

**RAPPORT
TECHNIQUE
TECHNICAL
REPORT**

**CEI
IEC
1244-1**

Première édition
First edition
1993-10

**Détermination du vieillissement à long terme
sous rayonnement dans les polymères**

Partie 1:

Techniques pour contrôler l'oxydation limitée
par diffusion

**Determination of long-term
radiation ageing in polymers**

Part 1:

Techniques for monitoring diffusion-limited
oxidation



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 1244-1: 1993

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles auprès du Bureau Central de la CEI.

Les renseignements relatifs à ces révisions, à l'établissement des éditions révisées et aux amendements peuvent être obtenus auprès des Comités nationaux de la CEI et dans les documents ci-dessous:

- **Bulletin de la CEI**
- **Annuaire de la CEI**
Publié annuellement
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 50: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEI), qui se présente sous forme de chapitres séparés traitant chacun d'un sujet défini. Des détails complets sur le VEI peuvent être obtenus sur demande. Voir également le dictionnaire multilingue de la CEI.

Les termes et définitions figurant dans la présente publication ont été soit tirés du VEI, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Symboles graphiques et littéraux

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera:

- la CEI 27: *Symboles littéraux à utiliser en électro-technique;*
- la CEI 417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles;*
- la CEI 617: *Symboles graphiques pour schémas;*

et pour les appareils électromédicaux,

- la CEI 878: *Symboles graphiques pour équipements électriques en pratique médicale.*

Les symboles et signes contenus dans la présente publication ont été soit tirés de la CEI 27, de la CEI 417, de la CEI 617 et/ou de la CEI 878, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Publications de la CEI établies par le même comité d'études

L'attention du lecteur est attirée sur les listes figurant à la fin de cette publication, qui énumèrent les publications de la CEI préparées par le comité d'études qui a établi la présente publication.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available from the IEC Central Office.

Information on the revision work, the issue of revised editions and amendments may be obtained from IEC National Committees and from the following IEC sources:

- **IEC Bulletin**
- **IEC Yearbook**
Published yearly
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates

Terminology

For general terminology, readers are referred to IEC 50: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV), which is issued in the form of separate chapters each dealing with a specific field. Full details of the IEV will be supplied on request. See also the IEC Multilingual Dictionary.

The terms and definitions contained in the present publication have either been taken from the IEV or have been specifically approved for the purpose of this publication.

Graphical and letter symbols

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications:

- IEC 27: *Letter symbols to be used in electrical technology;*
- IEC 417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets;*
- IEC 617: *Graphical symbols for diagrams;*

and for medical electrical equipment,

- IEC 878: *Graphical symbols for electromedical equipment in medical practice.*

The symbols and signs contained in the present publication have either been taken from IEC 27, IEC 417, IEC 617 and/or IEC 878, or have been specifically approved for the purpose of this publication.

IEC publications prepared by the same technical committee

The attention of readers is drawn to the end pages of this publication which list the IEC publications issued by the technical committee which has prepared the present publication.

**RAPPORT
TECHNIQUE-TYPE 2
TECHNICAL
REPORT-TYPE 2**

**CEI
IEC
1244-1**

Première édition
First edition
1993-10

**Détermination du vieillissement à long terme
sous rayonnement dans les polymères**

Partie 1:

Techniques pour contrôler l'oxydation limitée
par diffusion

**Determination of long-term
radiation ageing in polymers**

Part 1:

Techniques for monitoring diffusion-limited
oxidation

© CEI 1993 Droits de reproduction réservés — Copyright — all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher.

Bureau Central de la Commission Electrotechnique Internationale 3, rue de Varembe Genève, Suisse



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

V

Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
INTRODUCTION	8
Articles	
1 Domaine d'application	12
2 Techniques de profilage pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion	12
2.1 Techniques de profilage infrarouge	12
2.2 Profilage de module	14
2.3 Profilage de densité	18
2.4 Microanalyse par rayons X	18
2.5 Techniques diverses de profilage	20
3 Traitements théoriques de l'oxydation limitée par diffusion	20
4 Mesures de perméation	24
5 Mesures de la consommation d'oxygène	26
6 Comparaison des théories avec les résultats expérimentaux	26
7 Technique de la suppression d'oxygène	30
8 Résumé	32
Figures	34
Annexes	
A Développement d'un traitement théorique de l'oxydation limitée par diffusion	54
B Bibliographie	62

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
INTRODUCTION	9
Clause	
1 Scope	13
2 Profiling techniques to monitor diffusion-limited oxidation	13
2.1 Infra-red profiling techniques	13
2.2 Modulus profiling	15
2.3 Density profiling	19
2.4 X-ray microanalysis	19
2.5 Miscellaneous profiling techniques	21
3 Theoretical treatments of diffusion-limited oxidation	21
4 Permeation measurements	25
5 Oxygen consumption measurements	27
6 Comparison of theory with experimental results	27
7 Oxygen overpressure technique	31
8 Summary	33
Figures	35
Annexes	
A Derivation of theoretical treatment of diffusion-limited oxidation	55
B Bibliography	62

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

DÉTERMINATION DU VIEILLISSEMENT À LONG TERME SOUS RAYONNEMENT DANS LES POLYMÈRES

Partie 1: Techniques pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion

AVANT-PROPOS

- 1) La CEI (Commission Electrotechnique Internationale) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI, entre autres activités, publie des Normes internationales. Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI en ce qui concerne les questions techniques, préparés par les comités d'études où sont représentés tous les Comités nationaux s'intéressant à ces questions, expriment dans la plus grande mesure possible un accord international sur les sujets examinés.
- 3) Ces décisions constituent des recommandations internationales publiées sous forme de normes, de rapports techniques ou de guides et agréées comme telles par les Comités nationaux.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les Normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre la norme de la CEI et la norme nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.

La tâche principale des comités d'études de la CEI est d'élaborer des Normes internationales. Exceptionnellement, un comité d'études peut proposer la publication d'un rapport technique de l'un des types suivants:

- type 1, lorsque, en dépit de maints efforts, l'accord requis ne peut être réalisé en faveur de la publication d'une Norme internationale;
- type 2, lorsque le sujet en question est encore en cours de développement technique ou lorsque, pour une raison quelconque, la possibilité d'un accord pour la publication d'une Norme internationale peut être envisagée pour l'avenir mais pas dans l'immédiat;
- type 3, lorsqu'un comité d'études a réuni des données de nature différente de celles qui sont normalement publiées comme Normes internationales, cela pouvant comprendre, par exemple, des informations sur l'état de la technique.

Les rapports techniques de types 1 et 2 font l'objet d'un nouvel examen trois ans au plus tard après leur publication afin de décider éventuellement de leur transformation en Normes internationales. Les rapports techniques de type 3 ne doivent pas nécessairement être révisés avant que les données qu'ils contiennent ne soient plus jugées valables ou utiles.

La CEI 1244, rapport technique de type 2, a été établie par le sous-comité 15B: Essais d'endurance, du comité d'études n° 15 de la CEI: Matériaux isolants.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**DETERMINATION OF LONG-TERM
RADIATION AGEING IN POLYMERS****Part 1: Techniques for monitoring
diffusion-limited oxidation**

FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the IEC is to promote international cooperation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, the IEC publishes International Standards. Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. The IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters, prepared by technical committees on which all the National Committees having a special interest therein are represented, express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the subjects dealt with.
- 3) They have the form of recommendations for international use published in the form of standards, technical reports or guides and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.

The main task of IEC technical committees is to prepare International Standards. In exceptional circumstances, a technical committee may propose the publication of a technical report of one of the following types:

- type 1, when the required support cannot be obtained for the publication of an International Standard, despite repeated efforts;
- type 2, when the subject is still under technical development or where for any other reason there is the future but not immediate possibility of an agreement on an International Standard;
- type 3, when a technical committee has collected data of a different kind from that which is normally published as an International Standard, for example "state of the art".

Technical reports of types 1 and 2 are subject to review within three years of publication to decide whether they can be transformed into International Standards. Technical reports of type 3 do not necessarily have to be reviewed until the data they provide are considered to be no longer valid or useful.

IEC 1244, which is a technical report of type 2, has been prepared by sub-committee 15B: Endurance tests, of IEC technical committee 15: Insulating materials.

Le texte du rapport est issu des documents suivants:

Projet de comité	Rapport de vote
15B(SEC)138	15B(SEC)147

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de ce rapport.

Le présent document est publié dans la série des rapports techniques de type 2 (conformément au paragraphe G.4.2.2 de la partie 1 des Directives CEI/ISO) comme «norme prospective d'application provisoire» dans le domaine des matériaux isolants car il est urgent d'avoir des indications sur la meilleure façon d'utiliser les normes dans ce domaine afin de répondre à un besoin déterminé.

Ce document ne doit pas être considéré comme une «Norme internationale». Il est proposé pour une mise en oeuvre provisoire dans le but de recueillir des informations et d'acquérir de l'expérience quant à son application dans la pratique. Il est de règle d'envoyer les observations éventuelles relatives au contenu de ce document au Bureau Central de la CEI.

Il sera procédé à un nouvel examen de ce rapport technique de type 2 trois ans au plus tard après sa publication, avec la faculté d'en prolonger la validité pendant trois autres années, de le transformer en Norme internationale ou de l'annuler.

Toutes les figures publiées dans ce document sont extraites d'autres publications. Elles ont été reproduites sans modification. Pour chaque figure, les références sont citées et peuvent être trouvées en annexe B.

The text of this technical report is based on the following documents:

Committee draft	Report on voting
15B(SEC)138	15B(SEC)147

Full information on the voting for the approval of this technical report can be found in the report on voting indicated in the above table.

This document is issued in the type 2 technical report series of publications (according to G.4.2.2 of part 1 of the IEC/ISO Directives) as a "prospective standard for provisional application" in the field of insulating materials because there is an urgent requirement for guidance on how standards in this field should be used to meet an identified need.

This document is not to be regarded as an "International Standard". It is proposed for provisional application so that information and experience of its use in practice may be gathered. Comments on the content of this document should be sent to the IEC Central Office.

A review of this type 2 technical report will be carried out not later than three years after its publication, with the options of either extension for a further three years or conversion to an International Standard or withdrawal.

All figures published in this document are extracted from other publications. They have been reproduced without modification. Appropriate references are given in the caption to each figure and can be found in annex B.

INTRODUCTION

Il est habituellement nécessaire d'évaluer la durée de vie prévue d'un matériau polymérique dans divers environnements d'utilisation. Pour de longues durées de vie (années), cela exige souvent l'application de techniques de vieillissement accéléré qui impliquent typiquement la modélisation des résultats obtenus à des niveaux de contrainte environnementale plus élevés que le niveau de contrainte ambiante. Pour beaucoup d'applications pratiques, l'air est présent pendant les expositions environnementales – ceci implique ordinairement que des effets importants d'oxydation sont à la base de la dégradation du matériau. Malheureusement, l'exposition des polymères à l'air pendant le vieillissement a souvent comme conséquence une oxydation non homogène des échantillons, complication qui affecte les tentatives pour comprendre le processus d'oxydation et pour extrapoler des expositions accélérées aux conditions à long terme.

La complication la plus importante d'une oxydation non homogène consiste en une oxydation limitée par diffusion. L'importance de cette complication dans divers environnements caractérisés par la température [1]*, le rayonnement [2 à 4] et l'ultra-violet [5] a été reconnue depuis longtemps. L'oxydation limitée par diffusion peut se produire toutes les fois que la vitesse de consommation de l'oxygène dans un matériau est plus grande que la vitesse de réapprovisionnement de l'oxygène à l'intérieur du matériau par les processus de diffusion à partir de l'air atmosphérique environnant. Dans de tels cas, on aura en conséquence une baisse progressive de la concentration d'oxygène de sa valeur de sorption d'équilibre sur la surface de l'échantillon jusqu'à une valeur réduite ou inexistante à l'intérieur de l'échantillon. Ceci mènera ordinairement à une hétérogénéité de l'oxydation à travers le matériau, avec une oxydation d'équilibre (par exemple, correspondant aux conditions de saturation d'air) se produisant sur la surface de l'échantillon et une oxydation réduite ou faible à l'intérieur.

L'importance de l'effet dépendra clairement de la géométrie du matériau associée à la vitesse de consommation de l'oxygène, au coefficient de perméabilité à l'oxygène et à la pression partielle d'oxygène entourant l'échantillon [5 à 8]. Puisque la vitesse de consommation d'oxygène dépend typiquement du niveau de contrainte environnementale (par exemple température, débit de dose du rayonnement) et que la vitesse de consommation et le coefficient de perméabilité peuvent changer pendant la dégradation du matériau [9, 10], l'importance de l'oxydation limitée par diffusion variera également avec le niveau de contrainte et la dégradation. Ceci implique souvent que le pourcentage de l'échantillon qui est oxydé dans des conditions environnementales accélérées (de haut niveau) est sensiblement inférieur au pourcentage oxydé sous plus faible niveau, en application continue. [5 à 7, 10 à 16]. Ainsi, comme cela est clair depuis longtemps, l'aptitude à contrôler et à comprendre quantitativement les effets d'oxydation limitée par diffusion est une condition critique, pour extrapoler au long terme avec confiance des simulations de conditions de vieillissement accéléré de court terme.

Puisque beaucoup de progrès a été récemment accompli dans ce domaine, cet objectif est maintenant réaliste. Le but de ce rapport est de passer en revue ce secteur. L'article 2 décrit les méthodes expérimentales de profilage qui peuvent être utilisées pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion. Les descriptions théoriques du phénomène sont brièvement données dans l'article 3. Puisque la forme des profils théoriques dépend du coefficient de perméabilité à l'oxygène et de la vitesse de consommation de l'oxygène, ces quantités doivent être mesurées ou évaluées afin de valider quantitativement les théories. Beaucoup de méthodes expérimentales ont été développées pour mesurer les

* Les chiffres entre crochets renvoient à l'annexe B.

INTRODUCTION

It is usually necessary to estimate the anticipated lifetime of a polymeric material in various use environments. For extended lifetimes (years), this often requires the application of accelerated ageing techniques which typically involve the modelling of results obtained at higher-than-ambient environmental stress levels. For many practical applications, air is present during environmental exposures – this usually implies that important oxidation effects underlie the degradation of the material. Unfortunately, exposure of polymers to air during ageing often results in inhomogeneously oxidized samples, a complication which affects attempts both to understand the oxidation process and to extrapolate accelerated exposures to long-term conditions.

The most important inhomogeneous oxidation complication involves diffusion-limited oxidation. The significance of this complication in various environments, including thermal [1]* radiation [2 to 4] and ultraviolet [5] has been recognized for many years. Diffusion-limited oxidation can occur whenever the rate of oxygen consumption in a material is greater than the rate at which oxygen can be resupplied to the interior of the material by diffusion processes from the surrounding air atmosphere. Such instances result in a smooth drop in the oxygen concentration from its equilibrium sorption value at the sample surfaces to a diminished or non-existent value in the sample interior. This will usually lead to a heterogeneity in the oxidation across the material, with equilibrium oxidation (e.g. corresponding to air-saturated conditions) occurring at the sample surfaces, and reduced or little oxidation in the interior.

The importance of the effect will clearly depend upon the material geometry, coupled with the oxygen consumption rate, the oxygen permeability coefficient and the oxygen partial pressure surrounding the sample [5 to 8]. Since the oxygen consumption rate will typically depend upon the environmental stress level (e.g., temperature, radiation dose rate) and both the consumption rate and the permeability coefficient may change as the material degrades [9, 10], the importance of diffusion-limited oxidation will also vary with stress level and degradation. This often implies that the percentage of the sample which is oxidized under accelerated (higher-level) environmental conditions is substantially lower than the percentage oxidized under lower-level application conditions [5 to 7, 10 to 16]. Thus, as has been clear for many years, in order to confidently extrapolate shorter-term accelerated simulations to long-term, air-ageing conditions, a critical requirement is the ability to monitor and quantitatively understand diffusion-limited oxidation effects.

Since a great deal of progress has recently been made in this area, this goal is now realistic. The purpose of this report is to review this area. Clause 2 will describe experimental profiling methods which can be used to monitor diffusion-limited oxidation. Theoretical descriptions of the phenomenon will be briefly given in clause 3. Since the shapes of the theoretical profiles depend upon the oxygen permeability coefficient and the oxygen consumption rate, these quantities must be measured or estimated in order to quantitatively validate the theories. Many experimental methods have been developed for measuring permeability coefficients and a large number of experimental values are

* Figures in square brackets refer to annex B.

coefficients de perméabilité et un grand nombre de valeurs expérimentales sont disponibles dans la littérature. L'article 4 présente une partie de la littérature la plus importante. Les méthodes expérimentales pour évaluer les vitesses de consommation de l'oxygène sont brièvement passées en revue dans l'article 5. Les données expérimentales corroborant les traitements théoriques sont présentées dans l'article 6. Lorsque l'on peut faire confiance aux traitements théoriques, les théories peuvent être utilisées pour choisir des conditions expérimentales de vieillissement telles que les effets de la diffusion soient sans importance ou pour prévoir l'importance de tels effets. S'il est impossible d'éliminer les effets de diffusion dans des conditions de vieillissement à l'air, une augmentation de la pression de l'oxygène entourant l'échantillon pendant le vieillissement peut, dans certains cas, être utilisée pour réaliser l'objectif désiré, comme cela est exposé à l'article 7 sur la technique de surpression d'oxygène.

La partie 2 sera publiée dans un rapport séparé et décrira des procédés d'estimation de vieillissement à faibles débits de dose.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TS 61244-1:1993

available in the literature. Clause 4 will introduce some of the important literature. Experimental methods for estimating oxygen consumption rates will briefly be reviewed in clause 5. Experimental data supporting the theoretical treatments is presented in clause 6. Once confidence in the theoretical treatments exists, the theories can be used either to choose experimental ageing conditions so that diffusion effects are unimportant, or to predict the importance of such effects. If it is impossible to eliminate diffusion effects under air ageing conditions, increasing the oxygen pressure surrounding the sample during ageing may, in certain instances, be used to achieve the desired goal, as outlined in clause 7 on the oxygen overpressure technique.

Part 2 will be published as a separate report and will describe procedures for predicting radiation ageing at low dose-rates.

Withdrawing
IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TS 61244-1:1993

DÉTERMINATION DU VIEILLISSEMENT À LONG TERME SOUS RAYONNEMENT DANS LES POLYMÈRES

Partie 1: Techniques pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion

1 Domaine d'application

En cas de présence d'oxygène pendant le vieillissement des polymères dans divers environnements comprenant la température, le rayonnement et l'ultraviolet, on rencontre souvent des effets de vieillissement non homogène causés par une oxydation limitée par diffusion. Ces effets rendent difficile la compréhension du processus de vieillissement et l'extrapolation de l'exposition accélérée aux conditions à long terme. Le présent rapport technique passe en revue des techniques expérimentales pour contrôler ces effets et fournit des équations théoriques pour estimer leur importance.

2 Techniques de profilage pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion

La présence d'effets d'oxydation limitée par diffusion implique que les diverses propriétés liées à l'étendue de l'oxydation dépendront de sa localisation spatiale dans le matériau. Ainsi n'importe quelle technique donnant le profil (carte) de ces variations spatiales permettra de contrôler l'oxydation limitée par diffusion. Puisque les géométries des polymères peuvent avoir des sections transversales de quelques millimètres ou moins, et puisque les effets d'oxydation limitée par diffusion sont effectifs au-dessus de telles petites dimensions, une technique utile de profilage doit avoir une résolution d'au moins 100 μm . Un problème additionnel lié à la sensibilité est l'observation qu'une dégradation grave du polymère correspond typiquement à moins de 1 % de polymère oxydé. Ainsi, une technique utile de profilage doit avoir une résolution raisonnable, une bonne sensibilité aux petits changements chimiques qui se produisent, une applicabilité large et une relative facilité d'emploi et d'analyse. Un certain nombre de techniques particulièrement utiles sont brièvement décrites dans cet article.

2.1 Techniques de profilage infrarouge

En raison de la capacité à fournir des informations chimiques détaillées sur des échantillons en couche mince, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour contrôler les effets de l'oxydation limitée par diffusion pendant plus de 25 ans [17]. Le pic infrarouge indicateur d'oxydation, qui peut être contrôlé en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ou en fonction de tranches découpées séquentiellement au microtome, apportera une information sur les hétérogénéités de l'oxydation. Jusqu'ici beaucoup d'études se sont concentrées sur la région carbonyle (environ 1720 cm^{-1}) des matériaux polyoléfiniques, tels que le polyéthylène et le polypropylène, puisque les pics infrarouges dans cette région sont caractérisés par des coefficients élevés d'extinction (sensibilité élevée) et sont ordinairement absents dans ces matériaux à l'état neuf. Puisque la région carbonyle représente typiquement une superposition d'un certain nombre de produits d'oxydation (par exemple, cétones, aldéhydes, esters, acides) avec des coefficients différents d'extinction à des longueurs d'onde légèrement différentes, des hypothèses simplificatrices sont souvent nécessaires pour extraire une information semi-quantitative. Dans la plupart des cas, la hauteur maximale ou la surface du pic hybride carbonyle est choisie. Il est à noter que les additifs présents dans les matériaux de formulation commerciale (par exemple, antioxydants, ignifugeants) absorbent souvent dans la région du carbonyle, compliquant de ce fait l'emploi de la spectrométrie FTIR pour ces matériaux.

DETERMINATION OF LONG-TERM RADIATION AGEING IN POLYMERS

Part 1: Techniques for monitoring diffusion-limited oxidation

1 Scope

When oxygen is present during ageing of polymers in various environments including temperature, radiation or ultraviolet, inhomogeneous ageing effects caused by diffusion-limited oxidation are often encountered. These effects make it difficult to understand the ageing process and to extrapolate accelerated exposure to long-term conditions. This document reviews experimental techniques to quantitatively monitor these effects and provide theoretical equations to estimate their importance.

2 Profiling techniques to monitor diffusion-limited oxidation

The presence of diffusion-limited oxidation effects implies that various properties related to the amount of oxidation will depend upon spatial location in the material. Thus, any technique which can profile (map) these spatial variations will allow diffusion-limited oxidation to be monitored. Since polymer geometries utilize cross-sections down to a few millimetres or less, and since diffusion-limited oxidation effects are operative over such small dimensions, a useful profiling technique must have a resolution of at least 100 μm . An additional problem related to sensitivity is the observation that severe polymer degradation typically corresponds to less than 1 % of the polymer being oxidized. Thus, a useful profiling technique must have reasonable resolution, good sensitivity to the small chemical changes which occur, wide applicability, and relative ease of operation and analysis. A number of particularly useful techniques are briefly described in this clause.

2.1 *Infra-red profiling techniques*

Because of the ability to provide detailed chemical information on thin film samples, infra-red spectroscopy has been used to monitor diffusion-limited oxidation effects for more than 25 years [17]. Any oxidation-sensitive infra-red peak that can be monitored, either as a function of sample thickness, or as a function of sequentially microtomed slices, will yield information on oxidation heterogeneities. Many of the studies to date have concentrated on the carbonyl region (approx. $1\,720\text{ cm}^{-1}$) of polyolefin materials, such as polyethylene and polypropylene, since infra-red peaks in this region are characterized by high extinction coefficients (high sensitivities) and are usually absent from these materials when unaged. Since the carbonyl region typically represents a superposition of a number of oxidation products (e.g. ketones, aldehydes, esters, acids) of differing extinction coefficients at slightly different wavelengths, simplifying assumptions are often needed to extract semi-quantitative information. In most cases, either the maximum height of the hybrid carbonyl peak or its area is chosen. It should be noted that additives present in commercially formulated materials (e.g. antioxidants, fire retardants) often absorb in the carbonyl region, thereby complicating attempts to use FTIR spectrometry for these materials.

Un exemple de profil infrarouge obtenu après découpe au microtome d'un matériau vieilli est montré dans la figure 1 [18]. Un matériau polyoléfinique a été vieilli à l'air pendant 6 jours à 100 °C et l'oxydation relative (l'absorbance du pic carbonyle) est tracée en fonction de la profondeur à partir de la surface exposée à l'air de l'échantillon. L'oxydation diminue avec la profondeur selon une fonction approximativement exponentielle; des profils de forme similaire sont souvent observés pour les matériaux vieillis thermiquement [10, 13, 14].

Une seconde approche en infrarouge est de créer des échantillons multicouches en empilant ensemble des films minces sous pression mécanique. Après vieillissement, les films individuels sont séparés, puis analysés individuellement. Les profils carbonyles obtenus de cette façon pour un vieillissement à l'air, sous rayonnement gamma, d'un matériau non stabilisé de polyéthylène basse densité sont montrés dans la figure 2 [19]. Les profils sont symétriques puisque les deux côtés des échantillons multicouches ont été exposés à l'air. Pour ces échantillons, les profils montrent une transition assez brusque entre les régions complètement oxydées et les régions non oxydées, comportement tout à fait différent de la forme «exponentielle» observée dans la figure 1.

Un autre développement intéressant est l'utilisation de la microspectroscopie FTIR comme méthode de profilage. Jouan et ses collaborateurs [20, 21] ont été les pionniers dans cette approche et l'ont utilisée dans des études de photo-oxydation pour obtenir le profil du pic carbonyle d'un matériau en PVC [20] et des profils de produits pour les caoutchoucs de styrène-butadiène (SBR) et de nitrile [21]. La figure 3 montre les profils de produits pour un film de SBR photo-oxydé pendant 100 h et entouré d'air des deux côtés [21]. Dans ce cas-là, la baisse de l'oxydation à partir de la surface est semblable dans la forme au résultat montré dans la figure 1.

2.2 Profilage de module

La technique de profilage de module [14, 15] permet d'obtenir rapidement et exactement plus de 20 mesures quantitatives en dureté (D) par millimètre de section de l'échantillon ($1/D$ est étroitement lié au module en traction du matériau). Cette technique est particulièrement utile pour les élastomères puisque le module de tels matériaux est très sensible à la scission et à la réticulation et donc au traitement et au vieillissement.

L'instrument, qui est basé sur les modifications d'un analyseur thermomécanique, est montré schématiquement à la figure 4. L'appareil mesure l'indentation dans l'échantillon d'un indenteur minuscule à bout parabolique. Un étau minuscule (représenté sur la figure), est utilisé pour tenir les échantillons coupés transversalement. Après polissage métallographique de l'assemblage de l'étau, les mesures de l'indentation sous une charge choisie sont faites aux endroits choisis à travers la surface en coupe transversale. Un microscope optique et un positionneur linéaire X-Y-Z sont utilisés pour repérer les endroits de la mesure. Pour les échantillons de section transversale rectangulaire, trois échantillons sont tenus dans l'étau dans un arrangement du sandwich avec le profilage fait à travers l'échantillon du milieu. Ceci évite les artefacts des bords provoqués par les plaques en aluminium de haut module utilisées comme éléments de l'étau. L'exactitude (meilleure que $\pm 10\%$ dans les mesures conventionnelles du module), la reproductibilité (typiquement meilleure que $\pm 5\%$) et la linéarité (avec la charge) de l'appareil ont été démontrées sur un assortiment de matériaux élastomériques [14].

An example of an infra-red profile obtained after microtoming slices off an aged material is shown in figure 1 [18]. A polyolefin material was aged in air for 6 days at 100 °C and the relative oxidation (the absorbance of the carbonyl peak) is plotted versus the depth away from the air-exposed sample surface. The oxidation drops with depth with an approximate exponential dependence; similarly shaped profiles are often observed for heat-aged materials [10, 13, 14].

A second infra-red approach is to create multilayer samples by packing thin films together under mechanical pressure. After ageing, the individual films are separated, then individually analysed. Carbonyl profiles obtained in this fashion for gamma-radiation ageing in air of an unstabilized low-density polyethylene material are shown in figure 2 [19]. The profiles are symmetrical, since both surfaces of the multilayer samples were exposed to air. For these samples, the profiles show a fairly abrupt transition between completely oxidized and unoxidized regions, quite different behaviour from the "exponential" shape observed in figure 1.

Another interesting advance is the use of micro FTIR spectroscopy as a profiling method. Jouan and co-workers [20, 21] pioneered this approach and have used it in photo-oxidation studies to profile the carbonyl peak of a PVC material [20], and product profiles for styrene-butadiene (SBR) and nitrile rubbers [21]. Figure 3 shows product profiles for an SBR film photo-oxidized for 100 h and surrounded on both sides by air [21]. In this case, the drop-off in oxidation away from the surface is similar in shape to the result shown in figure 1.

2.2 Modulus profiling

The modulus profiling technique [14, 15] allows one to obtain rapidly and accurately more than 20 quantitative tensile compliance (D) measurements per millimeter of sample cross-section ($1/D$ is closely related to the tensile modulus of the material). This technique is especially useful for elastomers, since the modulus of such materials is very sensitive to scission and cross-linking events and therefore to processing and ageing.

The instrument, which is based on modifications of a thermomechanical analyser, is shown schematically in figure 4. The apparatus measures the indentation of a tiny, paraboloidally-tipped indenter into the sample. A tiny vice (shown in the figure), is used to hold the cross-sectioned samples. After the vice assembly is metallographically polished, indentation measurements under a chosen load are made at selected locations across the cross-sectioned surface. An optical microscope and an X-Y-Z linear positioner are used to quantify the measurement locations. For samples of rectangular cross-section, three samples are held in the vice in a sandwich arrangement with the profiling done across the middle sample. This avoids edge artefacts caused by the high-modulus aluminum plates used as part of the vice. The accuracy (within better than ± 10 % of conventional modulus measurements), reproducibility (typically better than ± 5 %) and linearity (with load) of the apparatus have been demonstrated on a variety of elastomeric materials [14].

Les figures 5 à 7 montrent les résultats de profils de module pour des feuilles de 1,68 mm d'épaisseur d'un caoutchouc commercial de Viton^{®1)} (Parker V747-75) qui ont été vieillis sous rayonnement gamma à l'air à 70 °C à trois débits de dose différents. Les données sont tracées en fonction de l'épaisseur normalisée où l'abscisse, P , représente le pourcentage de la distance d'une surface exposée à l'air de l'échantillon à la surface opposée exposée à l'air. Ces profils ont une forme qui semble être intermédiaire entre les profils «exponentiels» ou «en U» montrés dans les figures 1 et 3 et les profils «en échelon» montrés dans la figure 2. Pour le Viton[®] non vieilli, le module est indépendant de la position en coupe transversale et égal à 5,4 MPa; ce résultat est noté par le trait horizontal marqué «non vieilli». Au débit de dose de rayonnement le plus élevé de 5,49 kGy/h (figure 5), une hétérogénéité spectaculaire, provoquée par une oxydation limitée par diffusion, se développe avec le vieillissement. La scission d'oxydation se produit près des surfaces de l'échantillon exposées à l'air, menant à des diminutions rapides du module. Un vieillissement se produit dans des conditions essentiellement anaérobies (inertes) à l'intérieur de l'échantillon, donnant une augmentation du module due à la réticulation. Puisqu'on peut observer l'hétérogénéité après moins de 0,04 MGy, qui correspond à des changements relativement modérés (10 % à 20 %) des propriétés de traction finales [6, 7, 11], le profilage de module peut clairement être sensible aux stades premiers du vieillissement. La figure 6 donne les résultats à des débits de dose six fois plus faibles de 0,9 kGy/h, où les effets d'oxydation limitée par diffusion sont réduits mais encore évidents. Finalement, à 0,14 kGy/h (figure 7), l'oxydation a été ralentie suffisamment pour assurer une oxydation homogène dans tout l'échantillon. Aux débits de dose élevés caractéristiques des conditions de vieillissement accéléré sous rayonnement, la réticulation domine la dégradation globale (c'est-à-dire, observée macroscopiquement) tandis que, sous des conditions de vieillissement à long terme et à faible débit de dose, la scission prédominera. De tels résultats soulignent clairement le danger d'utiliser les résultats d'expérimentations accélérés pour faire des prévisions à long terme sous des environnements à faible niveau, toutes les fois que des effets importants d'oxydation limitée par diffusion existent pour des environnements accélérés.

Des résultats de profilage de module [10] pour des échantillons en caoutchouc de chloroprène de 1,9 mm d'épaisseur après vieillissement dans un four à circulation d'air à 150 °C et à 100 °C sont montrés en figure 8. Des effets d'oxydation limitée par diffusion significatifs et compliqués sont évidents. A la température de 150 °C (courbe de gauche), les effets de diffusion existent aux stades premiers du vieillissement. A la température de 100 °C (courbe de droite), les effets de diffusion semblent être moins importants. En fait, aux stades premiers du vieillissement, l'oxydation semble être essentiellement homogène. Cependant, aux étapes postérieures du vieillissement, des effets importants de diffusion deviennent évidents. Ce phénomène, des effets limités par diffusion de plus en plus importants avec la durée de vieillissement, est courant pour les élastomères vieillis thermiquement à l'air. Il est souvent provoqué par des diminutions substantielles de la vitesse de perméation de l'oxygène qui se produisent pendant que le polymère durcit (augmentation du module) au cours du vieillissement. D'autres facteurs ont une contribution [10], par exemple, la vitesse de consommation de l'oxygène peut augmenter avec la durée du vieillissement. Il est clairement nécessaire de faire la part de ces effets compliqués d'oxydation limitée par diffusion, lorsque les résultats des expositions accélérées en température sont utilisés pour faire des prévisions à long terme à des températures beaucoup plus basses.

1) Viton[®] est l'appellation commerciale d'un produit distribué par DuPont de Nemours. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent Rapport et ne signifie nullement que la CEI approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

Figures 5 to 7 show modulus profile results for 1,68-mm thick sheets of a commercial Viton^{®1)} rubber (Parker V747-75), which were gamma-radiation aged in air at 70 °C at three different dose rates. The data are plotted on a normalized thickness basis in which the ordinate, P , represents the percentage of the distance from one air-exposed surface of the sample to the opposite air-exposed surface. These profiles have shapes that appear to be intermediate between the "exponential" or "U-shaped" profiles shown in figures 1 and 3 and the "step-shaped" profiles shown in figure 2. For unaged Viton[®], the modulus is independent of cross-sectional position and equal to 5,4 MPa; this result is denoted by the horizontal line labelled "unaged". At the highest radiation dose rate of 5,49 kGy/h (figure 5), spectacular heterogeneity, caused by diffusion-limited oxidation, develops with ageing. Oxidative scission occurs near the air-exposed sample surfaces, leading to rapid decreases in modulus. Ageing occurs under essentially anaerobic (inert) conditions in the sample interior, yielding a cross-link-dominated increase in modulus. Since the heterogeneity can be observed after less than 0,04 MGy, which corresponds to relatively moderate changes (10 % to 20 %) in ultimate tensile properties [6, 7, 11], modulus profiling can clearly be sensitive to the earlier stages of ageing. Figure 6 gives results at a six times lower dose rate of 0,9 kGy/h, where diffusion-limited oxidation effects are reduced but still evident. Finally, at 0,14 kGy/h (figure 7), oxidation has been slowed down sufficiently to assure homogeneous oxidation throughout the sample. At high dose rates characteristic of typical accelerated radiation ageing conditions, cross-linking dominates the overall (i.e. macroscopically observed) degradation whereas, under long-term, low dose-rate ageing conditions, scission will predominate. Such results clearly underscore the danger that occurs whenever important diffusion-limited oxidation effects exist for accelerated environments, if the accelerated results are used to make predictions under long-term, low-level environments.

Modulus profiling results [10] for 1,9 mm thick chloroprene rubber samples after ageing in an air-circulating oven at 150 °C and 100 °C are shown in figure 8. Significant and complicated diffusion-limited oxidation effects are evident. At the higher temperature of 150 °C (left plot), diffusion effects exist at the earliest stages of ageing. At the lower temperature of 100 °C (right plot), diffusion effects appear to be less important. In fact, at the early stages of ageing, the oxidation appears to be essentially homogeneous. In the later stages of ageing, however, important diffusion effects become apparent. This phenomenon, of increasingly important diffusion-limited effects with ageing time, is common for elastomers which are thermally aged in air. It is often caused by substantial decreases in oxygen permeation rate which occur as the polymer hardens (modulus increases) with progressive ageing. Other factors contribute [10], for example, the rate of oxygen consumption may increase with ageing time. Sorting out these complicated diffusion-limited effects is clearly necessary if results from accelerated temperature exposures are used to make long-term predictions at much lower temperatures.

1) Viton[®] is the trade name of a product supplied by DuPont de Nemours. This information is given for the convenience of users of this Report and does not constitute an endorsement by IEC of the product named. Equivalent products may be used if they can be shown to lead to the same results.

2.3 Profilage de densité

La technique de profilage de densité [13] est basée sur l'utilisation d'une colonne de gradient de densité pour obtenir la densité de tranches minces successives coupées en travers d'un échantillon. Elle dépend du fait que les réactions d'oxydation conduisent souvent à des augmentations substantielles et facilement mesurables de la densité du polymère. Bien qu'un certain nombre de méthodes soient disponibles pour mesurer la densité, seule la colonne de gradient de densité peut donner des résultats précis sur les échantillons extrêmement petits nécessaires pour réaliser la résolution spatiale exigée. Pour utiliser l'approche du profilage de densité, on doit trouver, pour la colonne, des liquides qui ne soient pas sensiblement absorbés par le polymère, puisque le gonflement du matériau compliquerait l'interprétation des données. Puisque l'absorption de l'eau par la plupart des polyoléfines est faible, le profilage de densité a été appliqué avec succès à ces matériaux en utilisant des solutions aqueuses de sel. Des exemples de données de profil de densité sont tracés sur la figure 9 pour deux épaisseurs d'un matériau en caoutchouc d'EPDM de formulation commerciale après un vieillissement correspondant à 0,32 MGy à l'air sous rayonnement à 6,65 kGy/h et à 70 °C [22]. Puisque le taux d'oxydation est lié à peu près linéairement à l'augmentation de densité, les changements de densité sont tracés sous forme de croix en fonction de la position en coupe. L'amplitude verticale de chaque croix représente l'incertitude expérimentale estimée de la mesure tandis que l'envergure horizontale dénote la position et l'épaisseur de chaque tranche. La forme de ces profils se situe encore dans un régime intermédiaire entre «en U» et «en échelon». Comme attendu, les effets d'oxydation limitée par diffusion deviennent moins importants quand l'épaisseur de l'échantillon est réduite.

Puisque le profilage de densité est une technique beaucoup plus difficile et longue que le profilage de module, cette dernière technique est généralement préférée là où elle est applicable, particulièrement pour les élastomères. Cependant, dans certaines conditions de vieillissement, les élastomères peuvent se dégrader avec un équilibre approximatif entre scission et réticulation, impliquant peu de sensibilité du module au vieillissement. Dans de tels exemples, le profilage de densité peut s'avérer utile.

2.4 Microanalyse par rayons X

Une autre technique développée récemment pour contrôler des effets d'oxydation limitée par diffusion comporte l'utilisation de la microanalyse par rayons X (MARX) [24]. Pendant l'oxydation, les produits courants qui en résultent sur la chaîne du polymère sont des groupes contenant des carboxyles et des groupes peroxydes. Après vieillissement, une tranche en coupe transversale du matériau est exposée et plongée dans une solution de 0,1 N KOH dans de l'isopropanol afin de convertir ces groupes en espèces contenant du potassium. Après conversion, le profil du potassium représentera donc le profil de l'oxydation pour ces deux espèces d'oxydation. La distribution du potassium est mesurée en utilisant un microanalyseur à rayon X à sonde électronique [24].

2.3 Density profiling

The density profiling technique [13] is based on the use of a density gradient column to obtain the density of successive thin slices cut across a sample. It depends on the fact that oxidation reactions often lead to substantial and easily measurable increases in polymer density. Although a number of methods are available for measuring density, only the density gradient column can yield accurate results on the extremely small samples necessary for achieving the required spatial resolution. To use the density profiling approach, one has to find liquids for the column that are not significantly absorbed by the polymer, since swelling of the material will complicate the interpretation of the data. Since absorption of water by most polyolefins is small, density profiling has been successfully applied to these materials using aqueous salt solutions. Some example density profiling data are plotted in figure 9 for two thicknesses of a commercially formulated EPDM rubber material after radiation ageing in air to 0,32 MGy at 6,65 kGy/h and 70 °C [22]. Since the amount of oxidation is approximately linearly related to the density increase, density changes are plotted as crosses versus cross-sectional position. The vertical span of each cross represents the estimated experimental uncertainty of the measurement, whereas the horizontal span denotes the position and thickness of each slice. The shape of these profiles again lies in the regime that is intermediate between "U-shaped" and "step-shaped". As expected, diffusion-limited oxidation effects become less important as the sample thickness is reduced.

Since density profiling is a much more difficult and time-consuming technique than modulus profiling, the latter technique is generally preferred where applicable, especially for elastomers. However, under certain ageing conditions, elastomers may degrade with an approximate balance between scission and cross-linking events, implying little sensitivity of modulus to ageing. In such instances, density profiling may prove helpful.

2.4 X-ray microanalysis

Another recently developed technique for monitoring diffusion-limited oxidation effects involves the use of X-ray microanalysis (XMA) [24]. During oxidation, common products which result on the polymer chain are carboxyl containing groups and peroxide groups. After ageing, a cross-sectional slice of the material is exposed and dipped in a 0,1 N KOH-isopropanol solution in order to convert these groups to potassium-containing species. After conversion, the profile of potassium will therefore represent the oxidation profile for these two oxidation species. The potassium distribution is measured using an electron probe X-ray microanalyser [24].

La figure 10 donne quelques résultats représentatifs pour un matériau d'EPDM qui a été vieilli sous rayonnement à 1 kGy/h, à l'air et à la température ambiante. Les résultats indiquent que l'épaisseur de la région oxydée est raisonnablement constante jusqu'à des doses d'au moins 330 kGy, impliquant que la vitesse de consommation de l'oxygène et les coefficients de perméabilité à l'oxygène sont raisonnablement constants jusqu'à cette dose. La figure 11 montre des profils de MARX pour ce même matériau après diverses expositions de vieillissement thermique. Il est intéressant de noter, à partir des résultats à 70 °C, qu'une oxydation homogène se produit pour des durées de vieillissement jusqu'à 4 000 h, mais que le comportement hétérogène devient significatif à de plus longues durées. Ceci indique clairement que la perméabilité et/ou la vitesse de consommation changent de manière significative avec la durée du vieillissement. Il est intéressant également de noter les formes de profil très différentes observées pour les deux environnements différents de vieillissement (thermique et sous rayonnement). En fait les formes générales observées avec toutes les techniques de profilage pour les expositions de vieillissement thermique (voir les figures 1, 8 et 11) et pour les expositions sous rayonnement (voir les figures 2, 5, 6, 9 et 10) sont similaires.

2.5 Techniques diverses de profilage

Un certain nombre d'autres techniques ont donné certaines espérances comme outils de profilage. Pour des matériaux solubles, Bowmer et ses collaborateurs [25] ont utilisé la chromatographie par perméation de gel comme méthode pour obtenir des profils pour la scission et la réticulation. Une autre technique sensible à la réticulation comprend l'utilisation de mesures de la constante d'auto-diffusion d'un matériau, par résonance magnétique nucléaire en gradient de champ pulsé, pour obtenir le profil des effets d'oxydation limitée par diffusion [26]. La figure 12 montre certains résultats pour des échantillons de polyéthylène basse densité vieillis sous rayonnement dans l'air et dans le vide. Wilski et ses collaborateurs [27, 28] ont été les pionniers dans l'utilisation des profils de viscosité pour montrer l'importance des effets de diffusion pour le polyéthylène, le polypropylène et le PVC irradiés aux rayons gamma. Kuriyama *et al.* [29] ont obtenu des profils de fraction de gel en fonction du débit de dose pour le polyéthylène irradié gamma. La chimiluminescence a été appliquée avec succès par Yoshii *et al.* [30] à des échantillons irradiés gamma de polypropylène. La figure 13 montre certains de leurs résultats. Une revue récente a été publiée sur les méthodes expérimentales pour contrôler l'oxydation hétérogène; elle couvre avec plus de détails plusieurs des techniques de profilage ci-dessus ainsi qu'un certain nombre d'autres approches expérimentales virtuellement utiles [6].

3 Traitements théoriques de l'oxydation limitée par diffusion

L'oxydation limitée par diffusion peut se produire chaque fois que des réactions d'oxydation dans un matériau épuisent l'oxygène plus rapidement qu'il ne peut être réapprovisionné par les effets de diffusion de l'air entourant le matériau. Ainsi la modélisation théorique des profils d'oxydation limitée par diffusion rend nécessaire de combiner les équations de diffusion avec les expressions de la vitesse de consommation de l'oxygène, cette dernière étant dérivée de la cinétique appropriée d'oxydation du matériau. Un traitement théorique particulièrement utile de l'oxydation limitée par diffusion pour des plaques de matériau d'épaisseur L , a été à l'origine formulé par Cunliffe et Davis [5], en utilisant des cinétiques d'oxydation qui finissent par des réactions bimoléculaires. Plus récemment, Gillen et Clough [6, 7, 22, 23] ont montré que des résultats théoriques très semblables sont obtenus pour des cinétiques d'oxydation qui finissent par des réactions unimoléculaires. Les détails des calculs sont donnés dans l'annexe A de cette section.

Figure 10 shows some representative results for an EPDM material which was radiation-aged in air at 1 kGy/h and room temperature. The results indicate that the thickness of the oxidized region is reasonably constant up to doses of at least 330 kGy, implying that the oxygen consumption rate and the oxygen permeability coefficients are reasonably constant up to this dose. Figure 11 shows XMA profiles for this same material after various thermal ageing exposures. It is interesting to note from the 70 °C results that homogeneous oxidation occurs for ageing times up to 4 000 h, but that heterogeneous behaviour becomes significant at longer times. This clearly indicates that the permeability and/or the consumption rate change significantly with ageing time. It is also interesting to note the very different profile shapes observed for the two different ageing environments (radiation versus thermal). In fact the general shapes observed with all of the profiling techniques for thermal ageing exposures (see figures 1, 8 and 11) and for radiation exposures (see figures 2, 5, 6, 9 and 10) are similar.

2.5 Miscellaneous profiling techniques

A number of other techniques have shown some promise as profiling tools. For soluble materials, Bowmer and co-workers [25] have used gel permeation chromatography as a method to derive profiles for scission and cross-linking. Another technique sensitive to cross-linking involves the use of nuclear magnetic resonance pulsed field gradient measurements of a material's self-diffusion constant to profile diffusion-limited oxidation effects [26]. Figure 12 shows some results for low-density polyethylene samples radiation aged in air and vacuum. Wilski and co-workers [27, 28] pioneered the use of viscosity profiles to show the importance of diffusion effects for gamma-irradiated polyethylene, polypropylene and PVC. Kuriyama *et al.* [29] obtained gel fraction profiles versus dose rate for gamma-irradiated polyethylene. Chemiluminescence has been successfully applied to gamma-irradiated polypropylene samples by Yoshii *et al.* [30]. Figure 13 shows some of their results. A recent review has been written on experimental methods for monitoring heterogeneous oxidation and covers in more detail many of the above profiling techniques as well as a number of other potentially useful experimental approaches [6].

3 Theoretical treatments of diffusion-limited oxidation

Diffusion-limited oxidation can result whenever oxidation reactions in a material use up oxygen faster than it can be replenished by diffusion effects from the air surrounding the material. Thus, theoretical modelling of diffusion-limited oxidation profiles necessitates combining diffusion equations with expressions for the rate of oxygen consumption, the latter derived from the kinetics appropriate to the oxidation of the material. A particularly useful theoretical treatment of diffusion-limited oxidation for slabs of material of thickness, L , was originally formulated by Cunliffe and Davis [5] using oxidation kinetics which are terminated by bimolecular reactions. More recently, Gillen and Clough [6, 7, 22, 23] showed that very similar theoretical results occur for oxidation kinetics which are terminated by unimolecular reactions. Details of the derivations are given in annex A to this section.

Les profils obtenus par ces approches théoriques dépendent de deux paramètres, α et β , donnés par:

$$\alpha = \frac{(C_1 L^2)}{D} \quad (1)$$

$$\beta = C_2 S p = C_2 [O_2]_e \quad (2)$$

où

L est l'épaisseur des plaques;

C_1 et C_2 sont des constantes comprenant les constantes cinétiques à la base de la dégradation chimique;

D et S sont les paramètres de diffusion et de solubilité pour l'oxygène dans le matériau;

p est la pression partielle de l'oxygène de l'atmosphère environnante, et

$[O_2]_e$ dénote la concentration d'oxygène au bord de l'échantillon.

Les profils théoriques représentatifs pour l'oxydation normale de la feuille de matériau exposée des deux côtés à l'oxygène sont montrés sur les figures 14 à 16 [5 à 7, 23]. P donne le pourcentage de la distance d'une surface de la feuille exposée à l'oxygène à la surface opposée exposée à l'oxygène. Pour de petites valeurs de β , nous trouvons des profils d'oxydation «en U»; quand β est grand, les profils sont «en échelon» avec des transitions brusques entre les régions oxydées et non oxydées des échantillons. Pour des valeurs intermédiaires de β , on obtient des formes de profil de caractère intermédiaire. La comparaison des formes théoriques avec les profils expérimentaux montrés précédemment indique que, en général, les théories ont une souplesse suffisante pour représenter les diverses formes des profils observés.

Si les données expérimentales peuvent être utilisées pour produire des valeurs des deux modèles de paramètre α et β , les relations théoriques suivantes [5], calculées dans l'annexe A, peuvent être essayées.

$$\frac{(R_o L^2)}{p P_{ox}} = \frac{\alpha}{\beta + 1} \quad (3)$$

où

R_o représente la vitesse d'équilibre de la consommation d'oxygène, et

P_{ox} est la vitesse de perméation de l'oxygène (égale à D fois S) dans le matériau.

Nous pouvons également employer cette équation pour calculer l'épaisseur critique L_c , au-dessous de laquelle l'oxydation intégrée à travers l'échantillon sera supérieure à 90 % d'un cas d'oxydation homogène. Nous accomplissons cela en déterminant la valeur requise de α_c (la valeur α correspondant à 90 % d'oxydation intégrée) en fonction de β :

$$\frac{(R_o L_c^2)}{p P_{ox}} = \frac{\alpha_c}{\beta + 1} \quad (4)$$

The profiles derived from these theoretical approaches depend upon two parameters, α and β , given by:

$$\alpha = \frac{(C_1 L^2)}{D} \quad (1)$$

$$\beta = C_2 S p = C_2 [O_2]_e \quad (2)$$

where

L is the slab thickness;

C_1 and C_2 are constants involving the kinetic rate constants underlying the chemical degradation,

D and S are the diffusion and solubility parameters for oxygen in the material

p is the oxygen partial pressure of the surrounding atmosphere, and

$[O_2]_e$ denotes the oxygen concentration at the edge of the sample.

Representative theoretical profiles for the normalized oxidation of sheet material exposed on both sides to oxygen are shown in figures 14 to 16 [5 to 7, 23]. P gives the percentage of the distance from one oxygen-exposed surface of the sheet to the opposite oxygen-exposed surface. For small values of β , we find "U-shaped" oxidation profiles; when β is large, the profiles are "step-shaped" with abrupt transitions between oxidized and unoxidized regions of the samples. For intermediate values of β , profile shapes of intermediate character result. Comparison of the theoretical shapes with the experimentally derived profiles shown earlier indicates that, in general, the theories have the flexibility to represent the various shapes of profiles observed.

If experimental data can be used to generate values of the two model parameters α and β , the following theoretical relationship [5], derived in annex A, can be tested:

$$\frac{(R_o L^2)}{p P_{ox}} = \frac{\alpha}{\beta + 1} \quad (3)$$

where

R_o represents the equilibrium oxygen consumption rate, and

P_{ox} is the oxygen permeation rate (equal to D times S) through the material.

We can also use this equation to calculate the critical thickness L_c , below which the integrated oxidation across the sample will be greater than 90 % of a homogeneously oxidized case. We accomplish this by determining the required value of α_c (the α value corresponding to 90 % integrated oxidation) versus β :

$$\frac{(R_o L_c^2)}{p P_{ox}} = \frac{\alpha_c}{\beta + 1} \quad (4)$$

Les valeurs de $\alpha_c/(\beta + 1)$ sont tracées en fonction de β sur la figure 17; elles varient d'environ 1,3 aux valeurs faibles de β jusqu'à environ 10 aux valeurs élevées. Si nous définissons $C_c = \alpha_c/(\beta + 1)$, l'équation (4) peut être réécrite:

$$L_c = \left[\frac{C_c p P_{ox}}{R_o} \right]^{0,5} \quad (5)$$

Si une valeur appropriée de C_c peut être choisie, l'équation (5) nous permet d'employer les évaluations et/ou les mesures de R_o et de P_{ox} (voir les articles 4 et 5 ci-dessous) pour calculer la limite supérieure approximative de l'épaisseur de l'échantillon pour que des effets significatifs de diffusion soient évités. Il est clair à partir des résultats de la figure 17 que, même pour la théorie actuellement discutée, aucune valeur de C_c ne peut être indiquée dans l'équation (5). Beaucoup de chercheurs [5, 16] ont posé C_c égal à 8 afin d'évaluer L_c , choix raisonnable pour de grandes valeurs de β (profils «en échelon»); d'autres [31] l'ont posé égal à 1, valeur clairement appropriée pour des valeurs très petites de β (profils «en U»). Nous aimerions fixer une seule valeur de cette quantité de sorte que, en l'absence d'information sur la forme du profil, nous ayons une seule équation qui nous permette d'évaluer l'importance des effets de diffusion. Nous choisissons une valeur intermédiaire de 4; ceci donne:

$$L_c = 2 \left[\frac{p P_{ox}}{R_o} \right]^{0,5} \quad (6)$$

une équation qui sera utilisée et testée dans l'article 6. Bien que le choix de $C_c = 4$ puisse sembler un choix arbitraire, il s'avère donner une garantie raisonnable que les échantillons soient oxydés de façon homogène, indépendamment de la forme du profil. Dans la plus mauvaise situation, avec des valeurs très faibles de β , l'oxydation intégrée à travers l'échantillon sera supérieure à 75 % de celle appropriée pour un échantillon oxydé de façon homogène. L'équation (6) devrait donc offrir une expression raisonnablement générale pour évaluer L_c , indépendamment des détails précis des cinétiques d'oxydation sous-jacentes.

4 Mesures de perméation

Pour employer l'équation (6) afin d'évaluer l'importance des effets de diffusion, on a besoin d'une évaluation de P_{ox} , le coefficient de perméabilité à l'oxygène pour le matériau. Puisque P_{ox} est égal au produit de D et de S , la connaissance de ces quantités (les coefficients de diffusion et de solubilité de l'oxygène, respectivement) est équivalente. Heureusement, des mesures de ces trois paramètres pour l'oxygène dans les polymères ont été faites depuis de nombreuses années, si bien qu'il y a une littérature très abondante décrivant des techniques et des données expérimentales pour beaucoup de matériaux polymériques. Il y a beaucoup de bonnes revues et de bons articles, dont quelques-uns sont cités [1, 9, 32 à 37]. Il est ordinairement possible d'obtenir une évaluation du coefficient de perméabilité à l'oxygène au moyen d'une recherche bibliographique; si l'on ne dispose pas de valeurs publiées, des instruments disponibles dans le commerce ou des compagnies de service d'analyse peuvent être utilisés pour obtenir des résultats expérimentaux pour un matériau donné.

Values of $\alpha_c/(\beta + 1)$ are plotted versus β in figure 17; they vary from ~1,3 at low values of β to ~10 at high values. If we define $C_c = \alpha_c/(\beta + 1)$, equation (4) can be rewritten as:

$$L_c = \left[\frac{C_c p P_{ox}}{R_o} \right]^{0,5} \quad (5)$$

If an appropriate value of C_c can be selected, equation (5) allows us to use estimates and/or measurements of R_o and P_{ox} (see clauses 4 and 5 below) to calculate the approximate upper limit on sample thickness if significant diffusion effects are to be avoided. It is clear from the results of figure 17, that even for the currently discussed theory, no single value of C_c can be specified in equation (5). Many researchers [5, 16] have set C_c equal to 8 in order to estimate L_c , a reasonable choice for large values of β ("step-shaped" profiles); others [31] have set it equal to 1, a value clearly appropriate for very small values of β ("U-shaped" profiles). We would like to settle on a single value of this quantity so that, in the absence of profile shape information, we have a simple equation which allows us to estimate the importance of diffusion effects. We select an intermediate value of 4; this gives:

$$L_c = 2 \left[\frac{p P_{ox}}{R_o} \right]^{0,5} \quad (6)$$

an equation which will be utilized and tested in clause 6. Although selecting $C_c = 4$ might seem like an arbitrary choice, it turns out to give reasonable guarantees that samples are homogeneously oxidized, regardless of the profile shape. In the worst case situation of very low values of β , the integrated oxidation across the sample will be greater than 75 % of that appropriate to a homogeneously oxidized sample. Equation (6), therefore, should offer a reasonably general expression for estimating L_c , regardless of the precise details of the underlying oxidation kinetics.

4 Permeation measurements

In order to use equation (6) to estimate the importance of diffusion effects, one needs an estimate of P_{ox} , the oxygen permeability coefficient for the material. Since P_{ox} equals the product of D and S , knowledge of these quantities (the oxygen diffusion and solubility coefficients, respectively) would be equivalent. Fortunately, measurements of these three parameters for oxygen in polymers has been going on for many years, so there is a very large literature describing experimental techniques and data for numerous polymeric materials. There are numerous good reviews and papers, of which a few will be noted [1, 9, 32 to 37]. It is usually possible to obtain an estimate of the oxygen permeability coefficient through the use of a literature search; if literature values are not available, commercially available instruments or analytical service companies can be used to obtain experimental results for a material of interest.

5 Mesures de la consommation d'oxygène

Par le passé, beaucoup de mesures de la vitesse R_o de consommation d'oxygène pour les matériaux ont été faites en surveillant la chute de pression d'une atmosphère d'oxygène entourant le matériau pendant le vieillissement (appelées «mesures de prise d'oxygène»). Il est beaucoup plus difficile d'appliquer cette approche dans les environnements de vieillissement sous rayonnement à haute énergie. Plus important, cette technique ancienne peut facilement sous-estimer la véritable consommation d'oxygène puisque la réaction du matériau avec l'oxygène forme ordinairement des produits gazeux, réduisant de ce fait la chute de pression.

Des approches plus modernes utilisent des techniques analytiques qui mesurent la quantité d'oxygène avant et après vieillissement. Par exemple, une approche typique [38 à 40] implique de placer une quantité mesurée d'un polymère en poudre ou en film mince dans une ampoule de verre (de volume connu) avec un joint cassable. L'ampoule est remplie d'une quantité d'oxygène mesurée, puis scellée et vieillie dans l'environnement donné. Après vieillissement, les gaz demeurant dans l'ampoule sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ceci permet de faire l'évaluation à la fois de l'oxygène consommé et des gaz produits à partir de la dégradation du polymère. En effectuant les expériences, il est important que les échantillons aient des dimensions assez petites pour que les mesures de consommation soient faites en l'absence d'oxydation limitée par diffusion! Quand une expérience est achevée, l'équation (6) peut être utilisée ainsi qu'une évaluation ou une mesure du coefficient de perméabilité P_{ox} , pour vérifier qu'il n'y a pas eu d'effets de diffusion.

Comme montré dans l'annexe A, même en l'absence d'effets de diffusion, la vitesse de consommation de l'oxygène peut dépendre de la pression partielle de l'oxygène entourant l'échantillon. Ceci implique que la moyenne des pressions partielles initiales et finales dans l'ampoule se rapproche de la pression partielle intéressée (ordinairement celle de l'air) ou qu'une absence de dépendance à l'égard de la pression partielle soit vérifiée. Pour les environnements sous rayonnement, en l'absence d'effets de diffusion, il faut noter que la vitesse de consommation de l'oxygène par Gy de dose absorbée peut dépendre du débit de dose [38, 40]. Ceci signifie que l'absence d'effet de débit de dose doit être vérifiée ou que des mesures doivent être faites au débit de dose intéressé dans le vieillissement ou la modélisation.

6 Comparaison des théories avec les résultats expérimentaux

Nous examinerons maintenant quantitativement [22, 23] les théories du profil d'oxydation résumées ci-dessus dans l'article 3 (voir l'annexe A pour une discussion plus détaillée des théories). Puisque les théories supposent des conditions à l'équilibre, nous devons choisir les systèmes dans lesquels R_o et P_{ox} (les vitesses de consommation et de perméation de l'oxygène, respectivement) sont relativement constantes avec la durée du vieillissement.

Cette situation se produit souvent dans des environnements sous rayonnement d'énergie élevée. Par exemple, dans les oxydations initiées gamma dans les élastomères commerciaux, R_o est souvent relativement constante jusqu'à des doses de rayonnement totales modérées (0,5 MGy à 1 MGy) [7, 15]. En outre, P_{ox} change rarement par plus de 10 % à 20 % pour les doses de 0,5 MGy [9]. Le matériau d'EPDM de la figure 9, qui a été vieilli sous 0,32 MGy à 6,65 kGy/h et à 70 °C, a répondu à ces critères [22, 23]. Puisque les changements de densité tracés dans la figure 9 sont principalement provoqués par oxydation, les résultats de profil pour les deux épaisseurs (0,302 cm sur la gauche, 0,18 cm sur la droite) ont été ajustés à la théorie décrite dans l'article 3. Les meilleurs ajustements

5 Oxygen consumption measurements

Many earlier measurements of the oxygen consumption rate, R_o , for materials were made by monitoring the pressure drop of an oxygen atmosphere surrounding the material during ageing (so-called "oxygen uptake measurements"). This approach is much more difficult to apply in high energy radiation ageing environments. More important, this older technique can easily underestimate the true oxygen uptake, since reaction of the material with oxygen usually leads to the generation of gaseous products, thereby reducing the pressure drop.

More modern approaches use analytical techniques which quantify the amount of oxygen before and after ageing. For instance, a typical approach [38 to 40] involves placing a measured amount of a powdered or thin film polymer in a glass ampoule (known volume) with a break-off seal. The ampoule is filled with a measured amount of oxygen, sealed and then aged in the environment of interest. After ageing, the gases remaining in the ampoule are analysed by gas chromatography. This allows estimates to be made of both the oxygen consumed and of the gases produced from the degradation of the polymer. In carrying out the experiments, it is important to have small enough sample dimensions so that the consumption measurements are being made in the absence of diffusion-limited oxidation! After an experiment is completed, equation (6) can be used, together with an estimate or measurement of the permeability coefficient, P_{ox} , to verify that diffusion effects were absent.

As shown in annex A, even in the absence of diffusion effects, the oxygen consumption rate can depend on the oxygen partial pressure surrounding the sample. This implies that either the average of the initial and final partial pressures in the ampoule should approximate the partial pressure of interest (usually that of air), or that a lack of dependence on partial pressure is verified. For radiation environments, again in the absence of diffusion effects, it should be cautioned that the oxygen consumption rate per Gy of absorbed dose may depend on dose rate [38, 40]. This means that either the lack of dose-rate effects must be verified, or measurements must be made at the dose rate of interest to the ageing or modelling.

6 Comparison of theory with experimental results

We will now quantitatively test [22, 23] the oxidation profile theories summarized earlier in clause 3 (see Annex A for more detailed discussion of the theories). Since the theories assume steady-state conditions, we must choose systems in which R_o and P_{ox} (the oxygen consumption and permeation rates, respectively) are relatively constant with ageing time.

This situation often holds in high energy radiation environments. For example, in gamma-initiated oxidations of commercial elastomers, R_o is often relatively constant up to moderate total radiation doses (0,5 MGy to 1 MGy) [7, 15]. In addition, P_{ox} seldom changes by more than 10 % – 20 % for doses of 0,5 MGy [9]. The EPDM material of figure 9, which was aged to 0,32 MGy at 6,65 kGy/h and 70 °C, met these criteria [22, 23]. Since the density changes plotted in figure 9 are predominantly caused by oxidation, the profile results for the two thicknesses (0,302 cm on left, 0,18 cm on right) were fitted with the theory described in clause 3. The best theoretical fits to the experimental data occur for $\beta = 6$, together with $\alpha = 154,5$ (0,302 cm thick sample) and $\alpha = 55$ (0,18 cm thick

théoriques aux données expérimentales se produisent pour $\beta = 6$, ainsi que $\alpha = 154,5$ (échantillon de 0,302 cm d'épaisseur) et $\alpha = 55$ (échantillon de 0,18 cm d'épaisseur). Ces profils calculés sont tracés en courbes pleines sur la figure 9. Noter que c'est un ajustement à deux paramètres puisque les deux valeurs α doivent être liées par le rapport des carrés des épaisseurs de l'échantillon, comme vu à partir de l'équation (1). Il est clair à partir des résultats que la théorie fait un excellent travail de caractérisation de la forme de profil et de leur dépendance à l'égard de L . Les valeurs de α et de β résultant du procédé d'ajustement donnent pour l'échantillon épais:

$$\frac{\alpha}{\beta + 1} = 22,1 \pm 3 \quad (7)$$

Des expériences séparées sur le même matériau d'EPDM ont permis de mesurer une vitesse de consommation d'oxygène (R_o) de $(5,6 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ mole de O_2 /Gy/cm³ et de constater que la vitesse de perméation de l'oxygène à 70 °C était de $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-14}$ mole/(m·Pa·s). Ces résultats couplés à une pression partielle d'oxygène de 17,6 kPa donnent pour l'échantillon de 0,302 cm d'épaisseur au côté gauche de l'équation (3):

$$\frac{R_o L^2}{p P_{ox}} = 22,2 \pm 3 \quad (8)$$

Puisque ce résultat calculé indépendamment est égal au résultat trouvé ci-dessus dans l'équation (7), l'ajustement est quantitativement conforme à la relation théorique donnée par l'équation (3).

Maintenant que nous avons montré une certaine confiance dans la modélisation théorique, il est intéressant d'examiner l'équation (6), expression théorique pour évaluer la distance approximative de pénétration de l'oxydation. Pour l'échantillon d'EPDM vieilli sous rayonnement, l'équation (6) donne un L_c de 1,27 mm. Pour les échantillons de 3,02 mm d'épaisseur (côté gauche de la figure 9), ceci implique «une profondeur de pénétration oxydante» atteignant environ 21 % à partir de chaque surface exposée à l'air; pour l'échantillon de 1,8 mm (côté droit de la figure), une profondeur d'environ 35 % de chaque côté est prédite. Si un échantillon d'épaisseur environ égale à L_c (1,27 mm) avait été vieilli, la théorie complète ($\beta = 6$, $\alpha = 27$) prévoirait que l'oxydation intégrée serait d'environ 90 % du cas d'oxydation homogène. Pour le matériau en Viton[®] des figures 5 à 7, le R_o est approximativement constant et égal à $7,5 \times 10^{-10}$ mole de O_2 /Gy/cm³ sur la gamme entière de dose de 0 à 1,05 MGy et $P_{ox} \cong 5,0 \times 10^{-15}$ mole/(m·Pa·s) [15]. Ceci donne un L_c de 0,55 mm à 5,49 kGy/h, qui correspond à une pénétration prévue de l'oxydation d'environ 17 % sur la figure 5. A 0,9 kGy/h, L_c augmente jusqu'à 1,36 mm ou une pénétration prévue de 40 % pour les données de la figure 6. En comparant les résultats de l'équation (6) avec les profils expérimentaux, il est clair que des relations approximatives telles que l'équation (6) peuvent être très utiles pour évaluer l'épaisseur d'échantillon nécessaire pour éliminer les effets d'oxydation limitée par diffusion, si l'on dispose d'évaluations ou de mesures des vitesses de perméation et de consommation de l'oxygène.

Il est intéressant également de noter que les résultats expérimentaux de profilage pour le matériau en Viton[®] impliquent que «la distance de pénétration oxydante» soit approximativement indépendante de la dose. Puisque R_o s'avère également indépendant de la dose [15], ceci implique que P_{ox} ne doit pas changer nettement avec la dose, résultat conforme avec beaucoup d'autres élastomères vieillis dans des environnements sous rayonnement [9].

sample). These calculated profiles are shown as the solid curves in figure 9. Note that this is a two-parameter fit, since the two values of α must be related by the ratio of the squares of the sample thicknesses, as seen from equation (1). It is clear from the results that the theory does an excellent job of characterizing the profile shapes and their dependence on L . The resulting values of α and β from the fitting procedure yield for the thick sample:

$$\frac{\alpha}{\beta + 1} = 22,1 \pm 3 \quad (7)$$

Separate experiments on the same EPDM material measured the oxygen consumption rate (R_o) as $(5,6 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ moles O_2 /Gy/cm³ and found that oxygen permeation rate at 70 °C was $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-14}$ mol/(m·Pa·s). These results, coupled with an oxygen partial pressure of 17,6 kPa, give the following for the 0,302 cm thick sample on the left-hand side of equation (3):

$$\frac{R_o L^2}{\rho P_{ox}} = 22,2 \pm 3 \quad (8)$$

Since this independently calculated result is equal to the result found above in equation (7), the fit is quantitatively consistent with the theoretical relationship given by equation (3).

Now that we have developed some confidence in the theoretical modelling, it is interesting to test equation (6), the theoretical expression for estimating the approximate oxidative penetration distance. For the radiation-aged EPDM sample, equation (6) gives an L_c of 1,27 mm. For the 3,02 mm thick sample (left side of figure 9), this implies an "oxidative penetration depth" reaching ~21 % of the way in from each air-exposed surface; for the 1,8 mm sample (right plot), a depth of ~35 % from each side is predicted. If a sample of thickness equal to $\sim L_c$ (1,27 mm) were aged, the full theory ($\beta = 6$, $\alpha = 27$) would predict that the integrated oxidation would be ~90 % of a homogeneously oxidized case. For the Viton® material of figures 5 to 7, R_o is approximately constant and equal to $7,5 \times 10^{-10}$ mole O_2 /Gy/cm³ over the entire dose range of 0 to 1,05 MGy and $P_{ox} \cong 5,0 \times 10^{-15}$ mol/(m·Pa·s) [15]. This leads to an L_c of 0,55 mm at 5,49 kGy/h, which corresponds to a predicted ~17 % penetration of the oxidation in figure 5. At 0,9 kGy/h, L_c increases to 1,36 mm or a predicted 40 % penetration for the data of figure 6. Comparing the results from equation (6) with the experimental profiles, it is clear that approximate relationships such as equation (6) can be very useful for estimating the thickness of sample necessary for eliminating diffusion-limited oxidation effects if estimates or measurements of oxygen permeation and consumption rates are available.

It is also interesting to note that the experimental profiling results for the Viton® material imply that the "oxidative penetration distance" is approximately independent of dose. Since R_o is also found to be independent of dose [15], this implies that P_{ox} must not change dramatically with dose, a result consistent with many other elastomers aged in radiation environments [9].

En conclusion, il est instructif d'appliquer l'équation (6) aux stades premiers des résultats de vieillissement thermique pour le matériau en caoutchouc de chloroprène décrit sur la figure 8. A 150 °C, la valeur mesurée de R_o pour le premier jour de vieillissement est de $6,7 \times 10^{-3}$ mole/(m³ · s) [10]. Bien que P_{ox} chute nettement avec la durée du vieillissement, la baisse est mineure le premier jour, ainsi nous pouvons évaluer que à 150 °C, P_{ox} est égal approximativement à $7,7 \times 10^{-14}$ mole/(m·Pa·s) [10]. Ceci mène à une évaluation de L_c de 0,89 mm, qui correspond à une pénétration oxydante d'environ 22 % de chaque côté de l'échantillon, en accord raisonnable avec le résultat expérimental après un jour de vieillissement. En prenant des énergies typiques d'activation de 84 kJoule/mole et 42 kJoule/mole, respectivement pour R_o et P_{ox} , nous évaluons que L_c est égal à environ 2 mm pour les stades premiers du vieillissement thermique à 100 °C. Ceci implique une oxydation homogène au commencement, en accord avec les résultats expérimentaux donnés en figure 8. Ensuite, aux deux températures, l'oxydation limitée par diffusion est due principalement à une diminution significative de P_{ox} provoquée par le durcissement du matériau [10].

7 Technique de la surpression d'oxygène

Une autre approche intéressante à utiliser pour éliminer des effets de l'oxydation limitée par diffusion est la technique de la surpression d'oxygène, qui a été préconisée pour les environnements sous rayonnement par Seguchi et ses collaborateurs [42, 43]. Leur appareillage pour effectuer de telles expériences est montré dans la figure 18 [43]. Il se compose d'un récipient à pression relié à une source d'oxygène avec un régulateur de pression et protégé par des systèmes de sûreté tels que des soupapes de sûreté ou des disques de rupture. Dans les environnements sous rayonnement, les gaz émis par les échantillons réactifs doivent être enlevés du récipient pour des doses totales au-dessus de 0,1 MGy environ; une méthode pour réaliser cela est de prévoir une fuite continue des gaz (oxygène et produits) pendant l'irradiation. En raison de considérations de sûreté, il est recommandé que la pression d'oxygène soit maintenue au-dessous de 1 MPa. La température du récipient à pression est également contrôlée. De même, en raison de considérations de sûreté, il est recommandé que la température des échantillons pendant l'irradiation soit maintenue au-dessous de 50 °C pour les polymères purs et de 70 °C pour les polymères formulés (l'oxydation thermique dans l'oxygène sous pression se produit à de plus basses températures qu'à l'air).

De l'équation (5), il est clair que l'augmentation de la pression p de l'oxygène entourant l'échantillon entraînera une plus grande valeur de L_c et donc une réduction de la limitation par diffusion des effets d'oxydation. Par rapport à un environnement d'air à $p \approx 0,02$ MPa, une expérience de surpression d'oxygène à environ 1 MPa augmentera L_c d'un facteur 7 environ. Comme discuté ci-dessus, la valeur de C_c dans l'équation (5) dépendra de la valeur de β appropriée à l'expérience (voir figure 17). Pour un vieillissement sous rayonnement et environnement d'air, la plupart des résultats (voir par exemple les figures 2, 5, 6, 9, 10, 12 et 13) donnent des valeurs intermédiaires de β (par exemple, de 3 à 100). Puisque β est proportionnel à p (voir équation (2)), des expériences typiques de hautes pressions d'oxygène (0,2 MPa à 1 MPa) augmenteront β par des facteurs de 10 à 50. Ainsi les valeurs de β appropriées aux pressions élevées d'oxygène devraient être dans la gamme de 30 à 5 000, impliquant que C_c dans l'équation (5) soit égal à 9 ± 1 , conformément à la valeur de 8 utilisée par Seguchi et ses collaborateurs dans leurs analyses [8, 42]. Il devrait être noté que quand β est petit ou moyen dans des conditions de vieillissement à l'air, une augmentation de pression d'oxygène peut mener à une augmentation de l'oxydation aux bords de l'échantillon en plus de l'augmentation de la distance de pénétration oxydante dans l'échantillon (voir annexe A). Dans de tels cas, l'augmentation de la pression d'oxygène pour éliminer la limitation des effets d'oxydation du fait de la diffusion aura finalement comme conséquence une oxydation uniforme dans

Finally, it is instructive to apply equation (6) to the early stages of the thermal ageing results for the chloroprene rubber material described in figure 8. At 150 °C, the measured value of R_o for the first day of ageing is $6,7 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ [10]. Although P_{ox} drops dramatically with ageing time, the drop is minor in the first day, so we can estimate that at 150 °C, P_{ox} equals approximately $7,7 \times 10^{-14} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ [10]. This leads to an L_c estimate of 0,89 mm, which corresponds to ~22 % oxidative penetration from each side of the sample, in reasonable agreement with the experimental result after 1 day of ageing. Assuming typical activation-energies of 84 kJoule/mol and 42 kJoule/mol, respectively for R_o and P_{ox} , we estimate that L_c equals ~2 mm for the early stages of thermal ageing at 100 °C. This implies initially homogeneous oxidation, in agreement with the experimental results given in figure 8. Later on, at both temperatures, diffusion-limited oxidation becomes more important, primarily due to a significant decrease in P_{ox} caused by the hardening of the material [10].

7 Oxygen overpressure technique

Another interesting approach that can be used to eliminate diffusion-limited oxidation effects is the so-called oxygen overpressure technique, which was pioneered for radiation environments by Seguchi and co-workers [42, 43]. Their apparatus for carrying out such experiments is shown in figure 18 [43]. It consists of a pressure vessel connected to an oxygen source with a pressure regulator and protected with safety equipment, such as safety valves or rupture discs. In radiation environments, the gases evolved from reacting samples must be removed from the vessel for total doses above approximately 0,1 MGy; one method of accomplishing this is to have a continuous leak of the gases (oxygen and product) during irradiation. Because of safety considerations, they recommend that the oxygen pressure be kept below 1 MPa. The pressure vessel is also temperature controlled. Again, because of safety considerations, they recommend that the temperature of the samples during irradiation be kept below 50 °C for pure polymers and 70 °C for formulated polymers (thermal oxidation in pressurized oxygen occurs at lower temperatures than it does in air).

From equation (5), it is clear that increasing the oxygen pressure p , surrounding the sample will result in larger values of L_c , and therefore reductions in diffusion-limited oxidation effects. Since $p \sim 0,02 \text{ MPa}$ for air environments, an oxygen overpressure experiment at ~1 MPa will increase L_c by a factor of ~7 times. As discussed above, the value of C_c in equation (5) will depend on the value of β appropriate to the experiment (see figure 17). For radiation ageing under air environments, most evidence (see for example figures 2, 5, 6, 9, 10, 12 and 13) indicates intermediate values of β (e.g. from 3 to 100). Since β is proportional to p (see equation (2)), typical high-pressure oxygen experiments (0,2 MPa to 1 MPa) will increase β by factors of 10 to 50. Thus the β values appropriate at high oxygen pressures should be in the range of 30 to 5 000, implying that C_c in equation (5) would be equal to 9 ± 1 , consistent with the value of 8 used by Seguchi and co-workers in their analyses [8, 42]. It should be noted that when β is small to intermediate under air-ageing conditions, raising the oxygen pressure can lead to increases in oxidation at the sample edges, in addition to increasing the oxidative penetration distance into the sample (see annex A). In such instances, increasing the oxygen pressure to eliminate diffusion-limited oxidation effects will eventually result in uniform oxidation throughout the sample, but at a level higher than would occur under air-ageing conditions. Only when evidence exists that the edge oxidation or equivalently the G-factor for oxygen consumption (in radiation environments) is insensitive to oxygen

tout l'échantillon, mais à un plus haut niveau que celui se produisant dans des conditions de vieillissement à l'air. Quand l'expérience prouve que l'oxydation des bords ou, d'une manière équivalente, le facteur G de consommation d'oxygène (dans un environnement sous rayonnement) sont peu sensibles à la pression d'oxygène (par ex. pour 0,02 MPa et plus), et dans ce cas seulement, la technique de la surpression peut être rigoureusement utilisée pour éliminer les effets de diffusion. Seguchi et ses collaborateurs [38] ont abordé cette question et ont confirmé que les valeurs de G pour la consommation d'oxygène sont constantes pour un certain nombre de matériaux non stabilisés sur un éventail large de pressions d'oxygène. Ceci implique que les valeurs de β pour ces matériaux dans l'air sont relativement grandes (par exemple, plus grandes que 10).

Pour les matériaux vieillis sous rayonnement où les effets chimiques du débit de dose sont sans importance (par exemple, en l'absence d'effets de diffusion, la dégradation dépend seulement de la dose, pas du débit de dose), la technique de surpression d'oxygène peut être utilisée pour éliminer les effets de diffusion aux débits de dose élevés et donc permettre de faire des prévisions pour des débits de dose plus faibles. La figure 19 montre, par exemple, des données d'allongement et de résistance en traction pour un matériau EPR d'isolation de câble qui a été vieilli dans l'air à un débit de dose élevé et à un débit de dose faible, et dans l'oxygène sous pression à un débit de dose élevé. On élimine l'effet du débit de dose observé dans les conditions de vieillissement à l'air, provoqué par la présence d'une oxydation limitée par diffusion à débit de dose élevé, en effectuant une expérience à débit de dose élevé dans de l'oxygène sous pression.

8 Résumé

Etant donné les exemples montrés dans ce document, il devrait être clair qu'on observe généralement des effets d'oxydation limitée par diffusion pour les polymères vieillis à l'air dans divers environnements comprenant la température, le rayonnement de haute énergie et l'ultra-violet. Puisque ces effets peuvent compliquer les tentatives de compréhension des mécanismes de la dégradation oxydante et les tentatives d'extrapolation des expositions de vieillissement accéléré à court terme aux conditions de vieillissement à long terme, ils doivent être contrôlés et compris ou éliminés/réduits au minimum. Les progrès récents dans le développement des techniques expérimentales de profilage et dans la modélisation théorique de la forme de profil rendent maintenant ces objectifs possibles. Un certain nombre de techniques expérimentales de profilage les plus utiles sont brièvement décrites dans ce document; celles-ci peuvent être très utiles pour déterminer l'importance des effets de diffusion et contrôler leur dépendance à l'égard des conditions expérimentales du vieillissement. Des modèles théoriques simplifiés sont décrits et les prévisions des modèles sont comparées aux résultats expérimentaux. Les résultats de telles comparaisons confirment la validité des simulations théoriques. Une telle confiance implique que des expressions simples telles que l'équation (6) puissent être utilisées pour évaluer, avant que les expériences de vieillissement ne soient commencées, la combinaison critique de l'épaisseur de l'échantillon et du niveau d'accélération de la contrainte nécessaire pour éliminer les effets de diffusion. Ceci aidera à éliminer des expositions expérimentales inutiles et difficiles à interpréter. La confirmation que les effets de diffusion sont sans importance peut être alors obtenue en utilisant diverses techniques expérimentales de profilage.

pressure (e.g. for 0,02 MPa and higher) can the overpressure technique be rigorously used to eliminate diffusion effects. Seguchi and co-workers [38] addressed this issue and confirmed that G-values for oxygen consumption are constant for a number of unstabilized materials over a wide range of oxygen pressures. This implies that the β values for these materials in air are relatively large (e.g. greater than 10).

For radiation-aged materials where chemical dose-rate effects are unimportant (e.g. in the absence of diffusion effects, degradation depends only on the dose, not the dose rate), the oxygen overpressure technique can be used to eliminate diffusion effects at high dose rates and therefore allow lower dose-rate predictions to be made. Figure 19 shows, for example, elongation and tensile strength data for an EPR cable insulation material which was aged at high and low dose rates in air and at a high dose rate in pressurized oxygen. The dose-rate effect observed under the air ageing conditions, caused by the presence of diffusion-limited oxidation at the high dose rate, is eliminated by conducting a high dose-rate experiment in pressurized oxygen.

8 Summary

It should be clear, given the examples shown in this document, that diffusion-limited oxidation effects are commonly observed for polymers aged in air in various environments including thermal, high-energy radiation and ultraviolet. Since these effects can complicate both attempts to understand the oxidative degradation mechanisms and attempts at extrapolating short-term accelerated ageing exposures to long-term ageing conditions, they must be monitored and understood or eliminated/minimized. Recent advances in the development of experimental profiling techniques and in theoretical modelling of the profile shapes now make these goals attainable. A number of the most useful experimental profiling techniques are briefly described in this document; these can be very useful for determining the importance of diffusion effects and monitoring their dependence on experimental ageing conditions. Simplified theoretical models are outlined and the predictions from the models are compared to experiment data. The results of such comparisons lend confidence in the theoretical simulations. Such confidence implies that simple expressions such as equation (6) can be used to estimate, before ageing experiments are begun, the critical combination of sample thickness and accelerating stress level necessary for eliminating diffusion effects. This will help eliminate extraneous and difficult to interpret experimental exposures. Confirmation that diffusion effects are unimportant can then be accomplished using various experimental profiling techniques.

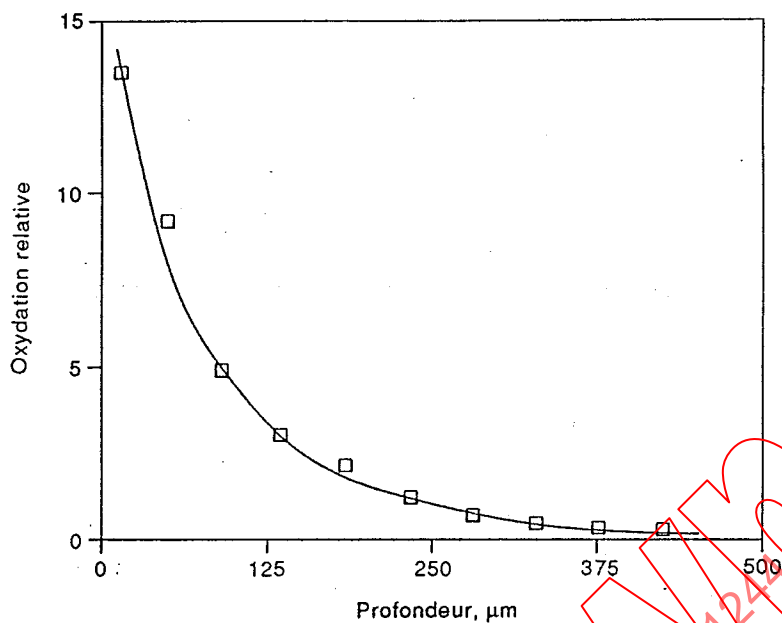
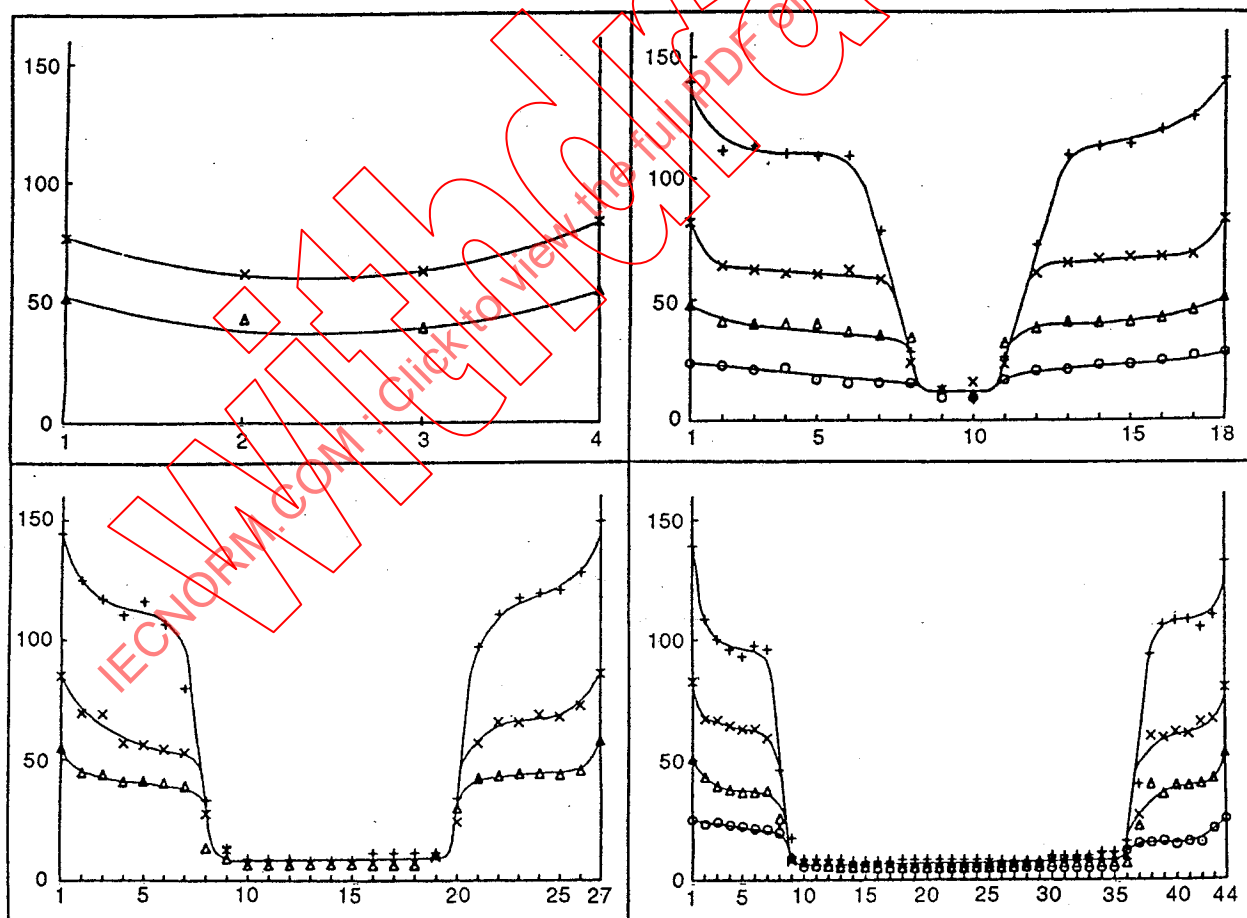


Figure 1 – Oxydation relative déterminée à partir de l'absorbance carbonyle en fonction de la profondeur à partir de la surface exposée à l'air d'un matériau polyoléfinique après vieillissement pendant 6 jours à 100 °C (tiré de [18])



CEI 1090/93

Figure 2 – Distribution en profondeur des groupes carbonyles dans des échantillons multicouches irradiés (0,69 Gy/s), composés de 4, 18, 27 et 44 films de 22 µm d'épaisseur:

○ 0,14; △ 0,30; × 0,45 et + 0,60 MGy (tiré de [19])

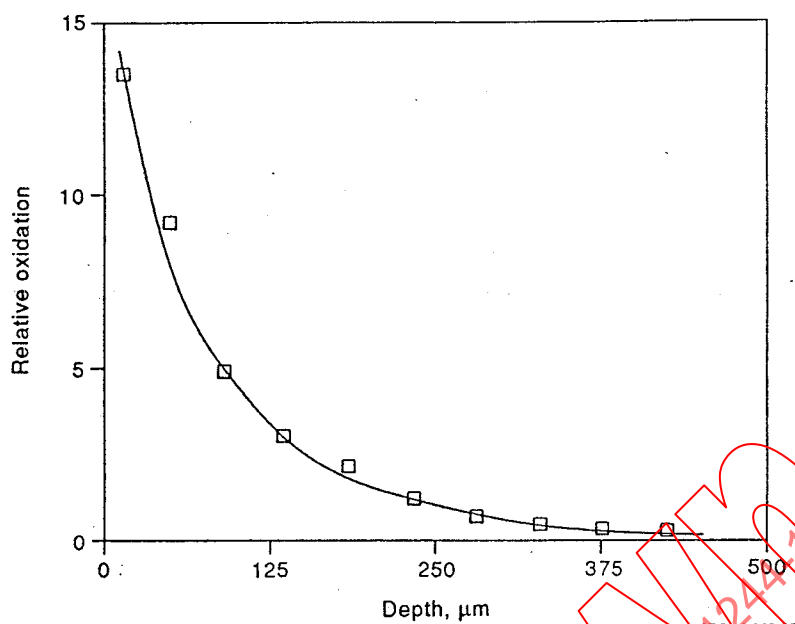
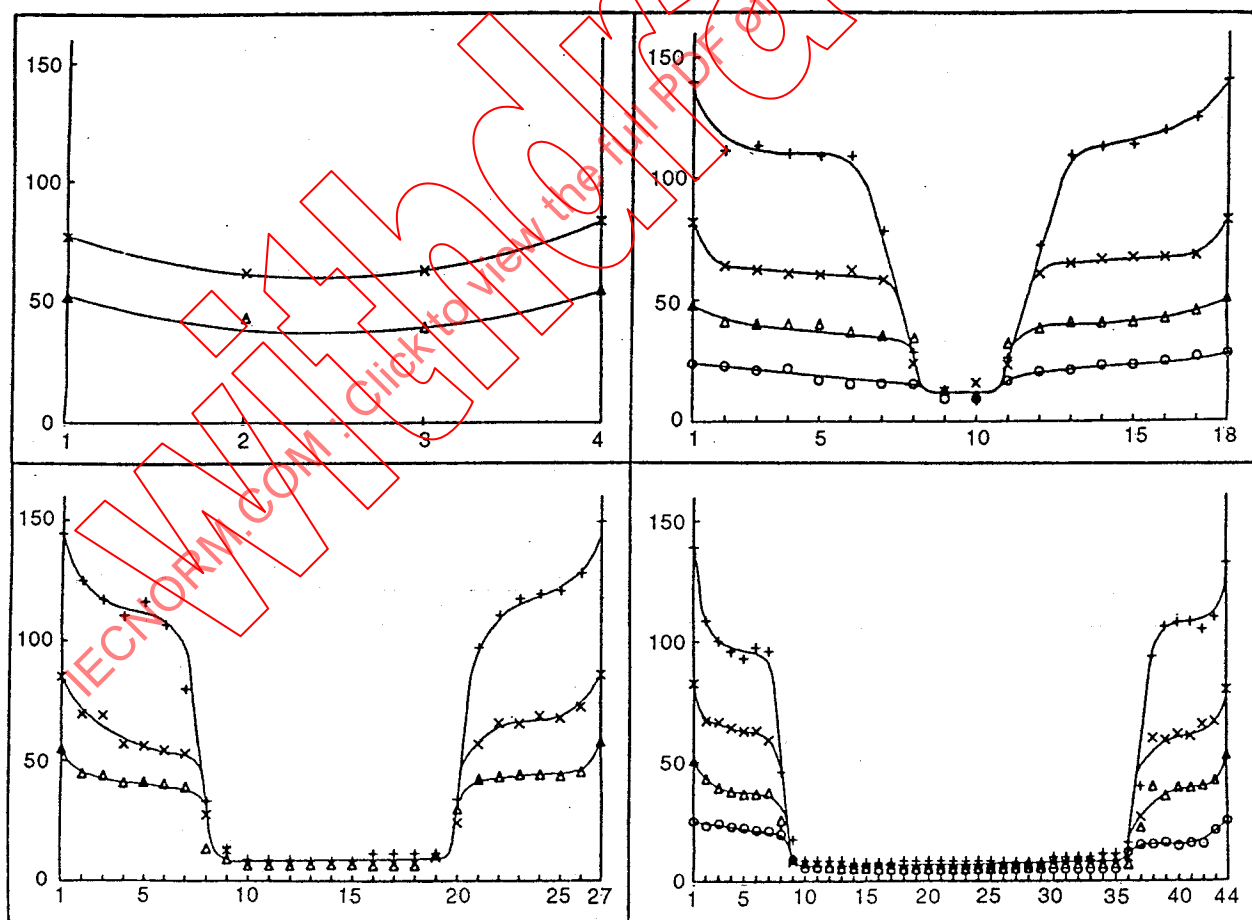


Figure 1 – Relative oxidation as determined from the carbonyl absorbance versus depth away from air-exposed surface of polyolefin material after ageing for 6 days at 100 °C (from [18])



IEC 1090/93

Figure 2 – Depth distribution of carbonyl groups in irradiated (0,69 Gy/s) multilayer samples composed of 4, 18, 27 and 44 films of 22 μm thickness:

○ 0,14; Δ 0,30; $\times$ 0,45 and + 0,60 MGy (from [19])

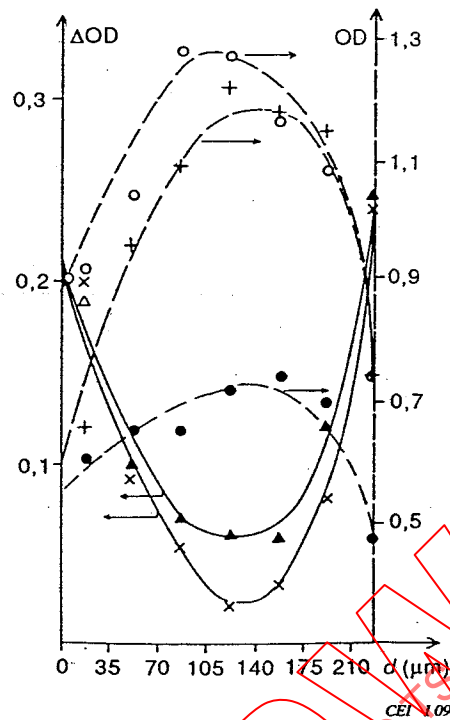


Figure 3 – Détermination par microspectrophotométrie FTIR de photoproduits et de profils de doubles liaisons résiduelles dans un film de SBR photo-oxydé pendant 100 h:

- ▲ carbonyle à 1717 cm^{-1}
- × hydroxyle à 3440 cm^{-1}
- 1,4-cis à 700 cm^{-1}
- + 1,4-trans à 962 cm^{-1}
- 1,2 à 910 cm^{-1}
- d représente la largeur de la tranche (Tiré de [21])

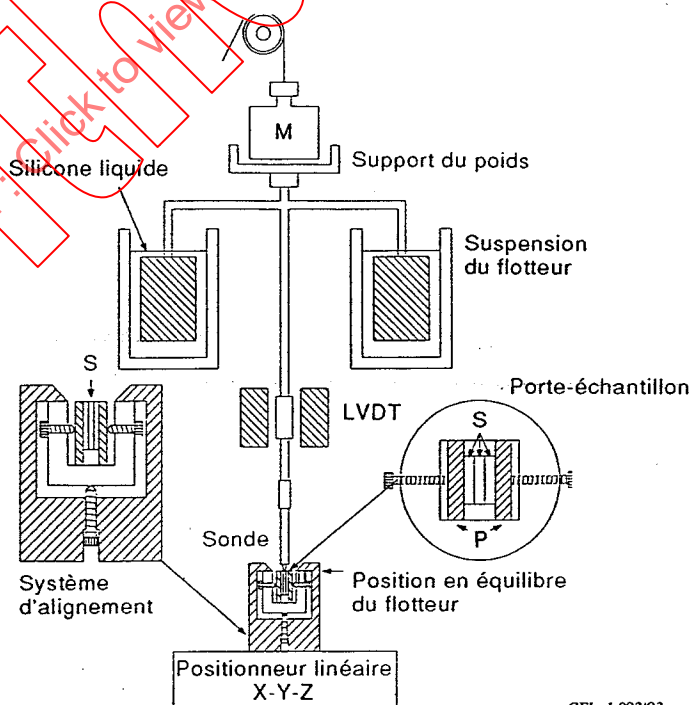
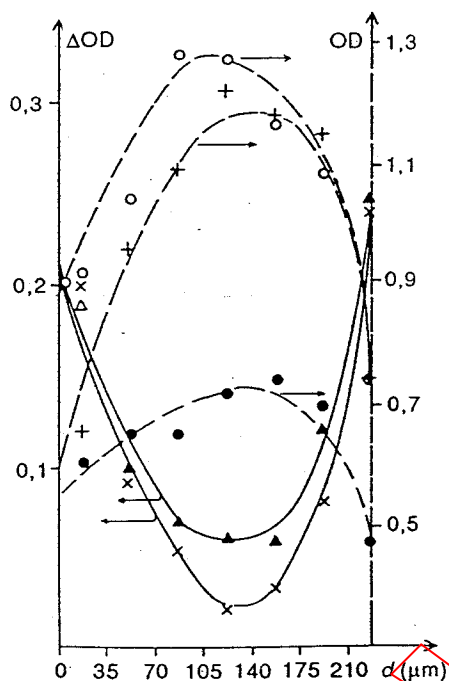


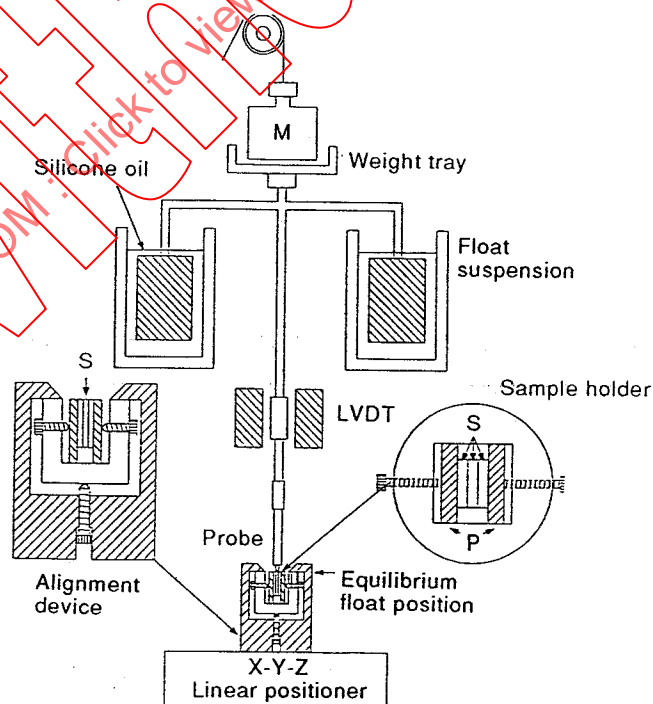
Figure 4 – Diagramme schématique de l'appareillage de profilage de module. La vue détaillée du sommet du porte-échantillon montre trois échantillons désignés par un S entre les plateaux de métal P. Le détail à gauche montre une vue latérale du porte-échantillon maintenu dans le système d'alignement (tiré de [14, 15])



IEC 1091/93

Figure 3 – Micro-FTIR spectrophotometric determination of photoproduct and of residual double-bond profiles in a SBR film photooxidized for 100 h:

- ▲ carbonyl at 1717 cm^{-1}
 - × hydroxyl at 3440 cm^{-1}
 - 1,4-*cis* at 700 cm^{-1}
 - + 1,4-*trans* at 962 cm^{-1}
 - 1,2 at 910 cm^{-1}
 - α represents the width of the slice
- (From [21])



IEC 1092/93

Figure 4 – Schematic diagram of modulus profiling apparatus. The detailed top view of the sample-holder shows three samples labelled with an S held between metal plates P. The detail to the left shows a side view of the sample holder held in the alignment device (from [14, 15])

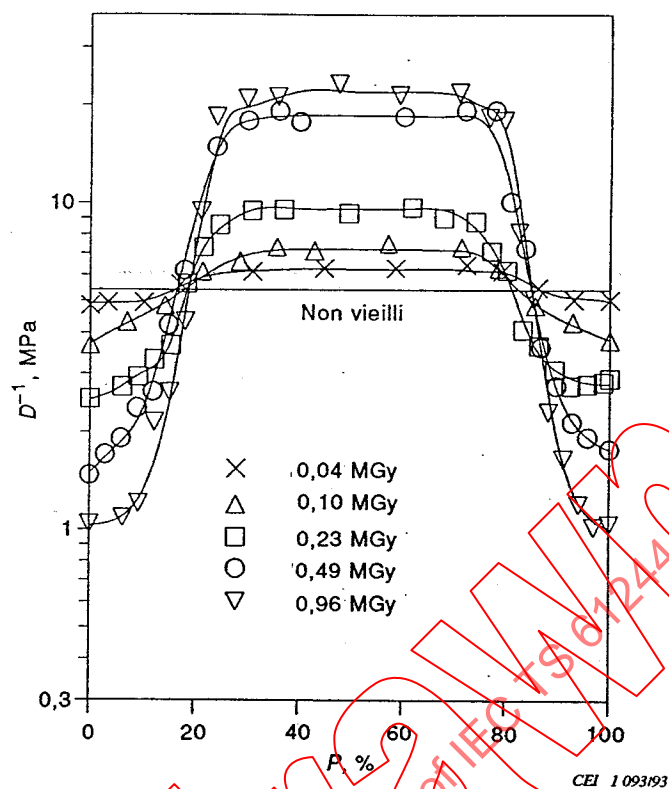


Figure 5 – Profils de module d'échantillons de Viton® de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 5,49 kGy/h et à 70 °C pour chacune des doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])

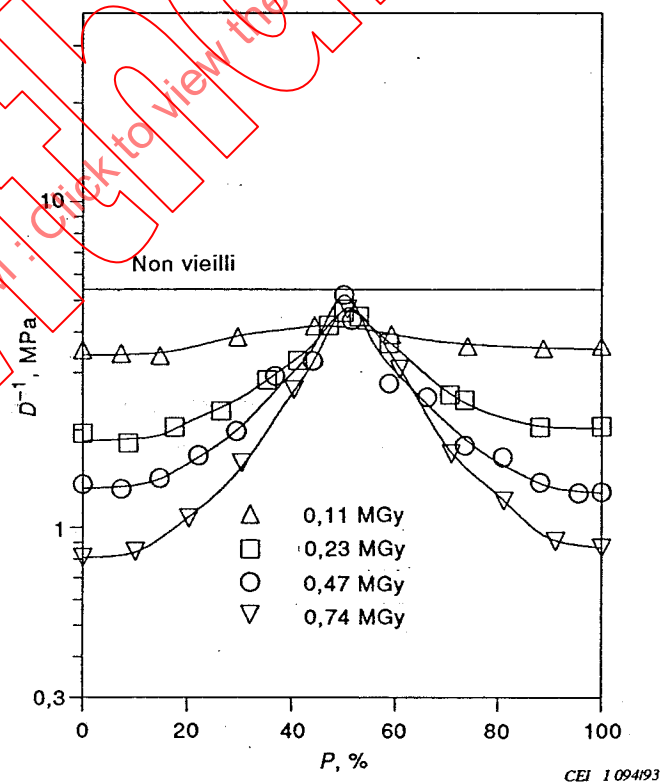


Figure 6 – Profils de module d'échantillons de Viton® de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 0,90 kGy/h et à 70 °C pour chacune des doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])

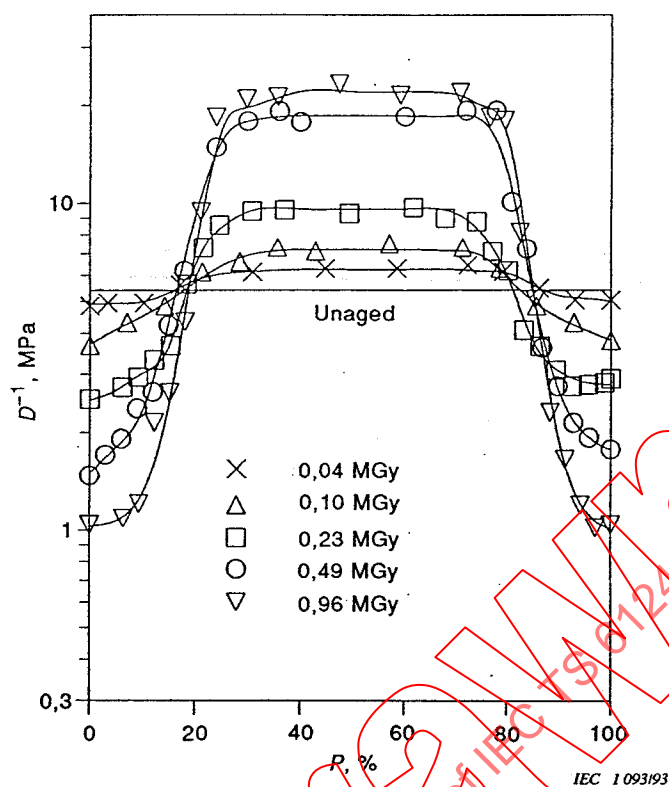


Figure 5 – Modulus profiles of 1,68-mm thick Viton[®] samples after air ageing at 5,49 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])

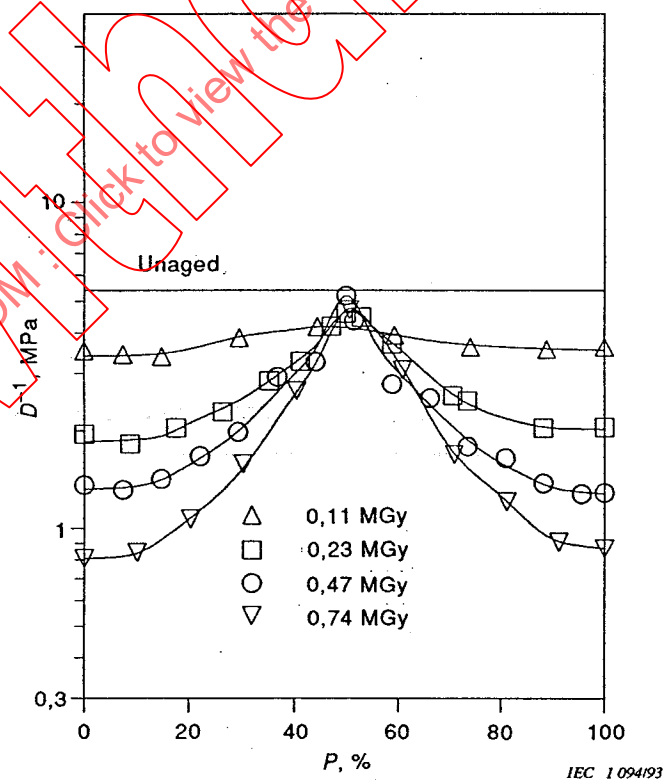


Figure 6 – Modulus profiles of 1,68-mm thick Viton[®] samples after air ageing at 0,90 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])

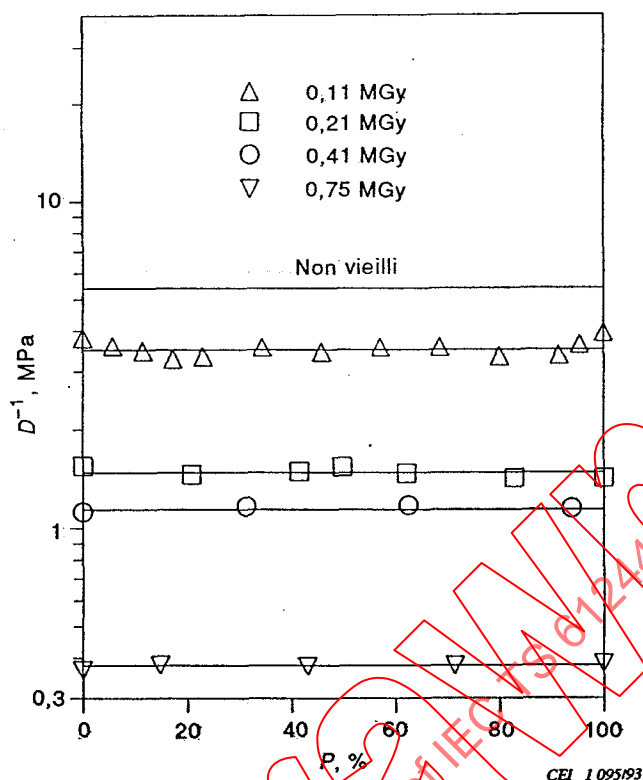


Figure 7 – Profils de module d'échantillons de Viton[®] de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 0,14 kGy/h et à 70 °C selon les doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])

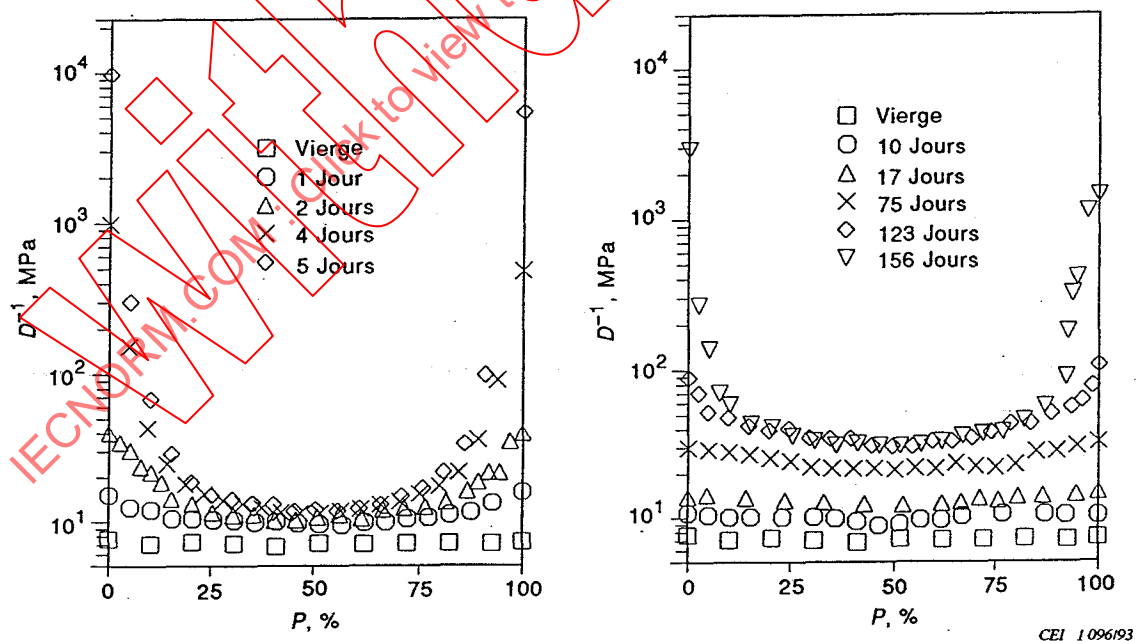


Figure 8 – Profils de module d'échantillons de caoutchouc de chloroprène de 1,9 mm d'épaisseur après exposition à des températures élevées en présence d'air à 150 °C, courbe de gauche, et à 100 °C, courbe de droite (tiré de [10])

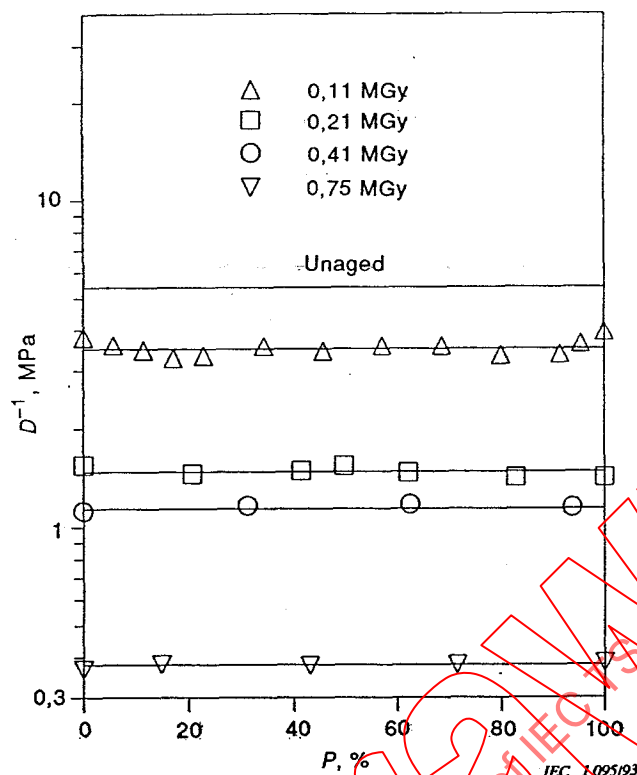


Figure 7 – Modulus profiles of 1,68-mm thick Viton® samples after air ageing at 0,14 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])

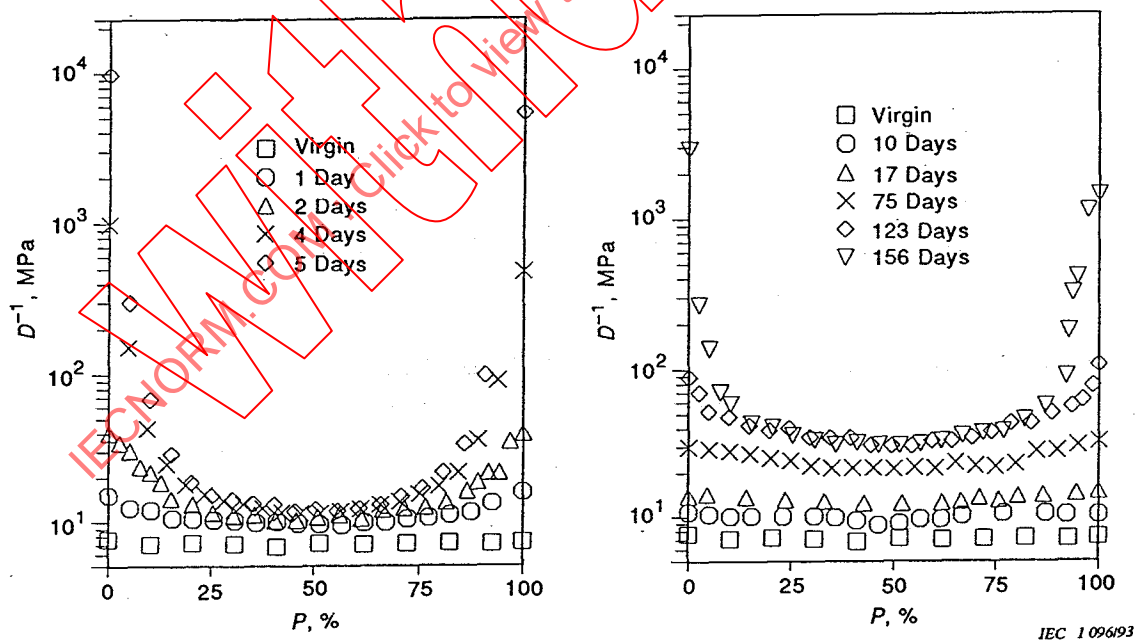


Figure 8 – Modulus profiles of 1,9-mm thick chloroprene rubber samples following elevated temperature exposures in the presence of air at 150 °C, left plot, and 100 °C, right plot (from [10])

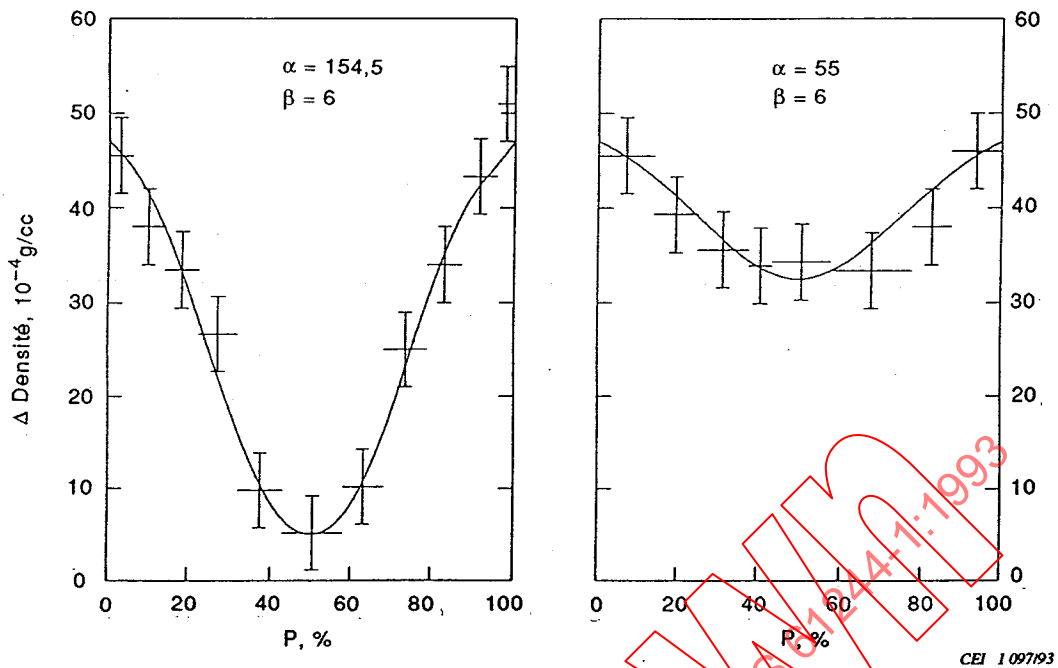


Figure 9 – Profils de densité expérimentaux (croix) pour des feuilles d'EPDM de 0,302 cm (à gauche) et de 0,18 cm (à droite) d'épaisseur après vieillissement à 6,65 kGy/h et à 70 °C dans l'air. Les courbes donnent l'ajustement théorique aux résultats expérimentaux (tiré de [22, 23])

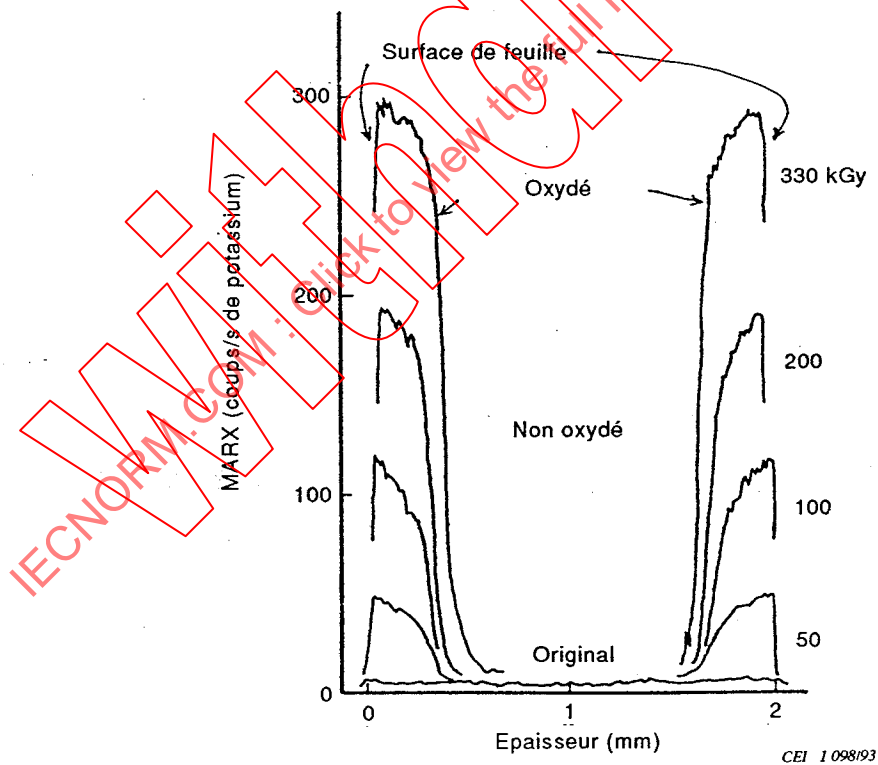


Figure 10 – Effet de la dose totale de rayonnement sur le profil MARX de feuilles d'EPDM de 2 mm d'épaisseur irradiées à 1 kGy/h dans l'air (tiré de [24])

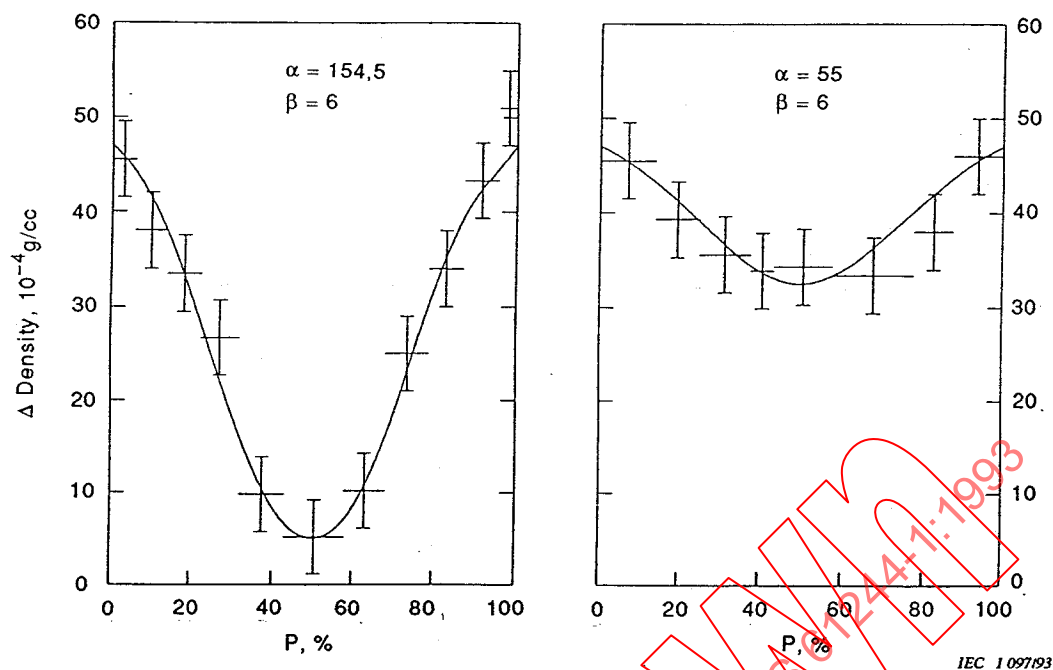


Figure 9 – Experimental density profiles (crosses) for 0,302 cm (left) and 0,18 cm (right) thick EPDM sheets after ageing at 6,65 kGy/h and 70 °C in air. The curves give theoretical fits to the experimental results (from [22, 23])

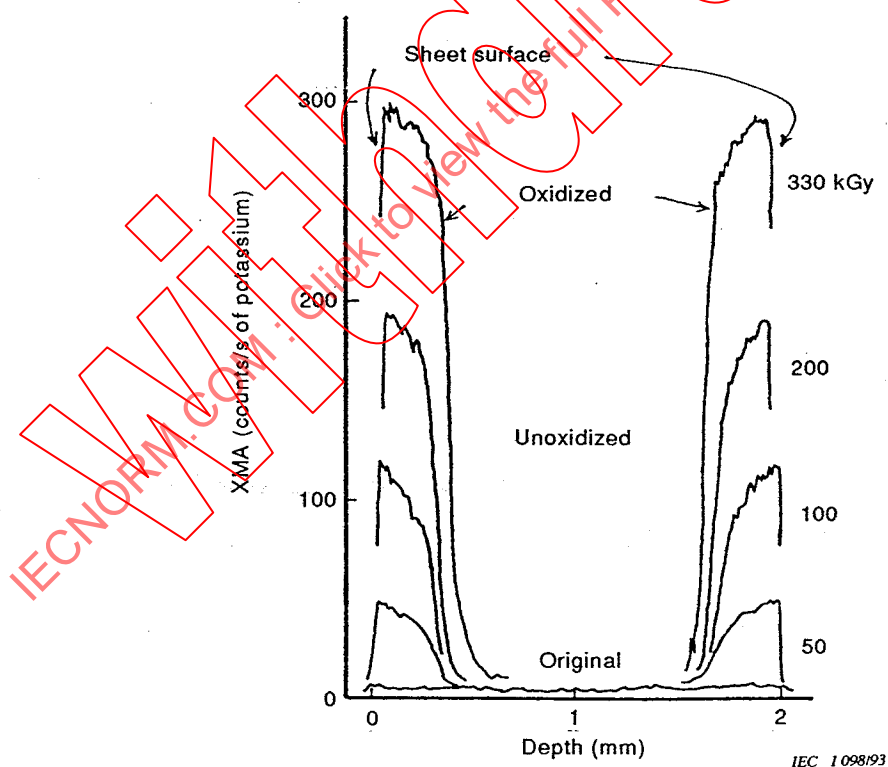


Figure 10 – Effect of total radiation dose on XMA profile for 2-mm thick EPDM sheet irradiated at 1 kGy/h in air (from [24])

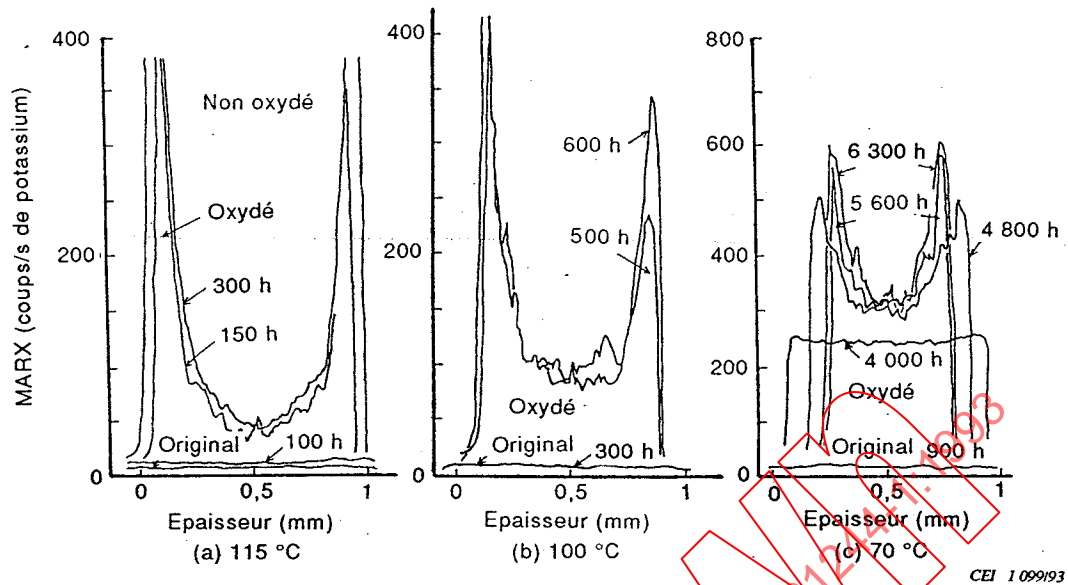


Figure 11 – Profils MARX de feuilles d'EPDM de 1 mm d'épaisseur après vieillissement thermique dans l'air (tiré de [24])

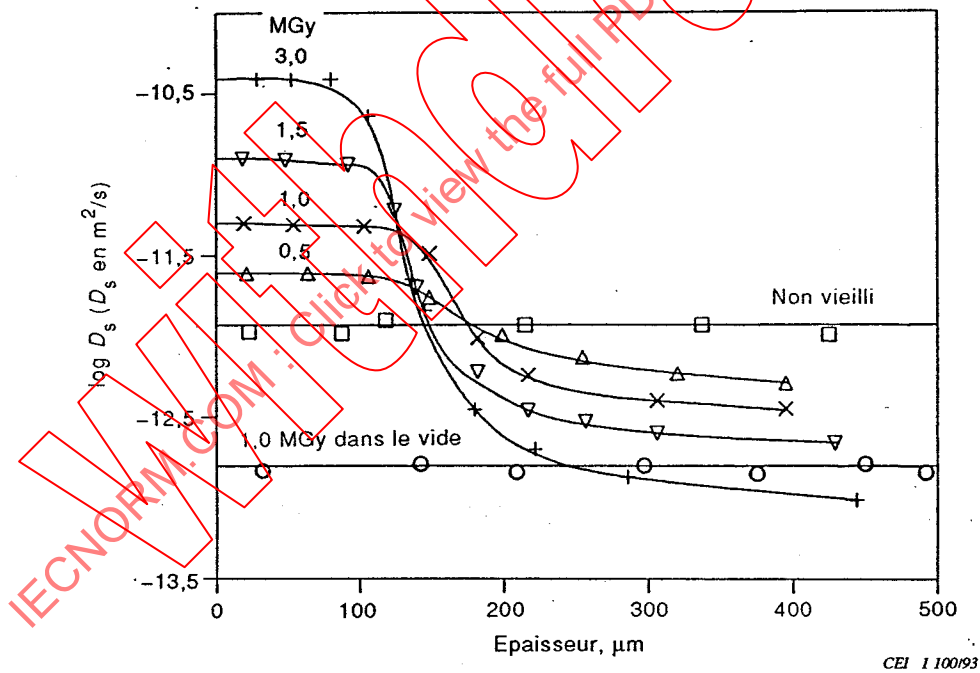


Figure 12 – Coefficients d'autodiffusion RMN en fonction de la distance à partir de la surface de l'échantillon pour des échantillons de polyéthylène basse densité après irradiation gamma dans l'air ou le vide à 0,6 Gy/s pour les doses totales indiquées (tiré de [26])

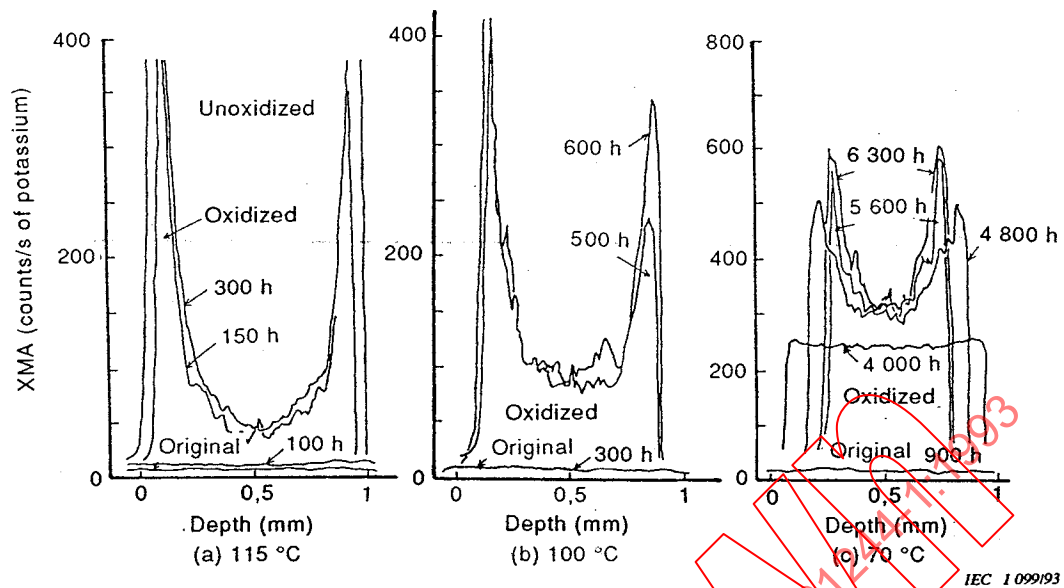


Figure 11 – XMA profiles of 1-mm thick EPDM sheets after thermal ageing in air (from [24])

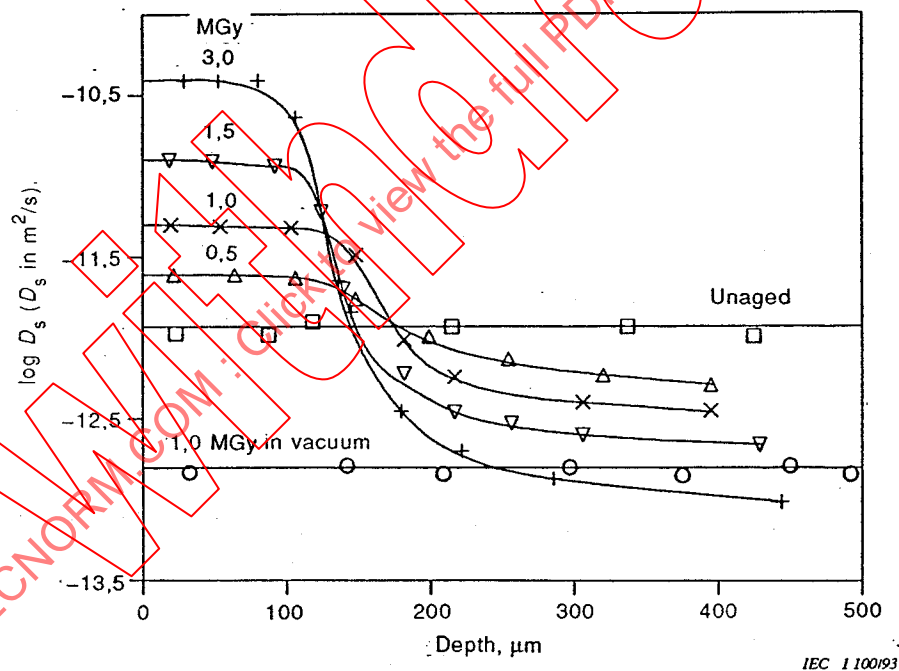


Figure 12 – NMR self-diffusion coefficients versus distance away from sample surface for low-density polyethylene samples after gamma-irradiation in air or vacuum at 0,6 Gy/sec for the indicated total doses (from [26])

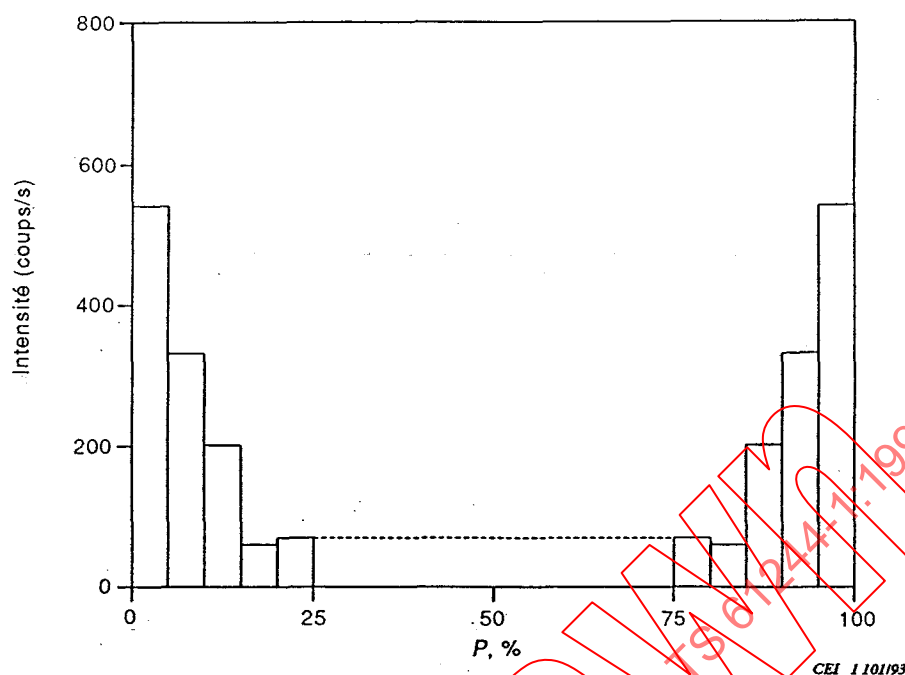


Figure 13 – Profil de chimiluminescence pour un matériau de propylène après irradiation gamma dans l'air de 0,05 MGy à 2 kGy/h (tiré de [30])

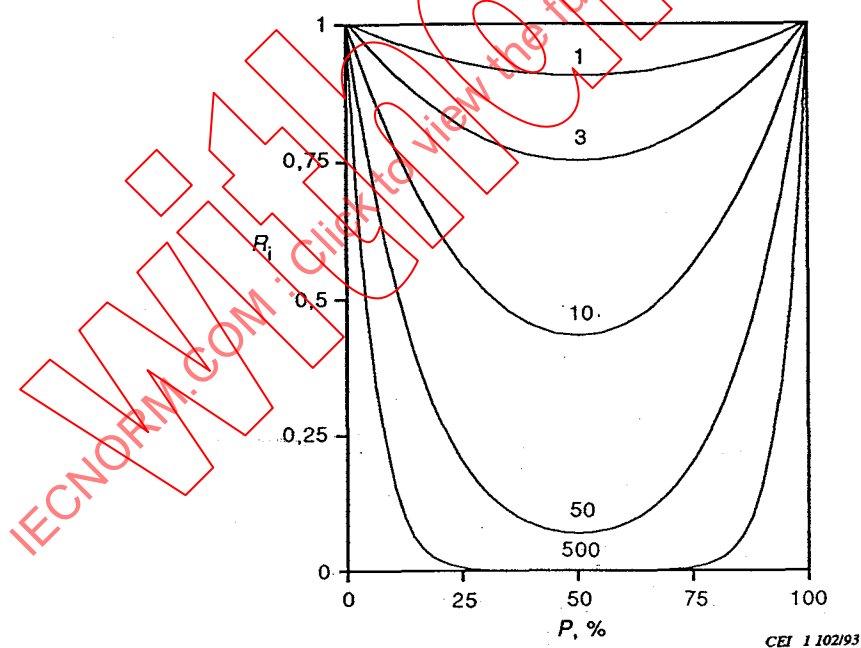


Figure 14 – Profils théoriques d'oxydation pour diverses valeurs de α (indiquées sur la figure) avec $\beta = 0,1$. P représente le pourcentage de la distance entre une surface exposée à l'oxygène de la plaque de matériau et la surface opposée exposée à l'oxygène (tiré de [7, 23])

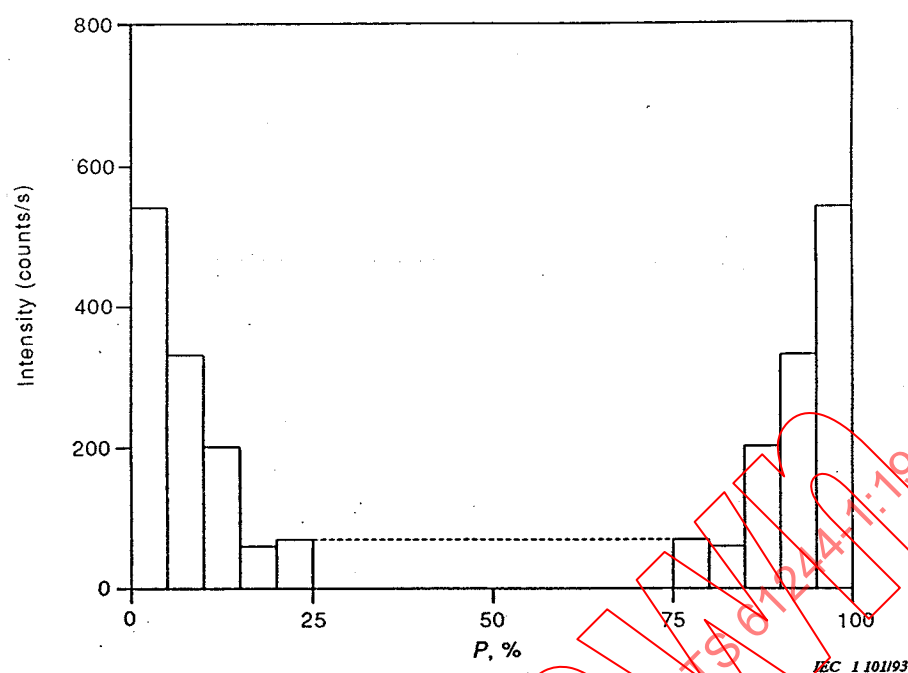


Figure 13 – Chemiluminescence profile for a polypropylene material after gamma-irradiation in air to 0,05 MGy at 2 kGy/h (data from [30])

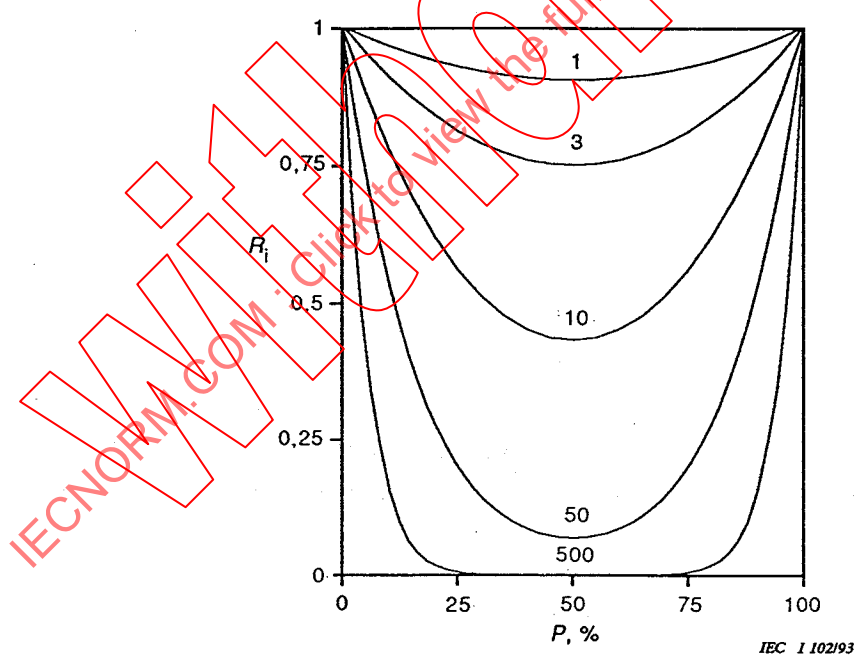


Figure 14 – Theoretical oxidation profiles for various values of α (indicated in figure) with $\beta = 0,1$. P represents the percentage of the distance from one oxygen-exposed surface of the slab of material to the opposite oxygen-exposed surface (from [7, 23])

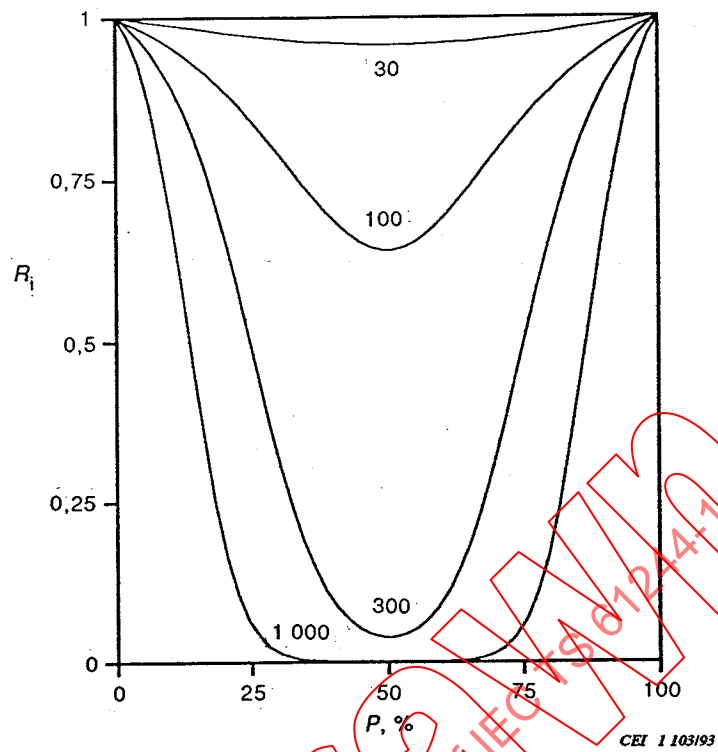


Figure 15 – Identique à la figure 14, excepté que $\beta = 10$

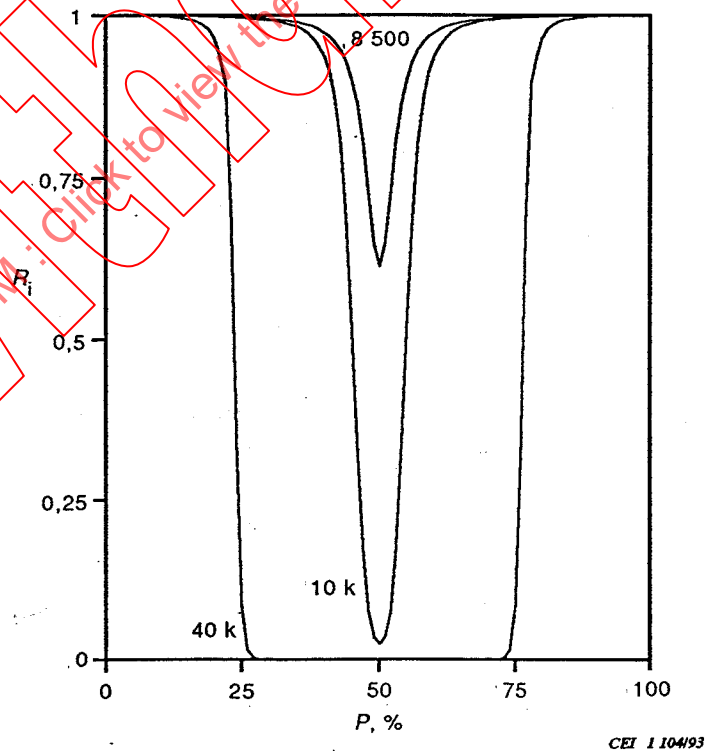


Figure 16 – Identique à la figure 14, excepté que $\beta = 1\,000$

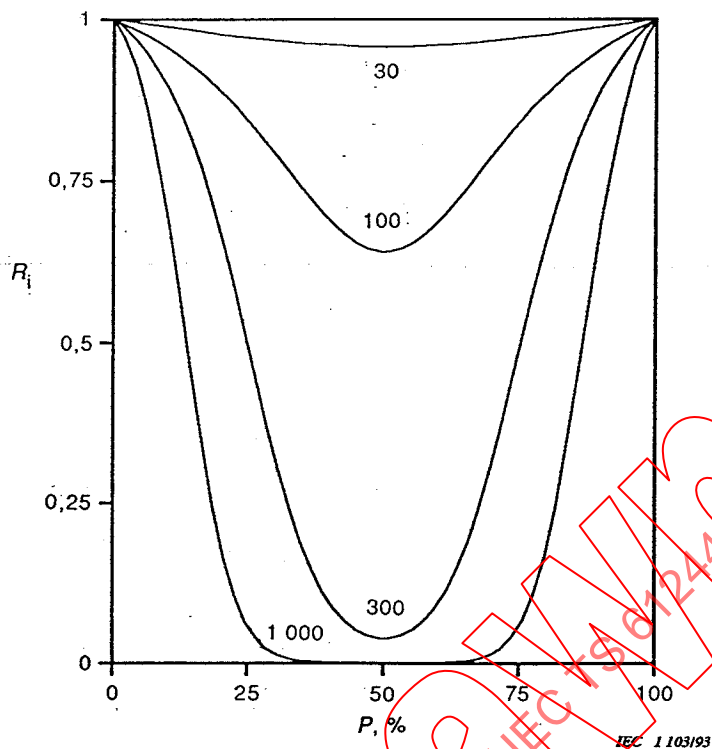


Figure 15 – Identical to figure 14, except that $\beta = 10$

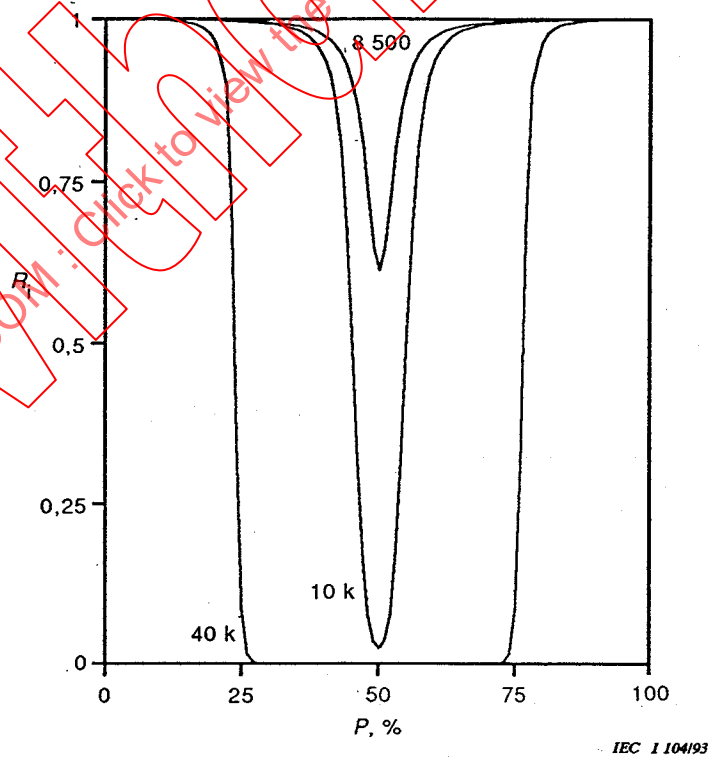


Figure 16 – Identical to figure 14, except that $\beta = 1\,000$

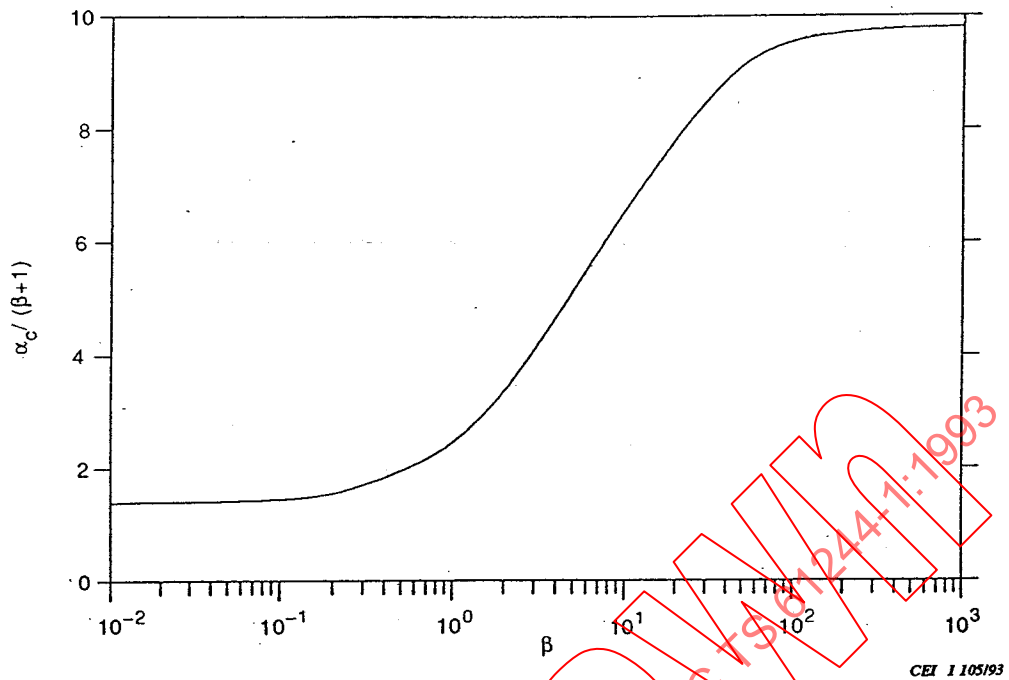


Figure 17 – Courbe de $\alpha_c/(\beta+1)$ en fonction de β , où α_c signifie la valeur d'une oxydation intégrée correspondant à 90 % (tiré de [7, 23])

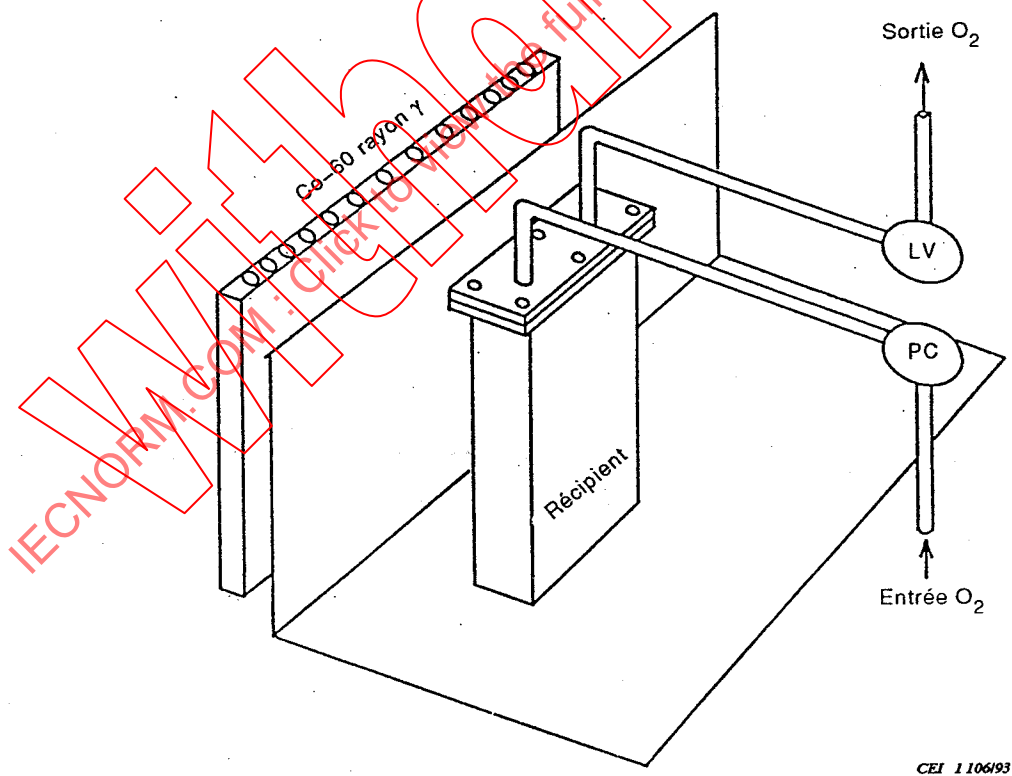


Figure 18 – Appareillage utilisé pour une irradiation sous oxygène sous pression. PC est un régulateur de pression, LV est une soupape de fuite (tiré de [43])

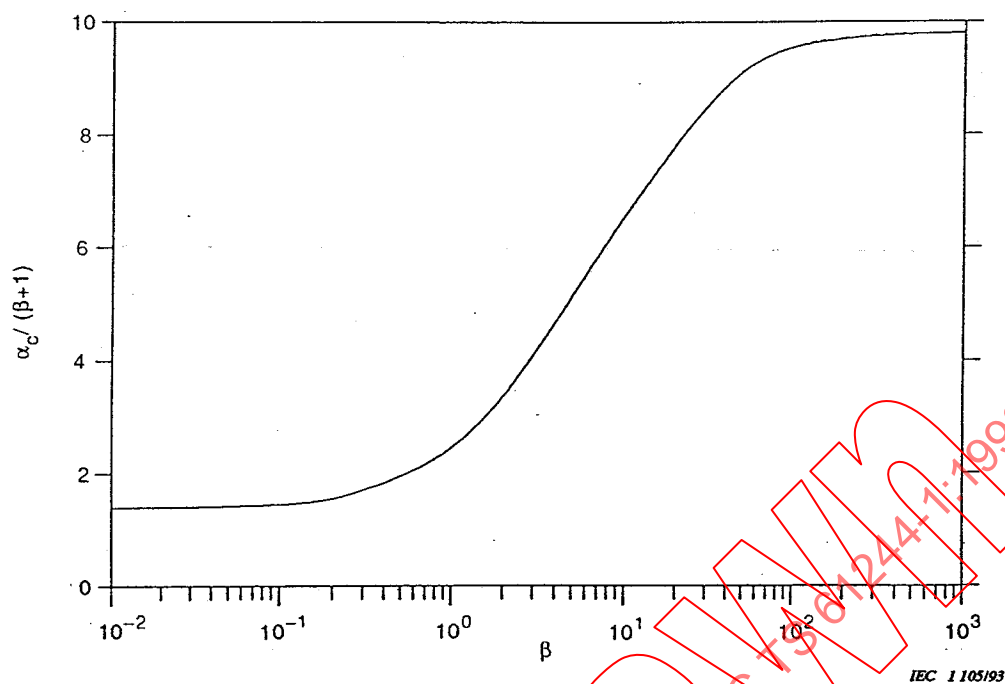


Figure 17 – Plot of $\alpha_c/(\beta + 1)$ versus β , where α_c denotes the value of integrated oxidation corresponding to 90 % (from [7, 23])

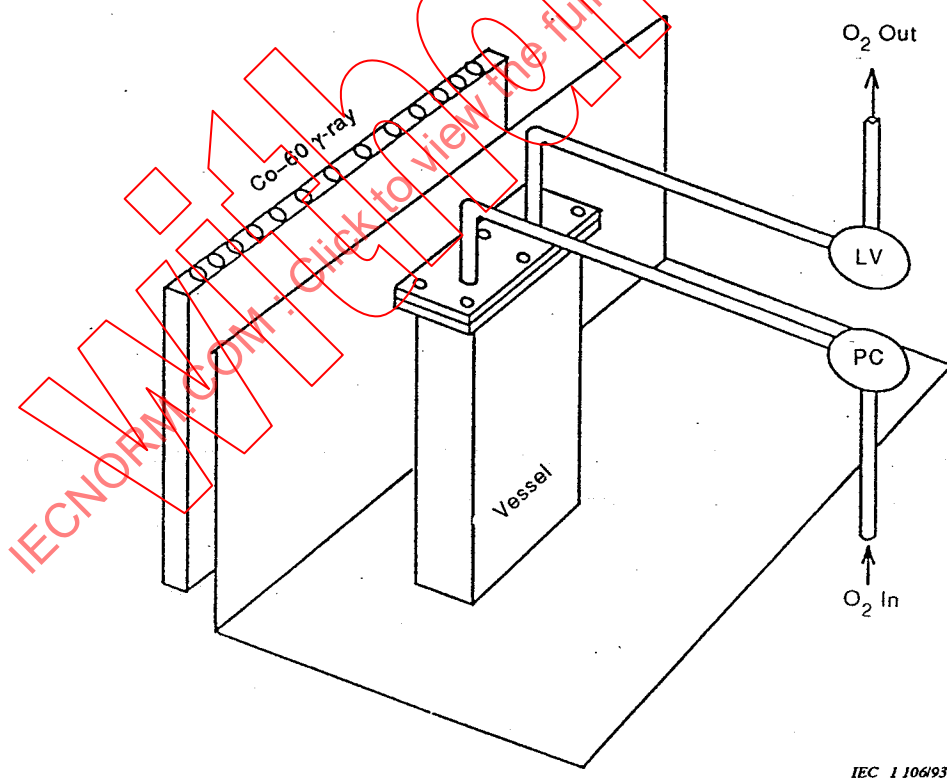
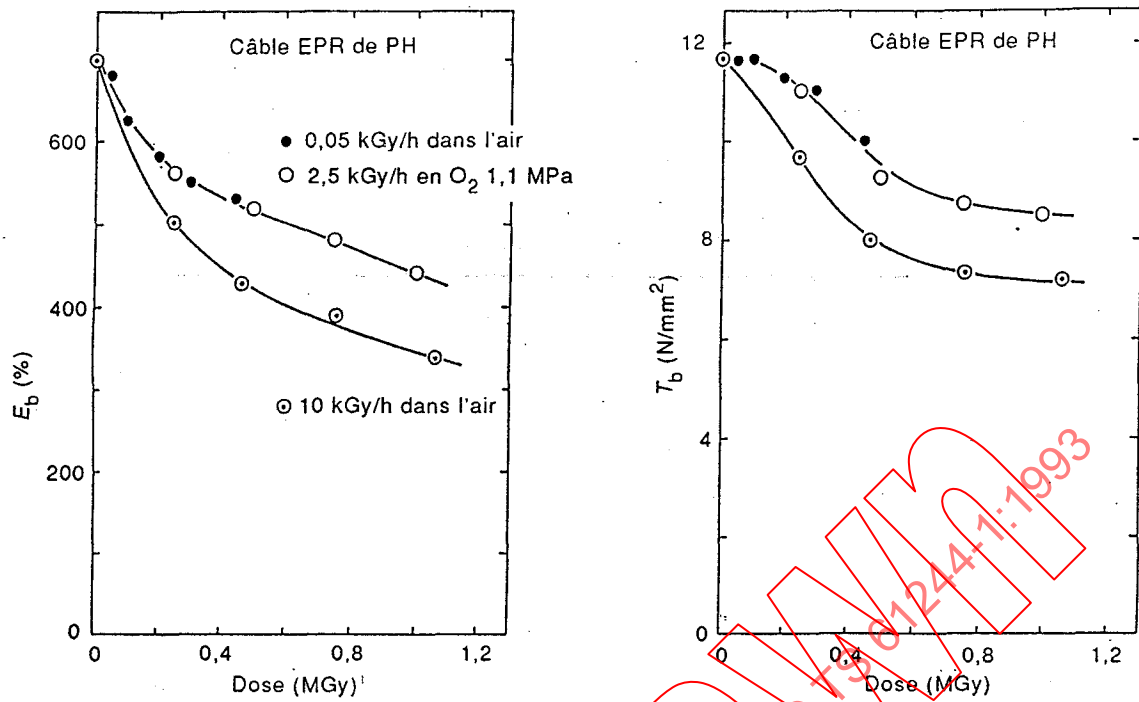


Figure 18 – Apparatus used for irradiation under pressurized oxygen conditions.
PC is a pressure regulator, LV is a leak valve (from [43])



CEI 1 107193

Figure 19 – Résultats d'allongement en traction (à gauche) et de rigidité en traction (à droite) pour un matériau d'EPR vieilli au débit de dose élevé et au débit de dose faible indiqués dans l'air et à débit de dose élevé dans l'appareillage à oxygène sous pression de la figure 18

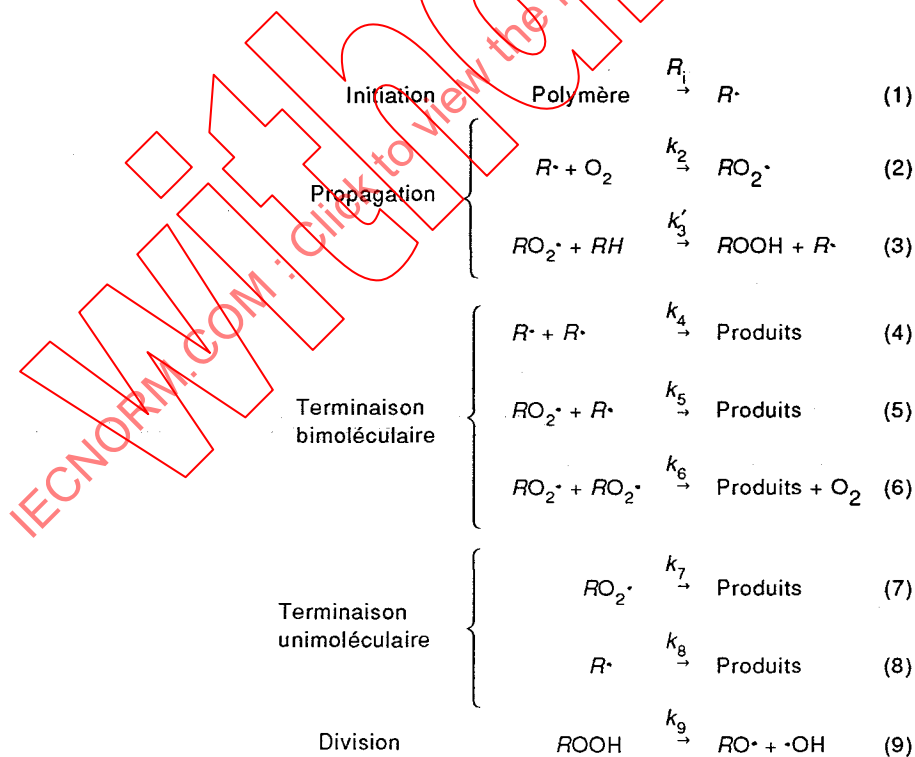


Figure 20 – Schéma cinétique simplifié utilisé pour représenter l'oxydation des polymères (tiré de [44, 45])