



Université de Franche-Comté

École Doctorale Louis Pasteur

# Thèse de Doctorat

Spécialité Chimie

présentée par

**Nicolas Billamboz**

Radiolyse du système eau / polyéthylène  
Application au stockage d'eau tritiée en  
bonbonne polyéthylène

Laboratoire de Microanalyses Nucléaires - Alain Chambaudet - UMR CEA E4

Soutenue le 3 Avril 2007 devant la Commission d'Examen

Président :	<b>J.-Y. Hihn</b>	Professeur, Université de Franche-Comté
Rapporteurs :	<b>I. Stevenson</b>	H.D.R., Maître de Conférences, Université Claude Bernard Lyon 1
	<b>X. Coqueret</b>	Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne
Examineurs :	<b>F. Laval</b>	DIR/Assistant scientifique, CEA/Le Ripault
	<b>R. Barillon</b>	Professeur, Université Louis Pasteur de Strasbourg
	<b>M. Fromm</b>	Professeur, Université de Franche-Comté
	<b>M. Grivet</b>	Maître de Conférences, Université de Franche-Comté
	<b>J.-Ch. Hubinois</b>	Ingénieur Chercheur, CEA/Valduc



# Remerciements

Je tiens en premier lieu à exprimer ma gratitude envers le Professeur Alain Chambaudet pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie sincèrement Manuel Grivet et Jean-Charles Hubinois pour leur encadrement et pour leurs conseils avisés. Je remercie également Michel Fromm pour avoir assuré le bon déroulement de cette thèse.

J'adresse mes remerciements aux personnes qui ont rapporté ce manuscrit : le Docteur Isabelle Stevenson et le Professeur Xavier Coqueret, ainsi qu'aux personnes qui se sont jointes au jury : Jean-Yves Hihn, François Laval et Rémi Barillon.

J'exprime ma gratitude envers toutes les personnes qui ont rendu possible ce travail au sein du CEA de Valduc : Philippe Guiberteau, Pascal Roger, Philippe Guétat, Jérôme Demoment, Hervé Chollet, Jean-Pierre Daclin et Alain Godot.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail :

Jean-Emmanuel Groetz pour l'aspect simulation, Gérard Baldacchino, Sarah Foley et Stanislas Pommeret pour la radiolyse pulsée, Abderrahim Khatyr pour les expériences avec la 7-hydroxycoumarine, Mohamed Baba et Jean-Marie Nédélec pour la thermopométrie, ainsi que Ernst Krendlinger pour nous avoir gracieusement fourni la poudre de polyéthylène.

Armelle Collardey, Cécile Enfroy, Sonia de Boyer, ainsi que Pascal Bussière, Franck Legoux, Francis Cathelat, Jean-Marie Rey et Aurélie Teufel pour les expériences menées au CEA de Valduc.

Et tous ceux qui m'ont aidé ponctuellement.

Merci également à tous les membres du LMN-AC à Besançon et à ceux du LCA/137 à Valduc pour leur sympathie.

J'ai enfin une pensée à toutes les personnes qui m'ont accompagné pendant ces quelques années : Sophie, ma famille, mes amis et la Z Team.

---



## Résumé

Cette étude concerne la validation et la recherche des limites du stockage d'eau tritiée (HTO) en bonbonne polyéthylène (PE). Le radical hydroxyle ( $\text{HO}\cdot$ ), produit de radiolyse de l'eau, est connu pour sa réactivité avec les alcanes dans l'eau. Nos expériences de compétition (avec  $\text{SCN}^-$  ou la coumarine) en radiolyse pulsée, montrent la réactivité de  $\text{HO}\cdot$  avec le PE, qui se traduit par des modifications chimiques du PE. Des analyses IRTF du PE irradié en présence d'eau, montrent que les quantités de fonctions C=C, C-O et aussi C=O sont plus importantes lorsque la production de  $\text{HO}\cdot$  est favorisée. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une réactivité importante de  $e_{\text{aq}}^-$  en présence de PE par spectroscopie résolue en temps. L'étude de perméabilité du système HTO / PE montre que, dans une eau à  $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$  et sur un an, l'activité dans le PE est  $10^4$  fois inférieure à celle de l'eau de part et d'autre. La simulation MCNP de cette irradiation par les  $\beta^-$  du tritium indique une dose de 200 kGy déposée dans les 250 premiers nanomètres du matériau. Ces travaux démontrent une très faible solubilité, malgré une diffusion précoce dont la valeur s'affaiblit à la suite des modifications induites en surface par les  $\beta^-$ . La réticulation est un paramètre qui agit directement sur la diffusion des espèces au travers du polymère. Nous avons adapté, puis utilisé, la technique de thermoporométrie pour l'évaluer dans le PE. Cette investigation nous a permis de caractériser la réticulation en fonction de la dose, en terme de distribution de tailles de maille. Nous avons également établi une relation permettant de déterminer par DSC la densité de réticulation dans le PE gonflé par du *p*-xylène.

---



## Abstract

This study deals with the validation and the search of the limitations for the storage of tritiated water (HTO) in polyethylene (PE) containers. The hydroxyl radical (HO $\cdot$ ), produced during the radiolysis of water, is known for its reactivity toward alkanes in water. Our competition experiments (with SCN $^-$  or coumarin) by pulse radiolysis show the reactivity of HO $\cdot$  with PE, which gives rise to chemical modifications of PE. Some FTIR analysis of PE, irradiated in the presence of water, show that the amounts of C=C, C-O, and C=O functions are more important when the production of HO $\cdot$  is favoured. Moreover the reactivity of e $^-_{\text{aq}}$  in the presence of PE has also been highlighted by time resolved spectroscopy. The study of permeability of the HTO / PE system shows that the volumetric activity within PE is 10 $^4$  fold lower than the water activity after a one year immersion in 1853 Ci.L $^{-1}$  HTO. The MCNP simulation of the irradiation by the  $\beta^-$  of the tritium points out that 200 kGy is deposited within the first 250 nanometers of the PE. In spite of an early diffusion these results show a very weak solubility. Furthermore the value of the diffusion decreases following the modifications induced by the  $\beta^-$  at the surface. Crosslinking is a parameter that directly acts on the diffusion of molecules through the polymer. We have adapted and used the thermoporometry technique in order to assess the crosslinking of PE. Using this investigation we have characterized the crosslinking as a function of the dose, especially with respect to the mesh size distribution. We have also established a relationship allowing the determination of the crosslinking density in a swelled PE sample by *p*-xylene by DSC analysis.

---



---

# Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Introduction	1
<b>1 Généralités</b>	<b>3</b>
1.1 Le tritium et l'eau tritiée . . . . .	5
1.2 Interaction électron / matière . . . . .	10
1.3 Radiolyse de l'eau . . . . .	13
1.4 Le polyéthylène sous irradiation . . . . .	23
1.5 Étude du système eau / polyéthylène . . . . .	40
1.6 Le tritium et le polyéthylène . . . . .	60
1.7 Conclusions . . . . .	63
<b>2 Le polyéthylène et les espèces issues de la radiolyse de l'eau : le radical hydroxyle et l'électron aqueux</b>	<b>65</b>
2.1 La radiolyse pulsée du système eau / polyéthylène . . . . .	66
2.2 Le rôle du radical hydroxyle dans les modifications chimiques du polyéthylène observées après l'irradiation . . . . .	92
2.3 Conclusions et perspectives . . . . .	110
<b>3 Le polyéthylène et l'eau tritiée</b>	<b>113</b>
3.1 Simulation de l'irradiation du polyéthylène par les $\beta^-$ du tritium . . . . .	114
3.2 Diffusion et perméation du tritium au travers du polyéthylène . . . . .	122
3.3 Conclusions . . . . .	136

---

<b>4</b>	<b>Caractérisation de la réticulation du polyéthylène par gonflement et thermoporométrie</b>	<b>139</b>
4.1	Les échantillons . . . . .	140
4.2	Le gonflement . . . . .	143
4.3	La thermoporométrie . . . . .	148
4.4	Perspectives . . . . .	164
	<b>Conclusions</b>	<b>167</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>171</b>

---

## Liste des figures

1.1	Spectre d'émission $\beta^-$ du tritium . . . . .	8
1.2	Représentation schématique de la répartition spatiale des zones d'ionisation et d'excitation en fonction de l'énergie de la particule incidente selon Mozumder et Magee [1] . . . . .	13
1.3	Schéma descriptif des étapes de la radiolyse de l'eau . . . . .	13
1.4	Rendements radiolytiques du radical hydroxyle, de l'électron aqueux et du peroxyde d'hydrogène d'après Watanabe et Saito [2] . . . . .	23
1.5	Schéma descriptif de différents types de polyéthylène, selon Füzéssery [3] . . . . .	24
1.6	Piégeage de l'exciton selon Partridge [4] . . . . .	29
1.7	Classement des polymères en fonction de leur aptitude à réticuler ou à se dégrader sous irradiation selon Chapiro [5] . . . . .	33
1.8	Schéma réactionnel d'oxydation du polyéthylène à partir des radicaux allyles selon Ohnishi [6] . . . . .	38
1.9	Concentration en fonctions carbonyles en fonction du milieu d'exposition : UV + vapeur d'eau, UV + air, eau ou vapeur d'eau, d'après Pesetskii <i>et al.</i> [7] . . . . .	44
1.10	Constantes de vitesse des réactions entre les alcanes linéaires, du méthane au <i>n</i> -octane, avec le radical hydroxyle [8–13], le radical hydrogène [14] et l'électron aqueux [8, 13] . . . . .	51
1.11	Spectres d'absorption UV des radicaux alkyles et peroxydes provenant de la radiolyse de solutions aqueuses de méthane, d'éthane, de propane et de <i>n</i> -butane d'après Getoff [12, 13] . . . . .	54
1.12	Spectres IR d'échantillons de PE-BD vierges et irradiés à 300 kGy dans l'eau et dans l'air (a). Absorbance IR à $1715\text{ cm}^{-1}$ divisé par l'épaisseur en fonction de la dose déposée dans les échantillons irradiés dans l'eau et dans l'air (b), d'après Suljovrujić <i>et al.</i> [15] . . . . .	57
1.13	Effet de la dose sur la distribution en fonctions carbonyles en fonction de la température au cours de l'irradiation de XLPE au contact d'eau d'après Matsui <i>et al.</i> [16] . . . . .	58
1.14	Fraction de gel en fonction de la dose déposée dans du PE-HD, du PE-BD et du PE-BD stabilisé par un antioxydant au contact d'eau et d'air, d'après Kačarević-Popović <i>et al.</i> [17] . . . . .	59
1.15	Variation de la quantité de gaz diffusé en fonction du temps pour les isotopes de l'hydrogène à travers un film de polyéthylène, d'après Miyake <i>et al.</i> [18] . . . . .	61

1.16	Activité spécifique du <i>n</i> -eicosane en fonction du temps d'exposition au gaz tritium, d'après Ema et Izumi [19] . . . . .	62
2.1	Montage de l'expérience de suspension de polyéthylène sous radiolyse . . . . .	67
2.2	Concentration massique en polyéthylène en fonction de la masse de PE ajoutée à l'eau . . . . .	69
2.3	Schéma descriptif du système de radiolyse pulsée et de récupération des données . . . . .	70
2.4	Absorbance à 400 nm pour différentes concentrations en thiocyanate . . . . .	71
2.5	Absorbance à 400 nm de solutions de thiocyanate ( $10^{-4}$ M) sans polyéthylène, avec 1 g ajouté et avec 5 g ajoutés . . . . .	72
2.6	Spectres de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine pour différentes concentrations . . . . .	74
2.7	Spectres de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine et d'une solution de coumarine $5.10^{-4}$ M irradiée à 250 kGy . . . . .	76
2.8	Spectres de fluorescence de solutions radiolysées de coumarine $5.10^{-4}$ M sans polyéthylène, avec 3 g ajoutés et avec 5 g ajoutés . . . . .	77
2.9	Intensité de la fluorescence à 465 nm des solutions de coumarine radiolysées avec et sans polyéthylène en fonction de la dose déposée . . . . .	78
2.10	Influence de la température après radiolyse sur les spectres de fluorescence de solutions de coumarine $5.10^{-4}$ M . . . . .	80
2.11	Spectres d'émission de fluorescence de deux solutions de 7-hydroxycoumarine radiolysées : 1 mois à 25°C après la radiolyse et 1 mois à 25°C après la radiolyse + 6 jours à 90°C . . . . .	80
2.12	Spectres d'émission de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine et du milieu réactionnel contenant de la 7-hydroxycoumarine, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique sous excitation à 332 nm . . . . .	82
2.13	Spectre d'absorption de l'électron aqueux d'après Jou et Freeman [20] . . . . .	84
2.14	Décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron dans l'eau . . . . .	85
2.15	Décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron aqueux dans des solutions aqueuses contenant du polyéthylène . . . . .	85
2.16	Acquisitions de référence de la décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron dans l'eau . . . . .	87
2.17	Relations à deux exponentielles représentant la décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron aqueux dans l'eau pure . . . . .	87
2.18	Contribution des réactions avec le polyéthylène sur l'ensemble des réactions impliquant les électrons aqueux . . . . .	90
2.19	Évolution de la constante de vitesse de la réaction électron aqueux / polyéthylène en fonction de la concentration massique en PE . . . . .	90
2.20	Figure représentant le placement de l'échantillon et de la cuve au cours de l'expérience . . . . .	94
2.21	Figure représentant le circuit de circulation d'eau au cours de l'expérience . . . . .	95
2.22	Spectre infrarouge du polyéthylène en ATR . . . . .	96

---

2.23	Spectre infra-rouge du polyéthylène irradié en présence d'eau et de dioxygène dissous . . . . .	97
2.24	Intégrations relatives des absorptions dues aux doubles liaisons . . . . .	98
2.25	Intégrations relatives de l'absorption due aux liaisons C–H des groupements méthyles de bouts de chaînes . . . . .	102
2.26	Spectres infra-rouges des échantillons de polyéthylène irradiés au contact des trois milieux dans la zone de vibration des liaisons C–O . . . . .	104
2.27	Intégrations relatives des absorptions dues aux liaisons C–O . . . . .	105
2.28	Intégrations relatives de l'absorption due aux liaisons O–H . . . . .	106
2.29	Spectres infra-rouges des échantillons de polyéthylène irradiés au contact des trois milieux dans la zone de vibration des liaisons C=O . . . . .	108
2.30	Intégrations relatives de l'absorption due aux liaisons C=O . . . . .	109
3.1	Géométrie de la simulation de la profondeur maximale de pénétration des $\beta^-$ du tritium . . . . .	115
3.2	Résultats des simulations MCNP de la pénétration des électrons de 18,6 keV dans l'eau et le polyéthylène . . . . .	117
3.3	Géométrie de la simulation du système eau / polyéthylène . . . . .	119
3.4	Spectre énergétique des électrons source générés au cours de la simulation .	120
3.5	Profil de dose déposée dans le polyéthylène suite à une irradiation par de l'eau tritiée d'activité volumique $500 \text{ Ci.L}^{-1}$ pendant 1 an, d'après une simulation MCNP . . . . .	122
3.6	Schémas descriptifs des échantillons, du récipient et du placement des échantillons dans le récipient pour l'étude de perméation . . . . .	125
3.7	Schéma descriptif du système de pyrolyse, permettant d'extraire le tritium contenu dans les films de polyéthylène, exposés à l'eau tritiée . . . . .	125
3.8	Activité contenue dans les films de polyéthylène, normalisée à la surface exposée à l'eau tritiée de $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$ . . . . .	126
3.9	Activité volumique contenue dans les films de polyéthylène . . . . .	127
3.10	Activité volumique contenue dans les films de polyéthylène de $50 \mu\text{m}$ . . .	129
3.11	Sachet de $50 \mu\text{m}$ et tube de 50 mL dans lequel est placé le sachet, rempli de 2 mL d'eau tritiée à $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$ et soudé thermiquement . . . . .	130
3.12	Résultats des activités volumiques mesurées dans l'eau dans laquelle plongent les 6 échantillons . . . . .	131
3.13	Résultats des activités volumiques mesurées dans l'eau dans laquelle plongent les 6 échantillons normalisés à la surface exposée . . . . .	133
3.14	Extrapolations des activités volumiques initiales effectuées à partir de mesures faites sur les premiers jours . . . . .	134
3.15	Activités volumiques extérieures et activités à l'équilibre pour les 6 échantillons . . . . .	136
4.1	Schéma de la géométrie employée pour la modélisation de l'irradiation . . .	141
4.2	Dose déposée en fonction de la profondeur dans les échantillons de polyéthylène irradiés d'après une simulation avec MCNP . . . . .	142

---

---

4.3	Masse de l'échantillon de polyéthylène irradié à 500 kGy au cours du gonflement . . . . .	145
4.4	Taux de gonflement en fonction de la dose absorbée par les échantillons de polyéthylène . . . . .	146
4.5	Densité de réticulation et masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation dans les échantillons non gonflés . . . . .	147
4.6	Thermogramme théorique en DSC de la cristallisation d'un liquide baignant un matériau poreux . . . . .	149
4.7	Protocole utilisé permettant la détermination de la température et de l'enthalpie de cristallisation du <i>p</i> -xylène piégé . . . . .	152
4.8	Thermogrammes DSC de la cristallisation des liquides confinés dans les pores des échantillons de gel de silice . . . . .	153
4.9	Tracés de $R_p = f(1/\Delta T)$ pour l'ensemble des 6 liquides étudiés . . . . .	154
4.10	Tracés de $W_a = f(\Delta T)$ pour l'ensemble des 6 liquides étudiés . . . . .	156
4.11	Distribution en taille de pores pour l'échantillon test d'alumine calculée à partir de la méthode BJH et de la thermoporométrie en utilisant les 6 liquides étudiés comme condensat . . . . .	157
4.12	Thermogrammes de thermoporométrie par <i>p</i> -xylène d'échantillons de polyéthylène irradiés . . . . .	158
4.13	Représentation de la température maximale du pic de cristallisation du <i>p</i> -xylène piégé en fonction de la dose absorbée par les échantillons de polyéthylène . . . . .	159
4.14	Distributions en taille de maille d'échantillons de polyéthylène irradiés et gonflés au <i>p</i> -xylène . . . . .	160
4.15	Intégration des distributions de tailles de maille $\int \frac{dV_p}{dR_p} \cdot dR_p$ , donnant le volume occupé par le <i>p</i> -xylène, pour les doses de 750 à 1500 kGy . . . . .	161
4.16	Relation entre le gonflement mesuré à 138°C et le rayon au maximum des distributions des mailles mesuré par thermoporométrie . . . . .	162
4.17	Relation entre la densité de réticulation et le maximum de la température de cristallisation du <i>p</i> -xylène confiné . . . . .	163
4.18	Thermogramme permettant d'obtenir la distribution en taille de mailles au cours de la descente en température, puis le taux de gonflement au cours d'une montée en température subséquente . . . . .	165

---

---

# Liste des tableaux

1.1	Rapports entre la perte d'énergie radiative et celle de collision pour les atomes H, C et O rencontrés dans le polyéthylène et l'eau, calculés à l'énergie maximale et à celle moyenne des $\beta^-$ du tritium . . . . .	12
1.2	Rendements radicalaires et moléculaires primaires (en molécules / 100 eV) d'une eau pure désaérée d'après Harris et Pimblott [21] . . . . .	22
1.3	Propriétés de perméabilité du PE-BD et du PE-HD . . . . .	25
1.4	Caractéristiques des échantillons de polyéthylène utilisés . . . . .	25
1.5	Gaz relargués par du polyéthylène basse densité irradié par un réacteur à fission d'après Dole [22] . . . . .	34
1.6	Constantes de vitesse des réactions radical hydroxyle / alcanes linéaires d'après la bibliographie . . . . .	48
1.7	Énergies d'activation des réactions radical hydroxyle / R-H pour des alcanes présentant des carbones primaires, secondaires et tertiaires d'après Greiner [23] . . . . .	49
1.8	Constantes de vitesse des réactions entre l'atome d'hydrogène et les alcanes linéaires d'après Neta <i>et al.</i> [14] . . . . .	49
1.9	Constantes de vitesse des réactions entre l'électron aqueux et les alcanes linéaires d'après la bibliographie . . . . .	50
1.10	Propriétés spectroscopiques des radicaux alkyles dans l'eau d'après la bibliographie . . . . .	51
1.11	Constantes de vitesse des recombinaisons bimoléculaires des radicaux alkyles dans l'eau, d'après la bibliographie . . . . .	52
1.12	Constantes de vitesse de formation et propriétés spectroscopiques des radicaux peroxy dans l'eau d'après la bibliographie . . . . .	54
1.13	Liste de polymères hydrophiles, proches du polyéthylène, étudiés sous radiolyse en solution aqueuse . . . . .	56
1.14	Coefficients de diffusion ( $D$ ) et constantes de solubilité ( $K$ ) des gaz H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub> et T <sub>2</sub> dans le polyéthylène d'après Miyake <i>et al.</i> [18] . . . . .	60
2.1	Correspondance entre le nombre de pulses et la dose déposée dans l'ensemble de la solution . . . . .	75
2.2	Résultats des régressions effectuées sur les spectres de temps de vie de l'électron aqueux dans des solutions aqueuses contenant du polyéthylène . . . . .	89
2.3	Zones d'intégration des absorbances relatives aux fonctions étudiées . . . . .	98

---

---

3.1	Résultats des simulations MCNP de la profondeur de pénétration des électrons de 18,6 keV dans l'eau et le polyéthylène . . . . .	116
3.2	Valeurs quantitatives relatives à l'activité volumique de 500 Ci.L <sup>-1</sup> . . . . .	118
3.3	Résultats de la simulation de l'irradiation du polyéthylène par les $\beta^-$ du tritium . . . . .	121
3.4	Composition de l'eau tritiée utilisée pour les expériences de diffusion et de perméation . . . . .	124
3.5	Dilutions effectuées sur les prélèvements d'échantillons d'eau tritiée et les incertitudes associées . . . . .	131
3.6	Estimations des surfaces de polyéthylène exposées à l'eau tritiée, réalisées sur deux sachets de chaque épaisseur . . . . .	132
3.7	Activités volumiques initiales des eaux dans lesquelles plongent les sachets, obtenues par extrapolation des mesures sur les premiers de l'expérience . . . . .	133
4.1	Écart maximal inférieur et supérieur à la moyenne en % pour la simulation de la dose déposée en fonction de la profondeur dans le polyéthylène suite à une irradiation aux électrons de 2,2 MeV . . . . .	143
4.2	Propriétés de texture des échantillons de gels de silice . . . . .	151
4.3	Valeurs numériques des paramètres des relations entre le rayon des pores ( $R_p$ ) et ( $\Delta T^{-1}$ ) et entre l'énergie apparente de cristallisation ( $W_a$ ) et l'abaissement de la température de cristallisation ( $\Delta T$ ) . . . . .	156

---

# Introduction

L'étude des interactions contenant / contenu est une partie intégrante de la gestion des déchets radioactifs du point de vue de la sûreté du conditionnement. Il est nécessaire de connaître au mieux ces interactions, afin de minimiser les risques et d'optimiser les conditions de stockage. Cette thèse s'inscrit dans la thématique du conditionnement de matériaux radioactifs et plus précisément celui de l'eau tritiée en bonbonne polyéthylène. Ce type de stockage est actuellement utilisé au sein du centre CEA de Valduc, pour des eaux n'excédant pas  $500 \text{ Ci.L}^{-1}$ . Le retour d'expérience acquis au cours de nombreuses années permet de conclure quant à l'efficacité et à la sûreté d'un tel conditionnement, cependant celui-ci pourrait être optimisé en stockant des eaux d'activités plus fortes (jusqu'à  $2000 \text{ Ci.L}^{-1}$ ) dans ces mêmes conteneurs. Cette optimisation requiert toutefois une étude approfondie des interactions eau tritiée / polyéthylène avant de la rendre effective. La problématique soulevée ici revêt deux aspects : la dégradation du polyéthylène par l'irradiation directe des  $\beta^-$  issus de la désintégration du tritium et celle engendrée par les interactions entre les produits de la radiolyse de l'eau et le polymère. L'étude du comportement des polymères sous irradiation a fait l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs dizaines d'années, cependant le cas de la présence d'un milieu aqueux au contact du polymère au cours de la radiolyse a été peu abordé.

Après avoir consacré un premier chapitre à l'étude bibliographique de la radiolyse de l'eau, de celle du polyéthylène et de celle de systèmes mixtes eau / polyéthylène, nous nous intéressons aux interactions entre produits de radiolyse de l'eau et polyéthylène. Dans le deuxième chapitre, nous étudions plus particulièrement le cas du radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$ , issu de la radiolyse de l'eau, sur le polyéthylène. En effet, ce radical est, d'après la littérature, un intermédiaire responsable de la dégradation de systèmes proches du polyéthylène. Le dioxygène est également connu pour être un facteur de l'oxydation du polyéthylène. Nous étudions donc par IRTF, les fonctions oxygénées créées sur la surface de films de polyéthylène à la suite d'une irradiation électronique au contact d'eau saturée en  $\text{Ar}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ . Ces différents milieux nous permettent de faire varier les quantités relatives de  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{O}_2$  dans l'eau et ainsi de déterminer le rôle de chacun dans l'oxydation du polyéthylène. Dans ce même chapitre, nous étudions la réactivité du radical  $\text{HO}^\bullet$  sur le polyéthylène par des techniques de compétition avec les réactions  $\text{HO}^\bullet / \text{SCN}^-$  et  $\text{HO}^\bullet / \text{coumarine}$ . Nous nous intéressons également à la réactivité de l'électron aqueux, autre espèce issue de la radiolyse de l'eau, envers le polyéthylène par radiolyse pulsée,

---

résolue en temps.

Le troisième chapitre traite du système eau tritiée / polyéthylène. En premier lieu, des simulations informatiques réalisées à l'aide du code de calcul MCNP, nous ont permis de modéliser le profil de dépôt de dose dans le polyéthylène hors diffusion. Puis, des mesures de perméation et de diffusion de l'eau tritiée dans le polyéthylène nous permettent d'apprécier la quantité de tritium présente dans le polymère, ou ayant traversé celui-ci, au cours du temps. De ces deux investigations, nous voyons comment la dose et donc implicitement la dégradation, se répartit dans le polymère. La mobilité des chaînes macromoléculaires étant un facteur influant fortement sur la diffusion potentielle dans un polymère, nous nous intéressons, dans un dernier chapitre, à la caractérisation de la réticulation des chaînes macromoléculaires du polyéthylène engendrée par l'irradiation. Cette étude est menée par des mesures de gonflement et de thermoporométrie, technique analytique habituellement dédiée aux matériaux rigides, que nous avons adaptée au cas des polymères réticulés.

---

---

# Chapitre 1

## Généralités

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Le tritium et l'eau tritiée . . . . .</b>	<b>5</b>
1.1.1	Les isotopes de l'hydrogène . . . . .	5
1.1.2	La formation du tritium . . . . .	5
1.1.3	La radioactivité du tritium . . . . .	6
1.1.4	La réactivité chimique du tritium . . . . .	8
1.1.5	La radiotoxicité du tritium . . . . .	9
1.1.6	L'eau tritiée . . . . .	9
<b>1.2</b>	<b>Interaction électron / matière . . . . .</b>	<b>10</b>
1.2.1	Types d'interactions . . . . .	10
1.2.2	Transfert d'Énergie Linéique (TEL) . . . . .	11
1.2.3	Distribution spatiale du dépôt d'énergie . . . . .	12
<b>1.3</b>	<b>Radiolyse de l'eau . . . . .</b>	<b>13</b>
1.3.1	L'étape physique . . . . .	13
1.3.2	L'étape physico-chimique . . . . .	14
1.3.2.1	La molécule excitée $\text{H}_2\text{O}^*$ . . . . .	14
1.3.2.2	Le radical cation $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$ . . . . .	15
1.3.2.3	L'électron de subexcitation . . . . .	15
1.3.3	L'étape chimique . . . . .	16
1.3.3.1	L'étape de chimie hétérogène . . . . .	16
1.3.3.2	L'étape de chimie homogène . . . . .	17
1.3.4	Présence d'impuretés . . . . .	20
1.3.4.1	L'oxygène dissous . . . . .	20
1.3.4.2	Présence de solutés . . . . .	21

---

---

1.3.5	Les rendements radiolytiques . . . . .	21
<b>1.4</b>	<b>Le polyéthylène sous irradiation . . . . .</b>	<b>23</b>
1.4.1	Le polyéthylène . . . . .	23
1.4.2	Irradiation du polyéthylène . . . . .	26
1.4.2.1	Processus fondamentaux . . . . .	26
1.4.2.2	Conséquences de l'irradiation . . . . .	31
1.4.2.3	Présence de dioxygène . . . . .	34
1.4.2.4	Importance de la phase cristalline . . . . .	38
1.4.2.5	Influence de l'irradiation sur la diffusion de petites molécules au sein du polyéthylène . . . . .	39
1.4.3	Conclusions sur le polyéthylène sous irradiation . . . . .	40
<b>1.5</b>	<b>Étude du système eau / polyéthylène . . . . .</b>	<b>40</b>
1.5.1	Le polyéthylène et l'eau . . . . .	41
1.5.1.1	Comparaison eau / air . . . . .	42
1.5.1.2	Influence du pH . . . . .	42
1.5.1.3	La présence de sels . . . . .	43
1.5.1.4	Nature du polyéthylène . . . . .	43
1.5.1.5	L'état de dégradation . . . . .	43
1.5.1.6	Dégradation sous rayonnement UV . . . . .	43
1.5.1.7	Les stabilisants . . . . .	44
1.5.1.8	Conclusions sur la dégradation du polyéthylène au contact d'eau . . . . .	44
1.5.2	Radiolyse des alcanes de faibles poids moléculaires dans l'eau . . . . .	45
1.5.2.1	Le radical hydroxyle et les alcanes . . . . .	46
1.5.2.2	L'atome d'hydrogène et les alcanes . . . . .	47
1.5.2.3	L'électron aqueux et les alcanes . . . . .	50
1.5.2.4	Les radicaux alkyles en solutions aqueuses . . . . .	51
1.5.2.5	Présence de peroxyde d'hydrogène dans les solutions aqueuses d'alcanes . . . . .	52
1.5.2.6	Présence de dioxygène dans les solutions aqueuses d'alcanes . . . . .	53
1.5.2.7	Conclusion sur la radiolyse des alcanes dans l'eau . . . . .	55
1.5.3	Radiolyse de polymère au contact d'eau . . . . .	55
1.5.3.1	Radiolyse de polymères hydrophiles dans l'eau . . . . .	56
1.5.3.2	Radiolyse du polyéthylène au contact d'eau . . . . .	57
1.5.3.3	Conclusions . . . . .	60
<b>1.6</b>	<b>Le tritium et le polyéthylène . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>1.7</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>63</b>

---

## 1.1 Le tritium et l'eau tritiée

### 1.1.1 Les isotopes de l'hydrogène

À l'état naturel, l'hydrogène existe sous trois formes isotopiques :

- L'hydrogène  ${}^1_1\text{H}$  (noté H), de masse 1,007825 u, représentant 99,985 % de l'hydrogène naturel est stable. Il a été découvert par Cavendish en 1766.
- Le deutérium  ${}^2_1\text{H}$  (noté généralement D), de masse 2,014102 u, représentant 0,015 % de l'hydrogène naturel est un isotope stable. Il a été découvert par Urey en 1931.
- Le tritium  ${}^3_1\text{H}$  (noté généralement T), de masse 3,016049 u, dont la représentation est à l'état de traces ( $\sim 10^{-16}$  %), est un isotope instable. Le tritium a été mis en évidence par Rutherford en 1934 lors de l'une de ses dernières expériences de bombardement d'une cible de deutérium par des neutrons.

Les isotopes de masse 4, 5 et 6, obtenus synthétiquement, ont été découverts depuis [24, 25], cependant leur période radioactive est bien trop faible pour les destiner à d'éventuelles utilisations.

### 1.1.2 La formation du tritium

Naturellement, le tritium se forme dans les couches supérieures de l'atmosphère. Le bombardement de l'azote par des neutrons de grande énergie issus des rayonnements cosmiques conduit à la production de carbone 12, d'hélium 4 et de tritium (1.1) et (1.2).



On retrouve alors de très petites quantités de tritium dans l'eau de pluie (environ 2 Bq.L<sup>-1</sup> dans l'hémisphère nord dans les années 90 [26]).

---

L'extraction naturelle du tritium n'étant pas réaliste, la production industrielle en quantité significative s'effectue dans des réacteurs nucléaires spécifiques par irradiation neutronique d'éléments fertiles tels que  $^3\text{He}$  ou  $^6\text{Li}$  suivant les réactions suivantes (1.3), (1.4) et (1.5) :



On peut aussi obtenir du tritium par bombardement de composés du deutérium avec des deutérons de grande énergie (1.6) :



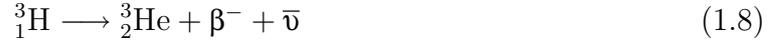
Le tritium peut aussi être produit dans les réacteurs à eau lourde. Celle-ci est utilisée comme modérateur pour piéger les neutrons par la réaction (1.7). Par la suite on retrouve le tritium sous forme d'eau tritiée.



### 1.1.3 La radioactivité du tritium

L'atome de tritium est constitué de 2 neutrons et d'un proton composant le noyau et d'un électron gravitant autour. Contrairement à l'hydrogène et au deutérium, son noyau est instable et se désintègre au cours du temps. Sa période de décroissance est de  $4500 \pm 8$  jours soit  $12,32 \pm 0,02$  années [27], soit une constante de décroissance de  $(1,783 \pm 0,004) \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ . Ceci en fait un radioélément à temps de vie relativement court. Chaque année, 5,5 % du tritium restant disparaît.

La désintégration du tritium résulte de la transformation dans le noyau d'un neutron en proton. Le noyau de tritium devient donc un noyau d'hélium 3. Cette transformation s'accompagne de l'émission d'une particule  $\beta^-$  et de celle d'un antineutrino (1.8).



L'énergie libérée au cours de cette désintégration est répartie aléatoirement entre l'électron éjecté, l'antineutrino et le noyau d'hélium. Ainsi, l'énergie maximale avec laquelle la particule  $\beta^-$  peut partir est de 18,62 keV. Le spectre énergétique de désintégration du tritium peut être retrouvé grâce à l'équation de Fermi appliquée au cas du tritium (1.9).

$$P_{(p)} \cdot dp = \frac{2\pi}{\hbar} \times G_F^2 \times \frac{dn}{dE} \times F_{(E_c)} \times |M_n|^2 dp \quad (1.9)$$

où  $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck réduite,  $P_{(p)} \cdot dp$  est la probabilité pour que la particule  $\beta^-$  possède une quantité de mouvement comprise entre  $p$  et  $p+dp$ ,  $G_F$  est la constante de Fermi égale à  $1,41 \cdot 10^{-62}$  J.m<sup>3</sup>,  $\frac{dn}{dE}$  traduit la manière dont l'énergie totale de désintégration ( $E_{\text{tot}} = 18,62$  keV) est répartie entre la particule  $\beta^-$ , l'antineutrino et le noyau d'hélium 3. Le noyau d'hélium étant beaucoup plus lourd que la particule  $\beta^-$  émise, sa contribution peut être négligée, on obtient alors l'équation (1.10).

$$\frac{dn}{dE} = \frac{p^2 \times (E_{\text{max}} - E_c)^2}{4\pi^4 c^3 \hbar^6} \quad (1.10)$$

$F_{(E_c)}$  est le facteur de correction coulombienne. Il décrit l'attraction coulombienne entre le noyau chargé positivement et l'électron éjecté chargé négativement (1.11).

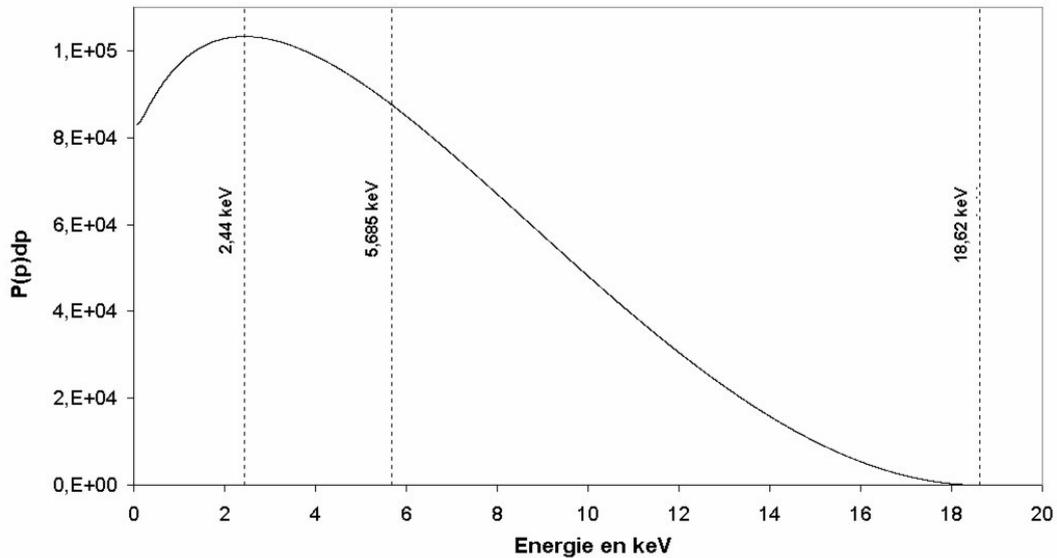
$$F_{(E_c)} = \frac{2\pi\eta}{1 - \exp(-2\pi\eta)} \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar v} \quad (1.11)$$

où  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C la charge de l'électron,  $v$  étant la vitesse de la particule  $\beta^-$  et  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup> est la permittivité du vide.

Enfin  $|M_n|$  est l'élément de matrice nucléaire indépendant de l'énergie, mais dépendant du degré de recouvrement des fonctions d'ondes nucléaires initiales et finales. Lorsque le recouvrement est complet  $|M_n|^2 = 1$ . Dans notre cas, nous prendrons ce recouvrement comme complet. De plus amples explications sur l'élément de matrice nucléaire sont données dans la référence [28].

Grâce à l'équation de Fermi ainsi définie pour le cas du tritium, le spectre d'émission  $\beta^-$  peut être tracé (figure 1.1).

L'énergie moyenne de la particule est de 5,685 keV. Cette énergie est relativement faible



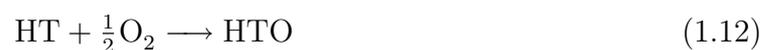
**FIGURE 1.1** – Spectre d'émission  $\beta^-$  du tritium : 2,44 keV énergie la plus probable, 5,685 keV énergie moyenne et 18,62 keV énergie maximale

par rapport à d'autres émetteurs du même type. Son parcours est donc peu important : 5 mm dans l'air et 6  $\mu\text{m}$  dans l'eau et les tissus humains [26].

#### 1.1.4 La réactivité chimique du tritium

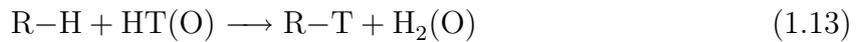
La réactivité chimique du tritium est la même que celle de l'hydrogène. On le retrouve sous forme de gaz HT et HTO vapeur, sous forme de liquide dans l'eau HTO et sous forme solide dans les métaux (hydrure).

Tout comme le dihydrogène, HT est un réducteur fort. Il réagit donc avec le dioxygène pour donner de l'eau (1.12).

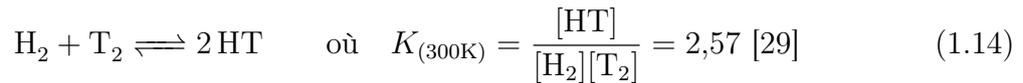


Cette propriété est d'ailleurs utilisée afin de récupérer le tritium gazeux. Les gaz tritiés sont envoyés dans un four CuO, où ils sont oxydés sous forme d'eau. Cette eau tritiée est ensuite condensée dans une suite de pièges froids.

On peut aussi retrouver le tritium sous les formes gazeuse, liquide et solide, lié aux molécules de tous les matériaux renfermant de l'hydrogène. Ainsi, les molécules organiques sont des "hôtes" privilégiés. Ceci est rendu possible par l'échange isotopique (1.13).



Lorsqu'on réalise un mélange de gaz tritium  $\text{T}_2$  et de dihydrogène, un équilibre s'établit par échange isotopique (1.14).



Le tritium réagit aussi avec les métaux pour former des hydrures appelés tritiures.

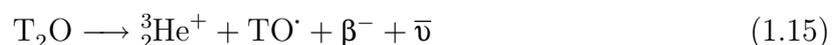
### 1.1.5 La radiotoxicité du tritium

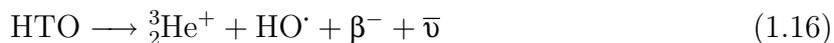
Du fait de la faible énergie des  $\beta^-$  émis et donc de leur faible parcours, le tritium ne représente un danger que s'il est absorbé dans l'organisme par inhalation, ingestion ou diffusion cutanée. Il est incorporé principalement sous forme HTO ou HT. Dans l'organisme, seule une faible quantité de gaz est transformée en HTO. L'eau tritiée, quant à elle, est transférée vers le sang. C'est pour cette raison que la forme HTO est 25 000 plus contaminante que le gaz  $\text{T}_2$ . La période biologique du tritium sous forme d'eau est de 10 jours, tandis qu'elle peut varier de quelques semaines à plusieurs années lorsque le tritium est lié aux molécules organiques. Cependant, la quantité relative de tritium sous forme d'eau étant susceptible d'être ingérée, est de 80 à 90 % de la totalité.

À activité égale, le tritium reste tout de même l'élément radioactif le moins radiotoxique du fait de sa faible période biologique et du faible parcours des particules  $\beta^-$  émises.

### 1.1.6 L'eau tritiée

Comme nous l'avons vu, l'eau tritiée est composée de molécules HTO et  $\text{T}_2\text{O}$  selon l'activité en tritium (on retrouve aussi du deutérium dans les molécules HDO et DTO). Bien que les propriétés chimiques du tritium soient semblables à celles de l'hydrogène, il est difficile de dire que celles de l'eau tritiée sont similaires à celles de l'eau. La cause en est la décroissance radioactive du tritium, qui entraîne la destruction des molécules tritiées selon les réactions (1.15) et (1.16).





De ce fait, il y a production de radicaux hydroxyles et émission de particules  $\beta^-$ . L'irradiation de l'eau par les  $\beta^-$ , appelée auto-radiolyse, engendre la production de molécules excitées et d'ions qui mènent à la création de radicaux. La présence de ces espèces radicalaires entraîne une réactivité chimique particulière de la part de l'eau tritiée.

## 1.2 Interaction électron / matière

### 1.2.1 Types d'interactions

Lorsqu'un électron pénètre dans un matériau, il interagit avec les atomes qui composent la matière selon différentes manières. 4 types interactions sont possibles :

- la **diffusion inélastique**. Elle résulte de la collision de l'électron incident avec un électron d'un atome cible provoquant l'excitation ou l'ionisation de ce dernier. Au cours de ce processus l'électron incident cède de l'énergie à l'atome qui est aussi excité ou ionisé. La perte d'énergie – dite perte d'énergie électronique – se traduit par une perte d'énergie cinétique, donc de vitesse de la particule incidente.
  - la **diffusion élastique**. Au cours de ce type de collision, l'électron incident interagit avec le noyau de l'atome cible sans perte d'énergie cinétique globale. Par contre, un transfert d'énergie cinétique est possible entre l'électron et le noyau avec déplacement de ce dernier. On parle alors de perte d'énergie nucléaire. Ce type d'interaction engendre une déflexion angulaire de l'électron incident qui peut être importante.
  - le **rayonnement de freinage** (Bremsstrahlung). Ce phénomène se produit lorsqu'une particule chargée passe au voisinage d'un atome cible. Sous l'effet du champ coulombien exercé par le noyau et les électrons du cortège, la particule est accélérée brutalement et déviée de sa trajectoire. Il s'ensuit l'émission d'un rayonnement électromagnétique, dont l'énergie peut être comprise entre 0 et l'énergie de la particule incidente. Celle-ci voit donc son énergie cinétique diminuer de la valeur de l'énergie du rayonnement de freinage. Ceci conduit au ralentissement de la particule. Ce phénomène est d'autant plus important que l'énergie cinétique de la particule ainsi que le numéro atomique  $Z$  de l'atome cible sont élevés.
-

- l'**effet Čerenkov**. Un rayonnement bleu intense est émis lorsqu'une particule traverse un milieu avec une vitesse supérieure à celle de la lumière dans ce même milieu. Ce phénomène est appelé l'effet Čerenkov. Cette émission se traduit alors par une perte d'énergie cinétique de la particule incidente.

Toutes ces interactions ont pour effet de ralentir l'électron et de le dévier de sa trajectoire initiale. En effet, l'électron étant beaucoup plus léger que les noyaux avec lesquels il interagit, il connaît de fortes déviations tout au long de son chemin. Le profil de son parcours est donc une suite de segments formant une ligne brisée, contrairement aux particules lourdes (type noyau) qui montrent un parcours rectiligne.

### 1.2.2 Transfert d'Énergie Linéique (TEL)

Le Transfert d'Énergie Linéique (TEL) est la grandeur physique qui rend compte de la perte d'énergie cinétique d'une particule incidente dans la matière. Elle s'exprime généralement en  $\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  et est symbolisée par  $-\frac{dE}{dx}$ .

Le TEL d'un électron dans la matière peut être décrit par la relation (1.17), où on trouve deux composantes : l'une représentant la perte d'énergie due aux collisions inélastiques avec les noyaux des atomes cibles et l'autre, la perte d'énergie radiative due au Bremsstrahlung.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{collision}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{radiation}} \quad (1.17)$$

Nous avons souligné dans le paragraphe précédent, que plus l'énergie cinétique de la particule ainsi que le numéro atomique  $Z$  de l'atome cible sont élevés, plus la perte d'énergie en émission radiative est importante. À l'inverse, sa contribution est moins importante, voire négligeable lorsque l'énergie de l'électron incident est faible et que le numéro atomique de l'atome cible est petit. Ainsi, Bethe et Heitler ont établi une loi simple donnant la prédominance de la contribution radiative, par rapport à celle de collision en fonction des paramètres  $E$  (en MeV) et  $Z$  (1.18) [30] :

$$\frac{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{radiation}}}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{collision}}} \approx E \frac{Z}{800} \quad (1.18)$$

Si l'on considère l'équation (1.18) et que l'on se place dans le cas de l'irradiation de polyéthylène et d'eau), les rapports de pertes d'énergie par radiation sur celles par collision deviennent très faibles aux énergies considérées ( $\beta^-$  du tritium) et ce, pour l'hydrogène, le carbone et l'oxygène (tableau 1.1). Il apparaît alors raisonnable de négliger la contribution du Bremsstrahlung sur le ralentissement des  $\beta^-$  du tritium dans l'eau et le polyéthylène, qui ne s'opère alors que par ionisations et excitations des électrons du milieu irradié.

	$Z = 1$	$Z = 6$	$Z = 8$
$E_{\max} = 18,6 \text{ keV}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
$E_{\text{moy}} = 5,685 \text{ keV}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$

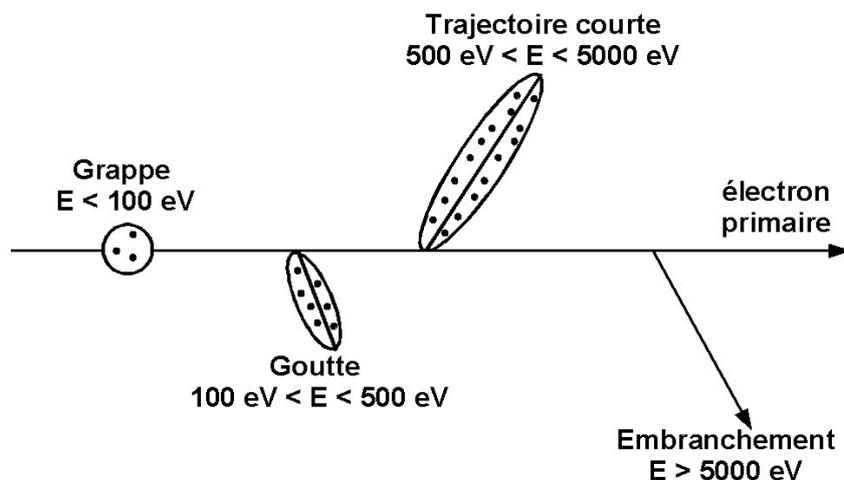
**TABLE 1.1** – Rapports entre la perte d'énergie radiative et celle de collision pour les atomes H, C et O rencontrés dans le polyéthylène et l'eau, calculés à l'énergie maximale et à celle moyenne des  $\beta^-$  du tritium

Le TEL des  $\beta^-$  de 5,6 keV du tritium dans l'eau est de  $3,5 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  [21].

### 1.2.3 Distribution spatiale du dépôt d'énergie

Les collisions entre électrons et molécules cibles entraînent la formation d'ions et de radicaux suivant une répartition spatiale qui dépend de l'énergie et du transfert d'énergie linéique des électrons incidents. Mozumder et Magee [1] ont distingué ainsi plusieurs types de géométries (voir figure 1.2) :

- pour les faibles énergies ( $< 100 \text{ eV}$ ) le dépôt s'effectue dans des zones appelées "grappes" (*spurs*)
- pour  $100 < E < 500 \text{ eV}$ , l'énergie est déposée dans des zones appelées "gouttes" (*blobs*)
- pour  $500 < E < 5000 \text{ eV}$ , les régions ont la forme de "trajectoires courtes" (*short tracks*)
- les électrons secondaires ayant une énergie supérieure à 5 keV donnent des "embranchements" (*branch track*), qui sont similaires aux trajectoires principales des électrons primaires

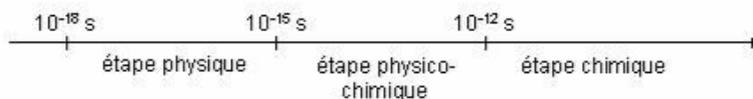


**FIGURE 1.2** – Représentation schématique de la répartition spatiale des zones d'ionisation et d'excitation en fonction de l'énergie de la particule incidente selon Mozumder et Magee [1]

## 1.3 Radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau est un phénomène qui a été observé dès le début du XX<sup>ième</sup> siècle par Giesel puis Ramsey et Soddy et qui a été largement étudié par la suite par nombre de chercheurs (voir la revue de Ferradini et Jay-Gerin [31]). Différentes étapes composent cette radiolyse et diverses espèces chimiques sont produites au cours de chaque étape.

Après le passage de l'électron dans l'eau, le processus de radiolyse peut être segmenté en trois phases successives selon le schéma suivant [32] (figure 1.3) :



**FIGURE 1.3** – Schéma descriptif des étapes de la radiolyse de l'eau

### 1.3.1 L'étape physique

L'étape physique débute juste après la collision entre l'électron et la molécule cible. La durée de cette étape s'étend de  $10^{-18}$  à  $10^{-15}$  s après la collision. Ceci correspond en fait au transfert d'énergie de l'électron vers la molécule d'eau et conduit à la formation de molécules excitées et de radicaux cations :



Les électrons secondaires émis par la réaction (1.20) peuvent, s'ils ont assez d'énergie, donner lieu à leur tour à des ionisations et des excitations, jusqu'à atteindre l'énergie du potentiel d'excitation électronique de l'eau de 7,4 eV [33]. Une fois son énergie cinétique inférieure à cette valeur, on l'appelle électron de subexcitation électronique.

À l'issue de cette étape, se trouvent dans les zones localisées citées précédemment (grappes, trajectoires courtes et gouttes) des molécules excitées  $\text{H}_2\text{O}^*$ , des radicaux cations  $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$  et des électrons de subexcitation  $e_{\text{sub}}^-$ .

### 1.3.2 L'étape physico-chimique

Les espèces précédemment formées au cours de l'étape physique sont instables et réagissent entre elles et avec les molécules d'eau de leur entourage. C'est l'étape physico-chimique. Cette étape se déroule  $10^{-15}$  à  $10^{-12}$  s après le passage de l'électron incident.

#### 1.3.2.1 La molécule excitée $\text{H}_2\text{O}^*$

La désexcitation de la molécule  $\text{H}_2\text{O}^*$  peut s'effectuer selon différents modes :

- désexcitation radiative ne donnant pas de nouvelles espèces chimiques :



- désexcitation par rupture homolytique qui mène à la production de radicaux  $\text{H}^\cdot$  et  $\text{HO}^\cdot$ . Ce mode de désexcitation est le principal :



- désexcitation par décomposition de l'eau en dihydrogène et radical  $O^2\cdot$ , suivie de la réaction entre le radical et une molécule d'eau pour donner deux radicaux hydroxyles. Ce mode de désexcitation s'effectue en plus faible proportion :

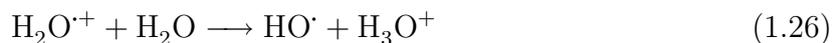


### 1.3.2.2 Le radical cation $H_2O^{\cdot+}$

Si au voisinage du radical cation  $H_2O^{\cdot+}$  se trouve un électron de subexcitation, une recombinaison redonnant une molécule d'eau excitée est possible (1.25). L'évolution de la molécule excitée ainsi créée suit les mêmes modes de désexcitation que ceux précédemment cités.



Si aucun électron de subexcitation ne se trouve à une distance suffisamment petite, le radical cation  $H_2O^{\cdot+}$  réagit avec la molécule d'eau la plus proche pour donner un radical hydroxyle et un ion hydronium (1.26).



### 1.3.2.3 L'électron de subexcitation

L'électron de subexcitation peut réagir avec les espèces chimiques qui se trouvent dans son voisinage. Ainsi, il peut se recombinaison par (1.25) si un radical cation  $H_2O^{\cdot+}$  se trouve suffisamment proche. Par ailleurs il peut également réagir avec une molécule d'eau. Le processus qui s'ensuit est appelé "attachement dissociatif", car il résulte de l'attachement de l'électron à la molécule puis de la dissociation du radical anion instable formé (1.27) et (1.28).





L'anion hydrure formé réagit ensuite avec une molécule d'eau par transfert de proton pour donner un ion hydroxyde et du dihydrogène.



Si l'électron de subexcitation ne réagit avec aucune espèce chimique, il perd son énergie par collision avec des molécules d'eau, jusqu'à atteindre une valeur d'environ 0,025 eV. On dit alors que l'électron est thermalisé [33]. Ensuite, celui-ci se solvate par formation d'un agencement de molécules d'eau autour de lui. On l'appelle alors électron aqueux (ou hydraté) (1.30).



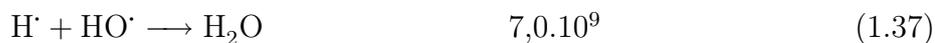
Une fois que tous les électrons primaires et secondaires sont thermalisés puis solvatés, l'étape physico-chimique prend fin. Les espèces majoritaires présentes en solution sont alors l'électron aqueux  $e_{\text{aq}}^-$ , l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , les radicaux  $\text{HO}^\cdot$  et  $\text{H}^\cdot$  et la molécule  $\text{H}_2$ .

### 1.3.3 L'étape chimique

Les espèces issues des précédentes étapes se trouvent localisées dans des grappes (trajectoires courtes ou gouttes) indépendantes les unes des autres. La concentration de ces espèces n'est donc pas homogène dans l'ensemble de la solution. Ainsi, des réactions surviennent au sein même des grappes en fonction des espèces radiolytiques présentes. Ensuite, avec la diffusion de ces espèces dans le reste de la solution, les grappes se recouvrent et des réactions entre espèces provenant de grappes différentes sont possibles. L'étape chimique peut donc être divisée en 2 sous-étapes : l'étape de **chimie hétérogène**, lorsque les grappes sont indépendantes et l'étape de **chimie homogène** lorsque les concentrations en espèces radiolytiques peuvent être considérées comme homogènes sur l'ensemble de la solution.

#### 1.3.3.1 L'étape de chimie hétérogène

Cette étape qui se déroule dans les zones de fortes concentrations en espèces radiolytiques, met majoritairement en jeu des réactions de combinaison (les données indiquées à droite des équations sont les valeurs des constantes de vitesse en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [34]).



L'électron étant une espèce solvatée, les molécules d'eau qui l'entourent peuvent participer aux réactions, c'est le cas des réactions (1.32) et (1.36). Pour les réactions faisant intervenir deux espèces du même type : (1.33), (1.35) et (1.36), les constantes de vitesse données sont multipliées par 2, afin de pouvoir les comparer avec les autres valeurs.

Les espèces présentes au terme de cette étape sont appelées espèces primaires :  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ . Après diffusion, on les retrouve de façon uniforme dans l'ensemble de la solution. On remarque que la réaction (1.34) est en fait un équilibre acido-basique entre  $\text{H}\cdot$  et  $e_{\text{aq}}^-$  ( $\text{pK}_a = 3,2$  [35]). En effet, à pH faible la quasi-totalité des électrons aqueux situés dans les zones hétérogènes est captée par les protons  $\text{H}^+$  pour donner  $\text{H}\cdot$ .

### 1.3.3.2 L'étape de chimie homogène

Cette étape commence environ  $10^{-6}$  s après le passage de la particule. Toutes les espèces primaires peuvent se rencontrer et réagir entre elles. Les radicaux  $\text{H}\cdot$  et  $\text{HO}\cdot$  ainsi que l'électron aqueux sont très réactifs contrairement aux espèces moléculaires. Ils sont donc les principaux acteurs de l'étape de chimie homogène. Les réactions vues précédemment dans l'étape de chimie hétérogène surviennent aussi dans l'étape homogène.

- Les réactions avec l'eau :



- Les réactions avec le peroxyde d'hydrogène :



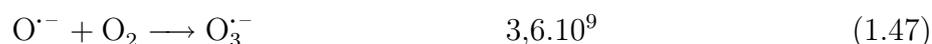
- Les réactions avec l'anion hydroxyde :



- Les réactions avec le dihydrogène :



Les espèces créées au cours des réactions (1.36) à (1.45) sont pour la plupart déjà présentes en solution. Cependant, de nouvelles espèces apparaissent :  $\text{HO}_2^\cdot$  (1.42) et  $\text{O}^{\cdot-}$  (1.44). À leur tour ces espèces chimiques entrent en jeu et produisent des réactions avec celles déjà présentes. Une liste exhaustive de toutes les réactions possibles étant trop longue pour apparaître ici, nous ne citerons que certaines de celles donnant naissance à de nouvelles espèces chimiques (pour une liste plus complète voir la thèse de Stolz [36]).



L'étape de chimie homogène fait donc apparaître un nombre important d'espèces réactives, qu'il faut prendre en compte si l'on veut comprendre l'évolution du système. Ainsi, on retrouve dans la solution les espèces suivantes :

- Des radicaux :

$\text{H}\cdot$	radical hydrogène
$\text{HO}\cdot$	radical hydroxyle
$\text{HO}_2\cdot$	radical hydroperoxyde

- Des espèces chargées :

$e_{\text{aq}}^-$	électron aqueux (radical anion)
$\text{HO}^-$	anion hydroxyde
$\text{O}\cdot^-$	radical anion oxyde
$\text{O}_2\cdot^-$	radical anion superoxyde
$\text{O}_3\cdot^-$	radical anion ozonide
$\text{HO}_2^-$	anion hydroperoxyde
$\text{H}_3\text{O}^+$	cation hydronium

- Des molécules :

$\text{H}_2$	dihydrogène
$\text{O}_2$	dioxygène
$\text{H}_2\text{O}_2$	peroxyde d'hydrogène

Le système évolue continuellement par suite de réactions entre toutes ces espèces jusqu'à consommation de celles les moins stables (essentiellement les radicaux et l'électron aqueux). Ainsi, les produits finaux de la radiolyse de l'eau seront  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$ .

### 1.3.4 Présence d'impuretés

#### 1.3.4.1 L'oxygène dissous

Dans le cas où l'on travaille avec des solutions pures mais non désaérées, une importante quantité de dioxygène sera présente en solution. Ce gaz dissous joue un rôle non négligeable

dans la radiolyse de l'eau, en particulier par le biais de la réaction (1.52) avec  $H\cdot$  qui entre en compétition avec les autres réactions mettant en jeu ce radical. De plus, cette réaction produit le radical hydroperoxyde de façon plus accrue qu'au cours de la radiolyse de solutions désaérées. Le dioxygène réagit aussi très bien avec l'électron aqueux (1.53).



### 1.3.4.2 Présence de solutés

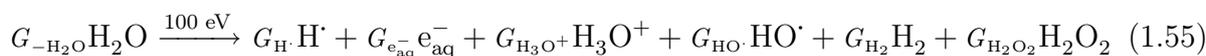
Lorsque les solutions radiolysées contiennent des solutés, les réactions principales impliquant ces molécules sont des réactions de capture de radicaux (1.54).



Au cours d'une étude sur l'influence de solutés sur la capture des radicaux, Schwarz conclut qu'à concentration inférieure à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> il n'y a pas d'effet notable apporté à la radiolyse [37]. Les solutions étudiées sont les suivantes : KNO<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KBr à pH 7, KBr à pH 2 et 0,4 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et KCl à pH 2 et 0,4 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Par conséquent, lorsque la concentration en soluté est faible, on considère que celui-ci n'est pas lui-même radiolysé et n'est pas présent dans les zones périphériques aux grappes d'ionisation. Ainsi, il n'intervient qu'à partir de l'étape de chimie homogène.

### 1.3.5 Les rendements radiolytiques

La notion de rendement radiolytique primaire rend compte de la quantité de radicaux et molécules produits ou consommés à l'issue de l'étape de chimie hétérogène (soit  $10^{-6}$  s) en fonction de l'énergie déposée dans la solution ( $G_i$  : nombre d'entités  $i$  formées pour 100 eV et  $G_{-i}$  : nombre d'entités  $i$  disparues). On peut présenter le rendement radiolytique de toutes les espèces grâce à l'équation chimique (1.55). Chaque  $G_i$  peut être assimilé au coefficient stœchiométrique relatif à chacune des espèces :



D'après l'équation (1.55), les rendements moléculaires et radicalaires sont reliés par la stœchiométrie.

Bilan de charge :

$$G_{e_{\text{aq}}^-} = G_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (1.56)$$

Bilan de masse :

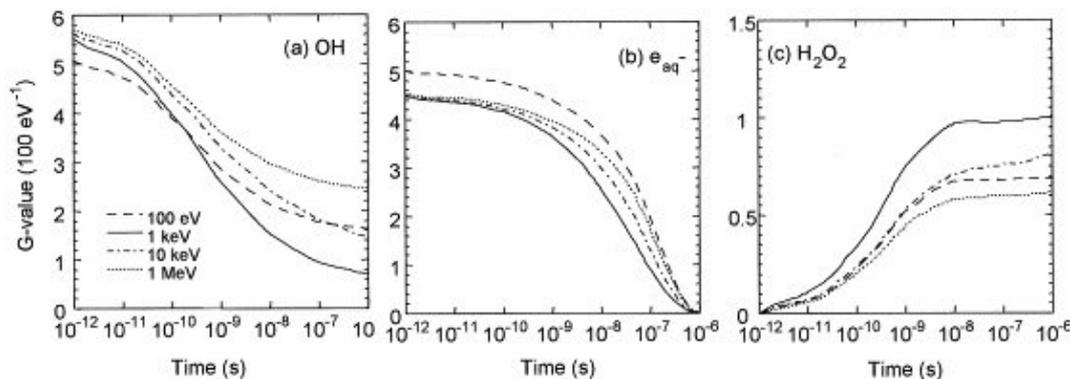
$$G_{\text{H}\cdot} + G_{e_{\text{aq}}^-} + 2 G_{\text{H}_2} = G_{\text{HO}\cdot} + 2 G_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (1.57)$$

On peut noter d'après le tableau 1.2 que les valeurs de rendements moléculaires évoluent selon le type d'irradiation employé. L'étude de la radiolyse de l'eau se fait généralement par le biais d'irradiation par les photons  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$  ou d'installations de faisceau d'électrons pulsé aux énergies élevées supérieures au MeV. Les énergies mises en jeu étant plus importantes que celles émises lors de la désintégration du tritium, les interactions particules / matières sont différentes. Les effets de TEL ne sont pas les mêmes au cours de ces deux types d'irradiation, ainsi dans le cas du tritium, la densité en espèces radiolytiques dans les grappes est plus importante que pour le  $^{60}\text{Co}$ . Les mêmes conclusions peuvent être faites sur les faisceaux d'électrons, qui mettent en mouvement des électrons de haute énergie, comme les  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$ . Les recombinaisons sont alors plus importantes au sein de ces zones et la production en dihydrogène et en peroxyde d'hydrogène le sont également [21]. L'influence de l'énergie de la particule sur les rendements radiolytiques de  $e_{\text{aq}}^-$ ,  $\text{HO}\cdot$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour des temps allant de  $10^{-12}$  à  $10^{-6}$  s après le passage de l'électron est donnée dans la figure 1.4.

	$G_{e_{\text{aq}}^-}$	$G_{\text{H}\cdot}$	$G_{\text{HO}\cdot}$	$G_{\text{H}_2}$	$G_{\text{H}_2\text{O}_2}$
(a)	1,23	0,59	1,40	0,77	0,84
(b)	2,59	0,53	2,59	0,51	0,62
(c)	2,56	0,6	2,56	0,47	0,67

**TABLE 1.2** – Rendements radicalaires et moléculaires primaires (en molécules / 100 eV) d'une eau pure désaérée d'après Harris et Pimblott [21] : (a) simulation de l'irradiation par les  $\beta^-$  du tritium, (b) simulation de l'irradiation par des électrons de haute énergie et (c) irradiation par les  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$

On utilise également les rendements primaires, notés  $G_{(i)}$ , qui rendent compte de la concentration en espèces stables à l'issue de l'étape de chimie homogène (nombre d'entités pour 100 eV déposés).

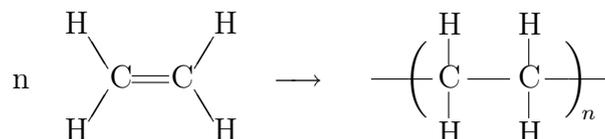


**FIGURE 1.4** – Rendements radiolytiques (en molécules / 100 eV) du radical hydroxyle, de l'électron aqueux et du peroxyde d'hydrogène à partir de simulations de type Monte Carlo pour des irradiations électroniques variant de 0,1 keV à 1 MeV dans des solutions aérées d'après Watanabe et Saito [2]

## 1.4 Le polyéthylène sous irradiation

### 1.4.1 Le polyéthylène

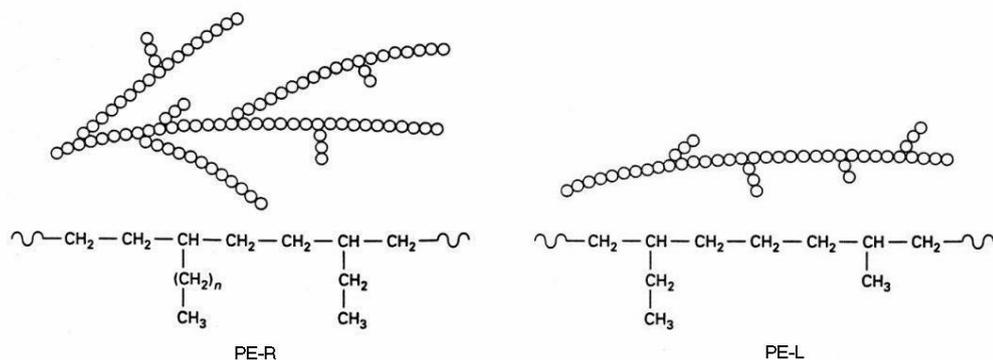
Le polyéthylène (PE) est un matériau plastique largement utilisé pour le stockage de produits chimiques, du fait de sa faible réactivité chimique et de sa grande résistance physique. Il résulte de la polymérisation de l'éthylène :



Énergie de la liaison C–H  $\simeq 4,4$  eV

Énergie de la liaison C–C  $\simeq 3,7$  eV

Du point de vue théorique, le polyéthylène se présente sous la forme d'une longue chaîne linéaire  $\text{-(CH}_2\text{)}_n$  sans aucun branchement, on parle alors de polyméthylène. Ce polymère est difficile à mettre en œuvre par des procédés classiques, car au cours de la polymérisation, des accidents surviennent et les unités monomères  $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}$  ne s'enchaînent pas systématiquement de façon linéaire. Le polymère obtenu est alors une chaîne d'unités  $\text{-(CH}_2\text{)}$  successives présentant des branchements plus ou moins longs et plus ou moins espacés. Ce phénomène peut être provoqué et contrôlé afin d'obtenir différents types de polyéthylène suivant les applications auxquelles on les destine. Pour cela plusieurs procédés de fabrication ont été développés ; par exemple les procédés classiques de types radicalaires donneront des chaînes polymères avec de nombreuses ramifications tandis que les procédés utilisant des catalyseurs de type "métallocène" ou Ziegler-Natta donneront des macromolécules quasi-linéaires (figure 1.5).



**FIGURE 1.5** – Schéma descriptif de différents types de polyéthylène. PE-R : polyéthylène obtenu par procédés de type radicalaire, présentant de nombreuses ramifications, PE-L : polyéthylène quasi-linéaire obtenu à l'aide de catalyseurs de types Ziegler-Natta ou "métallocènes", selon Füzéssery [3]

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin. Il est donc composé d'une phase cristalline où les chaînes polymères s'agencent les unes par rapport aux autres de façon régulière et d'une phase amorphe où les macromolécules sont en désordre. La cristallinité d'un polymère influe grandement sur les propriétés mécaniques de celui-ci. Ainsi, selon les applications, il est intéressant de mettre en œuvre différents types de polymère en fonction de leur taux de cristallinité. Le taux de branchement joue un rôle important sur ce paramètre et en le combinant à certaines conditions opératoires (ex : vitesse de refroidissement), il est possible d'obtenir des polyéthylènes plus ou moins cristallins. Afin de distinguer les différentes variétés de polyéthylène, on utilise habituellement la densité. On distingue alors trois grands groupes de polyéthylènes :

- le polyéthylène très basse densité PE-tBD, de densité comprise entre 0,860 et 0,915
- le polyéthylène basse densité PE-BD, de densité comprise entre 0,915 et 0,935
- le polyéthylène haute densité PE-HD, de densité comprise entre 0,935 et 0,970

La valeur de 0,860 correspond au cas où le polyéthylène est totalement amorphe [3], tandis que la valeur théorique de la densité du polyéthylène totalement cristallin est de 1,01 [38]. On parle parfois de polyéthylène moyenne densité pour ceux dont la densité se situe vers 0,930–0,940.

Il est important de noter ici les caractéristiques de perméabilité du polyéthylène à l'eau et aux gaz tels la vapeur d'eau et le dioxygène, car ces espèces sont à considérer lors de la dégradation du polymère. Ainsi le polyéthylène a une perméabilité relativement importante aux gaz (ex : CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) par contre il est peu perméable à l'eau de par son caractère hydrophobe (voir tableau 1.3). La perméabilité variant inversement avec la

masse volumique, elle diminue lorsque le taux de cristallinité augmente et aussi quand la température diminue.

	PE-BD	PE-HD
Perméabilité au N <sub>2</sub>	7.10 <sup>-18</sup>	1.10 <sup>-18</sup>
Perméabilité au O <sub>2</sub>	2.10 <sup>-17</sup>	4.10 <sup>-18</sup>
Perméabilité au H <sub>2</sub>	8.10 <sup>-17</sup>	2.10 <sup>-17</sup>
Perméabilité au CO <sub>2</sub>	1,0.10 <sup>-16</sup>	2.10 <sup>-17</sup>
Perméabilité à la vapeur d'eau	7,0.10 <sup>-16</sup>	1,0.10 <sup>-16</sup>
Absorption d'eau	< 0,03 % en 24 h [3]	< 0,01 % en 24 h [39]

**TABLE 1.3** – Propriétés de perméabilité du PE-BD ( $d = 0,92$ ) et du PE-HD ( $0,95$ ) en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  des produits fournis par le fabricant Goodfellow. Les valeurs d'absorption d'eau sont tirées des références citées dans le tableau

Au cours de la présente étude, nous avons caractérisé trois types d'échantillons : du polyéthylène provenant des bonbonnes de stockage de l'eau tritiée, du polyéthylène sous forme de films de 15 à 150  $\mu\text{m}$  et une poudre de polyéthylène. Les spécificités de ces échantillons sont résumées dans le tableau 1.4.

	<i>Dimensions</i>	<i>Densité</i>	<i>Pureté</i>	<i>Remarques</i>
<i>Polyéthylène bonbonne</i>	environ 6 mm d'épaisseur	0,935	ne contient pas de charge mais des additifs (anti-oxydants, stabilisants à la chaleur, anti-UV) non renseignés représentant 1 % en masse du matériau	copolymère de polyéthylènes linéaires de moyenne densité
<i>Films polyéthylène</i>	15 $\mu\text{m}$ 25 $\mu\text{m}$	0,920	avec additifs	fournis par Goodfellow
	50 $\mu\text{m}$ 100 $\mu\text{m}$ 150 $\mu\text{m}$		sans additifs	
<i>Poudre polyéthylène</i>	$d_{50\%} = 5,0 \mu\text{m}$ $d_{90\%} = 9 \mu\text{m}$	0,970	impuretés < 100 ppm (oxyde d'aluminium)	Ceridust VP 3610 fournie par Clariant

**TABLE 1.4** – Caractéristiques des échantillons de polyéthylène utilisés

## 1.4.2 Irradiation du polyéthylène

L'étude du comportement des polymères sous irradiation fait l'objet d'un intérêt très large depuis plusieurs décennies. Charlesby et Chapiro synthétisaient les résultats de ces travaux dès les années 60 [5, 38]. Les études se sont tout d'abord focalisées sur le polyéthylène, polymère modèle du fait de sa simplicité chimique, pour se diversifier ensuite sur l'ensemble des polymères d'intérêt industriel. Les travaux sur le polyéthylène sont donc très nombreux et nous nous appuyerons sur quelques-uns de ceux-ci pour décrire le comportement de ce polymère sous irradiation.

### 1.4.2.1 Processus fondamentaux

Les processus fondamentaux de la radiolyse de la matière organique sont de même nature que ceux de la radiolyse de l'eau, soit l'excitation et l'ionisation des atomes du milieu traversé. On peut diviser ces processus par étapes, qui sont similaires à celles de la radiolyse de l'eau : une étape physique ( $10^{-18}$  à  $10^{-15}$  s) menant à la création de macromolécules chargées ou excitées et d'électrons de subexcitation, suivie d'une étape d'équilibre thermique ( $10^{-12}$  à  $10^{-9}$  s) avec piégeage des électrons thermalisés, transferts de charge et d'énergie puis une étape d'équilibre chimique ( $>10^{-9}$  s).

Nous allons détailler les phénomènes fondamentaux de manière plus précise dans le cas du polyéthylène pour les étapes débutant  $10^{-12}$  seconde après le passage de la particule. Pour cela nous nous appuyerons sur les travaux de Brede *et al.* [4] sur la radiolyse pulsée du polyéthylène fondu et du travail de synthèse de Singh [40]. Le polyéthylène étant un matériau composé de chaînes polymères statistiquement plus ou moins longues et ramifiées, la nature des espèces formées peut être variable. Ainsi nous noterons ces espèces de la façon suivante :

- $PE^{+}$  : macroradical cation résultant de l'éjection d'un électron, situé le long d'une chaîne polymère
- $PE^{*}$  : macromolécule excitée

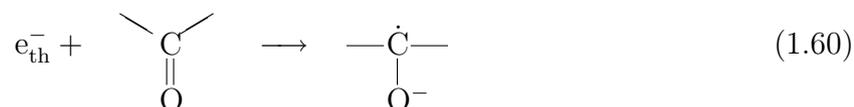
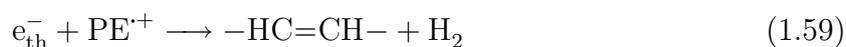
Ces 2 types d'espèces sont en présence  $10^{-12}$  s après le passage de la particule dans le polyéthylène, ainsi que des électrons thermalisés  $e_{th}^{-}$ .

### Échelle de la picoseconde

---

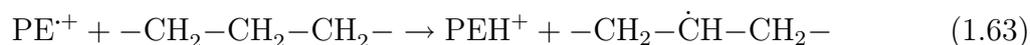
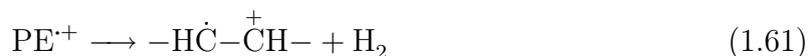
### Les électrons thermalisés

La majeure partie des électrons thermalisés réagissent par neutralisation de radicaux cations  $PE^+$  et forment alors des macromolécules excitées  $PE^*$  (1.58). Cette neutralisation peut amener directement au départ d'une molécule de dihydrogène, produisant ainsi une double liaison (1.59). Le reste est piégé dans les irrégularités (ex : fonctions oxygénées (1.60)) ou dans les impuretés présentes dans la matrice polyéthylène produisant des anions.

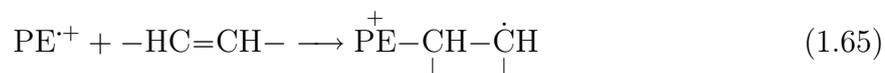
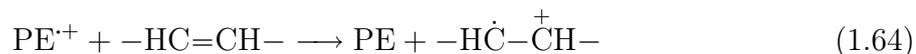


### Les radicaux cations

Le radical cation  $PE^+$  est une macromolécule polyéthylène de laquelle un électron a été éjecté. Il en résulte une vacance électronique donnant une charge positive à la molécule. Comme nous l'avons vu ces radicaux cations réagissent rapidement par neutralisation avec les électrons thermalisés ((1.58) et (1.59)). Cependant, d'autres modes de stabilisation sont envisageables comme le départ d'une molécule de dihydrogène (1.61). Brede *et al.* voient aussi une possibilité de scission de la chaîne principale avec formation d'un macroradical et d'un macrocation (1.62), alors que Singh penche pour un transfert d'atome d'hydrogène d'une chaîne polymère à l'autre (1.63). Ces deux modes peuvent aussi coexister.



Les radicaux cations ont la possibilité de réagir avec les défauts du polyéthylène comme les doubles liaisons (remarque : les doubles liaisons sont d'ailleurs des produits de la radiolyse du polyéthylène). Cela peut donner lieu à des réactions de transfert de charge (1.64) ou à des condensations (1.65).



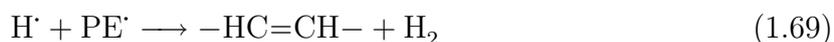
On peut noter aussi que le radical cation issu de la réaction (1.64) peut être à l'origine d'une condensation sur une chaîne PE (1.66).



Les réactions (1.65) et (1.66) mettent en évidence le phénomène de réticulation cationique. De nouveaux cations étant produits à la suite de celles-ci, des réactions en chaîne peuvent alors se produire jusqu'à ce qu'un électron thermalisé soit capté par un radical cation. Ceci a été mis en évidence par les travaux de Böhm [41] qui a irradié du polyéthylène en présence d'un capteur d'électron, le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), et a observé une plus forte réticulation de ces échantillons sous ces conditions.

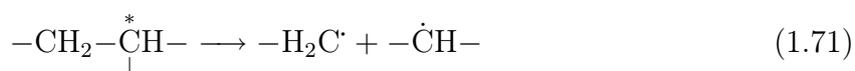
### Les macromolécules excitées

Les macromolécules excitées  $\text{PE}^*$ , produites à la suite de collisions avec les particules incidentes ainsi que par neutralisation, possèdent un mode de stabilisation spécifique du fait des grandes chaînes polymères. D'après la théorie de Raymonda et Simpson sur la migration de l'exciton ("bond exciton theory") adaptée au cas des polymères de type alcane par Partridge [42], les excitations peuvent être divisées en deux parties selon le type de liaison sur laquelle elles sont localisées. Lorsque l'exciton est localisé sur une liaison C-H, celui-ci mène à la dissociation de la liaison engendrant 2 radicaux,  $\text{PE}^{\cdot}$  et  $\text{H}^{\cdot}$  (1.67). Le radical hydrogène émis se recombine alors rapidement par arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne polymère (1.68) ou avec un macroradical  $\text{PE}^{\cdot}$  (1.69). Si celui-ci se trouve en  $\alpha$  du radical  $\text{PE}^{\cdot}$  initial, les 2 radicaux se recombinent ensemble et forment une double liaison (1.70).





Lorsque l'exciton est localisé sur une liaison C–C, il est transféré très rapidement d'une liaison à l'autre ( $\sim 10^{-16}$  s) tout au long de la chaîne de telle sorte que la dissociation des liaisons C–C est négligeable. L'exciton migre jusqu'à être piégé par un défaut du polyéthylène (carbones tertiaires, doubles liaisons, hétéro-atomes... voir la figure 1.6). Le piégeage de l'exciton se solde alors par une rupture de la chaîne engendrant de nouveaux radicaux (ex : piégeage de l'exciton au niveau d'un carbone tertiaire en (1.71)).



L'émission d'un photon (1.72) peut être envisagé comme mode de désexcitation.

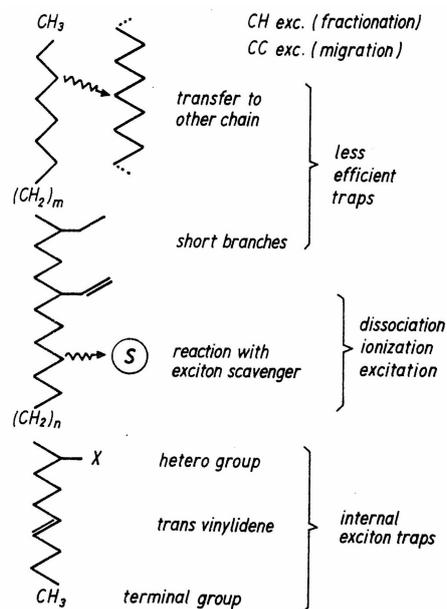
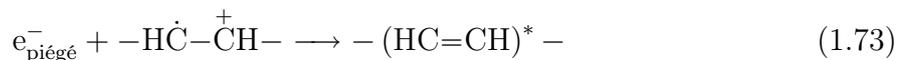


FIGURE 1.6 – Piégeage de l'exciton selon Partridge [4]

### Échelle de la nanoseconde

Dans l'échelle de temps de la nanoseconde, les cations créés en (1.61)–(1.65) réagissent avec les électrons piégés dans les irrégularités du matériau ( $e_{\text{piégé}}^-$ ) par neutralisation (1.73)–(1.75), entraînant la création d'excitons qui migreront le long des chaînes carbonées comme nous l'avons vu précédemment.

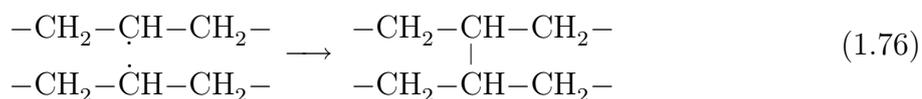


### Échelle de la microseconde

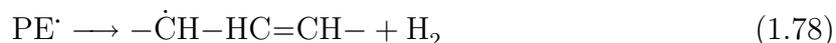
À l'échelle de temps de la microseconde, ne restent dans la matrice que les radicaux PE $\cdot$  les plus stables (remarque : certains radicaux sont si stables que leur temps de vie peut durer plusieurs mois suivant le type de polymère et les paramètres de l'irradiation). Trois types de macroradicaux ont été identifiés au cours de la radiolyse du polyéthylène :

- les radicaux alkyles :  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$
- les radicaux allyles :  $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{HC}=\text{CH}-$
- les radicaux polyènyles :  $-\dot{\text{C}}\text{H}-(\text{HC}=\text{CH})_n-$

Ces derniers ne sont observables que pour de fortes doses [43]. Les radicaux allyles et polyènyles sont beaucoup plus stables que les radicaux alkyles du fait de la présence d'un système électronique délocalisé. La tendance d'un radical est de se recombiner avec un autre radical. Lorsque deux d'entre eux sont suffisamment proches, ils forment une liaison interchaîne : c'est la réticulation (1.76). Si les macroradicaux sont légèrement plus éloignés, ils peuvent subir une réaction de dismutation (1.77).



Une autre voie de stabilisation est possible, par départ d'une molécule de dihydrogène et formation d'une double liaison. Ce processus mène à la création d'un radical allyle plus stable (1.78).



Le radical alkyle peut aussi former un radical allyle plus stable par migration vers une double liaison.

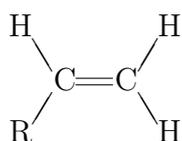
### 1.4.2.2 Conséquences de l'irradiation

#### Scission de chaîne et réticulation

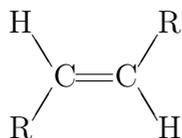
L'irradiation a pour première conséquence de rompre des liaisons covalentes et de produire des macroradicaux. La recombinaison de ceux-ci entraîne la réticulation des chaînes polymères. Cette propriété n'est pas commune à l'ensemble des polymères. En effet, certains présentent une tendance à la scission plus importante qu'à la réticulation. Il en résulte la diminution de la longueur des chaînes polymères. Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons dégradation du matériau ce phénomène de scission. Un polymère réticule sous irradiation si chaque atome de carbone est lié au moins à un hydrogène (voir la figure 1.7). Le polyéthylène, présentant 2 atomes d'hydrogène par carbone, a une tendance très majoritaire à réticuler sous irradiation. Passée une certaine dose, une grande partie des chaînes sont reliées entre elles par des ponts interchaînes : on obtient alors un gel.

#### Formation de doubles liaisons

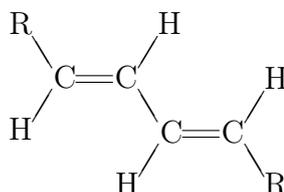
L'irradiation mène également à la formation de doubles liaisons. Elles sont de différents types et peuvent être mises en évidence par spectroscopie infrarouge.



vinyles : vibration de "wagging" de la liaison  $\text{CH}_2$  à  $909 \text{ cm}^{-1}$

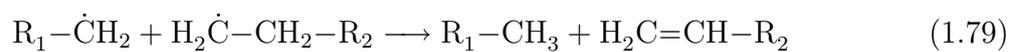


*trans*-vinylènes : vibration de "wagging" de la liaison  $\text{C}-\text{H}$  à  $967 \text{ cm}^{-1}$



*trans-trans*-diènes : vibration de "wagging" de la liaison C–H à  $986\text{ cm}^{-1}$

Les liaisons *trans*-vinylènes sont largement produites par des réactions telles que (1.59), (1.69), (1.70), (1.73) et (1.77). Les *trans-trans*-diènes peuvent, quant à elles, se former à partir de radicaux allyles. Les vinyles sont des doubles liaisons de bouts de chaînes. On peut expliquer leur formation par arrachement d'un atome d'hydrogène suite à une rupture de chaîne (1.79).



Group I Cross-linking polymers	Group II Degrading polymers
Polymethylene (polyethylene) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	
Polypropylene $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	Polyisobutylene $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polystyrene $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	Poly( $\alpha$ -methylstyrene) $-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polyacrylates $-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\text{CH}}-$	Polymethacrylates $-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOR}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Polyacrylamide $-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	Polymethacrylamide $-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
Poly(vinyl chloride) $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	Poly(vinylidene chloride) $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$
Polyamides Polyesters Polyvinylpyrrolidone Rubbers Polysiloxanes Poly(vinylalcohol) Polyacroleine	Cellulose and derivatives Polytetrafluoroethylene Polytrifluorochloroethylene

FIGURE 1.7 – Classement des polymères en fonction de leur aptitude à réticuler (gauche) ou à se dégrader (droite) sous irradiation selon Chapiro [5]

### Émission de gaz

Les radicaux créés au cours de l'irradiation ne sont pas forcément des macroradicaux. Certains d'entre eux sont de petites molécules qui se recombinent, diffusent et s'échappent du polymère. Comme nous l'avons vu, les réactions (1.59), (1.61), (1.68), (1.69) et (1.78) produisent du dihydrogène. C'est là le principal et quasi-unique gaz à se former lors de la radiolyse du polyéthylène. Plus celui-ci aura des chaînes longues et sans branchements,

plus la proportion de dihydrogène sera importante par rapport aux autres gaz (alcanes de faibles poids moléculaires). Il est donc difficile d'évaluer la quantité de gaz émis, vue la disparité des polyéthylènes. Cependant, Dole indique que, pour un polyéthylène basse densité, il a obtenu les résultats indiqués dans le tableau 1.5. Cette émission de dihydrogène est directement liée à la formation de réticulations et d'insaturations. Par ailleurs, pour du polyéthylène vierge, une molécule de dihydrogène est émise à chaque fois que 25 eV sont déposés [44].

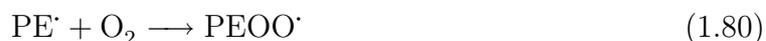
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Abondance en %	96	0,4	0,9	0,2	0,7	0,3	0,2	0,2

**TABLE 1.5** – Gaz relargués par du polyéthylène basse densité irradié par un réacteur à fission d'après Dole [22]

### 1.4.2.3 Présence de dioxygène

Lorsque l'atmosphère environnante est aérobie au cours de la radiolyse du polyéthylène, le dioxygène réagit avec les radicaux formés. Ce phénomène est significatif en surface de l'échantillon où l'oxygène est constamment renouvelé. Par contre, au cœur du matériau l'oxydation ne s'effectue que jusqu'à ce que le dioxygène dissous soit totalement consommé. Ensuite, l'oxydation n'a lieu que si le débit de dose est suffisamment faible pour permettre à l'oxygène de pénétrer par diffusion dans le matériau et rencontrer des radicaux isolés. Cette réaction est favorisée avec les radicaux à long temps de vie.

Comme pour la radiolyse de l'eau, le dioxygène se recombine rapidement avec les radicaux. Il donne lieu alors à des réactions avec les atomes d'hydrogène (1.52), les électrons thermalisés (1.53) et les macroradicaux PE<sup>•</sup> pour donner des radicaux peroxydes (1.80). À terme, il est responsable de la formation de fonctions oxygénées ainsi que d'eau, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.



Comme nous l'avons vu précédemment, la radiolyse des polymères sous atmosphère anaérobie entraîne la scission des chaînes du polymère et leur réticulation. Le dioxygène peut jouer un rôle important dans l'inhibition de ce phénomène. De fait, la réaction de réticulation mettant en jeu deux radicaux PE<sup>•</sup> peut être empêchée par une réaction plus rapide avec O<sub>2</sub>. Schnabel [45] voit trois types d'action du dioxygène sur la dégradation des polymères en fonction de leur nature :

- O<sub>2</sub> joue un rôle promouvant la dégradation des chaînes polymères. C'est le cas des polymères qui réticulent sous irradiation.

- $O_2$  joue un rôle inhibant la dégradation des chaînes polymères. C'est le cas des polymères dont les radicaux formés, qui ont un temps de vie relativement court, sont capables de subir des ruptures de chaîne principale. La scission de chaîne est alors prévenue par réaction de  $O_2$  avec ces radicaux (formation de radicaux peroxytes).
- $O_2$  est un agent qui se fixe sur les coupures de chaînes.

Ainsi, les espèces  $HO_2\cdot$ ,  $O_2^{\cdot-}$  et  $PEOO\cdot$  peuvent être trouvées au sein du polyéthylène. Le devenir de ces radicaux dépend alors de leur environnement. Les voies de stabilisation de ces trois espèces et de celles formées au cours de ces réactions sont détaillées ci-dessous.

#### Le devenir de $HO_2\cdot$



Une réaction de recombinaison entre deux radicaux hydroxytes est aussi envisageable (1.50). Ces réactions voient la création de peroxyde d'hydrogène dans le polymère et de fonctions hydroperoxytes sur les chaînes polyéthylènes.

#### Le devenir de $O_2^{\cdot-}$

Contrairement au radical hydroperoxyte, l'anion superoxyde réagit préférentiellement avec les cations notamment  $PEH^+$  (1.83) et  $PE^{\cdot+}$  (1.84).



#### Le devenir de $PEOO\cdot$

Ce radical est le principal vecteur de la dégradation du polymère. En effet, il est à l'origine de la formation de la majorité des fonctions oxygénées.



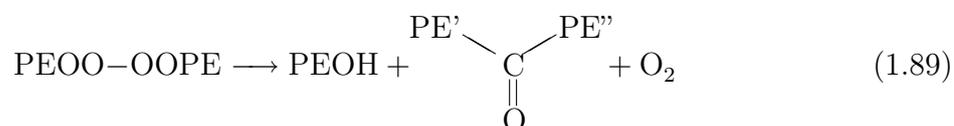
Des formations de ponts interchaînes sont aussi possibles dans le cas où le débit de dose est suffisamment important pour produire des radicaux polyéthylènes à proximité des radicaux peroxydes (1.86).



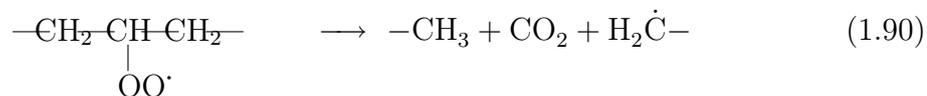
Cette réaction prévient la dégradation du polymère, car il en résulte la réticulation des chaînes. Cependant, les ponts peroxydes peuvent être détruits aisément au cours de la radiolyse. De plus, d'autres phénomènes ont lieu et empêchent la réticulation de se réaliser. Ainsi, dans le cas des forts débits de dose, des réactions radical peroxyde / radical peroxyde peuvent avoir lieu (1.87) et (1.88).



Les fonctions tétraoxydes (PEOO-OOPE) sont instables et se décomposent en créant deux fonctions stables (alcool et cétone) (1.89).



Les radicaux peroxydes sont aussi responsables de la création de dioxyde de carbone, gaz formé et observé à la suite de la radiolyse du polyéthylène en milieu aérobie. Cette réaction s'opère par rupture de chaîne et explique en partie la dégradation du matériau.



### Le devenir de PEO·

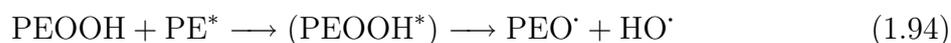
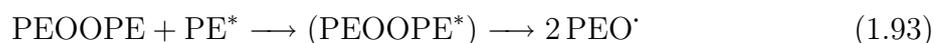
La réaction (1.88) donne naissance à deux radicaux alkoxydes instables qui réagissent ensuite avec leur voisinage en donnant des fonctions alcools (1.91) ou éthers (1.92). Ces fonctions éthers sont aussi des réticulations de chaînes qui préviennent la dégradation du polymère.





### Les fonctions peroxydes et hydroperoxydes

Les fonctions peroxydes et hydroperoxydes sont de bons pièges à excitons et électrons thermalisés. Cependant, ces piégeages mènent à la rupture homolytique de la liaison O–O, comme dans le cas du peroxyde d’hydrogène sous UV.



Il est intéressant de noter la présence d’anions  $\text{HO}^-$  et  $\text{PEO}^-$  dans le polyéthylène à ce stade de la radiolyse. La littérature ne nous permet pas de donner de plus amples informations sur le devenir de ces espèces, cependant on peut imaginer que ceux-ci réagissent avec les divers cations polyéthylènes nommés plus haut. De plus, dans le cas d’une interface eau / polyéthylène, on peut envisager une migration de l’anion hydroxyde dans la solution aqueuse.

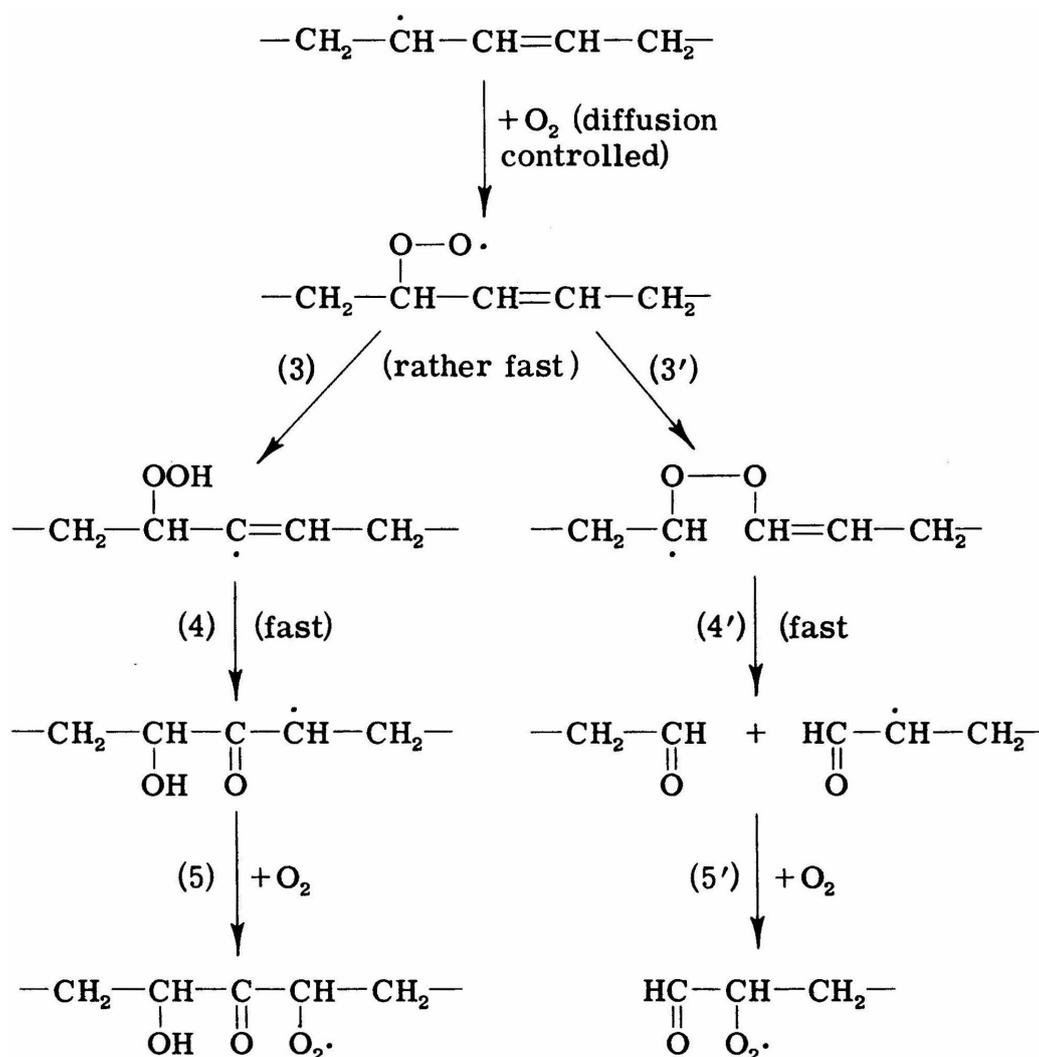
La réaction (1.94) voit la création du radical hydroxyle. Singh souligne cette formation et propose la réaction (1.97) comme voie de recombinaison du radical  $\text{HO}\cdot$  [40].



Dole [6] n’explique pas la formation d’eau par l’intermédiaire du radical  $\text{HO}\cdot$  comme dans la réaction (1.97). Il cite tout de même Burgess et Robb [46] comme ayant proposé le radical hydroxyle comme intermédiaire dans la réaction de formation de l’eau (dans le cadre d’une étude sur l’oxydation photochimique des molécules hydrocarbonées). Il est important de remarquer ceci car dans le cas de l’interface eau / polyéthylène, la présence du radical hydroxyle en surface du polymère est fortement probable.

### Les radicaux allyles

Ohnishi *et al.* [47] ont aussi suggéré deux voies possibles de réactions à partir des radicaux allyles (figure 1.8). L'une de ces voies conduit à la rupture des chaînes principales, alors que l'autre provoque l'oxydation de la chaîne sans scission.



**FIGURE 1.8** – Schéma réactionnel d'oxydation du polyéthylène à partir des radicaux allyles selon Ohnishi [6]. Le premier chemin réactionnel conduit à l'oxydation de la chaîne sans scission alors que le second voit la rupture de la chaîne principale

#### 1.4.2.4 Importance de la phase cristalline

Comme signalé plus haut, le polyéthylène présente un taux de cristallinité variable selon les conditions de sa mise en œuvre. Or, la phase cristalline ne se comporte pas de la même façon que la phase amorphe sous irradiation. En effet, il a été remarqué que la réticulation ne se produit pas dans les mêmes proportions dans les deux phases. Singh cite les travaux

de Tabata *et al.* [48] et Sohma *et al.* [49] et conclut que la réticulation est quatre fois plus importante dans la phase amorphe que dans la phase cristalline. De plus, d'après les travaux de Winslow *et al.* [50], il a été démontré que le dioxygène est absent de la phase cristalline. Ainsi, l'oxydation ne peut pas avoir lieu au sein de cette phase.

Le taux de cristallinité est donc un paramètre extrêmement important, à prendre en compte pour évaluer la dégradation d'un polyéthylène sous irradiation en particulier en milieu oxydant.

#### 1.4.2.5 Influence de l'irradiation sur la diffusion de petites molécules au sein du polyéthylène

L'irradiation du polyéthylène mène à la destruction d'une partie de sa phase cristalline et à la réticulation des chaînes polymères. Si l'irradiation est réalisée en présence d'oxygène, des fonctions oxygénées sont créées et conduisent à la dénaturation du matériau. Ces trois paramètres : perte de cristallinité, réticulation et présence de fonctions oxygénées modifient la perméabilité du polymère à l'ensemble des molécules qui sont susceptibles de diffuser au travers du PE, ainsi que les coefficients de diffusion de ces espèces. Les travaux sur l'influence de ces paramètres sur les coefficients de diffusion et de perméation pour différentes petites molécules dans le polyéthylène ont été réalisés depuis plusieurs dizaines d'années. Ainsi Sobolev *et al.* [51], Kanitz et Huang [52] et McDonalds et Huang [53] se sont intéressés à la diffusion de He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> dans du polyéthylène vierge et irradié à température ambiante et en condition anaérobie (absence d'oxygène). Ces trois travaux cherchent à évaluer l'influence de la réticulation sur les coefficients de perméation et de diffusion. Les conclusions de ces études montrent que plus la dose est importante, plus les deux coefficients diminuent. Ces auteurs s'intéressent aussi à la solubilité de ces gaz dans le polyéthylène après irradiation. Sobolev *et al.*, qui s'appuient sur de précédents travaux et sur leurs résultats obtenus avec CH<sub>3</sub>Br, concluent qu'il n'y a pas de différences notables entre les échantillons vierges et irradiés en terme de solubilité pour N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>Br. Kanitz et Huang arrivent aux mêmes conclusions pour N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, cependant après irradiation sous air de leurs échantillons, ils voient une augmentation de la solubilité de ces deux gaz dans le polyéthylène. McDonalds et Huang observent une diminution du coefficient de diffusion et une augmentation du coefficient de perméation lorsque l'alcane pénétrant est de plus en plus gros (résultats obtenus par étude du méthane, éthane et propane). Ces auteurs concluent sur l'importance de la réticulation en terme de frein à la diffusion. En effet, les pontages empêchent les mouvements inter-chaînes qui facilitent la diffusion des molécules pénétrantes. La perméation s'en trouve, de fait, aussi amoindrie.

La diffusion de l'eau a aussi fait l'objet d'une attention particulière quant au rôle de la présence de réticulations, de fonctions oxygénées et de la destruction de la phase cristal-

---

line. Ainsi Švorčík *et al.* [54] ont étudié la diffusion de l'eau par prise de masse, dans des films polyéthylène irradiés aux ions  $\text{Ar}^+$  sous air. Le cas de l'irradiation aux ions est différent de celui aux électrons, car les ions créent des traces où la densité de défauts est plus importante que dans le cas des électrons. La diffusion de l'eau peut alors être facilitée. Cependant, les conclusions de ces travaux demeurent intéressantes pour notre étude. En effet, les auteurs mettent en évidence une augmentation de la prise d'eau, jusqu'à une valeur seuil de fluence à partir de laquelle la prise de masse diminue drastiquement (au-dessous de celle mesurée dans le cas du PE vierge). L'explication donnée en est la compétition entre plusieurs phénomènes : la production d'un excès de volumes libres et l'oxydation d'une part favorisant la diffusion, et la réticulation et la carbonisation d'autre part la freinant. Or, ces deux derniers phénomènes sont plus importants aux fortes fluences. Les auteurs mettent donc en avant le rôle inhibiteur de la réticulation dans la diffusion de l'eau.

Bien que les auteurs des quatre articles précédemment cités n'aient pas analysé le rôle de la destruction de la phase cristalline et son action combinée avec celle de la présence de réticulations et de fonctions oxygénées, il apparaît que sous irradiation en condition aérobie et anaérobie, la diffusion des petites molécules (eau y compris) est freinée. Comme nous l'avons précédemment remarqué pour le dioxygène, les petites molécules ne diffusent pas dans les parties cristallines. Une perte de cristallinité engendre donc une augmentation des coefficients de perméabilité et de diffusion. Or, si le rôle de la destruction de la phase cristalline était d'importance, une augmentation de ces paramètres aurait été observée.

### 1.4.3 Conclusions sur le polyéthylène sous irradiation

En milieu anaérobie, le polyéthylène a tendance à réticuler. Des chaînes polymères sont rompues, mais des ponts interchaînes sont formés. Ainsi, bien que l'on puisse parler de dégradation du matériau, celui-ci garde la cohésion de ses chaînes et la renforce même. Le polyéthylène est donc un matériau résistant sous ce type de contraintes. Cependant, en présence d'un milieu aérobie ( $\text{O}_2$ ) ou oxydant ( $\text{HO}^\bullet$ ), ce polymère se dégrade par scissions de chaînes et créations de fonctions oxygénées. Toutefois, cette dégradation intervient majoritairement en surface et dans les phases amorphes en fonction du débit de dose, là où les espèces vecteur de la dégradation sont présentes en quantité significative.

## 1.5 Étude du système eau / polyéthylène

Notre étude porte sur la radiolyse du système eau / polyéthylène et les interactions des produits de radiolyse avec le polymère. Les travaux existants sur cette thématique sont rares et nous n'avons pu relever que peu d'articles pertinents traitant de ce sujet. Nous

---

avons donc choisi d'étendre notre étude bibliographique à des systèmes voisins simplifiés ou modèles. Ainsi, nous verrons tout d'abord le comportement du polyéthylène au contact d'eau et de solutions aqueuses sous contraintes non radiolytiques, ensuite nous passerons en revue certains travaux sur la radiolyse d'alcane de faibles poids moléculaires et de polymères hydrophiles dans l'eau. Enfin, nous terminerons par exposer les résultats des travaux sur la radiolyse du système eau / polyéthylène.

### 1.5.1 Le polyéthylène et l'eau

L'étude de la dégradation du polyéthylène en présence d'eau a généralement pour but l'évaluation de la tenue du polymère à des agressions météorologiques, environnementales ou biologiques. Ainsi, les échantillons sont exposés à des solutions contenant diverses espèces chimiques ou minérales sous des contraintes de température et de rayonnements UV. Nous allons donc nous appuyer sur ces travaux afin de mettre en évidence le comportement du PE sous des conditions proches de notre problématique.

Henry *et al.* [55, 56] ont effectué des travaux intéressants sur la dégradation thermique (75 à 92°C) de films de polyéthylène en présence de différents milieux aqueux (acide, basique, neutre et salins) et d'air. Dans ces travaux, ils étudient différents types de polyéthylène : PE-HD, PE-BD et XLPE (polyéthylène réticulé). Ils s'intéressent plus particulièrement à l'oxydation qu'ils observent par analyses IRTF à 1720 cm<sup>-1</sup> (vibration des liaisons carbonyles). En fonction du milieu d'exposition, l'oxydation diffère en terme d'intensité. Les résultats sont classés de la manière suivante :

tampon pH 3 < air < eau < NaCl 0,01 M < NaCl 0,1 M < tampon pH 10

La bande très large à 1720 cm<sup>-1</sup> regroupe plusieurs types de fonctions. Les auteurs établissent l'importance des fonctions carboxyliques dans cette vibration. Ils mesurent une contribution de 26 % de la part des fonctions acides et ce pour l'ensemble des milieux étudiés. Ces fonctions résultent de la scission des chaînes polymères et témoignent directement de la dégradation du matériau.

Les auteurs s'intéressent aussi à la taille des chaînes composant les échantillons de polyéthylène après vieillissement. Les résultats diffèrent encore en fonction du milieu :

pH 10 < NaCl 0,1 M < échantillons non soumis à dégradation

Henry *et al.* observent également des modifications physiques macroscopiques. Des craquelures apparaissent sur les échantillons après vieillissement. Le temps d'induction avant l'apparition de ces craquelures se classe de la manière suivante :

---



Ces résultats corroborent une nouvelle fois ceux précédemment cités. De plus, les craquelures apparaissent à une concentration de 0,1 à 0,2 M en fonctions carbonyles. Ces constatations expérimentales amènent quelques analyses liées aux paramètres étudiés :

### 1.5.1.1 Comparaison eau / air

Il est intéressant d'observer que la dégradation en présence d'eau est plus importante que celle en présence d'air. D'autres résultats obtenus par IRTF-ATR et XPS corroborent ces conclusions et permettent aux auteurs d'ajouter que les dégâts sont concentrés en surface. De plus, la présence du milieu liquide semble nécessaire pour engendrer de telles modifications car des essais comparatifs de vieillissement sous vapeur d'eau et air montrent que l'oxydation est similaire dans les deux cas.

Pesetskii *et al.* [7], qui arrivent aux mêmes conclusions sur l'importance du milieu au cours de la dégradation thermique (à 96°C), observent une propagation plus importante de l'oxydation en profondeur dans le cas de l'eau. Cependant, pour une eau où le dioxygène dissous n'est pas renouvelé (cellule échantillon hermétiquement scellée), l'oxydation est moins importante que dans le cas d'une eau constamment aérée. Ceci montre bien que le dioxygène, même en solution aqueuse, reste un vecteur primordial de l'oxydation du polyéthylène.

### 1.5.1.2 Influence du pH

Il apparaît que la présence d'un milieu basique accélère la dégradation alors qu'un milieu acide l'inhibe. Une production importante de radicaux est observée par les auteurs dans le cas de la solution tampon basique et dans le cas de l'eau, alors que cette production est faible dans le cas de la solution tampon acide. Ceci est suivi par la polymérisation du styrène sulfonate. Le taux de conversion est de 45 % pour le tampon pH 10, 24 % pour l'eau et 0 % pour le tampon acide.

Les fonctions hydroperoxydes qui se trouvent en surface suite à l'oxydation sont acides (pK 10–12) et en présence d'un milieu aqueux se retrouvent sous la forme  $\text{ROO}^-$  très hydrophile. Elles rendent donc le polyéthylène de plus en plus perméable à l'eau.

---

### 1.5.1.3 La présence de sels

Elle accélère aussi la dégradation du matériau. Des observations similaires sont faites sur le rôle catalytique de métaux de transition tel le fer et le cuivre dans la dégradation du polymère, comme l'avaient déjà souligné Allara et White [57] et Osawa et Saito [58]. Henry *et al.* ajoutent que ce rôle catalytique est inhibé en milieu acide.

### 1.5.1.4 Nature du polyéthylène

La comparaison de l'ensemble de ces résultats sur les différents types de polyéthylène montrent que le PE-BD et le XLPE se comportent de la même façon alors que le PE-HD présente une stabilité plus forte envers l'oxydation. Ceci est dû au plus fort taux de cristallinité.

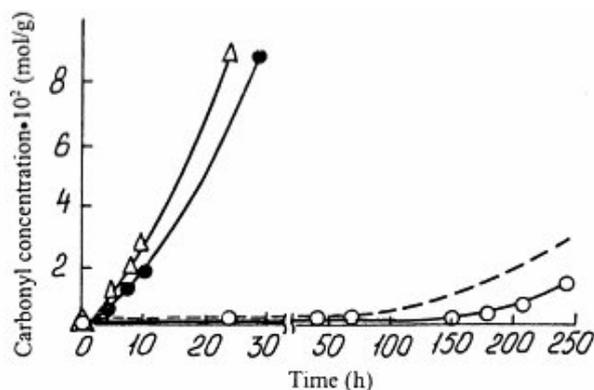
### 1.5.1.5 L'état de dégradation

Pesetskii *et al.* ont cherché à savoir si la présence de fonctions oxygénées en surface du polyéthylène accélérerait la dégradation du matériau. Ils ont pour ce faire fonctionnalisé la surface du polyéthylène avec de l'acide itaconique de façon à présenter des fonctions carboxyliques au niveau de l'interface eau / polymère. Or, les résultats montrent que la cinétique d'oxydation est plus lente dans le cas du polyéthylène vierge que dans celui du PE fonctionnalisé. Ceci confirme l'hypothèse suivante : le dioxygène dissous dans le PE amorce l'oxydation et crée des fonctions oxygénées qui changent la polarité du polymère, entraînant ainsi une plus importante perméabilité à l'eau du polyéthylène.

### 1.5.1.6 Dégradation sous rayonnement UV

Suite à des expériences de dégradations sous UV, Pesetskii *et al.* concluent que l'eau accélère l'oxydation sous UV par rapport à l'air (voir figure 1.9). De plus, le traitement UV seul accélère beaucoup plus l'oxydation que la présence d'eau seule. Les effets des rayonnements UV peuvent être rapprochés de ceux des rayonnements  $\gamma$  et électroniques. Il est donc intéressant de souligner que sous radiolyse les modifications observées suivront la même tendance, mais de manière plus importante que celles sous contraintes thermiques élevées.

---



**FIGURE 1.9** – Concentration en fonctions carbonyles en fonction du milieu d'exposition :  $\Delta$  UV + vapeur d'eau,  $\bullet$  UV + air, - eau à 96°C et  $\circ$  vapeur d'eau, d'après Pesetskii *et al.* [7]

### 1.5.1.7 Les stabilisants

Dans la suite de notre étude, nous nous intéressons au cas de polyéthylène pur exposé à de l'eau tritiée. Cependant, le polyéthylène utilisé pour le stockage de HTO est mélangé à divers stabilisants et additifs qui renforcent sa résistance aux agressions radiolytiques et chimiques. Au cours de l'exposition du polymère à l'environnement corrosif, les stabilisants migrent dans la matrice, accèdent à la surface et sont relargués. Nous citerons donc ici les travaux de Haider et Karlsson [59] sur l'étude de la perte d'un stabilisant (Chimasorb 944) à partir de films de PE-BD de 150  $\mu\text{m}$  au contact de différents milieux pendant 4 ans :

- air et lumière solaire : perte de 21,1 %
- eau à pH 7 : perte de 23,4 %
- eau à pH 5 : perte de 25,9 %

Ces résultats pourront être utiles dans la poursuite des travaux sur cette thématique.

### 1.5.1.8 Conclusions sur la dégradation du polyéthylène au contact d'eau

La conclusion la plus importante à tirer, est le fait que la dégradation du polyéthylène est plus significative au contact d'eau qu'à celui d'air. Cependant, cette dégradation en solution aqueuse est contrôlée par la dissolution du dioxygène dans l'eau et dans le polyéthylène. De plus, la composition de l'eau (sels) ainsi que son pH sont des facteurs substantiels, accélérant ou inhibant l'oxydation du matériau. La prise en compte de ces

paramètres se révèle de toute importance dans la gestion des déchets tritiés en bonbonne polyéthylène, car les solutions stockées présentent différentes espèces dissoutes ainsi que des pH variables.

Les travaux que nous venons de décrire ne font pas intervenir les phénomènes radiolytiques dans la dégradation du polyéthylène. Nous allons donc décrire dans la suite de ce chapitre des études portant sur la radiolyse de molécules modèles (alcanes), de polymères hydrophiles et de polyéthylène au contact d'eau et soumis à des irradiations  $\gamma$  ou électroniques.

### 1.5.2 Radiolyse des alcanes de faibles poids moléculaires dans l'eau

Afin de comprendre les causes de la dégradation du polyéthylène au cours du vieillissement, il faut s'intéresser aux espèces chimiques responsables des processus fondamentaux d'oxydation du matériau. Il est donc nécessaire d'employer des techniques analytiques permettant d'observer les temps très courts après le passage des particules dans le polymère. La radiolyse pulsée, associée au suivi du temps de vie des espèces radicalaires par spectroscopie UV-visible ou par RPE (Résonance Paramagnétique Électronique, ou ESR en anglais : Electron Spin Resonance), permet de travailler dans une échelle de temps allant de la picoseconde à la microseconde selon la résolution des installations.

Les espèces issues de la radiolyse de l'eau ont une réactivité particulière envers les chaînes carbonées composant le polyéthylène et surtout les espèces radicalaires. Afin de mettre en évidence les rôles de chacune d'entre elles, il est important d'étudier le cas de systèmes modèles plus simples, comme celui des alcanes de faibles poids moléculaires (méthane, éthane, propane. . .) En effet, les alcanes peuvent être utilisés comme modèles pour l'étude du comportement du polyéthylène, car ils présentent le même type de liaisons chimiques. Ainsi, l'étude de systèmes eau / alcanes renseigne sur le comportement du système eau / polyéthylène sous radiolyse. Plusieurs scientifiques se sont intéressés aux systèmes eau / alcanes en radiolyse pulsée et en ont déterminé les constantes de vitesse des réactions mettant en jeu les principaux radicaux. Nous allons décrire dans ce sous-chapitre certains de ces résultats.

Comme nous l'avons vu précédemment, les espèces issues de la radiolyse de l'eau en absence de dioxygène sont données par la réaction (1.55) que nous rappelons ici :



L'ion hydroxyde ainsi que l'ion hydronium n'ont que peu d'influence sur la dégradation du polyéthylène lorsqu'on ne travaille pas dans des conditions de pH extrêmes. Le

dihydrogène, lui, est inerte vis-à-vis du polyéthylène. Par conséquent, nous axerons notre étude sur la réactivité chimique de l'électron aqueux, du radical hydroxyle et de l'atome d'hydrogène. Le cas du peroxyde d'hydrogène sera aussi abordé, bien que sous des conditions d'utilisation standard,  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'interagit pas ou peu avec le polyéthylène. Cependant, le peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par rupture de la liaison O–O sous certaines conditions (par exemple sous UV).

Afin d'étudier l'action des radicaux issus de la radiolyse de l'eau sur les hydrocarbures, ainsi que la création et le devenir des radicaux provenant des alcanes eux-même, les auteurs ont eu recours à plusieurs techniques analytiques. Pour la génération des radicaux, ceux-ci ont utilisé la radiolyse de solutions aqueuses contenant des alcanes ou des alcanes halogénés ou la méthode de la réaction de Fenton. Pour la détection des radicaux, la spectroscopie UV-visible est la technique la plus utilisée, soit par mesure directe de la décroissance des radicaux désirés, soit par mesure de la décroissance d'espèces référentes introduites dans la solution (technique de compétition, ex :  $\text{SCN}^-$  ou  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ). La technique de RPE a aussi été mise à contribution.

Les travaux publiés entre les années 60 et 90 ont présenté les résultats de la radiolyse d'alcanes en solution aqueuse allant du méthane au *n*-octane. Dans les années 60, peu de choses sont alors connues sur la radiolyse des hydrocarbures en phase aqueuse, contrairement à la phase gazeuse. Les travaux de Hart *et al.* [8] et de Stevens *et al.* [9] montrent la réactivité des radicaux  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$  et de l'électron aqueux par rapport au méthane et à l'éthane. En effet, ils classent la réactivité des radicaux en terme de constante de vitesse de réaction de la façon suivante :

$$k_{(\text{CH}_4+\text{e}_{\text{aq}}^-)} < k_{(\text{CH}_4+\text{H}^\cdot)} < k_{(\text{CH}_4+\text{HO}^\cdot)} \quad (1.98)$$

À ce titre, Stevens *et al.* soulignent qu'en solution, seul le radical hydroxyle réagit de manière significative avec le méthane et l'éthane.

### 1.5.2.1 Le radical hydroxyle et les alcanes

Le radical hydroxyle est le radical sur lequel les études menées ont été les plus abondantes. Beaucoup de travaux ont été publiés au sujet de son action sur les alcanes en phase gazeuse, notamment les travaux de Greiner [23, 60–62] et ceux de l'équipe de Pitts [63–65]. D'autres publications sont aussi mentionnées dans les articles suivants [63, 65]. Cependant, les études effectuées sur la réactivité de  $\text{HO}^\cdot$  envers les hydrocarbures en solution aqueuse sont plus restreintes : par le biais de la radiolyse pulsée et de la spectroscopie UV-visible résolue en temps [8–10, 12, 13] et par la méthode de Fenton et de la chromatographie [11]. Les cas des alcanes du méthane au *n*-octane (molécules linéaires) ont alors été investigués. La réaction  $\text{HO}^\cdot$  / alcanes consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène à la molécule

carbonée avec formation d'une molécule d'eau :

Dans le cas du méthane :



Dans le cas général :



Cette réaction mène à la création d'un radical alkyle. Les constantes de vitesse mesurées et les techniques analytiques employées sont résumées dans le tableau 1.6. Une première observation des valeurs données dans ce tableau permet de remarquer que plus le nombre d'atomes de carbone composant la molécule est important, plus la constante de vitesse est grande. Tout d'abord, à concentration en alcane égale, le nombre d'atomes d'hydrogène est plus important lorsque la chaîne aliphatique est plus longue. Mais aussi, plus celle-ci est grande, plus le radical alkyle formé peut être stabilisé par les groupements méthylènes voisins. Les atomes d'hydrogène sont alors plus labiles. Greiner [23] a également étudié le cas de l'arrachement d'hydrogène provenant d'alcane ramifiés, par le radical hydroxyle en phase gazeuse et a déterminé l'énergie d'activation de la réaction  $\text{HO}\cdot / \text{H}$  lié à un carbone primaire, secondaire ou tertiaire (les valeurs d'énergie d'activation sont données dans le tableau 1.7 pour plusieurs alcanes).

De ces observations, il a aussi établi une relation donnant la constante de vitesse, dans le cas d'alcane de faibles poids moléculaires, en fonction du nombre d'atomes de carbones primaires, secondaires et tertiaires.

On peut aussi remarquer que suivant la technique expérimentale utilisée, les valeurs diffèrent. En effet, dans le cas du propane et du *n*-butane où deux techniques analytiques différentes ont été utilisées, on note que la méthode du réactif de Fenton et la compétition avec la réaction  $\text{HO}\cdot / \text{éthane}$  donne des résultats 1,6 fois plus importants que le tandem radiolyse pulsée / spectroscopie UV-visible. Cependant, les valeurs restent du même ordre de grandeur (voir figure 1.10 représentée en page 51).

### 1.5.2.2 L'atome d'hydrogène et les alcanes

Comme vu précédemment dans le cas du radical hydroxyle, la réaction résulte de l'arrachement d'un atome d'hydrogène à la molécule carbonée avec formation d'une molécule de dihydrogène et d'un radical alkyle :

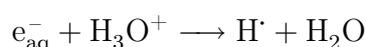
Dans le cas du méthane :



Dans le cas général :



Plusieurs publications évoquent de façon qualitative la réactivité de l'atome d'hydrogène envers les alcanes, mais seuls les travaux de Neta *et al.* [14] donnent les constantes de vitesse relatives à la réaction  $\text{H}^\cdot$  / alcanes. Les auteurs ont ici utilisé la radiolyse continue de solutions aqueuses saturées en alcane allant du méthane au *n*-hexane avec des électrons. En se plaçant à  $\text{pH} = 1$ , ils favorisent la production d'hydrogène atomique suivant la réaction (1.34) que nous donnons à nouveau ici :



À ces solutions ont été ajoutées du *t*-butanol, utilisé pour piéger le radical hydroxyle, afin d'éviter toute réaction parasite due à la présence de  $\text{HO}^\cdot$  (recombinaison avec  $\text{H}^\cdot$  ou réaction avec les espèces étudiées). Le choix du *t*-butanol s'explique par le fait qu'il a un fort rapport (vitesse de réaction avec  $\text{HO}^\cdot$ ) sur (vitesse de réaction avec  $\text{H}^\cdot$ ) :

Alcanes	$k$ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Techniques analytiques	Références
Méthane	$(1,2 \pm 0,4).10^8$	Radiolyse pulsée, décroissance de $\text{HO}^\cdot$ à 250 nm	[8, 9]
	$(1,0 \pm 0,3).10^8$	Radiolyse pulsée, décroissance de $\text{HO}^\cdot$ à 250 nm	[10]
	$1,15.10^8$	Radiolyse pulsée, compétition $\text{SCN}^-$	[12]
Éthane	$(1,7 \pm 0,5).10^9$	Radiolyse pulsée, compétition $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	[10]
	$1,4.10^9$	Radiolyse pulsée, compétition $\text{SCN}^-$	[12]
Propane	$3,6.10^9$	Réactif de Fenton / éthane	[11]
	$2,3.10^9$	Radiolyse pulsée, compétition $\text{SCN}^-$	[13]
<i>n</i> -butane	$4,6.10^9$	Réactif de Fenton / éthane	[11]
	$2,9.10^9$	Radiolyse pulsée, compétition $\text{SCN}^-$	[13]
<i>n</i> -pentane	$5,4.10^9$	Réactif de Fenton / éthane	[11]
<i>n</i> -hexane	$6,6.10^9$	Réactif de Fenton / éthane	[11]
<i>n</i> -heptane	$7,7.10^9$	Réactif de Fenton / éthane	[11]
<i>n</i> -octane	$9,1.10^9$	Réactif de Fenton / éthane	[11]

**TABLE 1.6** – Constantes de vitesse des réactions radical hydroxyle / alcanes linéaires d'après la bibliographie

Alcanes	Énergies d'activation en cal.mol <sup>-1</sup>
<i>Carbones primaires uniquement</i>	
Méthane	3772 ± 102
Éthane	2447 ± 106
néo-pentane	1677 ± 88
2,2,3,3-tétraméthylbutane	1593 ± 125
<i>Carbones secondaires uniquement</i>	
cyclohexane	634 ± 145
<i>Carbones primaires et secondaires</i>	
Propane	1349 ± 76
<i>n</i> -butane	1041 ± 185
<i>n</i> -octane	724 ± 120
<i>Carbones primaires et tertiaires</i>	
<i>i</i> -butane	769 ± 125
2,3,4-triméthylpentane	228 ± 145
<i>Carbones primaires, secondaires et tertiaires</i>	
2,2,4-triméthylpentane	847 ± 126

**TABLE 1.7** – Énergies d'activation des réactions radical hydroxyle / R–H pour des alcanes présentant des carbones primaires, secondaires et tertiaires d'après Greiner [23]. L'énergie d'activation est de moins en moins importante dans le sens suivant :  $E_{a(\text{RH}_2\text{C-H+HO}\cdot)} > E_{a(\text{R}_2\text{HC-H+HO}\cdot)} > E_{a(\text{R}_3\text{C-H+HO}\cdot)}$

$$\frac{k_{(t\text{-butanol+HO}\cdot)}}{k_{(t\text{-butanol+H}\cdot)}} = 5.10^3 \quad [66] \quad (1.103)$$

Les auteurs ont eu recours à la RPE afin de mettre en évidence la présence d'hydro-

Alcanes	$k$ en L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
Méthane	< 10 <sup>5</sup>
Éthane	2,5.10 <sup>6</sup>
Propane	2,2.10 <sup>7</sup>
<i>n</i> -butane	3,9.10 <sup>7</sup>
<i>n</i> -pentane	7,0.10 <sup>7</sup>
<i>n</i> -hexane	1,5.10 <sup>8</sup>

**TABLE 1.8** – Constantes de vitesse des réactions entre l'atome d'hydrogène et les alcanes linéaires, en prenant comme référence la réaction entre l'atome d'hydrogène et l'isopropanol deutéré ( $k_{\text{référence}} = 1,05.10^7$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [67]) d'après Neta *et al.* [14]

gène à l'état atomique et d'en mesurer la quantité en solution. La réaction entre  $H^\cdot$  et l'isopropanol deutéré, dont la constante de vitesse a été déterminée dans un précédent article [67], a été utilisée comme référence pour chacune des réactions  $H^\cdot$  / alcanes étudiées ici (voir tableau 1.8). Comme dans le cas de la réaction avec le radical hydroxyle, la constante de vitesse augmente avec le nombre de carbone dans la chaîne polymère. Des conclusions similaires à celles faites dans le cas des réactions  $HO^\cdot$  / alcanes peuvent être notées ici, du point de vue de la stabilité des radicaux en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Cependant, les valeurs des constantes de vitesse sont moindres.

### 1.5.2.3 L'électron aqueux et les alcanes

Bien que la réactivité de l'électron aqueux envers les alcanes ait été mise en évidence assez tôt par mesure de la décroissance de l'absorption caractéristique des  $e_{aq}^-$  [8], peu de choses sont encore connues sur les mécanismes réactionnels. En effet, aucune équation relative à la réaction  $e_{aq}^-$  / alcane n'a été établie à notre connaissance. Cependant, Getoff a mesuré les constantes de réaction de l'électron aqueux avec le propane et le *n*-butane [13] et Hart *et al.* en a donné un ordre de grandeur pour le méthane [8]. Celles-ci sont résumées dans le tableau 1.9.

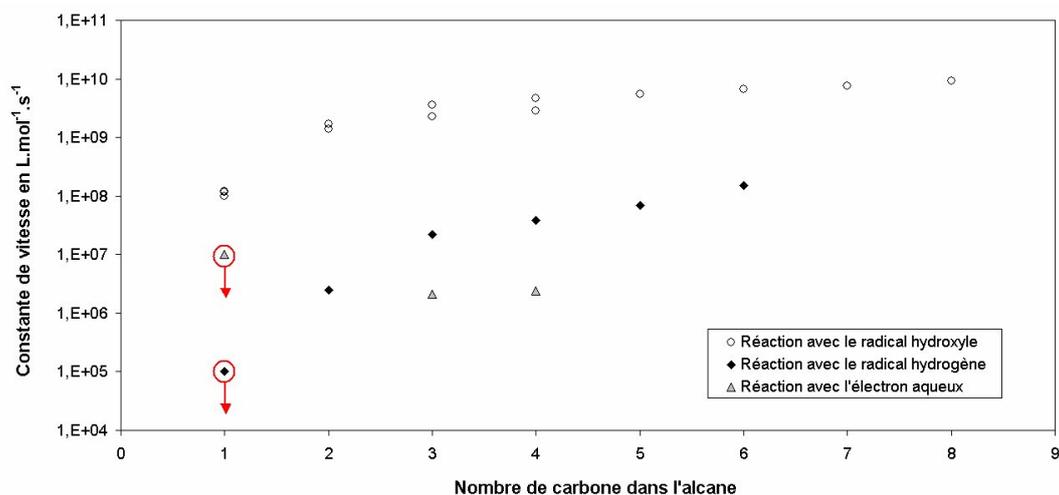
Alcanes	$k$ en $L.mol^{-1}.s^{-1}$	Techniques analytiques	Références
Méthane	$< 10^7$	Radiolyse pulsée, décroissance à 578 nm	[8]
Propane	$2,1.10^6$	Radiolyse pulsée, décroissance à 720 nm	[13]
<i>n</i> -butane	$2,4.10^6$	Radiolyse pulsée, décroissance à 720 nm	[13]

**TABLE 1.9** – Constantes de vitesse des réactions entre l'électron aqueux et les alcanes linéaires d'après la bibliographie

Afin d'éviter la reconversion rapide des électrons aqueux avec les  $HO^\cdot$ , du *t*-butanol a été ajouté aux solutions pour capturer les radicaux ( $k_{(t\text{-butanol}+HO^\cdot)} = 5,5.10^8 L.mol^{-1}.s^{-1}$  [68]). Au vu des résultats obtenus par Getoff (de l'ordre de  $10^6 L.mol^{-1}.s^{-1}$ ) et de l'évolution croissante de la vitesse de réaction en fonction du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne aliphatique dans le cas du radical hydroxyle et de l'atome d'hydrogène, il semblerait que la valeur de  $10^7 L.mol^{-1}.s^{-1}$  donnée par Hart *et al.* soit encore bien supérieure à ce qu'elle doit être. Cette supposition ne peut être vérifiée que par la connaissance du mécanisme réactionnel entre l'électron aqueux et les alcanes. En effet, les constantes de vitesse des réactions électrons aqueux / alcanes, en fonction du nombre de carbone, ne suivent pas forcément la même évolution que celles des réactions  $HO^\cdot$  / R-H et  $H^\cdot$  / R-H.

Si l'on compare les données des tableaux 1.6 à 1.9 pour le propane et le *n*-butane (seules

molécules dont les cinétiques ont été déterminées avec  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{H}\cdot$  et  $\text{e}_{\text{aq}}^-$ ), on peut vérifier le classement des constantes de vitesse établi par Hart *et al.* (équation (1.98)) : de l'ordre de  $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $k_{(\text{propane}+\text{HO}\cdot)}$ ,  $10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $k_{(\text{propane}+\text{H}\cdot)}$  et  $10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $k_{(\text{propane}+\text{e}_{\text{aq}}^-)}$ . Ceci avalise la remarque de Stevens *et al.* : "*seul le radical hydroxyle réagit de manière significative avec le méthane et l'éthane*", et la généralise à l'ensemble des alcanes étudiés. Ceci est illustré par la figure 1.10.



**FIGURE 1.10** – Constantes de vitesse des réactions entre les alcanes linéaires, du méthane au *n*-octane, avec le radical hydroxyle [8–13], le radical hydrogène [14] et l'électron aqueux [8, 13]. Dans les réactions du méthane avec l'atome d'hydrogène et l'électron aqueux, les auteurs donnent des limites supérieures

#### 1.5.2.4 Les radicaux alkyles en solutions aqueuses

Les radicaux alkyles formés ainsi que leur devenir en solution aqueuse ont été étudiés dans plusieurs des travaux précédemment cités [9, 10, 12, 13]. Les auteurs utilisant la spectro-

Radicaux	$\lambda_{\text{max}}$ en nm	$\epsilon$ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Références
Méthyle	< 210	850 à 210 nm	[9]
	213	1600	[10]
	215	1500	[12]
Éthyle	< 210	520 à 210 nm	[9]
	< 200	790 à 210 nm	[10]
	204	980	[12]
Propyle	220	1100	[13]
<i>n</i> -butyle	225	1160	[13]

**TABLE 1.10** – Propriétés spectroscopiques des radicaux alkyles dans l'eau d'après la bibliographie

scopie UV-visible en ont établi les spectres d'absorption pour les radicaux du méthyle au *n*-butyle. Les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire sont résumés dans le tableau 1.10. En solution désaérée, les radicaux formés se recombinaient entre eux. Les cinétiques de deuxième ordre déterminées par les mêmes auteurs sont données dans le tableau 1.11.

Recombinaisons	2 $k$ en $L.mol^{-1}.s^{-1}$	Références
Méthyle / méthyle	$(2,48 \pm 0,4).10^9$	[9]
	$(3,2 \pm 0,4).10^9$	[10]
	$1,8.10^9$	[12]
Éthyle / éthyle	$(1,92 \pm 0,4).10^9$	[9]
	$(2,3 \pm 0,3).10^9$	[10]
	$1,4.10^9$	[12]
Propyle / propyle	$1,25.10^9$	[13]
<i>n</i> -butyle / <i>n</i> -butyle	$1.10^9$	[13]

**TABLE 1.11** – Constantes de vitesse des recombinaisons bimoléculaires des radicaux alkyles dans l'eau, d'après la bibliographie. Les réactions étant bimoléculaires, elles sont multipliées par 2 de façon à être comparables aux autres constantes données dans cette partie

### 1.5.2.5 Présence de peroxyde d'hydrogène dans les solutions aqueuses d'alcane

Le cas du peroxyde d'hydrogène est à prendre en compte dans notre étude car, bien que n'étant pas une espèce primaire créée lors de la radiolyse de l'eau, elle apparaît tout de même suite à la recombinaison des radicaux hydroxyles entre eux. Comme nous l'avons déjà cité plus haut, le peroxyde d'hydrogène n'agit pas ou peu sur le polyéthylène dans des conditions normales d'utilisation. D'ailleurs, ce dernier est utilisé comme contenant pour le stockage du peroxyde d'hydrogène. Par contre, sous radiolyse, la présence de  $H_2O_2$  au voisinage des radicaux alkyles engendre la formation de nouvelles fonctions chimiques. En présence de peroxyde d'hydrogène dans des solutions aqueuses de méthane, Stevens *et al.* ont observé une modification de la cinétique de décroissance des radicaux méthyles, qu'ils expliquent par la réaction (1.104). La cinétique d'ordre 2 déterminée par ces auteurs a une constante de vitesse de  $3,5.10^7 L.mol^{-1}.s^{-1}$  [9].



En utilisant des conditions expérimentales similaires, Hickel [10] n'a pas réussi à retrouver la cinétique de décroissance relative à la réaction (1.104) donnée par Stevens *et al.*. Cependant, il observe une décomposition faible du peroxyde d'hydrogène au cours de

la radiolyse de ses solutions de méthane et d'éthane. Selon lui, si la réaction (1.104) était effective, on devrait assister à une réaction en chaîne de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par suite des réactions (1.104) et (1.99). La décomposition du peroxyde d'hydrogène devrait donc être beaucoup plus importante. Il propose alors une autre réaction d'arrachement d'hydrogène dont il estime que sa constante de vitesse est inférieure à  $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (réaction (1.105)).



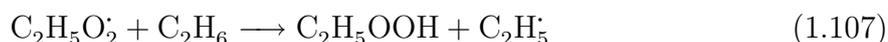
Si on raisonne en terme d'énergie de liaison, on s'aperçoit que l'énergie de liaison O–O ( $213 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est plus faible que celle O–H ( $365 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) dans le peroxyde d'hydrogène. La réaction prévue par Stevens *et al.* semble donc thermodynamiquement plus probable. Cependant, au vu des observations contradictoires faites par les deux auteurs, des précautions doivent encore être prises quant à la réactivité des radicaux alkyles envers  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 1.5.2.6 Présence de dioxygène dans les solutions aqueuses d'alcanes

Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré que le cas de solutions désaérées. Comme nous l'avons déjà vu dans la partie consacrée à la radiolyse de l'eau d'une part et à celle du polyéthylène d'autre part, la présence de dioxygène joue un rôle important sur le devenir des radicaux primaires de la radiolyse. Ce point a donc fait l'objet d'une attention particulière de la part de certains auteurs. Comme dans le cas de la radiolyse du polyéthylène en présence d'air, le dioxygène réagit avec les radicaux alkyles pour former des radicaux peroxydes (1.106).



En spectroscopie UV-visible, il est possible de voir la formation de ces nouveaux radicaux qui absorbent vers 250 nm, soit à une longueur d'onde légèrement plus haute que les radicaux alkyles dont ils sont issus (voir figure 1.11 et tableau 1.12). De plus, ils ont un temps de vie plus long que les radicaux alkyles (de l'ordre de la milliseconde [9]). Carstensen et Dean [69] se sont intéressés à la réaction entre l'éthane et le radical peroxyde correspondant (réaction (1.107)). La constante de cette réaction a été déterminée à l'aide de calculs *ab initio* à  $5,8.10^{-6} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à 300 K, soit une valeur très faible comparée à celle entre l'éthane et le radical hydroxyle (de l'ordre de  $10^9$ ), preuve de la stabilité de ces espèces peroxydes.



Radicaux	$k$ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}$ en nm	$\epsilon$ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	Références
$\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$	$(4,7 \pm 0,7).10^9 \text{ s}^{-1} \text{ }^a$	250 $^b$	-	[70]
	$(3,2 \pm 0,4).10^8$	250	-	[9]
	-	250 $^b$	1130 $^b$	[10]
	-	245	1300	[9]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^\cdot$	$(2,9 \pm 0,8).10^9$	250 $^b$	1250 $^b$	[10]
	-	248	1350	[12]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2^\cdot$	$1,9.10^9$	255	1250	[13]
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^\cdot$	$1,3.10^9$	258	1460	[13]

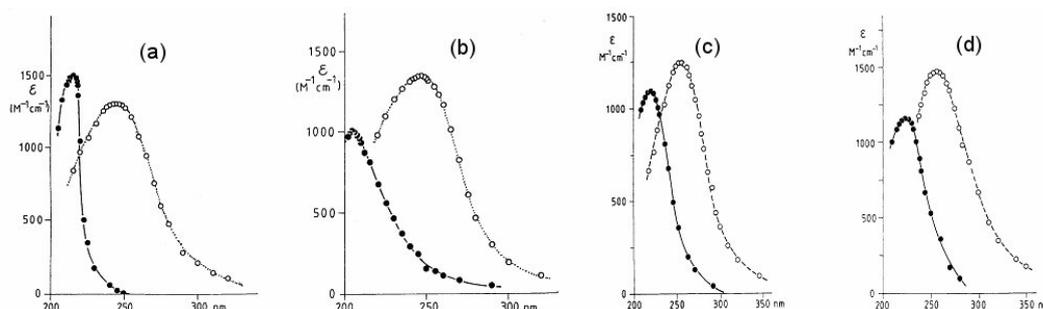
<sup>a</sup> Valeur donnée en  $\text{s}^{-1}$  par l'auteur

<sup>b</sup> Valeurs déterminées d'après les graphiques fournis dans les publications citées et non directement par les auteurs

**TABLE 1.12** – Constantes de vitesse de formation et propriétés spectroscopiques des radicaux peroxyes dans l'eau d'après la bibliographie

La présence de dioxygène au cours de la radiolyse de l'eau engendre aussi la création du radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\cdot$  par réaction avec l'hydrogène atomique (réaction (1.52) page 21). Cette réaction est très rapide ( $k = 1,2.10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [34]). Ainsi, en présence de dioxygène, la réaction d'arrachement (1.102) (donnée en page 48) due à l'hydrogène atomique est inhibée. On peut aussi remarquer que l'électron aqueux réagit très rapidement avec le dioxygène ( $k = 1,9.10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [34], réaction (1.53) page 21). Dans ce cas, les réactions électron aqueux / alcanes sont aussi inhibées.

Des réactions (1.52) et (1.53) résultent l'apparition en solution du couple acido-basique : radical hydroperoxyde et radical anion superoxyde ( $\text{pK}_a = 4,75$  [71]). La réactivité de ces radicaux vis-à-vis des alcanes doit donc être prise en compte. Les travaux de Carstensen et Dean, portant entre autres sur l'étude de la réaction entre  $\text{HO}_2^\cdot$  et l'éthane par des calculs d'états de transition [69], ont établi une valeur de l'ordre de  $10^{-4} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour la réaction d'arrachement d'hydrogène à la molécule d'éthane par le radical hydroperoxyde. Vu la rapidité des réactions mises en jeu par les précédents radicaux cités dans ce chapitre,



**FIGURE 1.11** – Spectres d'absorption UV des radicaux alkyles (-●-) et peroxyes (-○-) provenant de la radiolyse de solutions aqueuses de méthane (a), d'éthane (b), de propane (c) et de *n*-butane (d), d'après Getoff [12, 13]

le radical  $\text{HO}_2$  semble donc jouer un rôle négligeable sur la dégradation des alcanes en solutions aqueuses et ne sera pas pris en compte par la suite.

### 1.5.2.7 Conclusion sur la radiolyse des alcanes dans l'eau

L'étude des systèmes eau / alcanes nous permet de mettre en évidence le rôle des différentes espèces radicalaires issues de la radiolyse de l'eau dans la dégradation des alcanes. Les chaînes polymères du polyéthylène étant des alcanes ramifiés à grand nombre d'atomes de carbone, on peut envisager d'appliquer les observations faites ici au cas du PE. Ainsi, nous pouvons voir que la majeure et principale dégradation sur les alcanes, provient de la présence des radicaux hydroxyles qui réagissent très rapidement par arrachement d'atomes d'hydrogène sur les chaînes carbonées. L'action de l'atome d'hydrogène, qui a la même résultante que les radicaux  $\text{HO}^\cdot$ , n'est que beaucoup plus faible au vu des constantes de vitesse citées précédemment. Bien qu'aucun mécanisme concret ne soit établi pour l'interaction électron aqueux / alcanes, les constantes de vitesse nous montrent aussi que l'action de ce dernier reste marginale par rapport à celle du radical hydroxyle. Pour la suite de nos travaux, une attention particulière sera alors accordée à l'action des  $\text{HO}^\cdot$  sur le polyéthylène en parallèle de l'étude de la radiolyse directe des  $\beta^-$  du tritium sur le matériau.

### 1.5.3 Radiolyse de polymère au contact d'eau

L'étude de la radiolyse d'un matériau quel qu'il soit, peut s'effectuer de deux manières :

- par le biais de l'étude des premiers temps de la radiolyse et la mise en évidence des processus et des intermédiaires responsables de la dégradation
- par le biais de l'étude post-irradiation et de la mise en évidence des dégâts occasionnés dans le matériaux

Pour l'étude des premiers temps de la radiolyse, les techniques requises pour identifier les espèces responsables de la dégradation nécessitent une surface de contact importante entre l'échantillon et l'eau par rapport au volume total du système, afin de pouvoir récupérer un signal ou une information exploitable. Ceci n'est pas toujours facile à mettre en œuvre, surtout dans le cas du système eau / polyéthylène, où il faut mettre en contact un polymère hydrophobe et de l'eau. Ainsi, nous n'avons pas trouvé de travaux relatant l'étude des premiers temps de la radiolyse du polyéthylène au contact d'eau. Cependant, plusieurs scientifiques, dont Ulanski *et al.* [72–76], ont publié des travaux sur l'étude de divers polymères hydrophiles dans l'eau. Nous nous sommes donc attachés, dans un premier temps, à l'étude de ces systèmes.

---

### 1.5.3.1 Radiolyse de polymères hydrophiles dans l'eau

Les polymères hydrophiles auxquels nous nous sommes intéressés, ont une structure chimique proche de celle du polyéthylène mais possèdent également des atomes d'oxygène qui leur confèrent ce caractère hydrophile. Il est donc aisé de mettre en solution de tels polymères contrairement au polyéthylène. Le tableau 1.13 donne une liste des polymères que nous avons étudiés, ainsi que les références bibliographiques auxquelles ils se rattachent. Von Sonntag [77] fait une revue de ces travaux et insiste sur la réactivité des radicaux HO $\cdot$  et H $\cdot$  sur les chaînes polymères et met en avant l'arrachement d'atomes d'hydrogène par ces deux radicaux. De manière générale, l'ensemble des travaux sur le comportement des polymères hydrophiles sous radiolyse dans l'eau s'intéresse plus particulièrement à l'action du radical hydroxyle sur les chaînes macromoléculaires. Il est important de noter que dans le cas de tels systèmes, comme dans celui des alcanes en solutions aqueuses, le radical hydroxyle et l'atome d'hydrogène engendrent des réactions rapides d'arrachement d'hydrogène ; réactions à envisager dans le cadre de l'étude du système eau / polyéthylène.

Acronymes	Noms	Structures	Références
PVA	alcool polyvinylique	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array} \right)_n$	[72]
PVME	poly(methyl vinyl ether)	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right)_n$	[73]
PAA	acide polyacrylique	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right)_n$	[74]
PMAA	acide polyméthacrylique	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right)_n$	[75]
PEO	poly(ethylene oxide)	$\left( \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$	[76]

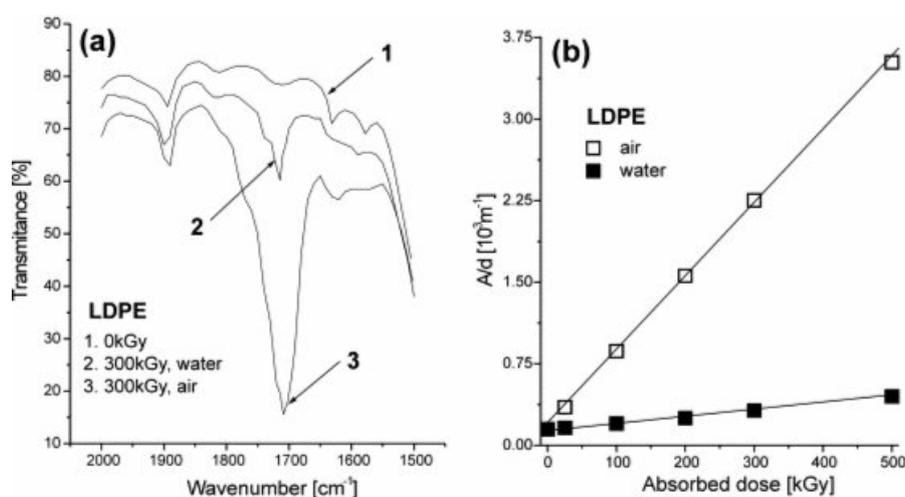
**TABLE 1.13** – Liste de polymères hydrophiles, proches du polyéthylène, étudiés sous radiolyse en solution aqueuse

### 1.5.3.2 Radiolyse du polyéthylène au contact d'eau

Comme nous l'avons mentionné en introduction à ce sous-chapitre, l'étude du comportement du polyéthylène au contact d'eau sous radiolyse, n'a pas fait l'objet de la même attention que celle du PE au contact de milieux gazeux. Cependant, quatre articles ont retenu notre attention de par les similitudes des conditions opératoires utilisées et des paramètres étudiés avec notre cas : Koyama *et al.* [78], Matsui *et al.* [16], Suljovrujić *et al.* [15] et Kačarević-Popović *et al.* [17]. Ces quatre publications relatent des expériences menées à l'aide d'irradiations  $\gamma$  provenant du  $^{60}\text{Co}$  sur différents types de polyéthylène : PE-HD, PE-BD et XLPE (polyéthylène réticulé), exposés à différents milieux : eau aérée, eau désaérée et air. Les auteurs se sont intéressés aux conséquences post-irradiation de la radiolyse et principalement aux changements de structures chimiques (oxydation, réticulation, formation de doubles liaisons) et aux changements de propriétés mécaniques en comparant les résultats obtenus dans les différents milieux. Nous allons voir ici les principales conclusions de ces travaux.

#### Les fonctions oxygénées

L'ensemble des articles précités présentent des observations en infra-rouge sur la création de fonctions oxygénées et principalement de fonctions carbonyles observées entre 1715 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Quel que soit le milieu, une bande importante apparaît dans cette région. Koyama *et al.*, qui ont étudié la dégradation du PE dans l'eau aérée, désaérée et dans l'air, observent une augmentation de la bande de vibration des C=O à 1716  $\text{cm}^{-1}$ , mais pas de différences quantitatives notables entre les trois milieux. Par contre, Suljovrujić *et al.* et Kačarević-Popović *et al.* notent des différences flagrantes entre les échantillons

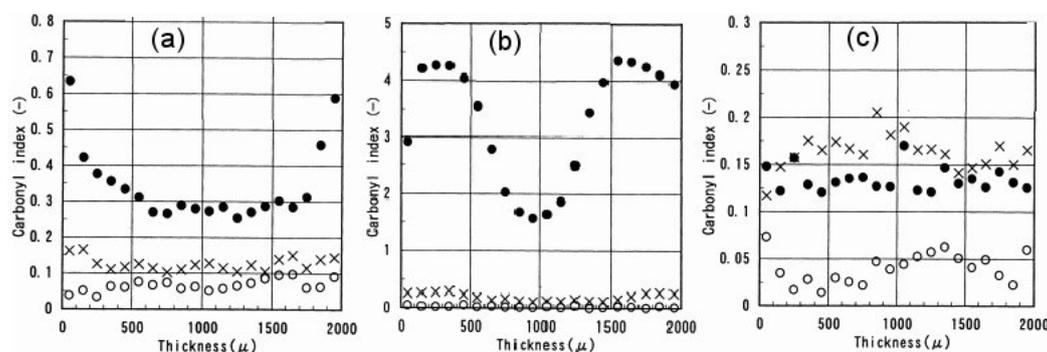


**FIGURE 1.12** – (a) Spectres IR d'échantillons de PE-BD vierges (1), irradiés à 300 kGy dans l'eau (2) et irradiés à 300 kGy dans l'air (3). (b) Absorbance IR 1715  $\text{cm}^{-1}$  divisé par l'épaisseur en fonction de la dose déposée dans les échantillons irradiés dans l'eau et dans l'air, d'après Suljovrujić *et al.* [15]

qu'ils ont irradiés dans l'eau et dans l'air (voir figure 1.12). En effet, dans l'air les fonctions carbonyles sont en nombre plus important que dans l'eau. Ceci peut s'expliquer par les conditions opératoires utilisées de part et d'autre. Koyama *et al.* ont utilisé des débits de dose faibles (de 6,45 à 50 Gy.h<sup>-1</sup>), alors que les autres auteurs des débits de dose beaucoup plus forts (9 et 9,5 kGy.h<sup>-1</sup>). Ainsi, à débit de dose faible les rencontres radicaux / dioxygène sont plus probables qu'à fort débit, du fait de la diffusion de O<sub>2</sub>. Ceci est particulièrement important dans le cas de l'eau, qui a alors le temps de renouveler l'oxygène dissous. De plus, Koyama *et al.* n'ont poursuivi leurs investigations que jusqu'à 100 kGy, alors que les autres auteurs sont allés jusqu'à 400 et 700 kGy. Des différences peuvent donc apparaître plus nettement à des doses plus élevées. Enfin, Suljovrujić *et al.* et Kačarević-Popović *et al.* expliquent que leurs solutions ne sont pas rafraîchies durant l'irradiation, ceci conduisant à un appauvrissement en oxygène, malgré la production d'O<sub>2</sub> due à la radiolyse de l'eau.

Suljovrujić *et al.* poussent plus loin leur étude en analysant toutes les bandes de vibrations entre 1800 et 1660 cm<sup>-1</sup>. Ces bandes correspondent à plusieurs types de liaisons carbonyles (cétones, esters, acides...) Dans le cas de l'irradiation dans l'eau toutes ces vibrations sont inférieures à celles d'une irradiation dans l'air. L'oxydation dans l'air est donc supérieure à celle dans l'eau.

Matsui *et al.* se sont intéressés à l'influence de la température de l'eau (40, 60 et 80°C) sur la production de fonctions carbonyles dans du XLPE, production qu'ils ont suivie à 1717 cm<sup>-1</sup> par infra-rouge, l'eau étant constamment renouvelée par circulation. Les intensités les plus importantes ont été observées à la température de 60°C. Les auteurs expliquent cela par le fait que la constante de réaction de consommation de O<sub>2</sub> devient plus faible du fait de la recombinaison de radicaux issus de la radiolyse de l'eau avec le dioxygène. La plus faible solubilité d'O<sub>2</sub> à 80°C est aussi avancée en deuxième lieu par les auteurs. D'autre part, ils établissent des profils en profondeur de la concentration en fonctions carbonyles sur des échantillons de 2 mm d'épais microtomés en films de 50 μm.



**FIGURE 1.13** – Effet de la dose sur la distribution en fonctions carbonyles au cours de l'irradiation de XLPE au contact d'eau : (a) à 40°C, (b) à 60°C et (c) à 80°C, d'après Matsui *et al.* [16]. L'indice carbonyle est calculé par le rapport entre l'absorption à 1717 cm<sup>-1</sup> et à 1376 cm<sup>-1</sup> : ○ 25 kGy, × 75 kGy et ● 136 kGy

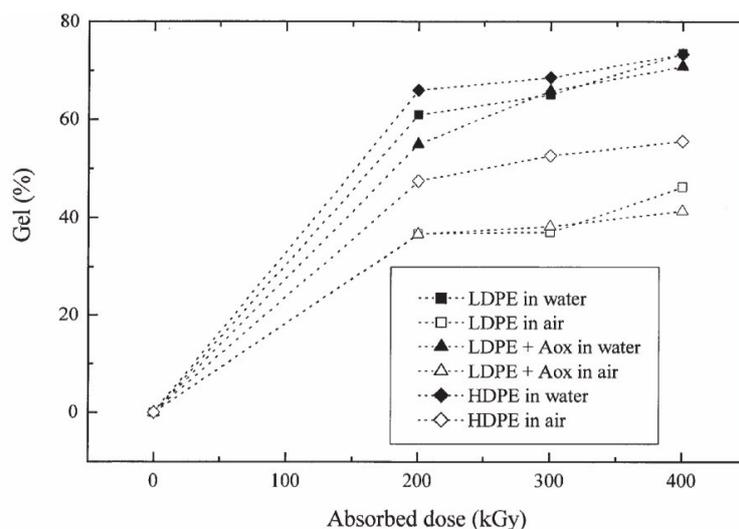
Les profils obtenus montrent clairement l'importance de la diffusion des espèces oxygénées dans la matrice (figure 1.13). De plus, ils remarquent que pour des temps identiques d'immersion dans l'eau sans irradiation et aux mêmes températures, les échantillons ne présentent pas de variations significatives à  $1717\text{ cm}^{-1}$ .

### Les doubles liaisons

Kačarević-Popović *et al.*, dans leur importante investigation infra-rouge, se sont intéressés à l'évolution des vibrations caractéristiques des divers types de doubles liaisons dans le PE-BD et le PE-HD. Ainsi, ils ont suivi les bandes à  $909\text{ cm}^{-1}$  (doubles liaisons vinyles), à  $993\text{ cm}^{-1}$  (doubles liaisons *trans*-vinyliques) et à  $888\text{ cm}^{-1}$  (doubles liaisons vinyliques). La principale conclusion que l'on peut tirer de ce travail, est que pour les deux milieux il n'y a pas de différence significative. Les évolutions d'absorption IR adoptent un profil similaire dans l'air et dans l'eau, quel que soit le type de doubles liaisons.

### La réticulation

La réticulation a été étudiée par Suljovrujić *et al.* et Kačarević-Popović *et al.* par gonflement dans le xylène. Les auteurs en ont déterminé le pourcentage de gel en fonction de la dose déposée (figure 1.14). Ce pourcentage est plus important dans l'eau, quel que soit le type de polyéthylène (basse ou haute densité). Le taux de réticulation est donc plus important dans l'eau que dans l'air. Ceci corrobore les observations faites par les études sur l'oxydation et la formation de doubles liaisons.



**FIGURE 1.14** – Fraction de gel en fonction de la dose déposée dans du PE-HD (losange), du PE-BD (carré) et du PE-BD stabilisé par un antioxydant (Aox) (triangle) au contact d'eau (en noir) et d'air (en blanc), d'après Kačarević-Popović *et al.* [17]

### Les propriétés mécaniques

Matsui *et al.* ont observé l'évolution de l'élasticité de leurs échantillons en fonction de la dose déposée. Les résultats montrent une perte d'élasticité des échantillons avec l'augmentation de la dose. Ils corrélerent ces résultats avec l'évolution de fonctions carbonyles dans le matériau. Une étude de la réticulation aurait aussi été utile pour appréhender la perte d'élasticité. Koyama *et al.* ont aussi éprouvé leurs échantillons en traction et en flexion et ont observé les mêmes tendances.

#### 1.5.3.3 Conclusions

La dégradation du polymère dans l'eau dépend grandement des conditions expérimentales : débit de dose, renouvellement des solutions, température... mais aussi des impuretés présentes en solution comme l'a montré la partie consacrée au vieillissement thermique du PE dans l'eau. De plus, les comparaisons entre la dégradation au contact d'air et celle au contact d'eau sont contradictoires suivant les études. Ceci trouve certainement son explication dans les conditions expérimentales différentes, notamment le renouvellement ou non du dioxygène dissous dans l'eau. De tous ces travaux provenant de la littérature, on ne peut donc pas tirer de comportement type, cependant les résultats que nous avons cités ici nous permettent d'acquérir des clefs de compréhension pour les systèmes que nous étudierons.

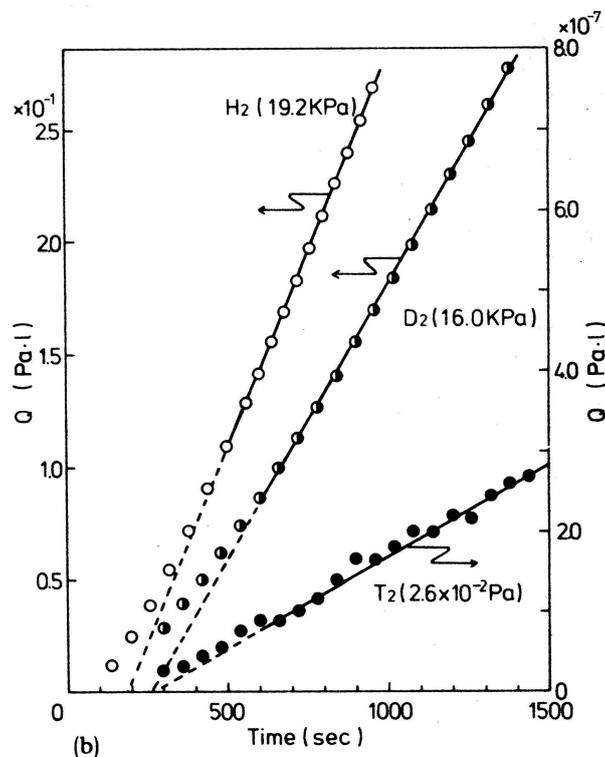
## 1.6 Le tritium et le polyéthylène

L'étude de l'interaction tritium / polyéthylène a principalement été menée sur le système tritium gazeux / PE. Nous n'avons pu relever aucune étude de l'action de l'eau tritiée sur le polyéthylène. De plus, les travaux sur le système T<sub>2</sub> / PE ont bien souvent été réalisés uniquement dans le but d'évaluer la contamination en tritium dans le polymère. En ce sens, les coefficients de diffusion n'ont pas été systématiquement calculés. Miyake *et al.* [18] ont réalisé une étude de la diffusion de H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> et T<sub>2</sub> au travers de polyéthylène, mais n'ont pu fournir pour le tritium, que la valeur du produit du coefficient de diffusion et de la constante de solubilité ( $K.D$ , apparenté à la perméabilité) (tableau 1.14). Ces

	$D$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$K.D$ en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$K$
<b>H<sub>2</sub></b>	$4,74.10^{-7}$	$7,50.10^{-8}$	0,16
<b>D<sub>2</sub></b>	$4,76.10^{-7}$	$6,69.10^{-8}$	0,14
<b>T<sub>2</sub></b>	-	$3,11.10^{-8}$	-

**TABLE 1.14** – Coefficients de diffusion ( $D$ ) et constantes de solubilité ( $K$ ) des gaz H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> et T<sub>2</sub> dans le polyéthylène d'après Miyake *et al.* [18]

valeurs donnent un ordre de grandeur quant à celles à retenir pour le tritium. Par ailleurs, les résultats de leurs expériences de perméation sont fournis dans la figure 1.15.

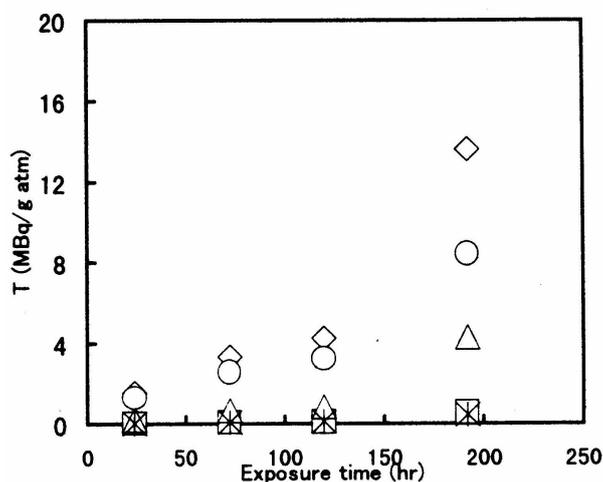


**FIGURE 1.15** – Variation de la quantité de gaz diffusé en fonction du temps à température ambiante pour les isotopes de l'hydrogène à travers un film de 300  $\mu\text{m}$  de polyéthylène, d'après Miyake *et al.* [18]. La pression maintenue du côté non exposé du film est de  $10^{-4}$  Pa

Suite à l'exposition au gaz tritié, le polyéthylène est contaminé par échange isotopique entre H et T. Ema et Izumi [19] mesurent cet échange isotopique à partir d'expériences effectuées sur un polyéthylène haute densité exposé à du tritium gazeux. Ils évacuent tout le tritium non lié ayant diffusé dans le PE par dégazage pendant 24 heures et mesurent ensuite le tritium résiduel par scintillation liquide. La valeur relevée est de  $2,5 \cdot 10^8 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Ce taux d'échange est plus important dans le polyéthylène basse densité, qui présente plus de phases amorphes dans lesquelles le tritium diffuse facilement. De plus, la réaction d'addition de  $\text{T}_2$  sur une double liaison est plus facile qu'une réaction d'échange. Les doubles liaisons étant des produits de la radiolyse, plus l'échantillon sera irradié au contact de  $\text{T}_2$ , plus il sera contaminé.

L'irradiation due au tritium diffusant dans la matrice PE, mène à la production de dihydrogène [79] et produit des scissions de chaînes et des réticulations. Ceci est mis en évidence par Ema et Izumi par exposition de *n*-eicosane (alcane linéaire à 20 carbones qui modélise le polyéthylène) à du gaz tritié. Après irradiation, les échantillons sont passés à la chromatographie à perméation de gel et plusieurs parts sont relevées : des fragments, des monomères, des dimères et des oligomères. L'activité spécifique des

monomères par rapport à l'activité totale diminue avec la dose alors que celle en dimères augmente (figure 1.16).



**FIGURE 1.16** – Activité spécifique du *n*-eicosane en fonction du temps d'exposition au gaz tritium : ◇ totalité, □ oligomères, △ dimères, ○ monomères et × fragments, d'après Ema et Izumi [19]

L'irradiation du polyéthylène dans la masse est largement inférieure à celle dans le cœur suite à une exposition à  $T_2$ . Gill [79] donne une valeur de rapport de dose de  $10^3$  entre la surface et le cœur de l'échantillon, à partir d'une expérience de vieillissement de 6 mois sur un échantillon cylindrique de 3,85 mm de diamètre et de 12,7 mm de long.

En conclusion à ces observations, on peut dire que les dégradations occasionnées dans le matériau en absence d'oxygène, sont de même nature que celles observées au cours d'irradiations aux électrons de fortes énergies et aux  $\gamma$ , à savoir la réticulation, les scissions de chaînes et la production de dihydrogène. Par ailleurs, le tritium semble diffuser de façon similaire à l'hydrogène ou au deutérium dans le polyéthylène. Cependant, un fait important reste à prendre en compte : la radiolyse induite par le tritium et les conséquences qu'elle apporte sur sa diffusion.

L'interaction de l'eau tritiée avec le polyéthylène n'a pu être discutée dans ce chapitre faute de travaux bibliographiques disponibles. La diffusion de l'eau dans le polyéthylène est différente de celle du tritium gazeux et les réactions qu'elle peut engendrer suite à la désintégration d'un noyau de tritium le sont également : par exemple présence du radical  $HO\cdot$  dans le polyéthylène. Des réactions d'oxydation, conduisant à la dégradation du matériau, sont donc à prévoir avec celles de réticulation, scission et départ de petites molécules. Les investigations à mener dans ce domaine restent encore larges, c'est pourquoi cette thèse s'intéressera à caractériser certaines de ces interactions.

## 1.7 Conclusions

Ce premier chapitre sur l'état de l'art dans le domaine de la radiolyse d'interfaces eau / polymère, nous a permis de voir que les travaux consacrés à cette thématique n'étaient pas très nombreux. Cependant, l'étude des systèmes proches et modèles nous permet de dresser *a priori* un comportement du polyéthylène au contact d'eau tritiée. Afin de vérifier ces hypothèses, il nous faut mener des séries d'expériences de façon à obtenir des valeurs chiffrées et l'assurance de certains comportements. Pour cela, nous nous intéresserons plus particulièrement à trois points :

- l'irradiation directe des  $\beta^-$  du tritium sur le polyéthylène
  - le rôle du radical hydroxyle dans la dégradation du polyéthylène
  - la diffusion de l'eau tritiée au travers du PE et la perméation de celui-ci au tritium
-



---

## Chapitre 2

# Le polyéthylène et les espèces issues de la radiolyse de l'eau : le radical hydroxyle et l'électron aqueux

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>La radiolyse pulsée du système eau / polyéthylène . . . . .</b>	<b>66</b>
2.1.1	Le radical hydroxyle et le polyéthylène . . . . .	66
2.1.1.1	Description de l'expérience . . . . .	66
2.1.1.2	Mise en suspension de la poudre de polyéthylène . . . . .	68
2.1.1.3	La radiolyse pulsée et l'acquisition des données . . . . .	69
2.1.1.4	Compétition avec la réaction radical hydroxyle / thiocyanate . . . . .	70
2.1.1.5	Compétition avec la réaction radical hydroxyle / coumarine . . . . .	73
2.1.2	L'électron aqueux et le polyéthylène . . . . .	83
2.1.2.1	L'expérience . . . . .	83
2.1.2.2	Résultats . . . . .	86
2.1.2.3	Discussion . . . . .	91
<b>2.2</b>	<b>Le rôle du radical hydroxyle dans les modifications chimiques du polyéthylène observées après l'irradiation . . . . .</b>	<b>92</b>
2.2.1	Les conditions de l'expérience . . . . .	93
2.2.2	L'analyse des échantillons . . . . .	95
2.2.3	Résultats . . . . .	97
2.2.3.1	Les fonctions non oxygénées . . . . .	97
2.2.3.2	Les fonctions oxygénées . . . . .	103

---

2.2.4 Conclusions . . . . .	109
<b>2.3 Conclusions et perspectives . . . . .</b>	<b>110</b>

---

De manière générale, le radical hydroxyle a une réactivité importante envers les atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone. Cependant, la réaction d'arrachement d'hydrogène par HO $\cdot$  n'a jamais été mise en évidence à notre connaissance de manière analytique. Dans ce deuxième chapitre, nous nous attachons donc à l'étude de la réaction HO $\cdot$  / PE du point de vue de l'analyse des phénomènes suivant la radiolyse dans les temps courts (échelle de quelques dizaines de nanosecondes) et de l'analyse post-irradiation des modifications engendrées dans le polymère. Nous étudions aussi la réactivité de l'électron aqueux avec le polyéthylène par radiolyse pulsée.

## 2.1 La radiolyse pulsée du système eau / polyéthylène

### 2.1.1 Le radical hydroxyle et le polyéthylène

Afin de déterminer le rôle du radical hydroxyle dans la dégradation du polyéthylène, nous avons recours à la technique de radiolyse pulsée. Nous utilisons cette technique en mettant séparément en compétition la réaction HO $\cdot$  / PE avec deux réactions bien connues : radical hydroxyle / thiocyanate et radical hydroxyle / coumarine. L'obtention de renseignements sur la réaction HO $\cdot$  / PE, passe par l'étude des produits de radiolyse des deux solutions : l'espèce (SCN) $_2^-$  par spectroscopie UV-visible d'une part et la 7-hydroxycoumarine par fluorescence d'autre part. Nous détaillerons plus amplement ces deux techniques de compétition dans la suite de cette partie.

La difficulté principale dans l'étude des réactions eau / polyéthylène, lorsque l'on caractérise des espèces formées en solutions, est d'optimiser l'interface par rapport au volume. En effet, si le signal provenant de la surface est masqué par celui provenant du volume, les résultats deviennent inexploitable. Pour cela, nous avons recours à une poudre de polyéthylène micrométrique, décrite dans le tableau 1.4, que nous mettons en suspension dans de l'eau.

#### 2.1.1.1 Description de l'expérience

Le polyéthylène présentant un fort caractère hydrophobe, il est impossible de le mettre en suspension de manière stable. Afin de pallier ce problème, nous utilisons un agitateur à hélice Hydro 2000MU de Malvern Instruments, plongeant dans 0,9 litre d'eau à laquelle nous ajoutons différentes quantité de polyéthylène. L'agitateur nous permet de travailler

---

jusqu'à 4000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une telle perturbation du système entraîne la mise en suspension de la poudre de polyéthylène. La forte agitation par l'hélice provoque une aspiration de la solution. Cette aspiration est utilisée pour créer une circulation de la solution. À 4000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  le débit de la circulation est d'environ 200  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ainsi le dispositif d'agitation permet de mettre en suspension le polyéthylène dans l'eau et de faire circuler la solution jusqu'à la cuve de radiolyse. Il est également doté d'une sonde à ultrasons, permettant une meilleure dispersion de la poudre dans l'eau.

La solution est directement envoyée dans la cuve de radiolyse en quartz de volume 750  $\mu\text{L}$  et 10 mm de trajet optique. Au retour de la cuve, la solution passe dans un serpentin réfrigérant avant de retourner dans le dispositif d'agitation. Le réfrigérant permet de maintenir la solution à une température comprise entre 20 et 21°C dans le béccher d'agitation. En effet, le dispositif d'agitation ainsi que les ultrasons échauffent la solution. La figure 2.1 présente l'ensemble de l'expérience.

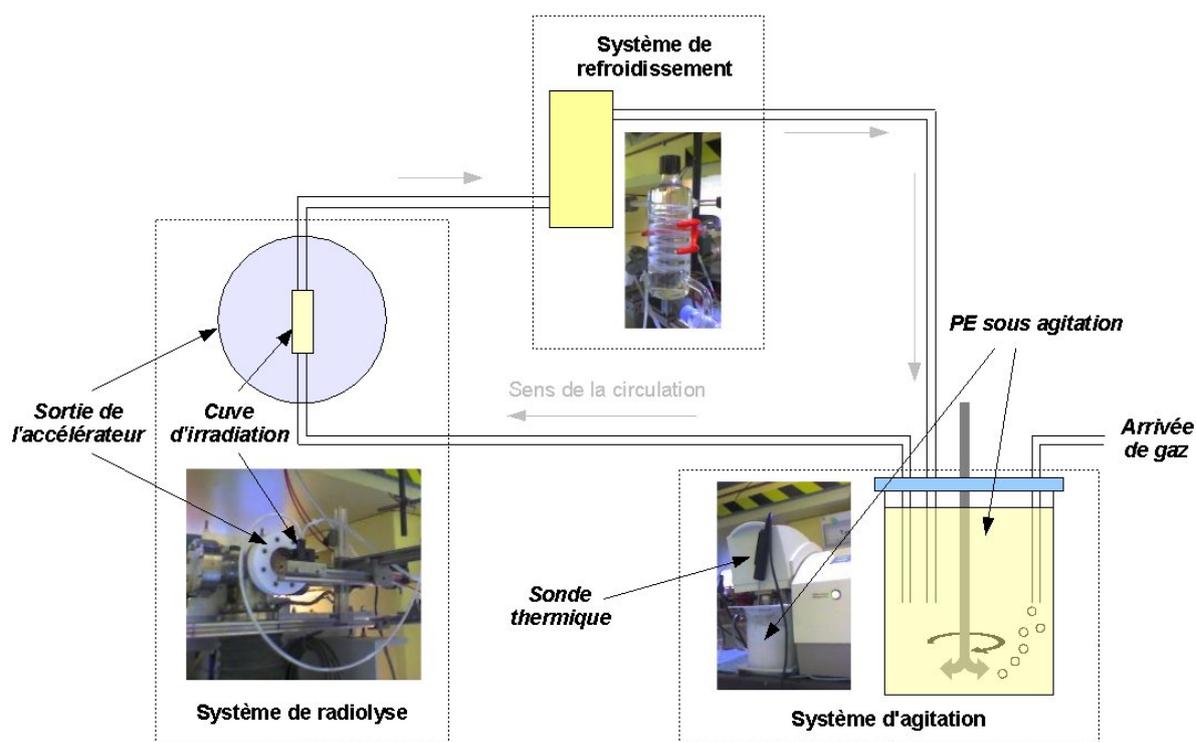


FIGURE 2.1 – Montage de l'expérience de suspension de polyéthylène sous radiolyse

Les solutions sont saturées avec du  $\text{N}_2\text{O}$  afin d'augmenter la production en  $\text{HO}\cdot$ . En effet, ce gaz a la propriété de réagir avec les électrons aqueux et de donner des radicaux hydroxyles (équation (2.1)).



Un diffuseur est placé dans le bécher d'agitation et une plaque est posée sur le haut de celui-ci. Bien que ce dispositif ne soit pas parfaitement étanche, il permet de limiter l'échange d'oxygène de l'air avec la solution et de maintenir une atmosphère de  $N_2O$  en surface de la solution. Chaque solution est dégazée pendant 30 minutes avant toute acquisition.

### 2.1.1.2 Mise en suspension de la poudre de polyéthylène

La poudre est mise en suspension à l'aide du dispositif d'agitation décrit ci-dessus. Cependant, ce mode opératoire ne permet pas de connaître la quantité effective de polyéthylène mise en solution. Le seul moyen est d'agir sur la masse de PE ajoutée à l'eau. Ainsi, pour pallier ce problème, la concentration en PE est évaluée en prélevant des échantillons à des solutions auxquelles ont été ajoutées plus ou moins de polyéthylène. Cette série d'expériences est réalisée avec un montage de circulation similaire à celui utilisé lors des expériences sous radiolyse. Les échantillons sont prélevés entre la sortie de la cuve et le retour dans le bécher d'agitation. Ils sont pesés avant et après évaporation de l'eau. Ainsi, il est possible de connaître la quantité de polyéthylène en solution en fonction de la masse de PE ajoutée à l'eau. Ces expériences sont réalisées avec et sans ultrasons, afin d'évaluer l'action de ceux-ci. Les résultats sont représentés dans la figure 2.2. On peut en tirer une relation empirique entre masse ajoutée et concentration massique (2.2) :

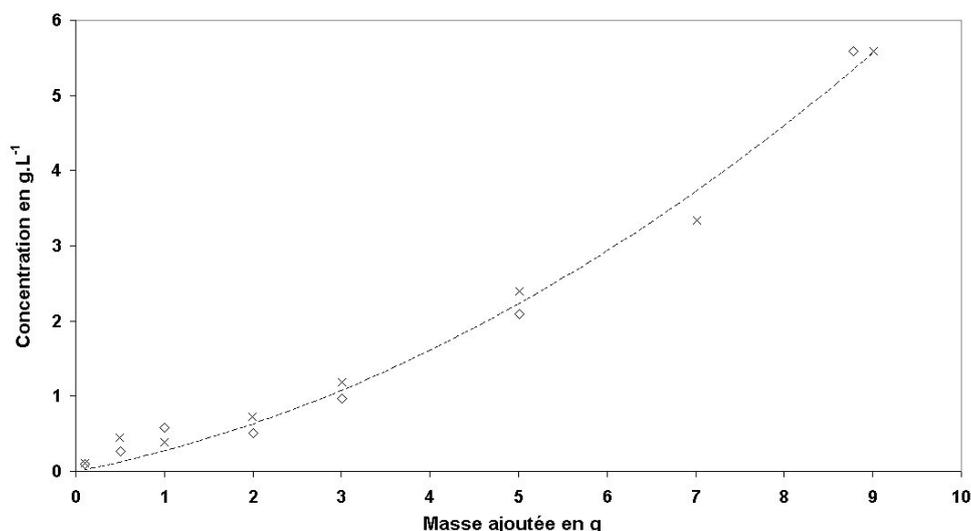
$$\tau = 0,0432 \times m^2 + 0,2305 \times m \quad (2.2)$$

où  $\tau$  est la concentration massique en  $g.L^{-1}$  et  $m$  la masse ajoutée en g.

D'après la figure 2.2, l'utilisation d'ultrasons ne semble pas avoir d'influence sur la quantité de polyéthylène mise en suspension. Cependant, la qualité de la dispersion est différente sous ultrasons. En effet, il est possible d'estimer celle-ci visuellement. Il semble que la dispersion soit plus importante avec ultrasons, les amas de polyéthylène se fractionnent plus et la solution adopte un aspect laiteux. Pour la suite de nos expériences, il a donc été décidé d'utiliser les ultrasons pendant les 5 minutes précédant chaque expérience, puis de les arrêter pendant l'acquisition des données. Le choix d'arrêter les ultrasons pendant l'acquisition tient au fait de ne pas trop échauffer les solutions pendant l'expérience.

Grâce à l'étalonnage donnant la concentration massique de polyéthylène en fonction de la masse ajoutée, il nous est possible de connaître la quantité de PE présente en solution. Cependant, on ne peut pas parler de concentration molaire, car les grains PE ne sont pas tous identiques et sont présents sous forme d'amas plus ou moins gros, qui se forment dans le dispositif de circulation. Il serait plus juste de raisonner en terme de surface exposée, toutefois il faudrait étudier plus avant la qualité des dispersions qui dépendent grandement des paramètres de l'expérience (agitation, ultrasons, longueur du dispositif

---



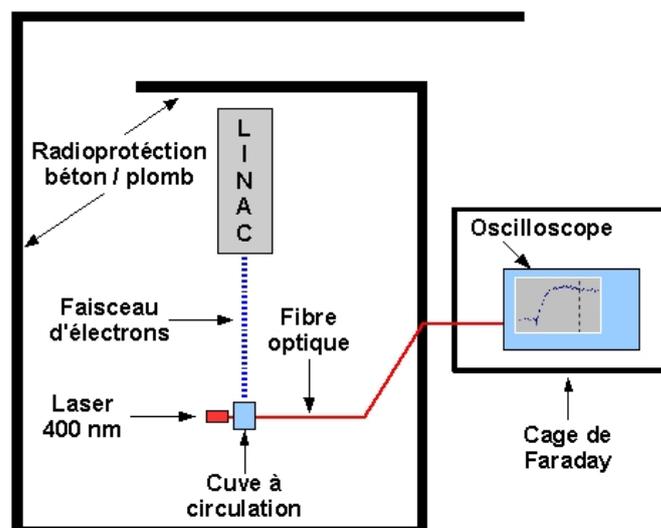
**FIGURE 2.2** – Concentration massique en polyéthylène en fonction de la masse de PE ajoutée à l'eau : ◇ sans ultrasons et × avec ultrasons. La courbe en pointillée représente la régression polynomiale d'ordre 2 de l'ensemble des points

de circulation... ) Nous n'avons pas abordé ce point dans le cadre de cette thèse, c'est pourquoi nous raisonnons ici en terme de concentration massique, à l'aide de l'étalonnage que nous avons établi (figure 2.2).

### 2.1.1.3 La radiolyse pulsée et l'acquisition des données

La radiolyse pulsée des échantillons est réalisée à l'aide de l'accélérateur linéaire d'électrons (LINAC) du Laboratoire de Radiolyse du CEA de Saclay. Un schéma de l'ensemble du système de radiolyse et de récupération des données est représenté en figure 2.3.

Les échantillons sont irradiés par des électrons de 10 MeV, par pulses de 10 ns avec un taux de répétition de 1 Hz. Chaque pulse déposant environ 15 Gy, le débit de dose est donc de  $1,5 \cdot 10^9 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . Au cours de la radiolyse, un LASER de longueur d'onde 400 nm éclaire la cuve perpendiculairement au faisceau d'électrons. L'absorption à cette longueur d'onde permet d'observer la formation des espèces chimiques étudiées (voir paragraphe suivant). Le rayonnement est ensuite récupéré du côté de la cuve opposé au faisceau LASER incident par une fibre optique et amené à un oscilloscope pour traitement du signal. Chaque acquisition est réalisée sur une moyenne de 30 tirs.



**FIGURE 2.3** – Schéma descriptif du système de radiolyse pulsée et de récupération des données

#### 2.1.1.4 Compétition avec la réaction radical hydroxyle / thiocyanate

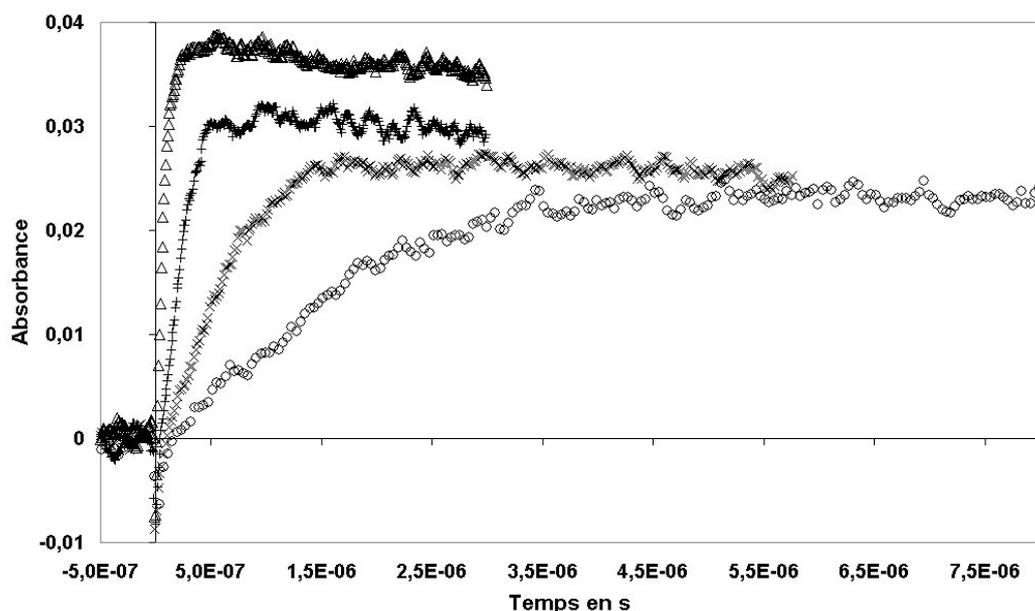
##### Principe de la technique

Le principe de cette technique est de mettre en jeu la réaction entre le radical hydroxyle et le thiocyanate. Cette réaction peut être décrite par l'équation bilan (2.3), bien que d'après certains travaux récents celle-ci semble plus complexe [80] :



Cette réaction donne l'espèce  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ , qui présente un maximum d'absorption à 475 nm ( $\epsilon_{475 \text{ nm}} = 7600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Par mesure du rayonnement absorbé à 475 nm, il est possible de connaître la quantité de radicaux hydroxyles produits. Dans notre cas, nous préférons travailler à 400 nm, là où  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  absorbe moins, mais où il est plus facile de générer et de récupérer un signal intense. Plus la concentration en  $\text{SCN}^-$  est importante, plus l'absorption de l'espèce  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  est importante (figure 2.4). Le temps de capture est également plus rapide lorsque la concentration est importante.

Si à une solution de thiocyanate, de concentration connue, on ajoute une espèce chimique réagissant avec les radicaux hydroxyles, alors la production en  $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$  sera moins importante que celle provenant d'une solution ne contenant que du thiocyanate. Il y a compétition entre les deux réactions  $\text{HO}\cdot / \text{SCN}^-$  et  $\text{HO}\cdot /$  espèce ajoutée. Il est alors possible de montrer la réaction entre le radical hydroxyle et le polyéthylène en ajoutant du PE à une solution de thiocyanate. Habituellement, ce type d'expériences est réalisé



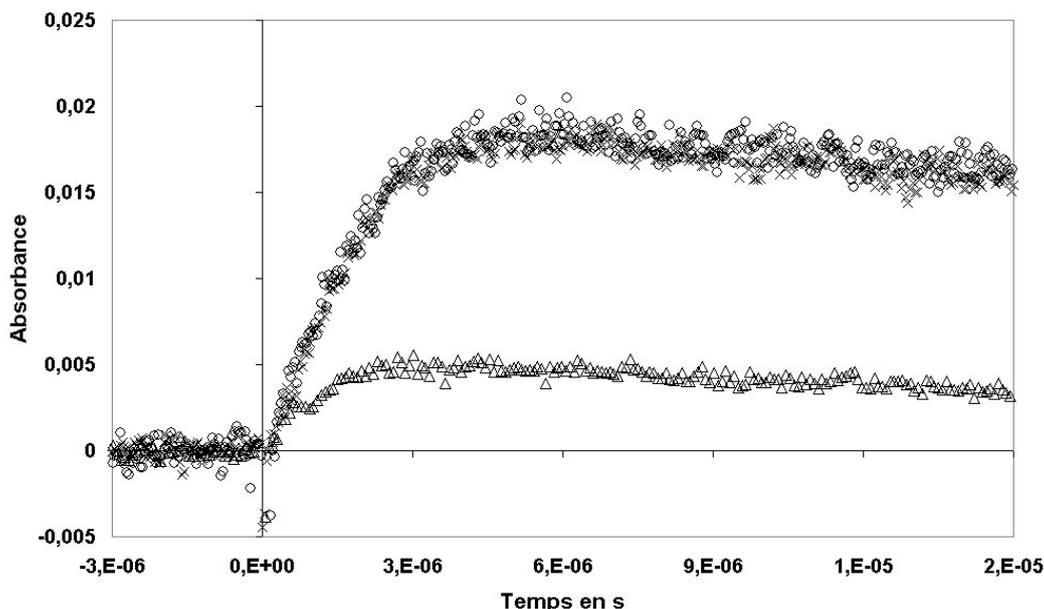
**FIGURE 2.4** – Absorbance à 400 nm pour différentes concentrations en thiocyanate :  $\Delta$   $10^{-2}$  M,  $+$   $3 \cdot 10^{-3}$  M,  $\times$   $10^{-3}$  M et  $\circ$   $10^{-4}$  M

avec des solutions de concentration  $10^{-2}$  M en  $\text{SCN}^-$ . Comme nous ne connaissons pas *a priori* la constante de vitesse de la réaction  $\text{HO}^\bullet / \text{PE}$  et que la surface d'échange entre l'eau et le polyéthylène est peut-être faible par rapport aux possibilités de rencontre entre les radicaux hydroxyles et le thiocyanate, nous travaillons à une concentration plus faible en  $\text{SCN}^-$  :  $10^{-4}$  M. Une concentration inférieure en thiocyanate rendrait difficile l'observation de la formation en  $(\text{SCN})_2^-$ .

Grâce à ce type d'expériences, il est aussi possible de déterminer la constante de vitesse entre le radical hydroxyle et l'espèce étudiée. Ceci est rendu possible par l'observation de l'absorption à 400 nm par  $(\text{SCN})_2^-$  en présence et absence de l'espèce étudiée. La détermination de la constante de vitesse s'effectue alors à l'aide la relation (2.4) :

$$\frac{A_0}{A} = 1 + \frac{k \times C}{k_{\text{réf}} \times [\text{SCN}^-]} \quad (2.4)$$

où  $A_0$  est l'absorbance à 400 nm de la solution de thiocyanate sans l'espèce étudiée,  $A$  l'absorbance de la solution de thiocyanate à la même concentration avec l'espèce étudiée,  $k$  la constante recherchée en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{réf}} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  la constante de réaction entre  $\text{HO}^\bullet$  et  $\text{SCN}^-$ ,  $C$  la concentration en espèce étudiée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{SCN}^-]$  la concentration en thiocyanate en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



**FIGURE 2.5** – Absorbance à 400 nm de solutions de thiocyanate ( $10^{-4}$  M) :  $\circ$  sans polyéthylène,  $\times$  avec 1 g ajouté et  $\triangle$  avec 5 g ajoutés

### Résultats

Pour ces expériences, nous travaillons avec des solutions de thiocyanate de potassium à  $10^{-4}$  M. Comme référence, nous passons d'abord une solution sans polyéthylène, puis quatre autres auxquelles ont été rajoutées 100 mg, 500 mg, 1 g et 5 g. Les spectres dont les masses de PE ajoutées sont comprises entre 100 mg et 1 g ne présentent pas de différences significatives avec celui du thiocyanate seul. La quantité de polyéthylène ne semble pas être suffisante pour engendrer des réactions  $\text{HO}^\bullet / \text{PE}$  assez nombreuses pour rentrer en compétition avec  $\text{HO}^\bullet / \text{SCN}^-$ . Par contre, lorsque la masse de polyéthylène ajoutée est de 5 g, une nette baisse de l'absorption maximum est observée. Les résultats pour les masses 1 g, 5 g et la solution de thiocyanate pure sont représentés sur la figure 2.5.

Du point de vue qualitatif, ces résultats montrent clairement que la présence de polyéthylène diminue la production de  $(\text{SCN})_2^-$  ; une réaction  $\text{HO}^\bullet / \text{PE}$  est donc bien effective. Du point de vue quantitatif, les maxima d'absorption mesurés pour la solution pure et celle de 5 g en PE sont respectivement :  $A_0 = 1,79 \cdot 10^{-2}$  et  $A_{5g} = 4,92 \cdot 10^{-3}$ . De plus, une masse de polyéthylène ajoutée de 5 g correspond, d'après l'étalonnage (relation (2.2)), à une concentration massique de  $\tau_{5g} = 2,23 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Avec ces résultats, il est possible de tenter un calcul de la constante de vitesse de la réaction radical hydroxyle / polyéthylène, d'après l'équation (2.4) :

$$\frac{1,79 \cdot 10^{-2}}{4,92 \cdot 10^{-3}} = 1 + \frac{k_{\text{app}} \times 2,23}{k_{\text{réf}} \times 10^{-4}}$$

Il est à noter ici que  $k_{\text{réf}}$  s'exprime en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , alors que  $k_{\text{app}}$  l'est en  $\text{L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . La constante de vitesse calculée doit être considérée comme une constante apparente que l'on comparera avec la valeur obtenue dans les mêmes conditions lors de l'étude de la réaction électron aqueux / polyéthylène. Le calcul de la constante de vitesse donne la valeur de  $k_{\text{app}} = 1,30.10^6 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

### Conclusions et perspectives

Les expériences avec le thiocyanate nous permettent de donner une valeur de constante de réaction apparente qui constitue une première étape dans l'étude de ce système. Compte tenu de ce résultat, on peut rétrospectivement calculer les valeurs d'absorbance maximale à 400 nm pour les masses ajoutées de 100 mg, 500 mg et 1 g :

$$A_{100\text{mg}} = 1,74.10^{-2} ; A_{500\text{mg}} = 1,56.10^{-2} ; A_{1\text{g}} = 1,35.10^{-2}$$

Les expériences réalisées ne nous permettent pas de mettre en évidence ces résultats. La raison n'en est pour l'instant pas déterminée. Toutefois, il serait intéressant de répéter l'expérience dans la gamme intermédiaire de concentration en polyéthylène (ajouts entre 1 et 5 g), pour tenter d'établir la responsabilité dans ce phénomène. Ceci constitue une perspective de ce travail.

Par ailleurs, la constante apparente obtenue est exprimée en  $\text{L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Afin d'obtenir une constante de vitesse conventionnelle en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , il faut remplir deux conditions :

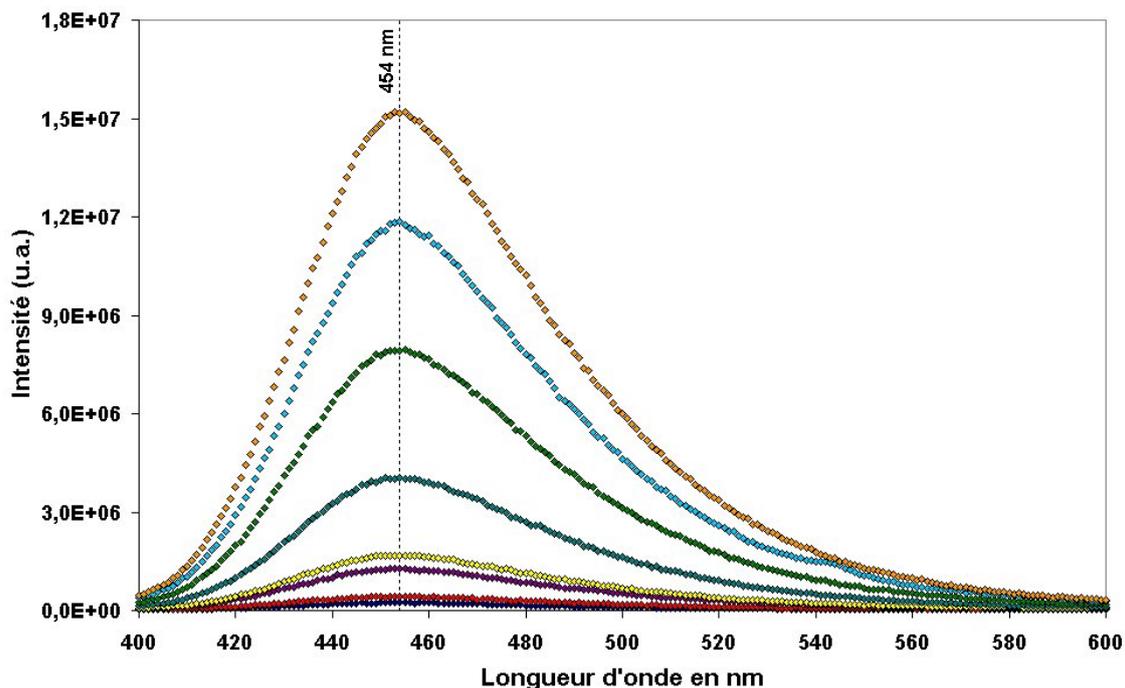
- connaître la quantité d'atomes d'hydrogène disponibles en surface pour les réactions d'arrachement. Ceci nécessite le recours à un modèle, que nous n'avons pas mis en œuvre dans ce travail.
- de manière à rendre ce modèle utilisable, il faut également connaître avec plus de précision la qualité de la dispersion de la suspension de polyéthylène (ex : étude granulométrique).

Ces deux points forment la deuxième perspective de ce travail.

#### 2.1.1.5 Compétition avec la réaction radical hydroxyle / coumarine

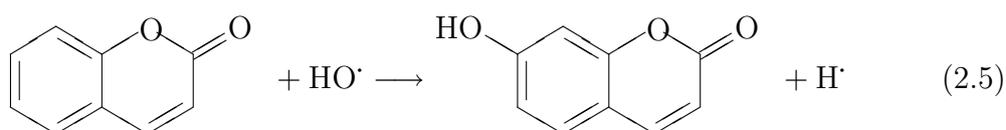
La compétition avec la réaction radical hydroxyle / coumarine est un autre moyen de mettre en évidence la réaction  $\text{HO}^\bullet$  / PE. La coumarine réagit avec le radical hydroxyle

---



**FIGURE 2.6** – Spectres de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine entre 400 et 600 nm après une excitation à 332 nm pour différentes concentrations :  $1.10^{-4}$ ,  $7,5.10^{-5}$ ,  $5.10^{-5}$ ,  $2,5.10^{-5}$ ,  $1.10^{-5}$ ,  $7,5.10^{-6}$ ,  $2,5.10^{-6}$  et  $0 \text{ mol.L}^{-1}$  (de la plus forte intensité à la plus faible). La valeur à 454 nm représente le maximum d'émission

par hydroxylation. Ceci peut se produire sur chacun des sommets libres de la coumarine, toutefois l'hydroxylation en position 7 (équation (2.5)) retient l'attention, car la 7-hydroxycoumarine formée possède des propriétés spectroscopiques intéressantes.



La 7-hydroxycoumarine est fluorescente quand on l'excite à 332 nm et émet un spectre dont le maximum est situé à 454 nm (figure 2.6). Les autres espèces issues de la réaction d'hydroxylation possèdent aussi des propriétés spectroscopiques que nous ne détaillerons pas ici. On remarquera seulement qu'elles n'émettent pas vers 450 nm sous une excitation à 332 nm. Pour une étude plus approfondie de la technique et des réactions  $\text{HO}^\bullet / \text{coumarine}$ , se reporter à la thèse de Louit [81] et aux références citées dans cet ouvrage.

L'étude de la fluorescence de solutions de coumarine radiolysées, en présence et en absence de polyéthylène, par mesure et comparaison du maximum d'émission, permet de mettre en évidence la réaction  $\text{HO}^\bullet / \text{PE}$ . Si le maximum est plus faible en présence de polyéthylène qu'en son absence, pour une même dose déposée et une même concentration en coumarine, cela est dû à une production moindre en 7-hydroxycoumarine. Ceci

s'explique par la présence d'une réaction entre le radical hydroxyle et le polyéthylène qui entre en compétition avec celle  $\text{HO}\cdot$  / coumarine.

### L'expérience

Pour cette série d'expériences, nous utilisons le même montage que celui de la compétition avec le thiocyanate. Cependant, comme la sonde chimique (la 7-hydroxycoumarine) est stable, il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une détection résolue en temps de sa présence. Le système de LASER avec fibre optique et oscilloscope n'est donc pas utilisé ici. Le système d'agitation et de circulation reste le même. Afin de pouvoir effectuer des prélèvements de 3 mL de nos solutions pour réaliser l'analyse par fluorescence de la 7-hydroxycoumarine produite, nous insérons une dérivation dans le système de circulation, juste avant le retour dans le bécher d'agitation. Les solutions ne sont pas saturées avec du protoxyde d'azote, mais avec un mélange  $\text{N}_2\text{O}-\text{O}_2$  dans le rapport 4:1. Avec ce mélange, le rendement de production de la 7-hydroxycoumarine est 3,3 fois plus élevés qu'avec  $\text{N}_2\text{O}$  seul [81]. Les paramètres de la radiolyse sont similaires à ceux utilisés, précédemment : électrons de 10 MeV, pulses de 10 ns, seul le taux de répétition change à 20 Hz. Le débit de dose est le même que précédemment  $1,5 \cdot 10^9 \text{ Gy}\cdot\text{s}^{-1}$ . Des accumulations successives d'irradiations sont réalisées de 0 à 20000 pulses. À chaque pulse, environ 15 Gy sont déposés sur les 750  $\mu\text{L}$  contenus dans la cuve d'irradiation. Ces 750  $\mu\text{L}$  circulent ensuite et vont rejoindre la majeure partie de la solution dans le bécher. Le volume total de solution étant de 900 mL, il y a alors un effet de dilution de la dose à chaque pulse. L'équation (2.6) donne la relation entre la dose déposée dans la cuve  $D_{\text{cuve}}$  et celle globale  $D_{\text{glob}}$  déposée dans l'ensemble de la solution :

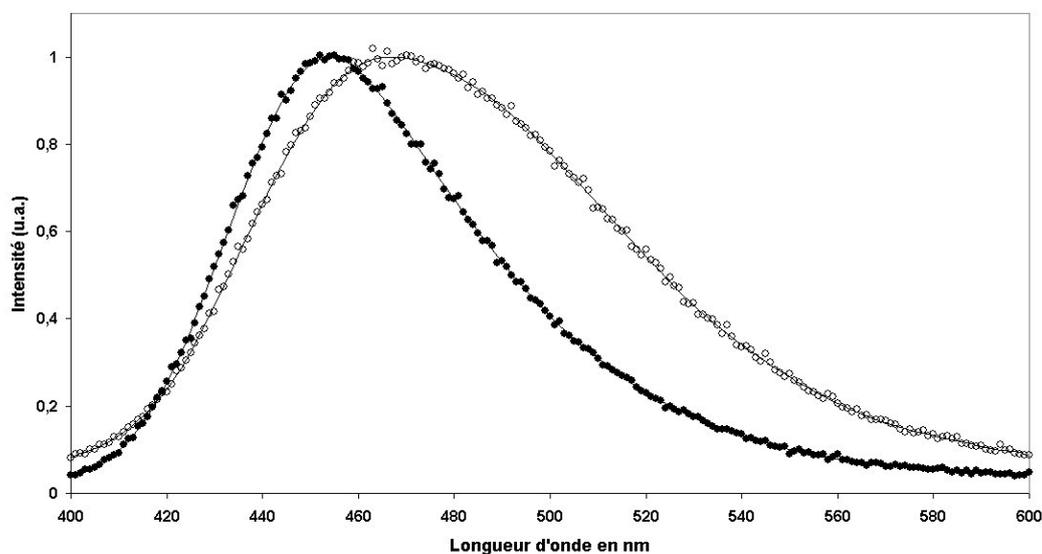
$$D_{\text{glob}} = \frac{N_{\text{pulses}} \times V_{\text{cuve}}}{V_{\text{tot}}} \times D_{\text{cuve}} \quad (2.6)$$

avec  $N_{\text{pulses}}$  le nombre de pulses,  $V_{\text{cuve}}$  le volume de la cuve et  $V_{\text{tot}}$  celui de l'ensemble de la solution. Ainsi, on peut dresser le tableau de correspondance 2.1 entre le nombre de pulses et la dose déposée.

Nombre de pulses	2500	5000	7500	10000	12500	15000	17500	20000
Dose approximative déposée en Gy	30	65	95	125	155	190	220	250

**TABLE 2.1** – Correspondance entre le nombre de pulses et la dose déposée dans l'ensemble de la solution

Les prélèvements sont effectués tous les 2500 pulses. Les échantillons de solution sont filtrés afin d'enlever tous les résidus de poudre de polyéthylène présents dans les prélèvements, de façon à ne pas perturber l'analyse par fluorescence. Les spectres d'émission sont acquis entre 400 et 600 nm suite à une excitation à 332 nm.



**FIGURE 2.7** – Spectres de fluorescence entre 400 et 600 nm de la 7-hydroxycoumarine (●) et d’une solution de coumarine  $5.10^{-4}$  M irradiée à 250 kGy (○) suite à une excitation à 332 nm. Les spectres sont normalisés à leur maximum pour pouvoir comparer plus aisément leur profil. On observe l’émission due à la coumarine vers 400 nm sur la spectre de la solution irradiée

Ces conditions opératoires sont appliquées à trois types de solutions contenant chacune  $5.10^{-4}$  M de coumarine. La première ne présente pas de polyéthylène, alors qu’aux deux autres ont été ajoutés 3 g et 5 g de PE.

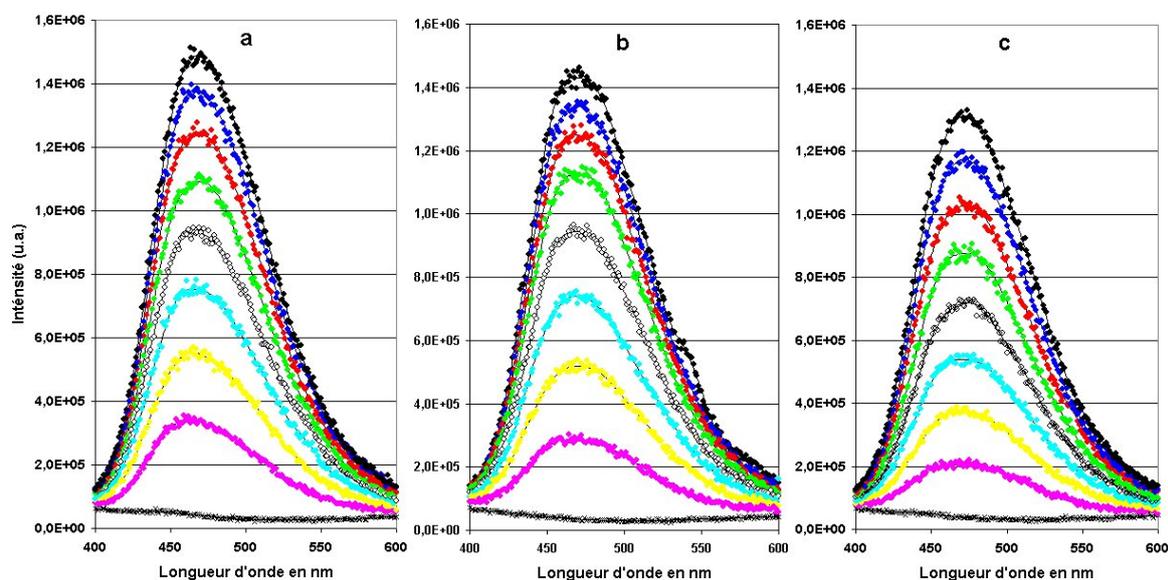
## Résultats

Les premiers résultats obtenus par radiolyse pulsée de la solution de coumarine donnent des spectres de fluorescence différents de ceux attendus (figure 2.7). Les solutions radiolysées présentent un maximum situé vers 465 nm et un spectre d’émission plus large surtout du côté des longueurs d’onde les plus élevées. Il semble que ce spectre d’émission n’est pas celui de la 7-hydroxycoumarine ou pas exclusivement. Cependant, après chauffage des prélèvements, les spectres d’émission se déplacent et adoptent un profil et un maximum semblable à celui de la 7-hydroxycoumarine. Nous aborderons ceci dans le paragraphe Discussion de cette partie. Cependant, comme l’allure des spectres d’émission de toutes les solutions radiolysées en présence et en absence de polyéthylène est la même, nous choisissons de travailler directement à partir de ceux-ci.

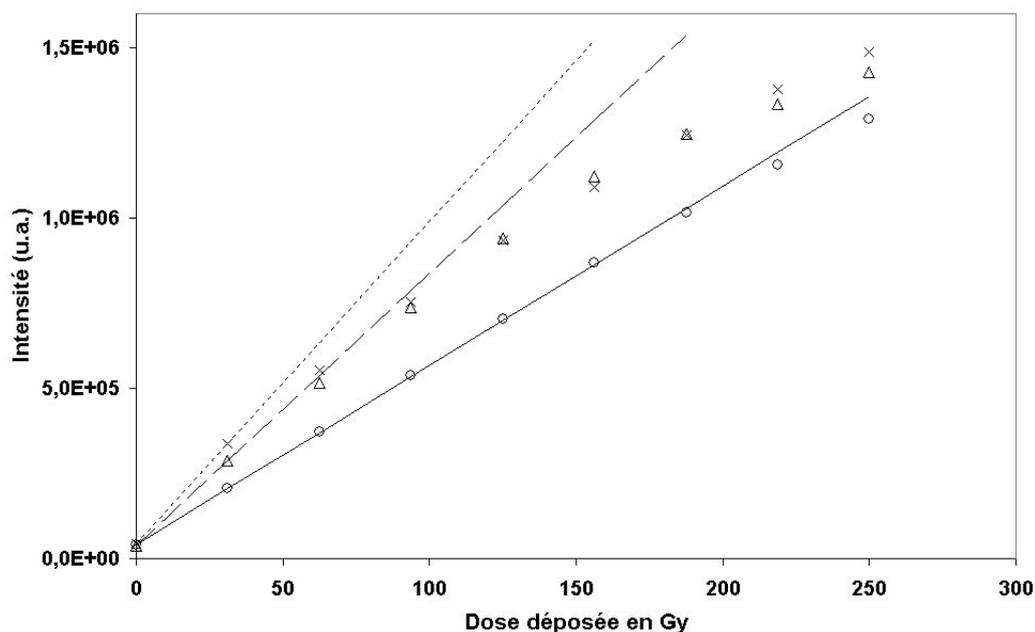
Les spectres d’émission des solutions sans et avec polyéthylène sont représentés sur la figure 2.8. Ces spectres présentent des intensités au maximum d’émission croissantes avec la dose déposée (soit le nombre de pulses). Plus la dose déposée est importante plus la quantité de 7-hydroxycoumarine en solution est importante.

À première vue, on observe une nette différence entre la production de 7-hydroxycoumarine dans la solution où le polyéthylène est absent et celle où 5 g ont été ajoutés. Cette production est moindre dans le cas de la présence de polyéthylène, ce qui montre une compétition entre la réaction  $\text{HO}^\bullet$  / coumarine et  $\text{HO}^\bullet$  / PE. La solution à laquelle 3 g de polyéthylène ont été ajoutés, présente des différences moins flagrantes avec celle ne contenant pas de PE. Ceci est mis en évidence par le tracé de l'intensité de la fluorescence à 465 nm en fonction de la dose déposée pour les trois solutions (figure 2.9).

Pour les irradiations les plus faibles et les plus fortes, la solution contenant 3 g montre une fluorescence moins importante que celle de la solution sans PE. Cependant, pour les



**FIGURE 2.8** – Spectres de fluorescence entre 400 et 600 nm, suite à une excitation à 332 nm de solutions radiolysées de coumarine  $5.10^{-4}$  M : (a) sans polyéthylène, (b) avec 3 g ajoutés et (c) avec 5 g ajoutés. Les spectres sont représentés à différentes doses : (×) non irradié, (●) 30 Gy, (●) 65 Gy, (●) 95 Gy, (○) 125 Gy, (●) 155 Gy, (●) 190 Gy, (●) 220 Gy et (●) 250 Gy



**FIGURE 2.9** – Intensité de la fluorescence à 465 nm des solutions de coumarine radiolysées en fonction de la dose déposée : (x) sans PE, (Δ) avec 3 g ajoutés et (○) avec 5 g ajoutés. Les droites représentent les pentes à l'origine pour chaque échantillon : sans polyéthylène (tirets courts), 3 g (tirets longs) et 5 g (droite continue)

irradiations de 125 à 190 Gy, les résultats sont similaires pour ces deux solutions. Il est difficile de concevoir que l'ajout de 3 g de polyéthylène entraîne une compétition entre les réactions à faibles et fortes irradiations (dans la gamme de notre expérience), alors qu'il ne suscite aucune action de la part du PE à irradiation intermédiaire. Il se peut que les conditions opératoires (qualité de la dispersion du PE) impliquent certaines incertitudes, cependant, dans le cas présent, on ne peut imputer la forme de nos résultats à la dispersion seule. La question trouve certainement son explication ailleurs. En effet, on observe un phénomène de saturation de plus en plus tardif avec l'augmentation de la quantité de PE mis en solution. Ceci est mis en évidence dans la figure 2.9, où sont représentées les pentes à l'origine pour chaque échantillon. On voit que l'échantillon d'eau s'éloigne de cette droite plus tôt que ceux contenant du polyéthylène. En théorie, la production de 7-hydroxycoumarine doit être proportionnelle à la dose déposée. Cela se traduit par une relation linéaire entre intensité de fluorescence et la dose. Cependant, les solutions que nous utilisons, n'étant pas constamment renouvelée (un peu moins d'un litre de solution en circulation pour chaque expérience), celles-ci se dénaturent (présence de  $H_2O_2$  notamment) et ne conduisent plus aux mêmes rendements radiolytiques. Ceci joue alors sur la production en 7-hydroxycoumarine.

Malgré ceci et du point de vue qualitatif, la baisse de l'intensité de la fluorescence, lorsque du polyéthylène est ajouté à la solution, indique de façon certaine qu'une réaction entre le radical hydroxyle et le PE s'opère.

### Discussion

Nous avons évoqué dans le paragraphe précédent que les spectres de fluorescence obtenus n'ont pas l'allure de celui de la 7-hydroxycoumarine. En effet, les spectres obtenus sont plus larges et décalés au niveau du maximum. Après chauffage de la solution à 90°C, on retrouve le spectre attendu, signe que l'espèce alors présente est de la 7-hydroxycoumarine. Sur la figure 2.10, sont représentés les spectres d'une solution juste après radiolyse, un mois après l'expérience à 25°C, après un mois à 25°C + 6 jours à 90°C. Les solutions chauffées sont placées dans des fioles étanches de façon à éviter toute évaporation menant à la reconcentration des produits.

Au vu de l'allure du spectre juste après radiolyse, plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- le spectre est celui d'une espèce voisine de la 7-hydroxycoumarine ayant un maximum d'émission à 465  $\text{cm}^{-1}$
- il est la résultante de l'addition de deux ou plusieurs émissions d'espèces voisines de la 7-hydroxycoumarine
- il est la résultante de l'addition du spectre de la 7-hydroxycoumarine et d'une ou plusieurs émissions d'espèces voisines de la 7-hydroxycoumarine

Le tracé des spectres non normalisés des solutions ayant séjourné un mois à 25°C et un mois à 25°C + 6 jours à 90°C (figure 2.11) permet d'évaluer les quantités relatives de 7-hydroxycoumarine.

---

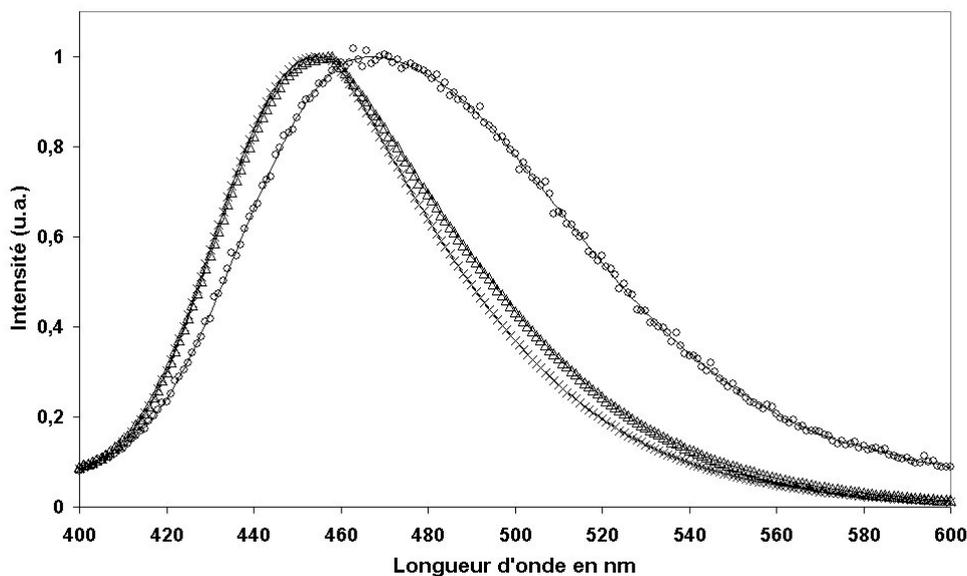


FIGURE 2.10 – Influence de la température après radiolyse sur les spectres de fluorescence de solutions de coumarine  $5.10^{-4}$  M : (O) juste après la radiolyse, (Δ) un mois après à 25°C et (x) un mois à 25°C + 6 jours à 90°C. Les spectres sont normalisés à leur maximum

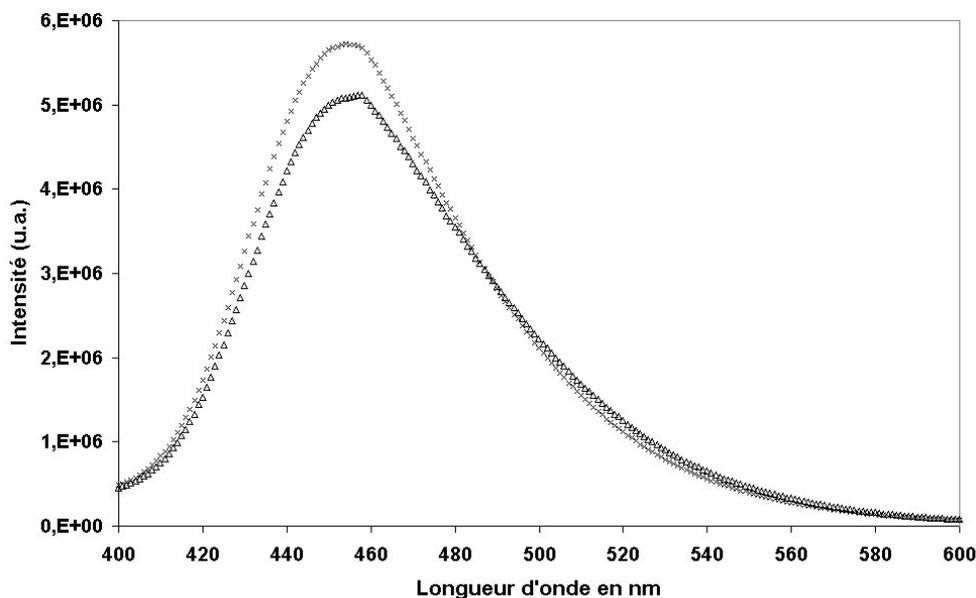
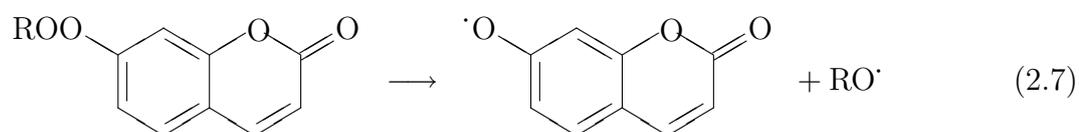


FIGURE 2.11 – Spectres d'émission de fluorescence de deux solutions de 7-hydroxycoumarine irradiées à 250 Gy : (Δ) 1 mois à 25°C après la radiolyse et (x) 1 mois à 25°C après la radiolyse + 6 jours à 90°C

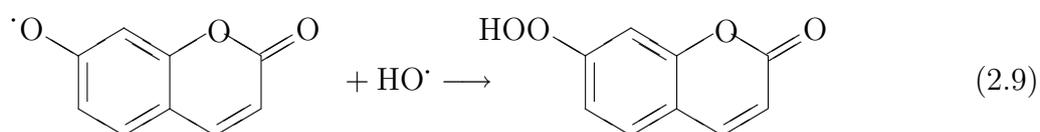
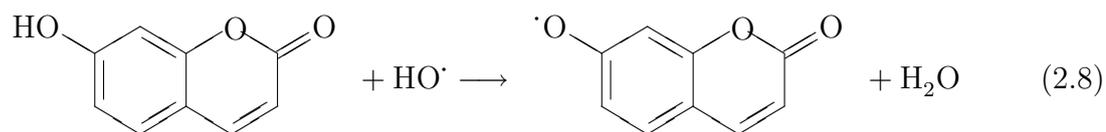
Sur cette figure, on peut voir que l'émission de la solution chauffée est plus importante à 464 nm que celle avant chauffage, montrant que de la 7-hydroxycoumarine est présente en

quantité supérieure. Le chauffage a donc pour effet de produire de la 7-hydroxycoumarine et de détruire la ou les espèces responsables de l'émission supérieure à 464 nm. Des réactions chimiques s'effectuent donc encore après l'irradiation. Louit [81] dans son étude sur la coumarine comme sonde pour la réaction avec le radical hydroxyle, identifie et quantifie les 6 hydroxycoumarines produites au cours de la radiolyse et mentionne l'existence d'autres espèces dérivées de la coumarine. Cependant, les spectres d'émission de fluorescence qu'il obtient, ont toujours le profil de celui de la 7-hydroxycoumarine. Il semble donc que les conditions opératoires que nous avons utilisées, mènent à la formation d'espèces différentes.

L'évolution chimique des solutions relève de l'instabilité de certaines espèces issues de la radiolyse de la coumarine. Les espèces connues pour être créées au cours de la radiolyse et étant instables dans l'échelle de temps considérée ( $\approx$  mois), sont les hydroperoxydes et les peroxydes. En effet, dans ce type de molécule, la liaison O—O est fragile et subit une rupture homolytique, libérant ainsi deux radicaux. Ces radicaux réagissent ensuite avec les molécules de leur voisinage (principalement  $\text{H}_2\text{O}$  et le cas échéant forment des alcools). La présence de ce type de molécules peut expliquer la disparition de l'émission supérieure à 464 nm et l'augmentation de l'émission de la 7-hydroxycoumarine, si cette dernière est produite à la suite des décompositions des hydroperoxydes et peroxydes. Ceci reste une hypothèse pour laquelle on peut proposer une réaction générale du type suivant :

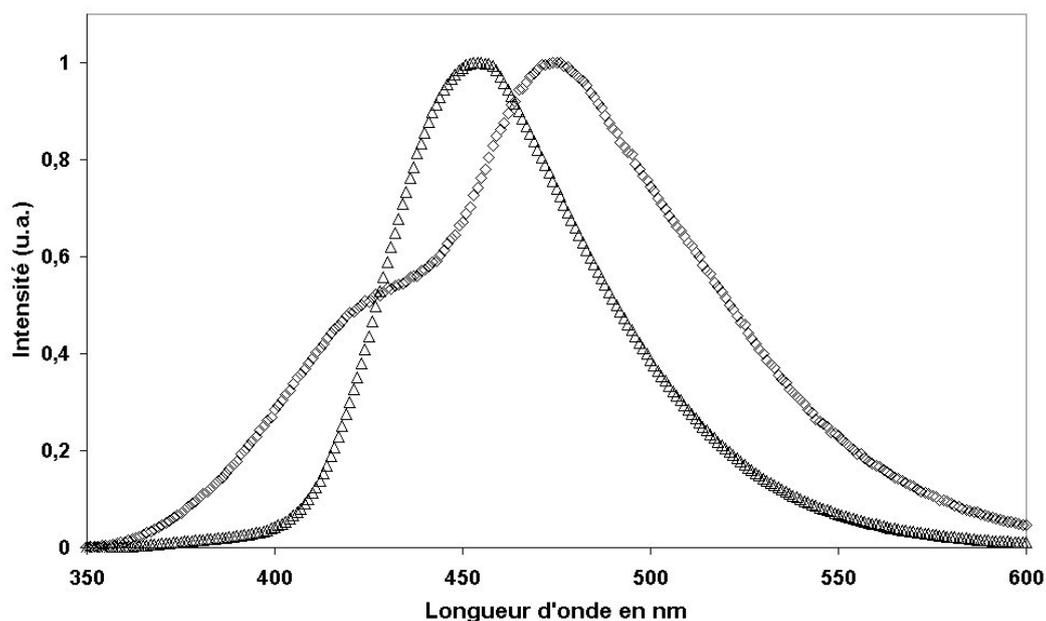


Les présences de peroxydes et hydroperoxydes dans nos solutions, alors qu'ils ne sont pas mentionnés dans les expériences de Louit, pourraient s'expliquer par le débit de dose plus grand dans notre cas. Louit utilise des débits de dose compris entre  $0,1$  et  $2 \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ , alors que nous travaillons à  $1,5\cdot 10^{11} \text{ Gy}\cdot\text{min}^{-1}$ , lors du pulse. La différence est donc considérable. Un débit plus important entraîne une production en radicaux hydroxyles plus importante. Ainsi, la concentration instantanée en radicaux hydroxyles est beaucoup plus importante, dans notre cas. Ces radicaux sont alors susceptibles de réagir plusieurs fois sur une même molécule de coumarine. Pour cela, nous proposons la suite probable des deux réactions (2.8) et (2.9) :



Dans un deuxième temps, si l'on considère la présence de peroxydes, hydroperoxydes et également de peroxyde d'hydrogène, il est évident que les solutions contenant ce type de molécules voient leur composition chimique évoluer au cours du temps. Il ne semble alors pas judicieux de faire les mesures de fluorescence longtemps après la radiolyse ou même après chauffage des solutions. En effet, la décomposition des liaisons O—O aura pour conséquence de produire des radicaux HO $\cdot$  et RO $\cdot$  qui pourront alors réagir avec de la coumarine. Cela entraînera notamment une production de 7-hydroxycoumarine, qui ne sera qu'indirectement reliée à l'irradiation.

Afin de tenter de valider cette hypothèse, nous avons entrepris de former de la 7-hydroperoxycoumarine et d'en obtenir le spectre de fluorescence sous excitation à 332 nm. Pour cela, nous avons eu recours au protocole utilisé par Kovářová-Lerchová et Pospíšil [82], qui, à partir d'une molécule présentant une fonction phénol dans un milieu réactionnel composé de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique, permet d'obtenir l'hydroperoxyde correspondant. La réaction est rapide et exothermique. La solution est ensuite analysée par fluorescence quelques minutes après le début de la réaction. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 2.12.



**FIGURE 2.12** – Spectres d'émission de fluorescence de la 7-hydroxycoumarine ( $\Delta$ ) et du milieu réactionnel contenant de la 7-hydroxycoumarine, du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique ( $\diamond$ ) sous excitation à 332 nm. Les deux spectres sont normalisés à leur maximum

Le spectre obtenu sur la figure 2.12 montre clairement deux émissions distinctes : une intense à une longueur d'onde supérieure à celle de la 7-hydroperoxycoumarine et une moins importante à une longueur d'onde inférieure. L'étude n'a pas été poussée plus loin pour l'instant, il ne nous est donc pas possible à l'heure actuelle d'affirmer que les

deux maxima sont dus à la seule 7-hydroperoxycoumarine. En effet, la solution peut contenir d'autres molécules plus complexes comme la 7-peroxycoumarine (deux molécules de coumarine reliées par un pont peroxyde en position 7). Toutefois, on peut dès à présent remarquer que la 7-hydroperoxycoumarine semble produire un spectre d'émission décalé par rapport à celui de la 7-hydroxycoumarine, avec un maximum vers 475–480 nm, comme le laisse supposer notre hypothèse. Nous verrons dans les conclusions de cette partie quelles perspectives sont à apporter à ce travail, afin de caractériser au mieux ce spectre.

### Conclusions et perspectives

Les résultats de la compétition avec la coumarine mettent également en évidence la réaction entre le radical hydroxyle et le polyéthylène. L'étude quantitative se trouve cependant limitée par le fait que nous n'obtenons pas directement le spectre de la 7-hydroxycoumarine, ce qui rend difficile l'utilisation de l'étalonnage en concentration que nous avons réalisé (figure 2.6). Au vu des conditions opératoires utilisées, il semble que le débit de dose soit la cause des différences observées entre nos expériences et celles de la littérature. Nous proposons alors les formations de peroxydes et hydroperoxydes comme responsables du décalage en longueur d'onde du spectre d'émission. Afin de valider cette hypothèse, nous avons mis en œuvre un milieu réactif susceptible de former de la 7-hydroperoxycoumarine et le spectre de fluorescence de cette solution montre deux émissions différentes de celle de la 7-hydroxycoumarine. L'étape suivante consiste à réaliser une analyse des composants de cette solution. Une mesure par HPLC-MS ou GC-MS, permettra de dénombrer les constituants, de les identifier et ainsi d'attribuer les responsabilités de chacun dans les émissions observées. Dans un deuxième temps, un suivi au cours du temps (sur plusieurs semaines) par fluorescence permettra d'observer si la solution évolue chimiquement et, le cas échéant, de voir si le spectre obtenu tend vers celui de la 7-hydroxycoumarine. Si cette condition se vérifie, nous pourrons alors valider notre hypothèse.

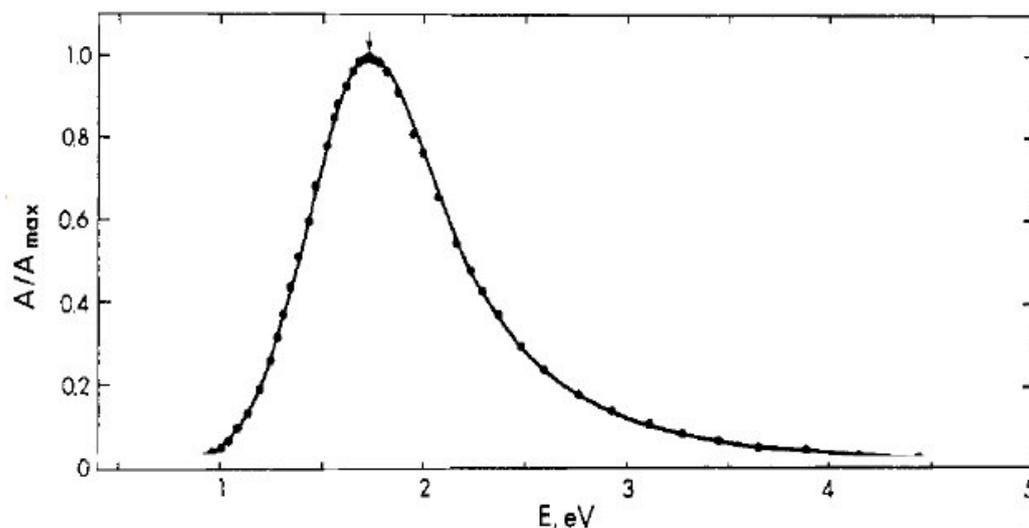
## 2.1.2 L'électron aqueux et le polyéthylène

### 2.1.2.1 L'expérience

Au cours de nos expériences de radiolyses pulsées, nous nous sommes également intéressés au temps de vie de l'électron aqueux dans des solutions contenant du polyéthylène. Pour cela, nous avons utilisé un montage équivalent à celui employé pour les expériences de compétitions. Pour cette série d'expérience, nous n'avons pas contrôlé la température, le serpentin de refroidissement n'étant pas inséré dans le montage. La température reste cependant voisine de la température ambiante. Le dispositif d'agitation et de circulation reste le même. La principale différence est le remplacement du LASER par une lampe à arc au xénon, qui émet un spectre de 190 à 1100 nm. Un système de lentilles permet de collimater le faisceau lumineux sur la cuve de radiolyse puis en sortie de celle-ci sur une

---

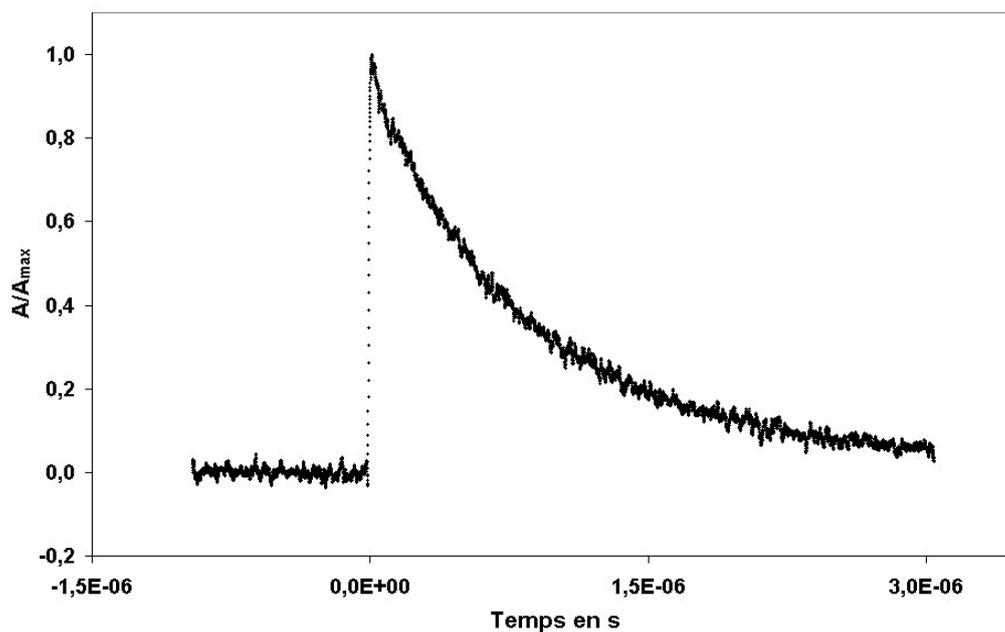
fibres optiques qui récupèrent le signal. Celui-ci est ensuite sélectionné en longueur d'onde dans la cage de Faraday par un monochromateur, avant d'être acheminé à l'oscilloscope où il est traité. L'électron aqueux présente un spectre d'absorption dont le maximum se situe à 720 nm (figure 2.13).



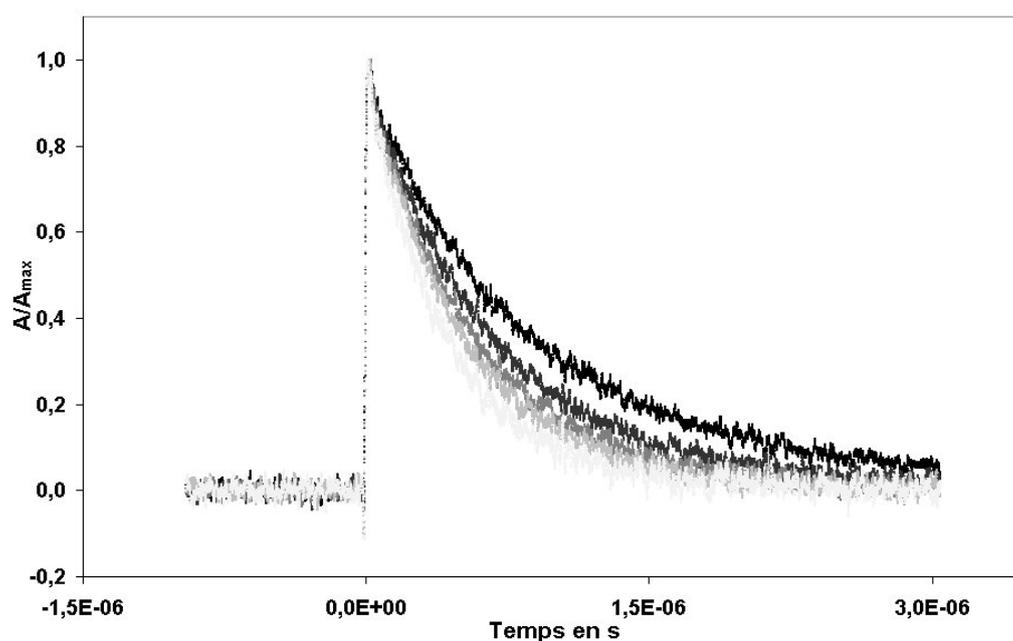
**FIGURE 2.13** – Spectre d'absorption de l'électron aqueux à 25°C d'après Jou et Freeman [20]. L'énergie du maximum d'absorption est indiquée par la flèche  $E = 1,7$  eV soit une longueur d'onde de 720 nm

Par mesure de l'absorption à 720 nm il est possible de connaître la quantité d'électrons aqueux produits suite à la radiolyse, ainsi que leur temps de vie. Nous nous intéressons ici au temps de vie des électrons aqueux en fonction de la quantité de polyéthylène ajoutée à la solution. Si une réaction entre l'électron aqueux et le polyéthylène existe, le temps de vie devient de plus en plus faible lorsque la concentration de PE augmente. L'absorption à 720 nm évolue donc en fonction de la quantité de  $e_{aq}^-$ , qui évolue elle-même en fonction du temps (voir figure 2.14). L'étude de la décroissance du signal d'absorption renseigne directement sur la cinétique de réaction de l'électron aqueux avec les espèces présentes en solution.

Des solutions dégazées à l'argon contenant des ajouts de 100 mg à 9 g de polyéthylène sont donc radiolysées et l'absorption des électrons aqueux est enregistrée à 720 nm.



**FIGURE 2.14** – Décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron dans l'eau. Le temps 0 représente le début de la radiolyse par le pulse d'électrons et  $A/A_{\max}$  est directement relié à la quantité d'électrons aqueux présents en solution au cours du temps



**FIGURE 2.15** – Décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron aqueux dans des solutions aqueuses contenant différents ajouts de polyéthylène : du plus sombre au plus clair, sans PE, avec 94 mg, 1 g, 3 g et 9 g. Les courbes présentées sont les résultats de moyennes effectuées sur deux mesures. Les absorbances sont toutes normalisées au maximum afin de pouvoir comparer les décroissances

### 2.1.2.2 Résultats

Les décroissances du signal d'absorption de l'électron aqueux en fonction du temps pour plusieurs concentrations massiques en polyéthylène sont données dans la figure 2.15. D'après cette figure, on peut observer des décroissances de plus en plus rapides lorsque la quantité de polyéthylène ajoutée augmente. Une réaction  $e_{aq}^- / PE$  se produit donc au sein de la solution. De façon à quantifier ces observations une analyse de la décroissance est effectuée.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre Généralités, les électrons aqueux réagissent rapidement avec les produits de radiolyse de l'eau, notamment pendant l'étape de chimie hétérogène avec :  $HO^\cdot$ ,  $H^\cdot$ ,  $H_3O^+$  ou  $e_{aq}^-$ , puis pendant l'étape de chimie homogène  $10^{-6}$  s après l'irradiation. La somme de ces réactions donnent un temps de vie global des électrons aqueux observé dans la figure 2.14. Ces réactions sont du premier ordre et sont décrites par des exponentielles décroissantes. La somme de ces réactions est donc une somme d'exponentielles décroissantes. En ajoutant du polyéthylène à l'eau, on ajoute une composante à la somme de ces réactions. Le but de l'analyse que nous menons sur l'évolution de la décroissance de l'absorption due aux électrons aqueux, est de déterminer une équation qui décrit correctement la décroissance dans l'eau et de rajouter une composante exponentielle à cette équation pour traiter le cas des solutions aqueuses avec PE. Cette nouvelle composante nous renseigne alors sur la cinétique de la réaction  $e_{aq}^- / PE$ .

Nous avons effectué deux mesures du temps de vie des  $e_{aq}^-$  dans l'eau (figure 2.16). Les différences que l'on peut noter peuvent s'expliquer par une maîtrise non parfaite du dégazage qui peut influencer les résultats en fonction de son efficacité. Notre système n'étant pas totalement étanche aux gaz, des traces plus importantes de dioxygène au cours de l'acquisition peuvent induire des résultats variables. Cependant, ces mesures constituent à elles deux la base de notre raisonnement.

Nous traiterons ensuite séparément ces deux acquisitions, de manière à trouver des expressions mathématiques qui les décrivent le mieux possible. Nous choisissons des expressions les plus simples possibles, cependant des relations mono-exponentielles ne sont pas satisfaisantes. Nous utilisons donc des relations de cinétique composées chacune de deux exponentielles, qui représentent bien les données expérimentales (figure 2.17) :

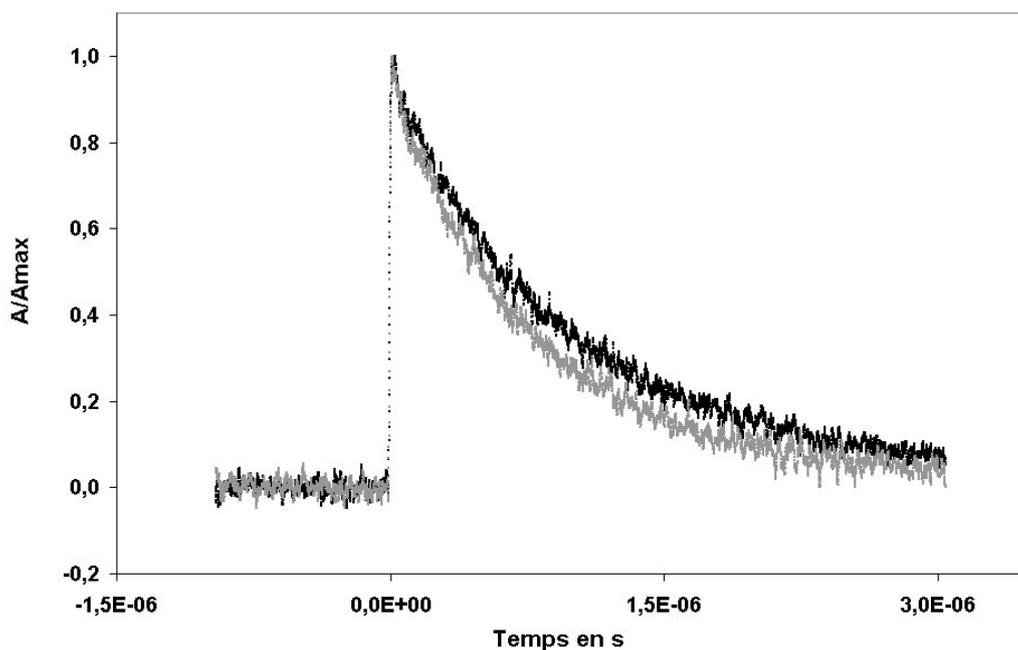
Acquisition n°1 :

$$\frac{A}{A_{\max}} = 0,330 \times \exp(-2,01.10^6 \times t) + 0,649 \times \exp(-7,44.10^5 \times t) \quad (2.10)$$

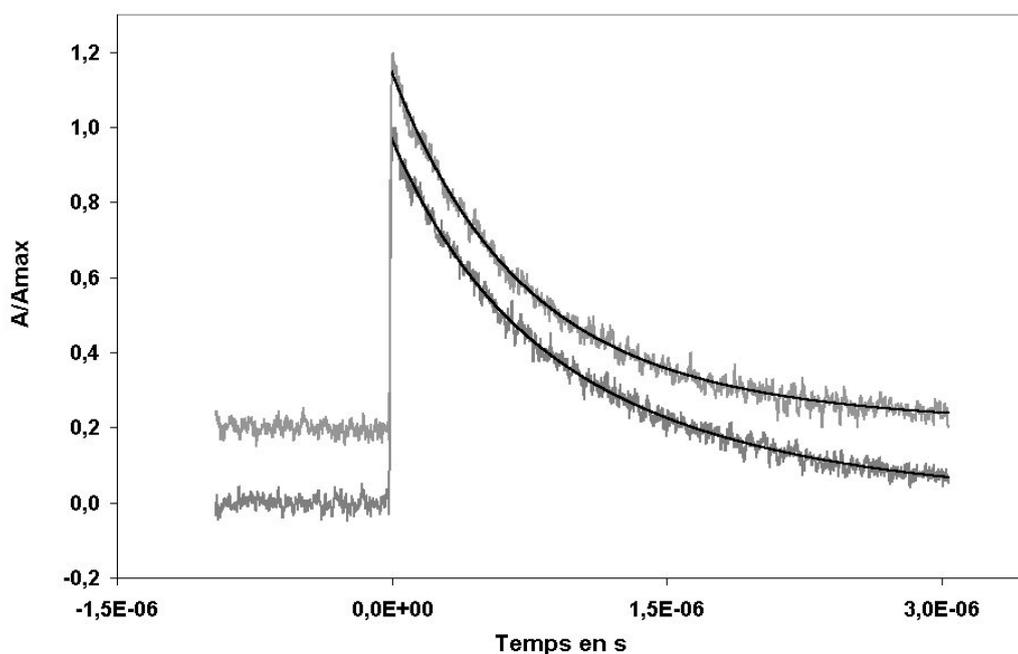
Acquisition n°2 :

$$\frac{A}{A_{\max}} = 0,701 \times \exp(-1,57.10^6 \times t) + 0,247 \times \exp(-6,66.10^5 \times t) \quad (2.11)$$


---



**FIGURE 2.16** – Acquisitions de référence de la décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron dans l'eau. Les courbes représentent les deux mesures effectuées sur l'eau pure : acquisition n°1 (gris foncé) et acquisition n°2 (gris clair)



**FIGURE 2.17** – Relations à deux exponentielles représentant la décroissance de l'absorption à 720 nm due à l'électron aqueux dans l'eau pure pour les deux acquisitions effectuées. L'acquisition n°2 est décalée de 0,2 vers le haut pour éviter un recouvrement avec la n°1

Ces deux courbes s'accordent relativement bien avec les données des acquisitions n°1 et 2. Par contre, sur les temps courts l'ajustement n'est pas optimal (d'ailleurs la somme des coefficients pré-exponentiels n'est pas égale à 1), mais les réactions faisant intervenir le polyéthylène concernent l'étape chimique aux alentours de  $10^{-6}$  s après le pulse. Les expressions que nous donnons conviennent donc à l'étude que nous voulons en faire.

Les deux expressions font intervenir une composante rapide  $1,57.10^6 < k < 2,01.10^6 \text{ s}^{-1}$  et une lente  $6,66.10^5 < k < 7,44.10^5 \text{ s}^{-1}$ . Nous ne cherchons pas ici à comparer directement les constantes trouvées par régression et les constantes relatives aux réactions existantes, mais seulement à trouver des expressions rendant compte correctement de la décroissance des électrons dans l'échelle de temps considérée. Le plus étonnant dans la comparaison des deux acquisitions est la contribution relative des deux composantes exponentielles. En effet, les rapports des facteurs pré-exponentiels  $B$  sont inverses :

Acquisition n°1 :

$$\frac{B_{\text{rapide}}}{B_{\text{lente}}} = \frac{0,330}{0,649} \approx 0,5 \quad (2.12)$$

Acquisition n°2 :

$$\frac{B_{\text{rapide}}}{B_{\text{lente}}} = \frac{0,701}{0,247} \approx 2,8 \quad (2.13)$$

Ces deux expressions sont assez éloignées l'une de l'autre, comme le laissait pressentir l'observation des courbes. En conséquence, nous choisissons de traiter l'ensemble des résultats obtenus parallèlement, avec comme référence les deux acquisitions de l'eau pure. Pour ce faire, on ajoute une composante exponentielle aux relations (2.10) et (2.11) qui représente les réactions  $e_{\text{aq}}^- / \text{PE}$ . Les expressions prennent alors la forme suivante :

$$\frac{A}{A_{\text{max}}} = B_{\text{eau}} [B_{\text{rapide}} \exp(-k_{\text{rapide}}t) + B_{\text{lente}} \exp(-k_{\text{lente}}t)] + B_{\text{PE}} \exp(-k_{\text{PE}}t) \quad (2.14)$$

où  $B_{\text{eau}}$  et  $B_{\text{PE}}$  sont des facteurs de pondération décrivant l'importance relative des réactions entre produits de radiolyse de l'eau et électrons aqueux d'une part et entre polyéthylène et  $e_{\text{aq}}^-$  d'autre part.  $k_{\text{PE}}$  est la constante de vitesse de la réaction  $e_{\text{aq}}^- / \text{PE}$ . Les résultats des régressions de l'ensemble des échantillons sont donnés dans le tableau 2.2.

Dans un premier temps on s'intéresse à la contribution des réactions avec le polyéthylène par rapport à la somme de toutes les réactions que subissent les électrons aqueux, en fonction de la masse de polyéthylène en solution. Le tracé est représenté dans la figure 2.18. Sur cette figure, on voit apparaître une contribution importante de la part du polyéthylène, dès les ajouts les plus faibles. En effet, pour un ajout de 94 mg de PE, soit une concentration massique de  $0,022 \text{ g.L}^{-1}$ , la contribution du polyéthylène est d'environ 50 %. Dès que l'on ajoute plus d'un gramme de PE à la solution ( $\approx 0,27 \text{ g.L}^{-1}$ ),

---

Masses de PE ajouté	N°	Références	$B_{\text{eau}}$	$B_{\text{PE}}$	$\frac{B_{\text{PE}}}{(B_{\text{eau}} + B_{\text{PE}})}$	$k_{\text{PE}}$	$r^2$
94 mg	3	1	0,249	0,708	0,740	$1,58 \cdot 10^6$	0,993361
		2	0,510	0,466	0,477	$1,60 \cdot 10^6$	0,993357
	4	1	0,186	0,769	0,805	$1,73 \cdot 10^6$	0,993165
		2	0,373	0,596	0,616	$1,78 \cdot 10^6$	0,993154
500 mg	5	1	0,154	0,818	0,842	$1,73 \cdot 10^6$	0,994397
		2	0,307	0,676	0,688	$1,77 \cdot 10^6$	0,994388
	6	1	0,221	0,746	0,771	$1,91 \cdot 10^6$	0,994063
		2	0,424	0,560	0,569	$2,04 \cdot 10^6$	0,994065
1,0 g	7	1	0,090	0,863	0,905	$1,82 \cdot 10^6$	0,993479
		2	0,177	0,782	0,815	$1,85 \cdot 10^6$	0,993474
	8	1	0,094	0,874	0,903	$1,89 \cdot 10^6$	0,993848
		2	0,182	0,793	0,813	$1,92 \cdot 10^6$	0,993845
2,0 g	9	1	0,080	0,845	0,913	$1,90 \cdot 10^6$	0,993710
		2	0,172	0,768	0,817	$1,94 \cdot 10^6$	0,993709
	10	1	0,108	0,809	0,882	$1,97 \cdot 10^6$	0,993009
		2	0,207	0,719	0,777	$2,03 \cdot 10^6$	0,993014
3,0 g	11	1	0,022	0,909	0,977	$1,89 \cdot 10^6$	0,991389
		2	0,042	0,890	0,955	$1,90 \cdot 10^6$	0,991389
	12	1	0,074	0,891	0,923	$2,09 \cdot 10^6$	0,933185
		2	0,136	0,834	0,860	$2,13 \cdot 10^6$	0,993184
5,0 g	13	1	0,052	0,876	0,944	$2,28 \cdot 10^6$	0,984631
		2	0,093	0,839	0,900	$2,32 \cdot 10^6$	0,984638
	14	1	0,042	0,888	0,955	$2,24 \cdot 10^6$	0,983605
		2	0,079	0,855	0,916	$2,28 \cdot 10^6$	0,983616
8,8 g	15	1	0,063	0,880	0,933	$2,48 \cdot 10^6$	0,985579
		2	0,108	0,839	0,886	$2,54 \cdot 10^6$	0,985586
	16	1	0,044	0,920	0,954	$2,44 \cdot 10^6$	0,986495
		2	0,078	0,889	0,919	$2,48 \cdot 10^6$	0,986508

**TABLE 2.2** – Résultats des régressions effectuées sur les spectres de temps de vie de l'électron aqueux dans des solutions aqueuses contenant du polyéthylène. N° représente le numéro de l'acquisition, le numéro de la référence celui de l'acquisition de la solution pure utilisée pour la régression et  $r^2$  le coefficient de corrélation de la régression

la contribution du polyéthylène commence à saturer vers 90 %. Les réactions électrons aqueux / eau semblent être occultées par les réactions  $e_{\text{aq}}^- / \text{PE}$ .

La figure 2.19, quant à elle, représente l'évolution de la constante de vitesse  $k_{\text{PE}}$  en fonction de la concentration massique de polyéthylène. Sur ce tracé on voit apparaître des valeurs de constantes de vitesse de l'ordre de  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , du même ordre de grandeur que cel-

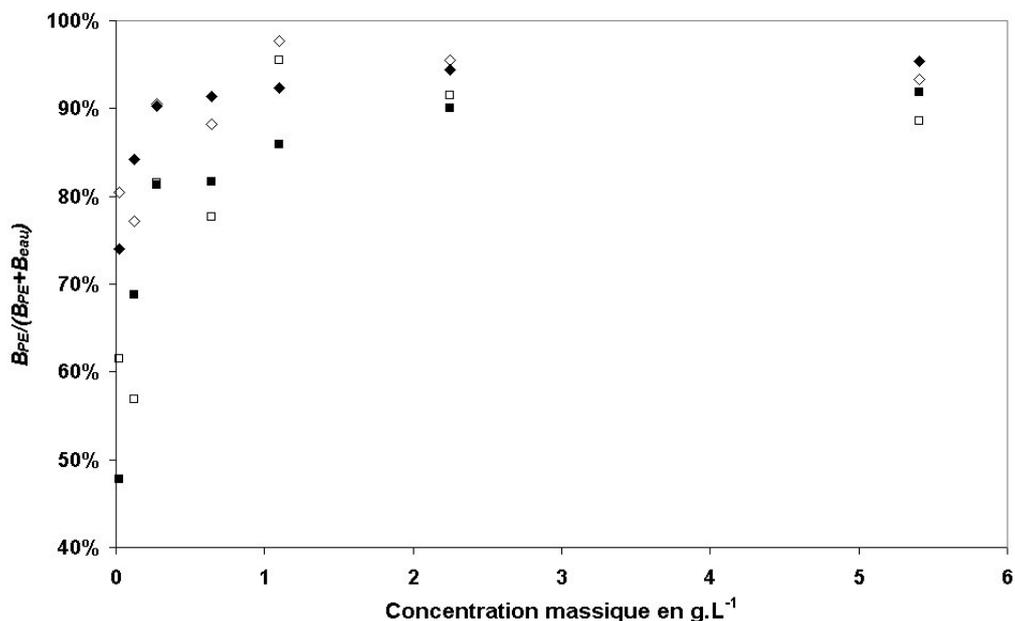


FIGURE 2.18 – Contribution des réactions avec le polyéthylène sur l'ensemble des réactions impliquant les électrons aqueux : les losanges représentent les données obtenues par régression avec l'acquisition n°1 en référence et les carrés avec l'acquisition n°2. Les motifs noirs correspondent aux acquisitions donnant les meilleurs coefficients de régression pour chaque concentration

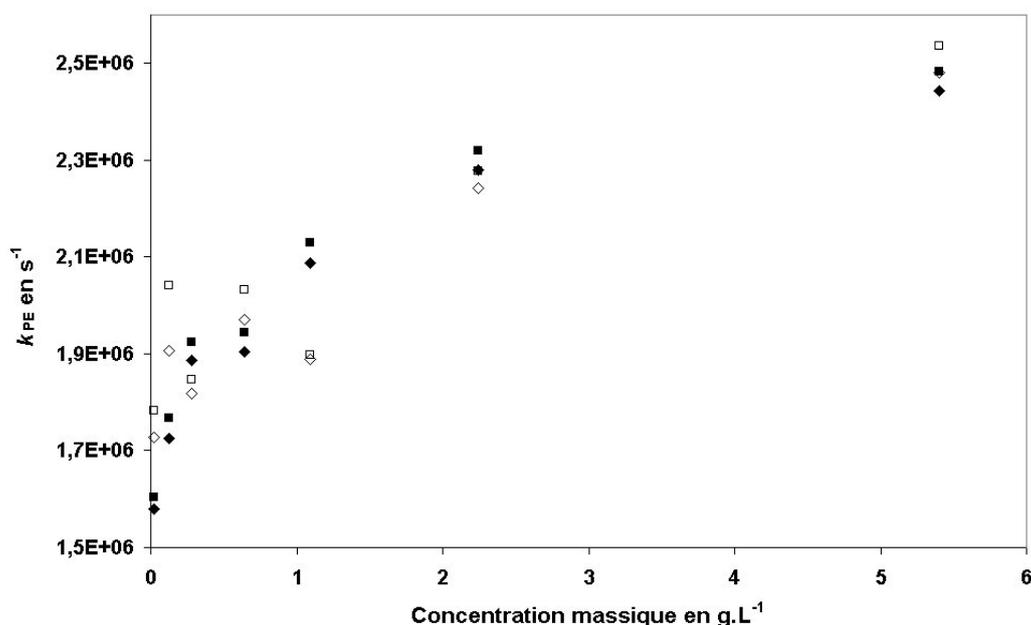


FIGURE 2.19 – Évolution de la constante de vitesse de la réaction électron aqueux / polyéthylène en fonction de la concentration massique en PE : les losanges représentent les données obtenues par régression avec l'acquisition n°1 en référence et les carrés avec l'acquisition n°2. Les motifs noirs correspondent aux acquisitions donnant les meilleurs coefficients de régression pour chaque concentration

les trouvées pour l'eau. L'évolution de cette constante n'est pas linéaire. On peut l'expliquer par le fait que la dispersion aux fortes masses n'est pas optimale. Les grains de PE forment des amas et n'offrent plus une surface de contact aussi importante. La concentration massique en solution et la surface exposée n'ayant pas de relation linéaire, une saturation s'opère aux fortes masses. Il se peut aussi que les réactions  $e_{\text{aq}}^- / \text{PE}$  ne soient pas du premier ordre. Les figures 2.18 et 2.19 montrent clairement une saturation due à la moins bonne dispersion du PE aux fortes concentrations massiques. Par contre, les phénomènes aux faibles concentrations semblent observables malgré les faibles masses mises en jeu. Il serait sans doute intéressant de répéter cette expérience en se fixant sur des ajouts inférieurs à 1 g (soit  $0,27 \text{ g.L}^{-1}$ ). En se concentrant sur cette plage de concentration massique, il est peut-être possible d'observer des comportements linéaires entre concentration en PE et constante de vitesse.

### 2.1.2.3 Discussion

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus avec le thiocyanate. Cependant, la comparaison avec ceux-ci n'est pas directe. Effectivement, les effets ne sont observables, de façon certaine, qu'à partir de 5 g ajoutés, alors que la réaction avec l'électron aqueux s'observe dès 100 mg. Cependant, il est possible de retenir un résultat représentatif dans chacune des expériences. Ce résultat est obtenu pour des mesures effectuées sur des solutions contenant des ajouts de 5 g de polyéthylène (soit  $2,23 \text{ g.L}^{-1}$ ). Lors des expériences de compétition avec le thiocyanate, nous trouvons une valeur de constante de vitesse de  $1,30.10^6 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour cette concentration massique. Dans le cas de l'étude du temps de vie de l'électron aqueux, pour l'ajout de 5 g de PE, quatre valeurs ont été obtenues à partir des régressions des acquisitions n°13 et 14 (voir tableau 2.2). Ces 4 valeurs étant proches, la moyenne semble être une valeur représentative correcte :

$$k_{e_{\text{aq}}^-/\text{PE}} = \frac{2,28.10^6}{2,23} = 1,01.10^6 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (2.15)$$

Les deux valeurs de constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur et relativement proche :  $k_{e_{\text{aq}}^-/\text{PE}} = 1,01.10^6 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $k_{\text{HO}\cdot/\text{PE}} = 1,30.10^6 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Ce résultat est différent de celui auquel on peut s'attendre lorsque l'on considère le cas de la radiolyse de solutions aqueuses d'alcane. En effet, les valeurs des constantes de vitesse pour le propane et le butane sont de l'ordre de  $10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour les réactions  $\text{HO}\cdot / \text{alcane}$  et de  $10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  pour les réactions  $e_{\text{aq}}^- / \text{alcane}$  (voir la figure 1.10). Ainsi, le rapport  $\frac{k_{\text{HO}\cdot/\text{PE}}}{k_{e_{\text{aq}}^-/\text{PE}}}$  est environ de 1 dans nos expériences et 1000 pour les alcanes de faibles poids moléculaires. Afin de comprendre cette différence, il faut appréhender les réactions possibles entre électrons aqueux et polyéthylène. Le polyéthylène n'est pas électrophile, il n'a donc pas d'affinité particulière avec les électrons en général. Cependant, les électrons

aqueux, absorbant à 720 nm, disparaissent plus rapidement en présence qu'en absence de PE. Pour un ajout de 5 g, la solution est proche de la saturation en terme de surface exposée. La quantité de polyéthylène en solution est importante et il peut être soumis à des phénomènes radiatifs directes avec création de radicaux-cations, radicaux et molécules excités. Il est important de noter ici, que les électrons piégés dans le polyéthylène ne sont pas détectés au cours de l'expérience, car ils n'absorbent pas à 720 nm. Par ailleurs, les radicaux-cations ainsi que les radicaux produits en surface peuvent réagir avec les électrons aqueux et diminuer de cette manière leur temps de vie. Les grains de polyéthylène sont peut-être de bons pièges à électrons aqueux. Ainsi, au cours du piégeage ces derniers perdent leur couronne de solvatation, n'absorbent plus à 720 nm et se retrouvent dans les défauts du polyéthylène.

## 2.2 Le rôle du radical hydroxyle dans les modifications chimiques du polyéthylène observées après l'irradiation

Le but de cette étude est de mettre en avant le rôle que peut avoir le radical hydroxyle sur la dégradation du polyéthylène. Pour cela, nous avons recours à des irradiations de films polyéthylène plongés dans des solutions aqueuses en circulation. Les échantillons, une fois irradiés, sont analysés en spectroscopie IRTF-ATR, afin d'observer les fonctions chimiques créées en surface du matériau. L'infra-rouge nous permet essentiellement de caractériser la création de fonctions oxygénées et de doubles liaisons. De façon à discriminer le rôle du radical hydroxyle des autres espèces réactives en solution, nous travaillons sous différentes conditions. Ainsi nous utilisons trois types de dégazage pour nos solutions aqueuses à partir d'eau ultra-pure :

- eau désaérée par bullage d'argon : ceci nous permet de nous affranchir de la contribution du dioxygène dissous sur la production en fonctions oxygénées.
- eau aérée : cette solution ne présente pas de traitement préalable et contient du dioxygène dissous.
- eau saturée par bullage de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ). Comme nous l'avons vu pour les irradiations de suspensions de polyéthylène, la production en radicaux hydroxyles est augmentée en présence du gaz dissous (réaction (2.1)). De plus, le bullage par  $N_2O$  a aussi pour effet d'éliminer le dioxygène dissous de l'eau.

Si l'on se rapporte aux valeurs de rendements radiolytiques données par Ferradini et Jay-Gerin [31] :  $G_{e_{aq}^-} = 2,65$  et  $G_{HO\cdot} = 2,80$ , on peut obtenir alors, grâce à cette réaction, un rendement radiolytique en radicaux hydroxyles de 5,45. Cependant, les électrons

---

aqueux réagissent également avec les autres espèces de la radiolyse de l'eau et ce, avec des constantes de vitesse plus grandes que celle avec  $N_2O$  :

$$\begin{aligned}k &= 3,0.10^{10} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ avec HO}\cdot \\k &= 2,5.10^{10} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ avec H}\cdot \\k &= 2,3.10^{10} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ avec H}_3\text{O}^+ \\2k &= 1,1.10^{10} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ avec } e_{\text{aq}}^-\end{aligned}$$

L'ensemble des électrons aqueux n'est donc pas converti en radicaux hydroxyles. Pour notre étude, nous n'utilisons pas le protoxyde d'azote afin d'obtenir des résultats quantitatifs, mais semi-quantitatifs. La connaissance exacte du nombre d'électrons aqueux subissant la réaction (2.1) n'est donc pas nécessaire. Pour la discussion de nos résultats, nous considérerons alors qu'en présence de  $N_2O$ , la quantité de  $HO\cdot$  est multiplié par un facteur d'environ 2.

Ces trois milieux aqueux nous permettent de mettre en évidence le rôle du radical hydroxyle, ainsi que celui du dioxygène, dans la production de fonctions oxygénées en surface du polyéthylène.

## 2.2.1 Les conditions de l'expérience

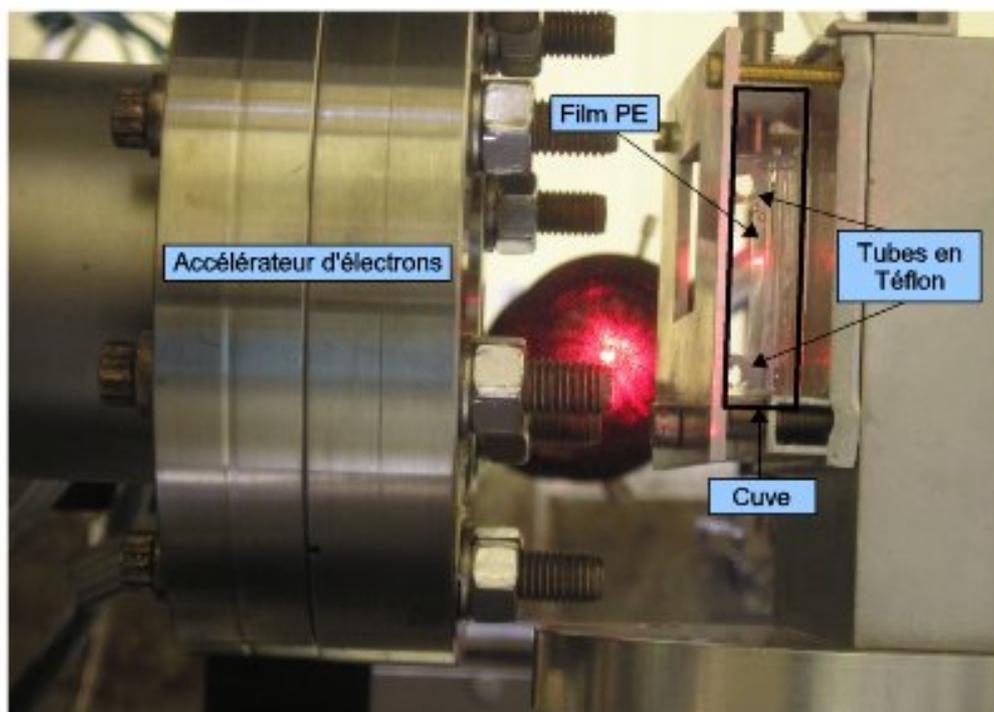
### Les films polyéthylène

Les échantillons sont composés de deux films de PE de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de surface 25 mm  $\times$  25 mm. Les caractéristiques des échantillons sont données dans le tableau 1.4. Comme ceux-ci ne contiennent pas d'additifs, ils ne subissent pas de traitement de purification supplémentaires. Les deux films sont soudés thermiquement ensemble sur leurs côtés longs. Quatre lames de microscope de 1 mm d'épais (16 mm  $\times$  35 mm de surface) sont ensuite insérées entre les deux films soudés de façon à obtenir une surface plane de polyéthylène.

### Le placement des échantillons

Chaque échantillon, ainsi préparé, est placé dans une cuve de quartz de 45 mm de haut sur 20 mm de large et 10 mm de profondeur. Deux petits tubes en Téflon placés en haut et en bas de la cuve, permettent de maintenir l'échantillon plaqué contre la surface de la cuve. La cuve est fermée par un bouchon en Téflon présentant une entrée et une sortie en acier inox, qui permettent la circulation d'eau. La cuve est placée devant l'accélérateur d'électron de façon à ce que l'échantillon soit plaqué sur la face la plus éloignée de l'accélérateur. La figure 2.20 montre le placement de l'échantillon et de la cuve au cours de l'expérience.

---



**FIGURE 2.20** – Figure représentant le placement de l'échantillon et de la cuve au cours de l'expérience

### La circulation d'eau

Dans un récipient (réserve), un litre d'eau ultra pure est saturé avec le gaz approprié. Une pompe péristaltique branchée à la sortie de ce récipient, amène le liquide dans la cuve où se trouve l'échantillon. Une seconde pompe péristaltique extrait le liquide de cette cuve et le renvoie dans la réserve d'eau pour dégazage. L'ensemble du circuit est fermé, sauf dans la réserve d'eau où le bullage provoque une surpression qui est éliminée par une fuite. La figure 2.21 représente le circuit de la circulation d'eau.

### L'irradiation

L'irradiation est réalisée à l'aide d'un accélérateur d'électrons. L'énergie des électrons est de 10 MeV. Ils sont émis par pulse de 10 ns de telle façon qu'environ 50 nC sont délivrés par pulse. Une dose d'environ 15 Gy est déposée au cours de chaque pulse. Les échantillons sont irradiés par accumulation de 25000 pulses. La fréquence utilisée est de 30 Hz. L'accumulation de 25000 pulses engendre une dose voisine de 400 kGy dans les échantillons. Le but de cette expérience étant de comparer les modifications induites en surface des échantillons dans les trois milieux, la connaissance exacte de la dose déposée dans le polyéthylène n'est pas nécessaire. Les conditions opératoires étant les mêmes pour chaque échantillon, les comparaisons sont donc possibles.

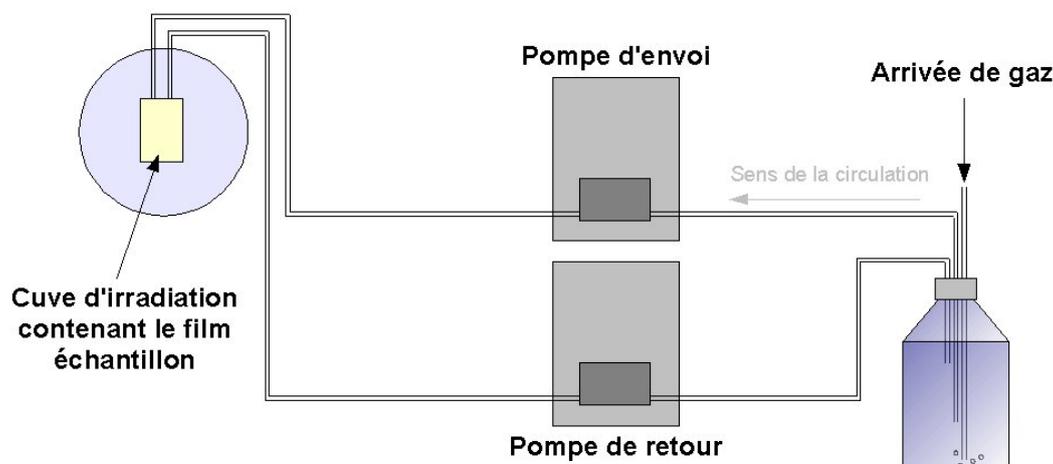


FIGURE 2.21 – Figure représentant le circuit de circulation d'eau au cours de l'expérience

### 2.2.2 L'analyse des échantillons

Les échantillons sont analysés avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Avatar 360 Nicolet. Cet appareil est équipé d'un système ATR mono-réflexion muni d'un cristal de germanium. Grâce au dispositif ATR, l'échantillon n'est sondé qu'en surface. La profondeur de pénétration, qui dépend de la longueur d'onde, est donnée par la relation (2.16) :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \times n_{\text{Ge}} \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_{\text{PE}}}{n_{\text{Ge}}}\right)^2}} \quad (2.16)$$

où  $d_p$  est la profondeur sondée en m,  $\lambda$  la longueur d'onde en m du rayon infrarouge,  $n_{\text{Ge}} = 4,00$  et  $n_{\text{PE}} = 1,51$  les indices de réfraction du germanium et du polyéthylène respectivement et  $\theta$  l'angle d'incidence entre le rayon infrarouge et le film de PE ( $\theta = 45^\circ$  avec le dispositif ATR mono-réflexion).

Les analyses infrarouges avec un tel dispositif permettent d'explorer la gamme spectrale de  $4000$  à  $675 \text{ cm}^{-1}$  soit une longueur d'onde variant de  $2500$  à  $14815 \text{ nm}$ . La profondeur sondée est donc de  $166 \text{ nm}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et de  $986 \text{ nm}$  à  $675 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres infrarouge sont accumulés sur 100 scans avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Une correction est appliquée afin de prendre en compte la profondeur sondée en fonction de la longueur d'onde. Cette correction utilise la relation (2.16). Chaque échantillon est analysé en trois points (haut, milieu et bas), dont on fait la moyenne.

### Le spectre infrarouge du polyéthylène vierge

Le spectre infrarouge du polyéthylène vierge est donné en figure 2.22. Ce spectre est relativement simple, car il comporte peu de bandes d'absorption.

- 2918  $\text{cm}^{-1}$  : élongation asymétrique des liaisons C–H des groupements méthylènes.
- 2848  $\text{cm}^{-1}$  : élongation symétrique des liaisons C–H des groupements méthylènes.
- 1471  $\text{cm}^{-1}$  : déformation des liaisons C–H des groupements méthylènes dans la phase cristalline.
- 1464  $\text{cm}^{-1}$  : déformation des liaisons C–H des groupements méthylènes dans la phase amorphe.
- 1377  $\text{cm}^{-1}$  : déformation des liaisons C–H des groupements méthyles de bouts de chaîne.
- 729  $\text{cm}^{-1}$  : balancement dans le plan des liaisons C–H des  $(\text{CH}_2)_n$  ( $n > 4$ ) dans la phase cristalline.
- 719  $\text{cm}^{-1}$  : balancement dans le plan des liaisons C–H des  $(\text{CH}_2)_n$  ( $n > 4$ ) dans la phase amorphe.

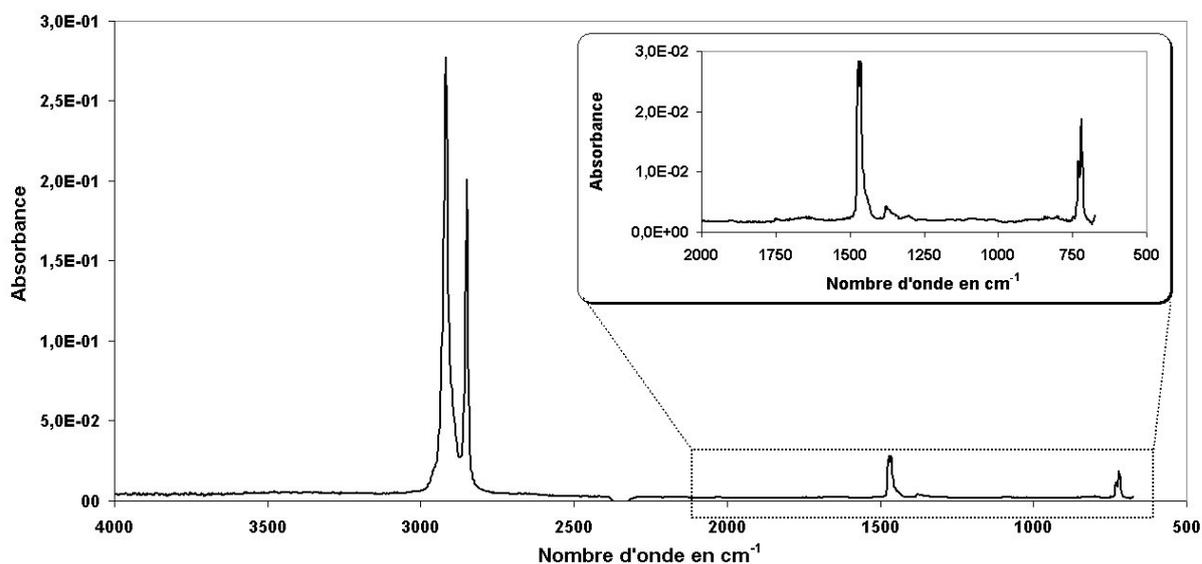


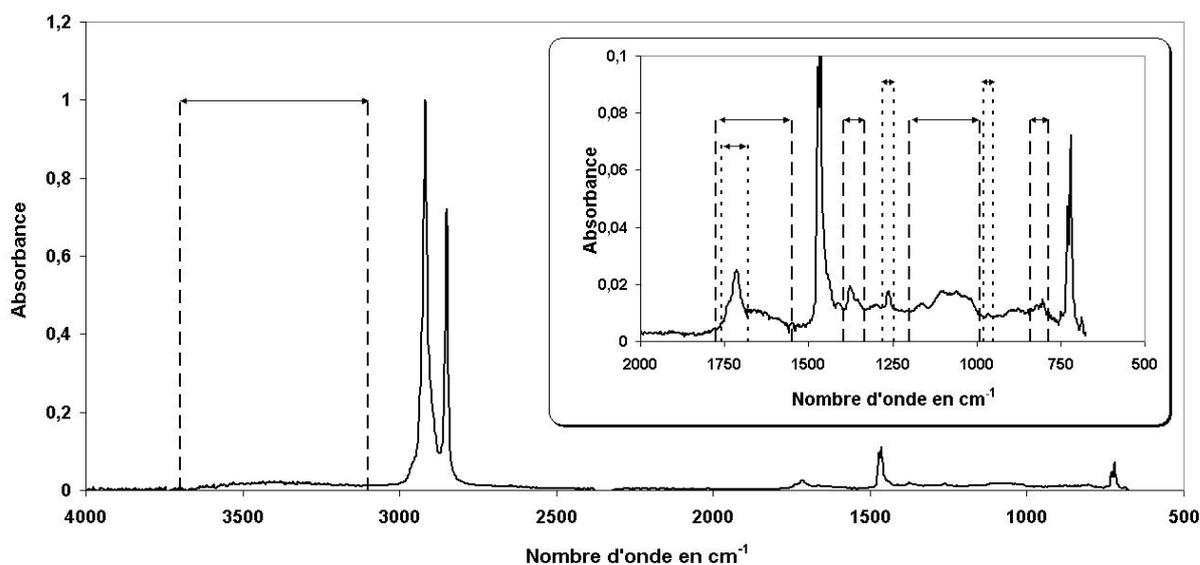
FIGURE 2.22 – Spectre infrarouge du polyéthylène en ATR

L'exploitation des résultats consiste majoritairement à observer les nouvelles absorptions créées à la suite de l'irradiation, mais aussi à regarder l'évolution de la bande caractéristique des groupements  $-\text{CH}_3$  à  $1377 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse est effectuée par intégration des aires des bandes étudiées. Afin de réaliser des mesures quantitatives comparatives entre

les différents échantillons, chaque intégration est normalisée à celle comprise entre 1490 et 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Cette zone correspond à la déformation des liaisons C–H des groupements méthylènes. Cette zone est usuellement prise comme référence interne [83, 84].

### 2.2.3 Résultats

Dans l'ensemble, les spectres infra-rouge de tous les échantillons présentent les mêmes nouvelles bandes caractéristiques de fonctions oxygénées et de doubles liaisons. Cependant, les intensités relatives de ces bandes dépendent du milieu d'irradiation. La figure 2.23 présente un spectre infra-rouge type d'un film de polyéthylène irradié au contact d'eau. Les correspondances entre les zones délimitées sur le spectre et les fonctions qu'elles caractérisent sont données dans le tableau 2.3.



**FIGURE 2.23** – Spectre infra-rouge du polyéthylène irradié en présence d'eau et de dioxygène dissous. Les différentes zones délimitées correspondent aux bandes étudiées. Une description de ces zones est donnée dans le tableau 2.3

Nous allons détailler les fonctions créées suite à la radiolyse en présence d'eau en deux parties : les fonctions non oxygénées et les fonctions oxygénées.

#### 2.2.3.1 Les fonctions non oxygénées

Les fonctions non oxygénées créées au cours de la radiolyse et identifiables par infra-rouge, sont les doubles liaisons et les groupements méthyles de bout de chaînes. La création de pontages interchaînes n'est pas observable par analyse IR. D'autres techniques, comme

Zone d'intégration	Description
3700–3100 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons O–H des alcools et acides
1760–1680 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C=O des cétones, aldéhydes, esters et alcools
1775–1550 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C=C
1395–1335 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C–H des groupements $\text{CH}_3$
1280–1245 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C–O des fonctions esters et acides
1200–990 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C–O des fonctions alcools, esters et éthers
980–950 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C–H des groupements <i>trans</i> -vinylène
840–785 $\text{cm}^{-1}$	vibration des liaisons C–H de groupements $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$

TABLE 2.3 – Zones d'intégration des absorbances relatives aux fonctions étudiées

le gonflement ou la chromatographie par perméation de gel, permettent d'évaluer cette modification structurale.

Les doubles liaisons donnent lieu à plusieurs types d'absorption dans le domaine infra-rouge : entre 1800 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations C=C et entre 1000 et 800  $\text{cm}^{-1}$  pour les vibrations entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone impliqués dans des doubles liaisons. En fonction du type de doubles liaisons (vinyles, vinylènes, vinyli-

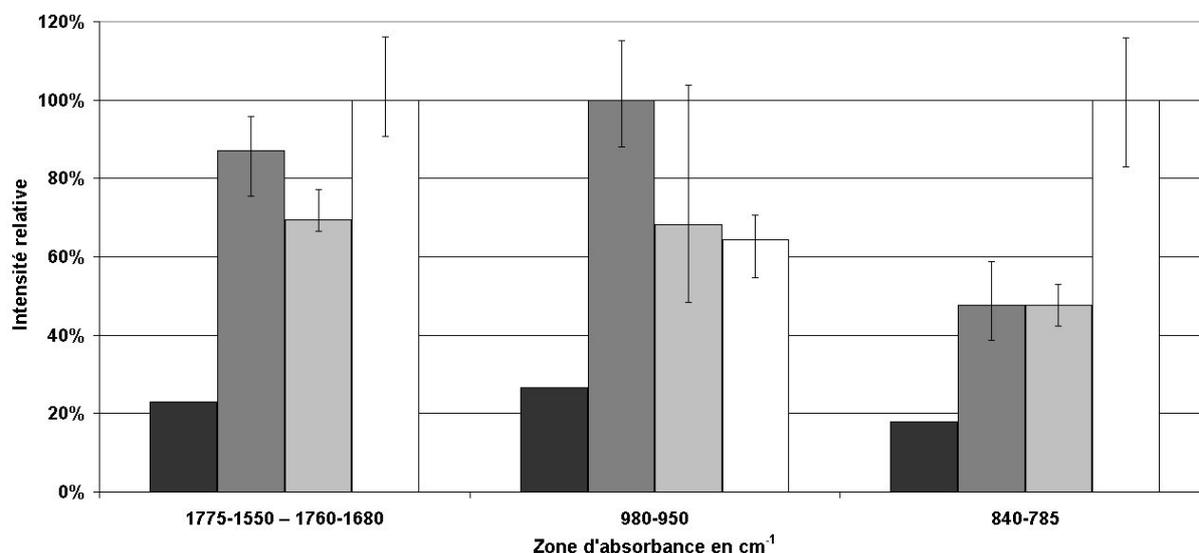


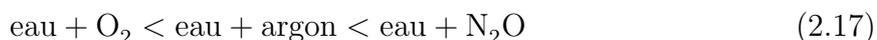
FIGURE 2.24 – Intégrations relatives des absorptions dues aux doubles liaisons. Les valeurs données sont les moyennes effectuées sur trois points pour chaque échantillon de polyéthylène. Sont représentés du plus sombre au plus clair : l'échantillon vierge, celui irradié en présence d'eau + argon, celui irradié en présence d'eau +  $\text{O}_2$  et celui irradié en présence de  $\text{N}_2\text{O}$ . Les barres d'erreur représentent les valeurs maximales et minimales mesurées. L'absorption entre 1760 et 1680  $\text{cm}^{-1}$  due aux fonctions carbonyles est retranchée à celle entre 1775 et 1550  $\text{cm}^{-1}$  relative aux doubles liaisons

dènes...), le nombre d'onde de l'absorption varie dans cette dernière zone. Trois zones relatives aux doubles liaisons sont étudiées en particulier : 1775–1550  $\text{cm}^{-1}$ , 980–950  $\text{cm}^{-1}$  et 840–785  $\text{cm}^{-1}$ . Les résultats comparatifs pour les trois milieux de radiolyse sont présentés sur la figure 2.24. Les valeurs données dans ce graphique sont les moyennes effectuées sur trois points pour chaque échantillon. Les barres d'erreur sont les valeurs maximales et minimales mesurées. Il est important de noter que certaines de ces barres d'erreur sont assez importantes, du fait de l'incertitude de la technique. L'exploitation de ces résultats doit donc être faite avec une incertitude relative de l'ordre de 10%.

Pour chacune des zones étudiées, les intégrations des aires des bandes sont effectuées sur des échantillons vierges, afin de les considérer comme références. Les aires dessinées par ces bandes sont très faibles, voire inexistantes et peuvent donc être considérées comme le zéro de référence.

### Vibration d'élongation des liaisons C=C

Pour chaque milieu étudié, les résultats montrent clairement une production de doubles liaisons, plus ou moins importante. Dans le cas de la zone 1775–1550  $\text{cm}^{-1}$ , les résultats renseignent sur la totalité des fonctions C=C présentes (vinyles, vinylènes...) La production se classe dans l'ordre croissant de la manière suivante :



La création de doubles liaisons résulte de la recombinaison de deux radicaux alkyles portés par des carbones voisins d'une même chaîne polyéthylène. La création des radicaux alkyles provient directement de l'irradiation et des réactions  $\text{HO}\cdot / \text{PE}$  et  $\text{H}\cdot / \text{PE}$  par arrachement d'atome d'hydrogène. Quel que soit le milieu d'exposition, l'irradiation étant identique, la production en radicaux alkyles relative à l'irradiation elle-même est donc similaire. Par contre, la présence en solution de certaines espèces en quantité plus ou moins importante, agit directement sur la production de doubles liaisons. Ainsi, la quantité de fonctions C=C présentes en solution eau +  $\text{N}_2\text{O}$  est plus importante que celle en solution eau + argon. En effet, la production de radicaux hydroxyles étant plus importante en présence de  $\text{N}_2\text{O}$  qu'en présence d'argon, la quantité de doubles liaisons l'est également. Par contre, en présence de dioxygène dans l'eau, les réactions  $\text{O}_2 / \text{radicaux alkyles}$  entrent en compétition avec les réactions alkyles / alkyles. La production en liaisons C=C est alors moindre.

### Vibration de déformation des liaisons C–H d'atomes de carbone impliqués dans des doubles liaisons

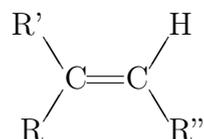
L'étude de la zone au-dessous de 1000  $\text{cm}^{-1}$  renseigne sur le type de doubles liaisons présentes. Ainsi, l'absorption entre 980 et 950  $\text{cm}^{-1}$  est due à la présence de fonctions

---

*trans*-vinylènes, comme il y est souvent fait référence dans la bibliographie sur l'irradiation du PE dans le vide et dans l'air [85–87]. Les absorptions à  $910\text{ cm}^{-1}$  et  $885\text{ cm}^{-1}$ , due à la présence de fonctions vinyloxy et *trans-trans*-vinylènes respectivement, sont aussi généralement évoquées dans la radiolyse du polyéthylène, cependant elles n'apparaissent pas assez nettement sur les spectres pour pouvoir être évaluées. Par contre, une absorption entre  $840$  et  $785\text{ cm}^{-1}$  est clairement présente. Cette absorption n'est pas habituellement rapportée dans la radiolyse du PE, nous tentons ici d'en donner une explication.

### L'absorption entre $840$ et $785\text{ cm}^{-1}$

Cette absorption peut être attribuée à la vibration de la liaison C–H en  $\alpha$  d'une double liaison du type :



Ce type de fonction peut être envisagé si l'on considère que les radicaux de carbones tertiaires sont plus stables que ceux portés par des carbones secondaires. On peut alors expliquer le processus de formation de ces fonctions de la manière suivante :

1. Création d'un radical alkyle
2. Migration du radical vers un carbone tertiaire plus stable
3. Création d'un nouveau radical alkyle en  $\alpha$  du radical tertiaire
4. Formation d'une double liaison entre les deux radicaux

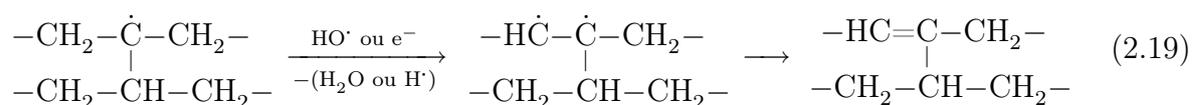
Les absorptions mesurées pour les trois milieux entre  $840$  et  $785\text{ cm}^{-1}$  suivent l'évolution suivante :

$$\text{eau} + \text{argon} \approx \text{eau} + \text{O}_2 < \text{eau} + \text{N}_2\text{O} \quad (2.18)$$

La quantité de ce type de doubles liaisons est environ doublée dans le cas du système  $\text{eau} + \text{N}_2\text{O}$  par rapport aux deux autres milieux. Ceci peut trouver son explication, selon notre processus réactionnel, dans une présence en carbones tertiaires doublée dans le cas d'une solution saturée en  $\text{N}_2\text{O}$ . Le polyéthylène utilisé dans la fabrication des films est composé de longues chaînes qui présentent peu de ramifications. Le nombre

---

de carbones tertiaires est donc relativement peu important. Par contre, la rencontre de deux radicaux alkyles voisins, portés par des chaînes polymères différentes, conduit à la formation de réticulations et donc de carbones tertiaires. Ainsi, une présence doublée en radicaux hydroxyles produira deux fois plus de réticulations dues aux réactions HO· / PE. Cela explique donc une présence plus importante de ce type de doubles liaisons dans les systèmes eau + N<sub>2</sub>O, comparativement aux solutions eau + argon et eau + O<sub>2</sub> :



La comparaison des absorptions des solutions aérée et saturée en argon montre une production équivalente en fonction RR'C=CHR". Ce résultat souligne bien l'importance du radical hydroxyle dans la formation de ce type de fonction. De plus, la réaction avec O<sub>2</sub> / radical alkyle ne semble pas entrer en compétition avec celle de formation de RR'C=CHR", preuve que cette dernière est rapide. Toutefois, si la vibration observée correspond effectivement à ce type de double liaison, le mécanisme menant à leur formation reste à étudier plus précisément.

### L'absorption due aux fonctions *trans*-vinylènes

L'absorption relevée entre 980 et 950 cm<sup>-1</sup>, évolue de la manière suivante en fonction des milieux d'exposition :

$$\text{eau} + \text{N}_2\text{O} \approx \text{eau} + \text{O}_2 < \text{eau} + \text{argon} \quad (2.20)$$

Le premier constat que l'on peut faire de ces résultats, est que la présence de N<sub>2</sub>O ne favorise pas la création de doubles liaisons *trans*-vinylènes, contrairement à ce qui a été observé précédemment pour l'autre type de double liaison. Bien que la production totale en doubles liaisons soit la plus importante en présence de N<sub>2</sub>O, c'est avec l'argon que les fonctions *trans*-vinylènes sont produites en nombre plus conséquent. Ceci peut s'expliquer par une plus grande facilité d'obtention de radicaux alkyles tertiaires dans les solutions saturées avec N<sub>2</sub>O, menant ainsi à la formation privilégiée de fonctions RR'C=CHR" au détriment de fonctions *trans*-vinylènes. Dans le cas de la solution aérée, bien que l'incertitude soit très importante, on peut retenir la compétition avec la réaction O<sub>2</sub> / radical alkyle comme vecteur d'une production moindre en fonctions *trans*-vinylènes.

Le résultat le plus important que nous mettons en évidence par l'étude de la création de doubles liaisons, est le rôle primordial du radical hydroxyle dans la formation de

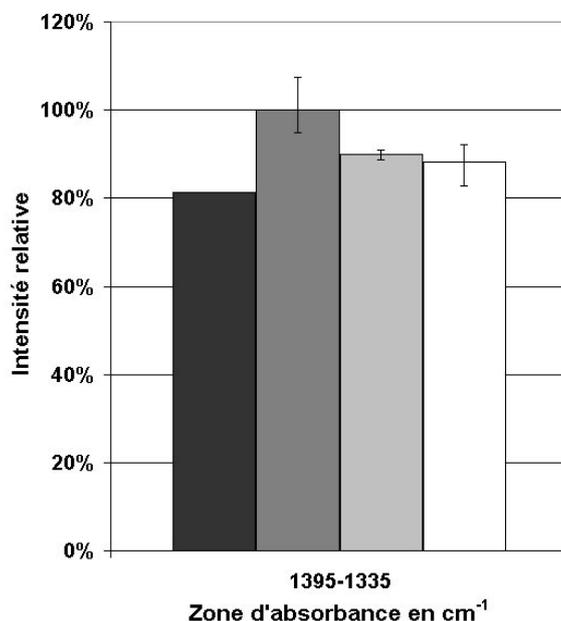
---

telles fonctions. Le fait qu'une augmentation de la concentration en HO $\cdot$  renforce la production de doubles liaisons confirme encore une fois la réaction d'arrachement d'atomes d'hydrogène aux chaînes de polyéthylène.

### Vibration de déformation des liaisons C–H des groupements méthyles

Nous nous intéressons à la quantité de groupements méthyles présents dans le polyéthylène. Ces groupements sont situés en bouts de chaînes et de ramifications. Comme le polyéthylène qui compose les films est peu ramifié, l'étude de la quantité de groupements –CH $_3$  produits renseigne sur les scissions de chaînes engendrées par l'irradiation. Les résultats des intégrations des aires des bandes sont donnés dans la figure 2.25.

Les intégrations mesurées pour les trois milieux sont très proches de celle de l'échantillon vierge. La concentration en fonctions méthyles n'évolue donc pas beaucoup suite à l'irradiation dans les solutions aqueuses étudiées. De plus, il n'y a pas de différence nette entre les trois milieux dans la production de fonctions méthyles. La création de groupements méthyles provenant des scissions de chaînes dues à l'irradiation directe, cette première observation est cohérente. Cependant, il est possible de commenter les disparités observées et plus particulièrement, la production plus importante dans l'eau + argon par rapport aux deux autres milieux.



**FIGURE 2.25** – Intégrations relatives de l'absorption due aux liaisons C–H des groupements méthyles de bouts de chaînes. Les valeurs données sont les moyennes effectuées sur trois points pour chaque échantillon de polyéthylène. Sont représentés du plus sombre au plus clair : l'échantillon vierge, celui irradié en présence d'eau + argon, celui irradié en présence d'eau + O $_2$  et celui irradié en présence de N $_2$ O. Les barres d'erreur représentent les valeurs maximales et minimales mesurées

Comme nous venons de le dire, les groupements méthyles proviennent de la rupture de chaînes polyéthylènes. Ces ruptures aboutissent à la formation de radicaux  $-H_2C\cdot$  qui se stabilisent ensuite par arrachement d'atomes d'hydrogène. Si une autre réaction se produit avant l'arrachement d'hydrogène, elle peut empêcher la formation du groupement méthyle. Ainsi, en présence de dioxygène, on peut envisager une réaction  $O_2 / -H_2C\cdot$ . Lorsque  $N_2O$  sature l'eau, la production de radicaux est plus importante. Ainsi une réaction radical alkyle /  $-H_2C\cdot$  est plus probable en présence de  $N_2O$  qu'en présence d'argon et ceci inhibe la production en groupements méthyles. Malgré ceci, la conclusion principale à l'étude de la présence de groupements méthyles de bouts de chaînes, est la faible production de ce type de fonctions quel que soit le milieu d'exposition, ce qui pourra être renforcé par l'étude des fonctions oxygénées.

### 2.2.3.2 Les fonctions oxygénées

On observe trois zones en nombre d'onde pour l'étude de la création de fonctions oxygénées. Les résultats des intégrations des aires des bandes d'absorption données dans les figures 2.27, 2.28 et 2.30 ont été calculés de la manière suivante :

- au-dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$  : les liaisons O-H, intégration entre  $3700$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$
- entre  $1600$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  : les liaisons C=O, intégration entre  $1280$  et  $1245\text{ cm}^{-1}$
- entre  $1300$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  : les liaisons C-O, intégration entre  $1200$  et  $990\text{ cm}^{-1}$

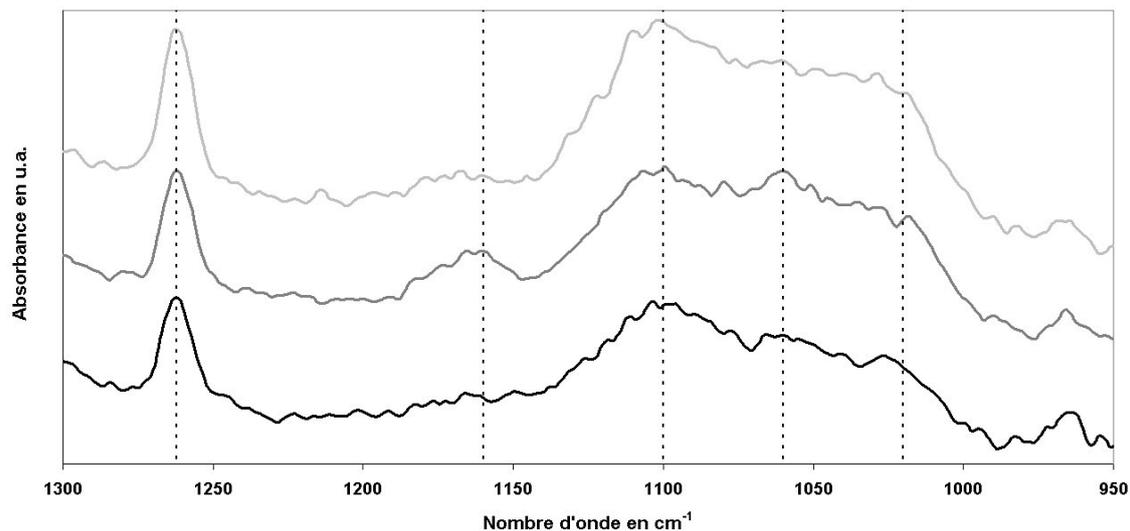
Au-dessous de  $1300\text{ cm}^{-1}$  deux zones différentes sont à prendre en compte : une bande nette à  $1262\text{ cm}^{-1}$  et un massif entre  $1200$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Nous traitons ces résultats en fonction du type de liaison impliquée dans la vibration.

#### Les absorptions entre $1300$ et $1000\text{ cm}^{-1}$

Les absorption entre  $1300$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations de liaisons C-O. Ces liaisons sont présentes dans les fonctions alcools, éthers, acides, esters et peroxydes. D'après les tables d'absorption infra-rouge, la vibration à  $1260\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux acides et esters et celles entre  $1200$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  aux fonctions alcools, éthers et esters. Pour ce qui est des fonctions hydroxydes et peroxydes, les tables n'en font pas mention. Dans la littérature, les auteurs s'intéressent plus généralement aux vibrations des C=O et rarement à celles des C-O. Quelques travaux s'intéressent tout de même à ces vibrations. Ainsi, Żenkiewicz *et al.* [87] relèvent des absorptions à  $1177$ ,  $1131$ ,  $1080$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  et les attribuent globalement aux vibrations de liaisons C-O de fonctions hydroxydes, éthers et esters. Costa *et al.* [85] étudient une vibration à  $1169\text{ cm}^{-1}$  et l'imputent aux liaisons C-O d'esters. Dadbin [88] étudie la création de fonctions acides carboxyliques dans le polyéthylène et voit la formation d'une forte bande à  $1048\text{ cm}^{-1}$ .

---

Le massif situé entre 1200 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  fait apparaître deux ou quatre maxima selon les milieux à 1160, 1100, 1060 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Les maxima à 1160 et 1060  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent nettement dans le cas de l'eau +  $\text{O}_2$ , alors qu'ils ne sont pas clairement identifiables dans l'eau saturée par l'argon ou le protoxyde d'azote (figure 2.26).

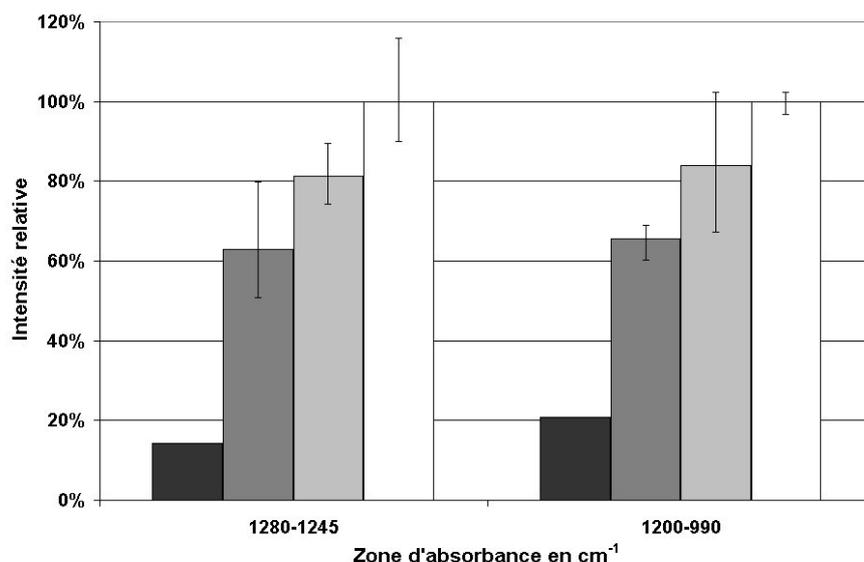


**FIGURE 2.26** – Spectres infra-rouges des échantillons de polyéthylène irradiés au contact des trois milieux dans la zone de vibration des liaisons C–O : eau + argon (noir), eau +  $\text{O}_2$  (gris foncé) et eau +  $\text{N}_2\text{O}$  (gris clair). Les spectres sont décalés sur l'axe des ordonnées pour une meilleure lecture, mais l'échelle demeure la même. Les lignes pointillées montrent les maxima d'absorption à 1262, 1160, 1100, 1060 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ .

Du point de vue qualitatif, ce recouvrement d'absorption ne nous permet pas de déterminer de façon précise le type de liaisons impliquées dans les vibrations. Cependant, d'après les travaux de Costa *et al.* et Dabbin que nous venons de citer, on peut attribuer les maxima de 1160 et 1060  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations des liaisons C–O de fonctions esters et acides carboxyliques respectivement. Comme ces deux maxima sont présents de manière plus distincte dans les spectres des échantillons irradiés en solution d'eau +  $\text{O}_2$ , il est possible de conclure que le dioxygène est un intermédiaire favorisant la création de fonctions esters et acides. La présence de telles fonctions n'est cependant pas à exclure dans les échantillons irradiés dans l'eau + argon et l'eau + protoxyde d'azote. Les autres maxima correspondent vraisemblablement aux vibrations dues aux fonctions alcools, éthers, hydroperoxydes et peroxydes. La bande à 1262  $\text{cm}^{-1}$ , bien que nettement observable dans nos expériences, n'est pas communément reportée dans la littérature comme un produit de radiolyse du polyéthylène. D'après les tables infra-rouge, une vibration dans cette zone peut être imputée à la présence de fonctions esters ou acides. Vu les observations et les conclusions faites sur la présence de dioxygène sur la production de fonctions esters et acides et vu l'intensité de cette bande dans les trois milieux, il semble assez difficile de l'attribuer à ce type de fonctions. La nature de cette bande reste donc à l'étude à l'heure actuelle.

Du point de vue quantitatif, les résultats des intégrations de la bande à  $1262\text{ cm}^{-1}$  et du massif entre  $1200$  et  $990\text{ cm}^{-1}$  donnent sensiblement la même chose (figure 2.27). Les quantités relatives adoptent l'évolution suivante :

$$\text{eau + argon} < \text{eau} + \text{O}_2 < \text{eau} + \text{N}_2\text{O} \quad (2.21)$$



**FIGURE 2.27** – Intégrations relatives des absorptions dues aux liaisons C–O. Les valeurs données sont les moyennes effectuées sur trois points pour chaque échantillon de polyéthylène. Sont représentés du plus sombre au plus clair : l'échantillon vierge, celui irradié en présence d'eau + argon, celui irradié en présence d'eau + O<sub>2</sub> et celui irradié en présence de N<sub>2</sub>O. Les barres d'erreur représentent les valeurs maximales et minimales mesurées

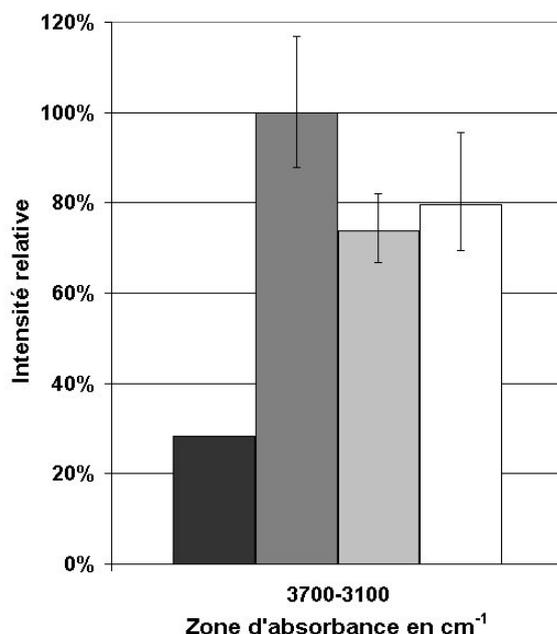
La comparaison des milieux saturés en argon et en protoxyde d'azote montre une plus forte concentration en liaisons C–O avec N<sub>2</sub>O, tout type de fonctions confondu. Cette observation montre clairement que le radical hydroxyle est impliqué, d'une manière ou d'une autre, dans la création de telles fonctions. L'action principale du radical hydroxyle sur la création de ces fonctions est probablement la réaction d'arrachement d'hydrogène menant à la formation de radicaux alkyles en surface des films PE. La réaction de ces radicaux avec l'eau, le dioxygène résiduel et les produits de radiolyse de l'eau mène ensuite à la formation de fonctions oxygénées. La présence de dioxygène en solution mène aussi à la création de liaisons C–O en nombre plus important qu'en présence d'argon mais moins important qu'avec N<sub>2</sub>O. Le dioxygène étant un oxydant fort, il réagit facilement avec les radicaux alkyles de surface, ce qui est d'autant plus observable lorsqu'il est en quantité importante en solution, comme c'est le cas ici. Les solutions saturées en N<sub>2</sub>O présentent aussi du dioxygène en solution : O<sub>2</sub> résiduel provenant du dégazage qui n'est pas optimal, O<sub>2</sub> dissous dans les films PE et O<sub>2</sub> produit par la radiolyse. Cependant, cette quantité est moindre que celles de solutions aérées. Malgré cela, c'est en présence de protoxyde

d'azote que la production de liaisons C–O est la plus importante, par forte accentuation de l'amorçage radicalaire du mécanisme.

### L'absorption entre 3700 et 3100 $\text{cm}^{-1}$

L'absorption large entre 3700 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  est généralement attribuée aux liaisons O–H des fonctions alcools. Les fonctions acides et hydroperoxydes, présentent elles aussi de telles liaisons qui vibrent dans cette région. Les résultats présentés dans la figure 2.28 montrent des intégrations qui vont dans le sens suivant :

$$\text{eau} + \text{O}_2 \approx \text{eau} + \text{N}_2\text{O} < \text{eau} + \text{argon} \quad (2.22)$$



**FIGURE 2.28** – Intégrations relatives de l'absorption due aux liaisons O–H. Les valeurs données sont les moyennes effectuées sur trois points pour chaque échantillon de polyéthylène. Sont représentés du plus sombre au plus clair : l'échantillon vierge, celui irradié en présence d'eau + argon, celui irradié en présence d'eau + O<sub>2</sub> et celui irradié en présence de N<sub>2</sub>O. Les barres d'erreur représentent les valeurs maximales et minimales mesurées

Les résultats des solutions aérée et saturée en N<sub>2</sub>O présentent une petite différence qu'il est difficile de considérer compte tenu de l'incertitude attribuée à chacun d'entre eux. En conséquence, on considère les intégrations comme similaires. Par contre, le milieu saturé par l'argon présente une valeur d'intégration plus importante, ce qui montre une quantité en liaisons O–H plus importante. Ce résultat peut être expliqué par la faible diversité de type de réaction qu'offre une telle solution à la stabilisation des radicaux alkyles. En effet, ceux-ci ont trois voies de stabilisation possible :

1. rencontrer un autre radical alkyle et donner une double liaison ou une réticulation
2. réagir avec du dioxygène résiduel ou un produit de radiolyse de l'eau et donner une fonction oxygénée
3. réagir avec une molécule d'eau et donner une fonction alcool par la réaction (2.23)



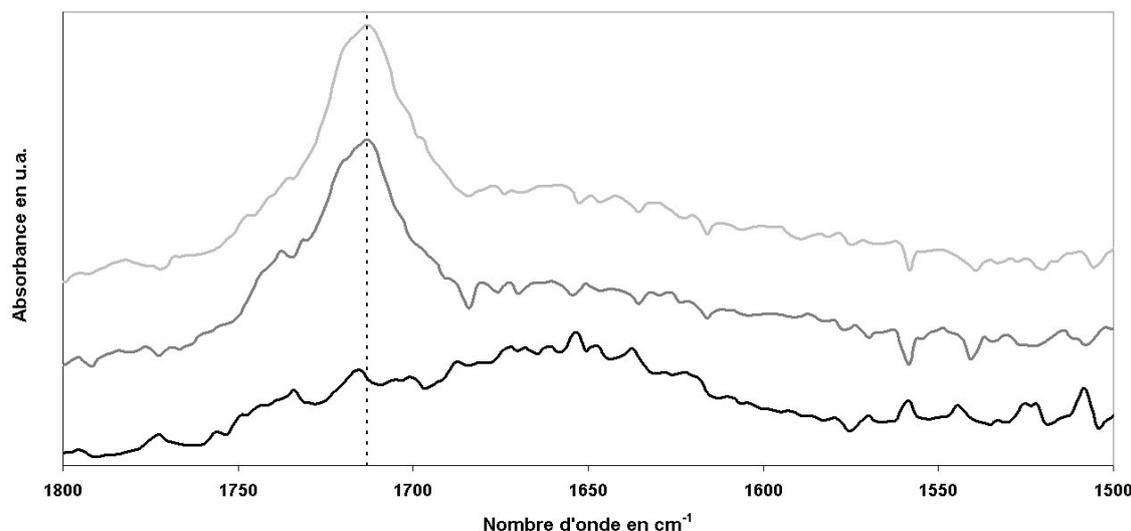
Dans le cas de la solution saturée en argon, la troisième voie de réaction est privilégiée pour la création de fonctions alcools, car le dioxygène et les produits de radiolyse sont en quantité peu importante. La création de fonctions alcools est donc plus importante dans le cas de la solution eau + argon comparativement aux solutions eau + N<sub>2</sub>O et eau + O<sub>2</sub>, où d'autres réactions entrent en compétition. Dans le cas de la solution saturée en protoxyde d'azote, les compétitions se font avec les réactions de réticulation, de création de doubles liaisons et celles avec les produits de radiolyse, plus nombreux en solution du fait de la présence plus importante du radical hydroxyle. Pour la solution aérée, la compétition s'opère majoritairement avec le dioxygène dissous. Pour ce dernier milieu, des fonctions acides et hydroperoxydes sont aussi créées, mais la diversité des réactions possibles avec les radicaux alkyles ne permet pas de former ces fonctions en nombre suffisant pour obtenir une absorbance supérieure à celle de la solution saturée en argon entre 3700–3100 cm<sup>-1</sup>.

### Les absorptions entre 1760 et 1680 cm<sup>-1</sup>

L'absorption entre 1800 et 1700 cm<sup>-1</sup> est due aux liaisons C=O des fonctions cétones, aldéhydes, acides, esters, lactones et anhydrides. Les cétones, acides et esters sont habituellement rapportés comme étant des produits de radiolyse du polyéthylène, les autres étant plus marginales. Le nombre d'onde de l'absorption varie en fonction du type de fonction impliquée dans la vibration. Ainsi, le maximum d'absorption pour les milieux aéré et saturé en protoxyde d'azote est situé à 1713 cm<sup>-1</sup> (figure 2.29). Ce maximum correspond à la vibration des C=O des fonctions cétones et acides. La vibration des fonctions esters se trouve vers 1740 cm<sup>-1</sup>. Un épaulement est visible à ce nombre d'onde dans le cas de la solution aérée. Nous avons déjà conclu à la présence d'esters dans ce milieu, ce résultat mène aux mêmes conclusions.

La figure 2.30 montre les résultats des intégrations des aires des bandes d'absorption entre 1760 et 1680 cm<sup>-1</sup>. Ceux relatifs aux échantillons irradiés en présence d'eau saturée par de l'argon, ne montrent pas de différences avec l'échantillon vierge. Par contre, une forte production de liaisons carbonyles est mesurée en présence de dioxygène. De ces deux résultats, on pourrait dire que le dioxygène est nécessaire dans la production de fonctions possédant des liaisons C=O. Cependant, les résultats de l'échantillon irradié en présence de N<sub>2</sub>O montrent une absorption similaire, en quantité, à celle observée dans le

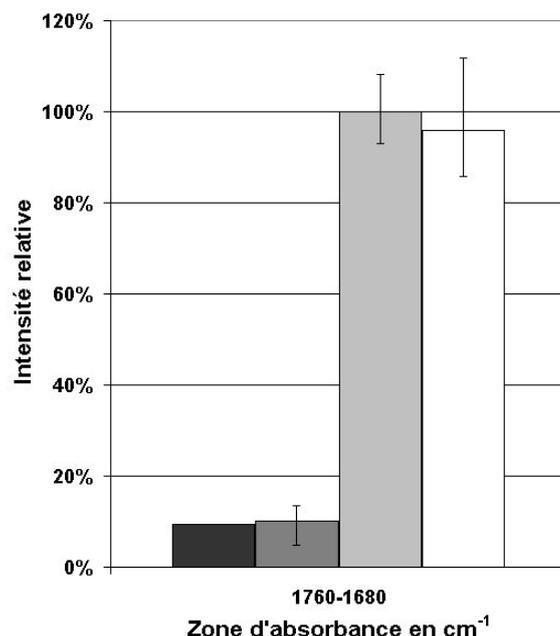
---



**FIGURE 2.29** – Spectres infra-rouges des échantillons de polyéthylène irradiés au contact des trois milieux dans la zone de vibration des liaisons C=O : eau + argon (noir), eau + O<sub>2</sub> (gris foncé) et eau + N<sub>2</sub>O (gris clair). Les spectres sont décalés sur l'axe des ordonnées pour une meilleure lecture, mais l'échelle demeure la même. La ligne pointillée montre le maximum d'absorption à 1713 cm<sup>-1</sup>

cas de la solution aérée. Ainsi, des liaisons carbonyles sont formées en nombre dans le milieu eau + N<sub>2</sub>O, alors qu'elles sont pratiquement inexistantes en présence d'argon. Les observations que nous pouvons faire sur les différences et similitudes des deux milieux sont les suivantes :

- les conditions opératoires étant les mêmes, la concentration en dioxygène résiduel est semblable. Elle doit d'ailleurs être très faible car l'échantillon irradié en présence d'argon ne présente pas ou très peu de liaisons carbonyles
- la différence principale entre les deux milieux est la production environ double de radicaux hydroxyles en présence de protoxyde d'azote par rapport à l'argon. Ceci entraîne donc une production double de radicaux alkyles en surface des films PE
- les produits de radiolyse sont créés en quantités différentes, du fait des réactions avec HO<sup>•</sup> qui est en quantité plus ou moins importante



**FIGURE 2.30** – Intégrations relatives de l'absorption due aux liaisons C=O. Les valeurs données sont les moyennes effectuées sur trois points pour chaque échantillon de polyéthylène. Sont représentés du plus clair au plus sombre : l'échantillon vierge, celui irradié en présence d'eau + argon, celui irradié en présence d'eau + O<sub>2</sub> et celui irradié en présence de N<sub>2</sub>O. Les barres d'erreur représentent les valeurs maximales et minimales mesurées

Les résultats obtenus à partir de la solution saturée par l'argon montrent que les présences de dioxygène résiduel et de HO· de la radiolyse de l'eau ne sont pas assez importantes pour amener à la production de fonctions carbonyles. De ce constat, on peut conclure que les produits de radiolyse de l'eau dans le cas de la solution saturée par N<sub>2</sub>O ne semblent pas être présents en quantité suffisante pour engendrer les différences observées entre les deux milieux. Ainsi, les résultats font clairement apparaître une implication de O<sub>2</sub> et de HO· dans la production de fonctions carbonyles. Deux mécanismes semblent alors apparaître : un plus classique mettant en jeu le dioxygène et un second moins conventionnel avec le radical hydroxyle comme intermédiaire réactionnel. Ce deuxième mécanisme reste donc à étudier.

## 2.2.4 Conclusions

L'étude par infra-rouge des conséquences de la radiolyse du polyéthylène en solutions aqueuses met clairement en évidence la participation du radical hydroxyle. En effet, lorsque la présence du radical est accrue, les absorptions relatives à plusieurs vibrations (C=C, C-O et C=O) sont plus importantes. En présence de N<sub>2</sub>O, nos résultats nous per-

mettent de voir que la production générale de doubles liaisons est augmentée et que celle de doubles liaisons de type  $RR'C=CHR''$  est favorisée par rapport aux *trans*-vinylènes que nous avons observées. La production globale de liaisons C–O est aussi accrue en présence de  $N_2O$ . Toutefois, nous n'avons pas déterminé de manière précise l'implication de chaque fonction oxygénée dans les absorptions relevées (notamment à  $1262\text{ cm}^{-1}$ ). Nous obtenons une production en liaisons C=O du même ordre que celle obtenue en présence de  $O_2$ . Celles-ci semblent être majoritairement des fonctions cétones, contrairement aux solutions aérées, où l'on observe également des fonctions acides et esters. Il serait intéressant dans la suite de ce travail, de réfléchir sur le processus de formation de fonctions cétones en absence de dioxygène.

### 2.3 Conclusions et perspectives

Les expériences présentées dans ce chapitre, ont pour but premier de qualifier la réaction entre le radical hydroxyle et le polyéthylène. Les deux techniques de compétition mettent en évidence sans équivoque la réaction  $HO\cdot / PE$  et les analyses par IRTF montrent des créations de nouvelles fonctions plus importantes lorsque la production de  $HO\cdot$  est favorisée. Le radical hydroxyle est donc un initiateur important de la dégradation du polyéthylène. L'étude par la compétition avec le thiocyanate, nous permet également de déterminer une constante de vitesse apparente entre le radical hydroxyle et le polyéthylène de  $1,30 \cdot 10^6\text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . Afin d'affiner cette valeur et d'obtenir une constante de vitesse exprimée en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , il convient d'optimiser le mode opératoire utilisé. En premier lieu, il est important de bien maîtriser la qualité de la dispersion afin de pouvoir en tirer des valeurs quantitatives fiables. Pour cela, une étude par granulométrie sous différentes conditions d'agitation et "d'ultrasonication", permettraient d'évaluer la taille moyenne des amas de polyéthylène. De cette étude, il est alors possible d'estimer la surface de polyéthylène exposée aux produits de radiolyse de l'eau et ensuite de déterminer, à l'aide d'un modèle, la quantité d'atomes d'hydrogène en surface, disponibles pour des réactions  $HO\cdot / PE$ .

La compétition avec le thiocyanate ne semble pas être très sensible sous nos conditions. Les phénomènes ne sont observables qu'à partir d'un ajout de 5 g de polyéthylène, alors que la compétition avec la coumarine est plus sensible (observation dès 3 g et peut-être moins). L'utilisation de cette dernière est donc intéressante. Sous des conditions adaptées, elle peut nous permettre de déterminer la quantité de radicaux hydroxyles ayant réagi avec le polyéthylène. Afin de l'appliquer à notre cas, il conviendrait de travailler à des débits de dose beaucoup plus faibles, pour s'affranchir de toutes sur-oxydations de la coumarine.

L'étude des modifications post-irradiation par IRTF révèle également des effets de dégradation accrus lorsque la quantité de radicaux hydroxyles est doublée (création de doubles liaisons et de fonctions oxygénées). La production de ces fonctions s'expliquent par la création de radicaux alkyles, eux-mêmes formés en partie par réaction entre radicaux

---

hydroxyles et polyéthylène. De plus, comme le dioxygène, le radical hydroxyle mène à l'oxydation des chaînes polymères (forte production de fonctions carbonyles observées vers  $1715\text{ cm}^{-1}$ ) par un mécanisme différent que nous ne pouvons avancer actuellement. Le processus de cette réaction sans dioxygène doit faire l'objet d'une étude plus approfondie. À côté de ceci, une attention doit être portée sur la vibration à  $1262\text{ cm}^{-1}$  attribuée à une liaison C–O, dont nous n'avons pas identifié la nature exacte.

Les réactions  $e_{\text{aq}}^- / \text{PE}$  sont mises en évidence par l'étude du temps de vie de l'électron. Les résultats donne une constante de vitesse de  $1,01 \cdot 10^6\text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Celle-ci est du même ordre de grandeur que celle entre le radical hydroxyle et le PE, ce qui n'est pas le cas pour les alcanes linéaires de faibles poids moléculaires, dont les réactions avec l'électron aqueux sont 1000 fois plus lentes qu'avec  $\text{HO}^\bullet$  (voir le paragraphe 1.5.2.3 du premier chapitre). Les mêmes remarques que celles faites précédemment sur la qualité et l'étude de la dispersion peuvent être soulignées ici. De plus, un soin particulier doit être accordé à la qualité du dégazage à l'avenir, afin d'éliminer de manière plus efficace le dioxygène produit au cours de la radiolyse. Ceci rendra alors possible l'établissement d'un spectre type pour la réaction électron aqueux / eau pure, nécessaire à l'étude du système eau / PE.

Une attention particulière a été accordée au radical hydroxyle et à l'électron aqueux, cependant d'autres espèces issues de la radiolyse de l'eau pourraient être étudiées. Ainsi, des expériences similaires à celle réalisées sur les films PE peuvent être menées pour caractériser le rôle du d'hydrogène. En présence d'une solution acide favorisant la production de  $\text{H}^\bullet$  au détriment de  $e_{\text{aq}}^-$  et de *t*-butanol, piégeant les radicaux  $\text{HO}^\bullet$ , le rôle des radicaux hydrogènes dans la dégradation du PE peut être évalué. De même, les radicaux de surface du polyéthylène peuvent être étudiés. En effet, des expériences de radiolyses pulsées suivies en temps dans la gamme spectrale allant de 200 à 350 nm, que nous n'avons pas pu observer au cours de ce travail, permettraient d'observer les absorptions relatives aux radicaux alkyles et peroxydes du polyéthylène.



# Chapitre 3

## Le polyéthylène et l'eau tritiée

### Sommaire

---

<b>3.1 Simulation de l'irradiation du polyéthylène par les <math>\beta^-</math> du tritium . . . . .</b>	<b>114</b>
3.1.1 Le code de calcul . . . . .	114
3.1.2 Les pénétrations des $\beta^-$ du tritium dans l'eau et le polyéthylène	115
3.1.3 Le système eau / polyéthylène et les $\beta^-$ du tritium . . . . .	117
3.1.3.1 L'eau tritiée à 500 Ci.L <sup>-1</sup> . . . . .	118
3.1.3.2 Modélisation du système eau tritiée / polyéthylène . .	119
3.1.4 Conclusions . . . . .	121
<b>3.2 Diffusion et perméation du tritium au travers du polyéthylène</b>	<b>122</b>
3.2.1 Les échantillons utilisés . . . . .	123
3.2.1.1 L'eau tritiée . . . . .	123
3.2.2 Les échantillons de polyéthylène . . . . .	123
3.2.3 La perméabilité du polyéthylène à l'eau tritiée . . . . .	124
3.2.3.1 L'expérience . . . . .	124
3.2.3.2 Les résultats . . . . .	126
3.2.4 La diffusion de l'eau tritiée au travers du polyéthylène . . . . .	128
3.2.4.1 L'expérience . . . . .	129
3.2.4.2 Les résultats . . . . .	131
3.2.4.3 Discussion . . . . .	135
<b>3.3 Conclusions . . . . .</b>	<b>136</b>

---

Dans ce chapitre, nous abordons la problématique qui intéresse de près le CEA de Valduc, à savoir les interactions eau tritiée / polyéthylène, en vue de l'optimisation du

---

stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène. Pour cela, nous nous intéressons en premier lieu à la seule action des particules  $\beta^-$  du tritium sur le polyéthylène, par le biais de simulations numériques utilisant le code de calcul MCNPX [89]. Ces simulations nous permettent d'accéder au profil d'implantation des  $\beta^-$  dans le matériau ainsi qu'à celui de la dose déposée. Cette modélisation considère la source radioactive comme statique, or l'eau tritiée est susceptible de diffuser au travers du polyéthylène et, par là même, de radiolyser le polymère depuis l'intérieur. Afin de prendre en compte ce paramètre, des études de diffusion et d'imprégnation d'eau tritiée dans le polyéthylène ont également été menées.

## 3.1 Simulation de l'irradiation du polyéthylène par les $\beta^-$ du tritium

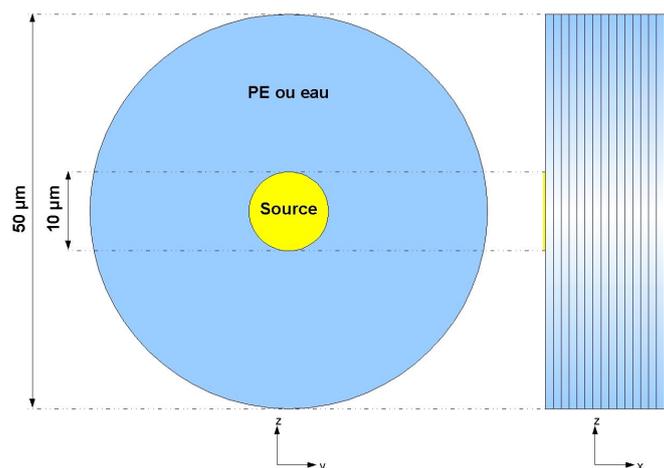
### 3.1.1 Le code de calcul

Notre modélisation a pour but de simuler l'exposition du polyéthylène à de l'eau tritiée et de calculer la dose déposée dans le polymère en fonction de la profondeur. Pour cela, nous utilisons le code de calcul MCNP (Monte Carlo N-Particle) décrit dans la référence [89]. La version de ce code que nous utilisons est MCNPX 2.5e [90]. Ce code de calcul, de type Monte Carlo, est basé sur la modélisation de la génération, du transport, des interactions et des pertes d'énergie associées des particules élémentaires dans les matériaux. Les paramètres utilisés sont la géométrie du système modélisé, l'énergie des particules incidentes, la composition stœchiométrique des matériaux traversés et leur densité. Pour nos simulations, les électrons ont un spectre d'énergie identique à celui du tritium et nous suivons le devenir de ces électrons ainsi que des électrons secondaires mis en mouvement et des photons émis suite aux diverses interactions possibles. Il est important de noter que le code ne gère les électrons et les photons que jusqu'à 1 keV, énergie seuil au-dessous de laquelle il ne traite plus le devenir des particules. Ainsi, il dépose l'énergie restante à l'endroit où se trouve la particule. Nous utilisons ce code de deux façons : pour compter le nombre de particules franchissant des surfaces et pour calculer la dose déposée dans des portions de matériaux (appelées cellules) définies par la géométrie imposée au code. Tout d'abord, nous nous attachons à déterminer la profondeur maximale de pénétration des  $\beta^-$  dans l'eau et dans le polyéthylène, pour ensuite optimiser les modélisations du système réel : eau tritiée / polyéthylène.

---

### 3.1.2 Les pénétrations des $\beta^-$ du tritium dans l'eau et le polyéthylène

Le calcul des pénétrations maximales des  $\beta^-$  dans l'eau et le polyéthylène est effectué par une modélisation mettant en œuvre uniquement des électrons ayant l'énergie maximale de 18,6 keV, ces particules étant celles qui iront potentiellement le plus loin. Ainsi, nous réalisons deux modélisations : l'une dans l'eau et l'autre dans le polyéthylène. Les géométries adoptées pour les deux simulations sont identiques (voir figure 3.1). Un cylindre de rayon 25  $\mu\text{m}$  et de hauteur 15  $\mu\text{m}$ , constitué du matériau sondé, est subdivisé en tranches de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Tout le volume entourant ce cylindre est composé de vide. Une source d'électrons, de la forme d'un disque de 5  $\mu\text{m}$  de rayon, centré sur le même axe que le cylindre et parallèle à sa surface d'entrée, est placée à 0,1  $\mu\text{m}$  devant celui-ci. Le code de calcul nécessite que la source ne soit pas sur une des surfaces de comptage. Les électrons incidents traversent donc 0,1  $\mu\text{m}$  de vide avant d'entrer dans le polyéthylène. Ils ne perdent pas d'énergie sur ce parcours.



**FIGURE 3.1** – Géométrie de la simulation de la profondeur maximale de pénétration des  $\beta^-$  du tritium. 16 subdivisions de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont réalisées dans le cylindre

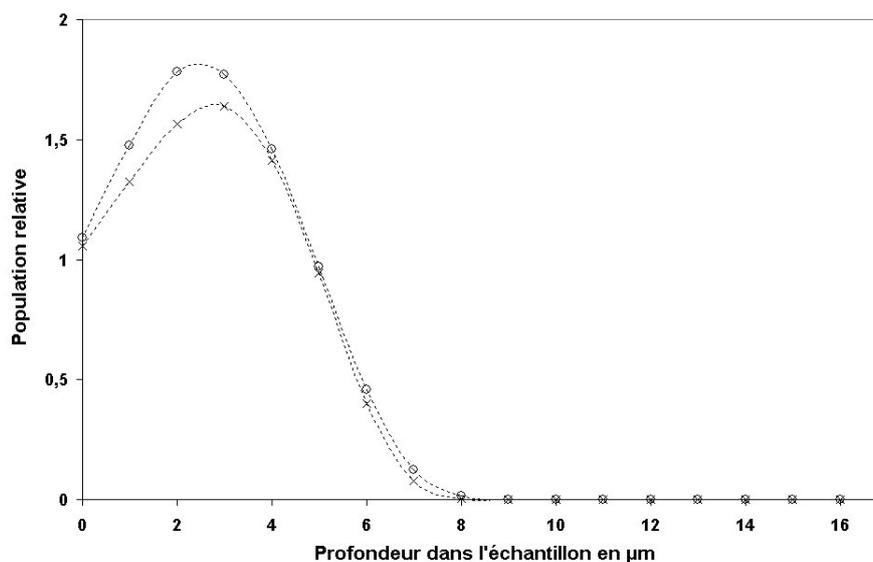
Les électrons sont envoyés selon l'axe normal à la surface de la source en direction du cylindre. Avant de franchir la surface d'entrée du cylindre, les électrons traversent 0,1  $\mu\text{m}$  de vide. Ils arrivent sur cette surface avec une énergie de 18,6 keV. Ensuite, un comptage des électrons traversant chacune des surfaces séparant deux tranches du cylindre, est effectué. Pour ces 2 simulations,  $4 \cdot 10^6$  particules sources sont envoyées sur la surface d'entrée du cylindre. Les résultats synthétisés dans le tableau 3.1, sont exprimés en population relative, soit le nombre d'électrons traversant les surfaces successives du cylindre divisé par le nombre de particules sources. Chaque électron source met en mouvement des électrons secondaires, qui, comme les électrons sources, ont un parcours non rectiligne pouvant les amener à traverser deux fois la même surface. Ainsi, les populations relatives peuvent être supérieures à 1. Dans le tableau 3.1, apparaissent également les erreurs relatives estimées  $\sigma/\bar{x}$ , qui indiquent le niveau de confiance à accorder à chaque résultat.

Ainsi, les valeurs inférieures à 0,1 sont fiables d'après les développeurs du code de calcul, ce qui nous place entre 0 et 10  $\mu\text{m}$  pour l'eau et 0 et 9  $\mu\text{m}$  pour le PE. Les autres valeurs de populations relatives sont à prendre avec plus de prudence. Un tracé de ces valeurs nous permet d'apprécier le profil d'implantation des électrons dans les deux milieux en fonction de la profondeur (figure 3.2).

Profondeur en $\mu\text{m}$	Eau		Polyéthylène	
	Population relative	$\sigma/\bar{x}$	Population relative	$\sigma/\bar{x}$
0	1,09	0,0001	1,06	0,0001
1	1,48	0,0002	1,32	0,0002
2	1,78	0,0002	1,57	0,0002
3	1,77	0,0002	1,64	0,0002
4	1,46	0,0003	1,41	0,0003
5	$9,71 \cdot 10^{-1}$	0,0004	$9,46 \cdot 10^{-1}$	0,0003
6	$4,59 \cdot 10^{-1}$	0,0005	$4,00 \cdot 10^{-1}$	0,0005
7	$1,26 \cdot 10^{-1}$	0,0010	$7,65 \cdot 10^{-2}$	0,0013
8	$1,64 \cdot 10^{-2}$	0,0029	$4,91 \cdot 10^{-3}$	0,0050
9	$9,29 \cdot 10^{-4}$	0,0119	$8,77 \cdot 10^{-5}$	0,0363
10	$2,35 \cdot 10^{-5}$	0,0771	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,2226
11	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,3487	$4,54 \cdot 10^{-7}$	0,4342
12	$1,03 \cdot 10^{-6}$	0,2592	$5,37 \cdot 10^{-7}$	0,4650
13	$9,11 \cdot 10^{-7}$	0,2426	$2,53 \cdot 10^{-7}$	0,3641
14	$8,16 \cdot 10^{-7}$	0,2686	$3,35 \cdot 10^{-7}$	0,3502
15	$4,44 \cdot 10^{-7}$	0,2978	$3,85 \cdot 10^{-7}$	0,4220
16	$2,97 \cdot 10^{-7}$	0,3414	$9,24 \cdot 10^{-8}$	0,5820

**TABLE 3.1** – Résultats des simulations MCNP de la profondeur de pénétration des électrons de 18,6 keV dans l'eau et le polyéthylène. Les populations relatives sont le nombre d'électrons traversant les surfaces successives du cylindre divisé par le nombre de particules sources.  $\sigma/\bar{x}$  représente l'écart-type divisé par la population relative

La figure 3.2 montre que les populations relatives deviennent largement inférieures à celles des particules source après une dizaine de microns. Plus exactement, d'après le tableau 3.1, les populations relatives représentent moins de 1 % après 9  $\mu\text{m}$  pour l'eau et 8  $\mu\text{m}$  pour le polyéthylène. Compte tenu de ces résultats, nous choisissons une valeur de 10  $\mu\text{m}$  qui garantit alors une prise en compte de quasiment toute la population. En effet, les populations relatives à cette profondeur représentent  $2,35 \cdot 10^{-3}$  % du nombre de particules sources pour l'eau et  $1,29 \cdot 10^{-4}$  % pour le polyéthylène. Ces valeurs sont négligeables d'autant plus que nous avons maximisé leur importance en nombre par rapport au système réel, du fait de la géométrie et des conditions employées : électrons d'énergie maximale, irradiation perpendiculaire et contre la surface d'entrée du matériau. Dans le système réel, l'irradiation s'effectue de façon isotrope sur l'ensemble de la solution à partir d'électrons



**FIGURE 3.2** – Résultats des simulations MCNP de la pénétration des électrons de 18,6 keV dans l'eau (o) et le polyéthylène (x). La population d'électrons est relative au nombre d'électrons générés à la surface de la source

dont l'énergie décrit le spectre d'émission du tritium. De plus, une longueur de 10  $\mu\text{m}$  est simple et facile à utiliser pour la géométrie de la simulation et les calculs découlant de la modélisation.

De ces premiers résultats, on peut également dire que l'irradiation due aux  $\beta^-$  du tritium est limitée aux premiers microns du polyéthylène composant les bonbonnes (dans le cas d'une irradiation statique où le tritium ne diffuse pas au travers du polyéthylène). La modélisation du système réel peut nous renseigner plus précisément sur la valeur de cette profondeur.

### 3.1.3 Le système eau / polyéthylène et les $\beta^-$ du tritium

La modélisation du système eau tritiée / polyéthylène que nous voulons effectuer, repose sur l'irradiation d'une bonbonne de polyéthylène exposée pendant 1 an à une eau d'activité volumique 500 Ci.L<sup>-1</sup>. Cette valeur correspond à l'activité maximale pouvant être contenue dans un conteneur polyéthylène sur le centre de Valduc. Le curie étant l'unité couramment employée au sein du centre pour exprimer les valeurs d'activité, nous l'utiliserons principalement dans la suite de ce manuscrit (1 Ci = 37.10<sup>9</sup> Bq). Afin de pouvoir réaliser cette simulation, il nous faut tout d'abord connaître le nombre de particules  $\beta^-$  émises pendant cette période de 1 an.

### 3.1.3.1 L'eau tritiée à 500 Ci.L<sup>-1</sup>

Une eau de 500 Ci.L<sup>-1</sup> peut également être caractérisée par des grandeurs plus courantes dans le domaine des solutions aqueuses (tableau 3.2).

Activité volumique de la solution	500 Ci.L <sup>-1</sup>
Concentration en HTO	1,72.10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>
Nombre de molécules HTO par litre	1,04.10 <sup>22</sup> molécules.L <sup>-1</sup>
Pourcentage de molécules tritiées	0,031 %

**TABLE 3.2** – Valeurs quantitatives relatives à l'activité volumique de 500 Ci.L<sup>-1</sup>

La proportion de molécules tritiées dans une eau à 500 Ci.L<sup>-1</sup> étant de 0,031 %, celle de tritium sur l'ensemble de la solution est donc de 0,016 %. Cette proportion étant relativement faible par rapport à l'hydrogène et l'oxygène composant l'eau, nous ne prenons pas en compte la présence de tritium pour la composition de l'eau au cours de la simulation.

Afin de connaître le nombre de particules β<sup>-</sup> émises pendant 1 an dans une eau à 500 Ci.L<sup>-1</sup>, il nous faut déterminer l'activité volumique moyenne de la solution sur cette durée. Tout d'abord, il faut revenir à l'expression de la décroissance radioactive (3.1).

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{T} \times d\right) \quad (3.1)$$

où  $A$  est l'activité volumique après la durée  $d$ ,  $A_0$  l'activité volumique initiale (500 Ci.L<sup>-1</sup> dans notre cas),  $T$  la période radioactive en année (12,32 ans pour le tritium) et  $d$  la durée en année au bout de laquelle on souhaite calculer l'activité volumique de la source radioactive (1 an dans notre cas).

L'expression permettant de calculer la valeur moyenne d'une fonction par rapport à une variable est donnée par la relation (3.2) où  $a$  et  $b$  sont les limites inférieure et supérieure du calcul de la moyenne :

$$f_{moy} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(t) dt \quad (3.2)$$

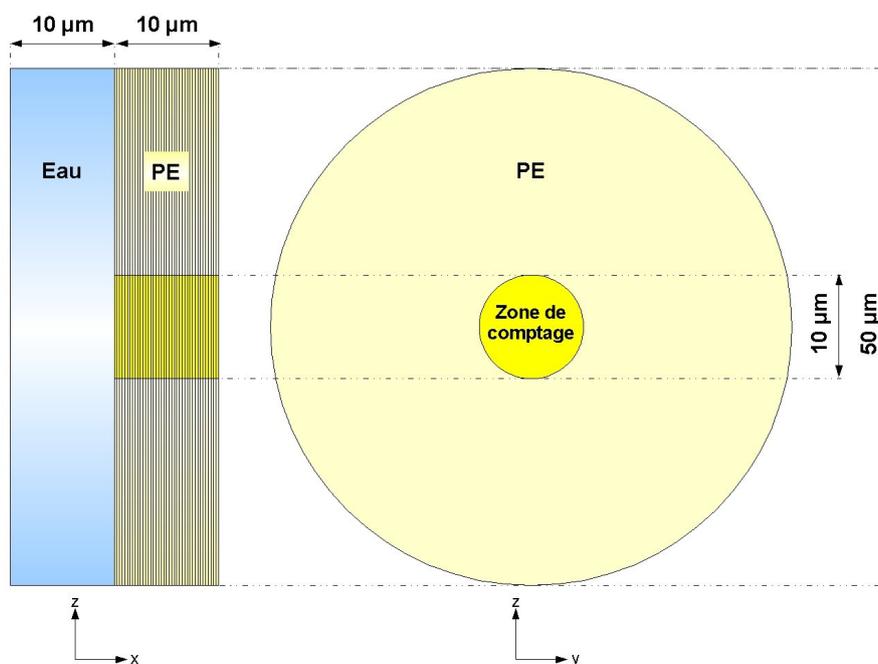
L'application du calcul de l'activité volumique moyenne entre  $t_0$  et  $t = 1$  an avec  $d = t - t_0$  donne l'expression suivante :

$$A_{moy} = -\frac{A_0 \times T}{\ln(2) \times d} \left[ \exp\left(-\frac{\ln(2) \times d}{T}\right) - 1 \right] \quad (3.3)$$

D'après l'équation (3.3), l'activité volumique moyenne sur une durée de 1 an est de  $486 \text{ Ci.L}^{-1}$ . Cette valeur fournit  **$5,68.10^{20}$  désintégrations par litre et par an**. Nous utilisons donc cette valeur pour la simulation du système réel eau tritiée / polyéthylène sur 1 an.

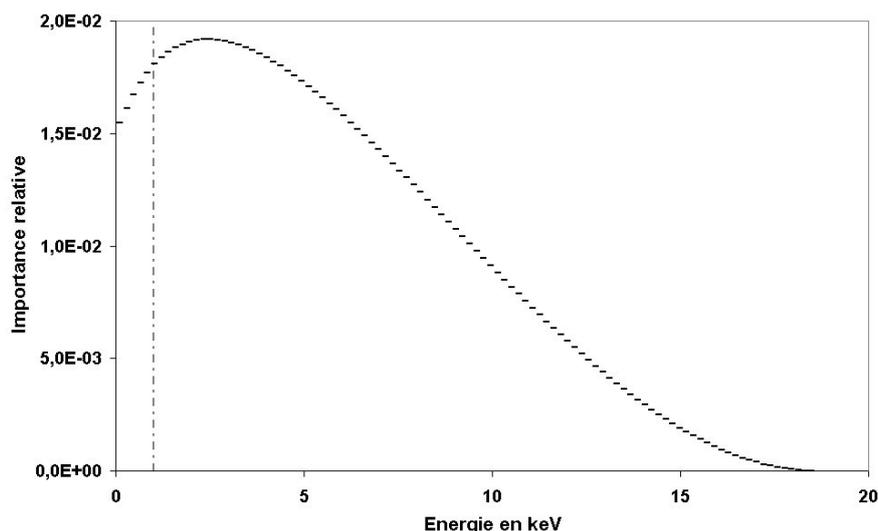
### 3.1.3.2 Modélisation du système eau tritiée / polyéthylène

La géométrie employée pour la modélisation de l'irradiation du polyéthylène par de l'eau tritiée d'activité volumique  $500 \text{ Ci.L}^{-1}$  pendant 1 an est similaire à celle utilisée précédemment pour simuler la pénétration maximale des  $\beta^-$  du tritium dans l'eau et le polyéthylène. Ainsi, deux cylindres de  $25 \mu\text{m}$  de rayon et de  $10 \mu\text{m}$  de hauteur chacun sont accolés : l'un composé d'eau, l'autre de polyéthylène. Celui constitué d'eau représente la source. Il est le siège de l'émission des électrons dont les énergies décrivent le spectre d'émission du tritium. Les électrons sont émis dans toutes les directions de manière isotrope. Le cylindre de polyéthylène est subdivisé en tranches de  $250 \text{ nm}$  d'épaisseur. Au centre de ce dernier, un cylindre de  $5 \mu\text{m}$  de rayon et de  $10 \mu\text{m}$  de hauteur est isolé. Ce cylindre, également subdivisé en tranches de  $250 \text{ nm}$ , représente la zone de comptage où la dose déposée sera calculée en fonction de la profondeur. Le fait que la zone de comptage soit plus petite que la source permet de s'affranchir des phénomènes de bords, en s'assurant que l'ensemble de la surface d'entrée de la zone de comptage est irradiée uniformément. La figure 3.3 représente la géométrie de cette simulation.



**FIGURE 3.3** – Géométrie de la simulation du système eau / polyéthylène. Les subdivisions dans le cylindre sont de  $250 \text{ nm}$

Le spectre énergétique des électrons source générés par la simulation est le spectre d'émission du tritium subdivisé en 100 canaux de 0,186 keV. Bien que la coupure en énergie soit fixée à 1 keV par le code, les canaux inférieurs à cette énergie sont inclus à la simulation tels quels. La figure 3.4 représente le spectre utilisé.



**FIGURE 3.4** – Spectre énergétique des électrons source générés au cours de la simulation. L'intégrale du spectre est normalisée à 1. La ligne pointillée montre la coupure en énergie à 1 keV

La simulation est réalisée à partir de  $5 \cdot 10^8$  électrons source. Un calcul de l'énergie déposée par particule source est effectué par le code sur les 40 tranches de 250 nm de polyéthylène. Dans le tableau 3.3 sont donnés les résultats de la simulation en terme de dose déposée en fonction de la profondeur.

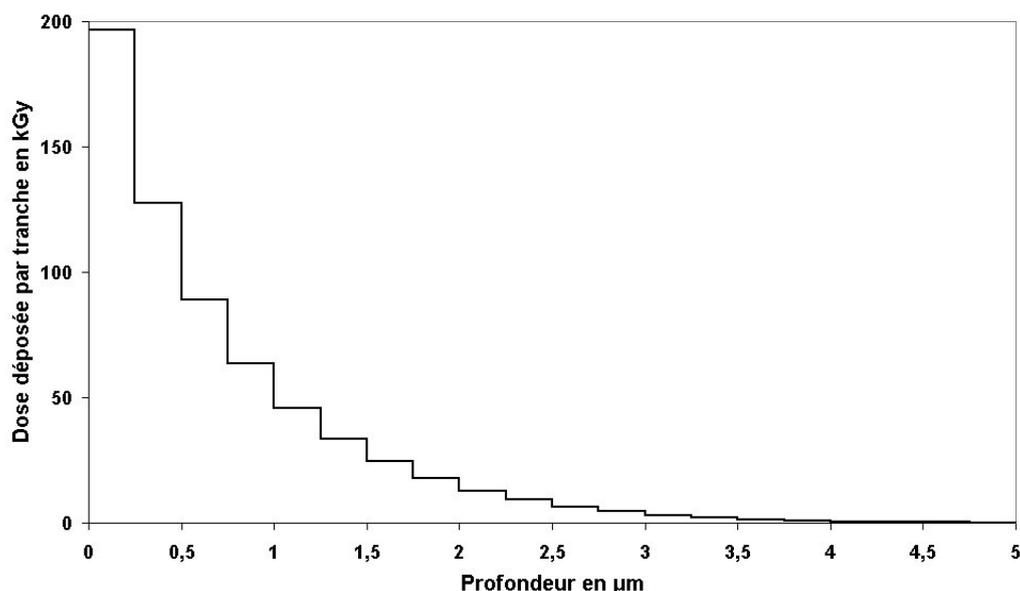
Dans ce tableau sont représentés les résultats bruts de la simulation en terme d'énergie déposée par particule source et les erreurs relatives pour chacune des valeurs. Les résultats ne sont donnés que pour les erreurs relatives inférieures à 0,1 (données fiables). Un calcul de la dose déposée sur 1 an est effectué en multipliant l'énergie déposée par particule par le nombre d'électrons émis au cours d'un an, soit  $5,68 \cdot 10^{20}$  particules par litre et en ramenant cette valeur au volume d'eau mis en jeu et à la masse de chaque cellule de polyéthylène. Ainsi, on peut voir qu'entre 0 et 250 nm sont déposés 197 kGy. Cette valeur de dose est du même ordre de grandeur que celles utilisées pour l'étude de l'action du radical hydroxyle et de l'électron aqueux sur le polyéthylène (chapitre 2). De cette simulation, on observe également que 50 % de la dose sont déposés dans les 500 premiers nm est que la quasi-totalité est déposée dans les 5 premiers  $\mu\text{m}$  (colonne pourcentage cumulé de l'énergie déposée du tableau 3.3). Un tracé du profil de dose déposée dans le polyéthylène est représenté sur la figure 3.5.

Position de la cellule en $\mu\text{m}$		Énergie déposée en MeV/part.	$\sigma/\bar{x}$	Dose déposée en kGy sur 1 an	% cumulé de l'énergie déposée
Surface d'entrée	Surface de sortie				
0,00	0,25	$5,62 \cdot 10^{-6}$	0,0010	197	30,7
0,25	0,50	$3,64 \cdot 10^{-6}$	0,0012	128	50,6
0,50	0,75	$2,54 \cdot 10^{-6}$	0,0014	88,8	64,5
0,75	1,00	$1,81 \cdot 10^{-6}$	0,0017	63,5	74,4
1,00	1,25	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,0020	45,9	81,6
1,25	1,50	$9,51 \cdot 10^{-7}$	0,0023	33,3	86,8
1,50	1,75	$6,96 \cdot 10^{-7}$	0,0027	24,4	90,6
1,75	2,00	$5,06 \cdot 10^{-7}$	0,0032	17,7	93,4
2,00	2,25	$3,65 \cdot 10^{-7}$	0,0037	12,8	95,4
2,25	2,50	$2,62 \cdot 10^{-7}$	0,0044	9,16	96,8
2,50	2,75	$1,87 \cdot 10^{-7}$	0,0052	6,55	97,8
2,75	3,00	$1,31 \cdot 10^{-7}$	0,0062	4,58	98,6
3,00	3,25	$9,02 \cdot 10^{-8}$	0,0075	3,16	99,0
3,25	3,50	$6,21 \cdot 10^{-8}$	0,0091	2,17	99,4
3,50	3,75	$4,15 \cdot 10^{-8}$	0,0111	1,45	99,6
3,75	4,00	$2,69 \cdot 10^{-8}$	0,0137	$9,41 \cdot 10^{-1}$	99,8
4,00	4,25	$1,71 \cdot 10^{-8}$	0,0172	$5,99 \cdot 10^{-1}$	99,9
4,25	4,50	$1,09 \cdot 10^{-8}$	0,0215	$3,83 \cdot 10^{-1}$	99,9
4,50	4,75	$6,89 \cdot 10^{-9}$	0,0269	$2,41 \cdot 10^{-1}$	99,9
4,75	5,00	$4,06 \cdot 10^{-9}$	0,0352	$1,42 \cdot 10^{-1}$	100
5,00	5,25	$2,19 \cdot 10^{-9}$	0,0475	$7,67 \cdot 10^{-2}$	100
5,25	5,50	$1,31 \cdot 10^{-9}$	0,0621	$4,60 \cdot 10^{-2}$	100
5,50	5,75	$6,67 \cdot 10^{-10}$	0,0837	$2,33 \cdot 10^{-2}$	100

**TABLE 3.3** – Résultats de la simulation de l'irradiation du polyéthylène par les  $\beta^-$  du tritium.  $\sigma/\bar{x}$  représente l'erreur relative de l'énergie déposée. Le pourcentage cumulé de l'énergie déposée est calculé entre la surface de coordonnée 0  $\mu\text{m}$  et celle de sortie de la cellule considérée

### 3.1.4 Conclusions

La modélisation du système réel eau tritiée / polyéthylène nous permet de montrer la nature surfacique de l'irradiation des  $\beta^-$  du tritium sur le polyéthylène. En effet, celle-ci est limitée aux 5 premiers microns du matériau dont l'épaisseur est de 6 mm. Cette simulation met également en évidence la dose déposée dans le polymère : environ 200 kGy dans les 250 premiers nanomètres sur 1 an pour une activité volumique de 500 Ci.L<sup>-1</sup>. Cependant, le principe de la modélisation repose sur le caractère statique de la source ; or



**FIGURE 3.5** – Profil de dose déposée dans le polyéthylène suite à une irradiation par de l'eau tritiée d'activité volumique  $500 \text{ Ci.L}^{-1}$  pendant 1 an, d'après une simulation MCNP

le tritium est susceptible de diffuser au travers du polyéthylène et de radiolyser celui-ci de l'intérieur. Afin de simuler au mieux le système réel, il paraît plus adéquat de modéliser une source mobile. Pour pouvoir prendre en compte ce déplacement de la source, il faut tout d'abord connaître les propriétés de diffusion du tritium au travers du polyéthylène, dans des conditions expérimentales proches des nôtres : système aqueux de forte activité volumique au contact du polyéthylène. Dans la suite de ce chapitre, nous mettons en œuvre une série d'expériences portées sur l'étude de la diffusion et de la perméation du tritium au travers du polyéthylène.

## 3.2 Diffusion et perméation du tritium au travers du polyéthylène

L'étude de la diffusion du tritium au travers du polyéthylène a déjà fait l'objet de travaux de la part de plusieurs scientifiques comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre [18, 19, 79]. Mais ces études se sont intéressées à la diffusion du tritium sous sa forme gazeuse et en activité faible par rapport à celles mises en jeu dans notre problématique. L'activité volumique de la solution peut être un facteur dont le rôle est important dans la diffusion, car l'irradiation modifie le polyéthylène :

- la réticulation restreint la mobilité des chaînes macromoléculaires et par conséquent,

freine la diffusion des petites molécules au sein du polymère

- l'oxydation change le caractère hydrophobe du polyéthylène et engendre alors des interactions avec les espèces polaires comme l'eau, modifiant leur solubilité et leur diffusion

Ainsi, nous mettons en œuvre un système proche de celui de notre problématique : une eau tritiée de forte activité volumique au contact de films polyéthylène d'épaisseurs différentes (15, 25 et 50  $\mu\text{m}$ ). Afin d'optimiser les temps de vieillissement des échantillons de polyéthylène, nous recourons à l'utilisation d'une eau d'activité volumique plus forte que celle considérée précédemment, soit 1853  $\text{Ci.L}^{-1}$ . Nous observons alors la diffusion du tritium au travers des films et la perméabilité de ceux-ci au tritium.

### 3.2.1 Les échantillons utilisés

#### 3.2.1.1 L'eau tritiée

Pour réaliser les études de diffusion et de perméation du système eau tritiée / polyéthylène, deux choix s'offrent à nous pour obtenir l'eau tritiée souhaitée : la synthèse d'une eau chimiquement pure ou l'utilisation d'une eau déjà existante et présentant de faible quantité d'impuretés. La synthèse d'une eau tritiée chimiquement pure a déjà été effectuée par le passé et le mode opératoire a été décrit par Stolz [36]. Cette synthèse, qui repose sur l'échange isotopique entre l'hydrogène et le tritium, est fastidieuse, car elle nécessite un appareillage approprié et la manipulation de gaz  $\text{T}_2$ . Pour notre étude nous avons préféré utiliser une eau existante, présentant de faible quantité d'impuretés. Celles-ci sont détaillées dans le tableau 3.4. Les espèces données dans ce tableau sont celles généralement trouvées dans l'eau tritiée stockée sur le centre de Valduc. Ceci n'exclut cependant pas la présence d'autres espèces plus marginales. Cette eau a une activité volumique de  $1853 \pm 185 \text{ Ci.L}^{-1}$ , mesurée par scintillation liquide, au début de nos expériences.

### 3.2.2 Les échantillons de polyéthylène

Les expériences réalisées pour caractériser la diffusion du tritium au travers du polyéthylène mettent en œuvre des films de matériau modèle d'épaisseurs différentes (15, 25 et 50  $\mu\text{m}$ ) dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau 1.4. Les films d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  sont donnés comme purs et ne bénéficient pas de traitements supplémentaires. Par contre, la pureté des films de 15 et 25  $\mu\text{m}$  n'est pas assurée au moment de la livraison. Des spectres en infra-rouge et en UV-visible sont réalisés sur ces films afin de mettre en évidence la présence d'éventuels additifs. Ces spectres ne montrent pas de bande d'absorption

---

Espèces	Concentration en mol.L <sup>-1</sup>	Technique analytique
Cl <sup>-</sup>	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	électrophorèse
F <sup>-</sup>	$< 5,3 \cdot 10^{-4}$	électrophorèse
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$< 2,2 \cdot 10^{-4}$	électrophorèse
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$< 1,6 \cdot 10^{-4}$	électrophorèse
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$	électrophorèse
Élément Hg	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$	absorption atomique
Élément Cr	$< 3,1 \cdot 10^{-5}$	absorption atomique
Élément Fe	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	absorption atomique
Élément Ni	$< 1,7 \cdot 10^{-2}$	absorption atomique

**TABLE 3.4** – Composition de l'eau tritiée utilisée pour les expériences de diffusion et de perméation

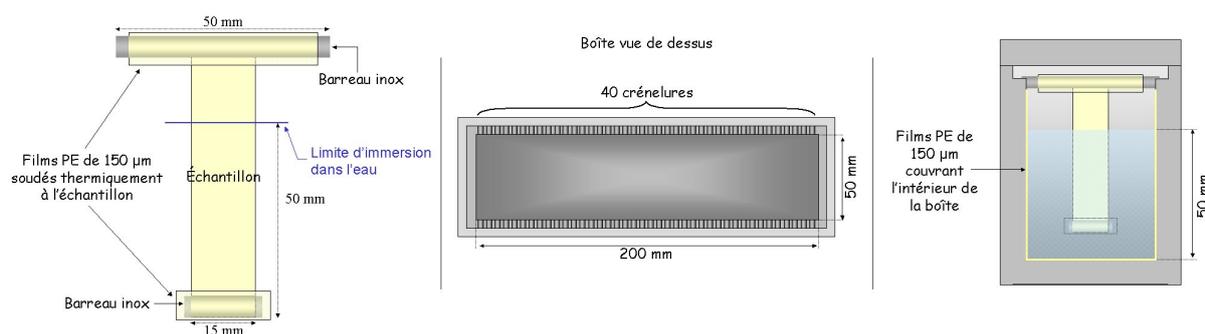
supplémentaires à celles du polyéthylène. Nous purifions tout de même ces films avec de l'acétone à reflux pendant 3 jours comme décrit dans la référence [56]. Les spectres IR et UV-visible obtenus après purification ne montrent pas de différences avec les précédents. Tous les échantillons sont ensuite nettoyés à l'éthanol, puis manipulés avec des pinces ou des gants jusqu'à la mise en place des expériences. Ceci évite de créer des dépôts de surface pouvant modifier les propriétés de diffusion et de perméation.

### 3.2.3 La perméabilité du polyéthylène à l'eau tritiée

Nous nous intéressons dans un premier temps à la perméabilité du polyéthylène à l'eau tritiée, pour évaluer la quantité de tritium piégé ou transitant dans le polyéthylène. Pour cela, nous utilisons les échantillons de polyéthylène ainsi que l'eau tritiée (1853 Ci.L<sup>-1</sup>) décrits précédemment.

#### 3.2.3.1 L'expérience

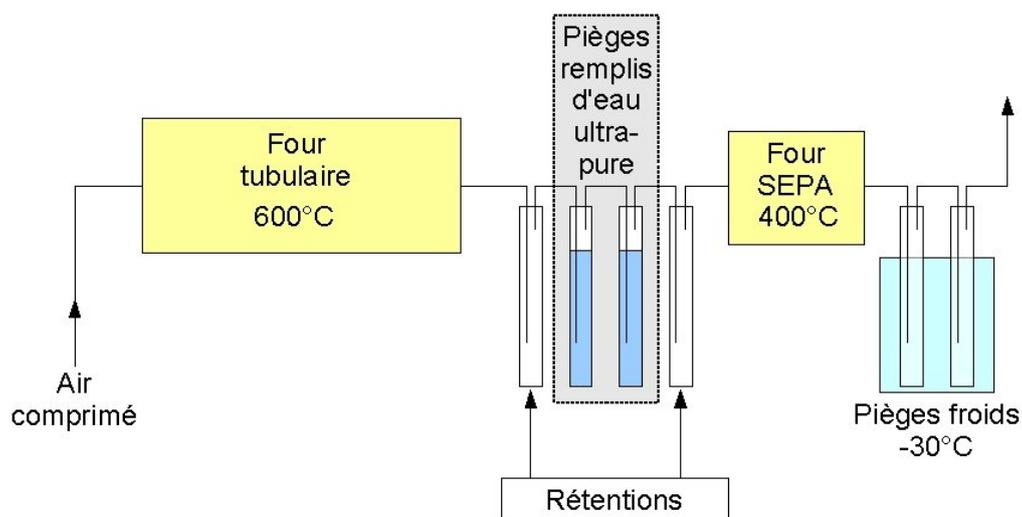
Des films de polyéthylène, de dimensions 70 mm × 15 mm et de différentes épaisseur (15, 25 et 50 μm) sont suspendus dans un récipient contenant de l'eau tritiée. Les échantillons sont lestés avec un barreau d'acier inox de 1/8" fixé à leur extrémité (voir figure 3.6), de façon à les maintenir à la verticale dans l'eau. Les barreaux de lestage sont enveloppés dans un film de PE de 150 μm d'épaisseur, soudé thermiquement à l'échantillon. L'utilité de cette enveloppe est d'isoler l'inox du barreau de la solution, pour ne pas y introduire de nouvelles espèces chimiques métalliques. À l'autre extrémité de l'échantillon est fixé un autre barreau en inox de 50 μm de longueur, recouvert en partie par un film de PE de



**FIGURE 3.6** – Schémas descriptifs des échantillons, du récipient et du placement des échantillons dans le récipient pour l'étude de perméation

150  $\mu\text{m}$  également. Ce second barreau permet de suspendre l'échantillon dans le récipient. Ce dernier est une boîte en acier inox rectangulaire, de dimensions 200 mm  $\times$  50 mm  $\times$  80 mm. L'ensemble de l'intérieur de la boîte est recouvert d'un film de PE de 150  $\mu\text{m}$  pour éviter également l'oxydation des parois du récipient et le passage de cations métalliques en solution. Sur les bords des côtés longs de la boîte, sont incisés 40 crénelures qui permettent de placer les barreaux de maintien de chaque échantillon. La boîte est ensuite remplie avec 500 mL d'eau tritiée à 1853 Ci.L<sup>-1</sup>. L'ensemble est placé dans une enceinte étanche en acier inoxydable. Le couvercle de cette enceinte est équipé de deux vannes et d'un capteur de pression. Avant toute ouverture de l'enceinte pour prélever un échantillon, la pression est contrôlée et le gaz en surpression (constitué d'hydrogène, de tritium, d'hélium et d'air) est envoyé dans le système de détritiation du bâtiment.

Les films échantillons sont relevés régulièrement, afin de déterminer la quantité de

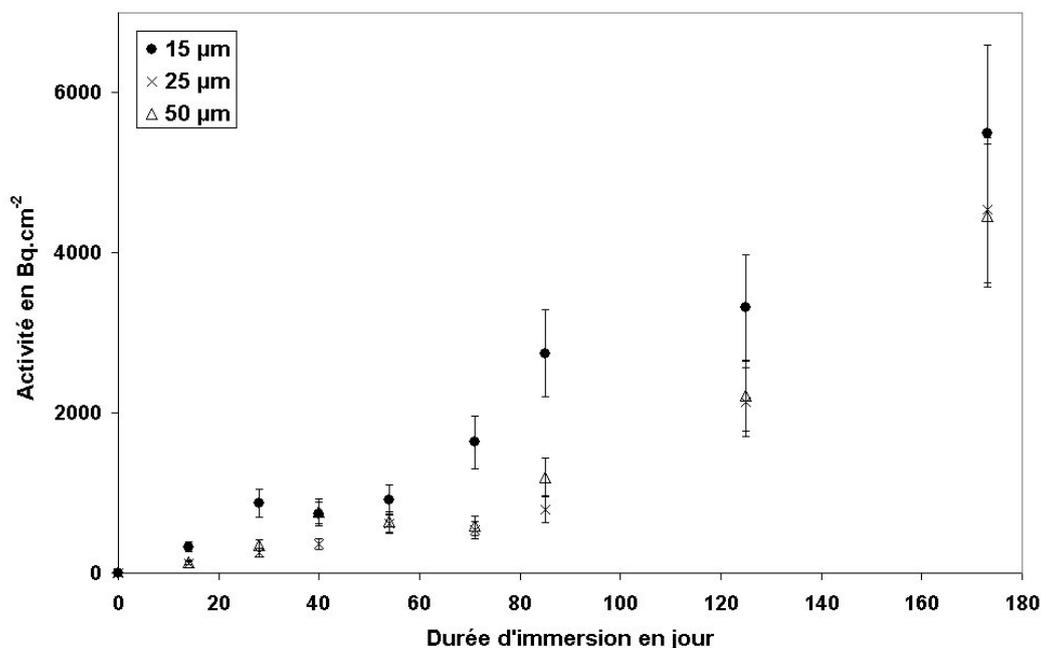


**FIGURE 3.7** – Schéma descriptif du système de pyrolyse, permettant d'extraire le tritium contenu dans les films de polyéthylène, exposés à l'eau tritiée. Les tubes de rétention servent à empêcher les éventuels retours d'eau dans les fours

tritium contenue dans le polyéthylène. Après prélèvement, ils sont rincés et soigneusement essuyés pour retirer toute contribution due à l'eau tritiée adsorbée en surface. Ensuite, ils sont pyrolysés dans un four tubulaire Thermolyne à 600°C, balayé par un flux d'air (voir figure 3.7). Les gaz émis par la pyrolyse sont envoyés dans une suite de deux pièges remplis d'eau ultra-pure. Les molécules tritiées émises (dont HTO et HT) barbotent alors dans l'eau. L'eau tritiée est alors piégée dans l'eau pure. Les gaz non dissous dans l'eau sont envoyés dans un second four SEPA à 400°C recouvert de mousse de platine, qui permet l'oxydation de HT en HTO. La vapeur d'eau tritiée est ensuite récupérée dans une suite de deux pièges froids (-30°C), sur les bords desquels condense la vapeur. La totalité de l'eau contenue dans les pièges est ensuite récupérée et l'activité due au tritium est mesurée par comptage à scintillation liquide.

### 3.2.3.2 Les résultats

Nous menons notre étude sur une période de 173 jours. Les échantillons d'épaisseurs différentes sont relevés à la même date et analysés. La figure 3.8 montre les résultats en termes d'activité contenue dans les échantillons, normalisée à la surface exposée. L'incertitude relative de cette méthode est assez importante, du fait du traitement apporté à l'échantillon suite au prélèvement : elle a été évaluée à 20 %.



**FIGURE 3.8** – Activité contenue dans les films de polyéthylène, normalisée à la surface exposée à l'eau tritiée de 1853 Ci.L<sup>-1</sup>. Les barres d'erreur indiquent l'incertitude de la méthode employée (20 %)

Sur cette figure, on remarque un comportement similaire pour les trois épaisseurs et des valeurs d'activité semblables. Le chargement du polymère en tritium s'accroît au cours du temps et semble même s'accélérer. Sur la période étudiée, aucun plateau correspondant à la saturation du matériau ne semble atteint. La saturation du matériau correspond à la solubilité de l'eau dans le polyéthylène, cependant cette grandeur n'est pas la seule à prendre en compte dans notre étude. En effet, nous quantifions de manière globale le tritium contenu dans le polyéthylène, que ce soit sous forme d'eau ou lié au polymère à la suite d'échanges isotopiques. La solubilité est une grandeur qui rend compte de la quantité maximale d'eau pouvant être contenue dans le polyéthylène, soit une certaine quantité en HTO (dans notre cas, l'activité  $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$  représente une proportion en molécules HTO de 0,115 %). À côté de cela, l'échange isotopique contribue également au chargement du polymère en tritium (R-T). Les mesures de tritiation du polyéthylène que nous réalisons, recouvre en fait ces deux paramètres. Elle n'est donc pas une mesure de perméabilité conventionnelle. Ainsi, le comportement de la prise d'activité des échantillons n'est pas une fonction linéaire du temps. De plus, l'irradiation du matériau au cours de la diffusion de l'eau tritiée en son sein, peut engendrer des modifications chimiques engendrant l'évolution des propriétés de diffusion et de solubilité de l'eau dans le polyéthylène. Une troisième contribution vient alors s'ajouter aux deux précédentes.

Afin d'apprécier la tritiation des films par rapport à l'activité de l'eau dans laquelle ils trempent, l'activité volumique des échantillons est suivie en fonction de la durée d'immersion (figure 3.9). L'activité volumique est exprimée en mCi par litre de polyéthylène,

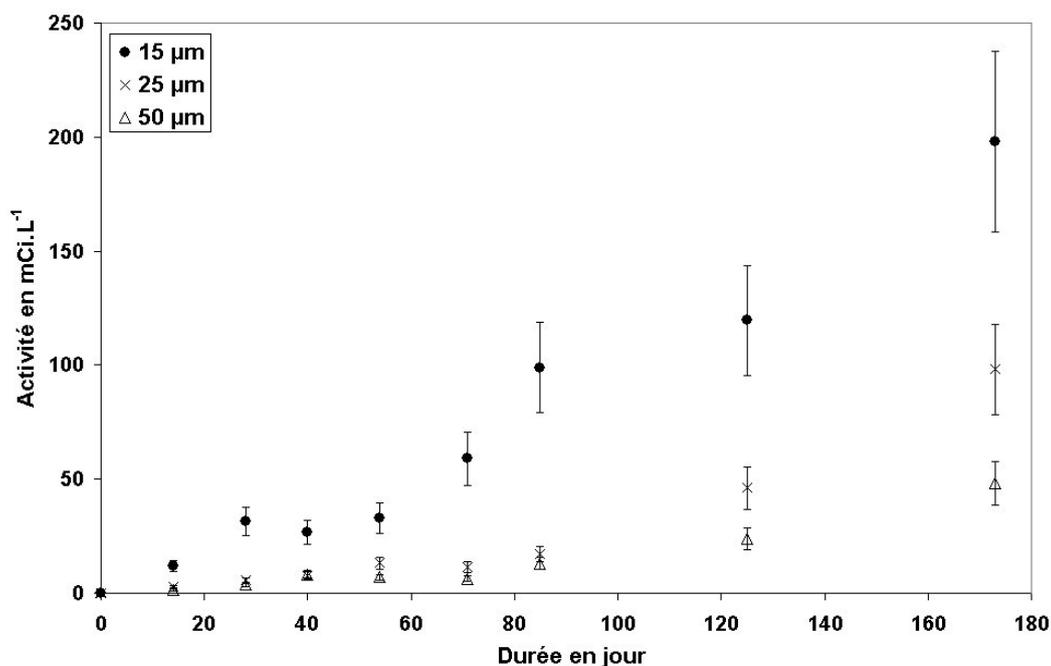


FIGURE 3.9 – Activité volumique contenue dans les films en mCi par litre de polyéthylène

pour pouvoir comparer plus aisément les activités de l'eau et du polymère. Pour l'échantillon de 15  $\mu\text{m}$ , montrant la plus forte activité après 173 jours d'immersion, l'activité volumique est d'environ 200  $\text{mCi.L}^{-1}$ , soit une concentration  $10^4$  fois plus faible que celle de l'eau dans laquelle il trempait. La perméabilité ainsi que la solubilité de l'eau dans le polyéthylène sont connues pour être faibles. À titre d'exemple, Métayer *et al.* [91] ont déterminé ces coefficients, respectivement  $P$  et  $S$ , pour un polyéthylène basse densité ( $\rho = 0,88 \text{ g.cm}^{-3}$ ) :

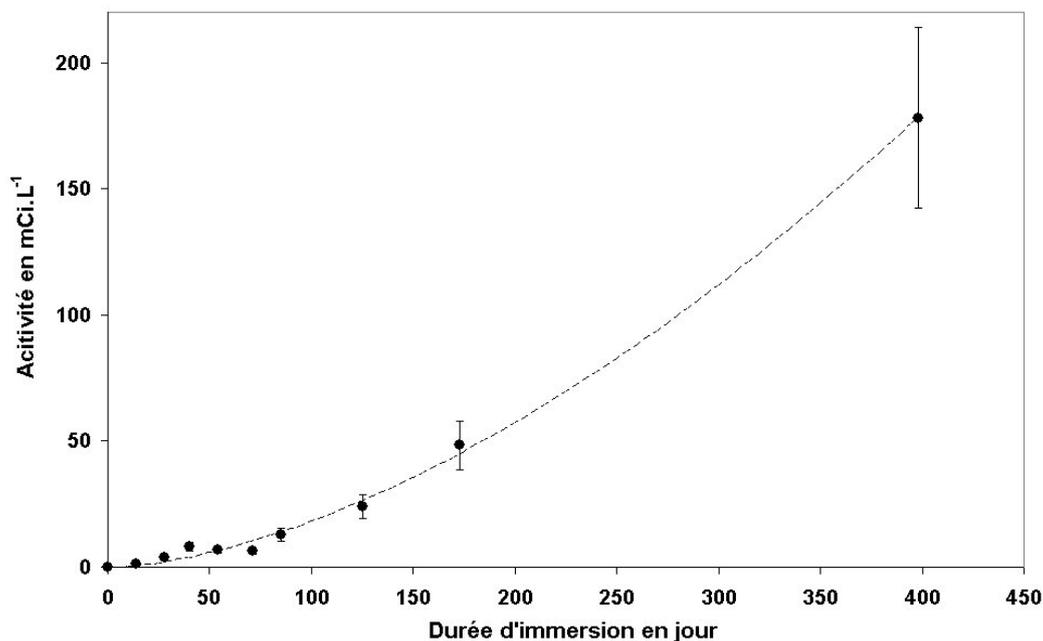
$$P = 7,7.10^{-9} \text{ mol.}\mu\text{m.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} \text{ et } S = 1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La densité de nos échantillons est de 0,92 (pour un taux de cristallinité d'environ 40 %), ce qui implique une cristallinité plus importante que celle du polyéthylène étudié par Métayer *et al.*. Les valeurs données ci-dessus doivent donc être plus importantes que celles du polyéthylène utilisé dans nos expériences. Cela a pour conséquence une perméabilité et solubilité de l'eau moindre dans nos films de polyéthylène. Cependant, si nous employons ce coefficient de solubilité pour nos échantillons, nous pouvons obtenir une valeur qui majore celle des films que nous utilisons. Ainsi, une solubilité de  $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  correspond à une activité de 334  $\text{mCi.L}^{-1}$  dans le polyéthylène, si les échantillons sont au contact d'une eau d'activité volumique 1853  $\text{Ci.L}^{-1}$ . Les valeurs trouvées au cours de notre étude sont cohérentes avec celle de 334  $\text{mCi.L}^{-1}$ . Une mesure supplémentaire a été réalisé au bout de 398 jours sur l'échantillon de 50  $\mu\text{m}$  (figure 3.10). L'activité volumique du film est alors d'environ 180  $\text{mCi.L}^{-1}$ . Comme pour l'activité surfacique, la relation entre l'activité volumique et la durée d'immersion n'est pas linéaire, confirmant que la tritiation du polymère résulte de plusieurs phénomènes.

À ce stade de l'expérience, il ne nous est pas possible de déterminer la solubilité de nos échantillons, car nous n'observons pas de palier correspondant à la saturation de l'échantillon en eau tritiée. De plus, la tritiation des films due à l'échange isotopique peut masquer le plateau de solubilité. Cependant, le résultat important qui se dégage de cette étude est la faible activité volumique du polyéthylène par rapport à celle de l'eau ( $10^4$  fois plus faible) et ceci, pour des durées allant jusqu'à 400 jours. Bien que la dégradation du polyéthylène lui donne un caractère hydrophile en surface, le transport dans le volume n'est pas favorisé. L'irradiation du polyéthylène au contact d'eau tritiée se fait alors majoritairement en surface comme nous l'avons décrit dans les simulations MCNP. Par ailleurs, afin d'évaluer les modifications de perméabilité des échantillons induites par l'irradiation, nous entreprenons une étude de la diffusion de l'eau tritiée à travers le polyéthylène.

### 3.2.4 La diffusion de l'eau tritiée au travers du polyéthylène

Le principe de l'étude de diffusion réalisée, repose sur l'immersion dans de l'eau ultrapure de sachets en polyéthylène hermétiquement fermés et contenant de l'eau tritiée.



**FIGURE 3.10** – Activité volumique contenue dans les films de polyéthylène de 50  $\mu\text{m}$ . La ligne pointillée représente la tendance de l'évolution de l'activité volumique en fonction du temps

Des mesures régulières par scintillation liquide de l'activité de l'eau dans laquelle plonge chaque sachet, renseigne alors sur la diffusion du tritium au travers du polyéthylène.

### 3.2.4.1 L'expérience

Les sachets sont confectionnés à partir des échantillons de polyéthylène précédemment décrits. Deux films de même épaisseur et de surface  $3\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  sont accolés l'un à l'autre puis soudés thermiquement au niveau de leurs deux côtés longs et d'un court (figure 3.11). Un côté est ainsi maintenu ouvert pour permettre l'introduction de l'eau tritiée. La suite de la manipulation, mettant en jeu de l'eau tritiée de forte activité volumique, s'effectue en boîte à gants au CEA de Valduc. Sept sachets de chaque épaisseur (15, 25 et 50  $\mu\text{m}$ ) sont remplis avec 2 mL d'eau tritiée à  $1853\text{ Ci.L}^{-1}$  chacun, puis fermés. Avant d'effectuer la soudure, les parties des parois des sachets qui ne sont pas au contact de l'eau sont accolées de manière à ne pas emprisonner de gaz dans le sachet. Ainsi, on ménage un espace pour les gaz de radiolyse qui seront émis au cours de l'expérience. Les sachets hermétiquement soudés sont ensuite transférés dans une autre boîte à gants, dédiée à des expériences mettant en œuvre des activités en tritium plus faibles. Ils sont immergés dans de l'eau ultra-pure, rincés puis séchés, de manière à enlever toute contamination de surface due à la manipulation des échantillons dans la première boîte à gants. À l'issue de ce traitement, les sachets sont placés dans des tubes contenant chacun 50 mL d'eau

ultra-pure (figure 3.11). Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons partie intérieure, celle relative aux 2 mL d'eau tritiée et partie extérieure, celle relative aux 50 mL d'eau ultra-pure.



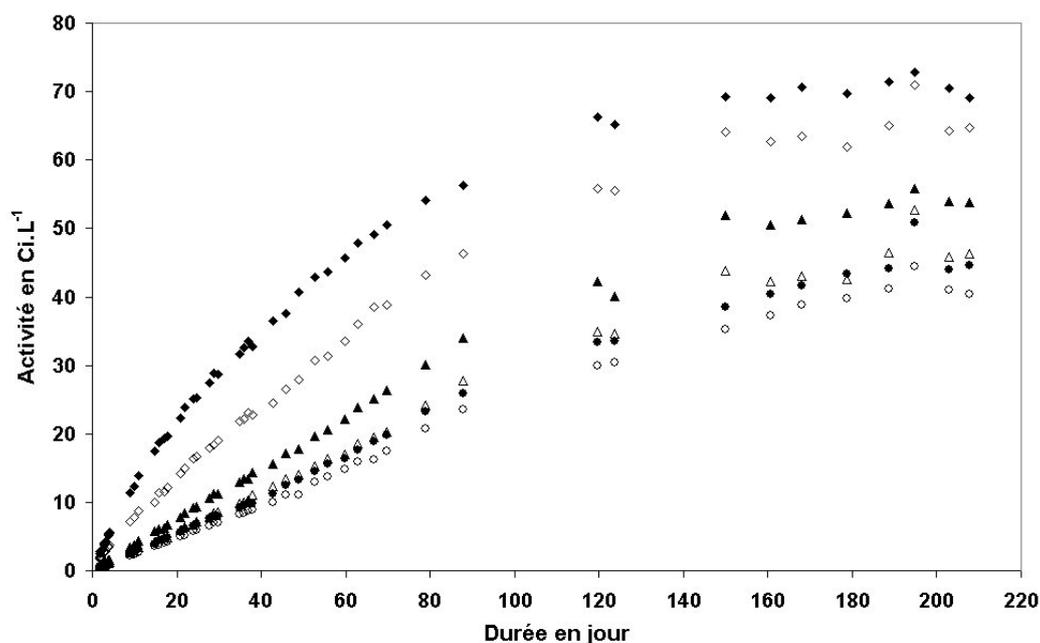
**FIGURE 3.11** – Sachet de 50  $\mu\text{m}$  et tube de 50 mL dans lequel est placé le sachet, préalablement rempli de 2 mL d'eau tritiée à  $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$  et soudé thermiquement. Le tube est ensuite rempli avec 50 mL d'eau ultra-pure

Un premier prélèvement de 100  $\mu\text{L}$  à partir de chaque échantillon, effectué 24 h après la mise en route de l'expérience, permet de sélectionner deux échantillons de chaque épaisseur, qui présentent les activités volumiques en tritium les plus faibles. Nous procédons de la sorte pour s'affranchir d'éventuelles contaminations ou fuites de nos sachets, dues à une soudure défectueuse ou une mauvaise manipulation. Ainsi, dans la suite de notre étude, nous suivons l'activité volumique en tritium de l'eau dans laquelle plongent les sachets, pour deux échantillons de chaque épaisseur, dénommés 15.1, 15.2, 25.1, 25.2, 50.1 et 50.2.

La mesure de l'activité volumique en tritium est réalisée par comptage à scintillation liquide. Pour ce faire, des prélèvements de 100  $\mu\text{L}$  sont effectués régulièrement à partir des échantillons. Le faible volume de prélèvement est une nécessité du fait des activités volumiques mises en jeu et des activités mesurables par l'appareil de scintillation. D'autre part, il permet de peu perturber le système dont le volume de départ est de 50 mL. Les prélèvements sont ensuite dilués en fonction de leur activité, afin de se placer dans une gamme d'activités exploitables par l'appareil. Les dilutions effectuées ainsi que les incertitudes associées sont données dans le tableau 3.5.

	Dilution A		Dilution B	Dilution C
	A1	A0,1		
Volume prélevé	100 $\mu$ L d'échantillon	100 $\mu$ L d'échantillon	100 $\mu$ L de dilution A1	100 $\mu$ L de dilution B
Volume d'eau ultra-pure ajoutée au prélèvement	20 mL	20 mL	20 mL	10 mL
Volume prélevé à la dilution pour l'analyse	1 mL	100 $\mu$ L	1 mL	1 mL
Incertitude de la mesure	8 %	15 %	10 %	12 %

**TABLE 3.5** – Dilutions effectuées sur les prélèvements d'échantillons d'eau tritiée et les incertitudes associées



**FIGURE 3.12** – Résultats des activités volumiques mesurées dans l'eau dans laquelle plongent les 6 échantillons. Les losanges représentent les échantillons de 15  $\mu$ m d'épaisseur, les triangles ceux de 25  $\mu$ m et les ronds ceux de 50  $\mu$ m. En noir les échantillons 15.1, 25.1 et 50.1 et en blanc 15.2, 25.2 et 50.2

### 3.2.4.2 Les résultats

Les mesures d'activité sont effectuées sur une période de 208 jours. Les résultats sont représentés sur la figure 3.12. On remarque en premier lieu une présence de tritium plus importante à l'extérieur des sachets lorsque l'épaisseur de polyéthylène est plus fine. La

diffusion est naturellement plus rapide au travers de milieu de plus en plus fins. On observe également des disparités de résultats entre les échantillons de même épaisseur. Celles-ci peuvent s'expliquer en partie par les surfaces de polyéthylène exposées à l'eau tritiée, qui ne sont pas exactement les mêmes pour tous les sachets. Une estimation de ces surfaces exposées, dans les mêmes conditions d'immersion, est réalisée pour chaque épaisseur sur deux sachets, conditionnés de la même manière que ceux destinés aux mesures de diffusion. Les résultats qui en découlent sont donnés dans le tableau 3.6.

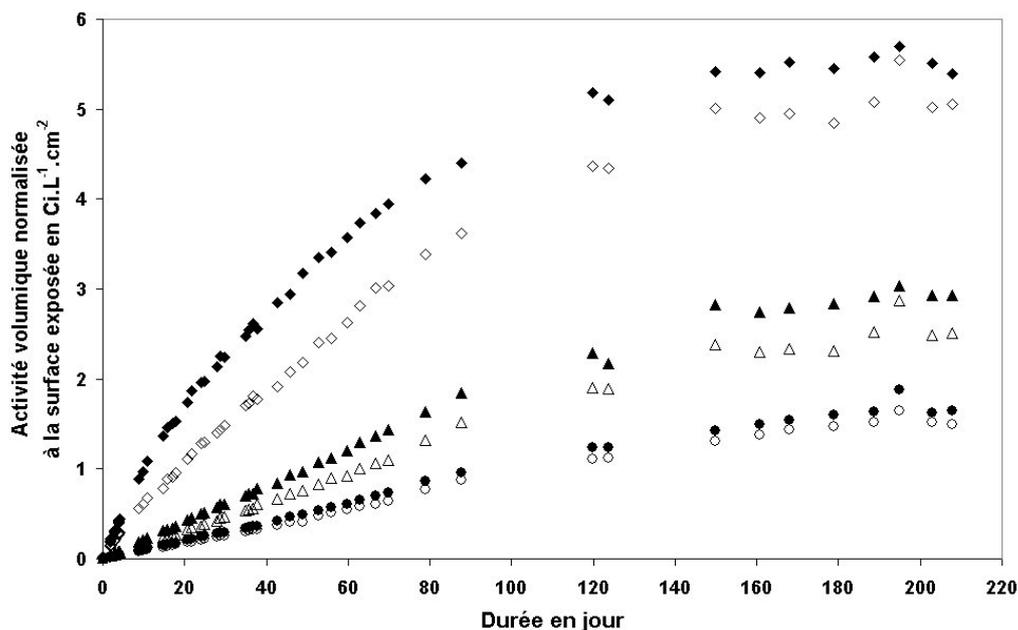
Échantillon	Surface exposée en cm <sup>2</sup>	Valeur moyenne en cm <sup>2</sup>
15 µm	14,1	12,8
	11,5	
25 µm	18,9	18,4
	18,0	
50 µm	27,6	27,0
	26,4	

**TABLE 3.6** – Estimations des surfaces de polyéthylène exposées à l'eau tritiée, réalisées sur deux sachets de chaque épaisseur

Les résultats d'activité volumique sont normalisés à la surface exposée d'après les valeurs données dans le tableau 3.6 (voir figure 3.13). Les différences d'activité en fonction de l'épaisseur des films sont plus représentatives de chaque système, car elles prennent en compte les surfaces de polyéthylène exposées à l'eau tritiée. Ainsi, les activités volumiques des échantillons de 25 et 50 µm d'épaisseur sont nettement identifiables.

Si l'on s'intéresse aux premiers temps de la diffusion (les 4 premiers jours), on s'aperçoit que l'activité volumique extérieure est une fonction linéaire du temps (figure 3.14). De cette observation, il est possible d'effectuer une extrapolation au temps 0 à l'aide d'une régression linéaire, afin de déterminer les activités volumiques initiales pour chaque échantillon. Les résultats de ces extrapolations sont donnés dans le tableau 3.7. La présence de tritium dans ces eaux est due à la manipulation des échantillons dans une atmosphère tritiée. Ces activités initiales sont faibles par rapport aux activités mises en jeu dans cette expérience. Ces extrapolations permettent également de déterminer la variation d'activité en fonction du temps  $\frac{\partial A}{\partial t}$  sur les premiers temps de la diffusion (tableau 3.7). Le comportement linéaire de l'activité volumique en fonction du temps indique que les variations de volume dues aux prélèvements et l'évolution des d'activités de part et d'autres des films de polyéthylène sont négligeables.

Sur les figures 3.12 et 3.13, les profils de diffusion adoptent des formes similaires pour l'ensemble des échantillons. Au début de l'expérience, l'activité volumique initiale calculée est voisine de 0, ensuite vient une étape où l'activité volumique mesurée est une fonction linéaire du temps. Cette étape dure une dizaine de jours pour les échantillons de 15 µm et une centaine de jours pour ceux de 50 µm. Ensuite un infléchissement s'observe et la



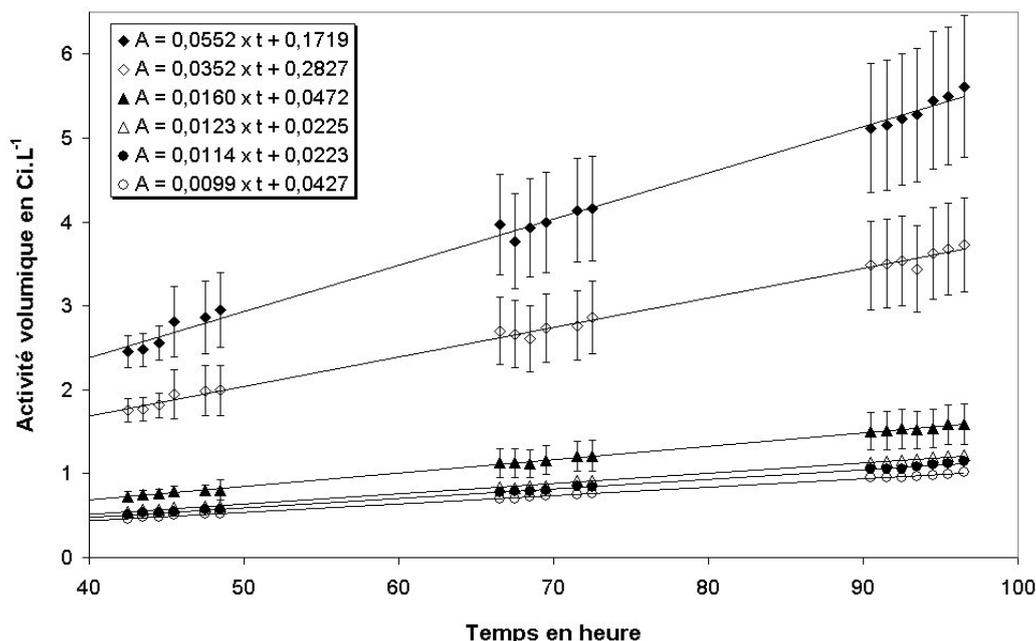
**FIGURE 3.13** – Résultats des activités volumiques mesurées dans l'eau dans laquelle plongent les 6 échantillons normalisés à la surface exposée. La signalétique employée est la même que celle de la figure 3.12

Échantillon	Activité volumique initiale en Ci.L <sup>-1</sup>	$\frac{\partial A}{\partial t}$ en Ci.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>
15.1	0,172	0,0552
15.2	0,283	0,0352
25.1	0,047	0,0160
25.2	0,023	0,0123
50.1	0,022	0,0114
50.2	0,043	0,0099

**TABLE 3.7** – Activités volumiques initiales des eaux dans lesquelles plongent les sachets, obtenues par extrapolation des mesures sur les premiers de l'expérience

courbe semble rejoindre une valeur seuil, dès 150 jours pour les échantillons de 15  $\mu\text{m}$ . Bien qu'un infléchissement est observable pour les échantillons de 25 et 50  $\mu\text{m}$ , le seuil ne semble pas être tout à fait atteint. De plus, la diffusion de l'eau dans le polyéthylène est telle, qu'il n'est pas possible d'observer de temps de rétention avec des épaisseurs de film aussi fines. Ceci nous empêche d'utiliser la technique de *time lag* pour déterminer le coefficient de diffusion.

Naturellement, le système tend vers un équilibre où l'activité en tritium à l'intérieur et à l'extérieur du sachet est la même. La valeur de cette activité peut être déterminée par les conditions opératoires initiales du système. En effet, le système est défini par 2 mL



**FIGURE 3.14** – Extrapolations des activités volumiques initiales effectuées à partir de mesures faites sur les premiers jours. Les équations des régressions linéaires sont données pour les 6 échantillons en adoptant la même signalétique que dans la figure 3.12. Les barres d'erreurs relatives à la mesure et données à titre indicatif, ne sont représentées que pour les échantillons 15.1, 15.2 et 25.1 pour ne pas perdre la lisibilité du graphique

d'eau d'activité volumique  $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$  d'un côté du polyéthylène et 50 mL d'eau pure de l'autre côté. Lorsque l'équilibre de diffusion sera atteint, la concentration en tritium de part et d'autre du film polyéthylène sera la même, ce qui revient à diluer la totalité du tritium présent dans l'ensemble du volume d'eau, soit :

$$A_{\text{équilibre}} = A_{\text{initiale}} \times \frac{V_{\text{eau tritiée}}}{V_{\text{eau tritiée}} + V_{\text{eau pure}}} = 1853 \times \frac{2}{2 + 50} = 71 \text{ Ci.L}^{-1} \quad (3.4)$$

Ce calcul ne prend en compte ni le tritium présent dans le polyéthylène, ni les éventuelles pertes de tritium liées aux gaz émis (essentiellement HT). La première de ces hypothèses est validée par les mesures de perméation présentées précédemment, où les quantités de tritium mesurées dans le polyéthylène sont de l'ordre de  $10^4$  plus faibles en concentration que celles de l'eau tritiée. À propos de la seconde hypothèse, les observations montrent tout d'abord qu'il n'y a pas d'accumulation de gaz dans les sachets. Les gaz émis diffusent alors suffisamment rapidement au travers du polyéthylène pour ne pas gonfler les sachets. Les molécules HT qui diffusent au travers du polyéthylène se retrouvent ensuite dans l'eau. Or, la molécule HT s'oxyde très facilement au contact de l'eau pour donner HTO.

La valeur d'équilibre calculée à  $71 \text{ Ci.L}^{-1}$  est une première estimation, qui nécessite la prise en compte de paramètres supplémentaires :

- les prélèvements, avant que l'équilibre ne soit atteint, diminuent le volume total d'eau donc sous-estiment la valeur d'équilibre
- les prélèvements retirent également une certaine quantité de tritium du système, quantité qui doit être soustraite au calcul
- le tritium disparaît au cours du temps du fait de sa désintégration, le calcul sur-estime alors la valeur d'équilibre

L'évolution de la valeur d'activité à l'équilibre au cours du temps est représentée sur la figure 3.15 pour chacun des 6 échantillons. On remarque sur cette figure que pour les échantillons de  $15 \mu\text{m}$ , le seuil est quasiment atteint. Par contre, les échantillons plus épais sont encore éloignés de l'équilibre. On remarque cependant pour ces échantillons un infléchissement des courbes qui semble annoncer un palier proche.

### 3.2.4.3 Discussion

Les résultats obtenus à la suite des expériences de diffusion montrent que les valeurs d'activité à l'équilibre ne semblent pas être atteintes pour l'ensemble des échantillons, notamment ceux les plus épais. On remarque également qu'à partir de 150 jours l'évolution de l'activité extérieure en fonction du temps s'infléchit et ce pour les 6 échantillons. Un paramètre commun à tous les sachets est responsable de ce phénomène. L'évolution des propriétés de diffusion de l'eau tritiée au travers du polyéthylène peut en être la cause. En effet, l'irradiation du polyéthylène par le tritium engendre l'oxydation et la réticulation des chaînes, qui changent grandement les propriétés de perméabilité du polymère. Nous avons déjà évoqué ce point pour la réticulation dans le premier chapitre, où l'on notait que celle-ci réduisait la diffusion des petites molécules dans le polyéthylène. Il est important de noter que la réticulation intervient principalement à la surface des films. En effet, l'activité à l'intérieur des films est largement inférieure à celle des eaux au contact du polyéthylène. D'après les simulations MCNP, une eau tritiée à  $500 \text{ Ci.L}^{-1}$  dépose  $197 \text{ kGy}$  dans les 250 premiers nanomètres. À titre d'exemple, en utilisant cette valeur, une durée d'exposition de 150 jours à une eau de  $1853 \text{ Ci.L}^{-1}$  (soit une activité moyenne de  $1832 \text{ Ci.L}^{-1}$ ) conduit à une dose déposée de  $296 \text{ kGy}$  sur les 250 premiers nanomètres. Cette valeur de dose est suffisante pour obtenir une réticulation importante dans le polyéthylène (nous le verrons dans le 4<sup>ème</sup> chapitre). L'oxydation du polymère conduit également à des modifications sur la diffusion et la solubilité de l'eau dans le polyéthylène. McCall *et al.* [92] ont étudié l'impact de la présence de fonctions oxygénées sur ces 2 grandeurs pour le système eau / polyéthylène. Ils en ont conclu que le coefficient de diffusion diminue et la solubilité augmente avec l'augmentation de l'oxydation du polymère. Ainsi, le polyéthylène

---

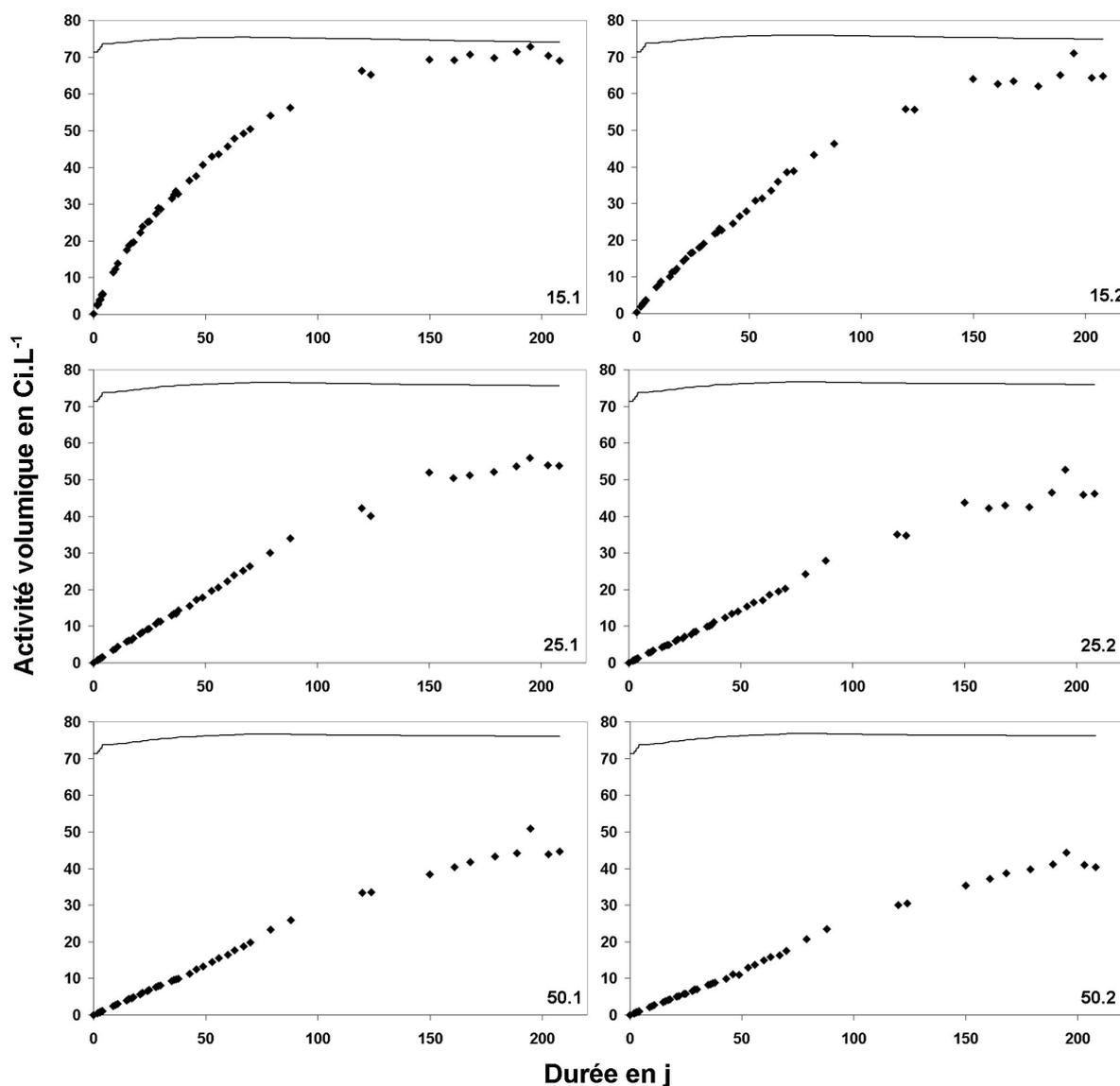


FIGURE 3.15 – Activités volumiques extérieures et activités à l'équilibre pour les 6 échantillons

retient plus l'eau, mais sa diffusion est freinée. Ces conclusions sont cohérentes avec les observations que nous faisons sur nos échantillons.

### 3.3 Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que le tritium diffuse au travers du polyéthylène assez rapidement, mais que la solubilité de l'eau (soit l'eau tritiée) est faible : activité de l'ordre de  $10^4$  fois moins que l'activité de l'eau tritiée (dans le cas étudié). La

radiolyse au cœur du matériau est donc bien moins importante que celle en surface. De plus, les simulations MCNP montrent que l'irradiation statique du polyéthylène par les  $\beta^-$  du tritium se cantonne aux 5 premiers microns (99 % de la dose déposée) et aux 500 premiers nanomètres pour 50 % de la dose. De ces deux résultats, on peut conclure que les modifications structurales induites dans le polyéthylène s'effectuent de façon largement majoritaire en surface (si l'on considère l'épaisseur de 6 mm des parois des récipients de stockage).

Par ailleurs, l'irradiation du polyéthylène engendre la réticulation et l'oxydation du polymère. La réticulation agit comme un frein à la diffusion de l'eau, car elle empêche les mouvements des chaînes de la phase amorphe, limitant ainsi le déplacement des molécules d'eau au sein de la matrice. D'après les résultats de McCall *et al.* [92], la diffusion de l'eau au travers du polyéthylène diminue et sa solubilité augmente lorsque l'oxydation est plus importante. Ainsi, le polyéthylène accepte plus d'eau tritiée en son sein, mais la diffusion des molécules d'eau est freinée par les interactions eau / fonctions oxygénées. Par conséquent, la pénétration de l'eau tritiée dans le polyéthylène diminue au cours du vieillissement du système. Cette étude montre donc que le polyéthylène est un matériau qui répond aux exigences du stockage de l'eau tritiée, du fait de son caractère hydrophobe et des modifications induites par la radiolyse qui accroissent sa résistance à la pénétration de l'eau tritiée au cours du temps.

Cette étude mérite d'être investiguée plus profondément, en mettant en place des expériences qui permettent de déterminer le coefficient de diffusion, la solubilité et le coefficient de perméabilité de l'eau au travers du polyéthylène qui compose les bonbonnes de stockage. De cette manière, des prédictions pourront être établies en fonction de l'activité de l'eau tritiée stockée. Les mêmes mesures pourront être effectuées sur des échantillons de polyéthylène réticulés par irradiation externe d'une part et vieillis sous des conditions oxydantes (chauffage en présence de  $O_2$ ) d'autre part, afin de quantifier le rôle des modifications induites par la radiolyse en présence d'eau sur les paramètres de diffusion et de perméation.



---

## Chapitre 4

# Caractérisation de la réticulation du polyéthylène par gonflement et thermoporométrie

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Les échantillons . . . . .</b>	<b>140</b>
<b>4.2</b>	<b>Le gonflement . . . . .</b>	<b>143</b>
4.2.1	La technique . . . . .	143
4.2.2	Les résultats expérimentaux . . . . .	144
4.2.3	Conclusions . . . . .	147
<b>4.3</b>	<b>La thermoporométrie . . . . .</b>	<b>148</b>
4.3.1	Théorie . . . . .	148
4.3.2	Adaptation de la technique . . . . .	150
4.3.2.1	Principe . . . . .	150
4.3.2.2	Calibrage . . . . .	151
4.3.3	Caractérisation des échantillons de polyéthylène irradiés par thermoporométrie . . . . .	157
4.3.3.1	Conditions de l'expérience . . . . .	157
4.3.3.2	Les résultats . . . . .	157
4.3.4	Comparaison des résultats de thermoporométrie et de gonflement	160
4.3.5	Conclusions . . . . .	163
<b>4.4</b>	<b>Perspectives . . . . .</b>	<b>164</b>

---

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le polyéthylène a une tendance majoritaire à réticuler sous irradiation. Au cours de l'analyse par IRTF de films polyéthylène

---

irradiés au contact d'eau, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux créations de fonctions oxygénées et de doubles liaisons. Dans le présent chapitre, nous nous focalisons sur la réticulation du polyéthylène et sur la caractérisation des mailles formées par les chaînes réticulées. Habituellement, la caractérisation de la réticulation est réalisée à l'aide de mesures de gonflement et d'extraction de gel ou de chromatographie par perméation de gel. Après nous être intéressés au gonflement du polyéthylène irradié, nous avons adapté au cas des polymères réticulés, une technique appelée thermoporométrie, habituellement dédiée aux matériaux poreux. Nous présentons ici les mesures faites par gonflement ainsi que le développement et les renseignements apportés par la technique de thermoporométrie sur la modification de structure du PE irradié.

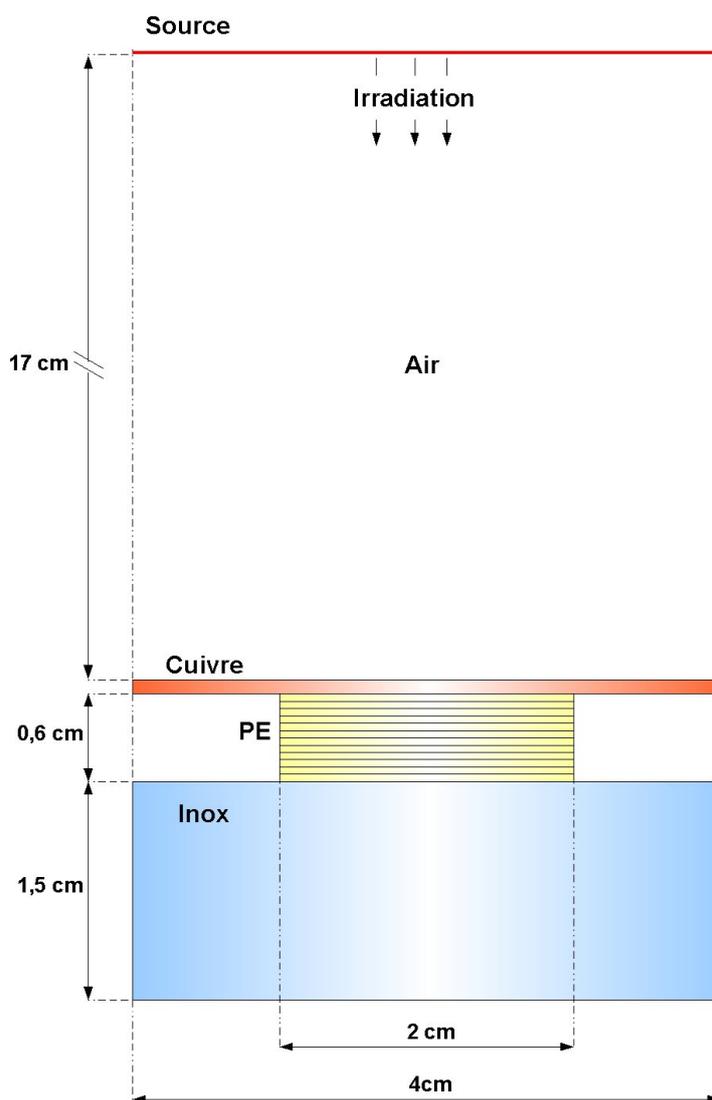
## 4.1 Les échantillons

Les échantillons étudiés au cours de ces investigations, proviennent des bonbonnes de stockage de l'eau tritiée du centre de Valduc. Les caractéristiques du polyéthylène qui les compose sont données dans le tableau 1.4. Afin d'étudier la réticulation induite par la radiolyse dans ces échantillons, nous procédons à leur irradiation par des électrons de fortes énergies, à l'aide de l'accélérateur de type Van de Graaf de la société Aerial basée à Illkirch, aux doses suivantes : 250, 500, 750, 1000, 1250 et 1500 kGy. Cet accélérateur délivre des électrons de 2,2 MeV avec un débit de dose de  $1,4 \text{ kGy.s}^{-1}$ . Le choix des électrons de fortes énergies est légitimé par le fait que l'on souhaite irradier les échantillons sur l'ensemble de leur volume. On procède ainsi à la projection en volume de l'irradiation de surface obtenue avec les  $\beta^-$  du tritium. À 2,2 MeV, les électrons traversent les 6 mm d'épaisseur des échantillons. De plus, afin de favoriser l'homogénéité de l'irradiation sur toute l'épaisseur du polyéthylène, une plaque de cuivre de 100  $\mu\text{m}$  a été placée devant les échantillons. La dose déposée connaissant une augmentation sur le début du parcours des électrons dans le matériau, la plaque de cuivre sert ici "d'ajusteur", car elle atténue ce phénomène. Enfin, une plaque d'inox de 1,5 mm d'épaisseur est placée derrière les échantillons, afin de favoriser les rétro-diffusions pour une irradiation plus importante en profondeur. Pour avoir une répartition symétrique de la dose, les irradiations sont réalisées sur les deux faces des échantillons par pas de 250 kGy. Entre chaque passage, les échantillons sont retournés et un temps de pause est marqué de façon à les laisser refroidir, pour ne pas atteindre le point de fusion du polyéthylène. On peut noter ici que la température de transition vitreuse du polyéthylène se situe vers  $-120^\circ\text{C}$ , les irradiations sont donc réalisées dans une gamme de température où les chaînes de la phase amorphe ont de la mobilité.

Une simulation à l'aide du code de calcul MCNPX 2.5e a été réalisée, afin d'éprouver la géométrie de l'irradiation et de contrôler l'homogénéité de la dose déposée en fonction de la profondeur d'échantillon traversée. Le code de calcul est déjà détaillé dans le chapitre 3. Une géométrie légèrement plus simple que l'expérience est adoptée pour la simulation,

---

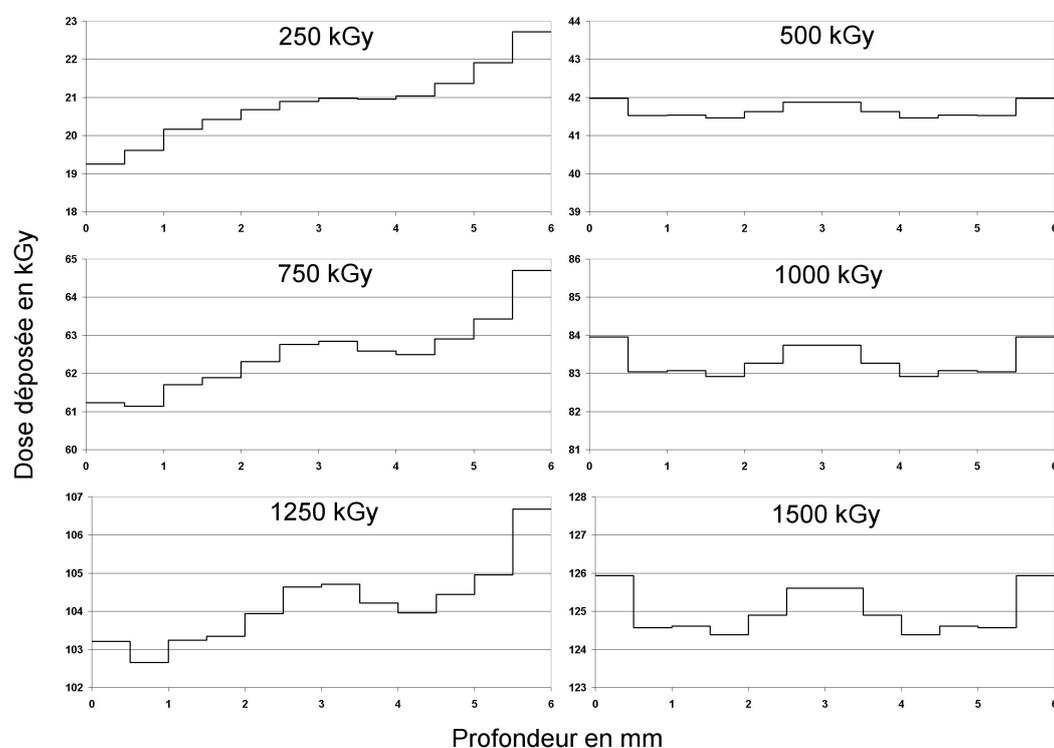
cependant celle-ci respecte les paramètres importants de l'expérience : la distance entre la source d'électrons et l'échantillon, les épaisseurs de cuivre, de polyéthylène et d'inox et les compositions des matériaux (voir figure 4.1). La plaque de cuivre, l'échantillon de polyéthylène et la plaque d'inox sont modélisés par des disques en contact, centrés sur le même axe. Le rayon de ces disques est de 2 cm pour le cuivre et l'inox et 1 cm pour le PE. La source est un cercle de 2 cm de rayon, distant de 17 cm de l'échantillon, de laquelle les électrons de 2,2 Mev sont émis.



**FIGURE 4.1** – Schéma de la géométrie employée pour la modélisation de l'irradiation. Le polyéthylène est subdivisé en tranches de 0,5 mm d'épais. La plaque de cuivre a une épaisseur de 0,1 mm

Un découpage est effectué dans les 6 mm de profondeur du polyéthylène tous les 0,5 mm. Dans chacune des tranches ainsi délimitées, on réalise un comptage en dose déposée, exprimé en  $\text{MeV}/e_{\text{incident}}^-$ . La simulation est réalisée sur  $10^6$  électrons envoyés en

direction de l'échantillon. Cette quantité d'électrons permet d'obtenir des erreurs relatives inférieures à 0,003, soit des résultats fiables. Il n'est donc pas nécessaire de générer autant d'électrons qu'il en faut pour déposer 250 kGy. Ainsi, la dose totale déposée par ces  $10^6$  électrons est ensuite normalisée à 250 kGy, de manière à étudier les disparités de dose en fonction de la profondeur. Une somme de cette simulation est effectuée pour les échantillons irradiés entre 500 et 1500 kGy en tenant compte de l'inversion de face faite tous les 250 kGy. La figure 4.2 montre la dose déposée dans les échantillons de polyéthylène en fonction de la profondeur. La disparité de celle-ci évolue dans un intervalle inférieur à  $\pm 9,1\%$  (au pire des cas) par rapport à la valeur moyenne. Cette disparité est donnée pour les 6 échantillons dans le tableau 4.1.



**FIGURE 4.2** – Dose déposée en fonction de la profondeur dans les échantillons de polyéthylène irradiés d'après une simulation avec MCNP

De façon à s'affranchir au mieux de cette disparité de la dose dans la profondeur, les échantillons sont découpés en leur centre et sur toute l'épaisseur. Ainsi, l'ensemble de toutes les tranches décrites dans la simulation sont présentes dans chaque échantillon. De cette façon, on peut considérer que les disparités observées à l'issue des expériences de gonflement ne relèvent pas de l'effet de variation de dose en fonction de la profondeur.

Dose totale en kGy	Disparité maximale en %	
	inférieure	supérieure
250	7,6	9,1
500	0,5	0,7
750	2,2	3,5
1000	0,5	0,7
1250	1,4	2,4
1500	0,5	0,7

**TABLE 4.1** – Écart maximal inférieur et supérieur à la moyenne en % pour la simulation de la dose déposée en fonction de la profondeur dans le polyéthylène suite à une irradiation aux électrons de 2,2 MeV

## 4.2 Le gonflement

Le gonflement de polymère par solvant est une méthode de caractérisation qui nous renseigne sur le taux de réticulation des polymères. Le principe en est assez simple. On immerge un polymère dans un solvant qui lui est approprié, afin de faire pénétrer ce solvant à l'intérieur du réseau tridimensionnel formé par la réticulation du polymère. La quantité de solvant qui pénètre dans le polymère est fonction de la mobilité des chaînes macromoléculaires du réseau. En effet, plus les chaînes peuvent bouger les unes par rapport aux autres, plus le solvant peut occuper de la place dans le réseau polymère. Comme la réticulation est un facteur essentiel à la diminution de la mobilité des chaînes, on peut ainsi corrélérer la quantité de solvant à l'intérieur du polymère gonflé avec la réticulation du réseau.

### 4.2.1 La technique

Le solvant utilisé pour ces analyses de gonflement est le *p*-xylène qui est un bon solvant du polyéthylène et qui est couramment utilisé pour ce type de caractérisation [93, 94]. Le montage est constitué d'un système à reflux dans lequel 100 mL de xylène sont portés à ébullition (138°C). Les échantillons ont les dimensions suivantes : 4 mm sur 4 mm de côté pour 6 mm d'épais. Ils sont plongés dans le *p*-xylène et régulièrement retirés et pesés, afin d'obtenir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de gonflement.

Le taux de gonflement  $G$  du polymère peut être exprimé de la façon suivante :

$$G = \frac{V_g}{V_0} = \frac{V_0 + V_s}{V_0} = 1 + \frac{V_s}{V_0} \quad (4.1)$$

où  $V_g$  est le volume de l'échantillon gonflé,  $V_0$  celui de l'échantillon séché après gonflement

et  $V_s$  celui du solvant ayant pénétré à l'intérieur de l'échantillon. On utilise  $V_0$  plutôt que le volume de l'échantillon avant gonflement, car les chaînes non réticulées au réseau se retrouvent dans la solution suite au gonflement. Cette technique caractérisant le polymère gonflé, il est nécessaire de considérer uniquement le réseau lui-même, donc l'échantillon sec après gonflement. On peut alors transformer l'équation 4.1 de la manière suivante :

$$G = 1 + \left[ \frac{M_g}{M_0} - 1 \right] \cdot \frac{d_p}{d_s} \quad (4.2)$$

où  $M_g$  et  $M_0$  sont respectivement la masse de l'échantillon après gonflement et après séchage et  $d_p$  et  $d_s$  les densités du polymère et du solvant. La densité du polymère prise en compte est celle de l'échantillon sec après gonflement. Pour nos calculs, nous utilisons celle du polymère avant gonflement, celle-ci étant proche de celle désirée. Nous supposons également que la densité du polyéthylène après irradiation est toujours de 0,935. Comme nous travaillons à 138°C, la densité du *p*-xylène doit être calculée à cette température. Pour cela nous utilisons la valeur du volume molaire ( $v_s$ ) du *p*-xylène à 130°C donnée par Dijkstra *et al.* [95] :  $v_s = 136 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  soit  $d_s = 0,779$ .

Afin de pouvoir corréler gonflement et réticulation, une relation basée sur la théorie de Flory-Rehner [96] est utilisée (équation (4.3)). Cette relation permet de déterminer la densité de réticulation  $d_{\text{rét}}$ , soit le nombre de nœuds de réticulations par unité de volume.

$$d_{\text{rét}} = - \frac{\ln(1 - G^{-1}) + G^{-1} + \chi G^{-2}}{v_s \left( G^{-\frac{1}{3}} - \frac{2 G^{-1}}{f} \right)} \quad (4.3)$$

où  $\chi$  est le paramètre d'interaction polymère solvant tel que  $\chi = 0,33 + 0,55/G$  [97] et  $f$  la fonctionnalité du réseau qui est généralement égale à 4 [96]. On peut aussi caractériser la réticulation en terme de masse molaire moyenne des chaînons entre deux nœuds de réticulation ( $M_c$ ) :

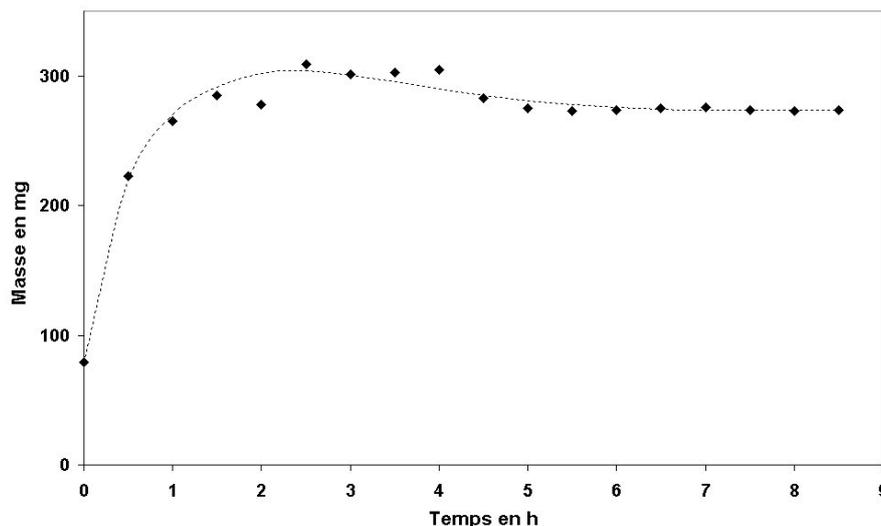
$$M_c = \frac{\rho_p}{d_{\text{rét}}} \quad (4.4)$$

où  $\rho_p$  est la masse volumique du polymère.

## 4.2.2 Les résultats expérimentaux

Les échantillons sont gonflés dans le *p*-xylène et régulièrement pesés afin d'obtenir l'équilibre de gonflement. Un exemple est donné dans la figure 4.3, où l'échantillon irradié à

---

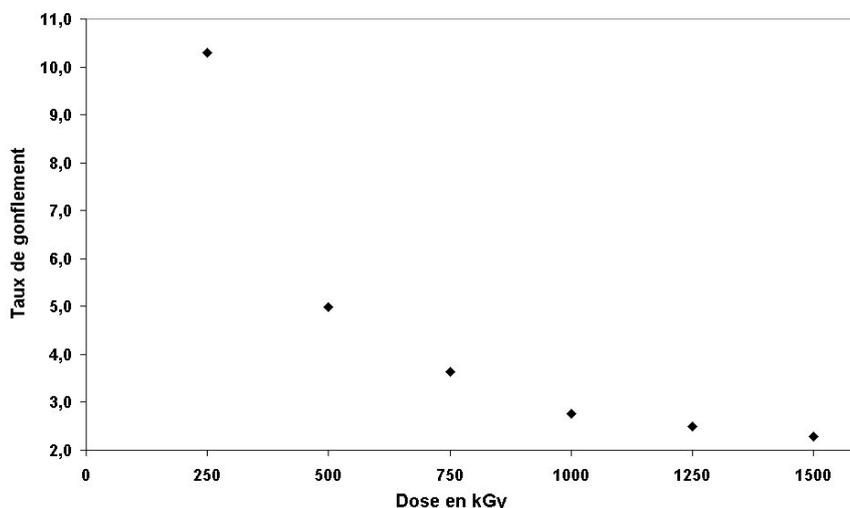


**FIGURE 4.3** – Masse de l'échantillon de polyéthylène irradié à 500 kGy au cours du gonflement. La ligne pointillée est représentée pour illustrer la prise de masse dans un premier temps due à la pénétration du solvant, puis la perte de masse due au relargage des chaînes non réticulées

500 kGy est pesé au cours du gonflement. Dans un premier temps, on observe une prise de masse conséquente de l'échantillon, correspondant au solvant qui pénètre dans le réseau. Ensuite, une légère baisse de la masse survient du fait du relargage des chaînes non réticulées au réseau. C'est lorsque l'on atteint ce palier que l'on se trouve à l'équilibre de gonflement. L'expérience est alors poursuivie sur quelques pesées (4 ou 5), afin d'obtenir une valeur moyenne pour la masse de l'échantillon gonflé à l'équilibre. C'est cette valeur moyenne qui est retenue pour la suite des calculs. Ensuite, l'échantillon est séché à l'étuve à 50°C, afin d'extraire l'ensemble du solvant ayant pénétré à l'intérieur du réseau. L'échantillon est alors régulièrement pesé jusqu'à ce qu'il atteigne une masse stable, considérée comme la masse sèche  $M_0$ , utile pour le calcul du gonflement.

L'analyse par gonflement est réalisée pour les échantillons de polyéthylène irradiés à 6 doses. La masse de gonflement à l'équilibre  $M_g$  est déterminée, ainsi que  $M_0$  et le taux de gonflement  $G$  est calculé à partir de l'équation (4.2). La figure 4.4 représente le taux de gonflement en fonction de la dose absorbée par les échantillons. Ces expériences ont été réalisées au cours d'un travail préliminaire [98] au sein du laboratoire puis complétées dans le cadre de la présente thèse.

Il est important de noter ici que les 6 échantillons gardent leur forme initiale (parallélépipédique) après gonflement, tout en voyant leurs dimensions grandir. Un précédent travail mené au sein du laboratoire [99] sur le gonflement du même polyéthylène soumis à des doses de 1, 10, 100 et 1000 kGy, avait montré une totale dissolution des échantillons irradiés à 1 et 10 kGy dans le *p*-xylène, mettant en évidence une présence trop peu importante de la réticulation pour créer la cohésion d'un réseau tridimensionnel. Par contre,



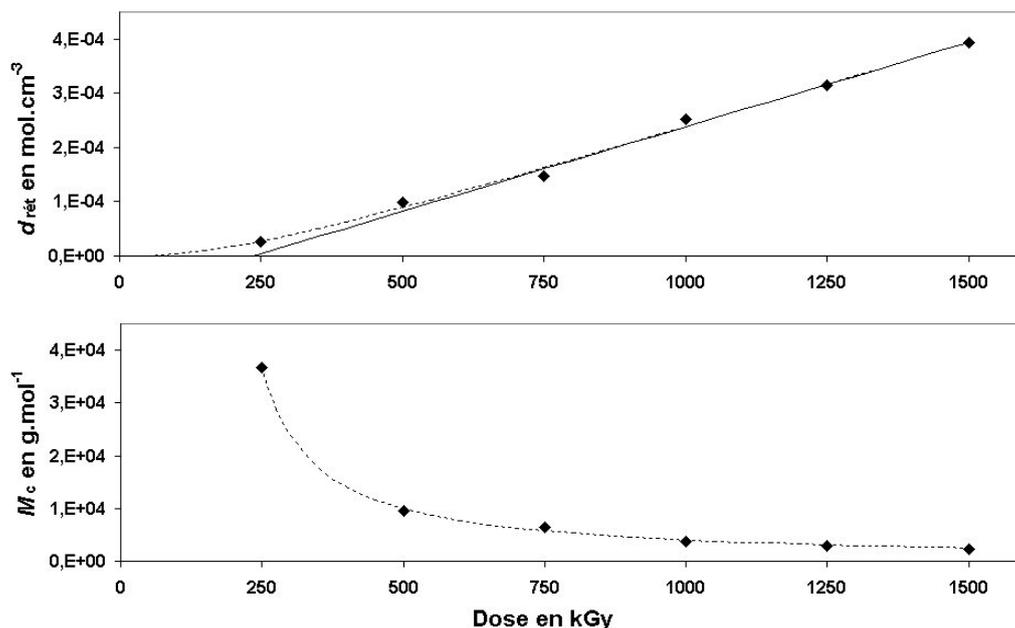
**FIGURE 4.4** – Taux de gonflement en fonction de la dose absorbée par les échantillons de polyéthylène

l'échantillon irradié à 100 kGy présente un réseau suffisamment important pour ne pas voir ses chaînes être totalement dissoutes dans le solvant, cependant il ne garde pas sa forme initiale et se présente de la façon d'un gel informe difficilement exploitable.

La figure 4.4 montre un gonflement de plus en plus faible lorsque la dose s'élève. La réticulation évoluant avec la dose, plus les pontages interchaînes sont nombreux, plus le solvant a du mal à pénétrer dans le réseau. La réticulation restreint donc le gonflement. L'échantillon irradié à 250 kGy voit ses dimensions plus que doubler (environ multiplié par 2,2 selon les trois axes), alors que celui à 1500 kGy voit une augmentation maximale de ses dimensions d'environ 30 % ( $\times 1,3$ ).

D'après les équations (4.3) et (4.4), on peut également accéder à la densité de réticulation et à la masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation dans les échantillons non gonflés.

La figure 4.5 montre une évolution de la densité de réticulation avec la dose reçue. Cette évolution tend vers une relation linéaire dans la limite des doses étudiées. Cette droite semble indiquer la gamme de dose dans laquelle la réticulation est suffisamment importante pour garantir la conservation de la forme de l'échantillon (mais non la taille). Ainsi, comme nous le montre le travail cité plus haut, une valeur de 100 kGy n'est pas suffisante pour assurer la cohésion du réseau tridimensionnel. Par contre une dose de 250 kGy garantit la conservation de la forme de l'échantillon. Au vue de l'expérience relatée dans la figure 4.5, cette valeur de 250 kGy semble être une valeur limite pour observer cette cohésion du réseau. Une série d'expérience dans la gamme de dose intermédiaire, permettrait d'établir avec plus de certitude cette valeur limite. La relation linéaire qui unit la dose et la densité de réticulation dans nos expériences est donnée par l'équation



**FIGURE 4.5** – Densité de réticulation et masse molaire moyenne entre deux nœuds de réticulation dans les échantillons non gonflés. Les courbes pointillées représentent les tendances d'évolution. Lorsque la dose est nulle, la densité de réticulation est considérée inexistante, comme le suggèrent les propriétés du matériau données par le fabricant. La courbe pleine sur le graphique de la densité de réticulation représente la relation linéaire vers laquelle tend la courbe lorsque la dose augmente

(4.5) où  $D$  représente la dose :

$$d_{\text{rét}} = 3,12 \cdot 10^{-7} \times D - 7,32 \cdot 10^{-5} \quad (4.5)$$

### 4.2.3 Conclusions

L'étude que nous avons menée ici, nous permet d'observer l'évolution de la réticulation du polyéthylène sous irradiation (dans les conditions de l'expérience). Les résultats que nous obtenons, montrent l'augmentation de la réticulation du polymère dans la gamme 250 à 1500 kGy. De plus, une relation linéaire s'établit entre la dose et la densité de réticulation. Les précédentes expériences menées au laboratoire, montraient qu'une dose de 100 kGy n'est pas suffisante pour assurer la cohésion du réseau réticulé, alors qu'un échantillon irradié à 250 kGy gonfle en gardant sa forme initiale (tout en voyant ses dimensions grandir). La dose limite permettant d'obtenir un réseau cohérent, semble se trouver entre ces deux valeurs.

Les simulations informatiques présentées dans le chapitre 3, montrent qu'au moins

200 kGy sont déposés dans les 250 premiers microns du polyéthylène. D'après les résultats obtenus par gonflement, il semble que cette valeur de dose soit suffisante pour obtenir un réseau tridimensionnel relativement dense. Les travaux que nous avons évoqués dans le premier chapitre [51–54] établissent une influence de la réticulation sur l'abaissement de la diffusion des petites molécules (comprenant l'eau). Ainsi, les résultats que nous obtenons ici font le lien avec les conclusions que nous avançons dans le précédent chapitre, sur le ralentissement de la diffusion de l'eau tritiée lorsque le polyéthylène réticule.

Afin d'évaluer la densité des réseaux tridimensionnels formés par la réticulation, une deuxième technique a été utilisée : la thermoporométrie. Dans la suite de ce chapitre, nous détaillerons la technique ainsi que la relation que l'on peut dresser entre thermoporométrie et gonflement.

### 4.3 La thermoporométrie

La thermoporométrie (ou thermoporosimétrie) est une technique analytique permettant de qualifier et de quantifier la porosité d'un échantillon. Elle repose sur le fait qu'un liquide piégé dans les pores d'un matériau voit sa température de cristallisation baisser lorsque les pores sont de plus en plus petits (figure 4.6). Par mesure en Analyse Thermique Différentielle (DSC <sup>1</sup>, Differential Scanning Calorimetry) de la température de cristallisation du liquide confiné, il est possible de remonter à la taille des pores du matériau sondé. Cette technique développée dans les années 70 par Brun *et al.* [100], permet de quantifier la porosité de matériaux divers (ex : alumine, gels de silice [100–103] ou hydrogels [104–106]) dans une gamme de rayon de pore de 2 à 30 nm [107]. Initialement, elle a été développée pour le cas de la congélation de l'eau et du benzène [100], puis a été étendue à divers liquides, dont plusieurs *n*-alcane [101, 108], le cyclohexane [109], le *p*-nitrophénol [110], le tétrachlorure de carbone [111] et l'acétonitrile [112]. Cependant, l'eau est le condensat le plus utilisé.

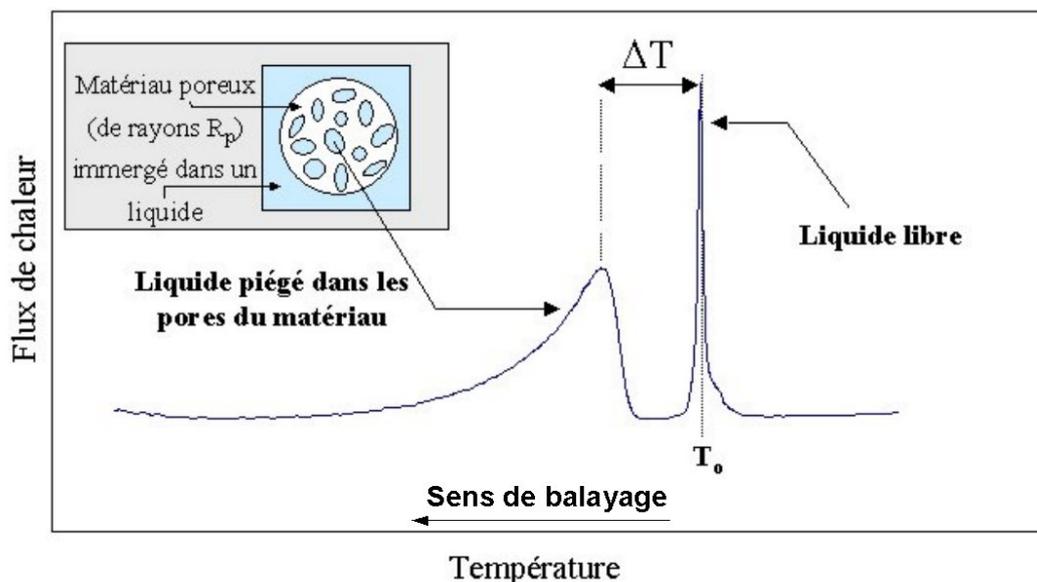
#### 4.3.1 Théorie

L'étude de la transition de phase liquide-solide d'un condensat piégé dans les pores d'un matériau, permet de fournir une relation entre la taille de ses pores et la température du point triple du liquide piégé. Le rayon  $R_p$  des volumes libres (modélisés comme des sphères) peut être exprimé en fonction de la différence de température de transition de phase ( $\Delta T$ ) entre le liquide piégé ( $T_p$ ) dans les pores et le liquide libre ( $T_0$ ). D'après une étude théorique, Brun *et al.* [100] donne une relation du type suivant (4.6) :

---

<sup>1</sup> Cette technique analytique repose sur la mesure du flux de chaleur émis ou absorbé par un échantillon, au cours d'une rampe de température

---



**FIGURE 4.6** – Thermogramme théorique en DSC de la cristallisation d'un liquide baignant un matériau poreux. Le pic le plus haut en température ( $T_0$ ), représente la cristallisation du liquide entourant le matériau et le plus large celle du liquide confiné dans les pores

$$R_p = -\frac{A}{\Delta T} + t \quad (4.6)$$

où  $A$  est une constante dépendant du solvant,  $t$  est l'épaisseur de la couche de solvant restant adsorbé sur la surface des pores et qui ne prend pas part à la congélation et  $\Delta T = T_p - T_0$ .

Il est ensuite possible de déterminer la distribution de la taille des pores d'après l'analyse DSC. En effet, on peut exprimer le volume des pores  $V_p$  de la façon suivante :

$$dV_p = k \cdot \frac{y}{W_a} \cdot d(\Delta T) \quad (4.7)$$

où  $y$  est l'ordonnée à l'origine de la courbe DSC (sans oublier de soustraire la ligne de base à la valeur lue à l'ordonnée),  $k$  est un coefficient de proportionnalité dépendant de la vitesse de refroidissement et de la sensibilité de l'appareil DSC et  $W_a$  est l'enthalpie apparente de solidification du solvant piégé dans les pores.

Des équations (4.6) et (4.7), on peut déterminer la distribution de la taille des pores par l'expression suivante :

$$\frac{dV_p}{dR_p} = k \cdot \frac{y \times (\Delta T)^2}{A \times W_a} \quad (4.8)$$

Cette équation permet donc d'obtenir la distribution en taille de la porosité de matériaux rigides. Notre cas est plus complexe. Nous voulons caractériser la taille des mailles des réseaux polymères réticulés lorsqu'ils sont gonflés par un solvant adapté. Nous faisons donc une analogie entre le pore d'un matériau rigide immergé dans un liquide et une maille d'un polymère réticulé gonflé dans un solvant. Nous employons dans la suite de ce manuscrit le terme de maille pour nommer les cavités dans lesquelles se retrouve piégé le liquide confiné. Dans notre cas, nous devons donc avoir recours à des solvants du polyéthylène. Or, au moment de nos investigations, les paramètres des équations (4.6) et (4.8) n'étaient connus que pour des liquides non solvants à l'égard du polyéthylène (eau, *n*-heptane et cyclohexane). Seul le benzène aurait pu être utilisé, cependant celui-ci a été écarté pour des raisons de sécurité. Nous avons donc sélectionné plusieurs solvants du polyéthylène en fonction de leur nature et leur température de fusion : le naphthalène ( $T_0 = 81^\circ\text{C}$ ), le *p*-dichlorobenzène ( $T_0 = 54^\circ\text{C}$ ), le 1,2,4-trichlorobenzène ( $T_0 = 16^\circ\text{C}$ ), *p*-xylène ( $T_0 = 13^\circ\text{C}$ ), l'*o*-xylène ( $T_0 = -25^\circ\text{C}$ ) et le *m*-xylène ( $T_0 = -48^\circ\text{C}$ ). Les équations (4.6) et (4.8) n'étant pas connues pour ces liquides, nous les avons préalablement déterminées.

### 4.3.2 Adaptation de la technique

#### 4.3.2.1 Principe

La détermination de manière théorique des équations (4.6) et (4.8) fait appel à certaines grandeurs, comme le coefficient d'extension de surface  $\gamma_{ij}$ , qui ne sont pas toujours disponibles dans la littérature. Brun *et al.* ont établi les relations de manière théorique dans le cas de la congélation de l'eau et du benzène [100] à l'aide de certaines valeurs expérimentales, cependant il est possible de les déterminer de façon empirique pour d'autres liquides en utilisant des échantillons à porosité connue pour l'étalonnage. Nous utilisons pour cela la démarche adoptée par Baba *et al.* dans [108]. Par conséquent, ce travail a été réalisé en collaboration avec le Dr. Baba du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire et le Dr. Nedelec du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal d'Aubière, pour l'adaptation de la technique aux solvants mentionnés.

La relation (4.6) est une équation linéaire qui relie l'inverse de  $\Delta T$  à  $R_p$ . Sachant que les paramètres  $A$  et  $t$  ne dépendent que du solvant, ils peuvent être déterminés par une série de mesures sur des échantillons étalons dont la porosité est bien connue en traçant une droite d'étalonnage  $R_p$  en fonction de  $\Delta T$ . La régression linéaire de cette droite d'étalonnage nous donne accès aux paramètres recherchés.

---

L'utilisation de la technique nécessite aussi la connaissance de l'enthalpie apparente de cristallisation  $W_a$ . ce paramètre est dépendant de la température. Plus celle-ci diminue, plus  $W_a$  est faible. Ce paramètre peut aussi être déterminé à l'aide d'échantillons à porosité connue. On peut l'exprimer grâce à la relation suivante :

$$W_a = \frac{\Delta H}{V_p \times \rho} \quad (4.9)$$

où  $\Delta H$  est l'enthalpie de cristallisation du solvant par gramme d'échantillon sec,  $V_p$  le volume des pores par gramme d'échantillon et  $\rho$  la densité du solvant à l'état solide.

Une fois calculée à l'aide de la relation (4.9),  $W_a$  est tracée en fonction de  $\Delta T$ . Une régression polynomiale (en théorie, d'ordre 2) du tracé permet d'obtenir une équation donnant  $W_a$  pour chaque valeur de  $\Delta T$ . L'équation (4.8) peut alors être utilisée pour calculer la distribution de la taille des mailles.

### 4.3.2.2 Calibrage

#### L'expérience

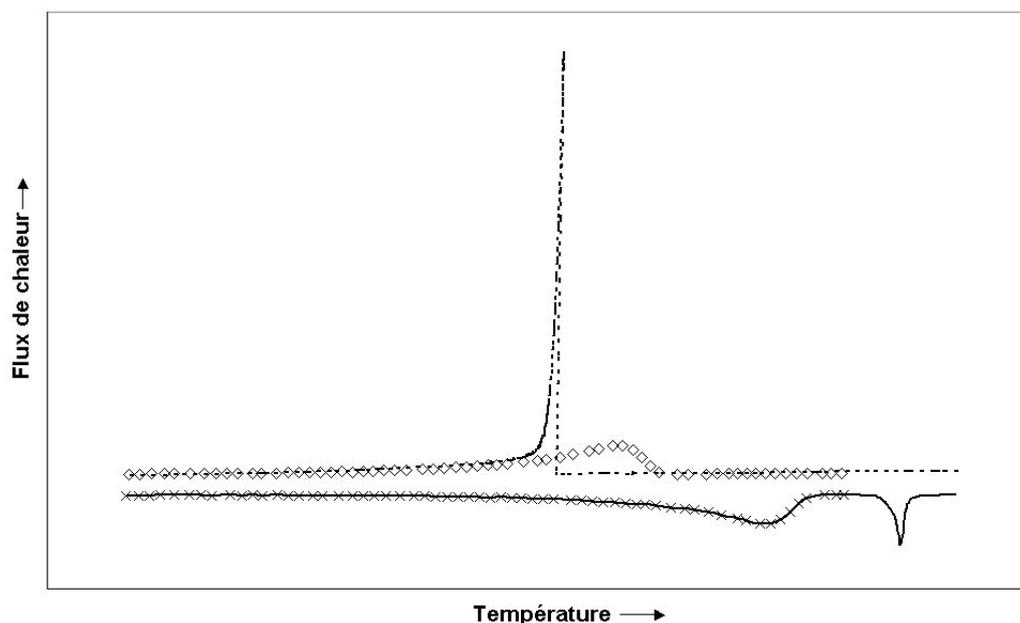
Tous les solvants utilisés ont une pureté supérieure à 99 %. Les échantillons standards utilisés pour le calibrage de la technique sont des gels de silice à porosité nanométrique. Ils sont préparés par principe sol-gel à partir de tétraéthyl-*o*-silicate (TEOS) comme précurseur [113]. La porosité finale des gels de silice peut être contrôlée par un ajustement de la température au cours du processus de solidification. Ainsi, il est possible d'obtenir des matériaux de porosité différente. Afin de caractériser cette porosité, des mesures de surface spécifique par d'adsorption d'azote par méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) avec un appareil Quantachrome Autosorb6 ont été réalisées. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau 4.2.

Noms des échantillons	$SSA$	$\sigma_{SSA}$	$V_p$	$\sigma_{V_p}$	$R_p$ moyen	$\sigma_{R_p}$	$R_p$ maxPSD
	en $m^2 \cdot g^{-1}$		en $cm^3 \cdot g^{-1}$		en nm		
1,5 nm	537,0	12,8	0,333	0,001	1,24	0,05	1,75
2,5 nm	532,0	9,5	0,696	0,028	2,62	0,30	2,40
3,5 nm	472,7	1,5	0,922	0,082	3,90	0,67	3,42
8,5 nm	166,2	3,2	0,991	0,071	11,92	1,24	8,70
14,5 nm	183,1	1,0	1,327	0,072	14,49	1,41	14,25

**TABLE 4.2** – Propriétés de texture des échantillons de gels de silice.  $SSA$  représente la surface spécifique des échantillons,  $V_p$  le volume poreux,  $R_p$  moyen le rayon moyen et  $R_p$  maxPSD le rayon au maximum de la distribution en taille de pore. Les valeurs de  $\sigma$  représentent les déviations standards relatives à chacune des grandeurs mesurées

Les 5 échantillons de gels de silice sont ensuite immergés séparément dans les 6 liquides dont on souhaite déterminer les équations de thermoporométrie et passés à l'analyse DSC. Pour cela, un appareil DSC 30 de Mettler Toledo équipé d'un système de refroidissement à l'azote liquide lui permettant de travailler jusqu'à  $-150^{\circ}\text{C}$ , est utilisé. Les rampes de température utilisées doivent être lentes. Brun *et al.* [100] conseillent des rampes de 1 à  $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  de façon à se trouver dans des conditions d'équilibre à tout moment de l'expérience. Cette condition est nécessaire à l'utilisation des équations que nous avons décrites plus haut. Dans notre cas, nous recourons à des rampes de  $0,7^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les 6 liquides utilisés. Cette valeur a été évaluée dans le travail réalisé sur l'utilisation du *n*-heptane comme sonde thermoporométrique par Baba *et al.* [108].

Par ces expériences, nous souhaitons mettre en évidence la cristallisation des liquides piégés dans les pores des échantillons standards en terme de température et d'enthalpie de cristallisation. La lecture en analyse DSC de cet évènement n'est cependant pas si direct. En effet, le phénomène de surfusion survient au cours du refroidissement des échantillons et déplace la cristallisation vers les plus basses températures. Si elle est importante, elle englobe la cristallisation du liquide libre et confiné. L'exploitation est donc impossible. Afin de pallier ce phénomène, le protocole décrit dans la figure 4.7 est adopté.



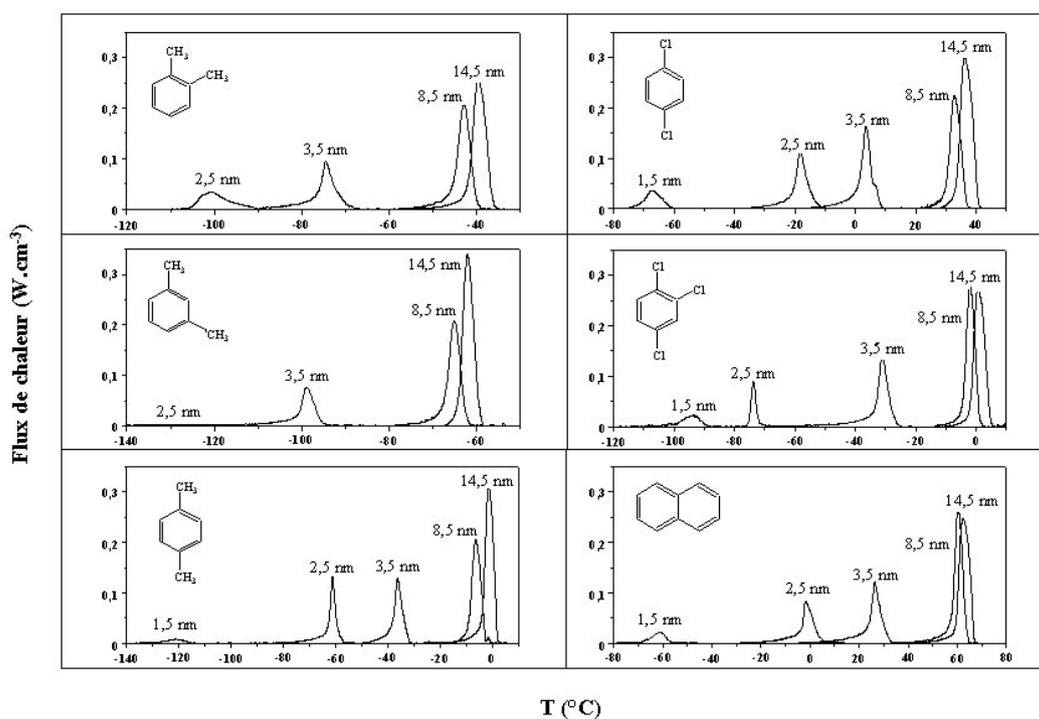
**FIGURE 4.7** – Protocole utilisé permettant la détermination de la température et de l'enthalpie de cristallisation du *p*-xylène piégé. La première descente en température n'est pas représentée sur cette figure. La première montée en température est signalée par une ligne continue, la deuxième descente par une ligne pointillée, la deuxième montée par  $\times$  et la troisième descente par  $\diamond$

Au cours d'une première descente en température (non représentée sur la figure 4.7), l'ensemble du liquide est cristallisé. La première montée en température qui suit permet d'observer les deux fusions relatives au liquide confiné et au liquide libre. Cette étape

permet de déterminer les températures auxquelles se passent ces deux événements. Une deuxième descente en température permet de cristalliser à nouveau la totalité du liquide. Cette étape, représentée sur la figure 4.7, montre clairement une forte surfusion. En effet, le liquide se solidifie à une température inférieure à sa température de cristallisation. La surfusion est d'ailleurs si importante dans cet exemple, qu'elle s'effectue à une température inférieure à celle de cristallisation du liquide confiné. La deuxième montée en température est stoppée juste après la fusion du liquide confiné et juste avant celle du liquide libre. La troisième et ultime descente en température permet alors d'observer la cristallisation du liquide piégé dans les pores du matériau. C'est cet événement qui est traité avec les équations données plus haut. Il est important de noter qu'au cours de cette étape aucune surfusion n'est observée. En effet, les germes responsables de la cristallisation sont déjà présents au sein de l'échantillon, alors que tel n'est pas le cas, au début de l'expérience. Ainsi, la cristallisation peut avoir lieu sans phénomène parasite de surfusion.

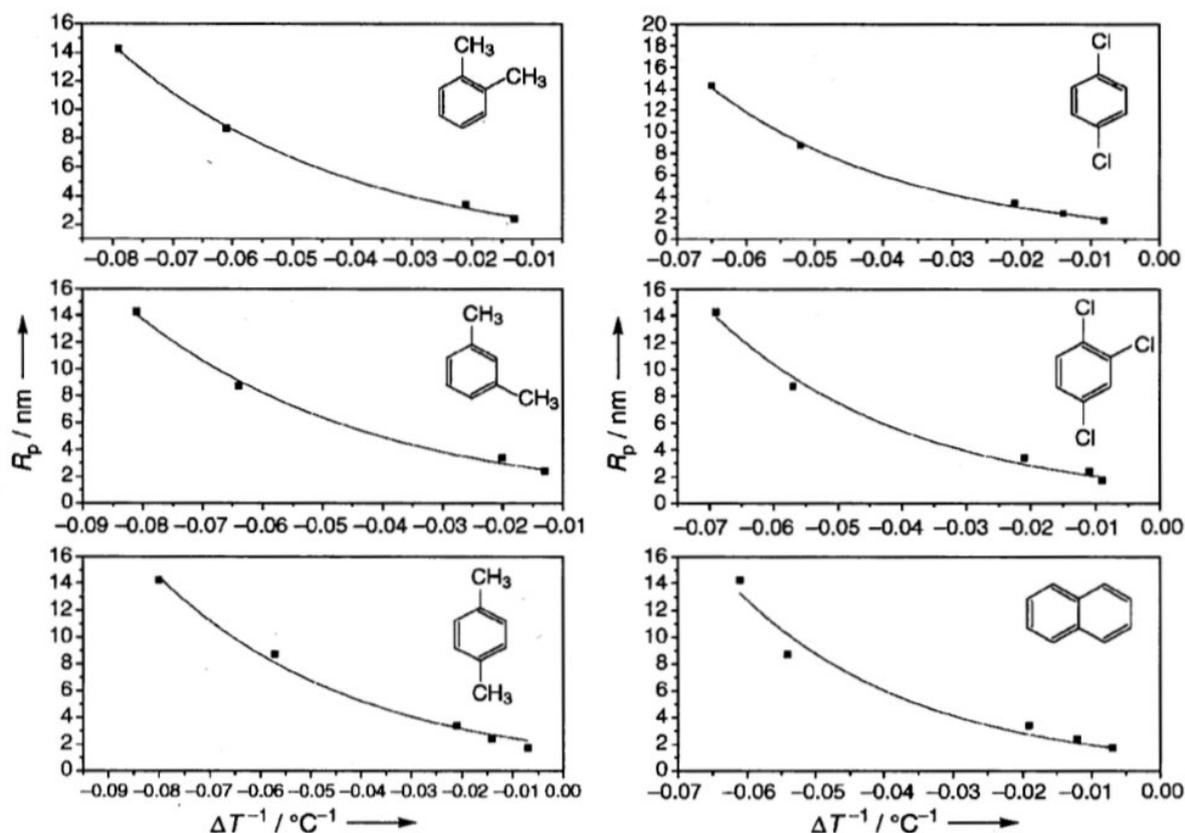
### Les résultats

Les 5 gels de silice immergés dans les 6 liquides sont passés à l'analyse DSC dans les conditions décrites ci-dessus. La figure 4.8 représente l'ensemble des thermogrammes obtenus.



**FIGURE 4.8** – Thermogrammes DSC de la cristallisation des liquides confinés dans les pores des échantillons de gel de silice. Seule la cristallisation des liquides confinés est représentée. Pour le *m*-xylène et l'*o*-xylène, la cristallisation dans les pores de l'échantillon 1,5 nm n'a pu être observée, car la température de l'évènement dépasse les limites de l'appareil

Une correspondance entre le maximum de chaque pic de cristallisation et la valeur maximale de la distribution en taille de pores est établie. Le tracé de  $R_p = f(1/\Delta T)$  est représenté sur la figure 4.9.



**FIGURE 4.9** – Tracés de  $R_p = f(1/\Delta T)$  pour l'ensemble des 6 liquides étudiés. Les courbes sont des relations exponentielles obtenues à partir de régression

Sur cette figure, on s'aperçoit que le rayon des pores des gels de silice ne suit pas une relation linéaire avec  $1/\Delta T$  comme l'envisage la théorie développée par Brun *et al.*. Afin de trouver une relation numérique qui suive le mieux possible les points expérimentaux, plusieurs types de régressions ont été essayés. Il apparaît alors qu'une exponentielle semble être assez fidèle à l'expérience sur l'ensemble des mesures. Nous choisissons donc de travailler à partir de relations du type de l'équation (4.10) :

$$R_p = t \cdot \exp\left(-\frac{1}{c \cdot \Delta T}\right) \quad (4.10)$$

où  $c$  en ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) est un paramètre qui dépend du liquide utilisé. Le paramètre  $t$ , exprimé en nm, prend sa signification physique lorsque l'on fait tendre l'équation (4.10) vers les grandes valeurs de  $\Delta T$ , soit quand les cavités deviennent de plus en plus petites. La valeur de la limite peut donc être considérée comme la taille limite sondable par la technique.

En effet, le liquide pénètre dans ses cavités, mais ne participe pas à la cristallisation. Il reste adsorbé sur la surface.  $t$  est donc la couche de liquide adsorbé sur les parois des cavités qui ne prend pas part à la cristallisation. Les valeurs de  $t$  et  $c$  sont données dans le tableau 4.3.

Par ailleurs, des relations linéaires comme celles établies dans le cas de l'eau, du benzène [100] et du  $n$ -heptane [108] peuvent être obtenues à partir de l'équation (4.10) pour les grandes valeurs de  $\Delta T$ , suite à l'utilisation du terme du premier ordre obtenu par le développement du polynôme de Taylor :

$$R_p \approx -\frac{t}{c \cdot \Delta T} + t \quad (4.11)$$

Les valeurs de  $t/c$ , voisines de 50 nm.K pour les 6 liquides, sont comparables à celles de  $A$  (équation (4.6)) données dans [100, 108] : eau 64,7 nm.K, benzène 131,6 nm.K et  $n$ -heptane 58,7 nm.K.

La détermination de l'enthalpie de cristallisation apparente  $W_a$  en fonction de la température est évaluée par intégration des pics de cristallisation. Le tracé de  $W_a = f(\Delta T)$  est représenté sur la figure 4.10.

Les données expérimentales de cette figure sont passées à l'étude. Brun *et al.* proposent une loi polynomiale d'ordre 2 pour relier  $W_a$  et  $\Delta T$ . Cependant, une telle équation n'épouse pas aux mieux les points expérimentaux. Par contre, une régression exponentielle semble convenir et refléter l'évolution que nous obtenons. En conséquence, nous utilisons des équations du type de la relation (4.12) pour unir l'enthalpie apparente de cristallisation et  $\Delta T$ .

$$W_a = W_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta T}{f}\right) \quad (4.12)$$

où  $W_0$  (en J.cm<sup>-3</sup>) est l'enthalpie de cristallisation du liquide libre et  $f$  (en °C) un paramètre dépendant du liquide. Les valeurs de  $W_0$  et  $f$  sont données dans le tableau 4.3.

Afin d'éprouver la validité du calibrage réalisé, un échantillon poreux d'alumine, préalablement caractérisé par méthode d'adsorption de gaz de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) est analysé par thermoporométrie avec les 6 liquides étudiés. Les conditions d'analyse sont les mêmes que celles utilisées avec les gels de silice. Une comparaison des résultats obtenus avec les deux méthodes est représentée sur la figure 4.11.

Sur cette figure, on observe un bon accord entre les résultats fournis par les 2 méthodes. Excepté le naphthalène qui présente un décalage notoire, les 5 autres liquides sont calibrés

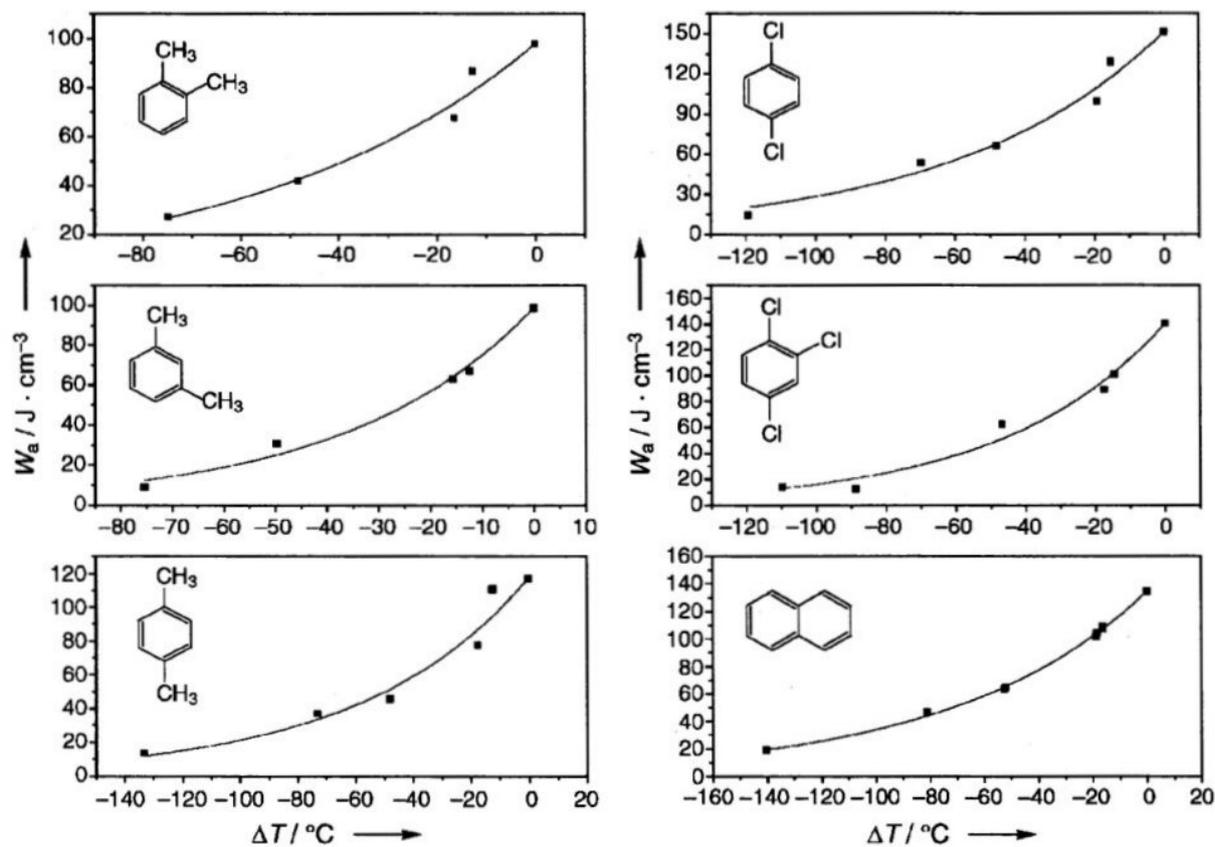


FIGURE 4.10 – Tracés de  $W_a = f(\Delta T)$  pour l'ensemble des 6 liquides étudiés. Les courbes sont des relations exponentielles obtenues à partir de régression

	$R_p = t \cdot \exp[-1/(c \cdot \Delta T)]$				$W_a = W_0 \cdot \exp(\Delta T/f)$		
	$T_0$ (°C)	$t$ (nm)	$c$ (°C <sup>-1</sup> )	$R^2$	$W_0$ (J·cm <sup>-3</sup> )	$f$ (°C)	$R^2$
<i>m</i> -xylène	-48,72	1,789	0,03930	0,995	98,7	36,6	0,989
<i>o</i> -xylène	-25,56	1,814	0,03842	0,998	97,7	57,9	0,971
<i>p</i> -xylène	12,39	1,909	0,03948	0,992	117,2	58,1	0,928
1,2,4-trichlorobenzène	16,59	1,474	0,03076	0,991	140,3	46,1	0,974
<i>p</i> -dichlorobenzène	52,81	1,462	0,02860	0,998	151,3	59,7	0,975
naphtalène	79,85	1,345	0,02660	0,967	134,5	73,7	0,999

TABLE 4.3 – Valeurs numériques des paramètres des relations entre le rayon des pores ( $R_p$ ) et ( $\Delta T^{-1}$ ) et entre l'énergie apparente de cristallisation ( $W_a$ ) et l'abaissement de la température de cristallisation ( $\Delta T$ )

pour être utilisés en thermoporométrie dans la gamme de rayons de pores 1,5 à 14,5 nm. Pour la suite de notre étude, c'est-à-dire l'utilisation de la technique pour caractériser les échantillons de polyéthylène réticulés, nous travaillons uniquement avec le *p*-xylène, solvant avec lequel nous avons déjà réalisé les analyses de gonflement.

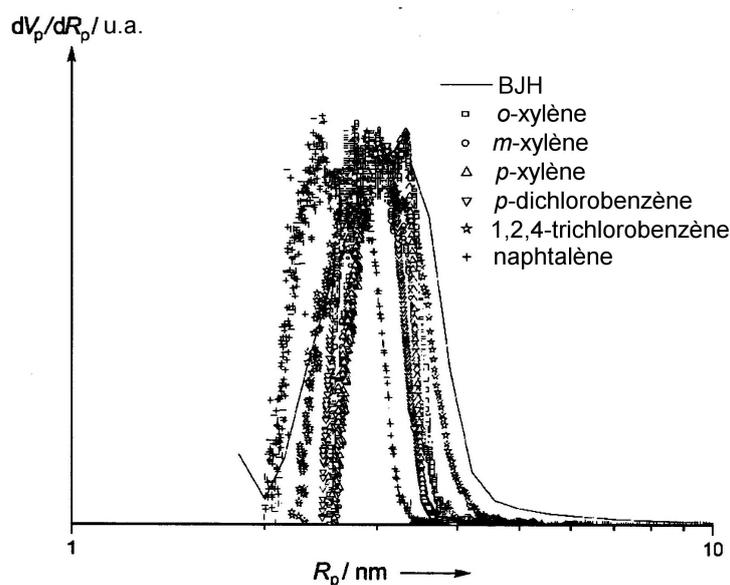


FIGURE 4.11 – Distribution en taille de pores pour l'échantillon test d'alumine calculée à partir de la méthode BJH et de la thermoporométrie en utilisant les 6 liquides étudiés comme condensat

### 4.3.3 Caractérisation des échantillons de polyéthylène irradiés par thermoporométrie

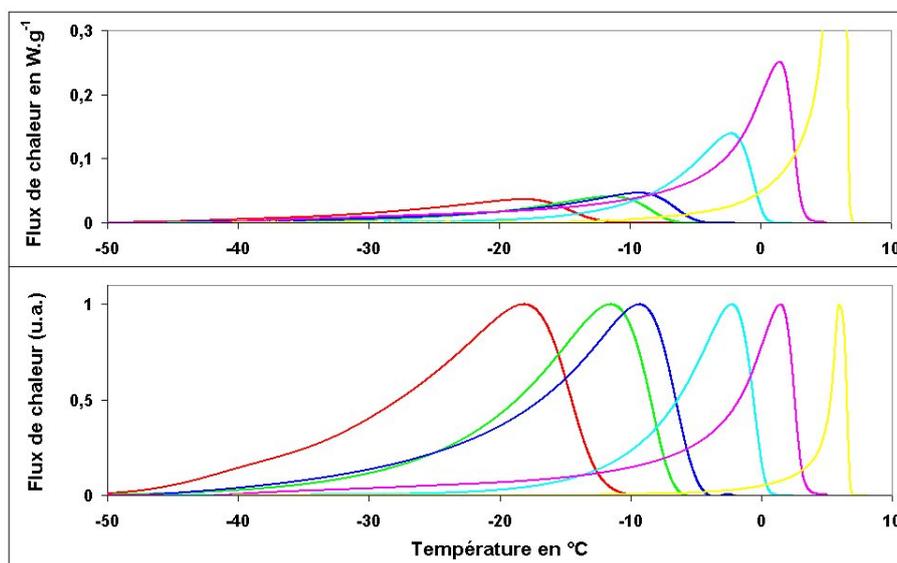
#### 4.3.3.1 Conditions de l'expérience

Les échantillons irradiés à des doses allant de 250 à 1500 kGy, sont gonflés pendant plusieurs heures (du soir au matin) à reflux dans le *p*-xylène. Ils sont ensuite sortis du bain, découpés aux dimensions du creuset échantillon utilisé pour l'analyse DSC, puis regonflés dans le solvant pendant 3 h. Le temps total de gonflement permet de nous situer sur le plateau d'équilibre de gonflement. Ensuite, les échantillons sont à nouveau sortis du bain et placés dans le creuset préalablement rempli de *p*-xylène neuf. Le creuset est scellé et placé dans le four de l'analyseur thermique différentiel. Celui-ci est un appareil de modèle Q100 de TA Instruments, calibré spécifiquement pour travailler à la vitesse et dans la gamme de température utilisées au cours de notre expérience. Le protocole de traitement thermique adopté est celui précédemment décrit dans le cas des gels de silice.

#### 4.3.3.2 Les résultats

Les 6 échantillons passés à l'analyse thermoporométrique donne des températures de cristallisation du liquide confiné de plus en plus basses avec l'augmentation de la dose reçue. En effet, plus la dose est forte, plus la réticulation est importante, ce qui a pour consé-

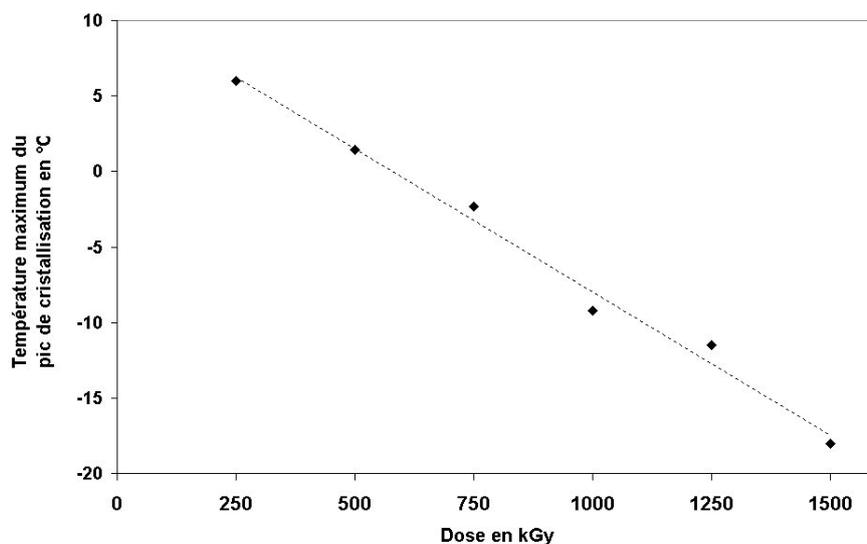
quence de former des mailles plus petites. Les liquides étant piégés dans des cavités plus petites, la dépression en température est plus importante. Les thermogrammes de ces expériences sont représentés dans la figure 4.12.



**FIGURE 4.12** – Thermogrammes de thermoporométrie par *p*-xylène d'échantillons de polyéthylène irradiés : (—) 250, (—) 500, (—) 750, (—) 1000, (—) 1250 et (—) 1500 kGy. Ne sont représentées sur cette figure que les cristallisations du *p*-xylène confiné pour les 6 échantillons. Les thermogrammes représentés au-dessus sont normalisés à la masse de polyéthylène utilisé au cours de l'analyse et ceux du dessous sont normalisés à leur maximum pour permettre une meilleure comparaison entre les pics. La valeur maximale du pic de cristallisation de l'échantillon irradié à 250 kGy est légèrement inférieure à  $1 \text{ W.g}^{-1}$

L'étalonnage que nous avons effectué avec le *p*-xylène nous permet de qualifier des tailles de maille comprises entre 1,5 et 14,5 nm, ce qui correspond à des températures de cristallisation allant de  $-120$  à  $0^\circ\text{C}$  environ d'après l'équation (4.10). D'après la figure 4.12, la cristallisation du *p*-xylène confiné s'effectue à des températures supérieures à  $0^\circ\text{C}$  pour les échantillons irradiés à 250 et 500 kGy. La quantification nécessite une extrapolation de l'équation (4.13) que nous ne ferons pas. Nous ne pouvons qu'apprécier qualitativement la température de l'évènement et la comparer aux autres échantillons. Un tracé de la température du maximum du pic de cristallisation en fonction de la dose est représenté sur la figure 4.13. Une relation quasi-linéaire est observée entre le maximum du pic et la dose dans la gamme étudiée. La technique montre bien alors une réticulation plus importante dans la cas des échantillons les plus irradiés.

La détermination de la distribution en taille de maille des échantillons irradiés de 750 à 1500 kGy est réalisée à partir de la relation (4.7). L'équation (4.8) ne peut être utilisée dans notre cas, car nous n'avons pas utilisé une relation linéaire entre  $R_p$  et  $\Delta T^{-1}$  comme l'équation (4.6) donnée dans la partie Théorie. Avec une relation exponentielle (4.10), l'équation exprimant la distribution de taille de maille devient la suivante :



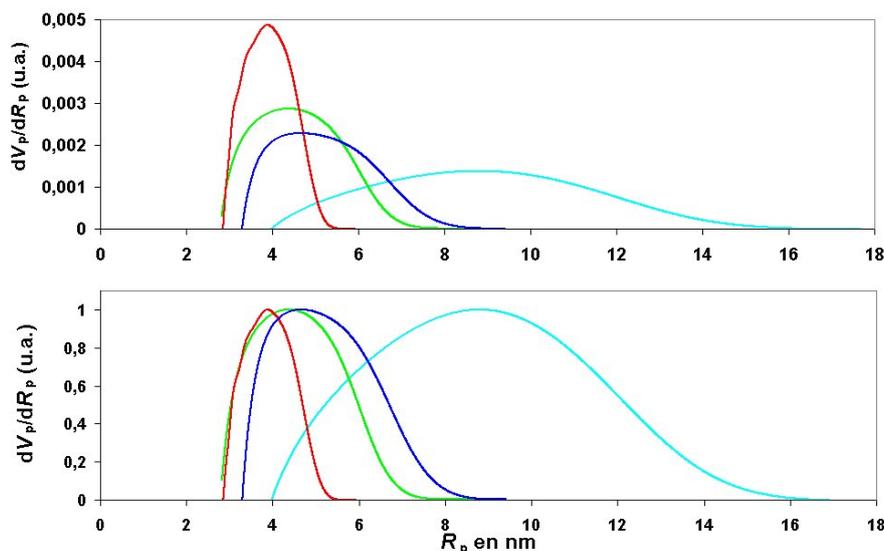
**FIGURE 4.13** – Représentation de la température maximale du pic de cristallisation du *p*-xylène piégé en fonction de la dose absorbée par les échantillons de polyéthylène. La droite pointillée montre la relation quasi-linéaire observée entre les deux paramètres

$$\frac{dV_p}{dR_p} = k \cdot \frac{y \times c \times (\Delta T)^2}{W_a \times R_p} \quad (4.13)$$

Les résultats calculés avec l'équation (4.13) à partir des thermogrammes de cristallisation du *p*-xylène confiné, sont donnés sur la figure 4.14.

Il est important de remarquer ici la difficulté d'établir la ligne de base de chacun des thermogrammes. En effet, le début de cristallisation du liquide piégé apparaît nettement du fait de la forte montée en flux de chaleur, cependant la fin de la cristallisation n'est pas évidente à établir avec certitude, car le pic relatif à la transition s'étale vers les faibles températures et rejoint lentement la ligne de base. Ainsi, la transformation des thermogrammes en distribution de taille de maille, implique pour chaque échantillon, une incertitude plus importante sur les petites valeurs de taille de maille que sur les grandes.

Sur la figure 4.14, on peut faire 3 observations concernant les évolutions de la taille des mailles, de la distribution en tailles de maille et du volume défini par ces mailles. Tout d'abord, on observe une diminution du maximum de la distribution en taille de maille  $R_{\max}$ , ainsi qu'un déplacement complet de la distribution vers les plus faibles valeurs de  $R_p$ . Ainsi, on remarque que plus l'irradiation est importante plus la taille des mailles est faible. En deuxième lieu, on observe un resserrement de la distribution avec l'augmentation de la dose. Plus les réticulations sont nombreuses, plus les tailles de mailles diminuent et tendent vers une valeur limite de  $R_p$  voisine de 3 nm. Enfin, si on effectue une intégration



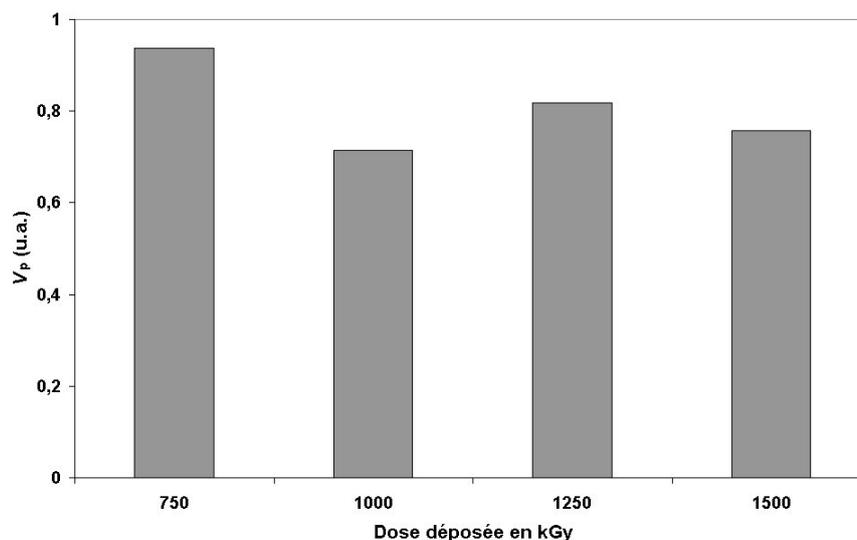
**FIGURE 4.14** – Distributions en taille de maille d'échantillons de polyéthylène irradiés et gonflés au *p*-xylène : (—) 750, (—) 1000, (—) 1250 et (—) 1500 kGy. Le graphe du dessus représente les distributions normalisées à la masse de polyéthylène utilisée, tandis que le graphe du dessous représente les distributions normalisées au maximum

des distributions de tailles de maille normalisée à la masse de polyéthylène  $\int \frac{dV_p}{dR_p} \cdot dR_p$ , on accède au volume  $V_p$  occupé par le *p*-xylène. Les résultats des intégrations représentés sur la figure 4.15, montrent un volume total semblable pour les 3 doses les plus fortes et légèrement supérieur à 750 kGy. La réticulation ne semble pas influencer de manière significative le volume global occupé par le liquide dans cette gamme de dose.

Pour la suite de l'analyse, nous travaillerons à partir de la valeur  $R_{\max}$ , afin de comparer les résultats obtenus par gonflement et thermoporométrie.

#### 4.3.4 Comparaison des résultats de thermoporométrie et de gonflement

Avant de faire une comparaison directe des résultats obtenus avec les deux techniques, il est utile de rappeler que la thermoporométrie repose, elle aussi, sur une mesure de gonflement. Cependant, le gonflement mesuré lors d'une étude de gonflement classique (à 138°C avec le *p*-xylène dans notre cas), n'est pas identique à celui mesuré à basse température lors de la cristallisation du liquide confiné. On peut s'attendre à voir la taille de maille diminuer avec la baisse de la température de gonflement. Ceci est mis en évidence par un essai de gonflement d'un échantillon de polyéthylène irradié à 250 kGy à 138°C, puis laissé plusieurs jours dans le bain à 25°C après gonflement :



**FIGURE 4.15** – Intégration des distributions de tailles de maille  $\int \frac{dV_p}{dR_p} \cdot dR_p$ , donnant le volume occupé par le *p*-xylène, pour les doses de 750 à 1500 kGy

$$G_{138^\circ\text{C}} = 10,3 ; G_{25^\circ\text{C}} = 3,6 \quad (4.14)$$

La mesure de taille de maille réalisée par thermoporométrie n'est donc pas la même que celle des mailles de l'échantillon gonflé à 138°C. Une comparaison de ces résultats reste cependant envisageable et raisonnable, puisque le paramètre de réticulation influe aussi bien le gonflement que la taille des mailles et ce, quelle que soit la température.

Dans un premier temps, nous traçons le gonflement  $G$  en fonction de  $R_{\text{max}}$  sur la figure 4.16. Pour ce faire, nous disposons de 4 points, car les échantillons irradiés à 250 et 500 kGy ne présentent pas un déplacement de la température de cristallisation du liquide confiné suffisant, pour être dans les limites de l'étalonnage. Cette figure met en avant les observations que nous avons précédemment faites, à savoir la diminution du gonflement et de la taille de maille avec l'augmentation de la dose. Ainsi, le gonflement augmente avec la taille de maille mesurée en thermoporométrie.

Il est difficile de dégager de manière empirique une relation précise entre ces deux mesures à partir de nos points. Par ailleurs, il est possible d'entamer une démarche théorique en partant de l'expression (4.1) du gonflement que nous avons déjà mentionnée :

$$G = \frac{V_g}{V_0} = 1 + \frac{V_s}{V_0}$$

Dans cette expression  $V_s$ , le volume occupé par le solvant dans le matériau, peut

s'exprimer de la façon suivante en incorporant la distribution de taille de maille :

$$G = 1 + \frac{1}{V_0} \times \int \frac{dV_s}{dR_p} \cdot dR_p \quad (4.15)$$

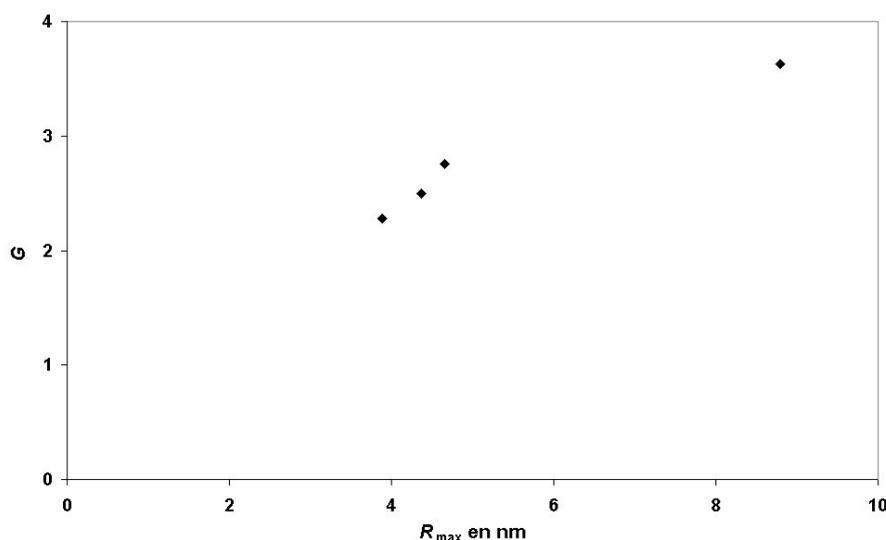
Si l'on étudie l'évolution de  $dV_s/dR_p$  en fonction de la température jusqu'à la cristallisation du liquide confiné, on accède à la distribution de taille de maille mesurée par thermoporométrie que l'on a appelée  $dV_p/dR_p$ .

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'évolution de la densité de réticulation calculée à partir des mesures de gonflement avec la température de cristallisation du liquide piégé. Nous réalisons cette étude de façon à observer l'évolution sur l'ensemble des 6 échantillons, ce qui n'est pas possible avec la distribution en taille de maille du fait des limites de l'étalonnage. Sur la figure 4.17, est représentée la densité de réticulation en fonction du maximum de la température de cristallisation.

Sur cette figure, on remarque qu'une relation linéaire existe entre la densité de réticulation et la température de cristallisation :

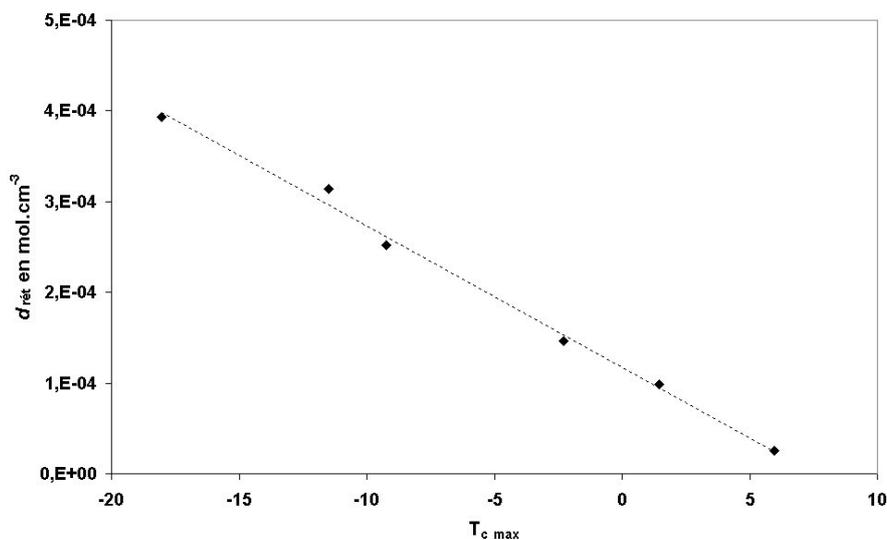
$$d_{\text{rét}} = -1,55 \cdot 10^{-5} \times T_c + 1,18 \cdot 10^{-4} \quad (4.16)$$

Bien qu'à l'heure actuelle, les paramètres de cette équation n'aient pas été identifiés, celle-ci constitue un moyen d'accéder à la densité de réticulation d'un échantillon par



**FIGURE 4.16** – Relation entre le gonflement mesuré à 138°C et le rayon au maximum des distributions des mailles mesuré par thermoporométrie

---



**FIGURE 4.17** – Relation entre la densité de réticulation et le maximum de la température de cristallisation du *p*-xylène confiné

mesure thermoporométrique. Cette équation, utilisable dans le cas du *p*-xylène n'est sans doute pas universelle sur l'ensemble des polymères. En effet, le paramètre d'interaction polymère-solvant  $\chi$  intervient dans le calcul de la densité de réticulation et ce paramètre dépend de la nature du polymère utilisé. Toutefois, l'équation reste licite dans le cas du polyéthylène.

### 4.3.5 Conclusions

La thermoporométrie apporte des renseignements sur la réticulation des échantillons que le gonflement ne peut pas donner : la taille des mailles, la distribution et le volume de celles-ci. L'irradiation provoquant une réticulation de plus en plus importante quand la dose augmente, on observe la présence de mailles de plus en plus serrées dans les échantillons les plus irradiés. La taille de ces mailles se rétrécit et la distribution en taille se resserre, cependant le volume total occupé par le liquide ne semble pas affecté par la différence de densité de réticulation (du moins dans la gamme 750 à 1500 kGy). La taille de ces mailles ( $R_p$ ) semble adopter comme limite inférieure la valeur de 3 nm.

Une relation linéaire (4.16) entre la densité de réticulation et la température de cristallisation du *p*-xylène confiné apparaît. Cette équation constitue d'ores et déjà un outil pour la mesure de la réticulation d'échantillons de polyéthylène (dans le cas d'un gonflement au *p*-xylène), bien que les paramètres de cette relation restent à identifier.

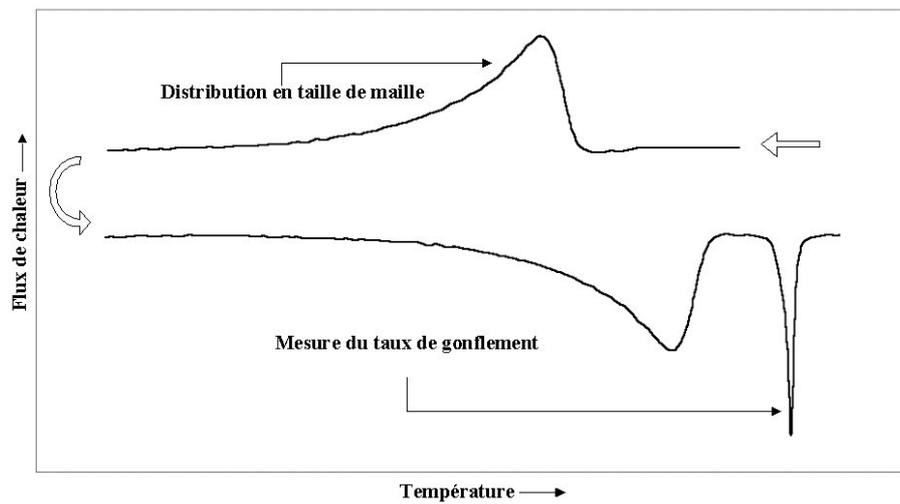
Au cours de ce travail, nous avons adapté la technique de thermoporométrie dédiée aux matériaux rigides au cas des polymères réticulés. Cette étude est d'abord passée

par l'établissement des relations  $R_p = f(1/\Delta T)$  et  $W_a = f(\Delta T)$  pour le naphthalène, le *p*-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène, *p*-xylène, l'*o*-xylène et le *m*-xylène [114] et l'épreuve de ces équations à l'aide d'échantillons d'alumine. L'ensemble des équations ont été validées par le test, exceptées celles du naphthalène qui présentent des disparités entre la méthode de thermoporométrie et le test. Par la suite, la technique a été appliquée à l'aide des 3 xylènes sur des échantillons irradiés de PE et de PP/EPR [115] et à l'aide du *p*-xylène sur les échantillons présentés dans ce manuscrit. La technique est donc éprouvée pour de futures applications pour le *p*-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène, *p*-xylène, l'*o*-xylène et le *m*-xylène.

## 4.4 Perspectives

La corrélation entre les mesures de gonflement et celles de thermoporométrie peut être menée plus loin. En effet, derrière les mesures de gonflement se trouve la mesure du volume occupé par le solvant, soit le volume des mailles. Cette étude permet d'accéder à un volume global mais pas à une distribution en taille de maille où deux paramètres interviennent : la taille  $R_p$  et le nombre de maille ayant chaque taille. Nous nous trouvons donc face à une équation à deux inconnues. La parade à ce problème est d'effectuer la mesure du gonflement en même temps que celle de la distribution en taille de maille, lors de la thermoporométrie. Ceci est possible, en ajoutant au protocole de mesure DSC, une montée en température supplémentaire à l'issue de la mesure thermoporométrique, comme le propose la figure 4.18. Au cours de cette ultime montée, le *p*-xylène libre est fondu, ce qui permet le calcul de sa masse par intégration du pic de fusion. Par pesée de l'échantillon total et celle de l'échantillon après séchage, toutes les masses importantes sont connues : polyéthylène, *p*-xylène libre et *p*-xylène. L'accès au gonflement est alors immédiat par l'utilisation de l'équation (4.2). Ce protocole permet alors une mesure du gonflement relatif à la mesure de distribution en taille de maille effectuée.

Une deuxième perspective, qui découle de ceci, peut être envisagée. En travaillant à différents taux de gonflement (par l'utilisation de divers solvants par exemple), un tracé de la distribution en taille de maille peut être réalisé de façon indépendante pour chaque échantillon. Le but de cette étude étant d'établir une loi d'évolution entre ces deux paramètres et de l'extrapoler à gonflement 0. Ainsi, la distribution en taille de maille (soit les volumes libres) des échantillons non gonflés pourrait être obtenue. La difficulté de cette entreprise réside dans la mesure de faibles flux de chaleur dans le cas des expériences aux faibles températures.



**FIGURE 4.18** – Thermogramme permettant d’obtenir la distribution en taille de mailles au cours de la descente en température, puis le taux de gonflement au cours d’une montée en température subséquente



## Conclusions

Cette étude avait pour but de traiter de manière fondamentale et appliquée la problématique du stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène. À cet égard, nous nous sommes intéressés aux processus menant à la dégradation du polymère sous irradiation et en présence d'eau d'une part et à l'étude du système réel eau tritiée / polyéthylène d'autre part.

Concernant l'étude des processus fondamentaux, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au rôle du radical hydroxyle dans la dégradation du polyéthylène, d'après l'importance qui lui est accordée dans la bibliographie. Les expériences que nous avons menées en radiolyse pulsée montrent une diminution des rendements des réactions  $\text{HO}\cdot / \text{SCN}^-$  d'une part et  $\text{HO}\cdot / \text{coumarine}$  d'autre part en présence de polyéthylène en solution. Cette diminution s'explique par la compétition de ces deux réactions avec la réaction  $\text{HO}\cdot / \text{PE}$ . La réactivité du radical hydroxyle vis-à-vis du polyéthylène se traduit par des modifications chimiques en surface du polymère, lorsqu'il est exposé à l'eau durant la radiolyse. En effet, les analyses post-irradiation du polyéthylène irradié en présence de solutions aqueuses saturées en argon, dioxygène et protoxyde d'azote, montrent que les quantités de fonctions  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  et  $\text{C}=\text{O}$  sont plus importantes lorsque la production de  $\text{HO}\cdot$  est favorisée. Ceci met donc en avant le rôle du radical hydroxyle dans la dégradation du polyéthylène. Nous avons également déterminé une constante de vitesse apparente de  $1,30 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  entre le radical hydroxyle et le polyéthylène. Cette valeur correspond aux conditions opératoires et à la nature de la poudre de polyéthylène utilisées. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une réactivité relativement importante des électrons aqueux avec le polyéthylène ( $k_{\text{app}} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , défini sous les mêmes conditions d'irradiation). Toutefois, cette réactivité de l'électron aqueux avec le polyéthylène reste à déterminer en terme de mécanismes et d'équations bilan.

L'action du radical hydrogène n'a pas été abordée dans cette étude. Il convient également de l'étudier dans les travaux futurs sur les processus de dégradation du polyéthylène sous irradiation et au contact d'eau. Le protocole que nous avons employé en radiolyse pulsée est intéressant car il permet par l'utilisation d'une poudre, de maximiser la surface de contact entre l'eau et le polyéthylène. Cependant, pour quantifier les phénomènes observés, il est nécessaire de maîtriser au mieux la qualité de la dispersion de la poudre dans l'eau : taille des amas de polyéthylène en fonction des paramètres de l'expérience

---

(vitesse de l'agitation, débit de la solution, "ultrasonication", longueur des tuyaux). Ainsi, la connaissance de la surface de polyéthylène exposée à l'eau pourra être obtenue. L'utilisation d'un modèle permettant de remonter au nombre d'atomes d'hydrogène disponibles aux diverses réactions en fonction de la surface, permettra ensuite d'obtenir des constantes de vitesse dans l'unité conventionnelle  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ . Cette étape est indispensable pour valider ou non les résultats obtenus sur les systèmes modèles, tels que les alcanes en solution.

L'étude du système eau tritiée / polyéthylène, nous a permis de vérifier certains comportements : la faible solubilité de l'eau dans le polyéthylène et son coefficient de diffusion important d'une part et le rôle de la réticulation et de l'oxydation comme frein à la diffusion d'autre part. Ces deux points restent valables dans le cas d'une exposition à de l'eau tritiée de forte activité ( $1853 \text{ Ci} \cdot L^{-1}$ ). Les résultats obtenus par perméation montrent que, dans nos conditions et sur une période d'un an, l'activité dans les films est  $10^4$  fois inférieure à celle de l'eau dans laquelle plongent les échantillons, preuve que la tritiation du polyéthylène est faible. Les résultats que nous avons obtenus par simulation avec le code de calcul MCNP de l'irradiation par les  $\beta^-$  du tritium reposent sur l'apposition de deux milieux qui ne s'interpénètrent pas. Au vu des résultats de perméation, cette hypothèse semble représentative sur une période donnée (1 an dans nos expériences). Ainsi, on peut conclure que la radiolyse du polyéthylène au contact d'eau ne s'effectue que dans les premiers microns du matériau (99 % de la dose déposée dans les 5 premiers microns alors que les parois des bonbonnes de stockage sont épaisses de 6 mm).

La réticulation étant un paramètre qui agit directement sur la mobilité des chaînes macromoléculaires et, par conséquent, sur la diffusion des espèces au travers du polymère, nous nous sommes également intéressés, en complément aux deux précédents grands axes d'étude, à la caractérisation de la réticulation du polyéthylène qui compose les bonbonnes de stockage dans une gamme de doses correspondant à celles déposées dans le polymère suite à une exposition de plusieurs années à de l'eau tritiée d'activité comprise entre 500 et  $2000 \text{ Ci} \cdot L^{-1}$ . Pour cela, nous avons adapté, puis utilisé, la technique de thermoporométrie initialement dédiée aux matériaux rigides, en parallèle à des mesures de gonflement. Cette investigation nous a permis de caractériser de façon plus précise la réticulation dans les échantillons de polyéthylène en fonction de la dose, en terme de distribution de tailles de maille. Nous avons également établi une relation permettant de déterminer par analyse DSC la densité de réticulation dans les échantillons de polyéthylène gonflés par du *p*-xylène :  $d_{\text{rét}} = -1,55 \cdot 10^{-5} \times T_c + 1,18 \cdot 10^{-4}$ . De plus, les équations nécessaires à l'utilisation de la thermoporométrie ont été déterminées pour les liquides suivant : le *p*-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène, *p*-xylène, l'*o*-xylène et le *m*-xylène.

En conclusion à toutes ces observations, le polyéthylène semble être un matériau efficace pour le stockage de l'eau tritiée car sa faible perméabilité à l'eau lui confère une tritiation faible au cours du temps et l'irradiation de surface accroît ses propriétés d'imperméabilité vis-à-vis de l'eau tritiée et ce, pour les activités étudiées (voisines de  $2000 \text{ Ci} \cdot L^{-1}$ ). Cette conclusion constitue une première étape dans l'étude du polyéthylène au contact d'eau tritiée. En effet, il conviendrait d'effectuer une investigation sur les propriétés mé-

---

caniques du polyéthylène suite à une exposition à l'eau tritiée, dans la gamme d'activité étudiée, sur le long terme, afin de s'assurer de la résistance des bonbonnes à la dégradation. Ensuite, il sera nécessaire de connaître les coefficients de diffusion, de perméabilité et la solubilité de l'eau dans le polyéthylène qui constitue les bonbonnes de stockage, de façon à affiner les simulations MCNP que nous avons réalisées. De cette étude, un profil plus précis de la dose déposée dans le matériau pourra être obtenu. Enfin, l'impact sur les mécanismes de radiolyse des impuretés diverses (telles que les ions chlorures, nitrates, sulfates ou hydronium), présentes en quantités non négligeables dans les eaux stockées au sein du centre de Valduc, devra être étudié. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre les études de vieillissement du polyéthylène au contact d'eaux contenant ces espèces chimiques, principalement anioniques, afin d'évaluer l'accélération ou non de la dégradation du polymère.

---



## Bibliographie

- [1] A. MOZUMDER et J.L. MAGEE : *J. Chem. Phys.*, 45:3332–3341, 1966.
  - [2] R. WATANABE et K. SAITO : *Radiat. Phys. Chem.*, 62:217–228, 2001.
  - [3] S. FÜZÉSSERY : *Plastiques et Composites*, volume AM2, chapitre A3310. Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1996.
  - [4] O. BREDE, R. HERMANN, L. WOJNAROVITS, L. STEPHAN et T. TAPLICK : *Radiat. Phys. Chem.*, 34:403–413, 1989.
  - [5] A. CHAPIRO : *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience Publishers, New York, 1962.
  - [6] M. DOLE : *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, volume 2, chapitre 13. Academic Press, New York, 1972.
  - [7] S.S. PESETSKII, B. JURKOWSKI, Yu.M. KRIVOGUZ et A.I. KUZAVKOV : *Polym.*, 41:1037–1043, 2000.
  - [8] E.J. HART, J.K. THOMAS et S. GORDON : *Radiat. Res. Suppl.*, 4:74–88, 1964.
  - [9] G.C. STEVENS, R.M. CLARKE et E.J. HART : *J. Phys. Chem.*, 76:3863–3867, 1972.
  - [10] B. HICKEL : *J. Phys. Chem.*, 79:1054–1059, 1975.
  - [11] E.S. RUDAKOV, L.K. VOLKOVA et V.P. TRET'YAKOV : *React. Kinet. Catal. Lett.*, 16:333–337, 1981.
  - [12] N. GETOFF : *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. A*, 40:585–594, 1989.
  - [13] N. GETOFF : *Radiat. Phys. Chem.*, 37:673–680, 1991.
  - [14] P. NETA, R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER : *J. Phys. Chem.*, 75:1654–1666, 1971.
  - [15] E. SULJOVRUJIĆ, D. KOSTOSKI et J. DOJČILOVIĆ : *Polym. Degrad. Stab.*, 74:167–170, 2001.
-

- 
- [16] T. MATSUI, T. TAKANO, S. TAKAYAMA, M. ITO et I. NARISAWA : *Radiat. Phys. Chem.*, 63:193–200, 2002.
- [17] Z. KAČAREVIĆ-POPOVIĆ, D. KOTOSKI, L. NOVAKOVIĆ, N. MILJEVIĆ et B. ŠEĆEROV : *J. Serb. Chem. Soc.*, 69:1029–1041, 2004.
- [18] H. MIYAKE, M. MATSUYAMA, K. ASHIDA et K. WATANABE : *J. Vac. Sci. Technol.*, 1:1447–1451, 1983.
- [19] K. EMA et Y. IZUMI : *Fusion Sci. Technol.*, 41:378–381, 2002.
- [20] F.-Y. JOU et G.R. FREEMAN : *J. Phys. Chem.*, 83:2383–2387, 1979.
- [21] R.E. HARRIS et S.M. PIMBLOTT : *Radiat. Res.*, 158:493–504, 2002.
- [22] M. DOLE : *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, volume 1, chapitre 1. Academic Press, New York, 1972.
- [23] N.R. GREINER : *J. Chem. Phys.*, 53:1070–1076, 1970.
- [24] D.R. TILLEY, H.R. WELLER et G.M. HALE : *Nucl. Phys. A*, 541:1–104, 1992.
- [25] D.R. TILLEY, C.M. CHEVES, J.L. GODWIN, G.M. HALE, H.M. HOFMANN, J.H. KELLEY, C.G. SHEU et H.R. WELLER : *Nucl. Phys. A*, 708:3–163, 2002.
- [26] Y. BELOT, M. ROY et H. MÉTIVIER : *Le Tritium de l'Environnement à l'Homme*. Éditions de Physique, Les Ulis, 1996.
- [27] L.L. LUCAS et M.P. UNTERWEGER : *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 105:541–549, 2000.
- [28] D. BLANC : *Physique Nucléaire*. Masson, Paris, 1980.
- [29] R. VIALARD : *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, volume 1, page 924. Masson, Paris, 1956. P. Pascal, éditeur.
- [30] F. BALESTIC : *Rayonnements et Traitements Ionisants*. Masson, Paris, 1995.
- [31] C. FERRADINI et J.-P. JAY-GERIN : *Can. J. Chem.*, 77:1542–1575, 1999.
- [32] Y. TABATA, Y. ITO et S. TAGAWA : *Handbook of Radiation Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, 1991.
- [33] A. CHATTERJEE : *Radiation Chemistry : Principles and Applications*. VCH Publishers, Inc., New York, 1987. Farhataziz et M.A.J. Rodgers, éditeurs.
- [34] G.V. BUXTON, C.L. GREENSTOCK, W.P. HELMAN et A.B. ROSS : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17:513–886, 1988.
-

- 
- [35] J.K.T. SPINKS et R.J. WOODS : *An Introduction to Radiation Chemistry*. Wiley Interscience, New York, 1990.
- [36] T. STOLZ : *Étude de l'Autoradiolyse de l'Eau Tritiée. Approche Expérimentale et Simulation*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2003.
- [37] H.A. SCHWARZ : *J. Am. Chem. Soc.*, 77:4960–4964, 1955.
- [38] A. CHARLESBY : *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [39] R. DOSSOGNE : *Plastiques et Composites*, volume AM2, chapitre A3315. Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1996.
- [40] A. SINGH : *Radiat. Phys. Chem.*, 56:375–380, 1999.
- [41] G.G.A. BÖHM : *The Radiation Chemistry of Elastomers*, volume 2, page 196. Academic Press, New York, 1973. M. Dole, éditeur.
- [42] R.H. PARTRIDGE : *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, volume 1, chapitre 3. Academic Press, New York, 1972. M. Dole, éditeur.
- [43] M. DOLE : *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, volume 1, chapitre 14. Academic Press, New York, 1972.
- [44] T. SEGUCHI : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, 185:43–49, 2001.
- [45] W. SCHNABEL : *Radiat. Phys. Chem.*, 3:303–313, 1986.
- [46] R.H. BURGESS et J.C. ROBB : *Trans. Faraday Soc.*, 54:1015, 1958.
- [47] S.-I. OHNISHI, S.-I. SUGIMOTO et I. NITTA : *J. Polym. Sci. A*, 1:605–623, 1963.
- [48] Y. TABATA, Y. KATSUMURA, Y. SEGUCHI, N. HAYAKAWA, K. YOSHIDA et N. TAMURA : *In Proceedings Internatinal Conference Radiat. Proc. for Plastics and Rubber II*, page 1.1, Londres, 1984. Plastics and Rubber Institute.
- [49] J. SOHMA, Q. CHEN, X.W. WU, G. SCHOLTYSEK et G.H. ZACHMANN : *In Proceeding of 7th Tihany Symposium Radiat. Chem.*, pages 281–288, Budapest, 1991. Hungarian Chemical Society.
- [50] F.H. WINSLOW, M.Y. HELLMAN, W. MATREYEK et S.M. STILLS : *Polym. Eng. Sci.*, 6:273–278, 1966.
- [51] I. SOBOLEV, J.A. MEYER, V. STANNETT et M. SZWARC : *J. Polym. Sci.*, 17:417–421, 1955.
- [52] P.J.F. KANITZ et R.Y.M. HUANG : *J. Appl. Polym. Sci.*, 14:2739–2751, 1970.
- [53] R.W. McDONALDS et R.Y.M. HUANG : *J. Appl. Polym. Sci.*, 26:2239–2263, 1981.
-

- 
- [54] V. ŠVORČÍK, K. PROŠKOVÁ, V. RYBKA et V. HNATOWICZ : *Polym. Degrad. Stab.*, 60:431–435, 1998.
- [55] J.L. HENRY et A. GARTON : *J. Polym. Sci. A*, 28:945–948, 1990.
- [56] J.L. HENRY, A.L. RUAYA et A. GARTON : *J. Polym. Sci. A*, 30:1693–1703, 1992.
- [57] D.L. ALLARA et C.W. WHITE : *Adv. Chem. Ser.*, 169:273–292, 1978.
- [58] Z. OSAWA et T. SAITO : *Adv. Chem. Ser.*, 169:159, 1978.
- [59] N. HAIDER et S. KARLSSON : *Polym. Degrad. Stab.*, 74:103–112, 2001.
- [60] N.R. GREINER : *J. Chem. Phys.*, 46:2795–2799, 1967.
- [61] N.R. GREINER : *J. Chem. Phys.*, 46:3389–3392, 1967.
- [62] N.R. GREINER : *J. Chem. Phys.*, 53:1285–1287, 1970.
- [63] A.C. LLOYD, K.R. DARNALL, A.M. WINER et J.N. PITTS, Jr. : *J. Phys. Chem.*, 80:789–794, 1976.
- [64] R.A. PERRY, R. ATKINSON et J.N. PITTS, Jr. : *J. Chem. Phys.*, 64:5314–5316, 1976.
- [65] K.R. DARNALL, R. ATKINSON et J.N. PITTS, Jr. : *J. Phys. Chem.*, 82:1581–1584, 1978.
- [66] M. ANBAR et P. NETA : *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 18:493–523, 1967.
- [67] P. NETA, G.R. HOLDREN et R.H. SCHULER : *J. Phys. Chem.*, 75:449–454, 1971.
- [68] M. GOHN et N. GETOFF : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73:1207–1215, 1977.
- [69] H.H. CARSTENSEN et A.M. DEAN : *Proc. Combust. Inst.*, 30:995–1003, 2005.
- [70] J.K. THOMAS : *J. Phys. Chem.*, 71:1919–1925, 1967.
- [71] B.H.J. BIELSKI et A.O. ALLEN : *J. Phys. Chem.*, 81:1048–1050, 1977.
- [72] P. ULANSKI, E. BOTHE, J.M. ROSIAK et C. von SONNTAG : *Macromol. Chem. Phys.*, 195:1443–1461, 1994.
- [73] I. JANIK, P. ULANSKI, K. HILDENBRAND, J.M. ROSIAK et C. von SONNTAG : *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 2041–2048, 2000.
- [74] P. ULANSKI, E. BOTHE, K. HILDENBRAND, J.M. ROSIAK et C. von SONNTAG : Part 1 & 2. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 13–28, 1996.
- [75] P. ULANSKI, E. BOTHE et C. von SONNTAG : *Radiat. Phys. Chem.*, 56:467–474, 1999.
-

- 
- [76] P. ULANSKI, ZAINUDDIN et J.M. ROSIAK : Part 1 & 2. *Radiat. Phys. Chem.*, 46:913–920, 1995.
- [77] C. von SONNTAG : *Radiat. Phys. Chem.*, 67:353–359, 2003.
- [78] T. KOYAMA, T. TSUKANO et Y. HAMA : *Houshasen Kagaku*, 67:30–34, 1999.
- [79] J.T. GILL : *Fusion Technol.*, 8:2318–2329, 1985.
- [80] B.H. MILOSAVLJEVIC et J.A. LAVERNE : *J. Phys. Chem. A*, 109:165–168, 2005.
- [81] G. LOUIT : *Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO* Thèse de doctorat, Université de Paris 11, Orsay, 2005.
- [82] J. KOVÁŘOVÁ-LERCHOVÁ et J. POSPIŠIL : *Eur. Polym. J.*, 14:463–466, 1978.
- [83] A.W. LEE, J.P. SANTERRE et E. BOYNTON : *Biomaterials*, 21:851–861, 2000.
- [84] J.V. GULMINE et L. AKCELRUD : *Polym. Test.*, 25:932–942, 2006.
- [85] L. COSTA, M.P. LUDA et L. TROSSARELLI : *Polym. Degrad. Stab.*, 58:41–54, 1997.
- [86] D. GHEYSARI et A. BEHJAT : *Eur. Polym. J.*, 37:2011–2016, 2001.
- [87] M. ŻENKIEWICZ, M. RAUCHFLEISZ et J. CZUPRYŃSKA : *Radiat. Phys. Chem.*, 68:799–809, 2003.
- [88] S. DADBIN : *Eur. Polym. J.*, 38:2489–2495, 2002.
- [89] J.F. BRIESMEISTER, éditeur. *MCNP - A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, version 4C*. Los Alamos National Laboratory, 2000. LA-13709-M.
- [90] D.B. PELOWITZ, éditeur. *MCNPX (MCNP eXtended), version 2.5.0*. Los Alamos National Laboratory, 2005. LA-CP-05-0369.
- [91] M. MÉTAYER, M. LABBÉ, S. MARAIS, D. LANGEVIN, C. CHAPPEY, F. DREUX, M. BRAINVILLE et P. BELLIARD : *Polym. Test.*, 18:533–549, 1999.
- [92] D.W. MCCALL, D.C. DOUGLASS, L.L. BLYLER, Jr., G.E. JOHNSON, L.W. JELINSKI et H.E. BAIR : *Macromolecules*, 17:1644–1649, 1984.
- [93] H. KUDOH, M. CELINA, G.M MALONE, R.J. KAYE, K.T. GILLEN et R.L. CLOUGH : *Radiat. Phys. Chem.*, 48:555–562, 1996.
- [94] T.M. AMINABHAVI et H.G. NAIK : *J. Hazard. Mater. B*, 64:251–262, 1999.
- [95] D.J. DIJKSTRA, W. HOOGSTEN et A.J. PENNING : *Polymer*, 30:866–873, 1989.
- [96] P.J. FLORY : *J. Chem. Phys.*, 18:108–111, 1950.
-

- 
- [97] A.N. GENT et V.V. VICKROY : *J. Polym. Sci., Part A-2*, 5:47–61, 1967.
- [98] F. ANTOLINO et C. MANGEL : Caractérisation de la réticulation d'un polyéthylène irradié aux électrons par gonflement et thermoporométrie. Rapport de Licence de Chimie, UFR Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, 2006.
- [99] N. BILLAMBOZ : Caractérisation des modifications physico-chimiques d'un polyéthylène sous irradiation électronique. Mémoire de D.E.A., UFR Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté, 2002.
- [100] M. BRUN, A. LALLEMAND, J.-F. QUINSON et C. EYRAUD : *Thermochim. Acta*, 21:59–88, 1977.
- [101] M. BRUN, J.-F. QUINSON, P. CLAUDY et J.-M. LETOFFE : *Thermochim. Acta*, 44:289–302, 1981.
- [102] K. ISHIKIRIYAMA, M. TODOKI et K. MOTOMURA : *J. Colloid Interface Sci.*, 171:92–102, 1995.
- [103] K. ISHIKIRIYAMA et M. TODOKI : *J. Colloid Interface Sci.*, 171:103–111, 1995.
- [104] J.-F. QUINSON, N. MAMERI, L. GUIHARD et B. BARIOU : *J. Membrane Sci.*, 58:191–200, 1991.
- [105] K. ISHIKIRIYAMA, A. SAKAMOTO, M. TODOKI, T. TAYAMA, K. TANAKA et T. KOBAYASHI : *Thermochim. Acta*, 267:169–180, 1995.
- [106] M. IZA, S. WOERLY, C. DANUMAH, S. KALIAGUINE et M. BOUSMINA : *Polymer*, 41:5885–5893, 2000.
- [107] C. ZHAO, X. ZHOU et Y. YUE : *Desalination*, 129:107–123, 2000.
- [108] M. BABA, J.-M. NEDELEC, J. LACOSTE, J.-L. GARDETTE et M. MOREL : *Polym. Degrad. Stab.*, 80:305–313, 2003.
- [109] M. BABA, J.-M. NEDELEC, J. LACOSTE et J.-L. GARDETTE : *J. Non-Cryst. Solids*, 315:228–238, 2003.
- [110] J.-F. QUINSON et M. BRUN : *High Temp. - High Pressures*, 30:677–682, 1998.
- [111] B. HUSÁR, S. COMMEREUC, I. LUKÁČ, Š. CHMELA, J.M. NEDELEC et M. BABA : *J. Phys. Chem. B*, 110:5315–5320, 2006.
- [112] M. WULFF : *Thermochim. Acta*, 419:291–294, 2004.
- [113] L.L. HENCH : *Sol-Gel Silica : Processing, Properties and Technology Transfer*. Noyes Publications, New York, 1998.
- [114] N. BILLAMBOZ, M. BABA, M. GRIVET et J.-M. NEDELEC : *J. Phys. Chem. B*, 108:12032–12037, 2004.
-

- [115] N. BILLAMBOZ, J.-M. NEDELEC, M. GRIVET et M. BABA : *ChemPhysChem*, 6: 1126–1132, 2005.
-

