

Table des matières

Préface	v
Avant-propos	vii
Introduction	ix

Chapitre 1 : Généralités

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

Chapitre 2 : Vieillessement radiochimique anaérobie

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

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

Chapitre 3 : Radio-oxydation : aspects généraux

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

Chapitre 4 : Radio-thermo-oxydation

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

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

Chapitre 5 : Stabilisation

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

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

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

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

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

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

Chapitre 8 : Annexes

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

Chapitre 9 : Références

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