



Le comportement des matériaux polymères sous radiolyse

Plan

1. Introduction
 2. Processus primaires
 3. Modifications à l'échelle moléculaire
 4. Modifications à l'échelle macromoléculaire
-

1. Introduction

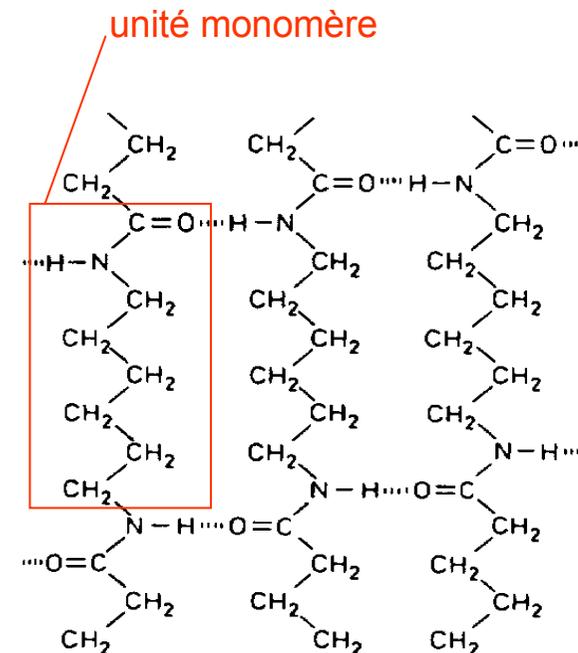


1.1 Présentation des matériaux polymères

Classe de matériaux très récente :

- * créés il y a une centaine d'années
- * grande expansion à partir des années 60-70
- * production actuelle de plus de 100 millions de tonnes par an
- * utilisation dans presque tous les domaines liés à la vie courante et à l'ingénierie

Les **polymères** sont formés de **macromolécules** constituées par la liaison chimique (covalente) d'une ou plusieurs petites molécules de base (monomères). Ces macromolécules sont reliées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals ou liaisons hydrogènes.



ex. : Polyamide 6-6 (nylon)

1.1 Présentation des matériaux polymères



Les matériaux polymères sont synthétisés par polymérisation par addition (polymérisation en chaîne ex. : PE, PP) ou par condensation (polymérisation par étapes ex. : polyamide)

Degré de polymérisation

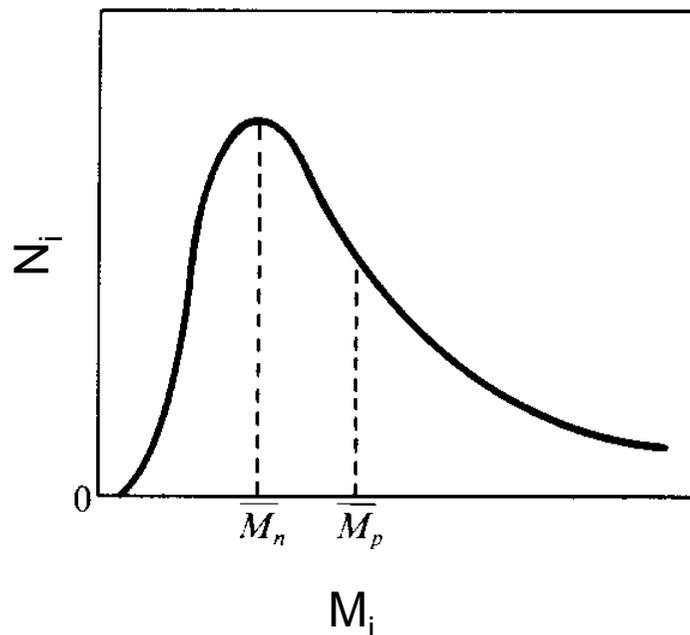
La polymérisation est le plus souvent un processus aléatoire
⇒ les macromolécules possèdent des masses molaires différentes

* Masse molaire moyenne en nombre

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad N_i : \text{le nombre de macromolécules qui ont une masse molaire } M_i$$

* Masse molaire moyenne en masse

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$



La quantité de monomères est comprise entre 10^3 et 10^6 . La longueur d'une chaîne de polymère peut atteindre $10 \mu\text{m}$

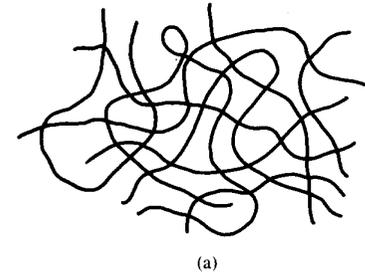
1.1 présentation des matériaux polymères



Les différents types de polymères sont les suivants :

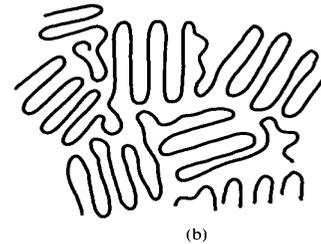
Thermoplastiques amorphes $T < T_g$:

polychlorure de vinyle (PVC), polycarbonate (PC), polystyrène (PS)...



Thermoplastiques cristallins :

polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polyamide (PA)...



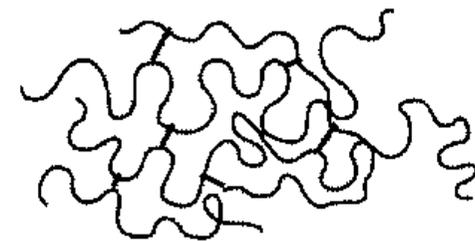
Thermodurcissables :

résines époxydes, polyuréthanes, polyimides, polyesters



Elastomères :

Polyisoprène (PIS), polybutadiène (PB), caoutchouc nitrile (NBR), néoprène (CR), terpolymères d'éthylène, de propylène et de diène (EPDM)...



1.1 présentation des matériaux polymères



Les principales propriétés des matériaux polymères sont :

Propriétés thermiques

coefficient de dilatation linéique élevé
conductivité thermique faible (utilisation comme isolants)

Propriétés électriques

faible conductivité : isolants électriques

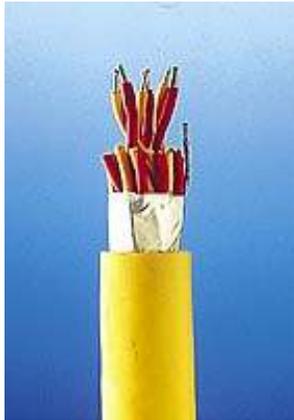
Propriétés optiques

à l'état amorphe, les polymères transmettent bien la lumière
utilisation pour les vitrages (polycarbonate)
utilisation pour les lentilles, les systèmes optiques...

Propriétés opto-électriques (affichage à cristaux liquides)

Propriétés de biodégradabilité (fils de suture)

Propriétés chimiques



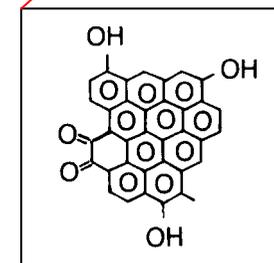
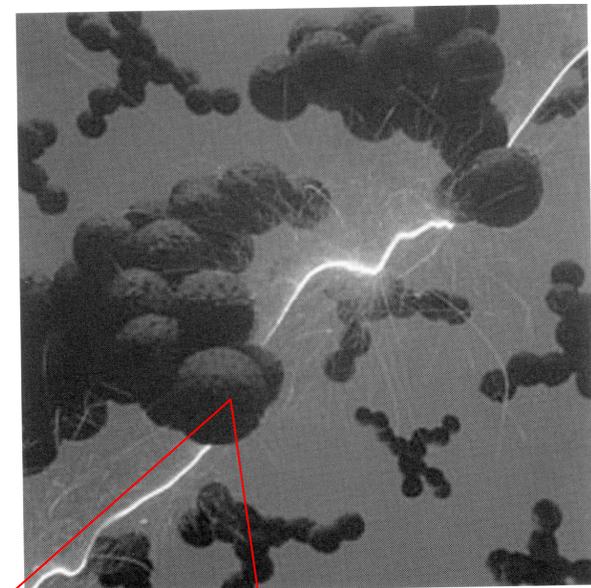
1.1 Présentation des matériaux polymères



La **formulation** d'un matériau industriel est composée d'un polymère associé à des additifs et à un système de vulcanisation

Les principaux additifs sont :

- Renforts (noirs de carbone, argile, silice)
- Ignifugeants ($\text{Al}(\text{OH})_3$...)
- Plastifiants
- Stabilisants
- Capteur de radicaux
- Capteur d'énergie
- Décomposeurs d'hydroperoxydes
- Capteurs de gaz corrosif
- Antistatiques
- ...



1.1 Présentation des matériaux polymères



Pourquoi étudier la radiolyse des matériaux polymères ?

- Les matériaux polymères sont endommagés par les rayonnements ionisants
- L'irradiation induit des réactions chimiques dans le matériau
- Ce sont des matériaux perméables aux gaz : effet de l'oxygène, de l'eau

Thèmes s'intéressant à la radiolyse des matériaux polymères

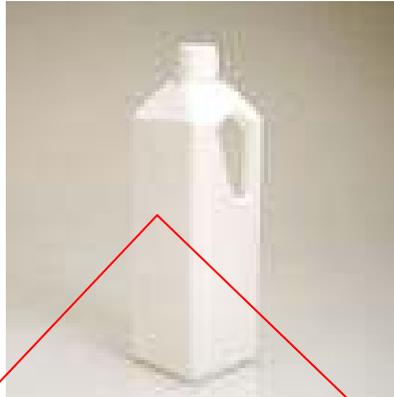
- Vieillissement des matériaux polymères sous irradiation
 - Entreposage et stockage des déchets technologiques de l'industrie nucléaire
 - Elaboration de nouveaux matériaux (amélioration des propriétés mécaniques de surface, réticulation, radio-greffage, lithographie...)
-

1.1 Présentation des matériaux polymères



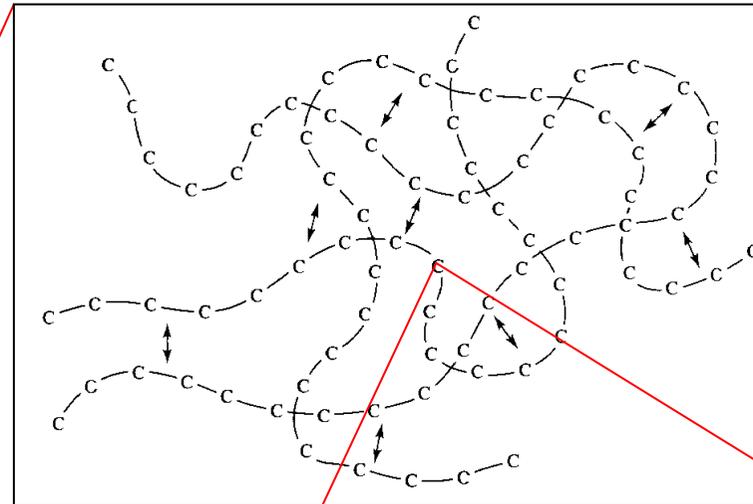
Les polymères sont des **matériaux multi-échelles**

Echelle macroscopique

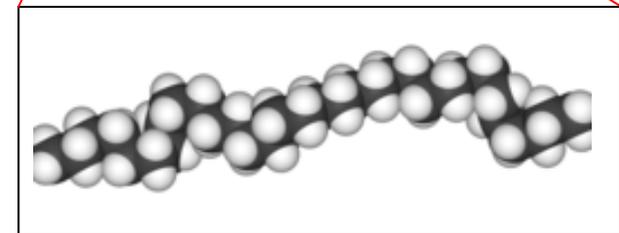
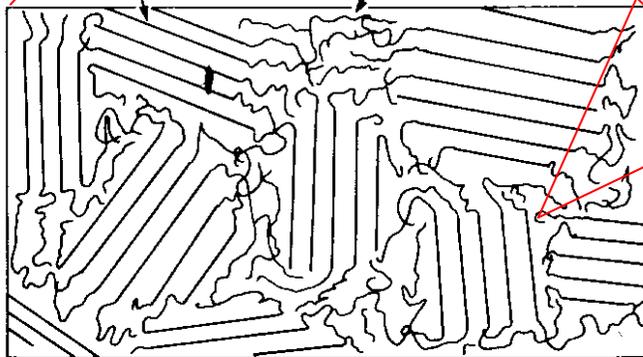


Echelle macromoléculaire :

Liaisons Van der Waals et enchevêtrements



domaines cristallisés zone amorphe



Echelle microscopique :

Présence de cristallites ou de charges

Echelle moléculaire :

Liaison chimique



1.2 Définitions

- **Dose** = énergie déposée par unité de masse
Unité : Gy = J/kg

- **Débit de dose** = dose par unité de temps
Unité : Gy/h

- **Rendement radiochimique G** = nombre d'espèces produites ou détruites / unité d'énergie déposée
 $1/100\text{eV} = 1,03 \times 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$

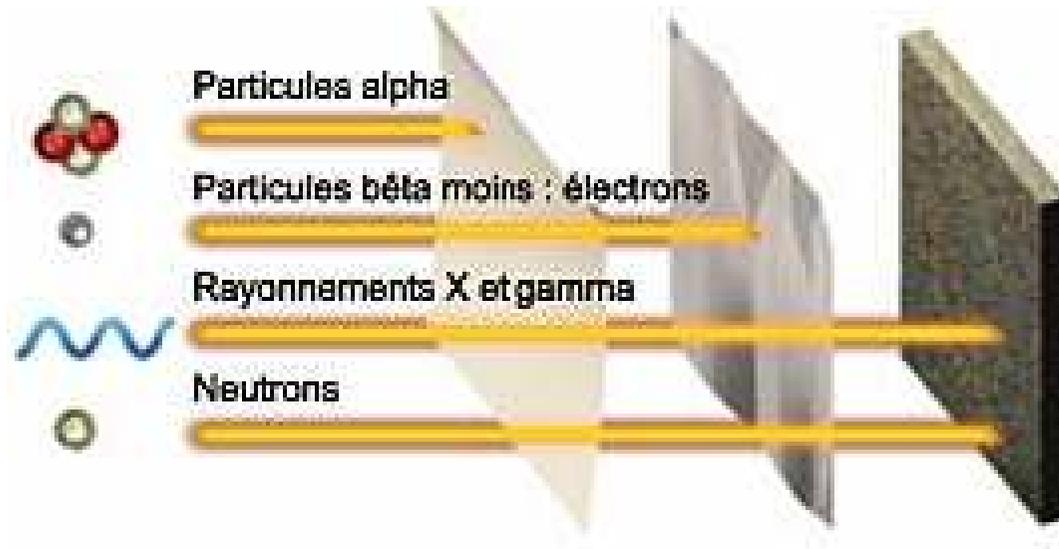
Les paramètres influençant la radiolyse des polymères sont :

- Composition chimique
 - Nature du rayonnement
 - Température
 - Pression
 - Phase - densité
-

1. Introduction



$$TEL = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{elec}}$$



• **Transfert d'énergie linéaire (TEL)** = perte d'énergie par unité de distance dans la matière

Unité : keV/mm, eV/nm ou eV/Å mais également MeV.cm²/g

Le TEL dépend du matériau (densité électronique), de la charge et de la vitesse de la particule

Ordre de grandeur dans l'eau :

e⁻ (MeV) ou γ : 0,2 – 0,5 eV/nm

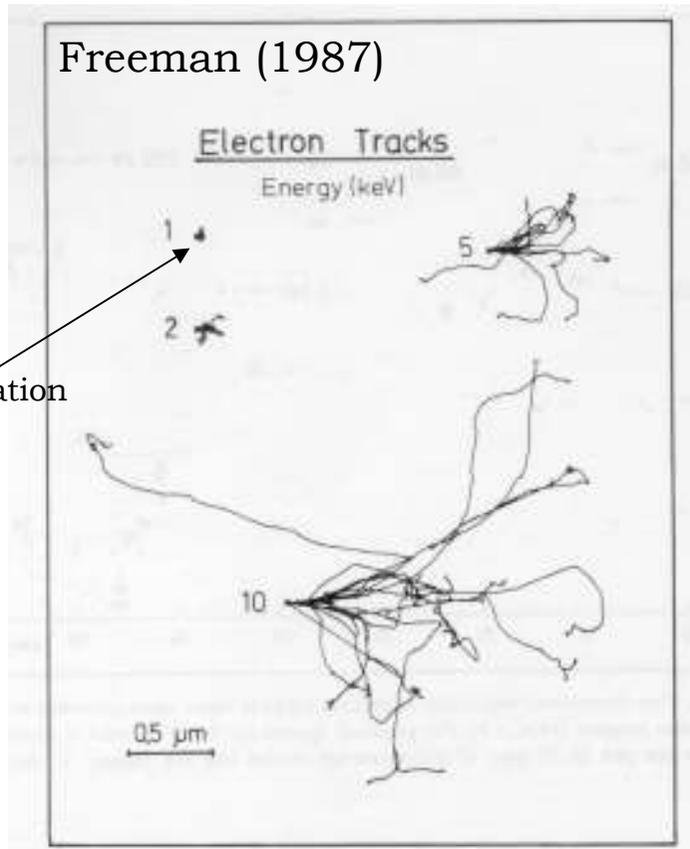
β⁻ (18 keV du ³H) : ~2,7 eV/nm

He²⁺ (5 MeV) : 130 eV/nm

1. Introduction

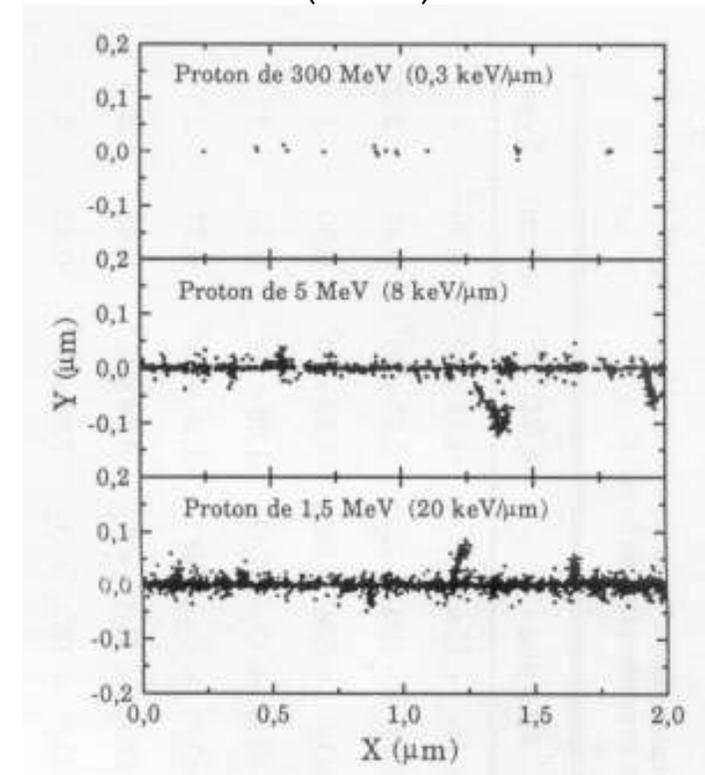


Freeman (1987)



lobe d'ionisation

Cobut (1995)



Plus le TEL augmente et plus la distance entre les lobes d'ionisation diminue

Même si l'absorption de l'énergie est homogène, aux temps courts, la répartition des produits de radiolyse est essentiellement hétérogène

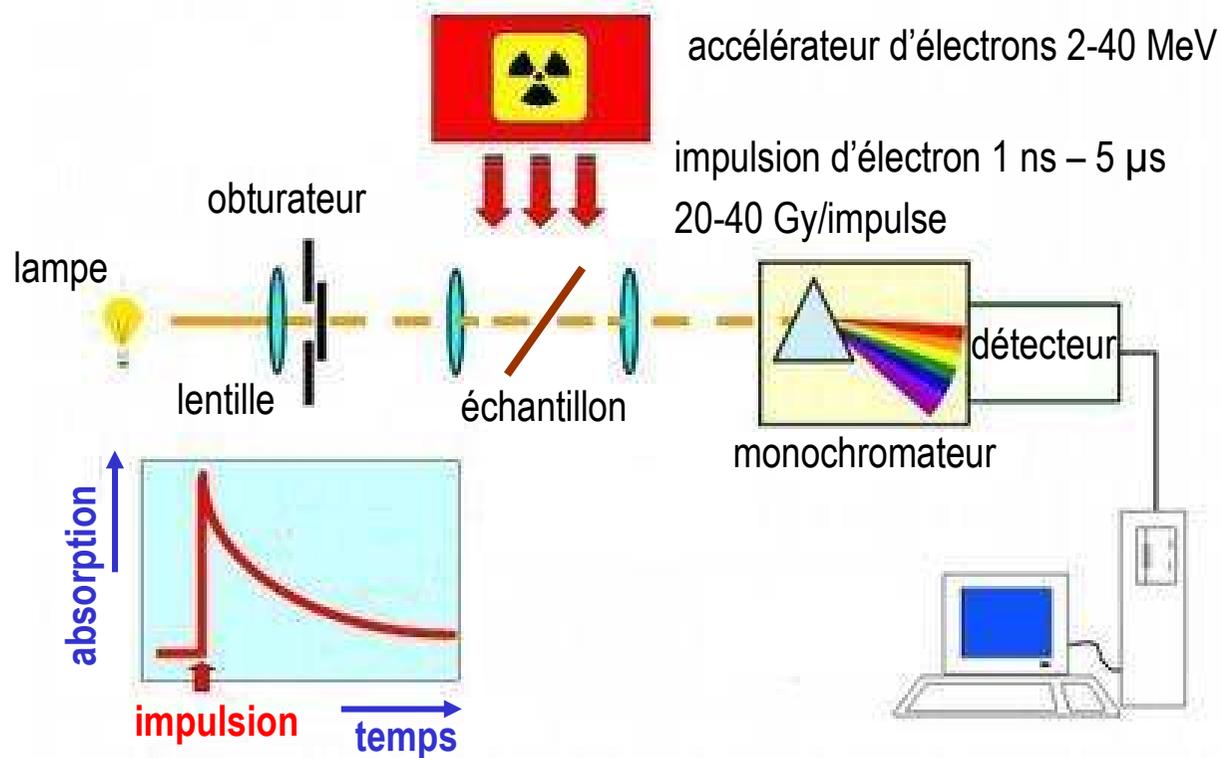
Homogénéisation par diffusion des espèces

2. Processus primaires de la radiolyse



2.1 Radiolyse pulsée

Accélérateur ALIENOR (CEA Saclay)

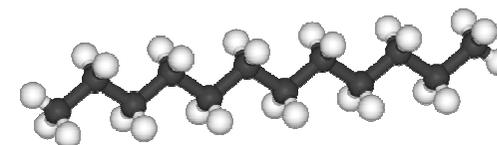


2. Processus primaires de la radiolyse

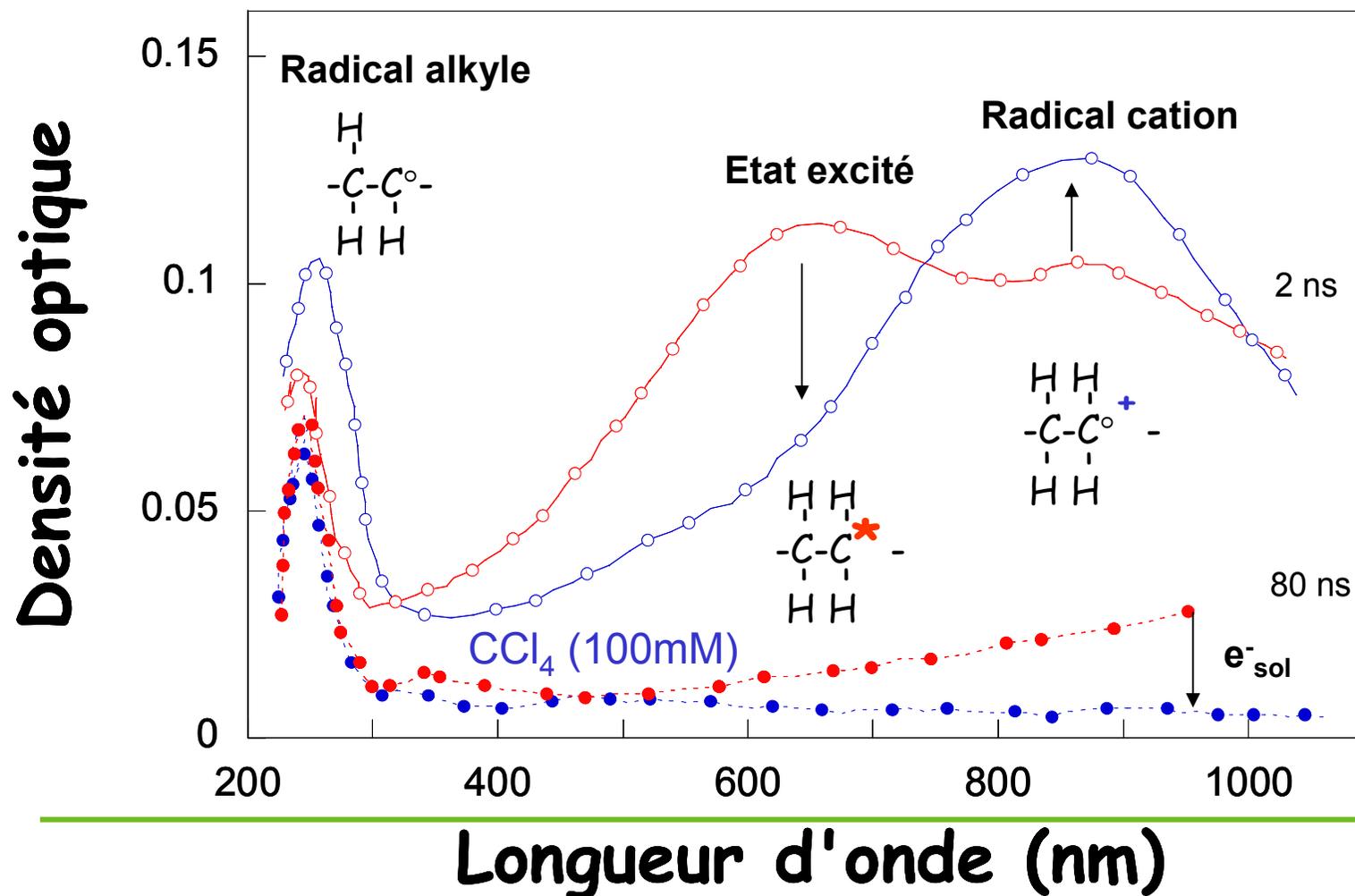


2.2 Radiolyse pulsée des alcanes

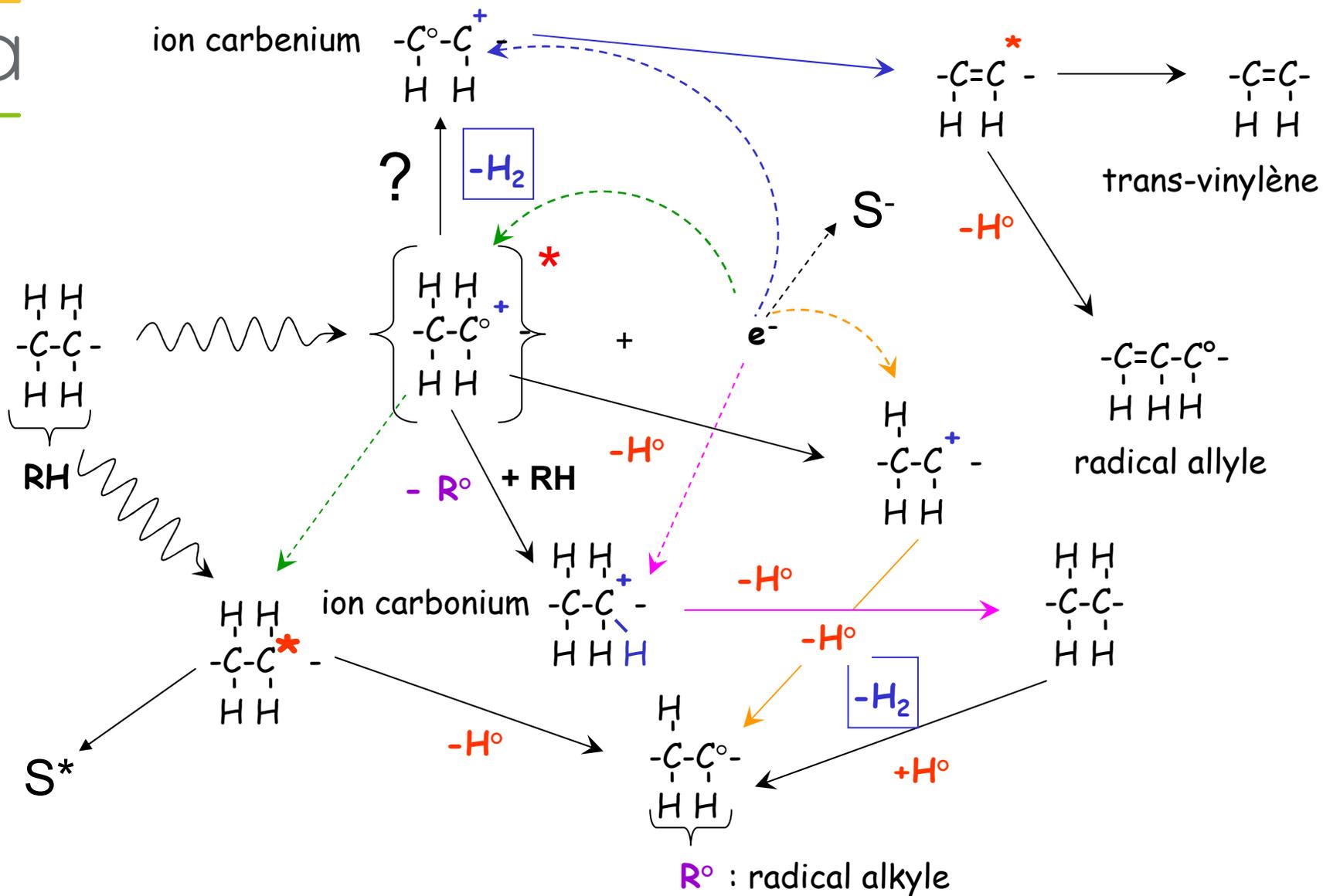
Ex : radiolyse pulsée (2 ns à 35 MeV – 40-50 Gy/pulse) du n-dodécane avec et sans capteur d'électron (CCl_4). Tabata (1991)



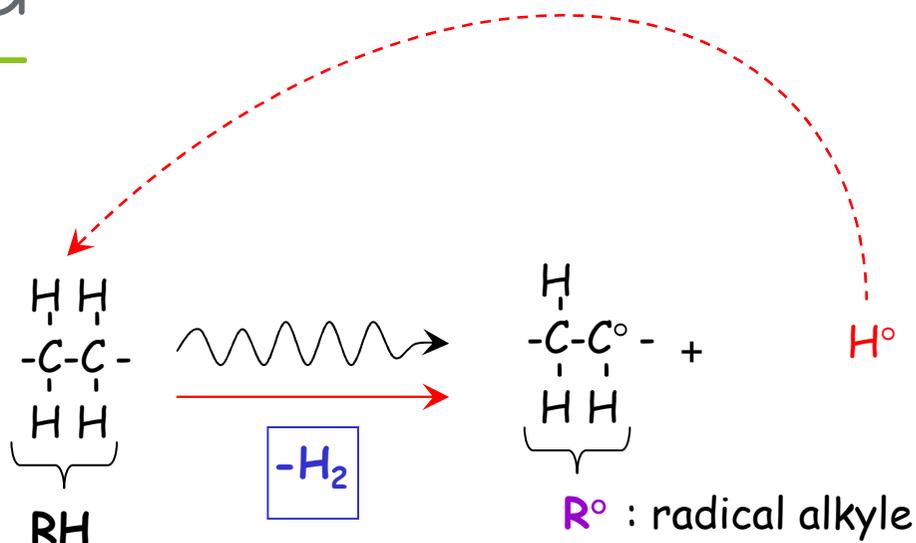
n-dodécane $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$



2. Processus primaires de la radiolyse



2. Processus primaires de la radiolyse



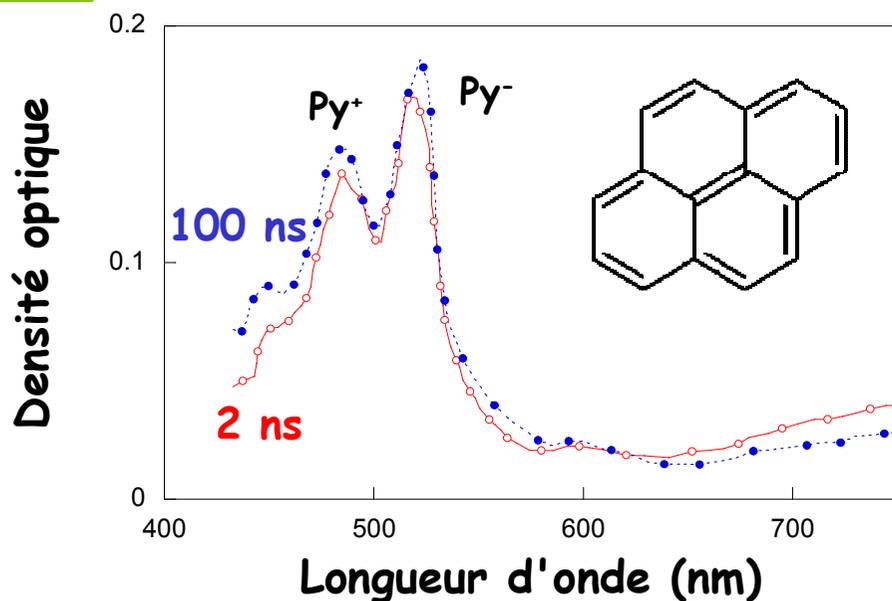
- Rupture homolytique majoritaire C-H
- Réaction rapide de H^\bullet
- Formation de H_2 par différents processus primaires
- Réaction de R^\bullet

Réduire la radiolyse aux ruptures homolytiques de liaison ne permet de comprendre et encore moins de prédire l'effet de la radiolyse sur des matériaux de composition complexe

Il est nécessaire de comprendre les **transferts d'énergie** au sein du matériau

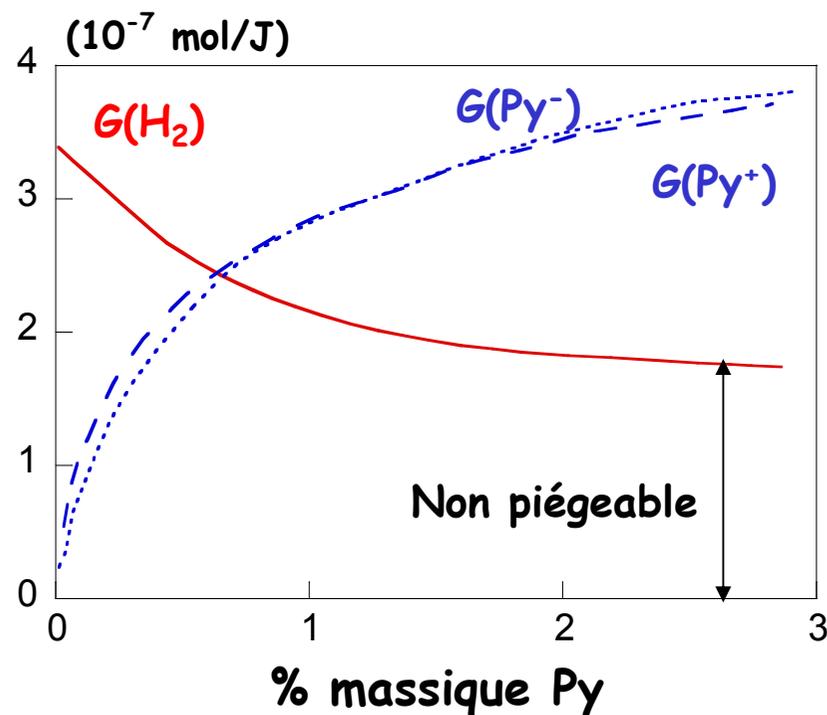
2. Processus primaires de la radiolyse

2.3 Transferts d'énergie



Temps de formation des ions $\text{Py}^{+,-}$
inférieur à 2 ns
Environ la moitié de l'énergie n'est
pas piégeable

Ex. : Radiolyse pulsée (2 ns à 35 MeV – 40-50 Gy/pulse) d'un copolymère d'éthylène et de propylène en présence de 1 % pyrène – Tabata (1993)

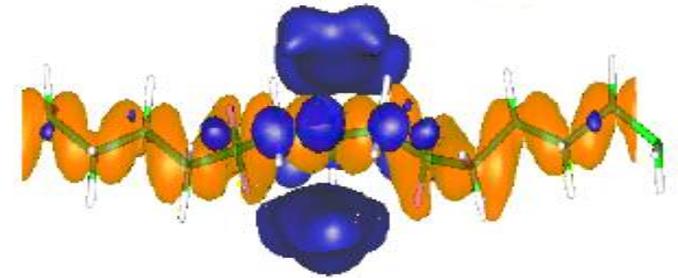


2. Processus primaires de la radiolyse



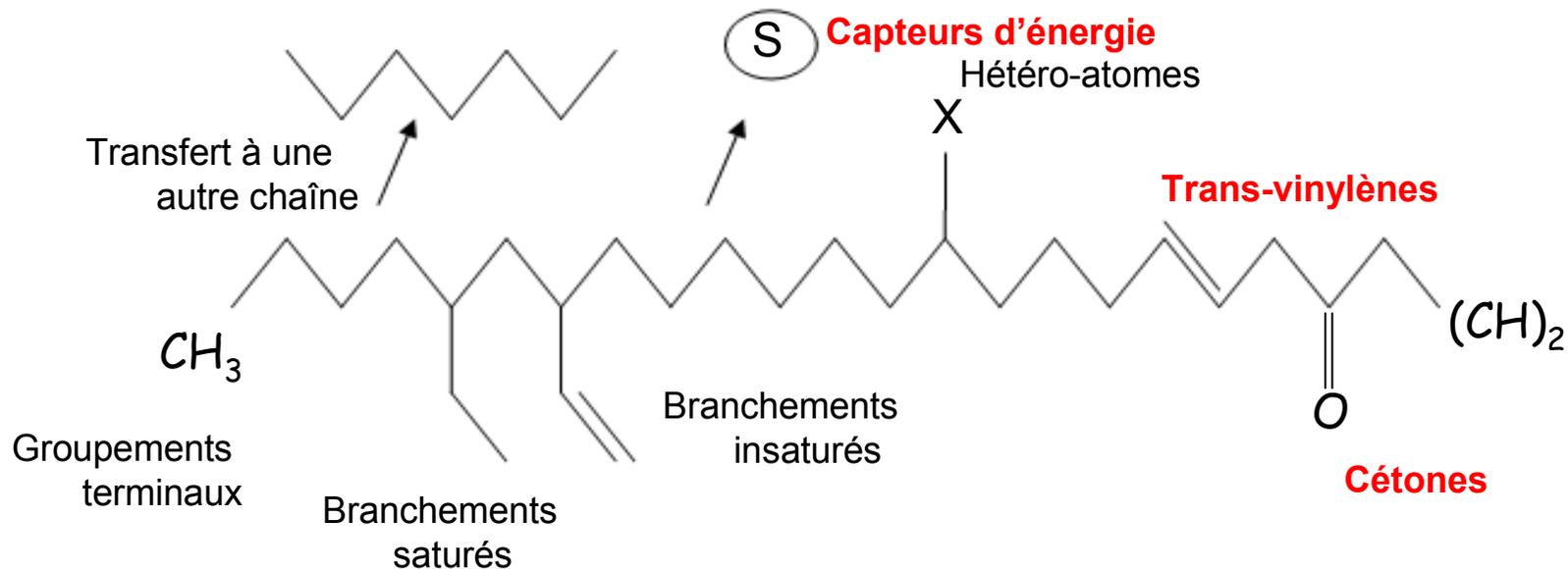
Migration de l'énergie par formation d'**exciton** dont la mobilité intrachaîne est très élevée.

Les excitons se piègent sur les défauts présents sur la chaîne ou transfèrent leur énergie aux capteurs présents dans le polymère



électron

trou



2. Processus primaires de la radiolyse



Pour quantifier l'efficacité de la protection des pièges, on définit le facteur de protection :

$$P = \frac{G(H_2)}{G^0(H_2)} = \exp(N_A V [A])$$

Facteur de protection molaire P_m : $P_m \approx N_A V$

Composés aromatiques
 $P_m \sim 1-15 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

$G(H_2)$: rendement radiolytique de formation de dihydrogène

$G^0(H_2)$: rendement radiolytique de formation de dihydrogène sans piège

N_A : Nombre d'Avogadro

V : volume

Carbonyles intrachaînes $\sim \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
 $P_m \sim 2,6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

Alcènes pendants $\sim \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array}$
 $P_m \sim 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

Alcènes intrachaînes $\sim \text{CH}=\text{CH}$
 $P_m \sim 2,4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

Branchements saturés $\sim \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$
 $P_m \sim 0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

2. Processus primaires de la radiolyse

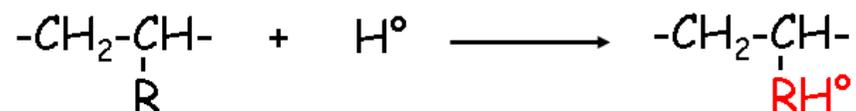
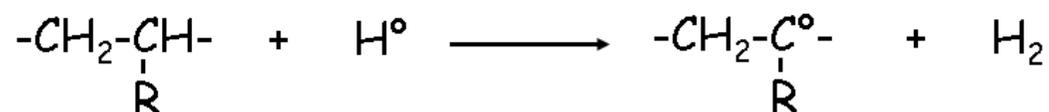


2.4 Réaction de H°

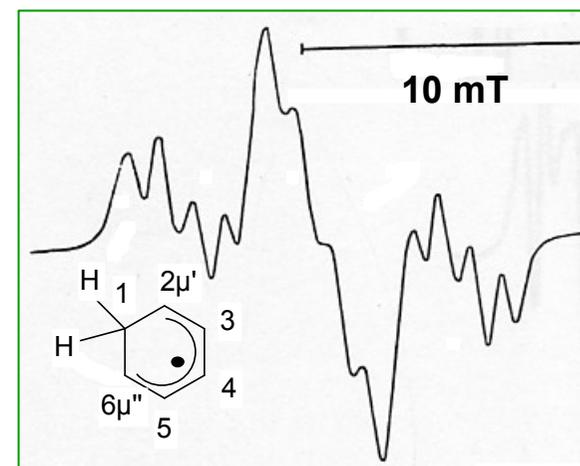
Dans les matériaux polymères, les radicaux H° n'ont pas été observés même à très basse température

⇒ réaction très rapide de H° avec les molécules voisines par effet tunnel

En fonction de la nature des substituants, il y a compétition entre addition et abstraction



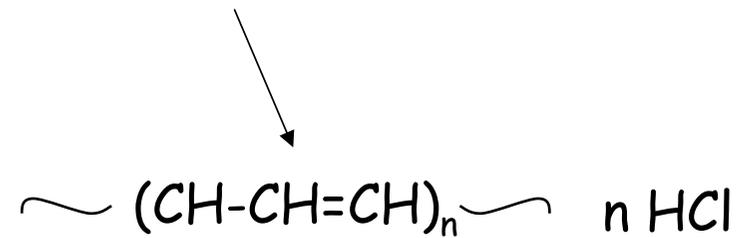
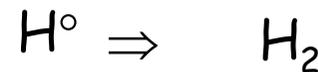
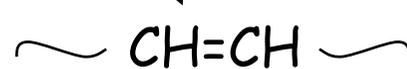
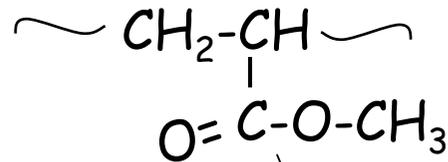
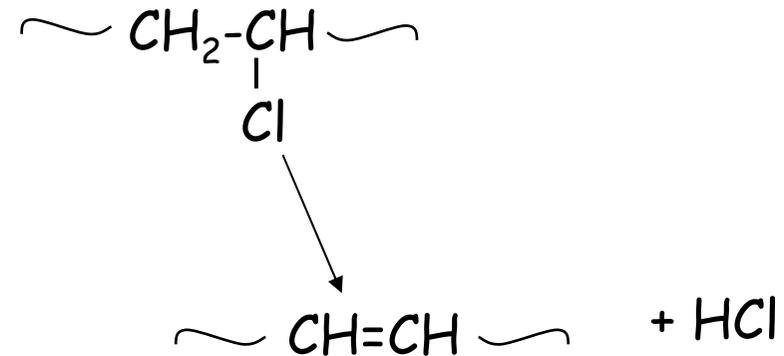
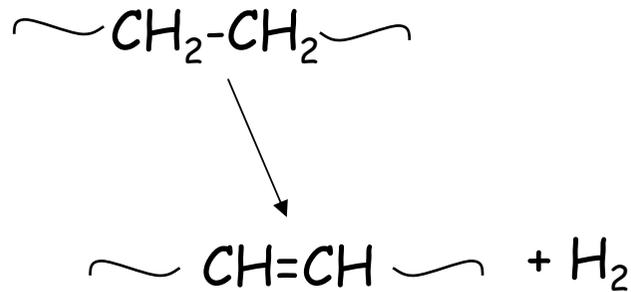
Ex. : si R=φ alors il y a formation d'un radical hexadiényl observé par Résonance Paramagnétique Electronique à 190 K – Fessenden (1963)



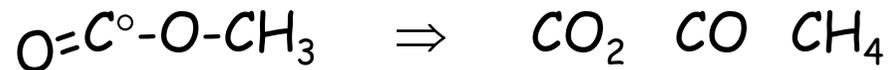
3. Modifications à l'échelle moléculaire



3.1 Elimination



conjugaison

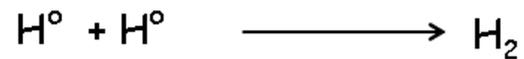
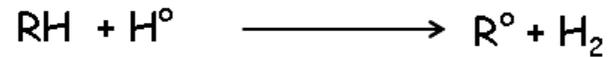


3. Modifications à l'échelle moléculaire

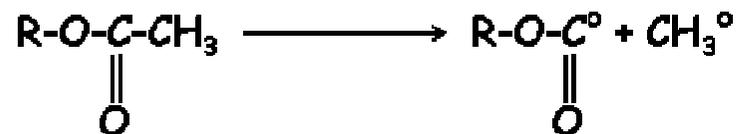
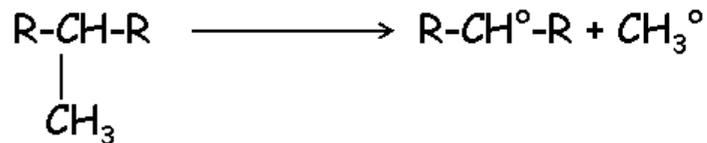
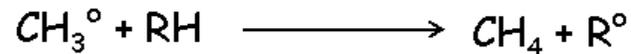


3.2 Emission gazeuse

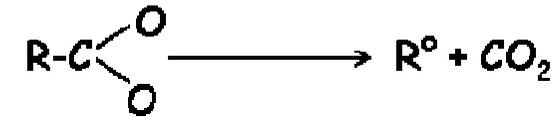
Formation de dihydrogène



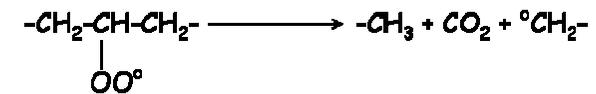
Formation de méthane



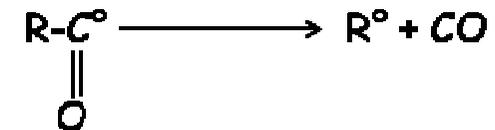
Formation de dioxyde de carbone



précurseur : radical carboxyle

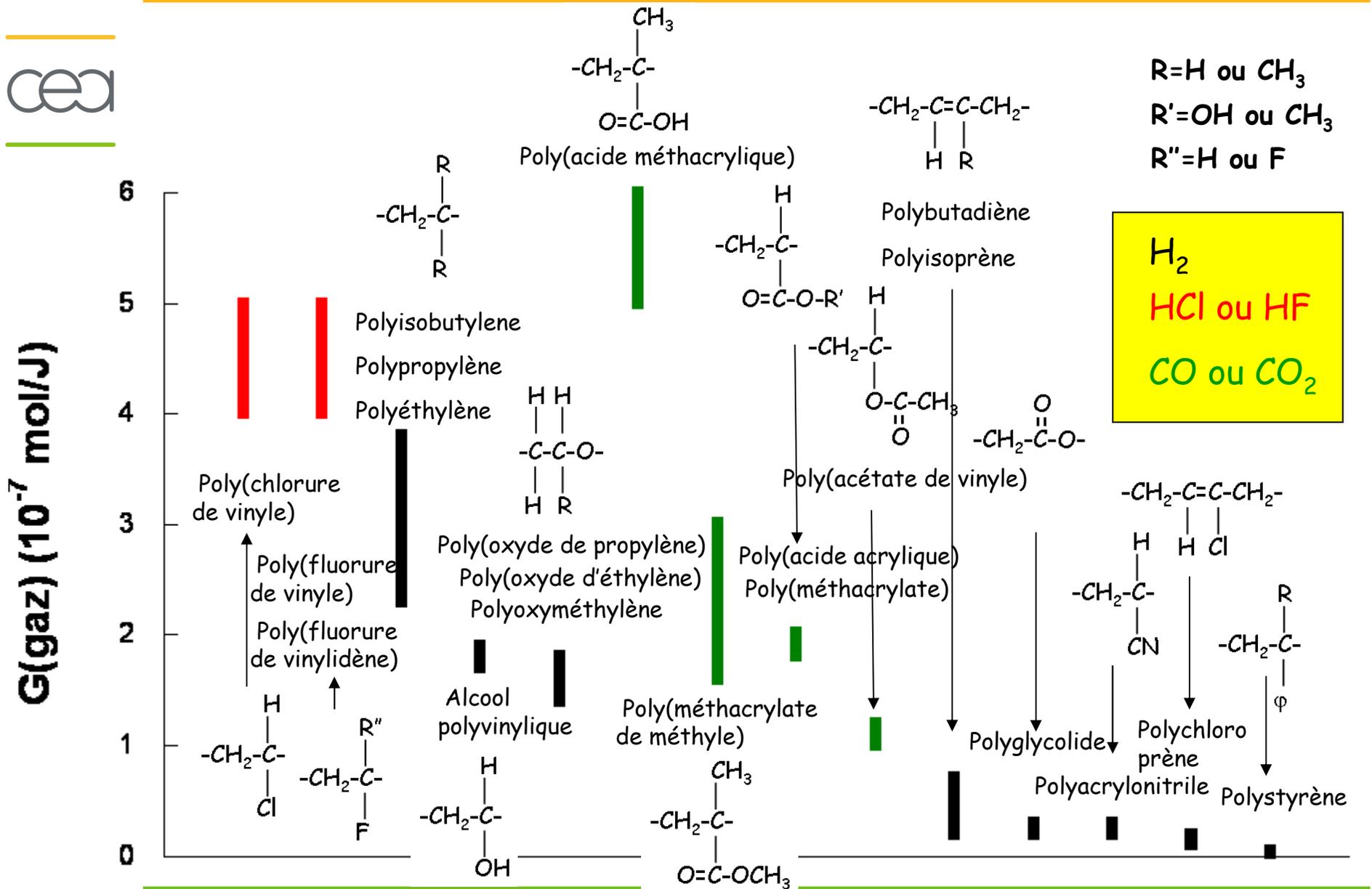


Formation de monoxyde de carbone



précurseur : radical acyle

3. Modifications à l'échelle moléculaire



* Données issues de la base PRELOG

3. Modifications à l'échelle moléculaire



- polyesters
- copolymères d'éthylène et de styrène
- polyuréthanes aromatiques
- polyuréthanes aliphatiques
- polyamides

Loi d'additivité si A et B sont aliphatiques :

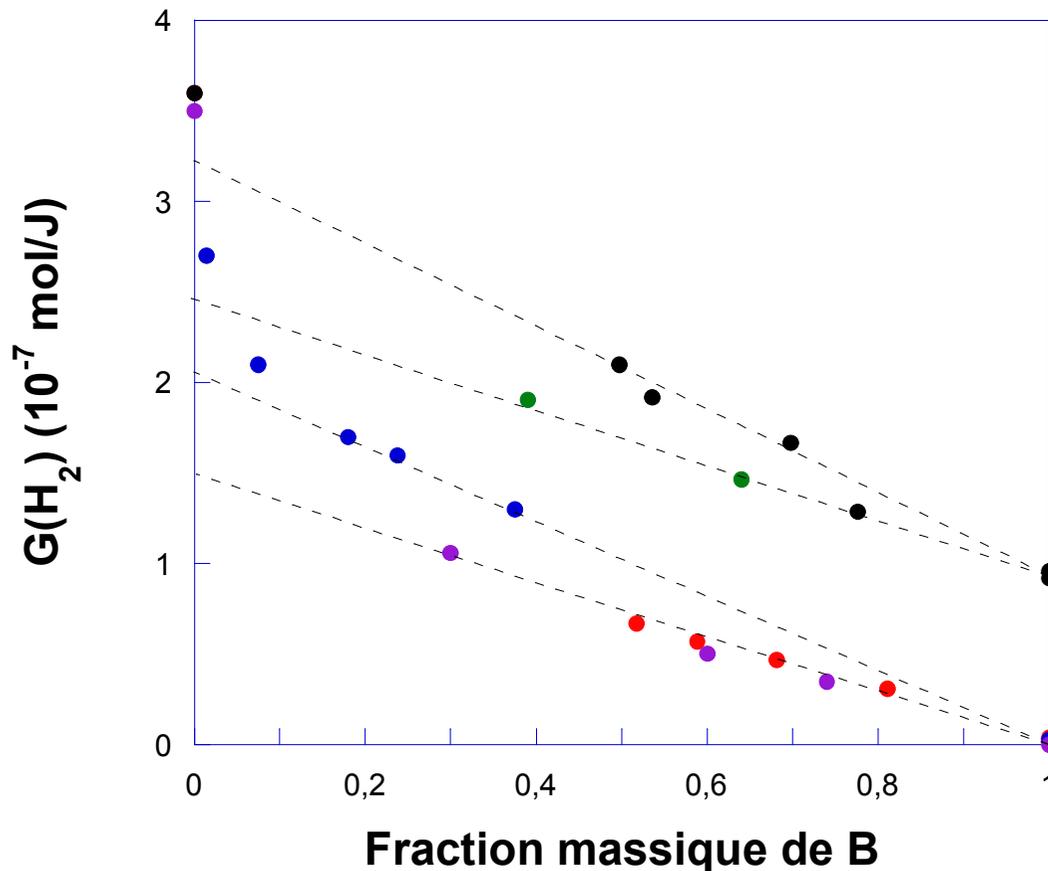
$$G_{A+B} = \eta_A G_A + \eta_B G_B$$

η_i et G_i représentent la fraction massique et le rendement du polymère i seul.

Ecart significatif à la loi d'additivité si B insaturé.

Si $\eta_B > 10\%$ environ, le facteur de protection P_B est indépendant de la fraction massique de B :

$$G_{A+B} = \left[\frac{\eta_A}{P_B} (G_A + (P_B - 1) G_B) + \eta_B G_B \right]$$

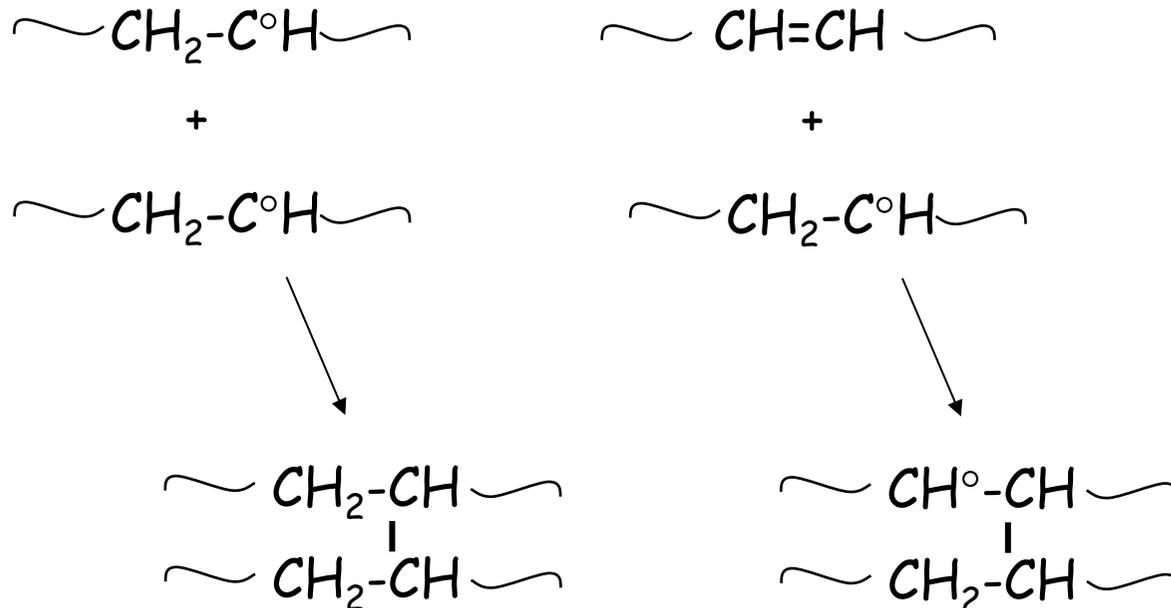


* Dély (2008]

3. Modifications à l'échelle moléculaire



3.3 Réticulation



Polybutadiène $G^*(X) \sim 2,0-6,0$

Polyisoprène $G^*(X) \sim 0,8-2,0$

Poly(fluorure de vinylidène) $G^*(X) \sim 2,0$ Poly(chlorure de vinyle) $G^*(X) \sim 1,0$

Polyéthylène, polypropylène, copolymères associés $G^*(X) \sim 0,5$

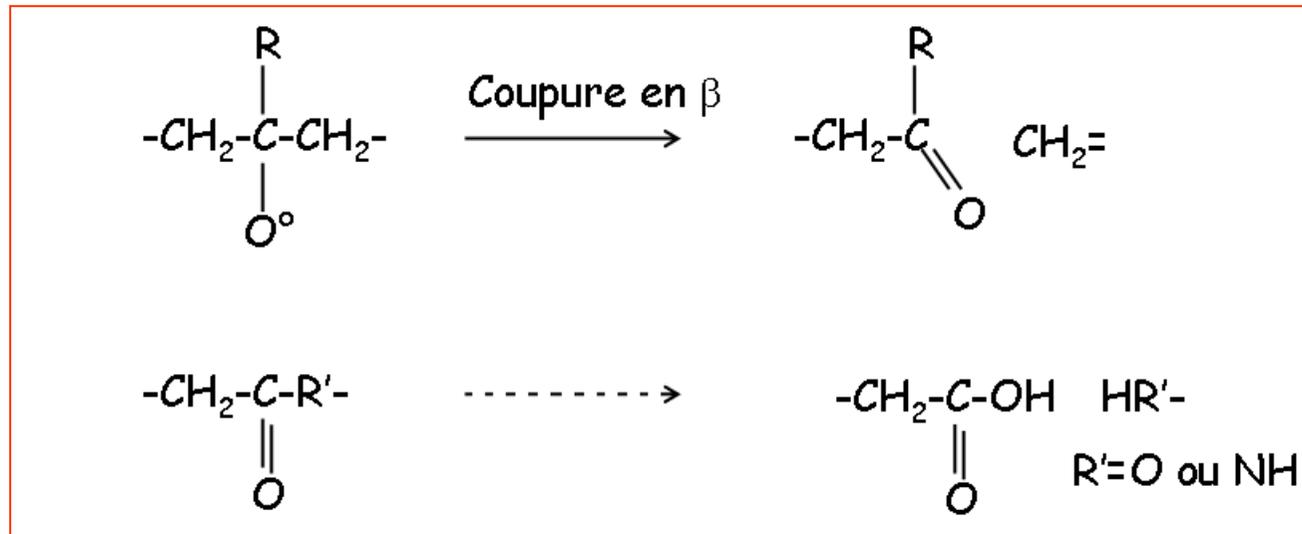
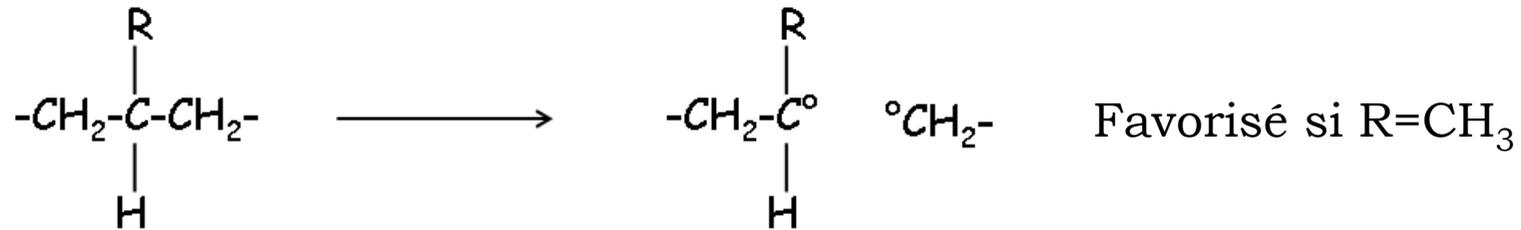
Polystyrène $G^*(X) \sim 0,1$

* /100 eV

3. Modifications à l'échelle moléculaire



3.4 Coupures de chaîne



Mécanismes
prédominants
en présence
d'oxygène

Cellulose $G^*(S) \sim 3-10$

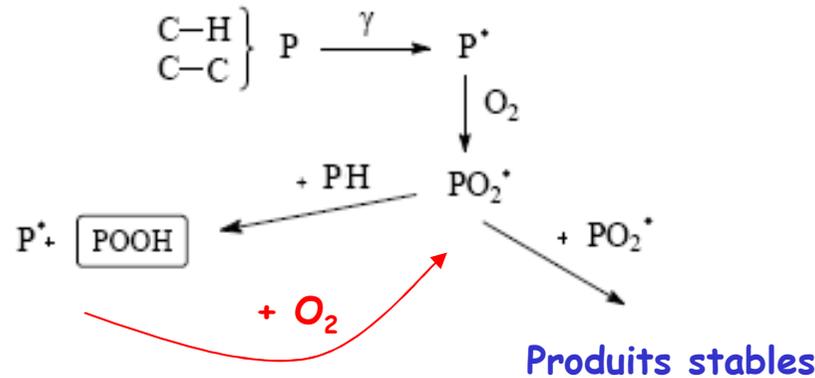
Poly(tétrafluoréthylène) $G^*(S) \sim 5$

Poly(méthacrylate de méthyle) $G^*(S) \sim 2,0$ Poly(oxyde d'éthylène) $G^*(S) \sim 2,0$

Poly(α -méthylstyrène) $G^*(S) \sim 0,4$

* /100 eV

3. Modifications à l'échelle moléculaire



$$G(-O_2) = \alpha + \frac{\beta}{\sqrt{d}}$$

Mayo (1973)

$G(-O_2)$: rendement radiolytique de consommation du dioxygène
 d : débit de dose

Polymère	α (10^{-7} mol J)	β (10^{-7} mol J ^{-1/2} s ^{-1/2})
polyéthylène	6-12	3-8
polypropylène	7	15
copolymère d'éthylène et de propylène	5,6	2-6
terpolymère d'éthylène, de propylène et diène	6	30
polyuréthane aromatique	4,8	1,0

À 1 kGy/h

$G(-O_2) \sim 10-50 \cdot 10^{-7}$ mol/J

Oxydation : Réaction en chaîne

Effet chimique de débit de dose et effet important de la température

4. Modifications à l'échelle macromoléculaire



4.1 Evolution de la masse molaire en nombre M_n

Compétition entre réticulation et coupures des chaînes.

Polymères linéaires

Equations Flory et Saito

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n,0}} = 10^{-3} (G(S) - G(X)) D$$

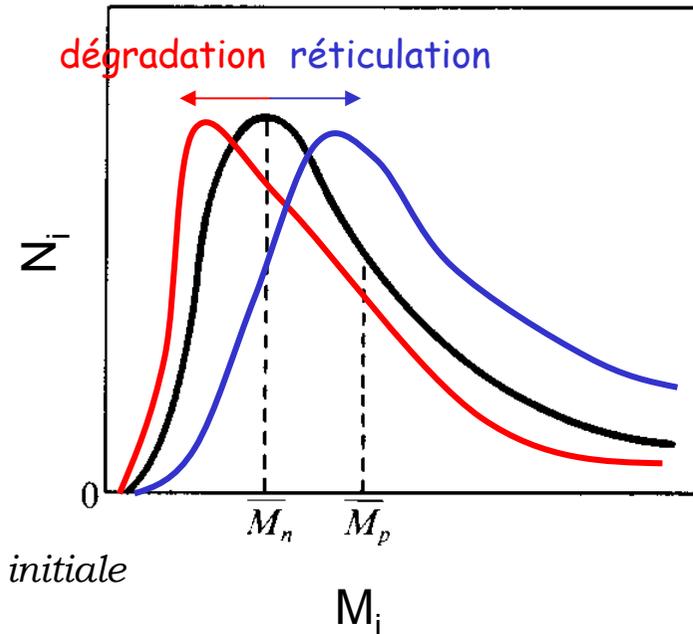
$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w,0}} = 10^{-3} \left(\frac{G(S)}{2} - 2G(X) \right) D$$

$G(S)$: rendement radiolytique de scissions

$G(X)$: rendement radiolytique de réticulations

$M_{n(w),0}$: masse molaire moyenne en nombre (masse) initiale

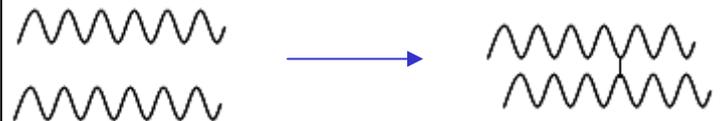
D : dose



$1/M_n =$ Nombre de chaînes



1 coupure donne 1 chaîne en plus



1 réticulation inter-chaîne donne 1 chaîne en moins

4. Modifications à l'échelle macromoléculaire



4.2 Evolution de la fraction soluble s

Polymères solubles

Equation Charlesby-Pinner

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2G(X)} + \frac{100N_A}{M_{w,0}G(X)D}$$

s : fraction soluble

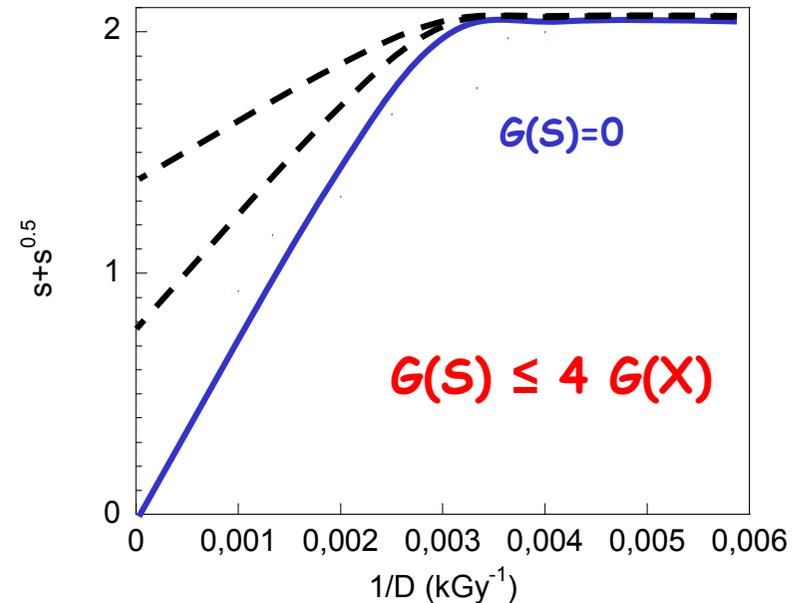
$G(S)$: rendement radiolytique de scissions

$G(X)$: rendement radiolytique de réticulations

$M_{w,0}$: masse macromoléculaire moyenne en masse initiale

N_A : Nombre d'Avogadro

D : dose



Polymères insolubles

$$s = 10^{-3} \frac{M_k^2 G(S) D}{M_{n,0}}$$

s : fraction soluble

$G(S)$: rendement radiolytique de scissions

$M_{n,0}$: masse macromoléculaire moyenne en nombre initiale

M_k : masse molaire au-delà de laquelle les macromolécules ne sont plus solubles

D : dose

* Formule valide même en présence de réticulations

5 Conclusions



- Au travers de nombreuses études et synthèses, nous avons une bonne connaissance de l'évolution chimique des polymères simples.
 - Toutefois, cela n'est pas suffisant pour le comportement des matériaux complexes.
 - Améliorer notre connaissance des processus primaires de la radiolyse est une étape nécessaire si on veut capitaliser les résultats obtenus (par exemple sur l'émission gazeuse).
- ⇒ développement de mesures spectroscopiques vibrationnelles résolues en temps
- ⇒ Études à réaliser sur des polymères de formulation modèle (composition, additifs...)
-

Références



Fessenden (1963) : Fessenden RW, Schuler RH, ESR spectrum of the cyclohexadienyl radical, J. Chem. Phys.1963;3:773-774

Mayo (1973) : Decker C, Mayo FR, Aging and degradation of polyolefins II : γ -initiated oxidations of atactic polypropylene, J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed. 1973;11:2847

Freeman (1987) : Kinetics of non homogeneous processes (1987)

Tabata (1991) : Tabata Y, Cross-linking of hydrocarbons polymers and their model compounds: linear –energy-transfert effects, Radiation effects on polymers, RL Clough, SW Shalaby, ACS Symposium Series 475 (1991)

Tabata (1993) : Tabata Y, Heterogenous nature of radiation effects on polymers, Irradiation of polymeric materials, E Reichmanis, CW Franck, JH O'Donnell Eds, ACS Symposium Series 527 (1993)

Cobut (1995) : Cobut *et al.*, J. Chim. Phys., 1995;93:93-100

Cambon (2001) : Cambon S, Etude du mécanisme de vieillissement radiochimique d'un élastomère de type EPDM, thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand), 2001

Dannoux (2007) : Dannoux A, Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane, thèse de doctorat de l'Université Paris XI, 2007

Dély (2008) : Dély N, Esnouf S, Legand S, Dauvois V, Durand D, Dannoux A, Amekraz B, Moulin C, NT CEA 08-017 (2008)
