

TECHNICAL SPECIFICATION

SPECIFICATION TECHNIQUE



**Determination of long-term radiation ageing in polymers –
Part 1: Techniques for monitoring diffusion-limited oxidation**

**Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les
polymères –
Partie 1: Techniques pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion**

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TS 61244-1:2014



THIS PUBLICATION IS COPYRIGHT PROTECTED

Copyright © 2014 IEC, Geneva, Switzerland

All rights reserved. Unless otherwise specified, 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 either IEC or IEC's member National Committee in the country of the requester. If you have any questions about IEC copyright or have an enquiry about obtaining additional rights to this publication, please contact the address below or your local IEC member National Committee for further information.

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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'IEC ou du Comité national de l'IEC du pays du demandeur. Si vous avez des questions sur le copyright de l'IEC ou si vous désirez obtenir des droits supplémentaires sur cette publication, utilisez les coordonnées ci-après ou contactez le Comité national de l'IEC de votre pays de résidence.

IEC Central Office
3, rue de Varembe
CH-1211 Geneva 20
Switzerland

Tel.: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
info@iec.ch
www.iec.ch

About the IEC

The International Electrotechnical Commission (IEC) is the leading global organization that prepares and publishes International Standards for all electrical, electronic and related technologies.

About IEC publications

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC. Please make sure that you have the latest edition, a corrigenda or an amendment might have been published.

IEC Catalogue - webstore.iec.ch/catalogue

The stand-alone application for consulting the entire bibliographical information on IEC International Standards, Technical Specifications, Technical Reports and other documents. Available for PC, Mac OS, Android Tablets and iPad.

IEC publications search - www.iec.ch/searchpub

The advanced search enables to find IEC publications by a variety of criteria (reference number, text, technical committee,...). It also gives information on projects, replaced and withdrawn publications.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Stay up to date on all new IEC publications. Just Published details all new publications released. Available online and also once a month by email.

Electropedia - www.electropedia.org

The world's leading online dictionary of electronic and electrical terms containing more than 30 000 terms and definitions in English and French, with equivalent terms in 14 additional languages. Also known as the International Electrotechnical Vocabulary (IEV) online.

IEC Glossary - std.iec.ch/glossary

More than 55 000 electrotechnical terminology entries in English and French extracted from the Terms and Definitions clause of IEC publications issued since 2002. Some entries have been collected from earlier publications of IEC TC 37, 77, 86 and CISPR.

IEC Customer Service Centre - webstore.iec.ch/csc

If you wish to give us your feedback on this publication or need further assistance, please contact the Customer Service Centre: csc@iec.ch.

A propos de l'IEC

La Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est la première organisation mondiale qui élabore et publie des Normes internationales pour tout ce qui a trait à l'électricité, à l'électronique et aux technologies apparentées.

A propos des publications IEC

Le contenu technique des publications IEC est constamment revu. Veuillez vous assurer que vous possédez l'édition la plus récente, un corrigendum ou amendement peut avoir été publié.

Catalogue IEC - webstore.iec.ch/catalogue

Application autonome pour consulter tous les renseignements bibliographiques sur les Normes internationales, Spécifications techniques, Rapports techniques et autres documents de l'IEC. Disponible pour PC, Mac OS, tablettes Android et iPad.

Recherche de publications IEC - www.iec.ch/searchpub

La recherche avancée permet de trouver des publications IEC en utilisant différents critères (numéro de référence, texte, comité d'études,...). Elle donne aussi des informations sur les projets et les publications remplacées ou retirées.

IEC Just Published - webstore.iec.ch/justpublished

Restez informé sur les nouvelles publications IEC. Just Published détaille les nouvelles publications parues. Disponible en ligne et aussi une fois par mois par email.

Electropedia - www.electropedia.org

Le premier dictionnaire en ligne de termes électroniques et électriques. Il contient plus de 30 000 termes et définitions en anglais et en français, ainsi que les termes équivalents dans 14 langues additionnelles. Egalement appelé Vocabulaire Electrotechnique International (IEV) en ligne.

Glossaire IEC - std.iec.ch/glossary

Plus de 55 000 entrées terminologiques électrotechniques, en anglais et en français, extraites des articles Termes et Définitions des publications IEC parues depuis 2002. Plus certaines entrées antérieures extraites des publications des CE 37, 77, 86 et CISPR de l'IEC.

Service Clients - webstore.iec.ch/csc

Si vous désirez nous donner des commentaires sur cette publication ou si vous avez des questions contactez-nous: csc@iec.ch.

TECHNICAL SPECIFICATION

SPECIFICATION TECHNIQUE



**Determination of long-term radiation ageing in polymers –
Part 1: Techniques for monitoring diffusion-limited oxidation**

**Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les
polymères –
Partie 1: Techniques pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion**

INTERNATIONAL
ELECTROTECHNICAL
COMMISSION

COMMISSION
ELECTROTECHNIQUE
INTERNATIONALE

PRICE CODE
CODE PRIX



ICS 17.240; 29.035.01

ISBN 978-2-8322-1827-3

**Warning! Make sure that you obtained this publication from an authorized distributor.
Attention! Veuillez vous assurer que vous avez obtenu cette publication via un distributeur agréé.**

CONTENTS

FOREWORD.....	4
INTRODUCTION.....	6
1 Scope.....	7
2 Profiling techniques to monitor diffusion-limited oxidation	7
2.1 General.....	7
2.2 Infra-red profiling techniques	7
2.3 Modulus profiling.....	10
2.4 Density profiling	14
2.5 Miscellaneous profiling techniques	16
3 Theoretical treatments of diffusion-limited oxidation	18
4 Permeation measurements	21
5 Oxygen consumption measurements	21
6 Comparison of theory with experimental results.....	22
7 Oxygen overpressure technique.....	23
8 Summary.....	25
Annex A (informative) Derivation of theoretical treatment of diffusion-limited oxidation	26
A.1 General.....	26
A.2 Numerical simulation	29
A.3 Cylindrical and spherical geometries and simulation.....	30
A.4 Time dependence of the simulation.....	35
Bibliography	37
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]).....	8
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.....	9
Figure 3 – Micro-FTIR spectrophotometric determination of photoproduct and of residual double-bond profiles in a SBR film photooxidized for 100 h.....	10
Figure 4 – Schematic diagram of modulus profiling apparatus.....	11
Figure 5 – Modulus profiles of 1,68 mm thick commercial fluoro elastomer samples after air ageing at 5,49 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])	12
Figure 6 – Modulus profiles of 1,68 mm thick commercial fluoro elastomer samples after air ageing at 0,90 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])	12
Figure 7 – Modulus profiles of 1,68 mm thick commercial fluoro elastomer samples after air ageing at 0,14 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])	13
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]).....	13
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 airX-ray microanalysis.....	14
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]).....	15

Figure 11 – XMA profiles of 1 mm thick EPDM sheets after thermal ageing in air (from [24])	16
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])	17
Figure 13 – Chemiluminescence profile for a polypropylene material after gamma irradiation in air to 0,05 MGy at 2 kGy/h (data from [30])	17
Figure 14 – Theoretical oxidation profiles for various values of α (indicated in the figure) with $\beta = 0,1$	19
Figure 15 – Identical to Figure 14, except that $\beta = 10$	20
Figure 16 – Identical to Figure 14, except that $\beta = 1\,000$	20
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])	21
Figure 18 – Apparatus used for irradiation under pressurized oxygen conditions	24
Figure 19 – Tensile elongation (left) and tensile strength (right) data for an EPR material aged at the indicated high and low dose-rates in air and at high dose rate in the pressurized oxygen apparatus of Figure 18	25
Figure A.1 – Simplified kinetic scheme used to represent the oxidation of polymers (from [44, 45])	26
Figure A.2 – Typical example of normalized concentration of oxygen for cylindrical shape for $\beta=0,01$ from [46]	31
Figure A.3 – Typical example of relative oxygen consumption for cylindrical shape for $\beta=0,01$ from [46]	31
Figure A.4 – Typical example of normalized concentration of oxygen for cylindrical shape for $\beta=100$ from [46]	32
Figure A.5 – Typical example of relative oxygen consumption for cylindrical shape for $\beta=100$ [46]	32
Figure A.6 – Typical example of normalized concentration of oxygen for spherical shape for $\beta=0,01$ from [46]	33
Figure A.7 – Typical example of relative oxygen consumption for spherical shape for $\beta=0,01$ from [46]	33
Figure A.8 – Typical example of normalized concentration of oxygen for spherical shape for $\beta=100$ from [46]	34
Figure A.9 – Typical example of relative oxygen consumption for spherical shape for $\beta=100$ [46]	34
Figure A.10 – Typical example of time-dependent normalized concentration of oxygen at the centre from for the case of $\beta=1$ [46]	35
Figure A.11 – Typical example of time-dependent normalized concentration of oxygen at the centre from for the case of $\alpha=50$ [46]	36

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

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

- 1) The International Electrotechnical Commission (IEC) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, IEC publishes International Standards, Technical Specifications, Technical Reports, Publicly Available Specifications (PAS) and Guides (hereafter referred to as “IEC Publication(s)”). 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. 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 IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested IEC National Committees.
- 3) IEC Publications have the form of recommendations for international use and are accepted by IEC National Committees in that sense. While all reasonable efforts are made to ensure that the technical content of IEC Publications is accurate, IEC cannot be held responsible for the way in which they are used or for any misinterpretation by any end user.
- 4) In order to promote international uniformity, IEC National Committees undertake to apply IEC Publications transparently to the maximum extent possible in their national and regional publications. Any divergence between any IEC Publication and the corresponding national or regional publication shall be clearly indicated in the latter.
- 5) IEC itself does not provide any attestation of conformity. Independent certification bodies provide conformity assessment services and, in some areas, access to IEC marks of conformity. IEC is not responsible for any services carried out by independent certification bodies.
- 6) All users should ensure that they have the latest edition of this publication.
- 7) No liability shall attach to IEC or its directors, employees, servants or agents including individual experts and members of its technical committees and IEC National Committees for any personal injury, property damage or other damage of any nature whatsoever, whether direct or indirect, or for costs (including legal fees) and expenses arising out of the publication, use of, or reliance upon, this IEC Publication or any other IEC Publications.
- 8) Attention is drawn to the Normative references cited in this publication. Use of the referenced publications is indispensable for the correct application of this publication.
- 9) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this IEC Publication may be the subject of patent rights. IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

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 specification when

- the required support cannot be obtained for the publication of an International Standard, despite repeated efforts, or
- the subject is still under technical development or where, for any other reason, there is the future but no immediate possibility of an agreement on an International Standard.

Technical specifications are subject to review within three years of publication to decide whether they can be transformed into International Standards.

IEC TS 61244-1, which is a technical specification, has been prepared by IEC technical committee 112: Evaluation and qualification of electrical insulating materials and systems.

This second edition cancels and replaces the first edition published in 1993 and constitutes a technical revision.

This edition includes the following significant technical changes with respect to the previous edition:

- a) numerical simulation of DLO is much improved;
- b) geometry of samples has been expanded from only the case of the infinite plane to the cylindrical and the spherical cases.

The text of this specification is based on the following documents:

Enquiry draft	Report on voting
112/287/DTS	112/304/RVC

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

This publication has been drafted in accordance with the ISO/IEC Directives, Part 2.

A list of all parts in the IEC 61244 series, published under the general title *Determination of long-term ageing in polymers*, can be found on the IEC website.

The committee has decided that the contents of this publication will remain unchanged until the stability date indicated on the IEC web site under "<http://webstore.iec.ch>" in the data related to the specific publication. At this date, the publication will be

- transformed into an International standard,
- reconfirmed,
- withdrawn,
- replaced by a revised edition, or
- amended.

IMPORTANT – The 'colour inside' logo on the cover page of this publication indicates that it contains colours which are considered to be useful for the correct understanding of its contents. Users should therefore print this document using a colour printer.

INTRODUCTION

It is usually necessary to estimate the anticipated lifetime of a polymeric material in various usage 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]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 specification is to review this area. Clause 2 describes experimental profiling methods which can be used to monitor diffusion-limited oxidation. Theoretical descriptions of the phenomenon are 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 are 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 available in the literature. Clause 4 introduces some of the important literature. Experimental methods for estimating oxygen consumption rates is briefly 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 is published as a separate specification and describes procedures for predicting radiation ageing at low dose rates.

¹ Figures in square brackets refer to the Bibliography.

DETERMINATION OF LONG-TERM RADIATION AGEING IN POLYMERS –

Part 1: Techniques for monitoring diffusion-limited oxidation

1 Scope

This part of IEC TS 61244, which is a technical specification, reviews experimental techniques to quantitatively monitor the effects when oxygen is present during ageing of polymers in various environments including temperature, radiation or ultraviolet.

Inhomogenous ageing effects caused by diffusion-limited oxidation are often encountered and provide theoretical equations to estimate their importance. These effects make it difficult to understand the ageing process and to extrapolate accelerated exposure to long-term conditions.

It is widely known that mechanical properties degrade prior to electrical properties. These changes are consequences of chemical changes such as oxidation. In this technical specification, only mechanical or chemical monitoring techniques are of interest.

This technical specification does not deal with electrical monitoring techniques.

2 Profiling techniques to monitor diffusion-limited oxidation

2.1 General

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 has to 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 shall 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.

2.2 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 (approximately 1 720 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.

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].

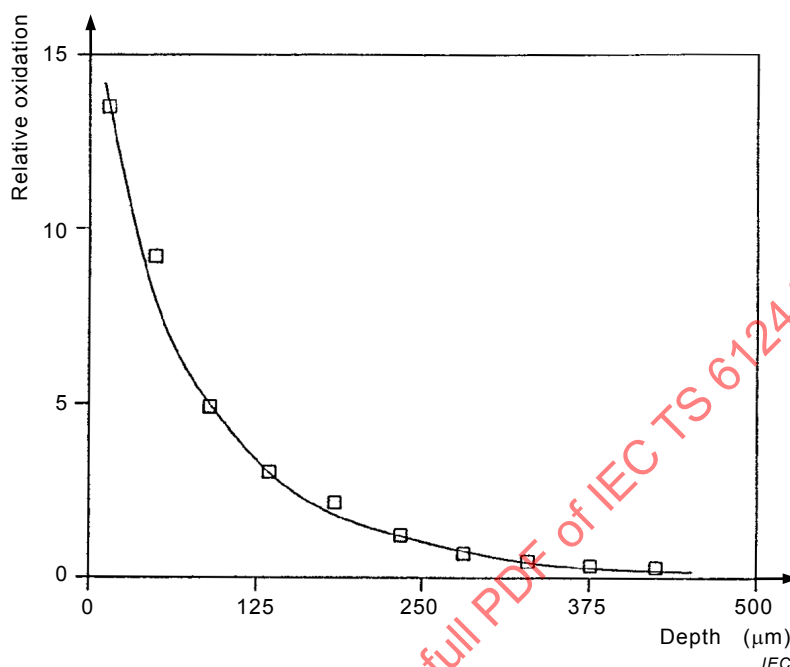
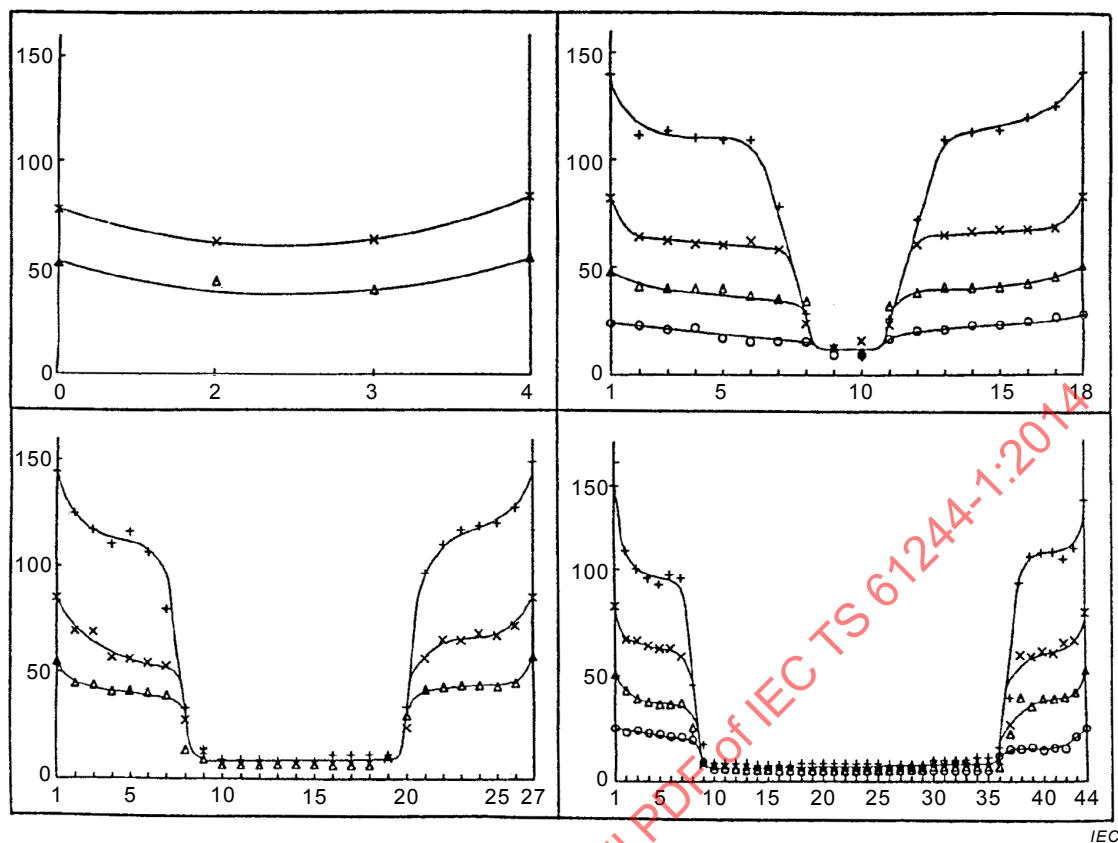


Figure 1 – Relative oxidation as determined from the carbonyl absorbance versus depth away from air-exposed surface of polyolefin material after ageing for 6 days at 100 °C (from [18])

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.

**Key**

- 0,14
- △ 0,30
- × 0,45
- + 0,60 MGy (from [19])

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

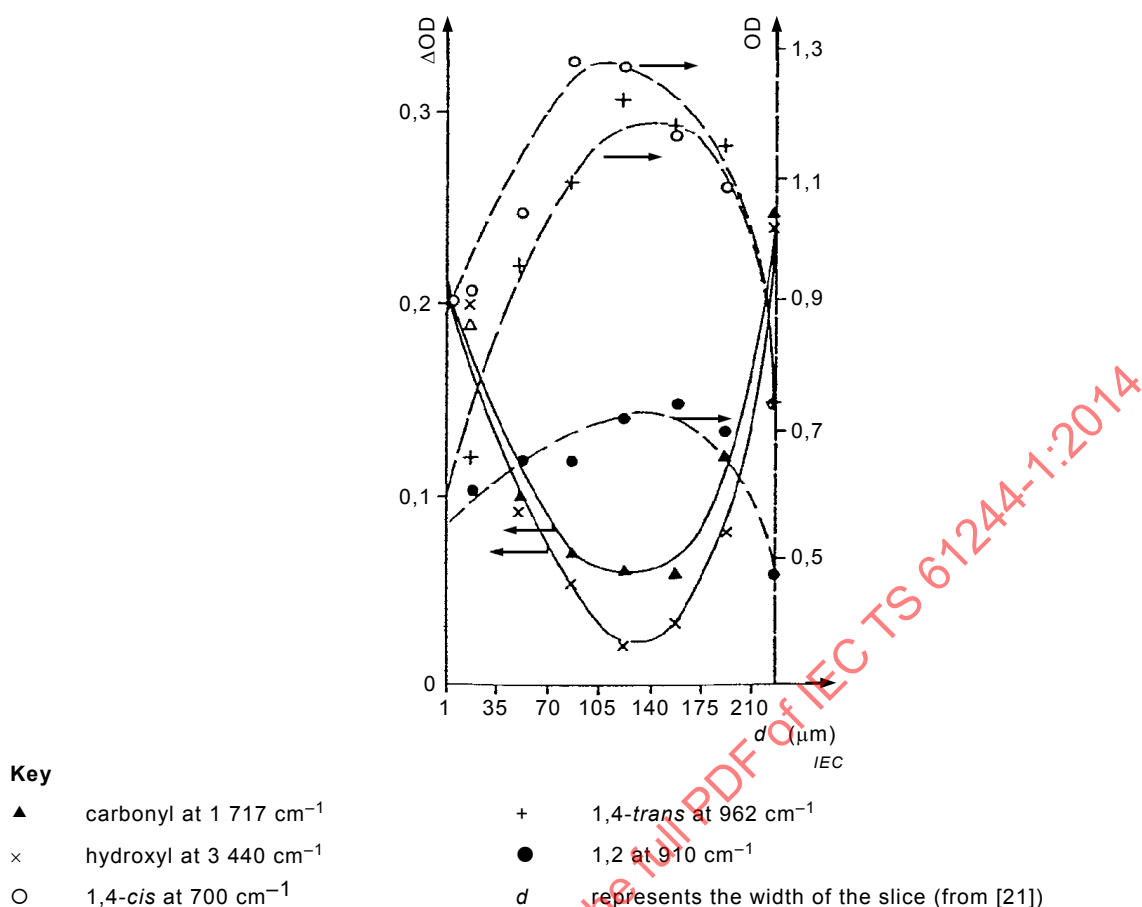


Figure 3 – Micro-FTIR spectrophotometric determination of photoproduct and of residual double-bond profiles in a SBR film photooxidized for 100 h

2.3 Modulus profiling

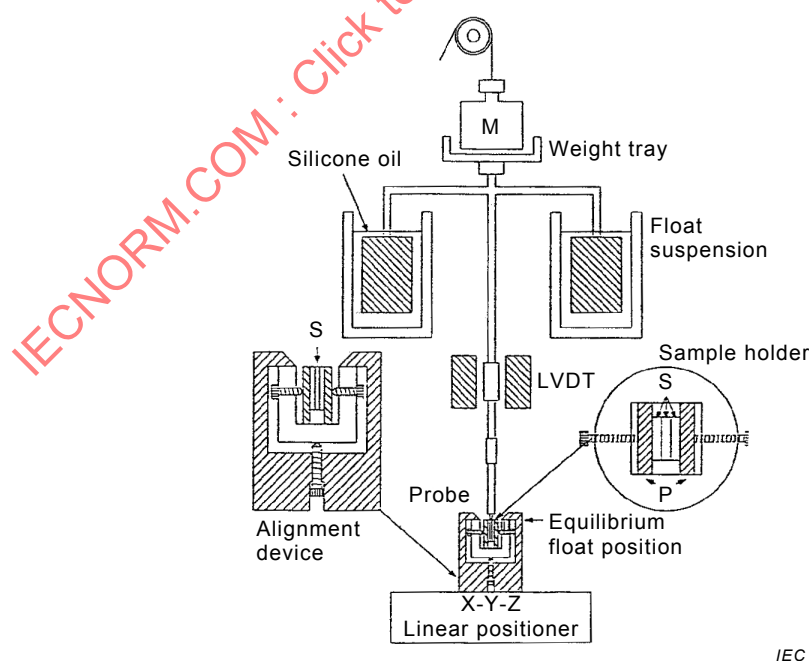
The modulus profiling technique [14, 15] allows one to obtain rapidly and accurately more than 20 quantitative tensile compliance (D) measurements per millimeter of sample cross-section ($1/D$ is closely related to the tensile modulus of the material). This technique is especially useful for elastomers, 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 $\pm 10\%$ of conventional modulus measurements), reproducibility (typically better than $\pm 5\%$) and linearity (with load) of the apparatus have been demonstrated on a variety of elastomeric materials [14].

Figures 5, 6 and 7 show modulus profile results for 1,68 mm thick sheets of a commercial fluoro elastomer rubber, 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 commercial fluoro elastomer, 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. When high dose-rate is adopted for radiation ageing, which is typically in accelerated ageing conditions, cross-linking is macroscopically dominant; on the other hand, in the case of low dose-rate and long-term radiation ageing, scission is dominant. 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.



IEC

NOTE 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 4 – Schematic diagram of modulus profiling apparatus

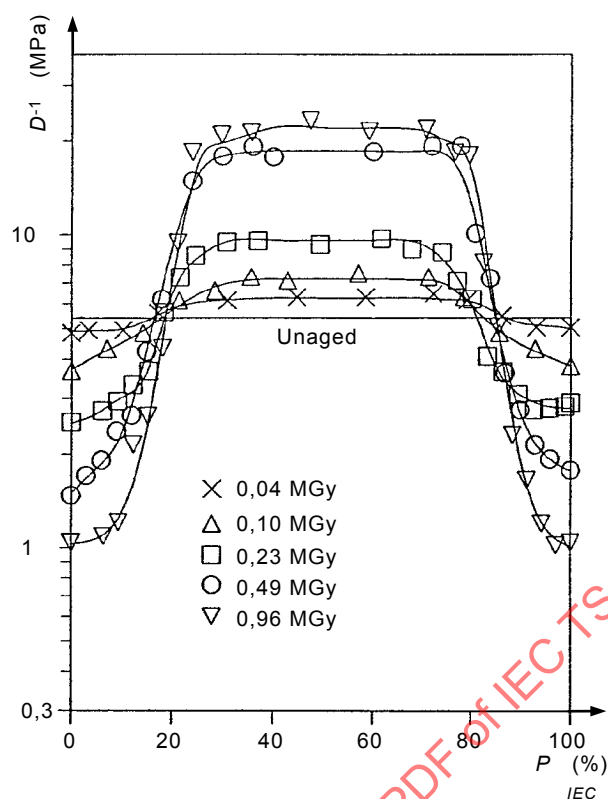


Figure 5 – Modulus profiles of 1,68 mm thick commercial fluoro elastomer samples after air ageing at 5,49 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])

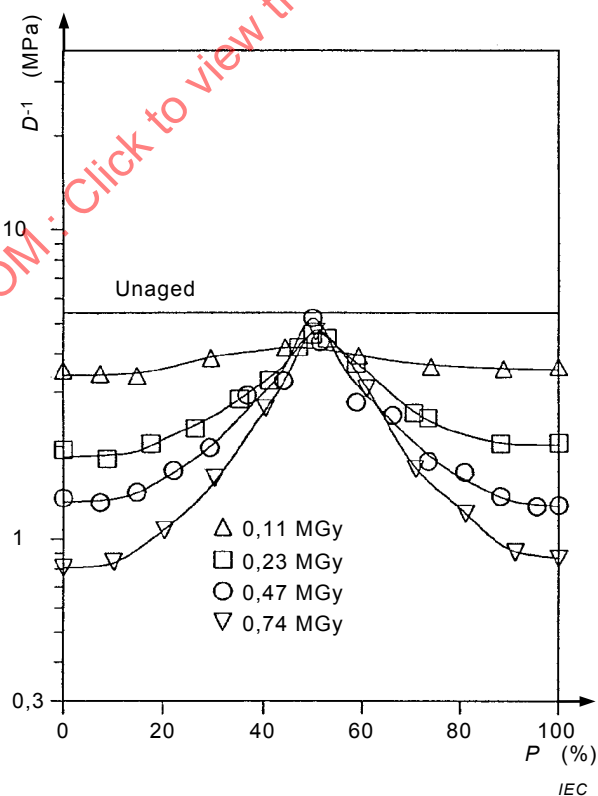


Figure 6 – Modulus profiles of 1,68 mm thick commercial fluoro elastomer samples after air ageing at 0,90 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])

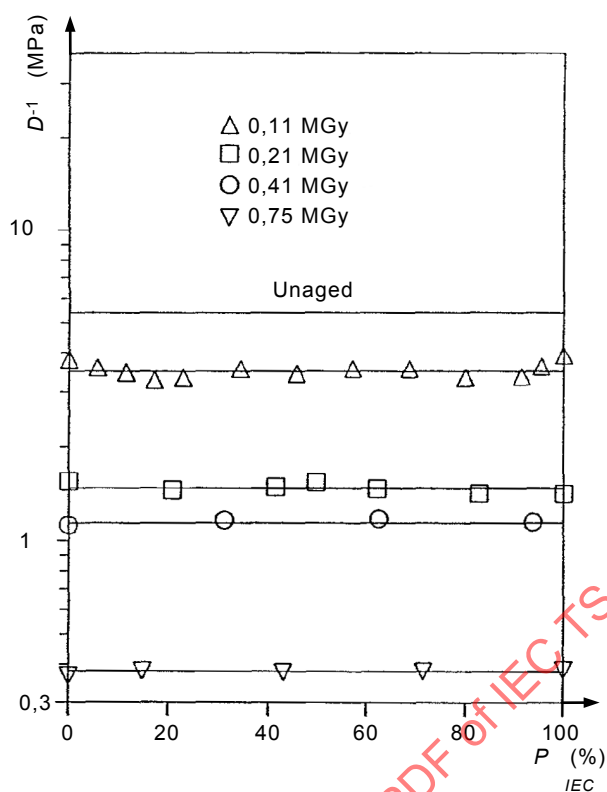


Figure 7 – Modulus profiles of 1,68 mm thick commercial fluoro elastomer samples after air ageing at 0,14 kGy/h and 70 °C to the indicated radiation doses (from [15])

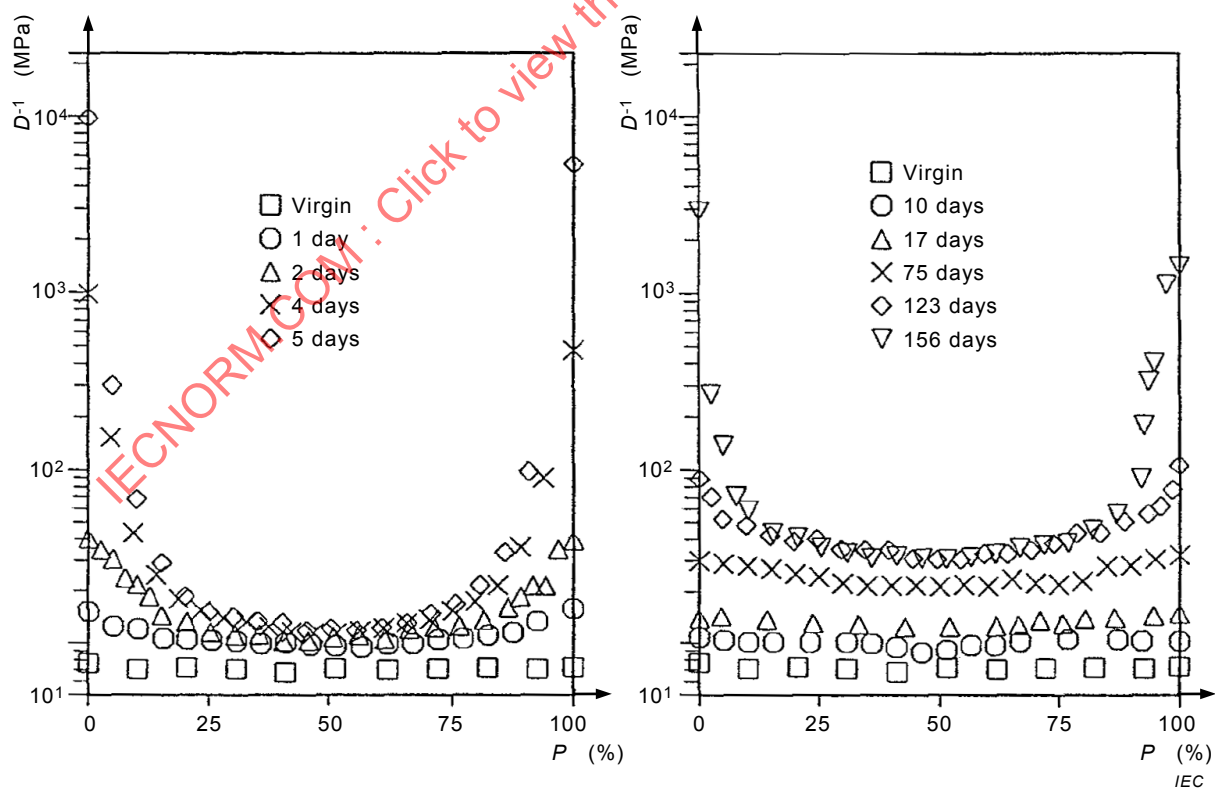
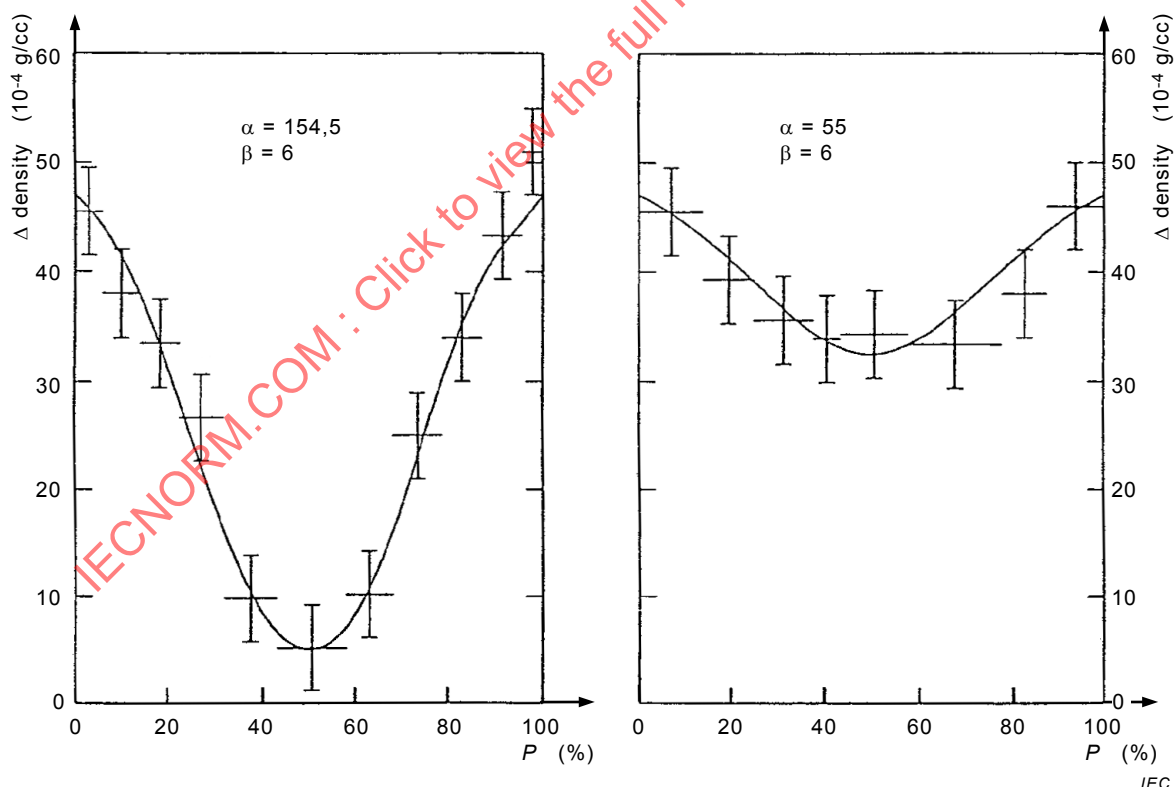


Figure 8 – Modulus profiles of 1,9 mm thick chloroprene rubber samples following elevated temperature exposures in the presence of air at 150 °C, left plot, and 100 °C, right plot (from [10])

2.4 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.



NOTE The curves give theoretical fits to the experimental results (from [22, 23]).

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 airX-ray microanalysis

Another 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].

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.

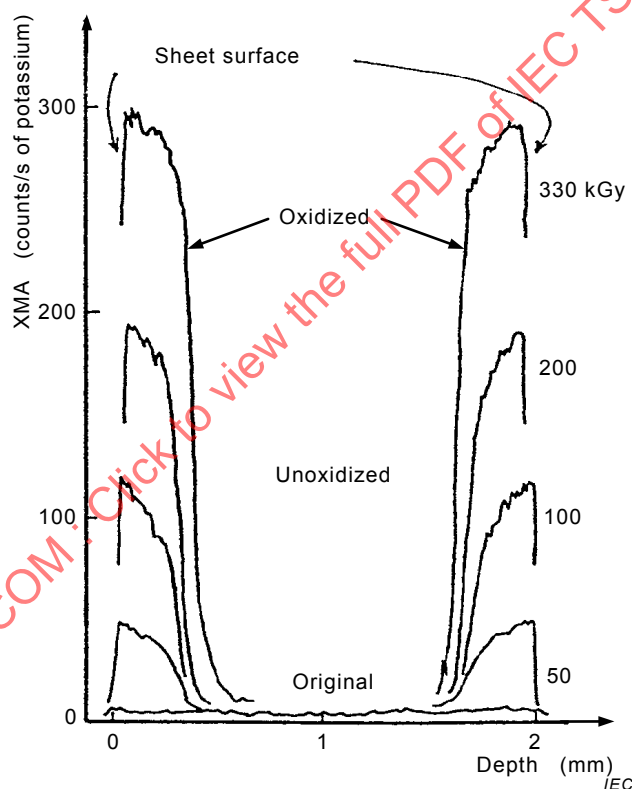


Figure 10 – Effect of total radiation dose on XMA profile for 2 mm thick EPDM sheet irradiated at 1 kGy/h in air (from [24])

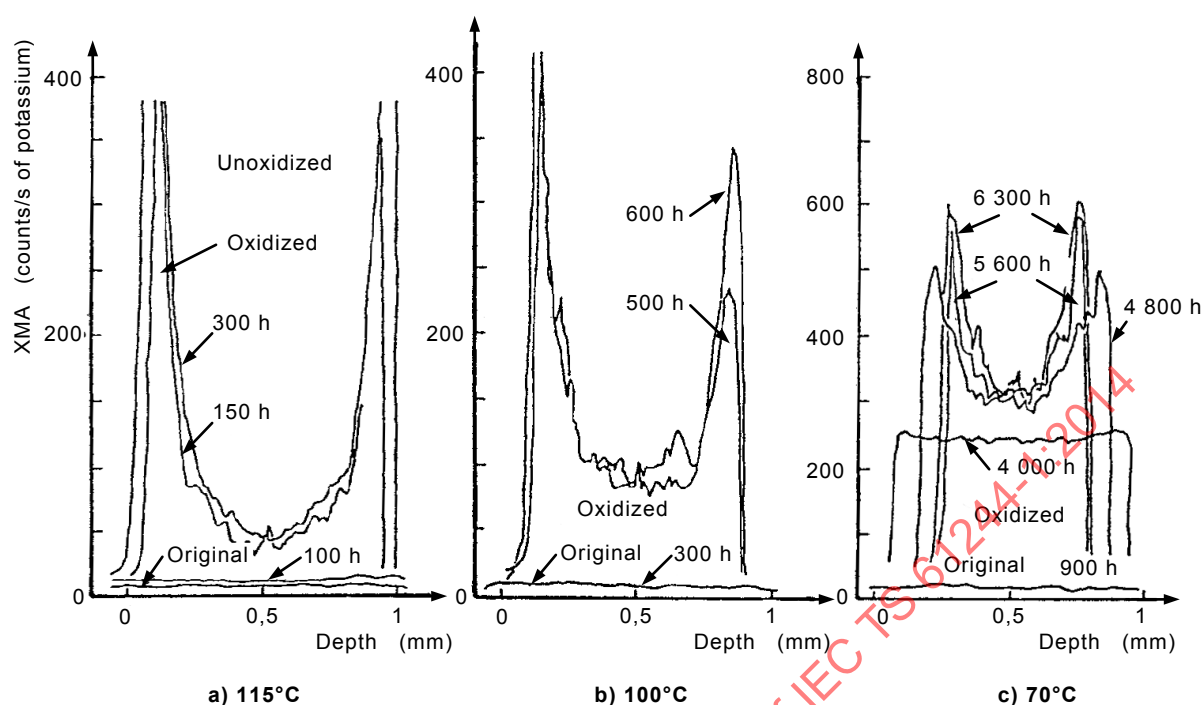


Figure 11 – XMA profiles of 1 mm thick EPDM sheets after thermal ageing in air (from [24])

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 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].

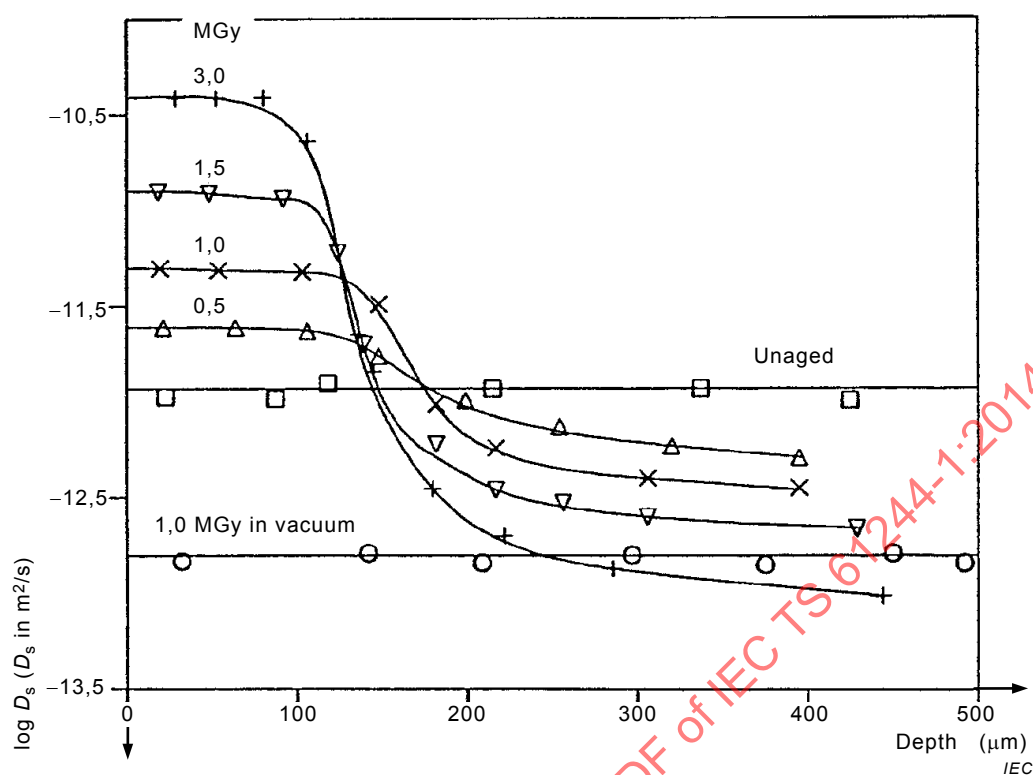


Figure 12 – NMR self-diffusion coefficients versus distance away from sample surface for low-density polyethylene samples after gamma-irradiation in air or vacuum at 0,6 Gy/sec for the indicated total doses (from [26])

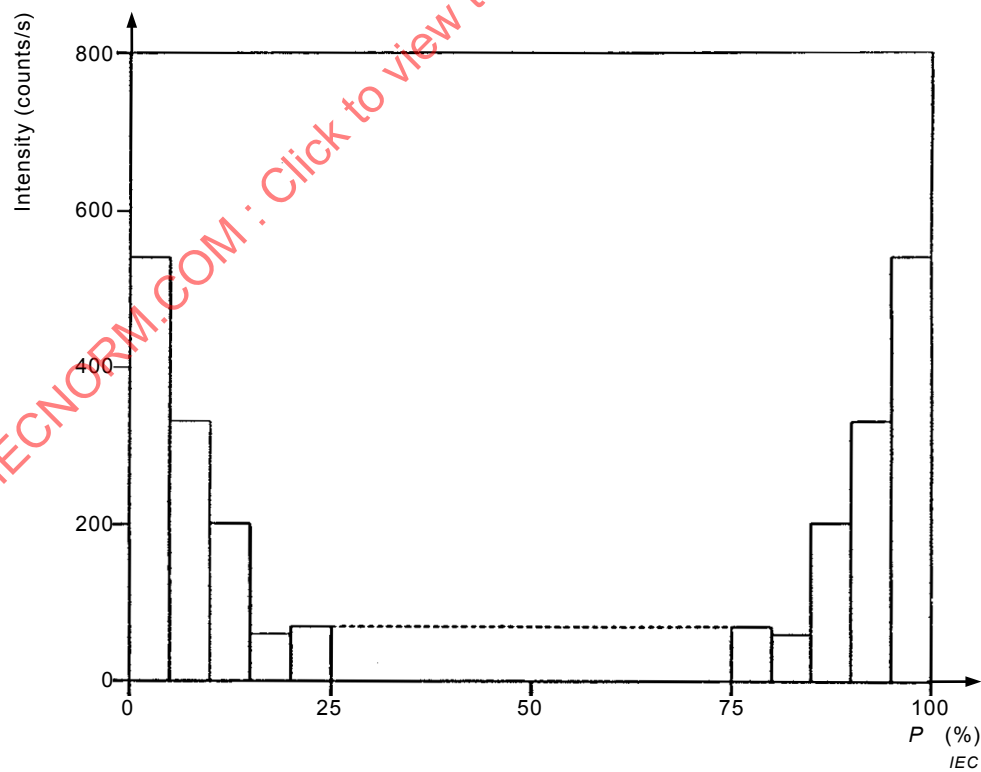


Figure 13 – Chemiluminescence profile for a polypropylene material after gamma irradiation in air to 0,05 MGy at 2 kGy/h (data from [30])

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.

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, 15 and 16 [5, 6, 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 :

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

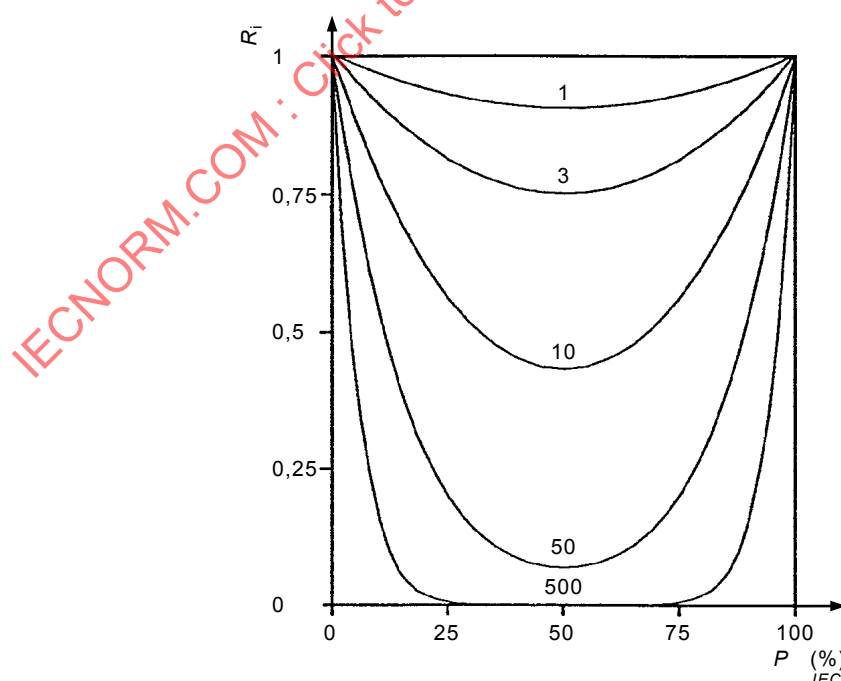
Values of $\alpha_c/(\beta + 1)$ are plotted versus β in Figure 17; they vary from $\sim 1,3$ at low values of β to ~ 10 at high values. If we define $C_c = \alpha_c/(\beta + 1)$, Equation (4) can be rewritten as:

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

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). By settling on a single value of this quantity in the absence of profile shape information, this provides a simple equation allowing for the estimation of the importance of diffusion effects. An intermediate value of 4 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.



NOTE 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 14 – Theoretical oxidation profiles for various values of α_c (indicated in the figure) with $\beta = 0,1$

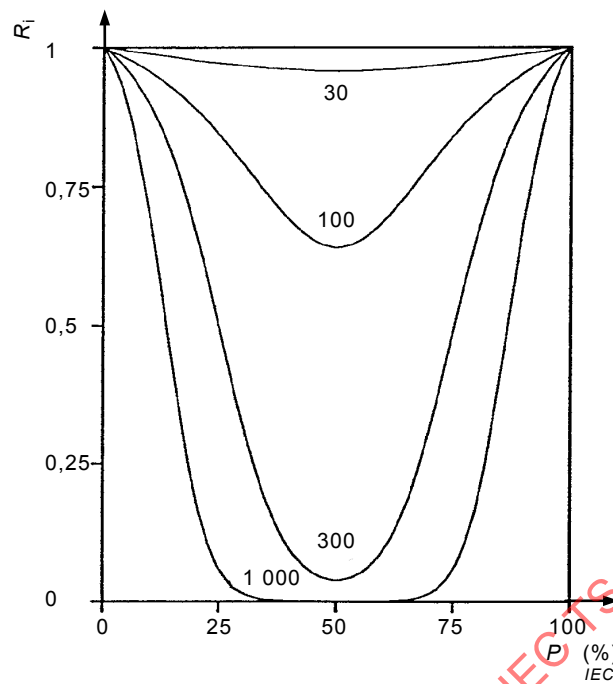


Figure 15 – Identical to Figure 14, except that $\beta = 10$

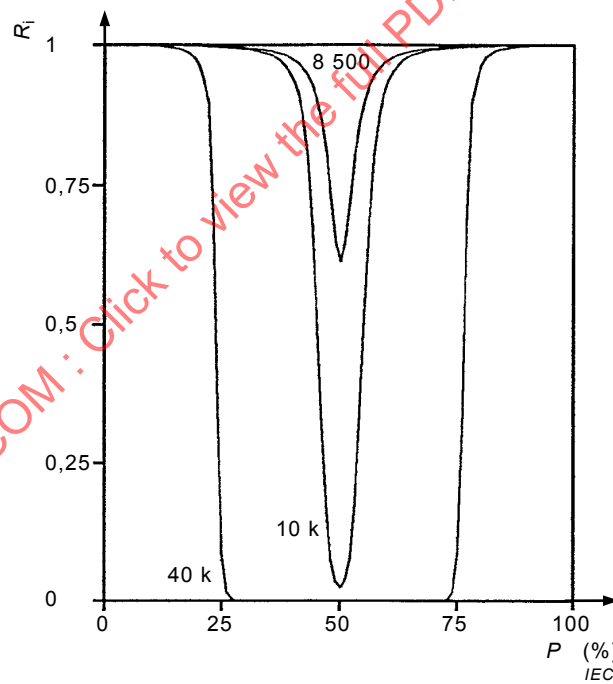


Figure 16 – Identical to Figure 14, except that $\beta = 1\,000$

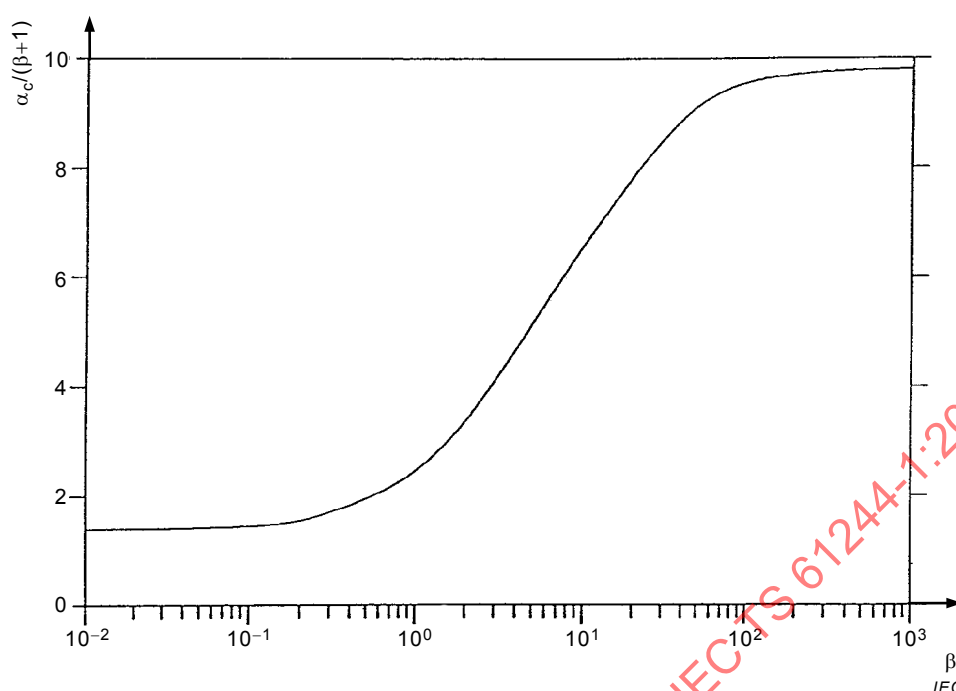


Figure 17 – Plot of $\alpha_c/(\beta + 1)$ versus β , where α_c denotes the value of integrated oxidation corresponding to 90 % (from [7, 23])

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 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 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 has to be verified, or measurements made at the dose rate of interest to the ageing or modelling.

6 Comparison of theory with experimental results

The oxidation profile theories summarized earlier in Clause 3 are now quantitatively tested [22, 23] (see Annex A for more detailed discussion of the theories). Since the theories assume steady-state conditions, systems in which R_o and P_{ox} (the oxygen consumption and permeation rates, respectively) are relatively constant with ageing time shall be chosen.

This situation often occurs 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 % to 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 the left, 0,18 cm on the 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 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 shall 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 (P_{ox}) at 70 °C was $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-14}$ mol/(mPas). 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):

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

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 some confidence in the theoretical modelling has been developed, 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 commercial

fluoro elastomer 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 MGy to 1,05 MGy and $P_{ox} \cong 5,0 \times 10^{-15}$ mol/(mPas) [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 commercial fluoro elastomer 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} does not change dramatically with dose, a result consistent with many other elastomers aged in radiation environments [9].

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 $6,7 \times 10^{-3}$ mol/(m³s) [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 $7,7 \times 10^{-14}$ mol/(mPas) [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 kJ/mol and 42 kJ/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].

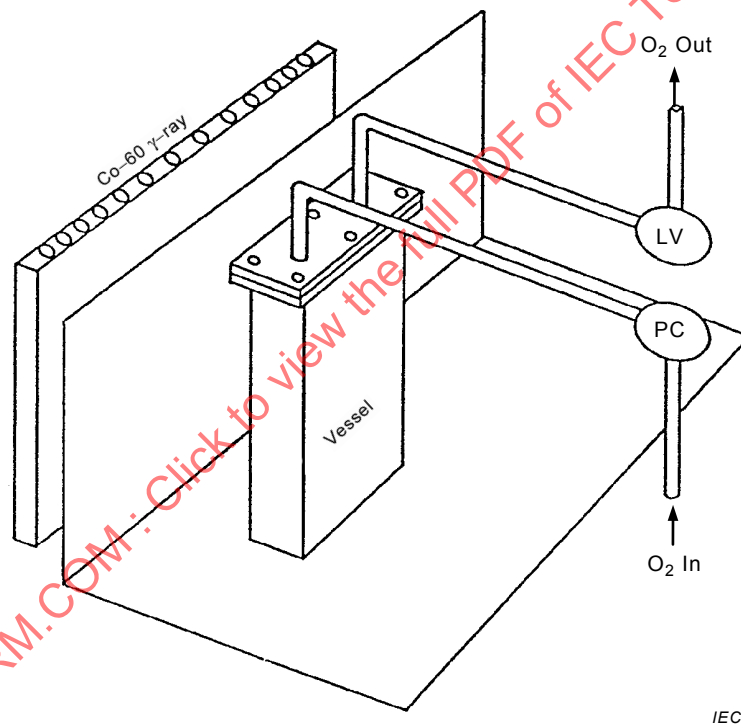
7 Oxygen overpressure technique

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 [41, 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 has to 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, it is recommended 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 $p \sim 0,02$ 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-values for oxygen consumption (in radiation environments) is insensitive to oxygen 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 unstabilised 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.



NOTE PC is a pressure regulator, LV is a leak valve (from [43]).

Figure 18 – Apparatus used for irradiation under pressurized oxygen conditions

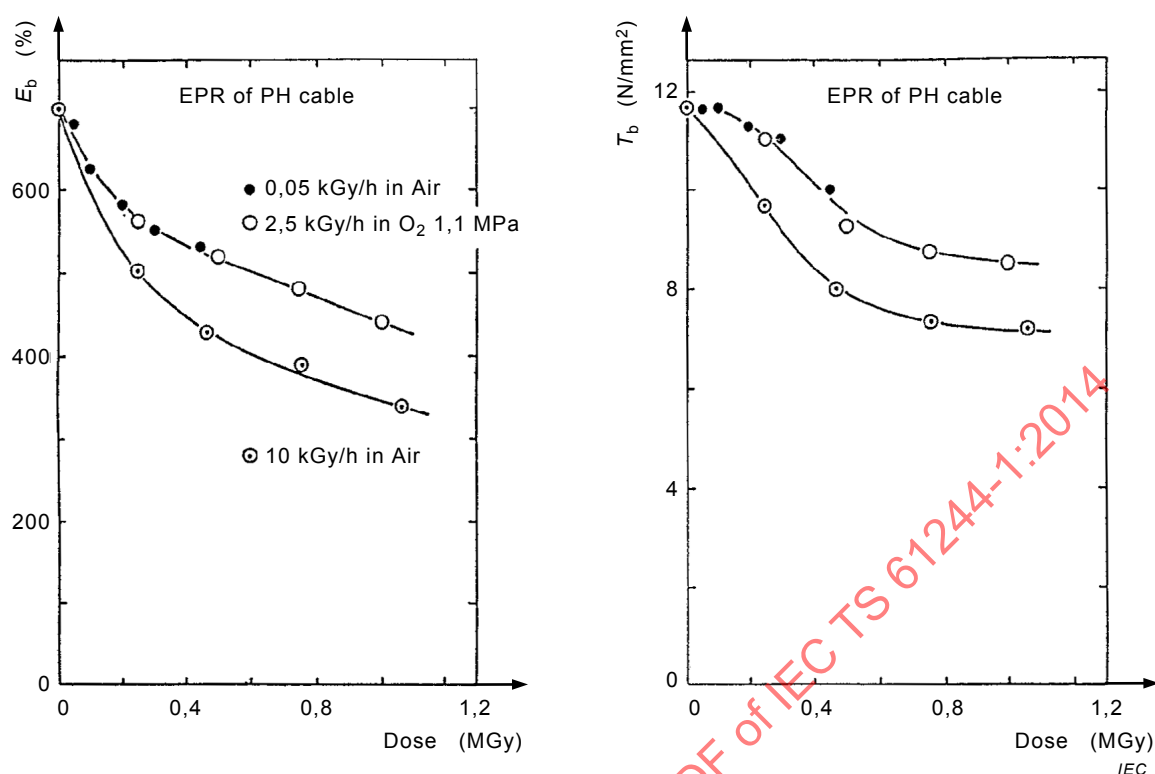


Figure 19 – Tensile elongation (left) and tensile strength (right) data for an EPR material aged at the indicated high and low dose-rates in air and at high dose rate in the pressurized oxygen apparatus of Figure 18

8 Summary

It should be clear, given the examples shown in this technical specification, 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. 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 technical specification. 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.

Annex A (informative)

Derivation of theoretical treatment of diffusion-limited oxidation

A.1 General

The development of theoretical models requires one to combine diffusion relationships with expressions for the oxygen consumption rate in the polymer during ageing. Rigorous derivations of oxygen consumption rates would necessitate detailed knowledge of the complex kinetics underlying the oxidation processes in polymers, an unrealistic goal. In the interest of deriving tractable kinetic expressions, most attempts at modelling oxidation assume that the generic oxidation scheme [44, 45] shown in Figure A.1 represents a first-order approximation for the oxidation of organic materials, induced by a variety of different stresses (thermal, mechanical, UV light, ionizing radiation, etc.). The main differences occur in the details of the initiation step which first produces the free radical species. It is usually easiest to control the initiation rate in the gamma-initiated case, since R_i is typically independent of ageing time, and linear with the radiation dose rate. In addition, branching reactions, which often enter and complicate the oxidation processes occurring at the high temperatures used for thermal oxidation studies, are often unimportant for lower-temperature, gamma-initiated oxidation. Any growth in importance of branching reactions with ageing time will cause the oxidation rate to increase with time during thermal ageing studies, further complicating attempts to quantitatively model diffusion-limited oxidation. For these reasons, gamma-initiated oxidation appears to represent the simplest possible experimental situation for initial attempts at quantitatively testing diffusion-limited oxidation models. Complications, such as those caused by branching reactions and time-dependent oxidation rates, would then have to be dealt with once confidence existed in the models derived for the simpler experimental situations.

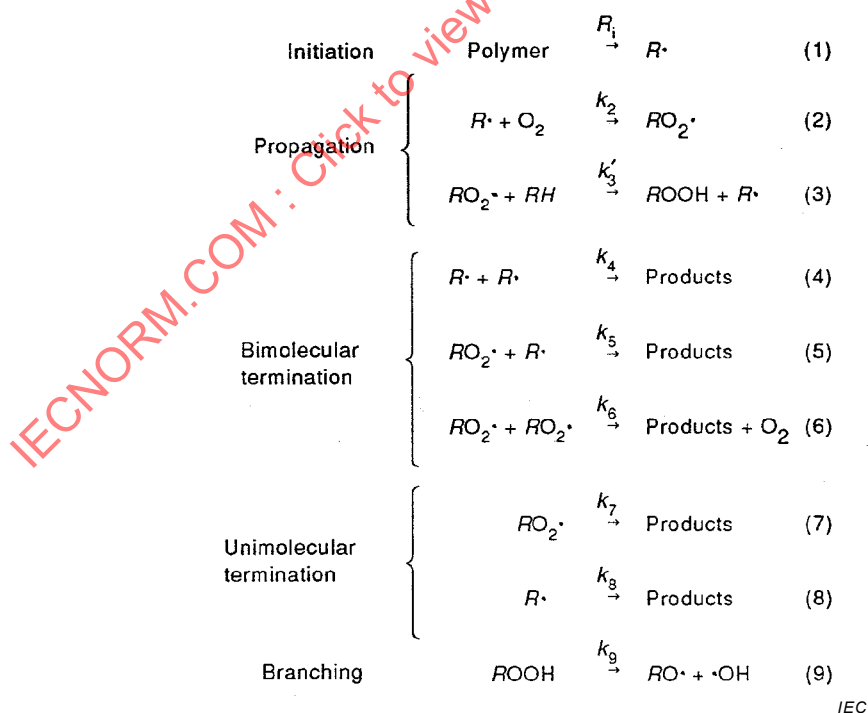


Figure A.1 – Simplified kinetic scheme used to represent the oxidation of polymers (from [44, 45])

For gamma-initiated oxidations involving moderate temperatures and time periods, it will be assumed therefore that the chemistry is adequately represented by reactions (1) to (8) in

Figure A.1. The scheme involving the bimolecular termination steps (reactions (1) to (6)), originally derived for the oxidation of organic liquids, has been invoked for many years for explaining the oxidation of polymers. Using a steady-state analysis, and assuming long kinetic chain lengths (many propagation cycles compared to termination reactions), and $k_5^2 = 4 k_4 k_6$, the oxygen consumption rate is given by [44]:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{C_{1b}[O_2]}{1 + C_{2b}[O_2]} \quad (A.1)$$

where

$$C_{1b} = \frac{k_2 R_i^{0.5}}{(2 k_4)^{0.5}} \quad \text{and} \quad C_{2b} = \frac{k_6^{0.5} k_2}{k_4^{0.5} k_3} \quad (A.2)$$

and $k_3 = k'_3 [RH]$.

For many polymeric materials, unimolecular termination reactions are often found to be dominant. For instance, in the presence of sufficient antioxidant, the radical species ($RO_2\cdot$ and $R\cdot$) can terminate in pseudo first-order reactions, yielding an oxidation scheme consisting of reactions (1) to (3) plus (7) and (8). The rate of oxidation is then given by [6, 7, 15]:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{C_{1u}[O_2]}{1 + C_{2u}[O_2]} \quad (A.3)$$

where

$$C_{1u} = \frac{k_2 R_i}{k_8} \quad \text{and} \quad C_{2u} = \frac{k_2 k_7}{k_8 (k_3 + k_7)} \quad (A.4)$$

It is clear from Equations (A.1) and (A.3) that the oxygen consumption rates for the unimolecular and bimolecular schemes have identical functional dependencies on the oxygen concentration. However, the constants in the expressions differ, especially in their dependence on the initiation rate, R_i . For the unimolecular case, the oxygen consumption rate depends upon the first power of R_i , whereas it depends on R_i to the one-half power for the bimolecular case. Thus, if reliable data at various well-characterized initiation rates were available, one could distinguish between the two schemes.

By assuming that the oxygen consumption rate and the oxygen permeability coefficient are independent of time, Cunliffe and Davis [5] used the bimolecular kinetic expression for oxygen consumption, and showed that it could be combined with diffusion expressions to derive theoretical oxidation profiles for slabs of material of thickness L . Assuming one dimensional diffusion (L much smaller than the other two slab dimensions), Fickian behaviour and steady-state conditions with the x -coordinate aligned along the thickness direction:

$$D \frac{d^2[O_2(x)]}{dx^2} = -R[O_2(x)] \quad (A.5)$$

where

$[O_2(x)]$ refers to the concentration of oxygen at the point x ;

$R[O_2(x)]$ denotes the rate of removal of oxygen by reaction at x ; and

D is the diffusion coefficient for oxygen in the material.

Substituting the kinetic modelling results given in either Equation (A.2) or Equation (A.3) for $R [O_2(x)]$ yields:

$$D \frac{d^2 [O_2(x)]}{dx^2} = \frac{C_1 [O_2(x)]}{1 + C_2 [O_2(x)]} \quad (A.6)$$

At the surfaces of the sample ($x = 0$ and L), the oxygen concentration must be given by:

$$[O_2(0)] = [O_2(L)] = [O_2]_s = Sp \quad (A.7)$$

where the surface (equilibrium) oxygen concentration is assumed to follow Henry's law and will therefore be given by the product of S and p , the solubility of oxygen in the polymer and the oxygen partial pressure surrounding the sample, respectively. Another boundary condition occurring at the centre of the sample is:

$$\frac{d[O_2(L/2)]}{dx} = 0 \quad (A.8)$$

Transforming the above with the following reduced variables:

$$X = \frac{x}{L} \quad \text{and} \quad \theta = \frac{[O_2]}{[O_2]_s} \quad (A.9)$$

Cunliffe and Davis [5] showed that Equation (14) could be written as:

$$\frac{d^2 \theta}{dX^2} = \frac{\alpha \theta}{1 + \beta \theta} \quad (A.10)$$

where

$$\alpha = \frac{C_1 L^2}{D} \quad \text{and} \quad \beta = C_2 Sp = C_2 [O_2]_s \quad (A.11)$$

Although they applied this result to the bimolecular kinetic result (C_1 and C_2 are equal to C_{1b} and C_{2b} , respectively), it is clear that identical results hold for unimolecular kinetics if C_{1u} and C_{2u} are used. The boundary conditions now become $\theta = 1$ at $X = 0$ and $X = 1$, and $d\theta/dX = 0$ at $X = 0.5$. Numerical methods lead to a family of solutions for the relative (e.g. normalized to the surface value) oxygen concentration versus spatial position. If θ_i refers to the relative oxygen concentration at point i in the sample, combining either Equation (A.2) or Equation (A.4) with the definitions of α and β leads to the following expression for the oxidation rate at point i :

$$R[\theta_i] = \frac{\alpha D \theta_i [O_2]_s}{L^2 (1 + \beta \theta_i)} \quad (A.12)$$

Similarly, the oxidation rate at the surface (R_s), which is identical to the equilibrium oxygen consumption rate, is given by:

$$R_s = \frac{\alpha D [O_2]_s}{L^2 (1 + \beta)} \quad (A.13)$$

Thus the relative oxidation at point i is given by:

$$R_i = \frac{R [\theta_i]}{R_s} = \frac{\theta_i(1+\beta)}{1+\beta\theta_i} \quad (\text{A.14})$$

The above analysis can be used to derive theoretical oxidation profiles (plots of R_i versus normalized cross-sectional position) and the corresponding profiles of the relative oxygen concentration (θ_i versus position) [6]. Representative R_i results for three values of β and various values of α are given in Figures 14 to 16. By rearranging Equation (A.13) and noting that:

$$D[\text{O}_2]_s = pP_{\text{ox}} \quad (\text{A.15})$$

where P_{ox} is the oxygen permeability coefficient through the material, the very useful theoretical relationship given by Equation (3) is obtained.

It is also interesting to use the theory to examine the predicted dependence of the oxidation at the surface of the sample on the oxygen partial pressure surrounding the sample. It can be easily seen from either Equation (A.1) or (A.3), plus Equations (1) and (2), that the equilibrium oxygen consumption rate (R_o) or equivalently the oxidation rate at the edge of the material (R_e), is given by:

$$R_o = R_e = \frac{d\text{O}_2}{dt} = \frac{C_1[\text{O}_2]_e}{1+C_2[\text{O}_2]_e} = \frac{C_1 Sp}{1+\beta} \quad (\text{A.16})$$

Thus, if β_r refers to the value of β at a reference oxygen partial pressure, p_r , the ratio of the edge oxidation rate at an oxygen pressure p , to that under reference conditions, is given by:

$$\frac{R_e(p)}{R_e(p_r)} = \frac{1+\beta_r}{\left(\frac{p_r}{p}\right) + \beta_r} \quad (\text{A.17})$$

This implies, for instance, that if β is equal to 3 under air-ageing (0,02 MPa) conditions for a given material, increasing the oxygen pressure surrounding the sample to 1 MPa (10 atm) would lead to a 33 % increase in the rate of oxidation at the surface of the sample.

A.2 Numerical simulation

The basic differential Equation (A.18) for slab specimen, which is derived in the previous clause, is difficult to solve analytically, so the numerical method is applied.

$$\frac{\partial \theta}{\partial T} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} - \frac{\alpha \theta}{1+\beta \theta} \quad (\text{A.18})$$

Here, again

$$T = \frac{Dt}{L^2}, X = \frac{x}{L}, \theta = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_s}, \alpha = \frac{C_1 L^2}{D}, \beta = C_2 Sp = C_2 [\text{O}_2]_s \quad (\text{A.19})$$

Equation (A.18) is digitized as follows:

The normalized position X is digitized into $(N+1)$ points with an interval of ΔX , and the normalized time T is digitized with an interval of ΔT . The normalized concentration of oxygen at position i and time j can be expressed as $i \neq 0, N$, where $\theta_{0,j} = \theta_{N,j} = 1$

$$\frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j}}{\Delta T} = \frac{\theta_{i-1,j} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i+1,j}}{(\Delta X)^2} - \frac{\alpha\theta_{i,j}}{1 + \beta\theta_{i,j}} \quad (\text{A.20})$$

$$\theta_{i,j+1} = \theta_{i,j} + \frac{\Delta T}{(\Delta X)^2} (\theta_{i-1,j} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i+1,j}) - \Delta T \frac{\alpha\theta_{i,j}}{1 + \beta\theta_{i,j}} \quad (\text{A.21})$$

An example of simulation code is given in ref [46]. When the difference in concentrations between positions j and $j + 1$ decrease below prescribed level, it was assumed the stable states. By using the simulation code, such figures as Figures 14 to 16, R_i at the relative oxidation at point i , as a function of P , % percentage from one surface to the opposite surface, can be obtained.

A.3 Cylindrical and spherical geometries and simulation

In this clause, the shape of specimen is changed from a slab (as described in previous clauses) to a cylinder. The cylindrical shape would be more practical when cable insulation is considered. Further, it may be a natural extension to consider a spherical shape. The Laplacian changes as follows respectively;

For cylindrical shape,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} \rightarrow \frac{1}{X} \frac{\partial}{\partial X} \left(X \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{1}{X} \frac{\partial \theta}{\partial X} \quad (\text{A.22})$$

For spherical shape,

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} \rightarrow \frac{1}{X^2} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^2 \frac{\partial \theta}{\partial X} \right) = \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial \theta}{\partial X} \quad (\text{A.23})$$

As similarly in the case of slab, the differential equations are digitized. Typical solutions at the equilibrium are illustrated in Figures A.2 to A.9 [46] for various combinations of alpha and beta.

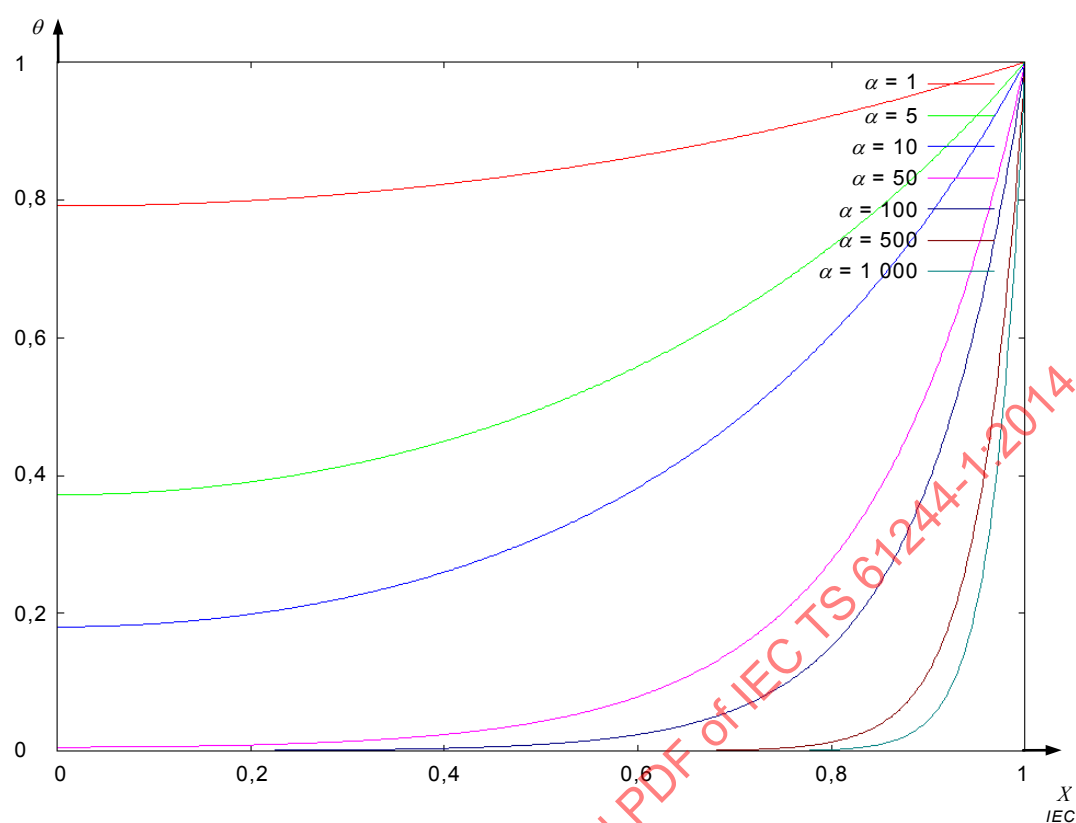


Figure A.2 – Typical example of normalized concentration of oxygen for cylindrical shape for $\beta=0,01$ from [46]

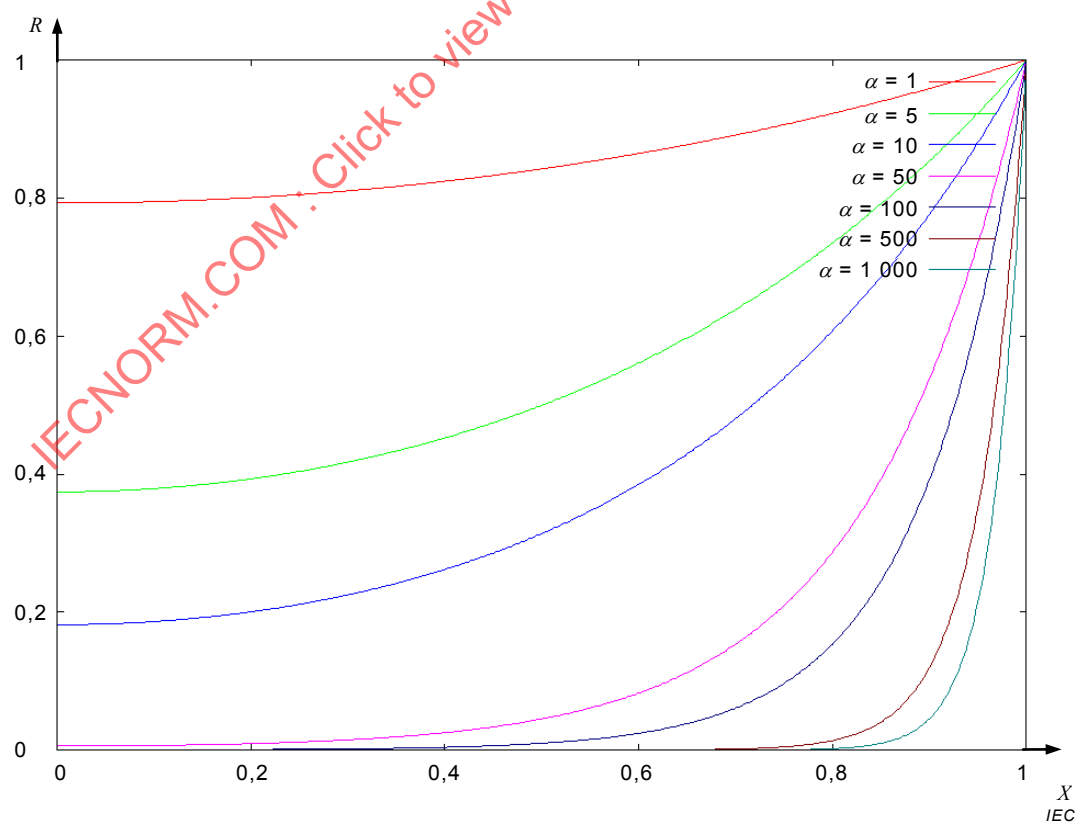


Figure A.3 – Typical example of relative oxygen consumption for cylindrical shape for $\beta=0,01$ from [46]

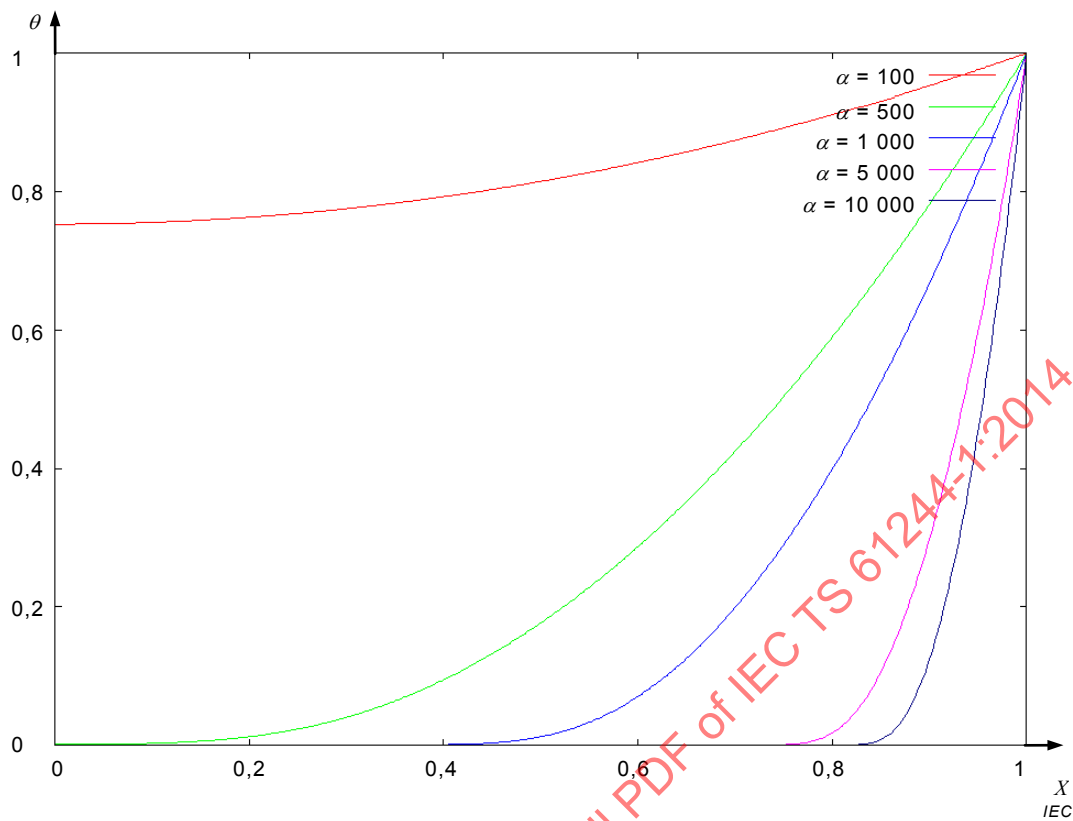


Figure A.4 – Typical example of normalized concentration of oxygen for cylindrical shape for $\beta=100$ from [46]

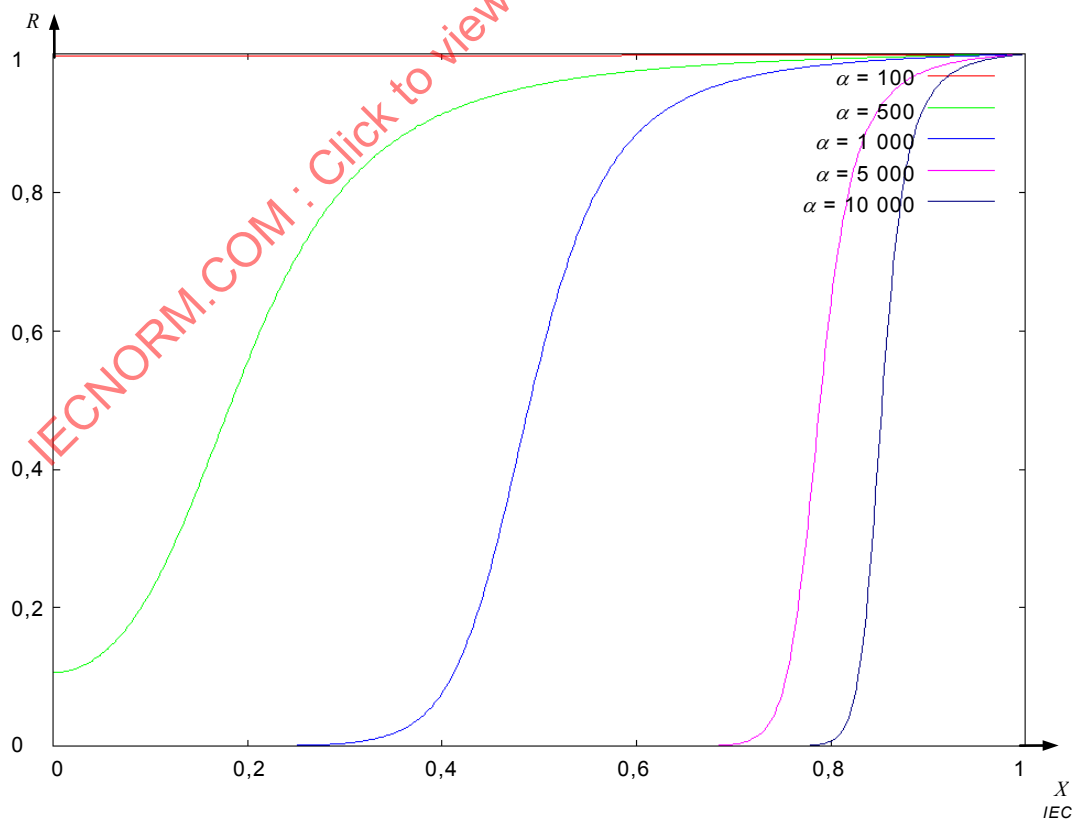


Figure A.5 – Typical example of relative oxygen consumption for cylindrical shape for $\beta=100$ [46]

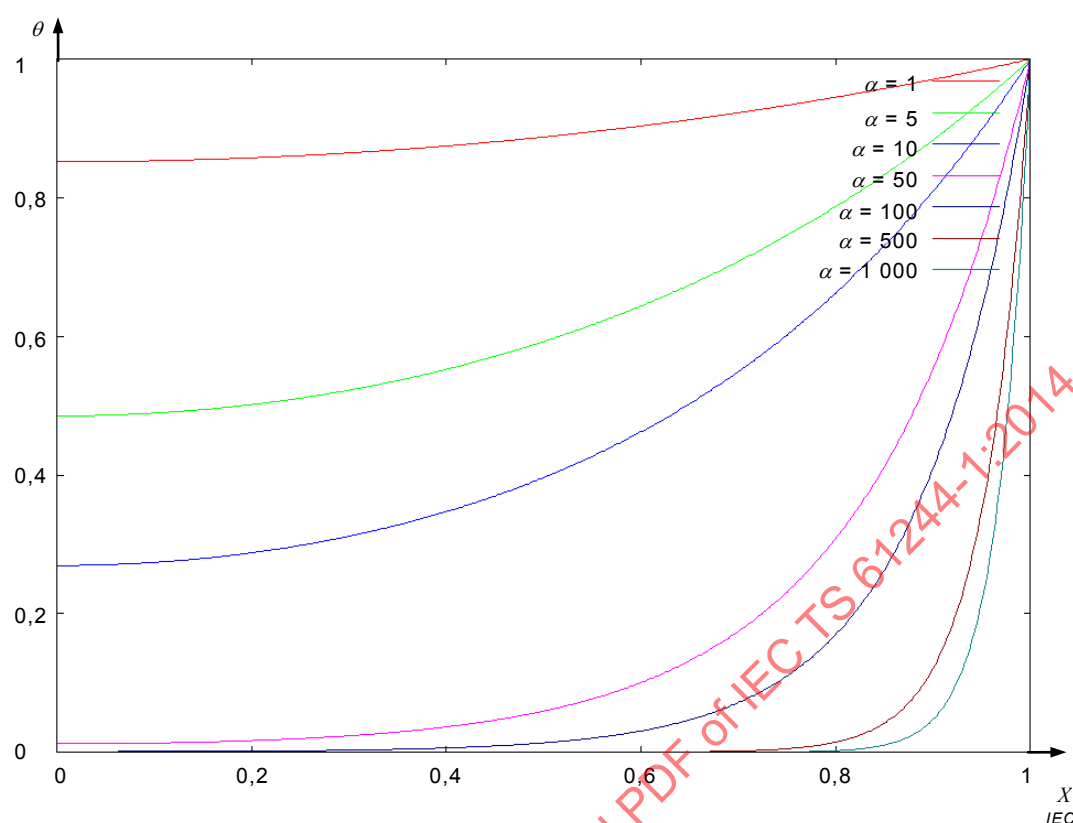


Figure A.6 – Typical example of normalized concentration of oxygen for spherical shape for $\beta=0,01$ from [46]

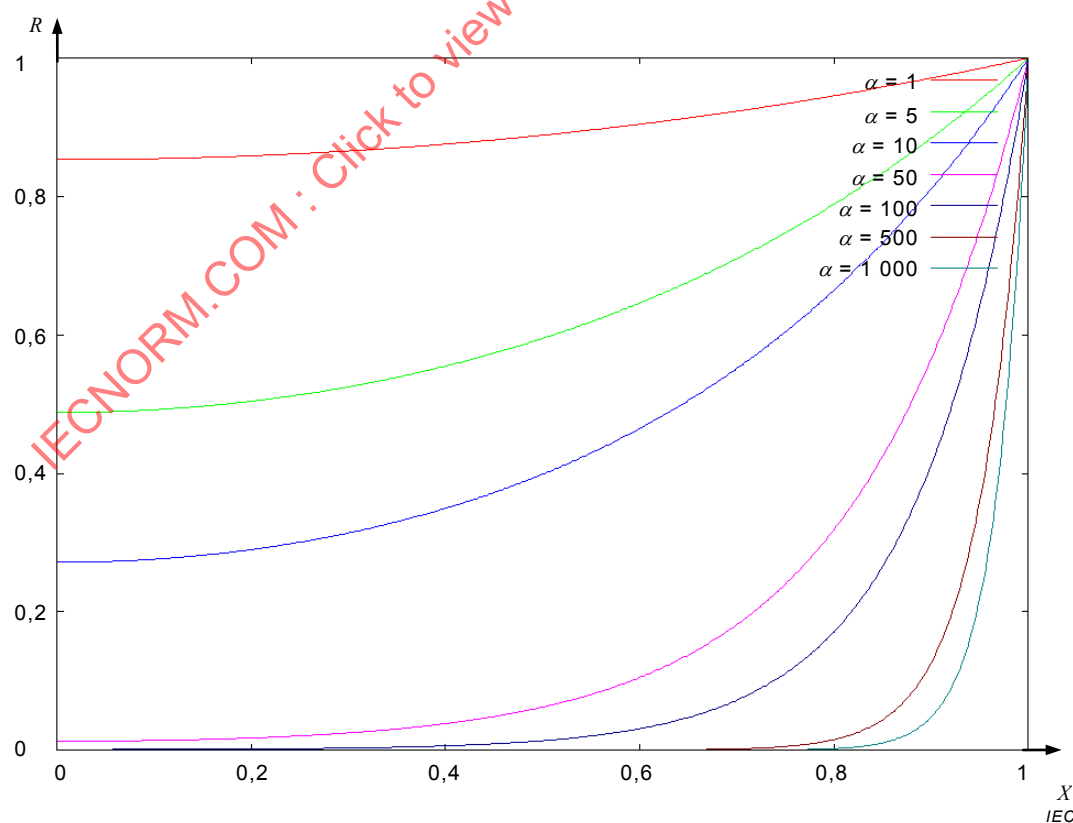


Figure A.7 – Typical example of relative oxygen consumption for spherical shape for $\beta=0,01$ from [46]

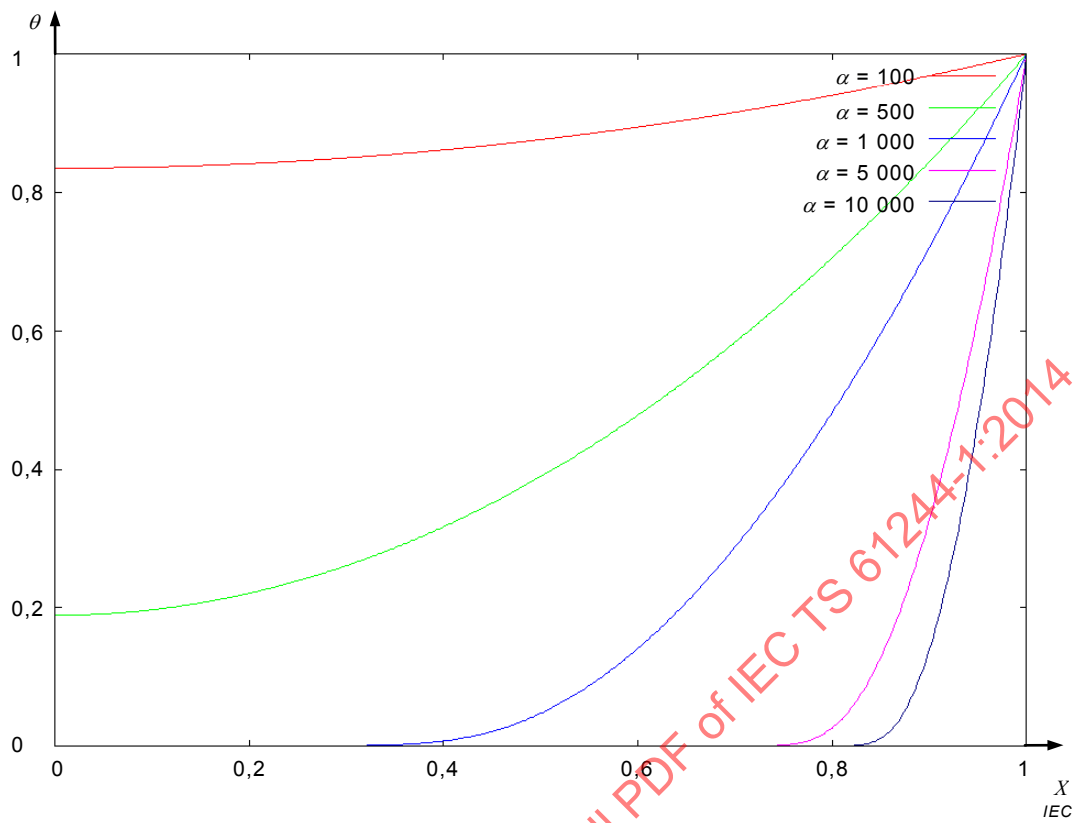


Figure A.8 – Typical example of normalized concentration of oxygen for spherical shape for $\beta=100$ from [46]

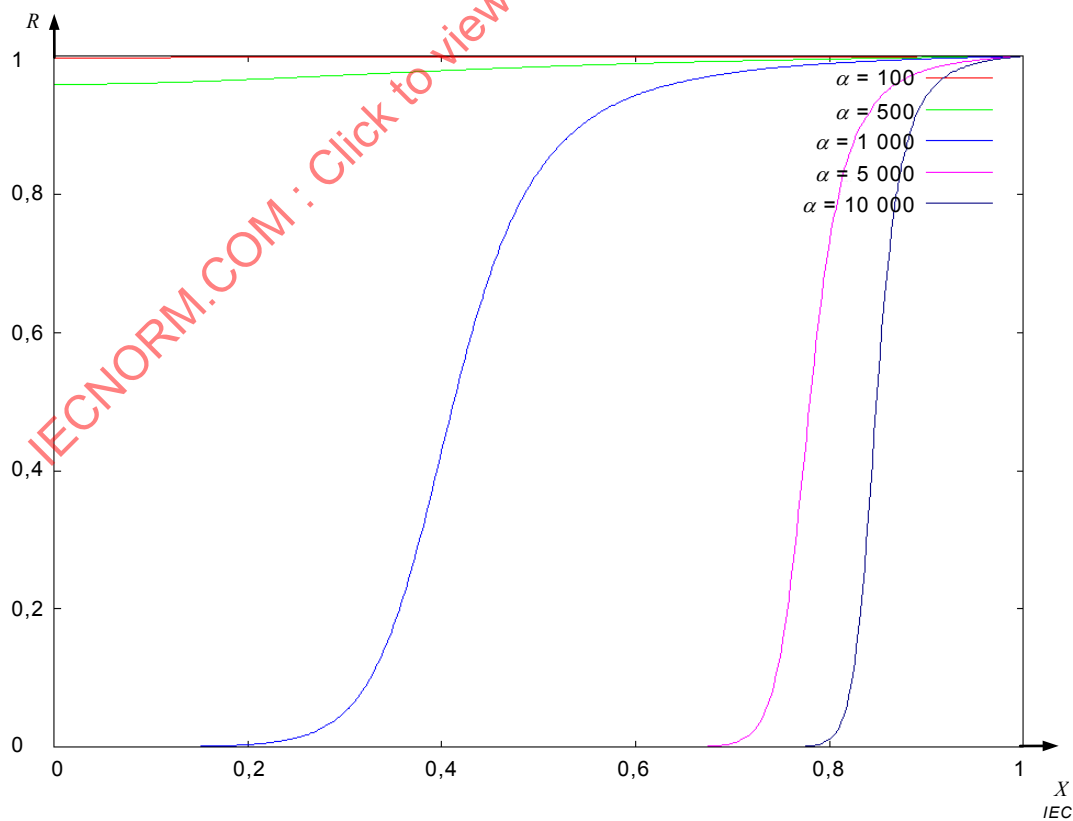


Figure A.9 – Typical example of relative oxygen consumption for spherical shape for $\beta=100$ [46]

A.4 Time dependence of the simulation

The general approach has been to handle stable (equilibrium) states. Time-dependent solution is derived as in the simulation code above. The change in normalized concentration of oxygen at the centre is illustrated in Figures A.10 and A.11 [46] for various combinations of alpha and beta.

In order to obtain a rough image on time-scale, an estimation shall be made. In the actual situation, D would range for $10^{-6} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, and L ranges 1 – several dozens of cm [47], and by considering that $\Delta t = L^2 \Delta T / D$, the time interval Δt would become $10^2 - 10^5 \text{ s}$.

According to the simulation results, it would take several hundred thousand steps to converge for heterogeneous oxidation, which indicates that it would take around 10^8 s (several years).

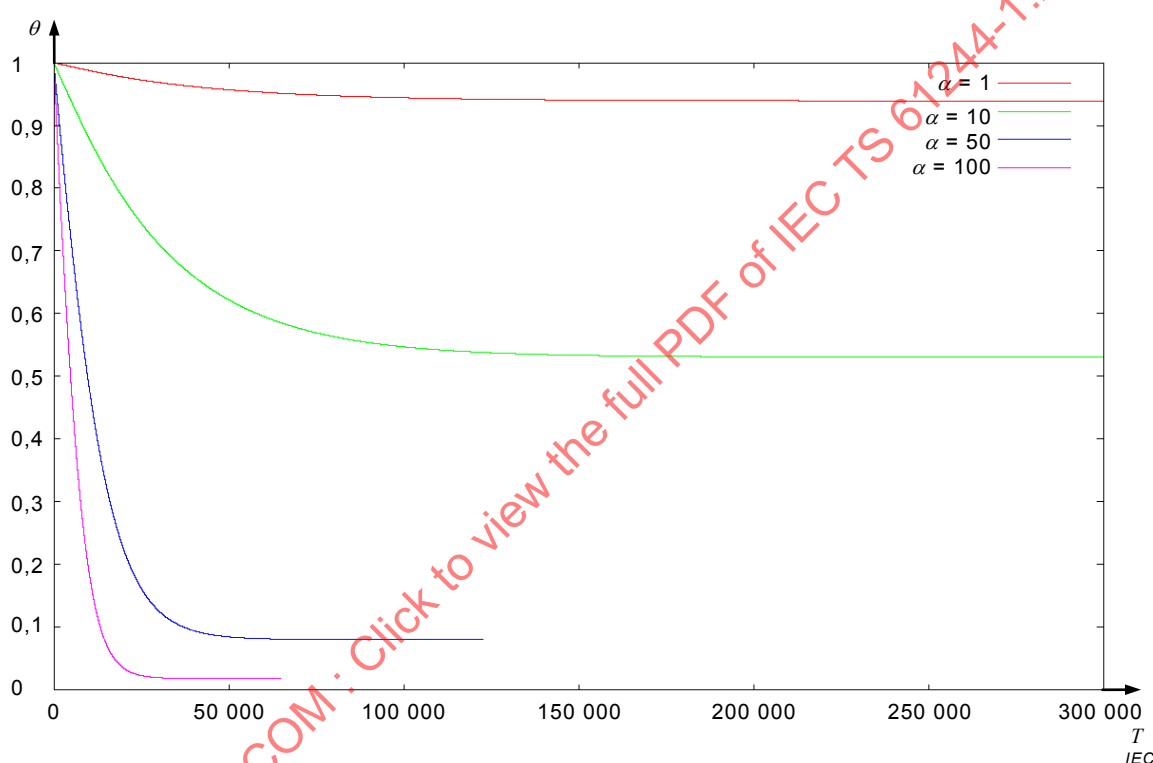


Figure A.10 – Typical example of time-dependent normalized concentration of oxygen at the centre from for the case of $\beta=1$ [46]

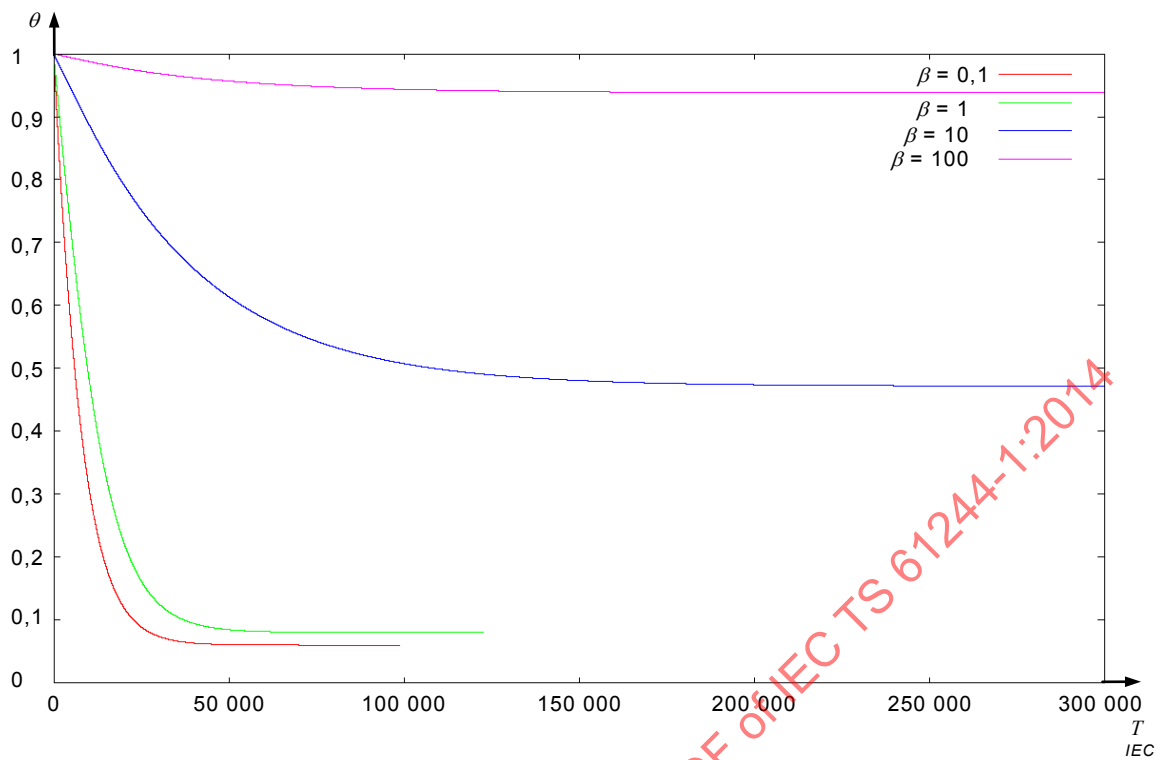


Figure A.11 – Typical example of time-dependent normalized concentration of oxygen at the centre from for the case of $\alpha=50$ [46]

Bibliography

- [1] AMERONGEN, G.J., *Rubber Chem. Tech.*, 37, 1065 (1964).
- [2] MATSUO, H. and DOLE, M., *J. Phys. Chem.*, 63, 837 (1959).
- [3] CHARLESBY, A., *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, New York (1960).
- [4] CHAPIRO, A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New York (1962).
- [5] CUNLIFFE, A. V. and DAVIS, A., *Polym. Degrad, Stab.*, 4, 17 (1982).
- [6] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., in *Handbook of Polymer Science and Technology*, Vol. 2: Performance Properties of Plastics and Elastomers, Ch. 6, N. P. Cheremisinoff, Ed., Marcell Dekker, Inc., New York (1989).
- [7] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., in *Irradiation Effects on Polymers*, Ch. 4, CLEGG, D.W. and COLLYER, A. A., Eds., Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London (1991).
- [8] SEGUCHI, T., HASHIMOTO, S., KAWAKAMI, W. and KURIYAMA, E., *Radiation Damage of Polymer Materials. I. Simulation Studies on Distribution of Oxygen Concentration in Polymer Film under Irradiation in Oxygen*, Japan Atomic Energy Research Institute Report, JAERI-M 7315 (1977).
- [9] SEGUCHI, T. and YAMAMOTO, Y., *Diffusion and Solubility of Oxygen in Gamma-Ray Irradiated Polymer Insulation Materials*, Japan Atomic Energy Research Institute Report, JAERI-M 1299 (1986).
- [10] CLOUGH, R. L. and GILLEN, K.T., *Polym. Deg. and Stabil.*, 38, 47 (1992).
- [11] CLOUGH, R. L. and GILLEN, K.T. and QUINTANA, C.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, 359 (1985).
- [12] CLOUGH, R.L. and GILLEN, K.T., in *Polymer Stabilization and Degradation*, ACS Symposium Series No. 280, p. 411, P. P. Klemchuk, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C. (1984).
- [13] GILLEN, K.T., CLOUGH, R. L. and DHOOGHE, N.J., *Polymer*, 27, 225 (1986).
- [14] GILLEN, K.T., CLOUGH, R. L. and QUINTANA, C.A., *Polym. Degrad. and Stab.*, 17, 31 (1987).
- [15] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., *Polym. Eng. and Sci.*, 29, 29 (1989).
- [16] SEGUCHI, T., HASHIMOTO, S., ARAKAWA, K. HAYAKAWA, N., KAWAKAMI, W. and KURIYAMA, I., *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 195 (1981).
- [17] GIBERSON, R.C., *J. Phys. Chem.* 66, 463 (1962).
- [18] MOISAN, J. Y., in *Polymer Permeability*, p. 119, J. Comyn, Ed., Elsevier Applied Science Publishers, London (1985).
- [19] PAPET, G., AUDOUIN-JIRACKOVA, L. and VERDU, J., *Radiat. Phys. Chem.*, 33, 329 (1989).

- [20] JOUAN, X. and GARDETTE, J.L., *Polym. Commun.*, 28, 329 (1987).
- [21] JOUAN, X., ADAM, C., FROMAGEOT, D., GARDETTE, J.L. and LEMAIRE, J., *Polym. Degrad. and Stabil.*, 25, 247 (1989).
- [22] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L., *Polym. Preprints*, 31, No. 2, 387 (1990).
- [23] GILLEN, K.T. and CLOUGH, R.L. in *Radiation Effects on Polymers*, R. L. Clough and S. Shalaby, Eds., ACS Symposium Series, No. 475, American Chemical Society, Washington, D.C. (1991), p. 457.
- [24] MORITA, Y., YAGI, T. and KAWAKAMI, W. in *Radiation Effects on Polymers*, R. L. Clough and S. Shalaby, Eds., ACS Symposium Series, No 457, American Chemical Society, Washington, D.C. (1991), p. 485.
- [25] BOWMER, T.N., COHEN, L.K., O'DONNELL, J.H. and WINZOR, D.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 425 (1979).
- [26] BELOUSOVA, M.V., SKIRDA, V.D., ZGADZAI, O.E., MAKALOV, A.I., POTAPOVA, I.V., ROMANOV, B.S. and RUMYANTHEV, D.D., *Acta Polym.*, 36, 557 (1985).
- [27] WILSKI, H., GAUBE, E. and ROSINGER, S., *Kerntechnik*, 5, 281 (1963).
- [28] WILSKI, H., *Kunststoffe*, 53, 862 (1963).
- [29] KURIYAMA, I., HAYAKAWA, N., NAKASE, Y., OGURA, J., YAGYU, H. and KASAI, K., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, EI-14, 272 (1979).
- [30] YOSHII, F., SASAKI, T., MAKUUCHI, K. and TAMURA, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1343 (1986).
- [31] BILLINGHAM, N.C. and CALVERT, P.D., in *Developments in Polymer Stabilisation*, Vol. 3, G. Scott, Ed., Applied Science Publishers, Ltd. (1980).
- [32] *Polymer Permeability*, J. Comyn, Ed., Elsevier Applied Science, London (1985).
- [33] *Engineering Design for Plastics*, E. Baer, Ed., Reinhold Publ. Corp., New York (1964).
- [34] FELDER R.M. and HUVARD, G.S., in *Methods of Experimental Physics*, 16c, pp. 315-377, Academic Press, New York (1980).
- [35] STANNETT, V.T., *Polym. Eng. Sci.*, 18, 1129 (1978).
- [36] HWANG, S.T., CHOI, C.S. and KAMMERMEYER, K., *Separ. Sci.*, 9, 461 (1974).
- [37] PAULY, S. in *Polymer Handbook*, 3rd Ed., pp. VI/435-449, J. Brandrup, and E.H. Immergut, E.H., Eds., John Wiley and Sons, New York (1989).
- [38] ARAKAWA, K., SEGUCHI, T., WATANABE, Y., HAYAKAWA, N., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 2681 (1982).
- [39] ARAKAWA, K., SEGUCHI, T., HAYAKAWA, N., MACHI, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 1173 (1983).
- [40] ARAKAWA, k., SEGUCHI, T., WATANABE, Y., HAYAKAWA, N., KURIYAMA, I., MACHI, S., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 29, 2123 (1981).

- [41] ARAKAWA, K., SEGUCHI, T. and YOSHIDA, K., *Radiat. Phys. Chem.*, 27, 157 (1986).
 - [42] SEGUCHI, T., YAMAMOTO, Y. and YAGYU, H., *Hitachi Cable Review*, 4, 37 (1985).
 - [43] SEGUCHI, T., ITO, H. and YOSHIDA, K., Design and Construction of Accelerated Ageing Facility for Cables, Japan Atomic Energy Research Institute Report, JAERI-M 83-089 (1983).
 - [44] BOLLAND, J.L., *Proc. Roy. Soc.*, 186, 218 (1946).
 - [45] BATEMAN, L., *Quarterly Rev. (London)*, 8, 147 (1954).
 - [46] KUDO, H. and TEZUKA, S., to be published.
 - [47] CRANK, J. "The mathematics of diffusion", Clarendon Press, Oxford, England, 1975.
-

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TS 61244-1:2014

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	42
INTRODUCTION.....	44
1 Domaine d'application.....	46
2 Techniques de profilage pour contrôler l'oxydation limitée par diffusion.....	46
2.1 Généralités	46
2.2 Techniques de profilage infrarouge.....	46
2.3 Profilage de module	49
2.4 Profilage de densité	55
2.5 Techniques diverses de profilage	58
3 Traitements théoriques de l'oxydation limitée par diffusion.....	60
4 Mesures de perméation	64
5 Mesures de la consommation d'oxygène	64
6 Comparaison des théories aux résultats expérimentaux.....	65
7 Technique de la suppression d'oxygène.....	66
8 Résumé.....	69
Annexe A (informative) Développement d'un traitement théorique de l'oxydation limitée par diffusion.....	71
A.1 Généralités	71
A.2 Simulation numérique.....	75
A.3 Géométries cylindriques et sphériques et simulation	76
A.4 Dépendance temporelle de la simulation.....	81
Bibliographie	83
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]).....	47
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.....	48
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.....	49
Figure 4 – Schéma de l'appareillage de profilage de module.....	51
Figure 5 – Profils de module d'échantillons d'élastomère fluoré commercial de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 5,49 kGy/h et à 70 °C selon les doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])	52
Figure 6 – Profils de module d'échantillons d'élastomère fluoré commercial de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 0,90 kGy/h et à 70 °C selon les doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])	53
Figure 7 – Profils de module d'échantillons d'élastomère fluoré commercial 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])	54
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]).....	55
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.....	56

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])	57
Figure 11 – Profils MARX de feuilles d'EPDM de 1 mm d'épaisseur après vieillissement thermique dans l'air (tiré de [24])	58
Figure 12 – Coefficients d'autodiffusion RMN en fonction de la distance par rapport à 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]).....	59
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)])	60
Figure 14 – Profils d'oxydation théoriques pour différentes valeurs de α (indiquées dans la figure) avec $\beta = 0,1$	62
Figure 15 – Identique à la Figure 14, sauf que $\beta = 10$	63
Figure 16 – Identique à la Figure 14, sauf que $\beta = 1\,000$	63
Figure 17 – Courbe de $\alpha_C/(\beta + 1)$ en fonction de β , où α_C indique la valeur d'une oxydation intégrée correspondant à 90 % (tiré de [7, 23])	64
Figure 18 – Appareillage utilisé pour une irradiation sous oxygène sous pression	68
Figure 19 – Résultats d'allongement en traction (à gauche) et de résistance à la 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	69
Figure A.1 – Schéma cinétique simplifié utilisé pour représenter l'oxydation des polymères (tiré de [44, 45])	72
Figure A.2 – Exemple classique de concentration normalisée d'oxygène pour la forme cylindrique, pour $\beta = 0,01$ (tiré de [46]).....	77
Figure A.3 – Exemple classique de consommation relative d'oxygène pour une forme cylindrique, pour $\beta = 0,01$ (tiré de [46])	77
Figure A.4 – Exemple classique de concentration normalisée d'oxygène pour la forme cylindrique, pour $\beta = 100$ (tiré de [46]).....	78
Figure A.5 – Exemple classique de consommation relative d'oxygène pour une forme cylindrique, pour $\beta = 100$ ([46])	78
Figure A.6 – Exemple classique de concentration normalisée d'oxygène pour la forme sphérique, pour $\beta = 0,01$ (tiré de [46])	79
Figure A.7 – Exemple classique de consommation relative d'oxygène pour une forme sphérique, pour $\beta = 0,01$ (tiré de [46])	79
Figure A.8 – Exemple classique de concentration normalisée d'oxygène pour la forme sphérique, pour $\beta = 100$ (tiré de [46])	80
Figure A.9 – Exemple classique de consommation relative d'oxygène pour une forme sphérique, pour $\beta = 100$ ([46])	80
Figure A.10 – Exemple classique de concentration normalisée dépendante du temps de l'oxygène au centre, pour le cas de $\beta=1$ [46].....	81
Figure A.11 – Exemple classique de concentration normalisée dépendante du temps au centre pour le cas de $\alpha=50$ [46].....	82

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 Commission Electrotechnique Internationale (IEC) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de l'IEC). L'IEC 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, l'IEC – entre autres activités – publie des Normes internationales, des Spécifications techniques, des Rapports techniques, des Spécifications accessibles au public (PAS) et des Guides (ci-après dénommés "Publication(s) de l'IEC"). 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 l'IEC, participent également aux travaux. L'IEC 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 l'IEC concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible, un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux de l'IEC intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les Publications de l'IEC se présentent sous la forme de recommandations internationales et sont agréées comme telles par les Comités nationaux de l'IEC. Tous les efforts raisonnables sont entrepris afin que l'IEC s'assure de l'exactitude du contenu technique de ses publications; l'IEC ne peut pas être tenue responsable de l'éventuelle mauvaise utilisation ou interprétation qui en est faite par un quelconque utilisateur final.
- 4) Dans le but d'encourager l'uniformité internationale, les Comités nationaux de l'IEC s'engagent, dans toute la mesure possible, à appliquer de façon transparente les Publications de l'IEC dans leurs publications nationales et régionales. Toutes divergences entre toutes Publications de l'IEC et toutes publications nationales ou régionales correspondantes doivent être indiquées en termes clairs dans ces dernières.
- 5) L'IEC elle-même ne fournit aucune attestation de conformité. Des organismes de certification indépendants fournissent des services d'évaluation de conformité et, dans certains secteurs, accèdent aux marques de conformité de l'IEC. L'IEC n'est responsable d'aucun des services effectués par les organismes de certification indépendants.
- 6) Tous les utilisateurs doivent s'assurer qu'ils sont en possession de la dernière édition de cette publication.
- 7) Aucune responsabilité ne doit être imputée à l'IEC, à ses administrateurs, employés, auxiliaires ou mandataires, y compris ses experts particuliers et les membres de ses comités d'études et des Comités nationaux de l'IEC, pour tout préjudice causé en cas de dommages corporels et matériels, ou de tout autre dommage de quelque nature que ce soit, directe ou indirecte, ou pour supporter les coûts (y compris les frais de justice) et les dépenses découlant de la publication ou de l'utilisation de cette Publication de l'IEC ou de toute autre Publication de l'IEC, ou au crédit qui lui est accordé.
- 8) L'attention est attirée sur les références normatives citées dans cette publication. L'utilisation de publications référencées est obligatoire pour une application correcte de la présente publication.
- 9) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Publication de l'IEC peuvent faire l'objet de droits de brevet. L'IEC ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de brevets et de ne pas avoir signalé leur existence.

La tâche principale des comités d'études de l'IEC est l'élaboration des Normes internationales. Exceptionnellement, un comité d'études peut proposer la publication d'une spécification technique

- lorsqu'en dépit de maints efforts, l'accord requis ne peut être réalisé en faveur de la publication d'une Norme internationale, ou
- lorsque le sujet en question est encore en cours de développement technique ou quand, 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.

Les spécifications techniques 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.

L'IEC TS 61244-1, qui est une spécification technique, a été établie par le comité d'études 112 de l'IEC: Evaluation et qualification des systèmes et matériaux d'isolement électrique.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition, publiée en 1993. Cette édition constitue une révision technique.

Cette édition inclut les modifications techniques majeures suivantes par rapport à l'édition précédente:

- a) la simulation numérique de DLO a été très améliorée;
- b) la géométrie des échantillons a été étendue à partir du cas du plan infini uniquement vers les cas cylindriques et sphériques.

Le texte de cette spécification technique est issu des documents suivants:

Projet d'enquête	Rapport de vote
112/287/DTS	112/304/RVC

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

Cette publication a été rédigée selon les Directives ISO/IEC, Partie 2

Une liste de toutes les parties de la série IEC 61244, publiées sous le titre général *Détermination du vieillissement à long terme sous rayonnement dans les polymères*, peut être consultée sur le site web de l'IEC.

Le comité a décidé que le contenu de cette publication ne sera pas modifié avant la date de stabilité indiquée sur le site web de l'IEC sous "<http://webstore.iec.ch>" dans les données relatives à la publication recherchée. A cette date, la publication sera

- transformée en Norme internationale,
- reconduite,
- supprimée,
- remplacée par une édition révisée, ou
- amendée.

IMPORTANT – Le logo "colour inside" qui se trouve sur la page de couverture de cette publication indique qu'elle contient des couleurs qui sont considérées comme utiles à une bonne compréhension de son contenu. Les utilisateurs devraient, par conséquent, imprimer cette publication en utilisant une imprimante couleur.

INTRODUCTION

En règle générale, la durée de vie prévue d'un matériau polymérique doit être évaluée 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 – cela implique généralement 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]¹, le rayonnement [2 à 4] et l'ultraviolet [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. Cela mène en général à une hétérogénéité de l'oxydation à travers le matériau, avec une oxydation d'équilibre (correspondant aux conditions de saturation d'air, par exemple) 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. Cela 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 exigence essentielle, 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 la présente spécification 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. De brèves descriptions théoriques des phénomènes sont données à 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 grandeurs sont mesurées ou évaluées afin de valider quantitativement les théories. De nombreuses méthodes expérimentales ont été développées pour mesurer les coefficients de perméabilité et un grand nombre de valeurs expérimentales sont disponibles dans les ouvrages de référence. L'Article 4 présente une partie des ouvrages de référence importants. Les méthodes expérimentales pour évaluer les vitesses de consommation de l'oxygène sont brièvement passées en revue à l'Article 5. Les données expérimentales corroborant les traitements théoriques sont présentées à l'Article 6. Si les traitements théoriques sont fiables, les théories peuvent être utilisées pour choisir des conditions expérimentales de

¹ Les chiffres entre crochets se réfèrent à la Bibliographie.

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 est publiée dans une spécification séparée et décrit des procédés d'estimation de vieillissement sous rayonnement à faibles débits de dose.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TS 61244-1:2014

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

La présente partie de l'IEC TS 61244, qui est une spécification technique, passe en revue les techniques expérimentales permettant de contrôler les effets en présence d'oxygène pendant le vieillissement des polymères dans divers environnements comprenant la température, le rayonnement et l'ultraviolet.

Des effets de vieillissement non homogène provoqués par une oxydation limitée par diffusion sont souvent rencontrés, et fournissent des équations théoriques pour estimer leur importance. Ces effets rendent difficile la compréhension du processus de vieillissement et l'extrapolation de l'exposition accélérée aux conditions à long terme.

Il est largement connu que les propriétés mécaniques se dégradent avant les propriétés électriques. Ces modifications sont les conséquences de modifications chimiques telles que l'oxydation. Dans la présente spécification technique, seules les techniques de surveillance mécanique et chimique sont abordées.

La présente spécification technique n'aborde pas les techniques de surveillance électrique.

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

2.1 Généralités

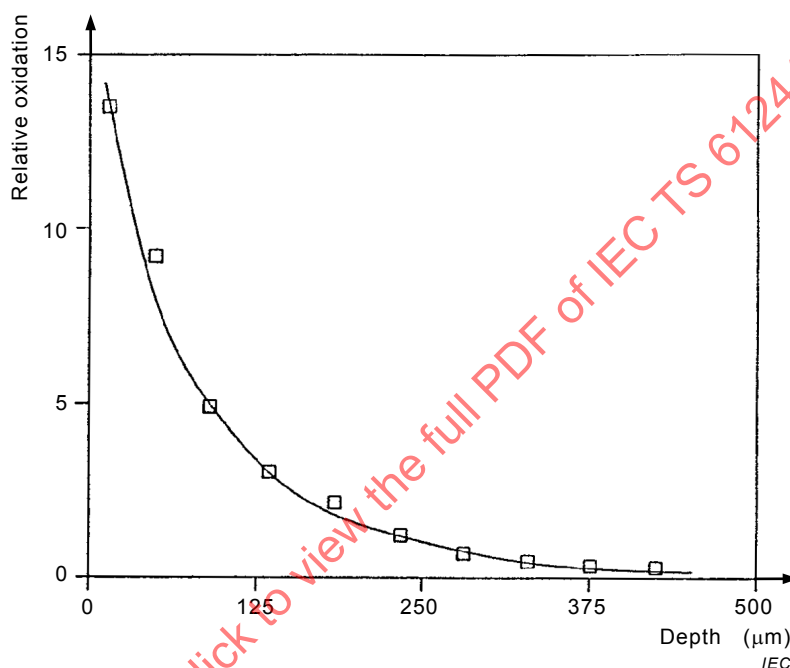
La présence d'effets d'oxydation limitée par diffusion implique que les diverses propriétés liées à l'étendue de l'oxydation dépendront de sa localisation spatiale dans le matériau. Ainsi, une technique donnant le profil (carte) de ces variations spatiales peut permettre de contrôler l'oxydation limitée par diffusion. Étant donné que les géométries des polymères utilisent des sections transversales de quelques millimètres ou moins, et que 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 supplémentaire 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.

2.2 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, donne des informations sur les hétérogénéités de l'oxydation. Jusqu'ici, beaucoup d'études se sont concentrées sur la région carbonyle (environ 1 720 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 convient de noter que les additifs présents dans les matériaux de formulation commerciale (antioxydants, ignifugeants, par exemple) absorbent souvent dans la région du carbonyle, compliquant de ce fait l'emploi de la spectrométrie FTIR pour ces matériaux.

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].



Légende

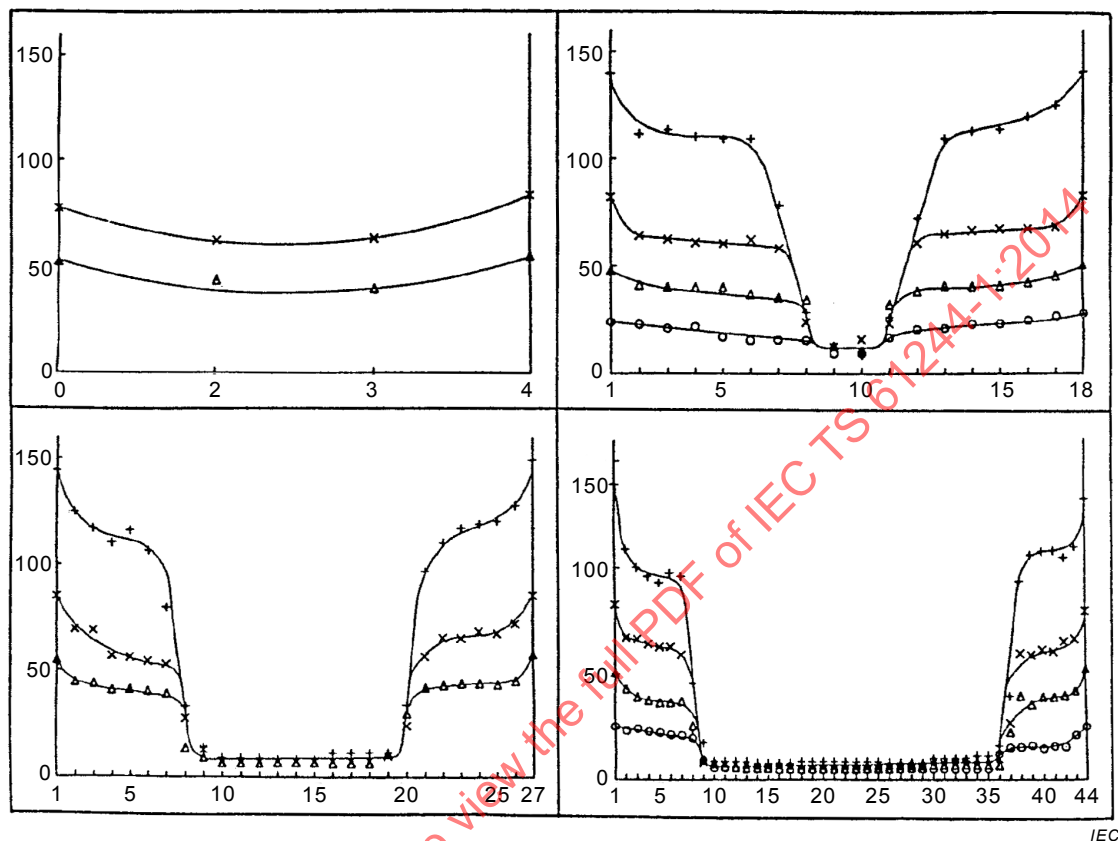
Anglais	Français
Relative oxidation	Oxydation relative
Depth	Profondeur

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])

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 présentés à 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 à 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

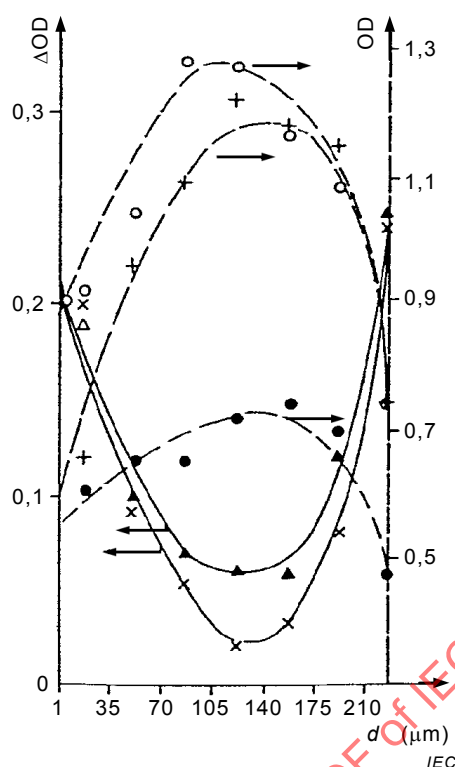
carbonyle d'un matériau en PVC [20] et des profils de produits pour les caoutchoucs de styrène-butadiène (SBR) et de nitrile [21]. La Figure 3 montre les profils de produits pour un film de SBR photo-oxydé pendant 100 h et entouré d'air des deux côtés [21]. Dans ce cas-là, la baisse de l'oxydation à partir de la surface est semblable dans la forme au résultat montré dans la Figure 1.



Légende

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

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 μ m d'épaisseur



Légende

- | | |
|---|--|
| ▲ carbonyl at 1 717 cm^{-1} | + 1,4- <i>trans</i> at 962 cm^{-1} |
| × hydroxyl at 3 440 cm^{-1} | ● 1,2 at 910 cm^{-1} |
| ○ 1,4- <i>cis</i> at 700 cm^{-1} | <i>d</i> represents the width of the slice (from [21]) |

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

2.3 Profilage de module

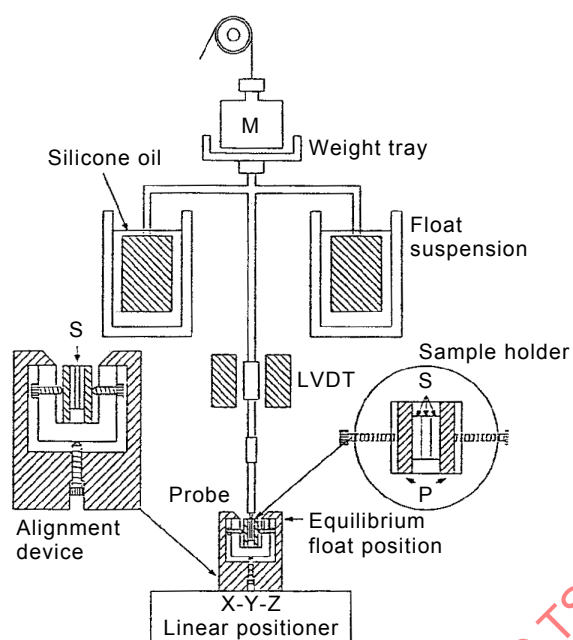
La technique de profilage de module [14, 15] permet d'obtenir rapidement et exactement plus de 20 mesures quantitatives en dureté (D) par millimètre de section de l'échantillon ($1/D$ est étroitement lié au module en traction du matériau). Cette technique est particulièrement utile pour les élastomères, 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 repose sur les modifications d'un analyseur thermomécanique, est présenté schématiquement à la Figure 4. L'appareil mesure l'indentation dans l'échantillon d'un minuscule poinçon à bout parabolique. Un étai minuscule (représenté dans la Figure) est utilisé pour maintenir les échantillons coupés transversalement. Après polissage métallographique de l'assemblage de l'étai, 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'étai dans un arrangement du sandwich avec le profilage fait à travers l'échantillon du milieu. Cela évite les artefacts des bords provoqués par les plaques en aluminium de haut module utilisées comme partie de l'étai. 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 élastomères [14].

La Figure 5, la Figure 6 et la Figure 7 présentent les résultats de profil de module pour des feuilles en caoutchouc élastomère fluoré commerciales de 1,68 mm d'épaisseur, vieilles à l'air sous rayonnement gamma à 70 °C à trois débits de dose différents. Les données sont

tracées en fonction d'une épaisseur normalisée où l'ordonnée, P , représente le pourcentage de la distance entre une surface exposée à l'air de l'échantillon et la surface exposée à l'air opposée. Les formes de ces profils apparaissent comme étant à mi-chemin entre les profils "exponentiels" ou "en U" de la Figure 1 et de la Figure 3 et les profils "en échelon" de la Figure 2. Pour l'élastomère fluoré commercial 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. L'hétérogénéité pouvant être observée après moins de 0,04 MGy, ce 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. Enfin, à 0,14 kGy/h (Figure 7), l'oxydation a été ralentie suffisamment pour assurer une oxydation homogène dans tout l'échantillon. Si un débit de dose élevé est adopté pour le vieillissement sous rayonnement, ce qui correspond en général à des conditions de vieillissement accéléré, la réticulation est macroscopiquement dominante. Par ailleurs, dans le cas d'un débit de dose faible et d'un vieillissement à long terme sous rayonnement, la scission est dominante. 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.

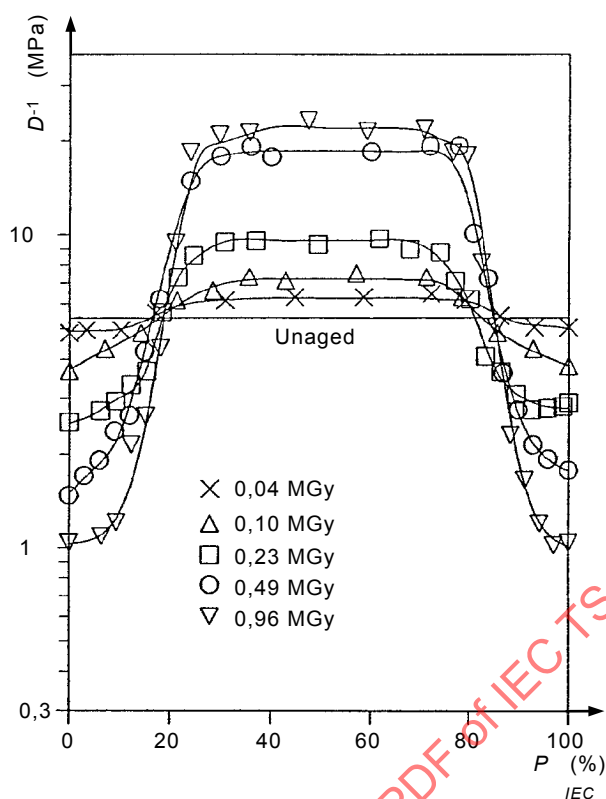
Des résultats de profilage de module [10] pour des échantillons en caoutchouc de chloroprène de 1,9 mm d'épaisseur après vieillissement dans un four à circulation d'air à 150 °C et à 100 °C sont présentés à la Figure 8. Des effets d'oxydation limitée par diffusion significatifs et compliqués sont évidents. A la température de 150 °C (courbe de gauche), des 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, ayant 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.

**Légende**

Anglais	Français
Weight tray	Plateau de pesée
Silicone oil	Huile de silicone
Float suspension	Flotteur en suspension
LVDT	LVDT
Sample holder	Support témoin
Alignment device	Dispositif d'alignement
Probe	Sonde
Equilibrium float positioned	Position du flotteur en équilibre
X-Y-Z linear positioner	Positionneur linéaire X-Y-Z

NOTE La vue détaillée du sommet du support témoin montre trois échantillons désignés par un S entre les plateaux de métal P. Le détail à gauche montre une vue latérale du support témoin maintenu dans le dispositif d'alignement (tiré de [14, 15])

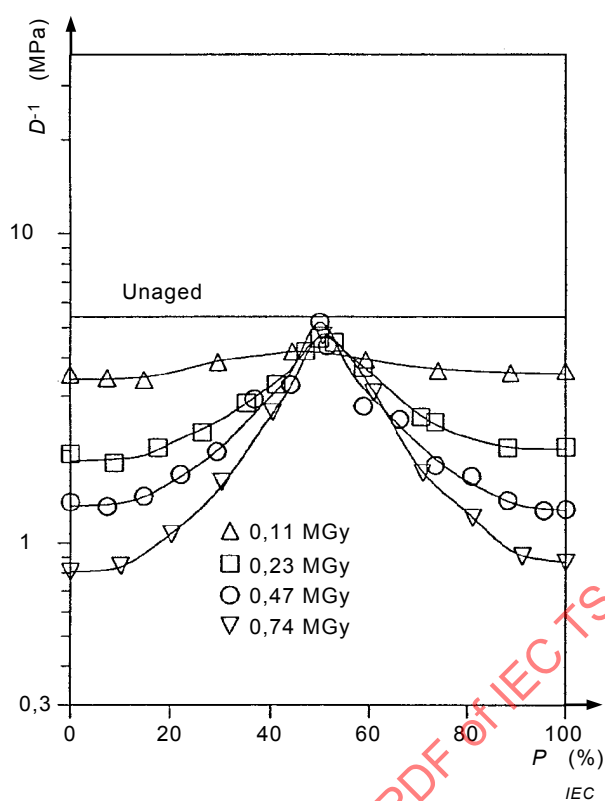
Figure 4 – Schéma de l'appareillage de profilage de module



Légende

Anglais	Français
Unaged	Non vieilli

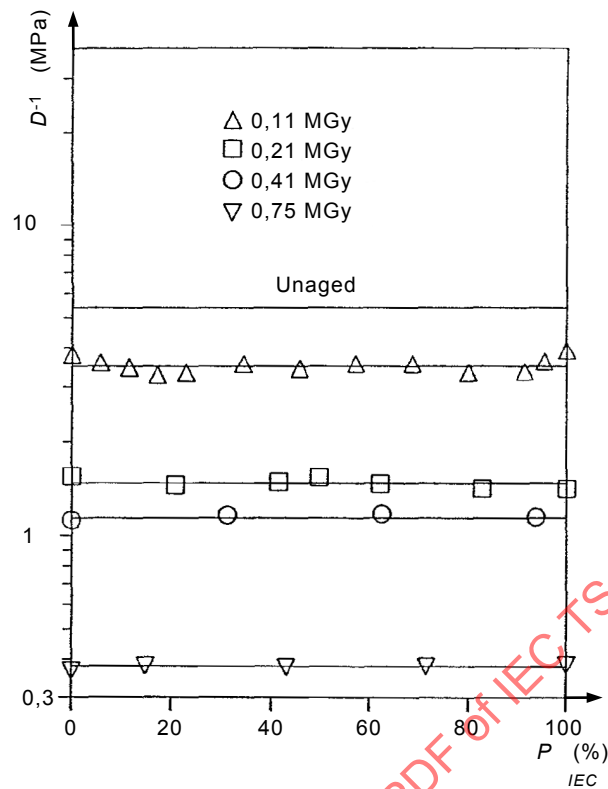
Figure 5 – Profils de module d'échantillons d'élastomère fluoré commercial de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 5,49 kGy/h et à 70 °C selon les doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])



Légende

Anglais	Français
Unaged	Non vieilli

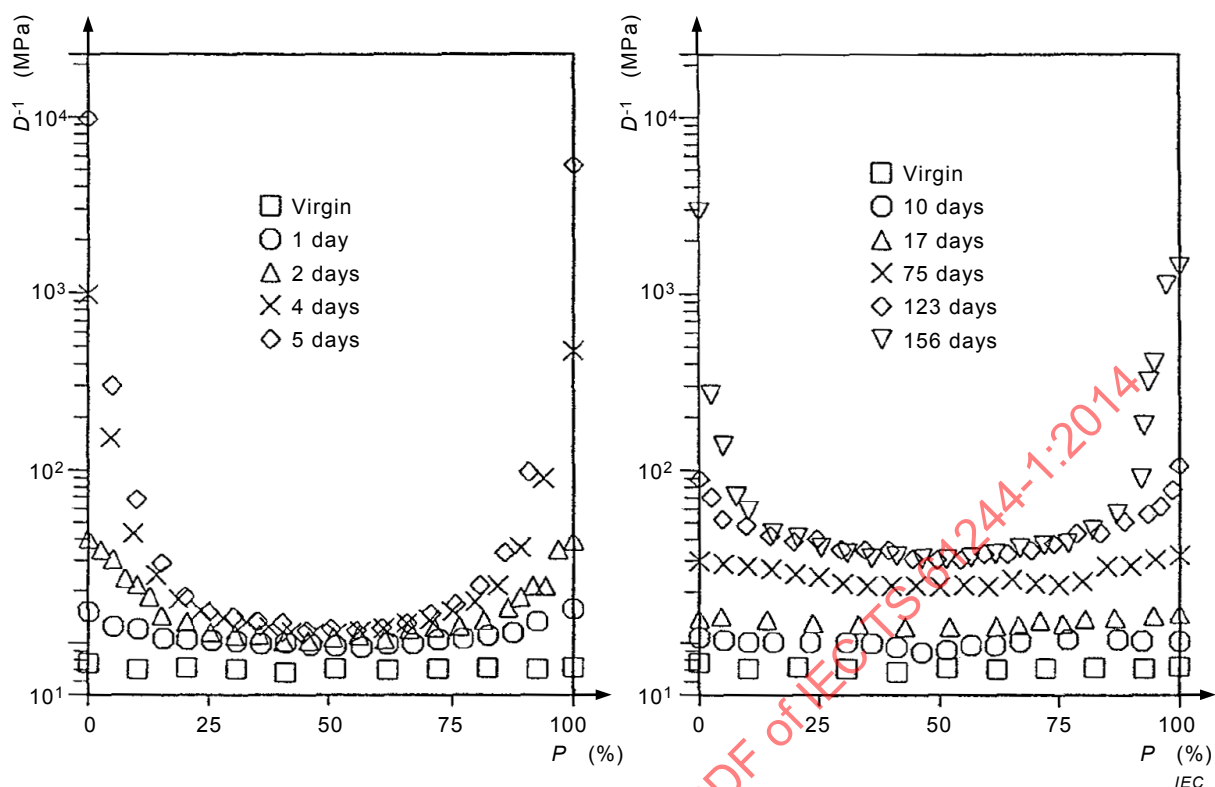
Figure 6 – Profils de module d'échantillons d'élastomère fluoré commercial de 1,68 mm d'épaisseur après vieillissement à l'air à 0,90 kGy/h et à 70 °C selon les doses de rayonnement indiquées (tiré de [15])



Légende

Anglais	Français
Unaged	Non vieilli

Figure 7 – Profils de module d'échantillons d'élastomère fluoré commercial 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])



Légende

Anglais	Français
Unaged	Non vieilli
Virgin	Vierge
1 day	1 jour
2 days	2 jours
4 days	4 jours
5 days	5 jours
10 days	10 jours
17 days	17 jours
75 days	75 jours
123 days	123 jours
1 256 days	1 256 jours

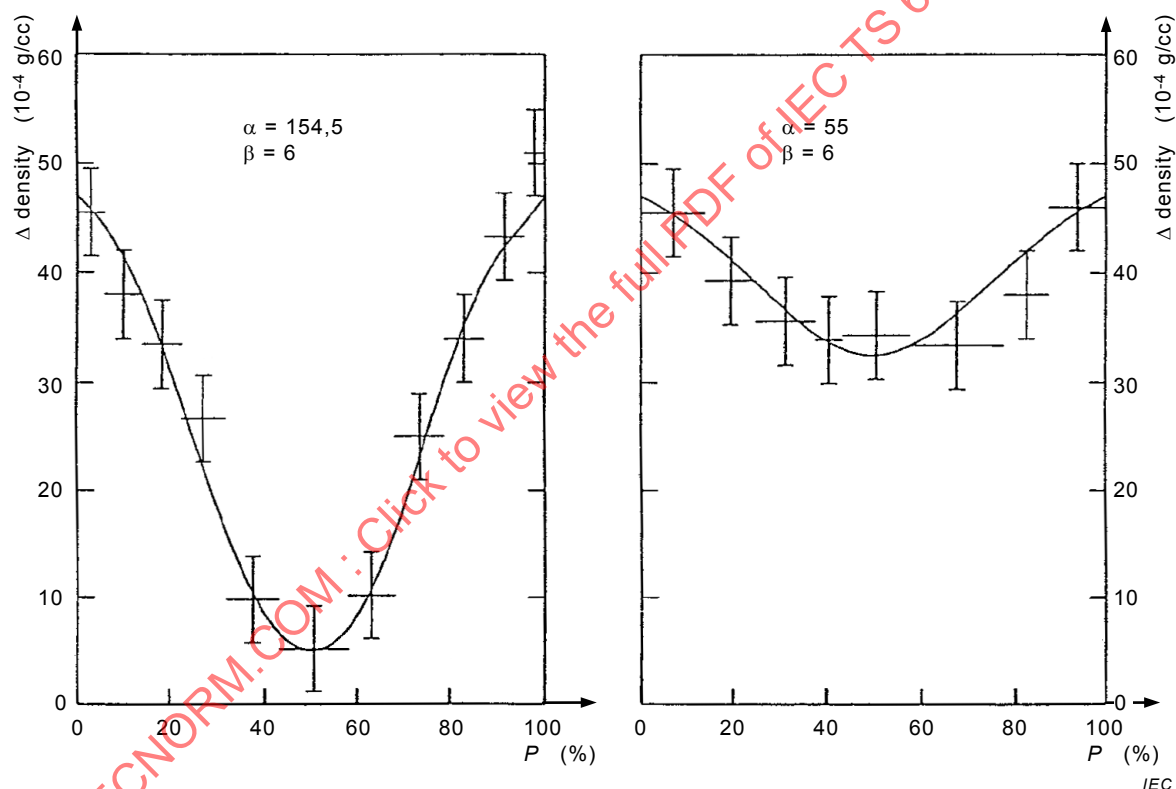
Figure 8 – Profils de module d'échantillons de caoutchouc de chloroprène de 1,9 mm d'épaisseur après exposition à des températures élevées en présence d'air à 150 °C (courbe de gauche) et à 100 °C (courbe de droite) (tiré de [10])

2.4 Profilage de densité

La technique de profilage de densité [13] repose sur l'utilisation d'une colonne de gradient de densité pour obtenir la densité de fines tranches successives prélevées dans un échantillon. Elle dépend du fait que les réactions d'oxydation donnent souvent lieu à des augmentations substantielles et facilement mesurables de la densité du polymère. Bien qu'un certain nombre de méthodes permettent de mesurer la densité, seule la colonne de gradient de densité peut donner des résultats précis sur les échantillons extrêmement petits nécessaires pour obtenir 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. L'absorption de l'eau par la plupart des polyoléfines étant faible, le profilage de densité a été appliqué avec

succès à ces matériaux en utilisant des solutions aqueuses salées. Des exemples de données de profilage de densité sont présentés à 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]. Le taux d'oxydation étant à peu près linéaire par rapport à l'augmentation de densité, les changements de densité sont tracés sous forme de croix en fonction de la position en coupe transversale. 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.

Le profilage de densité étant une technique beaucoup plus difficile et longue que le profilage de module, il s'agit d'une technique préférentielle lorsqu'elle est applicable, particulièrement pour les élastomères. Toutefois, dans certaines conditions de vieillissement, les élastomères peuvent se dégrader avec un équilibre approximatif entre scission et réticulation, impliquant une faible sensibilité du module au vieillissement. Dans de tels cas, le profilage de densité peut s'avérer utile.



Légende

Anglais	Français
Density	Masse volumique

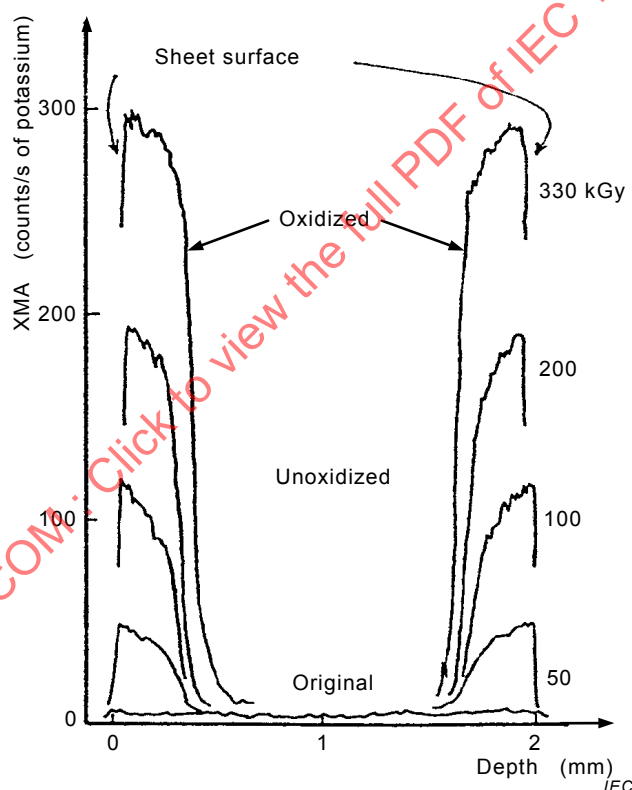
NOTE Les courbes donnent l'ajustement théorique aux résultats expérimentaux (tiré de [22, 23])

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

Une autre technique développée pour contrôler les effets de l'oxydation limitée par diffusion s'appuie sur la microanalyse par rayons X (MARX) [24]. Pendant l'oxydation, les produits courants obtenus sur la chaîne de 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 d'isopropanol 0,1 N KOH- afin de convertir ces

groupes en espèces contenant du potassium. Après conversion, le profil du potassium représente 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].

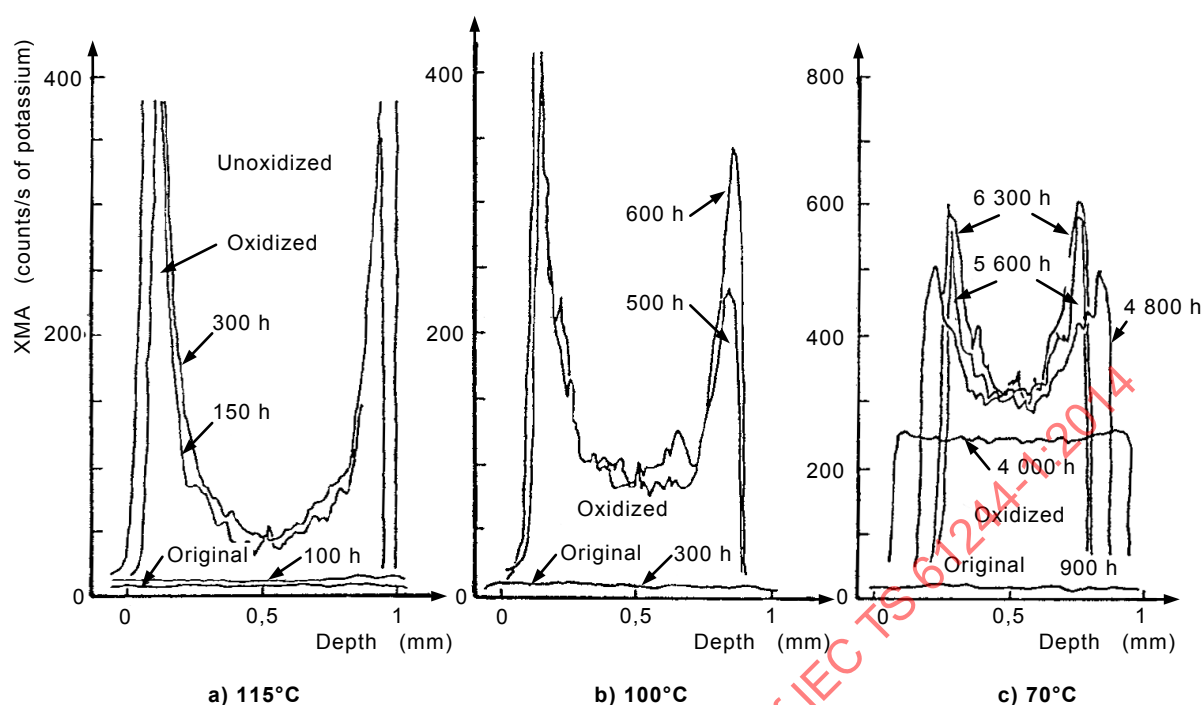
La Figure 10 donne quelques résultats représentatifs pour un matériau d'EPDM qui a été vieilli sous rayonnement à 1 kGy/h, à l'air et à la température ambiante. Les résultats indiquent que l'épaisseur de la région oxydée est raisonnablement constante jusqu'à des doses d'au moins 330 kGy, impliquant que la vitesse de consommation d'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 la Figure 1, la Figure 8 et la Figure 11) et pour les expositions sous rayonnement (voir la Figure 2, la Figure 5, la Figure 6, la Figure 9 et la Figure 10) sont similaires.



Légende

Anglais	Français
XMA (counts/s of potassium)	MARX (coups/s de potassium)
Sheet surface	Surface de la feuille
Oxidized	Oxydée
Unoxidized	Non oxydée
Original	Original
Depth	Profondeur

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])



IEC

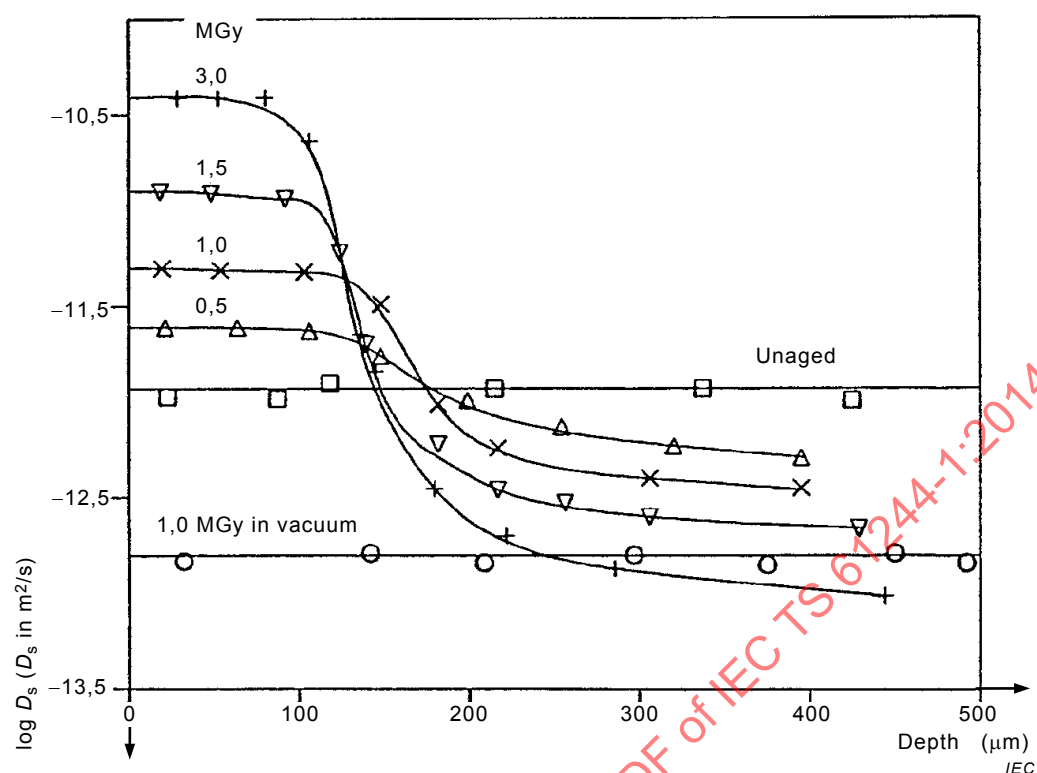
Légende

Anglais	Français
XMA (counts/s of potassium)	MARX (coups/s de potassium)
Unoxidized	Non oxydée
Oxidized	Oxydée
Original	Original
Depth	Profondeur

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

2.5 Techniques diverses de profilage

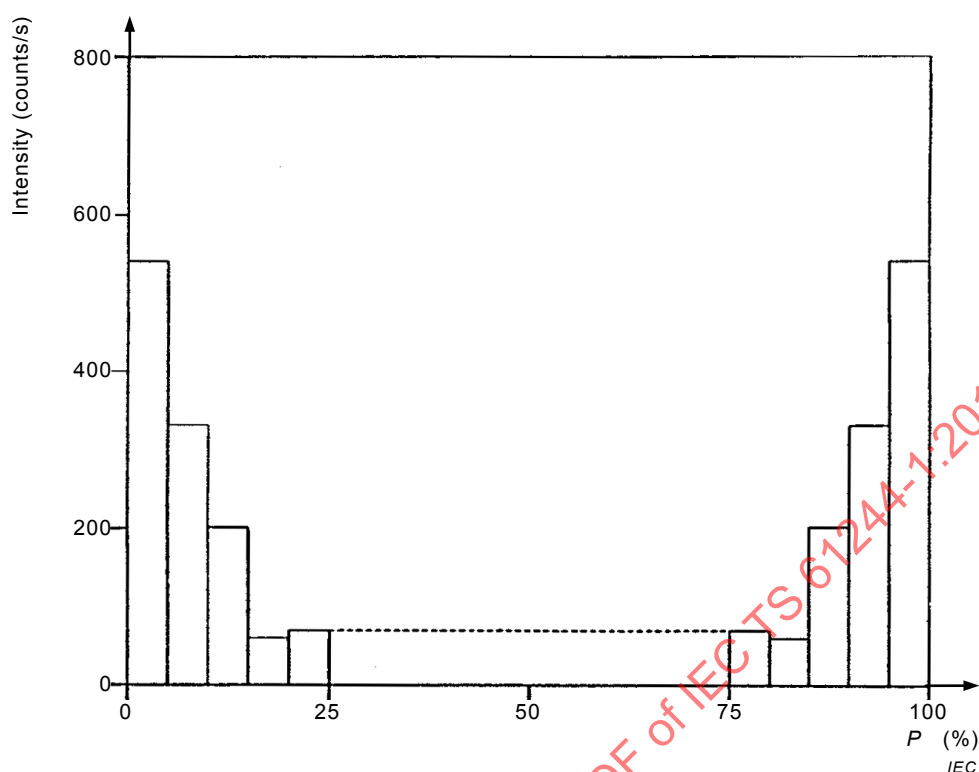
Un certain nombre d'autres techniques se sont avérées prometteuses comme outils de profilage. Pour des matériaux solubles, Bowmer et ses collaborateurs [25] ont utilisé la chromatographie par perméation de gel comme méthode pour obtenir des profils pour la scission et la réticulation. Une autre technique sensible à la réticulation comprend l'utilisation de mesures de la constante d'autodiffusion 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 présente 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.* à des échantillons polypropylène irradiés aux rayonnements gamma [30]. La Figure 13 montre certains de leurs résultats. Une revue 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 qui peuvent s'avérer utiles [6].



Légende

Anglais	Français
1,0 MGy in vacuum	1,0 MGy dans le vide
Unaged	Non vieilli
$\log D_s$ (D_s in m^2/s)	$\log D_s$ (D_s in m^2/s)
Depth	Profondeur

Figure 12 – Coefficients d'autodiffusion RMN en fonction de la distance par rapport à 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])



Légende

Anglais	Français
Intensity (counts/s)	Intensité (coups/s)

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)])

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 à l'Annexe A.

Les profils déduits de 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

$[O_2]_e$ indique 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, 15, 16 [5, 6, 7, 23]. P donne le pourcentage de la distance entre la surface de la feuille exposée à l'oxygène et la surface opposée exposée à l'oxygène. Pour de petites valeurs de β , des profils d'oxydation "en U" sont trouvés. 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 , des formes de profil de résultat de caractère intermédiaire sont obtenues. La comparaison des formes théoriques avec les profils expérimentaux montrés précédemment indique que, en général, les théories sont suffisamment souples 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 à l'Annexe A, peuvent être soumises à essai:

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

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.

Cette équation peut également être utilisée pour calculer l'épaisseur critique L_c , au-dessous de laquelle l'oxydation intégrée à travers l'échantillon est supérieure à 90 % d'un cas d'oxydation homogène. Pour ce faire, il s'agit de déterminer la valeur exigée de α_c (la valeur α correspondant à 90 % d'oxydation intégrée) en fonction de β :

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

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 $C_c = \alpha_c/(\beta + 1)$ est défini, l'Equation (4) peut être réécrite:

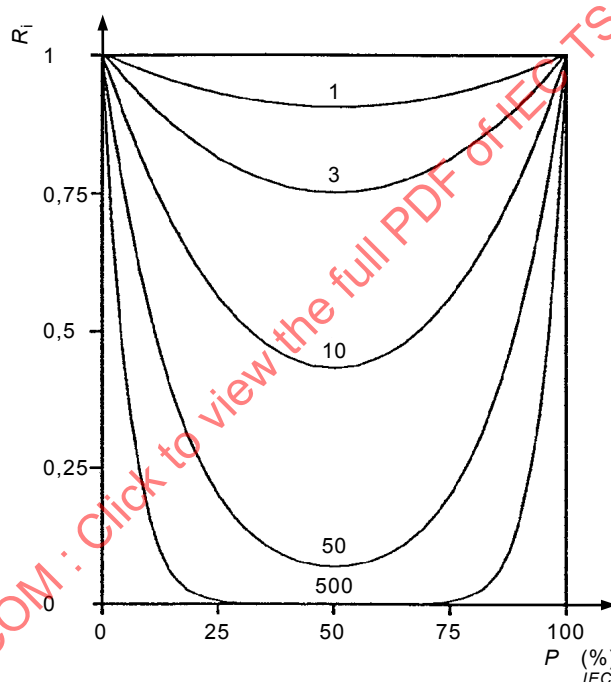
$$L_c = \left[\frac{C_c p P_{ox}}{R_o} \right]^{0,5} \quad (5)$$

Si une valeur appropriée de C_c peut être choisie, l'Equation (5) permet d'utiliser les évaluations et/ou les mesures de R_o et de P_{ox} (voir l'Article 4 et l'Article 5 ci-dessous) pour calculer la limite supérieure approximative de l'épaisseur de l'échantillon si des effets significatifs de diffusion doivent être évités. A partir des résultats de la Figure 17, il est clair que, même pour la théorie actuellement présentée, aucune valeur de C_c ne peut être spécifiée dans l'Equation (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 de très petites valeurs de β (profils "en U"). Une seule valeur de cette quantité en l'absence d'information sur la forme du profil, donne une seule équation qui permette d'évaluer l'importance des effets de diffusion. Une valeur intermédiaire de 4 est choisie, ce qui donne:

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

une équation qui sera utilisée et soumise à essai à l'Article 6. Bien que $C_c = 4$ puisse s'apparenter à un choix arbitraire, il s'avère donner une garantie raisonnable d'homogénéité d'oxydation des échantillons, indépendamment de la forme du profil. Dans la situation la moins favorable, avec des valeurs très faibles de β , l'oxydation intégrée de l'échantillon est supérieure à 75 % de celle appropriée d'un échantillon oxydé de manière homogène. Il convient donc que l'Equation (6) offre une expression raisonnablement générale permettant d'estimer L_c , indépendamment des détails précis des cinétiques d'oxydation sous-jacentes.



NOTE P représente le pourcentage de la distance entre une surface de la plaque de matériau exposée à l'oxygène et la surface opposée exposée à l'oxygène (tiré de [7, 23]).

Figure 14 – Profils d'oxydation théoriques pour différentes valeurs de α (indiquées dans la figure) avec $\beta = 0,1$

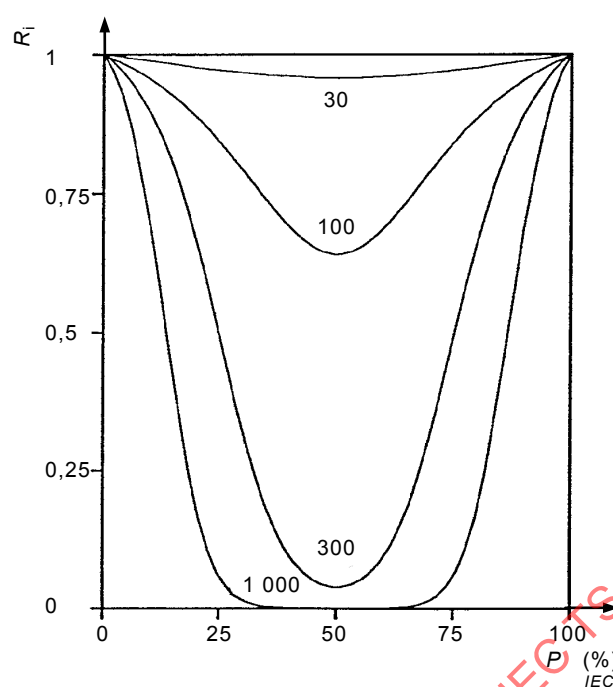


Figure 15 – Identique à la Figure 14, sauf que $\beta = 10$

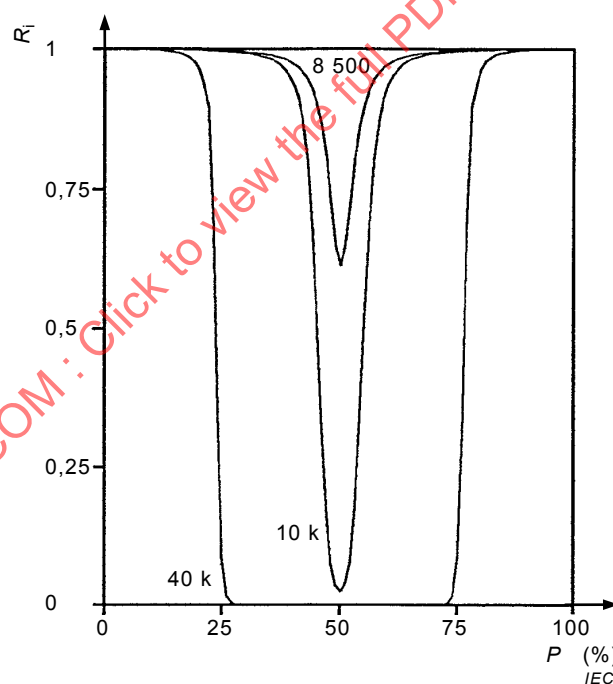


Figure 16 – Identique à la Figure 14, sauf que $\beta = 1\,000$

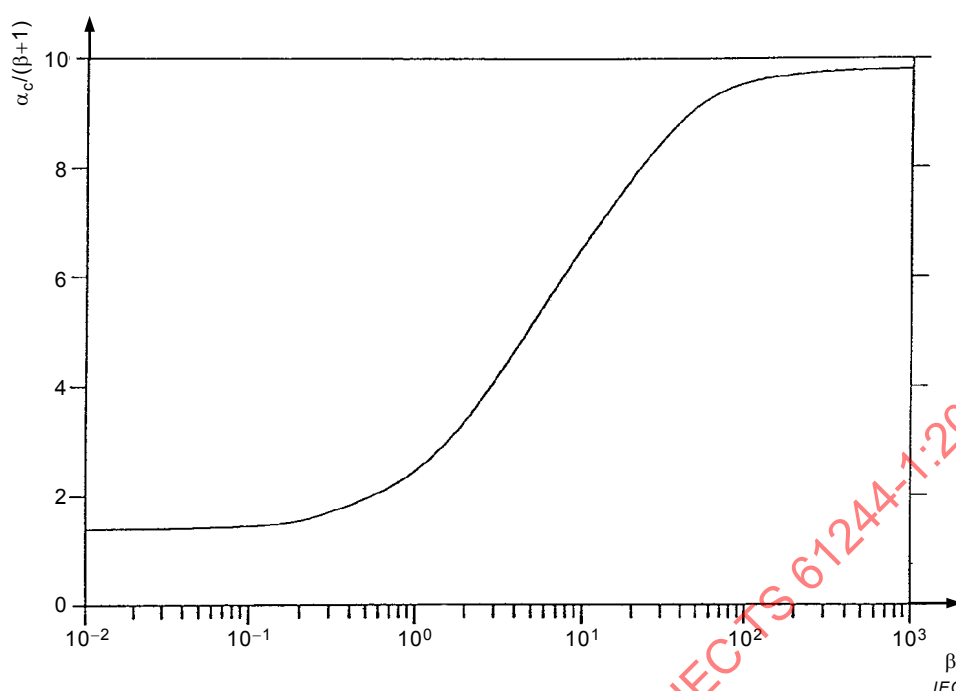


Figure 17 – Courbe de $\alpha_c/(\beta + 1)$ en fonction de β , où α_c indique la valeur d'une oxydation intégrée correspondant à 90 % (tiré de [7, 23])

4 Mesures de perméation

Pour utiliser l'Equation (6) afin d'évaluer l'importance des effets de diffusion, il est nécessaire d'évaluer P_{ox} , le coefficient de perméabilité à l'oxygène du matériau. P_{ox} étant égal au produit de D et de S , la connaissance de ces grandeurs (coefficients de diffusion et de solubilité de l'oxygène, respectivement) est équivalente. Heureusement, ces trois paramètres de l'oxygène dans les polymères ont été mesurés depuis de nombreuses années. Les ouvrages de référence sont donc très nombreux, et décrivent des techniques et des données expérimentales pour beaucoup de matériaux polymères. Il y a beaucoup de bonnes revues et de bons articles, dont quelques-uns sont cités [1, 9, 32 à 37]. Il est généralement possible d'obtenir une évaluation du coefficient de perméabilité à l'oxygène au moyen d'une recherche bibliographique. Si les valeurs publiées ne sont pas accessibles, 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.

5 Mesures de la consommation d'oxygène

Par le passé, la vitesse de consommation d'oxygène, R_o , pour les matériaux était souvent mesurée 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. Élément plus important: cette technique peut facilement sous-estimer la véritable consommation d'oxygène, puisque la réaction du matériau avec l'oxygène forme en général 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 classique [38 à 40] consiste à 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. Cela permet d'évaluer à la fois l'oxygène consommé et les 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. A l'issue d'une expérience, l'Equation (6) peut être utilisée, ainsi qu'une évaluation ou une mesure du coefficient de perméabilité P_{ox} , pour vérifier l'absence 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. Cela implique qu'il convient que la moyenne des pressions partielles initiales et finales dans l'ampoule se rapproche de la pression partielle considérée (en général 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 convient de noter que la vitesse de consommation de l'oxygène par Gy de dose absorbée peut dépendre du débit de dose [38, 40]. Cela signifie que l'absence d'effet de débit de dose doit être vérifiée ou que des mesures doivent être faites au débit de dose considéré dans le vieillissement ou la modélisation.

6 Comparaison des théories aux résultats expérimentaux

Les théories du profil d'oxydation résumées ci-dessus dans l'Article 3 vont à présent être soumises à essai quantitativement [22, 23] (voir l'Annexe A pour une discussion plus détaillée des théories). Les théories supposant des conditions à l'équilibre, 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 doivent être choisis.

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} varie rarement de plus de 10 % à 20 % pour des 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 satisfait à ces critères [22, 23]. Les variations de densité tracées à la Figure 9 étant essentiellement provoquées par l'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 à l'Article 3. Les meilleurs ajustements théoriques aux données expérimentales se produisent pour $\beta = 6$, avec $\alpha = 154,5$ (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 dans la Figure 9. Noter qu'il s'agit d'un ajustement à deux paramètres, les deux valeurs de α devant être liées par le rapport des carrés des épaisseurs de l'échantillon, conformément à l'Equation (1). À partir des résultats, il est clair que la théorie permet caractériser parfaitement la forme de profil et 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 réalisées sur le même matériau d'EPDM ont permis de mesurer la vitesse de consommation d'oxygène (R_o) de $(5,6 \pm 0,2) \times 10^{-10}$ moles O_2 /Gy/cm³ et de constater que la vitesse de perméation de l'oxygène (P_{ox}) à 70 °C était de $(2,4 \pm 0,2) \times 10^{-14}$ mol/(mPas). 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'Equation (3):

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

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

Maintenant qu'une certaine confiance dans la modélisation théorique a été démontrée, il est intéressant d'examiner l'Equation (6), expression théorique pour évaluer la distance approximative de pénétration de l'oxydation. Pour l'échantillon d'EPDM vieilli sous rayonnement, l'Equation (6) donne un L_c de 1,27 mm. Pour les échantillons de 3,02 mm d'épaisseur (côté gauche de la Figure 9), cela implique "une profondeur de pénétration oxydante" atteignant ~21 % à partir de chaque surface exposée à l'air. Pour l'échantillon de 1,8 mm (côté droit de la figure), une profondeur de ~35 % de chaque côté est prévue. Si un échantillon d'épaisseur égale à $\sim L_c$ (1,27 mm) avait été vieilli, la théorie complète ($\beta = 6$, $\alpha = 27$) prévoirait que l'oxydation intégrée serait de ~90 % du cas d'oxydation homogène. Pour le matériau d'élastomère fluoré commercial de la Figure 5 à la Figure 7, R_o est à peu près constant et égal à $7,5 \times 10^{-10}$ mol O_2 /Gy/cm³ sur l'ensemble de la plage de dose de 0 MGy à 1,05 MGy et P_{ox} $5,0 \times 10^{-15}$ mol/(mPas) [15]. Cela donne un L_c de 0,55 mm à 5,49 kGy/h, ce qui correspond à une pénétration prévue de ~17 % de l'oxydation dans la Figure 5. A 0,9 kGy/h, L_c augmente à 1,36 mm ou une pénétration prévue de 40 % pour les données de la Figure 6. En comparant les résultats de l'Equation (6) aux profils expérimentaux, il est clair que des relations approximatives telles que l'Equation (6) peuvent être très utiles pour évaluer l'épaisseur d'échantillon nécessaire pour éliminer les effets d'oxydation limitée par diffusion, si des évaluations ou mesures des vitesses de perméation et de consommation de l'oxygène sont disponibles.

Il est intéressant également de noter que les résultats expérimentaux de profilage pour le matériau en élastomère fluoré commercial impliquent que "la distance de pénétration oxydante" soit approximativement indépendante de la dose. R_o s'avérant également indépendant de la dose [15], cela implique que P_{ox} ne doit pas varier nettement avec la dose, résultat conforme à la plupart des autres élastomères vieillis dans des environnements sous rayonnement [9].

Enfin, il est instructif d'appliquer l'Equation (6) aux stades premiers des résultats de vieillissement thermique pour le matériau en caoutchouc de chloroprène décrit à la Figure 8. A 150 °C, la valeur mesurée de R_o pour le premier jour de vieillissement est de $6,7 \times 10^{-3}$ mol/(m³s) [10]. Bien que P_{ox} chute nettement avec la durée du vieillissement, la baisse est mineure le premier jour, et on peut donc estimer qu'à 150 °C, P_{ox} est égal approximativement à $7,7 \times 10^{-14}$ mol/(mPas) [10]. Cela donne une évaluation de L_c de 0,89 mm, ce qui correspond à une pénétration oxydante de ~22 % de chaque côté de l'échantillon, en accord raisonnable avec le résultat expérimental après 1 jour de vieillissement. En prenant des énergies typiques d'activation de 84 kJ/mol et de 42 kJ/mol, respectivement pour R_o et P_{ox} , L_c est estimé être égal à ~2 mm pour les stades premiers du vieillissement thermique à 100 °C. Cela implique une oxydation homogène initiale, en accord avec les résultats expérimentaux donnés à la Figure 8. Ensuite, aux deux températures, l'oxydation limitée par diffusion devient plus importante, due principalement à une diminution significative de P_{ox} provoquée par le durcissement du matériau [10].

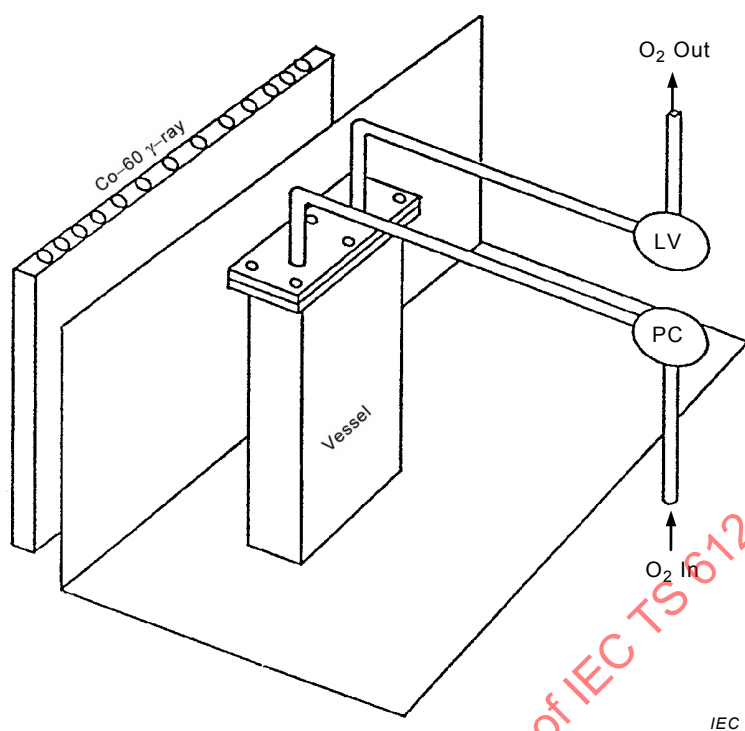
7 Technique de la suppression d'oxygène

Une autre approche qui peut être utilisée pour éliminer des effets de l'oxydation limitée par diffusion est la technique de la suppression d'oxygène, qui a été préconisée pour les environnements sous rayonnement par Seguchi et ses collaborateurs [41, 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; à cet effet, une méthode prévoit une fuite continue des gaz (oxygène et produits) pendant l'irradiation. En raison de considérations relatives à la sécurité, il est recommandé de maintenir la pression d'oxygène au-dessous de 1 MPa. La température du

réceptacle à pression est également contrôlée. De même, en raison de considérations de sûreté, il est recommandé de maintenir la température des échantillons pendant l'irradiation 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'Equation (5), il est clair que l'augmentation de la pression p de l'oxygène entourant l'échantillon donne une plus grande valeur de L_c , et donc une réduction des effets d'oxydation limitée par diffusion. Par rapport à un environnement d'air à $p = \sim 0,02$ MPa, une expérience de surpression d'oxygène à environ ~ 1 MPa augmente 7 fois la valeur L_c . Comme indiqué ci-dessus, la valeur de C_c dans l'Equation (5) dépend de la valeur de β appropriée à l'expérience (voir Figure 17). Pour un vieillissement sous 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). β étant proportionnel à p (voir l'Equation (2)), des expériences classiques de hautes pressions d'oxygène (0,2 MPa à 1 MPa) augmentent β de facteurs compris entre 10 et 50. Par conséquent, il convient que les valeurs de β appropriées aux pressions élevées d'oxygène soient dans la gamme de 30 à 5 000, impliquant que C_c dans l'Equation (5) soit égal à 9 ± 1 , conformément à la valeur de 8 utilisée par Seguchi et ses collaborateurs dans leurs analyses [8, 42]. Il convient de noter que si β est petit ou moyen dans des conditions de vieillissement à l'air, une augmentation de la pression d'oxygène peut se traduire par 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 les effets d'oxydation limitée par diffusion donne lieu à une oxydation uniforme dans l'échantillon, mais à un niveau plus élevé que celui qui aurait eu lieu dans les conditions de vieillissement à l'air. S'il est démontré que l'oxydation des bords ou, de manière équivalente, les valeurs de G pour la consommation d'oxygène (dans les environnements sous rayonnement) sont insensibles à la pression d'oxygène (pour 0,02 MPa et plus, par exemple) et uniquement dans ce cas, la technique de 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 large éventail de pressions d'oxygène. Cela implique que les valeurs de β pour ces matériaux dans l'air sont relativement grandes (par exemple, supérieures à 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. 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, est éliminé en effectuant une expérience à débit de dose élevé dans de l'oxygène sous pression.

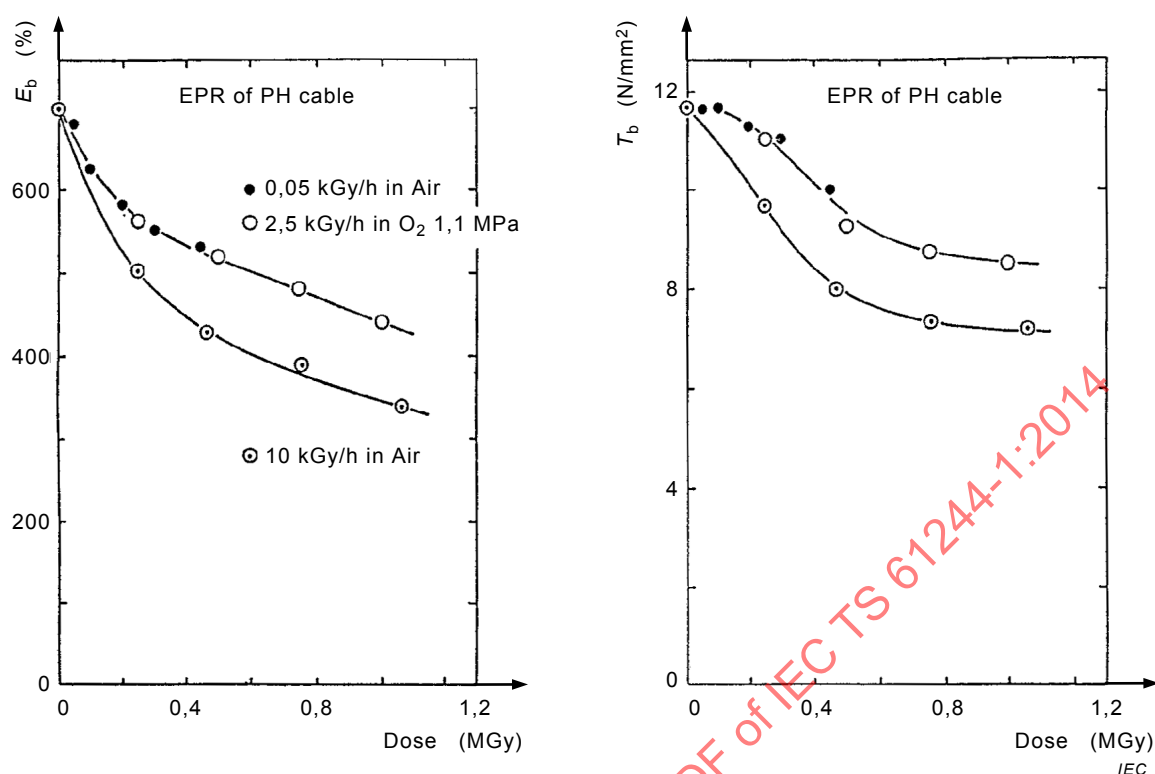


Légende

Anglais	Français
Co-60 γ -ray	Rayon γ Co-60
Vessel	Cuve
O ₂ Out	Sortie d'oxygène (O ₂)
O ₂ In	Entrée d'oxygène (O ₂)
LV	BT
PC	PC

NOTE PC est un régulateur de pression, LV est une soupape de fuite (tiré de [43]).

Figure 18 – Appareillage utilisé pour une irradiation sous oxygène sous pression



Légende

Anglais	Français
EPR of PH cable	EPR du câble PH
Dose (MGy)	Dose (MGy)
0,05 kGy/h in air	0,05 kGy/h dans l'air
2,5 kGy/h in O ₂	2,5 kGy/h dans l'oxygène (O ₂)
10 kGy/in air	10 kGy/h dans l'air

Figure 19 – Résultats d'allongement en traction (à gauche) et de résistance à la 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

8 Résumé

Étant donné les exemples montrés dans cette spécification technique, force est de constater que des effets d'oxydation limitée par diffusion sont fréquemment observés pour les polymères vieillis à l'air dans divers environnements comprenant la température, le rayonnement de haute énergie et l'ultra-violet. Ces effets pouvant 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 désormais ces objectifs accessibles. Un certain nombre de techniques expérimentales de profilage les plus utiles sont brièvement décrites dans cette spécification technique. Elles 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 (l'Equation (6), par exemple) 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. Cela facilite l'élimination 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.

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC TS 61244-1:2014