

# Table des matières

<b>Préface</b> .....	v
<b>Avant-propos</b> .....	vii
<b>Introduction</b> .....	ix

---

## Chapitre 1 : Généralités

<b>1.1. Définitions</b> .....	1
1.1.1. <i>Intensité, dose, débit de dose</i> .....	1
1.1.2. <i>Rendement radiochimique</i> .....	2
<b>1.2. Influence de la nature de l'irradiation</b> .....	3
<b>1.3. L'acte primaire radiochimique</b> .....	3
1.3.1. <i>Mécanisme</i> .....	3
1.3.2. <i>Détermination de <math>G(R^\circ)</math></i> .....	4
<b>1.4. Non sélectivité des processus radiochimiques</b> .....	5
<b>1.5. Stratégie de prédiction de durée de vie</b> .....	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

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

<b>2.3. Relations structure-propriétés</b> . . . . .	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
<b>2.4. Un exemple de réticulation prédominante : le polyéthylène.</b> . . . .	25
<b>2.5. Un exemple de coupure prédominante : la radiolyse du PMMA.</b> . . . .	26

## Chapitre 3 : Radio-oxydation : aspects généraux

<b>3.1. Généralités sur l'oxydation</b> . . . . .	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
<b>3.2. Schéma classique. Rappels</b> . . . . .	36
<b>3.3. Influence de la température</b> . . . . .	38
<b>3.4. Schéma classique avec le contrôle par la diffusion d'oxygène</b> . . . . .	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
<b>3.5. Critique du modèle classique</b> . . . . .	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 <math>k_5^2 = 4k_4k_6</math>).</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

<b>4.1. Introduction</b> . . . . .	55
<b>4.2. Le modèle de Gillen et Clough</b> . . . . .	55
<b>4.3. Approche simplifiée de la prédiction de durée de vie en radio-thermo-oxydation.</b> . . . .	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
<b>4.4. Modèle numérique . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>4.5. Particularités du mécanisme et de la cinétique à température ambiante . . . . .</b>	<b>61</b>
4.5.1. Problématique . . . . .	61
4.5.2. La voie « mécanistique » . . . . .	64
4.5.3. La voie « cinétique » . . . . .	65
<b>4.6. Couplage oxydation-diffusion de l'oxygène . . . . .</b>	<b>68</b>

## Chapitre 5 : Stabilisation

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

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

<b>6.1. Introduction . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>6.2. Élastomères . . . . .</b>	<b>87</b>
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
<b>6.3. Polymères linéaires amorphes vitreux (verres organiques) . . . . .</b>	<b>93</b>
6.3.1. Rappels . . . . .	93
6.3.2. Effets du vieillissement par coupures de chaînes . . . . .	95
6.3.3. Effet de la réticulation . . . . .	97
<b>6.4. Polymères semi-cristallins . . . . .</b>	<b>99</b>
6.4.1. Rappels . . . . .	99
6.4.2. Effets du vieillissement par coupures de chaînes . . . . .	100
<b>6.5. Thermodurs . . . . .</b>	<b>101</b>
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
-------------	-----