



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.

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.

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.