

Analyse par spectroscopies d'annihilation de positons de polymères irradiés

Manuel Grivet

Laboratoire de Chimie Physique et Rayonnements
Alain Chabaudet UMR CEA E4

Université de Franche-Comté
Directeur Michel Fromm (UFC) 
Directeur adjoint : Philippe Guetat (CEA Valduc)

LCPR AC UMR CEA E4
Université de Franche-Comté
16 Route de Gray
25030 Besançon Cedex

Tél : +33 (0) 3 81 66 65 16
Fax : +33 (0) 3 81 66 65 22
mél : manuel.grivet@univ-fcomte.fr

1

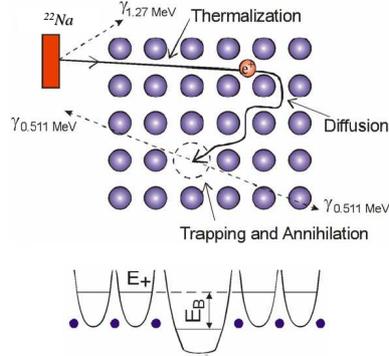
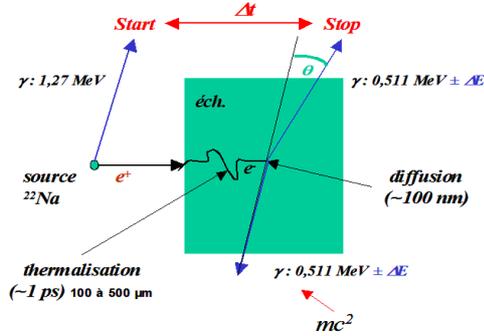
Spectroscopies d'Annihilation de Positron (SAP)

- Positron et Positronium
- Principe et intérêt de la SAP
- Spectroscopies :
 - Durée de vie (**PALS**)
 - Élargissement Doppler (**DBS**)
 - Corrélation angulaire (**ACAR**)
 - Age Momentum Correlation (**AMOC**)
 - Positrons lents
- Applications aux polymères

2

Un exemple : le HDPE irradié

- Le matériau
- Résultats SAP
- Couplage aux analyses micro-structurales
(*GPC, gonflement, DRX et DSC*)



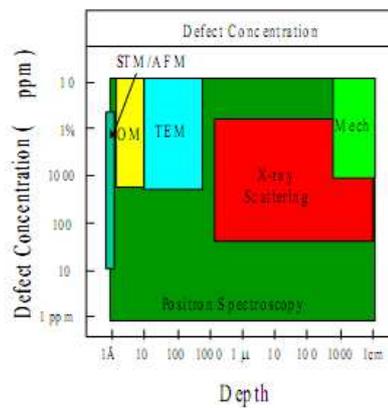
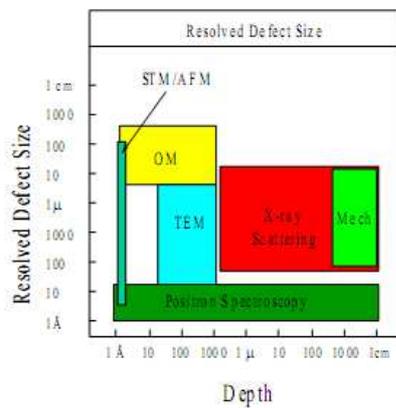
Techniques de Spectroscopie Positron

Δt : Spectroscopie de durée de vie du positron (ou PALS)

ΔE : Spectroscopie d'élargissement Doppler (ou DBS)

$\Delta \theta$: Spectroscopie de corrélation angulaire (ou ACAR)

La SAP et les autres techniques de caractérisation des solides



Spectroscopies

UFC
UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ

LCPR-AC
UMR CEA E4

PALS

PM : PhotoMultiplificateur
DDFC : Discriminateur différentiel à Fraction Constante
TAC : Convertisseur du Temps en Amplitude
MCA : Analyseur multi-canal

ADC & MCA

$F(t) = \int R(t-t_0) \cdot P(t) \cdot dt$

Le spectre temps de vie résulte de la superposition des annihilations dans les différents états i qui sont accessibles

Nombre de coups : $1,4 \cdot 10^6$
Étalonnage DDFC : ^{60}Co , ^{137}Cs et ^{22}Na
Fonction de résolution (^{60}Co) : 257 ps

EXPOSITION DES MATERIAUX AUX RAYONNEMENTS et RADIOLYSE

Lyon, 29 septembre 2009

7

Spectroscopies

UFC
UNIVERSITÉ
DE FRANCHE-COMTÉ

LCPR-AC
UMR CEA E4

➤ Analyse des composantes (*LifeTime version 9* Kansy 2002,...)

Composantes i : (I_i, τ_i)

- I_1, τ_1 Ps singulet (p-Ps)
- I_2, τ_2 Positrons libres
- I_3, τ_3 Ps triplet (o-Ps)

I_i étant l'intensité relative sous la forme :

$n(t) = \sum I_i \cdot e^{-\lambda_i t}$ avec $\sum I_i = 1$

Le modèle du volume libre

$$\tau_{o-Ps}(ns) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1 - R_{(nm)}}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1}$$

(S.J. Tao 72, M. Eldrup 81. $\Delta R = 0,166 \text{ nm}$)

Annihilation pick off

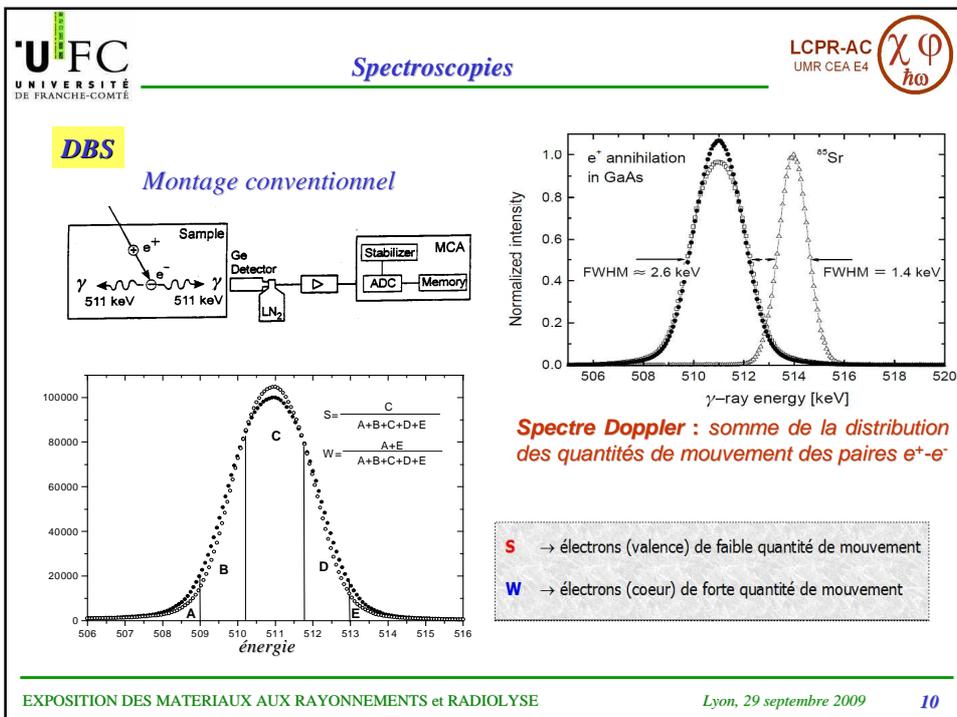
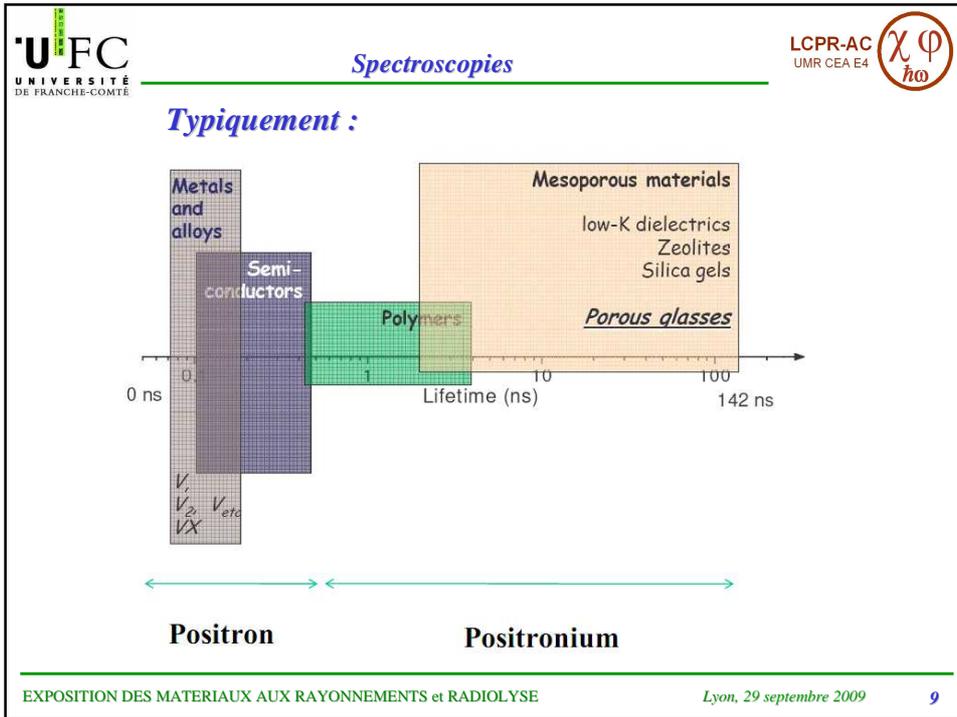
↓

réduction de τ_{o-Ps}

EXPOSITION DES MATERIAUX AUX RAYONNEMENTS et RADIOLYSE

Lyon, 29 septembre 2009

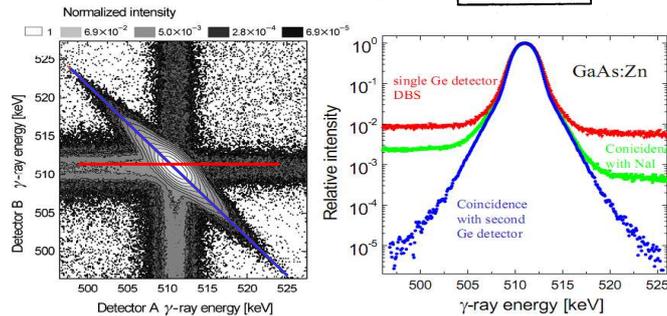
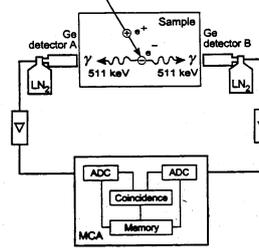
8



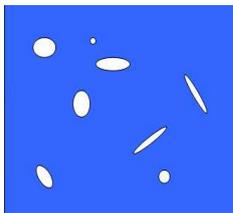
DBS + coïncidence

Réduction BdF de plusieurs ordres de grandeur

$$E_A + E_B = 1022 \text{ keV}$$



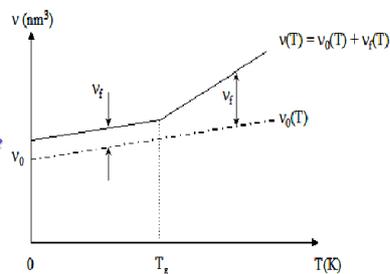
La SAP est la seule technique pour l'observation directe des volumes libres dans les polymères.



Matrice polymère

- V_f : volume libre
- V_t : volume total
- V_o : volume occupé
- f_v : fraction de volume libre

$$f_v = C \times I_{oPs} \times v_f$$



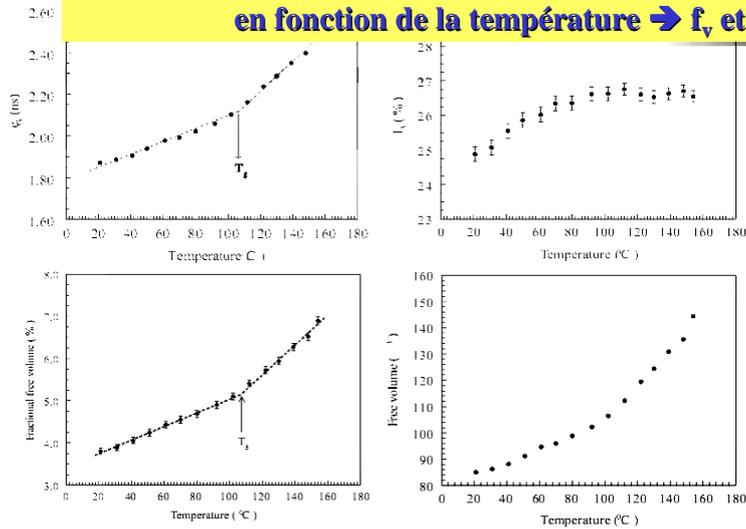
Temps de vie typiques dans les polymères :

$$\tau_1 (p\text{-Ps}) : 0,1 \sim 0,2 \text{ ns}$$

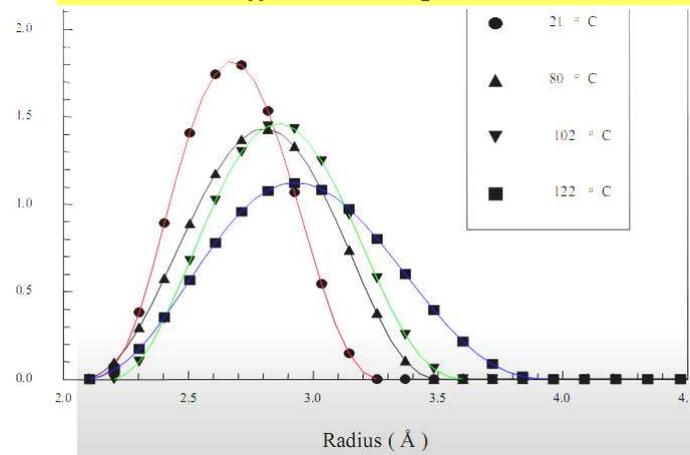
$$\tau_2 (e^+) : 0,3 \sim 0,5 \text{ ns}$$

$$\tau_3 (o\text{-Ps}) : 1 \sim 5 \text{ ns} \rightarrow R = 1,8 \sim 5 \text{ \AA}$$

Caractéristiques de o-Ps dans le PMMA en fonction de la température → f_v et v_f

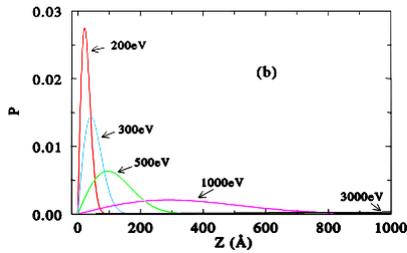


Distribution des rayons R dans le PMMA à différentes températures

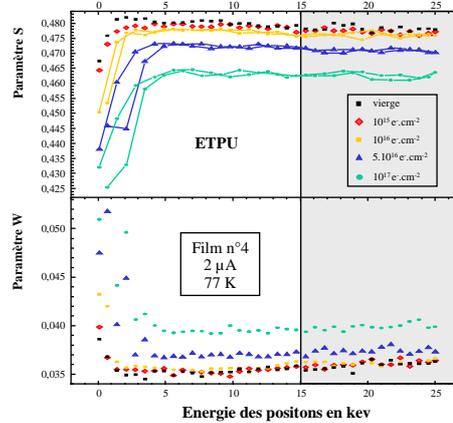


Positron lent (monocinétique - accélérateur)

profil d'implantation



DBS / PALS (source pulsée)



S et W mesurés en fonction de l'énergie des positons pour des films d'ETPU vierge et irradiés avec des fluences comprises entre 10^{15} et 10^{17} e.cm⁻² avec un courant de 2 μA à 77 K.

Réservoir HD 3570 : Stockage de déchet radioactif émetteur β

Thèse
A Zaydouri
juillet 2009



HDPE non irradié = HD 3570 (échantillon de référence, 0 kGy)

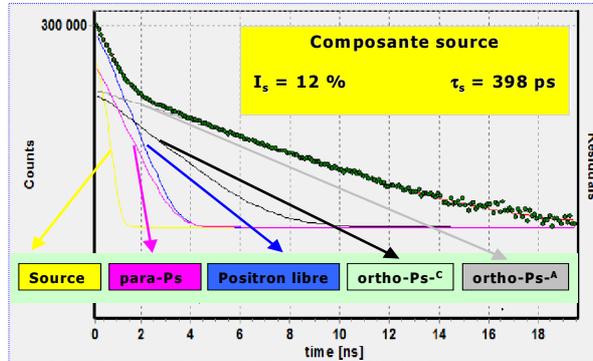


Avant traitement thermique HDPE-I : Irradiation aux électrons (2,2 MeV)
Milieu aérobie, débit de dose de 1,4 kGy.s⁻¹ et T < 50 °C.
0, 1, 10, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250 et 1500 kGy



Après traitement thermique HDPE-II : V_{Balayage} = 10 °C.min⁻¹, 20 °C < T < 160 °C et sous Azote.
fusion et recristallisation

Semi-cristallin → Analyse à quatre composantes



Spectre de temps de vie des positrons dans le HDPE non irradié

$$V_L^c = 25 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$$

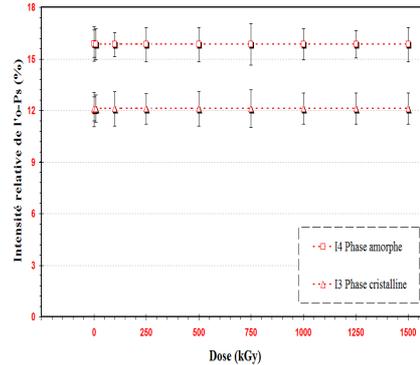
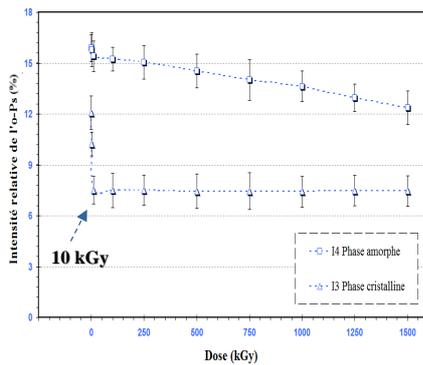
$$V_L^a = 152 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$\chi_e = 67,8 \%$$

(Badia et Duplâtre, 1999)

Variance : 1,05 – 1,12

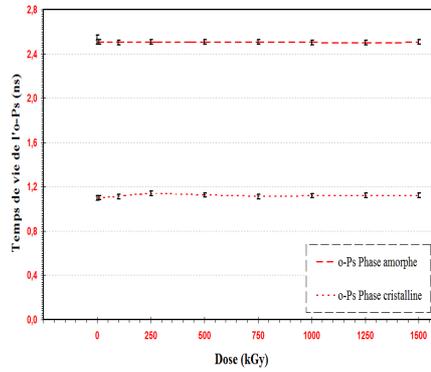
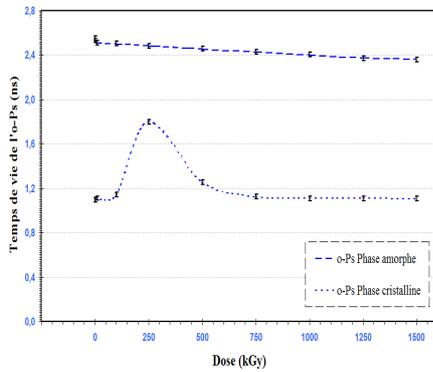
Intensité relative de o-Ps (HDPE-I et HDPE-II)



La réticulation supprime une partie des espaces libres

Le traitement thermique efface les effets observés

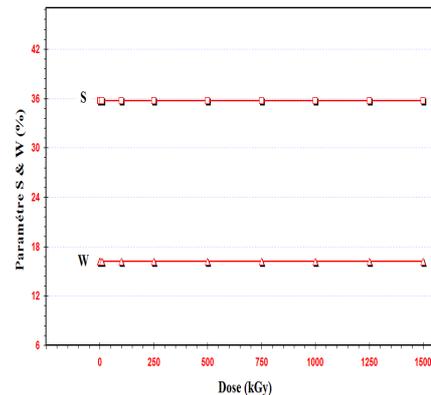
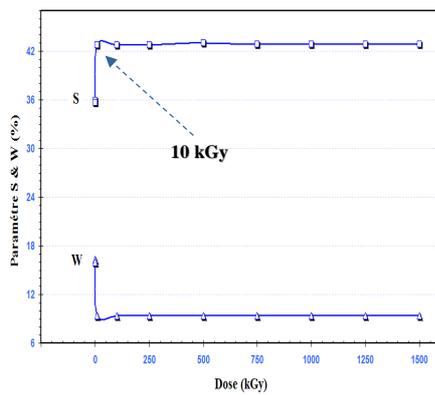
Durée de vie de o-Ps (HDPE-I et HDPE-II)



Le Volume libre moyen passe par un maximum à 250 kGy

Le traitement thermique efface les effets observés par PALS

Les paramètres S et W (HDPE-I et HDPE-II)



Un nombre plus important des électrons de faible quantité de mouvement

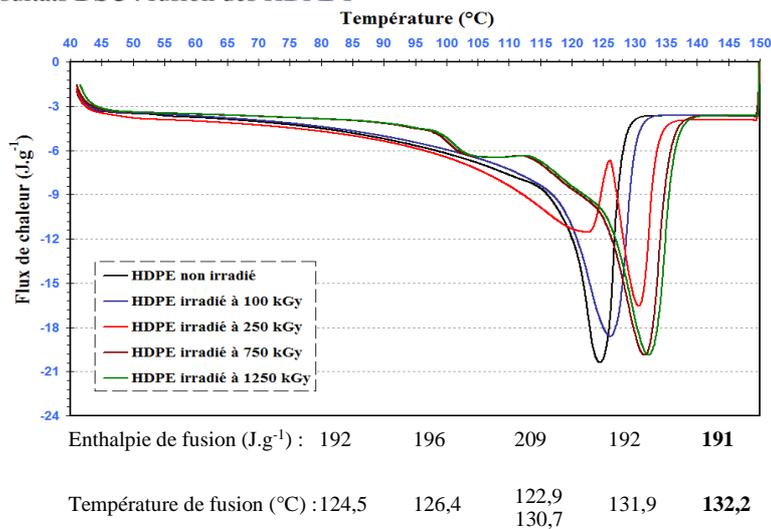
Le traitement thermique efface les effets observés

Résultats DRX

Dose (kGy)	HDPE-I			HDPE-II		
	l _c (nm)		χ _e (%)	l _c (nm)		χ _e (%)
	S ₁ (110, 21,5 °)	S ₂ (200, 23,8 °)		S ₁ (110, 21,5 °)	S ₂ (110, 23,8 °)	
0	22	15	65	20	14	65
250	23	16	65	23	17	64
500	22	16	68	22	16	64
750	22	17	68	21	15	64
1000	23	16	67	20	14	64
1250	22	16	67	22	16	64
1500	23	16	66	23	17	65

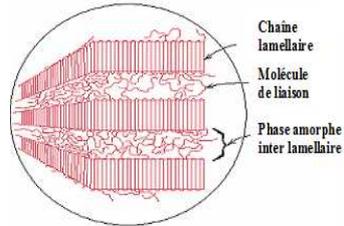
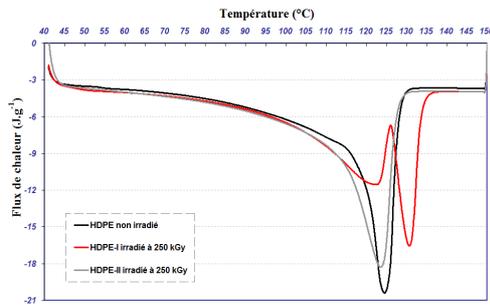
Une épaisseur de lamelles cristallines constante
Un taux de cristallinité en masse constant

Résultats DSC : fusion des HDPE-I



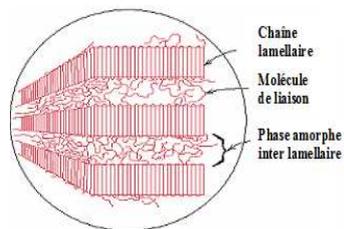
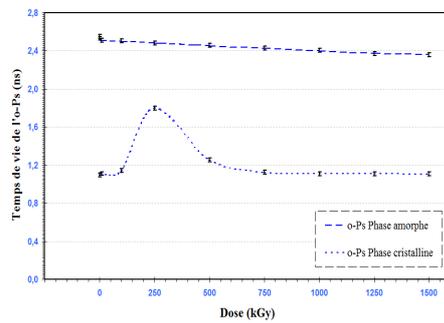
Remaniement de chaînes macromoléculaires à la surface des lamelles

Enthalpie de fusion ($J \cdot g^{-1}$) : 192 196 **209** 192 191



Contribution de la phase amorphe interlamellaire

Remaniement de chaînes macromoléculaires à la surface des lamelles



o-Ps s'annihile préférentiellement dans les volumes libres interlamellaires

Une analyse à quatre composantes est indispensable

Comportements différents des phases cristalline et amorphe

□ Phase amorphe

-prédominance de la réticulation.

□ Phase cristalline

-prédominance de la réticulation à des doses ≤ 10 kGy

-coexistence de la réticulation et la coupure de chaîne à des doses ≥ 250 kGy

Rôle prédominant de l'interface cristal-amorphe



MERCI DE VOTRE ATTENTION