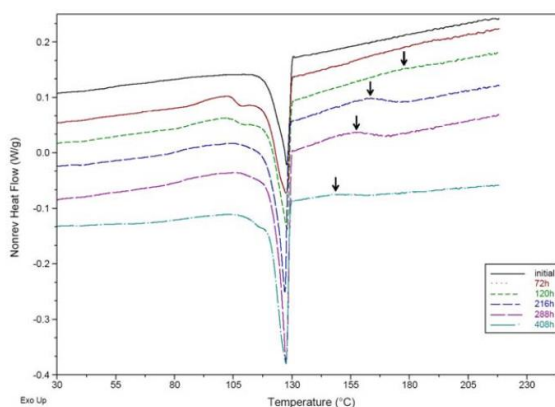


Figure 33. Thermogrammes DSC de films PE avant et après thermo-oxydation à 100 °C sous air [15].

5.2.2. A l'échelle macromoléculaire

Les coupures de chaîne et la réticulation des chaînes sont les deux principaux mécanismes de vieillissement qui ont lieu à l'échelle macromoléculaire pendant l'oxydation. Des études ont montré que les coupures de chaîne sont responsables d'une chute de la masse molaire [82], [104]–[106] et du taux de gonflement [28], [54], [57], tandis que la réticulation induit l'augmentation de ces deux grandeurs [55], [56], [58].

5.2.2.1. Coupures de chaîne

Les coupures de chaîne prédominent sur la réticulation lors des vieillissement thermique et radiochimique du polyéthylène linéaire sous air. Elles conduisent à une diminution importante de la masse molaire du polymère et par conséquent à l'augmentation du taux de gonflement.

Costa et al. [82] ont montré que les coupures de chaîne prédominent sur la réticulation lors du vieillissement d'un polyéthylène ultra haute densité (PEuhd) sous irradiation γ . Ils ont corrélié l'évolution de la masse molaire avec le nombre de coupures de chaîne et ont remarqué une diminution drastique de la masse molaire avec l'augmentation du nombre de coupures de chaîne.

Da Cruz et al. [15] quant à eux, se sont intéressés au vieillissement thermique sous air du polyéthylène entre 100 et 140 °C. ils ont déterminé les changements de la masse molaire (M_w) durant le vieillissement thermique par des mesures par chromatographie d'exclusion stérique à haute température (HT-GPC). Ils ont ainsi observé une diminution catastrophique de la masse molaire à partir du début du vieillissement pour toutes les températures de vieillissement étudiées. Ils en ont conclu que le processus de coupures de chaîne prédominait largement sur la réticulation du PE.

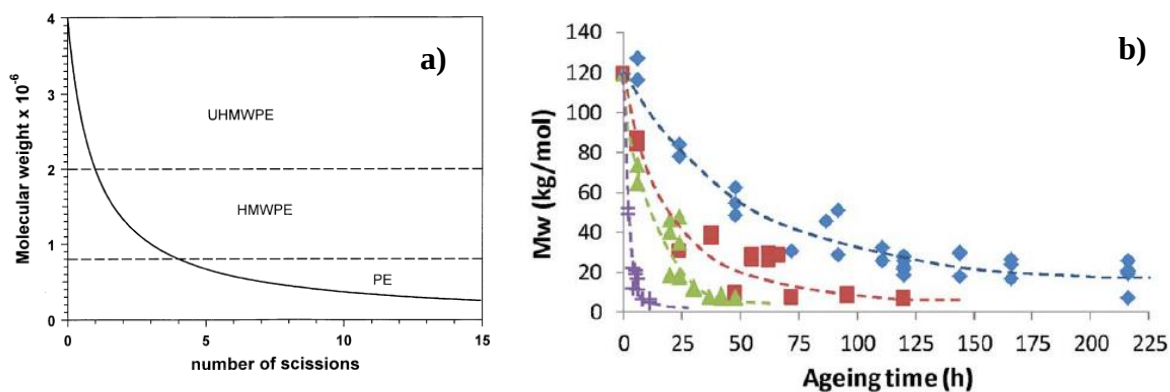


Figure 34. Evolution de la masse molaire en fonction a) des coupures de chaîne d'un PEuhd irradié sous air entre 25 et 35 kGy [82] et en fonction b) du temps pendant le vieillissement thermique sous air à 100 °C (◆), 110 °C (■), 120 °C (▲) et 140 °C (+) [15].

5.2.2.2. Réticulation

De nombreux auteurs [55], [56], [58], [80] ont montré que le processus de réticulation prédominait lors du vieillissement radiochimique sous atmosphère inerte.

Torikai et al. [80] ont étudié le vieillissement de PEIbd, PEmd et deux PEhd, sous air et sous vide à température ambiante, irradié avec des rayons γ avec des doses comprise entre 0 et 100 Mrad. Comme le montre la Figure 35, les échantillons vieillis sous vide présentent un taux de gel qui augmente avec la dose absorbée. Ces résultats indiquent que la réticulation prédomine durant l'irradiation sous vide. De plus, ils ont remarqué que le PEIbd avait produit la plus grande quantité de gel, tandis que les PEhd avaient les taux de gel les plus faibles. Les chaînes polymères au sein du PEIbd ont plus de mobilité en raison de leur faible taux de cristallinité et par conséquent, elles peuvent réticuler plus facilement.

En ce qui concerne les échantillons irradiés sous air, ils ont remarqué que le taux de gel est nul jusqu'à ce que la dose absorbée soit égale à 5 Mrad pour le PEIbd et le PEmd et jusqu'à 20 Mrad pour les PEhd. Ce résultat montre la compétition entre la réticulation et les coupures de chaîne. En effet, au début du vieillissement, en présence d'oxygène, une dégradation oxydative a lieu mais la formation de gel n'est pas détectée car les coupures de chaîne prédominent.

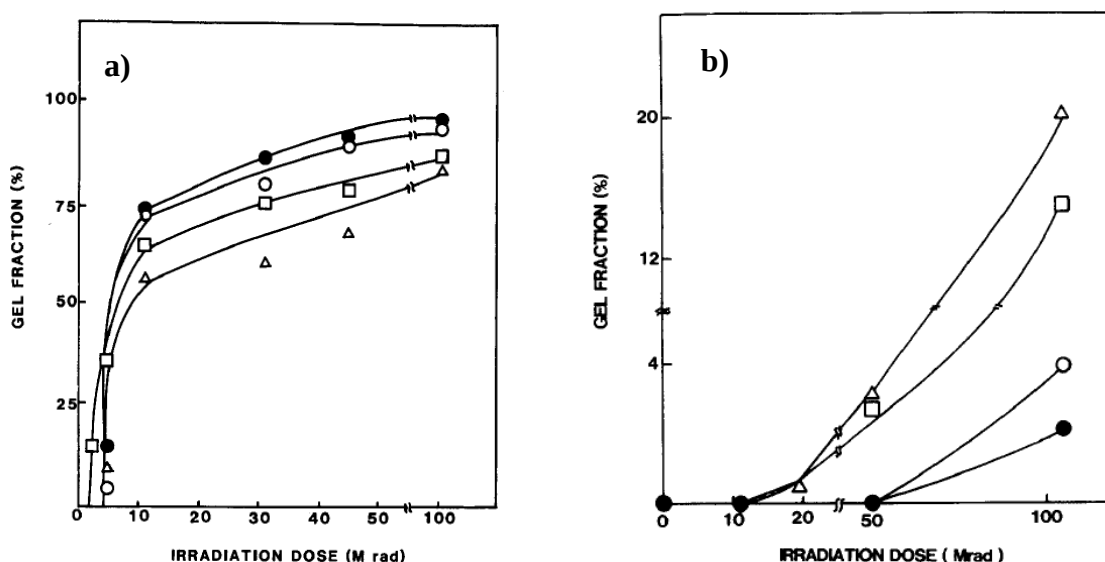


Figure 35. Evolution du taux de gel en fonction de la dose d'irradiation d'un PE irradié à température ambiante a) sous vide, b) sous air du PEIbd (●), PEmd (○), PEhd 1 (△) et PEhd 2 (□) [80]

5.2.3. A l'échelle morphologique

La calorimétrie différentielle à balayage est la technique expérimentale la plus utilisée pour caractériser la microstructure des polymères. C'est une mesure sensible, capable de révéler les plus petites évolutions de cristallinité. Le taux de cristallinité X_C est obtenu à partir de l'enthalpie de fusion du polymère en utilisant l'équation suivante :

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec ΔH_f et ΔH_{f0} les enthalpies de fusion de l'échantillon analysé et celle du cristal de PEc ($\Delta H_{f0} = 292 \text{ J/g}$).

Blivet et al. ont étudié le vieillissement thermique sous air à 120°C d'un polyéthylène réticulé. Ils se sont intéressés à l'évolution du taux de gel et du taux de cristallinité. Comme reporté dans la Figure 36, ils ont observé la diminution du taux de gel et une augmentation du taux de cristallinité après une période d'induction de 17 heures environ. Ces deux phénomènes sont reliés aux mécanismes de coupures de chaîne qui ont lieu pendant la thermo-oxydation du polyéthylène. En effet, la diminution du taux de gel indique la diminution de la densité de réticulation. Ceci est la preuve de la destruction du réseau macromoléculaire. Par conséquent, les segments de chaîne libérés par les coupures de chaîne vont avoir la possibilité de cristalliser, ce qui va causer l'augmentation du taux de cristallinité du polymère. Ce phénomène est appelé chimicristallisation dans la littérature.

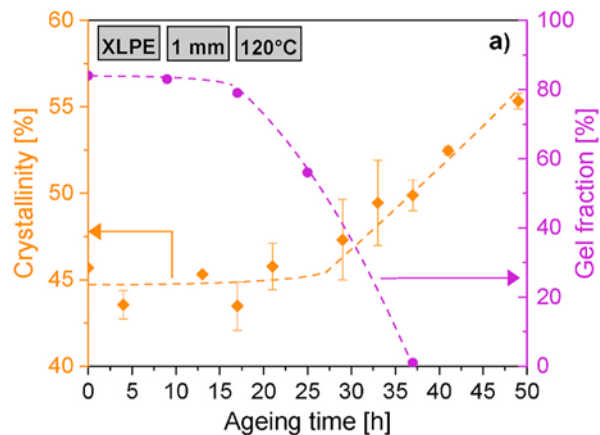


Figure 36. Evolution de la cristallinité et du taux de gel pendant le vieillissement thermique sous air à 120°C d'un film en XLPE [54].

De nombreuses études [55], [58] ont montré que, lors d'une irradiation sous atmosphère inerte, la cristallinité ne varie presque pas. Yadegari et al. [78] se sont intéressés au vieillissements radiochimiques sous air et sous vide d'une membrane en polyéthylène et ont remarqué que l'enthalpie de cristallisation ne variait presque pas lorsque l'irradiation est

effectuée sous vide. En revanche, ils ont montré que l'enthalpie de cristallisation augmentait à partir de 50 kGy pour les échantillons vieilliss sous air.

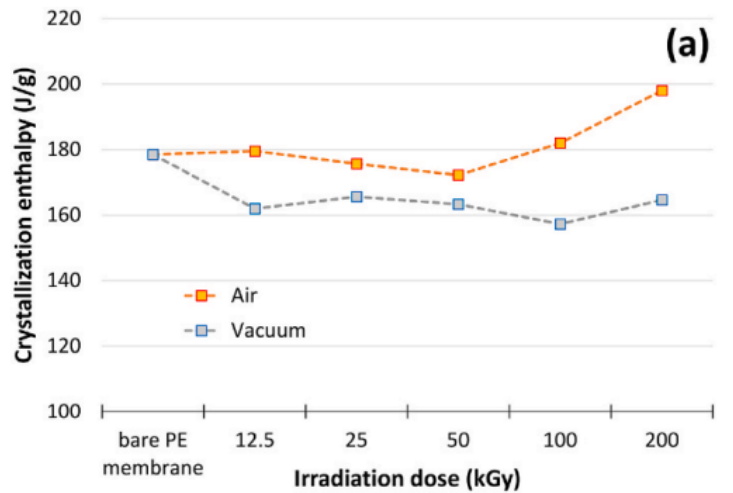


Figure 37. Enthalpie de cristallisation d'un PE irradié sous air et sous vide [78].

La DSC est souvent couplée à des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS). Ces techniques permettent de caractériser plus finement la microstructure des polymères.

Boukezzi et al. [16] ont étudié l'effet du vieillissement thermique à 80, 100, 120 et 140 °C sur la structure cristalline du XLPE par des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Comme on peut le voir sur la Figure 38, le diffractogramme du XLPE est constitué d'un halo amorphe centré à $2\theta = 20,6^\circ$ et de trois pics cristallins positionnés à $2\theta = 21,82^\circ$, $2\theta = 24,06^\circ$ et $2\theta = 36,5^\circ$. Ces pics correspondent aux plans hkl (110), (200) et (020) respectivement [107].

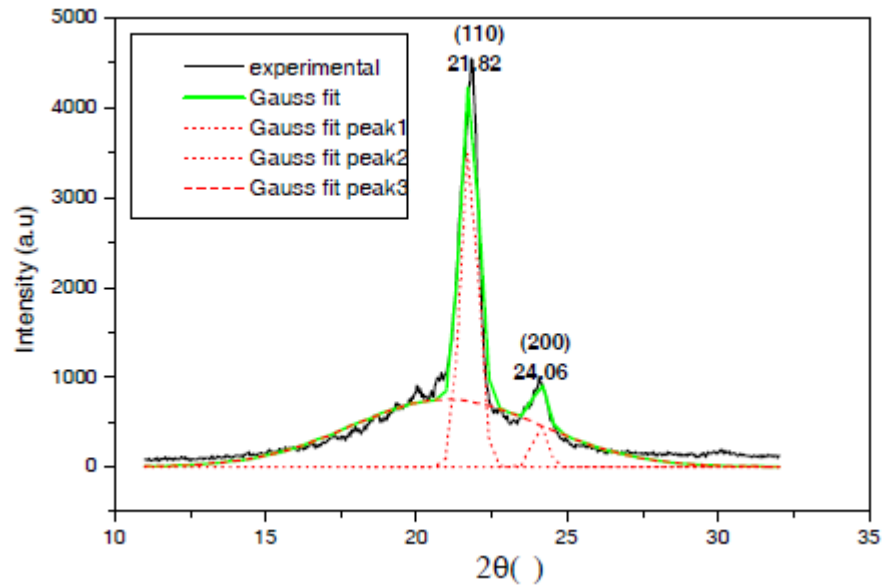


Figure 38. Diffractogramme WAXS du XLPE [16].

À partir des diffractogrammes, le taux de cristallinité peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$X_C = \frac{\sum Aire_{pics\ cristallins}}{\sum Aire_{pics\ cristallins} + Aire_{halo\ amorphe}} \quad (Eq.3)$$

A partir de ces analyses, les auteurs ont déterminé l'évolution de la cristallinité durant le vieillissement thermique à deux températures inférieures à la température de fusion (80 et 100 °C) et deux autres températures supérieures à la température de fusion du polymère (120 et 140 °C). La Figure 39 montre les résultats qu'ils ont obtenus. Lorsque la température de vieillissement est inférieure à la température de fusion, les auteurs ont observé que la cristallinité augmentait au début du vieillissement puis diminuait légèrement. L'augmentation de X_C résulte des coupures de chaîne qui induisent une chimicristallisation. Lors du vieillissement à 120 °C et 140 °C, la cristallinité augmente également au début du vieillissement puis diminue drastiquement. Plus la température est élevée, plus la diminution de la cristallinité est rapide. Lorsque le polymère est à l'état fondu, la réticulation est favorisée, ce qui empêche la formation des cristaux lors du refroidissement.

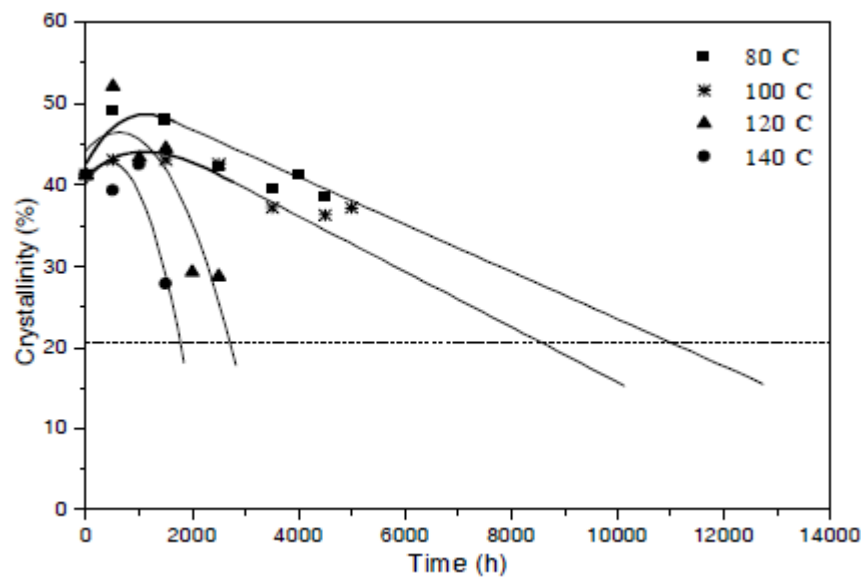


Figure 39. Variations de la cristallinité pendant le vieillissement thermique sous air du XLPE [16].

Goldman et al. ont étudié les effets des radiations gamma sur la structure et la morphologie d'un polyéthylène de masse molaire très élevé (PEuhd). Leurs résultats montrent une augmentation de la cristallinité après irradiation. En effet, la cristallinité des échantillons initialement à 47,5% est passée à 57,7% après irradiation. Ils ont également mesuré la variation de la densité et ont remarqué une augmentation de 0,933 à 0,960. Les augmentations de la cristallinité et de la densité prouvent que les coupures de chaîne prédominent sur la réticulation dans le mécanisme de dégradation dans ces conditions d'exposition.

Des observations au microscope électronique à transmission (MET) ont d'ailleurs montré un épaississement des lamelles cristallines après irradiation. Enfin les auteurs ont montré via des mesures SAXS une diminution de la longue période (distance caractéristique de la microstructure amorphe-cristal) ainsi qu'une diminution de l'invariant Q qui correspond au contraste entre les densités électroniques des phases cristalline et amorphe, ce qui est cohérent avec l'absorption de l'oxygène dans la phase amorphe.

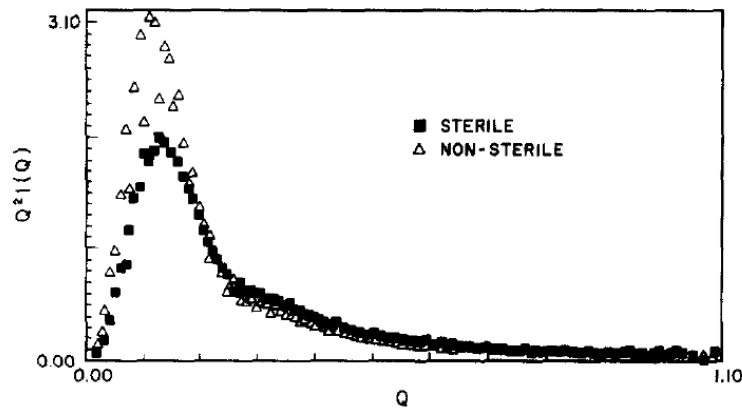


Figure 40. Evolution de l'intensité relative $Q^2I(Q)$ versus Q obtenue pour le PEuhd non irradié et irradié avec une dose de 25 kGy [59].

Hsu et al. [50] ont également observé l'augmentation de la cristallinité de 34,7 à 51,8% lors de la photo-oxydation à température ambiante d'un PEIbd. Les analyses SAXS représentées sur la Figure 41 montrent la diminution de l'invariant Q avec le temps d'exposition aux UV. Des paramètres supplémentaires tels que la longue période (L_p), l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) et l'espace interlamellaire (L_a) sont extraits mathématiquement des données de SAXS à l'aide du logiciel CORFUNC. Ils ont remarqué que la longue période diminue progressivement de 13,7 à 9,8 nm, l'épaisseur des lamelles augmente, et l'espace interlamellaire diminue de 8,1 nm à 4,2 nm.

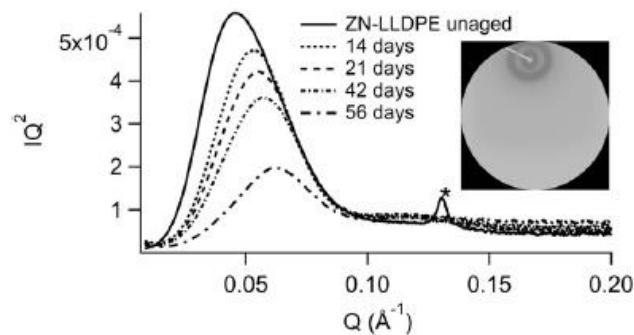


Figure 41. Variation de l'intensité IQ^2 en fonction de Q pendant le vieillissement UV à température ambiante d'un PEIbd [50].

D'autres auteurs [15], [108]–[113] ont déterminé la distribution de l'épaisseur des lamelles cristallines à partir de thermogrammes DSC. Da Cruz [112] et Tireau et al. [17] ont observé la formation d'épaulements sur les thermogrammes DSC pendant l'oxydation qui témoignait de la formation de populations de lamelles cristallines secondaires de plus faible épaisseur. En utilisant la relation de Gibbs-Thomson, Da Cruz a déterminé la distribution de ces lamelles par déconvolution mathématique du pic de fusion (Figure 42).

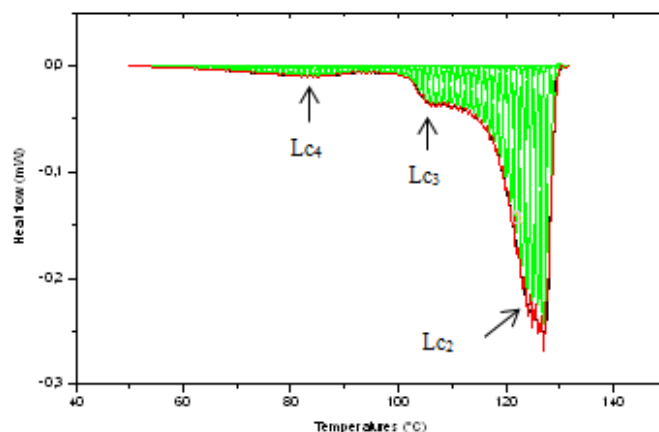


Figure 42. Déconvolution mathématique du pic de fusion d'un PE vieilli sous air à 120 °C pendant 72 h [112].

D'autres auteurs [108]–[111], [114] ont utilisé la DSC et la méthode d'auto-nucléation successive et recuit (SSA) pour déterminer la distribution des lamelles cristallines.

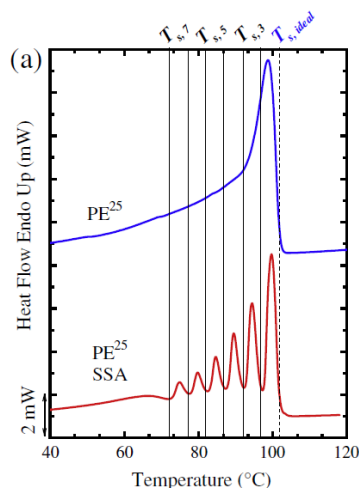


Figure 43. Fragmentation du thermogramme DSC d'un PE en utilisant la technique SSA [114].

Lorenzo et al. [108] ont utilisé la technique SSA pour déterminer les épaisseurs des lamelles cristallines. Les auteurs ont ensuite comparé ces valeurs avec les épaisseurs obtenues par des mesures de SAXS. Ils ont montré que les résultats obtenus avec les deux méthodes étaient très proches et ont conclu que la SSA pouvait être utilisée pour déterminer la distribution des épaisseurs des lamelles cristallines en utilisant l'équation de Gibbs-Thomson.

5.2.4. A l'échelle macroscopique

5.2.4.1. Propriétés mécaniques

L'effet des vieillissements thermique et radiochimique sur les propriétés mécaniques du polyéthylène a été largement étudiés dans la littérature [54], [55], [57], [79], [104], [115].

Blivet et al. [54] ont montré la fragilisation du polyéthylène réticulé pendant le vieillissement oxydant. Ils ont observé une diminution de l'allongement à la rupture de 500% à presque 0% pendant 45 heures d'exposition sous air à 120 °C, après un période d'induction. L'oxydation entraîne la disparition de la déformation plastique (amorphe). En parallèle, les auteurs ont relié la chute de l'allongement à la rupture à la cristallinité. En effet, ils ont remarqué que la cristallinité augmentait. Celina et George [28] ont rapporté une chute dramatique du taux de gel et de l'allongement à la rupture du PEbd, du XLPE réticulé par voie silane et du XLPE réticulé aux peroxydes pendant le vieillissement sous air à 90 °C

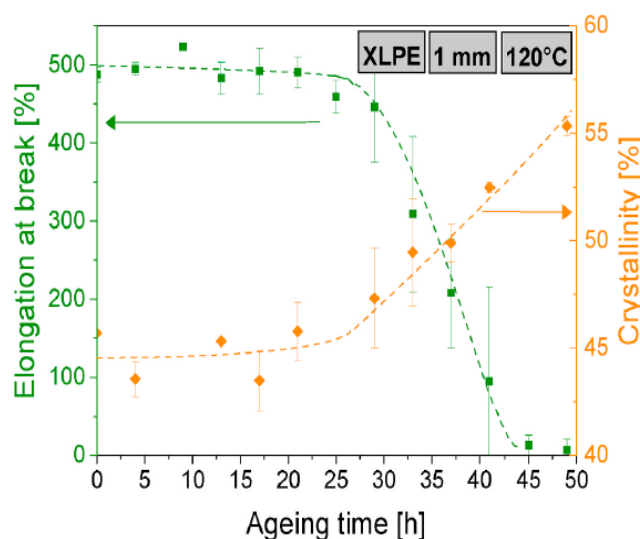


Figure 44. Evolution de l'allongement à la rupture et de la cristallinité au cours du vieillissement du XLPE sous air à 120 °C [54].

Ceci a également été observé pour le PE linéaire. Fayolle et al. [104] ont observé une diminution de l'allongement à la rupture avec la formation des produits d'oxydation pendant le vieillissement thermique à 80 et 90 °C sous air du PE. Perthué et al. [115] se sont intéressés à l'évolution des propriétés mécaniques du PE pendant la thermo-oxydation sous air à 90 °C. Comme le montre la Figure 45, ils ont également remarqué une forte diminution de l'allongement à la rupture, ainsi qu'une augmentation de la dureté Vickers et du module élastique. Toutes ces études ont montré que les coupures de chaîne qui induisent une chimicristallisation qui est la principale cause de la fragilisation des polyéthylène linéaires et réticulés.

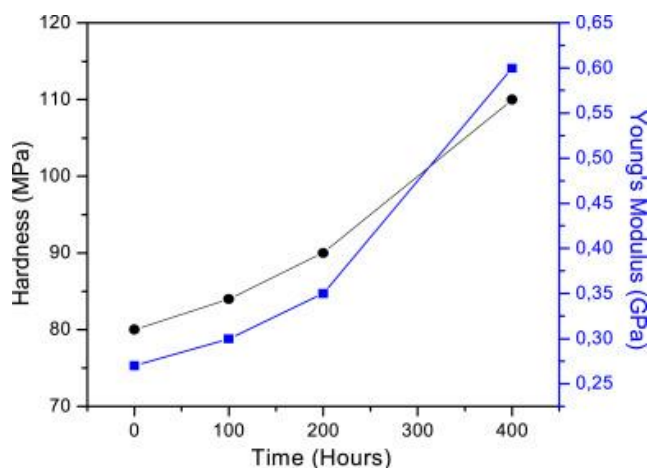


Figure 45. Évolution de la microdureté Vickers (cercle) et du module de Young (carré) d'un film épais de XLPE au cours de son vieillissement sous air à 90 °C [115].

Krupa et al. [27] ont étudié le vieillissement radiochimique à température ambiante sous air sous un débit de dose de 0,14 Mrad/h d'un polyéthylène réticulé. Ils rapportent que le module d'Young augmente avec la dose d'irradiation. De plus, L'allongement à la rupture diminue avec la dose d'irradiation. Les auteurs ont associé ces résultats à l'augmentation de la cristallinité pendant l'oxydation.

5.2.4.2. Propriétés diélectriques

La partie réelle de la permittivité ϵ' et la résistivité R sont deux propriétés diélectriques reliées à la structure chimique du polymère. Ces deux propriétés évoluent avec l'incorporation d'atomes d'oxygène dans la structure polymère [83], [116], [117].

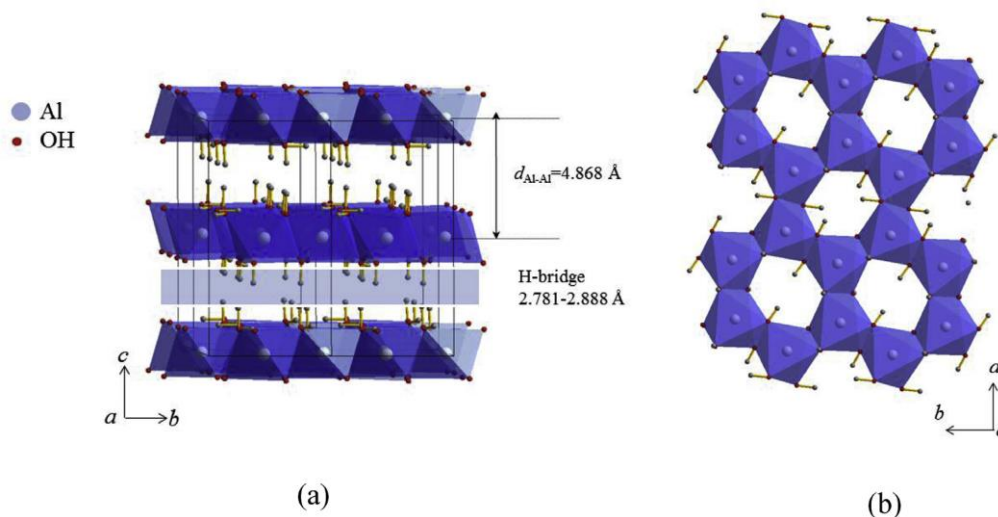
L'oxydation conduit à la formation de produits carbonyles et hydroxyles, des groupes polaires qui induisent la croissance de bandes de dissipation dans les domaines où le polymère présente initialement un comportement isolant presque idéal (entre 1 Hz et 10^5 Hz à température ambiante). Linde et al. [116] se sont intéressés aux vieillissements thermique entre 55 et à 85 °C et radiochimique à différents débits de dose sous air d'un XLPE. Ils ont montré que ces vieillissements conduisaient à l'oxydation du polymère. Les auteurs ont observé une augmentation de la densité et la formation de produits d'oxydation. Des analyses de spectroscopie diélectrique ont montré que la partie imaginaire de la permittivité augmentait avec la densité du polymère.

6. Polyéthylène chargé d'ATH

Les charges sont généralement incorporées dans les matrices polymère afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. L'ajout de charges peut avoir d'autres avantages tels que la réduction du prix de revient, la stabilité thermique et la diminution de l'usure. Cependant, les charges peuvent aussi jouer sur les propriétés physico-chimiques du matériau. Ce chapitre a pour but d'élucider l'effet des ATH sur les propriétés du matériau composite.

6.1. Généralité sur les ATH

Le trihydrate d'aluminium (ATH) est une charge minérale très utilisée dans l'industrie des câbles électriques car elle est peu chère et facile à incorporer dans la matrice polymère. En fonction de l'ordre d'empilement des feuillets qui les constituent, ces charges existent sous trois formes : la gibbsite, la bayerite et la nordstrandite [118].



6.2. Impacts des ATH sur les propriétés du polymère

L'ATH est incorporée dans la matrice polymère utilisée dans la fabrication des câbles électriques pour améliorer les propriétés mécaniques et apporter un caractère ignifugeant. En effet, à hautes températures, l'ATH ($\text{Al}(\text{OH})_3$) limite la propagation du feu suite à sa déshydratation (perte massique de 35 % relative au départ d'eau). De plus, cette réaction produit des fumées non toxiques.

La déshydratation des ATH est une réaction complexe impliquant plusieurs étapes [120]–[122].

- 1) Autour de 220 °C, L'ATH ($\text{Al}(\text{OH})_3$) se dissocie en pseudo-boémite $\text{AlO}(\text{OH})$ et en molécule d'eau.
- 2) A partir de 500 °C, La pseudo-boémite se transforme à son tour en alumine.

Il faut également noter que pour que cette charge apporte la propriété anti-feu, il est nécessaire d'en incorporer une quantité supérieure ou égale à 50 % en masse [123].

Les propriétés mécaniques du composite sont dépendantes de la nature et du taux de charge incorporé. Shah et al. [124] se sont intéressés à l'effet du taux d'ATH sur les propriétés mécaniques d'un composite ATH/polypropylène. Leurs résultats, présentés sur la Figure 47, montrent la diminution progressive de la contrainte à la rupture en traction et l'augmentation du module d'Young avec le taux d'ATH. Dans les conditions de compositions étudiées, il est à noter que le composite atteint la valeur maximale du module élastique lorsqu'il contient 50 % de charges.

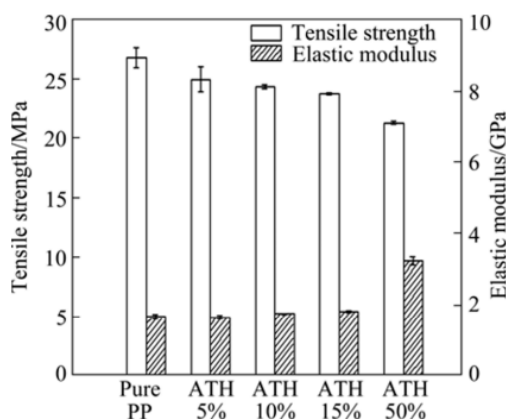


Figure 47. Variations de la contrainte à la rupture en traction et du module d'Young du PP avec le taux d'ATH [124].

Azizi et al. [123] ont étudié le renforcement d'un polyéthylène réticulé par différents taux d'ATH et ont montré que l'augmentation du taux de charge induisait la diminution de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture en traction (Figure 48).

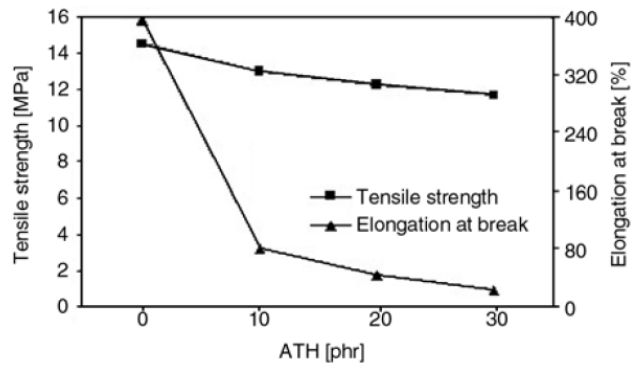


Figure 48. Variation de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture en traction du XLPE avec la teneur en ATH [123].

La surface spécifique des particules de charge joue également un rôle majeur dans la détermination des propriétés finales du composite [125], [126]. En effet, il est évident que, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est élevée. Par conséquent, plus la surface spécifique est grande, plus les interactions entre la particule de charge et la matrice sont grandes. Le renforcement est donc plus efficace.

Perthuét et al. [126] ont comparé la distribution de particules d'ATH dans la matrice PE dans deux échantillons chargés de particules micrométriques (PE/ATH – 5 μ m) et nanométriques (PE/ATH – 5 nm). Comme on peut le voir sur la Figure 49, des cartographies de surface ont été obtenues à l'aide d'un microscope confocal couplé à un spectromètre Raman. Ils ont observé que les films PE/ATH – 5 μ m (Figure 49 a) et c)) présentent un fort contraste du signal Raman que les auteurs ont attribué à la présence d'agrégats d'ATH dispersé de façon hétérogène dans la matrice. Tandis que la Figure 49 b) et d) montre une distribution plus homogène des charges avec absence d'agrégats (intensité du signal plus faible).

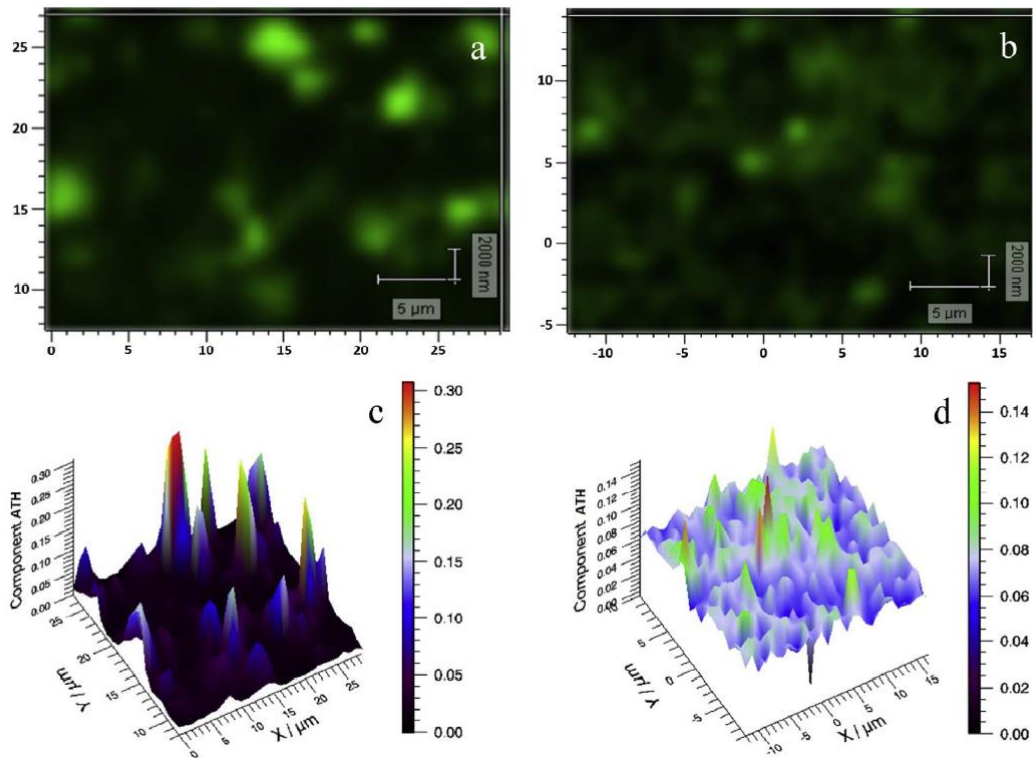


Figure 49. Cartographie Raman des composites PE/ATH : image 2D de la cartographie a) PE/ATH – 5 μm et b) PE/ATH – 5 nm. Représentation 3D de la cartographie a) PE/ATH – 5 μm et b) PE/ATH – 5 nm [126].

La dispersion homogène des charges dans la matrice a une influence majeure sur les propriétés mécaniques du composite. Or, l'incorporation d'un fort taux de charges rend leur dispersion difficile. Lorsque le seuil de percolation est atteint, les charges forment des agrégats qui isoleraient certaines régions de la matrice, les empêchant ainsi de participer à la déformation pendant la sollicitation mécanique [127].

L'adhésion charge - matrice peut-être améliorée par l'ajout d'un ensimage. Il s'agit de la modification de la surface de la charge avec un agent de couplage qui va se greffer à la surface des particules en formant une liaison covalente avec la matrice pour empêcher la formation d'amas de charges [125], [128], [129].

Hippi et al. [129] ont montré que l'incorporation de 40% d'ATH dans le PE induisait l'augmentation du module d'Young et la diminution de l'allongement à la rupture. La fonctionnalisation des ATH améliore l'adhésion avec la matrice et cette adhésion se reflète sur la résistance à la rupture.

6.3. Vieillissement des polyoléfines chargés

Il existe très peu d'études qui traitent de la problématique du vieillissement des polyoléfines chargés d'ATH. La présence de charges peut avoir un effet sur la cinétique de dégradation.

6.3.1. A l'échelle moléculaire

Le spectre IRTF du composite ATH/XLPE est différent de celui du XLPE non chargé entre 500 et 1000 cm^{-1} et entre 3300 et 3700 cm^{-1} (domaine des hydroxyles) en raison de la présence de bandes d'absorption des liaisons Al-O et -OH sur la surface des charges respectivement [115], [130].

Perthué et al. [115] ont comparé la cinétique de formation des produits d'oxydation dans un polyéthylène réticulé vieilli sous air à 90 °C avec celle d'un XLPE chargé de 50 et 100 phr d'ATH. Ils ont remarqué que la charge a un impact sur le vieillissement thermique. En effet, les échantillons chargés ont un temps d'induction plus élevé. Les auteurs ont expliqué ce résultat par l'effet des charges sur les antioxydants. Les charges empêcheraient l'évaporation et/ou la migration des antioxydants. Cette hypothèse a été vérifiée par des analyses SPME (micro-extraction de la phase solide) qui ont confirmé que les ATH avaient un rôle de barrière physique qui empêche l'exsudation des antioxydants. Cependant, le taux de charge semble avoir un faible impact sur la cinétique d'oxydation.

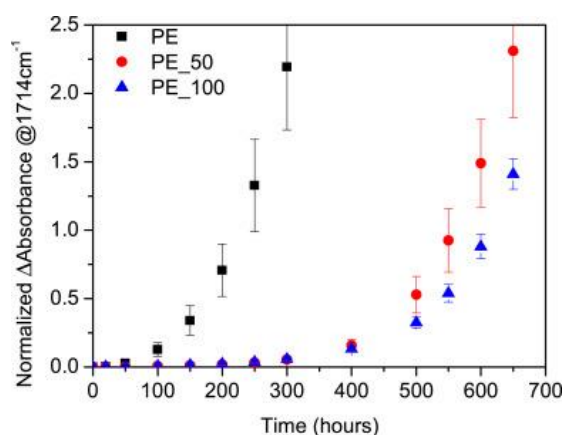


Figure 50. Evolution de l'absorbance à 1714 cm^{-1} au cours du vieillissement d'un film XLPE de 100 microns d'épaisseur sous air à 90 °C [115].

6.3.2. A l'échelle macromoléculaire

Bee et al. [131] ont mesuré le taux de gel pendant l'irradiation par faisceaux d'électrons d'un copolymère PE/EVA chargé de 50, 80 et 120 phr d'ATH. La Figure 51 montre qu'avant irradiation, l'augmentation du taux de charges de 50 à 80 phr permet d'augmenter significativement le taux de gel (de 9,2 % à 25,2 %). Lorsque le taux de charge passe de 80 à 120 phr, le taux de gel augmente très peu. D'autre part, le taux de gel augmente avec la dose d'irradiation. Les auteurs ont interprété cette augmentation par le fait que l'irradiation conduit à la formation de radicaux qui génèrent à leur tour des nœuds de réticulation.

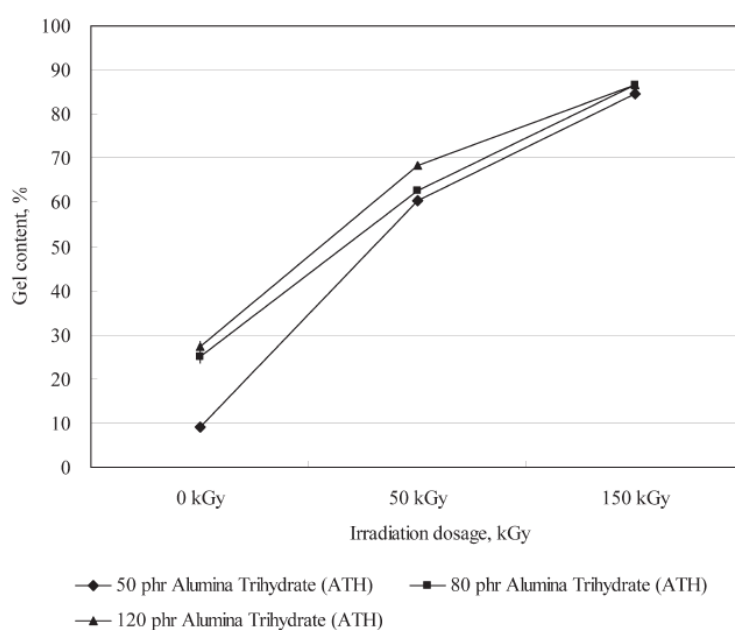


Figure 51. Taux de gel en fonction de la dose absorbée pour un PE linéaire chargé de 50, 80 et 120 phr d'ATH [131].

6.3.3. A l'échelle macroscopique

Bee et al. [131] se sont également intéressés aux propriétés mécaniques des composites et ont observé que l'augmentation du taux de charge provoquait une légère augmentation de la résistance à la rupture en traction des échantillons non vieillis. Après irradiation, ils ont remarqué que la résistance à la rupture en traction augmentait significativement avec la dose d'irradiation. Ce comportement est dû, selon les auteurs, à l'incorporation des particules de montmorillonites (MMT) permettant ainsi d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les charges et la matrice.

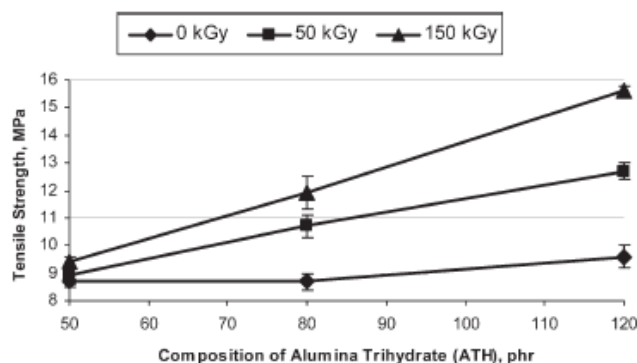


Figure 52. Résistance à la rupture en traction en fonction de la quantité d'ATH et de la dose d'irradiation [131].

La modification des propriétés des EPDM chargés d'ATH sous irradiations a fait l'objet de plusieurs recherches [132]–[136].

Sidi et al. [134] ont comparé l'évolution des propriétés mécaniques sous irradiation à 7 Gy/h d'un copolymère EVA/EPDM non chargé et un EVA/EPDM chargé de 60 % d'ATH. La Figure 53 montre la formation des produits d'oxydation et l'augmentation de leur concentration avec la dose absorbée. La même quantité de produits de dégradation semble être formée dans les deux matériaux étudiés. L'allongement à la rupture ne varie presque pas pendant l'irradiation de l'EVA/EDPM non chargé. En revanche, elle diminue à partir de 15 kGy pour l'EVA/EPDM chargé de 60 % d'ATH. Selon les auteurs, cette différence pourrait être liée à la quantité élevée de charges.

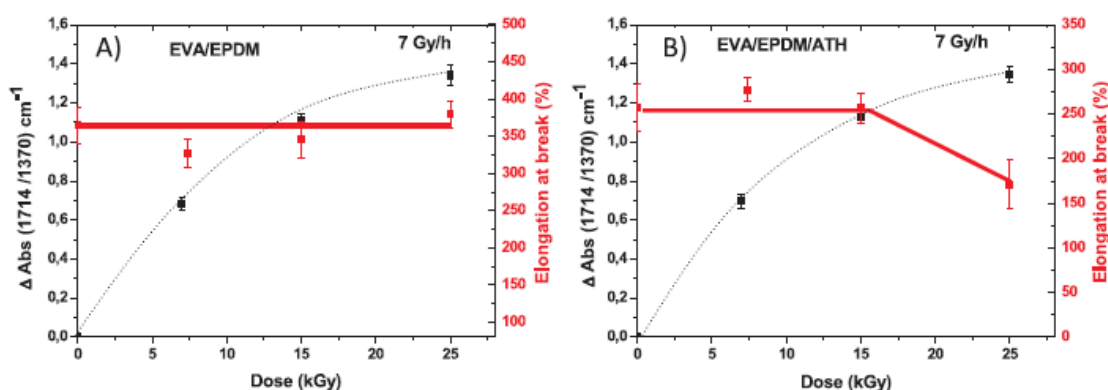


Figure 53. Variation de l'absorbance des carbonyles et de l'allongement à la rupture avec la dose d'irradiation pour a) d'un EVA/EPDM non chargé et b) EVA/EPDM chargé de 60 % d'ATH [134].

Planes et al. [132] ont étudié le comportement mécanique sous irradiation ionisante d'un EPDM chargé de différents taux d'ATH fonctionnalisées et non fonctionnalisées sous air à 25 °C et à 80 °C. Tout d'abord, ils ont observé que la température d'irradiation jouait un rôle important. En effet, lorsque l'irradiation est réalisée à 25 °C (inférieure à la température de

fusion), la présence de cristaux atténue les conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques. Cependant, ils ont montré qu'à 80 °C, l'incorporation d'un fort taux de charge accélère la dégradation du composite. La déformation à la rupture augmente fortement avec la dose d'irradiation. De plus, les auteurs ont observé que lorsque les charges étaient non fonctionnalisées, l'allongement à la rupture diminue. Les charges non fonctionnalisées accélèrent la dégradation et leur fonctionnalisation atténue l'effet des mécanismes de décohésion. Les auteurs suggèrent que l'accélération de la dégradation pourrait être due à la formation de radicaux supplémentaires à la surface des charges.

7. Conclusion

L'utilisation du polyéthylène réticulé dans la fabrication des câbles électriques pour les centrales nucléaires nécessite une connaissance approfondie de ces matériaux et de leurs comportements pendant le vieillissement. Cette étude s'intéresse aux vieillissements thermique et radiochimique du polyéthylène réticulé par voie silane (XLPE) et aux effets des charges ATH sur le vieillissement du XLPE.

Tout d'abord, un état de l'art a été réalisé sur le polyéthylène réticulé et les modes de réticulation les plus utilisés, dont la réticulation par voie silane. Nous avons vu que la réticulation améliorait les propriétés d'usage du XLPE. Par exemple, des études ont montré que la réticulation par voie silane améliorait la stabilité thermique du polyéthylène en comparaison de la réticulation aux peroxydes et par irradiation, car la liaison Si-O-Si est plus difficile à rompre que la liaison C-C. Nous nous sommes ensuite intéressés aux vieillissements thermique et radiochimique du polyéthylène à travers une approche multi-échelle. Le vieillissement conduit à la modification de la structure chimique du polymère. Les changements qui ont lieu à l'échelle moléculaire ont un effet sur la microstructure, qui va engendrer à son tour une évolution des propriétés d'usage du polymère. Nous avons vu, par exemple, que le vieillissement sous air, qu'il soit thermique ou radiochimique, conduisait à la formation de produits de dégradation. Les cétones sont l'espèce majoritaire. Les coupures de chaîne prédominent et engendrent la chimicristallisation. Enfin, l'augmentation de la cristallinité a un effet sur les propriétés mécaniques. Nous avons également vu que l'oxydation avait un effet sur les propriétés diélectriques. La formation et l'accumulation des produits d'oxydation qui sont des espèces polaires, réduisent les propriétés diélectriques.

Nous nous sommes ensuite intéressés au polyoléfines chargées d'ATH. Les ATH sont incorporées pour leur caractère ignifugeant, mais également pour améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites. Le renforcement dépend de plusieurs paramètres : la nature de la charge, sa taille, la quantité incorporée à la matrice et la fonctionnalisation de sa surface. En effet, les charges nanométriques ont une surface spécifique plus grande et donc conduisent à une meilleure interaction charge/matrice. Il est primordial de trouver la quantité optimale à ajouter car les charges apportent des avantages à la matrice, lorsqu'une quantité supérieure ou égale à 50% est introduite. Cependant, il faut éviter d'atteindre le seuil de percolation qui va engendrer la formation d'agrégats. La fonctionnalisation de la surface de la charge permet d'améliorer l'adhésion charge/matrice et donc les propriétés mécaniques.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'effet des charges sur le vieillissement des polyoléfinés. De nombreux auteurs ont montré que la présence des charges induisait la fragilisation rapide du matériau que ce soit sous vieillissement thermique ou radiochimique.

Références

- [1] N. Khelidj, « Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.
- [2] M. C. Celina, « Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, n° 12, p. 2419-2429, déc. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.024.
- [3] M. Le Huy et G. Evrard, « Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models », *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 261-262, n° 1, p. 135-142, déc. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1522-9505(19981201)261-262:1<135::AID-APMC135>3.0.CO;2-W.
- [4] A. Hulme et J. Cooper, « Life prediction of polymers for industry », *Seal. Technol.*, vol. 2012, n° 9, p. 8-12, sept. 2012, doi: 10.1016/S1350-4789(12)70398-7.
- [5] R. M. Koerner, A. E. Lord, et Y. H. Hsuan, « Arrhenius modeling to predict geosynthetic degradation », *Geotext. Geomembr.*, vol. 11, n° 2, p. 151-183, janv. 1992, doi: 10.1016/0266-1144(92)90042-9.
- [6] F. Gugumus, « Effect of temperature on the lifetime of stabilized and unstabilized PP films », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, n° 1, p. 41-52, janv. 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00059-7.
- [7] K. T. Gillen, R. Bernstein, et M. Celina, « Non-Arrhenius behavior for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, n° 2, p. 335-346, févr. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.004.
- [8] M. Celina, K. T. Gillen, et R. A. Assink, « Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, n° 3, p. 395-404, déc. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.004.
- [9] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu, « A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 236, n° 1-4, p. 88-94, juill. 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.03.259.
- [10] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, et P. Courtois, « Thermooxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 40, n° 3, p. 399-409, janv. 1993, doi: 10.1016/0141-3910(93)90150-H.
- [11] J. Verdu, X. Colin, B. Fayolle, et L. Audoin, « Methodology of lifetime prediction in polymer aging », *J Test Eval ASTM*, vol. 35, p. 289-296, 2007.
- [12] J. V. Gulmine et L. Akcelrud, « FTIR characterization of aged XLPE », *Polym. Test.*, vol. 25, n° 7, p. 932-942, oct. 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.05.014.
- [13] G. Rapp et al., « Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 163, p. 161-173, mai 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.006.
- [14] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, et M. Lallouani, « Observations on Structural Changes under Thermal Ageing of Cross-linked Polyethylene Used As Power Cables Insulation », p. 14.
- [15] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, et X. Colin, « Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 18, p. n/a-n/a, mai 2016, doi: 10.1002/app.43287.
- [16] L. Boukezzi, A. Boubakeur, et M. Lallouani, « Effect of artificial thermal aging on the crystallinity of XLPE insulation cables: X-ray study », in *2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Vancouver, BC, Canada, 2007, p. 65-68. doi: 10.1109/CEIDP.2007.4451517.

- [17] J. Tireau et al., « Consequences of thermo- and photo-oxidation on end-use properties of pure PE », Ischia (Italy), 2010, p. 101-103. doi: 10.1063/1.3455543.
- [18] D. W. van Krevelen† et K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, 2009.
- [19] A. J. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*. New York: Dekker, 2000.
- [20] J. Thomas, S. Thomas, et Z. Ahmad, Éd., *Crosslinkable Polyethylene: Manufacture, Properties, Recycling, and Applications*. Singapore: Springer Singapore, 2021. doi: 10.1007/978-981-16-0514-7.
- [21] Tamboli et al, « Crosslinked polyethylene », *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 11, p. 853-864, 2004.
- [22] J. Morshedien et P. M. Hoseinpour, « POLYETHYLENE CROSS-LINKING BY TWO-STEP SILANE METHOD: A REVIEW », p. 26.
- [23] K. Sirisinha et S. Chimdist, « Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials », *Polym. Test.*, vol. 25, n° 4, p. 518-526, juin 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.01.015.
- [24] G. L. Oliveira et M. F. Costa, « Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, n° 18, p. 4593-4599, juill. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.03.102.
- [25] K.-W. Kim et al., « Effects of cross-linking methods for polyethylene-based carbon fibers: review », *Carbon Lett.*, vol. 16, n° 3, p. 147-170, sept. 2015, doi: 10.5714/CL.2015.16.3.147.
- [26] C. Meola, G. M. Carlomagno, et G. Giorleo, « Cross-Linked Polyethylene », p. 13.
- [27] I. Krupa et A. S. Luyt, « Thermal and mechanical properties of LLDPE cross-linked with gamma radiation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 71, n° 3, p. 361-366, janv. 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00186-5.
- [28] M. Celina et G. A. George, « Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, n° 2, p. 297-312, janv. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00053-O.
- [29] H. A. Khonakdar, J. Morshedien, M. Mehrabzadeh, U. Wagenknecht, et S. H. Jafari, « Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene », *Eur. Polym. J.*, vol. 39, n° 8, p. 1729-1734, août 2003, doi: 10.1016/S0014-3057(03)00076-4.
- [30] I. Ghasemi and Morshedien J., « Kinetic study of crosslinking reaction by peroxide method in LDPE using DSC, a rheometer and an internal mixer », *Iran J Polym Sci Technol*, n° 15, p. 95-101, 2002.
- [31] J. V. Gulmine et L. Akcelrud, « Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE », *Eur. Polym. J.*, vol. 42, n° 3, p. 553-562, mars 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.006.
- [32] M. Bengtsson et K. Oksman, « Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, n° 13, p. 2177-2186, oct. 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.12.009.
- [33] Y.-T. Shieh et T.-H. Tsai, « Silane grafting reactions of low-density polyethylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, n° 2, p. 255-261, juill. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<255::AID-APP6>3.0.CO;2-M.
- [34] Y.-T. Shieh et C.-M. Liu, « Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, n° 14, p. 3404-3411, déc. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991227)74:14<3404::AID-APP14>3.0.CO;2-S.

- [35] M. Bengtsson et K. Oksman, « The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 37, n° 5, p. 752-765, mai 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.06.014.
- [36] K. Sirisinha et P. Chuaythong, « Reprocessable silane-crosslinked polyethylene: property and utilization as toughness enhancer for high-density polyethylene », *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n° 14, p. 5182-5189, juill. 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8226-z.
- [37] T. Goto et al., « Continuous Process for Recycling Silane Cross-Linked Polyethylene Using Supercritical Alcohol and Extruders », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 9, p. 5661-5666, mai 2011, doi: 10.1021/ie101772x.
- [38] S. Venkatraman et L. Kleiner, « Properties of three types of crosslinked polyethylene », *Adv. Polym. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 265-270, 1989, doi: 10.1002/adv.1989.060090308.
- [39] G. S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, et M. Rogerson, « FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene », *Plast. Rubber Compos.*, vol. 38, n° 1, p. 13-20, févr. 2009, doi: 10.1179/174328909X387711.
- [40] M. Bengtsson, P. Gatenholm, et K. Oksman, « The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, n° 10, p. 1468-1479, août 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.12.050.
- [41] J. Barzain, Aziz, Morshed H, J., « Preparation of silane-grafted and moisture cross-linked low density polyethylene. Part I: factors affecting performance of grafting and cross-linking », *Polym Plast Technol*, vol. 45, p. 979-983, 2006.
- [42] S. Yu, C. Park, S. Hong, et C. Koo, « Thermal conduction behaviors of chemically cross-linked high-density polyethylenes », *Thermochim. Acta*, vol. 583, p. 67, 2014.
- [43] H. Wu, M. Liang, et C. Lu, « Non-isothermal crystallization kinetics of peroxide-crosslinked polyethylene: Effect of solid state mechanochemical milling », *Thermochim. Acta*, vol. 545, p. 148-156, oct. 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.07.008.
- [44] H. Brody, « Intercrystalline crosslinking of polyethylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 15, n° 4, p. 987-1005, avr. 1971, doi: 10.1002/app.1971.070150417.
- [45] M. Narkis, A. Tzur, A. Vaxman, et H. G. Fritz, « Some properties of silane-grafted moisture-crosslinked polyethylene », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, n° 13, p. 857-862, sept. 1985, doi: 10.1002/pen.760251311.
- [46] S. S. Zumdahl, « Chemical principles », Boston: Houghton Mifflin, 2005.
- [47] K. Sirisinha et 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.*, vol. 20, n° 4, p. 120, avr. 2013, doi: 10.1007/s10965-013-0120-x.
- [48] C. Beveridge et A. Sabiston, « Methods and benefits of crosslinking polyolefins for industrial applications », *Mater. Des.*, vol. 8, n° 5, p. 263-268, sept. 1987, doi: 10.1016/0261-3069(87)90003-3.
- [49] Z. Ma, X. Huang, P. Jiang, et G. Wang, « Effect of silane-grafting on water tree resistance of XLPE cable insulation », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, n° 6, p. 3168-3176, mars 2010, doi: 10.1002/app.31421.
- [50] Y.-C. Hsu, M. P. Weir, R. W. Truss, C. J. Garvey, T. M. Nicholson, et P. J. Halley, « A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement », *Polymer*, vol. 53, n° 12, p. 2385-2393, mai 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.03.044.
- [51] A. François-Heude, E. Richaud, E. Desnoux, et X. Colin, « A general kinetic model for the photothermal oxidation of polypropylene », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 296, p. 48-65, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jphotochem.2014.08.015.

- [52] M. Gardette et al., « Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, n° 11, p. 2383-2390, nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- [53] G. Geuskens et M. S. Kabamba, « Photo-oxidation of polymers—Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 4, n° 1, p. 69-76, janv. 1982, doi: 10.1016/0141-3910(82)90007-6.
- [54] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israël, P.-O. Bussière, et J.-L. Gardette, « Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures », *Polym. Test.*, vol. 93, p. 106913, janv. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106913.
- [55] X. Colin, C. Monchy-Leroy, et J. Verdu, « Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 80, n° 8, p. 895-901, août 2011, doi: 10.1016/j.radphyschem.2011.04.003.
- [56] E. C. L. Cardoso, S. R. Scagliusi, D. F. Parra, et A. B. Lugão, « Gamma-irradiated cross-linked LDPE foams: Characteristics and properties », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 84, p. 170-175, mars 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.06.023.
- [57] H. Wang, L. Xu, J. Hu, M. Wang, et G. Wu, « Radiation-induced oxidation of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powder by gamma rays and electron beams: A clear dependence of dose rate », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 115, p. 88-96, oct. 2015, doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.06.012.
- [58] G. Spadaro, « Gamma-radiation ageing of a low density polyethylene. Effects of irradiation temperature and dose rate », *Eur. Polym. J.*, vol. 29, n° 6, p. 851-854, juin 1993, doi: 10.1016/0014-3057(93)90338-G.
- [59] M. Goldman, R. Gronsky, R. Ranganathan, et L. Pruitt, « The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene », *Polymer*, vol. 37, n° 14, p. 2909-2913, juill. 1996, doi: 10.1016/0032-3861(96)89386-4.
- [60] J. L. Bolland et G. Gee, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation. », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 244-252, 1945.
- [61] J. L. Bolland et G. Gee, « Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 42, p. 236-243, 1946.
- [62] Y. Kamiya et E. Niki, « Aspects of degradation and stabilization of polymers, chap. Oxidative Degradation », H.H.G.Jellinek Edition., 1978, p. 79-147.
- [63] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu, « About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, n° 1, p. 67-74, janv. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00384-1.
- [64] J. G. Galvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley and Sons Inc. 1966.
- [65] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, et V. Prunier, « Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of “pure” radiochemical initiation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, n° 7, p. 1593-1597, juill. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.011.
- [66] E. Richaud, X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu, « Induction period in the low-temperature thermal oxidation of saturated hydrocarbons: Example of polyethylene », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, n° 12, p. 769-777, déc. 2008, doi: 10.1002/kin.20347.

- [67] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, et L. Matisova-Rychla, « On a transition at 80 °C in polypropylene oxidation kinetics », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 58, n° 3, p. 283-289, déc. 1997, doi: 10.1016/S0141-3910(97)00059-1.
- [68] J. H. Adams et J. E. Goodrich, « Analysis of nonvolatile oxidation products of polypropylene. II. Process degradation », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 8, n° 5, p. 1269-1277, 1970, doi: 10.1002/pol.1970.150080519.
- [69] M. Iring, F. Tüdös, Zs. Fodor, et T. Kelen, « The thermo-oxidative degradation of polyolefines—Part 10. Correlation between the formation of carboxyl groups and scission in the oxidation of polyethylene in the melt phase », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 2, n° 2, p. 143-153, avr. 1980, doi: 10.1016/0141-3910(80)90036-1.
- [70] F. Gugumus, « Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer 2. Functional group formation on PE–LD processing », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, n° 1, p. 35-47, janv. 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(99)00115-9.
- [71] J. Malléol, D. J. Carlsson, et L. Deschênes, « Post- γ -irradiation reactions in vitamin E stabilised and unstabilised HDPE », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 185, n° 1, p. 283-293, déc. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00944-2.
- [72] J. C. W. Chien, « Polymer reactions. II. Thermal decomposition of polyethylene hydroperoxide », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 6, n° 2, p. 375-379, 1968, doi: 10.1002/pol.1968.150060207.
- [73] S. Korcek, J. H. B. Chenier, J. A. Howard, et K. U. Ingold, « Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon–Hydrogen Bond Strengths », *Can. J. Chem.*, vol. 50, n° 14, p. 2285-2297, juill. 1972, doi: 10.1139/v72-365.
- [74] C. Decker, F. R. Mayo, et H. Richardson, « Aging and degradation of polyolefins. III. Polyethylene and ethylene–propylene copolymers », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 11, n° 11, p. 2879-2898, nov. 1973, doi: 10.1002/pol.1973.170111110.
- [75] L. Boukezzi, A. Boubakeur, et M. Lallouani, « OXIDATION EVALUATION OF CROSS-LINKED POLYETHYLENE (XLPE) UNDER THERMAL DEGRADATION : FTIR STUDY », p. 5, 2010.
- [76] M. Serror, « Etude du vieillissement thermique d'un jonc pultrudé en matériau composite », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2013.
- [77] J. H. Adams, « Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 8, n° 5, p. 1077-1090, mai 1970, doi: 10.1002/pol.1970.150080505.
- [78] A. Yadegari, U. Gohs, H.-A. Khonakdar, et U. Wagenknecht, « Influence of post-irradiation conditions on crosslinking and oxidation of microporous polyethylene membrane », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 193, p. 109997, avr. 2022, doi: 10.1016/j.radphyschem.2022.109997.
- [79] A. Tidjani et Y. Watanabe, « Gamma-oxidation of linear low-density polyethylene: The dose–rate effect of irradiation on chemical and physical modifications », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 33, n° 9, p. 1455-1460, juill. 1995, doi: 10.1002/pola.1995.080330906.
- [80] A. Torikai, R. Geetha, S. Nagaya, et K. Fueki, « Radiation-induced degradation of polyethylene: Role of amorphous region in the formation of oxygenated products and the mechanical properties », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 16, n° 2, p. 199-212, janv. 1986, doi: 10.1016/0141-3910(86)90064-9.
- [81] C.-S. Li, M.-S. Zhan, X.-C. Huang, et H. Zhou, « Degradation behavior of ultra-high molecular weight polyethylene fibers under artificial accelerated weathering », *Polym. Test.*, vol. 31, n° 7, p. 938-943, oct. 2012, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.06.009.

- [82] L. Costa, M. P. Luda, L. Trossarelli, E. M. Brach del Prever, M. Crova, et P. Gallinaro, « Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide », *Biomaterials*, vol. 19, n° 7-9, p. 659-668, avr. 1998, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00160-9.
- [83] M. G. Andersson et al., « Dielectric strength of γ -radiation cross-linked, high vinyl-content polyethylene », *Eur. Polym. J.*, vol. 64, p. 101-107, mars 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.11.042.
- [84] S. O. Han, D. W. Lee, et O. H. Han, « Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, n° 2, p. 237-243, févr. 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00098-6.
- [85] M. Sugimoto, A. Shimada, H. Kudoh, K. Tamura, et T. Seguchi, « Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 82, p. 69-73, janv. 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.08.009.
- [86] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, et E. Battistel, « Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, n° 11, p. 2775-2785, nov. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.024.
- [87] W.-D. Domke et H. Steinke, « Oxidative structures in polyolefins: FT-IR method of quantitative determination », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 24, n° 10, p. 2701-2705, oct. 1986, doi: 10.1002/pola.1986.080241024.
- [88] J. F. Pilichowski, J. Lacoste, et J. Mallegol, « MODIFICATION DE POLYMERES PAR TRAITEMENT GAZEUX-I. POLYMERES ALCOOLS, POLYMERES ACIDES », p. 9.
- [89] J. Lacoste et D. J. Carlsson, « Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 30, n° 3, p. 493-500, mars 1992, doi: 10.1002/pola.1992.080300316.
- [90] J.-L. Gardette et J. Lemaire, « Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers », *Polym. Photochem.*, vol. 7, n° 5, p. 409-416, janv. 1986, doi: 10.1016/0144-2880(86)90008-4.
- [91] D. J. Carlsson, R. Brousseau, et D. M. Wiles, « Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 15, n° 1, p. 67-79, janv. 1986, doi: 10.1016/0141-3910(86)90005-4.
- [92] D. J. Carlsson et J. Lacoste, « A critical comparison of methods for hydroperoxide measurement in oxidized polyolefins », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 32, n° 3, p. 377-386, janv. 1991, doi: 10.1016/0141-3910(91)90009-G.
- [93] K. Jacobson, « Determination of spatial distribution of oxidation products in ultra-high molecular weight polyethylene by staining with sulphur dioxide or hydrochloric acid », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 3, p. 448-456, mars 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.015.
- [94] T. J. Henman, *Characterisation of oxidized polyolefins by reaction with sulphur dioxide. Developments in Polymer Degradation*, N. Grassie Editions. 1987.
- [95] M. Dalborg, K. Jacobson, et S. Jonsson, « Methods for determining the spatial distribution of oxidation in ultra-high molecular-weight polyethylene prostheses », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 3, p. 437-447, mars 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.016.
- [96] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki, et D. M. Wiles, « Polyethylene hydroperoxide decomposition products », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 34, n° 1-3, p. 309-323, janv. 1991, doi: 10.1016/0141-3910(91)90125-B.
- [97] E. Richaud, F. Farcas, B. Fayolle, L. Audouin, et J. Verdu, « Hydroperoxide titration by DSC in thermally oxidized polypropylene », *Polym. Test.*, vol. 25, n° 6, p. 829-838, sept. 2006, doi: 10.1016/j.polymertesting.2006.04.010.

- [98] Y. Ouldmétidji, L. Gonon, S. Commereuc, et V. Verney, « A differential scanning calorimetry method to study polymer photoperoxidation », *Polym. Test.*, vol. 20, n° 7, p. 765-768, 2001, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00024-1.
- [99] C. D. Wagner, R. H. Smith, et E. D. Peters, « Evaluation of Modified Iodometric Method », *Anal. Chem.*, vol. 19, n° 12, p. 976-979, déc. 1947, doi: 10.1021/ac60012a010.
- [100] V. R. Kokatnur et M. Jelling, « Iodometric Determination of Peroxygen in Organic Compounds », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, n° 5, p. 1432-1433, mai 1941, doi: 10.1021/ja01850a082.
- [101] R. D. Mair et A. J. Graupner, « Determination of Organic Peroxides by Iodine Liberation Procedures. », *Anal. Chem.*, vol. 36, n° 1, p. 194-204, janv. 1964, doi: 10.1021/ac60207a061.
- [102] D. K. Banerjee et C. C. Budke, « Spectrophotometric Determination of Traces of Peroxides in Organic Solvents. », *Anal. Chem.*, vol. 36, n° 4, p. 792-796, avr. 1964, doi: 10.1021/ac60210a027.
- [103] J. Mallégol, D. J. Carlsson, et L. Deschênes, « A comparison of phenolic antioxidant performance in HDPE at 32–80°C », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 73, n° 2, p. 259-267, janv. 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00086-6.
- [104] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, et J. Verdu, « Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, n° 2, p. 231-238, févr. 2007, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.11.012.
- [105] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, et S. Karlsson, « Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, n° 1, p. 127-138, janv. 1999, doi: 10.1016/S0141-3910(98)00082-2.
- [106] A. F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, et B. Fayolle, « Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 149, p. 78-84, mars 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.021.
- [107] M. Laridjani et P. Leboucher, « The Structural Dilemma of Bulk Polyethylene: An Intermediary Structure », *PLoS ONE*, vol. 4, n° 7, p. e6228, juill. 2009, doi: 10.1371/journal.pone.0006228.
- [108] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, M.-C. Lin, et H.-L. Chen, « SAXS/DSC Analysis of the Lamellar Thickness Distribution on a SSA Thermally Fractionated Model Polyethylene: SAXS/DSC Analysis of the Lamellar Thickness Distribution on a SSA Thermally ... », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 212, n° 18, p. 2009-2016, sept. 2011, doi: 10.1002/macp.201100240.
- [109] A. J. Müller, A. T. Lorenzo, et M. L. Arnal, « Recent Advances and Applications of “Successive Self-Nucleation and Annealing” (SSA) High Speed Thermal Fractionation », *Macromol. Symp.*, vol. 277, n° 1, p. 207-214, févr. 2009, doi: 10.1002/masy.200950325.
- [110] M. L. Arnal et al., « Applications of Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization », p. 20, 2000.
- [111] C. J. Pérez, N. Villarreal, J. M. Pastor, M. D. Failla, E. M. Vallés, et J. M. Carella, « The use of SSA fractionation to detect changes in the molecular structure of model ethylene–butene copolymers modified by peroxide crosslinking », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, n° 10, p. 1639-1645, oct. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.002.
- [112] M. D. Cruz, « Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP », Université Paris-Est, 2015.
- [113] J. Tireau, « Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [114] A. J. Müller, R. M. Michell, R. A. Pérez, et A. T. Lorenzo, « Successive Self-nucleation and Annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications », *Eur. Polym. J.*, vol. 65, p. 132-154, avr. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.015.
- [115] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, J.-L. Gardette, et S. Therias, « Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables

- applications », Polym. Degrad. Stab., vol. 127, p. 79-87, mai 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.020.
- [116] E. Linde, L. Verardi, D. Fabiani, et U. W. Gedde, « Dielectric spectroscopy as a condition monitoring technique for cable insulation based on crosslinked polyethylene », Polym. Test., vol. 44, p. 135-142, juill. 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.04.004.
- [117] E. Linde, L. Verardi, P. Pourmand, D. Fabiani, et U. W. Gedde, « Non-destructive condition monitoring of aged ethylene-propylene copolymer cable insulation samples using dielectric spectroscopy and NMR spectroscopy », Polym. Test., vol. 46, p. 72-78, sept. 2015, doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.07.002.
- [118] A. Thilagam, K. Kaplun, J. Li, et A. R. Gerson, « Interaction of gibbsite with oleic acid: Surface energetics and modelling », Int. J. Miner. Process., vol. 104-105, p. 24-30, mars 2012, doi: 10.1016/j.minpro.2011.11.013.
- [119] J. Colombani, A. Sidi, J.-F. Larché, C. Taviot-Gueho, et A. Rivaton, « Thermooxidative degradation of crosslinked EVA/EPDM copolymers: Impact of Aluminium TriHydrate (ATH) filler incorporation », Polym. Degrad. Stab., vol. 153, p. 130-144, juill. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.005.
- [120] B. K. Gan, I. C. Madsen, et J. G. Hockridge, « In situ X-ray diffraction of the transformation of gibbsite to α -alumina through calcination: effect of particle size and heating rate », J. Appl. Crystallogr., vol. 42, n° 4, p. 697-705, août 2009, doi: 10.1107/S0021889809021232.
- [121] T. Sato, « Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas », Thermochim. Acta, vol. 88, n° 1, p. 69-84, juin 1985, doi: 10.1016/0040-6031(85)85415-0.
- [122] G. Paglia et al., « Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, γ' -Alumina », Chem. Mater., vol. 16, n° 2, p. 220-236, janv. 2004, doi: 10.1021/cm034917j.
- [123] H. Azizi, J. Barzin, et J. Morshedian, « Silane crosslinking of polyethylene: the effects of EVA, ATH and Sb₂O₃ on properties of the production in continuous grafting of LDPE », Express Polym. Lett., vol. 1, n° 6, p. 378-384, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.53.
- [124] A. ur R. Shah et al., « Effect of concentration of ATH on mechanical properties of polypropylene/aluminium trihydrate (PP/ATH) composite », Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 24, p. s81-s89, juill. 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63292-1.
- [125] M. A. Cárdenas et al., « Mechanical and fire retardant properties of EVA/clay/ATH nanocomposites – Effect of particle size and surface treatment of ATH filler », Polym. Degrad. Stab., vol. 93, n° 11, p. 2032-2037, nov. 2008, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.015.
- [126] A. Perthué et al., « Impact of particle size in PE/ATH composites: The relationship between the interphase and water uptake », Prog. Org. Coat., vol. 114, p. 145-153, janv. 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.10.001.
- [127] P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, et N. D. Albérola, « Conséquences de l'agrégation et de la percolation de charges sur le comportement viscoélastique de nanocomposites », Comptes Rendus Mécanique, vol. 333, n° 2, p. 155-161, févr. 2005, doi: 10.1016/j.crme.2004.10.008.
- [128] A. P. Philipse et A. Vrij, « Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres », J. Colloid Interface Sci., vol. 128, n° 1, p. 121-136, mars 1989, doi: 10.1016/0021-9797(89)90391-3.
- [129] U. Hippi, J. Mattila, M. Korhonen, et J. Seppälä, « Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes », Polymer, vol. 44, n° 4, p. 1193-1201, févr. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00856-X.

- [130] J.-F. Larché, G. Gallot, L. Boudiaf-Lomri, C. Poulard, I. Duemmler, et M. Meyer, « Evidence of surface accumulation of fillers during the photo-oxidation of flame retardant ATH filled EVA used for cable applications », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 103, p. 63-68, mai 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.008.
- [131] S.-T. Bee, A. Hassan, C. Ratnam, T.-T. Tee, et L. T. Sin, « Effects of irradiation on the mechanical, electrical, and flammability properties of (low-density polyethylene)/(ethylene-[vinyl acetate] copolymer) blends containing alumina trihydrate », *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 20, n° 2, p. 91-98, juin 2014, doi: 10.1002/vnl.21340.
- [132] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J. Fournier, et I. Stevenson-Royaud, « Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, n° 6, p. 1029-1038, juin 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.008.
- [133] A. De Almeida, « Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH », Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2014.
- [134] A. Sidi, J. Colombani, J.-F. Larché, et A. Rivaton, « Multiscale analysis of the radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 142, p. 14-22, janv. 2018, doi: 10.1016/j.radphyschem.2017.04.007.
- [135] A. Shabani, « Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargées d'ATH: mise au point de relations structure/propriétés », Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2013.
- [136] P. Pubellier, « Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère », Université Paris-Est, 2017.

Chapitre II : Matériaux et méthodes

Sommaire :

1. Introduction.....	89
2. Matériaux	89
2.1. Mise en forme	89
3. Conditions de vieillissement	90
3.1. Vieillissement radiochimique pure	90
3.2. Vieillissement thermique pur.....	91
3.3. Vieillissement radio-thermique	92
4. Techniques de caractérisation physico-chimique	92
4.1. Echelle moléculaire	92
4.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	93
4.1.2. Traitement de dérivation chimique	96
4.1.3. Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC) – dosage des hydroperoxydes....	98
4.1.4. Analyse gravimétrique (ATG)	99
4.2. Echelle macromoléculaire	102
4.2.1. Gonflement à l'équilibre	102
4.2.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	103
4.2.3. Rhéologie a l'état fondu	105
4.2.4. Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)	106
4.2.5. Diffusion des rayons X.....	110
4.2.6. Mesures de densité	112
4.3. Echelle macroscopique	113
4.3.1. Traction uniaxial	114
4.3.2. Micro-indentation.....	114
4.3.3. Mesures diélectriques.....	117

1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux de l'étude étudiés, les conditions d'exposition aux vieillissements auxquels ils ont été soumis et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour le suivi du vieillissement des matériaux aux différentes échelles (moléculaire, macroscopique et macromoléculaire). A la suite de quoi, sera présenté la caractérisation physico-chimique et mécanique initiale des trois formulations étudiées.

2. Matériaux

Les matériaux étudiés dans le projet sont des polymères constitués d'une matrice en polyéthylène réticulé silane qui ont une formulation proche des isolants utilisés dans la fabrication de câbles électriques utilisés dans les centrales nucléaires. Des charges, trihydrates d'aluminium (ATH), ont été incorporées à la matrice polymère afin d'améliorer les propriétés mécaniques et également pour leurs propriétés retardatrices de flamme. Trois formulations ont été choisies pour cette étude :

- Un polyéthylène réticulé silane sans additifs noté « Mod 1 ».
- Un polyéthylène réticulé silane chargé de 25 phr d'ATH noté « Mod 5 ».
- Un polyéthylène réticulé silane chargé de 50 phr d'ATH noté « Mod 6 ».

Ces matériaux dit « modèle » ont été fournis par le fabricant de câbles NEXANS.

2.1. Mise en forme

Les échantillons obtenus par extrusion, ont été mis en œuvre par NEXANS. Un polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) à qui un organosilane de type VTMS (vinyltriméthoxysilane) greffé au préalable a été extrudé. Du dicumyl peroxyde (DCP) est utilisé comme amorceur de la réaction de greffage. Les films extrudés ont ensuite été immergés dans de l'eau à 65 °C pendant 48 heures afin de réticuler le matériau [1]. En effet, en présence d'eau, les groupements Alcoxy de l'organosilane s'hydrolysent en groupements Silanols (Si-OH) puis ces derniers condensent entre eux pour former des ponts Siloxanes (Si-O-Si) qui représentent les nœuds de réticulation de notre matrice polymère.

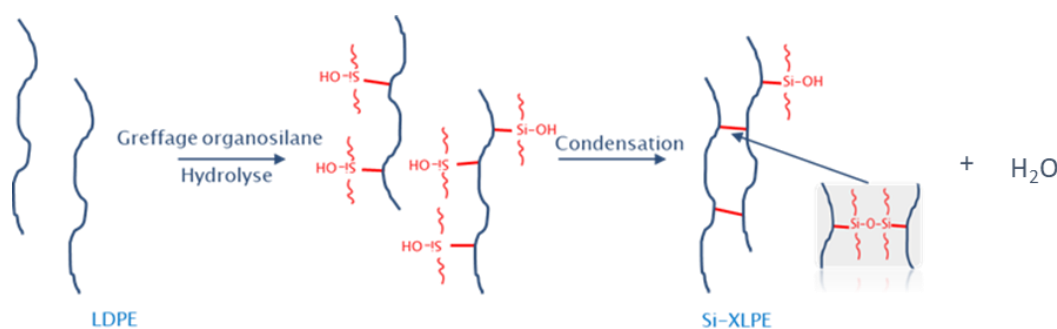


Figure 54. Schéma représentatif de la réticulation du LLDPE par voie silane.

Les films obtenus sont de 500 μm d'épaisseur environ.

3. Conditions de vieillissement

Dans ce chapitre sont détaillées les conditions d'exposition aux vieillissement radiochimique, thermique et radio-thermique.

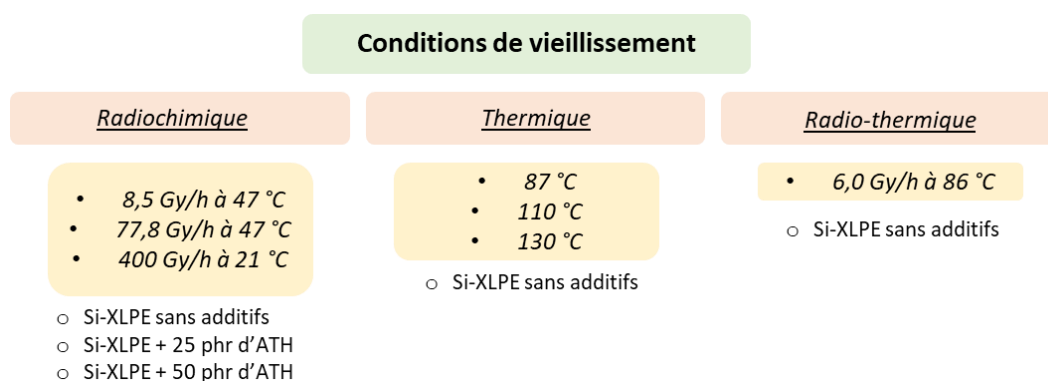


Figure 55. Récapitulatif des conditions de vieillissement.

3.1. Vieillissement radiochimique pur

Le vieillissement radiochimique a été effectué dans les installations Panoza et Roza (enceintes thermostatées) de UJV, un partenaire du projet en République Tchèque, avec une source de rayonnement gamma de ^{60}Co à différentes températures. Les conditions d'exposition sont résumées dans le tableau 2:

Débit de dose (Gy/h)	Température d'exposition (°C)	Durée max d'exposition (h)	Dose max reçue (kGy)
8,5	47	12800	109
77,8	47	3830	298
400	21	668	269

Tableau 2. Conditions du vieillissement radiochimique.

La Figure 56 montre comment les échantillons ont été rangés dans la chambre d'irradiation Panoza chez UJV. Il est à noter que les échantillons n'ont pas été séparés par formulation.



Figure 56. Arrangement des échantillons dans la chambre d'irradiation [2].

3.2. Vieillissement thermique pur

Le vieillissement thermique a été effectué au laboratoire PIMM. Il a été réalisé sous air dans des étuves ventilées à 87 °C. La durée totale de ce vieillissement est de 48 mois, avec cinq prélèvements au total ; tous les 4,8 mois. Il est à noter que les temps de prélèvement ont été fixés par le projet européen.

Les échantillons ont été placés dans des boîtes en aluminium percées, séparés par des feuilles de téflon percées également. Chaque boîte contient les échantillons d'une même formulation et d'une même forme comme le montre la Figure 57 :

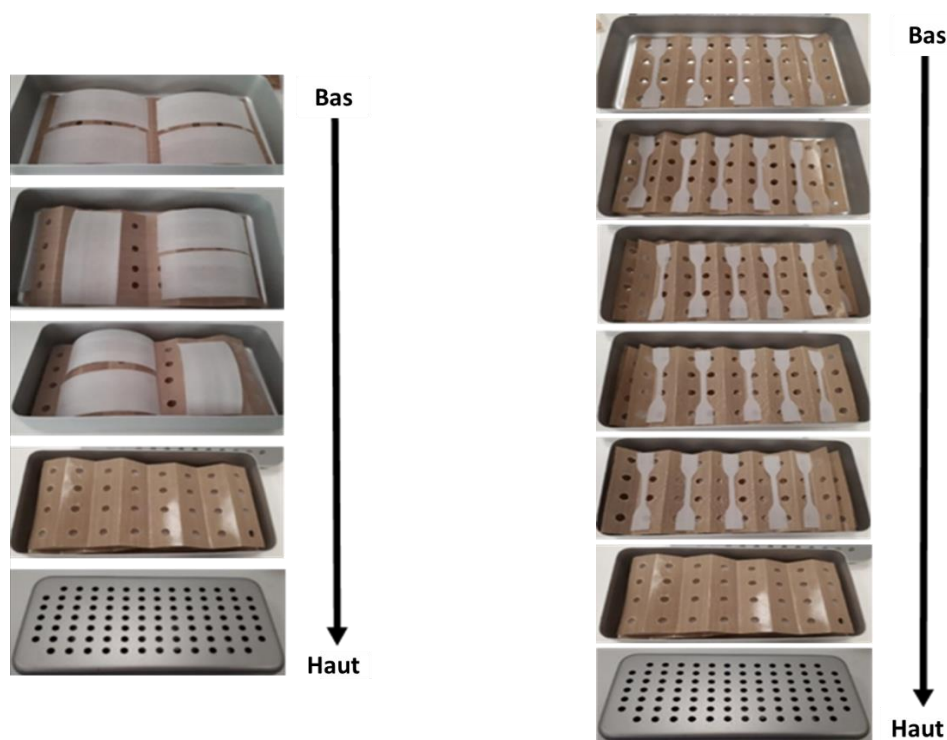


Figure 57. Arrangement des matériaux dans une étuve de vieillissement thermique [2]

3.3. Vieillissement radio-thermique

Le vieillissement qui combine vieillissement radiochimique et thermique a été effectué chez le partenaire UJV. Les échantillons ont été irradiés à un débit de dose de 6,0 Gy/h placé dans un anneau d'irradiation (Thermobox) dont la température a été fixée à 86 °C pendant 13176 heures avec une dose maximale d'environ 112 kGy.

4. Techniques de caractérisation physico-chimique

Plusieurs techniques de caractérisation complémentaires ont été utilisées pour mettre en évidence et élucider les conséquences du vieillissement radiochimique, thermique et radio-thermique aux différentes échelles structurales. Les différentes techniques utilisées seront décrites dans cette partie.

4.1. Echelle moléculaire

Des techniques de caractérisation ont été employées dans le but d'identifier les changements de la composition chimique des matériaux durant leur vieillissement. La spectrométrie FTIR couplée à un traitement de dérivation chimique à l'ammoniac a été utilisé

pour identifier et quantifier les produits d'oxydation, la calorimétrie différentielle à Balayage (DSC) quant à elle a été réalisée pour titrer les hydroperoxydes et les analyses gravimétriques (ATG) ont été effectuées pour identifier et quantifier les additifs tels que les charges.

4.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR a été utilisée d'une part pour mettre en évidence les principales modifications de la structure moléculaire des polymères provoquées par le vieillissement. D'autre part, pour suivre la cinétique d'oxydation. Les trois formulations étudiées ont été analysées par spectrométrie FTIR.

Le principe de cette technique est d'effectuer une analyse qualitative et quantitative de la structure moléculaire du polymère à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Elle est basée sur l'interaction du rayonnement infrarouge et la matière.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés de 4000 à 400 cm^{-1} avec un spectromètre FTIR Frontier de Perkin Elmer. Après avoir fait la moyenne des 16 balayages obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les résultats sont ensuite analysés avec le logiciel Spectrum.

La spectrométrie FTIR peut être utilisée sous deux modes ; le mode ATR et le mode transmission.

4.1.1.1. Mode transmission sur film mince

La spectrométrie FTIR en mode transmission permet non seulement d'identifier mais également de quantifier les fonctions chimiques d'intérêt car cette technique permet d'analyser toute l'épaisseur de l'échantillon. En effet, l'échantillon est placé sur le trajet du faisceau infrarouge de façon à ce que le faisceau traverse toute l'épaisseur de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur des films minces entre 10 et 50 μm d'épaisseurs avant et après vieillissement afin de mettre en évidence les modifications de la structure. La concentration en groupements fonctionnels est reliée à l'absorbance des bande IR par la loi de Beer-Lambert :

$$C = \frac{A}{l \times \epsilon} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec C, la concentration de l'espèce chimique d'intérêt en mol/L, A est la densité optique de la bande d'absorption infrarouge (sans dimension), l est l'épaisseur du film analysé en cm et ϵ est le coefficient d'extinction molaire pour les groupements fonctionnels correspondant en L/mol.cm.

4.1.1.2. Mode réflexion totale atténuée (ATR) sur matériaux chargés

La spectrométrie FTIR en mode ATR convient aux échantillons épais (dont l'épaisseur ne peut pas être réduite) et chargé. L'FTIR en ATR a été principalement utilisée pour suivre l'évolution des bandes infrarouge qui ont tendance à saturer en mode transmission soit à cause de la présence des charges (Si-XLPE chargé de 25 et 50 phr d'ATH) ou bien à cause de l'épaisseur des films (trop importante). Les films de 500 μm sont trop épais pour être analysés en mode transmission. En ce qui concerne les échantillons vieillis radiochimiquement, leurs épaisseurs ont été réduites par polissage. L'homogénéité de l'oxydation dans l'épaisseur a été vérifiée. Cependant, les échantillons vieillis thermiquement et radio-thermiquement ont présenté un profil d'oxydation (l'oxydation est plus importante aux extrémités des échantillons). Réduire leurs épaisseurs n'est donc pas permis. C'est pour cela que les analyses en ATR ont été privilégiées.

La surface à analyser est déposée sur le cristal transparent de l'ATR (en diamant/ ZnSe). Le faisceau IR traverse le cristal puis subit une réflexion. Le faisceau réfléchi est dirigé vers le détecteur. Durant cette réflexion une onde évanescente va pénétrer dans l'échantillon à une profondeur comprise entre 0,2 μm et 1,3 μm [3].

La Figure 58 présente les spectres FTIR obtenus en mode transmission (a) et ATR (b) des trois matériaux de l'étude (XLPE silane chargé de 0 phr, 25 phr et 50 phr d'ATH) avant vieillissement.

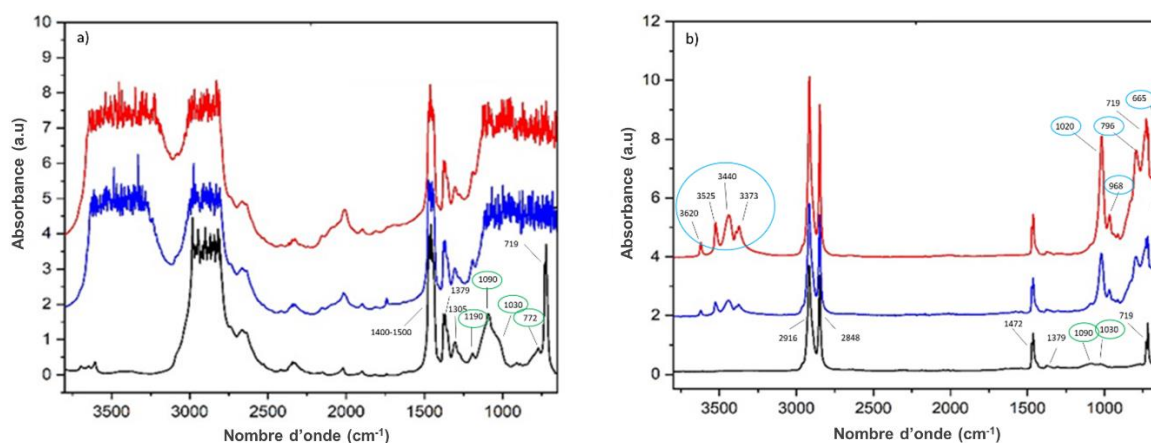


Figure 58. Spectre FTIR en mode transmission (a) et ATH (b) de XLPE silane sans additifs (noir), XLPE silane chargé de 25 phr d'ATH (bleue) et XLPE silane chargé de 50 phr d'ATH (rouge).

Le Tableau 3 présente le récapitulatif du nombre d'onde et des attributions des principales liaisons chimiques qui constituent les matériaux modèles 1, 5 et 6 avant exposition au vieillissement. En noir sont présentés les pics

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Références
719	-(CH ₂) _n - (n ≥ 4)	[4], [5]
500-900	OH stretching (Al(OH) ₃)	[7], [8]
1000		
770-800	Si-C	[4], [6]
1000-1030	Si-O-Si	[4]–[6]
1130-1180		
1090	Si-OC	[4]–[6]
1190		
1305	C-CH ₃	[4], [6]
1379	CH ₃	[4]–[6]
1472	CH ₂	[4]–[6]
2848	C-H	[4]–[6]
2916		
3370	OH stretching (Al(OH) ₃)	[7], [8]
3440		
3525		
3620		

Tableau 3. Principales bandes d'absorption IR des matériaux étudiés et leurs attributions.

L'oxydation du polyéthylène réticulé silane a conduit à l'apparition de produits d'oxydation de type carbonyles (acides, esters, cétones aldéhydes...) et hydroxyles (alcools, hydroperoxides, acides...). Deux principales modifications des spectres IR peuvent être observées (Figure 59). Apparition d'un pic Entre 1500 cm⁻¹ et 1900 cm⁻¹ qui correspond à la zone spectrale des carbonyles et un pic entre 3100 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹ qui est attribué aux espèces hydroxyles.

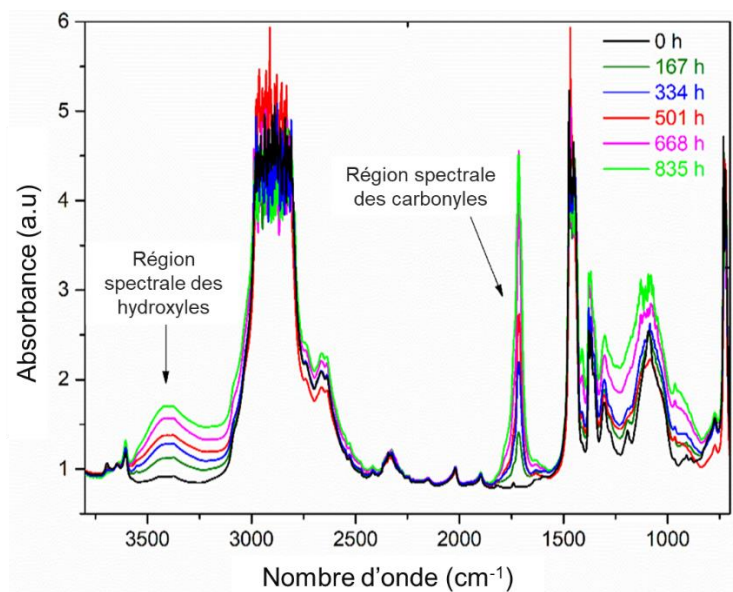


Figure 59. Spectres IR du Si-XPLE sans additifs obtenus en mode transmission pendant un vieillissement radiochimique à 400 Gy/h à 21 °C.

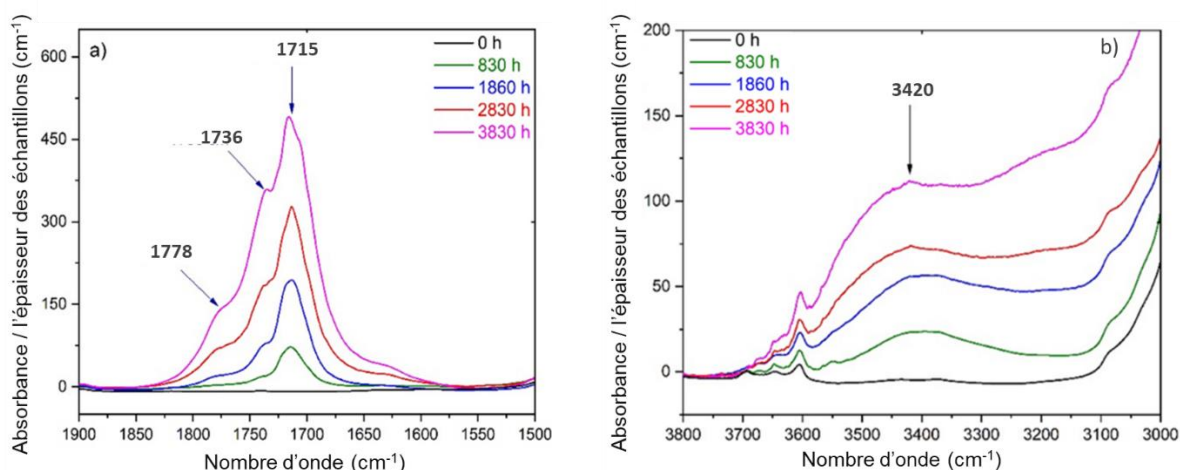


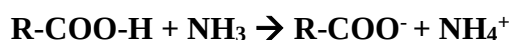
Figure 60. Spectre FTIR de la zone spectrale des carbonyles et des hydroxydes d'un XLPE silane vieilli à 77,8 Gy/h à 47 °C.

Le pic des carbonyles est constitué de plusieurs espèces carbonyles. Pour identifier et quantifier ces espèces plus rigoureusement, la spectroscopie FTIR a été couplée à une méthode de dérivation chimique.

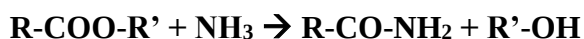
4.1.2. Traitement de dérivation chimique

Dans notre étude, nous avons utilisé la dérivation chimique au gaz ammoniac (NH_3). Les échantillons vieillis ont été soumis à une atmosphère saturée en ammoniac. Dans un dessiccateur, les échantillons de quelques dizaines de micron d'épaisseur ont été placés sur une plaque en céramique sur une solution réactive constituée d'un mélange équimolaire de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) et de soude (NaOH) pendant une semaine environ. L'ammoniac qui se dégage de la solution réagit avec :

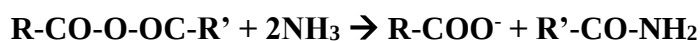
- Les acides carbonyliques et les transforme en carboxylate d'ammonium :



- Les esters et les anhydrides en les transformant en amides primaires :



- Les anhydrides et les transforme en carboxylates et en amides primaires :



Les échantillons traités avec le gaz NH_3 ont été analysés par spectroscopie FTIR. Des résultats sont présentés dans la figure suivante.

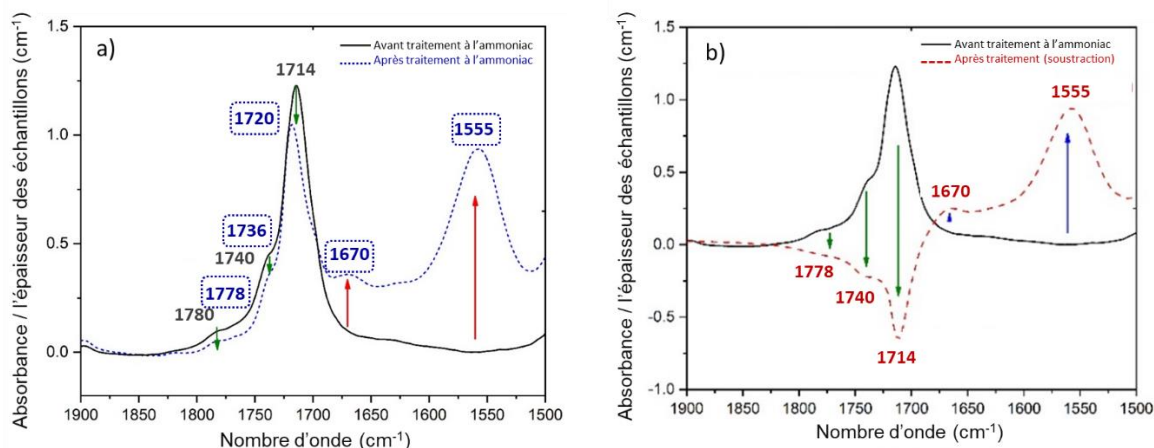


Figure 61. a) Spectres FTIR avant et après traitement NH_3 d'un XLPE silane vieillis radiochimiquement à 77.8 Gy/h à 47 °C. b) Spectres FTIR avant traitement NH_3 et spectre résultant de la soustraction du spectre après traitement NH_3 à celui obtenu avant traitement).

La figure 61 a) montre les spectres IR avant et après traitement NH_3 . On peut voir :

- Diminution de l'intensité des bandes associées aux acides carboxyliques à 1714 cm^{-1} , aux esters à 1740 cm^{-1} et aux anhydrides à 1780 cm^{-1} .
- Formation de nouveaux pics : amides (1670 cm^{-1}) et carboxylates (1555 cm^{-1})
- Produits carbonylés qui n'ont pas réagi avec NH_3 : esters cycliques (lactones, centrés à environ 1778 cm^{-1}), aldéhydes (1736 cm^{-1}), et cétones (1720 cm^{-1})

Le spectre avant traitement a été soustrait de celui obtenu après traitement (Figure 61 b)) dans le but de mettre en évidence les produits carbonyles consommés pour calculer leur concentration. En effet, la loi de Beer-Lambert (Eq.4) a été utilisée pour quantifier avec précision les produits d'oxydation formés pendant le vieillissement.

Le tableau 4 regroupe les principaux produits d'oxydation formés pendant le vieillissement radiochimique pur du polyéthylène réticulé silane ainsi que les coefficients d'extinction molaires trouvés dans la littérature, utilisés pour calculer les concentrations de ces produits de dégradation.

Produits d'oxydation	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\epsilon\text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}$
Hydroxyles	3420	70
Anhydrides	1778	730
γ -Lactones	1773	720
Esters	1740	590

Aldéhydes	1736	270
Cétones	1720	300
Acides carboxyliques	1714	680

Tableau 4. Nombre d'ondes (ν) et coefficients d'extinction molaire (ε) des principaux produits d'oxydation dans le Si-XLPE [9]–[17].

4.1.3. Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC) – dosage des hydroperoxydes

La calorimétrie différentielle à Balayage est une technique d'analyse thermique très importante dans l'étude des matériaux polymères. Elle donne accès à des paramètres clés tel que la température de fusion, la cristallinité, la température de transition vitreuse... Le principe de cette méthode est la mesure des différents flux de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence au cours d'une variation de température. Elle permet donc de déterminer les transitions physiques et chimiques qui impliquent un échange thermique.

Un calorimètre DSC Q1000 de chez TA instruments a été utilisé sous azote pur pour les mesures. L'appareil a été calibré au préalable avec une référence Indium. Un échantillon de quelques mg (de 5 à 10 mg) enfermé dans une capsule en aluminium est analysé avec une rampe à 10 °C/min entre -50 et 250 °C sous un flux d'azote pur de 50 mL/min. Les résultats ont été analysés avec le logiciel TA Universal Analysis.

Cette analyse permet de titrer les hydroperoxydes (POOH) qui se forment et s'accumulent durant le vieillissement puis se décomposent thermiquement. Leur décomposition se caractérise par l'apparition d'un pic exothermique sur le thermogramme. La Figure 62 présente les thermogrammes du Mod 6 avant et après vieillissement à 400 Gy/h à 21 °C. La formation et l'accumulation des hydroperoxydes est représentée par l'apparition et le grossissement du pic exothermique entre 130 et 230 °C.

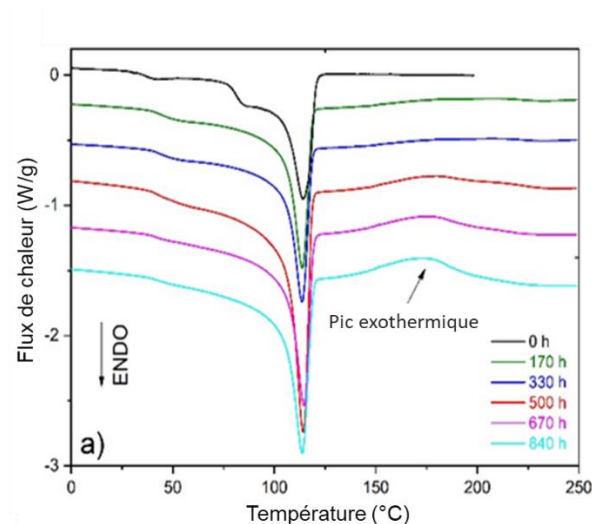


Figure 62. thermogramme DSC du Mod 6 au cours d'un vieillissement à 400 Gy/h à 21 °C.

La concentration des hydroperoxides peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$[\text{POOH}] = \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{theorique}}} \quad (\text{Eq.5})$$

ΔH_{POOH} est l'aire sous le pic exothermique entre 130 et 230 °C et $\Delta H_{\text{theorique}}$ est la valeur théorique de l'enthalpie de décomposition des hydroperoxides, qui peut être calculée à partir des concepts théoriques classiques de la thermochimie ou déterminée expérimentalement à partir de composés modèles de POOH ($\Delta H_{\text{theorique}} = 291 \text{ kJ/mol}$ [18]).

En ce qui concerne les matériaux chargés d'ATH, la concentration des hydroperoxydes est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$[\text{POOH}] = \frac{1}{1-X_{\text{ATH}}} \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{theory}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Le dénominateur ($1-X_{\text{ATH}}$) est introduit pour calculer la concentration des POOH dans 100% de la matrice polymère Si-XLPE. X_{ATH} est la fraction massique des charges ATH dont les valeurs sont présentées dans le tableau 5.

4.1.4. Analyse gravimétrique (ATG)

L'analyse gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui donne accès aux variations de masses des différents composants d'un polymère et à l'énergie d'activation apparente du processus de dégradation globale. Elle est utilisée pour identifier et quantifier des additifs tel que les adjuvants, les plastifiants, les charges ...

Le principe de cette technique est de mesurer la variation de la masse d'un échantillon pendant une montée en température en fonction du temps. La variation de masse est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta m (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{Eq.7})$$

m_i et m_f sont respectivement les masses avant et après traitement thermique.

Cette technique a été utilisée pour vérifier la fraction massique des charges ATH incorporées. Quelques mg (entre 5 et 10 mg) de chaque matériau ont été soumis à une rampe de température entre 30°C et 650°C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹ sous un flux d'azote de 50 mL.min⁻¹ dans le four d'un thermogravimètre TA Instruments TGA Q500. Pour chaque matériau, cette expérience a été répétée trois fois pour évaluer la mesure de l'erreur.

Les thermogrammes ATG des matériaux étudiés avant vieillissement sont reportés sur la Figure 63. Pour chaque matériau, la dérivée du pourcentage massique par rapport à la température permet de mieux visualiser les différentes étapes de dégradation et de déterminer les températures moyennes auxquelles la vitesse de dégradation est maximale.

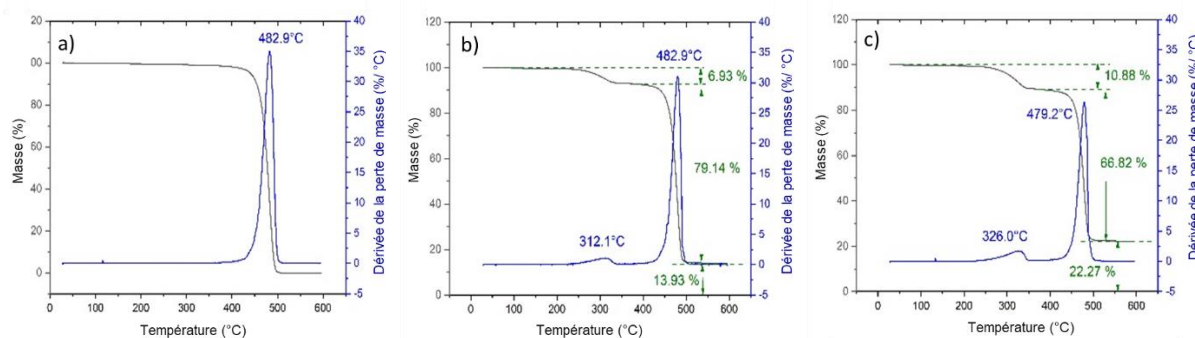


Figure 63. Thermogrammes ATG des matériaux de l'étude à l'état initial

Pour le Si-XLPE sans aucun additif (i.e. pour Mod1), il y a une seule étape de dégradation correspondant à la pyrolyse du polymère, dont le taux maximum est situé à environ 483 °C. Dans le cas du Si-XLPE chargé (i.e. pour Mod5 et Mod6), en revanche, une seconde étape de dégradation est observée autour de 310-320 °C, qui est attribuée à la déshydratation des charges ATH.

Selon la littérature [19], la déshydratation des charges d'hydrate d'alumine est une réaction complexe impliquant plusieurs étapes. Les charges complètement hydratées, dont la formule chimique est généralement écrite $\text{Al}(\text{OH})_3$, peuvent également être représentées par l'hydrate $[\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}]$. Les charges d'ATH commencent à se dissocier en Al_2O_3 et H_2O à partir de 80 °C, donnant d'abord l'hydrate $[\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}]$. Puis la réaction continue progressivement en augmentant la température. A 900 °C, les charges contiennent encore quelques millièmes de pourcentage d'eau qu'elles ne perdent qu'à 1200 °C pour donner

finalement Al_2O_3 . De plus, tant que la température n'est pas très élevée (typiquement, pour $T < 1000^\circ\text{C}$), la réaction est considérée comme réversible.

Dans notre cas, les charges d'ATH ayant vraisemblablement subi un début de déshydratation et une réhydratation partielle au cours des différentes étapes de transformation des films, mélange entre 100 et 150 °C, moulage par extrusion entre 150 et 180 °C, réticulation dans l'eau à 65 °C pendant 48h, etc., leur état d'hydratation réel dans la matrice Si-XLPE est mal connu. Dans une première approche, on notera $[\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}]$, avec $2 < n < 3$.

Le thermogramme TGA de la Figure 63 est composé de trois plateaux, chacun permettant de déterminer tour à tour la fraction massique correspondante des charges presque totalement séchées (dernier plateau), de l'eau (écart entre le premier et le deuxième plateau) et de la matrice Si-XLPE (écart entre le deuxième et le troisième plateau). La fraction massique des charges ATH peut être simplement déduite par la somme des deux premières fractions massiques.

En outre, rappelons que la fraction massique d'eau dans l'hydrate $[\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}]$ est donnée par :

$$X_{\text{eau}} = \frac{18n}{102+18n} \quad (\text{Eq.8})$$

On obtient :

$$n = \frac{5,66 X_{\text{eau}}}{1-X_{\text{eau}}} \quad (\text{Eq.9})$$

Ainsi, la fraction massique d'eau dans les charges complètement hydratées, pour lesquelles $n = 3$, est $X_{\text{eau}} = 28,6\%$. A partir des résultats expérimentaux rapportés dans le tableau 5, on peut déterminer que la fraction massique d'eau dans les charges d'ATH dans les Mod5 (Si-XLPE + 25 phr d'ATH) et Mod6 (Si-XLPE + 50 phr d'ATH) est $X_{\text{eau}} = (33,0 \pm 0,2) \%$. Enfin, on peut déduire que cette dernière quantité correspond à un hydrate avec $n = 2.79 \pm 0.03$.

Matériaux	Fraction massique des charges X_{ATH} (%)			Fraction massique de la matrice $X_{\text{Si-XLPE}}$ (%)
	Al_2O_3	H_2O	$\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$	
Mod1	0	0	0	100
Mod5	13.93	6.93	20.86	79.14
Mod6	22.27	10.88	33.15	66.82

Tableau 5. Fraction massique des charges d'ATH et de la matrice Si-XLPE dans les matériaux étudiés, mesurée par analyse thermogravimétrique dans l'azote.

4.2. Echelle macromoléculaire

Les conséquences du vieillissement à l'échelle macromoléculaire du matériau ont également été suivies. Pour cela, des techniques telle que le gonflement à l'équilibre et la rhéologie, ont été utilisées pour étudier le phénomène de réticulation et/ou de coupures de chaîne lors de l'oxydation. La DSC et la diffraction des rayons X ont été utilisées quant à elles pour le suivi des modifications de la microstructure.

4.2.1. Gonflement à l'équilibre

Des échantillons de films ont été gonflés avec un bon solvant afin de déterminer leur taux de gonflement et de déduire la concentration des chaînes élastiquement actives dans le réseau macromoléculaire. En effet, le gonflement du matériau est provoqué par le solvant qui s'intercale dans le volume libre des chaînes macromoléculaires.

Un échantillon ayant une masse initiale m_i d'environ 40 mg a été introduit dans du p-xylène préalablement chauffé à 130 °C [20] sous reflux pendant 24 heures jusqu'à atteindre sa masse d'équilibre m_s après gonflement complet. Pour obtenir la masse du gel gonflé m_s , l'échantillon a été retiré du solvant, puis a été pesé après avoir essuyé l'excès de solvant rapidement. Cet échantillon a ensuite été séché sous vide à 80 °C pendant 48 heures afin de déterminer la masse de gel m_d . Le taux de gonflement Q a été calculé comme suit :

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{solvant}}} \times \frac{(m_s - m_i)}{m_i} \quad (\text{Eq.10})$$

Où $\rho_{\text{polymère}}$ et ρ_{solvant} sont les densités respectives du Si-XLPE sans aditifs ($\rho_{\text{polymère}} = 0,806$) et du p-xylène ($\rho_{\text{solvant}} = 0,761$).

La théorie de Flory-Rhener [21] a ensuite été utilisée pour déterminer la concentration des chaînes élastiquement actives ν entre deux réticulations chimiques consécutives dans le réseau macromoléculaire :

$$\nu = \frac{[\ln(1 - V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2]}{V_{\text{solvant}} \left[V_{r0}^{\frac{1}{3}} - \frac{2V_{r0}}{f} \right]} \quad (\text{Eq.11})$$

Où V_{solvant} est le volume molaire du xylène ($V_{\text{solvant}} = 139,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$, χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre le xylène et le Si-XLPE ($\chi = 0,31$ [22]), et V_{r0} est la fraction volumique du polymère dans le réseau macromoléculaire gonflé, dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{(Q-1)\rho_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{solvant}}}} \quad (\text{Eq.12})$$

Pour les matériaux chargés d'ATH, les masses du gel gonflé et du gel m_{sg} et m_{dg} , respectivement, sont calculés à partir des masses m_s et m_d et de la fraction massique des charges ATH comme suit :

$$m_{sg} = \frac{m_s}{1-X_{ATH}} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$m_{dg} = \frac{m_d}{1-X_{ATH}} \quad (\text{Eq. 14})$$

La concentration des chaînes élastiquement active a été déterminé à partir de la théorie de Flory-Rhener modifiée par Kraus [23], [24] :

$$v = -\frac{V_{r0}}{V_{sol}} \cdot \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{\frac{1}{V_r^3} - \frac{2}{V_{r0}^3} - \frac{2V_r}{f}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Avec V_r la fraction volumique du polymère dans le réseau Si-XLPE gonflé et chargé d'ATH.

Enfin, la concentration des coupures de chaînes S est déduit de l'équation quivante :

$$S = v - v_{ini} \quad (\text{Eq. 16})$$

Avec v and v_{ini} les concentrations des chaînes élastiquement actives après et avant le vieillissement.

4.2.2. Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Pour les conditions de vieillissement radio-thermique considérées, les scissions de chaîne se sont avérées très efficaces dans le Si-XLPE. En effet, les échantillons de film ont été presque complètement dissous dans le p-xylène. Les essais de gonflement ont été complété par des mesures de rhéométrie à l'état solide (DMTA). Elle a été utilisé en mode tension pour déterminer le module de stockage E' au niveau du plateau caoutchoutique et vérifier les concentrations de chaînes élastiquement actives déterminées par gonflement.

Les thermogrammes DMTA ont été enregistrés avec un analyseur viscoélastique TA instruments DMA Q800. Des échantillons de films parallélépipédiques d'environ 30,3 mm de long et 6,3 mm de large ont été fixés aux pinces du dispositif pour être analysés entre 25 et 200 °C, avec une vitesse de chauffage de 3 °C.min⁻¹, une fréquence de 1 Hz et une amplitude de déformation de 0,2 % sous azote.

La Figure 64 montre le thermogramme DMTA du Si-XLPE avant son vieillissement radio-thermique. On peut clairement observer que la fusion de la phase cristalline conduit à une diminution soudaine du module de stockage de plus d'une décade autour de 120 °C.

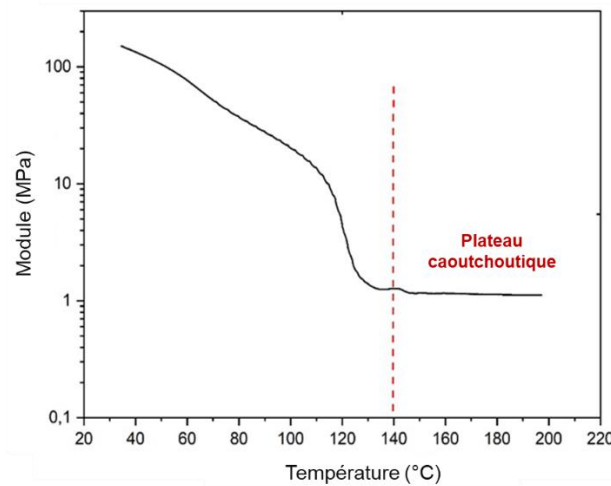


Figure 64. Thermogramme DMTA de l'XLPE silane non vieillis.

La théorie de Flory [25] a été utilisée pour déterminer la concentration totale de chaînes élastiquement actives v_t à partir des valeurs de E' mesurées à 140 °C :

$$E' = 3v_t\rho_{\text{polymère}}RT \quad (\text{Eq.17})$$

Où $\rho_{\text{polymère}}$ est la densité du polymère à 140 °C ($\rho_{\text{polymère}} = 897 \text{ kg/m}^3$, R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ Pa/(m}^3\cdot\text{mol}\cdot\text{K)}$), et T est la température absolue (exprimée en K).

Lorsque le réseau macromoléculaire n'est pas gonflé par un solvant, en plus des liaisons transversales chimiques, on s'attend à ce que E' dépende également d'un deuxième type de liaisons transversales, qui ne sont pas de nature chimique mais physique, à savoir les enchevêtrements. Dans une première approche, v_t peut être écrit comme la somme de deux contributions :

$$v_t = (v + v_e) \quad (\text{Eq.18})$$

Où v_e serait la concentration de chaînes élastiquement actives résultant uniquement d'enchevêtrements dans le réseau macromoléculaire (c'est-à-dire en l'absence totale de liaisons transversales chimiques). La valeur de v_e peut être simplement déduite en comparant les données de rhéométrie et de gonflement.

Pour le Si-XLPE pur, non vieilli, $v_t = 0,14 \pm 0,01 \text{ mol/L}$ et $v = 0,12 \pm 0,02 \text{ mol/L}$, de sorte que : $v_e = 0,03 \pm 0,02 \text{ mol/L}$. En d'autres termes, on a constaté que v_e est très faible et presque du même ordre de grandeur que la dispersion expérimentale de v , c'est-à-dire presque indétectable. On a donc conclu que les enchevêtrements sont trop peu nombreux pour influencer de manière significative la concentration des chaînes élastiquement actives. Par conséquent, les enchevêtrements ont été négligés dans le Si-XLPE et la concentration des chaînes élastiquement

actives ν résultant uniquement des réticulations chimiques a été simplement déduite comme suit :

$$\nu = \frac{E'}{3\rho_{\text{polymère}}RT} \quad (\text{Eq.19})$$

4.2.3. Rhéologie a l'état fondu

Pour certaines conditions de vieillissement radio-thermique considérées, un endommagement très avancé du réseau macromoléculaire a été observé pour des taux de conversion modérés à élevés de la réaction d'oxydation, car les plateaux caoutchoutiques des échantillons de film n'ont pas été détectés par les essais de DMTA. En effet, le polymère est passé directement de l'état semi-cristallin à l'état fondu. Par conséquent, des essais de rhéométrie à l'état fondu ont été réalisés à 140 °C pour déterminer le module de cisaillement G' et ainsi, accéder à la concentration des chaînes élastiquement actives.

Les courbes de balayage de déformation ont été enregistrées avec un analyseur viscoélastique TA Instruments ARES. Des échantillons de film en disque de 25 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur ont été introduits dans une géométrie de plaques parallèles coaxiales pour être analysés à 140 °C avec une fréquence angulaire de 1 rad.s⁻¹ et une amplitude de déformation comprise entre 0,01 et 100 % sous flux d'azote.

La Figure 65 montre un exemple de courbe de balayage de la déformation après 167 h d'exposition radio-thermique dans l'air au débit de dose le plus élevé (400 Gy.h⁻¹ à 21 °C). On peut observer que G' atteint une valeur constante dans le domaine des faibles déformations (typiquement pour < 10 %) où la viscoélasticité linéaire est valable. Cette valeur a donc été choisie pour calculer la concentration de chaînes élastiquement actives avec l'équation (11). Sachant que $E' = 3 G'$, on arrive finalement à :

$$\nu = \frac{G'}{\rho_{\text{polymère}}RT} \quad (\text{Eq.20})$$

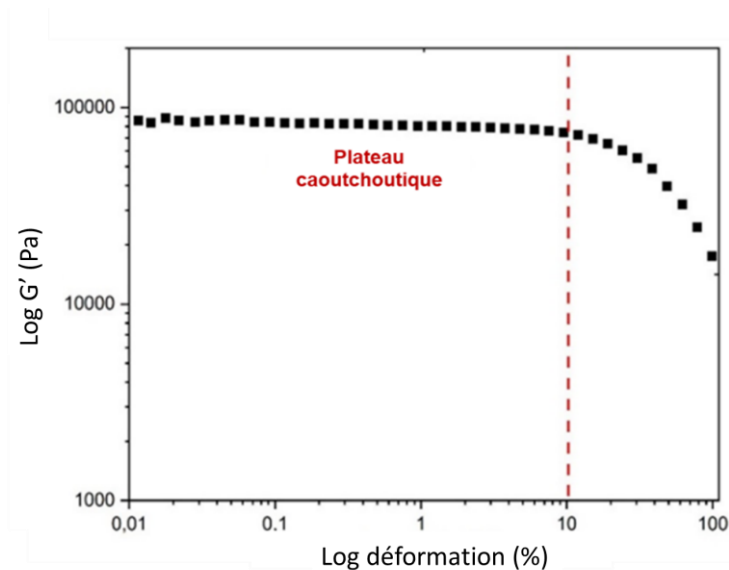


Figure 65. Courbe de déformation par balayage du Si-XLPE après 167 h d'exposition à l'air sous 400 Gy.h⁻¹ à 21 °C.

4.2.4. Calorimétrie différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (détaillé dans la section 4-1-2) permet également d'avoir accès au degré de cristallinité du polymère à partir du pic de fusion qui est le pic endothermique que l'on peut voir sur la Figure 66. Ce pic de fusion s'étend de 50 à 125 °C.

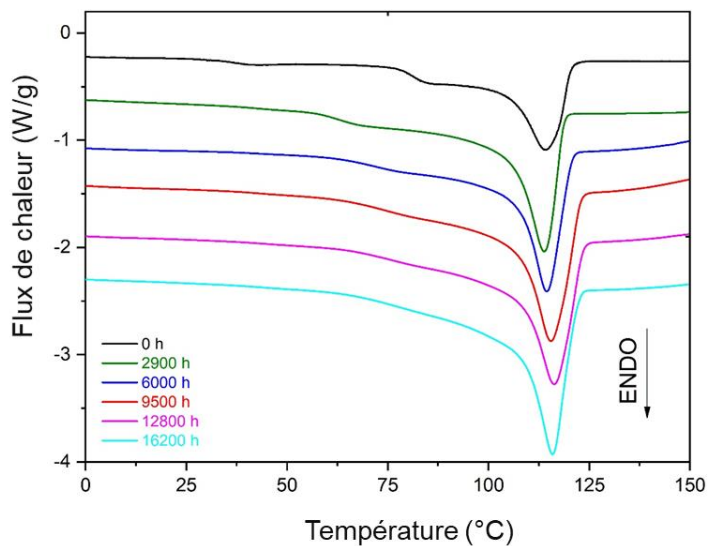


Figure 66. Thermogramme DSC du Si-XLPE avant et après vieillissement à 8,5 Gy/h à 47 °C.

Le taux de cristallinité peut être estimé à partir de l'aire sous le pic endothermique (pic de fusion) en utilisant l'équation suivante :

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}} \quad (\text{Eq.21})$$

Avec ΔH_f , l'aire sous le pic endothermique observé entre 50 et 125 °C et $\Delta H_{f100\%}$ est l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100 % cristallin : $\Delta H_{f100\%} = 292 \text{ J/g}$ [18].

Le taux de cristallinité des matériaux chargés d'ATH est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$X_C = \frac{1}{1-X_{ATH}} \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 22})$$

Avec $(1-X_{ATH})$ la fraction massique des charges ATH (Tableau 5).

Outre le degré de cristallinité du polymère, le pic de fusion peut être également exploité pour estimer l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) en utilisant la relation de Gibbs-Thomson :

$$L_c = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_f} \frac{T_{f0}}{T_{f0} - T_f} \quad (\text{Eq.23})$$

Où σ est l'énergie de surface ($\sigma = 7 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$), ρ_c est la densité de la phase cristalline ($\rho_c = 1000 \text{ kg/m}^3$), T_{f0} est le point de fusion à l'équilibre ($T_{f0} = 415 \text{ K}$) et $\Delta H_{f100\%}$ est l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100 % cristallin ($\Delta H_{f100\%} = 292 \text{ kJ/mol}$).

4.2.4.1. Self nucleation and annealing (SSA)

La SSA "auto-germination et recuit successifs" est une technique qui peut fournir des informations quantitatives et qualitatives sur les distributions de l'épaisseur lamellaire dans les échantillons. Elle permet le fractionnement thermique du pic de fusion en différents pics (Figure 67). Chaque pic représente une population cristalline.

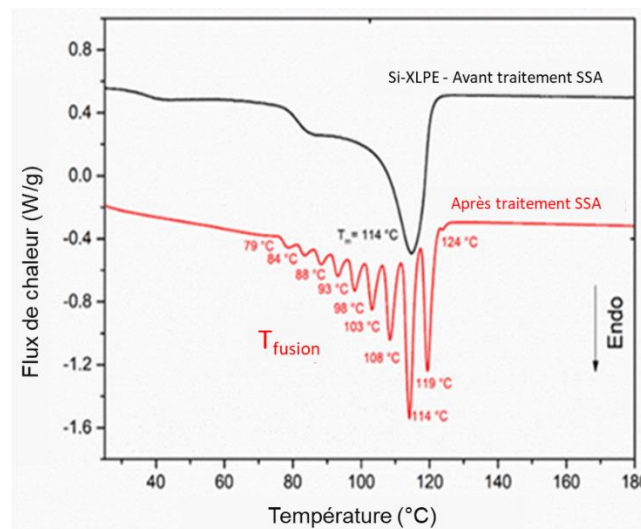


Figure 67. Thermogrammes DSC du pic de fusion d'un XLPE silane non vieillis avant et après application de la technique SSA.

Dans notre étude, la SSA a été utilisée car le pic de fusion de l'XLPE silane, assez large, s'étend de 50 à 125 °C. ce qui indique une large distribution de populations cristallines. Pour mieux estimer l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines L_C , il a été nécessaire de déterminer l'épaisseur des lamelles de chaque population.

Comme son nom l'indique, la SSA peut être décrite comme une accumulation d'étapes d'auto-nucléation et de recuit. En utilisant la DSC, la méthode est constituée de 5 étapes principale [26]–[29] :

- 1- Effacement de l'histoire thermique : l'échantillon est maintenu à une température supérieure à sa température de fusion (250 °C) pendant 5 minutes.
- 2- Création de l'état initial dit standard : l'échantillon est refroidi à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à une température minimale qui doit être suffisamment basse pour permettre la cristallisation. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 5 minutes.
- 3- Auto-germination et recuit : l'échantillon est chauffé à la même vitesse que celle employée pour le refroidissement (10 °C/min) jusqu'à la température d'auto germination T_S puis il est maintenu à cette température pendant 5 min. Ce maintien à T_S entraîne une fusion partielle et, selon T_S , le recuit des cristaux non fondus, tandis que les cristaux fondus peuvent cristalliser de manière isotherme.
- 4- Cristallisation finale: l'échantillon est refroidi à la vitesse de 10 °C/min jusqu'à la température minimale choisie ultérieurement et maintenue pendant 5 minutes.
Les étapes 3 et 4 seront répétées dix fois. L'échantillon est chauffé à T_S-5 °C puis refroidi, ensuite chauffé à T_S-10 °C puis refroidi etc. jusqu'à atteindre dix cycles.
- 5- Fusion finale : l'échantillon est finalement chauffé à une température supérieure à T_f (250°C) puis refroidi. Ce dernier cycle permet de révéler les différents traitements effectués (fractionnement du pic de fusion).

La Figure 68 présente schématiquement les différentes étapes décrites ci-dessus.

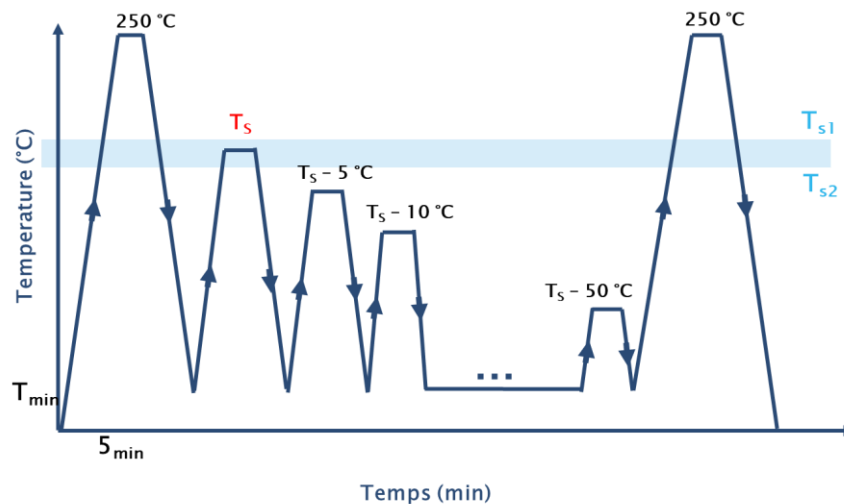


Figure 68. Schéma explicatif des différentes étapes de la technique SSA.

La détermination de la température d'auto-germination est une étape primordiale qui s'effectue avant la SSA. Idéalement, T_S doit être suffisamment élevé pour faire fondre la plus grande partie du polymère mais suffisamment basse pour laisser quelques fragments de cristaux qui agissent comme des germes qui ne vont pas subir de recuit pendant les 5 min de maintien à T_S .

Avant de pouvoir identifier T_S , il est nécessaire de déterminer deux températures T_{S1} et T_{S2} qui déterminent le domaine de fusion partielle du matériau. Sachant que T_{S1} est généralement situé au-dessus de la température maximale de fusion (entre T_f et T_{offset}) et T_{S2} est situé en dessous de T_f (entre T_f et T_{onset}).

La Figure 69 montre un schéma explicatif qui résume les principales étapes suivies pour déterminer T_{S1} et T_{S2} (domaine de fusion partielle) [30]. Tout d'abord, l'échantillon est complètement fondu à $T = T_f + 25\text{ °C}$ pour effacer l'histoire thermique du matériau. Puis il est refroidi à 10 °C/min jusqu'à T_{amb} . La deuxième rampe se fait à la température offset du pic de fusion noté T_1 . Après refroidissement, un cycle d'effacement de l'histoire thermique de l'échantillon est réalisé. Après cela, une nouvelle rampe à $T_2 = T_1 - 1\text{ °C}$ est effectuée puis l'histoire thermique est à nouveau effacée ainsi de suite jusqu'à la détection des deux températures spécifiques recherchées (T_{S1} et T_{S2}).

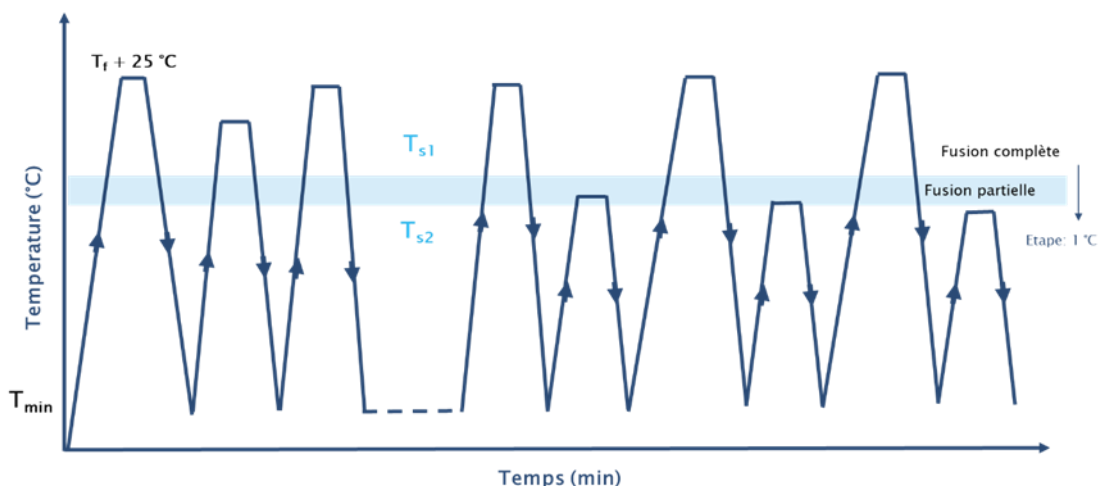


Figure 69. Schéma explicatif des différentes étapes de la technique SN.

4.2.5. Diffusion des rayons X

4.2.5.1. Aux grands angles (WAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles (Wide-Angle X-ray Scattering : WAXS) une technique utilisée pour identifier et quantifier les phases cristallines présentes dans un polymère. Elle est basée sur l'analyse des pics de Bragg diffractés aux grands angles. Elle sonde les structures des matériaux à l'échelle des distances interatomiques.

Dans le cadre de notre étude, des mesures WAXS ont été réalisées en complément des résultats obtenus par DSC. Les essais ont été réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'Pert. Le faisceau incident est composé du rayonnement $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$). Les mesures sont effectuées sous un angle 2θ allant de 10° à 50° . Le traitement des diffractogrammes a été réalisé à l'aide d'une déconvolution à l'aide du logiciel Fityk.

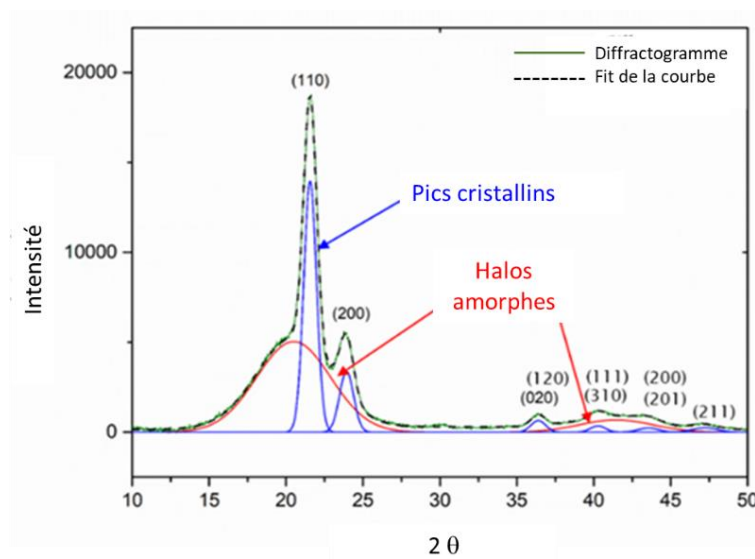


Figure 70. Déconvolution du diffractogramme d'un XLPE silane non vieillis.

La Figure 70 montre un diffractogramme enregistré pour un échantillon en polyéthylène réticulé silane non vieilli. Il présente six pics cristallins principaux situés à 24°, 27°, 36°, 42°, 43° et 47° qui sont attribués respectivement aux plans de diffraction (110), (200), (120), (111), (201) et (211) du réseau orthorhombique de la maille cristalline de l'XLPE. Et deux halos amorphes de 15° à 25° et de 37° à 45°. La déconvolution du diffractogramme à l'aide du logiciel Fityk nous a permis de séparer la contribution des pics cristallins et les halos amorphes. Les aires des pics ainsi obtenues permettent de calculer le taux de cristallinité (X_C) de l'échantillon [12], [31] :

$$X_C = \frac{\sum A_{\text{pics cristallins}}}{\sum (A_{\text{pics cristallins}} + A_{\text{halo amorphe}})} \quad (\text{Eq.24})$$

Avec, $\sum A_{\text{pics cristallins}}$ la somme des aires sous le pics cristallins et $\sum (A_{\text{pics cristallins}} + A_{\text{halo amorphe}})$ la somme des aires des pics cristallins et des halos amorphes.

4.2.5.2. Aux petits angles (SAXS)

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (Small-Angle X-ray Scattering SAXS) peut être utilisée pour caractériser la structure d'un polymère. Dans le cas des polymères semi-cristallins, Le SAXS permet de caractériser la longueur caractéristique de répétition de la microstructure appelé la longue période L_p (de l'ordre du nanomètre), qui correspond à la somme de l'épaisseur des lamelles cristallines L_C et de l'espace inter lamellaire (épaisseur de la phase amorphe) L_a .

$$L_p = L_C + L_a \quad (\text{Eq.25})$$

Expérimentalement, un film d'XLPE silane d'une épaisseur d'environ 500 μm placé entre la source et le détecteur, à une distance de 1273,5 mm de la source, est irradié par des rayonnements $K\alpha_1$ du cuivre d'une longueur d'onde de 1.541 Å pendant 2 heures. L'équipement utilisé comprend un générateur de rayons X de type Genix Xenocs (tension de 50 kV et intensité de 1 mA), un tube à fente antidiffusion et un analyseur CCD bidimensionnel MARresearch 300 2D.

La Figure 71 a) montre un cliché de diffraction obtenu pour un polyéthylène réticulé silane non vieilli. L'intensité du motif a été intégrée avec le logiciel Foxtrot pour obtenir des courbes de diffusion « intensité en fonction du vecteur d'onde q ». Le vecteur q a été déterminé préalablement à partir de mesures réalisées sur un échantillon référence (poudre de béhanate d'argent). Cette mesure a été effectuée dans le but de calibrer l'appareil en identifiant le centre du faisceau et la distance échantillons détecteur.

Dans le but d'affiner le calcul de L_p , l'intensité doit être corrigée en utilisant la correction de Lorenz :

$$I_c = I(q) \times q^2 \quad (\text{Eq.26})$$

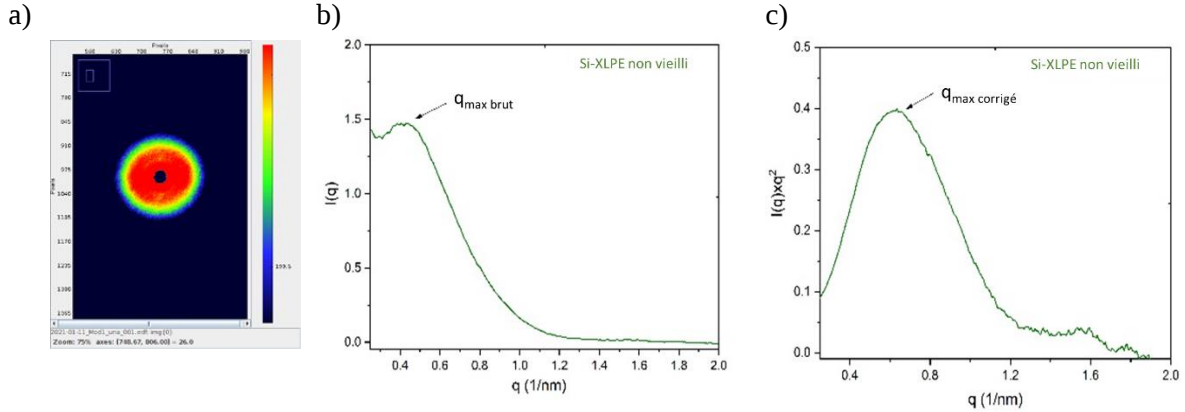


Figure 71. a) Cliché de diffusion, b) Courbe de diffusion $I(q)$ en fonction de q , c) Courbe de diffusion corrigée $I(q) \times q^2$ en fonction de q obtenue pour un XLPE silane non vieillis.

La longue période L_p peut être obtenue à partir du maximum du pic de corrélation par la relation suivante :

$$L_p = \frac{2\pi}{q_{\text{max corrigé}}} \quad (\text{Eq.27})$$

Où q_{max} est la valeur du vecteur de diffusion au maximum du pic de corrélation.

4.2.6. Mesures de densité

Des mesures de densité ont été réalisées sur des échantillons avant et après vieillissement dans le but de compléter les résultats obtenus avec la DSC et la diffraction des rayons X.

Les densités des matériaux de l'étude ont été mesurées par pesée hydrostatique à température ambiante (23 °C). Les échantillons rectangulaires ont été pesés d'abord à l'air, puis en immersion dans l'éthanol, avec une microbalance Mettler Toledo MS104TS. Leur densité a été déterminée en appliquant le principe d'Archimède :

$$\rho = \frac{m_{\text{Air}}}{m_{\text{Air}} - m_{\text{Imm}}} \rho_{\text{Eth}} \quad (\text{Eq.28})$$

Où m_{Air} et m_{Imm} sont les poids des échantillons dans l'air et en immersion, respectivement, et ρ_{Eth} est la densité de l'éthanol à 23 °C ($\rho_{\text{Eth}} = 0,789$ [32]).

Afin d'accéder à la fraction volumique de cristaux de PE et de charges d'ATH, les matériaux chargés Mod5 et Mod 6, la densité de la matrice Si-XLPE a été déduite en utilisant la loi commune des mélanges :

$$\rho_{\text{composites}} = \rho_{\text{pure Si-XLPE}}(1-V_{\text{ATH}}) + \rho_{\text{ATH}} \cdot V_{\text{ATH}} \quad (\text{Eq.29})$$

Où $\rho_{\text{pure Si-XLPE}}$ et ρ_{ATH} sont les densités de la matrice Si-XLPE et des charges ATH, respectivement : $\rho_{\text{ATH}} = 2,42$ [33]. V_{ATH} est la fraction volumique des charges d'ATH dans le matériau composite.

La fraction volumique des charges d'hydrate d'alumine V_{ATH} a été directement déduite de sa fraction massique X_{ATH} , préalablement déterminée par analyse thermogravimétrique TGA, comme suit :

$$V_{\text{ATH}} = X_{\text{ATH}} \frac{\rho_{\text{composites}}}{\rho_{\text{ATH}}} \quad (\text{Eq.30})$$

De la même manière, la fraction volumique des cristaux V_{C} a été directement déduite de sa fraction massique X_{C} , préalablement déterminée par analyse DSC, comme suit :

$$V_{\text{C}} = X_{\text{C}} \frac{\rho_{\text{pure Si-XLPE}}}{\rho_{\text{C}}} \quad (\text{Eq.31})$$

Où ρ_{C} est la densité du cristal de polyéthylène : $\rho_{\text{C}} = 1,014$ [34]

Les valeurs déterminées pour $\rho_{\text{composites}}$, $\rho_{\text{pure Si-XLPE}}$, V_{ATH} et V_{C} avec les Mod1, Mod5 et Mod6 non vieillis sont compilées dans le Tableau 6 :

	ρ_{comp}	$\rho_{\text{Si-XLPE}}$	$V_{\text{ATH}} (\%)$	$V_{\text{C}} (\%)$
Mod1	/	0,914	0	37,9
Mod5	1,032	0,903	8,5	37,6
Mod6	1,146	0,910	15,6	38,6

Tableau 6. Densités des Mod1, Mod5, Mod6 non vieillis mesurées par pesée hydrostatique à 23°C. Valeurs correspondantes pour la densité de la matrice Si-XLPE et la fraction volumique des charges ATH et des cristaux de PE.

Enfin, la densité de la phase amorphe ρ_{a} est déterminée à partir de l'équation qui suit :

$$\rho_{\text{a}} = \frac{\rho - V_{\text{C}}\rho_{\text{C}}}{1 - V_{\text{C}}} \quad (\text{Eq. 32})$$

4.3. Echelle macroscopique

L'impact du vieillissement sur les propriétés mécaniques des matériaux a été étudié par des essais de traction et de micro-indentation.

4.3.1. Traction uniaxial

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés par VTT, un partenaire du projet (en Finlande) avec une machine Instron 5500K8810/4505H2190 à 23 °C, 50 % d'humidité relative et une vitesse de déplacement de 50 mm.min⁻¹. Les mesures ont été effectuée sur des éprouvettes en forme d'haltères fabriqués conformément aux normes ISO 527-1:2012 et ISO 527-2:2012. [35], [36]. Les éprouvettes ont été découpées sur les films de 500 µm environ en utilisant un emporte-pièce.

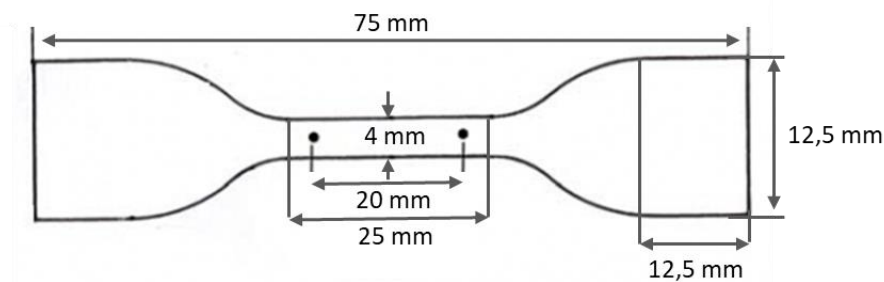


Figure 72. Dimension des éprouvettes haltères H2.

Cinq éprouvettes ont été fabriquées et testées pour chaque formulation et chaque condition de vieillissement étudiée.

Les essais de traction ont été utilisés pour mesurer la résistance à la rupture (σ_R) et l'allongement à la rupture (ϵ_R). Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour les trois formulations étudiées avant le vieillissement des échantillons.

	Mod1	Mod5	Mod6
Contrainte à la rupture (σ_R) en MPa	17 ± 1	13 ± 1	12 ± 1
Allongement à la rupture (ϵ_R) en %	358 ± 17	266 ± 26	160 ± 20
Module élastique (E) en MPa	158 ± 25	206 ± 14	310 ± 27

Tableau 7. Propriétés mécaniques des matériaux étudiés avant vieillissement.

Les résultats de l'allongement à la rupture ont été exploités pour déterminer le critère conventionnel de fin de vie t_F . En effet, $t = t_F$ lorsque $\epsilon_R = \epsilon_F = 50\%$ (pour les câbles électriques dans l'industrie nucléaire).

4.3.2. Micro-indentation

Des tests de micro-indentation ont été réalisés dans l'épaisseur des échantillons afin de vérifier l'homogénéité de l'oxydation des matériaux.

Avant l'analyse par micro-indentation des films, des échantillons de quelques mm ont été enrobés dans de la résine acrylique KM-U de manière à ce que l'épaisseur puisse être

analysée. Ensuite, une étape de polissage a été réalisée pour rendre la surface aussi lisse que possible. Une polisseuse MECAPOL P230 a été utilisée avec différents papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie entre 80 et 2400. Enfin, une finition miroir a été obtenue avec des pâtes diamantées dont la granulométrie est de 3 μm , 1 μm et $\frac{1}{4}$ μm .

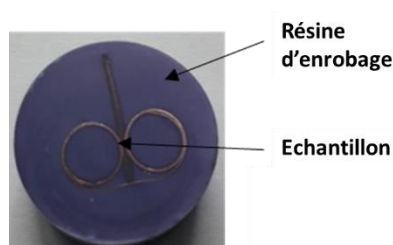


Figure 73. Enrobage de l'échantillon dans une résine acrylique.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un testeur de micro dureté Anton-Paar (MHT) équipé d'une pointe de diamant Vickers. La force imposée était de 450 mN et la vitesse de chargement et de déchargement était de 1000 $\mu\text{m}/\text{min}$. Une pause de 10 secondes a été faite entre le chargement et le déchargement pour éliminer la réponse visqueuse du matériau. Le logiciel 4.37 permet un accès direct au module réduit (E_r) calculé avec la méthode d'Oliver et Pharr [37].

La Figure 74 présente une courbe charge-décharge enregistrée pendant un essai d'indentation sur un XLPE silane (Mod1) non vieilli.

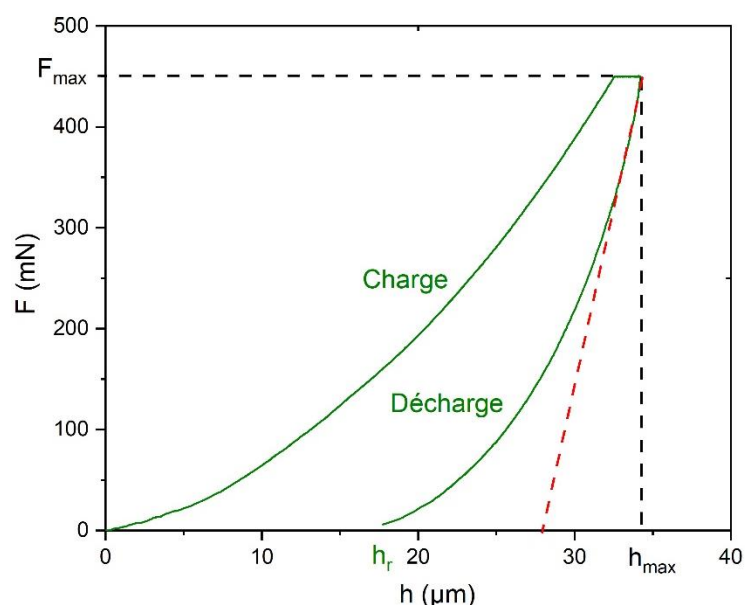


Figure 74. Courbe Force – déplacement d'un XLPE silane sans additifs non vieilli.

E_r a été obtenu à partir de la pente initiale de la courbe de déchargement (S) selon la relation suivante :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (\text{Eq.33})$$

Où β est un facteur de forme dépendant du type d'indenteur. Dans le cas d'une pointe Vickers, $\beta=1,012$. A_c est la surface de contact projetée. Elle dépend de la géométrie de la pointe de l'indenteur et de la profondeur de pénétration. Le module d'élasticité local a été déterminé à partir du module réduit E_r selon la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\frac{1-\vartheta^2}{E_r} - \frac{1-\vartheta_i^2}{E_i}} \quad (\text{Eq.34})$$

Où ϑ est le coefficient de poisson. $\vartheta_{(\text{Si-XLPE pur})} = 0,42$ et $\vartheta_{(\text{Si-XLPE chargé d'ATH})} = 0,45$ (données expérimentales). ϑ_i est le coefficient de poisson de l'indenteur en diamant ($\vartheta_i=0,07$) et E_i est le module élastique de l'indenteur ($E_i=1141$ GPa).

Les profils du module élastique ont été déterminés dans l'épaisseur des films avec un pas d'indentation de $50 \mu\text{m}$. Pour chaque film, le module moyen E a été déduit en faisant la moyenne des N valeurs locales E_j constituant le profil de micro-indentation :

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E(j) \quad (\text{Eq. 35})$$

La Figure 75 montre une série de trace d'indents dans l'épaisseur de l'échantillon enrobé.

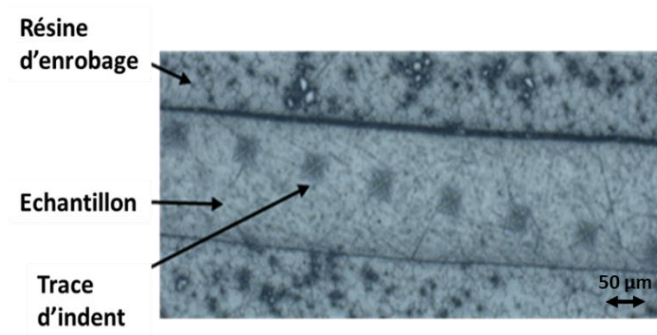


Figure 75. Exemple d'enrobage d'échantillon dans l'épaisseur et résultat après indentation.

Enfin, pour les matériaux chargés, le module élastique de la matrice polymère Si-XLPE a été déduit à partir de l'équation Guth and Gold [38] :

$$E = \frac{E_{\text{comp}}}{1 + 2.5 \times V_{\text{ATH}} + 14.1 \times V_{\text{ATH}}^2} \quad (\text{Eq. 36})$$

Avec E_{comp} , le module élastique du matériau composite.

Le tableau suivant présente les caractéristiques des matériaux de l'étude :

Propriétés	Mod 1 Si-XLPE sans additifs	Mod 5 Si-XLPE + 25 phr ATH	Mod 6 Si-XLPE + 50 phr ATH
Densité ρ	0,914	1,032	1,146
Température de fusion T_f (°C)	$114,3 \pm 0,4$	$114,7 \pm 0,5$	$114,7 \pm 0,3$
Taux de cristallinité X_c (%)	$42,1 \pm 1,0$	$42,8 \pm 0,5$	$43,0 \pm 0,7$
Contrainte à la rupture (MPa)	$17,0 \pm 1,0$	$13,0 \pm 1,0$	$12,0 \pm 1,0$
Elongation à la rupture (%)	358 ± 17	266 ± 26	160 ± 20

Tableau 8. Présentation des matériaux de l'étude

Les propriétés physico-chimiques (la densité, la température de fusion et le taux de cristallinité) ont été mesurées expérimentalement au laboratoire PIMM. En ce qui concerne les propriétés mécaniques (i.e. la contrainte à la rupture et l'élongation à la rupture), elles ont été mesurées par traction uniaxiale par VTT (Finlande) un partenaire du projet.

4.3.3. Mesures diélectriques

Dans le but d'évaluer l'impact de l'oxydation sur les propriétés diélectriques, deux techniques de caractérisation diélectriques complémentaire ont été utilisées. Ces mesures ont été réalisées par des partenaires du projet européen (UNIBO, Italie).

La permittivité relative complexe ϵ^* a été déterminée par spectroscopie diélectrique avec un analyseur diélectrique Alpha v2.2 de Novocontrol. Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec les paramètres suivants : tension appliquée = 3 Vrms, gamme de fréquences entre 10^{-2} et 10^6 Hz. ϵ^* est décrit comme suit:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (\text{Eq. 37})$$

Avec ϵ' , la partie réelle de la permittivité, définie comme la constante diélectrique et ϵ'' , la partie imaginaire de la permittivité liée aux pertes diélectriques du matériau.

La résistivité volumique des échantillons a été déterminée selon la norme ASTM D257 – 14 [39]. Des électrodes en or avec une surface de détection d'environ $3,14 \text{ cm}^2$ ont été déposées sur les échantillons par un système de pulvérisation à froid par plasma. Puis, un champ électrique égal à 5 kV/mm a été appliqué via une alimentation en courant continu Keithley 2290E-5. Le courant a été enregistré à travers un Keysight B2980A et la résistivité volumique R (en $\Omega \cdot \text{cm}$) a été obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$R = \frac{1}{\sigma} = \frac{E}{J} \quad (\text{Eq. 38})$$

Avec σ , la conductivité électrique appliquée en V/cm et J, la densité de courant en A/cm².

Références

- [1] Team Cables, Deliverable D2.2: Specifications of tests –accelerated ageing protocol, test strategy, 2018.
- [2] Team Cables, D2.2: Specifications of tests- accelerated ageing protocol, test strategy, (2018).
- [3] A. Xu, S. Roland, et X. Colin, « Physico-chemical characterization of the blooming of Irganox 1076® antioxidant onto the surface of a silane-crosslinked polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 171, p. 109046, janv. 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.109046.
- [4] G. L. Oliveira et M. F. Costa, « Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, n° 18, p. 4593-4599, juill. 2010, doi: 10.1016/j.msea.2010.03.102.
- [5] G. S. Ahmed, M. Gilbert, S. Mainprize, et M. Rogerson, « FTIR analysis of silane grafted high density polyethylene », *Plast. Rubber Compos.*, vol. 38, n° 1, p. 13-20, févr. 2009, doi: 10.1179/174328909X387711.
- [6] Y.-T. Shieh et T.-H. Tsai, « Silane grafting reactions of low-density polyethylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, n° 2, p. 255-261, juill. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980711)69:2<255::AID-APP6>3.0.CO;2-M.
- [7] J.-F. Larché, G. Gallot, L. Boudiaf-Lomri, C. Poulard, I. Duemmler, et M. Meyer, « Evidence of surface accumulation of fillers during the photo-oxidation of flame retardant ATH filled EVA used for cable applications », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 103, p. 63-68, mai 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.008.
- [8] D. C. L. Vasconcelos, E. H. M. Nunes, et W. L. Vasconcelos, « AES and FTIR characterization of sol-gel alumina films », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 358, n° 11, p. 1374-1379, juin 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.03.017.
- [9] N. Khelidj, « Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment », *Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*, 2006.
- [10] J. H. Adams, « Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 8, n° 5, p. 1077-1090, mai 1970, doi: 10.1002/pol.1970.150080505.
- [11] M. Gardette et al., « Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, n° 11, p. 2383-2390, nov. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017.
- [12] J. Tireau, « Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans », *Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*, 2011.
- [13] J. Lacoste, D. J. Carlsson, S. Falicki, et D. M. Wiles, « Polyethylene hydroperoxide decomposition products », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 34, n° 1-3, p. 309-323, janv. 1991, doi: 10.1016/0141-3910(91)90125-B.
- [14] M. D. Cruz, « Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil et de BTP », *Université Paris-Est*, 2015.
- [15] M. Serror, « Etude du vieillissement thermique d'un jonc pultrudé en matériau composite », *Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*, 2013.
- [16] M. Sugimoto, A. Shimada, H. Kudoh, K. Tamura, et T. Seguchi, « Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 82, p. 69-73, janv. 2013, doi: 10.1016/j.radphyschem.2012.08.009.
- [17] D. J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang, et D. M. Wiles, « Polyolefin oxidation: Quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 17, n° 4, p. 303-318, janv. 1987, doi: 10.1016/0141-3910(87)90090-5.

- [18] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, et X. Colin, « Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 18, p. n/a-n/a, mai 2016, doi: 10.1002/app.43287.
- [19] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, et E. Baer, « Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, n° 7, p. 1301-1315, mai 1996, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(199605)34:7<1301::AID-POLB12>3.0.CO;2-E.
- [20] M. Goldman, R. Gronsky, R. Ranganathan, et L. Pruitt, « The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene », *Polymer*, vol. 37, n° 14, p. 2909-2913, juill. 1996, doi: 10.1016/0032-3861(96)89386-4.
- [21] P. J. Flory et J. Rehner, « Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity », *J. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 11, p. 512-520, nov. 1943, doi: 10.1063/1.1723791.
- [22] M. Celina et G. A. George, « Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 48, n° 2, p. 297-312, janv. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(95)00053-O.
- [23] G. Kraus, « Swelling of filler-reinforced vulcanizates », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, n° 3, p. 861-871, 1963, doi: 10.1002/app.1963.070070306.
- [24] J. Kruželák, I. Hudec, et R. Dosoudil, « Influence of thermo-oxidative and ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, n° 6, p. 921-928, juin 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.025.
- [25] S. Humbert, O. Lame, J.-M. Chenal, C. Rochas, et G. Vigier, « Small strain behavior of polyethylene: In situ SAXS measurements », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 48, n° 13, p. 1535-1542, mai 2010, doi: 10.1002/polb.22024.
- [26] M. L. Arnal et al., « Applications of Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) to Polymer Characterization », p. 20, 2000.
- [27] A. J. Müller, Z. H. Hernández, M. L. Arnal, et J. J. Sánchez, « Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization », *Polym. Bull.*, vol. 39, n° 4, p. 465-472, oct. 1997, doi: 10.1007/s002890050174.
- [28] A. J. Müller, Z. H. Hernández, M. L. Arnal, et J. J. Sánchez, « Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization », *Polym. Bull.*, vol. 39, n° 4, p. 465-472, oct. 1997, doi: 10.1007/s002890050174.
- [29] A. J. Müller, A. T. Lorenzo, et M. L. Arnal, « Recent Advances and Applications of “Successive Self-Nucleation and Annealing” (SSA) High Speed Thermal Fractionation », *Macromol. Symp.*, vol. 277, n° 1, p. 207-214, févr. 2009, doi: 10.1002/masy.200950325.
- [30] B. FILLON, J. C. WITTMANN, B. LOTZ, and A. THIERRY, « Self -Nucleation and Recrystallization of Isotactic Polypropylene (a Phase) Investigated by Differential Scanning Calorimetry ».
- [31] L. Boukezzi, A. Boubakeur, et M. Lallouani, « Effect of artificial thermal aging on the crystallinity of XLPE insulation cables: X-ray study », in 2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vancouver, BC, Canada, 2007, p. 65-68. doi: 10.1109/CEIDP.2007.4451517.
- [32] D. W. van Krevelen† et K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier, 2009.
- [33] N. A. Sakharova, J. V. Fernandes, J. M. Antunes, et M. C. Oliveira, « Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation

- study », *Int. J. Solids Struct.*, vol. 46, n° 5, p. 1095-1104, mars 2009, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2008.10.032.
- [34] E.R. Walter, P.F. Reding, « Variations in unit cell dimensions in polyethylene », *Journal of Applied Polymer Science*, p. 561-562, 1956.
- [35] S.-T. Bee, A. Hassan, C. Ratnam, T.-T. Tee, et L. T. Sin, « Effects of irradiation on the mechanical, electrical, and flammability properties of (low-density polyethylene)/(ethylene-[vinyl acetate] copolymer) blends containing alumina trihydrate », *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 20, n° 2, p. 91-98, juin 2014, doi: 10.1002/vnl.21340.
- [36] ISO 527 1:2012, *Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles*, 2nd edition, February 2012.
- [37] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 1, p. 3-20, janv. 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.
- [38] E. Guth, « Theory of Filler Reinforcement », vol. 16, p. 7, 1945.
- [39] ASTM D257-14 - *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*, American Society for Testing and Materials (ASTM International), Avril 2014.

Chapitre III : modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du XLPE Silane sans additifs

Sommaire:

Articles 1: A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation kinetics and the lifetime of electric cable insulations in nuclear power plants. Application to Silane cross-linked polyethylene

1. Introduction.....	128
2. Experimental.....	132
2.1. Materials	132
2.2. Radio-thermal ageing conditions.....	132
2.3. Experimental characterization	133
2.3.1. Uniaxial tensile testing	133
2.3.2. FTIR spectroscopy	133
2.3.3. Differential scanning calorimetry.....	135
2.3.4. Swelling measurements.....	136
2.3.5. Rheometry in solid state (DMTA)	137
2.3.6. Rheometry in molten state.....	138
3. Theory.....	139
3.1. Radio-thermal oxidation mechanistic scheme	139
3.2. System of differential equations	140
3.3. Analytical solving.....	141
3.4. Calculation of physico-chemical properties	144
3.5. Lifetime prediction	146
4. Results and discussion	147
4.1. Long-term behavior of PE insulating materials.....	147
4.2. Reliability of the analytical kinetic model.....	149
5. Conclusion	155

Articles 2: Towards a kinetic modelling of the changes in electrical properties of cable insulation during radio-thermal ageing in nuclear power plants.

1. Introduction.....	162
2. Experimental	166
2.1. Materials	166
2.2. Radio-thermal ageing conditions	166
2.3. Experimental characterization	167
2.3.1. Physico-chemical analyses	167
2.3.2. Electrical measurements.....	168
3. Foundations of the kinetic model.....	169
4. Determination of the changes in density.....	172
5. Prediction of the changes in electrical properties	177
6. Proposal of a dielectric end-of-life criterion	181
7. Conclusion	184

Chapitre III : modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du XLPE Silane sans additifs

Ce chapitre vise à élucider le vieillissement radio-thermique sous air du polyéthylène réticulé par voie silane (Si-XLPE) sous différents débits de dose (6,0, 8,5, 77,8 et 400 Gy/h) à différentes températures (21, 47 et 86 °C respectivement). Les modifications des propriétés physico-chimiques, mécaniques et électriques du Si-XLPE tout au long de son exposition seront déterminées par spectroscopie FTIR, calorimétrie différentielle à balayage (DSC), mesures de gonflement, rhéométrie, traction uniaxiale, spectroscopie diélectrique et des mesures de courant sous champ électrique appliqué.

Il sera constaté que l'oxydation entraîne l'accumulation d'une grande variété de produits carbonyles et hydroxyles (principalement des cétones et des hydroperoxydes) et un processus efficace de scission des chaînes qui réduit de façon catastrophique la concentration en chaînes élastiquement actives et l'allongement à la rupture dès les premières périodes d'exposition. Un nouveau modèle analytique sera dérivé du schéma mécanistique radio-thermique actuel sans faire l'hypothèse habituelle de la stabilité thermique des hydroperoxydes. Après une période initiale où la cinétique d'oxydation se produit à un taux constant, ce modèle permettra également de prédire l'auto-accélération de la cinétique d'oxydation lorsque la concentration en hydroperoxydes atteint une valeur critique d'environ $1,6 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$. Le choix de cette valeur critique comme fin de vie structurelle donnera accès à la durée de vie du Si-XLPE dans les différents environnements radio-thermiques étudiés, sauf à la température la plus élevée (c'est-à-dire 86 °C) où le modèle cinétique peut encore être sensiblement amélioré.

A partir de l'augmentation de la densité induite par l'oxydation, il sera confirmé que les cétones sont les principaux produits d'oxydation du Si-XLPE, ce qui permettra de compléter le modèle cinétique analytique pour l'oxydation radio-thermique avec des relations structure/propriété relativement simples afin de prédire en plus les changements de deux propriétés électriques du Si-XLPE : la constante diélectrique ϵ' et la résistivité volumique R . La durée de vie du Si-XLPE sera déterminée en utilisant un critère de fin de vie diélectrique déduit de la compilation bibliographique des variations de R avec ϵ' pour des polymères courants.

Nous verrons que la durée de vie correspondante sera, au moins, deux fois plus longue que la durée de vie précédemment déterminée avec le critère de fin de vie classique, c'est-à-dire de type mécanique. Nous confirmerons ainsi les précédentes études bibliographiques ayant montré que les propriétés de rupture se dégradent plus rapidement que les propriétés électriques.

Ce chapitre est composé de deux articles. Le premier article “A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation kinetics and the lifetime of electric cable insulations in nuclear power plants. Application to Silane cross-linked polyethylene”, publié dans la revue “Polymer degradation and stability”, a été rédigé en collaboration avec un partenaire du projet européen (VTT, Finlande). Le deuxième article “Towards a kinetic modelling of the changes in electrical properties of cable insulation during radio-thermal ageing in nuclear power plants.”, publié dans la revue “Polymers”, a été co-rédigé avec un autre partenaire du projet (UNIBO, Italie).

Article 1: “A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation kinetics and the lifetime of electric cable insulations in nuclear power plants. Application to Silane cross-linked polyethylene”

Sarah HETTAL¹, Sébastien ROLAND¹, Konsta SIPILA², Harri JOKI², Xavier
COLIN^{1,*}

¹PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University, 151
boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

²VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, P.O. Box 1000, FIN-02044 VTT, Espoo,
Finland

Abstract

The radio-thermal oxidation of silane cross-linked polyethylene (Si-XLPE) was studied in air under different γ dose rates (6.0, 8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) at different temperatures (21, 47, and 86 °C). The changes in the physico-chemical and mechanical properties of Si-XLPE throughout its exposure were determined by FTIR spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), swelling measurements, rheometry in rubbery (DMTA) and in molten states, and uniaxial tensile testing. It was found that oxidation leads to the build-up of a wide variety of carbonyl and hydroxyl products (mostly carboxylic acids and hydroperoxides) and an efficient chain scission process that catastrophically reduces the concentration in elastically active chains and the elongation at break from the early periods of exposure. A new analytical model was derived from the current radio-thermal mechanistic scheme without making the usual assumption of thermal stability of hydroperoxides. After an initial period where the oxidation kinetics occurs with a constant rate, this model allows also predicting the auto-acceleration of the oxidation kinetics when the hydroperoxide concentration reaches a critical value of about 1.6×10^{-1} mol.L⁻¹. Choosing this critical value as structural end-of-life gives access to the lifetime of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study, except at the highest temperature (i.e. 86 °C) where the kinetic model can still be noticeably improved.

Keywords: Silane cross-linked polyethylene; Radio-thermal oxidation; Analytical kinetic model; Hydroperoxide decomposition; Carbonyl build-up; Chain scissions; Structural end-of-life criterion; Lifetime prediction.

1. Introduction

Since the early 1980s, in order to meet the urgent need of nuclear power plant operators, the polymer aging community is looking for a non-empirical approach for lifetime prediction of polymeric materials exposed in nuclear environments. A practical case that mobilized renowned research teams around the world is the radio-thermal ageing of electric cable insulations under normal operating conditions in a nuclear reactor. According to Khelidj et al. [1], at room temperature in air, the lifetime t_F of electric cable insulations made of unfilled and unstabilised polyethylene (PE) varies with dose rate I according to the general trend depicted in Figure 76. This almost universal long-term behavior of PE seems to be completely independent of its macromolecular structure (i.e. linear, branched or chemically cross-linked) and its crystallinity.

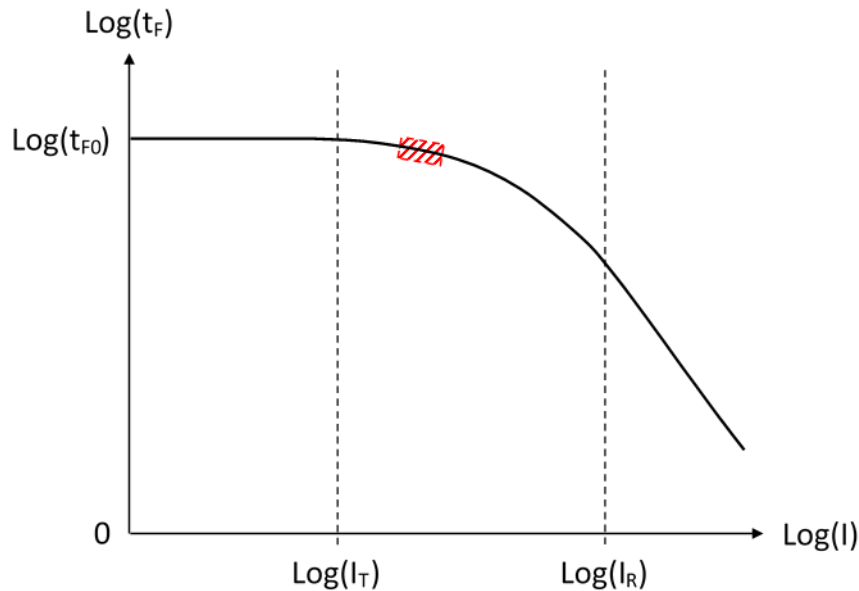


Figure 76. Shape in logarithm co-ordinates of the lifetime t_F versus γ dose rate I in air at room temperature for unstabilised and unfilled PE [1]. The shaded area (in red) corresponds to the normal operating conditions of electric cables in a nuclear reactor.

This curve displays a negative curvature in the domain of low dose rates where it tends towards a horizontal asymptote (when $I \rightarrow 0$) corresponding to the “ceiling lifetime” t_{F0} due to “pure” thermal oxidation. Schematically, it can be decomposed into three distinct domains, each one corresponding to a different kinetic regime:

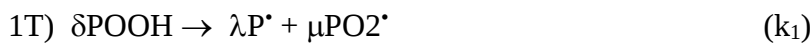
- “Pure” thermal oxidation predominates at very low dose rates (typically for $I < I_T \approx 1.6 \times 10^{-7} \text{ Gy.s}^{-1}$) and is characterised by very long lifetimes:

$$t_{F0} \approx 18.5 \text{ years} \quad (\text{Eq.39})$$

- “Pure” radio-oxidation predominates at high dose rates (typically for $I > I_R \approx 5.0 \times 10^{-1} \text{ Gy.s}^{-1}$) and is characterized by a lethal dose independent of the dose rate. As a result, the lifetime is proportional to the reciprocal dose rate:

$$t_F = 1.6 \times 10^5 I^{-1} \quad (\text{Eq. 40})$$

- A combination of the two previous reactions occurs at intermediary dose rates (i.e. for $I_T < I < I_R$), which is the range of practical interest for nuclear power plant operators. This radio-thermal oxidation is initiated by two competitive sources of radicals, neither of which can be totally neglected compared to the other during the exposure [2]: polymer radiolysis (1R) and thermal decomposition of hydroperoxides (1T):



Where r_i is the rate and G_i is the radical yield (expressed in number of radicals $\text{P}^{\bullet}$ per 100 eV absorbed) of the radiochemical initiation. k_1 is the rate constant and δ , λ , and μ are stoichiometric coefficients describing the molecularity of thermal initiation such as:

$k_1 = k_{1u}$, $\delta = 1$, $\lambda = 2$ and $\mu = 0$ for unimolecular decomposition,

and $k_1 = k_{1b}$, $\delta = 2$ and $\lambda = \mu = 1$ for bimolecular decomposition.

To our knowledge, there is still no analytical equation for describing the entire shape of the curve: $t_F = f(I)$ reported in Figure 76.

In the second past half century, the vast majority of studies were devoted to the rigorous identification and understanding of the oxidation mechanisms, but exclusively at high dose rates where the duration and cost of aging experiments under irradiation can be significantly reduced [3-8]. When $I > I_R$, it was noted that the induction period is really too short to be measured. It was thus concluded that the oxidation kinetics already starts in steady regime from the early periods of exposure. In addition, it was also observed that the effect of dose rate is a simple kinetic consequence of the radio-oxidation reaction. Schematically, the formation rate of oxidation products is proportional to $I^{1/2}$ when they result from the propagation step (of the mechanistic scheme), whereas it is proportional to I when they result from the initiation or termination step.

Based on only two assumptions: steady-state (for radical species) and thermal stability of hydroperoxides throughout the exposure, analytical equations were proposed in the literature to account for these experimental trends. As an example, the two following general equations were determined from a kinetic analysis of the mechanistic scheme for the formation rate r_Y

(expressed in mol.L⁻¹) and the radiochemical yield G_Y (dimensionless) of a given chemical event Y, respectively [1]

$$r_Y = 10^{-7} G_Y I \quad (\text{Eq. 41})$$

$$\text{with} \quad G_Y = 10^7 a_Y + 10^7 b_Y I^{-1/2} \quad (\text{Eq. 42})$$

where a_Y and $b_Y I^{-1/2}$ are initiation/termination and propagation terms, respectively.

However, even at low temperature close to ambient, the second assumption (thermal stability of hydroperoxides) can only be valid for sufficiently short durations. Indeed, it should be recalled that the rate of the thermal decomposition of hydroperoxides is an increasing function of their concentration [9]. Consequently, thermal initiation is expected to gradually gain in importance with the accumulation of hydroperoxides throughout the exposure, to finally become competitive with the radiochemical initiation. It is obvious that the global oxidation kinetics should be even more impacted in the case of an industrial application for which a very long lifetime of several decades is expected.

To our knowledge, the pioneering researchers in this field, to have propose a kinetic model in which irradiation generates hydroperoxides which decompose thermally to give radicals initiating new oxidation chains, are Gillen & Clough [10]. Their model predicts an auto-acceleration of the oxidation kinetics during the exposure whereas, in all the previous models (for instance, see Eq. 41), oxidation occurred at a constant rate. Unfortunately, Gillen & Clough chose questionable initial conditions: $[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_0 = 0$ at $t = 0$. However, polymers (especially industrial grades having undergone processing operations) contain always thermally unstable species such as hydroperoxides, otherwise it would be difficult to explain their thermal or photochemical oxidizability. As a consequence of these unrealistic initial conditions, the model developed by Gillen & Clough diverges in the domain of very low dose rates. Indeed, it predicts that $t_F \rightarrow \infty$ when $I \rightarrow 0$.

In most recent publications [11,12], Gillen tried to get around this problem by relying on the research works of Ito [13-16] and Mares et al. [17]. He considered an extremely simplified radio-thermal oxidation mechanistic scheme composed of only three first-order reactions: “pure” radio-oxidation, “pure” thermal oxidation, and their coupling, which is assumed to lead to synergistic effects. To take into account these synergistic effects, he defined a global time-dependent rate constant $k_{(R+T)}$ as follows:

$$k_{R+T}(t) = k_R(t) + k_T(t) + k_S(t) \quad (\text{Eq. 43})$$

where k_R and k_T are effective rate constants to be determined experimentally from the changes in mechanical properties (conventionally, elongation at break) in pure radiochemical

(i.e. under high dose rate at low temperature) and pure thermal environments (i.e. in the absence of irradiation), respectively. The effective rate constant k_S of the synergistic reaction is deduced from the changes in mechanical properties measured in radio-thermal environment.

Finally, Gillen defined the synergistic effects as follows:

$$q(t) = \frac{k_{R+T}(t)}{k_R(t) + k_T(t)} = 1 + \frac{k_S(t)}{k_R(t) + k_T(t)} \quad (\text{Eq. 44})$$

If the ratio $q > 1$, the synergistic effects are clearly indicated. However, as the rate constants k_R , k_T and k_S are time dependent, q varies non-monotonically throughout the exposure [11].

However, at its current state, this new approach is not yet completely convincing for the following reasons. From a practical point of view, it does not allow avoiding the issue of the choice of initial conditions. Instead of an initial concentration ($[POOH]_0$), it is now necessary to determine an initial rate constant for thermal oxidation (k_{T0}), but also for radio-oxidation (k_{R0}) and for synergistic reaction (k_{S0}).

From the perspective of a non-empirical lifetime prediction, this new approach raises a series of fundamental issues that have never been addressed by its author, for instance:

- i) Eq. 43 was postulated but never justified. Thus, the assumption of a simple linear combination of contributions of the radio- and thermal oxidations and their synergistic effects remains to be demonstrated.
- ii) Even if Eq. 43 was valid, it would remain to determine non-empirical equations for the three rate constants: k_R , k_T , and $k_S = f(t)$.
- iii) After having fully developed the kinetic model of radio-thermal oxidation, it will also remain to predict the consequences of chemical changes on the mechanical properties.

In our opinion, the two first issues could be solved by a careful kinetic analysis of the radio-thermal oxidation mechanistic scheme. In contrast, the last issue requires the rigorous identification and understanding of the embrittlement mechanisms and their kinetics (for instance, the relative predominance of chain scissions over cross-linking), but also the establishment of a series of structure/property relationships in order to fully describe the causal chain presented in Figure 77, as already done, for instance, in references [18-21].

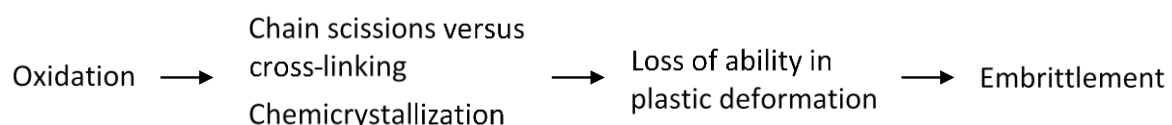


Figure 77. *Consequences of oxidation on the fracture properties of semi-crystalline polymers.*

The present research work aims at developing a robust analytical model for accurately simulating the radio-thermal oxidation kinetics of electrical cable insulations in nuclear power plants. To reach this goal, a new analytical method for solving the system of differential equations derived from the mechanistic scheme will be detailed. Then, the reliability and limitations of the corresponding analytical solution will be checked experimentally from the changes in the physico-chemical properties of a silane cross-linked polyethylene (Si-XLPE) exposed in various radio-thermal environments. All these results will allow identifying accurately the radio-thermal oxidation behavior of this new generation insulating material, and will help to compare it with other types of PE much better known in the literature [1,2], which will be naturally chosen as reference materials in this study.

2. Experimental

2.1. Materials

Free additive Si-XLPE films of about 500 μm thick were directly provided by Nexans NRC. These films were produced by extrusion of a linear low density polyethylene (LDPE) grafted with vinyl tri-methoxy silane side-groups. The chemical cross-linking was then performed by immersion in water at 65 $^{\circ}\text{C}$ for 48 h [22]. The density and gel content of the resulting Si-XLPE are about 0.912 g.cm^{-3} and 71%, respectively.

2.2. Radio-thermal ageing conditions

Radio-thermal ageing was performed in the Panoza facility at UJV Rez, Czech Republic, with a ^{60}Co γ -ray source at different temperatures. All the exposure conditions are summarized in Table 9. It should be noted that the ageing experiments numbered 1, 3, and 4 were performed at three distinct dose rates (8.5, 77.8, and 400 Gy.h^{-1}) at low temperature close to ambient in order to investigate the effect of dose rate on the oxidation kinetics. In contrast, ageing experiments numbered 1 and 2 were performed at almost the same dose rate (6.0 and 8.5 Gy.h^{-1}) but at two different temperatures (47 and 86 $^{\circ}\text{C}$) in order to investigate the effect of temperature on the oxidation kinetics.

Ageing no.	Dose rate (Gy.h^{-1})	Dose rate (Gy.s^{-1})	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Maximum duration (h)	Maximum dose (kGy)
---------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	-------------------------	-----------------------

1	8.5	2.36×10^{-3}	47	12800	109
2	6.0	1.67×10^{-3}	86	16267	98
3	77.8	2.16×10^{-2}	47	3830	298
4	400	1.11×10^{-1}	21	668	269

Table 9. Radio-thermal ageing conditions.

2.3. Experimental characterization

2.3.1. Uniaxial tensile testing

After ageing, some films were characterized by uniaxial tensile testing to determine their lifetime t_F and thus, compare the long-term durability of Si-XLPE with PE (see Figure 76). The elongation at break ϵ_R was measured with a Instron 5500K8810/4505H2190 machine at 23 °C, 50% RH and a 50 mm.min⁻¹ crosshead speed on dumb-bell specimens according to standards ISO 527 1:2012 and ISO 527 2:2012 [23,24]. For each radio-thermal ageing condition, ϵ_R was plotted as a function of the time of exposure and the corresponding lifetime t_F was determined using the conventional end-of-life criterion ϵ_F for cable application in nuclear industry: $t = t_F$ when $\epsilon_R = \epsilon_F = 50\%$.

2.3.2. FTIR spectroscopy

Other films were characterized by classical physico-chemical laboratory techniques to evaluate the progress of oxidation and to determine the consequences of oxidation on the structure of the macromolecular network. In particular, FTIR spectroscopy was used in transmission mode to monitor and titrate the oxidation products. FTIR spectra were recorded from 4000 to 400 cm⁻¹ with a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer, after averaging the 16 scans obtained with a resolution of 4 cm⁻¹. For each film, at least three FTIR measurements were performed. As expected, a large amount of carbonyl and hydroxyl products was detected within the film samples from the early period of exposure.

As an example, Figure 78 shows the changes in the carbonyl region (i.e. between 1650 and 1800 cm⁻¹) of the IR spectrum in air under the highest (i.e. 400 Gy.h⁻¹) and lowest dose rates (8.5 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient. In both cases, it can be clearly observed that a broad IR absorption band centered at 1714 cm⁻¹ rapidly builds up. According to literature

[25-30], this band is mainly attributed to the stretching vibration of the C=O bond of carboxylic acids. However, due to its large width, the presence of many other secondary carbonyl products such as: unsaturated (at $1690\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$) and saturated ketones ($1720\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$), aldehydes ($1730\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$), linear ($1740\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$), and cyclic esters (i.e. γ -lactones, $1780\text{-}1790\text{ cm}^{-1}$), is highly probable [25-30].

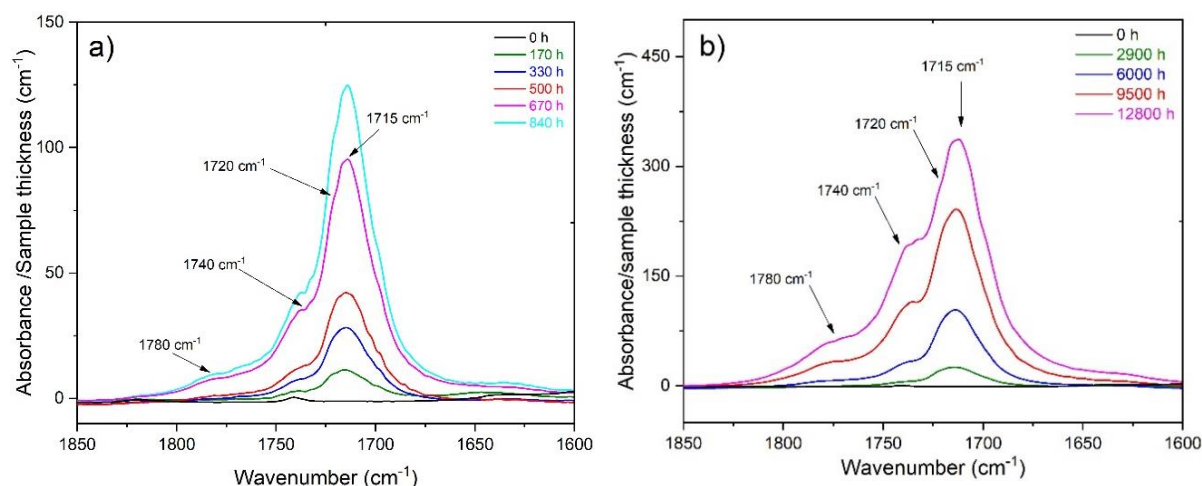


Figure 78. Changes in carbonyl region of the FTIR spectrum of Si-XLPE before and after radio-thermal ageing in air under 400 Gy.h^{-1} at 21 °C (a) and under 8.5 Gy.h^{-1} at 47 °C (b).

In the same way, it was clearly observed that an even broader IR absorption band in the hydroxyl region (i.e. between $3100\text{ and }3700\text{ cm}^{-1}$, see Figure 79) also quickly grows. According to literature [25,27-30], this band is attributed to the stretching vibration of the O-H bond of hydroperoxides, alcohols, and carboxylic acids.

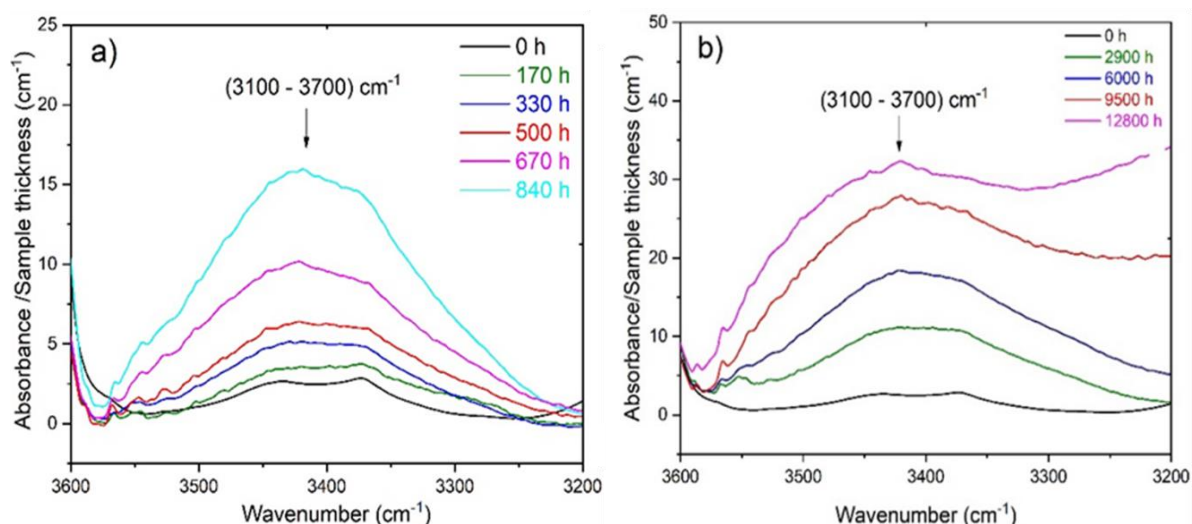


Figure 79. Changes in the hydroxyl region of the FTIR spectrum of Si-XLPE before and after radio-thermal ageing in air under 400 Gy.h^{-1} at 21 °C (a) and under 8.5 Gy.h^{-1} at 47 °C (b).

The concentrations of carboxylic acids and hydroxyl products [Prod] were determined by applying the classical Beer-Lambert's law:

$$[\text{Prod}] = \frac{\text{OD}}{\epsilon_{\text{ep}} \epsilon} \quad (\text{Eq. 45})$$

where OD is the optical density of the IR absorption band (dimensionless), ϵ is the molar extinction coefficient for the corresponding oxidation product (expressed in $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), and ϵ_{ep} is the film thickness (in cm).

The orders of magnitude of ϵ were determined in a previous publication [28]. It was found that $\epsilon = 680$ and $70 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ for carboxylic acids and hydroxyls, respectively.

2.3.3. Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) was used under pure nitrogen to monitor and titrate the hydroperoxides (POOH), but also to highlight the changes in crystalline morphology during the exposure. DSC thermograms were recorded with a TA instruments DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. Film samples with a mass ranged between 5 and 10 mg were introduced in a closed standard aluminum pan to be analyzed between -50°C and 250°C , with a heating rate of $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ under a nitrogen flow of 50 mL.min^{-1} .

As an example, Figure 80 shows the changes in the DSC thermogram in air under the highest (i.e. 400 Gy.h^{-1}) and lowest dose rates (8.5 Gy.h^{-1}) at low temperature close to ambient. It can be clearly observed that an exothermic peak starts to grow above the melting zone of the crystalline phase. This new peak is typically ranged between 130 and 230°C . As shown in a previous publication [28], it results from the thermal decomposition of POOH in the DSC cavity.

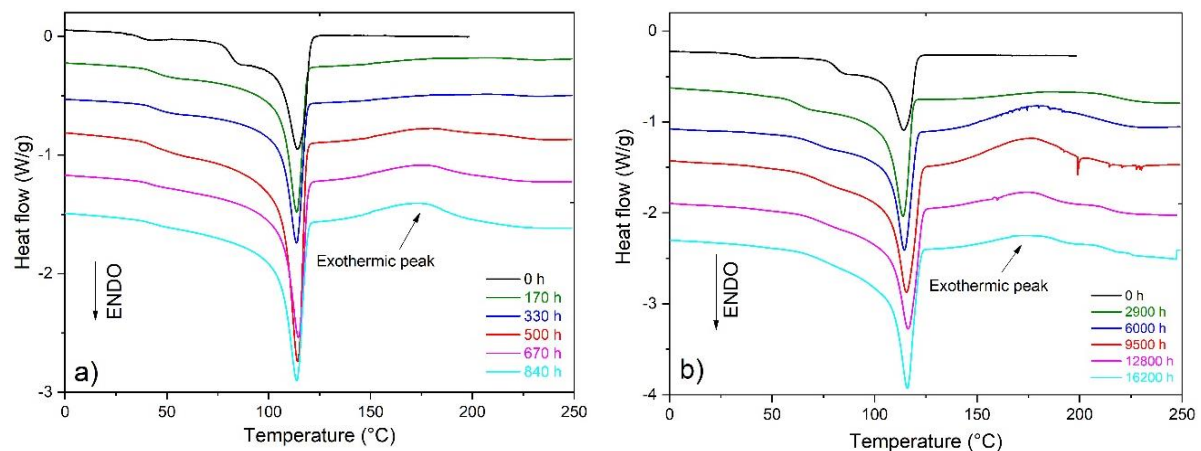


Figure 80. Changes in the DSC thermogram of Si-XLPE before and after radio-thermal ageing in air under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C (a) and under 8.5 Gy.h⁻¹ at 47 °C (b).

The concentration of hydroperoxides [POOH] was determined as follows:

$$[\text{POOH}] = \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{theory}}} \quad (\text{Eq. 46})$$

where ΔH_{POOH} is the area under the exothermic peak between 130 and 230 °C on the DSC thermogram and ΔH_{theory} is the theoretical value of the decomposition enthalpy of POOH, which can be calculated from the classical theoretical concepts of thermochemistry or determined experimentally from POOH model compounds: $\Delta H_{\text{theory}} = 291 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [28].

In addition, the global crystallinity ratio X_C of the polymer was determined with the common equation:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 47})$$

where ΔH_m is the sum of the areas under the endothermic peaks observed between 50 and 125 °C on the DSC thermogram, and ΔH_{m0} is the melting enthalpy of the PE crystal: $\Delta H_{m0} = 292 \text{ J.g}^{-1}$ [31].

2.3.4. Swelling measurements

Film samples were swelled with a good solvent to determine their swelling ratio and deduce the concentration of elastically active chains in the macromolecular network. A sample having an initial mass m_i was introduced into xylene previously heated at 130 °C for 24 hours until reaching its equilibrium mass m_S after complete swelling. This sample was then dried under vacuum at 80 °C for 48 hours in order to determine the gel mass m_d . The swelling ratio Q was calculated as follows:

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{pol}}}{\rho_{\text{sol}}} \cdot \frac{(m_S - m_d)}{m_d} \quad (\text{Eq. 48})$$

where ρ_{pol} and ρ_{sol} are the respective densities of Si-XLPE ($\rho_{\text{pol}} = 0.806$) and xylene ($\rho_{\text{sol}} = 0.761$).

The Flory-Rhener's theory [32] was then used to determine the concentration of elastically active chains ν between two consecutive chemical cross-links in the macromolecular network:

$$\nu = \frac{[\ln(1-V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2]}{V_{\text{sol}} \left[V_{r0}^3 - \frac{2V_{r0}}{f} \right]} \quad (\text{Eq. 49})$$

where V_{sol} is the molar volume of xylene ($V_{\text{sol}} = 139.3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$), χ is the Flory-Huggins' interaction parameter between xylene and Si-XLPE ($\chi = 0.31$ [33,34]), and V_{r0} is the

volumic fraction of polymer in the swollen macromolecular network, of which expression is given below:

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{(Q-1) \rho_{pol}}{\rho_{sol}}} \quad (\text{Eq. 50})$$

2.3.5. Rheometry in solid state (DMTA)

Rheometry in solid state (DMTA) was used in tension mode to determine the storage modulus E' at the rubbery plateau and check the concentrations of elastically active chains determined by swelling in xylene. DMTA thermograms were recorded with a TA instruments DMA Q800 viscoelastic analyzer. Parallelepipedic film samples of about 30.3 mm long and 6.3 mm large were attached to the device clamps to be analyzed between 25 and 200 °C, with a heating rate of 3 °C.min⁻¹, a frequency of 1 Hz, and a strain amplitude of 0.2% under nitrogen. As an example, Figure 81 shows the DMTA thermogram of Si-XLPE before its radio-thermal ageing. It can be clearly observed that the melting of the crystalline phase leads to sudden decrease of the storage modulus of more than one decade around 120 °C. The rubbery plateau of the completely amorphous Si-XLPE is clearly visible for temperatures higher than 140 °C.

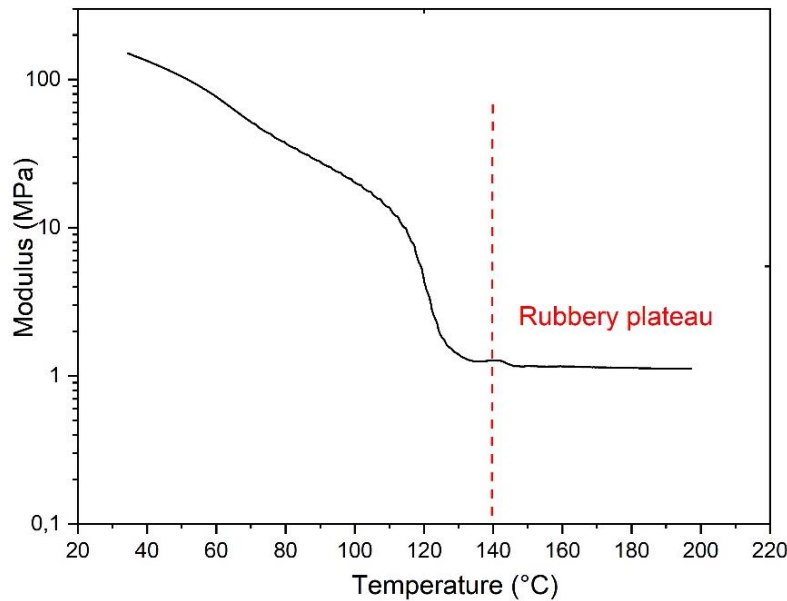


Figure 81. DMTA thermogram of unaged Si-XLPE.

The Flory's theory [35] was used to determine the total concentration of elastically active chains v_t from the values of E' measured at 140 °C:

$$E' = 3v_t \rho_{pol} RT \quad (\text{Eq. 51})$$

where ρ_{pol} is the polymer density at 140 °C ($\rho_{pol} = 897 \text{ kg.m}^{-3}$), R is the perfect gas constant ($R = 8.314 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), and T is the absolute temperature (expressed in K).

When the macromolecular network is not swollen by a solvent, in addition to chemical cross-links, it is expected that E' depends also on a second type of cross-links, which are not of a chemical but physical nature, namely entanglements. In a first approach, v_t can be written as the sum of two contributions:

$$v_t = v + v_e \quad (\text{Eq. 52})$$

where v_e would be the concentration of elastically active chains resulting only from entanglements in the macromolecular network (i.e. in the total absence of chemical cross-links). The value of v_e can be simply deduced by comparing the rheometry and swelling data.

For the unaged Si-XLPE, it was found that: $v_t = 0.14 \pm 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$ and $v = 0.12 \pm 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$, so that: $v_e = 0.03 \pm 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$. In other words, it was found that v_e is very low and almost of the same order of magnitude than the experimental scattering of v , i.e. almost undetectable. It was thus concluded that there are too few entanglements to significantly influence the concentration of elastically active chains. Consequently, entanglements were neglected in Si-XLPE and the concentration of elastically active chains v resulting only from chemical cross-links was simply deduced as follows:

$$v = \frac{E'}{3\rho_{\text{pol}}RT} \quad (\text{Eq. 53})$$

2.3.6. Rheometry in molten state

For the radio-thermal ageing conditions under consideration, chain scissions were found very efficient in Si-XLPE. Indeed, a very advanced damage of the macromolecular network was observed for moderate to high conversion ratios of the oxidation reaction, as the film samples were almost completely dissolved in xylene and their rubbery plateau was no longer detected by DMTA (the polymer passed directly from semi-crystalline to molten state). Therefore, when swelling and DMTA measurements were no longer possible, rheometry in molten state was performed at 140 °C to determine the shear modulus G' and thus, access the concentration of elastically active chains. Strain sweep curves were recorded with a TA Instruments ARES viscoelastic analyzer. Disc film samples of 25 mm diameter and 1 mm thick were introduced in a coaxial parallel plate geometry to be analyzed at 140 °C with an angular frequency of 1 rad.s^{-1} and a strain amplitude ranging between 0.01 and 100% under nitrogen flow.

As an example, Figure 82 shows the strain sweep curve after 167 h of radio-thermal exposure in air under the highest dose rate (i.e. 400 Gy.h^{-1}) at room temperature. As expected, it can be observed that G' reaches a constant value in the domain of low strains (typically for ϵ

< 10%) where linear viscoelasticity is valid. This value was thus chosen for calculating the concentration of elastically active chains with Equation (54). Knowing that: $E' = 3G'$, it comes finally:

$$\nu = \frac{G'}{\rho_{pol}RT} \quad (\text{Eq. 54})$$

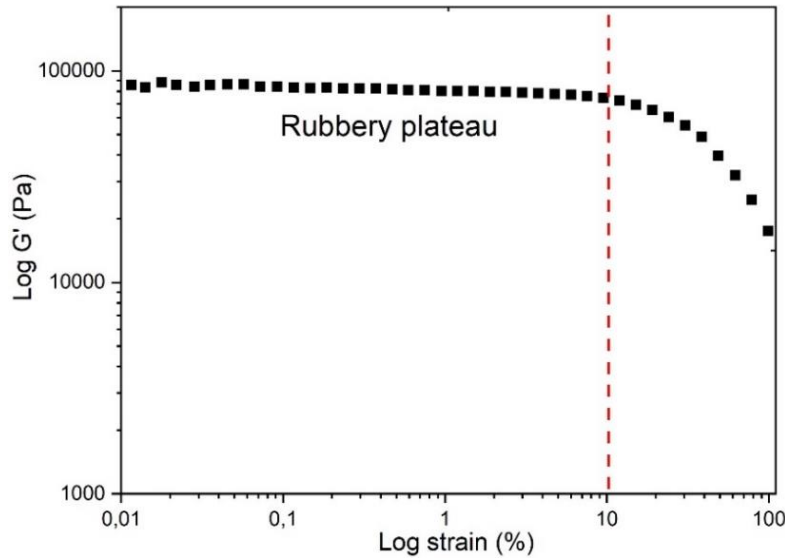


Figure 82. Sweep strain curve of Si-XLPE after 167 h of exposure in air under 400 Gy.h-1 at 21 °C.

3. Theory

3.1. Radio-thermal oxidation mechanistic scheme

As said in introduction, in the domain of practical interest for nuclear power plant operators (i.e. for $1.6 \times 10^{-7} < I < 5.0 \times 10^{-1} \text{ Gy.s}^{-1}$), oxidation is initiated by both polymer radiolysis (1R) and thermal decomposition of hydroperoxides (1T). The corresponding radio-thermal oxidation mechanistic scheme can be thus written as follows:

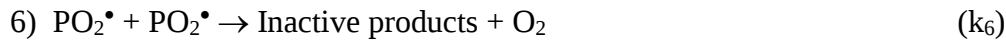
Initiation:



Propagation:



Terminations:



Where PH, POOH, $P^\bullet$, and $PO_2^\bullet$ designate an oxidation site, an hydroperoxide, alkyl, and peroxy radicals, respectively. δ , λ , and μ are stoichiometric coefficients. r_i , G_i , and k_j (with $j = 1, \dots, 6$) are a rate, the radical yield, and rate constants, respectively.

In most cases of “pure” thermal oxidation, POOH decomposition is exclusively unimolecular at high temperature (i.e. $k_1 = k_{1u}$, $\delta = 1$, $\lambda = 2$, and $\mu = 0$) or mainly bimolecular at moderate to low temperature ($k_1 = k_{1b}$, $\delta = 2$, and $\lambda = \mu = 1$), but rarely a combination of both modes. In fact, it can easily be shown that there is a hyperbolic shape boundary delimiting the two domains in which each thermal initiation predominates over each other in a map (T, t). This boundary corresponds to a critical hydroperoxide concentration $[POOH]_C$ reached when the respective rates of the two thermal initiation modes are equal [3]. Since the activation energy is higher for the unimolecular than bimolecular mode: $E_{1u} > E_{1b}$, $[POOH]_C$ is an increasing function of temperature. In PE, it writes [36]:

$$[POOH]_C = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} = 2.9 \times 10^3 \text{ Exp} \left(-\frac{35\,000}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 55})$$

The numerical application of Equation (17) gives that $[POOH]_C$ would be ranged between 10^{-3} and 10^{-2} mol.L⁻¹ at low temperature close to ambient for PE. This is the same order of magnitude of the initial concentration of hydroperoxides $[POOH]_0$ usually reported in the literature for many hydrocarbon polymers [28,37]. That is the reason why, in the present study, it will be considered that “pure” thermal oxidation is directly initiated in bimolecular mode:



3.2. System of differential equations

At the low conversion ratios of the oxidation reaction (i.e. for $[PH] \approx [PH]_0 \approx \text{constant}$), the following system of differential equations can be derived from the previous radio-thermal oxidation mechanistic scheme:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = r_i + k_{1b}[POOH]^2 - k_2[P^\bullet] + k_3[PO_2^\bullet][PH] - 2k_4[P^\bullet]^2 - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] \quad (\text{Eq. 56})$$

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_{1b}[POOH]^2 + k_2[P^\bullet] - k_3[PO_2^\bullet][PH] - k_5[P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_6[PO_2^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 57})$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = -2k_{1b}[POOH]^2 + k_3[PO_2^\bullet][PH] \quad (\text{Eq. 58})$$

where the oxygen concentration C is related to the oxygen partial pressure P_{O_2} in the exposure environment by the classical Henry's law:

$$C = S \cdot P_{O_2} \quad (\text{Eq. 59})$$

and S is the coefficient of oxygen solubility into the polymer. Typical values of S reported for low density polyethylene (LDPE) in the literature are about $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ regardless the temperature [38]. Knowing that: $P_{O_2} = 0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$, it comes finally: $C = 3.8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

There is no rigorous analytical solution for this system of differential equations, which can be solved numerically without any simplifying assumption [2]. However, an approached analytical solution would be very useful because it would allow appreciating the behavioral trends of the reactive species $[P^\bullet]$, $[PO_2^\bullet]$, $[POOH]$ with key exposure parameters, in particular: γ dose rate I , temperature T , and oxygen partial pressure P_{O_2} . In addition, this analytical solution would then allow calculating key physico-chemical properties, from a practical point of view, because they can be checked experimentally, such as: oxygen consumption (Q), carbonyl build-up ($[P = O]$), damage state of macromolecular network (v), etc. (see section 3.4). Finally, if a structural end-of-life criterion was identified, it would be then possible to propose an equation for predicting the lifetime of the insulating material (see section 3.5).

Analytical solving is only possible through the use of simplifying assumptions. As said in introduction, the two most widely used simplifying assumptions are: steady-state (for radical species) and thermal stability of hydroperoxides. If the first assumption seems to be well founded and allows explaining the constancy of the oxidation rate in the first periods of exposure in radio-thermal environments, in contrast, the second one prevents accounting for the auto-acceleration of the oxidation kinetics in the rest of the exposure. This acceleration is due to the decomposition of hydroperoxides above a critical concentration $[POOH]_F$, which is assumed to be a fraction of the steady concentration of hydroperoxides $[POOH]_\infty$ reached in the case of "pure" thermal oxidation [2].

Next sections are devoted to the proposal and validation of a sound analytical kinetic model for radio-thermal oxidation taking into account hydroperoxide decomposition.

3.3. Analytical solving

Denote r_1 the global initiation rate of the oxidation reaction. It writes as the sum of the radiochemical and thermal initiation rates:

$$r_1 = r_i + 2k_1[POOH]^2 \quad (\text{Eq. 60})$$

In all the developments which follow, it will be assumed that oxidation is mainly initiated by the polymer radiolysis throughout the exposure (i.e. $r_i \gg 2k_1 [\text{POOH}]^2$) even if, at long-term, hydroperoxide decomposition is added as additional (but secondary) source of radicals. In other words, only the right part of the domain of intermediary dose rates will be the subject of a kinetic analysis (see Figure 76).

Applying the steady-state assumption to radical species leads to:

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} + \frac{d[\text{PO}_2^\bullet]}{dt} = 0 \quad (\text{Eq. 61})$$

$$\text{i.e.} \quad k_4[\text{P}^\bullet]^2 + k_5[\text{P}^\bullet][\text{PO}_2^\bullet] + k_6[\text{PO}_2^\bullet]^2 - \frac{r_i}{2} = 0 \quad (\text{Eq. 62})$$

whose positive root is:

$$[\text{P}^\bullet] = \frac{k_5[\text{PO}_2^\bullet]}{2k_4} \left\{ -1 + \left[1 + \psi \left(\frac{[\text{PO}_2^\bullet]_0^2}{[\text{PO}_2^\bullet]^2} - 1 \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{Eq. 63})$$

where ψ is a kinetic parameter quantifying the competition between the different terminations of radical species:

$$\psi = \frac{4k_4k_6}{k_5^2} \quad (\text{Eq. 64})$$

and $[\text{PO}_2^\bullet]_0$ is the steady concentration of peroxy radicals in oxygen excess:

$$[\text{PO}_2^\bullet]_0 = \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 65})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{PO}_2^\bullet]_0 = \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{2k_1[\text{POOH}]^2}{r_i} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 66})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{PO}_2^\bullet]_0 \approx \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 67})$$

As expected, $[\text{PO}_2^\bullet]_0$ takes approximatively the same value as in a “pure” radiochemical environment [39].

If, as shown by Gillen et al. [40], $\psi \ll 1$, then there is a more or less wide range of oxygen concentrations for which:

$$1 \geq \frac{[\text{PO}_2^\bullet]^2}{[\text{PO}_2^\bullet]_0^2} > \frac{5\psi}{1+5\psi} \quad (\text{Eq. 68})$$

In this range of oxygen concentrations, Equation (63) can be simplified as follows:

$$[\text{P}^\bullet] = \frac{2k_6}{k_5} ([\text{PO}_2^\bullet]_0 - [\text{PO}_2^\bullet]) \quad (\text{Eq. 69})$$

If introducing Equation (69) into Equation (57) and if applying the steady-state assumption to peroxy radicals, it comes finally:

$$[\text{PO}_2^\bullet] = [\text{PO}_2^\bullet]_0 \frac{\beta C}{1+\beta C} \quad (\text{Eq. 70})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{PO}_2^\bullet] = \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \quad (\text{Eq. 71})$$

where β^{-1} corresponds to the critical value of the oxygen concentration C_C above which oxygen excess is reached:

$$\beta = \frac{1}{C_C} = \frac{2k_6k_2}{k_5[k_3[\text{PH}] + (2r_1k_6)^{1/2}]} \quad (\text{Eq. 72})$$

$$\text{i.e.} \quad \beta = \frac{2k_6k_2}{k_5[k_3[\text{PH}] + (2r_1k_6)^{1/2} \left(1 + \frac{2k_1[\text{POOH}]^2}{r_i} \right)^{1/2}]} \quad (\text{Eq. 73})$$

$$\text{i.e.} \quad \beta \approx \frac{2k_6k_2}{k_5[k_3[\text{PH}] + (2r_1k_6)^{1/2}]} \quad (\text{Eq. 74})$$

As also expected, β takes approximatively the same value as in a “pure” radiochemical environment.

Finally, Equation (69) leads to:

$$[\text{P}^\bullet] = \frac{2k_6}{k_5} [\text{PO}_2^\bullet]_0 \left(1 - \frac{\beta C}{1+\beta C} \right) \quad (\text{Eq. 75})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{P}^\bullet] = \frac{(2r_1k_6)^{1/2}}{k_5} \left(1 - \frac{\beta C}{1+\beta C} \right) \quad (\text{Eq. 76})$$

It is now possible to integrate Equation (58). The introduction of Equation (71) into Equation (58) leads to:

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = -2k_{1b}[\text{POOH}]^2 + k_3[\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \quad (\text{Eq. 77})$$

This equation can be rewritten such as:

$$\frac{d[\text{POOH}]}{[\text{POOH}]^2 - \frac{k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C}}}{dt} = -2k_{1b} \quad (\text{Eq. 78})$$

$$\text{i.e.} \quad \text{Ln} \left\{ \frac{\left(\frac{k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C}}{2k_{1b}} \right)^{1/2} - [\text{POOH}]}{\left(\frac{k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C}}{2k_{1b}} \right)^{1/2} + [\text{POOH}]} \right\} = -Kt + a \quad (\text{Eq. 79})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{\left(\frac{k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C}}{2k_{1b}} \right)^{1/2} - [\text{POOH}]}{\left(\frac{k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C}}{2k_{1b}} \right)^{1/2} + [\text{POOH}]} = b \text{Exp}(-Kt) \quad (\text{Eq. 80})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{POOH}] = \left(\frac{k_3[\text{PH}]\left(\frac{r_i}{2k_6}\right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C}}{2k_{1b}} \right)^{1/2} \frac{1-b \text{Exp}(-Kt)}{1+b \text{Exp}(-Kt)} \quad (\text{Eq. 81})$$

where a and b are constants to be determined from boundary conditions, and K is a first-order rate constant expressed by:

$$K = 2 \left(2k_3[PH]k_{1b} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 82})$$

Imposing initial conditions (i.e. $[POOH] = [POOH]_0$ when $t = 0$) to Equation (81) gives finally:

$$[POOH] = [POOH]_\infty \frac{1-b \exp(-Kt)}{1+b \exp(-Kt)} \quad (\text{Eq. 83})$$

$$\text{with} \quad [POOH]_\infty = \left(\frac{k_3[PH]}{2k_{1b}} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 84})$$

$$\text{and} \quad b = \frac{[POOH]_\infty - [POOH]_0}{[POOH]_\infty + [POOH]_0} \quad (\text{Eq. 85})$$

For weakly pre-oxidized samples, $[POOH]_\infty \gg [POOH]_0$. Experimental measurements [28,37] show that: $[POOH]_\infty > 10 [POOH]_0$, therefore it can be reasonably considered that: $b \approx 1$. According to Equation (81), triggering thermal initiation will completely slows down hydroperoxide build-up during the exposure to finally lead to a maximum concentration of hydroperoxides $[POOH]_\infty$, in the same way as for “pure” thermal oxidation [41]. If this is really the case, it would be interesting to consider this asymptotic value in order to define a more relevant end-of-life criterion in this study, given that this latter now depends on all the exposure conditions (i.e. γ irradiation dose rate, temperature, and oxygen partial pressure).

3.4. Calculation of physico-chemical properties

From these analytical solutions for $[POOH]$, $[PO_2^*]$, and $[P^*]$, it is now possible to calculate several key physico-chemical properties, from a practical point of view, because these properties can be checked experimentally. Undoubtedly, hydroperoxide concentration $[POOH]$ and oxygen consumption Q are the most relevant properties because their mathematical expressions can be derived from the radio-thermal oxidation mechanistic scheme without using any additional adjustable parameter.

Recall that the rate of oxygen consumption writes:

$$r(C) = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 C[P^*] - k_6 [PO_2^*]^2 \quad (\text{Eq. 86})$$

$$\text{i.e.} \quad r(C) = \frac{2k_6 k_2 C}{k_5} ([PO_2^*]_0 - [PO_2^*]) - k_6 [PO_2^*]^2 \quad (\text{Eq. 87})$$

$$\text{i.e.} \quad r(C) = k_3[PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + r_i \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(1 - \frac{\beta C}{2(1+\beta C)} \right) \quad (\text{Eq. 88})$$

It can be easily checked that, when $\beta C \gg 1$, Equation (88) leads to the expression of the rate of oxygen consumption in oxygen excess [1]:

$$r_0 = k_3[PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} + \frac{r_i}{2} \quad (\text{Eq. 89})$$

The integration of Equation (88) between 0 and t gives access to the concentration of oxygen consumed by the chemical reaction Q:

$$Q = \int_0^t r(C) dt \quad (\text{Eq. 90})$$

$$\text{i.e.} \quad Q = \left[k_3[PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + r_i \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(1 - \frac{\beta C}{2(1+\beta C)} \right) \right] t \quad (\text{Eq. 91})$$

Other key physico-chemical property in the literature are the concentrations of carbonyl products $[P=O]$ and chain scissions S. In the radio-thermal oxidation mechanistic scheme, carbonyl products can only be formed in thermal initiation (1T) and termination (6) through specific chemical events (e.g. β scission, disproportionation, etc.) which generally compete with many other chemical events, in particular with hydrogen abstraction which gives alcohols. Consequently, the calculation of the formation rate of these oxidation products requires the use of adjustable parameters:

$$\frac{d[P=O]}{dt} = \gamma_{1CO} k_{1b} [POOH]^2 + \gamma_{6CO} k_6 [PO_2^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 92})$$

where γ_{1CO} and γ_{6CO} are the respective formation yields of carbonyl products in thermal initiation (1T) and termination (6).

If replacing $[POOH]$ and $[PO_2^\bullet]$ by their analytical solutions in Equation (92), it comes:

$$\frac{d[P=O]}{dt} = \gamma_{1CO} k_{1b} [POOH]_\infty^2 \left(\frac{1-b \text{Exp}(-Kt)}{1+b \text{Exp}(-Kt)} \right)^2 + \gamma_{6CO} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 \quad (\text{Eq. 93})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{d[P=O]}{dt} = \gamma_{1CO} \frac{k_3[PH]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(\frac{1-b \text{Exp}(-Kt)}{1+b \text{Exp}(-Kt)} \right)^2 + \gamma_{6CO} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 \quad (\text{Eq. 94})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{d[P=O]}{dt} = \gamma_{1CO} \frac{k_3[PH]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + \gamma_{6CO} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 - \gamma_{1CO} k_3[PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \frac{2b \text{Exp}(-Kt)}{(1+b \text{Exp}(-Kt))^2} \quad (\text{Eq. 95})$$

The integration of Equation (95) between 0 and t leads finally to:

$$\begin{aligned} [P = O] = & \left[\gamma_{1CO} \frac{k_3[PH]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + \gamma_{6CO} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 \right] t \\ & + 2\gamma_{1CO} \frac{k_3[PH]}{K} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(\frac{1}{1+b \text{Exp}(-Kt)} - \frac{1}{1+b} \right) \end{aligned} \quad (\text{Eq. 96})$$

Similarly, chain scissions can only be formed in thermal initiation (1T) and termination (6) through β scissions. Consequently, their mathematical expressions are identical in form to those previously established for carbonyl products, only their formation yields are different:

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_{1S} k_{1b} [\text{POOH}]^2 + \gamma_{6S} k_6 [\text{PO}_2^\bullet]^2 \quad (\text{Eq. 97})$$

$$\text{i.e. } \frac{ds}{dt} = \gamma_{1S} \frac{k_3 [\text{PH}]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + \gamma_{6S} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 - \gamma_{1S} k_3 [\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \frac{2b \text{Exp}(-Kt)}{(1+b \text{Exp}(-Kt))^2} \quad (\text{Eq. 98})$$

and

$$S = \left[\gamma_{1S} \frac{k_3 [\text{PH}]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + \gamma_{6S} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 \right] t + 2\gamma_{1S} \frac{k_3 [\text{PH}]}{K} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(\frac{1}{1+b \text{Exp}(-Kt)} - \frac{1}{1+b} \right) \quad (\text{Eq. 99})$$

where γ_{1S} and γ_{6S} are the respective yields of chain scissions in thermal initiation (1T) and termination (6).

In the case of PE oxidation, it is clear that embrittlement results essentially from chain scissions [18,19]. Neglecting, in a first approach, an eventual chemical cross-linking process, the changes in the concentration of elastically active chains in Si-XLPE throughout the exposure can simply be calculated as follows [42]:

$$v = v_0 - S \quad (\text{Eq. 100})$$

where v_0 and v are the respective concentrations of electrically active chains before and after radio-thermal ageing. Swelling measurements and rheometry in solid state (DMTA) allowed showing that $v_0 = 0.12 \pm 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$ for Si-XLPE.

3.5. Lifetime prediction

Embrittlement is expected to occur at very low conversion ratio of the chain scission process. On one side, the corresponding critical ratio S_F is related through Equation (100) to a critical concentration of elastically active chains v_F to be determined experimentally. On the other side, as explained at the end of section 3.2, S_F would also be related to a critical hydroperoxide concentration $[\text{POOH}]_F$ corresponding to the onset of the rapid auto-acceleration of the oxidation reaction when triggering thermal initiation. As shown in a previous publication [2], the definition of this last structural end-of-life criterion is quite simple:

$$[\text{POOH}]_F = \frac{[\text{POOH}]_\infty}{q} \quad (\text{Eq. 101})$$

Where q is an arbitrary criterion, higher than unity but not so far, to be determined experimentally.

In a first approach, it was decided to use $[\text{POOH}]_F$ for predicting the lifetime t_F of the insulating material. It was thus assumed that $t = t_F$ when $[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_F$.

In this case, introducing Equation (101) into Equation (83) leads to:

$$q = \frac{1+b \text{Exp}(-Kt_F)}{1-b \text{Exp}(-Kt_F)} \quad (\text{Eq. 102})$$

$$\text{i.e.} \quad \text{Exp}(-Kt_F) = \frac{q-1}{b(1+q)} \quad (\text{Eq. 103})$$

$$\text{i.e.} \quad t_F = \frac{1}{K} \text{Ln} \left[\frac{b(1+q)}{q-1} \right] \quad (\text{Eq. 104})$$

4. Results and discussion

4.1. Long-term behavior of PE insulating materials

Figure 83 shows the changes in the elongation at break ε_R of Si-XLPE in air under the three dose rates under study at low temperature close to ambient. As expected, γ irradiation induces a catastrophic embrittlement of Si-XLPE. The horizontal dashed line plotted for $\varepsilon_R = \varepsilon_F = 50\%$ was used to graphically determine the lifetime under these various exposure conditions.

It was found that t_F is about 30, 50, and 260 days under the highest (i.e. 400 Gy.h^{-1}), medium (77.8 Gy.h^{-1}), and lowest dose rates (8.5 Gy.h^{-1}), respectively.

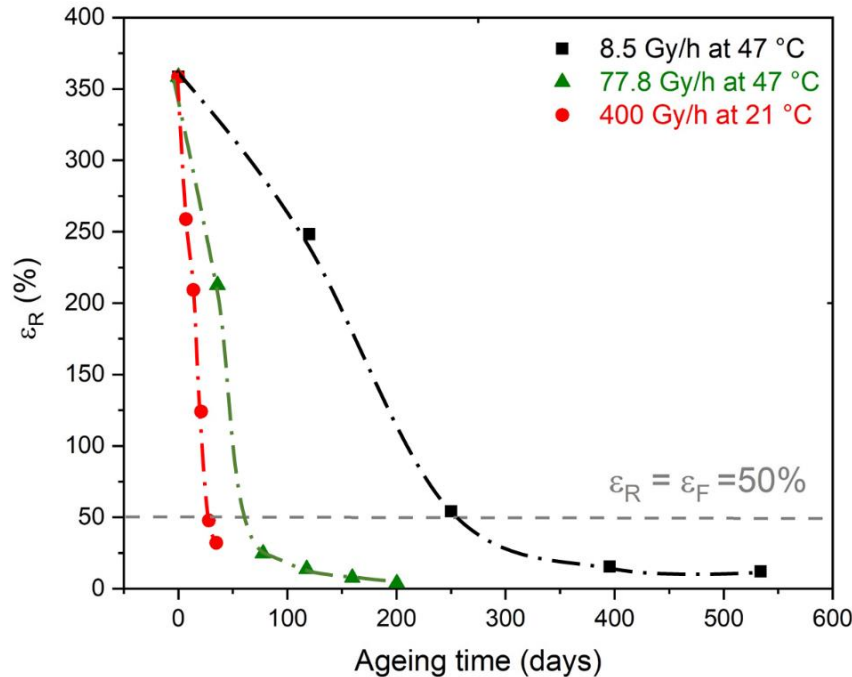


Figure 83. Changes in the elongation at break of Si-XLPE in air under the three dose rates under study at low temperature close to ambient.

These t_F values were plotted as a function of dose rate in Figure 84 where they compared to those previously reported in the literature for other types of PE [1]. It should be noted that the t_F value determined at 25 °C for “pure” thermal oxidation is also plotted, but for a dose rate of $1.5 \times 10^{-10} \text{ Gy.s}^{-1}$ corresponding to natural radioactivity.

The almost universal character of the long-term behavior of PE is confirmed. It appears to be completely independent of the chemistry (grafted with chemical group or not), macromolecular structure (i.e. linear, branched or chemically cross-linked) and crystallinity of PE. It can be clearly seen that all the t_F values determined for Si-XLPE are well positioned on the master curve. In addition, these values are located in the right part of the domain of intermediary dose rates where radio-thermal oxidation proceeds. Consequently, all the physicochemical data determined in this study will be used to check the reliability of the analytical equations established in previous sections.

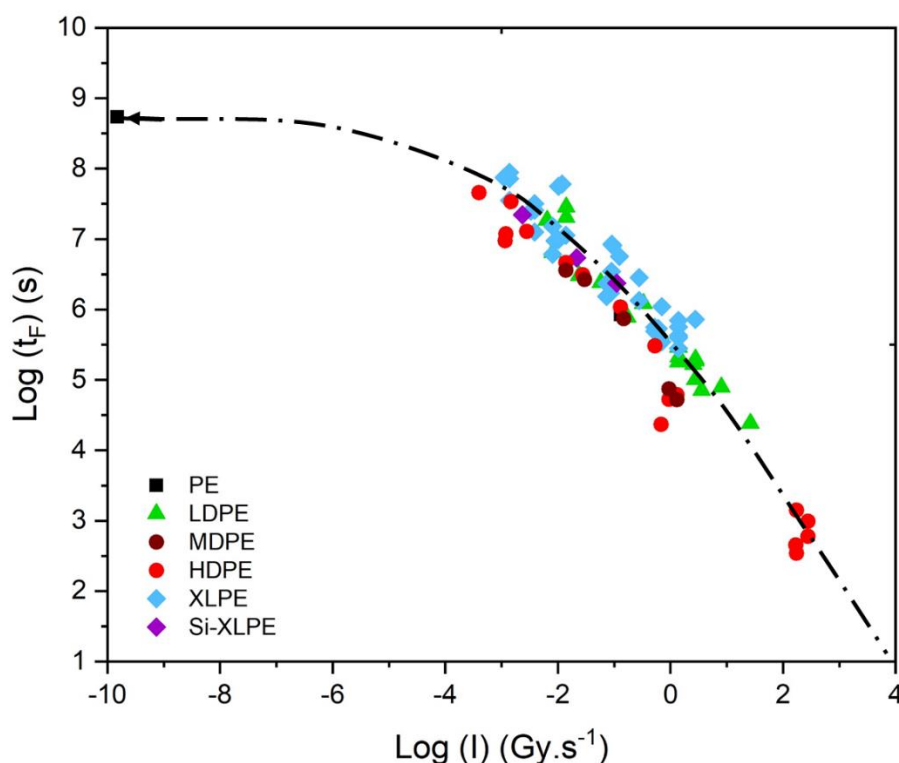


Figure 84. Plot in logarithm co-ordinates of lifetime t_F versus $\square$ dose rate I in air at room temperature for unstabilised and unfilled linear PE. Comparison of the t_F values determined for Si-XLPE in this study with those reported for various other types of linear (i.e. LDPE, MDPE and HDPE) and chemically cross-linked LPE (i.e. XLPE) in the literature [1]. The general trend of the curve is shown using a dotted line.

4.2. Reliability of the analytical kinetic model

In a first stage, Equations (83), (96), and (99) were used to respectively simulate the changes in concentration of hydroperoxides [POOH], carbonyls [P=O], and elastically active chains ν of Si-XLPE in air under the three dose rates under study (i.e. 8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient. Simulations are reported in Figure 85, Figure 86, and Figure 87, respectively. These results call for the following comments.

At short term, [POOH] increases with time until reaching an asymptotic value [POOH]_∞ which depends on the radio-thermal exposure conditions. All this first part of the kinetic curves is satisfyingly simulated with Equation (83), the resulting values of [POOH]_∞ have been reported in Table 10. As expected, [POOH]_∞ is an increasing function of irradiation dose I, but a decreasing function of temperature T. Indeed, this asymptote is the consequence of the sudden acceleration of the thermal initiation (1T), which counteracts completely the build-up of hydroperoxides formed in the propagation step of the oxidation reaction.

At longer term, for certain radio-thermal exposure conditions (e.g. under 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C), a beginning of decrease in [POOH] due to the depletion of oxidation sites (PH) can be observed, but this second part of the kinetic curves cannot be correctly described by Equation (83) because this latter is based on the assumption of low conversion ratios.

[POOH]_F was determined graphically in Figure 85 (i.e. when $t = t_F$) for the various radio-thermal exposure conditions under study. Its values are also reported in Table 10. It was found that [POOH]_F is independent of the radio-thermal exposure conditions, which completely validates the choice of this critical quantity as structural end-of-life criterion in this study. The average value of $\approx 1.6 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ was chosen for predicting the lifetime of Si-XLPE. This is exactly the same [POOH]_F value that was retained in a previous publication for other types of (linear and chemically cross-linked) PE, but without making real demonstration, just based on mechanistic considerations [2].

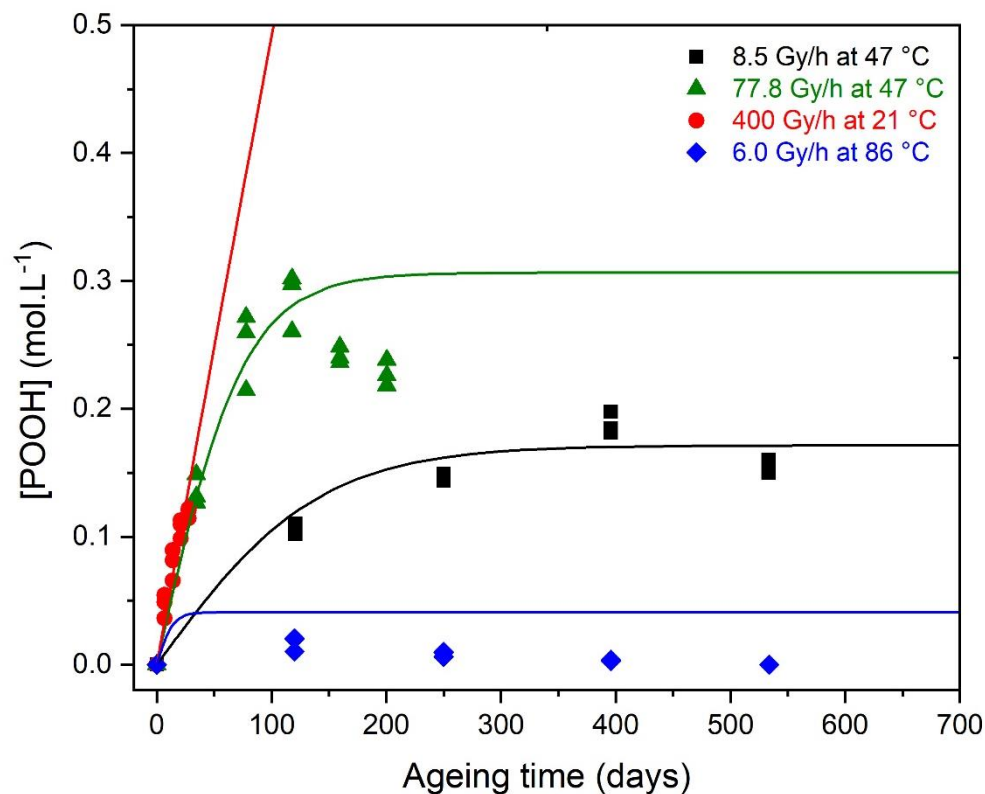


Figure 85. Changes in the hydroperoxide concentration of XLPE in air in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (45) (solid lines) and experimental data (symbols).

I (Gy.h⁻¹)	400	77.8	8.5	6.0
T (°C)	21	47	47	86
t_F (days)	30	50	260	–
[POOH]_∞ (mol.L⁻¹)	2.4	3.1×10^{-1}	1.7×10^{-1}	4.1×10^{-2}
[POOH]_F (mol.L⁻¹)	1.5×10^{-1}	1.8×10^{-1}	1.6×10^{-1}	–

Table 10. Experimental values of the lifetime and steady and critical hydroperoxide concentrations determined experimentally for Si-XLPE in air in the various radio-thermal environments under study.

In the early periods of exposure, $[P=O]$ and v vary linearly with time (absence of induction period). Then, when thermal initiation gains in importance, a small loss in linearity (progressive slowdown) can be observed for both physico-chemical quantities. The whole kinetic curves are satisfyingly simulated with Equations (96) and (99), respectively.

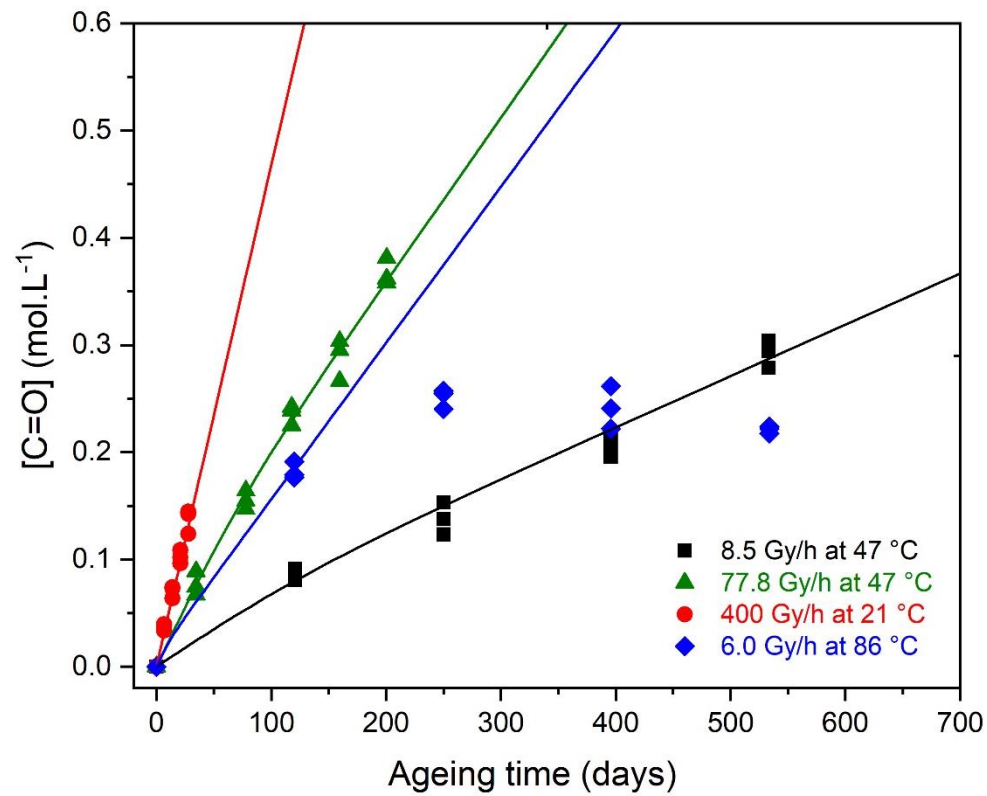


Figure 86. Changes in the carbonyl concentration of XLPE in air in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (58) (solid lines) and experimental data (symbols).

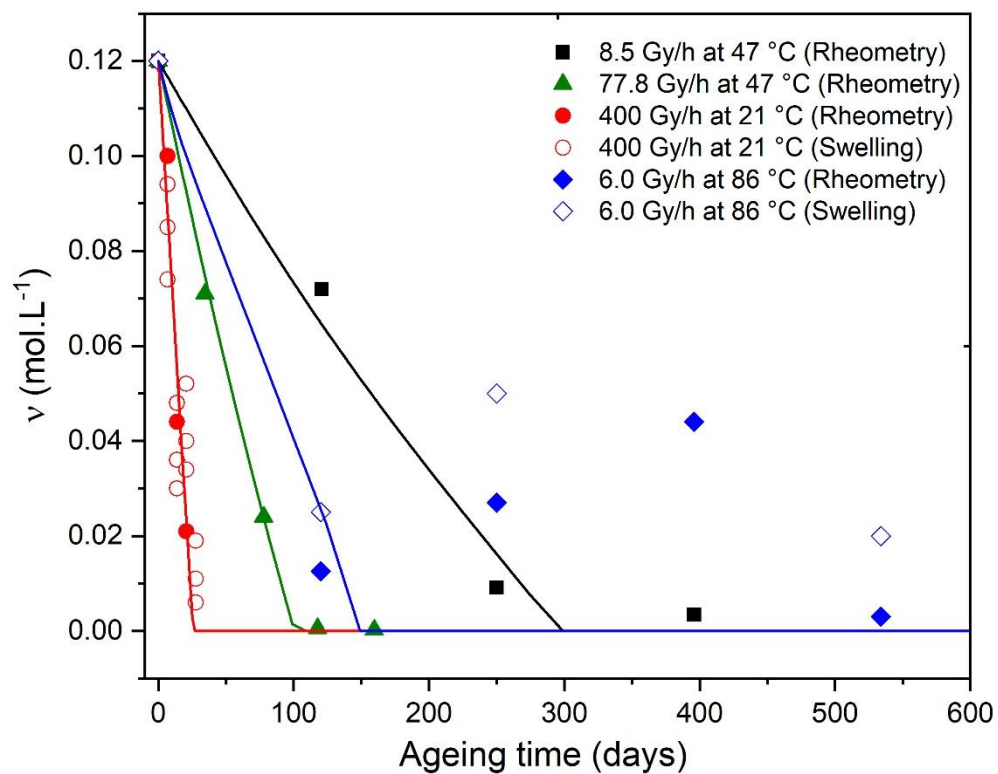


Figure 87. *Changes in the concentration of elastically active chains of XLPE in air in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (61) (solid lines) and experimental data determined by swelling (solid symbols) and rheometry (empty symbols).*

In a second stage, Equations (83), (96), and (99) were used to respectively simulate the physico-chemical changes of Si-XLPE in air under 6.0 Gy.h^{-1} at 86°C . Simulations are also reported in Figure 85, Figure 86, and Figure 87, respectively. It can be clearly seen that the impact of the thermal initiation on the global oxidation kinetics is much more important at 86°C than at 47°C . Unfortunately, the three analytical equations are not able to accurately account for the whole kinetic curves, presumably due to the starting assumption, which was deduced from Equation (60). In order to reach this goal, it would be necessary to take into account that thermal initiation could be of the same order of magnitude as (if not greater than) radiochemical initiation. This further kinetic analysis will be the subject of a future publication. At this stage of investigations, it can be seen that the three analytical equations allow accounting for the general trends of the oxidation kinetics under these critical exposure conditions (i.e. under low dose rate at moderate temperature) where, obviously, a stronger coupling between radiochemical and thermal oxidations operates.

The values of the kinetic parameters used for all these simulations, i.e. radiochemical yield G_i , rate constants k_j (with $j = 1, \dots, 6$) and the formation yields $\gamma_{1\text{CO}}$ and $\gamma_{6\text{CO}}$ of carbonyls products, and $\gamma_{1\text{S}}$ and $\gamma_{6\text{S}}$ of chain scissions, have been reported in Table 11. These values call for the following comments.

The orders of magnitude previously determined on linear PE (i.e. LDPE, MDPE and HDPE) for almost all these kinetic parameters were kept for these simulations [1-3,20,36,39,43,44]. Only k_5 was slightly reduced at low temperature close to ambient (i.e. at 47°C and 21°C) because it had already been proposed to allocate a small activation energy to this termination rate constant in order to better simulate the oxidation kinetics initiated by chlorine disinfectants in PE pipes carrying drinking water at ambient temperature [20,43,44]. Thus, the importance of this activation energy is completely checked in this study. In addition, if considering all the k_5 values published to date for PE [2,3,20,43,44], it is found that its activation energy would be around 14 kJ.mol^{-1} .

As there was no notable change in the values of all the kinetic parameters, it can be concluded that only the reliability of the analytical kinetic model was checked in this study. Its great heuristic value has been demonstrated in Figure 85, Figure 86, and Figure 87, even if some improvements are still possible, in particular at the highest temperature (86°C).

T (°C)	21	47	47	86	References
I (Gy.h ⁻¹)	400	77.8	8.5	6.0	
G _i	8	8	8	8	[1,2,39]
k _{1b} (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5.0 × 10 ⁻⁹	2.5 × 10 ⁻⁷	2.4 × 10 ⁻⁷	1.0 × 10 ⁻⁵	[2,3,20,36,39,43,44]
k ₂ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	[2,3,20,36,39,43,44]
k ₃ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.6 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻²	3.6 × 10 ⁻¹	[2,3,20,36,39,43,44]
k ₄ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	8.0 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ¹¹	[2,3,20,43,44]
k ₅ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	1.2 × 10 ¹⁰	7.0 × 10 ¹⁰	9.0 × 10 ¹⁰	2.4 × 10 ¹¹	This study
k ₆ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	5.0 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁶	2.0 × 10 ⁶	6.0 × 10 ⁷	[2,3,20,36,39,43,44]
γ _{1S} (%)	90	42	52	51	[20,43,44]
γ _{6S} (%)	90	42	52	51	[20,43,44]
γ _{1CO} (%)	90	70	75	100	[20,43,44]
γ _{6CO} (%)	90	70	75	100	[20,43,44]

Table 11. Values of the kinetic parameters used for modeling the oxidation kinetics of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study. Papers in which the same orders of magnitude were previously reported are referenced on the right column.

The last stage of this study was to check the reliability of the last Equation (104). Rate constant K and criterion q were determined with Equation (82) and (101), respectively. Then, their values were introduced into Equation (104) in order to predict the lifetime t_F of Si-XLPE in air under the three dose rates under study at low temperature close to ambient. The resulting t_F values are reported in Table 12. It can be seen that they are of the same order of magnitude than those determined experimentally, thus confirming in turn the great heuristic value of Equation (104).

I (Gy.h ⁻¹)	400	77.8	8.5
T (°C)	21	47	47
K (s ⁻¹)	4.8 × 10 ⁻⁸	3.1 × 10 ⁻⁷	1.6 × 10 ⁻⁷
q	15.0	1.9	1.1
t _F (days)	32	43	246

Table 12. *Values of the rate constant K and criterion q used for predicting the lifetime of Si-XLPE in air under the three dose rates under study at low temperature close to ambient.*

5. Conclusion

A new analytical model was developed for predicting the radio-thermal oxidation kinetics and the lifetime of electric cable insulations made of unfilled and unstabilised Si-XLPE in nuclear power plants. This model was derived from a mechanistic scheme in which the oxidation reaction is initiated both by the polymer radiolysis and the thermal decomposition of hydroperoxides, without making the usual assumption of thermal stability of hydroperoxides. After an initial period where the oxidation kinetics occurs with a constant rate, this model allows also predicting the auto-acceleration of the oxidation kinetics when hydroperoxide decomposition is no longer negligible. A structural end-of-life criterion: $[\text{POOH}]_F \approx 1.6 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, corresponding to the onset of this auto-acceleration, was proposed for predicting the lifetime of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study. A satisfying agreement was obtained between theory and experiments as long as thermal initiation remains a secondary source of radicals relatively to radiochemical initiation, i.e. under the three dose rates under study (from 8.5 to 400 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient (i.e. 47 and 21 °C). Under the lowest dose rate (i.e. 6.0 Gy.h⁻¹) at the highest temperature (86 °C), the analytical model does not correctly simulate the changes in concentration of the three physico-chemical properties investigated experimentally, i.e. hydroperoxides, carbonyls products and elastically active chains. In these critical radio-thermal exposure conditions, it would be necessary to take into account that thermal initiation could be of the same order of magnitude as (if not greater than) radiochemical initiation. This further kinetic analysis will be the subject of a future publication. The final objective will be the proposal of an analytical equation allowing to simulate the whole master curve: $t_F = f(I)$ reported in Figure 84, whatever the dose rate.

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] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 236 (2005) 88-94.
- [2] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 265 (2007) 251-255.
- [3] 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.
- [4] E. Niki, C. Decker, F.R. Mayo, Aging and degradation of polyolefins. –I. Peroxide-initiated oxidations of atactic polypropylene, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 11(11) (1973) 2813-2845.
- [5] T. C. Decker, F.R. Mayo, Aging and degradation of polyolefins. –II. γ -initiated oxidations of atactic polypropylene, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 11(11) (1973) 2847-2877.
- [6] C. Decker, F.R. Mayo, H. Richardson, Aging and degradation of polyolefins. –III. Polyethylene and ethylene-propylene copolymers, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 11(11) (1973) 2879-2898.
- [7] D.J. Carlsson, R. Brousseau, C. Zhang, D.M. Wiles, Polyolefin oxidation: Quantification of alcohol and hydroperoxide products by nitric oxide reactions, *Polym. Degrad. Stab.* 17(4) (1987) 303-318.
- [8] D.J. Carlsson, S. Chmela, J. Lacoste, On the structures and yields of the first peroxy radicals in gamma-irradiated polyolefins, *Macromolecules* 23(23) (1990) 4934-4938.
- [9] D.J. Carlsson, Degradation and stability of polymers subjected to high energy radiation, In: *Atmospheric oxidation and antioxidants*, Volume II, G. Scott ed., Elsevier, Amsterdam, Chap. 7, pp. 495-528, 1993.
- [10] 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.
- [11] K.T. Gillen, Importance of synergism for degradation of elastomers in combined radiation plus temperature environments, *Rubber. Chem. Technol.* 93(1) (2020) 4934-4938.
- [12] K.T. Gillen, H. Kudoh, Synergism of radiation and temperature in the degradation of a silicone elastomer, *Polym. Degrad. Stab.* 181 (2020) Article no. 109334.
- [13] M. Ito, Application of chemorheology to radiation damage of polymer –III. Synergism of heat and radiation on the chemorheology of ethylene-propylene rubber, *Radiat. Phys. Chem.* 17 (1981) 203-205.
- [14] M. Ito, Application of chemorheology to radiation damage of elastomer, *Radiat. Phys. Chem.* 31(4-6) (1988) 615-621.
- [15] M. Ito, Degradation of elastomer by heat and/or radiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 265 (2007) 227-231.
- [16] M. Ito, Methodology study of qualification of electric wire and cable used in nuclear power plant, In: *Service life prediction of polymeric materials: Global perspective*, J.W. Martin, R.A. Ryntz, J. Chin and R.A. Dickie eds., Springer, New York, 2009.
- [17] G. Mares, S. Ciutacu, P. Budrugaec, M. Chipara, Determination of the lifetime of ethylene-propylene rubber under the simultaneous action of heat and ionizing radiation, *Polym. Degrad. Stab.* 32 (1991) 31-38.
- [18] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 231-238.
- [19] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 6999-7012.

- [20] 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(7) (2009) 1423-1437.
- [21] A.K. Rodriguez, B. Mansoor, G. Ayoub, X. Colin, A.A. Benzerga, Effect of UV-aging on the mechanical and fracture behavior of low density polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 180 (2020) Article no. 109185.
- [22] Team Cables, Deliverable D2.2: Specifications of tests – accelerated ageing protocol, test strategy, 2018.
- [23] ISO 527-1:2012, *Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles*, 2nd edition, February 2012.
- [24] ISO 527-2:2012, “*Plastics – Determination of tensile properties – Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*”, 2nd edition, February 2012.
- [25] G. Geuskens, M.S. Kabamba, Photo-oxidation of polymers –Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.* 4 (1982) 69-76.
- [26] W. D. Domke, H. Steinke, Oxidative structures in polyolefins: FTIR method of quantitative determination, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 24 (1986) 2701-2705.
- [27] J. Lacoste, D.J. Carlsson, Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 30 (1992) 493-500.
- [28] 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, *J. Appl. Polym. Sci.* 133(18) (2016) Article no. 43287.
- [29] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussière, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Chazeau, J.-L. Gardette, S. Therias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, *Polym. Degrad. Stab.* 163 (2019) 161-173.
- [30] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israeli, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: multi-scale correlation over a wide range of temperature, *Polym. Testing* in press (2020) Article no.106913.
- [31] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu, Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 895-901.
- [32] P.J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer networks – II. Swelling, *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 521-526.
- [33] 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.
- [34] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane cross-linked polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 48 (1995) 297-312.
- [35] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [36] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, V. Prunier, Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate – Part II: Low temperature thermal oxidation, *Polym. Degrad. Stab.* 91(7) (2006) 1598-1605.
- [37] J. Huang, W. Minne, R. Drozdak, G. Recher, P.Y. Le Gac, E. Richaud, Thermal oxidation of poly(dicyclopentadiene). Decomposition of hydroperoxides, *Polym. Degrad. Stab.* 174 (2020) Article no. 109102.
- [38] T. Seguchi, Y. Yamamoto, Diffusion and solubility of oxygen in γ -irradiated polymer insulation materials, Japan Atomic Energy Research Institute report, JAERI 1299, Takasaki, Japan, 1986.

- [39] 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, *Polym. Degrad. Stab.* 91(7) (2006) 1593-1597.
- [40] K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, General solution for the basic autoxidation scheme, *Polym. Degrad. Stab.* 47 (1995) 149-161.
- [41] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, The classical kinetic model for radical chain oxidation of hydrocarbon substrates initiated by bimolecular hydroperoxide decomposition, *Intern. J. Chem. Kin.* 38(11) (2006) 666-676.
- [42] X. Colin, M. Ben Hassine, M. Nait-Abdelaziz, Chemo-mechanical model for predicting the lifetime of EPDM rubbers, *Rubber Chem. Technol.* 92(4) (2019) 722-748.
- [43] 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. –II. Lifetime prediction, *Polym. Eng. Sci.* 49(8) (2009) 1642-1652.
- [44] 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, *Polym. Degrad. Stab.* 146 (2017) 78-94.

Article 2: “Towards a kinetic modelling of the changes in electrical properties of cable insulation during radio-thermal ageing in nuclear power plants.

Application to Silane cross-linked polyethylene ”

Sarah HETTAL¹, Simone Vincenzo SURACI², Sébastien ROLAND¹, Davide FABIANI²,

Xavier COLIN^{1,*}

¹PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University, 151
boulevard de l’Hôpital, 75013 Paris, France

²LIMES, Department of Electrical, Electronic and Information Engineering, University of
Bologna, Viale del Risorgimento, 2 40136 Bologna (BO), Italy

Abstract

The radio-thermal ageing of silane cross-linked polyethylene (Si-XLPE) was studied in air under different γ dose rates (6.0, 8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) at different temperatures (21, 47, and 86 °C). The changes in the physico-chemical and electrical properties of Si-XLPE throughout its exposure were determined by hydrostatic weighing, differential scanning calorimetry (DSC), dielectric spectroscopy and current measurements under applied electric field. From the increase in density induced by oxidation, it was confirmed that ketones are the main oxidation products of Si-XLPE, which allowed completing the analytical kinetic model for radio-thermal oxidation with relatively simple structure/property relationships in order to additionally predict the changes in two electrical properties of Si-XLPE: dielectric constant ϵ' and volume resistivity R. After having shown the reliability of these new kinetic developments, the lifetime of SI-XLPE was determined using a dielectric end-of-life criterion deduced from the literature compilation of the changes in R with ϵ' for common polymers. The corresponding lifetime was found to be at least twice longer than the lifetime previously determined with the conventional end-of-life criterion, i.e. of mechanical type, thus confirming the previous literature studies having shown that fracture properties degrade faster than electrical properties.

Keywords: Silane cross-linked polyethylene; Radio-thermal oxidation; Analytical kinetic model; Electrical properties; Structural end-of-life criterion; Lifetime prediction.

1. Introduction

Most nuclear power plants (NPPs) built in Europe in the 1980s and 1990s are now reaching their originally planned end-of-life and electric utility companies are wondering whether it is possible to extend their operating life by a few more decades. As low-voltage electric cables are among the most critical components, the health monitoring of their polymer insulation throughout the NPP operating life rapidly emerged as one major issue. For information, it should be mentioned that about 1,500 km of low-voltage cables are used inside each NPP [1] in order to perform various functions: power transmission, control of equipment and instrumentation, and communication of signal and data.

To reach this objective, two complementary monitoring approaches, based either on numerical simulations or on non-destructive testing in real time (i.e. on site), are being considered. The relevance of both approaches is tested within the framework of the H2020 TeamCables project, mainly focused on silane-crosslinked low density polyethylene (Si-XLPE) insulation [2].

Since the early 1980s, considerable efforts were undertaken by the polymer ageing community to develop non-empirical kinetic models for predicting the radio-thermal oxidation and the remaining lifetime of polymer insulation under normal operating conditions in NPP. The main difficulty was to derive a kinetic model from the radio-thermal oxidation mechanistic scheme, in which γ irradiation generates hydroperoxides (POOH) which thermally decompose to give radicals initiating new oxidation chains. Indeed, in the concerned ranges of dose rate (typically between 10^{-2} and 10^{-1} Gy.h⁻¹) and temperature (between 30 and 50 °C), polymer insulation is expected to perish by oxidation both initiated by the polymer radiolysis and the thermal decomposition of POOH [3-5]. The pioneering researchers in this field were Gillen & Clough [6], but their kinetic model diverges in the domain of very low dose rates due to an unrealistic choice in the initial conditions: $[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_{\text{ini}} = 0$ at $t = 0$. Indeed, their model predicts that the lifetime $t_F \rightarrow \infty$ when the dose rate $I \rightarrow 0$.

Recently, it was shown that it is possible to derive a much more robust analytical solution from the radio-thermal oxidation mechanistic scheme without having to assume the thermal stability of POOH, a very common assumption but responsible for serious inaccuracies in all previous kinetic models [5]. In particular, this new solution allowed successfully

predicting the global trends of the radio-thermal oxidation kinetics of Si-XLPE insulation from the molecular (i.e. concentrations of oxidation products) up to macroscopic scale (lifetime), including the macromolecular scale (i.e. concentration of elastically active chains).

However, in this kinetic model, the lifetime is always determined from purely mechanical considerations, in particular when the polymer insulation almost completely loses its ability to plastic deformation. That is the reason why the conventional end-of-life criterion used for cable application in the nuclear industry is a low value (ϵ_F) of the elongation at break (ϵ_R), typically: $\epsilon_R = \epsilon_F = 50\%$ [7]. For Si-XLPE insulation, it was shown that this fracture criterion is reached at a very low conversion ratio of the chain scission process. In fact, it is related to a critical value ($[POOH]_F$) of the hydroperoxide concentration corresponding to the onset of the rapid auto-acceleration of the oxidation reaction when triggering the thermal initiation, typically: $[POOH] = [POOH]_F \approx 1.6 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ [5].

In the context of an extension of the NPP operating life, the use of a purely mechanical criterion poses a serious issue in terms of cable life management. Indeed, several authors observed that the fracture properties generally degrade faster than several other functional properties of the polymer insulation, in particular its electrical properties [8-13]. In other words, fracture properties would lead to a significant underestimation of the lifetime of polymer insulation. That is the reason why the definition of a more relevant end-of-life criterion specific for the application of electrical cable insulation, i.e. of the dielectric type, is still a topical issue today [14-16]. However, taking into account the wide variety of electrical properties, what criterion could be used?

To date, two electrical properties closely related to the chemical structure of the polymer insulation have been the subject of several detailed analytical studies: real part of permittivity ϵ' (defined as the “dielectric constant”) and volume resistivity R [17]. The literature compilations of the ϵ' and R values reported for common polymers show that these two properties adversely evolve with the incorporation of oxygen atoms into the polymer structure [17-21].

In addition, it was often reported that oxidation leads to the formation and growth of dissipation bands in moderate frequency domains of the dielectric spectrum (typically, between 1 Hz and 10^5 Hz at room temperature), where the polymer initially displayed an almost ideal insulation behavior [17,21,22]. These bands are the manifestation of a physical phenomenon called “orientation polarization” or “Debye polarization” occurring when atom groups have a permanent dipole moment [21]. This is particularly the case for polar oxygenated groups, such

as carbonyls and hydroxyls, which are easily oriented in the direction of the applied electrical field. That is the reason why, in initially nonpolar polymers, such as low density (LDPE) and crosslinked low density polyethylene (XLPE), oxidation leads to a significant increase in the dielectric constant ϵ' from typically 2.3 ± 0.3 up to values higher than 4.5 [11,23-28], whereas the volume resistivity R dramatically drops from typically $10^{16\pm2} \Omega \cdot \text{cm}$ up to an asymptotic value around $10^{12\pm1} \Omega \cdot \text{cm}$ [28-33].

Based on these careful analyses, two different routes can be proposed to predict ϵ' from the polymer structure:

i) According to Lorentz [34] and Lorenz [35], ϵ' would be related to the molar polarization P of a given dielectric material as follows:

$$P = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} V \quad (\text{Eq. 105})$$

$$\text{i.e.} \quad \epsilon' = \frac{1 + 2(P/V)}{1 - (P/V)} \quad (\text{Eq. 106})$$

where V is the molar volume.

In addition, according to Van Krevelen [17], P and V would obey molar additive rules, i.e. they could be calculated by summing the molar contributions of the different chemical groups composing the monomer unit or any other constitutive repeating unit (CRU):

$$P = \sum P_i \quad \text{and} \quad V = \sum V_i \quad (\text{Eq. 107})$$

As an example, Table 13 summarizes the values of P_i and V_i proposed by Goedhart [36] and Fedors [37] for methylene, but also for various types of oxidation products generally detected during the radio-thermal ageing of PE. It should be noted that few of them were checked by Van Krevelen in his handbook [17]. Thus, high uncertainties remain for many data (written in *italics*), in particular for ketones, carboxylic acids, hydroxyls and hydroperoxides.

ii) According to Darby [38], as electrical forces due to polarizability and polar moment determine also the cohesive energy, a relationship should be expected between the dielectric constant ϵ' and the solubility parameter δ_{sol} . Based on a literature compilation of the ϵ' and δ_{sol} values reported for common polymers, Darby proposed the following empirical proportionality:

$$\delta_{\text{sol}} \approx 7\epsilon' \quad (\text{Eq. 108})$$

$$\text{i.e.} \quad \epsilon' \approx 1.4 \times 10^{-1} \delta_{\text{sol}} \quad (\text{Eq. 109})$$

It should be recalled that δ_{sol} is related to the molar attraction constant F as follows:

$$\delta_{\text{sol}} = \frac{F}{V} \quad (\text{Eq. 110})$$

where, according to Van Krevelen [17], F and V are molar additive functions:

$$F = \sum F_i \quad \text{and} \quad V = \sum V_i \quad (\text{Eq. 111})$$

Values of F_i proposed by Small [39], Van Krevelen [40] and Hoy [41] for methylene and various oxidation groups of PE are also listed in Table 13.

Group	P_i (cm ³ .mol ⁻¹)	F_i (J ^{1/2} .cm ^{3/2} .mol ⁻¹)	V_i (cm ³ .mol ⁻¹)
—CH ₂ —	4.7	275	16.1
—C— O	10	560	10.8
—O—C— O	15	590	18
—C—OH O	15.8	825	28.5
—CH— OH	9.6	725	9
—CH— OOH	14.8	925	12.8

Table 13. Molar contributions to P , F and V of methylene group and various oxidation groups formed in PE [36,37,39-41]. Values written in italics are subject to high uncertainties.

According to literature, several other electrical properties could be deduced from ϵ' using empirical relationships. As an example, Cotts and Reyes [18] proposed the following power law for the dissipation factor $\tan(\delta_{el})$:

$$\tan(\delta_{el}) \approx \left(\frac{\epsilon'}{10}\right)^5 \quad (\text{Eq. 112})$$

Knowing ϵ' and $\tan(\delta_{el})$, it would then be very easy to deduce the imaginary part of permittivity ϵ'' related to dielectric losses (for this reason, commonly called the “dielectric absorption”) using its common definition:

$$\epsilon'' = \tan(\delta_{el}) \times \epsilon' \quad (\text{Eq. 113})$$

Its introduction into Equation (112) leads finally to:

$$\epsilon'' \approx \left(\frac{\epsilon'}{10}\right)^6 \quad (\text{Eq. 114})$$

However, the second electrical property of practical interest in the present study is the volume resistivity R . According to Van Krevelen [17], it could be estimated using the following relationship:

$$\text{Log}_{10}(R) = 23 - 2\varepsilon' \quad (\text{Eq. 115})$$

The objectives of the present article are twofold. First of all, the analytical model, recently developed for accurately describing the radio-thermal oxidation kinetics of Si-XLPE insulation [5], will be completed with several structure/property relationships to additionally predict its changes in electrical properties. The approach appearing to be by far the least empirical, i.e. starting from the research works of Lorentz [34] and Lorenz [35], will be largely preferred because the final kinetic model must be as efficient in simulation as in extrapolation. Then, a new end-of-life criterion specific for the industrial application under consideration, i.e. of the dielectric type, will be proposed. The lifetimes determined from electrical and mechanical considerations will be then compared in order to draw crucial conclusions for electric utility companies.

2. Experimental

2.1. Materials

Additive-free Si-XLPE films of about 500 μm thick were directly provided by Nexans NRC (Lyon, France). These films were produced through the extrusion of a linear low-density polyethylene (LDPE) and grafted with vinyl tri-methoxy silane side groups. The chemical crosslinking was then performed via immersion in water at 65 °C for 48 h [45]. The density, crystallinity ratio and gel content of the resulting Si-XLPE are about 0.914, 42.1% and 71%, respectively. The experimental procedures for determining these initial characteristics are detailed in Section 2.3, except for the gel fraction, which has already been reported in reference [8].

2.2. Radio-thermal ageing conditions

Radio-thermal ageing was performed in Panoza and Roza facilities at UJV Rez, Czech Republic, with a ^{60}Co γ -ray source at different temperatures. All the exposure conditions are summarized in Table 14. It should be noted that the ageing experiments numbered 1, 3, and 4 were performed at three distinct dose rates (8.5, 77.8 and 400 Gy.h^{-1}) at low temperature close to ambient in order to investigate the effect of dose rate on the oxidation kinetics. In contrast,

ageing experiments numbered 1 and 2 were performed at almost the same dose rate (6.0 and 8.5 Gy.h⁻¹) but at two different temperatures (47 and 86 °C) in order to investigate the effect of temperature on the oxidation kinetics.

Ageing no.	Dose rate (Gy.h⁻¹)	Dose rate (Gy.s⁻¹)	Temperature (°C)	Maximum duration (h)	Maximum dose (kGy)
1	8.5	2.36×10^{-3}	47	12800	109
2	6.0	1.67×10^{-3}	86	16267	98
3	77.8	2.16×10^{-2}	47	3830	298
4	400	1.11×10^{-1}	21	668	269

Table 14. Radio-thermal ageing conditions.

2.3. Experimental characterization

2.3.1. Physico-chemical analyses

After ageing, the Si-XLPE films were characterized by several physico-chemical techniques in order to assess the progress of oxidation. In particular, the concentrations of hydroperoxides (POOH) and carboxylic acids (P=O) were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and FTIR spectroscopy, respectively. These results have already been reported in a recent article [5]. However, it should be recalled that there are many other hydroxyl and carbonyl products formed during the radio-thermal ageing of Si-XLPE insulation [43-48], which can also significantly affect its electrical properties. The titration of all these oxidation products would require a careful analysis of their respective vibrational regions in FTIR spectrum, in particular involving a series of chemical derivatizations and mathematical deconvolutions as shown, for instance, in reference [48]. But, even when performing these operations with the greatest possible care, there is no guarantee that all these products will correctly be detected.

For this reason, in the present article, it seemed to us more relevant to determine the total concentration of oxygen consumed by the oxidation reaction, namely the oxygen consumption (Q_{O_2}), then to establish a relationship between this concentration and the changes

in the electrical properties. As shown in section 4, if making an assumption about the main oxidation product, oxygen consumption can be deduced from the changes in polymer density. Indeed, in the literature, it was repeatedly reported that the incorporation of “heavy” atoms such as oxygen into a polymer structure initially containing many “light” atoms (i.e. carbon and hydrogen) induces an increase in its density [29,49-53].

The density of the Si-XLPE films was determined by hydrostatic weighing at room temperature (23 °C) with a Mettler Toledo MS104TS microbalance. The films were weighed first in air, then in immersion in ethanol, and their density was determined by applying the Archimedes’ principle:

$$\rho = \frac{m_{\text{Air}}}{m_{\text{Air}} - m_{\text{Im}}} \rho_{\text{Eth}} \quad (\text{Eq. 116})$$

Where m_{Air} and m_{Im} are the sample weights in air and in immersion, respectively, and ρ_{Eth} is the density of ethanol at 23 °C ($\rho_{\text{Eth}} = 0.789$ [54]).

The changes in crystalline morphology of Si-XLPE films during their radio-thermal ageing were followed by differential scanning calorimetry (DSC) under pure nitrogen. DSC thermograms were recorded with a TA instruments DSC Q1000 calorimeter beforehand calibrated with an indium reference. Film samples with a mass ranged between 5 and 10 mg were introduced in a closed standard aluminum pan to be analyzed between - 50 °C and 250 °C, with a heating rate of 10 °C.min⁻¹ under a nitrogen flow of 50 mL.min⁻¹.

The crystallinity ratio X_C of Si-XLPE was determined with the common equation:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 117})$$

where ΔH_m is the sum of the areas under the endothermic peaks observed between 50 and 125 °C on the DSC thermogram, and ΔH_{m0} is the melting enthalpy of the PE crystal: $\Delta H_{m0} = 292 \text{ J.g}^{-1}$ [55].

Then, the volume fraction of crystals V_C was deduced from X_C as follows:

$$V_C = \frac{\rho}{\rho_C} X_C \quad (\text{Eq. 118})$$

where ρ_C is the density of the crystalline phase of PE: $\rho_C = 1.014$ [56].

2.3.2. Electrical measurements

After ageing, the Si-XLPE films were also characterized by two complementary electrical techniques in order to assess the impact of oxidation on electrical properties. On the

one hand, their complex relative permittivity ϵ^* was determined dielectric spectroscopy with a Novocontrol Alpha Dielectric analyze v2.2. It should be recalled that ϵ^* is described as follows:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (\text{Eq. 119})$$

where ϵ' is the real part of permittivity (defined as the “dielectric constant”) and ϵ'' is the imaginary part of permittivity related to the dielectric losses of the material (commonly called the “dielectric absorption”).

Experimental tests were performed at room temperature with the following parameters: applied voltage = 3 Vrms, frequency range = $10^{-2} - 10^6$ Hz.

On the other hand, the volume resistivity of the Si-XLPE films was determined according to ASTM D257-14 [57]. Gold electrodes (sensing area $\sim 3.14 \text{ cm}^2$) were deposited on specimens through a plasma cold sputtering system. An electric field equal to $5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ was applied through a Keithley 2290E-5 DC power supply. The current was recorded through a Keysight B2980A and the volume resistivity R (expressed in $\Omega \cdot \text{cm}$) was finally obtained through the following equation:

$$R = \frac{1}{\sigma} = \frac{E}{J} \quad (\text{Eq. 120})$$

where σ is the electrical conductivity in $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, E is the applied electric field in $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ and J is the current density in $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3. Foundations of the kinetic model

The mechanistic scheme chosen for accurately describing radio-thermal oxidation of Si-XLPE in the domain of practical interest for nuclear power plant operators (i.e. for $1.6 \times 10^{-7} < I < 5.0 \times 10^{-1} \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$) at low temperature close to ambient was detailed in previous publications [3-5]. As a reminder, the main feature of this mechanistic scheme is that oxidation is initiated by both the polymer radiolysis (1R), and the thermal decomposition of POOH in bimolecular mode (1T):

Initiation:

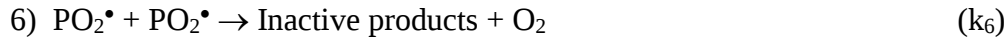


Propagation:





Terminations:



Where PH, POOH, $\text{P}^\bullet$, and $\text{PO}_2^\bullet$ designate an oxidation site, an hydroperoxide, alkyl, and peroxy radicals, respectively. δ , λ , and μ are stoichiometric coefficients. r_i , G_i , and k_j (with $j = 1, \dots, 6$) are a rate, the radical yield, and rate constants, respectively.

The system of differential equations derived from this mechanistic scheme was analytically solved using only two simplifying (but realistic) assumptions [5]:

- Oxidation is mainly initiated by the polymer radiolysis throughout the exposure (i.e. $r_i \gg 2k_1[\text{POOH}]^2$), the thermal decomposition of POOH being an additional (but secondary) source of radicals at long term.
- Radical species reach a steady-state regime from the early periods of the radio-thermal exposure (i.e. $d[\text{Rad}]/dt = 0$).

Only using these two assumptions, the following equations were found for:

- The concentration of POOH:

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_\infty \frac{1-b \text{Exp}(-Kt)}{1+b \text{Exp}(-Kt)} \quad (\text{Eq. 121})$$

$$\text{with} \quad [\text{POOH}]_\infty = \left(\frac{k_3[\text{PH}]}{2k_{1b}} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 122})$$

$$K = 2 \left(2k_3[\text{PH}]k_{1b} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 123})$$

$$\text{and} \quad b = \frac{[\text{POOH}]_\infty - [\text{POOH}]_{\text{ini}}}{[\text{POOH}]_\infty + [\text{POOH}]_{\text{ini}}} \quad (\text{Eq. 124})$$

As, for weakly pre-oxidized samples, it is usually observed that: $[\text{POOH}]_\infty \gg [\text{POOH}]_{\text{ini}}$ [48,58], it can thus be considered that: $b \approx 1$.

- The concentration of carbonyls:

$$[\text{P} = \text{O}] = \left[\gamma_{1\text{CO}} \frac{k_3[\text{PH}]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + \gamma_{6\text{CO}} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1+\beta C} \right)^2 \right] t + 2\gamma_{1\text{CO}} \frac{k_3[\text{PH}]}{K} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(\frac{1}{1+b \text{Exp}(-Kt)} - \frac{1}{1+b} \right) \quad (\text{Eq. 125})$$

Where γ_{1CO} and γ_{6CO} are the respective formation yields of carbonyls in thermal initiation (1T) and termination (6).

iii) The oxygen consumption:

$$Q_{O_2} = \left[k_3 [PH] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1+\beta C} + r_i \frac{\beta C}{1+\beta C} \left(1 - \frac{\beta C}{2(1+\beta C)} \right) \right] t \quad (\text{Eq. 126})$$

In Equations 122, 123, 125 and 126, C is the oxygen concentration in the Si-XLPE films, which is related to the oxygen partial pressure P_{O_2} in the exposure environment by the classical Henry's law:

$$C = S \cdot P_{O_2} \quad (\text{Eq. 127})$$

Where S is the coefficient of oxygen solubility into the polymer. Typical values of S reported for low density polyethylene (LDPE) in the literature are about $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ regardless the temperature [59]. As an example, in the case of an ageing in air under atmospheric pressure for which $P_{O_2} = 0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$, it comes finally: $C = 3.8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

In addition, β^{-1} corresponds to the critical value of the oxygen concentration C_C above which oxygen excess is reached:

$$\beta = \frac{1}{C_C} \approx \frac{2k_6k_2}{k_5[k_3[PH] + (2r_i k_6)^{1/2}]} \quad (\text{Eq. 128})$$

In a recent publication [5], it was shown that Equations (121) and (125) can be used for predicting the changes in the concentrations of hydroperoxides and carboxylic acids of Si-XLPE insulation in air in different radio-thermal environments. As expected (see assumption (a)), a satisfying agreement was obtained between theory and experiments as long as thermal initiation (1T) remains a secondary source of radicals relatively to radiochemical initiation (1R), i.e. under the three dose rates under study (from 8.5 to 400 Gy.h^{-1}) at low temperature close to ambient (i.e. 47 and 21 °C). However, a poorer agreement was obtained under the lowest dose rate (i.e. 6.0 Gy.h^{-1}) at the highest temperature (86 °C) because, in these critical radio-thermal exposure conditions, thermal initiation becomes of the same order of magnitude as (if not greater than) radiochemical initiation. For information, the values of the different kinetic parameters used for these simulations have been reported in Table 15.

T (°C)	21	47	47	86
I (Gy.h⁻¹)	400	77.8	8.5	8.5
G_i	8	8	8	8
k_{1b} (L.mol⁻¹.s⁻¹)	5.0 × 10 ⁻⁹	2.5 × 10 ⁻⁷	2.4 × 10 ⁻⁷	1.0 × 10 ⁻⁵
k₂ (L.mol⁻¹.s⁻¹)	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸
k₃ (L.mol⁻¹.s⁻¹)	1.6 × 10 ⁻³	1.9 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻²	3.6 × 10 ⁻¹
k₄ (L.mol⁻¹.s⁻¹)	8.0 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ¹¹	8.0 × 10 ¹¹
k₅ (L.mol⁻¹.s⁻¹)	1.2 × 10 ¹⁰	7.0 × 10 ¹⁰	9.0 × 10 ¹⁰	2.4 × 10 ¹¹
k₆ (L.mol⁻¹.s⁻¹)	5.0 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁶	2.0 × 10 ⁶	6.0 × 10 ⁷
γ_{1CO} (%)	90	70	75	80
γ_{6CO} (%)	90	70	75	80

Table 15. Values of the kinetic parameters used for modeling the oxidation kinetics of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study [5].

Equation (126) can now be used to predict the oxygen consumption of Si-XLPE insulation during radio-thermal ageing. In the next section, it will be shown that oxygen consumption Q_{O_2} is closely related to the changes in polymer density.

4. Determination of the changes in density

The density of a semi-crystalline polymer can be expressed as a function of the densities of its amorphous (ρ_a) and crystalline phases (ρ_c):

$$\rho = V_c \rho_c + (1 - V_c) \rho_a \quad (\text{Eq. 129})$$

Where V_c is the volume fraction of crystals.

According to Equation (129), two main causes can be responsible for an increase in ρ during radio-thermal ageing:

- As recalled in section 2.3, the incorporation of “heavy” atoms such as oxygen into a polymer structure initially containing many “light” atoms (i.e. carbon and hydrogen) induces an increase in its density [29,49-53]. Since crystals are impermeable to oxygen, oxidation only occurs in the amorphous phase where it thus induces an increase in ρ_a .

- In Si-XLPE, oxidation leads to a predominance of chain scissions over crosslinking [5]. Chain scissions progressively destroy the macromolecular network from which are extracted short linear fragments, which can easily migrate towards crystalline lamellae as the amorphous phase is in rubbery state. The integration of these short fragments to crystalline lamellae could induce a chemicrystallization, i.e. a thickening of crystalline lamellae and an increase in the crystallinity ratios (i.e. X_C and V_C).

The resulting changes in ρ can be thus written as follows:

$$d\rho = \left. \frac{\partial \rho}{\partial \rho_a} \right|_{V_C=V_{C \text{ ini}}} d\rho_a + \left. \frac{\partial \rho}{\partial V_C} \right|_{\rho_a=\rho_{a \text{ ini}}} dV_C \quad (\text{Eq. 130})$$

Where $V_{C \text{ ini}}$ and $\rho_{a \text{ ini}}$ are the respective values of V_C and ρ_a for the unoxidized polymer. For Si-XLPE, $V_{C \text{ ini}} = 37.9\%$ and $\rho_{a \text{ ini}} = 0.85$ [60].

Considering Equation (129), it can be easily shown that:

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial \rho_a} \right|_{V_C=V_{C \text{ ini}}} = 1 - V_{C \text{ ini}} \quad \text{and} \quad \left. \frac{\partial \rho}{\partial V_C} \right|_{\rho_a=\rho_{a \text{ ini}}} = \rho_C - \rho_{a \text{ ini}} \quad (\text{Eq. 131})$$

The introduction of these two quantities into Equation (130) gives:

$$d\rho = (1 - V_{C \text{ ini}})d\rho_a + (\rho_C - \rho_{a \text{ ini}})dV_C \quad (\text{Eq. 132})$$

$$\text{i.e.} \quad \Delta\rho = (1 - V_{C \text{ ini}})\Delta\rho_a + (\rho_C - \rho_{a \text{ ini}})\Delta V_C \quad (\text{Eq. 133})$$

As the final objective is to relate the changes in the density of Si-XLPE (ρ) to its oxygen consumption Q_{O_2} during radio-thermal ageing, it can be written:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta Q_{O_2}} = (1 - V_{C \text{ ini}}) \frac{\Delta\rho_a}{\Delta Q_{O_2}} + (\rho_C - \rho_{a \text{ ini}}) \frac{\Delta V_C}{\Delta Q_{O_2}} \quad (\text{Eq. 134})$$

Finally, the challenge consisted in determining the values of the two ratios: $\Delta\rho_a/\Delta Q_{O_2}$ and $\Delta V_C/\Delta Q_{O_2}$.

The first ratio $\Delta\rho_a/\Delta Q_{O_2}$ was assessed using a structure/property relationship previously established in literature. According to Pascault et al. [61], ρ_a depends on the atomic composition which can be represented by a simple quantity: the “average atomic mass” M_a , determined from the monomer unit or any other constitutive repeating unit (CRU) as follows:

$$M_a = \frac{M_{\text{CRU}}}{N_{\text{CRU}}} \quad (\text{Eq. 135})$$

Where N_{CRU} and M_{CRU} are the total number of atoms and the molar mass of the CRU, respectively. As an example, for unoxidized Si-XLPE: $M_{\text{CRU ini}} = 28 \text{ g. mol}^{-1}$ and $N_{\text{CRU ini}} = 6$, so that: $M_{a \text{ ini}} = 4.67 \text{ g. mol}^{-1}$.

Based on a literature compilation of the ρ_a values reported for common amorphous and semi-crystalline polymers, they found that ρ_a is an increasing linear function of M_a . Langlois

et al. [50] tried to generalize this relationship to semi-crystalline polymers, in particular when the contribution of chemicrystallization is negligible. For a radiation cross-linked low density polyethylene (XLPE) with an initial volume fraction of crystals: $V_{C\ ini} = 51.4\%$, they found that:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta M_a} = 0.125 \pm 0.025 \text{ mol. cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 136})$$

Let us recall that, when chemicrystallization is negligible, it can be written:

$$\frac{\Delta\rho_a}{\Delta M_a} = \frac{1}{1-V_{C\ ini}} \frac{\Delta\rho}{\Delta M_a} \quad (\text{Eq. 137})$$

It comes finally:

$$\frac{\Delta\rho_a}{\Delta M_a} = 0.257 \pm 0.052 \text{ mol. cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 138})$$

Applying Equation (138) requires knowing under what major structure is oxygen when chemically bonded to macromolecules: is it hydroperoxide, alcohol, ketone, aldehyde, carboxylic acid or ester? For each of these oxidation products, the oxidized polymer can simply be described by using a CRU containing p carbon atoms (with $p \geq 2$), as shown in Table 16. In each case, several quantities can be calculated, in particular: the molar mass (M_{CRU}) and the total number of atoms of the CRU (N_{CRU}), the number of O_2 molecules chemically consumed per carbon atom (n_{O_2}). From these quantities, two key ratios can be deduced in turn: $\Delta M_a / \Delta n_{O_2}$ then $\Delta M_a / Q_{O_2}$. The calculation of all these properties has been detailed in appendix A when hydroperoxides are the main oxidation products (i.e. for hydroperoxidized PE). This calculation can easily be generalized to all other potential oxidation products. The corresponding results are reported in Table 16.

Finally, the ratio $\Delta\rho_a / \Delta Q_{O_2}$ was simply deduced as follows:

$$\frac{\Delta\rho_a}{\Delta Q_{O_2}} = \frac{\Delta\rho_a}{\Delta M_a} \times \frac{\Delta M_a}{\Delta Q_{O_2}} \quad (\text{Eq. 139})$$

This last key ratio was calculated for all oxidation products choosing the upper limit of the variation interval proposed by Langlois et al. (see Eq. 138) as value for $\Delta\rho_a / \Delta M_a$, i.e. taking:

$$\frac{\Delta\rho_a}{\Delta M_a} \approx 0.30 \text{ mol. cm}^{-3} \quad (\text{Eq. 140})$$

Here again, the corresponding results are reported in Table 16.

CRU	M_{CRU} (g.mol ⁻¹)	N_{CRU}	n_{O_2}	$\Delta M_a/\Delta n_{O_2}$ (g.mol ⁻¹)	$\Delta M_a/\Delta Q_{O_2}$ (g.cm ³ .mol ⁻²)	$\Delta \rho_a/\Delta Q_{O_2}$ (g.mol ⁻¹)
$\left(CH_2 \right)_{p-1} \begin{array}{c} CH- \\ \\ OOH \end{array}$	14p + 32	3p + 2	1/p	7.56	124.44	37.33
$\left(CH_2 \right)_{p-1} \begin{array}{c} CH- \\ \\ OH \end{array}$	14p + 16	3p + 1	1/2p	7.56	124.44	37.33
$\left(CH_2 \right)_{p-1} \begin{array}{c} C- \\ \\ O \end{array}$	14p + 14	3p - 1	1/2p	12.44	234.24	70.27
$\left(CH_2 \right)_{p-1} \begin{array}{c} C=O \\ \\ H \end{array}$	14p + 15	3p	1/2p	10.00	175.69	52.71
$\left(CH_2 \right)_{p-1} \begin{array}{c} C=O \\ \\ OH \end{array}$	14p + 31	3p + 1	1/p	8.78	149.23	44.77
$\left(CH_2 \right)_{p-1} \begin{array}{c} C-O- \\ \\ O \end{array}$	14p + 30	3p	1/p	10.00	175.69	52.71

Table 16. Constitutive repeating unit (CRU) for various oxidation products formed in PE. Corresponding values for the molar mass (M_{CRU}) and the total number of atoms of the CRU (N_{CRU}), the number of O_2 molecules chemically consumed per carbon atom (n_{O_2}), and three key ratios: $\Delta M_a/\Delta n_{O_2}$, $\Delta M_a/\Delta Q_{O_2}$ and $\Delta \rho_a/\Delta Q_{O_2}$.

The ratio $\Delta \rho_a/\Delta Q_{O_2}$ was used to identify the major structure under which oxygen is chemically bonded to Si-XLPE macromolecules. In particular, ρ_a was calculated with Equation (129) from the values of ρ and V_C measured on Si-XLPE films before and after exposure in the different radio-chemical environments under study. Then, ρ_a was plotted in Figure 88 as a function of the values of Q_{O_2} previously calculated with Equation (126) for the same exposure conditions in reference [5]. Figure 88 clearly shows a master curve of almost linear shape whose slope gives a direct access to the ratio under investigation. The high value of the slope indicates that ketones would be by far the main oxidation products in Si-XLPE, as already reported by many authors [45,48,62-65] for other types of PE. That is the reason why, in the present study, the ratio $\Delta \rho_a/\Delta Q_{O_2}$ was set at:

$$\frac{\Delta \rho_a}{\Delta Q_{O_2}} \approx 70.27 \text{ g.mol}^{-1} \quad (\text{Eq. 141})$$

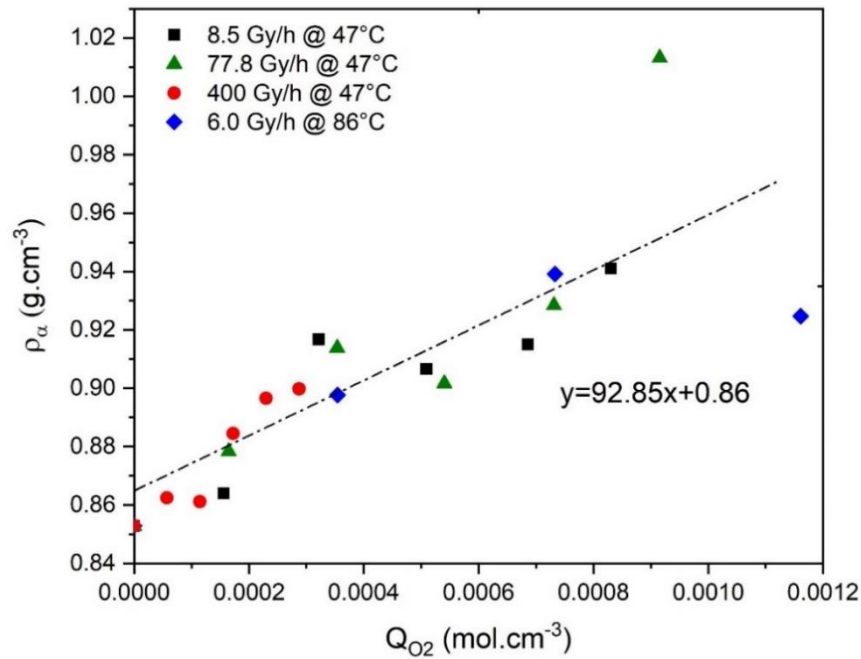


Figure 88. Density of amorphous phase versus oxygen consumption for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.

In contrast, the second ratio $\Delta V_C / \Delta Q_{O_2}$ was directly assessed by plotting V_C as a function of Q_{O_2} in Figure 89. Here again, Figure 89 highlights a master curve of almost linear shape whose slope gives a direct access to the ratio under investigation:

$$\frac{\Delta V_C}{\Delta Q_{O_2}} \approx 107.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq. 142})$$

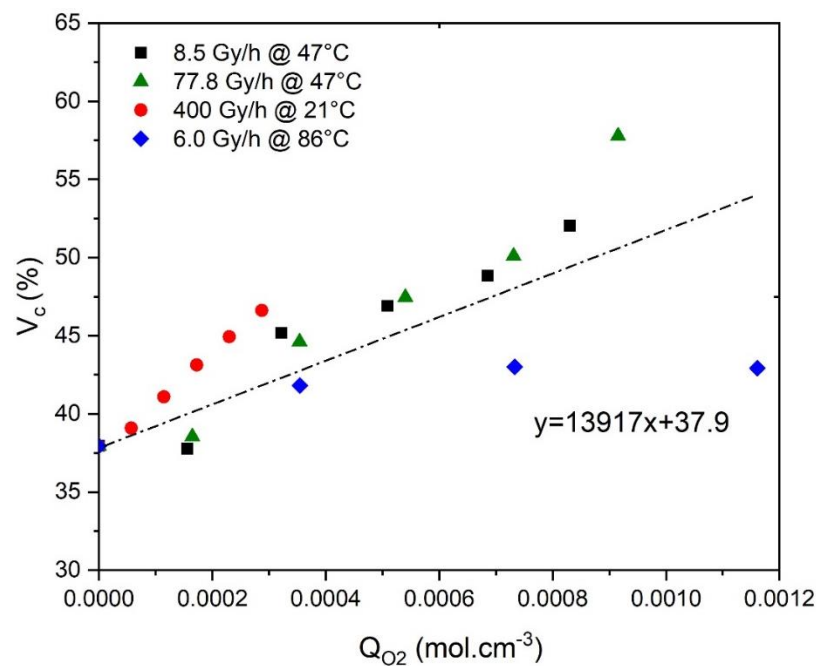


Figure 89. Volume fraction of crystals versus oxygen consumption for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.

The values found for the two ratios $\Delta\rho_a/\Delta Q_{O_2}$ and $\Delta V_c/\Delta Q_{O_2}$ were then introduced into Equation (134). Recalling that $V_{c\text{ ini}} = 37.9\%$ and $\rho_{a\text{ ini}} = 0.85$ for Si-XLPE, it comes finally:

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta Q_{O_2}} = 0.621 \times 70.27 + 0.164 \times 107.39 \quad (\text{Eq. 143})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{\Delta\rho}{\Delta Q_{O_2}} = 61.25 \text{ g. mol}^{-1} \quad (\text{Eq. 144})$$

The reliability of this third ratio was checked by plotting ρ as a function of Q_{O_2} in Figure 90. It can be noted that the resulting master curve displays a slope value, which is very close to the result of Equation (144). This last checking allowed us to definitively validate the assumption that the density ρ of Si-XLPE would be a measurement of its oxygen consumption Q_{O_2} .

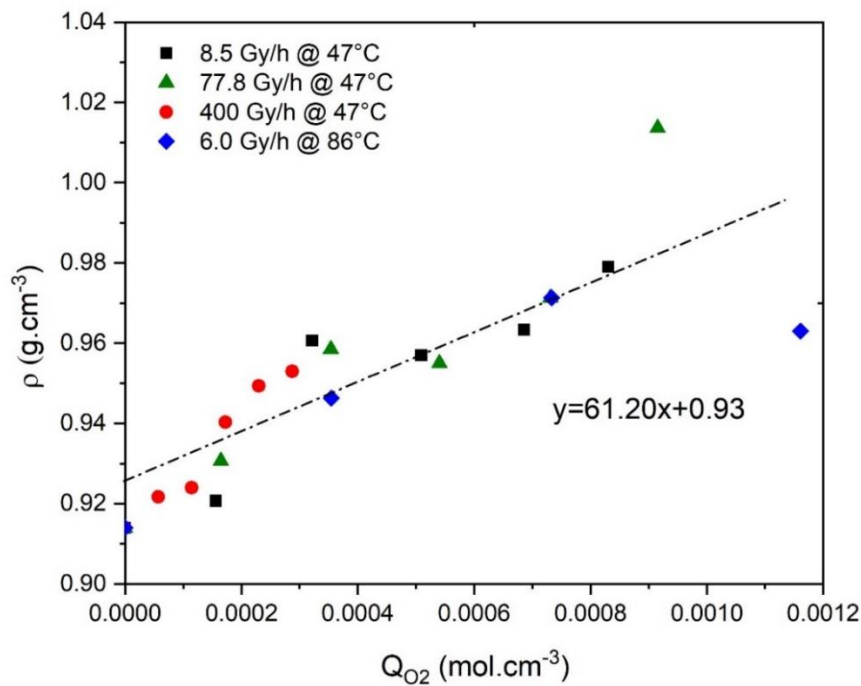


Figure 90. Density versus oxygen consumption for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.

5. Prediction of the changes in electrical properties

As shown in the previous section, ketones are by far the main oxidation products of Si-XLPE. The corresponding CRU is shown in Table 16.

Let us recall that oxygen consumption Q_{O_2} can be written:

$$Q_{O_2} = \frac{\rho_{a\ ini}}{32} \frac{\Delta M_{UCR}}{M_{UCR\ ini}} \quad (\text{Eq. 145})$$

Where $M_{UCR\ ini}$ and $\rho_{a\ ini}$ are the molar mass of the CRU ($M_{UCR\ ini} = 14p$) and the density of the amorphous phase of the unoxidized Si-XLPE ($\rho_{a\ ini} = 0.85$ [60]), respectively.

Applying Equation (145) to ketones gives:

$$Q_{O_2} = \frac{\rho_{a\ ini}}{16} n_{O_2} \quad (\text{Eq. 146})$$

i.e., if Q_{O_2} is expressed in mol.L^{-1} :

$$n_{O_2} = 1.9 \times 10^{-2} Q_{O_2} \quad (\text{Eq. 147})$$

Based on the CRU of the oxidized Si-XLPE, the molar additive rules reported for the molar polarization P and molar volume V in Equation 107 can be rewritten as follows:

$$P = (p - 1)P_{CH_2} + P_{CO} \quad (\text{Eq. 148})$$

$$\text{and} \quad V = (p - 1)V_{CH_2} + V_{CO} \quad (\text{Eq. 149})$$

Where P_{CH_2} , V_{CH_2} , P_{CO} and V_{CO} the molar contributions of methylene and ketone groups to P and V , respectively. As a reminder, their values are summarized in Table 12.

Thus, the ratio P/V can be written:

$$\frac{P}{V} = \frac{(p-1)P_{CH_2} + P_{CO}}{(p-1)V_{CH_2} + V_{CO}} \quad (\text{Eq. 150})$$

Knowing that, for ketones (see Table 16):

$$n_{O_2} = \frac{1}{2p} \quad (\text{Eq. 151})$$

it comes finally:

$$\frac{P}{V} = \frac{P_{CH_2} + 2n_{O_2}(P_{CO} - P_{CH_2})}{V_{CH_2} + 2n_{O_2}(V_{CO} - V_{CH_2})} \quad (\text{Eq. 152})$$

$$\text{i.e.} \quad \frac{P}{V} = \frac{P_{CH_2} + 3.8 \times 10^{-2} Q_{O_2}(P_{CO} - P_{CH_2})}{V_{CH_2} + 3.8 \times 10^{-2} Q_{O_2}(V_{CO} - V_{CH_2})} \quad (\text{Eq. 153})$$

Knowing the ratio P/V , the Lorentz and Lorenz equation [34,35] was used to calculate the dielectric constant ϵ' . This equation is recalled below:

$$\epsilon' = \frac{1 + 2(P/V)}{1 - (P/V)} \quad (\text{Eq. 154})$$

Let us note that, in the absence of ketones, this equation gives access to the order of magnitude of the dielectric constant of unoxidized PE, i.e. $\epsilon'_{ini} = 2.3$ [17,18,20,21].

The changes in ϵ' of the Si-XLPE films during their radio-thermal ageing were determined from the values of Q_{O_2} previously calculated with Equation (125) for the same exposure conditions in reference [5]. However, it was rapidly concluded that it was impossible

to use the value reported in Table 13 for P_{CO} , because this latter largely underestimated ε' regardless of the exposure conditions. The value of P_{CO} giving the best simulations of all the experimental data was finally chosen: $P_{CO} \approx 80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. In contrast, all the other molar contributions were set according to literature (see Table 12). The simulations obtained with Equation (154) for all the radio-thermal environments under study are shown in Figure 91.

As already explained in section 3, it can be observed a satisfying agreement between theory and experiments as long as the foundations of the kinetic model are checked, i.e. under the three dose rates under study (from 8.5 to 400 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient (i.e. 47 and 21 °C). However, a poorer agreement is obtained under the lowest dose rate (i.e. 6.0 Gy.h⁻¹) at the highest temperature (86 °C) because, in these critical radio-thermal exposure conditions, thermal initiation becomes of the same order of magnitude as (if not greater than) radiochemical initiation.

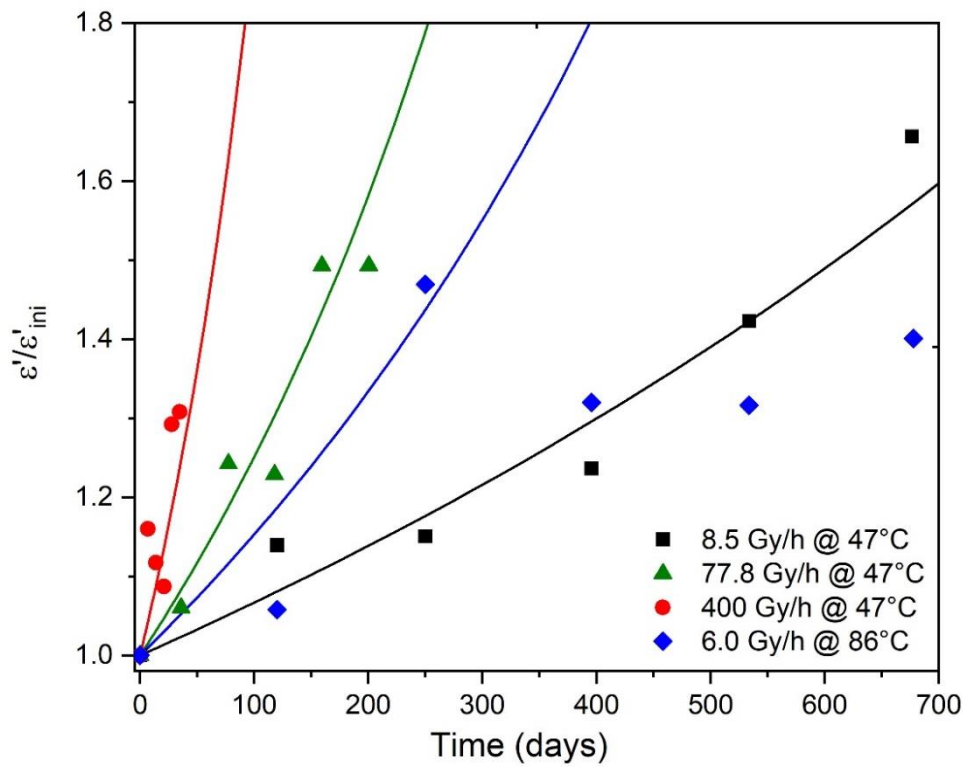


Figure 91. Changes in the dielectric constant (normalized by its initial value ε'_{ini}) of Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study. Comparison between simulation with Equation (154) (solid lines) and experimental data (symbols).

The possibility of deducing the changes in ε'' from the simulations obtained in Figure 92 for ε' was carefully investigated. In particular, ε'' was plotted as a function of ε' in logarithm-

logarithm coordinates in Figure 92. The following empirical relationship was found for oxidized Si-XLPE:

$$\varepsilon'' \approx \left(\frac{\varepsilon'}{5.5}\right)^{5.5} \quad (\text{Eq. 155})$$

It should be noted that this Equation (155) is very close to Equation (114) determined by Cotts and Reyes [18] for common polymers.

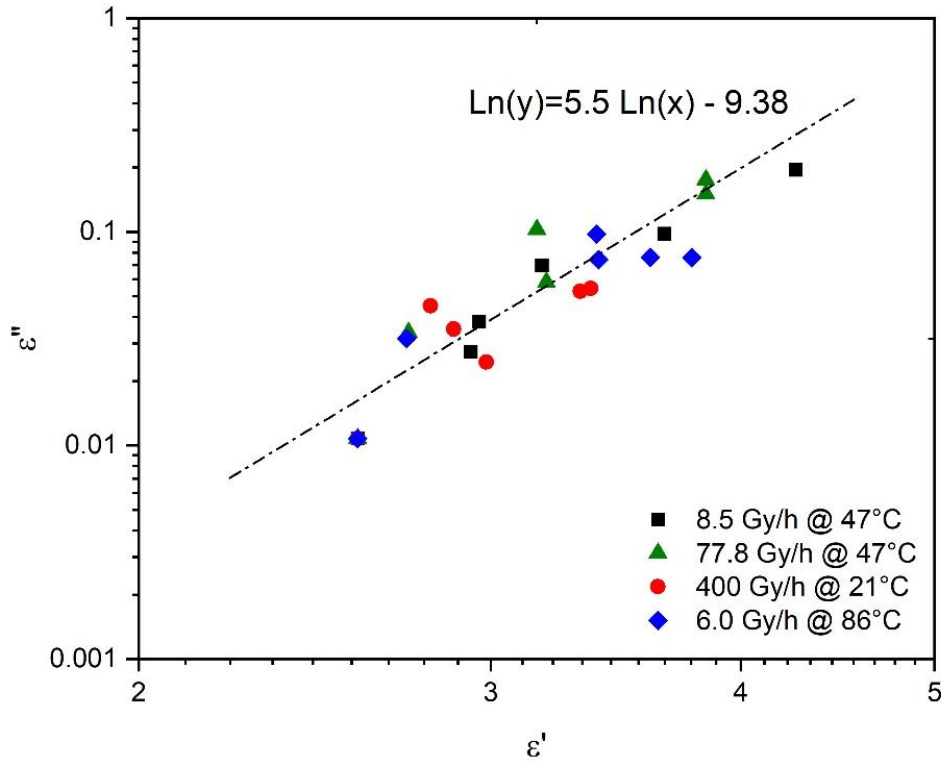


Figure 92. Dielectric absorption versus dielectric constant for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.

In addition, the possibility of deducing the changes in R from the simulations obtained in Figure 91 for ε' was also carefully investigated. R was plotted as a function of ε' in logarithm-linear coordinates in Figure 93. The following empirical relationship was found for oxidized Si-XLPE:

$$\text{Log}_{10}(R) = 26.5 - 3.1\varepsilon' \quad (\text{Eq. 156})$$

Here again, it should be noted that Equation (156) is very close to Equation (115) determined by Van Krevelen [17] for common polymers.

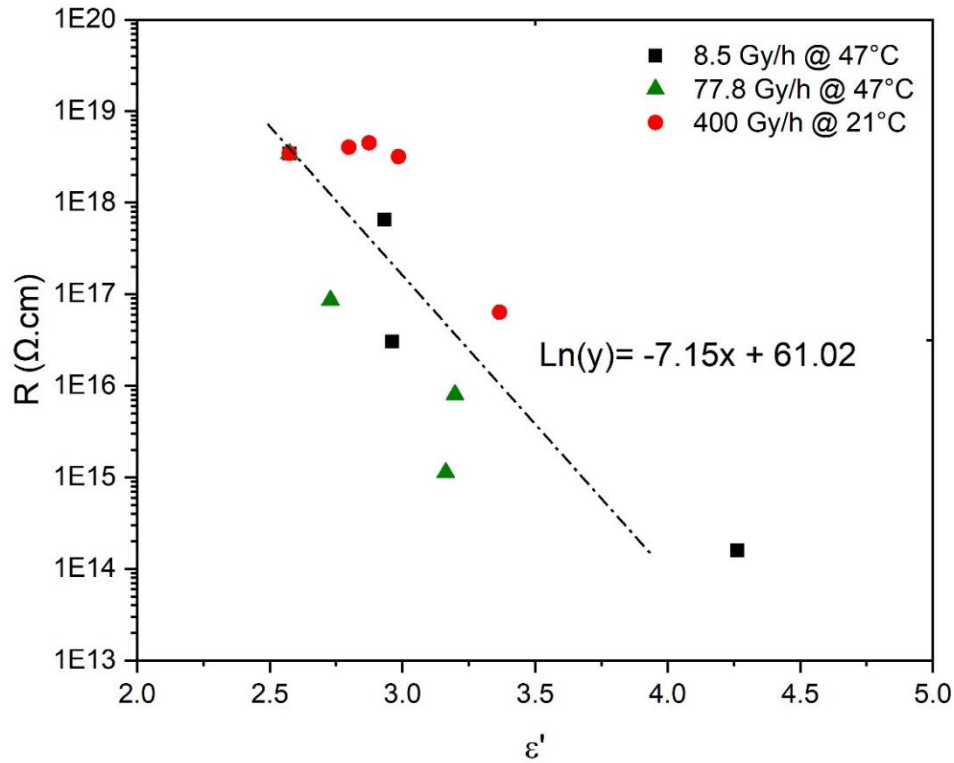


Figure 93. Dielectric absorption versus dielectric constant for Si-XLPE aged in the various radio-thermal environments under study.

6. Proposal of a dielectric end-of-life criterion

As explained in introduction, only purely mechanical considerations are currently used for lifetime prediction, which poses a serious issue in terms of cable life management in NPP. The search for a more relevant end-of-life criterion, i.e. of the dielectric type, requires a careful analysis of the changes in the electrical properties with polymer structure. For this reason, the values of ϵ' and R of common polymers were compiled from literature [17-21], then ϵ' was plotted as a function of the oxygen concentration in the CRU (i.e. Q_{O_2}) in Figure 94, whereas R was plotted as a function of ϵ' in Figure 95. It can be observed that, for polymers containing only C, H and O atoms in their CRU, ϵ' progressively increases with Q_{O_2} from typically 2.4 ± 0.3 up to an asymptotic value around 4.0. Meantime, for all common polymers, R dramatically drops with ϵ' from typically $10^{17 \pm 2} \Omega \cdot \text{cm}$ up to an asymptotic value around $10^{12 \pm 1} \Omega \cdot \text{cm}$.

Thus, for values of Q_{O_2} higher than typically $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, it is found that common polymers would exhibit the same electrical performance as glass, a material with poor insulating properties. As an example, for SiO_2 , the following values of ϵ' and R were reported

in literature: $\varepsilon' \approx 3.9$ [66] and $R \approx 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ [67]. These latter are indeed of the same order of magnitude as the previous asymptotic values.

Regarding the Si-XLPE insulation under study, in Figure 90, it can be seen that the most aged samples have not yet reached this boundary behavior, but they are approaching it dangerously. Indeed, they are characterized by a maximum value of Q_{O_2} of about $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Thereafter, it will be considered that R is dangerously approaching to its asymptote above a critical value of ε' of the order of $\varepsilon' = \varepsilon'_F \approx 3.5$. If normalized with respect to the dielectric constant of a nonpolar polymer, such as PE and its copolymers, this critical value can be rewritten: $\varepsilon'_F / \varepsilon'_{\text{ini}} \approx 1.5$.

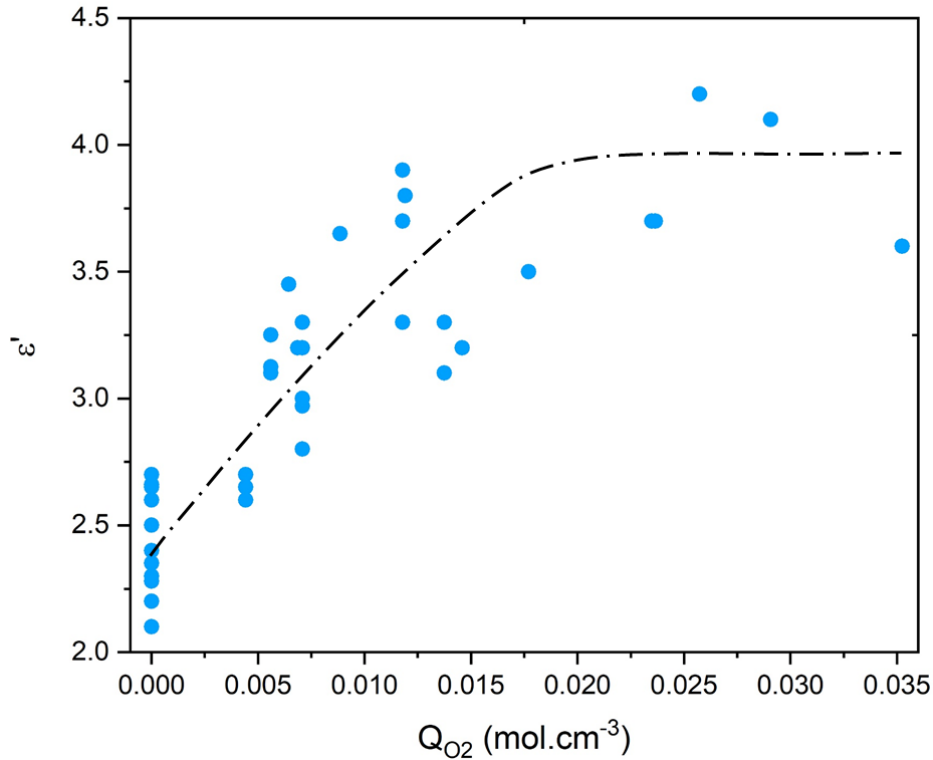


Figure 94. Changes in the dielectric constant versus oxygen concentration for polymers containing only C, H, and O atoms in their CRU [17-21].

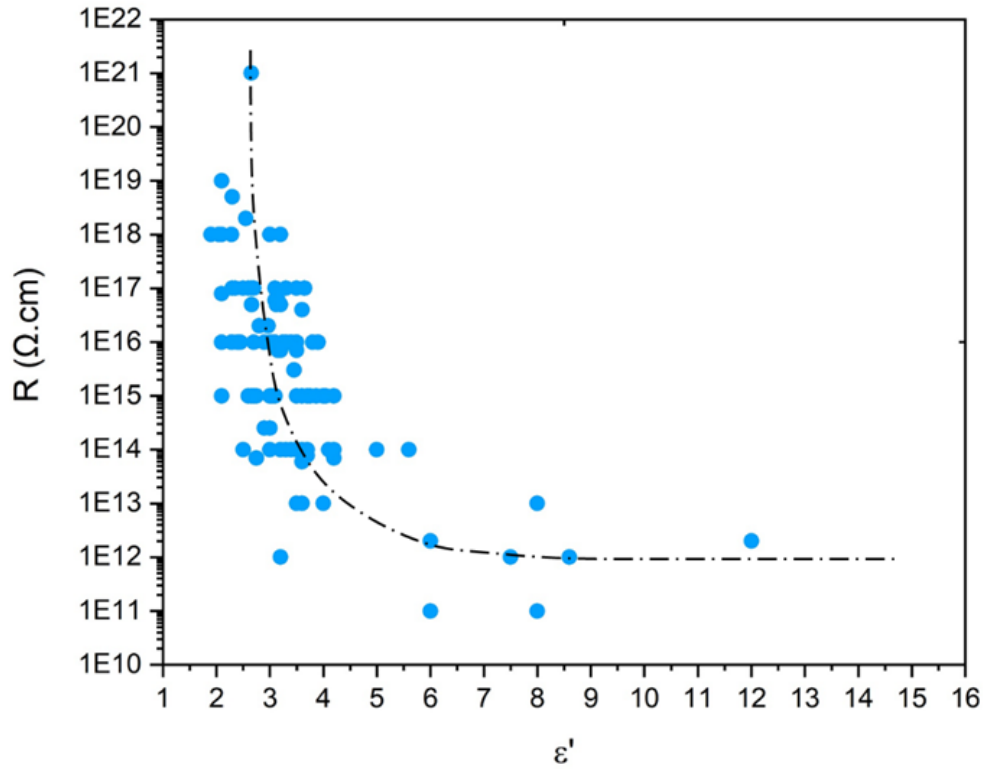


Figure 95. Changes in the volume conductivity versus dielectric constant for common polymers [17-21].

Taking, in a first approach, $\varepsilon'_F/\varepsilon'_{ini} \approx 1.5$ as end-of-life criterion for Si-XLPE insulation, the lifetime $t_F(\varepsilon')$ was graphically determined in Figure 91 for the different radio-thermal environments under study. In Table 17, the values obtained for $t_F(\varepsilon')$ are compared to those previously calculated with the conventional mechanical end-of-life criterion (i.e. when the elongation at break ε_R reaches $\varepsilon_F = 50\%$) for the same exposure conditions in reference [5].

It is found that $t_F(\varepsilon') \geq 2 t_F(\varepsilon_R)$ regardless of the exposure conditions, thus confirming the previous literature studies having showed that the fracture properties degrade faster than electrical properties [8-13]. This result could be explained considering the choice of the failure criterion for mechanical and electrical tests. Indeed, the mechanical failure is considered to have been reached for a still fairly high value of ε_R because, below this critical value, the cable cannot withstand a loss of coolant accident (LOCA) although it is still able to operate under normal conditions. In contrast, the critical value proposed here for ε' , corresponding to the asymptotic value of the insulation resistivity beyond which the polymer is no longer a good insulator, really represents the end point of cable life because, above this value, the cable is no longer able to operate even under normal conditions.

Thus, this result confirms the urgent need for dielectric end-of-life criteria consistent with the mechanical behavior to predict the lifetime of electrical cable insulation in nuclear industry.

I (Gy.h⁻¹)	400	77.8	8.5	6.0
T (°C)	21	47	47	86
t_F(ε') (days)	67	184	629	289
t_F(ε_R) (days)	32	43	246	–
Ratio t_F(ε')/t_F(ε_R)	2.1	4.3	2.6	–

Table 17. Comparison between the lifetimes determined using a dielectric or a mechanical end-of-life criterion for Si-XLPE in the various radio-thermal environments under study.

7. Conclusion

The analytical model, recently developed for accurately describing the radio-thermal oxidation kinetics of unfilled and unstabilised Si-XLPE insulation in NPP [5], has been completed with several structure/property relationships in order to additionally predict the changes in its electrical properties. This model was derived from a mechanistic scheme in which the oxidation reaction is initiated both by the polymer radiolysis and the thermal decomposition of hydroperoxides, without making the usual assumption of thermal stability of hydroperoxides. After an initial period where the oxidation kinetics occurs with a constant rate, it also allows predicting the auto-acceleration of the oxidation kinetics when hydroperoxide decomposition is no longer negligible. Assuming that ketones are the main oxidation products of Si-XLPE, the model also calculates the oxygen consumption Q_{O_2} from which the changes in density ρ and dielectric constant ϵ' can be deduced. Previously checked by FTIR spectroscopy by several authors [45,48,62-65], the validity of this assumption is now confirmed thanks to density measurements.

Several other electrical properties can also be deduced from ϵ' using empirical relationships, such as the dielectric absorption ϵ'' or the volume resistivity R . From the changes in R with ϵ' for common polymers, a dielectric end-of-life criterion has been proposed to calculate the lifetime of Si-XLPE insulation in nuclear environments. The corresponding lifetime was found at least twice higher than that previously calculated with the conventional

mechanical end-of-life criterion for the same exposure conditions in reference [5]. This result, which can be explained by two different choices of end-of-life point, confirms the urgent definition of dielectric end-of-life criteria consistent with the mechanical behavior to predict the lifetime of electrical cable insulation in nuclear industry.

Despite this apparent success, this multiscale approach for lifetime needs to be improved in several places. In particular, the chemicrystallization kinetics (i.e. the changes in crystallinity ratios X_C and V_C) and its consequences on the Si-XLPE density should be carefully analyzed to be non-empirically modeled. In addition, the value of the molar polarization proposed in this study for ketones should be theoretically confirmed, e.g. by molecular dynamics calculations, to be completely sure that other very polar oxidation products (such as carboxylic acids, alcohols, hydroperoxides, etc.) must not also be taken into account to correctly predict the changes in the dielectric constant. Finally, a wide field of research opens for the prediction of all the other electrical properties. There is no doubt that these prospects constitute the challenges of many future publications.

Appendix A: Evaluation of the effect of oxygen consumption on the PE density when hydroperoxides are the main oxidation products

The formation of hydroperoxides in PE can simply be described using the constitutive repeating unit (CRU) shown in Figure A1.

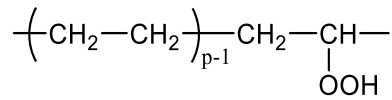


Figure A1. Constitutive repeating unit for a hydroperoxidized PE.

The molar mass and the total number of atoms of this CRU are:

$$M_{\text{CRU}} = 14p + 32 \quad N_{\text{CRU}} = 3p + 2 \quad (\text{Eq. A1})$$

The total number of O₂ molecules per carbon atom is:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{p} \quad (\text{Eq. A2})$$

As a reminder, the average atomic molar M_a is defined as:

$$M_a = \frac{M_{\text{UCR}}}{N_{\text{UCR}}} \quad (\text{Eq. A3})$$

Introducing Equations (A1) and (A2) into Equation (A3) gives:

$$M_a = \frac{14p+32}{3p+2} \quad (\text{Eq. A4})$$

$$\text{i.e.} \quad M_a = \frac{7+16n_{\text{O}_2}}{1.5+n_{\text{O}_2}} \quad (\text{Eq. A5})$$

The derivative function of M_a with respect to n_{O_2} writes:

$$\frac{dM_a}{dn_{\text{O}_2}} = \frac{17}{(1.5+n_{\text{O}_2})^2} \quad (\text{Eq. A6})$$

For low conversion ratio of the oxidation reaction ($n_{\text{O}_2} \ll 1$), it comes finally:

$$\frac{dM_a}{dn_{\text{O}_2}} \approx 7.55 \quad (\text{Eq. A7})$$

i.e., if considering small variations:

$$\frac{\Delta M_a}{\Delta n_{\text{O}_2}} \approx 7.55 \text{ g. mol}^{-1} \quad (\text{Eq. A8})$$

In addition, oxygen consumption Q_{O_2} can be written:

$$Q_{O_2} = \frac{\rho_{a\ ini}}{32} \frac{\Delta M_{UCR}}{M_{UCR\ ini}} \quad (\text{Eq. A9})$$

where $M_{UCR\ ini}$ and $\rho_{a\ ini}$ are the molar mass of the CRU ($M_{UCR\ ini} = 14p$) and the density of the amorphous phase of the unoxidized PE ($\rho_{a\ ini} = 0.85$ [60]), respectively.

Replacing M_{UCR} and $M_{UCR\ ini}$ by their respective expression gives:

$$Q_{O_2} = \frac{\rho_{a\ ini}}{14} n_{O_2} \quad (\text{Eq. A10})$$

The derivative function of Q_{O_2} with respect to n_{O_2} writes:

$$\frac{dQ_{O_2}}{dn_{O_2}} = \frac{\rho_{a\ ini}}{14} \quad (\text{Eq. A11})$$

The numerical application gives:

$$\frac{dn_{O_2}}{dQ_{O_2}} \approx 16.47 \quad (\text{Eq. A12})$$

i.e., if considering small variations:

$$\frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta Q_{O_2}} \approx 16.47 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq. A13})$$

Combining Equations (A8) and (A13) gives:

$$\frac{\Delta M_a}{\Delta Q_{O_2}} = \frac{\Delta M_a}{\Delta n_{O_2}} \times \frac{\Delta n_{O_2}}{\Delta Q_{O_2}} = 124.44 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \quad (\text{Eq. A14})$$

Let us choose the upper limit of the variation interval proposed by Langlois et al. [50]:

$$\frac{\Delta \rho_a}{\Delta M_a} \approx 0.30 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{Eq. A15})$$

Combining Equations (A14) and (A15) gives finally:

$$\frac{\Delta \rho_a}{\Delta Q_{O_2}} = \frac{\Delta \rho_a}{\Delta M_a} \times \frac{\Delta M_a}{\Delta Q_{O_2}} = 37.33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq. A16})$$

Acknowledgments



Cofinanced by the Connecting Europe
Facility of the European Union

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] IAEA-TECDOC-1402, Management of life cycle and ageing at nuclear power plants: Improved I&C maintenance, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, August 2004.
- [2] TeaM Cables project website: <https://www.team-cables.eu/about-the-team-cables-project/>
- [3] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B236 (2005) 88-94.
- [4] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B265 (2007) 251-255.
- [5] S. Hettal, S. Roland, K. Sipila, H. Joki, X. Colin, A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation and the lifetime of electrical cable insulation in nuclear power plants. Application to silane crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 185 (2021) Article no. 109492.
- [6] 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.
- [7] NP-T-3.6, Assessing and managing cable ageing in nuclear power plants, IAEA Nuclear Energy Series, International Nuclear Energy Agency (IAEA), Vienna, May 2012.
- [8] L. Verardi, Aging of nuclear power plant cables: In search of non-destructive diagnostic quantities, Ph.D. dissertation, University of Bologna, Italy, 2014.
- [9] E. Linde, L. Verardi, P. Pourmand, D. Fabiani, U. Gedde, Non-destructive condition monitoring of aged ethylene-propylene copolymer cable insulation samples using dielectric spectroscopy and NMR spectroscopy, Polym. Test. 46 (2015) 72-78.
- [10] T. Salivon, X. Colin, R. Comte, Degradation of XLPE and PVC cable insulators, in Proc. of IEEE Conf. Elect. Insul. Dielectr. Phenomen. (CEIDP), pp. 656-659, 2015
- [11] S.V. Suraci, D. Fabiani, H. Joki, K. Sipila, Filler impact analysis on aging of cross-linked polyethylene for nuclear applications through dielectric spectroscopy, in Proc. of IEEE Conf. Elect. Insul. Dielectr. Phenomen. (CEIDP), pp. 166-169, 2019.
- [12] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, Comportement électrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 (2000) 457-470.
- [13] Q. Pelzer, Etude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension « HTA », Ph.D. dissertation, Université Grenoble Alpes, Le Bourget-du-Lac, France, 2019.
- [14] K.L. Simmons, L.S. Fifield, M.P. Westman, J.R. Tedeschi, A.M. Jones, M. Prowant, A.F. Pardini, P. Ramuhalli, Determining remaining useful life of aging cables in nuclear power plants – Interim study FY13, Report no. PNNL-22812, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, 2013.
- [15] S. Liu, L.S. Fifield, N. Bowler, Aging mechanisms of filled cross-linked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to simultaneous thermal and gamma radiation, Radiat. Phys. Chem. 184 (2021) Article no. 109486.
- [16] D. Fabiani, S.V. Suraci, Broadband dielectric spectroscopy: A viable technique for aging assessment of low-voltage cable insulation used in nuclear power plants, Polymers (MDPI) 13(4) (2021) Article no. 494.
- [17] 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, The Netherlands, Amsterdam, Chap. 11, pp. 321-341, 2009.
- [18] D.B. Cotts, Z. Reyes, Electrically conductive organic polymers for advanced applications, William Andrew Publishing, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1986.

- [19] Q. Tan, P. Irwin, Y. Cao, Advanced dielectrics for capacitors, *IEEJ Trans. Fundam. Mater.* 126(11) (2006) 1153-1159.
- [20] J.-P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud, *Précis de Matières plastiques : Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Nathan, Paris, 1996.
- [21] J.-C. Dubois, *Propriétés diélectriques des plastiques*, Reference AM3140, Techniques de l'Ingénieur, Saint-Denis, 2001.
- [22] A. Vassilikou-Dova, I.M. Kalogeras, Dielectric analysis, in: *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, J.D. Menczel and R.B. Prime eds, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chap. 6, pp. 497-613, 2008.
- [23] S.V. Suraci, D. Fabiani, L. Mazzocchetti, V. Maceratesi, S. Merighi, Investigation on thermal degradation phenomena on low density polyethylene (LDPE) through dielectric spectroscopy, *Proc. IEEE Conf. Elect. Insul. Dielectr. Phenomen. (CEIDP)*, pp. 434-437, 2018.
- [24] D. Fabiani, S.V. Suraci, S. Bulzaga, Aging investigation of low-voltage cable insulation used in nuclear power plants, *Proc. IEEE Electr. Insul. Conf. (EIC)*, pp. 516-519, 2018.
- [25] Y. Kemari, A. Mekhaldi, G. Teisseydre, M. Teguar, Correlations between structural changes and dielectric behavior of thermally aged XLPE, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 26(6) (2019) 1859-1866.
- [26] 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(1) (2020) 27086-27096.
- [27] S.V. Suraci, D. Fabiani, L. Mazzocchetti, L. Giorgini, Degradation assessment of polyethylene-based material through electrical and chemical-physical analyses, *Energies (MDPI)* 13(3) (2020) Article no. 650.
- [28] M. Nedjar, Effect of thermal ageing on the electrical properties of cross-linked polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (2009) 1985-1990.
- [29] A. Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cable models, *Proc. of IEEE Int. Conf. Prop. App. Dielectr. Mater.*, pp. 764-768, 1988.
- [30] A. Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, Degradation and electrical behavior of aged XLPE cable models, *Proc. of IEEE Int. Conf. Cond. Breakdown Solid Dielectr.*, pp. 352-358, 1989.
- [31] Y. Mecheri, L. Boukezzi, A. Boubakeur, M. Lallouani, Dielectric and mechanical behavior of cross-linked polyethylene under thermal ageing, in *Proc. of IEEE Conf. Elect. Insul. Dielectr. Phenomen. (CEIDP)*, pp. 560-563, 2000.
- [32] L. Boukezzi, A. Boubakeur, Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal ageing: Neural network approach, *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* 20(6) (2013) 2125-2134.
- [33] Y. Mecheri, S. Bouazabia, A. Boubakeur, M. Lallouani, Effect of thermal ageing on the properties of XLPE as an insulating material for HV cables, *Proc. of Int. Electr. Insul. Conf., IET Centre, Birmingham, UK*, pp. 191-194, 2013.
- [34] H.A. Lorentz, Ueber die beziehung zwischen der fortpflanzungsgeschwindigkeit des liches und der körperdichte, *Wied. Ann. Phys.* 9 (1880) 641-665.
- [35] L.V. Lorenz, Ueber die refraktion konstante, *Wied. Ann. Phys.* 11 (1880) 70-75.
- [36] D.J. Goedhart, Specific refractive index of segmented polyurethanes, *Proc. of Int. Gel Perm. Chromatogr. Semin., Monaco, Oct. 12-15 1969*.
- [37] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sc.* 14 (1974) 147-154.

- [38] J.R. Darby, N.W. Touchette, J.K. Sears, Dielectric constants of plasticizers as predictors of compatibility with polyvinyl chloride, *Polym. Eng. Sci.* 7(4) (1967) 295-309.
- [39] P.A. Small, Some factors affecting the solubility of polymers, *J. Appl. Chem.* 3(2) (1953) 71-80.
- [40] D.W. Van Krevelen, Chemical structure and properties of coal. –XXVIII. Coal constitution and solvent extraction, *Fuel* 44(4) (1965) 229-242.
- [41] K.L. Hoy, New values of the solubility parameters from vapor pressure data, *J. Paint Technol.* 42(541) (1970) 76-118.
- [42] Deliverable D2.2: Specifications of tests – accelerated ageing protocol, test strategy, Team Cables, 2018.
- [43] G. Geuskens, M.S. Kabamba, Photo-oxidation of polymers –Part V: A new chain scission mechanism in polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.* 4 (1982) 69-76.
- [44] W. D. Domke, H. Steinke, Oxidative structures in polyolefins: FTIR method of quantitative determination, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 24 (1986) 2701-2705.
- [45] J. Lacoste, D.J. Carlsson, Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 30(3) (1992) 493-500.
- [46] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussière, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Chazeau, J.-L. Gardette, S. Therias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, *Polym. Degrad. Stab.* 163 (2019) 161-173.
- [47] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israeli, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: multi-scale correlation over a wide range of temperature, *Polym. Testing* in press (2020) Article no.106913.
- [48] 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, *J. Appl. Polym. Sci.* 133(18) (2016) Article no. 43287.
- [49] A. Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, A contribution to the study of aging of XLPE insulated cables, *IEEE Trans. Power Delivery* 6(1) (1991) 34-42.
- [50] V. Langlois, M. Meyer, L. Audouin, J. Verdu, Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 36 (1992) 207-216.
- [51] V. Gueguen, L. Audouin, B. Pinel, J. Verdu, Thermal oxidation of EPDM terpolymer and vulcanisate, *Polym. Degrad. Stab.* 43 (1994) 217-223.
- [52] J. Decelle, N. Huet, V. Bellenger, Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks, *Polym. Degrad. Stab.* 81(2) (2003) 239-248.
- [53] X. Colin, J. Verdu, Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 411-419.
- [54] 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, The Netherlands, Amsterdam, Tab. IV, pp. 904-919, 2009.
- [55] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu, Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 895-901.
- [56] E.R. Walter, P.F. Reding, Variations in unit cell dimensions in polyethylene, *J. Polym. Sci.* 21(99) (1956) 561-562.
- [57] ASTM D257-14, Test methods for DC resistance or conductance of insulating materials, American Society for Testing and Materials (ASTM International), April 2014.
- [58] J. Huang, W. Minne, R. Drozdak, G. Recher, P.Y. Le Gac, E. Richaud, Thermal oxidation of poly(dicyclopentadiene). Decomposition of hydroperoxides, *Polym. Degrad. Stab.* 174 (2020) Article no. 109102.

- [59] T. Seguchi, Y. Yamamoto, Diffusion and solubility of oxygen in γ -irradiated polymer insulation materials, Japan Atomic Energy Research Institute report, JAERI 1299, Takasaki, Japan, 1986.
- [60] 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, The Netherlands, Amsterdam, Chap. 4, pp. 71-108, 2009.
- [61] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, Thermosetting polymers, Marcel Dekker, Inc., New York, Chap. 10, pp. 282-322, 2002.
- [62] A. Tidjani, Y. Wanatabe, Gamma-oxidation of linear low-density polyethylene: The dose-rate effect of irradiation on chemical and physical modifications, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 33(9) (1995) 1455-1460.
- [63] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, E. Battistel, Multi-component analysis of linear low density polyethylene oxidative degradation, Polym. Degrad. Stab 91(11) (2006) 2775-2785.
- [64] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées sur les ponts à haubans, Ph.D. dissertation, Arts et Métiers ParisTech, Paris, 2011.
- [65] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukanszky, S. Thérias, Photo- and thermal oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content, Polym. Degrad. Stab. 98(11) (2013) 2383-2390.
- [66] R.S. Muller, T.I. Kasmins, Device electronics for integrated circuits, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003.
- [67] M. Gauthier, Engineering materials handbook, ASM International, Materials Park, OH, Section 12, pp. 1113-1230, 1995.

Chapitre VI : effet du vieillissement radio-thermique sur la microstructure du Si-XLPE sans additifs

Sommaire:

Articles 3: Consequences of radio-thermal ageing on the crystalline morphology of an additive free silane cross-linked polyethylene.

1. Introduction	198
2. Experiments.....	201
2.1. Materials.....	201
2.2. Radio-thermal ageing conditions	202
2.3. Characterization techniques	202
2.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	202
2.3.2. X-ray scattering	205
2.3.3. Density Measurements	207
2.3.4. Micro-indentation.....	207
3. Results and discussion.....	209
3.1. Effect of the radio-thermal ageing on microstructure	209
3.2. Changes in L_C , L_P and L_a during the radio-thermal ageing.....	213
4. Conclusion.....	220

Chapitre VI : effet du vieillissement radio-thermique sur la microstructure du Si-XLPE sans additifs

Ce chapitre sera consacré à l'effet du vieillissement accéléré radio-thermique de films PE basse densité réticulés au silane (Si-XLPE) sous trois débits de dose γ différents (8.5, 77.8, et 400 Gy/h) à trois températures différentes (21, 47, et 86 °C) à l'échelle morphologique.

Les modifications microstructurales seront étudiées à l'aide d'une approche multi-technique basée sur la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et les mesures de densité. En particulier, les changements de quatre variables microstructurales seront suivis avec précision : le rapport de cristallinité (X_C), l'épaisseur des lamelles cristallines (L_C), la longue période (L_p) et l'espacement interlamellaire (L_a).

Des séquences successives d'auto-nucléation/recuit (SSA) seront également réalisées sur des échantillons de Si-XLPE vieillis dans la DSC afin d'évaluer la distribution de l'épaisseur des lamelles cristallines. Cette technique a été utilisée pour décomposer le pic de fusion des polymères en une série de pics élémentaires, chacun étant caractérisé par une valeur différente de L_C . Elle montrera une légère augmentation de L_C au cours de l'oxydation du Si-XLPE, alors que les mesures SAXS confirmeront une diminution catastrophique de L_a . Une valeur critique de l'espacement interlamellaire $L_a \approx 6$ nm sera déterminée pour la transition ductile/fragile du Si-XLPE. Ce critère de fin de vie structurelle pourra désormais être utilisé pour prédire la durée de vie du Si-XLPE dans les environnements nucléaires.

Ce chapitre sera proposé sous forme d'un article qui sera soumis au journal « Polymers ».

**Article 3: “Consequences of radio-thermal ageing on the crystalline morphology of
an additive free silane cross-linked polyethylene”**

Sarah HETTAL¹, Sébastien ROLAND¹, Xavier COLIN^{1,*}

¹PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University, 151
boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

Abstract

The radio-thermal accelerated ageing of silane cross-linked low-density PE films (Si-XLPE) was studied in air under three different γ dose rates (8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient (47, 47 and 21 °C, respectively). Changes in crystalline morphology were investigated using a multi-techniques approach based on differential scanning calorimetry (DSC), wide (WAXS) and small angle X-ray scattering (SAXS), and density measurements. In particular, the changes in four structural variables were accurately monitored during radio-thermal ageing: crystallinity ratio (X_C), crystalline lamellae thickness (L_C), long period (L_p), and interlamellar spacing (L_a). Concerning the changes in X_C , a perfect agreement was found between DSC and WAXS experiments. Successive sequences of self-nucleation and annealing (SSA) were also performed on aged Si-XLPE samples in the DSC cavity in order to assess the thickness distribution of crystalline lamellae. This method allowed thermally splitting the melting domain of Si-XLPE into a series of elementary melting peaks, each one being characterized by a distinct thickness of crystalline lamellae. DSC (used with the SSA method) showed a slight increase in L_C during the Si-XLPE oxidation, while SAXS confirmed a catastrophic decrease in L_a . The critical value of the interlamellar spacing characterizing the ductile/brittle transition of Si-XLPE was found to be of the same order of magnitude as for linear polyethylene ($L_{af} \approx 6$ nm). This structural end-of-life criterion can now be used for predicting the lifetime of Si-XLPE in a nuclear environment.

Keywords: Silane cross-linked polyethylene; Radio-thermal oxidation; Chain scissions; Chemicrystallization; Lamellar thickening; Embrittlement.

1. Introduction

Cross-linked polyethylene (XLPE) is widely used as an insulating material in electrical cables because of its excellent dielectric properties (e.g., its dipolar moment is zero and its dielectric constant is around 2.3) [1,2], in addition to its low cost, easy processability, chemical resistance to many chemical reagents, lightness and great flexibility [3]. However, the main weakness of this material is clearly its fairly high sensitivity to oxidation, which causes its embrittlement [4-8] much earlier than the degradation of its insulating properties [9]. In order to delay the onset of oxidation and thus, to increase its lifetime, antioxidants are commonly incorporated into the polymer matrix during melt processing [10-13]. However, antioxidants can be physically lost through evaporation and chemically consumed by the reactive species involved in the initiation (i.e., hydroperoxides) and propagation stages (i.e., peroxy radicals) of the oxidation reaction under service conditions [4,14-17]. When the XLPE matrix is no longer sufficiently protected, the oxidation rate increases suddenly [4,16,17], thus inducing macromolecular and morphological changes which ultimately lead to the catastrophic decay in fracture properties [4-8].

Therefore, the study of XLPE durability is a multidisciplinary issue that requires addressing scientific challenges at distinct structural scales, typically from molecular to macroscopic scale, including macromolecular and morphological scales. In a nuclear power plant, the oxidation of hydrocarbon polymers can be initiated by both the radiolytic decomposition of C–H bonds and the thermal decomposition of hydroperoxides [18,19]. For this reason, this chemical reaction is commonly called “radio-thermal oxidation”. According to the literature, the radio-thermal oxidation of XLPE leads to a predominance of chain scissions over crosslinking, which progressively destroys the elastically active chains of the macromolecular network [5-8] and produces short macromolecular fragments that can rapidly migrate towards crystalline lamellae in order to integrate them, i.e. initiate chemicrystallization phenomena [6-8]. Of course, such a migration is greatly favored in the case of XLPE because its amorphous phase is in rubbery state at room temperature. Chemicrystallization results in a thickening of crystalline lamellae and an increase in crystallinity ratio [6-8].

All these degradation mechanisms have extensively been studied in the literature over the last three decades and are now fairly well understood. Kinetic models derived from these mechanisms are under development and have already started to demonstrate their excellent predictive value for the unfilled XLPE matrix [6]. It should be noted that these models have

also been successfully generalized to the ATH filled XLPE matrix by taking into account, in addition, the radiolytic decomposition of the covalent bonds at ATH/XLPE interface [8]. However, structural end-of-life criteria are still to be determined in order to non-empirically predict the lifetime of XLPE-based materials.

According to the sequential chain described above, the embrittlement of XLPE matrix could be the consequence of two processes:

- i) Chain scissions lead to a deep damage of the macromolecular network, which prevents the amorphous phase from continuing to act as a binder between the crystalline lamellae and to distribute the mechanical loading over all the crystalline lamellae;
- ii) Chemicrystallization leads to a confinement of the amorphous phase, i.e., a loss of molecular mobility leading to a transition of its physical state from rubbery to glassy, which ultimately results in a change in its mechanical behavior from ductile to brittle.

At the macromolecular scale, the critical concentration of chain scissions responsible for the XLPE embrittlement has recently been estimated to $(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ [8]. It should be highlighted that this end-of-life criterion seems to be independent of the ATH content in the XLPE matrix, which opens up interesting prospects of development for the lifetime prediction of composite materials. In contrast, to our knowledge, no end-of-life criterion has yet been reported in literature at the morphological scale, i.e., concerning the existence of a critical value of interlamellar spacing, for the XLPE matrix. In other words, what would be the critical value of the interlamellar spacing responsible for the XLPE embrittlement?

However, such structural end-of-life criteria have already been the subject of an abundant literature for linear polymers and, in particular, for linear polyethylene (PE). According to Fayolle et al. [20,21], the embrittlement of PE would occur when its molar mass reaches a critical value of $M_{WF} = (70 \pm 30) \text{ kg.mol}^{-1}$, which would correspond to a critical value of interlamellar spacing of $l_{aF} = 6 - 7 \text{ nm}$. These two critical quantities would be independent of the initiation type of the oxidation reaction, i.e., thermal [20,21], photochemical [22], radiochemical [18], chemical attack by chlorinated water disinfectants [23], etc. More recently, slightly higher values ($M_{WF} \approx 84 \text{ kg.mol}^{-1}$ and $l_a \approx 8.5 \text{ nm}$) were determined for the high density polyethylene (HDPE) exposed by immersion in a bleach solution regulated at a free chlorine concentration of 5 ppm, a pH = 6.5 and a temperature of 70 °C [24].

Although average critical values seem to emerge for PE, the possible role of side branches (to the main chain) in controlling the changes in crystalline morphology during the oxidative degradation remains a topical issue. Indeed, it is well known that the concentration of tie-molecules and entanglements are increased by the introduction of side branches along the PE chain [25-27]. These branches both retard disentanglement and pullout of the tie-molecules by acting as protrusions [28,29]. The more difficulty is to disentangle the chains in the amorphous phase (due to the presence of side branches) the better the ductility, the crack growth resistance and the lifetime of PE [30-32]. Of course, these effects should be even more pronounced in the case of cross-linked PE.

In the literature, small (SAXS) and wide angle X-ray scattering (WAXS) was often used to accurately monitor the progress of chemicrystallization during the oxidative degradation of PE [21,22,24,33]. Coupled with uniaxial tensile testing, this technique was also used to assess structural end-of-life criteria for PE, such as critical values of the long period and crystalline lamellae thickness, from which the previous critical values of interlamellar spacing were deduced [21,22,24]. A complementary technique, commonly used to analyze the changes in the shape and position with temperature of the main melting peak, is the differential scanning calorimetry (DSC). However, for a very long time, this latter was not used to its full potential. Indeed, most authors used DSC with the sole purpose of showing an increase in the crystallinity ratio and melting point of PE with the progress of the oxidation reaction [7-9,24,33].

It took until the end of the last century to see the use of DSC with a more sophisticated procedure giving access to quantitative information on the distribution of crystalline lamellae in PE samples [34-37]. Performing successive sequences of self-nucleation and annealing (SSA) in the DSC cavity allowed thermally splitting the melting domain into a series of elementary melting peaks and thus, to describe a given crystalline population with a greater precision. Indeed, each elementary peak can be characterized by a distinct structural variable, e.g., a crystalline lamellae thickness or a crystallinity ratio. During the last two decades, the SSA method has considerably been improved. It was successfully applied to a large number of polymers to characterize their lamellar thickness distribution, but also to analyze the impact of several physico-chemical parameters on this distribution, such as: tacticity, distribution of comonomers, length of comonomer sequences, distribution of side branches, peroxide crosslinking, miscibility of polymers in blends, confinement of amorphous phase, etc. [38]. In addition, satisfying agreements were obtained between the results of X-ray scattering and DSC (used with the SSA method) for PE [39,40]. These are the reasons why SSA has now become

a popular method to follow the progress of chemicrystallization during the oxidative degradation of PE [41-47].

This article aims at highlighting the changes in the crystalline morphology of a silane cross-linked low-density polyethylene (Si-XLPE) during its radio-thermal ageing in air under three different γ dose rates (8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient. DSC will be used, with the SSA method, to access quantitative information on the distribution of crystalline lamellae in Si-XLPE, and to deduce the average values of crystallinity ratio (X_C) and lamellar thickness (L_C) to be compared, of course, to the results of X-ray scattering. In parallel, SAXS and WAXS will be used to determine the average values of crystallinity ratio (X_C), crystalline lamellae thickness (L_C), long period (L_p), and interlamellar spacing (L_a). All these experimental data will allow checking the complementarity of DSC, SAXS and WAXS techniques, but also accurately describing the progress of chemicrystallization during the oxidative degradation of Si-XLPE. Their comparison with the experimental results previously reported in literature for linear polyethylene will also allow evaluating the impact of crosslinking on the chemicrystallization kinetics. Finally, the comparison of the chemicrystallization and embrittlement kinetics will allow proposing a structural end-of-life criterion to be introduced into the kinetic models [6,8] recently developed for predicting the lifetime of Si-XLPE in a nuclear environment.

2. Experiments

2.1. Materials

Free additive Si-XLPE films of about 500 μm thick were directly provided by Nexans NRC (Lyon, France). These films were formed by extrusion of a linear low-density polyethylene grafted with vinyl tri-methoxy silane side groups (Si-g-LDPE). The chemical cross-linking was then performed by immersion in water at 65 °C for 48 h [48].

As soon as they were received, the Si-XLPE films were characterized by several common laboratory techniques to access key physico-chemical and mechanical properties characterizing their initial state. The values of all these properties are reported in Table 18.

Density ρ	0.914 ± 0.002
Melting temperature T_m (°C)	114.3 ± 0.4
Crystallinity ratio X_c (%)	42.1 ± 1.0
Young's modulus (MPa)	260 ± 15
Elongation at break (%)	358 ± 17

Table 18: Unaged Si-XLPE properties

2.2. Radio-thermal ageing conditions

Radiochemical ageing was performed in the Panoza and Roza facilities at UJV Rez, Czech Republic, using a ^{60}Co γ -ray source at different temperatures. All the exposure conditions are summarised in Table 19. It should be specified that the radio-thermal ageing experiments were performed at three distinct dose rates (8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) at low temperature close to ambient (47, 47 and 21 °C, respectively), in order to investigate the effect of dose rate on the global oxidation kinetics and its consequences on the crystalline morphology. The withdrawal times and doses at which the samples were removed from the irradiation facilities are given in the two last columns of Table 19.

Dose rate (Gy.h⁻¹)	Dose rate (Gy.s⁻¹)	Temperature (°C)	Withdrawal Times (h)	Withdrawal Doses (kGy)
8.5	2.36×10^{-3}	47	2900–6000–9500–12,800–15,500	25–51–81–109–132
77.8	2.16×10^{-2}	47	860–1850–2830–3830–4800	67–144–220–298–373
400	1.11×10^{-1}	21	167–334–501–668–835	68–134–200–267–334

Table 19 : Ageing conditions under study.

2.3. Characterization techniques

2.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

2.3.1.1 Global Approach

DSC was used to monitor the changes in the crystalline morphology of Si-XLPE during radio-thermal ageing. DSC thermograms were recorded with a TA Instruments Q1000 DSC calorimeter (TA Instruments, Guyancourt, France) previously calibrated with an indium reference. Film samples with a mass of about 10 mg were introduced into a closed standard aluminum pan to be analysed between -50 °C and 250 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹

under a nitrogen flow of 50 mL.min⁻¹. The global crystallinity ratio X_C was determined as follows:

$$X_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (\text{Eq.157})$$

where ΔH_m is the total area of the melting domain observed between 40 and 125 °C on the DSC thermogram, and ΔH_{m0} is the melting enthalpy of the PE crystal. According to literature, $\Delta H_{m0} = 292 \text{ J.g}^{-1}$ [49].

In addition to X_C , the temperature positions of the different endothermic peaks were also used to assess the thickness distribution of crystalline lamellae by applying the common Gibbs-Thomson's relationship. This calculation was made after running the SSA procedure.

2.3.1.2 Successive Sequences of Self-nucleation and Annealing (SSA)

As already explained in introduction, the SSA method allows thermally splitting the melting domain of Si-XLPE, typically ranged between 40 and 125 °C on the DSC thermogram, into a series of elementary melting peaks (see Figure 96). All of these peaks represent the population of crystalline lamellae in the Si-XLPE films, each one being characterized by a distinct lamellar thickness L_{Ci} .

Very schematically, the SSA method consists of four main steps [34-38]:

- 1) First, the sample is heated up to a temperature above its melting point (typically, 250 °C) with a rate of 10 °C.min⁻¹ and then, held at this temperature for 5 min. This first step aims at erasing the thermal history of the sample.
- 2) After cooling down with a rate of 10 °C.min⁻¹, the sample is heated again up to the self-nucleation temperature T_S and then, held at this temperature for 5 min. Unmelted crystals will undergo annealing while the polymer melt will isothermally crystallize. In this study, the temperature T_S has been determined by using the methodology proposed by Fillon et al. [34].
- 3) The step 2 is repeated nine times by modifying T_S by subtracting 5 °C from T_S for each cycle, i.e., $T_{S2} = T_S - 5 \text{ °C}$, $T_{S3} = T_{S2} - 5 \text{ °C}$, ... and so on until $T_{S10} = T_{S9} - 5 \text{ °C}$. Then, the sample is cooled down with a rate of 10 °C.min⁻¹ up to room temperature.
- 4) Finally, the sample is again heated up to a temperature above its melting point (250 °C) with a rate of 10 °C.min⁻¹. This last temperature ramp reveals the structural changes caused by the different annealing treatments performed on the sample, i.e. the splitting

of the initial broad melting peak into a series of elementary melting peaks, as presented in Figure 96.

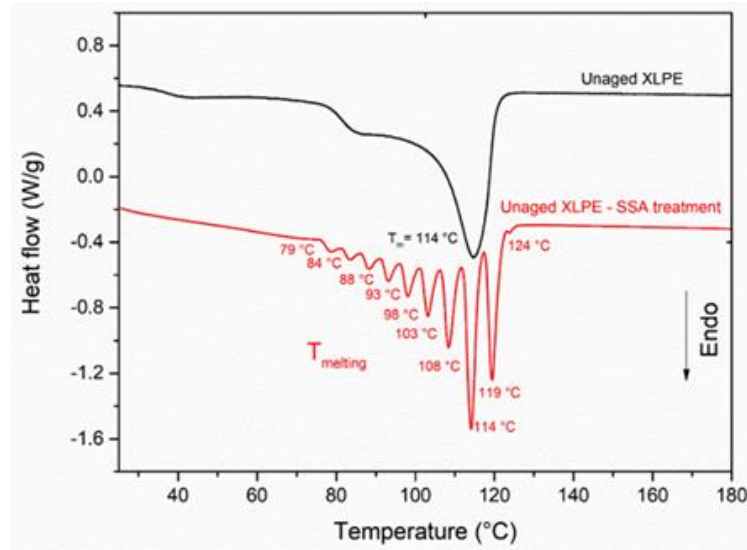


Figure 96. DSC thermograms of the melting peak of unaged Si-XLPE before (in a black colour) and after (in red) running the SSA procedure.

Running the SSA procedure allowed obtaining a fragmented thickness distribution of crystalline lamellae. Within this distribution, each crystalline lamellae was characterized by its own melting temperature T_{mi} . Then, the common Gibbs-Thomson's relationship was applied on each melting peak to deduce the corresponding lamellar thickness L_{Ci} :

$$L_{Ci} = \frac{2\sigma}{\rho_c \Delta H_{m0}} \frac{T_{m0}}{T_{m0} - T_{mi}} \quad (\text{Eq. 158})$$

where σ is the crystal surface energy, T_{m0} is the equilibrium melting temperature, and ρ_c and ΔH_{m0} are the density and the melting enthalpy of the crystalline phase, respectively. The values of these different quantities are available in literature for PE [49]: $\sigma = 7 \times 10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$, $T_{m0} = 415 \text{ K}$, $\rho_c = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ and $\Delta H_{m0} = 292 \text{ J.g}^{-1}$.

Finally, the average lamellar thickness was calculated as follows:

$$L_C = \frac{\Delta H_{m1}}{\Delta H_m} L_{C1} + \frac{\Delta H_{m2}}{\Delta H_m} L_{C2} + \dots + \frac{\Delta H_{m10}}{\Delta H_m} L_{C10} \quad (\text{Eq. 159})$$

where ΔH_{mi} is the area under each elementary melting peak i , and ΔH_m is the total area of the melting domain observed between 40 and 125 °C on the DSC thermogram.

2.3.2. X-ray scattering

2.3.2.1. Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS)

WAXS was used to identify and globally quantify the crystalline phase of Si-XLPE films. The experiments were conducted with a PANalytical X'Pert X-ray diffractometer (PANalytical, Almelo, Netherlands). The incident beam was composed of a monochromatic Co K α radiation of wavelength $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$. The measurements were conducted with a 2θ angle ranging from 10° to 50° . As an example, Figure 97 reports the raw X-ray diffractogram obtained for the unaged Si-XLPE film.

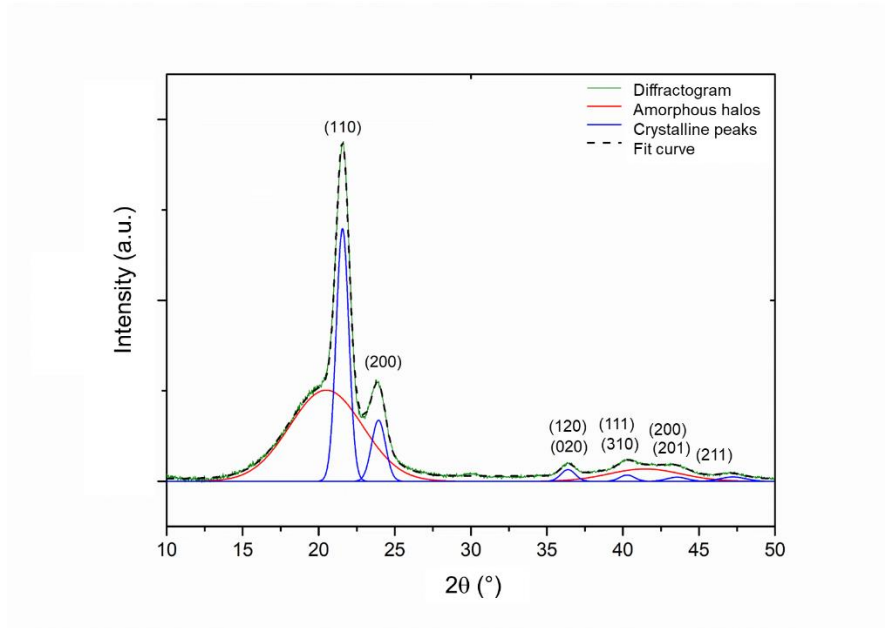


Figure 97. X-ray diffractogram of unaged Si-XLPE (in a green colour) and its several components coming from its deconvolution with the Fityk commercial software: crystalline peaks (in blue) and amorphous halos (in red). The dotted black line corresponds to the sum of the amorphous halos and the crystalline peaks.

As shown in Figure 97, all the diffractograms (in a green colour) were mathematically deconvolved into two components: crystalline peaks (in blue) and amorphous halos (in red), using the Fityk commercial software [50]. In fact, these diffractograms exhibit six main crystalline peaks located at angles of $2\theta = 24^\circ$, 27° , 36° , 42° , 43° , and 47° that were respectively assigned to the diffraction planes (110), (200), (120), (111), (201), and (211) of the PE orthorhombic lattice [51]. In addition, they contain two amorphous halos typically ranged between $2\theta = 15^\circ$ and 27° , and between $2\theta = 37^\circ$ and 45° .

The global crystallinity X_C of the Si-XLPE films was determined as follows:

$$X_C = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \quad (\text{Eq. 160})$$

Where A_C and A_a are the total areas under the crystalline peaks and the amorphous halos, respectively.

2.3.2.2. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)

SAXS was used to further characterize the polymer crystalline morphology through the determination of the long period L_P . Indeed, this length is defined as follows:

$$L_P = L_C + L_a \quad (\text{Eq. 161})$$

where L_C corresponds to the average thickness of crystalline lamellae, and L_a to the (amorphous) interlamellar spacing.

The experiments were conducted with an equipment including an X-ray generator of Genix Xenocs type (Xenocs, Grenoble, France) with a voltage of 50 kV and intensity of 0.7 mA, an anti-scattering slit tube, and a two-dimensional CCD analyser MARresearch 300 2D. The Si-XLPE films were placed between the source and the detector at a distance of 1273.5 mm from the source, which was determined through a calibration with silver behenate standard.

The intensity of the pattern I was integrated in order to obtain the diffusion curves as a function of the scattering vector q using the Foxtrot commercial software. The intensity was then corrected using the common Lorentz correction:

$$I_c = I(q) \times q^2 \quad (\text{Eq. 162})$$

The scattering vector q was determined as follows:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{2\theta} \quad (\text{Eq. 163})$$

where 2θ is the scattering angle.

The long period L_P was determined at the maximum of the correlation peak as follows:

$$L_P = \frac{2\pi}{q_{\text{max corrected}}} \quad (\text{Eq. 164})$$

where $q_{\text{max corrected}}$ is the value of the scattering vector taken at the maximum of the correlation peak.

The integral of the corrected curve $I_c = f(q)$ is called the invariant Q :

$$Q = \int I(q) q^2 d(q) \quad (\text{Eq. 165})$$

Semi-crystalline polymers are organised into amorphous and crystalline phases. The invariant Q is proportional to the square of the difference in the electronic densities of between amorphous ρ_a^e and crystalline phases ρ_c^e :

$$Q = (\rho_c^e - \rho_a^e)^2 \times V_C(1 - V_C) \quad (\text{Eq. 166})$$

where V_C is the volume fraction of crystalline regions. This latter is proportional to the weight fraction of the crystalline phase X_C such as:

$$V_C = \frac{\rho}{\rho_c} X_C \quad (\text{Eq. 167})$$

where ρ and ρ_c are the densities of Si-XLPE and its crystalline phase, respectively.

Therefore, density measurements were necessary to access these last parameters.

2.3.3. Density Measurements

The density of the Si-XLPE films were determined through hydrostatic weighing at room temperature (23 °C) using a Mettler Toledo MS104TS microbalance (Mettler Toledo SAS, Viroflay, France). Rectangular film samples were weighed in air, then in immersion in ethanol, and their density was determined by applying the Archmedes' principle:

$$\rho = \frac{m_{\text{Air}}}{m_{\text{Air}} - m_{\text{Im}}} \rho_{\text{Eth}} \quad (\text{Eq. 168})$$

where m_{Air} and m_{Im} are the sample weights in air and in ethanol, respectively, and ρ_{Eth} is the density of ethanol at 23 °C ($\rho_{\text{Eth}} = 0.789$ [52]).

The density of the amorphous phase ρ_a was deduced as follows:

$$\rho_a = \rho \times \frac{1 - X_C}{\frac{1 - \rho}{\rho_c} \times X_C} \quad (\text{Eq. 169})$$

where ρ_c is the density of the crystalline phase ($\rho_c = 1.014$ [53]).

2.3.4. Micro-indentation

The consequences of radio-thermal oxidation on the elastic properties of the Si-XLPE films were determined by micro-indentation. The films were cut in their thickness direction and embedded in a commercial acrylic KM-V resin which was crosslinked for 12 h under primary vacuum at room temperature. Then, the film cross-sections were polished with a MECAPOL P320 device using silicon carbide abrasive papers of decreasing particle size (typically from 80

to 2400 granulometry). Finally, a mirror finish was obtained using diamond pastes of decreasing particle size (typically from 3 to 0.25 μm).

The indentations were performed on the polished cross-sections using an Anton Paar Micro Hardness Indenter (Anton Paar, Les Ulis, France) equipped with a Vickers diamond tip of pyramidal geometry, with a force of 450 mN and a loading and unloading rate of 1000 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. A pause of 10 s was systematically applied between the loading and unloading to eliminate the viscous response of the Si-XLPE matrix. The Indentation 4.37 operating software gave directly the value of the reduced modulus E_{red} of the material, which was calculated according to Oliver & Pharr's method [54-56]:

$$E_{\text{red}} = \frac{\sqrt{\pi} \frac{\Delta F}{\Delta h}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (\text{Eq. 170})$$

where $\Delta F/\Delta h$ is the slope at the origin point 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 the sample, projected perpendicularly to the indenter axis on the sample surface: $A_c = a^2$, a being the side length of the projected square. This last quantity is also directly provided by the operating software. It depends both on the penetration depth of the indenter and the indenter geometry.

The local elastic modulus $E(j)$ was deduced from the reduced modulus E_{red} as follows:

$$E(j) = \frac{1}{\frac{1-\vartheta^2}{E_{\text{red}}} - \frac{1-\vartheta_{\text{ind}}^2}{E_{\text{ind}}}} \quad (\text{Eq. 171})$$

where ϑ is the Poisson's ratio of the unaged Si-XLPE ($\vartheta = 0.42$), and ϑ_{ind} and E_{ind} are the Poisson's ratio ($\vartheta_{\text{ind}} = 0.07$) and the Young's modulus of the diamond tip ($E_{\text{ind}} = 1141$ GPa), respectively.

Profiles of elastic modulus were determined in the film thickness with an indentation step of 50 μm . Then, the average elastic modulus of each film E was deduced by averaging the N local values $E(j)$ constituting the micro-indentation profile:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E(j) \quad (\text{Eq. 172})$$

3. Results and discussion

3.1. Effect of the radio-thermal ageing on microstructure

The microstructure of the Si-XLPE films was first characterized before and after radio-thermal ageing using DSC. Figure 98 shows the DSC thermograms obtained before and after the radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

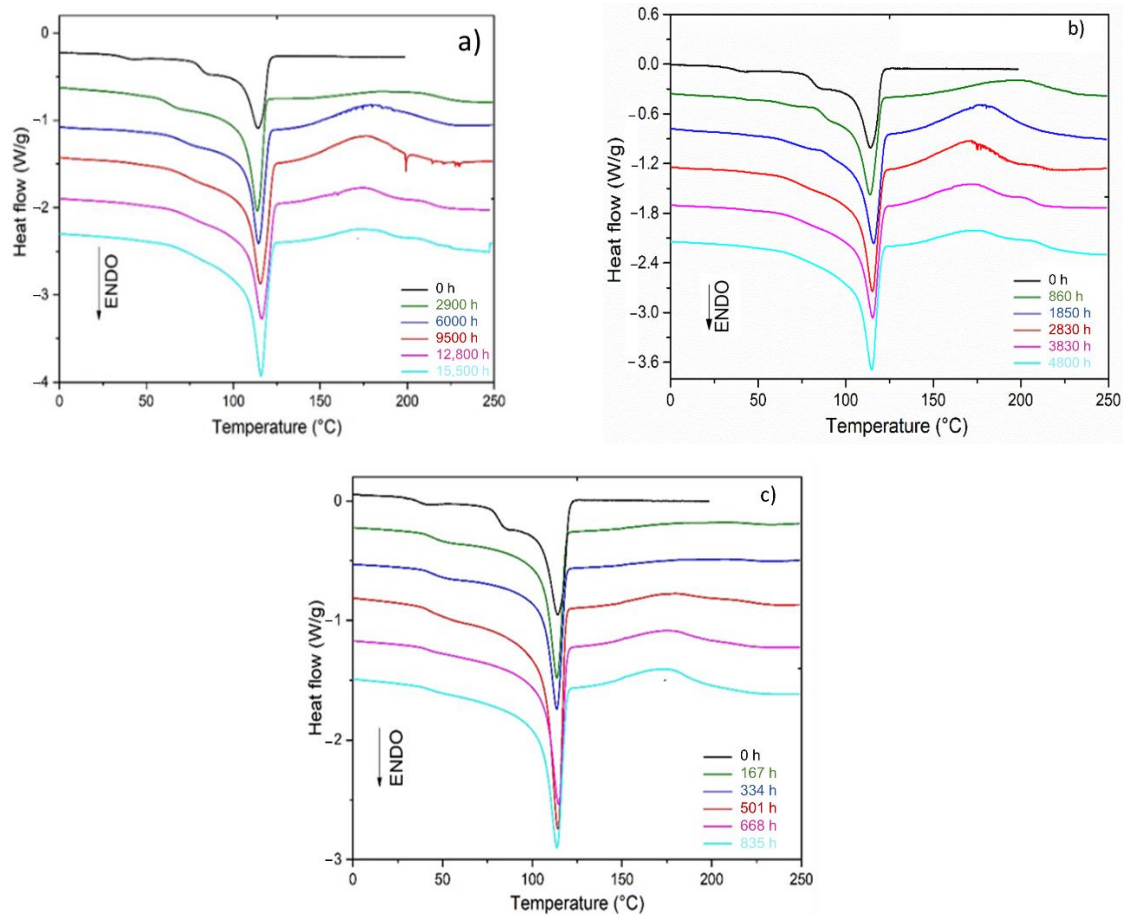


Figure 98. DSC thermograms of Si-XLPE before and after its radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , (b) 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and (c) 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

The thermogram of the initial sample shows a rather broad melting peak, which typically extends from 40°C to 125°C with the presence of two shoulders (at about 40°C and 80°C). This result suggests the presence of several crystal populations. Moreover, the shoulders amplitudes decrease during ageing, suggesting that radiochemical ageing promotes the formation of a single population of primary lamellae.

WAXS measurements were performed in order to determine the global crystallinity ratio of the Si-XLPE films and to monitor the dimension of the crystalline unit cell during radio-thermal ageing. Figure 99 shows the X-ray diffractograms of the Si-XLPE films before and after radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and 400 Gy.h^{-1} at 21°C . For all dose rates, it is noteworthy that the angle position of the crystalline peaks remain constant. This result shows that the dimension of the unit cell remains unchanged during the radio-thermal exposure, which seems to be different from the previous observations made by Badr et al. [57]. Nonetheless, our results suggest that the degradation mechanism occurs only in the amorphous phase, thus leaving the crystalline unit cell unaffected by the radio-thermal ageing. The density of the crystal can then be considered constant over time of exposure for the three radio-thermal ageing conditions under study. In addition, it should be noticed that the amorphous halo located between $2\theta = 15^\circ$ and 25° is decreasing with time of exposure, while the crystalline peaks located at $2\theta = 22^\circ$ and 24° are increasing. This result indicates that the crystalline phase is growing over the amorphous phase through a crystallization process.

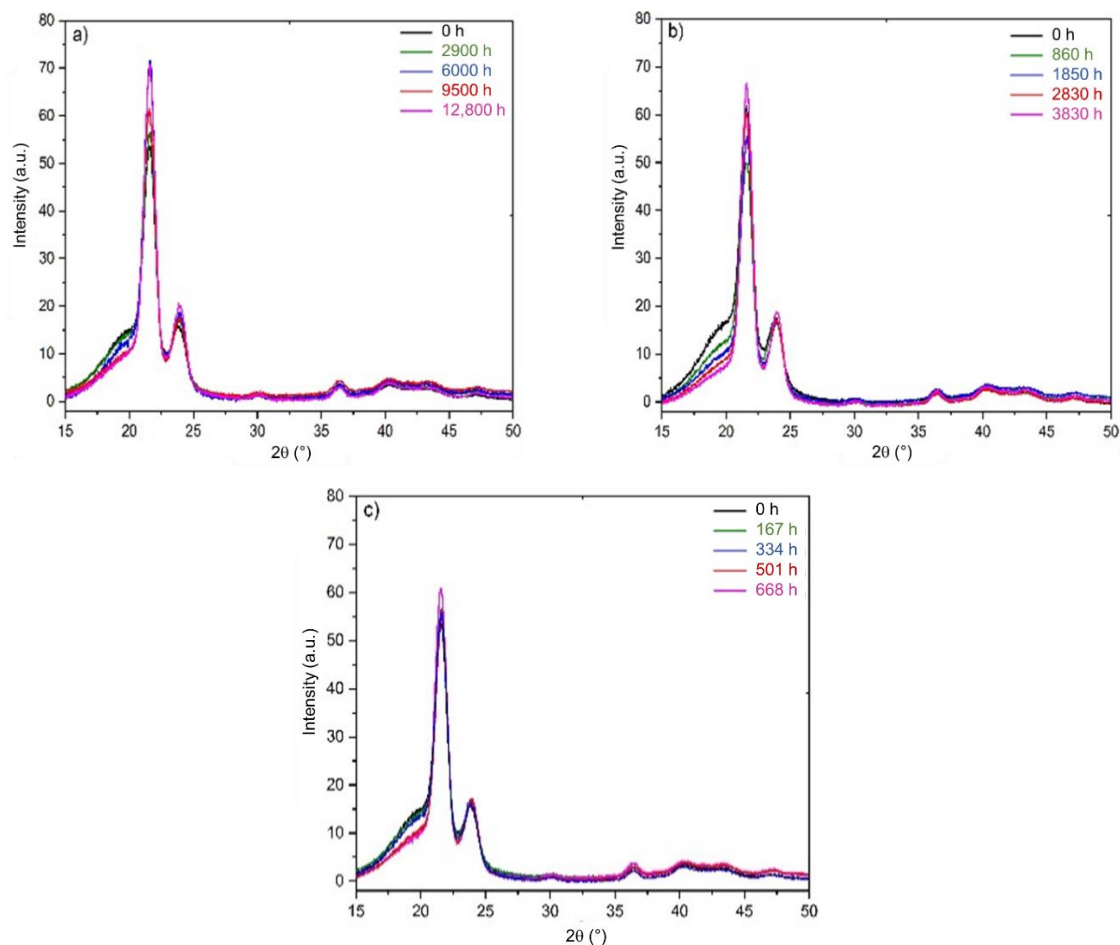


Figure 99. X-ray diffractogram of Si-XLPE before and after its radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h⁻¹ at 47 °C, (b) 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C, and (c) 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C.

The changes in the crystallinity ratio during radio-thermal ageing were plotted for both DSC and WAXS analyses, and the results are shown in Figure 100. For both techniques, it can be observed that the crystallinity ratio increases with time of exposure. The results obtained by DSC and WAXS measurements correlate perfectly. The only discrepancy can be detected for the initial sample and at the very early stage of ageing. Indeed, the initial crystallinity ratio obtained by DSC is equal to about 42%, whereas a crystallinity ratio of 34% is measured through WAXS. This discrepancy might be probably due to the initial presence of small crystals in the Si-XLPE films, which disappear over time of exposure. These small crystals are thermally detected through DSC, but are too small to contribute to the diffraction pattern in the Bragg's conditions at room temperature. This assumption was confirmed by calculating the crystalline ratio X_C by DSC without integrating the shoulder around 40 °C. Using this method, a similar value of X_C (34%) was measured through DSC and WAXS.

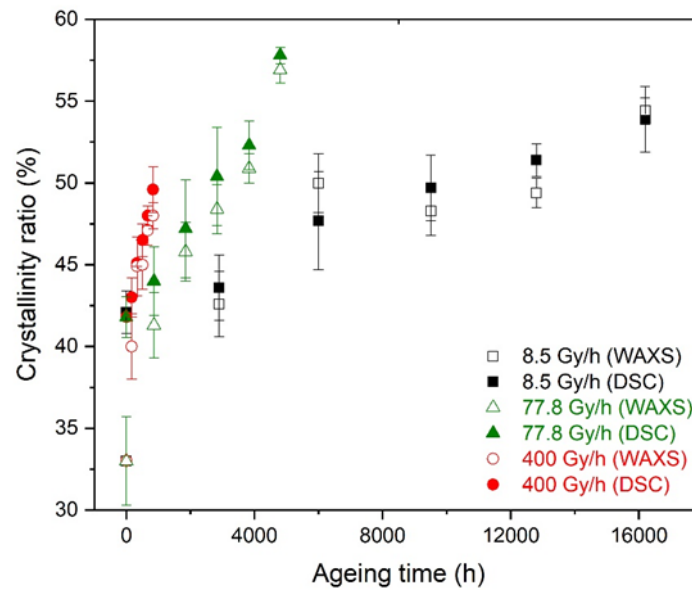


Figure 100. Changes in the crystallinity ratio determined by DSC and WAXS for Si-XLPE during its radio-thermal ageing in air under 8.5 Gy.h⁻¹ at 47 °C (in black colour), 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C (in green), and 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C (in red).

As the time of exposure increases, the population of the small crystals tends to disappear because the values of X_C measured through DSC and WAXS become similar. For the dose rates under study, the crystallinity ratio increases over time of exposure, which is probably due to the chemicrystallization phenomena. Indeed, in previous publications [6,8], it was demonstrated that chain scissions predominate largely over crosslinking during the radio-thermal ageing of Si-XLPE thanks to measurements of gel content and storage modulus at rubbery plateau. Thus,

the elastically active chains of the macromolecular network are progressively destroyed, thus producing short linear macromolecular fragments. As the amorphous phase of Si-XLPE is in a rubbery state at room temperature, these fragments have high mobility and thus, can easily migrate towards the surface of crystalline lamellae to induce a chemicrystallization, i.e. a lamellar thickening and an increase in the crystallinity ratio.

Micro-indentation measurements were performed in order to determine the consequences of radio-thermal ageing on the local elastic properties of the Si-XLPE films throughout their thickness. Figure 101 shows the changes in the profile of the elastic modulus during the radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and 400 Gy.h^{-1} at 21°C . It is noteworthy that the profile remains flat throughout the thickness for the three radio-thermal exposure conditions under study. This is typically the situation where the dose rates are too low to create a heterogeneous oxidation in thin Si-XLPE films of about $500 \mu\text{m}$ thick. In such a case, oxygen has plenty of time to diffuse up to the center of the sample before being consumed by the oxidation reaction and producing chemicrystallization. In other words, the control of the oxidation kinetics by oxygen diffusion can be neglected.

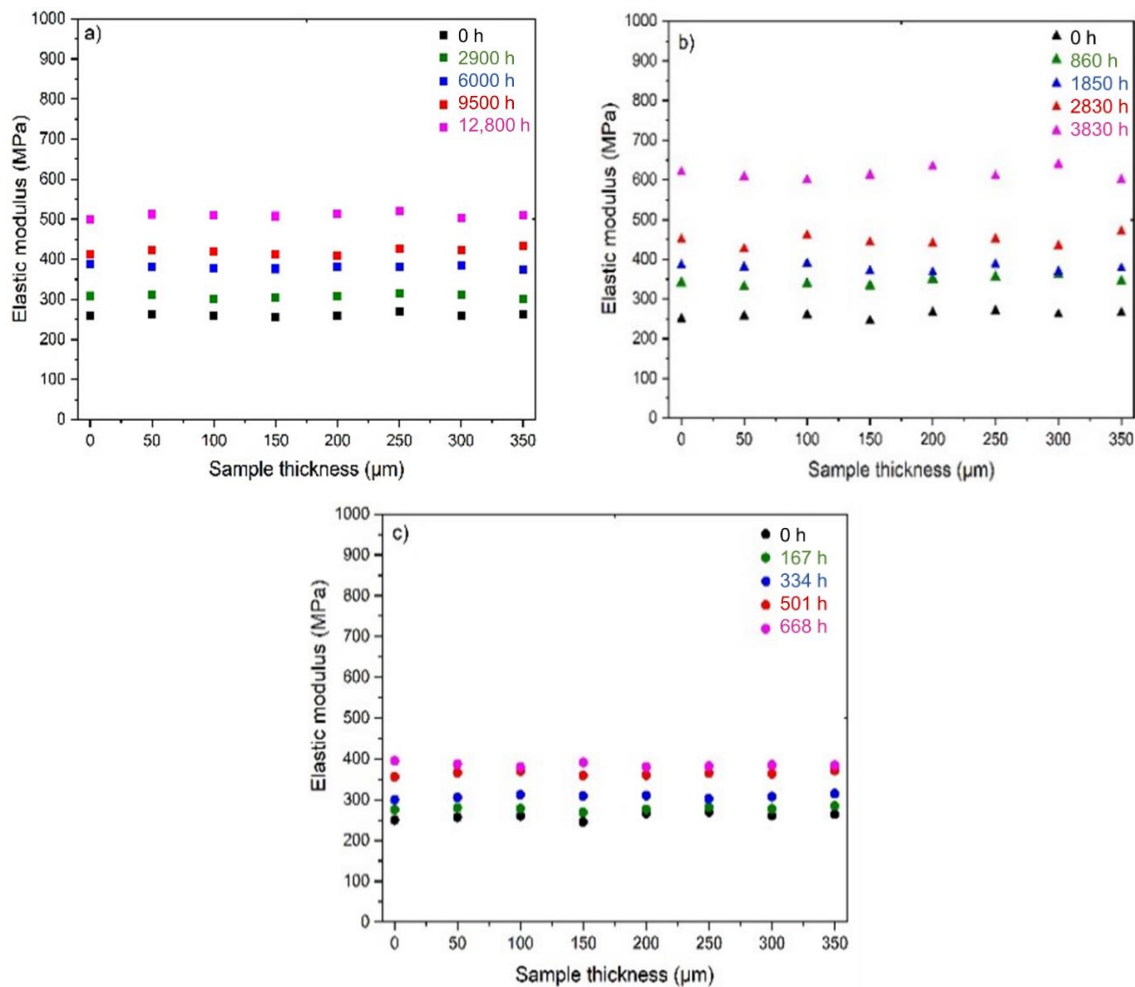


Figure 101. Changes in the profile of the elastic modulus in the sample thickness of Si-XLPE films before and after their radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , (b) 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and (c) 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

As the profile of elastic modulus is flat, an average can easily be calculated. Figure 102 shows the changes in the average elastic modulus E as a function of the crystallinity ratio X_C . It can clearly be observed a linear correlation between both quantities, which is a classical behaviour for semi-crystalline polymers above their glass transition temperature such as PE [58]. Thus, there is no doubt that the changes in the crystalline morphology of Si-XLPE are mainly responsible for such a correlation. In the following paragraphs, these changes in crystalline morphology will carefully and accurately be analysed in order to propose structural end-of-life criteria for Si-XLPE.

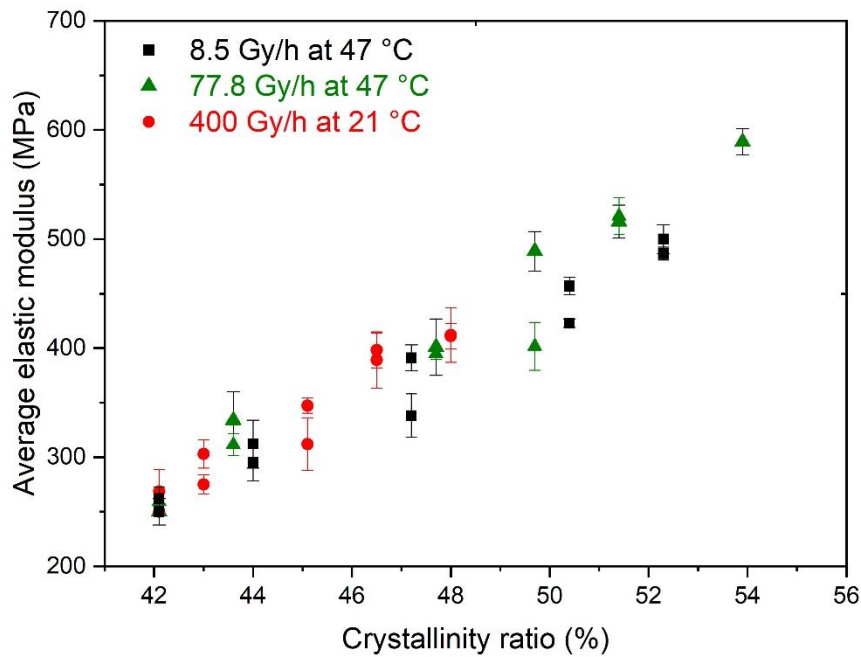


Figure 102. Changes in the average elastic modulus versus crystallinity ratio during the radio-thermal ageing of Si-XLPE in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (in black colour), 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (in green), and 400 Gy.h^{-1} at 21°C (in red).

3.2. Changes in L_C , L_P and L_a during the radio-thermal ageing

DSC was used according to SSA method to reveal the thickness distribution of crystalline lamellae in the Si-XLPE films and deduce an average value of lamellar L_C . Of course, L_C could directly be determined from the melting temperature T_m of the main endothermic peak on the DSC thermogram. However, as this melting peak is very broad, typically ranging from 40°C to 125°C , with two shoulders at about 50°C and 80°C , the

temperature taken at the peak maximum may not obviously represents an average value close to the material microstructure. Running the SSA method, the melting domain is splitted into a series of elementary melting peaks, each one being characterized by a distinct melting temperature, which can give a much better representation of the material microstructure. Figure 103 shows the fragmented DSC thermograms after applying the SSA method on the Si-XLPE films radio-thermally aged in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

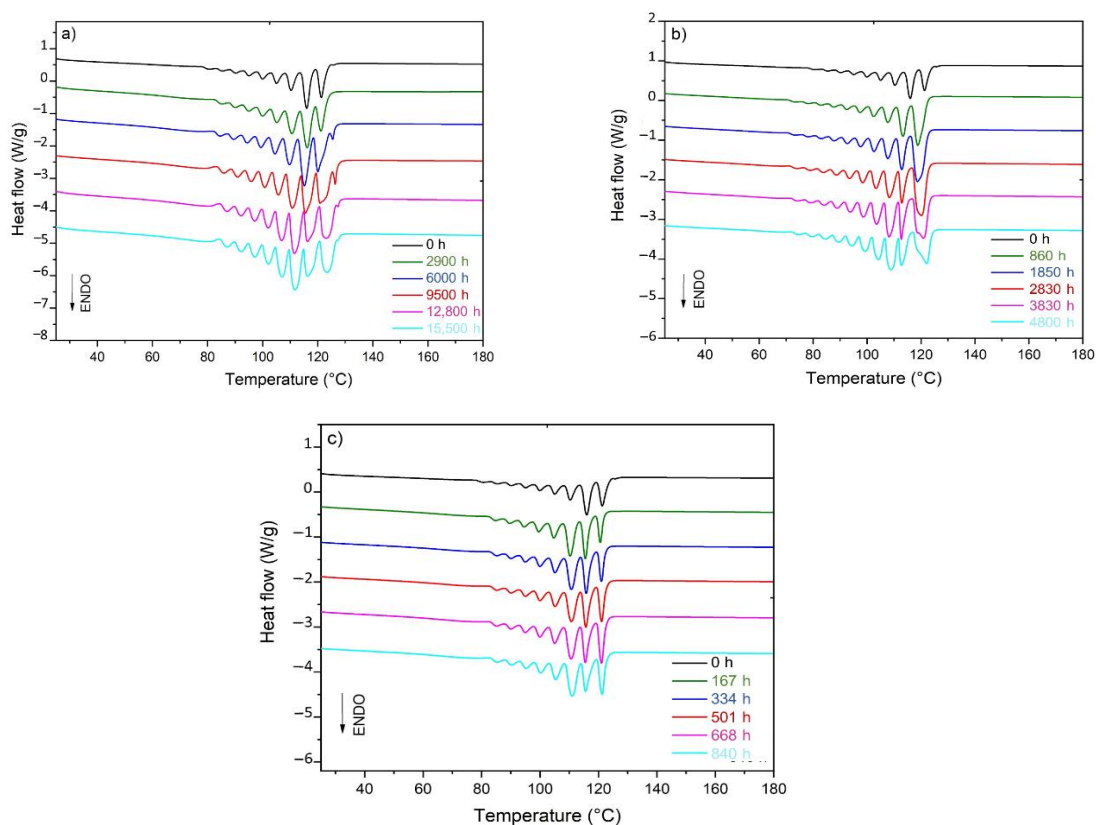


Figure 103. Fragmented DSC thermograms obtained after running the SSA method for Si-XLPE before and after its radio-thermal ageing in air under (a) 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , (b) 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and (c) 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

The corresponding values of lamellar thickness L_{Ci} were calculated with the common Gibbs-Thomson's equation (Eq. 158). Then, average lamellae thickness L_C was deduced by using Eq. 159. In Figure 104, the changes in L_C were plotted as a function of time of exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and 400 Gy.h^{-1} at 21°C . It can be observed that L_C is increasing with the time of exposure for the three radio-thermal exposure conditions under study. While for the lower dose rate (i.e., 8.5 Gy.h^{-1}), L_C seems to increase until reaching a plateau, in contrast, for the two other dose rates (i.e., 400 and 77 Gy.h^{-1}), the exposure time

seems too short to achieve such a behaviour, even if higher values of L_C are measured. Nonetheless, these experimental data can be closely related to the changes in the crystallinity ratio reported in Figure 100. A similar trend is indeed observed with increasing the time of exposure, regardless of the dose rate. As a consequence, the increase in the crystallinity ratio can reasonably be attributed to the increase in the lamellar thickness due to chemicrystallization.

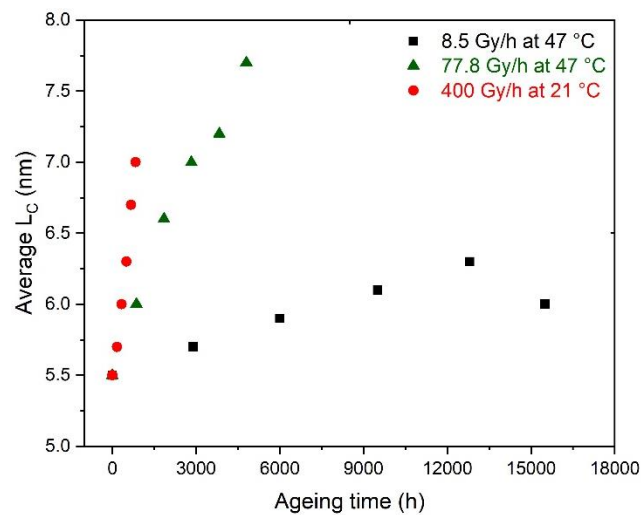


Figure 104. Changes in the average lamellar thickness determined by DSC for Si-XLPE during its radio-thermal ageing in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (in black colour), 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (in green), and 400 Gy.h^{-1} at 21°C (in red).

SAXS measurements were performed to determine characteristic dimensions of the polymer microstructure, namely the long period L_P . Figure 105 reports the X-ray scattering patterns for Si-XLPE radio-thermally aged in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C , 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C , and 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

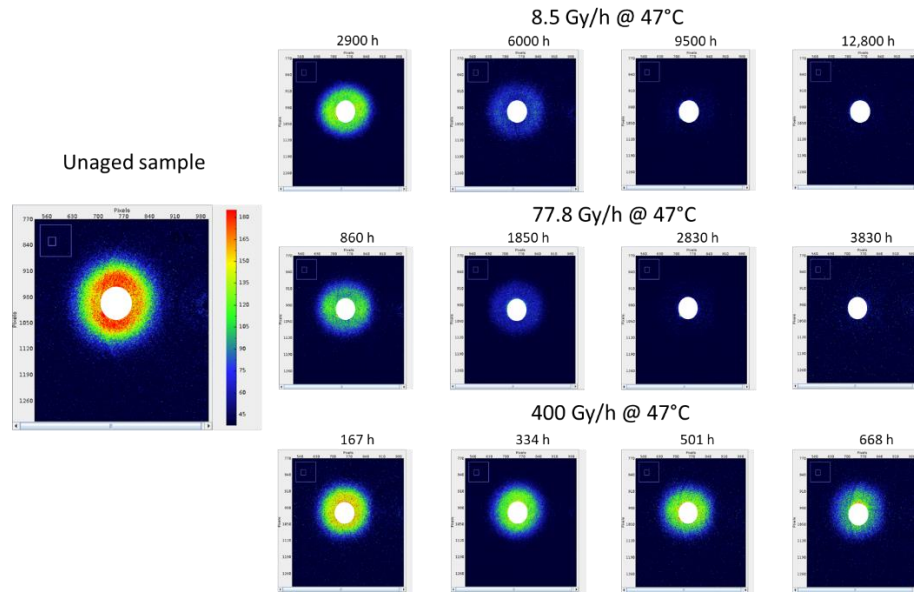
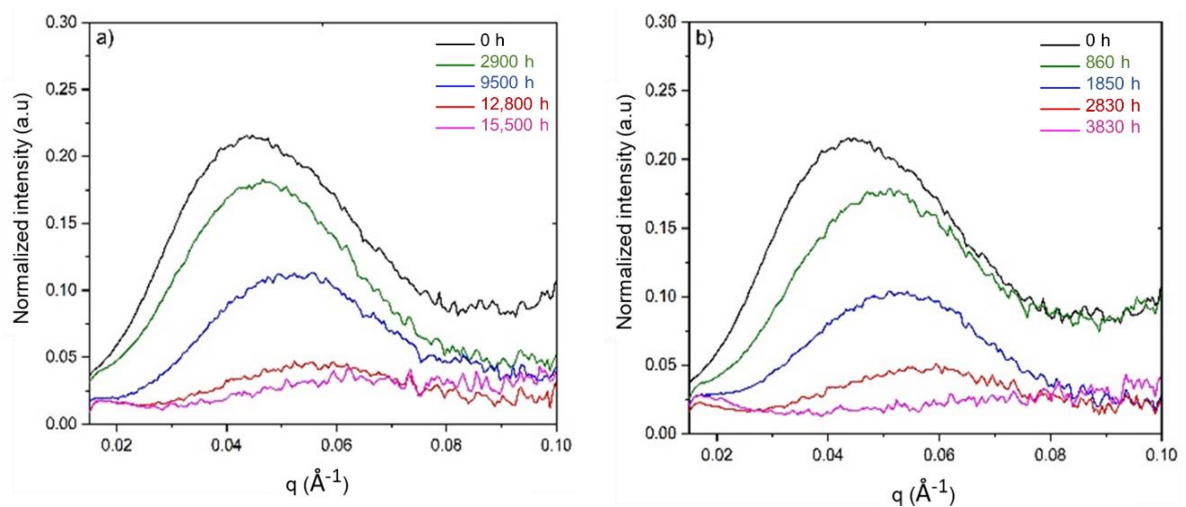


Figure 105. X-ray scattering patterns determined by SAXS for Si-XLPE during its radio-thermal ageing in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (top), 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (middle), and 400 Gy.h^{-1} at 21°C (bottom). The white disc in the centre corresponds to the mask used for covering the beamstop area for the integration of the intensity versus the scattering vector.

It can be clearly observed that the intensity of the SAXS pattern decreases progressively with time of exposure until completely extinguishing after 12800 hours of exposure under 8.5 G.h^{-1} , and 3080 hours under 77.8 Gy.h^{-1} . It is noteworthy that, for the highest dose rate (i.e., 400 Gy.h^{-1}), the exposure time is too short to reach such a degradation state as a correlation peak is still detected for the longest duration. The normalised intensity was then plotted in Figure 106 as a function of the scattering vector q in order to quantitatively compare the different radio-thermal ageing states.



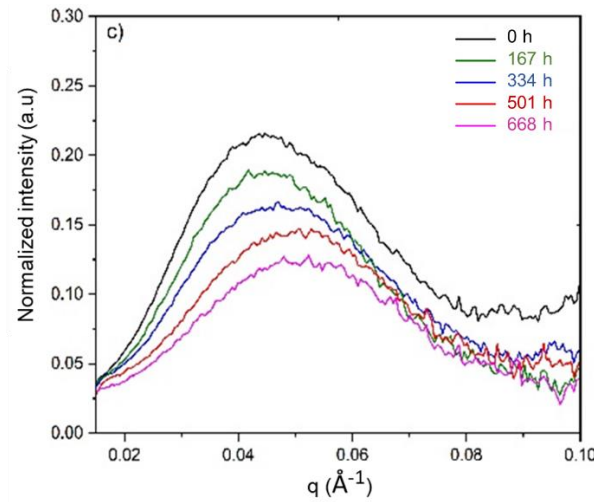


Figure 106. SAXS pattern of free additive Si-XLPE before and after ageing at 8.5 Gy/h at 47 °C (a), 77.8 Gy/h at 47 °C (b) and 400 Gy/h at 21 °C (c).

Before ageing, the SAXS pattern of the Si-XLPE film shows a broad correlation peak, corresponding to a long period $L_p = 14.2$ nm. During ageing, it can be observed that the γ irradiation causes both a decrease in the corrected intensity and a shift to higher values of the scattering vector position taken at the maximum of correlation peak (q_{max}), which indicates a decrease in L_p .

As it can be observed on the SAXS patterns, the normalized intensity decreases with the time of exposure. In order to interpret this result, the difference in the electronic density between the amorphous and crystalline phases ($\rho_C^e - \rho_a^e$) was plotted as a function of the difference in their density ($\rho_C - \rho_a$). Figure 107 clearly shows a linear correlation between both quantities due to their simultaneous decrease with time of exposure. The straight-line intercepts the y-axis at a non-null value, probably due to the fact the intensity used in the SAXS experiment is too low to highlight an electronic contrast when the density of the amorphous phase approaches that of the crystalline phase. The decrease in $(\rho_C - \rho_a)$ can be explained by the densification of the amorphous phase during the radio-thermal exposure. Indeed, as the crystalline phase is impermeable to oxygen, its density remains unaffected. Oxidation reactions occur only in the amorphous phase and oxygen consumption leads to a significant increase in its density, as shown in previous publications [9,10]. This important result explains the decrease in the intensity of the scattering pattern of Si-XLPE for the three radio-thermal exposure conditions under study.

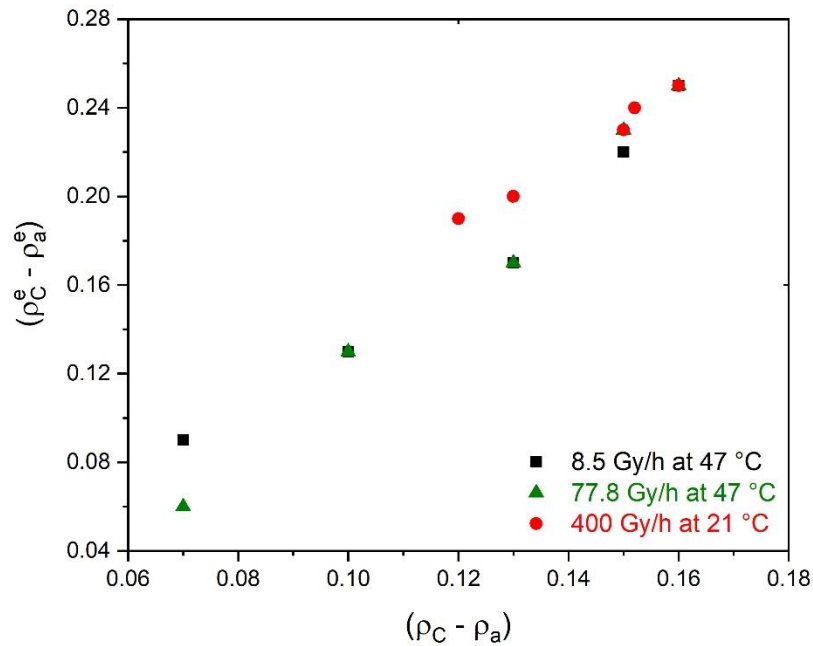
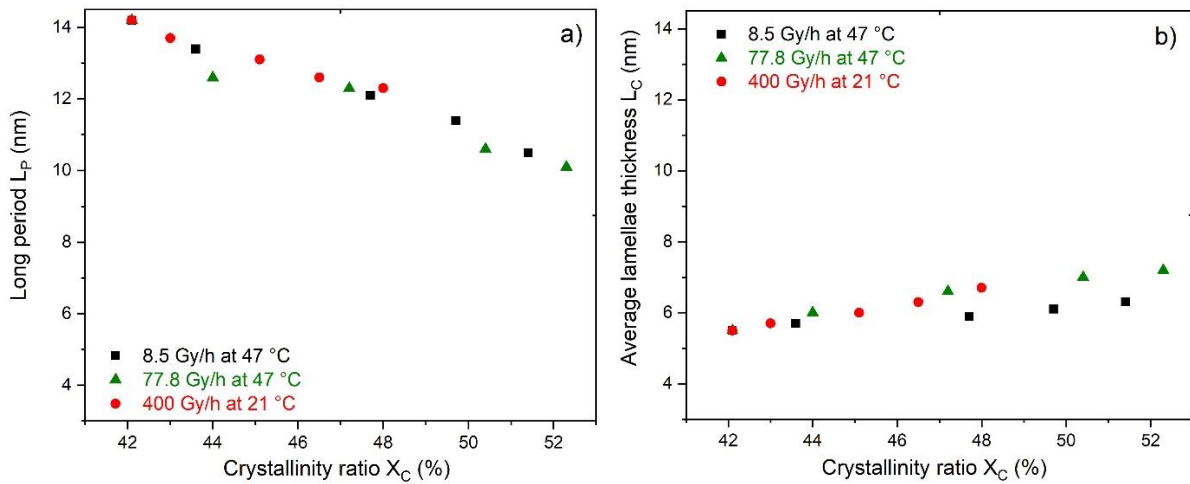


Figure 107. Changes in $(\rho_C^e - \rho_a^e)$ measured through SAXS as a function of $(\rho_C - \rho_a)$ measured through hydrostatic weighting for Si-XLPE radio-thermally aged in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (in black colour), 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (in green), and 400 Gy.h^{-1} at 21°C (in red).

Knowing the average lamellar thickness L_C obtained through DSC according to the SSA method (Figure 104), the interlamellar spacing L_a was calculated using Equation 161. The values of L_a have been plotted as a function of the crystallinity ratio X_C in Figure 108 a).



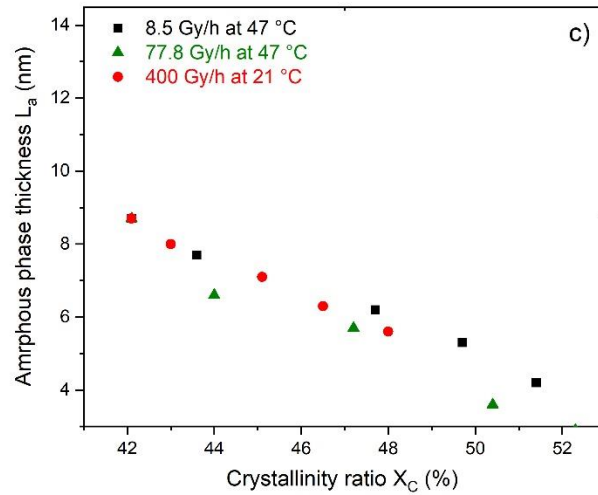


Figure 108. Changes in the a) long period L_P , b) average lamellar thickness L_C , and c) interlamellar spacing L_a during the radio-thermal ageing of Si-XLPE in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (in black colour), 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (in green), and 400 Gy.h^{-1} at 21°C (in red).

It is noteworthy that L_P and L_a are decreasing functions whereas L_C is an increasing function of X_C . These changes have several consequences on the crystalline morphology and the mechanical behaviour of the Si-XLPE films for the three radio-thermal exposure conditions under study. First of all, chemicrystallization phenomena lead to a lamellar thickening and an increase in the crystallinity ratio, which causes a stiffening of Si-XLPE as shown by micro-indentation experiments. In addition, the simultaneous decreases in L_P and L_a result in a confinement of the amorphous domains, which will lead to a loss in molecular mobility (i.e., transition from rubbery to glassy state) and necessarily have repercussions on the fracture properties of the Si-XLPE films (i.e., a change from ductile to brittle behavior).

That is the reason why the elongation at break e_R of Si-XLPE determined for the same radio-thermal ageings conditions in a previous publication [6, 8] have been recalled in Figure 14. These values were determined by uniaxial tensile testing using the conventional end-of-life criterion for electrical cable insulation in nuclear industry, i.e., $t = t_F$ when $\varepsilon_R = \varepsilon_F = 50\%$. The critical values of L_a determined for these lifetimes, which characterize the ductile/brittle transition of Si-XLPE, have also been added in Figure 14. It can be observed that L_{aF} is almost independent of the radio-thermal exposure conditions, which allows determining the following universal structural end-of-life criterion for Si-XLPE: $L_{aF} \sim 6 \text{ nm}$. This critical value is slightly lower than (but of the same order of magnitude as) for linear PE for which $L_{aF} = 6 - 7 \text{ nm}$ [20,21].

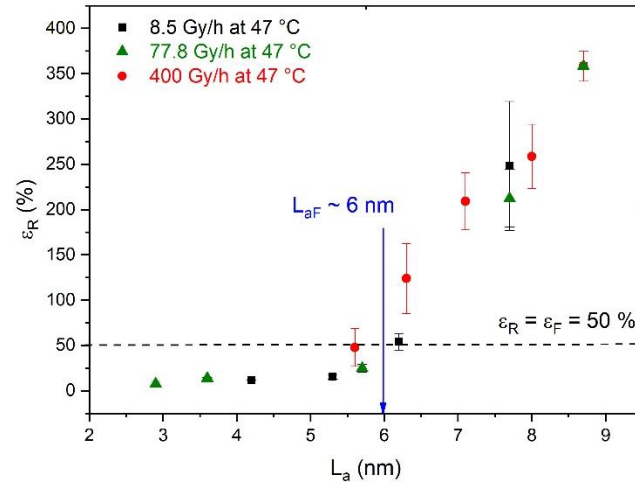


Table 20. Elongation at break values ϵ_R and interlamellar spacing L_a for Si-XLPE under the three radio-thermal exposure conditions under study.

4. Conclusion

This study has investigated the effects of radio-thermal ageing of additive free silane-crosslinked linear low-density polyethylene (Si-XLPE) at the crystalline morphological scale in order to propose structural end-of-life criterion for lifetime prediction. DSC, SAXS, WAXS and density measurements were performed to highlight the oxidation effects on the crystalline morphology of Si-XLPE. Both DSC and WAXS analyses revealed the increase in the crystallinity ratio X_C due to chemicrystallization phenomena induced by chain scissions. It was found that the results obtained with these two techniques correlate perfectly. The increase in X_C was found to be accompanied by a lamellar thickening, which was highlighted by DSC when used according to the SSA method. In addition, SAXS measurements allowed determining the changes in long period L_P from which were deduced the changes in interlamellar spacing L_a (knowing the changes in the thickness of crystalline lamellae L_C through DSC). It was clearly observed a decrease in both L_P and L_a , suggesting that the increase in L_C led to the confinement of the amorphous phase. Finally, the comparison between the results obtained by SAXS and uniaxial tensile testing allowed determining a critical value of interlamellar spacing as structural end-of-life criterion for Si-XLPE: $L_a = 5.8 \pm 0.2$ nm. This critical value is of the same order of magnitude as for linear PE. It can now be introduced into the kinetic models [6,8] recently developed for predicting the lifetime of Si-XLPE in a nuclear environment.

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. This publication reflects only the authors' view and the European Commission is not responsible for any use that may be made of the information it contains.

References

- [1] van Krevelen, D.W.; Te Nijenhuis, K. Electrical Properties. In Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure – Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009; Chapter 11, pp. 319-354.
- [2] Cotts, D.B.; Reyes, Z. Electrically Conductive Organic Polymers for Advanced Applications; William Andrew Publishing, Noyes Data Corporation: Park Ridge, NJ, USA, 1986.
- [3] Peacock, A.J. Handbook of Polyethylene. Structures, Properties and Applications; Marcel Decker Inc.: New York, NY, USA, 2000.
- [4] Langlois, V.; Audouin, L.; Verdu, J.; Courtois, P. Thermooxidative ageing of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction. *Polym. Degrad. Stab.* 1993, 40, 399-409.
- [5] Celina, M.; George, G.A. Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 1995, 48(2), 297-312.
- [6] Hettal, S.; Roland, S.; Sipila, K.; Joki, H.; Colin, X. A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation and the lifetime of electrical cable insulation in nuclear power plants. Application to silane crosslinked polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2021, 185, article no. 109492.
- [7] Blivet, C.; Larché, J.-F.; Israeli, Y.; Bussière, P.-O.; Gardette, J.-L. Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures. *Polym. Test.* 2021, 93, article no. 106913.
- [8] Hettal, S.; Roland, S.; Sipila, K.; Joki, H.; Colin, X. A new kinetic modeling approach for predicting the lifetime of ATH-filled silane cross-linked polyethylene in a nuclear environment. *Polymers (MDPI)* 2022, 14, article no. 1492.
- [9] Hettal, S.; Suraci, S.V.; Roland, S.; Fabiani, D.; Colin, X. Towards a kinetic modeling of the changes in the electrical properties of cable insulation during radio-thermal oxidation in nuclear power plants. Application to silane-crosslinked polyethylene, *Polymers (MDPI)* 2021, 13(24), article no. 4427.
- [10] Al-Malaika, S.; Scott, G. Thermal stabilisation of polyolefins. In Degradation and Stabilisation of Polyolefins; N.S. Allen Ed.; Applied Science Publishers: London, UK, 1983; Chap. 6, pp. 247-281.
- [11] Zweifel, H.; Maier, R.D.; Schiller, M. *Plastics Additives Handbook*, 6th ed.; Hanser Publishers: Munich, Germany, 2009.
- [12] Al-Malaika, S. Perspectives in stabilisation of polyolefins. In Long Term Properties of Polyolefins; A.-C. Albertsson Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2004; Chap. 5, pp. 121-150.
- [13] Allen, N.S.; Edge, M. Perspectives on additives for polymers. 1. Aspects of stabilization. *J. Vinyl Addit. Technol.* 2020, 27(1), 1-23.

- [14] Salivon, T.; Colin, X.; Comte, R. Degradation of XLPE and PVC cable insulators. In Proceedings of IEEE Conf. Elect. Insul. Dielectr. Phenomen. (CEIDP), 2015, pp. 656-659.
- [15] Xu, A.; Roland, S.; Colin, X. Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant. *Polym. Degrad. Stab.* 2020, 181, article no. 109276.
- [16] Xu, A.; Roland, S.; Colin, X. Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®. *Polym. Degrad. Stab.* 2021, 189, article no. 109597.
- [17] Salivon, T.; Colin, X.; Comte, R. Thermal ageing of electrical cable insulation made of cross-linked low density polyethylene for under-hood application in automotive industry. *J. Vinyl Addit. Technol.* 2022, 28(2), 418-429.
- [18] Khelidj, N.; Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2005, B236, 88-94.
- [19] Colin, X.; Monchy-Leroy, C.; Audouin, L.; Verdu, J. Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2007, B265, 251-255.
- [20] Fayolle, B.; Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92(2), 231-238.
- [21] Fayolle, B.; Richaud, E.; Colin, X.; Verdu, J. Review: Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 6999-7012.
- [22] Hsu, Y.-C.; Weir, M.P.; Truss, R.W.; Garvey, C.J.; Nicholson, T.M.; Halley, P.J. A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement. *Polymer* 2012, 53, 2385-2393.
- [23] Colin, X.; Audouin, L.; Verdu, J.; Rozental-Evesque, M.; Rabaud, B.; Martin, F.; Bourguine, F. Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. II–Lifetime prediction. *Polym. Eng. Sci.* 2009, 49(8), 1642-1652.
- [24] Majewski, K.; Mantell, S.C.; Bhattacharya, M. Relationship between morphological changes and mechanical properties in HDPE films exposed to chlorinated environment. *Polym. Degrad. Stab.* 2020, 171, article no. 109027.
- [25] Stebel, J.J.; Chellappa, V.; Moet, A. Evaluation of J1C for thin polyethylene specimens. *Int. J. Fract.* 1991, 48(3), R47-R50.
- [26] Trankner, T.; Hedenquist, M.S.; Gedde, U.W. Molecular and lamellar structure of an extrusion-grade medium-density polyethylene for gas distribution. *Polym. Eng. Sci.* 1994, 34(21), 1581-1588.
- [27] Choi, B.H.; Balika, W.; Chudnovsky, A.; Pinter, G.; Lang, R.W. The use of crack layer theory to predict the lifetime of the fatigue crack growth of high density polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 2009, 49(7), 1421-1428.
- [28] Rose, J.L.; Channell, A.D.; Frye, C.J.; Capaccio, G. Slow crack growth in polyethylene: a novel predictive model based on the creep of craze fibrils. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, 54(13), 2119-2124.
- [29] Shah, A.; Stepanov, E.V.; Capaccio, G.; Hiltner, A.; Baer, E. Stepwise fatigue crack propagation in polyethylene resins of different molecular structure. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1998, 36(13), 2355-2369.
- [30] Huang, Y.-L.; Brown, N. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1991, 29(1), 129-137.
- [31] Brown, N.; Lu, X.; Huang, Y.-L.; Qian, R. Slow crack growth in polyethylene – A review, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1991, 41, 55-67.
- [32] Krishnaswamy, R.K.; Yang, Q.; Fernandez-Ballester, L.; Kornfield, J.A. Effect of the distribution of short-chain branches on crystallization kinetics and mechanical properties of high-density polyethylene. *Macromolecules* 2008, 41(5), 1693-1704.

- [33] Goldman, M.; Gronsky, R.; Ranganathan, R.; Pruitt, L. The effects of gamma radiation sterilization and ageing on the structure and morphology of medical grade ultra high molecular weight polyethylene. *Polymer* 1996, 37(14), 2909-2913.
- [34] Fillon, B.; Wittmann, J.C.; Lotz, B.; Thierry, A. Self-nucleation and recrystallization of isotactic polypropylene (α phase) investigated by differential scanning calorimetry. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1993, 31, 1383-1393.
- [35] Muller, A.J.; Hernandez, Z.H.; Arnal, M.L.; Sanchez, J.J. Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization. *Polym. Bull.* 1997, 39(4), 465-472.
- [36] Arnal, M.L.; Balsamo, V.; Ronca, G.; Sanchez, A.; Muller, A.J.; Canizales, E., Urbina de Navarro, C. Applications of successive self-nucleation and annealing (SSA) to polymer characterization. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000, 59, 451-470.
- [37] Muller, A.J.; Arnal, M.L. Thermal fractionation of polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 559-603.
- [38] Muller, A.J.; Michell, R.M.; Perez, R.A.; Lorenzo, A.T. Successive self-nucleation and annealing (SSA): Correct design of thermal protocol and applications. *Europ. Polym. J.* 2015, 65, 132-154.
- [39] Wang, Y.; Yan, W. Investigation on chain structure of LLDPE obtained by ethylene in-situ copolymerization with DSC and XRD. *Chin. Sci. Bull.* 2007, 52(6), 736-742.
- [40] Lorenzo, A.T.; Arnal, M.L.; Muller, A.J.; Lin, M.-C.; Chen, H.-L. SAXS/DSC analysis of the lamellar thickness distribution on a SSA thermally fractionated model polyethylene. *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 212, 209-216.
- [41] Perez, C.J.; Carella, J.M. Early detection of degradation in a semi-crystalline polyolefin by a successive self-nucleation and annealing technique. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92(7), 1213-1218.
- [42] Jin, J.; Chen, S.; Zhang, J. Investigation of UV aging influences on the crystallization of ethylene-vinyl acetate copolymer via successive self-nucleation and annealing treatment. *J. Polym. Res.* 2010, 17(6), 827-836.
- [43] Rojas de Gascue, B.; Prin, J.L.; Hernandez, G.; Valles, E.M.; Lorenzo, A.T.; Muller, A.J. Use of the successive self-nucleation and annealing technique to characterize ^{60}Co gamma irradiated HDPEs. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011, 103, 669-678.
- [44] Perez, C.J.; Failla, M.D.; Carella, J.M. Advantageous use of SSA technique to observe effects of thickness, antioxidant and oxygen in gamma irradiated low density polyethylene. *Thermochim. Acta* 2012, 538, 67-74.
- [45] Perez, C.J.; Failla, M.D.; Carella, J.M. SSA study of early polyethylenes degradation stages. Effects of attack rate, of average branch length, and of backbone polymethylene sequences length distribution. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98(1), 177-183.
- [46] Gauthier, E.; Laycock, B.; Cuq, F.J.J.-M.; Halley, P.J.; George, K.A. Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo- and thermos-oxidative degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 425-435.
- [47] Huang, Z.; Li, Y.; Ren, X. Comparing cracking time and structure changes of different high-density polyethylenes during stress and photo-oxidative aging. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131(20), article no. 40904.
- [48] Zak, P.; Placek, V. Deliverable D2.2: Specifications of Test – Accelerated Ageing Protocol, Test Strategy; TeaM Cables Report; UJV Rez: Husinec, Czech Republic, 2018.
- [49] Colin, X.; Monchy-Leroy, C.; Verdu, J. Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples. *Radiat. Phys. Chem.* 2011, 80, 895-901.
- [50] Wojdyr, M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* 2010, 43, 1126-1128.

- [51] Laridjani, M.; Leboucher, P. The structural dilemma of bulk polyethylene: An intermediary structure. *Plos ONE* 2009, 4(7), article no. e6228.
- [52] van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. Physical constants of the Most Polar Solvents. In *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009; Tab IV; pp. 904-919.
- [53] Walter, E.R.; Reding, P.F. Variations in unit cell dimensions in polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 1956, 21, 561-562.
- [54] Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992, 7(6), 1564-1583.
- [55] Courvoisier, E.; Bicaba, Y.; Colin, X. Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide), *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 147, 177-186.
- [56] Courvoisier, E.; Bicaba, Y.; Colin, X. Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone), *Polym. Degrad. Stab.* 2018, 151, 65-79.
- [57] Badr, Y.; Ali, Z.I.; Zahran, A.H.; Khafagy, R.M. Characterization of gamma irradiated polyethylene films by DSC and X-ray diffraction techniques. *Polym. Int.* 2000, 49(12), 1555-1560.
- [58] Hubert, S.; Lame, O.; Séguéla, R.; Vigier, G. A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers. *Polymer* 2011, 52(21), 4899-4909.

Chapitre V : modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du Si-XLPE chargé d'ATH

Sommaire:

Articles 4: A New Kinetic Modeling Approach for Predicting the Lifetime of ATH filled Silane Cross-Linked Polyethylene in a Nuclear Environment.

1. Introduction.....	230
2. Experimental.....	230
2.1. Materials	232
2.2. Radio-thermal ageing conditions.....	233
2.3. Experimental characterization	233
2.3.1. FTIR spectroscopy	234
2.3.2. Differential scanning calorimetry.....	236
2.3.3. Density measurements.....	238
2.3.4. Swelling measurements.....	239
2.3.5. Micro-indentation.....	240
2.3.6. Uniaxial tensile testing	241
3. Results and discussion	242
3.1. Characterization of the degradation of the Si-XLPE matrix	242
3.2. Characterization of the degradation in the interfacial region	248
3.3. Consequences on mechanical properties	251
3.4. Extension of the kinetic model to composite materials	255
4. Conclusion	260

Chapitre V : modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du Si-XLPE chargé d'ATH

Ce chapitre porte sur la dégradation d'une matrice de polyéthylène réticulé au silane (Si-XLPE) chargé de trois taux différentes d'hydroxyde d'aluminium (ATH) : 0, 25 et 50 phr. Ces trois matériaux ont été soumis à un vieillissement radiochimique à trois débits de dose différents (8,5, 77,8 et 400 Gy.h⁻¹) dans l'air à une température basse proche de l'ambiante (47 °C, 47 °C et 21 °C, respectivement). Les changements dus au vieillissement radio-thermique seront étudiés selon une approche à la fois multi-échelle et multi-technique. En particulier, les changements dans la composition chimique, la structure du réseau macromoléculaire et la cristallinité de la matrice Si-XLPE.

Nous verrons que si la cinétique d'oxydation ne semble pas être modifiée par la présence des charges ATH, une dégradation plus prononcée de la matrice Si-XLPE située à proximité immédiate des charges ATH sera clairement mise en évidence par les mesures de gonflement. Une décomposition radiolytique très rapide des liaisons covalentes initialement formées à l'interface ATH/Si-XLPE sera proposée pour expliquer la concentration plus élevée de scissions de chaînes. En effet, les changements dans les propriétés élastiques des trois matériaux étudiés sont principalement dirigés par la cristallinité de la matrice Si-XLPE, en revanche, les changements dans leurs propriétés de rupture sont aussi significativement impactés par la dégradation de la région interfaciale. Par exemple, nous verrons que la durée de vie est environ deux fois plus faible pour les deux matériaux composites que pour la matrice Si-XLPE non chargée dans les conditions de vieillissement les plus sévères (c'est-à-dire sous 400 Gy.h⁻¹ à 21 °C). Le modèle cinétique d'oxydation radio-thermique, précédemment développé pour la matrice Si-XLPE non chargée, sera étendu aux deux matériaux composites en prenant en compte à la fois l'effet de dilution des charges d'hydrate de carbone (c'est-à-dire la teneur en hydrate de carbone) et la dégradation interfaciale.

Ce chapitre sera constitué d'un article co-écrit avec un VTT, un partenaire du projet européen, publié dans la revue « Polymers ».

Article 4: “A New Kinetic Modeling Approach for Predicting the Lifetime of ATH filled Silane Cross-Linked Polyethylene in a Nuclear Environment”

Sarah HETTAL¹, Sébastien ROLAND¹, Konsta SIPILA², Harri JOKI², Xavier COLIN^{1,*}

¹PIMM, Arts et Métiers Institute of Technology, CNRS, CNAM, HESAM University, 151 boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris, France

²VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, P.O. Box 1000, FIN-02044 VTT, Espoo, Finland

Abstract

This study focuses on the degradation of a silane cross-linked polyethylene (Si-XLPE) matrix filled with three different contents of aluminum tri-hydrate (ATH): 0, 25, and 50 phr. These three materials were subjected to radiochemical ageing at three different dose rates (8.5, 77.8, and 400 Gy.h⁻¹) in air at low temperature close to ambient (47 °C, 47 °C and 21 °C, respectively). Changes due to radio-thermal ageing were investigated according to a both multi-scale and multi-technique approach. In particular, the changes in the chemical composition, the macromolecular network structure and the crystallinity of the Si-XLPE matrix were monitored by FTIR spectroscopy, swelling measurements in xylene, differential scanning calorimetry and density measurements. A more pronounced degradation of the Si-XLPE matrix located in the immediate vicinity of the ATH fillers was clearly highlighted by the swelling measurements. A very fast radiolytic decomposition of the covalent bonds initially formed at the ATH/Si-XLPE interface was proposed to explain the higher concentration of chain scissions. If, as expected, the changes in the elastic properties of the three materials under study are mainly driven by the crystallinity of the Si-XLPE matrix, in contrast, the changes in their fracture properties are also significantly impacted by the degradation of the interfacial region. As an example, the lifetime was found to be approximately twice lower for the two composite materials compared to the unfilled Si-XLPE matrix under the harshest ageing conditions (i.e. under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C). The radio-thermal oxidation kinetic model, previously developed for the unfilled Si-XLPE

matrix, was extended to the two composite materials by taking into account both the diluting effect of ATH fillers (i.e. the ATH content) and the interfacial degradation.

Keywords: Silane cross-linked polyethylene; ATH fillers; Radio-thermal oxidation; Chain scissions; Interfacial degradation; Analytical kinetic model; Lifetime prediction.

1. Introduction

Cross-linked low density polyethylene (XLPE) is widely used in industry because of its low cost, easy processability, chemical resistance to many chemical reagents, lightness, and great flexibility [1]. This polymer is also well known to be an excellent dielectric material [2,3]. For this reason, it is commonly used as an insulating material in electrical cables. In order to improve its thermomechanical properties and reduce its production cost, several types of fillers can be incorporated into the XLPE matrix [4]. The additional advantage of aluminum tri-hydrates (ATH), whose common chemical formula is $[\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}]$ or $\text{Al}(\text{OH})_3$, is to also provide flame retardancy. Indeed, these fillers are well known to dissociate into aluminum trioxide (Al_2O_3) and water (H_2O) according to complex endothermic processes when the temperature progressively increases from 80 °C to 1200 °C [5], their maximum dehydration rate being located around 310 - 320 °C.

The main weakness of XLPE is clearly its fairly high sensitivity to oxidation [6-11]. This is the reason why this polymer is generally protected by one of more antioxidants [12-18]. In a nuclear environment, oxidation of hydrocarbon polymers can be initiated by the radiolytic decomposition of the covalent bonds composing the repeating constitutive unit (mainly C-H bonds), but also by the thermal decomposition of hydroperoxides [19,20]. This is the reason why this chemical reaction is commonly called “radio-thermal oxidation”. According to literature, the radio-thermal oxidation of XLPE leads to a predominance of chain scissions over crosslinking, which progressively destroys the elastically active chains of the macromolecular network [8,10,11] and can cause the appearance of chemicrystallization phenomena [10,11]. These two structural changes, i.e. chain scissions and chemicrystallization, are directly responsible for the sudden and catastrophic embrittlement of XLPE [8,10,11]. All of these degradation mechanisms have extensively been studied in the literature over the last three decades, and are now fairly well understood. Kinetic models derived from these mechanisms

are under development and have already started to demonstrate their excellent predictive value [11]. However, structural end-of-life criteria remain still to be determined to non-empirically predict the lifetime of XLPE.

In our opinion, the effect of ATH fillers on the radio-thermal oxidation of hydrocarbon polymers and, in particular, of ethylene-based polymers, has insufficiently been investigated. Indeed, the scarce works available in the literature are focused on only two types of peroxide cross-linked matrices: an ethylene propylene diene terpolymer (EPDM) composed of 71 wt% ethylene, 28.5 wt% propylene and 0.5 wt% of ethylidene norbornene [21]; and a blend of 80 wt% of ethylene vinyl acetate (EVA) with 20 wt% of EPDM, this latter being composed of 85 wt% ethylene, 10 wt% propylene and 5 wt% ethylidene norbornene [22,23]. In these works, it was observed that the ATH fillers significantly accelerate the global oxidation kinetics of the polymer matrix. As an example, Colombani et al. [23] showed that the introduction of 60 wt% of untreated ATH fillers into EVA/EPDM leads to a reduction of its oxidation induction time by about 5% and an increase of its oxidation rate by about 63% in air at 100 °C. As expected, this acceleration of the global oxidation kinetics leads to deeper changes in the macromolecular network structure and thus, to an even more premature failure of the composite materials compared to their unfilled matrix.

To further explain this early embrittlement, in these three works, it was also assumed that the oxidative degradation of the polymer matrix is faster in the immediate vicinity of the ATH fillers, thus progressively leading to ATH/polymer debonding. According to Colombani et al. [23], debonding would be favoured by the poor interfacial adhesion (involving purely physical interactions) initially existing between the untreated ATH fillers and polyolefins [24]. To further explain the heterogeneity of oxidation, Planes et al. [21] assumed that γ irradiation can cause the dehydration of ATH fillers, thus generating very reactive radical species (i.e. hydroxyl radicals $\text{HO}\bullet$) on their surface. This additional source of radicals would lead to a higher concentration of chain scissions in the polymer matrix located at the immediate vicinity of the ATH fillers. In addition, it would be responsible for the destruction of part of the covalent bonds initially formed at the ATH/polymer interface in the case where the surface of ATH fillers had previously been treated with vinyl triethoxy silane as chemical coupling agent [21]. It should be mentioned that the same behavioral trends were observed for the radio-thermal ageing of the same silica-filled EPDM, which led the authors to reiterate these assumptions [25]. However, it was showed by Guzzo and De Paoli [26] that the ATH fillers have also a significant effect on the photo-oxidation in air at room temperature of other types of peroxide

crosslinked EPDM matrices, which would imply that the interfacial mechanism would be more general than announced and could be triggered as well by a temperature increase as by a (solar or ionizing) irradiation.

In conclusion of this brief literature survey, although there is no doubt that ATH fillers significantly sensitize ethylene-based polymers to oxidation, leading to an earlier and faster alteration of their mechanical properties, the assumption of interfacial degradation still remains to be experimentally proven. In our opinion, the corresponding degradation mechanism remains also to be correctly identified. Once the interfacial degradation has been elucidated, it will then be possible to extend to composite materials the kinetic models previously established for their unfilled matrix. Of course, new end-of-life criteria, taking into account the matrix degradation both inside and outside the interfacial region, will also have to be proposed to predict the lifetime of the composite materials.

The objective of this research work is to meet these challenges in the case of the radio-thermal ageing of an ATH filled silane cross-linked polyethylene (Si-XLPE). The effect of three ATH contents (0, 25, and 50 phr) on the changes in the physico-chemical and mechanical properties will be carefully and accurately investigated using several complementary analytical methods, in order to identify the structural changes occurring both inside and outside the interfacial region. Then, the role of the ATH fillers will be introduced into the radio-thermal oxidation kinetic model previously developed for the unfilled Si-XLPE matrix [11] in order to predict the changes in elastic and fracture properties, and the lifetime of the composite materials.

2. Experimental

2.1. Materials

Films of about 500 μm thick of Si-XLPE matrix filled with three different ATH contents: 0, 25, and 50 phr, were directly provided by Nexans NRC (Lyon, France). ATH fillers were first incorporated into a linear low-density polyethylene grafted with vinyl trimethoxy silane side groups (Si-g-LDPE) using a continuous mixer. Then, the formulated mixture was molded by extrusion into films before cross-linking the polymer matrix by immersion in water at 65 °C for 48 h [27].

As soon as they were received, the composite films were characterized by several common laboratory techniques in order to determine more precisely their ATH content, but also to access

other key physico-chemical properties characterizing the initial state of their Si-XLPE matrix such as: density, crystallinity ratio and gel content. The values of all these physico-chemical properties are reported in Table 21 for the three materials under study.

	ρ_{comp}	X_{ATH} (%)	V_{ATH} (%)	ρ	X_C (%)	F_g (%)
Unfilled Si-XLPE	–	0	0	0.914	42.1	71.1
Si-XLPE + 25 phr ATH	1.032	20.9	8.5	0.903	42.8	69.6
Si-XLPE + 50 phr ATH	1.146	33.2	15.6	0.910	43.0	67.6

Table 21. Physico-chemical properties of the as-received materials and their Si-XLPE matrix. ρ_{comp} , X_{ATH} and V_{ATH} are respectively the density, and the mass and volume fractions of ATH of the composite materials. ρ , X_C and F_g are respectively the density, the crystallinity ratio and the gel content of the Si-XLPE matrix.

ATH fillers were not characterized in this study, but their technical data sheet contains crucial information that is worth recalling here. Their average diameter, density and (BET) specific surface area are about 1.6 μm , 2.42 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, and 4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. It should also be emphasized that these fillers do not contain any chemical coupling agent on their surface.

2.2. Radio-thermal ageing conditions

Radio-thermal ageing was performed in Panoza and Roza facilities at UJV Rez, Czech Republic, with a ^{60}Co γ -ray source at different temperatures. All the exposure conditions are summarized in Table 22. It should be specified that the radio-thermal ageing experiments were performed at three distinct dose rates (8.5 $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$, 77.8 $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ and 400 $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$) at low temperature close to ambient (47 °C, 47 °C and 21°C, respectively) in order to investigate the effect of dose rate on the global oxidation kinetics. The withdrawal times and doses at which the samples were removed from the irradiation facilities are given in the two last columns of Table 22.

Dose Rate ($\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$)	Dose Rate ($\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$)	Temperature (°C)	Withdrawal times of samples (h)	Withdrawal doses of samples (kGy)
8.5	2.36×10^{-3}	47	2,900 – 6000 – 9,500 – 12,800 – 15,500	25 – 51 – 81 – 109 – 132
77.8	2.16×10^{-2}	47	860 – 1,850 – 2,830 – 3,830 – 4,800	67 – 144 – 220 – 298 – 373
400	1.11×10^{-1}	21	167 – 334 – 501 – 668 – 835	68 – 134 – 200 – 267 – 334

Table 22. Radio-thermal ageing conditions.

2.3. Experimental characterization

2.3.1. FTIR spectroscopy

FTIR spectroscopy was used in ATR mode to monitor and titrate the oxidation products, in particular carbonyl products, throughout radio-thermal exposure due to the presence of ATH fillers and the rather large thickness of the films to be analyzed (about 500 μm). FTIR spectra were recorded from 4000 to 650 cm^{-1} with a Perkin Elmer FTIR Frontier spectrometer (Perkin Elmer, Villebon-sur-Yvette, France) equipped with a diamond/ZnSe crystal, after averaging the 16 scans obtained with a resolution of 4 cm^{-1} .

As already shown for the unfilled Si-XLPE matrix [11], the radio-thermal oxidation of the two composite materials leads to the formation of a wide variety of carbonyl products detected through the early appearance and rapid growth of a multi-contribution broad band, typically ranged between 1650 and 1850 cm^{-1} , in the FTIR spectrum. As an example, the corresponding spectral changes occurring in air under the lowest dose rate (8.5 $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$) for the three ATH contents under study are reported in Figure 109. In all three cases, the fact that this broad band is centered at about 1714 cm^{-1} means that carboxylic acids are the main contributors, presumably due to their much higher coefficient of molar extinction compared to other types of carbonyl products [28,29]. However, two shoulders can clearly be observed at about 1736 and 1778 cm^{-1} , indicating that many other carbonyl products, e.g. aldehydes, linear and cyclic esters (i.e. γ -lactones) or anhydrides, are also formed as secondary contributors. Finally, the slower development of three additional IR bands can also be observed around 1590, 1630, and 1650 cm^{-1} . The first two bands are assigned to conjugated carbon-carbon double bonds, the conjugation degree being a decreasing function of the wavenumber, whereas the last one is assigned to isolated carbon-carbon double bonds [30]. All these IR bands and their assignment are reported in Table 23.

It should be mentioned that the same spectral changes were observed for the two other dose rates (i.e. 77.8 $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ and 400 $\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}$) under investigation.

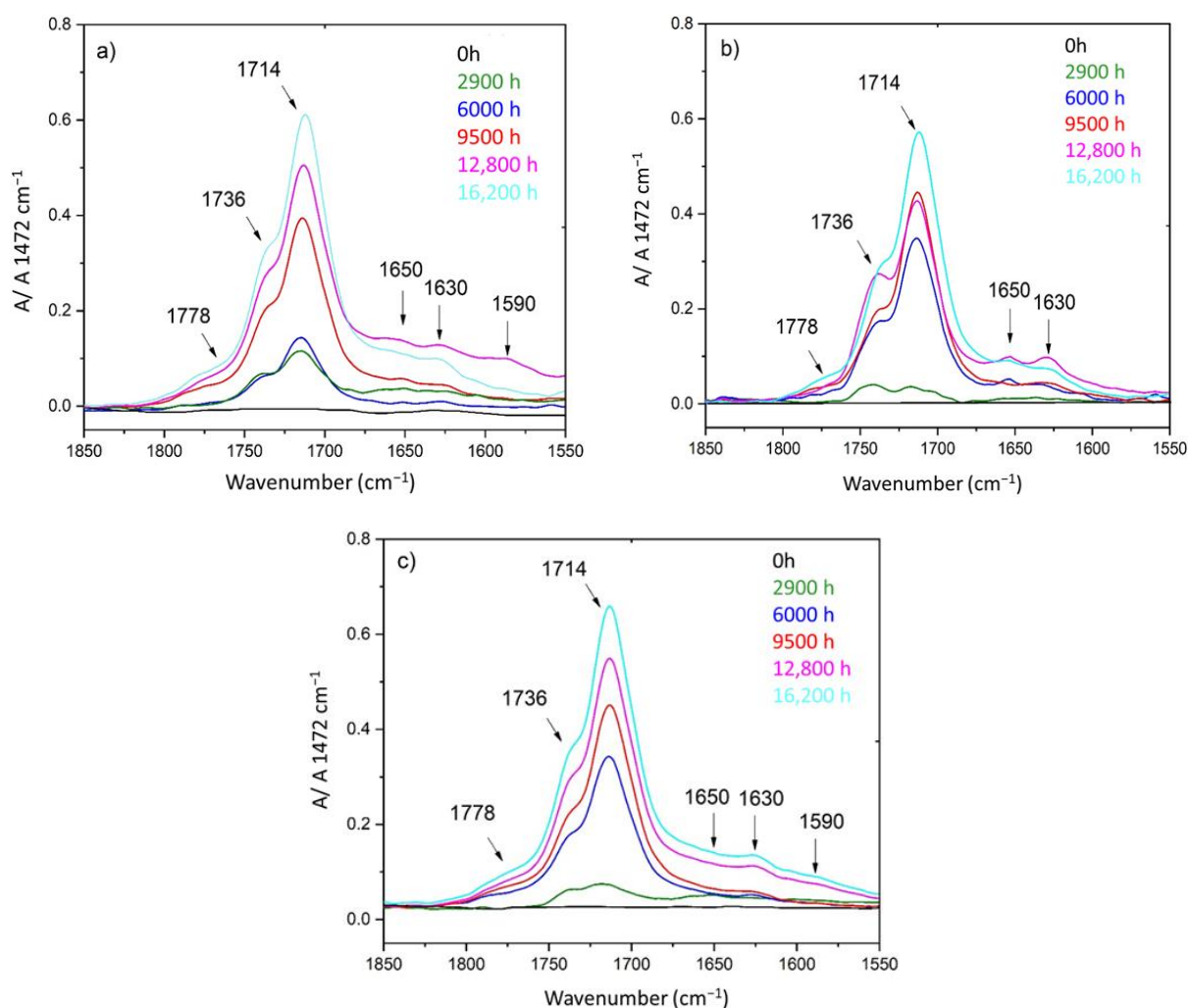


Figure 109. Changes in the FTIR spectrum (obtained in ATR mode) of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr (a), 25 phr (b), and 50 phr of ATH (c) during its radio-thermal exposure in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C .

Degradation products	Wavenumbers (cm^{-1})	References
Conjugated C=C	1590 and 1630	[30]
Isolated C=C	1650	[30]
Carboxylic acids	1714	[11]
Aldehydes	1736	[11]
γ -Lactones or anhydrides	1778	[11]

Table 23. Main degradation products detected by FTIR spectroscopy during the radio-thermal ageing of the Si-XLPE matrix.

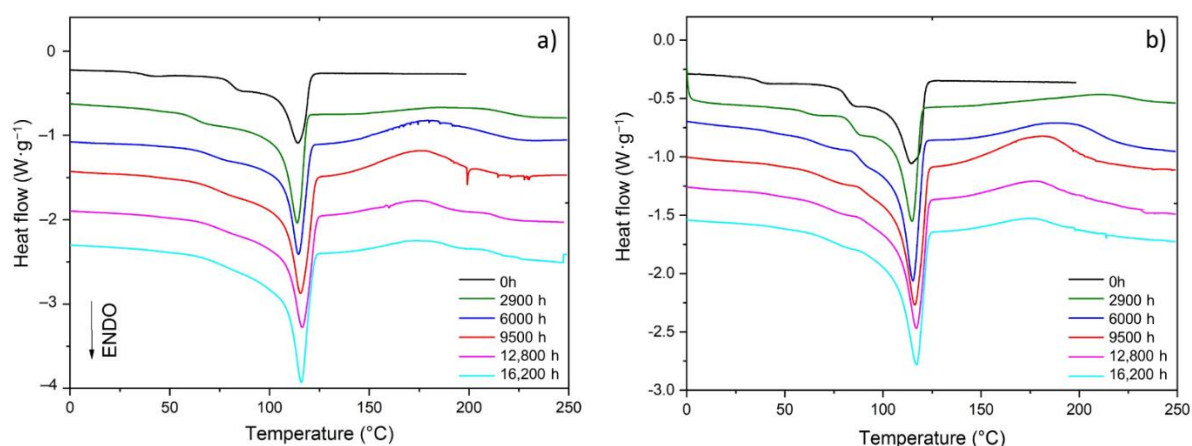
Finally, the absorbance of carboxylic acids at about 1714 cm^{-1} was chosen to determine the global oxidation kinetics of the Si-XLPE in this study. It should be recalled that, in principle, FTIR in ATR mode is not a quantitative technique because large absorbance variations can be measured for a same sample depending on many factors: penetration depth of the IR beam,

surface aspect of the sample (roughness, color, etc.), spatial distribution of ATH fillers, etc. To try to eliminate all these variations, it was decided to normalize the absorbance of carboxylic acids with the absorbance of CH₂ scissoring vibration at 1472 cm⁻¹, assigned to the PE crystal phase [31,32] and thus, assumed to be almost completely insensitive to thermal ageing [18]. This absorbance ratio will be called “carboxylic acid index” thereafter.

2.3.2. Differential scanning calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) was used for two purposes: to monitor and titrate hydroperoxides (POOH), but also to highlight the changes in crystalline morphology throughout the radio-thermal exposure. DSC thermograms were recorded with a TA instruments DSC Q1000 calorimeter (TA Instruments, Guyancourt, France) beforehand calibrated with an indium reference. Film samples with a mass ranged between 5 and 10 mg were introduced in a closed standard aluminum pan to be analyzed between - 50 °C and 250 °C with a heating rate of 10 °C·min⁻¹ under a nitrogen flow of 50 mL·min⁻¹.

As already shown for the unfilled Si-XLPE matrix [11], the radio-thermal oxidation of the two composite materials leads to the early appearance and rapid growth of an exothermic peak above the melting zone of the crystalline phase. This new peak is typically ranged between 130 °C and 230 °C and corresponds to the POOH decomposition in the DSC cavity. As an example, the changes in the DSC thermogram in air under the lowest dose rate (8.5 Gy·h⁻¹) for the three ATH contents under study are re-reported in Figure 110.



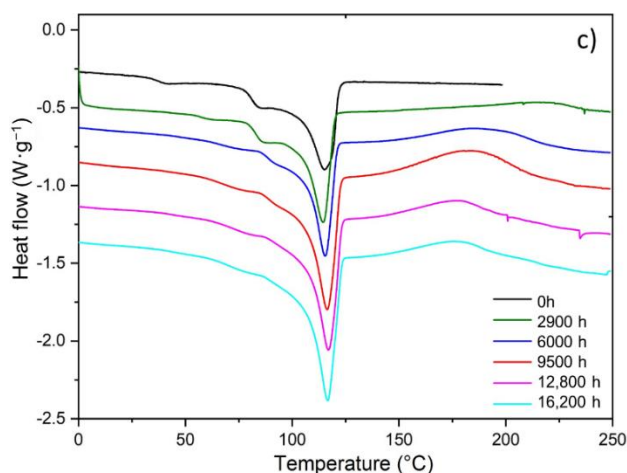


Figure 110. Changes in the DSC thermogram of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr (a), 25 phr (b), and 50 phr of ATH (c) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C .

The concentration of hydroperoxides was determined as follows:

$$[\text{POOH}] = \frac{1}{1 - X_{\text{ATH}}} \frac{\Delta H_{\text{POOH}}}{\Delta H_{\text{theory}}} \quad (\text{Eq. 173})$$

where ΔH_{POOH} is the area under the exothermic peak between 130°C and 230°C on the DSC thermogram, ΔH_{theory} is the theoretical value of the decomposition enthalpy of POOH, which can be calculated from the classical theoretical concepts of thermochemistry or determined experimentally from POOH model compounds: $\Delta H_{\text{theory}} = 291 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [29], and X_{ATH} is the mass fraction of ATH fillers in the composite material under consideration, whose value is reported in Table 21.

It should be pointed out that the denominator $(1 - X_{\text{ATH}})$ was introduced into Eq. 173 for calculating the POOH concentration in 100% of Si-XLPE matrix, which then allowed comparing the results obtained for the three ATH contents under study.

As already shown for the unfilled SI-XLPE matrix [11,33], the radio-thermal oxidation of the two composite materials leads to a predominance of chains scissions over crosslinking. Chain scissions progressively destroy the elastically active chains of the macromolecular network, thus producing small linear macromolecular fragments. As the amorphous phase of Si-XLPE is in a rubbery state, these short fragments can easily migrate towards crystalline lamellae to induce a chemicrystallization, i.e. a lamellar thickening and a crystallinity increase. In general, these short fragments preferentially integrate the thinnest crystalline lamellae, which leads to a narrowing of the lamellar size distribution around a maximum thickness and thus, a harmonization of the crystalline morphology. The direct consequences of these two

morphological changes, i.e. lamellar thickening and crystallinity increase, are clearly highlighted on the DSC thermograms of Figure 110. Indeed, it can be observed the progressive disappearance of the secondary melting peaks constituting the low temperature part (typically between 40 °C and 100 °C) of the wide melting range. This disappearance correlates well with the increase in the height (and thus, in the area) of the main melting peak, while its melting temperature remains almost constant around its initial value ($\approx 114.7 \pm 0.6$ °C).

The crystallinity ratio X_C was determined as follows:

$$X_C = \frac{1}{1-X_{ATH}} \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (\text{Eq. 174})$$

where ΔH_m is the sum of the areas under of the endothermic peaks observed between 40 and 125 °C on the DSC thermogram, and ΔH_{m0} is the melting enthalpy of the PE crystal. According to literature, $\Delta H_{m0} = 292 \text{ J.g}^{-1}$ [34].

2.3.3. Density measurements

Density measurements throughout radio-thermal exposure provided very valuable information at two different structural scales because the changes in density of the films resulted from the changes in both the chemical composition of the amorphous phase (due to oxidation) and the crystalline morphology of the Si-XLPE matrix (due to chemicrystallization) [33]. In this study, these measurements were used to access the changes in the volume fraction of crystals V_C and the changes in the density of the amorphous phase ρ_a of the Si-XLPE matrix.

The density of the films was determined through hydrostatic weighing at room temperature (23 °C) with a Mettler Toledo MS104TS microbalance (Mettler Toledo SAS, Viroflay, France). Rectangular film samples were first weighed in air, then in immersion in ethanol, and their density was determined by applying Archimedes' principle:

$$\rho_{\text{comp}} = \frac{m_{\text{Air}}}{m_{\text{Air}} - m_{\text{Im}}} \rho_{\text{Eth}} \quad (\text{Eq. 175})$$

where m_{Air} and m_{Im} are the sample weights in air and in immersion, respectively, and ρ_{Eth} is the density of ethanol at 23 °C ($\rho_{\text{Eth}} = 0.789$ [35]).

The density of the Si-XLPE matrix was deduced as follows:

$$\rho = \frac{\rho_{\text{comp}} - V_{ATH} \rho_{ATH}}{1 - V_{ATH}} \quad (\text{Eq. 176})$$

where ρ_{ATH} is the density of ATH fillers ($\rho_{ATH} = 2.42$), and V_{ATH} is their volume fraction in the composite material under consideration, whose value is reported in Table 21.

Then, V_C was deduced from X_C and ρ as follows:

$$V_C = \frac{\rho}{\rho_C} X_C \quad (\text{Eq. 177})$$

where ρ_C is the density of the PE crystal. According to literature, $\rho_C = 1.014$ [36].

Finally, ρ_a was deduced from V_C and ρ as follows:

$$\rho_a = \frac{\rho - V_C \rho_C}{1 - V_C} \quad (\text{Eq. 178})$$

As an information, in literature, a typical value for PE is: $\rho_a = 0.85$ [37].

The initial values determined for V_C and ρ_a are reported in Table 24. These values can be considered as similar for the three materials under study because their slight gap is of the order of magnitude of the experimental scattering. The average values retained for the three materials under study are given in the last line of Table 24.

	ρ_{ini}	$X_{C\ ini} \text{ (%)}$	$V_{C\ ini} \text{ (%)}$	$\rho_{a\ ini}$
Unfilled Si-XLPE	0.914	42.1	37.9	0.853
Si-XLPE + 25 phr ATH	0.903	42.8	37.6	0.821
Si-XLPE + 50 phr ATH	0.910	43.0	38.6	0.832
Average value	0.909 ± 0.006	42.5 ± 0.5	38.1 ± 0.5	0.837 ± 0.016

Table 24. Physical properties of the Si-XLPE matrix of the as-received materials. ρ_{ini} , $X_{C\ ini}$ and $V_{C\ ini}$, and $\rho_{a\ ini}$ are respectively its density, its mass and volume fractions of crystals, and the density of its amorphous phase.

2.3.4. Swelling measurements

Swelling measurements were performed to determine the concentration of elastically active chains in the Si-XLPE network throughout the radio-thermal exposure and thus, to deduce the corresponding concentration of chain scissions.

Film samples with an initial mass m_i of about 30 mg were introduced into xylene, previously heated at 130 °C, for 24 hours until reaching their equilibrium mass after complete swelling m_s . The samples were then dried under vacuum at 80 °C for 48 hours in order to determine their mass without the soluble fraction m_d . The corresponding masses m_{sg} and m_{dg} for the swollen and dried gel were deduced as follows:

$$m_{sg} = \frac{m_s}{1 - X_{ATH}} \quad (\text{Eq. 179})$$

$$m_{dg} = \frac{m_d}{1 - X_{ATH}} \quad (\text{Eq. 180})$$

For the unfilled Si-XLPE matrix, the common Flory-Rhener's theory [38,39] was used to determine the concentration of elastically active chains:

$$v = -\frac{1}{V_{sol}} \cdot \frac{\ln(1 - V_{r0}) + V_{r0} + \chi V_{r0}^2}{V_{r0}^3 - \frac{2V_{r0}}{f}} \quad (\text{Eq. 181})$$

where V_{sol} is the molar volume of xylene ($V_{sol} = 139.3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$), χ is the Flory-Huggins' interaction parameter between xylene and Si-XLPE ($\chi = 0.31$ [40,41]), f is the crosslink functionality ($f = 4$ for Si-XLPE) and V_{r0} is the volume fraction of polymer in the swollen Si-XLPE network, whose expression is given by:

$$V_{r0} = \frac{1}{1 + \frac{\left(\frac{m_{sg}}{m_{dg}} - 1\right) \rho_{pol}}{\rho_{sol}}} \quad (\text{Eq. 182})$$

where ρ_{pol} and ρ_{sol} are the respective densities of Si-XLPE ($\rho_{pol} = 0.806$) and xylene ($\rho_{sol} = 0.761$) at 130 °C [40,41].

For the two composite materials, however, the Flory-Rhener's theory modified by Kraus [42,43] was used to calculate v knowing that ATH fillers oppose to and thus, limit the swelling of the Si-XLPE matrix:

$$v = -\frac{V_{r0}}{V_{sol}} \cdot \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{V_r^3 V_{r0}^2 - \frac{2V_r}{f}} \quad (\text{Eq. 183})$$

where V_r is the volume fraction of polymer in the swollen ATH filled Si-XLPE network. Neglecting, in a first approach, an eventual chemical cross-linking process, the concentration of chain scissions throughout the radio-thermal exposure was simply deduced as follows [44]:

$$S = v - v_{ini} \quad (\text{Eq. 184})$$

Where v and v_{ini} are the respective concentrations of elastically active chains after and before radio-thermal ageing.

2.3.5. Micro-indentation

The consequences of the radio-thermal oxidation on the elastic properties were determined by micro-indentation. The films were cut in their thickness direction and embedded in a commercial acrylic KM-V resin which was crosslinked for 12 h under primary vacuum at room temperature. Then, the film cross-sections were polished with a MECAPOL P320 device using silicon carbide abrasive papers of decreasing particle size (typically from 80 to 2400 granulometry). Finally, a mirror finish was obtained using diamond pastes of decreasing particle size (typically from 3 to 0.25 μm).

The indentations were performed on the polished cross-sections using an Anton Paar Micro Hardness Indenter (Anton Paar, Les Ulis, France) equipped with a Vickers diamond tip of pyramidal geometry, with a force of 450 mN and a loading and unloading rate of 1000 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. A pause of 10 s was systematically applied between the loading and unloading to eliminate the viscous response of the Si-XLPE matrix. The Indentation 4.37 operating software

gives directly the value of the reduced modulus E_{red} of the material, which is calculated according to Oliver & Pharr's method [45-47]:

$$E_{red} = \frac{\sqrt{\pi} \frac{\Delta F}{\Delta h}}{2\beta\sqrt{A_c}} \quad (\text{Eq. 185})$$

where $\Delta F/\Delta h$ is the slope at the origin point 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 the sample, projected perpendicularly to the indenter axis on the sample surface: $A_c = a^2$, a being the side length of the projected square. This last quantity is also directly provided by the operating software. It depends both on the penetration depth of the indenter and the indenter geometry.

The local elastic modulus $E_{comp}(j)$ was deduced from the reduced modulus E_{red} as follows:

$$E_{comp}(j) = \frac{1}{\frac{1-\vartheta^2}{E_{red}} - \frac{1-\vartheta_{ind}^2}{E_{ind}}} \quad (\text{Eq. 186})$$

where ϑ is the Poisson's coefficient of the unaged material under consideration ($\vartheta = 0.42$ and 0.45 for the unfilled Si-XLPE and the two composite materials, respectively), and ϑ_{ind} and E_{ind} are the Poisson's coefficient ($\vartheta_{ind} = 0.07$) and the Young's modulus of the diamond tip ($E_{ind} = 1141$ GPa), respectively.

Profiles of elastic modulus were determined in the film thickness with an indentation step of $50 \mu\text{m}$. Then, the average elastic modulus of each film E_{comp} was deduced by averaging the N local values E_j constituting the micro-indentation profile:

$$E_{comp} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_{comp}(j) \quad (\text{Eq. 187})$$

As shown in previous studies [46,47], E_{comp} can roughly be assimilated to the Young's modulus of the composite material under consideration.

Finally, the elastic modulus of the Si-XLPE matrix was deduced using the common Guth and Gold's equation [48]:

$$E = \frac{E_{comp}}{1 + 2.5 \times V_{ATH} + 14.1 \times V_{ATH}^2} \quad (\text{Eq. 188})$$

2.3.6. Uniaxial tensile testing

The consequences of the radio-thermal oxidation on the fracture properties were determined by uniaxiale tensile testing on small dumb-bell samples taken with a H2-shaped punch in the films before their thermal exposure. These samples were 75 mm long, 12.5 mm

large at both extremities and about 0.5 mm thick. The useful rectangular part between the two sample heads (i.e. where failure occurs in tension) was 20 mm long, 4 mm wide and about 0.5 mm thick. These samples were progressively loaded in tension using an Instron 5500K8810/4505H2190 machine (Instron, High Wycombe, UK) with a constant crosshead speed of 50 mm.min⁻¹ at 23 °C under 50% RH until their breaking point, according to standards ISO 527-1:2012 and ISO 527-2:2012 [49,50].

For each material and each radio-thermal exposure condition under study, the elongation at break ε_R was plotted as a function of exposure time and the corresponding lifetime t_F was graphically determined using the conventional end-of-life criterion ε_F for electrical cable insulation in nuclear industry, i.e. $t = t_F$ when $\varepsilon_R = \varepsilon_F = 50\%$.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the degradation of the Si-XLPE matrix

Figure 111 shows changes in the carboxylic acid index (i.e. the ratio between the absorbances at 1714 cm⁻¹ and 1472 cm⁻¹) during the radio-thermal aging of the unfilled Si-XLPE matrix in air under the three dose rates under investigation at low temperature close to the ambient. To demonstrate the reliability of this oxidation indicator regardless of the IR method under consideration, the values obtained in ATR mode in this study are compared to the values obtained in transmission mode in a previous publication [11]. It can clearly be observed a satisfying agreement between both IR methods, i.e. between an exclusively surface measurement with the ATR mode and an entire volume measurement with the transmission mode. Not only this satisfying agreement allows validating the use of the ATR mode for monitoring the radio-thermal oxidation kinetics in this study, but it also allows claiming that this kinetics is not controlled by the oxygen diffusion, i.e. that films of about 500 μm thick are homogeneously oxidized throughout their thickness.

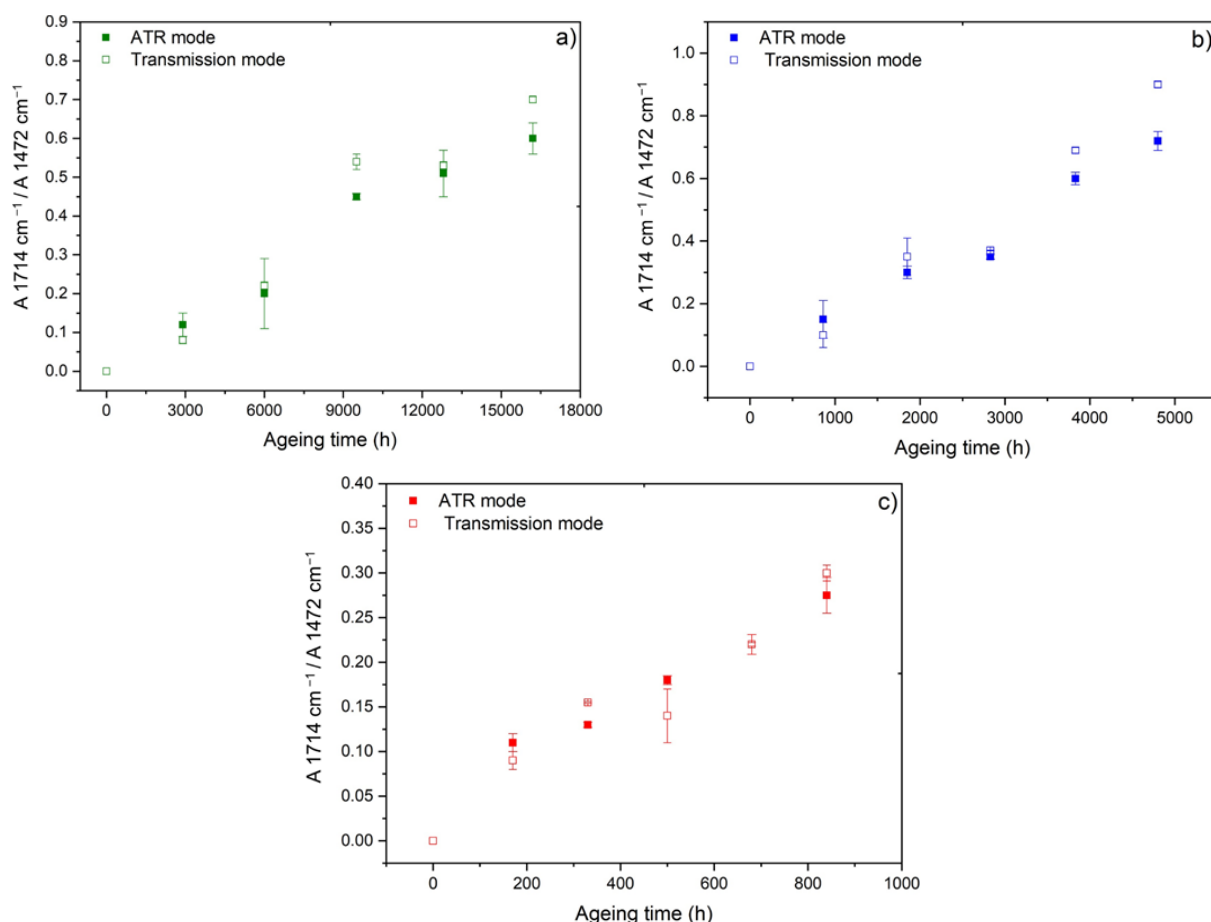


Figure 111. Changes in the carboxylic acid index measured with two different IR methods (i.e. in ATR and transmission modes) for the unfilled Si-XLPE matrix during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h⁻¹ at 47 °C (a), under 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C (b) and under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C (c).

Figure 112 now shows the changes in the carboxylic acid index during the radio-thermal aging of the three materials under the three exposure conditions under study. It can clearly be observed that ATH fillers have no influence on the radio-thermal oxidation kinetics of the Si-XLPE matrix. In addition, as already reported for the unfilled Si-XLPE matrix [11], oxidation starts from the early periods of exposure (absence of induction period) with a maximum rate increasing with the dose rate, which means that oxidation is first mainly initiated by the radiolysis of the Si-XLPE matrix.

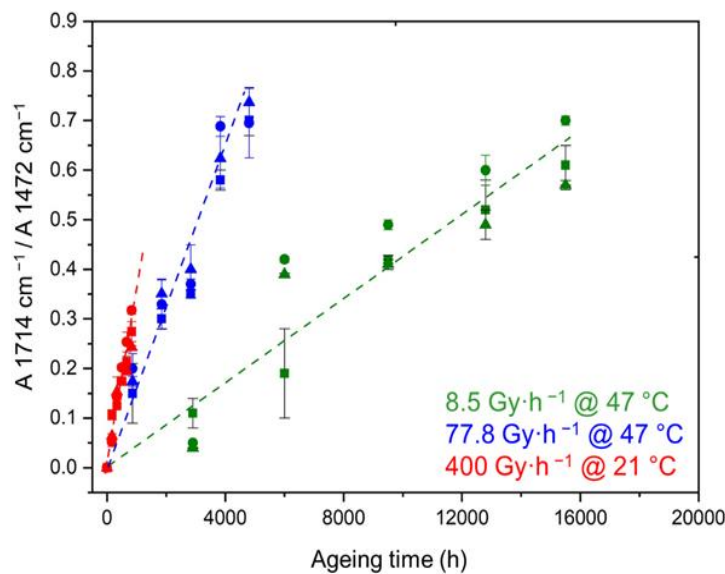


Figure 112. Changes in the carboxylic acid index of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (green), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (blue), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (red).

The same conclusions can be drawn for the changes in the POOH concentration in the early periods of exposure (see Figure 113). However, it can also be observed that, after a certain duration, corresponding to a critical value of the POOH concentration determined in a previous publication [11], the build-up of POOH suddenly slows down, so that their concentration reaches a maximum value and then, starts to decrease. Such a behavior can simply be explained by the fact that the formation of POOH (through the propagation of oxidation) competes with their thermal decomposition. Indeed, as the rate of the thermal decomposition of POOH is proportional to $[\text{POOH}]^2$, this second initiation reaction can only significantly impact the oxidation kinetics when a sufficient concentration of POOH is formed in the Si-XLPE matrix. Based on this observation, a new kinetic model was recently developed for predicting the radio-thermal oxidation kinetics of the unfilled Si-XLPE matrix [11]. Its main characteristics are briefly recalled in Appendix A.

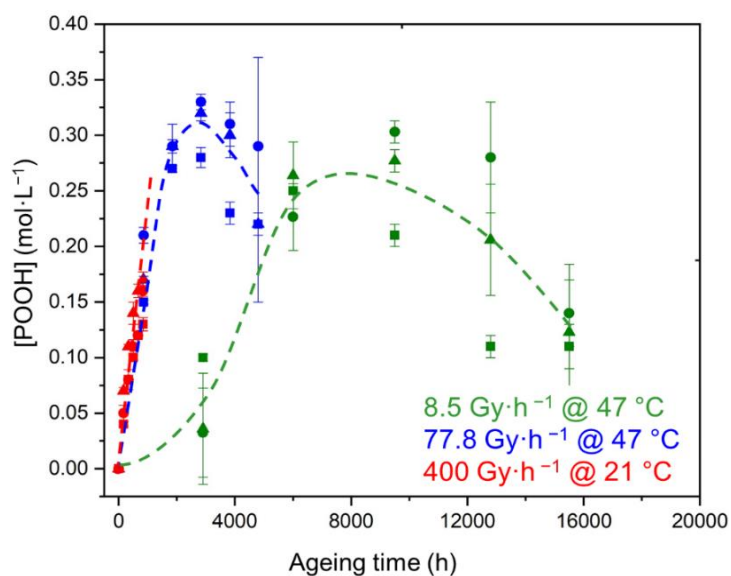


Figure 113. Changes in the POOH concentration of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (green), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (blue), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (red).

As already explained in the experimental section 2.3, radio-thermal oxidation leads to a predominance of chain scissions over crosslinking which induces a chemicrystallization increasing the crystallinity ratio without affecting the melting temperature (i.e. the main crystalline lamellae) of the Si-XLPE matrix. As previously seen for the oxidation kinetics (Figure 112), ATH fillers also have no influence on the chemicrystallization kinetics of the Si-XLPE matrix (see Figure 114).

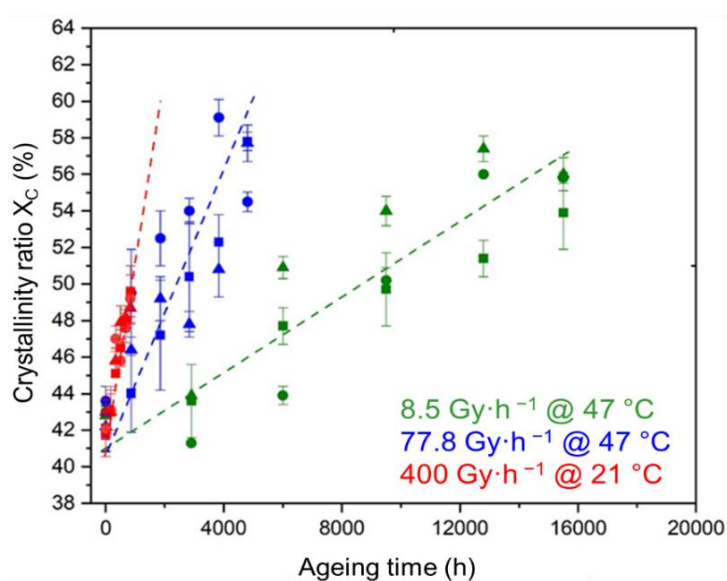


Figure 114. Changes in the mass fraction of crystals in the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (a), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (b), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (c).

The two crystallinity ratios X_C and V_C , measured for the three ATH fractions and the three exposure conditions under study, were plotted as a function of the carboxylic acid index in Figure 115. In both cases, a nice master straight-line was found between the oxidation and chemicrystallization kinetics, thus confirming that carboxylic acids are, with aldehydes, the main oxidation products from chain scissions in the Si-XLPE matrix. Based on these results, the following two proportionality equations can be proposed:

$$X_C = X_{C \text{ ini}} + 19.4 \times \frac{A_{1714 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1472 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Eq. 189})$$

$$V_C = V_{C \text{ ini}} + 23.7 \times \frac{A_{1714 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1472 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Eq. 190})$$

where $X_{C \text{ ini}}$ and $V_{C \text{ ini}}$ are the respective initial values of X_C and V_C , which are reported in Table 23.

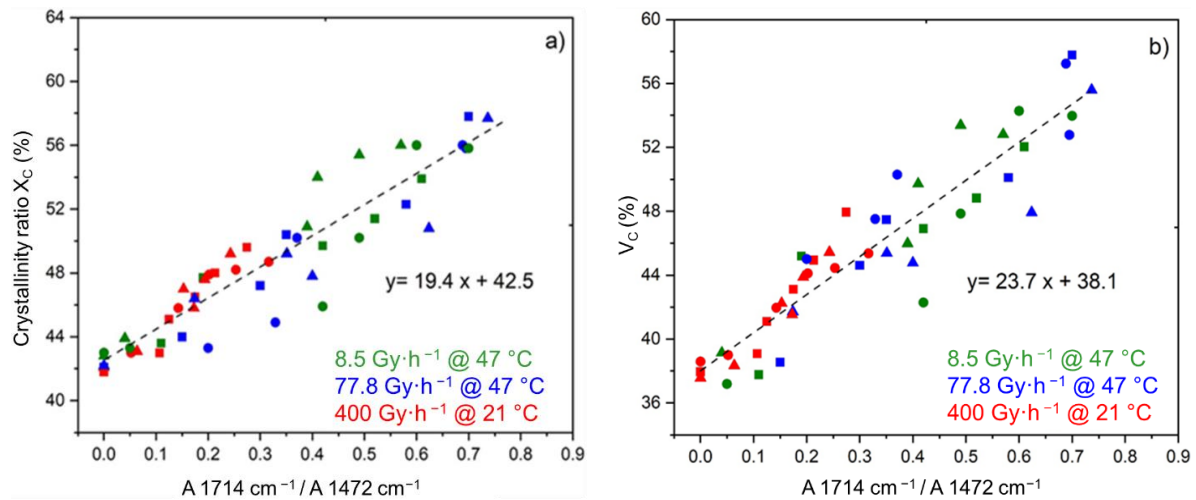


Figure 115. Mass (a) and volume fractions of crystals (b) versus carboxylic acid index for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (green), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (blue), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (red).

As shown in Figure 116, chemicrystallization causes significant changes in the density of the Si-XLPE matrix. As previously seen for both the oxidation (Figure 112) and chemicrystallization kinetics (Figure 114), ATH fillers also have no influence on the densification kinetics of the Si-XLPE matrix.

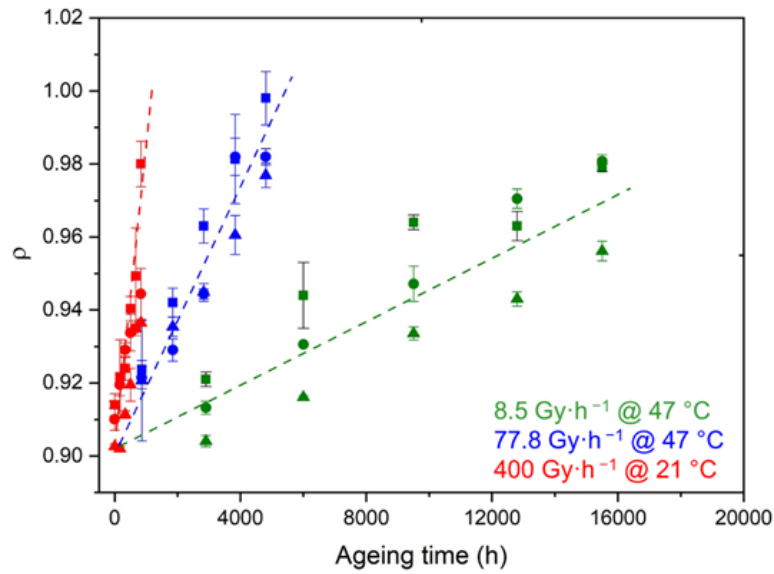


Figure 116. Changes in the density of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (a), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (b), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (c).

However, chemicrystallization is not the only phenomenon responsible for the increase in the density of the Si-XLPE matrix during its radio-thermal exposure. Indeed, oxygen consumption leads also to a significant increase in the density of its amorphous phase (see Figure 117), so that the total increase in the density of this semi-crystalline polymer must be written as follows [33]:

$$\Delta\rho = (1 - V_{C \text{ ini}})\Delta\rho_a + (\rho_C - \rho_{a \text{ ini}})\Delta V_C \quad (\text{Eq. 191})$$

where $\Delta\rho_a$ and ΔV_C respectively designate the increases in the density of the amorphous phase and in the crystallinity ratio.

As previously found for ΔV_C (see Figure 115), $\Delta\rho_a$ (Figure 117) and $\Delta\rho$ (Figure 118) are also directly related to the oxidation kinetics through proportionality equations:

$$\rho_a = \rho_{a \text{ ini}} + 0.134 \times \frac{A_{1714 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1472 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Eq. 192})$$

$$\rho = \rho_{\text{ini}} + 0.099 \times \frac{A_{1714 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1472 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Eq. 193})$$

where ρ_{ini} and $\rho_{a \text{ ini}}$ are the respective initial values of ρ and ρ_a , which are reported in Table 24.

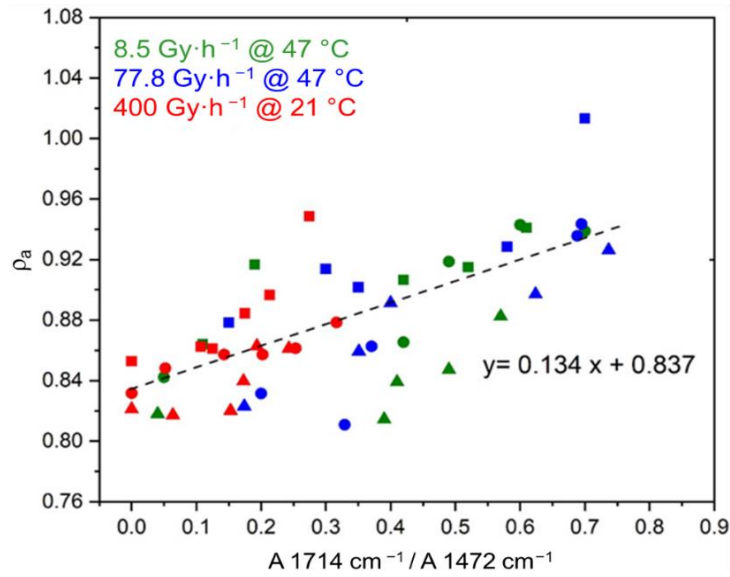


Figure 117. Density of the amorphous phase versus carboxylic acid index for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (green), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (blue), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (red).

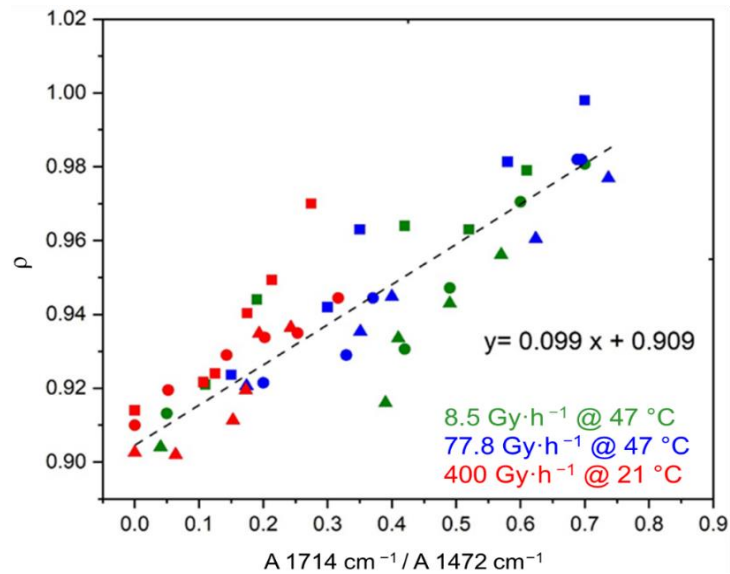


Figure 118. Density versus carboxylic acid index for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under $8.5 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (green), under $77.8 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 47°C (blue), and under $400 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ at 21°C (red).

3.2. Characterization of the degradation in the interfacial region

Figure 119 shows the changes in the concentration of the elastically active chains in the Si-XLPE network for the three materials under study during their radio-thermal aging in air under the highest dose rate (400 Gy.h^{-1}). Two major differences are clearly highlighted.

On the one hand, the initial concentration of elastically active chains is clearly an increasing function of the ATH fraction, which is assumed to result from a higher cross-linking ratio of the Si-XLPE matrix located in the immediate vicinity of the ATH fillers. Indeed, although the ATH fillers do not contain any chemical coupling agent on their surface, hydrates Al-OH can react with specific chemical functions of the starting linear polymer (i.e. Si-g-LDPE) during its immersion in water at 65°C , for instance with silanols Si-OH, which are formed by hydrolysis of the trimethoxy silane side groups. These additional covalent bonds Al-O-Si are expected to significantly increase the crosslinking density inside the interfacial region.

On the other hand, chain scissions progressively destroy the elastically active chains during the radio-thermal exposure, thus creating dangling chains in the Si-XLPE network. In the early periods of exposure, the rate of chain scissions is clearly an increasing function of the ATH fraction because the degradation mainly involves the interfacial bonds. In fact, it is suspected that these covalent bonds are poorly resistant to γ radiation. Once all these bonds have rapidly been decomposed, typically after less than 100 hours of exposure in air under 400 Gy.h^{-1} , the rate of chain scissions seems to become independent of the ATH fraction and thus, almost the same values of concentration of elastically active chains are observed for the three materials under study. Thenceforth, almost the same degradation kinetics occurs in all the matrix regions (i.e. both inside and outside the interfacial region) of the materials.

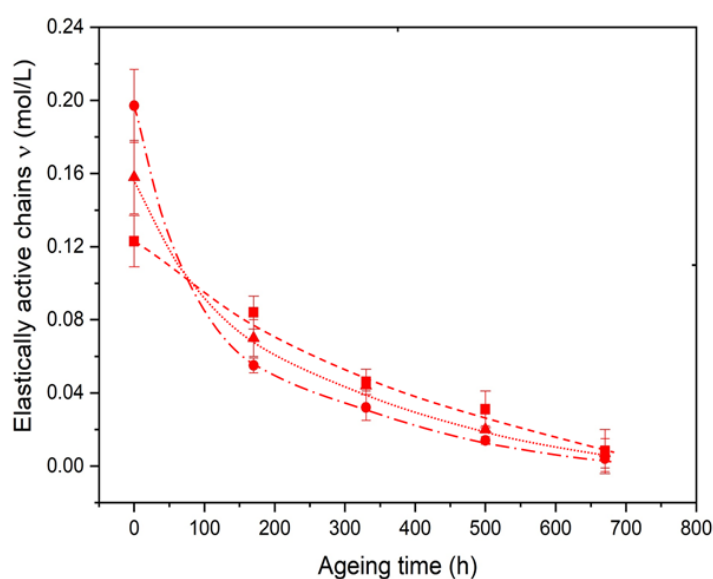


Figure 119. Changes in the concentration of elastically active chains in the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C.

The corresponding changes in the concentration of chain scissions were calculated with Equation (184) for the three materials under study. Figure 120 compares the changes in the concentration of chain scissions outside (S_{unf}) and inside the interfacial region (S_{int}) for the two composite materials under study. The interfacial changes were simply determined by subtracting the concentrations of chain scissions of the ATH filled and unfilled Si-XLPE matrices, considering that the Si-XLPE matrix located outside the interfacial region exhibits exactly the same behavior as the unfilled Si-XLPE matrix:

$$S_{int} = S_{fill} - S_{unf} \quad (\text{Eq. 194})$$

It can be observed that the degradation is much higher inside than outside the interfacial region during the first 150 hours and 500 hours of exposure in air under 400 Gy.h⁻¹ for the Si-XLPE matrix filled with 25 phr and 50 phr of ATH, respectively.

During this first period, the changes in mechanical properties particularly sensitive to damage, such as fracture properties, are expected to be driven by the degradation of the interfacial degradation. Afterwards, their changes should be further driven by the degradation of all the matrix regions of the materials.

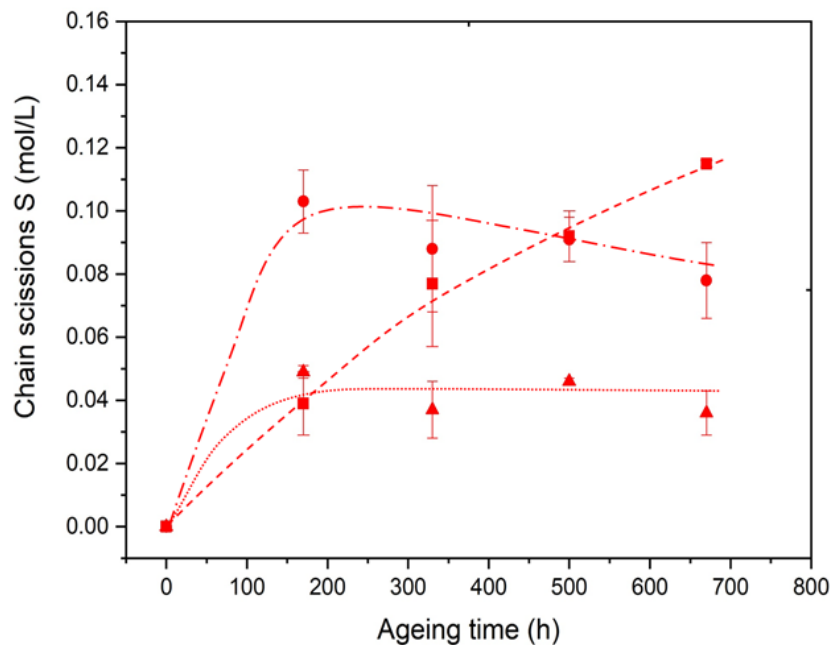


Figure 120. Comparison of the changes in the concentration of chain scissions outside ($\square$) and inside the interfacial region for the composite materials with 25 phr (Δ) and 50 phr of ATH ($\circ$) during their radio-thermal exposure in air under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C.

3.3. Consequences on mechanical properties

Figure 121 shows the changes in the profile of the elastic modulus in the film thickness determined by micro-indentation for the three materials under study during their radio-thermal aging in air under the lowest dose rate (8.5 Gy.h^{-1}). It can be observed that these profiles are completely flat, which indicates that the films are homogeneously oxidized throughout their thickness. The same conclusions can be drawn for the two other dose rates (i.e. 77.8 Gy.h^{-1} and 400 Gy.h^{-1}) under investigation, which justifies once again the choice of ATR mode to monitor the radio-thermal oxidation kinetics of the Si-XLPE matrix by FTIR spectroscopy in this study.

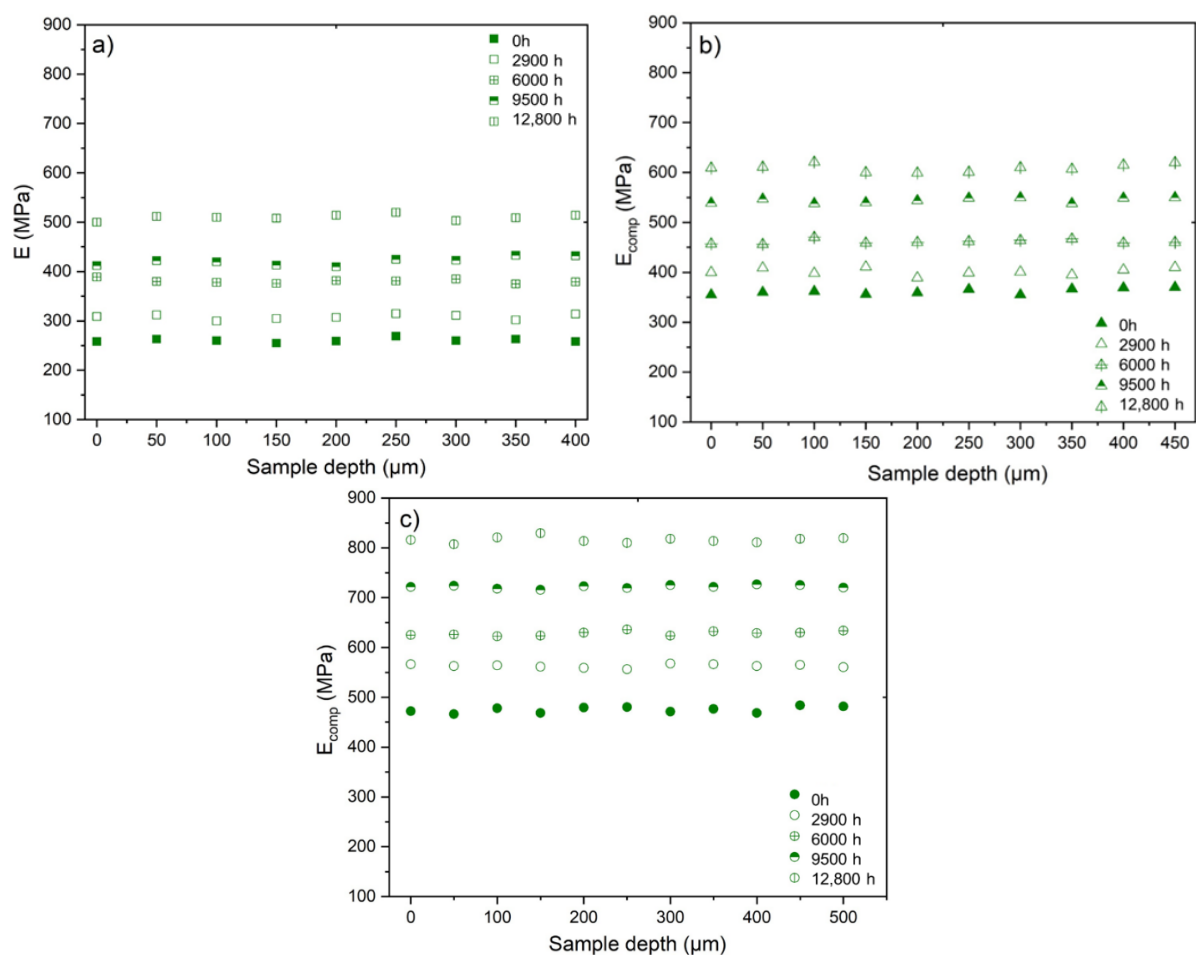


Figure 121. Changes in the profiles of elastic modulus in the film thickness for the unfilled Si-XLPE matrix (a) and the composite materials with 25 phr (b) and 50 phr of ATH (c) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C .

Figure 122 shows that the elastic modulus of the Si-XLPE matrix linearly increases with the time of exposure for the three materials under the three exposure conditions under study.

Despite a fairly large experimental scattering, its can clearly be observed in Figure 123 that this linear increase is the direct consequence of the changes in the crystalline morphology in the Si-XLPE matrix as long as the crystallinity ratio V_C does not typically exceed 47 %. Indeed, in a first approximation, it can be written:

$$E = (1 - V_C)E_a + V_CE_C \quad (\text{Eq. 195})$$

where E_a and E_C are respectively the Young's moduli of the amorphous and crystalline phases of the Si-XLPE matrix. According to literature, typical values for PE are [51]: $E_a = 4.5$ MPa and $E_C = 4500$ MPa.

As $E_C/E_a \approx 1000$, Eq. 195 can be simplified as follows:

$$E \approx V_CE_C \quad (\text{Eq. 196})$$

so that the increase in Young's modulus of the Si-XLPE matrix can be written as follows:

$$\text{i.e.} \quad \Delta E = E_C \Delta V_C \quad (\text{Eq. 197})$$

where ΔV_C designates the increase in the crystallinity ratio.

In Figure 122, it can be observed that, below 47 % crystallinity, the slope of the curve is effectively equal to $E_C = 4500$ MPa, which allows validating Equations 196 and 197.

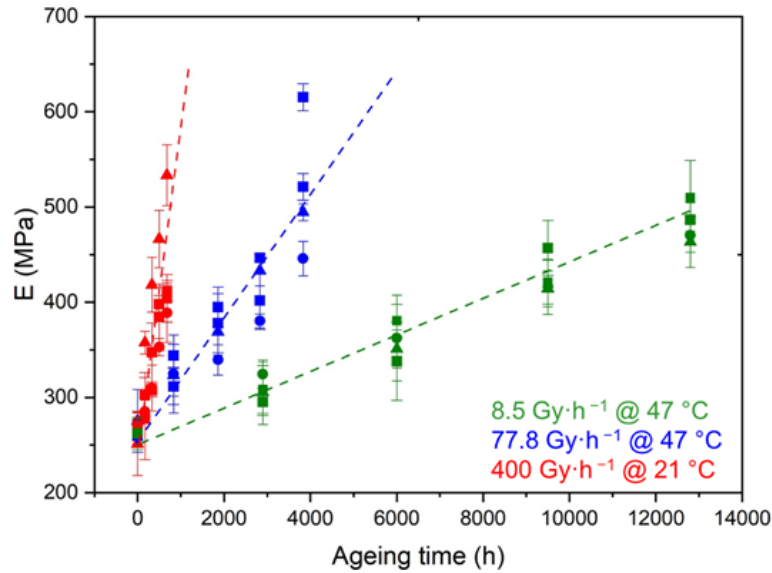


Figure 122. Changes in the elastic modulus of the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) during its radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (green), under 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (blue), and under 400 Gy.h^{-1} at 21°C (red).

In contrast, above 47 % crystallinity, it would seem that the elastic modulus of the Si-XLPE matrix rapidly tends towards a maximum value independent of the crystallinity ratio. At

such as high conversion ratios of the oxidation reaction, it is highly probable that the micro-indentation measurements are significantly influenced by the extreme brittleness of the samples. Indeed, it can be suspected that microcracks propagate during the tip penetration into the material. These microcracks should significantly lower the applied load and thus, the indentation modulus. For this reason, values of elastic modulus measured above 47 % crystallinity will have to be considered with great caution. These values will not be considered for the kinetic modeling.

As already seen for the chemicrystallization kinetics (Figure 114), ATH fillers also have no influence on the stiffening kinetics of the Si-XLPE matrix.

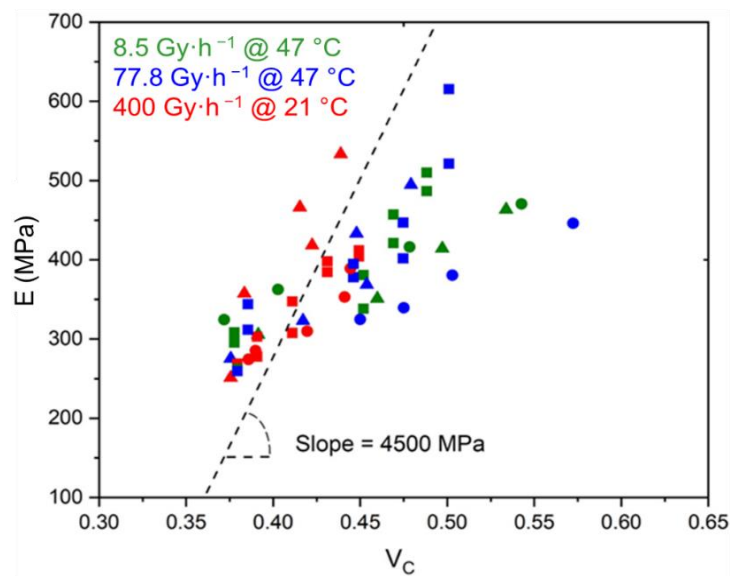


Figure 123. Elastic modulus versus volume fraction of crystals for the Si-XLPE matrix filled with 0 phr ($\square$), 25 phr (Δ), and 50 phr of ATH ($\circ$) and aged in air under 8.5 Gy.h⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy.h⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy.h⁻¹ at 21 °C (red).

Finally, Figure 124 shows the changes in the elongation at break during the radio-thermal ageing of the three materials under the three exposure conditions under study. Two major behavioral trends can be highlighted.

On the one hand, the initial value of the elongation at break is a decreasing function of the ATH fraction. Such a behavior can be explained by the presence of strong adhesion (involving covalent bonds) between the ATH fillers and the Si-XLPE matrix, which reduces the molecular mobility of the Si-XLPE matrix in the interfacial region.

On the other hand, the elongation at break decreases catastrophically from the early periods of exposure whatever the ageing conditions under study due to the rapid destruction of

the interfacial bonds and the elastically active chains of the Si-XLPE network. The conventional end-of-life criterion for determining the lifetime of polymer insulation in the nuclear industry (i.e. $t = t_F$ when $\varepsilon_F = \varepsilon_R = 50\%$) is represented by a horizontal dotted line in Figure 123. The corresponding lifetime values are reported in Table 25. It is found that t_F significantly decreases in the presence of ATH fillers. This decrease is all the more pronounced as the dose rate is higher. In particular, t_F is twice lower for the two composite materials compared to the unfilled Si-XLPE matrix under the highest dose rate (i.e. 400 Gy.h^{-1}). Such a behavior can be explained by the poor resistance of interfacial bonds to γ radiation.

As a conclusion, if the interfacial degradation seems to have no impact on the elastic properties (see Figure 122), in contrast, it significantly influences the fracture properties (Figure 124 and Table 25).

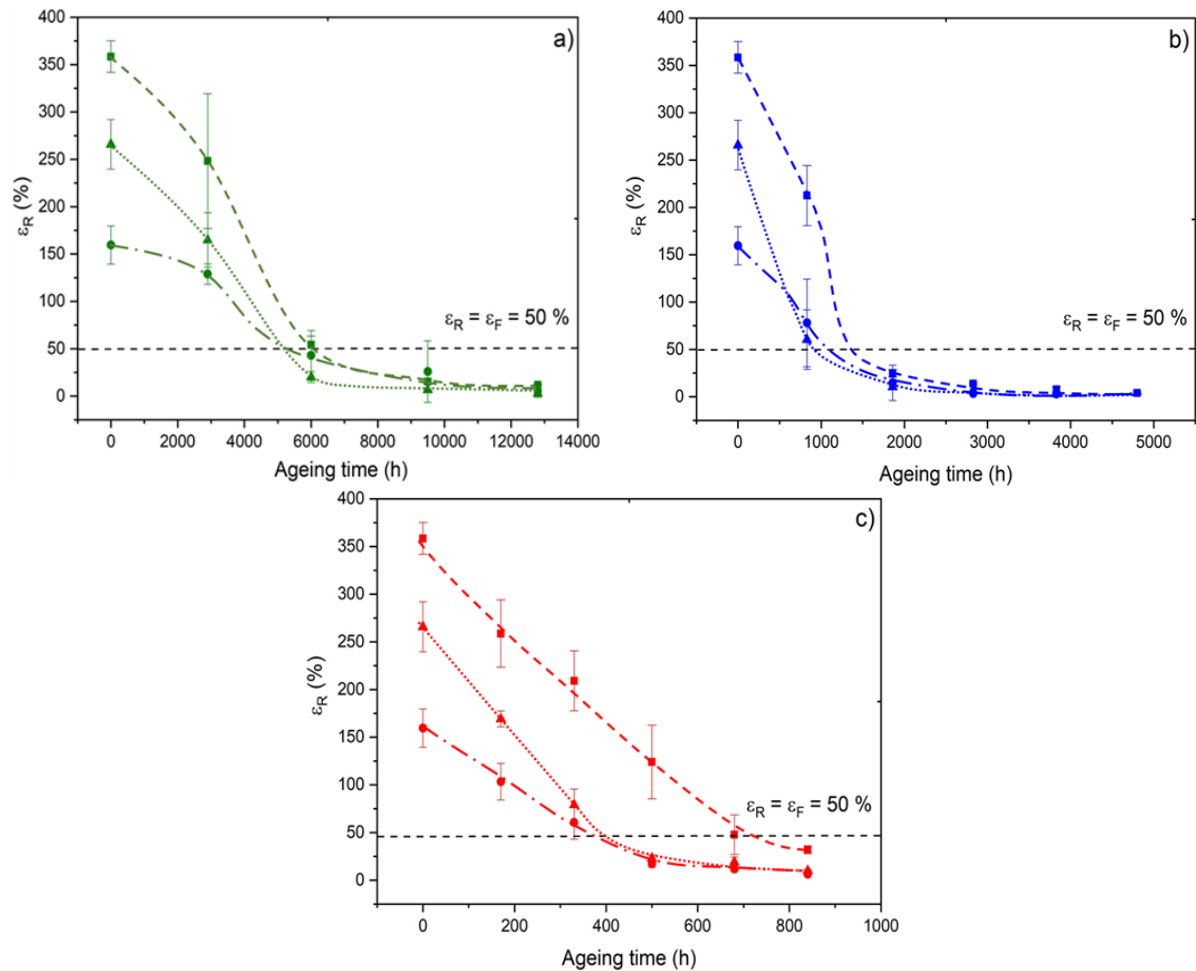


Figure 124. Changes in the elongation at break of the unfilled Si-XLPE matrix (□) and the composite materials with 25 phr (Δ) and 50 phr of ATH (○) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (a), under 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (b), and under 400 Gy.h^{-1} at 21°C (c). The dotted line corresponds to the end-of-life criterion.

	8.5 Gy·h ⁻¹ @ 47°C	77.8 Gy·h ⁻¹ @ 47°C	400 Gy·h ⁻¹ @ 21°C
Unfilled Si-XLPE	6240	1200	720
Si-XLPE + 25 phr ATH	5300	1000	400
Si-XLPE + 50 phr ATH	5300	1100	370

Table 25. Lifetime values (expressed in hours) graphically determined for the three materials under the three exposure conditions under study as shown in Figure 16.

3.4. Extension of the kinetic model to composite materials

In previous sections, by using different characterization methods, it was shown that the ATH fillers have no influence on the radio-thermal oxidation kinetics of the Si-XLPE matrix. In other words, the role of the ATH fillers is only to reduce the concentration of oxidation products proportionally with the volume fraction $(1 - V_{ATH})$ of the Si-XLPE matrix in the composite material. This is a purely diluting effect. For this reason, the kinetic model previously established for the unfilled Si-XLPE matrix (see Appendix A) was simply extended to composite materials by multiplying the concentrations of the different oxidation products by $(1 - V_{ATH})$. As an example, for hydroperoxides and carbonyls, it can be written:

$$[POOH]_{comp} = (1 - V_{ATH})[POOH] \quad (\text{Eq. 198})$$

$$[P = O]_{comp} = (1 - V_{ATH})[P = O] \quad (\text{Eq. 199})$$

where $[POOH]_{comp}$, $[P = O]_{comp}$, $[POOH]$ and $[P = O]$ are the concentrations of hydroperoxides and carbonyls in the composite materials and their unfilled Si-XLPE matrix, respectively. The equations for $[POOH]$ and $[P = O]$ are recalled in Appendix A.

In contrast, the density of the composite materials was determined using the classical mixture law:

$$\rho_{comp} = (1 - V_{ATH})\rho + V_{ATH} \rho_{ATH} \quad (\text{Eq. 200})$$

The equation for ρ is recalled in Appendix A.

The kinetic modeling of the changes in the hydroperoxide concentration and the density for the three materials under the three exposure conditions under study is reported in Figure 125 and Figure 126, respectively. In both cases, a satisfying agreement is obtained between the theory and experiment, which allows checking the reliability of Equations 198 and 200.

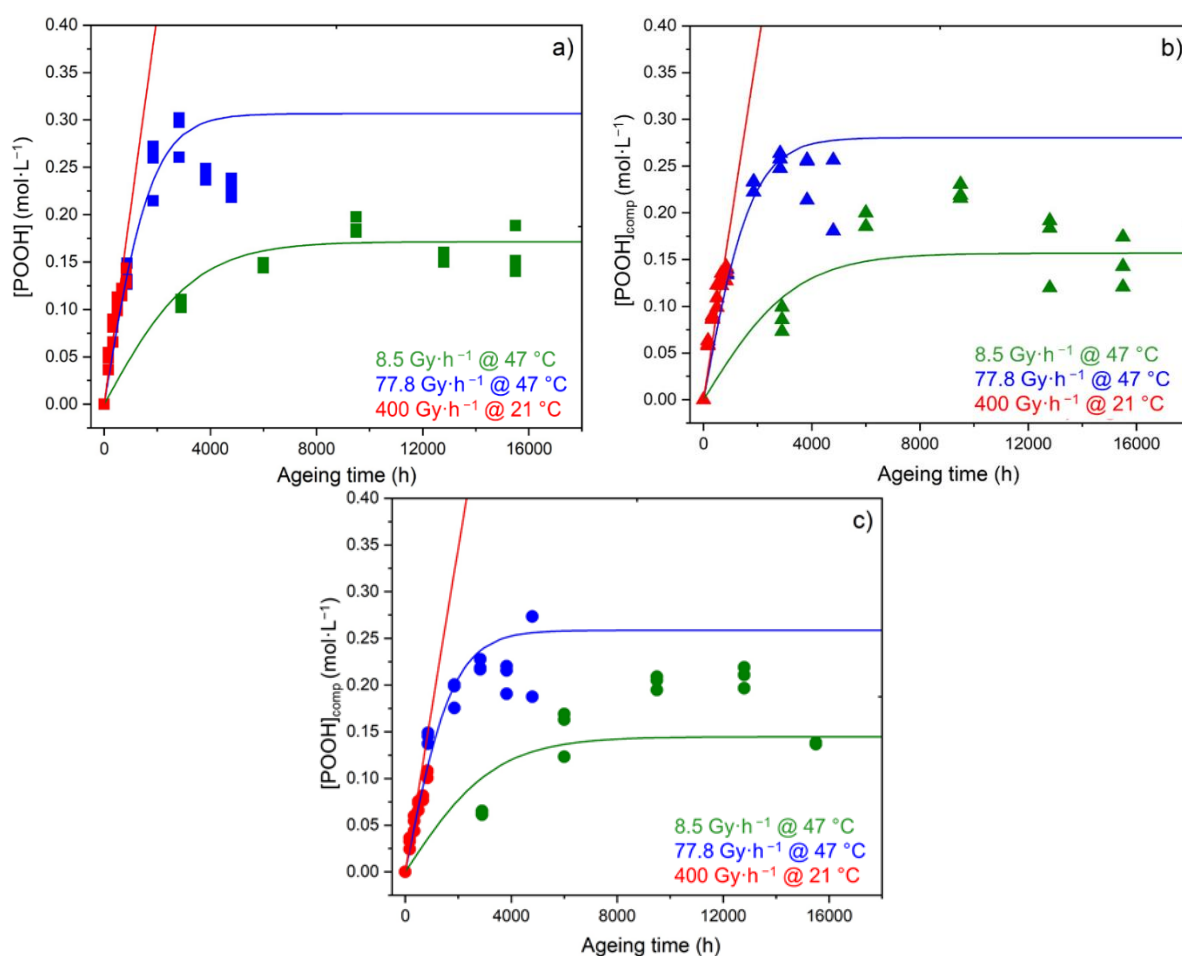
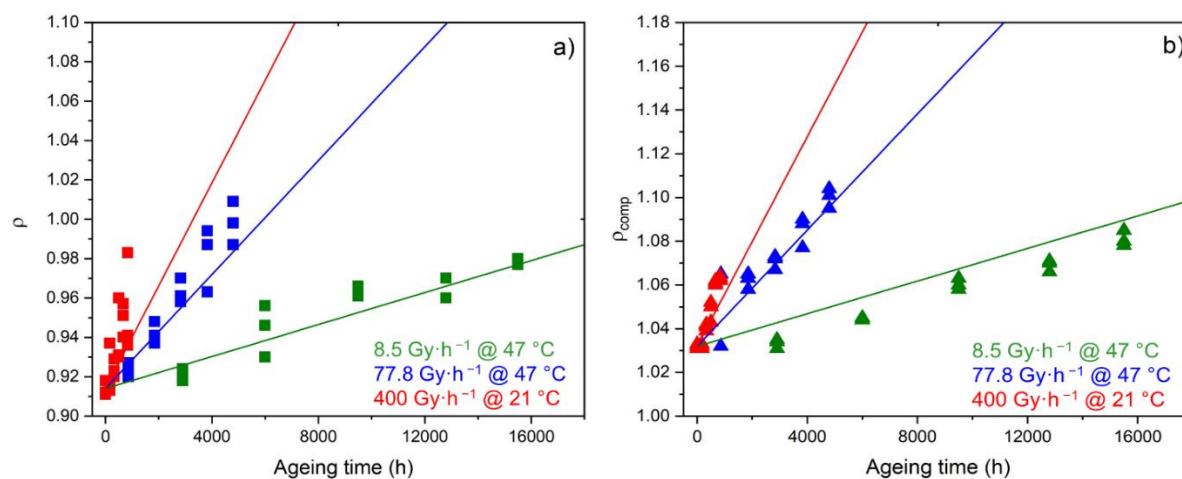


Figure 125. Kinetic modeling of the changes in the hydroperoxide concentration in the unfilled Si-XLPE matrix (a) and the composite materials with 25 phr (b) and 50 phr of ATH (c) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy·h⁻¹ at 47 °C (green), under 77.8 Gy·h⁻¹ at 47 °C (blue), and under 400 Gy·h⁻¹ at 21 °C (red).



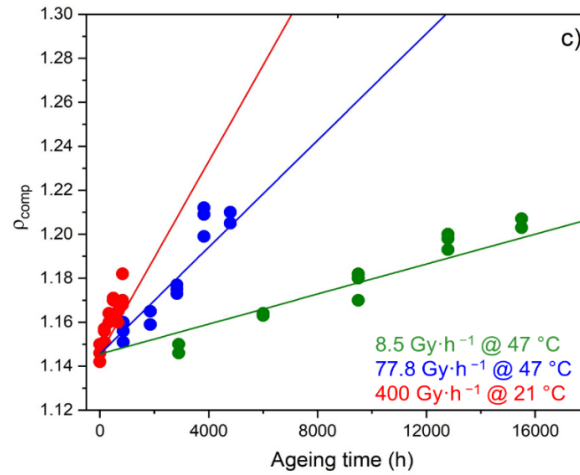


Figure 126. Kinetic modeling of the changes in the density of the unfilled Si-XLPE matrix (a) and the composite materials with 25 phr (b) and 50 phr of ATH (c) during their radio-thermal exposure in air under 8.5 Gy.h^{-1} at 47°C (green), under 77.8 Gy.h^{-1} at 47°C (blue), and under 400 Gy.h^{-1} at 21°C (red).

In the previous section 3.3, it was also shown that, at low conversion ratios of the oxidation reaction, the elastic properties of the composite materials are driven by the crystallinity of the Si-XLPE matrix (see Equation 195). Introducing Equation 197 into Equation 188 allowed proposing the following equation for calculating the Young's modulus of the composite materials:

$$E_{\text{comp}} = (1 + 2.5 \times V_{\text{ATH}} + 14.1 \times V_{\text{ATH}}^2)(E_{\text{ini}} + E_C \Delta V_C) \quad (\text{Eq. 201})$$

Where E_{ini} is the initial value of the Young's modulus of the unfilled Si-XLPE matrix. According to micro-indentation, $E_{\text{ini}} = 260 \pm 15 \text{ MPa}$ for the three materials under study.

The equation for ΔV_C is recalled in Appendix A.

As also seen in the previous section 3.3, above 47 % crystallinity, it is suspected that the micro-indentation results are significantly influenced by the extreme brittleness of the samples. For this reason, the kinetic modeling was limited to the changes in the elastic modulus below this critical value of crystallinity. As an example, this is the case for the changes measured on the unfilled Si-XLPE matrix and the composite material with 25 phr ATH in air under the highest dose rate (400 Gy.h^{-1}). In Figure 127, a satisfying agreement is obtained between the theory and experiment in both cases, thus also confirming the reliability of Equation 201.

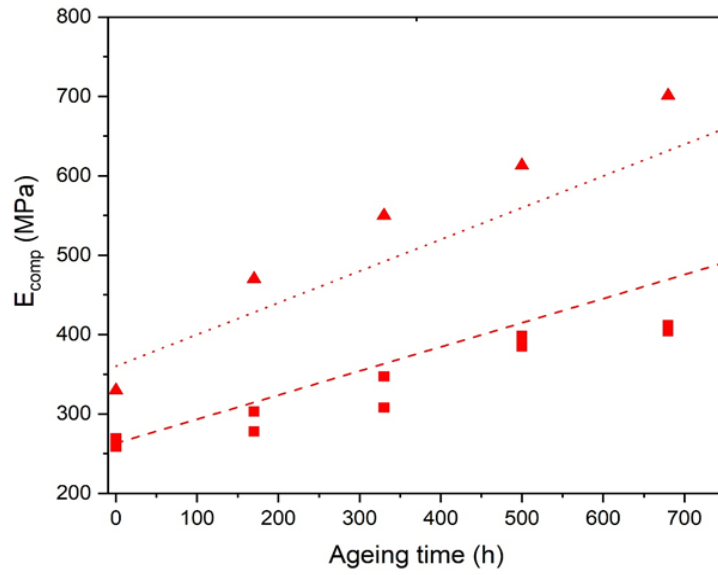


Figure 127. Kinetic modeling of the changes in the elastic modulus of the unfilled Si-XLPE matrix (□) and the composite material with 25 phr of ATH (Δ) during their radio-thermal exposure in air under 400 Gy.h^{-1} at 21°C .

Finally, it was shown that the fracture properties are also significantly impacted by the degradation of the interfacial region. For this reason, a global end-of-life criterion, summing all damages of the Si-XLPE matrix, i.e. occurring both inside and outside the interfacial region, was proposed for composite materials:

$$S_{\text{comp}} = (1 - V_{\text{ATH}})(S + S_{\text{int}}) \quad (\text{Eq. 202})$$

The equation for S is recalled in Appendix A.

In agreement with the experimental results of the two last sections (3.2 and 3.3), it was assumed that the radiolytic decomposition of the interfacial bonds obeys an apparent first order kinetics whose rate constant is proportional to dose rate:

$$\frac{d[\text{Al-O-Si}]}{dt} = -k_7[\text{Al-O-Si}] \quad (\text{Eq. 203})$$

$$\text{with} \quad k_7 = \phi I \quad (\text{Eq. 204})$$

where ϕ is a proportionality coefficient and I is the dose rate expressed in Gy.s^{-1} . The value of ϕ was set at 10^{-4} so that all the interfacial bonds are decomposed after only 100 hours of exposure under the highest dose rate, as experimentally observed in Figure 119 and Figure 120.

Equation 203 can be rewritten:

$$\frac{d[\text{Al-O-Si}]}{[\text{Al-O-Si}]} = -k_7 dt \quad (\text{Eq. 205})$$

$$\text{i.e.} \quad [\text{Al-O-Si}] = [\text{Al-O-Si}]_{\text{ini}} \text{Exp}(-k_7 t) \quad (\text{Eq. 206})$$

where $[Al - O - Si]_{ini}$ is the initial concentration of interfacial bonds.

The concentration of chain scissions is given by:

$$\frac{dS_{int}}{dt} = k_7[Al - O - Si]_{ini} \text{Exp}(-k_7t) \quad (\text{Eq. 207})$$

$$\text{i.e.} \quad S_{int} = [Al - O - Si]_{ini}(1 - \text{Exp}(-k_7t)) \quad (\text{Eq. 208})$$

According to Figure 120, $[Al - O - Si]_{ini}$ is an increasing function of V_{ATH} . From the maximum values of S_{int} obtained for the two composite materials, it can be deduced that about 57 % of the ATH fillers establish a covalent bond with the Si-XLPE matrix:

$$[Al - O - Si]_{ini} = 0.57 \times V_{ATH} \quad (\text{Eq. 209})$$

It should be recalled that the lifetime of the unfilled Si-XLPE matrix can be predicted using a critical concentration of hydroperoxides $[POOH]_F \approx (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ as structural end-of-life criterion [11], which corresponds to a critical concentration of chain scissions $S_F \approx (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Assuming that it remains valid regardless of the ATH fraction, this last criterion was also used to determine the lifetime of the two composite materials, as shown in Figure 128, where the changes in their concentration of chain scissions, predicted with Eq. 193, are plotted for the highest dose rate (400 Gy.h^{-1}). The structural end-of-life criterion for determining the lifetime (i.e. $t = t_F$ when $S_{comp} = S_F = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) is represented by a horizontal dotted line. The lifetime values determined for all exposure conditions under investigation are reported in Table 26.

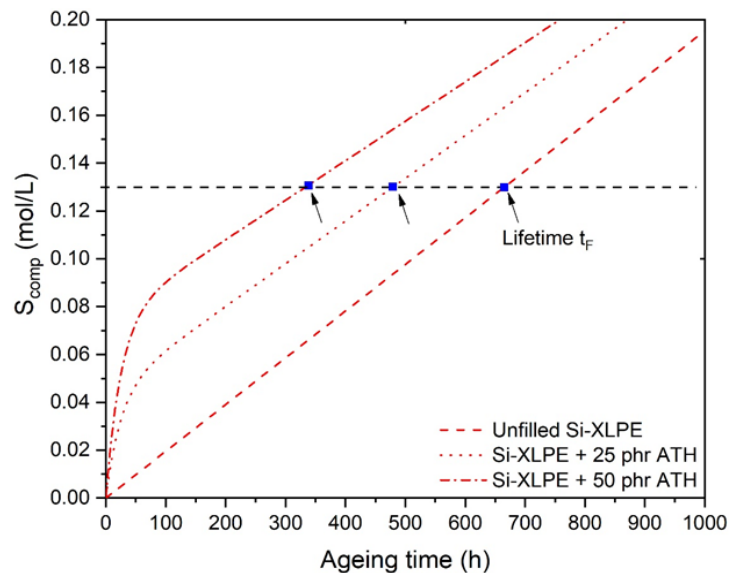


Figure 128. Prediction of the lifetime for the unfilled Si-XLPE matrix (---) and the composite materials with 25 phr (-----) and 50 phr of ATH (-.-.-) from the changes in their concentration of chain scissions during their radio-thermal exposure in air under 400 Gy.h^{-1} at 21°C . The horizontal dotted line corresponds to the end-of-life criterion.

It can be observed a satisfying agreement between the measured and predicted lifetime values in Table 25 and Table 26, respectively, which shows the high predictive quality of the kinetic modeling approach developed in this study, and allows validating its extension to composite materials.

	8.5 Gy·h ⁻¹ @ 47°C	77.8 Gy·h ⁻¹ @ 47°C	400 Gy·h ⁻¹ @ 21°C
Unfilled Si-XLPE	6500	1250	670
Si-XLPE + 25 phr ATH	5300	1250	480
Si-XLPE + 50 phr ATH	5300	1000	340

Table 26. Lifetime values (expressed in hours) graphically determined for the three materials under the three exposure conditions under study as shown in Figure 128.

4. Conclusion

This study aimed at highlighting the possible effect of ATH fillers on the radio-thermal ageing of the Si-XLPE matrix using a both multiscale and multi-technique approach. It was observed the same changes at the molecular and morphological scales regardless of the ATH fraction in the Si-XLPE matrix. In addition, it was clearly shown that the ATH fillers have no influence on the oxidation and crystallization kinetics, thus leading to similar densification kinetics of the Si-XLPE matrix. Finally, it was found that the changes in the elastic properties of the three materials under study are mainly driven by the crystallinity of the Si-XLPE matrix, whereas the changes in their fracture properties are also significantly impacted by the degradation of the ATH/Si-XLPE interface, as proven by decrease in the lifetime t_F when increasing the ATH fraction in the Si-XLPE matrix.

Based on all these experimental observations, the kinetic model previously developed for the unfilled Si-XLPE was extended to composite materials by taking into account both the diluting effect of ATH fillers (i.e. the ATH content) and the interfacial degradation. The reliability of this new kinetic model was successfully checked by comparing its predictions with the changes in several physico-chemical and mechanical properties (hydroperoxide concentration, density, Young's modulus, etc.) for the three materials under the three exposure conditions under study. In addition, the lifetime of the three materials was successfully predicted from the changes in the concentration of chain scissions using a global end-of-life criterion taking into account the matrix degradation both inside and outside the interfacial

region. Experiments and kinetic modeling showed the poor resistance of the interfacial bonds to γ irradiation, in addition to the well-known high sensitivity of the Si-XLPE matrix to oxidation [11,33]. Contrarily to previous claims in the literature [21-23], the radiolytic decomposition of the interfacial bonds would not lead to the formation of additional radical species, since no acceleration of the oxidation kinetics was detected.

An interesting perspective would be to generalize this kinetic modeling approach to other types of composite materials.

Appendix A – Quick summary on the kinetic modelling of the radio-thermal ageing of the unfilled Si-XLPE matrix

A.1. Mechanistic scheme

The kinetic model for describing radio-thermal oxidation of the unfilled Si-XLPE matrix in the domain of practical interest for nuclear power plant operators (typically for dose rates I between $1.6 \cdot 10^{-7} \times \text{Gy.s}^{-1}$ and $5.0 \times 10^{-1} \text{ Gy.s}^{-1}$) was established in two previous publications [11,33]. It is derived from a mechanistic scheme in which oxidation is initiated by both the polymer radiolysis (1R) and the thermal decomposition of POOH in bimolecular mode (1T):

Initiation:



Propagation:



Terminations:



Where PH, POOH, $\text{P}^\bullet$ and $\text{PO}_2^\bullet$ designate an oxidation site, a hydroperoxide, alkyl and peroxy radicals, respectively. r_i , G_i and k_j (with $j = 1, \dots, 6$) are the radiolytic initiation rate, the radical yield and the rate constants, respectively.

A.2. Kinetic model

The system of differential equations derived from this mechanistic scheme can analytically be solved using only two simplifying (but realistic) assumptions [11]:

- a) Oxidation is mainly initiated by the polymer radiolysis throughout the exposure (i.e. $r_i \gg 2k_1[\text{POOH}]^2$), the thermal decomposition of POOH being an additional (but secondary) source of radicals at long term.
- b) Radical species reach a steady-state regime from the early periods of the radio-thermal exposure (i.e. $d[\text{Rad}]/dt = 0$).

By using only these two assumptions, the following equations were found for predicting the following chemical properties [11]:

- i) The concentration of POOH:

$$[\text{POOH}] = [\text{POOH}]_{\infty} \frac{1 - b \exp(-Kt)}{1 + b \exp(-Kt)} \quad (\text{Eq. A1})$$

with
$$[\text{POOH}]_{\infty} = \left(\frac{k_3[\text{PH}]}{2k_{1b}} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. A2})$$

$$K = 2 \left(2k_3[\text{PH}]k_{1b} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. A3})$$

And
$$b = \frac{[\text{POOH}]_{\infty} - [\text{POOH}]_{\text{ini}}}{[\text{POOH}]_{\infty} + [\text{POOH}]_{\text{ini}}} \quad (\text{Eq. A4})$$

where $[\text{POOH}]_{\text{ini}}$ and $[\text{POOH}]_{\infty}$ are the initial and steady concentrations of hydroperoxides, respectively. As, for weakly pre-oxidized samples, it is usually observed that: $[\text{POOH}]_{\infty} \gg [\text{POOH}]_{\text{ini}}$ [29,52], it can thus be considered that: $b \approx 1$.

- ii) The oxygen consumption:

$$Q_{O_2} = \left[k_3[\text{PH}] \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} + r_i \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left(1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right) \right] t \quad (\text{Eq. A5})$$

- iii) The carbonyl concentration:

$$[\text{P} = \text{O}] = \left[\gamma_{1\text{CO}} \frac{k_3[\text{PH}]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} + \gamma_{6\text{CO}} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1 + \beta C} \right)^2 \right] t + 2\gamma_{1\text{CO}} \frac{k_3[\text{PH}]}{K} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left(\frac{1}{1 + b \exp(-Kt)} - \frac{1}{1 + b} \right) \quad (\text{Eq. A6})$$

where $\gamma_{1\text{CO}}$ and $\gamma_{6\text{CO}}$ are the respective formation yields of carbonyls in thermal initiation (1T) and termination (6).

- iv) The concentration in chain scissions:

$$S = \left[\gamma_{1\text{S}} \frac{k_3[\text{PH}]}{2} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} + \gamma_{6\text{S}} \frac{r_i}{2} \left(\frac{\beta C}{1 + \beta C} \right)^2 \right] t + 2\gamma_{1\text{S}} \frac{k_3[\text{PH}]}{K} \left(\frac{r_i}{2k_6} \right)^{1/2} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \left(\frac{1}{1 + b \exp(-Kt)} - \frac{1}{1 + b} \right) \quad (\text{Eq. A7})$$

where $\gamma_{1\text{S}}$ and $\gamma_{6\text{S}}$ are the respective yields of chain scissions in thermal initiation (1T) and termination (6).

In Eqs A2, A3, A5, A6 and A7, C is the oxygen concentration in the Si-XLPE matrix, which is related to the oxygen partial pressure P_{O_2} in the exposure environment by the classical Henry's law:

$$C = S \times P_{O_2} \quad (\text{Eq. A8})$$

where S is the coefficient of oxygen solubility into the Si-XLPE matrix. Typical values of S reported for low density polyethylene (LDPE) in the literature are about $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, regardless of the temperature [53]. As an example, in the case of an ageing in air under atmospheric pressure for which $P_{O_2} = 0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$, it comes: $C = 3.8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

In addition, β^{-1} corresponds to the critical value of the oxygen concentration C_c above which oxygen excess is reached:

$$\beta = \frac{1}{C_c} \approx \frac{2k_6k_2}{k_5[k_3[PH] + (2r_1k_6)^{1/2}]} \quad (\text{Eq. A9})$$

More recently, it was recalled that the increase in the density of a semi-crystalline polymer during its radio-thermal exposure results from two contributions: oxygen consumption and chemicrystallization, which led to propose the following equation for the Si-XLPE matrix [33]:

$$\Delta\rho = (1 - V_{C \text{ ini}})\Delta\rho_a + (\rho_C - \rho_{a \text{ ini}})\Delta V_C \quad (\text{Eq. A10})$$

where $\Delta\rho_a$ and ΔV_C designate respectively the increases in the density of the amorphous phase and in the crystallinity ratio, $\rho_{a \text{ ini}}$ and $V_{C \text{ ini}}$ are respectively the initial values of the density of the amorphous phase and the crystalline ratio, and ρ_C is the density of the crystalline phase.

In addition, for the Si-XLPE matrix, it was shown that [33]:

$$\Delta\rho_a = 7.03 \times 10^{-2} \times Q_{O_2} \quad (\text{Eq. A11})$$

$$\text{and} \quad \Delta V_C = 1.96 \times 10^{-1} \times Q_{O_2} \quad (\text{Eq. A12})$$

where Q_{O_2} being expressed in mol.L^{-1} .

Introducing Eqs A11 and A12 into Eq. A10 led finally to:

$$\Delta\rho = [7.03 \times 10^{-2}(1 - V_{C \text{ ini}}) + 1.96 \times 10^{-1}(\rho_C - \rho_{a \text{ ini}})] \times Q_{O_2} \quad (\text{Eq. A13})$$

i.e.

$$\rho = \rho_{\text{ini}} + [7.03 \times 10^{-2}(1 - V_{C \text{ ini}}) + 1.96 \times 10^{-1}(\rho_C - \rho_{a \text{ ini}})] \times Q_{O_2} \quad (\text{Eq. A14})$$

A.3. Parameters

The values of the different unknown parameters in Eqs A1 to A14 (i.e. the radical yield G_i , the rate constants k_j (with $j = 1, \dots, 6$), the formation yields in carboxylic acids γ_{1CO} and γ_{6CO} , and the yields in chain scissions γ_{1S} and γ_{6S}) that were used for the kinetic modeling of the radio-

thermal oxidation of the unfilled Si-XLPE matrix in two recent publications [11,33] are recalled in Table A1.

T (°C)	21	47	47
I (Gy·h ⁻¹)	400	77.8	8.5
G _i	8	8	8
k _{1b} (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	5.0×10^{-9}	2.5×10^{-7}	2.4×10^{-7}
k ₂ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁸
k ₃ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.6×10^{-3}	1.9×10^{-2}	1.9×10^{-2}
k ₄ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	8.0×10^{11}	8.0×10^{11}	8.0×10^{11}
k ₅ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.2×10^{10}	7.0×10^{10}	9.0×10^{10}
k ₆ (L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹)	5.0×10^4	1.0×10^6	2.0×10^6
γ _{1CO} (%)	90	70	75
γ _{6CO} (%)	90	70	75
γ _{1S} (%)	90	52	52
γ _{6S} (%)	90	52	52

Table A1. Values of parameters used for modeling the oxidation kinetics of the unfilled Si-XLPE matrix in the various radio-thermal environments under study [11,33].

Acknowledgments



Co-financed by the Connecting Europe
Facility of the European Union

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. This publication reflects only the authors' view and the European Commission is not responsible for any use that may be made of the information it contains.

References

- [1] A.J. Peacock, Handbook of polyethylene. Structures, properties and applications, Marcel Decker Inc., New York, 2000.
- [2] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Electrical properties. In Properties of polymers: Their Correlation with Chemical Structure. Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 4th edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Chapter 11; pp. 319-354, 2009.
- [3] D.B. Cotts, Z. Reyes, Electrically conductive organic polymers for advanced applications, William Andrew Publishing, Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, USA, 1986.
- [4] I. Plesa, P.V. Notingham, C. Stancu, F. Wiesbrock, S. Schlögl, Polyethylene nanocomposites for power cable insulations, Polymers 11(1), article no. 24 (2019).
- [5] R.N. Rothon, Particulate-filled polymer composites, 2nd edition, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2003.
- [6] E. Kramer, J. Koppelman, Studies of the autoxidation of polybutylene and crosslinked polyethylene by isothermal long-term DTA, Polym. Degrad. Stab. 14, 333-339 (1986).
- [7] V. Langlois, M. Meyer, L. Audouin, J. Verdu, Physical aspects of the thermal oxidation of crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 36, 207-216 (1992).
- [8] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and dilane crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 48, 297-312 (1995).
- [9] G. Rapp, J. Tireau, P.-O. Bussière, J.-M. Chenal, F. Rousset, L. Cazeau, J.-L. Gardette, S. Thérias, Influence of the physical state of a polymer blend on thermal ageing, Polym. Degrad. Stab. 163, 161-173 (2019).
- [10] C. Blivet, J.-F. Larché, Y. Israeli, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, Thermal oxidation of cross-linked PE and EPR used as insulation materials: Multi-scale correlation over a wide range of temperatures, Polym. Test. 93, article no. 106913 (2021).
- [11] S. Hettal, S. Roland, K. Sipila, H. Joki, X. Colin, A new analytical model for predicting the radio-thermal oxidation and the lifetime of electrical cable insulation in nuclear power plants. Application to silane crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 185, article no. 109492 (2021).
- [12] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, P. Courtois, Thermo-oxidative aging of crosslinked linear polyethylene: Stabilizer consumption and lifetime prediction, Polym. Degrad. Stab. 40, 399-409 (1993).
- [13] S. Liu, S.W. Veysey, L.S. Fifield, N. Bowler, Quantitative analysis of changes in antioxidant in crosslinked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to heat and gamma radiation, Polym. Degrad. Stab. 156, 252-258 (2018).
- [14] T. Salivon, X. Colin, R. Comte, Degradation of XLPE and PVC cable insulators, in Proceedings of the IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Ann Arbor, MI, USA, 18-21 Oct. 2015, pp. 656-659.
- [15] 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, article no. 109046 (2020).
- [16] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with a thiodipropionate antioxidant, Polym. Degrad. Stab. 181, article no. 109276 (2020).
- [17] 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, article no. 109453 (2021).

- [18] A. Xu, S. Roland, X. Colin, Thermal ageing of a silane-crosslinked polyethylene stabilised with an excess of Irganox 1076®, *Polym. Degrad. Stab.* 189, article no. 109597 (2021).
- [19] N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, A simplified approach for the lifetime prediction of PE in nuclear environments, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 236, 88-94 (2005).
- [20] X. Colin, C. Monchy-Leroy, L. Audouin, J. Verdu, Lifetime prediction of polyethylene in nuclear plants, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 265, 251-255 (2007).
- [21] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, J. Fournier, I. Stevenson-Royaud, Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation, *Polym. Degrad. Stab.* 95(6), 1029-1038 (2010).
- [22] A. Sidi, J. Colombani, J.-F. Larché, A. Rivaton, Multiscale analysis of the radiooxidative degradation of EVA/EPDM composites. ATH filler and dose rate effect, *Radiat. Phys. Chem.* 142, 14-22 (2018).
- [23] J. Colombani, A. Sidi, J.-F. Larché, C. Tavio-Gueho, A. Rivaton, Thermooxidative degradation of crosslinked EVA/EPDM copolymers: Impact of Aluminium TriHydrate (ATH) filler incorporation, *Polym. Degrad. Stab.* 153, 130-144 (2018).
- [24] B. Gabrielle, C. Lorthioir, F. Lauprêtre, Thermal aging of interfacial polymer chains in ethylene-propylene-diene terpolymer/aluminum hydroxide composites: Solid-state NMR study, *J. Phys. Chem. B* 115(43), 12392-12400 (2011).
- [25] E. Planes, L. Chazeau, G. Vigier, T. Stuhldreier, Influence of silica fillers on the ageing by gamma radiation of EPDM nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 70(10), 1530-1536 (2010).
- [26] M. Guzzo, M.-A. De Paoli, The photo-oxidation of EPDM rubber: Part V - Mechanical properties degradation of vulcanized filled samples, *Polym. Degrad. Stab.* 38, 41-45 (1992).
- [27] P. Zak, V. Placek, Deliverable D2.2: Specifications of tests - Accelerated ageing protocol, test strategy, Team Cables Report, UJV Rez, Husinec, Czech Republic, 2018.
- [28] J. Lacoste and D. J. Carlsson, Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 30(3), 493-500 (1992).
- [29] M. Da Cruz, L. Van Schoors, K. Benzarti, and 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(18), article no. 43287 (2016).
- [30] Bian, Y.; Colin, X.; Aressy, M. Thermal ageing of high tenacity polyvinyl alcohol yarns. *Polym. Degrad. Stab.* **2020**, 179, article no. 109277.
- [31] G. Zerbi, G. Gallino, N. Del Fanti, L. Bainsi, Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy, *Polymer* 30, 2324-2327 (1989).
- [32] P. Pagès, Characterization of polymer materials using FT-IR and DSC techniques, Universidade da Curuna, 2005.
- [33] S. Hettal, S.V. Suraci, S. Roland, D. Fabiani, X. Colin, Towards a kinetic modeling of the changes in the electrical properties of cable insulation during radio-thermal oxidation in nuclear power plants. Application to silane-crosslinked polyethylene, *Polymers (MDPI)* 13(24), article no. 4427 (2021).
- [34] X. Colin, C. Monchy-Leroy, J. Verdu, Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples, *Radiat. Phys. Chem.* 80(8), 895-901 (2011).
- [35] D.W. van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4th edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Tab IV, pp. 904-919, 2009.
- [36] E.R. Walter, P.F. Reding, Variations in unit cell dimensions in polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 561-562 (1956).

- [37] D.W. van Krevelen, K. Te Nijenhuis, Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4th edition, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Chap. 4, pp. 71-108, 2009.
- [38] P. J. Flory, J. Rehner, Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling, J. Chem. Phys. 11(11), 521-526 (1943).
- [39] G. Kraus, Quantitative characterization of polybutadiene networks, J. Appl. Polym. Sci. 7, 1257-1263 (1963).
- [40] 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, 705-709 (1987).
- [41] M. Celina, G.A. George, Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stab. 48(2), 297-312 (1995).
- [42] G. Kraus, Swelling of filled-reinforced vulcanizates, J. Appl. Polym. Sci. 7, 861-871 (1963).
- [43] J. Kruzalak, I. Hudec, R. Dosoudil, Influence of thermo-oxidative and ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites, Polym. Degrad. Stab. 97, 921-928 (2012).
- [44] X. Colin, M. Ben Hassine, M. Nait-Abdelaziz, Chemo-mechanical model for predicting the lifetime of EPDM rubbers, Rubber Chem. Technol. 92(4), 722-724 (2019).
- [45] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res. 7(6), 1564-1583 (1992).
- [46] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, Multi-scale and multi-technical analysis of the thermal degradation of poly(ether imide), Polym. Degrad. Stab. 147, 177-186 (2018).
- [47] E. Courvoisier, Y. Bicaba, X. Colin, Multi-scale and multi-technique analysis of the thermal degradation of poly(ether ether ketone), Polym. Degrad. Stab. 151, 65-79 (2018).
- [48] E. Guth, Theory of filler reinforcement, J. Appl. Phys. 16(1) 20-25 (1945).
- [49] ISO 5271:2012, Plastics –Determination of tensile properties –Part 1: General principles, 2nd edition, February 2012.
- [50] ISO 5272:2012, Plastics –Determination of tensile properties –Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics, 2nd edition, February 2012.
- [51] C.L. Choi, W.P. Leung, Elastic moduli of ultra drawn polyethylene, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 23, 1759-1780 (1985).
- [52] J. Huang, W. Minne, R. Drozdak, G. Recher, P.Y. Le Gac, E. Richaud, Thermal oxidation of poly(dicyclopentadiene), Polym. Degrad. Stab. 174, article 109102 (2020).
- [53] T. Seguchi, Y. Yamamoto, Diffusion and solubility of oxygen in γ -irradiated polymer insulation materials; Japan Atomic Energy Research Institute Report, JAERI 1299, Takasaki, Japan, 1986.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de développer un modèle cinétique pour prédire la durée de vie des isolants des câbles électriques installés dans les centrales nucléaires. Pour ce faire, une étude multi-techniques et multi-échelle a été réalisée. Le but de ce travail de recherche était de réaliser une étude approfondie des mécanismes d'oxydation desquels est dérivé un modèle cinétique pour prédire la durée de vie de la matrice (Si-XLPE) pure et chargée d'ATH.

Tout d'abord, nous avons évalué l'impact du vieillissement radio-thermique de la matrice Si-XLPE pure à différents débits de dose et à température proche de l'ambiante. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour suivre le vieillissement du polymère. La spectroscopie FTIR couplée au traitement de dérivation chimique avec NH_3 a permis d'identifier et de quantifier les produits carbonyles. Les hydroperoxydes, quant à eux ont été titrés par analyse DSC. Les conséquences de l'oxydation à l'échelle macromoléculaire ont également été mises en évidence. Les résultats des essais de gonflement et de rhéologie ont révélé que le processus de coupures de chaîne (S) prédominait largement sur la réticulation durant ce vieillissement. A l'issue de cette étude, un schéma mécanistique a été identifié et un nouveau modèle cinétique analytique a été développé. Un critère de fin de vie structural : $[\text{POOH}]_F = 1,6 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, a été proposé pour prédire la durée de vie de la matrice Si-XLPE dans les différents environnements radio-thermiques étudiés. Un accord satisfaisant a été obtenu entre la théorie et les expériences.

Ce modèle a ensuite été complété par plusieurs relations structure/propriété dans le but de prédire également l'évolution des propriétés diélectriques. En supposant que les cétones sont les principaux produits d'oxydation de la matrice Si-XLPE, le modèle calcule également la consommation d'oxygène Q_{O_2} à partir de laquelle les changements de densité ρ et de constante diélectrique ϵ' peuvent être déduits. Plusieurs autres propriétés électriques peuvent également être déduites de ϵ' à l'aide de relations empiriques, comme l'absorption diélectrique ϵ'' ou la résistivité volumique R . A partir des variations de R avec ϵ' pour les polymères les plus courants, un critère de fin de vie diélectrique a été proposé pour calculer la durée de vie de l'isolant Si-XLPE en environnement nucléaire. La durée de vie correspondante s'est avérée au moins deux fois plus élevée que celle précédemment calculée avec le critère de fin de vie mécanique conventionnel (i.e $t = t_F$ lorsque $\epsilon_R = \epsilon_F = 50\%$) pour les mêmes conditions

d'exposition. Ce résultat, qui peut être expliqué par deux choix différents du point de fin de vie, confirme l'urgence de définir des critères de fin de vie diélectriques cohérents avec le comportement mécanique pour prédire la durée de vie de l'isolation des câbles électriques dans l'industrie nucléaire.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux effets du vieillissement radio-thermique sur la microstructure de la matrice Si-XLPE pure. Des analyses DSC couplées à des mesures de diffractions des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) ont permis de mettre en évidence les effets de l'oxydation sur la morphologie cristalline du polymère. Les analyses DSC et WAXS ont révélé une augmentation du taux de cristallinité X_C due au phénomène de chimicristallisation, conséquences des coupures de chaîne. L'augmentation de la cristallinité globale X_C est accompagnée par l'épaississement des lamelles cristallines L_C . Les mesures ont été utilisées pour définir l'évolution de la longue période L_P et de l'épaisseur interlamellaire L_a au cours du vieillissement. Elles ont montré une diminution de L_P et L_a , ce qui signifie que l'augmentation de X_C et L_C a conduit au confinement de la phase amorphe. Enfin, une corrélation entre les résultats SAXS et les essais de traction a permis de proposer un critère structural de fragilisation $L_a = 5.8 \pm 0.2$ nm. La valeur déterminée est quantitativement comparable à celle proposée dans la littérature pour le PE linéaire.

Enfin, nous avons étudié l'effet possible des charges d'hydrate d'aluminium ATH sur le vieillissement radio-thermique de la matrice Si-XLPE. Une approche multi-échelles et multi-techniques a été mise en place et a montré que les mêmes changements moléculaires et morphologiques sont observés dans la matrice quel que soit le taux de charges incorporé. De plus, nous avons démontré que les charges n'avaient aucune influence sur les cinétiques d'oxydation et de cristallisation, et par conséquent sur la cinétique de densification de la matrice Si-XLPE. Enfin, il a été constaté que les changements des propriétés élastiques des trois matériaux étudiés sont principalement induits par la cristallinité de la matrice Si-XLPE, tandis que les changements dans leurs propriétés de rupture sont également significativement impactés par la dégradation de l'interface ATH/Si-XLPE.

Sur la base de toutes ces observations expérimentales, le modèle cinétique précédemment développé pour la matrice Si-XLPE pure a été étendu aux matériaux composites en prenant en compte à la fois l'effet de dilution des charges d'ATH et la dégradation interfaciale. Sa fiabilité a été vérifiée avec succès en comparant ses prédictions avec les

changements de plusieurs propriétés physico-chimiques et mécaniques (concentration en hydroperoxydes, densité, module de Young, etc.) pour les trois matériaux dans les trois conditions d'exposition étudiées. En outre, la durée de vie des trois matériaux a été prédite avec succès à partir de la concentration globale en coupures de chaîne, qui prend en compte la dégradation de la matrice à l'intérieur et à l'extérieur de la région interfaciale. Les expériences et la modélisation cinétique ont montré la faible résistance des liaisons interfaciales au rayonnement γ , en plus de la haute sensibilité bien connue de la matrice Si-XLPE à l'oxydation.

Perspectives

Sous le débit de dose le plus faible ($6,0 \text{ Gy.h}^{-1}$) et à la température la plus élevée (86°C), le modèle analytique développé pour prédire l'oxydation de la matrice Si-XLPE pure à différents débits de dose à des températures proches de l'ambiante ne simule pas correctement les changements de concentration des trois propriétés physico-chimiques étudiées expérimentalement, à savoir les hydroperoxydes, les produits carbonyles et les chaînes élastiquement actives. Dans ces conditions critiques d'exposition radio-thermique, il serait nécessaire de prendre en compte le fait que la vitesse d'amorçage thermique pourrait être du même ordre de grandeur (voire plus élevée) que la vitesse d'amorçage radiochimique. En partant de cette hypothèse, un modèle cinétique plus général doit être développé pour être plus représentatif des conditions d'exposition en centrales nucléaires.

De plus, l'approche multi-échelles de la durée de vie doit être améliorée. En effet, la cinétique de la chimicristallisation (c'est-à-dire les changements des taux de cristallinité X_C et V_C) et ses conséquences sur la densité du Si-XLPE doivent être soigneusement analysées pour être modélisées de manière non empirique. De plus, la valeur de la polarisation molaire proposée dans cette étude pour les cétones devrait être confirmée théoriquement, par exemple par des calculs de dynamique moléculaire, pour être complètement sûr que d'autres produits d'oxydation très polaires (tels que les acides carboxyliques, les alcools, les hydroperoxydes, etc.) ne doivent pas également être pris en compte pour prédire correctement les changements de la constante diélectrique. Enfin, un vaste champ de recherche s'ouvre pour la prédiction de toutes les autres propriétés électriques. Nul doute que ces perspectives constituent les enjeux de nombreuses publications futures.

Enfin, une perspective intéressante serait de généraliser cette approche de modélisation cinétique, que nous avons développé pour le composite ATH/Si-XLPE à d'autres matériaux composites.

Modélisation cinétique du vieillissement radio-thermique du polyéthylène réticulé silane chargé d'ATH

Résumé : Le polyéthylène linéaire basse densité réticulé (XLPE) est très utilisé dans l'isolation des câbles électriques dans les centrales nucléaires. Les câbles électriques sont exposés à des irradiations ionisantes et à des températures relativement élevées qui conduisent à la dégradation du polymère isolant. C'est pourquoi l'objectif de cette thèse était d'élucider le vieillissement radio-thermique de la matrice XLPE pure et chargée de trihydrates d'aluminium (ATH), et de mettre en place un modèle cinétique pour prédire la durée de vie de ces isolants. Une approche multi-échelles a permis d'évaluer l'impact du vieillissement radio-thermique sur les structures moléculaire, macromoléculaire, morphologique et sur les propriétés d'usage du polymère. Cette étude a montré que les coupures de chaîne entraînent une augmentation du taux de cristallinité et l'épaississement des lamelles cristallines, ce qui a conduit au confinement de la phase amorphe et par conséquent à la fragilisation du matériau. À l'issue de cette étude un modèle analytique a été développé qui a ensuite été complété par plusieurs relations structure/propriété dans le but de prédire également l'évolution des propriétés diélectriques. L'impact des charges ATH sur le vieillissement radio-thermique de la matrice Si-XLPE a ensuite été étudié. Cette étude a montré que les charges n'avaient aucune influence sur les cinétiques d'oxydation et de cristallisation, et par conséquent sur la cinétique de densification de la matrice Si-XLPE. Il a été constaté que les changements dans les propriétés élastiques sont principalement induits par la cristallinité de la matrice Si-XLPE. En revanche, les changements dans les propriétés de rupture sont significativement impactés par la dégradation de l'interface ATH/Si-XLPE. Enfin, le modèle cinétique précédemment développé pour la matrice Si-XLPE pure a été étendu aux matériaux composites en prenant en compte à la fois l'effet de dilution des charges d'ATH et la dégradation interfaciale.

Mots clés : Polyéthylène réticulé, vieillissement radio-thermique, modélisation cinétique, trihydrate d'aluminium (ATH).

Abstract: Cross-linked low density polyethylene (XLPE) is widely used in the insulation of power cables in nuclear power plants. Electrical cables are exposed to ionising radiation and relatively high temperatures which leads to the degradation of the insulating polymer. Therefore, the objective of this thesis was to elucidate the radio-thermal ageing of the pure and aluminium trihydrate (ATH) filled XLPE and to develop a kinetic model to predict the lifetime of these insulations. A multi-scale approach was used to evaluate the impact of radio-thermal ageing on the molecular, macromolecular and morphological structures and on the usage properties of the polymer. This study showed that chain scissions lead to an increase in the crystallinity ratio and the thickening of the crystalline lamellae, thus leading to the confinement of the amorphous phase and consequently to the embrittlement of the material. As a result of this study an analytical model was developed which was then completed by several structure/property relationships in order to also predict the changes in the dielectric properties. The impact of ATH fillers on the radiothermal ageing of the Si-XLPE matrix was then studied. This study showed that the fillers had no influence on the oxidation and crystallisation kinetics, and consequently on the densification kinetics of the Si-XLPE matrix. It was found that the changes in the elastic properties are mainly induced by the crystallinity of the Si-XLPE matrix. In contrast, the changes in fracture properties are significantly impacted by the degradation of the ATH/Si-XLPE interface. Finally, the kinetic model previously developed for the pure Si-XLPE matrix was extended to composite materials by taking into account both the dilution effect of ATH fillers and the interfacial degradation.

Keywords: Crosslinked polyethylene, radio-thermal ageing, kinetic modelling, aluminium trihydrated filler (ATH)