



**HAL**  
open science

# Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants : transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques

Muriel Ferry

► **To cite this version:**

Muriel Ferry. Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants : transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques. Physique [physics]. Université de Caen, 2008. Français. NNT : . tel-00351263

**HAL Id: tel-00351263**

**<https://theses.hal.science/tel-00351263>**

Submitted on 8 Jan 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITE de CAEN/BASSE-NORMANDIE**

**U.F.R. : Sciences**

**ECOLE DOCTORALE SIMEM**

**THESE**

présentée par

**Muriel FERRY**

et soutenue

**le 14 novembre 2008**

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN**

Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants

*Arrêté du 07 août 2006*

**Comportement des verres cyclohexane/benzène et des  
copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants :  
transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements  
aliphatiques et aromatiques**

**MEMBRES du JURY**

Mme. Najet Yagoubi	Professeur des Universités, Paris Sud - Paris XI	(Rapporteur)
M. Jean-Jacques Pireaux	Professeur des Universités, Namur	(Rapporteur)
M. Jean-Luc Gardette	Professeur des Universités, Clermont-Ferrand 2	
Mme. Carole Monchy-Leroy	Ingénieur EDF R&D, Moret-sur-Loing	
M. Stéphane Esnouf	Ingénieur CEA, Laboratoire de Radiolyse, CEA - Saclay	
Mme. Yvette Ngonon-Ravache	Ingénieur CEA, CIMAP, Caen	
M. Emmanuel Balanzat	Directeur de Recherche CNRS, CIMAP, Caen	(Directeur de thèse)



*Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP). Je tiens à remercier Serge Bouffard de m'avoir accueillie au sein du laboratoire, pour mener à bien ce projet cofinancé par la Région Basse-Normandie et le CEA.*

*Je remercie Emmanuel Balanzat et Yvette Ngonon-Ravache de m'avoir proposé ce sujet de thèse, qui n'a cessé de me captiver pendant ces trois années. Je les remercie de leur pédagogie, de leur confiance et de l'autonomie qu'ils m'ont accordées. Je les remercie également pour leur participation à toutes les expériences menées et pour m'avoir permis d'assister à des conférences, écoles d'été ou GDR.*

*Je tiens aussi à remercier M. Gardette de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de thèse, Mme. Yagoubi et M. Pireaux d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit, ainsi que Mme. Monchy-Leroy et M. Esnouf d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Je remercie l'équipe de l'Institut Charles Sadron (P. Lutz, E. Bessy et H. Harris) pour m'avoir permis de venir dans leur laboratoire et m'avoir aidé pour réaliser la synthèse des copolymères aléatoires éthylène/styrène, sans lesquels cette étude aurait été incomplète.*

*Je tiens également à remercier toute l'équipe technique (Jean-Marc, Stéphane, Patrick, Toiammou, Daniel, Thierry, Frédéric, Francis et Chantal), sans qui ce sujet n'aurait jamais pu être mené à bien. Un merci tout particulier à ceux que j'ai appelé le soir ou le week-end pour des pannes de manip pendant des expériences sur faisceau et qui sont venus. Un grand merci à eux également pour tous les cafés à 8h qui me permettaient de me réveiller en douceur ! Je tiens également à remercier toutes les secrétaires (Christiane, Linda, Marie et Delphine) pour leur aide administrative.*

*Je remercie tous mes colocataires de bureau (Sébastien et Tomoko, puis Aurégane et Jérôme, et enfin Alexis et David) pour leur bonne humeur et les pauses que nous avons pu faire ensemble. Merci à tous les autres thésards du laboratoire, que je les aie croisés aux pauses ou pendant les expériences de DSC (Virgile, Julie, Loïc, Vincent, Célia, Arek, Eduardo, Rémi, Guillaume, Luc, Renaud, Anas). Un merci tout particulier à Julie, Aurégane, Alexis, Virgile et David, qui auront été là dans les bons comme dans les moins bons moments de cette thèse (c'est-à-dire la rédaction !). Je tiens également à remercier les non thésards (Eric, Jimmy et Alexandre) pour leur présence et surtout pour leur aide à mon déménagement catastrophe !*

*Je remercie aussi mes amis en dehors du laboratoire, sans qui ces trois années n'auraient pas été les mêmes. Un grand merci à mes amies d'enfance (Julie, Ariane, Gaëlle, Juliette et Aurélie), à mes amis de prépa (Christine, JB, Nicolas, Cécile, Thomas et Guillaume) et à mes amis d'école (Carole, Noémie, Marie, Spons, Roger, Caro, Emilie et Aymeric et j'en passe !) pour les soirées ou week-end que j'ai pu passer avec eux.*

*Enfin, un remerciement tout particulier à ma famille et à Alban pour m'avoir soutenu et surtout supporté...*

# Table des matières



**Introduction** ..... 1

**Chapitre I - Modification des matériaux organiques sous rayonnements ionisants**

Introduction ..... 15

1. Aspects généraux sur l'interaction rayonnement-matière ..... 16

    1.1. Perte d'énergie de l'ion incident ..... 16

        1.1.1. Pouvoir d'arrêt..... 16

        1.1.2. Pertes d'énergie par collisions élastiques..... 19

        1.1.3. Pertes d'énergie par collisions inélastiques..... 20

            1.1.3.1. Domaine des hautes vitesses :  $v_1 \gg Z_1^{2/3} \cdot v_0$  ..... 21

            1.1.3.2. Domaine des vitesses intermédiaires :  $v_1 \approx Z_1^{2/3} \cdot v_0$  ..... 22

            1.1.3.3. Domaine des basses vitesses :  $v_1 \ll Z_1^{2/3} \cdot v_0$  ..... 22

    1.2. Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie ..... 23

        1.2.1. Structure spatiale du dépôt d'énergie ..... 23

        1.2.2. Structure temporelle du dépôt d'énergie ..... 25

    1.3. Terminologie de l'irradiation ..... 25

        1.3.1. Parcours projeté de l'ion dans la cible ..... 25

        1.3.2. Flux et fluence ..... 26

        1.3.3. Dose et débit de dose..... 26

        1.3.4. Rendement..... 26

2. Molécules organiques sous rayonnements ionisants .....	28
2.1. Cyclohexane .....	28
2.1.1. Espèces intermédiaires .....	29
2.1.2. Défauts moléculaires .....	29
2.1.3. Emission moléculaire .....	30
2.2. Benzène .....	31
2.2.1. Espèces intermédiaires .....	31
2.2.2. Défauts moléculaires .....	32
2.2.3. Emission moléculaire .....	33
2.3. Mélanges cyclohexane/benzène .....	34
2.3.1. Espèces intermédiaires .....	34
2.3.2. Défauts moléculaires .....	35
2.3.3. Emission moléculaire .....	35
2.4. Conclusion partielle.....	38
3. Polymères sous rayonnements ionisants .....	40
3.1. Polyéthylène .....	41
3.1.1. Espèces intermédiaires .....	41
3.1.2. Défauts macromoléculaires .....	43
3.1.3. Emission moléculaire .....	46
3.2. Polystyrène .....	47
3.2.1. Espèces intermédiaires .....	48
3.2.2. Défauts macromoléculaires .....	49
3.2.3. Emission moléculaire .....	50
3.3. Copolymères et mélanges physiques éthylène/styrène .....	52
3.3.1. Espèces intermédiaires .....	52
3.3.2. Défauts macromoléculaires .....	55
3.3.3. Emission moléculaire .....	57
3.4. Conclusion partielle.....	59
4. Conclusion et orientation de l'étude.....	61
Bibliographie .....	63

---

## Chapitre II - Techniques expérimentales, synthèse et caractérisation des matériaux

Introduction .....	75
1. Montages expérimentaux et techniques .....	78
1.1. Montages expérimentaux .....	78
1.1.1. CESIR.....	78
1.1.2. CASIMIR .....	79
1.1.2.1. Tête cryogénique et porte-échantillon.....	79
1.1.2.2. Thermométrie .....	81
1.1.2.3. Chambre d'irradiation et d'analyse .....	81
1.1.2.4. Orientations du porte-échantillon.....	82
1.1.2.5. Rampe de mélange et d'injection .....	83
1.2. Techniques expérimentales .....	85
1.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	85
1.2.1.1. Principe.....	86
1.2.1.2. Spectromètre.....	87
1.2.1.3. Résolution.....	88
1.2.1.4. Pollution .....	89
1.2.2. Spectroscopie RMN .....	91
1.2.2.1. Principe.....	91
1.2.2.2. Spectromètre.....	92
1.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage : DSC .....	92
1.2.3.1. Principe.....	93
1.2.3.2. Calorimètre.....	93
1.3. Irradiations avec des ions .....	94
1.3.1. Dosimétrie .....	95
1.3.1.1. Ligne SME du GANIL.....	95
1.3.1.2. Ligne IRRSUD du GANIL .....	96
1.3.2. Conditions d'irradiation .....	96
1.3.2.1. Verres organiques.....	96
1.3.2.2. Polymères .....	97
1.3.3. Calcul du rendement radiochimique des produits de radiolyse.....	97
1.3.3.1. Expression du rendement radiochimique .....	97
1.3.3.2. Destruction d'une liaison initialement présente .....	99
1.3.3.3. Création d'un défaut.....	100

2. Les matériaux .....	103
2.1. Verres organiques .....	103
2.1.1. Elaboration des verres organiques.....	103
2.1.2. Caractérisation des verres organiques .....	103
2.1.2.1. Structure des échantillons en fonction de la température de dépôt .....	103
2.1.2.2. Composition des échantillons.....	104
2.1.2.3. Epaisseur des échantillons.....	106
2.2. Polymères .....	107
2.2.1. Présentation des polymères .....	107
2.2.2. Obtention des polymères .....	108
2.2.2.1. Polymères commerciaux : copolymères diblocs éthylène/styrène .....	108
2.2.2.2. Synthèse des copolymères aléatoires éthylène/styrène .....	108
2.2.2.3. Mise en forme des polymères.....	111
2.2.3. Caractérisation des polymères.....	112
2.2.3.1. Composition .....	112
2.2.3.2. Epaisseur des échantillons.....	115
2.2.3.3. Taux de cristallinité.....	116
 Bibliographie.....	 119

## **Chapitre III - Etude des verres organiques cyclohexane/benzène à 11 K**

Introduction .....	123
1. Spectres des verres organiques vierges .....	124
1.1. Cyclohexane .....	124
1.2. Benzène .....	126
1.3. Mélanges cyclohexane/benzène .....	127
2. Analyse des spectres des verres organiques irradiés .....	130
2.1. Destruction du benzène .....	131
2.2. Cyclohexane .....	132
2.2.1. Destruction du cyclohexane .....	132
2.2.2. Création de cyclohexène .....	133
2.3. Coefficients d'extinction molaire à 11 K .....	134
3. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants .....	136
3.1. Destruction du benzène .....	136
3.2. Cyclohexane .....	141
3.2.1. Destruction du cyclohexane .....	141
3.2.2. Création de cyclohexène .....	142
3.3. Effet du pouvoir d'arrêt .....	144
4. Conclusion .....	147
4.1. Radiosensibilisation du benzène .....	147
4.2. Radioprotection du cyclohexane .....	147
Bibliographie .....	148

## Chapitre IV - Etude des copolymères éthylène/styrène

Introduction .....	153
1. Spectres des polymères vierges.....	154
1.1. Polyéthylène .....	154
1.2. Polystyrène .....	155
1.3. Copolymères aléatoires éthylène/styrène .....	157
1.4. Influence de la température d'acquisition des spectres .....	159
2. Analyse des spectres des polymères irradiés.....	161
2.1. Destruction des groupements aromatiques.....	163
2.2. Création dans la composante aliphatique .....	164
2.2.1. Création du radical allyle .....	164
2.2.2. Création de trans-vinylènes .....	165
2.2.3. Création de trans-trans-diène .....	165
2.2.4. Création de vinyle .....	166
2.3. Coefficients d'extinction molaire.....	166
3. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants.....	169
3.1. Destruction des groupements aromatiques.....	169
3.1.1. Irradiation à température ambiante .....	169
3.1.2. Irradiation à 11 K .....	171
3.2. Création dans la composante aliphatique .....	173
3.2.1. Création du radical allyle .....	173
3.2.1.1. Irradiation à température ambiante .....	174
3.2.1.2. Irradiation à 11 K .....	175
3.2.2. Création de trans-vinylène.....	176
3.2.2.1. Irradiation à température ambiante .....	177
3.2.2.2. Irradiation à 11 K .....	179
3.2.3. Création de trans-trans-diène .....	181
3.2.3.1. Irradiation à température ambiante .....	183
3.2.3.2. Irradiation à 11 K .....	184
3.2.4. Création de vinyle .....	185
3.2.4.1. Irradiation à température ambiante .....	186
3.2.4.2. Irradiation à 11 K .....	187
4. Autres copolymères.....	189
5. Conclusion.....	191
Bibliographie .....	193

## Chapitre V - Discussion

Introduction .....	197
1. Effet de la température d'irradiation .....	198
1.1. Mélanges cyclohexane/benzène .....	198
1.1.1. Destruction du benzène .....	198
1.1.2. Création de cyclohexène .....	200
1.2. Copolymères aléatoires éthylène/styrène .....	201
1.2.1. Destruction de la composante aromatique.....	201
1.2.2. Création dans la composante aliphatique .....	202
1.2.2.1. Irradiation à 11 K .....	202
1.2.2.2. Irradiation à température ambiante .....	206
1.2.2.3. Analyse quantitative de la création de trans-vinylène.....	208
2. Comparaison des verres organiques et des copolymères aléatoires .....	212
2.1. Destruction de la composante aromatique.....	212
2.2. Création de doubles liaisons dans la composante aliphatique.....	213
3. Conclusion partielle.....	215
4. Simulations.....	217
4.1. Radioprotection de la composante aliphatique.....	219
4.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique.....	220
4.3. Conclusion partielle.....	223
5. Perspectives .....	225
Bibliographie .....	228
<b>Conclusion .....</b>	<b>229</b>

## **Annexes**

Annexe A - Caractéristique des polymères .....	I
Annexe B - Calcul du pourcentage molaire des constituants des copolymères par infrarouge ..	V
Annexe C - Calcul des rendements radiochimiques à dose nulle $G_0$ .....	IX
Annexe D - Valeurs numériques des rendements radiochimiques.....	XV
Annexe E - Etude des copolymères blocs éthylène/styrène .....	XXI
Annexe F - Relation simulation/expérience .....	XLV
Annexe G - Article [Fer08] .....	LI

# Introduction



La radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques, c'est-à-dire la diminution de la quantité de défauts formés sous rayonnements ionisants dans les groupements aliphatiques en présence de cycles aromatiques, est un phénomène connu depuis les années 30 grâce à C.S. Schoepfle et C.H. Fellows [Sch31]. Au cours de leur travail, ces auteurs avaient en effet découvert que lorsque du cyclohexane et du benzène liquides sont mélangés, la quantité de gaz totale formée sous rayonnements ionisants est inférieure à celle attendue par la loi des mélanges. Ce phénomène est donc connu depuis longtemps mais les mécanismes intervenant au cours de ce processus ne sont toujours pas clairement identifiés. L'objectif général de ce travail est donc de comprendre la façon dont les groupements aliphatiques et aromatiques interagissent sous rayonnements ionisants. Trois axes de recherche ont été explorés pour mieux comprendre ce phénomène :

1. La détermination de la contribution relative des transferts d'énergie et de radicaux.
2. La détermination de la contribution relative des transferts intra-chaîne et intermoléculaires.
3. L'influence de la répartition des unités aliphatiques et aromatiques dans la chaîne de polymère.

De manière générale, les transferts s'effectuant dans la matière organique sous rayonnements ionisants peuvent être de deux types : des transferts d'énergie et/ou d'espèces réactives. Le premier objectif de notre travail est d'estimer les contributions respectives de ces deux types de transferts. Pour ce faire, des irradiations de matériaux composés d'aromatiques et d'aliphatiques ont été réalisées à 11 K et à l'ambiante. A température ambiante, les transferts de radicaux et d'énergie sont effectifs, tandis qu'à 11 K, la migration radicalaire est négligeable donc seuls les transferts d'énergie peuvent s'effectuer. La comparaison des modifications observées lors des irradiations à 11 K et à température ambiante, même si elle n'est pas nécessairement suffisante pour quantifier les apports respectifs de chaque mode de transfert, permet du moins d'écarter certaines hypothèses.

Par ailleurs, ces deux types de transferts interviennent de plusieurs manières au sein d'un système. Dans les mélanges de molécules, les transferts peuvent être intramoléculaire (transfert au sein d'une même molécule, dans du phénylcyclohexane par exemple [Sch31], [Ohn62], [Zem66]) ou intermoléculaires (transfert vers une molécule voisine, dans un mélange cyclohexane/benzène par exemple [Sch31], [Man52]). Dans les polymères, les transferts peuvent se faire de façon intra-chaîne (transfert dans la même chaîne de polymère, dans un copolymère éthylène/styrène par exemple [Mal76]) ou inter-chaînes (transfert vers

une chaîne voisine, dans un mélange physique polyéthylène/polystyrène [Gar65] ou polybutadiène/polystyrène [Wit59] par exemple). Le deuxième objectif de ce travail est donc de déterminer quelle est la contribution relative des transferts intra-chaîne et celle des transferts intermoléculaires.

La différence entre les copolymères aléatoires et diblocs vient de la répartition des unités aromatiques et aliphatiques dans le matériau. La comparaison entre ces deux copolymères permet donc d'analyser l'influence de la répartition des unités aromatiques et aliphatiques sur l'efficacité des transferts. Dans des copolymères aléatoires et blocs styrène/butadiène, il avait été conclu que la radioprotection était effective dans les aléatoires, mais pas dans les blocs [Bas84]. Le troisième objectif de ce travail est donc de comprendre, à l'aide des expériences mais aussi à l'aide de simulations, quel est l'effet de la répartition des deux types d'unités sur l'efficacité des transferts.

Trois systèmes composés de groupements aliphatiques et aromatiques ont été étudiés. Des copolymères aléatoires éthylène/styrène (PES) et diblocs éthylène/styrène (PE-PS) ont été étudiés pour mieux comprendre l'effet conjugué des transferts intra-chaîne et inter-chaînes, tandis que des verres de molécules organiques, c'est-à-dire des mélanges solides amorphes de cyclohexane et de benzène, ont été irradiés pour analyser les transferts intermoléculaires. Comparer des copolymères à des mélanges physiques de polymères aurait été un excellent moyen d'analyser des situations où seuls les transferts inter-chaînes opèrent (mélanges physiques) et où les transferts intra-chaîne et inter-chaînes sont possibles (copolymères). Cette comparaison aurait été une alternative à la comparaison du comportement des copolymères avec celui des solides organiques. Cependant, étant donné que nous avons choisi d'étudier le couple éthylène/styrène et que le polyéthylène et le polystyrène sont immiscibles, l'obtention d'un mélange physique homogène était impossible : nous avons donc écarté cette approche.

Le choix des molécules organiques ou des unités de répétition dans les polymères a été soigneusement pesé. Tout d'abord, le mélange cyclohexane/benzène a été choisi car c'est le mélange de molécules aliphatiques et aromatiques le plus étudié en phase liquide à température ambiante [Sch31], [Man52], [Fre60], [Sto62]. De plus, ces deux molécules sont totalement miscibles. Le benzène a l'avantage d'être la molécule aromatique la plus simple et la plus courante, et le cyclohexane celui de ne pas avoir de fin de chaîne. Ce dernier peut donc, d'une certaine manière, modéliser le polyéthylène car il présente uniquement des groupements méthylènes  $-CH_2$ . C'est ce dernier argument qui, dans une thèse antérieure du laboratoire, avait également conduit M. Mélot [Mél03] à choisir le cyclohexane comme

molécule organique dans l'étude sous irradiation de molécules organiques en matrice de gaz rare (argon)<sup>1</sup>.

Dans le cas des polymères, le polystyrène atactique (APS) a été choisi sans hésitation car il est le polymère aromatique le plus simple, qu'il a précédemment été étudié au laboratoire et qu'il présente l'avantage de ne pas être cristallin. En effet, la présence de zones cristallines dans les polymères peut influencer le comportement des matériaux sous rayonnements ionisants : les phases cristallines sont plus rapidement détruites que les phases amorphes et les rendements radiochimiques de création des différents défauts peuvent éventuellement être différents dans les deux phases. Le choix du polymère purement aliphatique s'est par contre révélé plus problématique. Le polyéthylène (PE) a été choisi pour deux raisons. Premièrement, il peut être considéré comme le polymère aliphatique modèle : c'est le matériau le plus simple, de part sa formule chimique et de part le nombre réduit de types de défauts formés sous rayonnements ionisants. Il n'y a en effet que deux modifications majeures à température ambiante : la formation d'insaturations (très majoritairement des trans-vinylènes) et de réticulations [Cha88]. L'émission de dihydrogène, qui est le troisième effet observé, est la conséquence de ces deux modifications. La seconde raison qui nous a conduit à choisir le polyéthylène est liée à notre méthode d'analyse, la spectroscopie infrarouge. Le spectre infrarouge de ce matériau est en effet très simple, dans le sens où il n'a que peu de bandes caractéristiques. De plus, les bandes caractéristiques des insaturations formées dans le polyéthylène sous rayonnements ionisants ne souffrent pas de recouvrement avec les bandes majeures de ce polymère. Ce polymère présente cependant l'inconvénient d'être très cristallin.

Afin d'éviter ce problème de cristallinité, nous aurions pu choisir des polymères synthétisés à partir de propylène atactique et de styrène. Cependant, il n'existe pas, à notre connaissance, de copolymères (blocs ou aléatoires) propylène/styrène disponibles sur le marché. Le polypropylène présente de plus l'inconvénient de posséder un carbone tertiaire, avec un groupement latéral méthyle relativement labile sous rayonnements ionisants. Les défauts issus de cette composante aliphatique sont beaucoup plus nombreux que ceux issus du polyéthylène<sup>2</sup>, complexifiant l'analyse réalisée dans ce travail. Le spectre infrarouge du propylène est également plus complexe, de part la coexistence de groupements méthyles et méthylènes.

---

<sup>1</sup> Nous ne présenterons pas dans cette thèse une comparaison entre les systèmes cyclohexane/benzène et cyclohexane/argon. Toutefois, avoir une base de donnée sur le cyclohexane irradié en phase solide nous a été utile.

<sup>2</sup> Dihydrogène et méthane pour l'émission gazeuse, réticulations et scissions pour les modifications au niveau macromoléculaire, vinylidènes, vinyles et trans-vinylènes pour les insaturations.

La formation de défauts dans ces trois types de matériaux a été suivie exclusivement par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique présente l'avantage d'être sensible, et donc de permettre l'étude de la formation des défauts dans les matériaux, même à faible concentration. Faire des mesures quantitatives, ce qui est notre objectif, est en principe possible, bien que ce ne soit pas toujours très simple : nous serons amenés à poser certaines hypothèses. La spectroscopie infrarouge présente également l'avantage de permettre l'étude des modifications induites dans les unités aliphatique et aromatique, séparément. Ainsi, l'effet de la présence des cycles aromatiques sur les groupements aliphatiques, et inversement, l'effet de la présence des aliphatiques sur les aromatiques, peuvent être étudiés séparément. Dans ce contexte, les analyses réalisées au cours de ce travail sont originales car l'effet de la radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques a majoritairement été étudié de façon globale, c'est-à-dire par des techniques d'analyse qui ne permettent pas de déterminer de quelle composante provenait le défaut analysé. A titre d'exemple, au cours de la plupart des études portant sur ce sujet, l'observable suivi était l'émission de dihydrogène [Fre60], [Sto62], provenant des deux types d'unités, et qui ne peut être relié à une composante particulière. Par ailleurs, l'effet de la présence des groupements aliphatiques sur les cycles aromatiques, n'a, à notre connaissance, jamais été étudié. La spectroscopie infrarouge est également adaptée à des mesures en ligne sous irradiation : un suivi détaillé de l'évolution des matériaux avec la fluence a donc pu être réalisé. Enfin, les spectres peuvent être acquis à la température de notre choix.

Les contraintes liées à notre travail, l'irradiation à basse température, l'anoxie durant et après l'irradiation, et les nombreux échantillons à analyser ne laissent en réalité que peu d'alternatives concernant les méthodes de caractérisation<sup>1</sup>. Avoir des données d'émission de dihydrogène, dans nos conditions d'irradiation et pour nos échantillons, aurait été très intéressant. Toutefois, pour ne pas confondre l'effet de la température d'irradiation avec celui du recuit, il faut se placer à des températures où H<sub>2</sub> diffuse rapidement, ce qui n'est pas le cas à 11 K. L'étude de l'effet de la température s'en trouve donc amoindrie. La mesure des radicaux par résonance paramagnétique électronique après irradiation à basse température aurait été très précieuse mais il n'y a pas, en tout cas en France, d'équipement en ligne avec l'irradiation. Le transfert d'échantillons à basse température est également complexe. Ni la

---

<sup>1</sup> La disponibilité d'appareillages au laboratoire ou l'accès à ceux-ci dans d'autres laboratoires est aussi un critère, certes non scientifique, mais pragmatique de choix. Au laboratoire, nous pratiquons couramment des mesures d'émission gazeuse en ligne avec l'irradiation. Des mesures d'absorption UV-visible peuvent être effectuées dans toutes les situations où la spectroscopie infrarouge est utilisée.

mesure de dihydrogène, ni la RPE ne sont par ailleurs adaptés à l'étude des verres organiques, du moins avec notre méthode de préparation.

Enfin, le choix des conditions d'irradiation mérite discussion. Nous avons utilisé des ions de pouvoir d'arrêt modéré, dont les effets dans les composés purement aliphatiques ou aromatiques ne sont pas dramatiquement différents de ceux induits par une irradiation aux électrons ou aux rayons  $\gamma^1$ . L'étude de l'effet du pouvoir d'arrêt n'est pas l'objectif prioritaire de ce travail. Cependant, le fait d'utiliser des ions légers et non des électrons a conduit à une situation, certes un peu plus complexe, mais aussi plus riche. Nous avons pu mettre en évidence des effets différents des transferts d'énergie sur des modifications différemment sensibles au pouvoir d'arrêt. Il est aussi plus aisé d'étudier la modification des composés aromatiques à un TEL légèrement plus élevé que celui des électrons, car les doses nécessaires sont alors plus faibles.

Le phénomène de radio-oxydation des matériaux organiques est très différent de l'irradiation en anoxie, à cause des réactions en chaîne d'oxydation. Seules les irradiations en anoxie, sous vide ou sous gaz inerte, seront traitées ici.

La présentation de ce travail s'organise en cinq chapitres. Le chapitre I se divise en deux parties. Dans la première partie, un rappel sur les interactions rayonnement-matière est effectué. Dans ce travail, l'énergie incidente des ions du GANIL induit une perte d'énergie essentiellement électronique, c'est-à-dire par des processus inélastiques. L'expression du pouvoir d'arrêt électronique, la structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie, ainsi que la terminologie utilisée pour décrire une irradiation seront exposées. La seconde partie de ce chapitre est une synthèse bibliographique portant sur l'effet des rayonnements ionisants sur les différents systèmes étudiés au cours de ce travail : les molécules de cyclohexane et/ou de benzène, et les polymères composés d'éthylène et/ou de styrène. Dans l'étude des mélanges de molécules, nous avons traité séparément les deux molécules pures, le cyclohexane et le benzène, puis les mélanges de ces deux molécules. Le même plan a été choisi dans l'étude des polymères : les deux polymères référence, le polyéthylène et le polystyrène, ont été analysés puis les copolymères éthylène/styrène et mélanges physiques des deux polymères référence ont été étudiés.

Le chapitre II est également divisé en deux parties. Dans la première partie, nous présenterons dans un premier temps les montages expérimentaux, CESIR et CASIMIR, ainsi

---

<sup>1</sup> Il va sans dire que le plus efficace pour notre équipe est d'utiliser les moyens d'irradiation dont nous disposons sur place, c'est-à-dire les irradiations sur les lignes IRRSUD et SME du GANIL.

que les techniques de caractérisation des échantillons, la spectroscopie infrarouge, la RMN et la DSC. Dans un second temps, les caractéristiques des faisceaux ainsi que les conditions d'irradiation des différents matériaux seront décrites. Dans une seconde partie, les matériaux choisis pour mener à bien cette étude, ainsi que leur synthèse, leur mise en forme et leur caractérisation seront présentés. Les différentes caractéristiques des échantillons irradiés seront résumées dans une annexe de ce chapitre.

Le chapitre III est dédié à l'irradiation à 11 K des verres organiques (solides amorphes) cyclohexane/benzène. Les résultats fournis dans ce chapitre sont issus d'irradiations avec des ions  $^{13}\text{C}$  à deux pouvoirs d'arrêt différents : 2,8 et 7,5  $\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Tout d'abord, les spectres infrarouge des matériaux vierges puis irradiés seront présentés. Ensuite, les modifications induites au pouvoir d'arrêt le plus fort seront quantifiées et les résultats seront comparés à ceux obtenus à faible TEL, dans le but de vérifier que les résultats obtenus au TEL le plus élevé ne sont pas remis en question à pouvoir d'arrêt plus faible.

Le chapitre IV est quant à lui dédié à l'irradiation, à température ambiante et à 11 K, de copolymères éthylène/styrène. Ce chapitre traite majoritairement des copolymères aléatoires, et seule une section réduite traitera des copolymères diblocs. L'étude exhaustive de ce second type de copolymères est fournie dans une annexe importante de ce chapitre. Les résultats de ce chapitre sont issus d'irradiations avec des ions  $^{13}\text{C}$ , dans le cas des copolymères diblocs, et d'irradiations avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ , dans le cas des copolymères aléatoires. De même que dans le chapitre III, les spectres infrarouge des échantillons vierges puis irradiés seront tout d'abord présentés. Ensuite, les modifications induites sous rayonnements ionisants aux deux températures d'irradiation seront quantifiées.

Le chapitre V est consacré à la discussion. Dans ce chapitre, l'effet de la température d'irradiation est analysé dans le cas des verres organiques et des copolymères aléatoires éthylène/styrène, dans le but de déterminer quels sont les mécanismes de transfert prépondérants (d'énergie et/ou d'espèces) dans l'interaction entre les groupements aromatiques et aliphatiques sous rayonnements ionisants. Ensuite, les verres organiques ainsi que les copolymères aléatoires éthylène/styrène seront comparés, dans le but de déterminer l'efficacité relative des transferts intra-chaîne et intermoléculaires. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les simulations permettant de modéliser, de manière très simplifiée, les transferts d'énergie et leurs effets dans les différents systèmes étudiés. Ces simulations concernent les copolymères aléatoires et les verres organiques. Les résultats obtenus par l'expérience d'une part et les différentes simulations d'autre part seront donc

comparés. Dans une annexe de ce chapitre, d'autres simulations, sur des matériaux qui n'ont pas forcément été étudiés expérimentalement, sont proposées dans le but de mieux comprendre l'effet de la répartition des groupements aliphatiques et aromatiques dans le matériau. Il s'agit de simulations sur des copolymères diblocs et triblocs ainsi que sur des structures biphasées. Enfin, ce chapitre sera clos par une partie présentant les perspectives envisagées au travail que nous avons effectué.

## Bibliographie

- [Bas84] R. Basheer et M. Dole, *Effects of copolymer composition on the formation of ionic species, hydrogen evolution, and free-radical reaction in  $\gamma$ -irradiated styrene-butadiene random and block copolymers*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 22 (1984), 1313
- [Cha88] A. Chapiro, *Chemical modifications in irradiated polymers*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 32 (1988), 111
- [Fre60] G.R. Freeman, *Radiolysis of cyclohexane. I. Pure liquid cyclohexane and cyclohexane-benzene solutions*, Journal of Chemical Physics 33 (1960), 71
- [Gar65] J.B. Gardner et B.G. Harper, *Radiation protection of polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science 9 (1965), 1585
- [Mal76] A.P. Mal'tseva, S.S. Leshchenko, L.I. Iskakov et V.L. Karpov, *Features of radio-chemical processes in ethylene-styrene copolymers*, Polymer Science USSR 18 (1976), 1270
- [Man52] J.P. Manion et M. Burton, *Radiolysis of hydrocarbon mixtures*, Journal of Physical Chemistry 56 (1952), 560
- [Mél03] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice*, thèse de l'Université de Caen (2003), <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/58/12/PDF/tel-00003940.pdf>
- [Ohn62] S.-I. Ohnishi, T. Tanei et I. Nitta, *ESR study of free radicals produced by irradiation in benzene and its derivatives*, Journal of Chemical Physics 37 (1962), 2402
- [Sch31] C.S. Schoepfle et C.H. Fellows, *Gaseous products from action of cathode rays on hydrocarbons*, Industrial Engineering Chemistry 23 (1931), 1396
- [Sto62] J.A. Stone et P.J. Dyne, *Radiation chemistry of cyclohexane: V. Dilute solutions of benzene in cyclohexane*, Radiation Research 17 (1962), 353
- [Wit59] E. Witt, *The effect of polymer composition on radiation-induced crosslinking*, Journal of Polymer Science 41 (1959), 507
- [Zem66] A. Zeman et H. Heusinger, *Intramolecular energy transfer in  $\gamma$ -irradiated alkylbenzenes*, Journal of Physical Chemistry 70 (1966), 3374

# Chapitre I

## Modification des matériaux organiques sous rayonnements ionisants



## Table des matières

Introduction.....	15
1. Aspects généraux sur l'interaction rayonnement-matière.....	16
1.1. Perte d'énergie de l'ion incident.....	16
1.1.1. Pouvoir d'arrêt.....	16
1.1.2. Pertes d'énergie par collisions élastiques.....	19
1.1.3. Pertes d'énergie par collisions inélastiques.....	20
1.1.3.1. Domaine des hautes vitesses : $v_1 \gg Z_1^{2/3} \cdot v_0$ .....	21
1.1.3.2. Domaine des vitesses intermédiaires : $v_1 \approx Z_1^{2/3} \cdot v_0$ .....	22
1.1.3.3. Domaine des basses vitesses : $v_1 \ll Z_1^{2/3} \cdot v_0$ .....	22
1.2. Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie.....	23
1.2.1. Structure spatiale du dépôt d'énergie.....	23
1.2.2. Structure temporelle du dépôt d'énergie.....	25
1.3. Terminologie de l'irradiation.....	25
1.3.1. Parcours projeté de l'ion dans la cible.....	25
1.3.2. Flux et fluence.....	26
1.3.3. Dose et débit de dose.....	26
1.3.4. Rendement.....	26
2. Molécules organiques sous rayonnements ionisants.....	28
2.1. Cyclohexane.....	28
2.1.1. Espèces intermédiaires.....	29
2.1.2. Défauts moléculaires.....	29
2.1.3. Emission moléculaire.....	30
2.2. Benzène.....	31
2.2.1. Espèces intermédiaires.....	31
2.2.2. Défauts moléculaires.....	32
2.2.3. Emission moléculaire.....	33
2.3. Mélanges cyclohexane/benzène.....	34
2.3.1. Espèces intermédiaires.....	34
2.3.2. Défauts moléculaires.....	35
2.3.3. Emission moléculaire.....	35
2.4. Conclusion partielle.....	38

3. Polymères sous rayonnements ionisants.....	40
3.1. Polyéthylène.....	41
3.1.1. Espèces intermédiaires.....	41
3.1.2. Défauts macromoléculaires.....	43
3.1.3. Emission moléculaire.....	46
3.2. Polystyrène.....	47
3.2.1. Espèces intermédiaires.....	48
3.2.2. Défauts macromoléculaires.....	49
3.2.3. Emission moléculaire.....	50
3.3. Copolymères et mélanges physiques éthylène/styrène.....	52
3.3.1. Espèces intermédiaires.....	52
3.3.2. Défauts macromoléculaires.....	55
3.3.3. Emission moléculaire.....	57
3.4. Conclusion partielle.....	59
4. Conclusion et orientation de l'étude.....	61
Bibliographie.....	63

## Introduction

Quand un ion pénètre dans un matériau, il cède progressivement son énergie au matériau cible traversé, soit par interaction avec les électrons de la cible, soit par interaction avec les noyaux. Le mécanisme prépondérant est fonction de la vitesse, de la masse et de la charge de l'ion incident. La première partie de ce chapitre décrira ces interactions d'un point de vue général, car elles peuvent s'appliquer à toute particule cédant son énergie lors d'interactions binaires successives.

En conséquence de cette interaction entre l'ion incident et la cible, des défauts sont créés dans le matériau. L'énergie déposée dans le matériau induit la création d'excitations et d'ionisations, qui conduisent à la formation de radicaux (espèces réactives prépondérantes). Ces radicaux réagissent ensuite par recombinaison pour former des défauts stables dans le matériau. Les défauts sont fonction du ou des composés impliqués, de la nature des états excités et ions produits, de la proximité de tels produits ainsi que de la présence et nature d'impuretés (ou solutés). Les produits créés sous rayonnements ionisants ne peuvent donc pas être prédits « à priori », et la nature des produits de radiolyse ainsi que leur concentration peuvent être très différents en fonction matériau irradié [Bur58].

Dans la seconde partie de ce chapitre, une synthèse des résultats de la littérature sera effectuée : elle concerne principalement les défauts formés dans les matériaux sur lesquels est centrée cette étude. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux molécules organiques : le cyclohexane, le benzène, et le mélange de ces deux molécules. Dans un second temps, les polymères seront présentés : le polyéthylène, le polystyrène ainsi que les copolymères aléatoires et les mélanges physiques obtenus à partir des unités de répétition des deux homopolymères.

Seules les irradiations sous vide ou sous atmosphère inerte seront considérées ici.

## 1. Aspects généraux sur l'interaction rayonnement-matière

Quand un ion pénètre dans un matériau, il lui cède progressivement de l'énergie selon deux mécanismes :

- L'ion incident interagit avec les noyaux des atomes de la cible. L'énergie cinétique totale est conservée et la trajectoire de l'ion est modifiée à chaque collision. Les collisions sont dites *élastiques*.
- L'ion incident interagit avec les électrons de la cible. L'énergie cinétique totale n'est plus conservée et la trajectoire de l'ion incident est peu modifiée à chaque collision. Ces collisions sont dites *inélastiques*.

Le domaine de prépondérance de chacun des mécanismes est conditionné par la vitesse et la nature de l'ion incident. Comme nous le verrons dans cette partie, à faible vitesse, les ions incidents interagissent avec la cible de façon élastique, tandis qu'à plus grande vitesse, ils interagissent de façon prépondérante avec les électrons de la cible.

L'énergie des ions utilisés dans ce travail est telle que les ions incidents et la cible interagissent majoritairement à travers des collisions inélastiques. Par conséquent, les collisions élastiques ne seront que brièvement abordées tandis que les collisions inélastiques ainsi que le dépôt d'énergie résultant seront plus largement détaillés.

### 1.1. Perte d'énergie de l'ion incident

#### 1.1.1. Pouvoir d'arrêt

Le dépôt d'énergie dans la cible est quantifié par le pouvoir d'arrêt. Celui-ci désigne la quantité d'énergie  $\Delta E$  perdue par le projectile sur la distance  $\Delta x$  parcourue dans la cible. L'énergie moyenne  $\overline{\Delta E}$ , perdue par le projectile sur la distance  $\Delta x$ , est définie par la relation (I.1-1).

$$\overline{\Delta E} = \bar{n} \cdot \bar{T} \quad (\text{I.1-1})$$

$\bar{T}$  désigne l'énergie moyenne transférée à la cible lors d'une collision et  $\bar{n}$  est le nombre moyen de collisions sur la distance  $\Delta x$ .

$\bar{T}$  est défini par la relation (I.1-2). Le paramètre  $\sigma_{\text{tot}}$  désigne la section efficace totale de l'ion incident, c'est-à-dire la probabilité de réaliser une collision avec la cible. La grandeur

$d\sigma_T$  représente la section efficace différentielle en énergie, c'est-à-dire la probabilité qu'à la particule de transférer à un atome de la cible une énergie comprise entre  $T$  et  $T + dT$ .

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_{\text{tot}}} \cdot \int_0^{T_{\text{max}}} T \cdot d\sigma_T \quad (\text{I.1-2})$$

$\bar{n}$  est par ailleurs défini par la relation (I.1-3), dans laquelle  $N$  est la densité atomique (en  $\text{cm}^{-3}$ ) de la cible.

$$\bar{n} = N \cdot \sigma_{\text{tot}} \cdot \Delta x \quad (\text{I.1-3})$$

Ainsi, le pouvoir d'arrêt, c'est-à-dire la perte d'énergie de la particule incidente par unité de longueur parcourue dans la cible, se déduit des équations précédentes :

$$\frac{\Delta E}{\Delta x} = -\left(\frac{dE}{dx}\right) = N \cdot \int_0^{T_{\text{max}}} T \cdot d\sigma_T \quad (\text{I.1-4})$$

L'ion incident peut transférer son énergie à la cible par des collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la cible ou par des collisions inélastiques avec les électrons de la cible. Le pouvoir d'arrêt total de l'ion est donc la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire et du pouvoir d'arrêt électronique. Ainsi :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n - \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (\text{I.1-5})$$

Selon l'énergie de la particule incidente, un des deux mécanismes peut être prépondérant. Ainsi, la Figure I.1-1 montre les contributions respectives du pouvoir d'arrêt nucléaire et du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie de l'ion incident. Les ions utilisés lors de cette étude ont des énergies comprises entre 10 et 200 MeV : le pouvoir d'arrêt nucléaire à ces énergies est négligeable devant le pouvoir d'arrêt électronique.

Dans ce travail nous utiliserons de manière indistincte la terminologie « pouvoir d'arrêt » ou « transfert d'énergie linéique, TEL »<sup>1</sup>.

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \text{TEL} \quad (\text{I.1-6})$$

Le pouvoir d'arrêt est généralement donné en  $\text{keV.nm}^{-1}$ . Nous utiliserons plutôt ici le pouvoir d'arrêt massique, en  $\text{MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$ , obtenu en divisant le pouvoir d'arrêt par la

---

<sup>1</sup> Rigoureusement, le TEL est défini comme la partie du pouvoir d'arrêt linéique de ralentissement par collisions inélastiques (donc hors rayonnement de freinage), qui est associé à des transferts par ionisation/excitation inférieurs ou égaux à une énergie de coupure  $\Delta$ . Le rayonnement de freinage est négligeable dans nos conditions et nous ne considérons pas d'énergie de coupure ( $\Delta = \infty$ ). Le TEL (que nous devrions noter en toute rigueur  $\text{TEL}_{\infty}$ ) est alors égal à  $-(dE/dx)$  [Bla97].

masse volumique de la cible. L'utilisation du pouvoir d'arrêt massique permet de s'affranchir de la masse volumique de la cible, ce qui s'avère d'un grand intérêt lorsqu'il s'agit de comparer l'effet des rayonnements sur des matériaux de densités différentes.

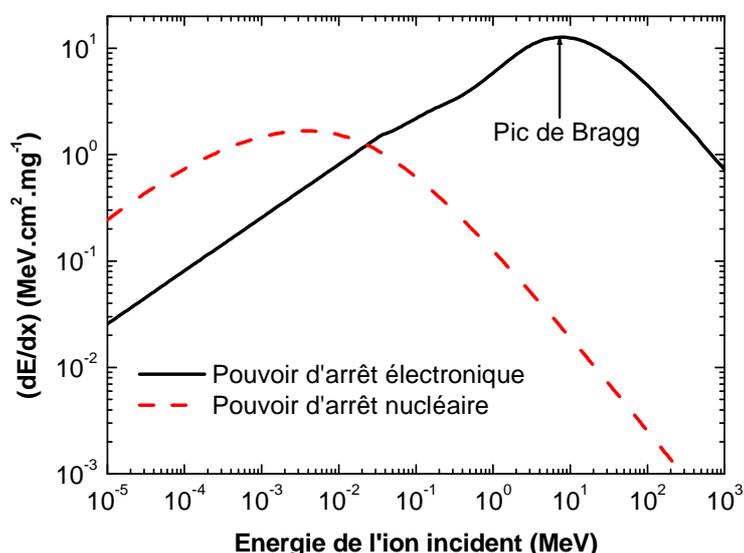


Figure I.1-1 : Evolution des pouvoirs d'arrêt massiques, électronique et nucléaire, en fonction de l'énergie de l'ion incident,  $^{18}\text{O}$ , dans une cible de polystyrène.

En première approximation, le pouvoir d'arrêt de l'ion incident dans un matériau polyatomique peut être écrit comme la somme, pondérée par la fraction massique, des pouvoirs d'arrêts massiques de chaque constituant. Cette approximation, précise à quelques pourcents, est connue sous le nom d' « approximation de Bragg ».

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{composé}} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^n N_i \cdot A_i \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)_i \quad (\text{I.1-7})$$

Dans cette relation, le composé est un matériau de masse molaire  $M$  contenant  $N_i$  atomes du constituant  $i$  de masse atomique  $A_i$ .

Le pouvoir d'arrêt varie en fonction du processus de perte d'énergie dans la matière et du domaine de vitesse des ions incidents. Les valeurs de pouvoir d'arrêt données par la suite sont calculées grâce au logiciel PIM, développé au laboratoire par S. Bouffard à partir des équations de J.F. Ziegler et al. [Zie85]. Elles sont calculées à partir des valeurs des pouvoirs d'arrêt expérimentaux du proton, corrigées par la charge effective de l'ion.

### 1.1.2. Pertes d'énergie par collisions élastiques

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$ , de numéro atomique  $Z_1$  et de vitesse  $v_1$  (dans le repère du laboratoire) passe au voisinage d'un atome de la cible (de caractéristiques  $M_2$ ,  $Z_2$  et  $v_2$ ), ils interagissent avec un potentiel  $U(r)$ . L'ion incident d'énergie cinétique  $E$  va alors communiquer à l'atome cible une partie  $T$  de son énergie cinétique et il sera dévié de sa trajectoire initiale d'un angle  $\varphi$ . Son énergie cinétique après la collision est  $E_{c,f} = E - T$ . L'énergie cinétique totale du système est conservée dans ce processus et l'énergie cinétique  $T$ , transmise à l'atome de la cible, dépend de l'angle d'incidence de l'ion. Le maximum d'énergie transmise  $T_{\max}$  est atteint lors d'un choc à angle nul et son expression est alors [Lho99] :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E \quad (\text{I.1-8})$$

Dans les autres cas, cette énergie est donnée par  $T = T_{\max} \cdot \cos^2\psi$ ,  $\psi$  étant l'angle de diffusion de l'atome cible, représenté Figure I.1-2.

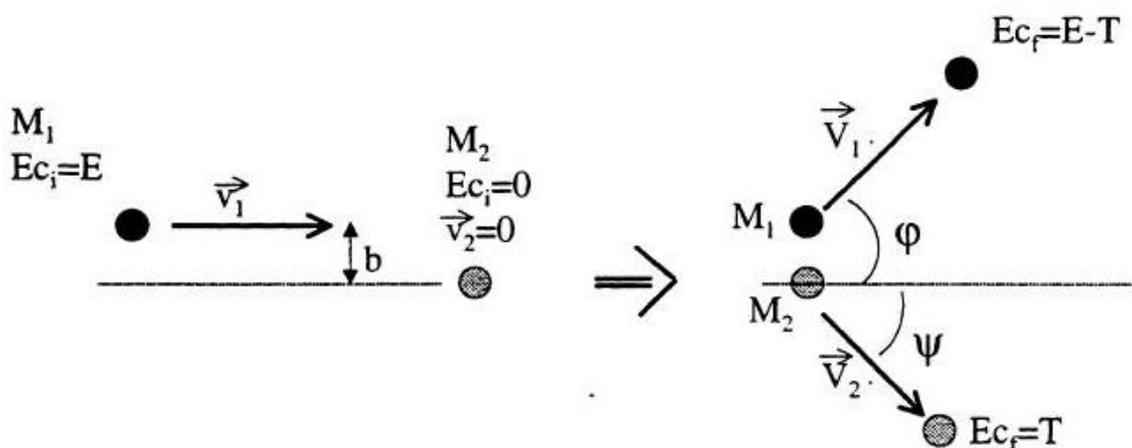


Figure I.1-2 : Schéma d'une collision élastique entre un ion incident ( $M_1$ ,  $Z_1$ ,  $v_1$  et d'énergie cinétique initiale  $E$ ), et un atome cible ( $M_2$ ,  $Z_2$ ,  $v_2$  et d'énergie cinétique initiale nulle) dans le repère du laboratoire.  $\psi$  et  $\varphi$  sont respectivement les angles de diffusion de l'atome cible et de l'ion incident. Le paramètre  $b$  est le paramètre d'impact,  $E_{c,i}$  et  $E_{c,f}$  sont les énergies cinétiques initiale et finale de l'ion incident et de l'atome cible [Mél03].

Les collisions élastiques ion/atome sont décrites par la théorie de J. Lindhard [Lin63], basée sur le modèle statistique de Thomas-Fermi. Dans cette description, les électrons situés à une distance  $r$  du noyau écrantent ce dernier. Selon la distance d'approche, le potentiel

d'interaction entre l'ion et l'atome cible sera écranté ou non. La forme générale de ce potentiel est donnée par l'équation (I.1-9). Le premier terme de l'expression correspond au potentiel Coulombien,  $a$  est le rayon d'écrantage,  $e$  est la charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C) et  $\varphi$  est une fonction d'écrantage.

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \varphi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{I.1-9})$$

Le rayon d'écrantage,  $a$ , peut être évalué grâce à différentes expressions analytiques [Boh40], [Fir57], [Lin68]. Il en est de même pour la fonction d'écrantage  $\varphi$  [Mol47], [Lin68], [Zie85]. Ces approximations permettent d'évaluer la section efficace de l'ion et d'en déduire l'expression du pouvoir d'arrêt nucléaire. L'expression analytique, calculée à partir du potentiel de Thomas-Fermi, est donnée par J.P. Biersack [Bie68] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 4\pi N a^2 \cdot \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right) \cdot Z_1 Z_2 e^2 \cdot \frac{\ln(\varepsilon)}{2\varepsilon(1 - \varepsilon^{-1,49})} \quad (\text{I.1-10})$$

$$\varepsilon = \frac{a}{r_m^0} \text{ avec } r_m^0 \text{ la distance de collision définie par } r_m^0 = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{M v_1^2}.$$

Enfin, notons que si le paramètre d'impact,  $b$ , est très petit à l'échelle atomique, c'est-à-dire si la distance entre le noyau de l'atome et ses électrons est supérieure à la distance entre l'ion incident et ce même noyau, le potentiel peut être considéré comme purement Coulombien et l'expression initiale (I.1-10) devient [Bal93] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{4\pi N Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 v_1^2} \cdot \ln\left(\frac{2\sqrt{a^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2}}{r_m^0}\right) \quad (\text{I.1-11})$$

### 1.1.3. Pertes d'énergie par collisions inélastiques

Lorsqu'un ion de masse  $M_1$  et d'énergie  $E$  passe au voisinage des électrons de l'atome cible (de masse  $M_e$ , avec  $M_e \ll M_1$ ), ils interagissent. Une partie de l'énergie de l'ion incident est alors transférée aux électrons des atomes de la cible : l'ion incident a une énergie cinétique après la collision égale à  $E_{c,f} = E - T - Q$ , où  $T$  est l'énergie transmise à la cible et  $Q$  l'énergie perdue par excitation électronique, ionisation et/ou transfert de charge.  $M_e$  étant

négligeable devant  $M_1$ , l'angle de diffusion de l'ion incident est faible voire négligeable. La trajectoire de l'ion est donc peu modifiée par ce processus.

Dans le cas des interactions électroniques, de nombreux paramètres entrent en considération, comme par exemple la capture électronique par l'ion incident qui conduit à la variation de sa charge. Ce nombre important d'interactions fait qu'il n'existe pas, à ce jour, de théorie capable de prendre en compte tous les effets induits par les transferts d'énergie entre un ion incident et les électrons de la cible. Cependant, des approximations basées sur la vitesse du projectile peuvent être établies pour décrire les pertes d'énergie par collision inélastique. Trois domaines de vitesses sont généralement définis, délimités par rapport à  $Z_1^{2/3} \cdot v_0$ , et correspondant chacun à un mécanisme prépondérant :

- Domaine des hautes vitesses : l'interaction peut être traitée comme une perturbation,
- Domaine des vitesses intermédiaires : domaine intermédiaire,
- Domaine des basses vitesses : l'ion incident et l'atome cible forment une quasi-molécule.

Dans cette expression,  $v_0$  est la vitesse orbitale de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire la vitesse de Bohr :

$$v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{\hbar} = \frac{c}{137} \quad (\text{I.1-12})$$

Le paramètre  $c$  est la vitesse de la lumière. Les vitesses des ions utilisés dans ce travail se situent dans le domaine des hautes vitesses.

### 1.1.3.1. Domaine des hautes vitesses : $v_1 \gg Z_1^{2/3} \cdot v_0$

Lorsque l'ion incident entre dans le matériau, il perd complètement ses électrons : sa charge effective est égale à  $Z_1 \cdot e$  et l'interaction entre l'ion incident et les électrons de la cible peut être considérée comme purement Coulombienne. Si les excitations ne sont pas prises en compte, l'énergie transférée  $T$  par l'ion aux électrons des atomes de la cible s'écrit :

$$T = \frac{2Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} \cdot \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2} \quad (\text{I.1-13})$$

Afin de prendre en compte les phénomènes d'excitations électroniques, H. Bethe [Bet30], [Bet53] a développé des calculs de mécanique quantique basés sur la première approximation de M. Born. Ainsi, pour une cible de numéro atomique  $Z_2$  et de densité atomique  $N_2$ , la perte d'énergie par interactions électroniques d'un ion de vitesse  $v_1$  s'exprime selon :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} \cdot N_2 Z_2 \cdot \ln\left(\frac{2M_e v_1^2}{I}\right) \quad (\text{I.1-14})$$

Le paramètre  $I$ , en eV, est le potentiel moyen d'ionisation, relatif aux propriétés de la cible. Si  $I$  est inconnu, il est possible d'utiliser l'approximation  $I(\text{eV}) \approx 10(\text{eV}) \cdot Z_2$ .

### 1.1.3.2. Domaine des vitesses intermédiaires : $v_1 \approx Z_1^{2/3} \cdot v_0$

Loin dans le matériau, l'ion incident possède encore une partie de ses électrons. Lors de son parcours dans la cible, il capture des électrons de la cible et sa charge diminue. Dans ce domaine de vitesses, il s'établit une compétition entre la capture électronique et l'ionisation : la loi de Bethe n'est plus suivie. Le pouvoir d'arrêt électronique passe par un maximum, connu sous le nom de « Pic de Bragg », avant de décroître (Figure I.1-1) lorsque la vitesse de l'ion diminue. Il n'existe aucune formule simple qui permette de calculer le pouvoir d'arrêt inélastique dans ce domaine de vitesses.

### 1.1.3.3. Domaine des basses vitesses : $v_1 \ll Z_1^{2/3} \cdot v_0$

L'ion dans le matériau possède la plupart de ses électrons. Quand l'ion et les atomes de la cible entrent en collision, les nuages électroniques des deux protagonistes se recouvrent pour former une quasi-molécule possédant ses états propres. Le calcul du potentiel d'interaction devient alors très complexe. Néanmoins, une approche simple permet de montrer que le pouvoir d'arrêt inélastique est proportionnel à la vitesse de l'ion.

L'expression du pouvoir d'arrêt électronique dans ce domaine de vitesse, proposée par J. Lindhard [Lin63], est la suivante :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = -8\pi e^2 a_0 N Z_1^{1/6} \cdot \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \cdot \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{I.1-15})$$

Ce calcul ne permet cependant pas d'obtenir une estimation fiable du pouvoir d'arrêt électronique, les valeurs expérimentales et celles calculées par cette expression étant assez éloignées.

## ***1.2. Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie***

### **1.2.1. Structure spatiale du dépôt d'énergie**

Bien que les chocs soient très nombreux le long de la trajectoire de l'ion incident, sa direction reste quasiment linéaire dans le domaine des hautes vitesses utilisées dans ce travail, en raison de la grande différence de masses entre l'ion incident et les électrons de la cible. Lors du passage de cet ion, dans le régime des collisions électroniques, les atomes du matériau cible sont excités et ionisés. Il y a alors éjection d'électrons ayant des énergies variées et dont la distance de migration définit un cylindre d'ionisation autour du passage de l'ion, appelé la trace de l'ion :

- Les électrons de faible énergie ont une distance de migration faible et forment le *cœur de trace* : ce sont les plus nombreux. De ce fait, la densité d'ionisation dans le cœur de trace est très importante.
- Les électrons de forte énergie ont une distance de migration élevée et forment la *pénombre*. La densité d'ionisation dans cette région est moins importante que celle observée dans le cœur de trace car les électrons de fortes énergies sont moins nombreux.

Comme le montre la Figure I.1-3, qui schématise la trace, le dépôt d'énergie est fortement hétérogène lors d'irradiations avec des ions.

Pour un même ion, le rayon de la trace augmente avec la vitesse de l'ion incident et il est possible de calculer ce rayon grâce aux équations de Waligòrski [Wal86]. La Figure I.1-4 représente l'évolution de la dose et de la fraction de dose déposées dans du polystyrène en fonction du rayon autour du passage de l'ion, pour des ions  $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$  ayant une énergie initiale de  $8,3 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ . Cette figure montre que 50 % de l'énergie est déposée dans un rayon d'environ 11,50 nm pour les deux ions : c'est le rayon du cœur de trace. La région située au-delà de ce rayon et allant jusqu'à 100 % d'énergie déposée correspond à la pénombre.

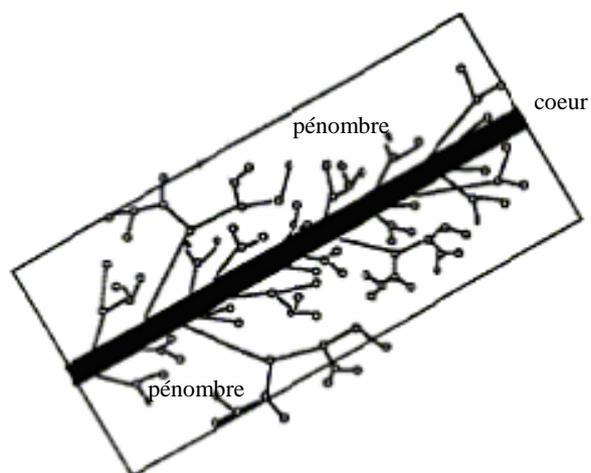


Figure I.1-3 : Schéma de la trace d'un ion incident dans le matériau cible. Le coeur de trace correspond au passage de l'ion incident et aux trajectoires des électrons de faibles énergies. La pénombre correspond aux trajectoires des électrons secondaires de fortes énergies.

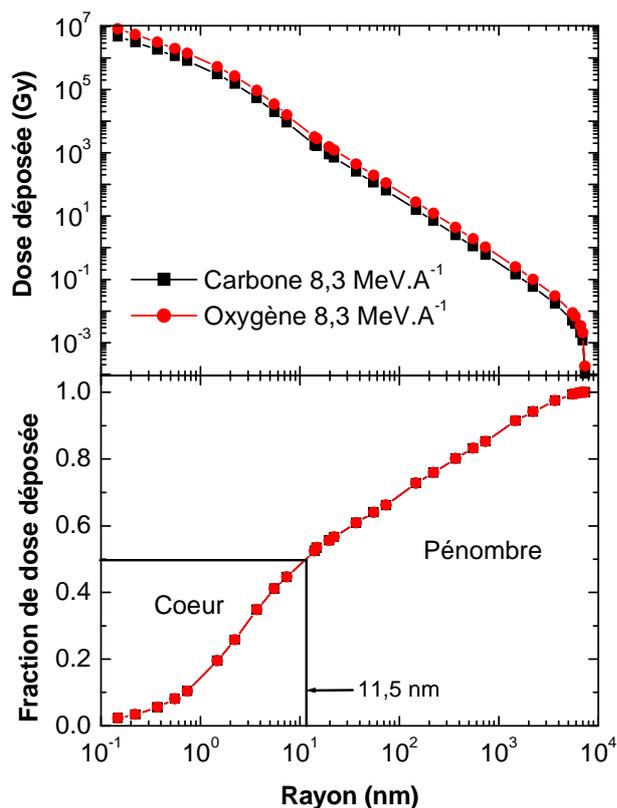


Figure I.1-4 : Evolution de la dose et de la fraction de dose déposées dans du polystyrène en fonction du rayon autour du passage de l'ion, calculées grâce aux équations de Waligòrski [Wal86].

### 1.2.2. Structure temporelle du dépôt d'énergie

Les temps caractéristiques du dépôt d'énergie sont regroupés dans le Tableau I.1-1<sup>1</sup>. Au cours d'une irradiation dans le domaine des collisions inélastiques prépondérantes, les premiers instants de post-irradiation se situent entre  $10^{-17}$  et  $10^{-15}$  s : c'est la durée de l'interaction entre l'ion incident et les électrons de la cible. C'est la phase dite de physique atomique de l'irradiation.

Entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s intervient le processus d'homogénéisation de la température de la cible : les produits de l'interaction atteignent la température du matériau. C'est la phase physico-chimique de l'irradiation. Notons que les radicaux sont formés au cours de cette étape.

Entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  s, les radicaux créés diffusent et réagissent avec la cible : c'est la période de chimie pure. Au delà de  $10^{-6}$  s, il est possible de considérer que l'état stationnaire est atteint.

Etape	Caractéristique	Temps (s)
Physique atomique	Interaction ion incident - électrons de la cible	$10^{-17} - 10^{-15}$
	Excitation et ionisation des molécules, transfert de l'énergie aux électrons secondaires	$10^{-16}$
Physico-chimique	Homogénéisation de la température du matériau	$10^{-15} - 10^{-12}$
Chimie pure	Diffusion et réaction des radicaux	$10^{-12} - 10^{-6}$
	Distribution quasi-homogène des espèces réactives	$10^{-8}$

Tableau I.1-1 : Ordre de grandeur des temps caractéristiques des événements ayant lieu lors d'une irradiation dans le domaine d'énergie où les collisions électroniques sont prépondérantes.

## 1.3. Terminologie de l'irradiation

### 1.3.1. Parcours projeté de l'ion dans la cible

La distance totale réelle parcourue par un ion incident d'énergie E dans une cible est appelée parcours réel  $R_r$ . Il peut être évalué par la relation :

$$R_r = \int_0^E \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} \cdot dE = \int_0^E (-TEL)^{-1} \cdot dE \quad (\text{I.1-16})$$

Cependant, toutes les particules n'ont pas le même parcours réel dans le matériau, du fait de nombreuses collisions avec les noyaux de la cible. Le paramètre couramment utilisé est le

<sup>1</sup> Les chiffres sont ceux couramment utilisés par la communauté de la radiolyse de l'eau.

parcours projeté suivant la direction du faisceau incident,  $R_p$ . Cependant, la trajectoire d'un ion incident dans le régime des collisions électroniques peut être considérée comme linéaire. Ainsi, dans le cadre de cette étude,  $R_p \approx R_r$ .

Les valeurs de  $R_p$  ont été tabulées par J.F. Ziegler [Zie85]. Ceci permet, pour un large domaine d'énergie, de calculer la profondeur de pénétration d'un ion d'énergie donnée dans une cible. Ces valeurs de  $R_p$  sont utilisées par le logiciel PIM pour obtenir la perte d'énergie de l'ion incident en fonction de la distance parcourue dans la cible.

### 1.3.2. Flux et fluence

Le flux  $\phi_p$  est le nombre de particules pénétrant dans la cible par unité de surface et par unité de temps, en  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . La fluence  $\phi_{t_p}$  est l'intégrale par rapport au temps du flux : c'est le nombre de particules pénétrant dans la cible par unité de surface,  $\text{cm}^{-2}$ .

### 1.3.3. Dose et débit de dose

La dose désigne l'énergie déposée par unité de masse de la cible, en Joule par kilogramme. Elle s'exprime en Gray ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). La dose dépend de la fluence, mais aussi du pouvoir d'arrêt :

$$D = 1,602 \cdot 10^{-7} \cdot \phi_{t_p} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \right)_e \quad (\text{I.1-17})$$

La dose  $D$  est exprimée en Gy, la fluence  $\phi_{t_p}$  en  $\text{cm}^{-2}$  et le pouvoir d'arrêt  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_e$  en  $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ .

Le débit de dose  $\left( \frac{dD}{dt} \right)$  se définit comme la dose déposée par unité de temps. Il s'exprime en  $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il est lié au flux par une expression semblable à l'équation (I.1-17) utilisée pour convertir la fluence en dose.

### 1.3.4. Rendement

Les défauts créés par des chocs inélastiques font intervenir des processus complexes : il est très difficile de dénombrer ce type de défauts. Il faut donc se référer directement à une

concentration en défauts dans le matériau, qui dépend de l'énergie et de la vitesse de l'ion incident.

Le rendement radiochimique  $G$  est le paramètre utilisé pour définir la quantité de défauts créés par des chocs inélastiques par unité d'énergie déposée dans le matériau. Il s'exprime en  $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Cependant, il n'est pas rare de trouver dans la littérature des rendements radiochimiques exprimés en nombre de défauts créés pour 100 eV déposés dans le matériau. La relation entre les deux unités est donnée par :

$$G\left(\frac{\text{mol}}{\text{J}}\right) = \frac{G(100 \text{ eV}^{-1})}{9,63 \cdot 10^6} \quad (\text{I.1-18})$$

Dans le cas de l'irradiation de polymères,  $G$  peut représenter le rendement de création d'un nouveau groupement dans la chaîne polymère, le rendement d'émission d'un gaz, ou encore le rendement de destruction d'un groupement initialement présent dans le composé irradié.

Si la courbe représentant l'évolution de la concentration d'un défaut (en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) en fonction de la dose (en Gy) n'est pas linéaire, alors le rendement radiochimique  $G$  n'est pas constant sur le domaine de dose considéré. Dans ce cas, le paramètre généralement utilisé est le rendement radiochimique à dose nulle  $G_0$ . Il est défini par la pente à l'origine de la courbe représentant la concentration  $C$  du défaut en fonction de la dose  $D$ .

Dans la littérature, les rendements radiochimiques sont définis en moles de défaut par kilogramme de matériau. Ces résultats seront présentés tels quels dans ce chapitre. Dans la suite de ce travail, nous définirons plutôt les rendements radiochimiques en moles de défaut par kilogramme de composante où le défaut est créé, comme nous le verrons dans la section II.1.3.3.

## 2. Molécules organiques sous rayonnements ionisants

Les molécules organiques sont sensibles aux rayonnements ionisants. Lorsque l'ion incident cède de l'énergie à la cible, des excitations et des ionisations sont créées. Des espèces intermédiaires, des radicaux et des ions, se forment alors dans le matériau cible et réagissent pour former les produits finaux également appelés défauts stables.

La sensibilité des matériaux organiques est fonction des molécules qui le composent. Le cyclohexane, totalement saturé, est très sensible alors que le benzène est beaucoup plus résistant grâce à son aromaticité, c'est-à-dire grâce à la possibilité pour les électrons des liaisons  $\pi$  de cette molécule de se délocaliser. L'addition de benzène dans une solution de cyclohexane permet une stabilisation globale du mélange.

Dans cette partie, nous présenterons l'effet des rayonnements ionisants sur le cyclohexane, le benzène et les mélanges cyclohexane/benzène. La radioprotection intramoléculaire du cyclohexane par le benzène (irradiation de phénylcyclohexane [Sch31], [Ohn62] ou de phénylalcane [Zem66]<sup>1</sup>) ne sera pas abordée ici.

### 2.1. Cyclohexane

Le premier effet chimique des rayonnements ionisants sur un matériau organique est la création d'espèces transitoires, les plus étudiées étant les radicaux. La technique la plus adaptée à l'étude de ces espèces instables est la spectrométrie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Les principaux défauts stables créés dans le cyclohexane liquide sous rayonnements ionisants à faible pouvoir d'arrêt (irradiation avec des rayons  $\gamma$  ou avec des électrons) sont le dihydrogène ( $H_2$ ), le cyclohexène ( $C_6H_{10}$ ) et le bicyclohexyle ( $C_{12}H_{22}$ ). Ces trois défauts seront les seuls présentés ici, bien que plusieurs auteurs ([Nix58], [Fre60]) aient fait référence à des défauts mineurs, tels que le n-hexane, le 1-hexène, le méthylcyclohexane ou encore le cyclohexylhexène.

---

<sup>1</sup> Ce travail est assez complet, puisqu'il a comparé, en phase liquide, l'émission de dihydrogène dans une série de phénylalcane et de mélanges de benzène avec l'alcane correspondant. L'effet de radioprotection, quand les transferts intramoléculaire et intermoléculaires coexistent (phénylalcane), est environ 20 % supérieur à celui observé lorsque seuls les transferts intermoléculaires opèrent (mélange de benzène et d'alcane).

### 2.1.1. Espèces intermédiaires

Le radical majoritairement formé lors de l'irradiation du cyclohexane solide avec des rayons  $\gamma$  à 77 K est le radical cyclohexyle, représenté Figure I.2-1. Selon A. Kabi et al. [Kab69], son rendement radiochimique est de  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ , en bon accord avec la valeur de  $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  donnée par B. Tilquin [Til85]. Selon D.D. Wilkey [Wil77], le rendement radiochimique en radicaux piégés dans le cyclohexane solide polycristallin, également irradié avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K, est de l'ordre de  $(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

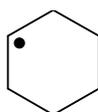


Figure I.2-1 : Représentation schématique du radical cyclohexyle, principal radical formé lors de la radiolyse du cyclohexane.

### 2.1.2. Défauts moléculaires

Le Tableau I.2-1 présente les valeurs, obtenues par différentes équipes, des rendements radiochimiques des deux principaux produits de radiolyse créés lors de l'irradiation du cyclohexane liquide : le cyclohexène et le bicyclohexyle, représentés sur la Figure I.2-2.

Référence	[Ho64]	[Bur64]	[Fal63]	[Dyn61]	[Fre60]	[Dew59]	Moyenne
Cyclohexène	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Bicyclohexyle	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$

Tableau I.2-1 : Rendements radiochimiques  $G$  (en  $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ) des produits de radiolyse créés dans le cyclohexane liquide irradié avec des rayons  $\gamma$  ou des faisceaux d'électrons à température ambiante.



Figure I.2-2 : Principaux produits de radiolyse du cyclohexane. a) cyclohexène, et b) bicyclohexyle.

La formation de cyclohexène et de bicyclohexyle peut être due soit à des réactions dans la cage à 77 K, soit à des réactions dues aux migrations radicalaires intervenant à l'état solide

lorsque l'échantillon est recuit à 196 K. Ces mécanismes de formation sont représentés sur la Figure I.2-3.

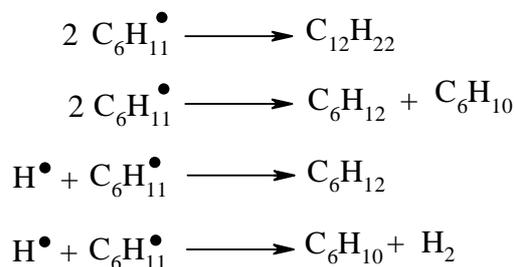


Figure I.2-3 : Mécanismes de formation des produits de radiolyse du cyclohexane solide irradié avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K [Kab69].

Dans le n-hexane liquide, les insaturations principalement formées sont les trans-vinylènes, avec une faible proportion de vinyles [Dew58] : le rendement radiochimique en trans-vinylènes est de  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  tandis que celui en vinyles est de  $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$ . La valeur du rendement radiochimique en trans-vinylènes est plus faible dans le n-hexane que dans le cyclohexane : ce dernier semble donc plus sensible que son équivalent linéaire. Il n'existe malheureusement pas de comparaison possible sur la formation de vinyles.

### 2.1.3. Emission moléculaire

Le mélange gazeux de radiolyse du cyclohexane liquide est majoritairement constitué de dihydrogène. Le Tableau I.2-2 présente le rendement radiochimique de ce gaz obtenu par différentes équipes.

Référence	[Ho64]	[Bur64]	[Fal63]	[Dyn61]	[Fre60]	[Dew59]	Moyenne
G(H <sub>2</sub> )	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$

Tableau I.2-2 : Rendement radiochimique G (en  $\text{mol.J}^{-1}$ ) de dihydrogène lors de l'irradiation du cyclohexane liquide à température ambiante, avec des rayons  $\gamma$  ou des faisceaux d'électrons.

Le rendement radiochimique en dihydrogène dans le n-hexane liquide est de l'ordre de  $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  [Dew57]. Cette valeur de rendement radiochimique est, là encore, légèrement plus faible que celle observée dans le cyclohexane.

## 2.2. Benzène

Le benzène est très résistant aux rayonnements ionisants : à pouvoir d'arrêt égal, l'effet de l'irradiation est beaucoup moins important sur le benzène que sur le cyclohexane. Ce phénomène est dû à l'aromaticité du benzène.

### 2.2.1. Espèces intermédiaires

Selon l'étude de J.A. LaVerne et M.S. Araos [LaV02], les trois radicaux formés lors de la radiolyse en phase liquide et à température ambiante du benzène sont  $H^\bullet$ , le radical phényle et le radical cyclohexadienyle. Par iodométrie, les auteurs ont accès au rendement radiochimique total en radicaux, à température ambiante, et à des temps extrêmement courts ( $< 20$  ns) :  $G = 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Cette valeur est presque entièrement due aux radicaux phényles et  $H^\bullet$ , le radical cyclohexadienyle n'étant présent qu'en faible proportion.

Dans le benzène solide polycristallin, le rendement radiochimique en radicaux piégés, irradié avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K, est de l'ordre de  $(0,16 \pm 0,02) \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  [Wil77]. Par ailleurs, le radical cyclohexadienyle a été mis en évidence dans ce même type de solide irradié à 77 K avec des électrons [She78], bien que la quantification de ce défaut n'ait pas été effectuée lors de cette étude.

Les radicaux phényle et cyclohexadienyle sont représentés Figure I.2-4. Le premier est formé par rupture homolytique d'une liaison C-H du cycle benzénique et le second par addition d'un radical  $H^\bullet$  sur le cycle aromatique. Ces radicaux  $H^\bullet$  n'ont pas été observés expérimentalement mais ont été déduits des radicaux formés lors de la radiolyse. La recombinaison des radicaux conduit majoritairement à la formation d'acétylène, de terphényles et d'autres oligomères plus longs, également appelés polymères.



Figure I.2-4 : Radicaux formés lors de la radiolyse du benzène liquide à température ambiante avec des ions  $^1\text{H}$ ,  $^4\text{He}$  et  $^{12}\text{C}$ . a) radical phényle, et b) radical cyclohexadienyle.

### 2.2.2. Défauts moléculaires

Une première étude sur l'irradiation sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante du benzène liquide a été réalisée par S. Gordon et al. [Gor58] en 1958. Ces derniers ont identifié les produits de radiolyse suivants : le biphenyle ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>, le phénylcyclohexadiène ( $C_6H_5-C_6H_7$ ), le phénylcyclohexène ( $C_6H_5-C_6H_9$ ) ainsi que des polymères de benzène (terphényles). La quantification de ces produits de radiolyse n'a malheureusement que partiellement été réalisée : selon les auteurs,  $G(\text{polymère}) \approx 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  (valeur étonnamment forte pour un composé aromatique),  $G(H_2) = 0,05.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  et  $G(C_2H_2) = 0,8.10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$ .

Plus récemment, une étude très complète sur la radiolyse avec des ions du benzène liquide a été réalisée par J.A. LaVerne et M.S. Araos [LaV02]. Selon eux, les trois radicaux formés ( $H^\bullet$ , le radical phényle et le radical cyclohexadienyle) permettraient d'expliquer la formation de tous les produits de radiolyse, selon la représentation schématique donnée Figure I.2-5.

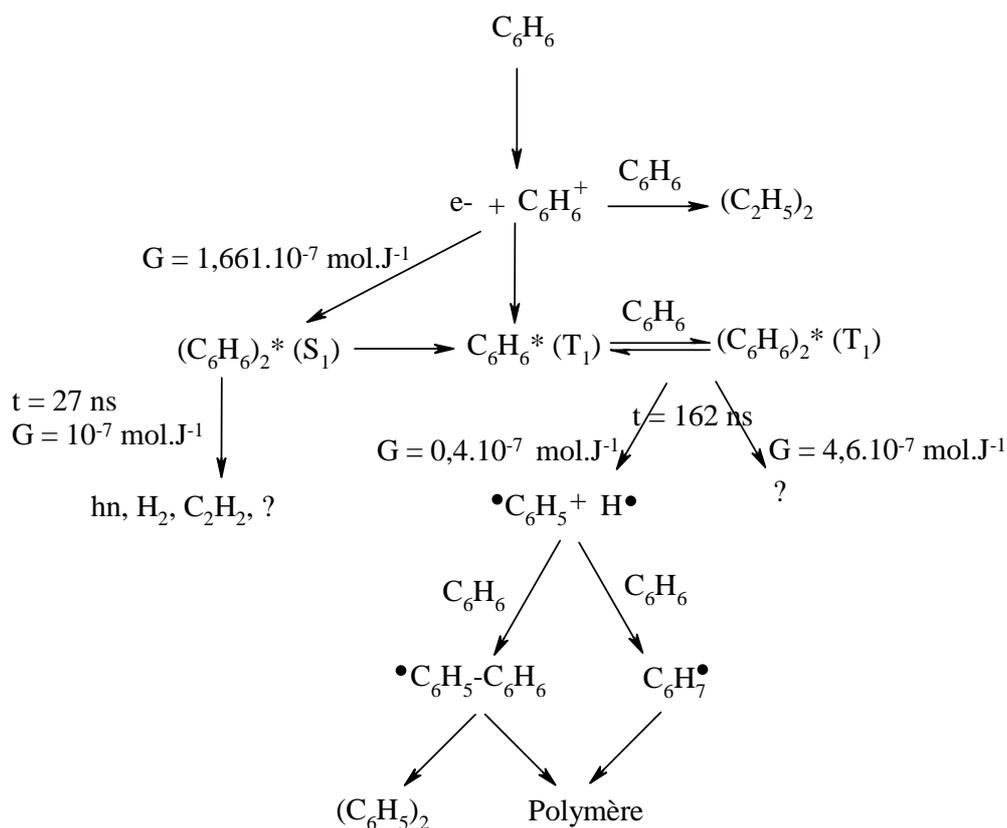


Figure I.2-5 : Représentation schématique de la décomposition radiolytique du benzène en phase liquide à température ambiante [LaV02].

### 2.2.3. Emission moléculaire

Le dihydrogène moléculaire et l'acétylène sont les deux gaz majoritairement formés lors de l'irradiation du benzène en phase liquide. L'effet du pouvoir d'arrêt sur la radiolyse du benzène a été étudié dès 1961 par T. Gäumann et R.H. Schuler [Gäu61], ces auteurs ayant observé que la production en  $H_2$  augmente fortement avec le TEL. La Figure I.2-6 regroupe les résultats obtenus par T. Gäumann et R.H. Schuler [Gäu61], par R.H. Schuler [Sch65] et par W.G. Burns et W.R. Marsh [Bur68] dans le cas d'irradiations avec des rayons  $\gamma$ , électrons, ainsi qu'avec des ions  $H^+$ ,  $D^+$  et  $He^{2+}$ .

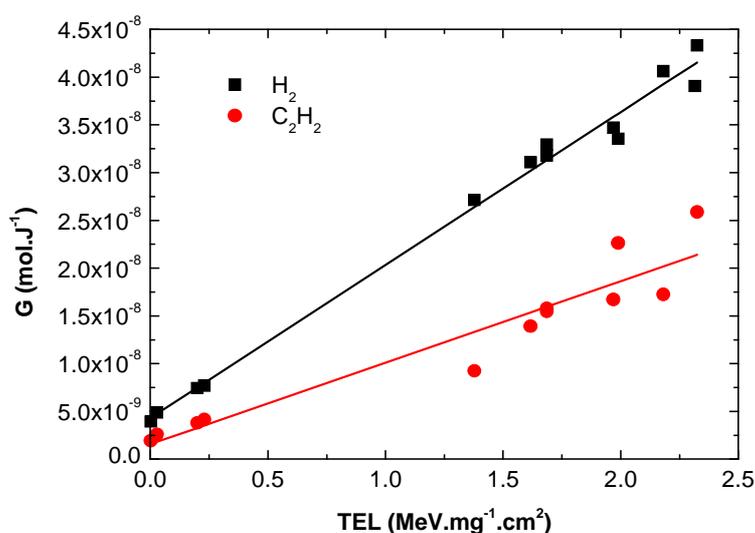


Figure I.2-6 : Evolution des rendements radiochimiques  $G$  en  $H_2$  et  $C_2H_2$  (tableau 1 [Gäu61], tableau 1 [Sch65], tableau 1 [Bur68]) dans le benzène liquide irradié sous vide, à température ambiante, en fonction du TEL.

Selon plusieurs auteurs, le ratio  $G(C_2H_2)/G(H_2)$  est pratiquement constant ([Gäu61], [LaV84], [Bur62a]) quel que soit le pouvoir d'arrêt. Il peut en être déduit que ces deux gaz sont formés à partir un intermédiaire commun.

Selon W.G. Burns [Bur62a], il n'y a pas de changement dans la nature des produits de radiolyse lorsque le TEL augmente. La dépendance des rendements radiochimiques avec le pouvoir d'arrêt serait uniquement due à une plus grande probabilité de formation de produits par interaction entre espèces actives, du fait de l'augmentation de la densité de ces dernières avec l'augmentation du TEL.

### 2.3. Mélanges cyclohexane/benzène

L'introduction d'un cycle aromatique dans un composé aliphatique augmente la stabilité sous irradiation de ce dernier. Ainsi, dans les mélanges cyclohexane/benzène, une diminution des rendements radiochimiques de création de cyclohexène est observée, dans une proportion plus grande que ce qui est prévu par la loi des mélanges. Ce résultat peut être expliqué par la migration d'excitation et d'espèces instables.

#### 2.3.1. Espèces intermédiaires

J.K. Thomas et I. Mani [Tho69] ont étudié les espèces transitoires produites lors d'une irradiation de différents mélanges liquides cyclohexane/benzène par radiolyse pulsée avec des électrons de 3 MeV sous vide et à température ambiante. Cette technique a permis de montrer que les espèces instables présentes en phase liquide dans des mélanges cyclohexane/benzène sont les radicaux cyclohexyles et cyclohexadienyles, représentés précédemment Figure I.2-1 et Figure I.2-4 (à droite), respectivement.

Par RPE, S.-I. Ohnishi et al. [Ohn62] ont quant à eux quantifié non seulement la production de radicaux dans le benzène, mais aussi dans le cyclohexane et dans leur mélange en proportion 1:1, lors d'irradiations en phase solide sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K. Les rendements radiochimiques, obtenus par cette équipe et donnés dans le Tableau I.2-3, ne montrent pas de déviation par rapport à la loi des mélanges pour le mélange cyclohexane/benzène 1:1. Selon ces auteurs, il n'y aurait donc pas de radioprotection du cyclohexane par le benzène à 77 K. Cependant, ces auteurs ont montré par des mesures de rayons X que leur mélange solide cyclohexane/benzène en proportion 1:1 ne forme pas une solution solide, mais un simple mélange : ce résultat pourrait expliquer l'absence d'effet radioprotecteur du cyclohexane par le benzène.

Composé	G(radicaux) (mol.J <sup>-1</sup> )
Cyclohexane pur	5,2.10 <sup>-7</sup>
Mélange cyclohexane/benzène (1:1)	2,5.10 <sup>-7</sup>
Benzène pur	0,1.10 <sup>-7</sup>

Tableau I.2-3 : Rendements radiochimiques G de radicaux dans le cyclohexane, le benzène et leur mélange en proportion 1:1, irradiés en phase solide sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K [Ohn62].

### 2.3.2. Défauts moléculaires

J.A. Stone et P.J. Dyne [Sto62] ont quant à eux étudié les produits de radiolyse des mélanges liquides cyclohexane/benzène lors d'irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante. Ces produits sont les mêmes que ceux formés dans le cyclohexane pur irradié dans les mêmes conditions, c'est-à-dire le cyclohexène et le bicyclohexyle, mais avec des rendements radiochimiques plus faibles. Les rendements radiochimiques de ces produits sont donnés Figure I.2-7 pour des mélanges de faible teneur en benzène. Il y a également formation de polymère de benzène, issu de la molécule aromatique, et de phénylcyclohexane, formé spécifiquement dans le mélange cyclohexane/benzène.

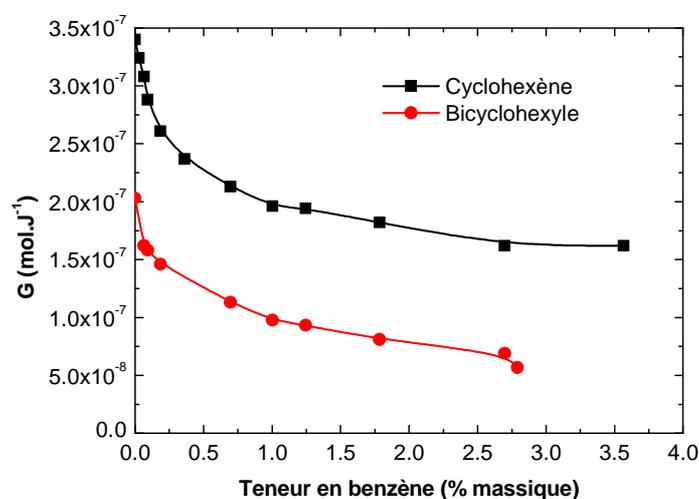


Figure I.2-7: Rendements radiochimiques  $G$  des produits de radiolyse des mélanges liquides cyclohexane/benzène en fonction de la teneur molaire en styrène lors d'irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante (figure 1 [Sto62]).

### 2.3.3. Emission moléculaire

Les deux travaux de référence sur l'irradiation de mélanges de benzène et de cyclohexane sont ceux de C.S. Schoepfle et C.H. Fellows [Sch31] et de J.P. Manion et M. Burton [Man52]. Ces deux groupes ont étudié l'émission des différents gaz issus de la radiolyse des mélanges liquides irradiés sous vide avec des rayons X [Sch31] et avec des faisceaux d'électrons 1,5 MeV [Man52]. L'étude de C.S. Schoepfle et C.H. Fellows [Sch31] est remarquable car dès 1931, ces auteurs ont découvert l'effet de radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques. Dans ce travail, seuls des volumes de gaz totaux émis lors de l'irradiation des différents matériaux sont donnés. Nous avons calculé les rendements radiochimiques équivalents en supposant que 45,8 cm<sup>3</sup> de gaz émis sont équivalents à un rendement

radiochimique de  $5,9 \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>. En effet, selon C.S. Schoepfle et C.H. Fellows, le mélange gazeux est composé à 97,7 % de dihydrogène et le rendement radiochimique de ce gaz dans le cyclohexane est  $G(\text{H}_2) = 5,8 \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> en moyenne (Tableau I.2-2). En supposant que la composition en H<sub>2</sub> dans le mélange est constant et que le rendement radiochimique en gaz totaux dans le cyclohexane suit la relation :  $G(\text{H}_2) = G(\text{gaz totaux}) \cdot \% \text{H}_2$ , le rendement radiochimique équivalent en gaz totaux du cyclohexane peut être déterminé. Les autres rendements sont déduits à partir de cette valeur. Le Tableau I.2-4 regroupe les valeurs obtenues par C.S. Schoepfle et C.H. Fellows [Sch31]. Pour le mélange, l'effet de radioprotection est visible : la loi de mélanges prédit un rendement gazeux de  $0,9 \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>, environ deux fois supérieur à celui mesuré.

Composé	V(gaz totaux) (cm <sup>3</sup> )	G(gaz totaux équivalents) (mol.J <sup>-1</sup> )
Cyclohexane	45,8	$5,9 \cdot 10^{-7}$
90 % molaire benzène + 10 % molaire cyclohexane	3,2	$0,4 \cdot 10^{-7}$
Benzène	2,2	$0,3 \cdot 10^{-7}$

Tableau I.2-4 : Rendements radiochimiques  $G$  en gaz totaux équivalents dans les mélanges liquides cyclohexane/benzène irradiés à température ambiante sous vide (tableau 1 [Sch31]).  $G(\text{gaz totaux équivalents})$  calculés par nos soins en supposant que  $45,8 \text{ cm}^3$  de gaz émis est équivalent à un rendement radiochimique de  $5,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ .

J.P. Manion et M. Burton [Man52] ont réalisé la première étude « moderne » et détaillée de l'émission gazeuse à partir de mélanges liquides cyclohexane/benzène<sup>1</sup> irradiés à température ambiante. Il ont mesuré l'émission de dihydrogène, de méthane ainsi que d'éthylène, et ont observé des traces d'acétylène :  $7 \cdot 10^{-10} < G < 2,5 \cdot 10^{-9}$  mol.J<sup>-1</sup>. Selon ces auteurs, le benzène protège le cyclohexane car le benzène a des potentiels d'ionisation et d'excitation inférieurs à ceux du cyclohexane ( $I(\text{ionisation, benzène}) \approx 9,4 \text{ eV}$  et  $I(\text{ionisation, cyclohexane}) \approx 11,0 \text{ eV}$ ). Ceci conduit à des transferts d'excitation du cyclohexane vers le benzène et à l'effet de radioprotection observé à travers l'émission de dihydrogène, de méthane et d'éthylène. Le benzène ayant la capacité de délocaliser son énergie, la majorité de l'énergie reçue est dissipée sous forme de chaleur. Par ailleurs, G.R. Freeman [Fre60] souligne que l'énergie absorbée par le benzène n'est en aucun cas transférée au cyclohexane.

<sup>1</sup> D'autres mélanges ont été étudiés : cyclohexène/benzène, cyclohexane/cyclohexène, toluène/benzène.

Le rendement radiochimique d'acétylène diminue lorsque la teneur en benzène diminue dans le mélange, ce gaz provenant à faible pouvoir d'arrêt exclusivement du cycle benzénique. Les valeurs du rendement radiochimique d'émission de ce gaz trouvées par J.P. Manion et M. Burton [Man52] sont cependant très légèrement supérieures à celles prévues par la loi des mélanges, comme le montre la Figure I.2-8, même si l'écart est de l'ordre des erreurs expérimentales. Cela leur a tout de même permis d'émettre l'hypothèse que, lors du processus de radioprotection, le benzène est sacrifié.

J.A. Stone et P.J. Dyne [Sto62] se sont eux aussi intéressés à l'émission moléculaire lors de l'irradiation de mélanges cyclohexane/benzène en phase liquide. Les gaz formés dans ces mélanges sont les mêmes que ceux formés dans le cyclohexane pur irradié dans les mêmes conditions, mais avec des rendements radiochimiques plus faibles. Les valeurs de rendements radiochimiques de gaz émis lors de la radiolyse de mélanges liquides cyclohexane/benzène, données par J.P. Manion et M. Burton [Man52], G.R. Freeman [Fre60] et J.A. Stone et P.J. Dyne [Sto62], sont regroupées par nos soins dans la Figure I.2-9.

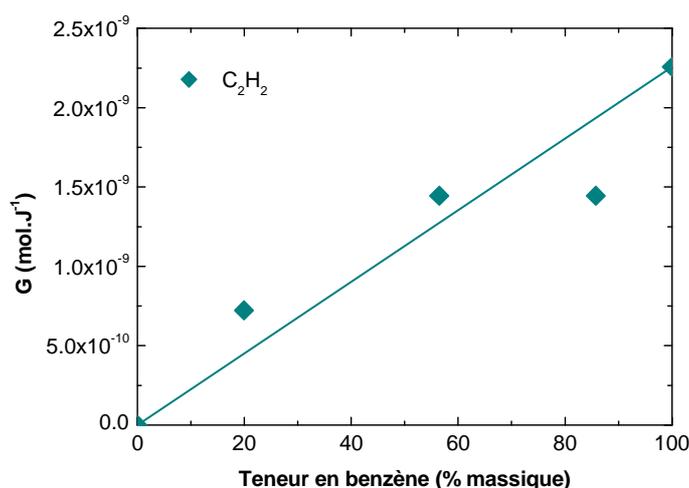


Figure I.2-8 : Evolution du rendement radiochimique  $G$  de  $C_2H_2$  (figure 6 [Man52]) lors de la radiolyse à température ambiante, avec des rayons  $\gamma$  et avec des électrons, de mélanges liquides cyclohexane/benzène en fonction de la teneur en benzène.

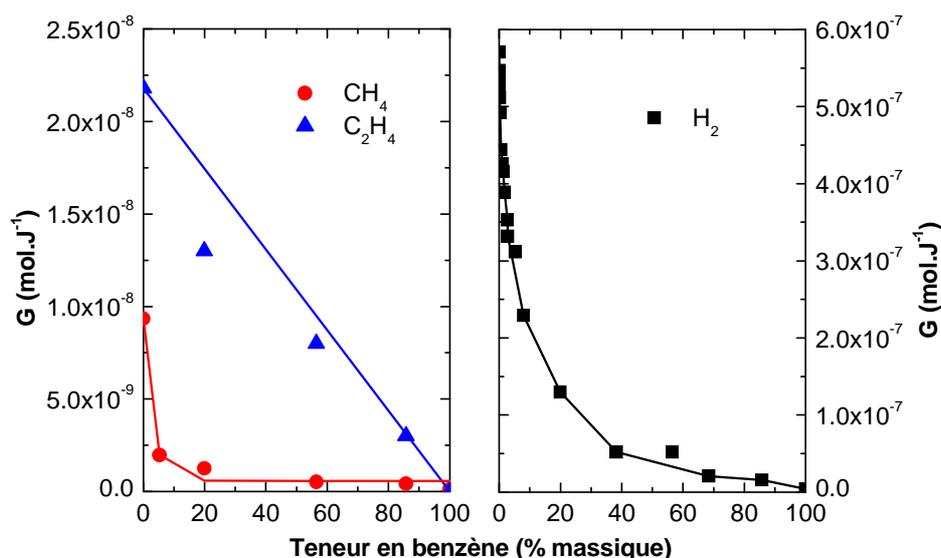


Figure I.2-9 : Evolution des rendements radiochimiques  $G$  de  $H_2$  (figure 2 [Man52], figure 3 [Fre60], figure 1 [Sto62]), de  $CH_4$  (figure 5 [Man52]) et de  $C_2H_4$  (figure 7 [Man52]) lors de la radiolyse à température ambiante, de mélanges liquides cyclohexane/benzène en fonction de la teneur en benzène.

## 2.4. Conclusion partielle

L'étude de la radioprotection des molécules aliphatiques par les molécules aromatiques dans les mélanges cyclohexane/benzène montre qu'à température ambiante, les transferts intermoléculaires ne sont pas négligeables. En effet, un fort effet de radioprotection du cyclohexane par le benzène en phase liquide a clairement été observé dès les années 30 [Sch31].

Aujourd'hui, à température ambiante, donc en phase liquide, il existe un ensemble assez complet de résultats sur le comportement sous irradiation du cyclohexane, du benzène et de leurs mélanges.

Cependant, la plupart des études concernant les mélanges, et donc l'effet de radioprotection par le benzène, ont décrit l'endommagement en utilisant une mesure globale : l'émission de dihydrogène. Cette approche ne permet pas mesurer l'endommagement dans les composés aromatique et aliphatique, séparément. Elle ne permet pas non plus d'évaluer l'influence de l'addition de benzène sur les différentes modifications créées dans le cyclohexane. A notre connaissance, seuls J.A. Stone et P.J. Dyne [Sto62] ont analysé les modifications induites spécifiquement dans le cyclohexane. La seule information sur la modification induite spécifiquement dans le benzène provient de mesures très imprécises d'émission d'acétylène [Man52].

A basse température, donc en phase solide, les données sont peu nombreuses et concernent exclusivement la mesure des radicaux créés dans le benzène ou le cyclohexane par RPE. Toutefois, l'unique étude réalisée, à notre connaissance, à basse température dans un mélange (cyclohexane/benzène 1:1 irradié sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K [Ohn62]) semble ne montrer aucun effet de radioprotection.

### 3. Polymères sous rayonnements ionisants

Dans les polymères, les changements moléculaires intervenant à la suite de réactions induites sous irradiation sont de plusieurs types [ODo89] :

- Les réticulations et scissions de chaîne,
- L'émission de composés volatiles (majoritairement du dihydrogène H<sub>2</sub>),
- La formation d'insaturations.

La formation des défauts est liée à la mobilité des espèces transitoires. La diffusion de ces espèces est donc un facteur important dans la compréhension des produits de radiolyse d'un matériau donné. La portée de la diffusion peut être réduite par diminution de la température d'irradiation en se plaçant à  $T \ll T_g$  (température de transition vitreuse), où la mobilité radicalaire est fortement réduite. A ces températures, les réactions observées se font essentiellement dans la cage (réaction avec les plus proches voisins) : la complexité de l'étude est donc réduite et les effets des rayonnements ainsi que ceux de la diffusion des espèces peuvent être séparés.

Les polymères sont des matériaux sensibles à l'irradiation. Toutefois, leur sensibilité est différente en fonction des groupements qui le composent. A titre d'exemple, le polyéthylène est un polymère aliphatique totalement saturé très sensible, alors que le polystyrène est au moins vingt fois plus résistant que le polyéthylène [Fer08], grâce aux cycles benzéniques. Les composés aromatiques sont plus stables sous rayonnements ionisants que les composés aliphatiques à faible pouvoir d'arrêt, même si cette stabilité est réduite à des pouvoirs d'arrêt plus forts. Ainsi, l'addition de cycles aromatiques dans les polymères aliphatiques permet une stabilisation globale du polymère, par transferts d'énergie et/ou d'espèces instables. Cette stabilisation dépend donc fortement de la façon dont les cycles aromatiques sont disposés par rapport aux molécules aliphatiques : de façon inter-chaînes (mélanges physiques) ou intra-chaîne (copolymères). Dans ce dernier cas, les copolymères peuvent être blocs (grandes distances de transfert intra-chaîne) ou aléatoires (faibles distances de transfert intra-chaîne).

D'autres systèmes, très proches de ceux étudiés ici, ont également été irradiés afin de comprendre l'effet de la présence d'aromatiques sur des aliphatiques. Par exemple, dans des copolymères aléatoires et blocs styrène/butadiène, il avait été conclu que la radioprotection était effective dans les aléatoires, mais pas dans les blocs [Bas84]. Une étude comparable a été réalisée dans les copolymères styrène/butadiène et des mélanges physiques polystyrène/polybutadiène [Wit59] : elle montrait qu'il y avait un effet de radioprotection dans

les copolymères mais pas dans les mélanges physiques. De même, une étude sur des copolymères aléatoires styrène/isobutylène [Ale55] a montré que les groupements aromatiques offraient une protection partielle aux groupements isobutylène. Ces matériaux, bien que proches de ceux étudiés dans ce travail, ne seront pas abordés par la suite.

Dans cette partie, nous présenterons l'effet des rayonnements ionisants sur le polyéthylène, le polystyrène, et l'effet de stabilisation du polyéthylène par le polystyrène en fonction des différents types d'interaction (inter-chaînes et intra-chaîne plus inter-chaînes). Il n'existe malheureusement pas, à notre connaissance, de publication traitant des effets de l'irradiation sur des copolymères blocs éthylène/styrène. Seuls les copolymères aléatoires, les polyéthylènes greffés polystyrène et les mélanges physiques seront donc analysés ici.

De manière générale, la morphologie des systèmes étudiés dans les études publiées n'a pas réellement été analysée. De nombreux couples de polymères sont immiscibles [Kra99] : c'est le cas des couples présentés précédemment, butadiène/styrène et éthylène/styrène. Il y a donc nécessairement une ségrégation de phase dans les mélanges physiques de ces couples, et imaginer ces mélanges comme une solution homogène est erroné. Dans une moindre mesure, une certaine ségrégation de phase dans les copolymères blocs ne peut pas être exclue.

### **3.1. Polyéthylène**

Le polyéthylène est le matériau de référence pour l'étude des polymères sous irradiation. C'est en effet le matériau le plus simple, de part sa formule chimique et de part le nombre réduit de types de défauts formés. A faible pouvoir d'arrêt, il n'y a en effet que deux modifications majeures à température ambiante : la formation d'insaturations trans-vinylènes et de réticulations [Cha88]. L'émission de dihydrogène est la résultante de ces deux modifications.

#### **3.1.1. Espèces intermédiaires**

La RPE a permis la détection des trois principaux radicaux créés dans le polyéthylène sous rayonnements ionisants [Ung81] : les radicaux alkyles, allyles et polyényles. Ces trois radicaux sont représentés sur la Figure I.3-1.

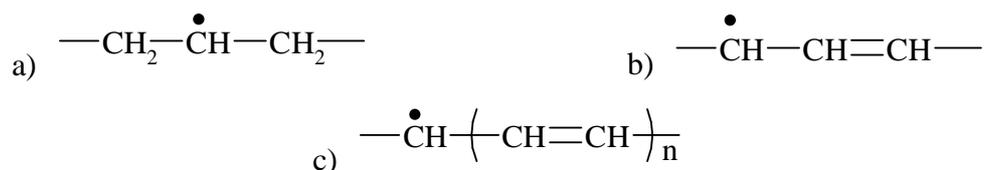


Figure I.3-1 : Radicaux formés lors la radiolyse du polyéthylène. a) radical alkyle, b) radical allyle et c) radical polyényle.

K. Toriyama et al. [Tor81] ont étudié l'effet de la température d'irradiation sur la production de radicaux par RPE, lors de l'irradiation du polyéthylène, à 4 K et à 77 K, avec des rayons  $\gamma$  et des rayons X. A 4 K, la concentration locale de radicaux est 2,3 fois plus élevée que celle observée à 77 K. Il y a donc un effet de température d'irradiation entre 4 et 77 K : à 4 K, les radicaux ne peuvent pas migrer et des radicaux isolés sont créés, tandis qu'à 77 K, une certaine mobilité radicalaire est permise.

Lors d'irradiations à 77 K, les radicaux formés sont presque exclusivement des radicaux alkyles, souvent considérés comme les précurseurs des réticulations et des insaturations. A température ambiante, les trois types de radicaux sont formés et à 320 K, seuls les radicaux allyles et polyényles sont observés. Si un échantillon irradié à 77 K est recuit jusqu'à température ambiante, la concentration en radicaux allyles augmente tandis que celle en radicaux alkyles diminue. Les radicaux allyles, stabilisés par résonance, sont probablement formés à partir des radicaux alkyles [Ung81]. Le Tableau I.3-1 présente les rendements radiochimiques en radicaux alkyles obtenus par différentes équipes lors d'irradiations à 77 K, en fonction du type de polyéthylène.

Echantillon	G(radicaux alkyles) (mol.J <sup>-1</sup> )	Référence
PE linéaire en masse	(2,4 - 3,4).10 <sup>-7</sup>	[Cha61], [Joh73]
PE linéaire « monocristallin »	4,7.10 <sup>-7</sup>	[Wen74]
PE linéaire trempé	3,7.10 <sup>-7</sup>	[Gvo80]
PE linéaire recuit	3,1.10 <sup>-7</sup>	[Gvo80]
PE branché en masse	2,6.10 <sup>-7</sup>	[Cha61]

Tableau I.3-1 : Rendements radiochimiques G en radicaux alkyles en fonction du type de polyéthylène.

### 3.1.2. Défauts macromoléculaires

La recombinaison des radicaux, créés par l'action des rayonnements ionisants dans les polymères, conduit d'une part à la création de défauts dans la chaîne, et d'autre part à l'émission moléculaire, avec pour conséquence la destruction des liaisons originellement présentes dans le matériau. Les défauts créés dans la chaîne sont de plusieurs types : les réticulations et scissions de chaîne, et la création de nouvelles liaisons dans le polymère.

Dans le polyéthylène, les scissions de chaîne sont négligeables par rapport aux réticulations. Ces dernières peuvent être intra-chaîne (cyclisation de la chaîne sans changement de masse moléculaire) ou inter-chaînes (formation d'une liaison entre deux chaînes différentes) et elles ne peuvent pas être détectées par spectrométrie infrarouge. Les valeurs de  $G(X)$  données dans la littérature, relatives aux réticulations inter-chaînes, sont généralement proches de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour une irradiation à température ambiante, ( $G(X) \approx 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  selon W. Schnabel [Sch81] et  $G(X) \approx 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  selon J. Guillet [Gui85]). La formation d'un pont de réticulation induit l'émission d'une molécule de  $H_2$ , suivant le mécanisme présenté sur la Figure I.3-2. Ce n'est probablement pas le seul qui doit être pris en compte.

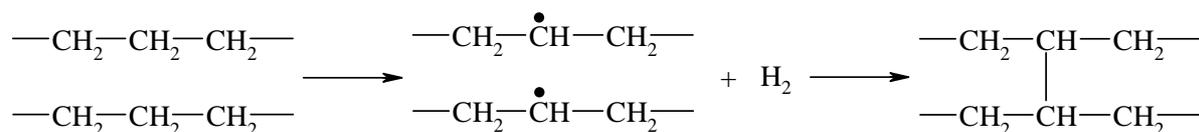


Figure I.3-2 : Réticulation inter-chaînes du polyéthylène et formation de dihydrogène [Ung81].

La cristallinité du polyéthylène joue un rôle très important sur la formation des réticulations dans le polyéthylène. En effet, les réticulations se forment majoritairement dans les phases amorphes de ce polymère semi-cristallin [Ung81].

Un défaut dans la chaîne communément formé sous rayonnements ionisants dans le polyéthylène est le groupement trans-vinylène. Il est généralement étudié par infrarouge en suivant la bande à  $967 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations de déformation angulaire hors du plan (« wagging ») des liaisons C-H. Les valeurs de rendement radiochimique obtenues pour la création de ce défaut sont de l'ordre de  $10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  à température ambiante [Gui85], [Gat97]. La formation d'un groupement trans-vinylène est accompagnée de l'émission d'une molécule de dihydrogène, suivant le mécanisme présenté sur la Figure I.3-3. La formation de ce défaut serait légèrement plus importante dans les phases cristallines que dans les phases amorphes [Pat75], [Gat97].

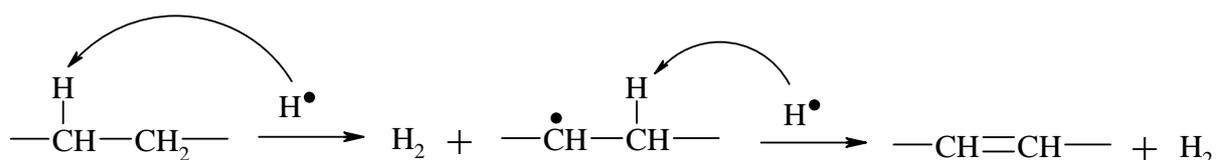


Figure I.3-3 : Création des trans-vinylènes sous rayonnements ionisants [Cha00].

Il est par ailleurs important de noter que les défauts créés sous rayonnements ionisants peuvent être détruits à plus forte dose [Par70b]. Ainsi, la destruction des trans-vinylènes se ferait selon le mécanisme représenté Figure I.3-4, qui n'est probablement pas le seul qui doit être pris en compte dans le cas de la destruction de ce défaut.



Figure I.3-4 : Destruction des trans-vinylènes sous rayonnements ionisants par addition radicalaire [Par70b].

Lors de l'irradiation du polyéthylène, il y a également formation de trans-trans-diènes. Dans son travail de thèse réalisé au laboratoire, C. Gaté [Gat97] a trouvé que le rendement radiochimique de création de ce défaut est de l'ordre de  $0,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  dans le cas d'une irradiation avec des ions C (TEL =  $4 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ) et de  $0,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  dans celui d'une irradiation avec des ions Sn (TEL =  $85 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ). Ces diènes contribuent ils aussi à l'émission de dihydrogène. L'analyse de ce groupement est effectuée à partir de la bande infrarouge située à  $985 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de déformation angulaire hors du plan des liaisons C-H. Comme pour les trans-vinylènes, la création de trans-trans-diènes [Fal64], [Bod66], [Gat97] est légèrement plus importante dans les phases cristallines que dans les phases amorphes.

Enfin, à fort pouvoir d'arrêt, la création de vinyle est significative. L'analyse des groupements vinyle a été réalisée à partir de deux bandes infrarouge, situées à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  et  $909 \text{ cm}^{-1}$ . C'est le seul groupement, parmi ceux analysés ici, dont la formation varie grandement avec le TEL [Gat97], [Ngo07]. Entre une irradiation avec des électrons et une irradiation avec des ions lourds (TEL >  $40 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ ), le rendement de création augmente d'un facteur environ vingt [Bal95], [Gat97]. Dans le cas d'irradiations avec des électrons, de nombreux auteurs ont observé une décroissance sous irradiation de la concentration de vinyles natifs [Dol58]. Dans un échantillon vierge de vinyles natifs, ce groupement est effectivement créé mais avec un rendement très faible.

Au cours de sa thèse, réalisée au laboratoire, M. Mélot [Mél03] s'est intéressé à l'effet de la température d'irradiation sur les groupements stables formés dans le polyéthylène. Ainsi, la comparaison d'irradiations à 8 K et à 298 K du polyéthylène a montré que le rendement radiochimique de création de trans-vinylènes à température ambiante est 2,5 fois plus important que celui obtenu lors de l'irradiation à 8 K. Les processus intervenant dans la cage sont donc à l'origine d'environ la moitié des groupements trans-vinylène créés à température ambiante, l'autre moitié étant issue des recombinaisons radicalaires. Lors d'irradiations avec des électrons, D.C. Waterman et M. Dole [Wat71] ont mis en évidence le même rapport<sup>1</sup> entre les rendements radiochimiques de trans-vinylène obtenus à 77 K et à 298 K. De plus, grâce à un recuit thermique en fin d'irradiation à 8 K, M. Mélot a montré qu'en dessous de la  $T_g$  du polyéthylène (150 K environ dans le cas d'un polyéthylène haute densité), la recombinaison des radicaux alkyles produit majoritairement des trans-vinylènes et qu'au dessus de cette température, elle produit principalement des réticulations.

L'étude de M. Mélot [Mél03] a également montré que les trans-trans-diènes ne sont formés qu'à température ambiante. La migration radicalaire est donc nécessaire pour former efficacement ce groupement. A l'inverse, la formation de groupements vinyle est favorisée lors d'irradiations à 8 K.

Le Tableau I.3-2 regroupe les valeurs de rendements radiochimiques obtenues par M. Mélot [Mél03] à deux températures et à deux pouvoirs d'arrêt. La comparaison des rendements radiochimiques de création des différents défauts aux deux TEL montre que ce paramètre influence peu la création de trans-vinylènes et de trans-trans-diènes, alors qu'il influence plus fortement la formation des vinyles.

---

<sup>1</sup> M. Mélot a montré qu'un recuit thermique à 77 K, effectué en fin d'irradiation à 8 K, conduit à une augmentation de la concentration de trans-vinylènes d'environ 40 %. Dans les expériences de D.C. Waterman et M. Dole [Wat71], un rapport un peu plus faible était donc attendu. Le désaccord quantitatif entre les résultats de Dole et Mélot n'est toutefois pas considérable.

Ion	TEL (MeV.mg <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	Défaut	Température d'irradiation (K)	G (mol.J <sup>-1</sup> )	$\frac{G_{8\text{ K}}}{G_{298\text{ K}}}$
<sup>16</sup> O	2,50	Trans-vinylène	8	1,0.10 <sup>-7</sup>	0,40
			298	2,5.10 <sup>-7</sup>	
		Trans-trans-diène	8	0,3.10 <sup>-9</sup>	0,04
			298	8,0.10 <sup>-9</sup>	
		Vinyle	8	0,2.10 <sup>-7</sup>	1,90
			298	0,1.10 <sup>-7</sup>	
		C=C asymétrique total	8	0,2.10 <sup>-7</sup>	3,58
			298	0,1.10 <sup>-7</sup>	
<sup>36</sup> S	10,77	Trans-vinylène	8	1,0.10 <sup>-7</sup>	0,43
			298	2,2.10 <sup>-7</sup>	
		Trans-trans-diène	8	0,6.10 <sup>-9</sup>	0,06
			298	9,7.10 <sup>-9</sup>	
		Vinyle	8	0,6.10 <sup>-7</sup>	2,91
			298	0,2.10 <sup>-7</sup>	
		C=C asymétrique total	8	0,7.10 <sup>-7</sup>	2,92
			298	0,2.10 <sup>-7</sup>	

Tableau I.3-2 : Rendements radiochimiques de défauts stables du polyéthylène irradié à 8 K et à température ambiante. Le rapport des rendements radiochimiques aux deux températures d'irradiation  $G_{8\text{ K}}/G_{298\text{ K}}$  permet de déterminer le mode de création des défauts considérés.

### 3.1.3. Emission moléculaire

La formation des doubles liaisons et des réticulations est accompagnée d'émission moléculaire. Le mélange gazeux formé lors de l'irradiation du polyéthylène est majoritairement constitué de H<sub>2</sub> et R.H. Partridge [Par70b] estime que 58 % du dihydrogène émis lors de l'irradiation du polyéthylène provient de recombinaisons radicalaires, tandis que les 42 % restants sont produits par les réactions primaires. Le Tableau I.3-3 résume les rendements radiochimiques en émission de dihydrogène obtenus par différentes équipes en fonction du pouvoir d'arrêt. Ce tableau<sup>1</sup> montre que le TEL a peu d'effet sur la création de ce défaut. Nous retiendrons  $G(\text{H}_2) \approx 3,3.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ , quel que soit le pouvoir d'arrêt, dans la gamme de TEL qui nous intéresse ici.

<sup>1</sup> Les données de la littérature sont très dispersées pour les ions. Dans la section III.E.1.b, N. Dély [Dé105] analyse en détail l'influence éventuelle du pouvoir d'arrêt sur la production de dihydrogène.

Il existe de nombreuses autres molécules qui sont émises lors de l'irradiation du polyéthylène : ce sont des hydrocarbures constitués au plus de quatre atomes de carbone. A faible pouvoir d'arrêt, ces hydrocarbures sont formés de façon très minoritaire et sont saturés tandis qu'à fort TEL, il s'agit principalement de molécules insaturées qui peuvent être alors produites avec des rendements très forts [Pic00].

Particule	Energie (MeV)	TEL (MeV.mg <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	G(H <sub>2</sub> ) (mol.J <sup>-1</sup> )	Référence
γ		≈ 2.10 <sup>-3</sup>	3,4.10 <sup>-7</sup>	[Gui85]
			3,3.10 <sup>-7</sup>	[Cha00]
H, He, C	variable < 30	0,1 à 8	(3 - 5).10 <sup>-7</sup>	[Cha00]
H, He, Ne, Ar	0,1 à 0,4	0,85 à 4,1	2,1.10 <sup>-7</sup>	[Cal92]
He <sup>+</sup>	0,2	1,5	1,4.10 <sup>-7</sup>	[Lew96]
He <sup>+</sup>	0,1	2,0	5,0.10 <sup>-7</sup>	[Ven87]
Ar <sup>+</sup>	0,1	2,3	2,9.10 <sup>-7</sup>	[Ven87]
Ar <sup>+</sup>	1,0	6,0	3,5.10 <sup>-7</sup>	[Lew96]

Tableau I.3-3: Rendements radiochimiques G(H<sub>2</sub>) obtenus pour des films de polyéthylène irradiés avec des faisceaux γ et des ions.

### 3.2. Polystyrène

Le polystyrène est un polymère très résistant aux rayonnements ionisants : aux faibles pouvoirs d'arrêt, l'effet de l'irradiation est au moins vingt fois moins important sur le polystyrène que sur le polyéthylène. Ce phénomène est attribué aux cycles aromatiques qui absorbent l'énergie reçue par le polymère lors de l'irradiation et la dissipe sous forme de chaleur [Col56]. Une dose massive a ainsi dû être appliquée pour observer une destruction substantielle du polystyrène lors d'une irradiation combinée de faisceaux de neutrons et de rayons de γ [Par73].

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons réalisé des irradiations de polystyrène atactique, et ré-analysé des résultats plus anciens. L'ensemble donne une vision très complète des effets de pouvoir d'arrêt dans ce polymère ([Fer08], annexe G). Certains points abordés ci-dessous sont discutés plus en détail dans l'article issu de ce travail.

### 3.2.1. Espèces intermédiaires

Des études par RPE du polystyrène sous irradiation ont montré qu'il se forme au moins deux types de macroradicaux, représentés Figure I.3-5 : le radical benzyle, formé par perte d'un atome d'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  du cycle aromatique, et le radical cyclohexadienyle, formé par addition d'un atome d'hydrogène sur une double liaison du cycle benzénique [Par73]. Les mécanismes de formation de ces radicaux sont donnés Figure I.3-6.



Figure I.3-5 : Radicaux formés lors la radiolyse du polystyrène. a) radical benzyle, et b) radical cyclohexadienyle.

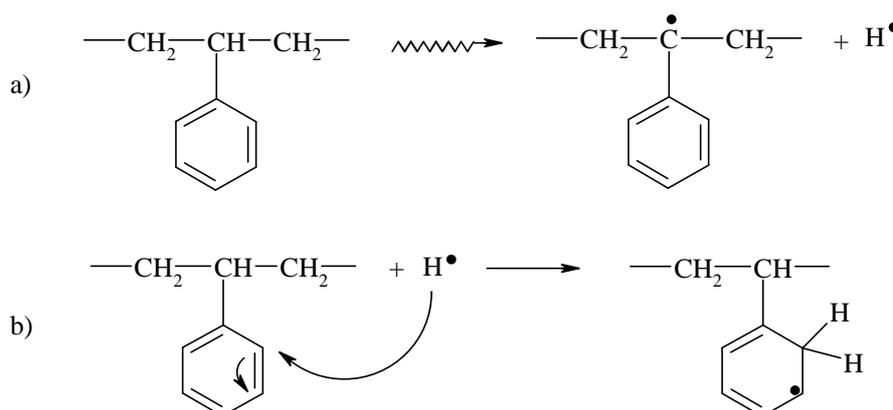


Figure I.3-6 : Mécanismes de formation dans le polystyrène (a) du radical benzyle et (b) du radical cyclohexadienyle (réaction 11 [Par73]).

Les radicaux ne sont pas les seules espèces instables formées lors de l'irradiation du polystyrène. En effet, S. Tagawa [Tag86a], [Tag86b] a montré par radiolyse pulsée la formation d'anions, de cations et de cycles aromatiques excités. Les anions avaient précédemment été observés par S.K. Ho et S. Siegel [Ho69].

### 3.2.2. Défauts macromoléculaires

Tout comme dans le cas du polyéthylène, l'effet prédominant des rayonnements ionisants dans le polystyrène est la réticulation des chaînes. L'existence de scissions de chaînes est quant à elle controversée : L. Calcagno [Cal92] suppose qu'il n'y a pas de scissions tandis que J. Guillet [Gui85] donne, de façon surprenante, une valeur du rendement radiochimique de scission supérieure à celle du rendement radiochimique de réticulation.

Selon O. Puglisi et al. [Pug86], les changements à l'échelle moléculaire observés par infrarouge évoluent approximativement de la même façon que les changements macroscopiques. Par exemple, l'évolution de la diminution du nombre de cycles aromatiques est similaire à la diminution de solubilité du matériau due aux réticulations inter-chaînes. Selon ces auteurs, les réticulations se feraient par réaction entre un cycle aromatique d'une chaîne et un carbone tertiaire d'une autre chaîne, suivant le mécanisme présenté Figure I.3-7. D'après ce mécanisme, ces réticulations se font par le biais de ponts cyclohexadiène, avec perte d'aromaticité des cycles benzéniques impliqués et sans émission de dihydrogène.

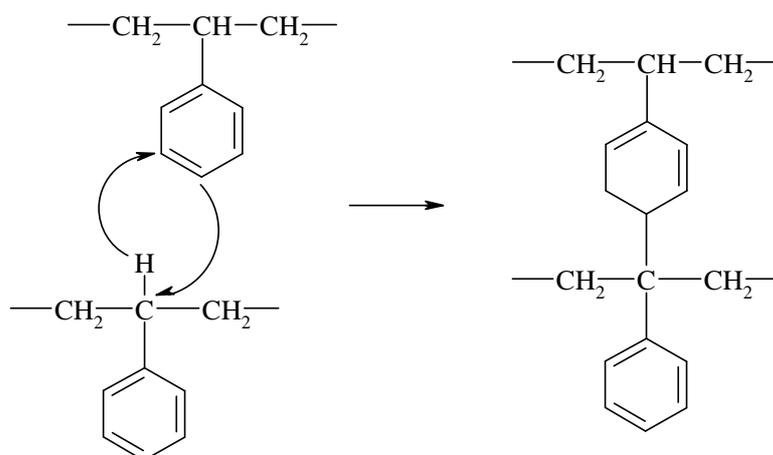


Figure I.3-7 : Mécanisme de modification du polystyrène sous rayonnements ionisants. Formation de réticulations et perte d'aromaticité des cycles benzéniques (schéma C [Pug86]).

Cependant, S. Klaumünzer et al. [Kla96] ont relevé que les rendements radiochimiques en réticulation et en émission de  $\text{H}_2$  (d'après les données de M.B. Lewis et E.H. Lee [Lew93]) sont proportionnels. Il est donc probable que le même mécanisme soit à l'origine de la formation de ces deux défauts. Ce résultat invalide le mécanisme proposé par O. Puglisi et al. [Pug86], dans lequel les réticulations ne s'accompagnent pas d'émission de dihydrogène.

Contrairement au polyéthylène, le comportement du polystyrène sous rayonnements ionisants est fortement dépendant du pouvoir d'arrêt. La radiorésistance observée aux faibles pouvoirs d'arrêts est drastiquement diminuée aux forts TEL [Fer08]. Ainsi, le taux de destruction moyen du polystyrène est multiplié environ par 10 entre une irradiation avec des ions O ( $1,54 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ) et une irradiation avec des ions Pb ( $75,63 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ). Dans ce dernier cas, le rendement radiochimique de destruction du polystyrène est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ , valeur équivalente au rendement radiochimique de production de  $\text{H}_2$  dans le polyéthylène, souvent considéré comme une mesure de la destruction globale du matériau.

Cette étude [Fer08] a permis de mettre en évidence la formation de cycles aromatiques disubstitués, de doubles liaisons et de benzène, ces deux derniers défauts suivant une évolution similaire en fonction du pouvoir d'arrêt. La création de certains de ces défauts dans le polystyrène sous rayonnements ionisants a également été observée par W.W. Parkinson et R.M. Keyser [Par73], ainsi que par E. Balanzat et al. [Bal96], mais leur quantification n'a pas été effectuée.

### 3.2.3. Emission moléculaire

Le dihydrogène est le gaz majoritairement formé sous rayonnements ionisants dans le polystyrène. En irradiant des polymères sélectivement deutérés, L.A. Wall et R.B. Inghalls [Wal64] ont trouvé que 22,3 % de l'émission de  $\text{H}_2$  provient du carbone en  $\alpha$  du cycle benzénique, 39,2 % du carbone en  $\beta$  de ce cycle et 38,5 % du cycle lui-même. Cependant, J.A. LaVerne et al. [LaV01] ont remarqué, comme le montre la Figure I.3-8, que les rendements radiochimiques d'émission de  $\text{H}_2$  dans le benzène et dans le polystyrène sont équivalents, à pouvoir d'arrêt égal. Ils en concluent donc à l'inverse que le dihydrogène est principalement émis à partir du cycle aromatique.

Dans le polystyrène, une émission relativement importante d'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  est observée quel que soit le rayonnement utilisé. Ce comportement est très différent de celui des autres polymères dans lesquels l'acétylène, tout comme les autres alcynes, ne sont formés qu'à fort pouvoir d'arrêt. Ce gaz est probablement formé par fragmentation du cycle aromatique sous rayonnements ionisants.

L'émission de faibles quantités de benzène gazeux a également été relevée par différentes équipes lors d'irradiations du polystyrène, tant avec des ions lourds qu'avec des rayons  $\gamma$ . Le rendement radiochimique d'émission de ce gaz augmente avec le pouvoir d'arrêt : il est de

$0,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$  avec des rayons  $\gamma$  [Par73] et de l'ordre de  $3,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$  pour des pouvoirs d'arrêt compris entre  $1,8$  et  $5,5 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$  lors d'irradiations avec des ions [Ven87], [Lew93]. D'autres hydrocarbures, saturés et insaturés, dont le rendement radiochimique augmente avec le TEL, sont également créés dans de faibles proportions [Pic00].

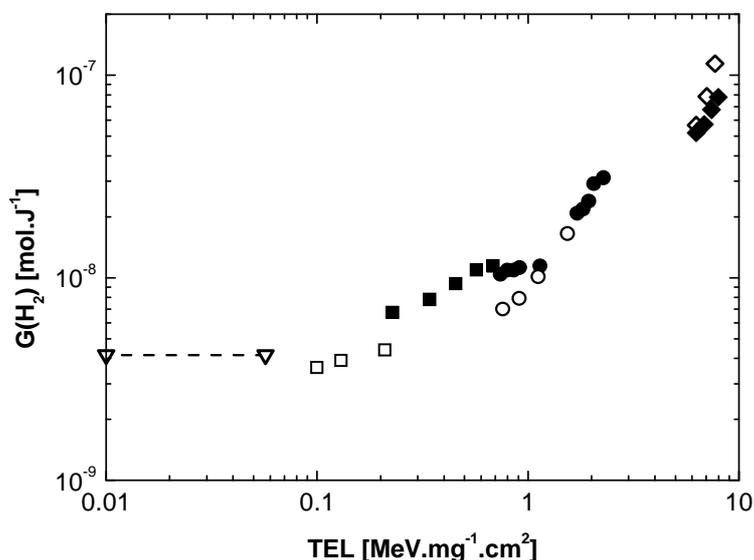


Figure I.3-8 : Evolution des rendements radiochimiques  $G$  en émission de dihydrogène dans le polystyrène et dans le benzène irradiés sous vide à température ambiante en fonction du pouvoir d'arrêt (figure 1 [LaV01]). Irradiation avec des rayons  $\gamma$  :  $\nabla$  et tirets. Irradiation avec des ions  $^1\text{H}$  : ■, □. Irradiation avec des ions  $^4\text{He}$  : ●, ○. Irradiation avec des ions  $^{12}\text{C}$  : ◆, ◇. Les symboles creux correspondent au polystyrène (solide) et les symboles pleins au benzène (liquide).

A notre connaissance, W. Burlant et al. [Bur62b] sont les seuls à avoir étudié l'effet de la température d'irradiation sur le rendement radiochimique de dihydrogène  $G(\text{H}_2)$ <sup>1</sup> et de réticulations  $G(\text{X})$  lors d'irradiations de polystyrène avec des rayons  $\gamma$ . Cette équipe montre que  $G(\text{H}_2)$  augmente linéairement de  $2,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$  à 77 K à  $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.J}^{-1}$  à 340 K.  $G(\text{X})$  ne semble quant à lui pas affecté par la température d'irradiation entre 77 K et température ambiante, ce qui n'est pas surprenant puisque l'échantillon est recuit à l'ambiante pour effectuer la mesure.

<sup>1</sup> Les auteurs assurant que le dihydrogène diffuse hors de l'échantillon à 77 K, leurs mesures correspondent donc bien à un rendement à la température mentionnée.

### 3.3. Copolymères et mélanges physiques éthylène/styrène

Selon R.H. Partridge [Par70a], [Par70b], les transferts d'excitation interviennent de façon très efficace dans les alcanes, particulièrement dans les composés à longues chaînes. Le rendement radiochimique de migration d'excitons serait même similaire aux rendements radiochimiques de création de défauts majoritaires dans ces matériaux (tels que l'émission de H<sub>2</sub>) car selon un calcul semi empirique,  $G(\text{excitons}) \leq 3,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  [Par70b]. L'existence des transferts d'excitation efficaces a été proposée par R.H. Partridge [Par70a] dans le polyéthylène sur la base de mesures de transferts vers des additifs (triphénylamine et triphénylméthanol) : la distance de migration d'excitation estimée dans ce polymère est de l'ordre de 150 nm.

L'introduction dans une chaîne de polyéthylène d'unités de nature différente a un effet important sur les rendements radiochimiques [Les88]. Les transferts d'énergie et d'espèces intermédiaires s'effectuent alors principalement vers ces unités : elles déterminent donc les sites de réactions radiochimiques. Ainsi, l'ajout de molécules de styrène, beaucoup plus résistantes sous rayonnements ionisants que l'éthylène, permet d'augmenter la résistance de la chaîne aliphatique, soit par transfert d'espèces réactives, soit par transfert d'énergie.

Seules les irradiations à faible pouvoir d'arrêt ( $\gamma$  ou électrons) seront considérées dans la suite de cette partie car il n'existe pas, à notre connaissance, de publication sur l'irradiation de tels systèmes avec des ions.

L'équipe russe de V.L. Karpov a fait un travail qui se rapproche du notre. Leurs travaux ont eu très peu d'écho dans la littérature<sup>1</sup>, peut-être car ils ont été publiés dans des revues peu lues. Nous reportons assez en détail leurs résultats, bien que nous ayons eu quelques difficultés à en faire une synthèse, en raison d'informations fragmentaires et de contradictions internes sur quelques données quantitatives.

#### 3.3.1. Espèces intermédiaires

La première équipe à s'être intéressée à la formation de radicaux dans des systèmes composés d'éthylène et de styrène est l'équipe russe de V.L. Karpov ([Ter73], [Mal75], [Mal76], [Mal77b]).

---

<sup>1</sup> Selon la base Web of Science, hormis les auto-citations, tout leur travail n'a été cité que trois fois, dont deux fois par une équipe travaillant sur les polymères irradiés (Université de Queensland, Australie).

Par RPE, l'équipe russe a déterminé la nature des radicaux formés sous rayonnements ionisants dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction d'une part de leur composition et d'autre part de la température d'observation. Le Tableau I.3-4 regroupe leurs résultats. Les radicaux alkyles et cyclohexadienyles constituent la majorité des radicaux observés : ils seraient formés selon les réactions données Figure I.3-9.

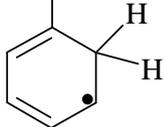
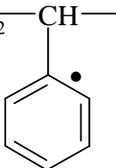
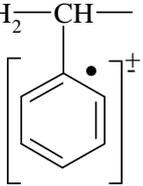
Nom du radical	Formule chimique	% styrène	Température d'observation (K)
Radical polyényle	$\text{---CH}_2\text{---}\dot{\text{C}}\text{H---}\left[\text{CH}=\text{CH}\right]_n$	0	77 - 323
Radical allyle	$\text{---CH}_2\text{---}\dot{\text{C}}\text{H---CH}=\text{CH---CH}_2\text{---}$	0 - 10	295 - 350
Radical alkyle	$\text{---CH}_2\text{---}\dot{\text{C}}\text{H---CH}_2\text{---}$	0 - 35	77 - 273
Radical cyclohexadienyle		1 - 85	77 - 323
Radical phényle		5 - 85	77
Ion radical phényle		5 - 85	77

Tableau I.3-4 : Différents radicaux formés lors de la radiolyse irradiés sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K, des copolymères aléatoires styrène/éthylène en fonction du pourcentage de styrène et de la température d'observation (tableau 1 [Mal77a]).

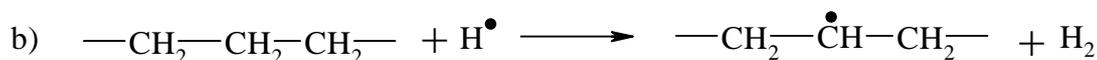
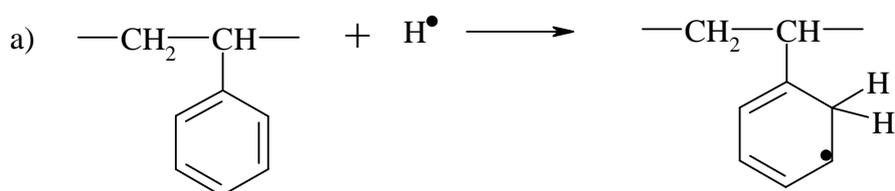


Figure I.3-9 : Mécanismes de formation (a) du radical cyclohexadienyle et (b) du radical alkyle lors de la radiolyse des copolymères aléatoires styrène/éthylène (réactions 1 à 3 [Mal76]).

Par ailleurs, les rendements radiochimiques en radicaux totaux et en radicaux alkyles obtenus à basse température par cette équipe sont donnés sur la Figure I.3-10 en fonction de la teneur en styrène dans le copolymère, montrant que les rendements radiochimiques en radicaux diminuent lorsque la teneur en aromatiques dans le matériau augmente.

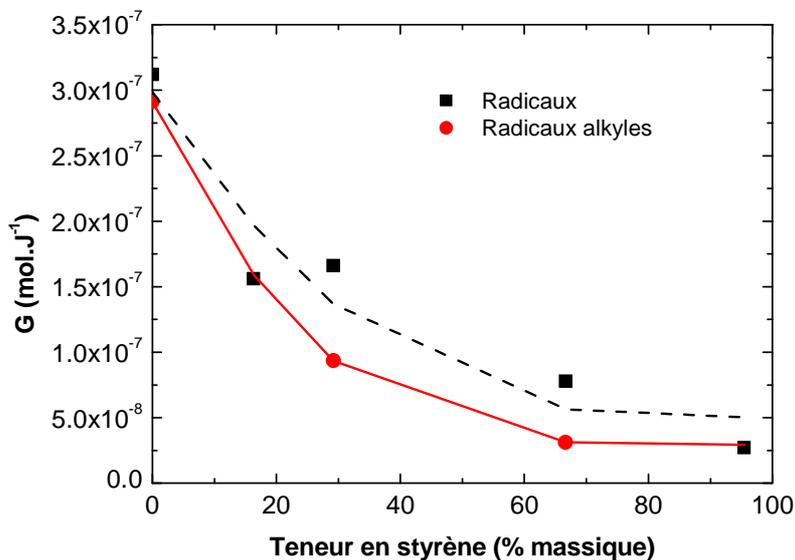


Figure I.3-10 : Rendements radiochimiques  $G$  des radicaux dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K (tableau 2 [Mal77a]).

La formation du radical phényle est étonnante compte tenu de sa faible stabilité. Le radical attendu dans ce type de système, et qui étonnement n'a pas été proposé dans cette étude, est le radical benzyle (Figure I.3-5, à gauche). En effet, grâce à sa conjugaison avec le cycle benzénique, ce radical est stabilisé par mésomérie.

Une étude plus récente [Car03] montre qu'également pour une irradiation avec des rayons  $\gamma$ , seuls trois radicaux sont formés dans les copolymères éthylène/styrène : les radicaux alkyles et cyclohexadienyles, déjà cités par l'équipe de V.L. Karpov [Mal77a] et le radical benzyle, dont la formule chimique est reportée Figure I.3-5, à gauche. Ces auteurs [Car03] n'ont malheureusement étudié qu'une seule composition de copolymère aléatoire, 75 % molaire en styrène, mais indiquent eux aussi une diminution de la sensibilité de la composante aliphatique induite par la présence de styrène. Par ailleurs, il manque des détails sur les simulations des spectres RPE et les déconvolutions de spectres sont absentes : il est dès lors difficile d'apprécier la qualité des simulations.

### 3.3.2. Défauts macromoléculaires

L'équipe de V.L. Karpov s'est également intéressée aux défauts stables formés dans les chaînes de polymères lors de l'irradiation à température ambiante d'un mélange physique PE/PS et de copolymères aléatoires éthylène/styrène. Plus particulièrement, ils ont déterminé les rendements radiochimiques de réticulation et de trans-vinylènes. La Figure I.3-11 regroupe leurs résultats dans le cas d'irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante. Cette figure montre que la radioprotection de la composante aliphatique est meilleure dans les copolymères aléatoires que dans les mélanges physiques, mais que la radioprotection dans le cas des mélanges physiques est réelle : il peut donc en être conclu que les transferts purement inter-chaînes sont efficaces. Si, dans les deux systèmes, la répartition des chaînes était vraiment aléatoire, c'est-à-dire s'il n'y avait aucune ségrégation de phase conduisant à la formation de micro-domaines, il pourrait alors être conclu que les transferts intra-chaîne sont plus efficaces que les transferts inter-chaînes (en d'autres termes, que les transferts intra-chaînes sont responsables de l'écart de radioprotection entre les deux systèmes). Il n'existe probablement pas de micro-domaines dans les copolymères aléatoires, mais certainement dans les mélanges physiques : il est donc malheureusement impossible de déterminer les rôles respectifs de l'absence de transfert intra-chaîne et de la répartition hétérogène des chaînes.

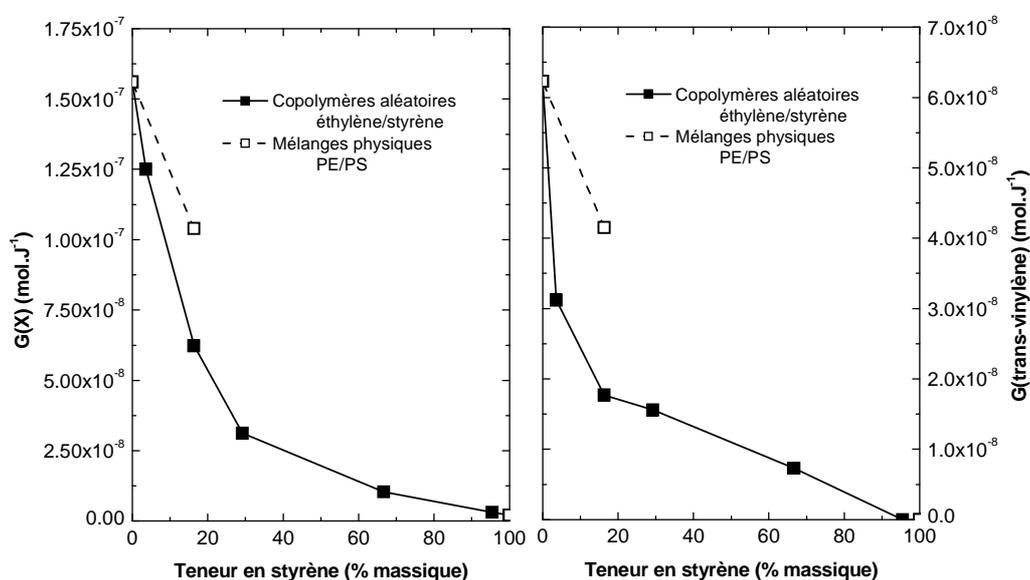


Figure I.3-11 : Rendements radiochimiques  $G$  de réticulation  $G(X)$  à gauche, et de formation de trans-vinylènes à droite, dans des copolymères aléatoires éthylène/styrène (symboles pleins) et un mélange physique PE/PS (symboles creux). Irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante. Evolution en fonction de la teneur molaire en styrène (tableau 2 [Mal76]).

Cette étude [Mal76] montre un important effet de protection des segments aliphatiques par les cycles benzéniques. En effet, plus le pourcentage molaire de styrène augmente, plus les rendements radiochimiques de réticulation et de trans-vinylènes sont faibles. Selon les auteurs, la diminution du rendement radiochimique de création des trans-vinylènes dans les copolymères serait due d'une part au phénomène de radioprotection des groupements éthylène par les groupements styrène et d'autre part au raccourcissement des séquences éthylène, où ce défaut est formé, lorsque le pourcentage en styrène augmente. Cette dernière proposition est surprenante. Compte tenu de la séquence de polymérisation, la séquence aliphatique la plus courte est formée de trois groupements méthylènes, deux provenant d'un éthylène et le troisième du toluène (la séquence est T-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub>-T ou T et M son respectivement les groupements tolyle et méthylène)<sup>1</sup>. Dans le polyéthylène, chaque carbone a deux voisins, soit une probabilité « géométrique » égale à deux pour former un trans-vinylène, et une probabilité de quatre par éthylène. Dans la séquence considérée, M<sub>1</sub> et M<sub>3</sub> ont une probabilité égale à un et M<sub>2</sub> égale à deux, soit une probabilité de quatre par éthylène. Il n'y a pas de gène « géométrique » ou de conformation pour créer des trans-vinylènes. Ce n'est pas le cas pour les trans-trans-diènes, comme nous le verrons dans la section IV.3.2.3.

L'effet de la température d'irradiation sur la création de groupements stables a également été étudié par le groupe russe [Mal76], [Mal77b]. La Figure I.3-12 montre l'évolution des rendements radiochimiques en trans-vinylènes obtenus lors d'irradiations sous vide avec des rayons  $\gamma$ , à 77 K et à température ambiante. Selon eux, les groupements trans-vinylène sont plus créés à 77 K qu'à température ambiante quelle que soit la composition du copolymère, et les rendements radiochimiques en trans-vinylènes restent constants jusqu'à la température de transition vitreuse des copolymères puis diminuent. Ce comportement est attribué à l'augmentation des mouvements des chaînes de polymères, qui facilitent la réaction des radicaux avec les doubles liaisons. Etonnamment, le résultat trouvé ici est l'inverse de ceux de M. Mélot [Mél03] et de D.C. Waterman et M. Dole [Wat71] sur la création de trans-vinylènes dans le polyéthylène : leur étude montre que le rendement radiochimique de création de trans-vinylènes à température ambiante est environ 2 fois plus important que celui obtenu lors d'irradiations à basse température (8 K [Mél03] et 77 K [Wat71]). Nous n'avons aucune explication rationnelle à ce résultat.

---

<sup>1</sup> Il n'y a pas lieu de considérer la séquence T-M-T, qui elle ne peut donner lieu à la formation d'un trans-vinylène. Dans cette séquence, le méthyle est apporté par le styrène et ne doit pas être compté dans la composante aliphatique.

Par ailleurs, selon le groupe russe [Mal76], le rapport  $\frac{G_{77\text{ K}}(\text{trans-vinylène})}{G_{298\text{ K}}(\text{trans-vinylène})}$  est toujours environ égal à 2, quelle que soit la composition du copolymère. L'effet de radioprotection semble donc indépendant de la température.

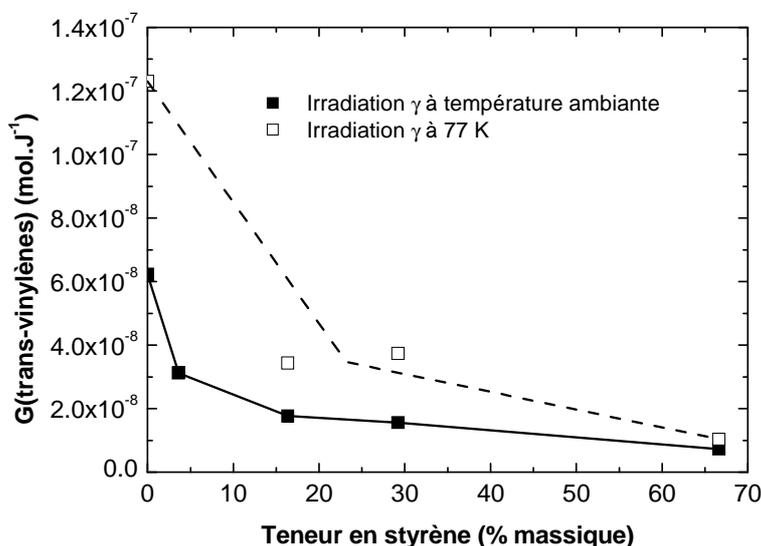


Figure I.3-12 : Rendements radiochimiques  $G$  de trans-vinylènes dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés sous vide avec des rayons  $\gamma$  à 77 K et à 298 K (tableaux 2 et 3 [Mal76]).

### 3.3.3. Emission moléculaire

Les premiers à s'être intéressés à l'effet de protection de l'éthylène par le styrène dans des polymères sont J.B. Gardner et B.G. Harper en 1965 [Gar65]. Ils ont étudié l'émission de dihydrogène lors d'irradiations avec des électrons de 1,05 MeV et à température ambiante, dans des mélanges physiques PE/PS et des polyéthylènes greffés polystyrène. Dans de tels systèmes irradiés à faible pouvoir d'arrêt, le dihydrogène représente majoritairement le comportement des groupements aliphatiques. La Figure I.3-13 regroupe leurs résultats et montre que le phénomène de radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles benzéniques est plus important dans les polyéthylènes greffés polystyrène que dans les mélanges physiques PE/PS. Les conclusions développées précédemment pour l'analyse de la Figure I.3-11 valent ici : les transferts inter-chaînes sont efficaces et rien ne peut être dit sur l'augmentation éventuelle d'efficacité lorsque les transferts intra-chaîne sont possibles.

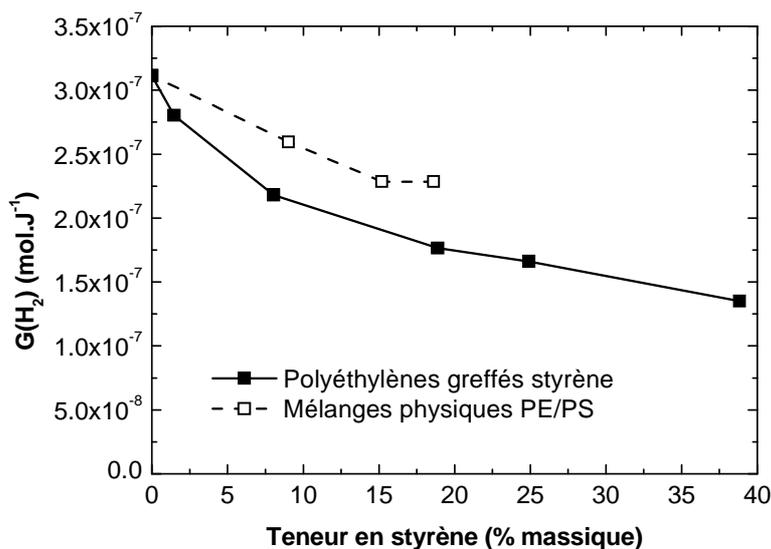


Figure I.3-13 : Rendements radiochimiques  $G$  de  $H_2$  dans des mélanges physiques PE/PS et des polyéthylènes greffés polystyrène irradiés avec des faisceaux d'électrons à température ambiante (tableaux 2 et 4 [Gar65]).

L'équipe de V.L. Karpov s'est également intéressée aux rendements radiochimiques d'émission globale de gaz et d'émission de dihydrogène lors de l'irradiation d'un mélange physique PE/PS et de copolymères aléatoires éthylène/styrène. La Figure I.3-14 regroupe leurs résultats dans le cas d'irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante.

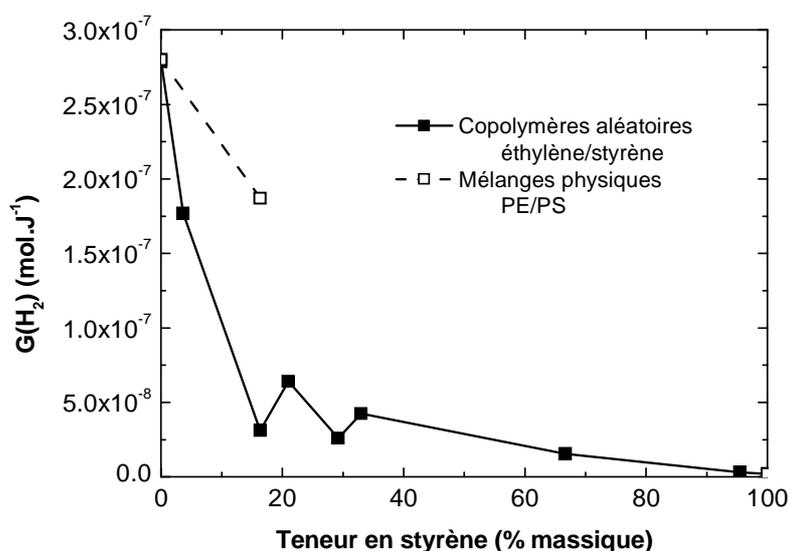


Figure I.3-14 : Rendements radiochimiques  $G$  de  $H_2$  dans des copolymères aléatoires éthylène/styrène (symboles pleins) et dans un mélange physique PE/PS (symboles creux). Irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante. Evolution en fonction de la teneur molaire en styrène (tableau 2 [Mal76], tableaux 2 et 3 [Ter73]).

Comme le montre la Figure I.3-14, la formation de gaz diminue lorsque le taux de styrène augmente dans les copolymères aléatoires et dans le mélange physique. Il y a donc radioprotection de la composante aliphatique par les cycles aromatiques dans les deux systèmes, mais ce phénomène est plus marqué dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène que dans les mélanges physiques PE/PS.

Le mélange gazeux issu de l'irradiation, sous rayons  $\gamma$  et à température ambiante, des copolymères aléatoires éthylène/styrène et du mélange physique PE/PS est composé [Ter73] :

- De dihydrogène, à 95 % ou plus,
- D'alcanes linéaires saturés de  $\text{CH}_4$  à  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , à  $\approx 1\%$  chacun,
- De benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$ , dans le cas des copolymères aléatoires uniquement, à  $\approx 1\%$ ,
- D'autres gaz non identifiés, à moins de 1%.

La présence de benzène ne serait due qu'à la difficulté de purifier le copolymère en fin de copolymérisation. Il n'y aurait donc pas, selon les auteurs, de scission des groupements pendants.

La comparaison des résultats d'émission de dihydrogène obtenus par l'équipe russe sur les copolymères aléatoires et par J.B. Gardner et B.G. Harper [Gar65] sur les polyéthylènes greffés polystyrène est intéressante. Dans les deux cas, il est probable qu'il y n'ait pas ou peu de ségrégation de phase. La différence observée entre les deux matériaux proviendrait donc de la répartition des unités styrène : chaîne latérale pour les polyéthylènes greffés polystyrène et répartition aléatoire dans la chaîne pour les copolymères aléatoires. Les copolymères aléatoires présentant un effet de radioprotection des groupements aliphatiques beaucoup plus important que les polyéthylènes greffés polystyrène, il semblerait que l'efficacité des transferts intra-chaîne soit très marquée.

### ***3.4. Conclusion partielle***

Comme dans le cas des mélanges liquides de molécules organiques, la modification sous irradiation des polymères référence, le polyéthylène et le polystyrène, est bien connue. Une partie importante des résultats a été obtenue au laboratoire, dans les années précédant ce travail.

Les résultats pour les copolymères et les mélanges physiques éthylène/styrène reposent sur deux études seulement. Certains résultats semblent solides tandis que d'autres soulèvent des questions.

A température ambiante, les mélanges physiques montrent clairement un effet de radioprotection. Il peut donc être déduit sans ambiguïté que les transferts inter-chaînes sont efficaces, conclusion similaire à celle obtenue dans les mélanges de molécules organiques en phase liquide. Il semblerait que les copolymères aléatoires soient mieux protégés que les polyéthylènes greffés polystyrène, ce qui indiquerait une efficacité très importante des transferts intra-chaîne. Cependant, ce résultat repose sur une comparaison quantitative de résultats issus de deux laboratoires différents, qui reste donc fragile. Il n'existe, à notre connaissance, aucune étude traitant de l'endommagement de la composante aromatique.

Il semblerait par ailleurs que l'irradiation à 77 K conduise à un effet de radioprotection similaire à celui observé à température ambiante. Cependant, ce résultat repose sur des expériences ayant donné des rendements radiochimiques de trans-vinylènes à 77 K supérieurs à ceux à température ambiante, ce qui n'est pas réaliste.

## 4. Conclusion et orientation de l'étude

Dans les deux types de matériaux que nous allons étudier, les mélanges de molécules organiques et les polymères, les résultats publiés montrent que la radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles benzéniques est effective quelle que soit la teneur en groupements aromatiques dans le matériau. Des transferts d'énergie et/ou d'espèces réactives en sont responsables. Pour les mélanges de molécules, seul l'état liquide a été étudié. Les effets dans les verres ou cristaux organiques restent à découvrir, ce que nous ferons pour les verres dans ce travail.

La plupart des études ont décrit l'endommagement en utilisant une mesure globale, généralement l'émission de dihydrogène par le mélange : il n'y a que peu d'informations publiées sur l'influence des transferts d'énergie sur les différentes modifications créées dans la composante aliphatique. L'effet des transferts d'énergie sur les modifications de la composante aromatique reste quant à lui à découvrir. Grâce à la spectroscopie infrarouge utilisée dans notre travail, nous analyserons séparément l'effet au niveau moléculaire des groupements aliphatiques sur les cycles aromatiques, et inversement. Différentes modifications créées par l'irradiation pourront être suivies. Il est généralement admis que l'énergie reçue par les groupements aromatiques est majoritairement dissipée sous forme de chaleur : cette hypothèse pourra ainsi être vérifiée.

Les transferts d'énergie intramoléculaire ne peuvent être moins efficaces que les transferts intermoléculaires mais nous ne savons pas, à l'heure actuelle, s'ils le sont plus, et si c'est le cas, de combien. Il y a peu de réponses établies à ces questions dans la littérature, surtout en phase solide. En phase liquide, l'efficacité des transferts intermoléculaires est avérée, et quelques auteurs ont également mesuré l'efficacité des transferts intramoléculaire. Dans les polymères, il y a plusieurs évidences de l'efficacité des transferts inter-chaînes. L'estimation de l'efficacité des transferts intra-chaîne se heurte, au moins pour les couples de polymères étudiés dans la littérature et pour celui que nous avons choisi, à des problèmes d'immiscibilité. La seule alternative est de comparer des copolymères avec des structures différentes : aléatoires, blocs, greffés. A notre avis, les résultats publiés ne sont pas suffisants et la question reste ouverte. Nous nous proposons de l'aborder de manière originale en comparant, à la même température, des verres organiques et des copolymères aléatoires.

L'effet de la température d'irradiation n'a également été que très peu étudié : jamais dans les mélanges de molécules organiques et seulement effleuré dans le cas des polymères. Cette

étude sera donc une partie importante de ce travail. Les effets de radioprotection peuvent être liés à des transferts d'espèces réactives (radicaux, ions, électrons piégés) ou des transferts d'énergie par différents mécanismes (excitons [Par70a], Förster, Dexter [Gui91]). Il est certain que se placer à basse température gèlera complètement les transferts d'espèces réactives. L'étude à 11 K permettra donc de s'assurer de l'efficacité des transferts d'énergie, ce qui est un des objectifs de ce travail. Il n'existe que peu de connaissances sur l'activation thermique des processus de transfert d'énergie. Si ceux-ci sont athermiques, alors toute différence entre des irradiations à température ambiante et à basse température est attribuable aux transferts d'espèces réactives. Si ce n'est pas le cas, alors le poids exact des transferts d'espèces ne pourra pas être déterminé : la différence entre des irradiations à température ambiante et à 11 K serait alors imputable à l'activation thermique des processus d'énergie.

## Bibliographie

- [Ale55] P. Alexander et A. Charlesby, *Radiation protection in copolymers of isobutylene and styrene*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A Mathematical and Physical Sciences 230 (1955), 136
- [Bal93] E. Balanzat et S. Bouffard, *Materials under irradiation*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf (1993), 7
- [Bal95] E. Balanzat, N. Betz et S. Bouffard, *Swift heavy ion modification of polymers*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 105 (1995), 46
- [Bal96] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Bouquerel, J. Devy et C. Gaté, *Swift heavy ion irradiation of polystyrene*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 116 (1996), 159
- [Bas84] R. Basheer et M. Dole, *Effects of copolymer composition on the formation of ionic species, hydrogen evolution, and free-radical reaction in  $\gamma$ -irradiated styrene-butadiene random and block copolymers*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 22 (1984), 1313
- [Bet30] H. Bethe, *Zur Theories des Durchganges schneller Elektronen durch Materie*, Ann Physik 5 (1930), 325
- [Bet53] H. Bethe et J. Askin, *Passage of radiation through matter, experimental nuclear physics*, John Wiley and Sons, New York, vol. 1 (1953), 166
- [Bie68] J.P. Biersack, *Range of recoil atoms in isotropic stopping materials*, Zeitschrift für Physik 211 (1968), 495
- [Bla97] D. Blanc, *Les rayonnements ionisants : détection, dosimétrie, spectrométrie*, Masson, Paris, 2<sup>ème</sup> édition (1997), 46
- [Bod66] D.M. Bodily et M. Dole, *Radiation chemistry of polyethylene. VII. Kinetics of growth and decay of polyene and polyenyl free radical groups*, Journal of Chemical Physics 45 (1966), 1433
- [Boh40] N. Bohr, *Scattering and stopping of fission fragments*, Physical Review 58 (1940), 654

- [Bur58] M. Burton, *The effects of radiation on materials*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1958), 243
- [Bur62a] W.G. Burns, *Decomposition of aromatic substances by different kinds of radiation. Part 1. Proton irradiation of benzene*, Transactions of the Faraday Society 58 (1962), 961
- [Bur62b] W. Burlant, J. Neerman et V. Serment,  *$\gamma$  irradiation of p-substituted polystyrenes*, Journal of Polymer Science 58 (1962), 491
- [Bur64] W.G. Burns et J.R. Parry, *A Linear Energy Transfer effect in the radiolysis of cyclohexane*, Nature 201 (1964), 814
- [Bur68] W.G. Burns et W.R. Marsh, *Radiolysis of liquid benzene by low energy  $^4\text{He}$  ions*, Transactions of the Faraday Society 64 (1968), 2375
- [Cal92] L. Calcagno, G. Compagnini et G. Foti, *Structural modification of polymer films by ion irradiation*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 65 (1992), 413
- [Car03] F. Cardona, D.J.T. Hill, P.J. Pomery et A.K. Whittaker, *A study of the radiation degradation of styrene/alkane and -methylstyrene/alkane copolymers*, Polymer International 52 (2003), 1711
- [Cha61] A. Charlesby, D. Libby et M.G. Ormerod, *Radiation damage in polyethylene as studied by Electron Spin Resonance*, Proceedings of the Royal Society of London, Series A Mathematical and Physical Sciences 262 (1961), 207
- [Cha88] A. Chapiro, *Chemical modifications in irradiated polymers*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 32 (1988), 111
- [Cha00] Z. Chang et Jay A. LaVerne, *Hydrogen production in the heavy ion radiolysis of polymers. 1. polyethylene, polypropylene, poly(methyl methacrylate), and polystyrene*, Journal of Physical Chemistry B 104 (2000), 10557
- [Col56] E. Collinson et A.J. Swallow, *The radiation chemistry of organic substances*, Chemical Reviews 56 (1956), 471
- [Dél05] N. Dély, *Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de*

*dioxygène*, thèse de l'Université de Caen (1997), [http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/65/54/PDF/version\\_FINALE\\_on\\_line\\_version.pdf](http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/05/65/54/PDF/version_FINALE_on_line_version.pdf)

- [Dew57] H.A. Dewhurst, *Radiation Chemistry of Organic Compounds. I. n-Alkane Liquids*, Journal of Physical Chemistry 61 (1957), 1466
- [Dew58] H. A. Dewhurst, *Radiation Chemistry of Organic Compounds. II. n-Hexane*, Journal of Physical Chemistry 62 (1958), 15
- [Dew59] H.A. Dewhurst, *Radiation chemistry of organic compounds. IV. Cyclohexane*, Journal of Physical Chemistry 63 (1959), 813
- [Dol58] M. Dole, D.C. Milner et T.F. Williams, *Irradiation of Polyethylene. II. Kinetics of Unsaturation Effects*, Journal of American Chemical Society 80 (1958), 1580
- [Dyn61] P.J. Dyne et J.A. Stone, *Radiation chemistry of cyclohexane. IV. Primary products yields in the irradiation of cyclohexane*, Canadian Journal of Chemistry 39 (1961), 2381
- [Fal63] J.W. Falconer et M. Burton, *Evidence for a track effect in radiolysis of liquid cyclohexane*, Journal of Physical Chemistry 67 (1963), 1743
- [Fal64] M.B. Fallgatter, *The radiation chemistry of polyethylene. VI. Polyene formation*, Journal of Physical Chemistry 68 (1964), 1988
- [Fer08] M. Ferry, Y. Ngono-Ravache, V. Picq et E. Balanzat, *Irradiation of atactic polystyrene: Linear Energy Transfer effects*, Journal of Physical Chemistry B 112 (2008), 10879, [annexe G](#)
- [Fir57] O.B. Firsov, *Interaction energy of atoms for small nuclear separations*, Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki 32 (1957), 1464
- [Fre60] G.R. Freeman, *Radiolysis of cyclohexane. I. Pure liquid cyclohexane and cyclohexane-benzene solutions*, Journal of Chemical Physics 33 (1960), 71
- [Gar65] J.B. Gardner et B.G. Harper, *Radiation protection of polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science 9 (1965), 1585
- [Gat97] C. Gaté, *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*, thèse de l'Université de Caen (1997)
- [Gäu61] T. Gäumann et R.H. Schuler, *The radiolysis of benzene by densely ionizing radiations*, Journal of Physical Chemistry 65 (1961), 703

- [Gor58] S. Gordon, A.R. Van Dyken et T.F. Doumani, *Identification of products in the radiolysis of liquid benzene*, Journal of Physical Chemistry 62 (1958), 20
- [Gui85] J. Guillet, *Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*, Cambridge University Press, Cambridge (1985), 347
- [Gui91] J.E. Guillet, S.A.M. Hesp et Y. Takeuchi, *Radiation effects on polymers*, ACS Symposium Series 475, American Chemical Society, Washington DC (1991), 414
- [Gvo80] N. Gvozdić et M. Dole, *Alkyl free radical yields in the  $\gamma$ ray irradiation of polyethylene at 77 K*, Radiation Physics and Chemistry 15 (1980), 435
- [Ho64] S.K. Ho et G.R. Freeman, *Radiolysis of cyclohexane. V. Purified liquid cyclohexane and solutions of additives*, Journal of Physical Chemistry 68 (1964), 2189
- [Ho69] S.K. Ho et S. Siegel, *Nanosecond pulse radiolysis of polystyrene and poly(methylmethacrylate)*, Journal of Chemical Physics 50 (1969), 1142
- [Joh73] D.R. Johnson, W.Y. Wen et M. Dole, *Radiation chemistry of polyethylene. XI. Alkyl radical decay and amorphous content*, Journal of Physical Chemistry 77 (1973), 2174
- [Kab69] A. Kabi, A.D. Lenherr, M.G. Ormerod et A. Charlesby, *Free radical reactions in cyclohexane irradiated at 77 K*, International Journal for Radiation Physics and Chemistry 1 (1969), 45
- [Kla96] S. Klaumünzer, Q.Q. Zhu, W. Schnabel et G. Schumacher, *Ion-beam-induced crosslinking of polystyrene - still an unsolved puzzle*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 116 (1996), 154
- [Kra99] S. Krause et S.H. Goh, *Polymer handbook fourth edition*, John Wiley and Sons, New York (1999), VI/409
- [LaV01] Jay A. LaVerne, Z. Chang et M.S. Araos, *Heavy ion radiolysis of organic materials*, Radiation Physics and Chemistry 60 (2001), 253
- [LaV02] Jay A. LaVerne et M.S. Araos, *Heavy ion radiolysis of liquid benzene*, Journal of Physical Chemistry A 106 (2002), 11408
- [Les88] S.S. Leshchenko et V.L. Karpov, *Role of variation of units in radiochemistry of polyethylene*, High Energy Chemistry 22 (1988), 410

- [Lew93] M.B. Lewis et E.H. Lee, *G-values for gas production from ion-irradiated polystyrene*, Journal of Nuclear Materials 203 (1993), 224
- [Lew96] M.B. Lewis et W.A. Coghlan, *Ion-track reaction-rate model for hydrogen production from polymers*, Journal of Nuclear Materials 228 (1996), 302
- [LHo99] A. L'Hoir, *Processus de création de défauts sous irradiation*, Ecole « Comprendre et utiliser les irradiations », La Londe les Maures (1999)
- [Lin63] J. Lindhard, M. Scharff et H.E. Schiott, *Range concepts and heavy ion ranges*, Matematisk-Fysiske Meddelelser Danske Videnskabernes Selskab 33 (1963), 14
- [Lin68] J. Lindhard et M. Scharff, *Energy dissipation by ions in the keV region*, Physical Review 124 (1968), 128
- [Mal75] A.P. Mal'tseva, V.P. Golikov, S.S. Leshchenko et V.L. Karpov, *Mechanisms of protection action of styrene units in  $\gamma$ -irradiated copolymers of ethylene with styrene*, Doklady Chemistry 223 (1975), 396
- [Mal76] A.P. Mal'tseva, S.S. Leshchenko, L.I. Iskakov et V.L. Karpov, *Features of radiochemical processes in ethylene-styrene copolymers*, Polymer Science USSR 18 (1976), 1270
- [Mal77a] A.P. Mal'tseva, V.P. Golikov, S.S. Leshchenko, V.L. Karpov et V.I. Muromtsev, *Free-radical processes during low temperature radiolysis of ethylene-styrene copolymers*, High Energy Chemistry 11 (1977), 189
- [Mal77b] A.P. Mal'tseva, V.P. Golikov, S.S. Leshchenko et V.L. Karpov, *IR and UV spectroscopic study of the low-temperature radiolysis of ethylene-styrene copolymers*, High Energy Chemistry 11 (1977), 283
- [Man52] J.P. Manion et M. Burton, *Radiolysis of hydrocarbon mixtures*, Journal of Physical Chemistry 56 (1952), 560
- [Mél03] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice*, thèse de l'Université de Caen (2003), <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/58/12/PDF/tel-00003940.pdf>
- [Mol47] G. Molière, *Theorie der Streuung schneller geladener Teilchen I. Einzelstreuung am abgeschirmten Coulomb-Feld*, Zeitschrift für Naturforschung A 2 (1947), 133

- [Ngo07] Y. Ngonon-Ravache, D. Corbin, C. Gaté, M. Mélot et E. Balanzat, *Alkyne creation in aliphatic polymers: influence of side groups*, Journal of Physical Chemistry B 111 (2007), 2813
- [Nix58] A.C. Nixon et R.E. Thorpe, *Radiation Chemistry of Cyclohexane*, Journal of Chemical Physics 28 (1958), 1004
- [ODo89] J.H. O'Donnell, *The effects of radiation on high-technology polymers*, American Chemical Society, Washington DC (1989), 1
- [Ohn62] S.-I. Ohnishi, T. Tanei et I. Nitta, *ESR study of free radicals produced by irradiation in benzene and its derivatives*, Journal of Chemical Physics 37 (1962), 2402
- [Par70a] R.H. Partridge, *Excitation energy transfer in alkanes. II. Experimental demonstration*, Journal of Chemical Physics 52 (1970), 2491
- [Par70b] R.H. Partridge, *Excitation energy transfer in alkanes. III. Radiation chemistry of alkane polymers*, Journal of Chemical Physics 52 (1970), 2501
- [Par73] W.W. Parkinson et R.M. Keyser, *The radiation chemistry of macromolecules I*, Academic Press, New York (1973), 57
- [Pat75] G.N. Patel, *Crystallinity and the effect of ionizing radiation in polyethylene. V. Distribution of trans-vinylene and trans,trans conjugated double bonds in linear polyethylene*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 13 (1975), 351
- [Pic00] V. Picq, *L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation: effet du pouvoir d'arrêt électronique*, thèse de l'Université de Caen (2000), <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/56/01/PDF/tel-00003432.pdf>
- [Pug86] O. Puglisi, A. Licciardello, S. Pignataro, L. Calcagno et G. Foti, *Primary chemical events in ion bombarded polystyrene films: an infrared study*, Radiation Effects and Defects in Solids 98 (1986), 161
- [Sch31] C.S. Schoepfle et C.H. Fellows, *Gaseous products from action of cathode rays on hydrocarbons*, Industrial Engineering Chemistry 23 (1931), 1396
- [Sch65] R.H. Schuler, *Radiolysis of benzene by heavy ions*, Transactions of the Faraday Society 61 (1965), 100
- [Sch81] W. Schnabel, *Polymer degradation: principles and practical applications*, Hanser, Munich (1981), 149

- [She78] S.J. Sheng, *Laser fluorescence of the cyclohexadienyl radical in the irradiated benzene crystal*, Journal of Physical Chemistry 82 (1978), 442
- [Sto62] J.A. Stone et P.J. Dyne, *Radiation chemistry of cyclohexane: V. Dilute solutions of benzene in cyclohexane*, Radiation Research 17 (1962), 353
- [Tag86a] S. Tagawa, *Pulse radiolysis and laser photolysis studies on radiation resistance and sensitivity of polystyrene and related polymers*, International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry 27 (1986), 455
- [Tag86b] S. Tagawa, N. Kouchi, Y. Aoki et H. Shibata, *Nanosecond proton and helium ion pulse radiolysis studies on polystyrene*, SPIE Advances in Resist Technology and Processing II 631 (1986), 22
- [Ter73] R.A. Terteryan, S.S. Leshchenko, S.D. Livshits, A.P. Golosov, L.B. Itsikson, V.N. Monastyrskii, V.L. Karpov, N.S. Soboleva, A.P. Mal'tseva et L.I. Iskhakov, *Radiation-resistant copolymers of ethylene with styrene*, Soviet Plastics 1 (1973), 1
- [Tho69] J.K. Thomas et I. Mani, *Pulse radiolysis of benzene cyclohexane mixtures*, Journal of Chemical Physics 51 (1969), 1834
- [Til85] B. Tilquin, *Composante radicalaire des transformations chimiques radio-initiées dans les alcanes à 77 K*, Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade d'agrégé de l'enseignement supérieur (1985)
- [Tor81] K. Toriyama, H. Muto, K. Nunome, M. Fukaya et M. Iwasaki, *Radiation damages of organic materials at 4 K: An ESR study of polyethylene and related hydrocarbons*, Radiation Physics and Chemistry 18 (1981), 1041
- [Ung81] G. Ungar, *Radiation effects in polyethylene and n-alkanes*, Journal of Materials Science 16 (1981), 1635
- [Ven87] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman et G. Foti, *Ion beam modification of insulators*, Elsevier, Amsterdam (1987), 301
- [Wal64] L.A. Wall et R.B. Ingalls, *Reaction of deuterated polystyrenes with hydrogen and deuterium atoms*, Journal of Chemical Physics 41 (1964), 1112

- [Wal86] M.P.R. Waligòrski, R.N. Hamm et R. Katz, *The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water*, Nuclear Tracks and Radiation Measurements 11 (1986), 309
- [Wat71] D.C. Waterman et M. Dole, *Infrared spectrum of polyethylene irradiated at 4 K*, Journal of Physical Chemistry 75 (1971), 3988
- [Wil77] D.D. Wilkey, H.W. Fenrick et J.E. Willard,  *$\gamma$ -irradiated hydrocarbon crystals. Yields, decay, and photoreactions of radicals: carbanion formation*, Journal of Physical Chemistry 81 (1977), 220
- [Wit59] E. Witt, *The effect of polymer composition on radiation-induced crosslinking*, Journal of Polymer Science 41 (1959), 507
- [Wen74] W.Y. Wen, D.R. Johnson et M. Dole, *Radiation chemistry of polyethylene. XII. Alkyl radical decay kinetics in single crystalline and extended-chain samples of linear polyethylene*, Macromolecules 7 (1974), 199
- [Zem66] A. Zeman et H. Heusinger, *Intramolecular energy transfer in  $\gamma$ -irradiated alkylbenzenes*, Journal of Physical Chemistry 70 (1966), 3374
- [Zie85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, et U. Littmark, *Transport of Ions in Matter - The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, Oxford (1985)

## Chapitre II

Techniques expérimentales,  
synthèse et caractérisation des matériaux



## Table des matières

Introduction .....	75
1. Montages expérimentaux et techniques .....	78
1.1. Montages expérimentaux .....	78
1.1.1. CESIR.....	78
1.1.2. CASIMIR .....	79
1.1.2.1. Tête cryogénique et porte-échantillon.....	79
1.1.2.2. Thermométrie .....	81
1.1.2.3. Chambre d'irradiation et d'analyse .....	81
1.1.2.4. Orientations du porte-échantillon.....	82
1.1.2.5. Rampe de mélange et d'injection.....	83
1.2. Techniques expérimentales .....	85
1.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	85
1.2.1.1. Principe.....	86
1.2.1.2. Spectromètre.....	87
1.2.1.3. Résolution.....	88
1.2.1.4. Pollution .....	89
1.2.2. Spectroscopie RMN .....	91
1.2.2.1. Principe.....	91
1.2.2.2. Spectromètre.....	92
1.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage : DSC .....	92
1.2.3.1. Principe.....	93
1.2.3.2. Calorimètre.....	93
1.3. Irradiations avec des ions .....	94
1.3.1. Dosimétrie .....	95
1.3.1.1. Ligne SME du GANIL.....	95
1.3.1.2. Ligne IRRSUD du GANIL .....	96
1.3.2. Conditions d'irradiation .....	96
1.3.2.1. Verres organiques.....	96
1.3.2.2. Polymères .....	97
1.3.3. Calcul du rendement radiochimique des produits de radiolyse.....	97
1.3.3.1. Expression du rendement radiochimique .....	97
1.3.3.2. Destruction d'une liaison initialement présente .....	99
1.3.3.3. Création d'un défaut.....	100

2. Les matériaux .....	103
2.1. Verres organiques.....	103
2.1.1. Elaboration des verres organiques.....	103
2.1.2. Caractérisation des verres organiques .....	103
2.1.2.1. Structure des échantillons en fonction de la température de dépôt ....	103
2.1.2.2. Composition des échantillons.....	104
2.1.2.3. Epaisseur des échantillons.....	106
2.2. Polymères .....	107
2.2.1. Présentation des polymères .....	107
2.2.2. Obtention des polymères .....	108
2.2.2.1. Polymères commerciaux : copolymères diblocs éthylène/styrène ....	108
2.2.2.2. Synthèse des copolymères aléatoires éthylène/styrène .....	108
2.2.2.3. Mise en forme des polymères.....	111
2.2.3. Caractérisation des polymères.....	112
2.2.3.1. Composition .....	112
2.2.3.2. Epaisseur des échantillons.....	115
2.2.3.3. Taux de cristallinité.....	116
 Bibliographie.....	 119

## Introduction

Dans cette thèse, nous nous sommes proposés de revisiter, en y apportant un éclairage nouveau, un problème classique mais mal compris de la radiolyse des matériaux organiques : la radioprotection des groupements aliphatiques par les groupements aromatiques. Le choix des systèmes modèles étudiés, l'utilisation de basses températures et la méthode de caractérisation des modifications induites sont les trois aspects originaux qui ont permis de mieux comprendre ce phénomène.

Pour des raisons discutées dans l'introduction générale, nous avons choisi d'étudier à la fois des copolymères (éthylène/styrène, diblocs et aléatoires) et des solides organiques (cyclohexane/benzène). Cela a permis de comparer les transferts lorsque :

1. Seuls les transferts intermoléculaires opèrent (solides organiques).
2. Les transferts intra-chaîne et inter-chaînes sont possibles (copolymères).

Cela nous a conduit à dédier un effort important sur la caractérisation des matériaux dans ce travail. Nous avons dû synthétiser nous-mêmes les copolymères aléatoires, en collaboration avec l'Institut Charles Sadron. Nous avons tenu à caractériser les matériaux synthétisés ou achetés par des techniques classiques, la RMN du liquide, la spectroscopie infrarouge et la DSC, ce qui nous a permis de déterminer l'épaisseur, la composition et la cristallinité des différents échantillons. Par contre, en raison du manque de stabilité du calorimètre employé, nous n'avons pas pu obtenir de mesure de la température de transition vitreuse des polymères. De plus, M. Mélot [Mél03] avait développé au laboratoire l'instrumentation nécessaire pour la réalisation de cibles dans des matrices de gaz rares (cyclohexane/argon), mais la préparation de cibles de solides organiques n'avait pas été abordée. L'obtention de verres organiques cyclohexane/benzène a donc dû faire l'objet d'un travail de mise au point. Une pré-étude sur un système similaire, cyclohexane/toluène, ce dernier ne présentant pas l'inconvénient de la toxicité du benzène, a été menée avant d'aborder le système cyclohexane/benzène.

Nous avons mesuré les modifications à température ambiante et à 11 K. Cela a permis d'estimer le rôle des migrations d'espèces dans les transferts responsables de la radioprotection et de la radiosensibilisation. L'utilisation des basses températures, peu fréquente dans le domaine des polymères irradiés, est une approche que le laboratoire a développée ces dernières années, en particulier pour corrélérer la formation des espèces stables

à l'élimination des radicaux. Le dispositif cryogénique approprié existait donc au laboratoire et n'a pas nécessité de développement.

Nous avons choisi la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier pour caractériser les modifications induites aussi bien dans les polymères que dans les solides organiques. C'est une technique que le laboratoire a beaucoup utilisée dans le passé : le matériel et le savoir-faire nécessaires à ce travail existaient. Pour notre étude, nous avons trouvé que cette technique présente plusieurs avantages de choix. Comme il a précédemment été expliqué dans l'introduction générale, une de nos priorités était de mesurer quantitativement et séparément les effets des rayonnements ionisants dans les composantes aliphatique et aromatique, ce que la caractérisation infrarouge permet. Cette technique est également adaptée à la mesure à basse température et elle peut facilement être mise en ligne lors de l'irradiation, ce qui permet le suivi détaillé avec la dose des modifications induites. Typiquement, nous avons enregistré entre dix et vingt spectres pour chaque échantillon. Mener une telle étude hors ligne aurait entraîné l'élaboration et l'irradiation de plusieurs centaines d'échantillons, ce qui est irréaliste. Enfin, l'étude étant effectuée en ligne, les échantillons ne sont pas exposés à l'air durant toute la durée de l'expérimentation, permettant d'éviter les phénomènes de radio-oxydation et de recuit lors de l'irradiation.

Deux montages expérimentaux ont été utilisés en fonction de la nature de l'analyse souhaitée. Ces deux montages sont contrôlés à distance car l'irradiation induite par les ions rapides en SME ne permet pas de séjourner dans la salle d'irradiation pendant la présence du faisceau et la procédure d'entrée et de sortie de salle demande beaucoup de temps.

Le premier montage, CESIR, c'est-à-dire Chambre d'Expérimentation par Spectroscopie InfraRouge, permet l'irradiation simultanée de plusieurs échantillons, leur analyse étant réalisée en ligne à température ambiante. Le second montage, CASIMIR, c'est-à-dire Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRradiées, permet quant à lui d'étudier un seul échantillon à des températures comprises entre 11 K et 300 K. L'analyse en ligne des échantillons permet d'éviter le transfert des échantillons irradiés à basse température et donc le recuit résultant. Que le système étudié soit un film de polymère ou un verre organique, le montage est sensiblement le même. Dans le cas des verres organiques, un mélange gazeux est déposé sur un substrat fixé à l'extrémité d'un « doigt froid », ce substrat étant remplacé par un film auto-supporté pour la majorité des polymères.

Ces deux montages permettent une étude complémentaire dans le cas des polymères. Le

montage CESIR est en général utilisé en première intention pour obtenir des résultats préliminaires sur les polymères. Le montage CASIMIR est ensuite utilisé pour irradier les échantillons à basse température, ce qui permet d'étudier les transferts d'énergie tout en bloquant la mobilité radicalaire.

Dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux et les différentes techniques d'analyse seront présentés. Ensuite, les caractéristiques des faisceaux ainsi que les conditions d'irradiation des différents matériaux seront décrites. Enfin, les matériaux choisis au cours de cette étude, ainsi que les méthodes de synthèse, de mise en forme et de caractérisation des échantillons seront exposés.

## 1. Montages expérimentaux et techniques

### 1.1. Montages expérimentaux

#### 1.1.1. CESIR

La Figure II.1-1 présente une vue d'ensemble du montage CESIR, c'est-à-dire Chambre d'Expérimentation par Spectroscopie InfraRouge. Les échantillons sont montés sur un porte-échantillon, mobile aussi bien en translation qu'en rotation. La translation permet de positionner les échantillons soit face au faisceau d'ions soit face au faisceau du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Nicolet Magna 750, équipé d'un détecteur MCT A refroidi à l'azote liquide). Plusieurs, maximum quatre, échantillons peuvent être irradiés simultanément ce qui entraîne un gain de temps d'irradiation très significatif. Les modifications induites par les rayonnements ionisants sont mesurées par infrarouge de manière séquentielle après chaque pas de dose. La rotation permet quant à elle, lorsque les échantillons sont positionnés dans le faisceau du spectromètre infrarouge, de les orienter à 0 ou 55 degrés par rapport au faisceau infrarouge polarisé dans le plan de réflexion. L'angle de 55 degrés entre la normale à l'échantillon et le faisceau infrarouge polarisé correspond à l'angle de Brewster, où les interférences de lame parallèle sont réduites voire éliminées. La ligne de base est alors plus nette et permet une étude plus fine des défauts créés sous rayonnements ionisants.

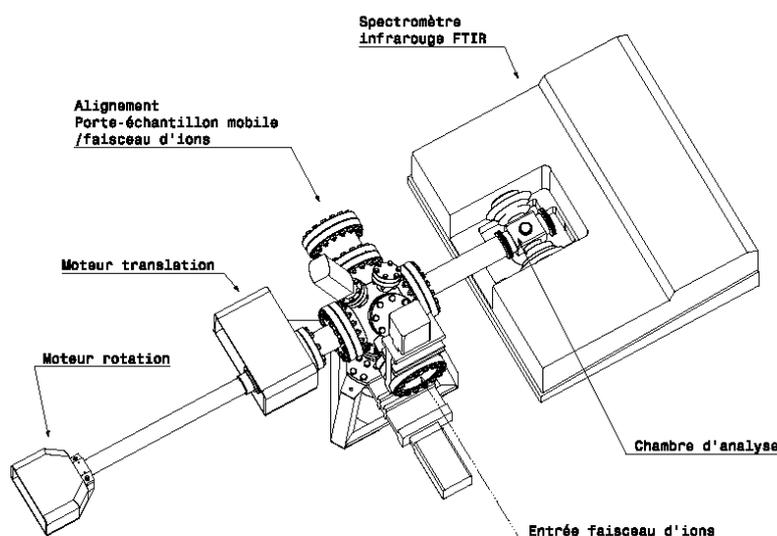


Figure II.1-1 : Vue d'ensemble de CESIR. Illustration du montage en position d'irradiation et dans la cuve du spectromètre à transformée de Fourier.

Les irradiations réalisées avec ce montage ont été effectuées à un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar. La mise sous vide est assurée par une pompe turbomoléculaire, pré-pompée par une pompe sèche à membrane.

### **1.1.2. CASIMIR**

Le montage CASIMIR, c'est-à-dire Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules Irradiées, permet d'irradier et d'analyser un seul échantillon à la fois, à des températures comprises entre 11 et 300 K. Ce montage permet également de déposer et d'étudier des verres organiques sur le porte-échantillon.

Il est composé d'une tête cryogénique munie d'un porte-échantillon, de sondes permettant de contrôler la température de l'échantillon ainsi que d'une chambre d'irradiation et d'analyse sous vide dans laquelle est positionné l'échantillon. La rotation de la tête cryogénique autour de son axe est assurée par un moteur, et une rampe permet la réalisation des mélanges gazeux dont la condensation sur un support froid permet l'obtention des verres organiques. Ces différents composants du montage sont expliqués ici.

#### **1.1.2.1. Tête cryogénique et porte-échantillon**

Le cryogénérateur, de type ADP CS 320, fonctionne en cycles fermés et permet la détente de l'hélium issu d'un compresseur. Des cycles successifs de compression-détente permettent de diminuer progressivement la température jusqu'à une température minimale de 11 K.

Le porte-échantillon, utilisé pour l'irradiation des échantillons, est thermiquement relié à la tête cryogénique par contact direct. Il peut accueillir soit un film de polymère, soit un substrat de CsI. Ce dernier est utilisé comme support pour les verres organiques ou pour les polymères ayant une faible tenue mécanique et qui ne peuvent de ce fait pas être utilisés comme matériaux auto-supportés. Le CsI a été choisi car il est transparent aux rayonnements infrarouge, il possède de bonnes propriétés mécaniques à basse température, et il est relativement stable sous rayonnements ionisants. La Figure II.1-2 illustre la tête cryogénique sur laquelle est fixé le porte-échantillon en cuivre. Dans le cas des films auto-supportés, un anneau de cuivre est utilisé pour compenser l'épaisseur du CsI et permettre un bon maintien de l'échantillon. Ce dernier se présente généralement sous la forme d'un film de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Les contacts thermiques entre l'échantillon et le porte-échantillon doivent être permanents afin de maintenir une température constante et égale à la température recherchée tout au long de l'étude. Ceci est assuré par des joints en indium, métal choisi en raison de sa malléabilité et de ses bonnes propriétés thermiques à basse température.

Par ailleurs, il existe un échange thermique par rayonnement entre les surfaces de l'enceinte, à température ambiante, et le porte-échantillon, à 11 K. Afin de minimiser cet effet, un écran est positionné autour de l'échantillon, comme illustré Figure II.1-3. Cet écran est relié thermiquement au premier étage du cryogénérateur.

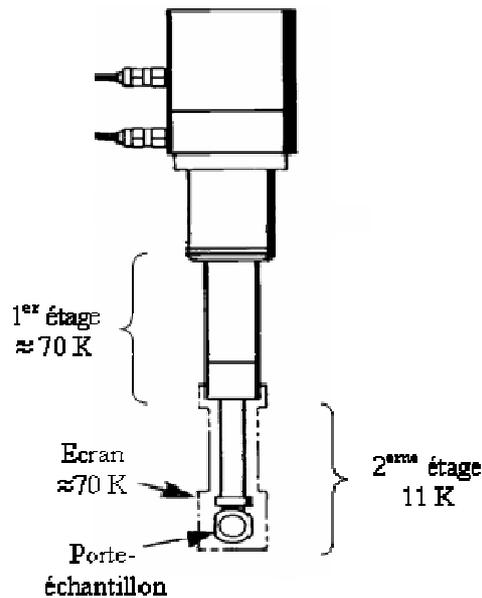


Figure II.1-2 : Représentation schématique de la tête cryogénique et du porte-échantillon.

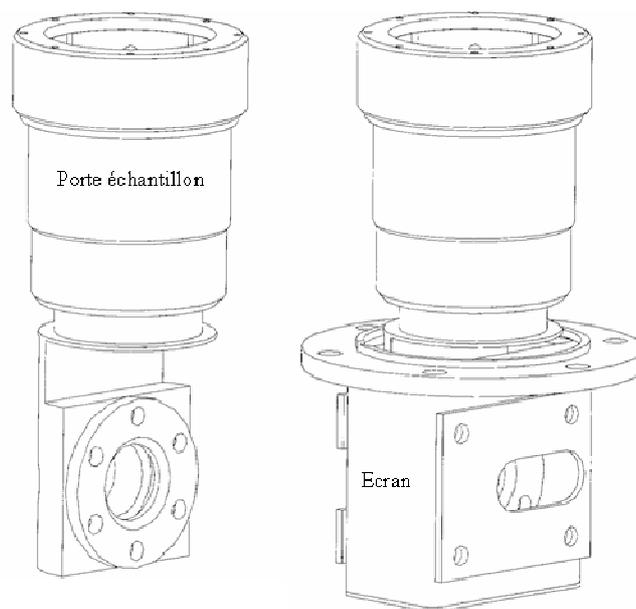


Figure II.1-3 : Porte-échantillon avec et sans l'écran.

### 1.1.2.2. Thermométrie

Deux sondes sont utilisées pour le contrôle de la température de l'échantillon : une résistance de carbone et une résistance CLTS, « Compound Linear Thermal Sensor ». Ces deux sondes ont été au préalable étalonnées puis fixées sur le porte-échantillon. La sonde à résistance de carbone est utilisée à basse température car elle a un comportement semi-conducteur : sa résistance augmente fortement aux basses températures, augmentant ainsi sa sensibilité. La CLTS est quant à elle utilisée à température ambiante : elle a un comportement pratiquement linéaire sur toute la gamme de température. Toutefois, sa faible sensibilité à basse température justifie l'utilisation d'une sonde à résistance de carbone en parallèle.

Un contrôleur de température permet de réguler la température du porte-échantillon, grâce à un asservissement de type PID (proportionnel-intégral-dérivé) qui contrôle la puissance délivrée par la résistance chauffante. Les paramètres PID ont été optimisés en fonction de la température à atteindre.

### 1.1.2.3. Chambre d'irradiation et d'analyse

Le schéma général de CASIMIR est représenté sur la Figure II.1-4. Le montage est positionné de façon à ce que l'échantillon soit au centre de la cuve du spectromètre infrarouge. La partie inférieure de la chambre est de géométrie octogonale et est munie d'hublots en ZnSe, transparents au rayonnement infrarouge. Elle comporte également une buse de dépôt, de 4 mm de diamètre, servant à la réalisation des verres organiques, ainsi qu'une bride permettant de relier le montage à la ligne d'irradiation. Comme dans le cas du montage expérimental CESIR, la mise sous vide est assurée par une pompe turbomoléculaire, pré-pompée par une pompe sèche à membrane. La pression finale est légèrement inférieure à  $10^{-6}$  mbar à température ambiante et comprise entre  $10^{-8}$  et  $10^{-7}$  mbar à 11 K.

Lors des irradiations avec des ions, le dispositif est relié à la ligne moyenne énergie IRASME ou à la ligne basse énergie IRRSUD du GANIL. Une vanne, ouverte uniquement pendant les périodes d'irradiation, permet d'isoler la chambre lors de l'étuvage ou de l'élaboration d'un verre organique.

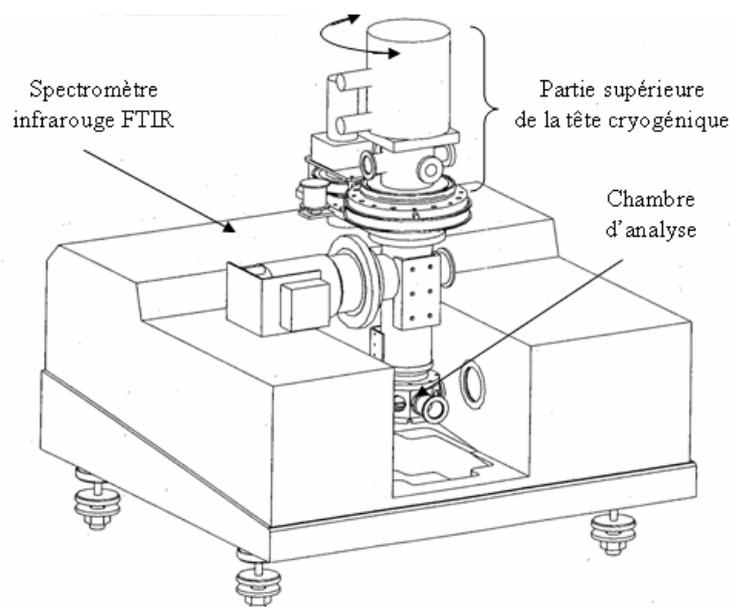


Figure II.1-4 : Vue d'ensemble de CASIMIR. Illustration de l'ensemble chambre d'analyse et tête cryogénique inséré dans la cuve du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

#### 1.1.2.4. Orientations du porte-échantillon

La tête cryogénique repose sur un support permettant la rotation du porte-échantillon entre 0 et 180 degrés. Seules quatre positions particulières, correspondant à l'irradiation, à la prise de spectres et au dépôt des verres organiques sont utilisées.

A une orientation de 0 degré, l'échantillon est face à la ligne d'irradiation. A une orientation de 90 et de 140 degrés, l'échantillon est tourné vers le faisceau infrarouge. L'orientation à 90 degrés correspond à l'incidence normale par rapport au rayonnement infrarouge : cette position permet par exemple de mesurer l'épaisseur d'un verre organique grâce aux interférences de lame parallèle apparaissant sur la ligne de base. Le positionnement de l'échantillon à 140 degrés correspond, dans le repère angulaire choisi, à 50 degrés entre la normale à l'échantillon et le faisceau infrarouge. Cet angle, proche de l'incidence de Brewster, est utilisé pour l'analyse des échantillons car il permet de minimiser les interférences de lame parallèle. Enfin, à une orientation de 180 degrés, le dépôt des verres organiques peut être réalisé : le substrat de CsI est positionné face à la buse de dépôt. La Figure II.1-5 représente ces quatre orientations particulières de la tête cryogénique.

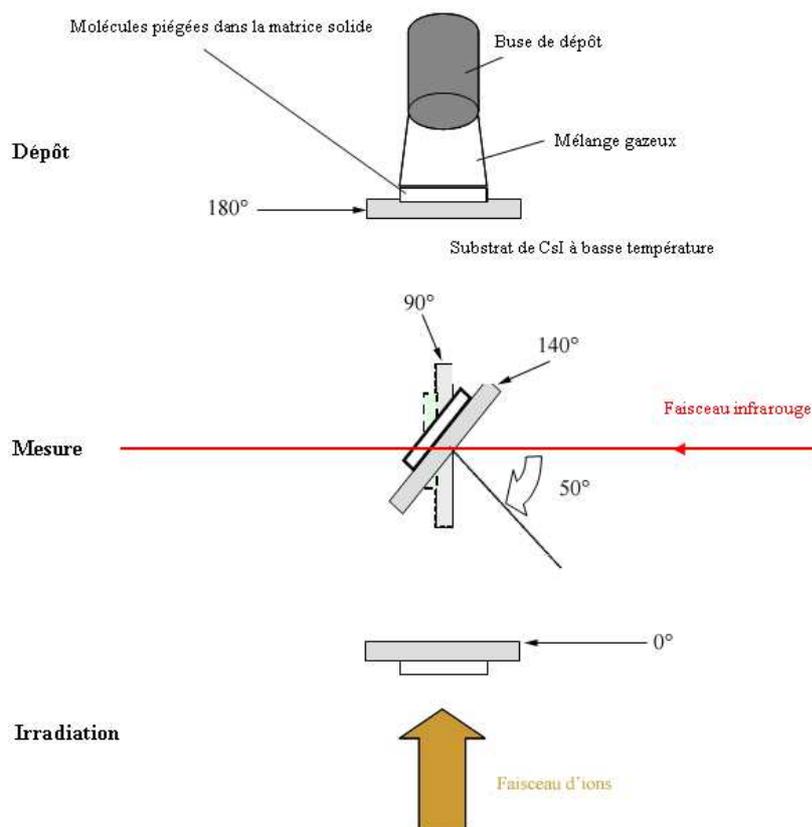


Figure II.1-5 : Les quatre orientations particulières utilisées lors de cette étude.

### 1.1.2.5. Rampe de mélange et d'injection

La rampe de mélange et d'injection, présentée sur la Figure II.1-6, permet de préparer le mélange gazeux servant à l'élaboration des verres organiques. Le mélange gazeux réalisé est condensé sur le substrat de CsI, le point le plus froid de l'enceinte, pour réaliser le verre organique.

Un système de vannes permet d'effectuer un pré-pompage primaire puis un pompage secondaire dans la rampe. Le mélange est effectué dans le volume  $V_t$ , composé des volumes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_m$ . Le compartiment de volume  $V_1$  est destiné à accueillir le soluté et le compartiment de volume  $V_2$  est destiné au solvant. Le rapport des volumes,  $V_2/V_1$ , est égal à 2,98. Afin de connaître le volume total  $V_t$ , il faut ajouter à ces deux volumes le « volume mort »  $V_m$ , volume occupé par la vanne séparant les compartiments. Ainsi,  $V_t = V_1 + V_2 + V_m$  et  $V_m/V_1$  est égal à 0,05.

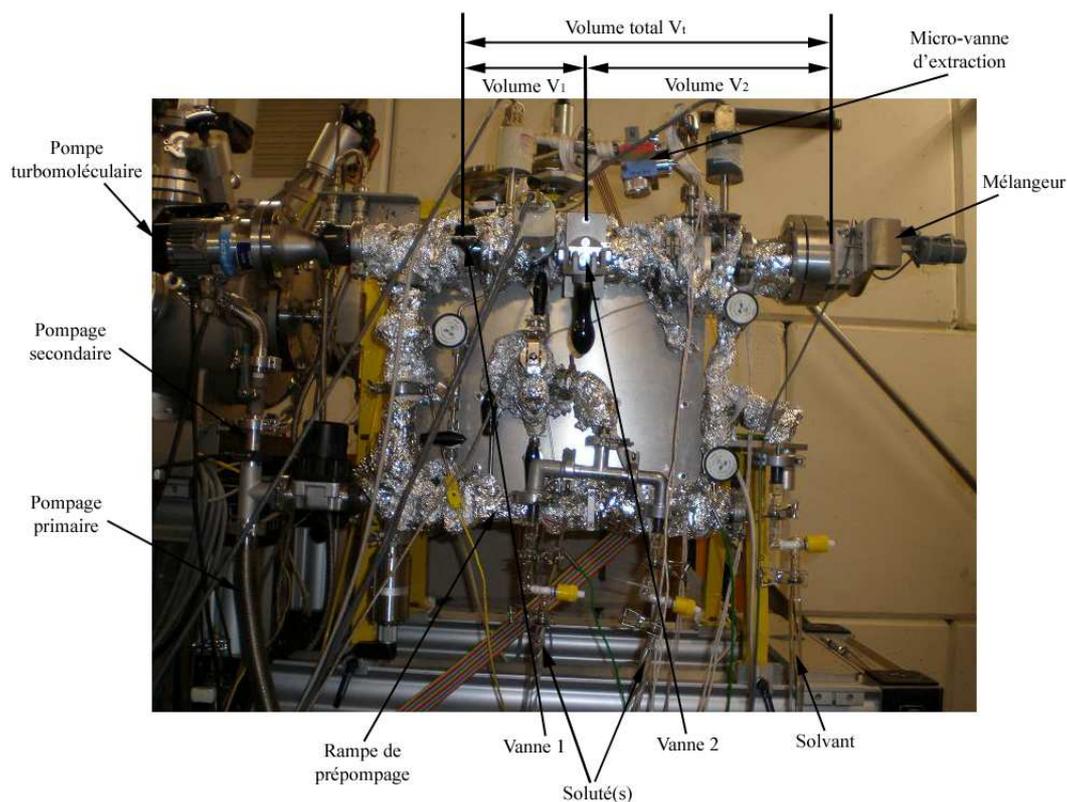


Figure II.1-6 : Rampe de mélange et d'injection dans la configuration de réalisation d'un mélange ternaire.

La mesure de la pression dans chacun des compartiments est réalisée à l'aide de capteurs capacitifs absolus (barocells). Les pressions et donc les quantités de solvant et de soluté à introduire dans chacun des compartiments sont calculées en fonction du pourcentage de soluté désiré dans le verre organique.

L'ouverture de la vanne 2 permet de relier les deux volumes et donc d'assurer le mélange du solvant et du soluté. L'homogénéisation du mélange est effectuée grâce à un système rotatif positionné à l'intérieur du volume  $V_2$ . La rampe est reliée à la buse mobile, et donc à la chambre, par une micro-vanne. L'ouverture de cette dernière permet, grâce au différentiel de pression existant entre le volume  $V_1$  et la chambre d'irradiation sous vide, d'injecter le mélange sur le substrat de CsI. Les volumes  $V_1$  et  $V_2$  étant connus, la simple mesure des pressions  $P_1$  et  $P_2$  permet de déterminer le pourcentage de soluté dans le verre organique grâce à la relation (II.1-1). Cette relation est obtenue en considérant que les gaz introduits dans chacun des compartiments sont des gaz parfaits.

$$\%_{\text{soluté}} = \frac{P_1 \cdot 100}{P_t \cdot \left(1 + \frac{V_2}{V_1} + \frac{V_m}{V_1}\right)} \quad (\text{II.1-1})$$

Plusieurs précautions, dont l'étuvage et la purge de l'installation, doivent être prises pour éviter de polluer le verre organique. La première précaution consiste à étuver la rampe à environ 50°C, sous vide dynamique. Le vide généralement atteint dans la rampe est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> mbar à température ambiante. L'étuvage est réalisé grâce à des rubans chauffants installés autour des tubulures de la rampe et la température est régulée. Cet étuvage est réalisé soit avant le dépôt du premier verre, soit lorsque le solvant ou le soluté est modifié.

La deuxième précaution consiste à purger l'ensemble formé par la rampe, l'enceinte et la buse de dépôt, dans le but d'enlever les traces de la préparation du verre précédent. La purge se fait par la mise en place d'un flux gazeux d'azote de façon à atteindre une pression finale de l'ordre de 5.10<sup>-5</sup> mbar dans la chambre d'analyse. La chambre et la rampe sont à température ambiante ou au maximum à 50°C pendant la purge.

Avant toute utilisation, le solvant et le soluté, contenus dans des ampoules connectées à la rampe, sont purifiés grâce à des cycles successifs de congélation (à l'azote liquide), pompage sous vide, puis décongélation.

## ***1.2. Techniques expérimentales***

Les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude ont permis l'analyse des effets de l'irradiation sur les matériaux mais aussi la caractérisation des échantillons. Les effets de l'irradiation sont étudiés grâce à la spectroscopie infrarouge, qui présente l'avantage de permettre l'étude de chaque composante du matériau séparément. La caractérisation des échantillons non irradiés a quant à elle été réalisée avec trois techniques d'analyse : la spectroscopie infrarouge pour le calcul de la composition relative des copolymères et l'étalonnage en épaisseur, la résonance nucléaire magnétique du proton (RMN du <sup>1</sup>H) pour le calcul de la composition des échantillons et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour le calcul de la cristallinité des échantillons.

### **1.2.1. Spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est la technique la plus utilisée au cours de cette étude. Elle

permet d'étudier les effets de l'irradiation des matériaux, de déterminer la composition relative de chacun des groupements des polymères étudiés, mais aussi de calculer les épaisseurs des échantillons.

### 1.2.1.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption par un composé d'une onde électromagnétique dans le domaine de l'infrarouge. Le domaine de longueurs d'onde infrarouge correspond au domaine des énergies de vibration et de rotation des molécules. Les longueurs d'onde utilisées au cours de cette étude se situent dans l'infrarouge moyen et correspondent au domaine de vibration des liaisons covalentes des molécules. Cette méthode est non destructrice.

Lorsque des ondes électromagnétiques de différentes fréquences sont envoyées sur un matériau, l'absorption des rayonnements se fait de façon discrète, les énergies absorbées correspondant aux énergies nécessaires pour assurer la transition de l'état vibrationnel fondamental vers un des états vibrationnels excités du matériau. La liaison covalente concernée entre alors en résonance.

Cette condition de résonance est nécessaire mais non suffisante pour être visible en infrarouge. Elle doit s'accompagner d'une variation du moment dipolaire de la molécule pour que la vibration considérée soit active en infrarouge. Par exemple, la molécule de H<sub>2</sub>, entièrement symétrique, est inactive en infrarouge, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de bande sur le spectre infrarouge. A titre d'exemple, les six modes de vibration des liaisons -CH<sub>2</sub> sont montés sur la Figure II.1-7.

Dans le domaine de linéarité du détecteur, c'est-à-dire lorsque les bandes infrarouge ne saturent pas, l'absorbance A d'une bande donnée est directement liée à la concentration C du groupement absorbant par la loi de Beer-Lambert (II.1-2).

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.1-2})$$

A est l'absorbance,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, l est l'épaisseur de l'échantillon en cm et C est la concentration du groupement en mol.L<sup>-1</sup>. Ce coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  est caractéristique de la vibration étudiée, de l'environnement du groupement et de la température d'observation.

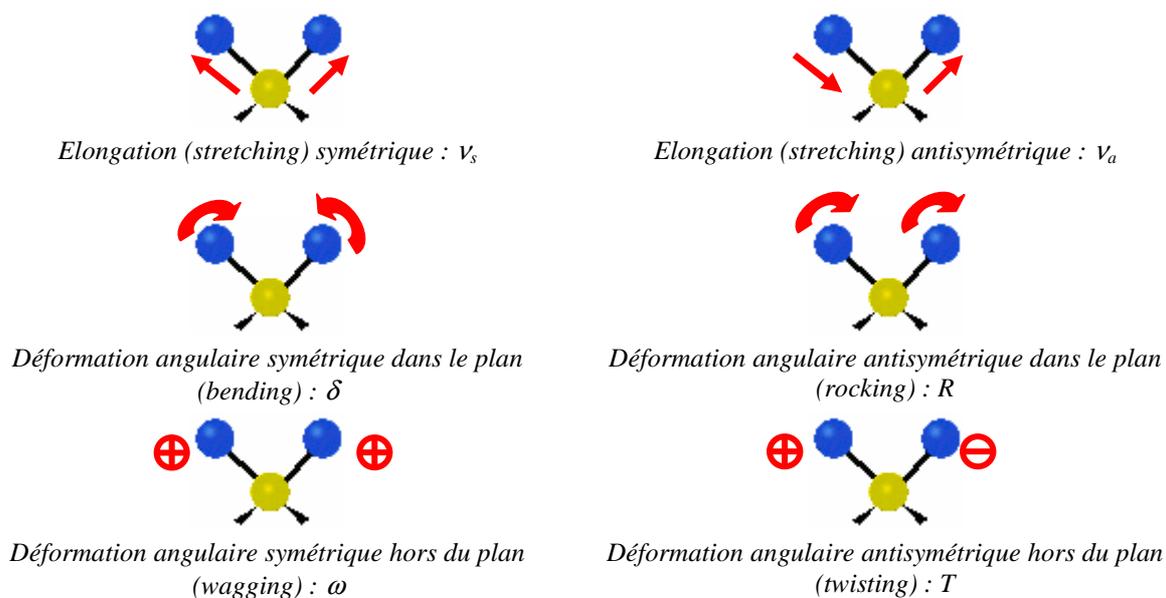


Figure II.1-7 : Modes de vibration des liaisons  $-CH_2$  en spectroscopie infrarouge.

### 1.2.1.2. Spectromètre

Tous les spectromètres infrarouge possèdent une structure comparable : une source lumineuse, un ensemble optique permettant l'analyse du faisceau, un détecteur et l'électronique associée. Les spectromètres actuels sont à transformée de Fourier, l'analyse des différentes longueurs d'onde reposant sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, illustré sur la Figure II.1-8.

Ce dispositif traite toutes les longueurs d'onde en même temps. Un des deux miroirs,  $M_1$  ou  $M_2$ , est mobile. Le déplacement de ce miroir mobile génère l'interférogramme du faisceau infrarouge et le calcul de sa transformée de Fourier donne le spectre.

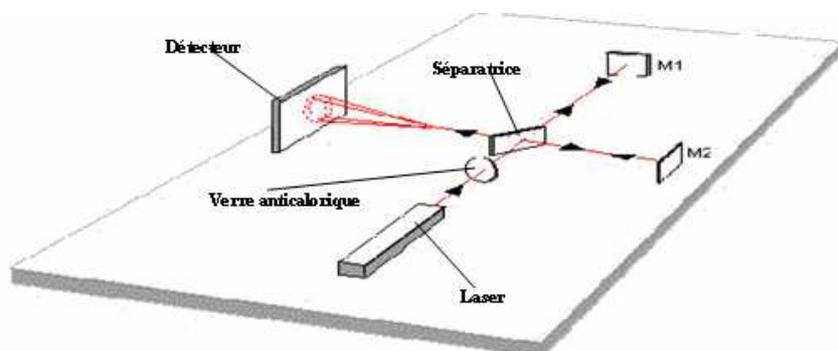


Figure II.1-8 : Principe de l'interféromètre de Michelson.

Le spectre caractéristique d'un échantillon est obtenu en prenant le logarithme décimal du

quotient entre le spectre sans et avec échantillon, selon la relation :  $A = -\log(I/I_0)$ , avec  $I$  l'intensité du spectre avec échantillon à une certaine longueur d'onde et  $I_0$  cette intensité sans échantillon. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres enregistrés lors de plusieurs balayages sont moyennés pour obtenir le spectre final. Un balayage correspond à un cycle de déplacement du miroir mobile. Dans le cas des polymères, les spectres ont généralement été obtenus après 128 balayages, ce qui signifie que le spectre final résulte de la moyenne de 128 spectres. Dans ce cas, le bruit est typiquement de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  et le temps d'acquisition d'environ 2 minutes. Pour les verres organiques, les spectres ont été obtenus après 512 balayages, ce qui correspond à un bruit de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-5}$  et à un temps d'acquisition de l'ordre de 5 minutes.

### 1.2.1.3. Résolution

La résolution du spectromètre est inversement proportionnelle à l'amplitude de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre. La résolution que l'on choisit dépend, entre autres, de la largeur intrinsèque des bandes. Dans le cas des polymères, une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  a été choisie : cette résolution est suffisante pour ne pas élargir les bandes. Dans le cas des verres organiques, les bandes peuvent être très fines. Une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  a donc été choisie, le nombre de spectres moyennés ayant également été augmenté afin de ne pas dégrader le rapport signal sur bruit.

Le choix de la résolution impose le nombre de points permettant de décrire le spectre. Dans le cas d'une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , le spectre sera décrit par 1 point par  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que dans celui d'une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , il sera décrit par 2 points par  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les deux cas, ce nombre de points est faible et a pour conséquence d'engendrer un mauvais lissage des bandes infrarouge. Pour améliorer cela, le nombre de points est doublé en ajoutant, en fin d'interférogramme, un nombre de zéros égal au nombre de points acquis. Ce traitement mathématique est appelé niveau 1 de « zéro filling » : il lisse les courbes sans améliorer la résolution.

Par ailleurs, la différence de chemin optique finie de l'interféromètre conduit à une fonction instrumentale qui possède des lobes alternativement négatifs et positifs autour du pic principal. Si la largeur des lobes est grande par rapport à la largeur de la bande étudiée, leur effet est visible sur le spectre et peut être gênant. Dans ce cas, il est souhaitable de réduire leur effet en appliquant une fonction d'« apodisation » à l'interférogramme. Cette fonction

d'apodisation décroît de manière continue vers 0 pour éviter le passage brutal du signal à 0 lorsque le miroir mobile est en fin de course. L'apodisation conduit cependant à l'élargissement des bandes infrarouge et donc à une dégradation de la résolution.

#### 1.2.1.4. Pollution

Les pollutions rencontrées en spectroscopie infrarouge sont généralement dues à l'absorption du rayonnement par les molécules H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> en phase gazeuse se trouvant sur le chemin optique du faisceau infrarouge. Les bandes caractéristiques de l'eau en phase gazeuse se situent dans les régions spectrales 4000-3500 cm<sup>-1</sup> et 2000-1200 cm<sup>-1</sup>, celles du dioxyde de carbone en phase gazeuse se situent quant à elles dans les régions 2425-2275 cm<sup>-1</sup> et 710-625 cm<sup>-1</sup>. La Figure II.1-9 et la Figure II.1-10 montrent les spectres typiques de ces deux molécules en phase vapeur.

Pour éviter ce type de pollution, le spectromètre est équipé d'un assécheur d'air qui absorbe les molécules d'eau et de dioxyde de carbone. Les dispositifs expérimentaux CESIR et CASIMIR sont également équipés de soufflets permettant de rendre étanche le chemin optique entre le spectromètre et la chambre d'analyse. En outre, le logiciel de traitement OMNIC permet, lorsque toutes ces précautions sont insuffisantes, de soustraire du spectre du matériau irradié les spectres caractéristiques de ce type de pollution.

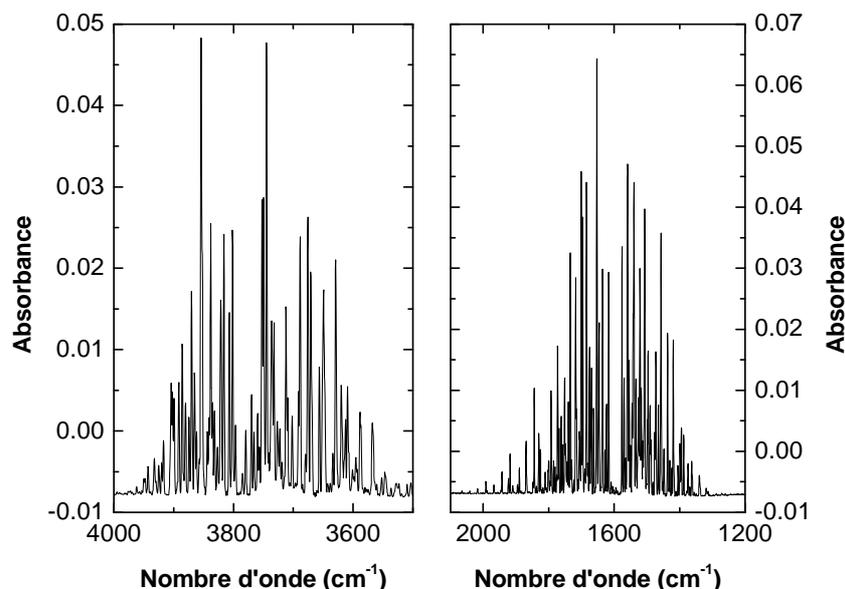


Figure II.1-9 : Spectre d'eau en phase vapeur obtenu à une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

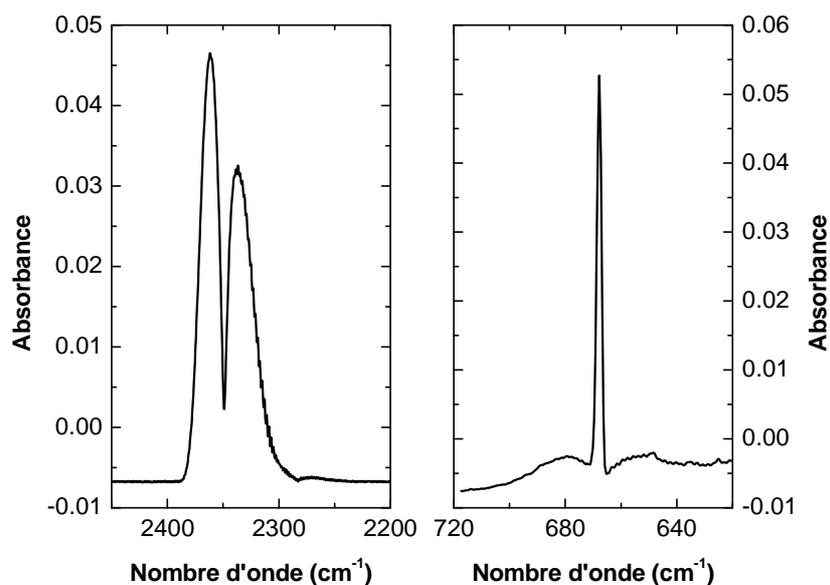


Figure II.1-10 : Spectre de  $CO_2$  en phase vapeur obtenu à une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Par ailleurs, lorsque la température de l'échantillon est réglée à 11 K, certains des gaz résiduels présents dans la chambre d'irradiation peuvent être piégés sur le film, malgré un vide inférieur à  $10^{-7}$  mbar. Ainsi, de la glace se dépose sur l'échantillon, formant un troisième type de pollution du spectre infrarouge. La Figure II.1-11 montre la bande caractéristique de la formation de glace d'eau sur l'échantillon. Ce phénomène est dû de façon minoritaire à la différence de vide entre la ligne d'irradiation et l'enceinte de CASIMIR, et il est très fortement amplifié lorsque l'échantillon est irradié avec les ions du GANIL. Au cours de l'irradiation de l'échantillon, des molécules d'eau, initialement adsorbées sur les différentes parois de la chambre d'irradiation (diaphragmes écrans) sont également irradiées : ces molécules d'eau, désorbées par l'irradiation, se déposent alors sur l'échantillon, point le plus froid du système.

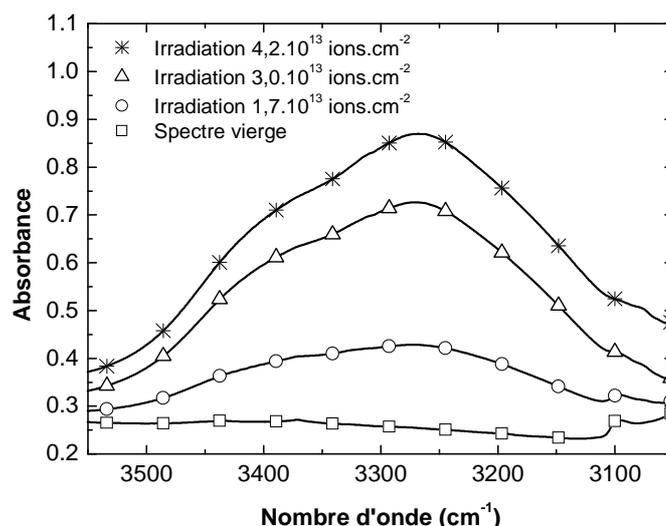


Figure II.1-11 : Evolution du dépôt de glace d'eau sur un échantillon de polyéthylène en fonction de la fluence.

## 1.2.2. Spectroscopie RMN

La composition relative de chacun des groupements éthylène et styrène des polymères étudiés a été déterminée dans cette étude par RMN liquide du <sup>1</sup>H (Résonance Magnétique Nucléaire du proton). La spectroscopie RMN est l'une des principales techniques utilisées pour obtenir des informations sur la structure des molécules. Cette technique peut être utilisée sur des échantillons en solution ou sous forme solide.

### 1.2.2.1. Principe

La RMN utilise les moments magnétiques et angulaires des noyaux. Elle est basée sur le suivi de l'évolution du moment magnétique d'un noyau, dévié de son orientation d'équilibre par application d'impulsions radiofréquence. Seuls les noyaux possédant un spin non nul et un moment magnétique sont observables en RMN.

Un noyau possédant un spin non nul, c'est-à-dire un moment angulaire intrinsèque non nul, introduit dans un champ magnétique intense, voit son spin s'aligner parallèlement à ce champ. L'application d'un champ radiofréquence perpendiculaire à ce champ intense, à une fréquence spécifique, entraîne le retournement du spin. La fréquence d'absorption est fonction du noyau considéré et de son environnement chimique, qui modifie l'environnement magnétique par le phénomène d'écrantage. Ce phénomène se caractérise par l'apparition d'un

champ magnétique local proportionnel au champ magnétique extérieur. La valeur du champ magnétique nécessaire pour créer un phénomène de résonance est donc plus ou moins élevée en fonction de l'environnement du proton considéré : c'est pourquoi les protons du système étudié ont un déplacement chimique spécifique [Rou00].

### 1.2.2.2. Spectromètre

Tous les spectromètres RMN possèdent une structure comparable : un aimant muni d'un circuit de refroidissement ou un cryo-aimant si le champ magnétique appliqué est supérieur à 2 Tesla, d'un émetteur-récepteur de radiofréquences et d'une bobine réceptrice, comme illustré sur la Figure II.1-12. En pratique, la superposition d'un champ faible oscillant  $B_1$  au champ fixe intense  $B_0$  provoque la résonance des noyaux. Le champ  $B_1$  est apporté par un solénoïde parcouru par un courant alternatif et lorsqu'il est arrêté, le système revient progressivement à son état d'équilibre en présence du champ  $B_0$  initial. Le signal correspondant est alors enregistré.

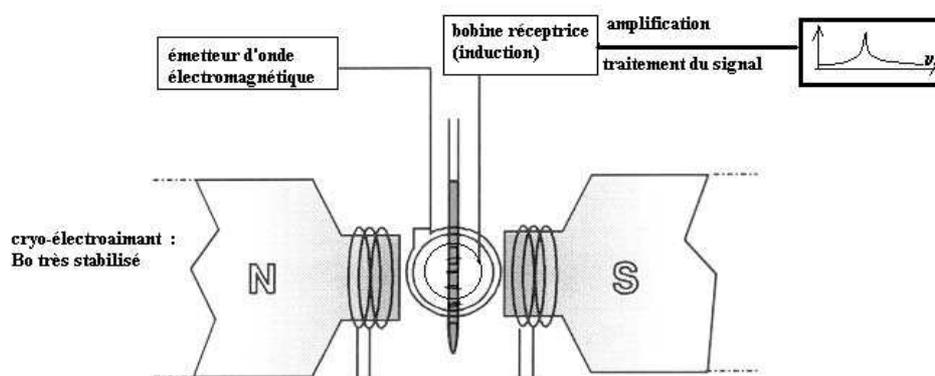


Figure II.1-12 : Schéma d'appareillage de la RMN.

### 1.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage : DSC

Le taux de cristallinité des échantillons polymères est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry ou DSC). Nous avons désiré déterminer cette cristallinité car elle peut influencer le comportement des matériaux sous rayonnements ionisants. Par exemple dans le polyéthylène, les trans-vinylènes et les trans-trans-diènes sont, à des degrés divers, plus facilement formés dans les phases cristallines que dans les phases amorphes du polymère [Gat97].

Pour des raisons expliquées dans l'introduction générale, nous avons choisi d'étudier des copolymères éthylène/styrène. Le polyéthylène est très cristallin, tandis que le polystyrène atactique, utilisé lors de cette étude, ne l'est pas. Lorsque la teneur en styrène augmente, la cristallinité des copolymères éthylène/styrène diminue. C'est l'inconvénient inhérent à ce système : les transferts d'énergie et la cristallinité varient simultanément lorsque la teneur en styrène augmente. Ces variations de cristallinité peuvent donc éventuellement faire apparaître un biais dans l'estimation des effets de radioprotection.

### 1.2.3.1. Principe

La DSC est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la modification de la capacité calorifique d'un échantillon en fonction de la température appliquée. Cette technique est basée sur la mesure du flux de chaleur nécessaire pour conserver  $\Delta T$  (différence de température entre l'échantillon et la référence interne) nulle. Lorsqu'un échantillon subit une transformation physique telle qu'une transition de phase, il faut modifier l'apport de chaleur à l'échantillon pour maintenir les températures de l'échantillon et de la référence égales. Ainsi, le suivi de la différence de chaleur apportée entre les deux composés permet la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou rejetée par l'échantillon lors de sa transition de phase. La DSC permet donc de déterminer les paramètres thermodynamiques d'un matériau donné, tels que, dans le cas d'un polymère, sa température de fusion des cristallites  $T_f$ , sa température de transition vitreuse  $T_g$ , sa cristallinité, ainsi que les enthalpies relatives à ces transitions [Höh96].

### 1.2.3.2. Calorimètre

Les mesures ont été effectuées sur une DSC à flux de chaleur, dont la chambre d'analyse est représentée sur la Figure II.1-13. Dans ce type d'appareil, le flux de chaleur principal est transmis à l'échantillon et à la référence. Ceux-ci sont disposés symétriquement sur un disque de bonne conductivité thermique. Chaque sonde thermique couvre la surface de contact entre les creusets, contenant l'échantillon ou la référence, et le disque. Quand le four est chauffé, la chaleur est transmise du disque à l'échantillon et du disque à la référence. Lorsque l'échantillon atteint l'état quasi-stationnaire, la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon et la référence est nulle. Lorsque cet état quasi-stationnaire de l'échantillon est perturbé par une de ses transitions,  $\Delta T$  devient différent de zéro. En pratique, le signal  $\Delta T$

dépendra toujours d'une part de la température et des propriétés thermiques de l'échantillon, et d'autre part de la référence.

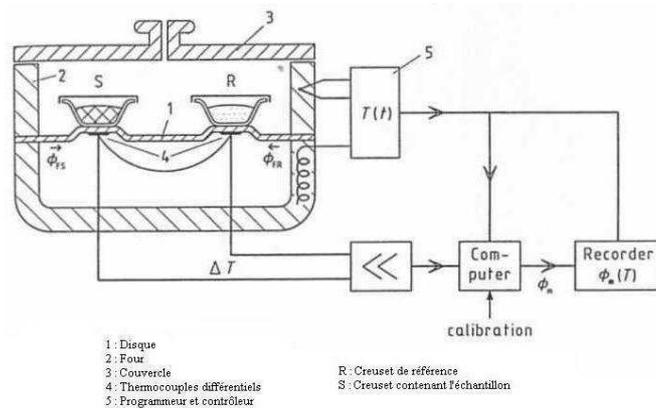


Figure II.1-13 : DSC à flux de chaleur.

### 1.3. Irradiations avec des ions

Toutes les irradiations avec des ions ont été effectuées sur les lignes IRASME, ou SME, et IRRSUD du GANIL. Ces deux lignes diffèrent par l'énergie de l'ion incident, la ligne IRRSUD produisant des ions d'énergie plus faible. Dans les deux cas, l'interaction entre l'ion incident et le matériau cible se fait essentiellement de façon électronique et le pouvoir d'arrêt nucléaire est de ce fait négligeable.

La ligne IRRSUD présente deux avantages pratiques non négligeables. Ce sont, d'une part la souplesse de programmation, les temps de faisceau longs possibles et le choix complet des paramètres du faisceau, et d'autre part l'absence de rayonnements durant l'irradiation. Ceci permet d'être physiquement présent en permanence dans la salle d'irradiation. Cela simplifie l'organisation de l'expérience, en particulier pour la réalisation des verres organiques qui doit se faire dans la salle d'irradiation. Par contre, les faisceaux de la ligne IRRSUD présentent deux inconvénients. Premièrement, leur parcours est limité : ils ne peuvent être utilisés que pour les verres organiques et pour les polymères déposés sur substrat. Deuxièmement, le pouvoir d'arrêt accessible le plus faible est sensiblement plus élevé que le TEL le plus faible de la ligne SME.

Pour le calcul de la dose, nous avons utilisé la formule (I.1-17), avec D la dose exprimée en Gy,  $\phi_{tp}$  la fluence en  $\text{cm}^{-2}$  et  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  le pouvoir d'arrêt en  $\text{MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ .

$$D = 1,602 \cdot 10^{-7} \cdot \varphi t_p \cdot \left( \frac{dE}{dx} \right)_e$$

Nous ne considérerons pas que la dose absorbée par la composante aliphatique (aromatique) est différente de celle absorbée par la composante aromatique (aliphatique). Cela eut été justifié si nous étions en présence de micro-domaines dont la taille caractéristique est supérieure à la portée moyenne des électrons secondaires. Ce n'est pas le cas, donc nous utiliserons un pouvoir d'arrêt moyen calculé en utilisant l'approximation de Bragg, donnée en (I.1-7), avec la composition moyenne de la cible.

### **1.3.1. Dosimétrie**

#### **1.3.1.1. Ligne SME du GANIL**

La ligne de moyenne énergie fournit, dans le cadre de notre étude, des ions légers d'énergie comprise entre environ 8 et 14 MeV.A<sup>-1</sup>. La dosimétrie est réalisée au moyen d'une cage de Faraday et d'un détecteur d'électrons secondaires. Ce détecteur d'électrons secondaires est constitué de deux feuilles d'aluminium de 0,8 µm séparées par une feuille de titane de 1 µm d'épaisseur. Les feuilles d'aluminium, polarisées positivement, créent un champ électrique qui permet d'extraire efficacement les électrons secondaires émis par la feuille de titane.

La cage de Faraday permet de mesurer le courant d'ions : la charge de l'ion étant connue, le nombre de particules par seconde peut être déterminé. Cependant, la cage de Faraday n'est insérée dans le faisceau que lors des étalonnages en courant car elle arrête le faisceau d'ions. Le détecteur d'électrons secondaires, quant à lui, n'arrête pas le faisceau d'ions et il peut être inséré dans le faisceau durant toute l'irradiation : le courant d'électrons secondaires est mesuré en continu. Afin de connaître le flux au cours de l'irradiation, un étalonnage entre le courant ionique, détecté par la cage de Faraday, et le courant d'émission électronique secondaire doit être réalisé. Le facteur de proportionnalité entre le courant ionique, détecté par la cage de Faraday, et le courant d'émission électronique secondaire est donc calculé avant le début de l'irradiation.

Le faisceau d'ions est balayé afin d'obtenir une irradiation homogène. La surface est définie par le positionnement des fentes. La connaissance du courant ionique et de la surface permet de déterminer le flux, l'intégration temporelle du flux permettant de calculer la fluence.

### **1.3.1.2. Ligne IRRSUD du GANIL**

La ligne IRRSUD est uniquement pourvue d'une cage de Faraday car le détecteur d'électrons secondaires arrêterait les ions du faisceau du fait de leur faible énergie. Le suivi de l'intensité durant l'irradiation est faite sur le pourtour du champ d'irradiation. Les fentes, qui permettent de définir la surface d'irradiation de l'échantillon, sont équipées de plaques isolées. Le facteur de proportionnalité entre la cage de Faraday et le courant arrêté sur les fentes est déterminé lors du réglage du faisceau. Ce facteur est appliqué au courant reçu par les fentes lors de l'irradiation et permet de calculer le flux réel reçu par l'échantillon.

### **1.3.2. Conditions d'irradiation**

Deux types d'expériences avec des ions ont été réalisés. Le premier concerne l'étude de verres organiques cyclohexane/benzène de différents teneurs en benzène et le second concerne l'étude de copolymères de différents teneurs en styrène. Les conditions d'irradiation des matériaux utilisés sont décrites ci-après.

Toutes les irradiations ont été réalisées à un débit de dose de  $1 \text{ MGy.h}^{-1}$ . En anoxie, le débit de dose n'a, à priori, pas d'influence sur les modifications induites sous rayonnements ionisants : ce débit de dose a été choisi dans le but de ne pas provoquer l'échauffement de l'échantillon lorsque celui-ci est irradié à 11 K. Nous avons maintenu le même débit de dose à température ambiante dans le but de ne pas changer un paramètre de l'irradiation inutilement.

#### **1.3.2.1. Verres organiques**

Des verres organiques cyclohexane/benzène de différents teneurs en benzène ont été élaborés et irradiés avec des ions  $^{13}\text{C}$ , aussi bien sur la ligne IRRSUD que sur la ligne SME. Le Tableau II.1-1 regroupe les caractéristiques des verres organiques ainsi que les conditions d'irradiation.

Verres organiques								
Ligne	IRRSUD					SME		
Ion	<sup>13</sup> C							
Parcours de l'ion (µm)	19,48	19,46	19,44	19,41	19,52	195,0	194,1	190,5
Teneur en benzène (% molaire)	0	4,4	12,6	22,5	100	0	22,6	100
Epaisseur (µm)	2,1	2,3	3,0	2,7	1,9	2,3	3,5	2,8
E <sub>0</sub> (MeV.A <sup>-1</sup> )	0,959	0,959	0,959	0,959	0,959	5,354	5,354	5,354
E <sub>f</sub> (MeV.A <sup>-1</sup> )	0,860	0,852	0,817	0,831	0,869	5,313	5,292	5,302
TEL <sub>moyen</sub> (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	7,65	7,63	7,62	7,52	6,86	2,91	2,87	2,67
Fluence maximum (10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> )	3,7	3,7	3,7	3,8	12,3	9,7	9,8	19,0
Dose maximum (MGy)	4,5	4,5	4,5	4,5	13,5	4,5	4,5	8,1

Tableau II.1-1 : Caractéristiques des différents verres organiques et conditions d'irradiation.

### 1.3.2.2. Polymères

Une quantité importante d'irradiations a été réalisée en vue de l'obtention de résultats concluants sur la radioprotection dans la composante aliphatique par les groupements aromatiques dans les polymères. Tous les échantillons ont été irradiés sur la ligne SME avec des ions <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O ou <sup>20</sup>Ne. Le Tableau II.1-2 et le Tableau II.1-3, donnés à la fin de cette partie, regroupent les conditions d'irradiation des différents polymères.

### 1.3.3. Calcul du rendement radiochimique des produits de radiolyse

Comme présenté précédemment dans la section I.1.3.4, le rendement radiochimique G est le paramètre utilisé pour quantifier les défauts créés, par des chocs inélastiques, par unité d'énergie déposée dans le matériau. Il s'exprime en mole de défauts par Joule déposé. Le paramètre généralement utilisé est le rendement radiochimique à dose nulle G<sub>0</sub>, défini par la pente à l'origine de la courbe représentant la concentration C du défaut en fonction de la dose D. Les rendements radiochimiques G exprimés dans la suite de ce travail seront toujours des rendements radiochimiques à dose nulle, G<sub>0</sub>.

#### 1.3.3.1. Expression du rendement radiochimique

Dans la littérature, les rendements radiochimiques G<sub>0</sub> sont exprimés en moles de défauts créés par unité d'énergie déposée dans le matériau entier, c'est-à-dire dans les groupements aromatique et aliphatique. Dans ce cas, lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux composantes du matériau, le rendement radiochimique suit une droite reliant les rendements radiochimiques des deux références, comme le montre, à titre d'exemple, la Figure II.1-14.

L'équation de cette droite est :  $G = y_E \cdot G_E + y_S \cdot G_S$ , avec  $y_I$  la fraction massique de matériau I et  $G_I$  le rendement radiochimique du défaut concerné dans le polymère de référence de la composante dans laquelle le défaut est créé. Le rendement radiochimique est alors donné par :

$$G = \frac{C \left( \text{mol.kg}^{-1}_{\text{matériau entier}} \right)}{D \text{ (Gy)}}$$

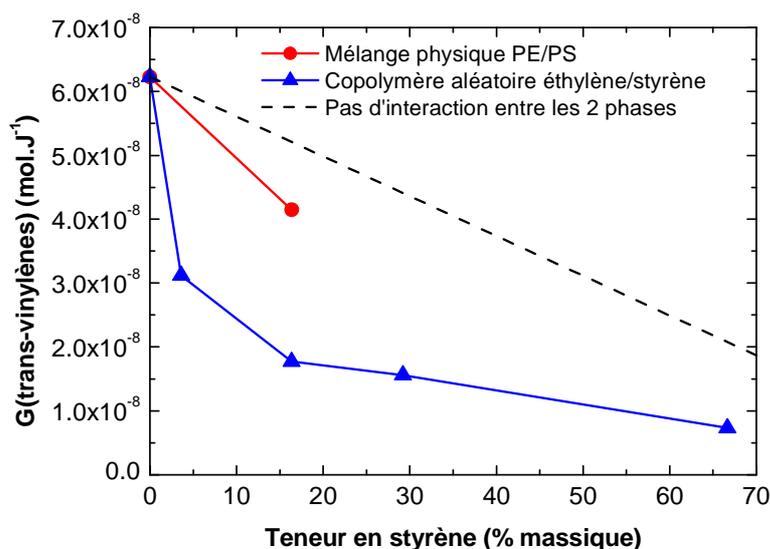


Figure II.1-14 : Rendement radiochimique de trans-vinylènes exprimé en moles de défauts par Joule déposé dans le matériau entier : mélange physique PE/PS et copolymère aléatoire éthylène/styrène. Résultats obtenus par A.P. Mal'tseva et al. [Mal76] lors d'irradiation sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à température ambiante.

Lorsque les concentrations sont exprimées en moles de défaut par unité de masse du matériau dans sa totalité, aucune hypothèse n'est réalisée sur la localisation des défauts dans l'une ou l'autre composante. Dans cette thèse, nous nous intéresserons à des situations où la création d'un défaut peut être attribuée à une des composantes du système. Cette attribution peut être réalisée car la technique de mesure permet d'identifier la composante concernée, ou car la contribution de la composante aromatique est négligeable, ce qui est en fait le cas dans la Figure II.1-14.

En conséquence, les rendements radiochimiques qui seront donnés par la suite seront exprimés en moles de défauts créés par unité d'énergie déposée dans la composante où le défaut est créé. Dans ce cas, une seule composante étant considérée, donc le rendement

radiochimique est constant lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre les deux composantes. Soit  $y$  la fraction massique de la composante dans laquelle le défaut est créé, le rendement radiochimique est alors donné par :

$$G = \frac{C(\text{mol.kg}^{-1}_{\text{matériau entier}})}{D(\text{Gy}) \cdot y} = \frac{C(\text{mol.kg}^{-1}_{\text{phase où le défaut est formé}})}{D(\text{Gy})}$$

A titre d'exemple, nous avons recalculé les rendements radiochimiques dans la composante aliphatique, donnés sur la Figure II.1-14, et nous les avons reportés sur la Figure II.1-15.

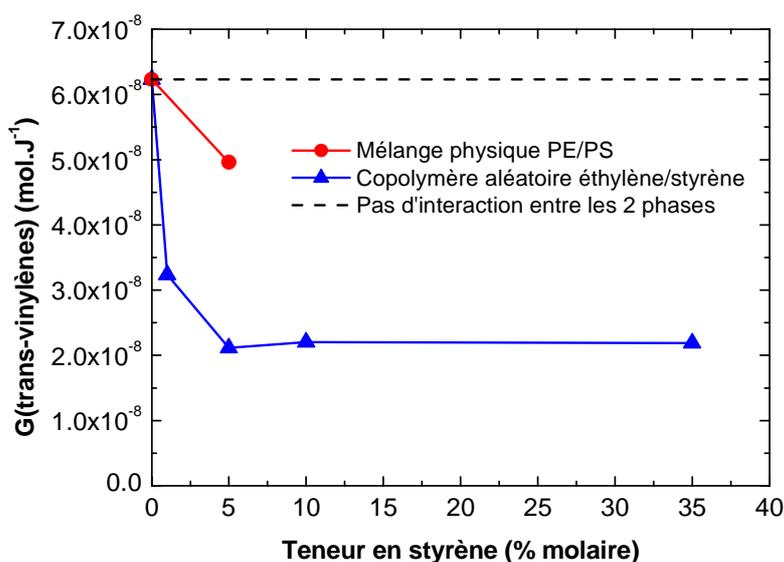


Figure II.1-15 : Rendements radiochimiques dans la composante aliphatique calculés à partir des données de la Figure II.1-14. Les tirets horizontaux symbolisent la situation où il n'y a pas d'interaction entre les deux composantes.

### 1.3.3.2. Destruction d'une liaison initialement présente

Dans le cas de la destruction d'une bande initialement présente dans le spectre vierge,  $G$  est donné par l'expression (II.1-3).

$$G_0 = \left[ \frac{A - A_0}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{D \rightarrow 0} \cdot \frac{10^3}{M_I} \quad (\text{II.1-3})$$

$A$  est l'absorbance du pic étudié à la dose  $D$ ,  $A_0$  est l'absorbance de ce même pic à dose nulle,  $D$  est la dose en Gy et  $M_I$  est la masse molaire de l'unité de répétition de la composante analysée, en  $\text{mol.g}^{-1}$ .

En pratique,  $\left[ \frac{A - A_0}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{D \rightarrow 0}$  est calculé en ajustant les points expérimentaux avec une

courbe et en effectuant le développement limité aux très faibles doses de l'équation de la courbe. En destruction, deux types de courbes ont été utilisés :

- Lorsque la courbe présente une tendance à saturation : l'équation utilisée est de type exponentielle de la forme  $C = P_1 + P_2 \cdot (\exp(-P_3 \cdot D) - 1)$ . Dans ce cas,

$$\left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0} = P_2 \cdot P_3.$$

- Lorsque la courbe est linéaire : l'équation utilisée est une droite de la forme

$$C = P_1 - P_2 \cdot D. \text{ Dans ce cas, } \left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0} = -P_2.$$

### 1.3.3.3. Création d'un défaut

Dans le cas de la création d'un défaut dans une composante, G est donné par l'expression (II.1-4).

$$G_0 = \left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0} \cdot \frac{1}{y} \quad (\text{II.1-4})$$

C est la concentration en moles par kg de matériau entier, D est la dose en Gy et y est la fraction massique de la composante dans laquelle le défaut est créé.

De même que précédemment,  $\left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0}$  est calculé en ajustant les points expérimentaux

par une courbe et en effectuant le développement limité à zéro de l'équation de la courbe. En création, trois types de courbes ont été utilisés :

- Lorsque la courbe présente une tendance à la saturation : l'équation utilisée est de forme exponentielle du type  $C = P_1 + P_2 \cdot (1 - \exp(-P_3 \cdot D))$ . Dans ce cas,

$$\left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0} = P_2 \cdot P_3.$$

- Lorsque la courbe présente une tendance supra-linéaire : l'équation utilisée est de type polynomiale de la forme  $C = P_1 + P_2 \cdot D + P_3 \cdot D^2$ . Dans ce cas,

$$\left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0} = P_2.$$

- Lorsque la courbe présente une tendance linéaire : l'équation utilisée est une droite

de la forme  $C = P_1 + P_2 \cdot D$ . Dans ce cas,  $\left[ \frac{C_i}{D_i} \right]_{D \rightarrow 0} = P_2$ .

Les calculs permettant d'accéder à ces expressions (II.1-3) et (II.1-4) sont reportés en annexe C.

Polymère	APS				PE			
Ion	<sup>18</sup> O	<sup>18</sup> O	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>20</sup> Ne	<sup>20</sup> Ne
Température d'irradiation (K)	11	300	11	300	11	300	11	300
Température de mesure IR (K)	11	11 et 300	11	11 et 300	11	11	11	11 et 300
Parcours de l'ion (µm)	264,9	264,9	697,1	697,1	531,5	531,5	452,8	452,8
Epaisseur (mg.cm <sup>-2</sup> )	1,6	1,8	1,6	2,1	3,4	3,7	2,1	2,8
E <sub>0</sub> (MeV.A <sup>-1</sup> )	8,27	8,27	13,63	13,63	11,06	11,06	13,59	13,59
E <sub>f</sub> (MeV.A <sup>-1</sup> )	7,96	7,92	13,46	13,40	10,28	10,26	13,19	13,06
TEL <sub>moyen</sub> (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	3,38	3,39	1,29	1,29	1,71	1,71	3,85	3,87
Fluence maximum (10 <sup>13</sup> cm <sup>-2</sup> )	3,63	3,70	3,83	7,64	4,23	2,12	1,83	0,73
Dose maximum (MGy)	19,9	20,1	7,9	17,8	11,6	5,8	11,3	4,5

Tableau II.1-2 : Conditions d'irradiation du polystyrène atactique et du polyéthylène.

Polymère	PES 2,2 % styrène		PES 7,0% styrène		PES 19,0% styrène		PE-PS 1,9% styrène		
Ion	<sup>20</sup> Ne	<sup>20</sup> Ne	<sup>20</sup> Ne	<sup>20</sup> Ne	<sup>20</sup> Ne	<sup>20</sup> Ne	<sup>18</sup> O	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C
Température d'irradiation (K)	11	300	11	300	11	300	300	11	300
Température de mesure IR (K)	11	11 et 300	11	11 et 300	11	11 et 300	300	11	11
Parcours de l'ion (µm)	433,0	433,0	438,3	438,3	447,8	447,8	430,7	532,8	532,8
Epaisseur (mg.cm <sup>-2</sup> )	4,4	4,8	5,9	6,0	5,6	6,2	0,17	1,3	1,3
E <sub>0</sub> (MeV.A <sup>-1</sup> )	13,59	13,59	13,59	13,59	13,59	13,59	11,04	11,06	11,06
E <sub>f</sub> (MeV.A <sup>-1</sup> )	12,96	12,7	12,49	12,47	12,57	12,47	11,01	10,85	10,84
TEL <sub>moyen</sub> (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	3,87	3,88	3,86	3,86	3,77	3,78	2,89	1,66	1,67
Fluence maximum (10 <sup>13</sup> cm <sup>-2</sup> )	1,09	0,73	1,10	1,83	1,12	0,93	2,82	4,67	1,96
Dose maximum (MGy)	6,8	4,5	6,8	11,3	6,8	5,6	13,1	12,4	5,2

Tableau II.1-3 : Conditions d'irradiation des copolymères aléatoires et diblocs éthylène/styrène.

## 2. Les matériaux

Dans cette partie, les matériaux choisis dans le cadre de cette étude seront présentés. Dans le cas des verres organiques, la température de dépôt du gaz sur le point froid de CASIMIR et la vitesse du dépôt influencent la cristallinité des matériaux : nous avons choisi de déposer le gaz dans les conditions d'obtention d'un solide amorphe. Pour les polymères, la composition, les méthodes d'obtention et de mise en forme ainsi que quelques caractérisations physico-chimiques seront présentées.

### 2.1. Verres organiques

#### 2.1.1. Elaboration des verres organiques

Les précautions à prendre lors de l'élaboration du mélange gazeux solvant/soluté ont été exposées dans la section II.1.1.2.5. Lorsque l'homogénéité de ce mélange gazeux est atteinte, le dépôt peut être réalisé. La technique utilisée ici est la technique de vaporisation lente où le mélange gazeux est déposé sur un substrat à basse température. Les étapes de ce dépôt sont :

1. La température du substrat est réglée à 11 K.
2. Le substrat est orienté face à la buse.
3. La buse est rapprochée à 15 mm du substrat.
4. La micro-vanne est ouverte pour déposer la quantité de gaz désirée.

La pression du mélange dans la rampe est typiquement de 9 mbar. Le dépôt dure quelques minutes et correspond à une diminution de pression dans la rampe d'environ 0,1 mbar. La vitesse de dépôt est de l'ordre de  $2 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ . Dans ces conditions, l'épaisseur de l'échantillon est comprise entre 2 et 3  $\mu\text{m}$ .

#### 2.1.2. Caractérisation des verres organiques

##### 2.1.2.1. Structure des échantillons en fonction de la température de dépôt

De nombreux paramètres peuvent influencer la structure des verres organiques : le diamètre de la buse, la distance entre la buse et l'échantillon, la température du substrat et la vitesse de dépôt. Les deux premiers paramètres agissent certainement sur le rapport entre l'épaisseur obtenue et le nombre de moles injectées dans l'enceinte du cryostat, ainsi que sur la planéité de la couche déposée. Il est par contre peu probable qu'ils jouent un rôle décisif sur

le caractère cristallin ou amorphe du verre. L'ouverture de la micro-vanne, c'est-à-dire la vitesse de dépôt, influence principalement les qualités optiques du verre organique. Lorsque le dépôt est rapide, des micro-cristallites sont formées.

La température du substrat est un paramètre très important car elle influence la cristallisation du verre organique. Au cours de son stage au laboratoire, L. Launey [Lau06] a étudié en détail l'influence de ce paramètre sur la structure des mélanges solides cyclohexane/toluène, systèmes très proches des mélanges solides cyclohexane/benzène étudiés dans ce travail. A titre d'exemple, la Figure II.2-1 montre, pour les systèmes cyclohexane/toluène et cyclohexane/benzène, les spectres infrarouge des solides amorphes et cristallins : les bandes d'absorption sont extrêmement sensibles à l'état cristallin ou amorphe des solides. En conséquence, la spectroscopie infrarouge suffit pour garantir l'état physique de l'échantillon. Dans le but d'obtenir des échantillons amorphes, la température de dépôt a été choisie à 11 K et le dépôt est effectué relativement lentement, afin d'éviter la formation de micro-cristallites.

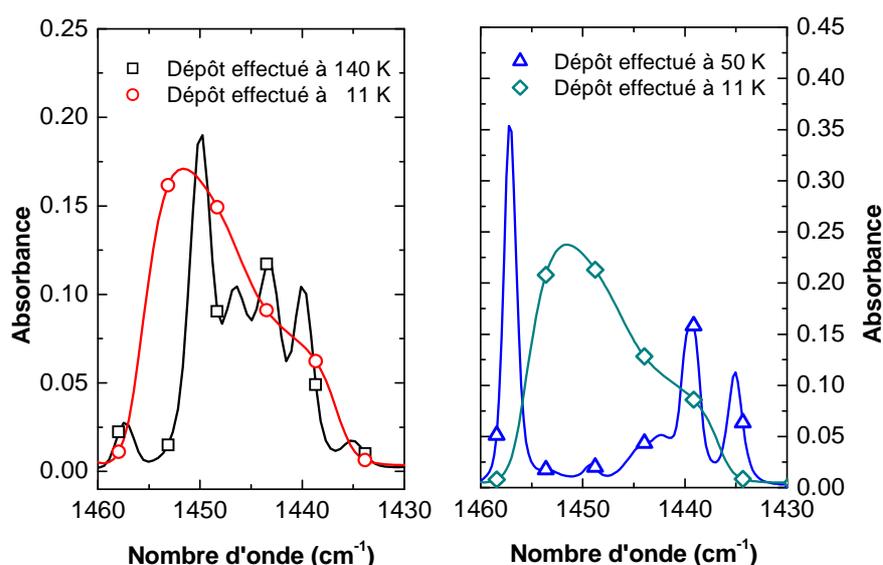


Figure II.2-1 : A gauche, verre organique cyclohexane/toluène, 5 % molaire en toluène, déposé sur le substrat à 140 K et à 11 K. A droite, verre organique cyclohexane/benzène, 15 % molaire en benzène, déposé sur le substrat à 50 K et à 11 K. Bande de vibration à  $1451\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de déformation angulaire symétrique dans le plan des  $-\text{CH}_2$  du cyclohexane.

### 2.1.2.2. Composition des échantillons

Comme nous l'avons vu dans la section II.1.1.2.5, la concentration nominale est donnée par les pressions partielles des composants du mélange. La concentration réelle dans le verre

organique ne peut quant à elle être déterminée de manière absolue. Cependant, les écoulements gazeux dépendent, en général, du rapport des masses molaires des molécules. Or ici, le rapport des masses molaires soluté/solvant est très peu différent de 1 (il est environ égal à 1,1), il peut donc être supposé que les deux concentrations, nominale et réelle, sont proches voire égales.

La Figure II.2-2 montre l'évolution de l'absorbance, normalisée par l'épaisseur, de la bande à  $1478\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la déformation du cycle benzénique, en fonction de la concentration en benzène calculée dans le verre organique. Même à faible concentration, le rapport  $A/l$  ne s'écarte pas de la droite de pente 0,3 correspondant au rapport  $A/l$  de cette même bande dans le benzène pur. Sur cette figure, deux effets pourraient induire une non-linéarité :

1. La concentration  $C$  obtenue n'est pas proportionnelle à la concentration  $C_m$  du mélange gazeux.
2. Le rapport  $A/l$  n'est pas proportionnel à  $C$  (c'est-à-dire  $\epsilon$  dépend de  $C$ ).

La linéarité obtenue sur la figure ne peut pas, formellement, garantir l'égalité  $C = C_m$ . En effet, il pourrait y avoir une compensation fortuite entre une variation éventuelle de  $\epsilon$  et une différence entre  $C$  et  $C_m$ . Cela reste fort improbable et nous considérerons que la concentration nominale calculée est la concentration vraie, quelle que soit la concentration en benzène dans le verre organique.

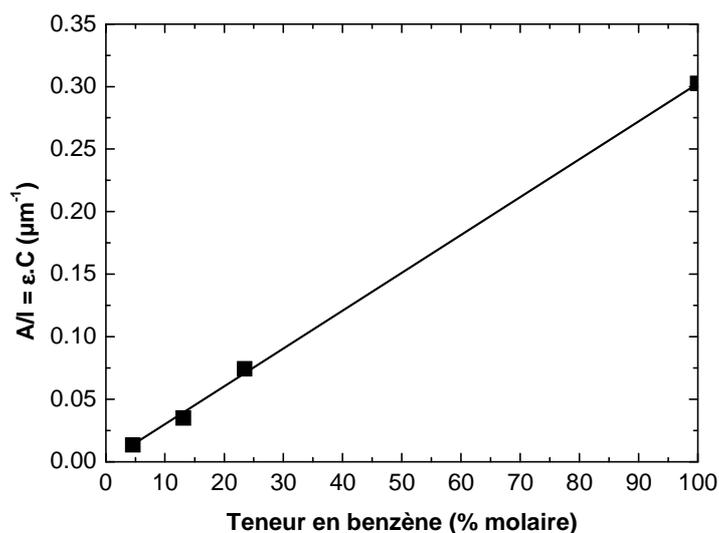


Figure II.2-2 : Absorbance normalisée par l'épaisseur en  $\mu\text{m}$ , de la bande située à  $1478\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la déformation du cycle aromatique, en fonction de la teneur en benzène.

### 2.1.2.3. Epaisseur des échantillons

En incidence normale, un échantillon plan se comporte comme un système interférentiel de Fabry-Pérot. Les fractions du faisceau infrarouge réfléchies par l'interface verre organique/vide et verre organique/substrat subissent une différence de marche et interfèrent. La différence de marche entre deux fractions de faisceau, issus du verre organique, est égale à  $2 \cdot n \cdot l$ , avec  $n$  l'indice de réfraction du verre organique et  $l$  son épaisseur. La valeur de l'interfrange  $i$  est donnée par la relation (II.2-1).

$$i = \frac{1}{2 \cdot n \cdot l} \quad (\text{II.2-1})$$

La Figure II.2-3 montre les interférences visibles sur les spectres infrarouge des verres organiques de benzène pur obtenus en incidence normale. L'observation de ces interférences garantit le bon parallélisme des interfaces substrat/verre organique et vide/verre organique. Cependant, la planéité du verre organique n'est garantie que sur la surface explorée par le faisceau infrarouge, qui possède une section de  $0,5 \text{ cm}^2$  au niveau de l'échantillon. Il arrive par ailleurs que ces interférences ne puissent pas être observées, par exemple lorsque le substrat a été déformé lors du serrage dans le porte-échantillon ou lorsqu'il a été soumis à une fluence trop importante. Comme l'indiquent la relation (II.2-1) et la Figure II.2-3, la valeur de l'interfrange est d'autant plus petite que la lame est épaisse. L'interfrange dû au substrat de CsI, d'une épaisseur de 2 mm, n'est pas visible avec la résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$  choisie pour cette étude.

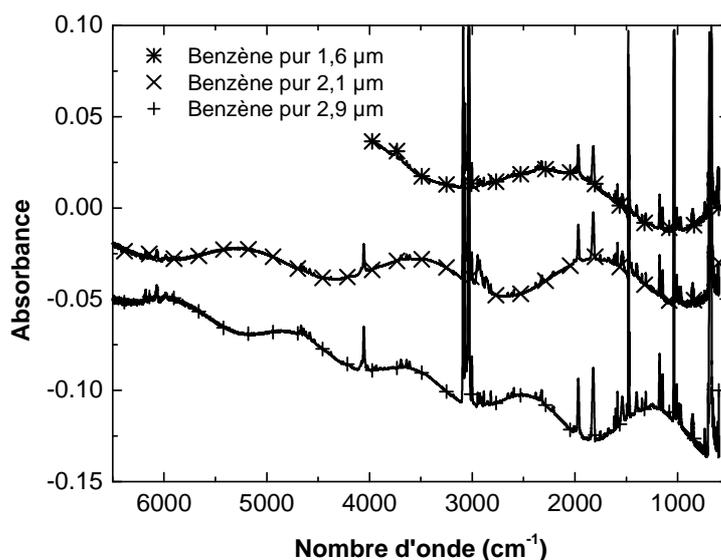


Figure II.2-3 : Spectres illustrant les interférences obtenues avec des verres organiques de benzène pur de différentes épaisseurs.

## 2.2. Polymères

### 2.2.1. Présentation des polymères

Une fois le choix du système éthylène/styrène effectué, la nature des copolymères était à définir. L'étude de copolymères aléatoires allait de soi puisque, comme nous l'avons indiqué précédemment, nous souhaitions comparer les transferts lorsque :

1. seuls les transferts intermoléculaires opèrent (solides organiques),
2. les transferts intra-chaîne et inter-chaînes sont possibles (copolymères).

Les verres organiques étant par définition aléatoires, la comparaison impose d'étudier des copolymères aléatoires. A notre connaissance, ces copolymères ne sont pas disponibles sur le marché. Dow Chemical a produit des copolymères pseudo-aléatoires (pseudo dans le sens où la synthèse interdit deux groupements styrène consécutifs ; néanmoins, à faible concentration en styrène, ils sont proches des aléatoires). Ces matériaux auraient donc présenté un intérêt certain pour notre étude, malheureusement Dow Chemical ne commercialise plus ce produit. Nous avons effectué de nombreuses démarches auprès de chercheurs de Dow Chemical et d'autres laboratoires les ayant utilisés pour obtenir des échantillons, mais elles n'ont pas abouti. Nous avons donc décidé d'en assurer la synthèse.

Comparer un polymère aléatoire à un copolymère blocs ou à un copolymère greffé présente un certain intérêt car le poids respectif des transferts intra-chaîne et inter-chaînes est supposé différent. A notre connaissance, les polymères greffés ne sont pas commercialisés, et il n'était pas envisageable, dans le cadre de cette thèse, d'en faire la synthèse. Nous nous sommes donc orientés vers des copolymères diblocs disponibles sur le marché.

Comparer des copolymères aléatoires à des mélanges physiques (section I.3.3) est aussi un moyen d'analyser la situation où seuls les transferts inter-chaînes opèrent (mélanges physiques) et où les transferts intra-chaîne et inter-chaînes sont possibles (copolymères aléatoires). Cette comparaison est donc une alternative à la comparaison des copolymères aléatoires et des solides organiques. Le polyéthylène et le polystyrène étant immiscibles, l'obtention d'un mélange physique homogène est vouée à l'échec. Nous avons donc écarté cette approche.

## 2.2.2. Obtention des polymères

### 2.2.2.1. Polymères commerciaux : copolymères diblocs éthylène/styrène

Les copolymères diblocs éthylène/styrène (différentes concentrations en styrène) ont été fournis par Polymer Source. La formule chimique de ce copolymère est représentée sur la Figure II.2-4.

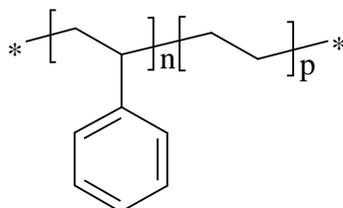


Figure II.2-4 : Copolymère diblocs éthylène/styrène PE-PS.

Trois compositions des copolymères diblocs éthylène/styrène PE-PS ont été étudiées. Les caractéristiques données par le fabricant sont les suivantes :

- PE-PS 3,1 % styrène :  $M_{n, \text{styrène}} = 5\,800 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{n, \text{éthylène}} = 48\,600 \text{ g.mol}^{-1}$  et indice de polydispersité  $I = 1,05$ .
- PE-PS 11,2 % styrène :  $M_{n, \text{styrène}} = 6\,800 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{n, \text{éthylène}} = 14\,500 \text{ g.mol}^{-1}$  et indice de polydispersité  $I = 1,06$ .
- PE-PS 17,8 % styrène :  $M_{n, \text{styrène}} = 54\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_{n, \text{éthylène}} = 67\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  et indice de polydispersité  $I = 1,07$ .

Les pourcentages en styrène donnés sont des pourcentages molaires. Ces copolymères, commerciaux, ont été obtenus par hydrogénation de copolymères styrène/butadiène. Nous avons déterminé, par RMN du  $^1\text{H}$  et par infrarouge, la composition molaire de ces copolymères (section II.2.2.3.1, section II.2.2.3.2 et annexe A). Nos valeurs sont en assez bon accord avec les données du fabricant pour les deux polymères les plus concentrés. Cependant, pour l'échantillon le moins concentré, nous avons déterminé une valeur significativement plus faible.

### 2.2.2.2. Synthèse des copolymères aléatoires éthylène/styrène

La structure des copolymères aléatoires éthylène/styrène est représentée Figure II.2-5.

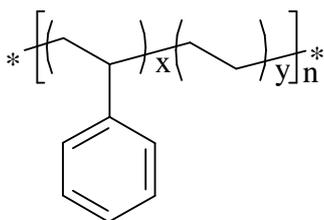


Figure II.2-5 : Copolymère aléatoire éthylène/styrène PES.

Pour effectuer cette synthèse, nous sommes entrés en contact avec P. Lutz de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, qui dispose du matériel ainsi que des compétences nécessaires à la réalisation de telles copolymérisations. Les synthèses ont été réalisées avec l'aide de E. Bessy et H. Harris, sous la direction de P. Lutz.

Les copolymères aléatoires éthylène/styrène sont obtenus par polymérisation par complexes de métaux de transition, également désignée sous le terme de polymérisation par catalyse de coordination. Les réactions catalytiques impliquées mettent en oeuvre un complexe de coordination susceptible d'activer les réactifs par coordination. Un complexe de coordination est une entité composée d'un ou de plusieurs atomes métalliques liés à un ou plusieurs groupements appelés ligands. Le catalyseur permet la formation des centres actifs de stéréospécificité.

Le mécanisme de polymérisation par coordination des oléfines généralement admis est celui proposé par P. Cossee et E.J. Arlman [Cos60], [Arl64], schématisé Figure II.2-6.

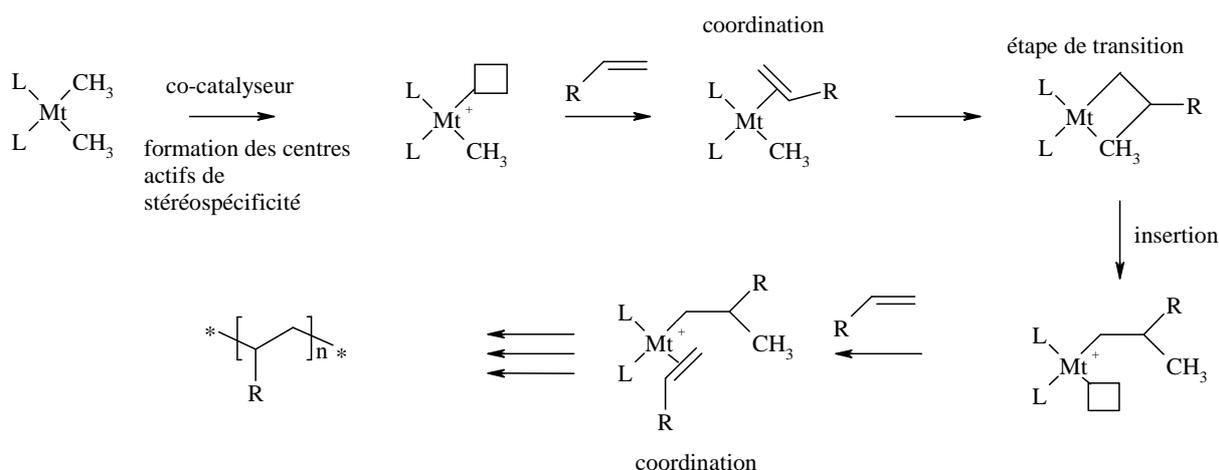


Figure II.2-6 : Mécanisme de polymérisation par coordination des oléfines proposé par P. Cossee et E.J. Arlman [Cos60], [Arl64].

Le catalyseur choisi est le CGC (Constrained Geometric Catalyst ou dimethylsilyl (t-butylamido) (tetramethylcyclopentadienyl) titanium dichloride). Le co-catalyseur utilisé est le MAO (methylaluminoxane) : il est considéré comme une « boîte noire » car la valeur de n (Figure II.2-7) est inconnue. La Figure II.2-7 représente les molécules de CGC, à gauche et de MAO, à droite.



Figure II.2-7 : Formules développées du CGC, à gauche, et du MAO, à droite.

Le CGC est l'un des rares catalyseurs à pouvoir conduire à l'obtention de copolymères aléatoires éthylène/styrène purs, sans formation d'homopolymères au cours de la réaction. Le protocole choisi pour effectuer la réaction est celui proposé par D.-H. Lee [Lee98].

Dans un réacteur de 250 mL en surpression d'éthylène (0,95 bar en surpression), sont introduits dans l'ordre :

1. 75 mL de toluène.
2. La quantité nécessaire de styrène, en relation avec le taux molaire recherché dans le copolymère aléatoire.
3. Le MAO (environ 0,235 g dans 2 mL de toluène).

L'agitateur est réglé à 100 trs/min avant introduction du CGC (environ 3 mg dans 2 mL de toluène) puis le réacteur est fermé. Ce dernier est maintenu en surpression d'éthylène tout au long de la réaction.

La réaction dure environ 5 heures. Elle est arrêtée par ajout de 3 mL de méthanol acidifié (méthanol:HCl 80:20 %v/v) dans le réacteur. Le polymère obtenu est ensuite lavé avec du toluène, pour retirer le styrène n'ayant pas réagi et le polystyrène éventuellement synthétisé même si, en théorie, il n'y a pas de formation d'homopolymère. L'addition de méthanol qui suit cette étape de lavage permet de précipiter le copolymère. Celui-ci est ensuite séché au moins 24 heures à l'étuve sous vide, à température ambiante.

Le toluène et le styrène ont été distillés sous argon avant utilisation afin d'obtenir des

composés sans impuretés et dépourvu d'oxygène car ce dernier est un poison pour le catalyseur. De même, la bouteille d'éthylène utilisée est une bouteille de gaz ultrapur. La pollution du milieu est limitée grâce à ces précautions. Par ailleurs, le MAO est introduit en large excès dans le réacteur par rapport au CGC (500 moles de MAO pour une mole de CGC) car il réagit d'une part avec les impuretés du milieu (traces d'oxygène, traces d'eau...) et d'autre part avec le catalyseur qu'il active par abstraction d'un atome de chlore.

Dans l'article de D.-H. Lee [Lee98], seuls le solvant, le catalyseur et le co-catalyseur sont indiqués : les volumes de solvant et de chacun des réactifs ne sont pas clairement définis. Afin d'obtenir suffisamment de produit, la quantité de catalyseur et de co-catalyseur a été introduite en large excès. La quantité de styrène à introduire a par ailleurs été calculée en supposant que 100 % du styrène réagit et est donc intégré au copolymère aléatoire. Par manque de temps, l'optimisation de ces paramètres n'a malheureusement pas pu être réalisée : la concentration réelle en styrène dans les copolymères était différente de la concentration souhaitée. Cependant, grâce à cette méthode, huit copolymères aléatoires de teneurs en styrène différentes ont été obtenus. La masse d'échantillon synthétisée lors d'une copolymérisation est de l'ordre de 6 g. Par ailleurs, sur les spectres infrarouge des matériaux mis en forme, un massif caractéristique de -OH liés est présent. Il est probable que ces impuretés viennent de l'arrêt de la réaction par ajout de 3 mL de méthanol acidifié. Nous n'avons pas quantifié cette pollution et nous négligerons une éventuelle contribution de ces groupements au phénomène de radiolyse.

Un des copolymères aléatoires a été étudié en RMN du  $^{13}\text{C}$  afin de déterminer la structure des échantillons obtenus : les séquences SES et ESE (styrène-éthylène-styrène et éthylène-styrène-éthylène) sont clairement visibles sur le spectre obtenu. Les échantillons synthétisés sont donc bien des copolymères aléatoires éthylène/styrène.

### 2.2.2.3. Mise en forme des polymères

Les copolymères aléatoires ont été mis en forme sous forme de film auto-supporté : ils ont été fondus à 140°C sous une pression d'environ 4 tonnes pendant 10 s. L'épaisseur des films obtenus par cette méthode est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

Il a été plus difficile de mettre en forme les copolymères diblocs. En effet, il n'a pas été possible de les mettre en forme avec la presse chauffante car ces échantillons ne fondent pas : ils sont dégradés à haute température. Il a donc été choisi de les déposer sur CsI. Dans ce cas,

une solution de copolymère dissous dans du tétrachloroéthylène  $C_2Cl_4$  à  $120^\circ C$  est déposée sur le substrat et le film est formé par évaporation du solvant. Le film supporté est ensuite séché au moins 24 heures à l'étuve sous vide, à température ambiante.

### 2.2.3. Caractérisation des polymères

Les tableaux récapitulatifs des caractéristiques des polymères sont donnés en annexe A.

#### 2.2.3.1. Composition

Trois techniques ont été utilisées pour déterminer la teneur molaire en composantes aromatique et aliphatique dans les différents copolymères. La première méthode a précédemment été décrite et est la RMN liquide du  $^1H$ . Les deux autres techniques utilisent la spectroscopie infrarouge, qui permet la détermination de la teneur molaire en composantes aromatique et aliphatique de façon indépendante.

Pour obtenir la composition en unités monomères des polymères, nous avons tout d'abord utilisé la RMN liquide du  $^1H$  et les spectres ont été réalisés à l'aide d'appareils Bruker DPX 250 et Bruker AC 400. Cette étude a préalablement nécessité la détermination des conditions de solubilité, c'est-à-dire la détermination du solvant et de la température de solubilisation. Après étude, les polymères ont été dissous dans du para-xylène deutéré ( $C_8D_{10}$ ) à une température de  $60^\circ C$  pour les copolymères diblocs et de  $70^\circ C$  pour les copolymères aléatoires. Tout comme en spectroscopie infrarouge, la structure du composé chimique est déterminée en étudiant les bandes du spectre RMN.

Les analyses quantitatives par RMN du  $^1H$  sont faites à partir des aires des signaux du spectre, données par les courbes d'intégration. L'étape préalable à cette quantification est l'attribution des signaux aux groupements de protons correspondants. L'inconvénient de la RMN est qu'elle ne permet d'obtenir que des valeurs relatives et non des valeurs absolues du nombre de moles des différents groupements : dans le cas d'un mélange de deux composés A et B, ces valeurs relatives sont données par la relation (II.2-2).

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{S_A/a}{S_B/b} \quad (\text{II.2-2})$$

Dans cette relation,  $n_I$  est le nombre de moles du composé I dans le mélange,  $S_I$  est l'aire du

pic I et  $i$  est le nombre de protons correspondant au pic I.

A titre d'exemple, la Figure II.2-8 représente le spectre RMN liquide du  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 7,0 % molaire en styrène dans du  $p$ -xylène deutéré à 70°C. L'attribution des pics est effectuée sur cette figure. La composition relative de chacun des constituants des différents copolymères, obtenue par RMN liquide du  $^1\text{H}$ , est donnée en annexe A.

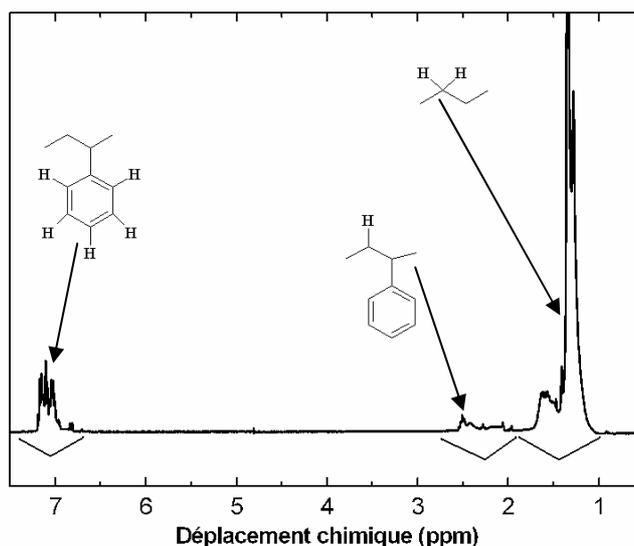


Figure II.2-8 : Spectre RMN liquide du  $^1\text{H}$  du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 7,0 % molaire en styrène dans du  $p$ -xylène deutéré à 70°C. Attribution des pics du spectre : seuls les protons correspondant au pic étudié sont marqués sur la molécule jointe.

De plus, par infrarouge, l'épaisseur des échantillons est déterminée à partir d'une droite étalon reliant l'absorbance des raies caractéristiques au rapport masse/surface, correspondant à l'épaisseur du film en  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les pentes  $\alpha$  de ces droites permettent également d'accéder aux fractions massiques,  $y$ , des unités répétitives des copolymères étudiés, à partir de la relation (II.2-3). Les pourcentages des unités répétitives des copolymères obtenus par RMN peuvent, grâce à cette relation, être confrontés à ceux obtenus par spectroscopie infrarouge.

$$y = \frac{\alpha_{\text{bande, copolymère}}}{\alpha_{\text{bande, polymère pur}}} \quad (\text{II.2-3})$$

Le polymère pur est soit le polyéthylène, si la bande considérée est caractéristique des groupements aliphatiques, soit le polystyrène atactique si elle est caractéristique de la composante aromatique. Les calculs permettant d'accéder à cette relation sont reportés en

annexe B.

Dans le cas de la détermination de la teneur en éthylène dans le matériau, les pourcentages molaires de la composante aliphatique dans les polymères n'ont en réalité pas pu être déterminés par infrarouge. En effet, la présence de cycles aromatiques rend plus amorphe cette composante dans les copolymères alors qu'elle est cristalline dans le polyéthylène. Les bandes choisies pour l'étalonnage en épaisseur de ces groupements étant principalement des bandes représentatives de  $-CH_2$  amorphes, elles sont moins intenses dans le spectre du polyéthylène, polymère semi-cristallin, que dans celui des copolymères, plus amorphes en raison de la présence des cycles aromatiques.

Le choix des bandes infrarouge relatives à la composante aromatique a par contre été plus aisé. En effet, les bandes choisies, à  $1600$  et à  $1493\text{ cm}^{-1}$ , sont isolées dans le spectre des copolymères. Par ailleurs, le polystyrène atactique et la composante aromatique des copolymères sont amorphes et devraient donc être comparables. Il est cependant à noter que le polystyrène atactique contient des séquences isotactique et syndiotactique : ces séquences peuvent modifier les bandes relatives aux groupements aromatiques et peuvent donc éventuellement modifier les pentes des droites d'étalonnage entre les deux matériaux. A titre d'exemple, la Figure II.2-9 montre la bande à  $1493\text{ cm}^{-1}$  dans le polystyrène atactique, un copolymère diblocs et un copolymère aléatoire : la forme et la position de cette bande varient très peu, quel que soit l'échantillon étudié. Il peut donc en être déduit ici que la teneur molaire en aromatique peut être déterminée par cette technique. La composition relative de chacun des constituants des différents copolymères, obtenue par infrarouge, est donnée en annexe A.

Les teneurs molaires en aromatique déterminées par infrarouge et par RMN du  $^1\text{H}$  sont en assez bon accord, sauf dans le cas du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 19,0 % molaire en styrène. Il est probable que dans le cas de ce copolymère, les séquences syndiotactique et isotactique présentes dans le polystyrène atactique et absentes dans le copolymère influencent légèrement plus les pentes des droites d'étalonnage calculées par infrarouge.

Les valeurs de teneur molaire en aromatique données dans la suite de ce travail sont celles obtenues par RMN du  $^1\text{H}$  : elles nous ont semblé plus fiables car elles sont indépendantes de la tacticité et de la cristallinité des séquences aromatique et aliphatique.

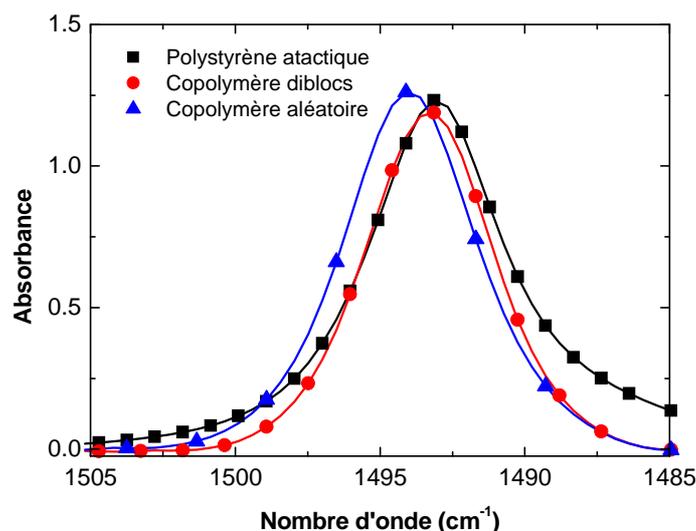


Figure II.2-9 : Bande caractéristique du cycle aromatique, à  $1493\text{ cm}^{-1}$ . Comparaison entre la position et la forme de cette bande dans le polystyrène atactique, un copolymère diblocs et un copolymère aléatoire.

### 2.2.3.2. Epaisseur des échantillons

Pour déterminer l'épaisseur de nos échantillons, nous nous sommes basés sur des spectres infrarouge mesurés avant irradiation. Les échantillons pouvant être légèrement hétérogènes en épaisseur, cette méthode présente l'avantage de donner l'épaisseur à l'endroit même où la mesure infrarouge est faite. Elle suppose cependant un étalonnage préalable. Pour cela, une dizaine d'échantillons de masse et de surface connues ont été réalisés pour chaque polymère. Les spectres infrarouge, représentés par la suite dans la section IV.1, sont ensuite enregistrés. La Figure II.2-10 montre les droites d'étalonnage en épaisseur du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 2,2 % molaire de styrène en fonction de l'absorbance des bandes infrarouge caractéristiques du matériau. Ces droites d'étalonnage peuvent également être réalisées sur la base des aires des bandes infrarouge. Les valeurs des pentes des différentes droites d'étalonnage sont également données en annexe A.

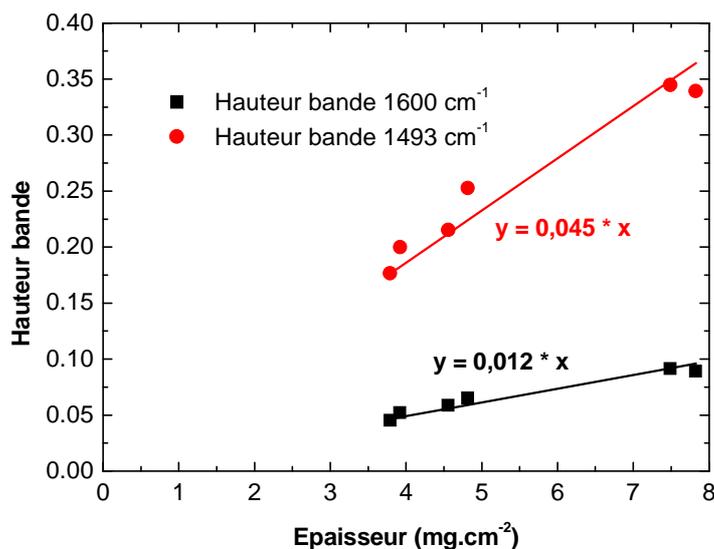


Figure II.2-10 : Droites d'étalonnage représentant l'évolution de l'absorbance des différentes bandes d'absorption en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Exemple du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 2,2 % molaire en styrène.

### 2.2.3.3. Taux de cristallinité

A titre d'exemple, la Figure II.2-11, à droite, représente le thermogramme du copolymère aléatoire éthylène/styrène 2,2 % molaire en styrène. De façon plus générale, le thermogramme DSC type d'un polymère semi-cristallin est donné sur la Figure II.2-11, à gauche. Le « coude » endothermique est représentatif de la transition vitreuse du polymère, transition du second ordre. Le pic exothermique correspond de la cristallisation du polymère, tandis que le pic endothermique est représentatif de la fusion du polymère. Dans le cas de nos échantillons, nous n'avons jamais observé de cristallisation lors de la montée en température. De même, nous n'avons pas détecté la transition vitreuse. Cependant, nos mesures ont été réalisées à des températures supérieures à la température ambiante. Dans le polyéthylène, la  $T_g$  est environ de 150 K (cas du polyéthylène haute densité) donc bien en deçà du domaine exploré, mais elle augmente certainement avec la teneur en groupements aromatiques dans le matériau. Il est donc possible que pour les échantillons les plus concentrés en styrène, la température de transition vitreuse soit supérieure à la température ambiante. Cette transition aurait alors été visible sur nos thermogrammes, et rien de tel n'a été observé. Il est donc fort probable que pour tous nos échantillons,  $T_g$  soit inférieure à 298 K. Cependant, nous ne pouvons exclure que la précision de nos mesures ne nous ait pas permis de détecter la transition vitreuse, délicate à déterminer par DSC. Des mesures de relaxation mécanique, plus

sensibles, devraient être menées pour caractériser complètement nos échantillons. Cela n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse.

L'aire du pic de cristallisation ou de fusion, divisée par la vitesse de montée en température, permet de déterminer l'enthalpie de ces deux transitions. Le taux de cristallinité  $x$  des échantillons est ensuite calculé à partir de la relation (II.2-4), où  $\Delta H$  représente l'enthalpie de fusion.

$$x = \frac{\Delta H_{\text{polymère}}}{\Delta H_{\text{polymère totalement cristallin}}} \quad (\text{II.2-4})$$

Par ailleurs, la fusion des cristallites dans les polymères débute parfois plus de 50°C en dessous de la température correspondant au maximum du pic. Il est donc très difficile, voire relativement arbitraire, de déterminer le début de ce pic et donc l'aire réelle du pic. Néanmoins, cette procédure simple est suffisante pour déterminer la cristallinité relative des échantillons analysés à condition de fixer les limites d'intégration ainsi que la valeur de  $\Delta H_{\text{polymère totalement cristallin}}$ . Dans le cas des copolymères étudiés, ce dernier paramètre est pris égal à l'enthalpie du polyéthylène totalement cristallin, 288 J.g<sup>-1</sup> [Lor06].

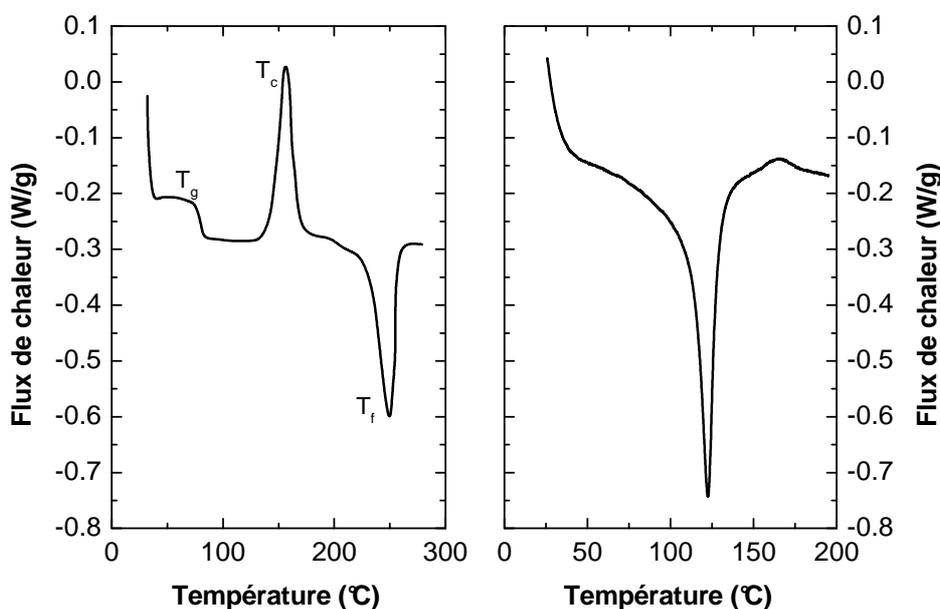


Figure II.2-11 : A gauche, thermogramme DSC type d'un polymère semi-cristallin et à droite, thermogramme DSC réel du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 2,2 % molaire en styrène.

La cristallinité des échantillons, obtenue par DSC, est représentée Figure II.2-12 en fonction de la teneur en styrène. Il est à noter que la cristallinité des copolymères aléatoires

déterminée lors de cette étude est cohérente avec celle obtenue lors de l'étude de D.-H. Lee [Lee98] sur le même type de matériau. A teneur de styrène égale, les copolymères diblocs sont plus cristallins. Ce résultat était attendu puisque, à teneur égale en styrène, les longueurs de segments éthylène sont plus importantes dans un copolymère diblocs que dans un copolymère aléatoire.

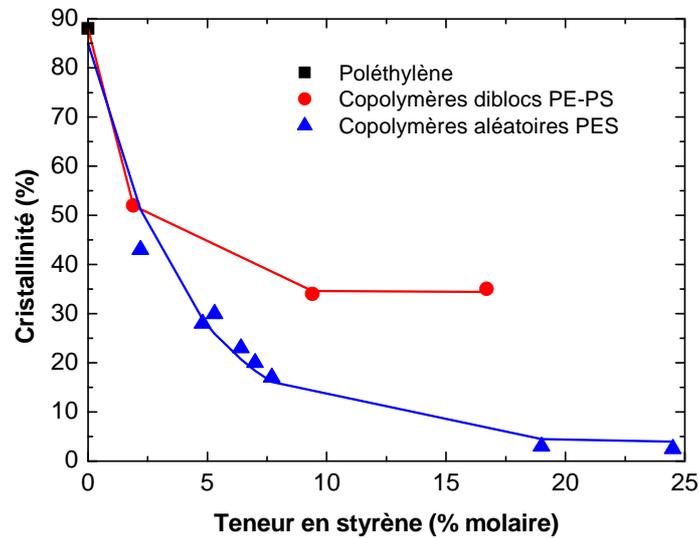


Figure II.2-12 : Evolution de la cristallinité des copolymères diblocs et aléatoires éthylène/styrène en fonction de la teneur en styrène dans le matériau.

## Bibliographie

- [Arl64] E.J. Arlman, *Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides*, Journal of Catalysis 3 (1964), 89
- [Cos60] P. Cossee, *On the reaction mechanism of the ethylene polymerization with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts*, Tetrahedron Letters 1 (1960), 12
- [Gat97] C. Gaté, *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*, thèse de l'Université de Caen (1997)
- [Höh96] G. Höhne, W. Hemminger et H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for practitioners*, Springer, Berlin (1996)
- [Lau06] L. Launey, *Elaboration de cibles cryogéniques et caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*, rapport de stage de Master I, CIRIL (2006)
- [Lee98] D.-H. Lee, K.-B. Yoon, H.-J. Kim, S.-S. Woo et S.K. Noh, *Copolymerization of styrene and ethylene with mononuclear and dinuclear half-titanocenes*, Journal of Applied Polymer Science 67 (1998), 2187
- [Lor06] A.T. Lorenzo, M.L. Arnal, A.J. Müller, A. Boschetti de Fierro et V. Abetz, *Confinement effects on the crystallization and SSA thermal fractionation of the PE block within PE-b-PS diblock copolymers*, European Polymer Journal 42 (2006), 516
- [Mal76] A.P. Mal'tseva, S.S. Leshchenko, L.I. Iskakov et V.L. Karpov, *Features of radiochemical processes in ethylene-styrene copolymers*, Polymer Science USSR 18 (1976), 1270
- [Rou00] F. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, Paris (2000), 259



## Chapitre III

Etude des verres organiques  
cyclohexane/benzène à 11 K

## Table des matières

Introduction.....	123
1. Spectres des verres organiques vierges.....	124
1.1. Cyclohexane.....	124
1.2. Benzène.....	126
1.3. Mélanges cyclohexane/benzène.....	127
2. Analyse des spectres des verres organiques irradiés.....	130
2.1. Destruction du benzène.....	131
2.2. Cyclohexane.....	132
2.2.1. Destruction du cyclohexane.....	132
2.2.2. Création de cyclohexène.....	133
2.3. Coefficients d'extinction molaire à 11 K.....	134
3. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants.....	136
3.1. Destruction du benzène.....	136
3.2. Cyclohexane.....	141
3.2.1. Destruction du cyclohexane.....	141
3.2.2. Création de cyclohexène.....	142
3.3. Effet du pouvoir d'arrêt.....	144
4. Conclusion.....	147
4.1. Radiosensibilisation du benzène.....	147
4.2. Radioprotection du cyclohexane.....	147
Bibliographie.....	148

## Introduction

Dans ce chapitre, nous analyserons les effets des rayonnements ionisants à 11 K sur des verres organiques cyclohexane/benzène, de teneurs molaires en benzène variant de 0 à 100 %. L'objectif principal est d'étudier l'influence de la molécule de benzène sur le comportement de la molécule de cyclohexane, et inversement. Il s'agit donc d'analyser l'apport des transferts intermoléculaires dans leur comportement respectif sous rayonnements ionisants.

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est la spectroscopie infrarouge. Le suivi de l'évolution des molécules, c'est-à-dire la destruction de liaisons existantes et la création de nouvelles liaisons, nécessite l'attribution des bandes apparaissant sur les spectres infrarouge, à des modes de vibration des liaisons ou groupements correspondants. La première partie de cette étude sera donc consacrée à la présentation et à la caractérisation des bandes d'absorption du cyclohexane, du benzène et des mélanges cyclohexane/benzène non irradiés.

Dans la deuxième partie seront présentés les spectres des verres irradiés, l'accent étant mis sur les bandes étudiées au cours de ce travail. Nous y présenterons d'une part la destruction des bandes présentes dans le spectre de la molécule vierge et d'autre part l'apparition de nouvelles bandes, correspondant à la création de nouveaux défauts sous irradiation. Pour quantifier la formation sous irradiation de cyclohexène, nous avons réalisé des étalons de verres ternaires cyclohexane/benzène/cyclohexène.

La troisième et dernière partie sera consacrée à la quantification des évolutions qui auront été précédemment présentées. La majorité des résultats sont issus d'irradiations effectuées sur la ligne IRRSUD du GANIL, avec des ions  $^{13}\text{C}$  de  $0,96 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  conduisant à un pouvoir d'arrêt moyen assez élevé, d'une valeur de  $7,5 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Or, comme nous l'avons précédemment indiqué dans le chapitre I, certaines modifications sont dépendantes du TEL. Un nombre réduit de verres organiques, ayant des teneurs molaires de benzène judicieusement choisies, ont donc été irradiés sur la ligne SME du GANIL avec des ions  $^{13}\text{C}$  de  $5,4 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ , conduisant à un pouvoir d'arrêt moyen de  $2,8 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Ces irradiations ont été effectuées dans le but de vérifier que les résultats obtenus à fort TEL ne sont pas remis en question à faible pouvoir d'arrêt.

## 1. Spectres des verres organiques vierges

Les verres organiques ont été étudiés exclusivement à 11 K et nous avons choisi des conditions de dépôt conduisant à des solides amorphes. Pour étudier l'effet de la température d'irradiation sur les modifications sous d'irradiation, il ne nous a pas semblé opportun de comparer des solides vitreux et cristallins. Les températures d'irradiation possibles sont donc limitées par la température de cristallisation, environ 50 K. Nous avons jugé que cette dernière était trop proche de 11 K pour justifier une étude à cette température.

L'épaisseur des échantillons a toujours été choisie pour que toutes les bandes d'absorption puissent être analysées quantitativement. Ce choix présente l'avantage d'avoir une vision complète du spectre mais l'inconvénient associé de devoir travailler avec des bandes de très faible intensité. C'est le cas d'une part des défauts créés et d'autre part des bandes de benzène dans les verres organiques cyclohexane/benzène peu concentrés en benzène.

### 1.1. Cyclohexane

La Figure III.1-1 représente le spectre infrarouge d'un verre organique de cyclohexane pur acquis à 11 K avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . L'attribution des principales bandes infrarouge du cyclohexane vierge est donnée dans le Tableau III.1-1. Il est à noter que les bandes d'absorption du cyclohexane en infrarouge moyen sont principalement liées aux vibrations des méthylènes  $-\text{CH}_2$ .

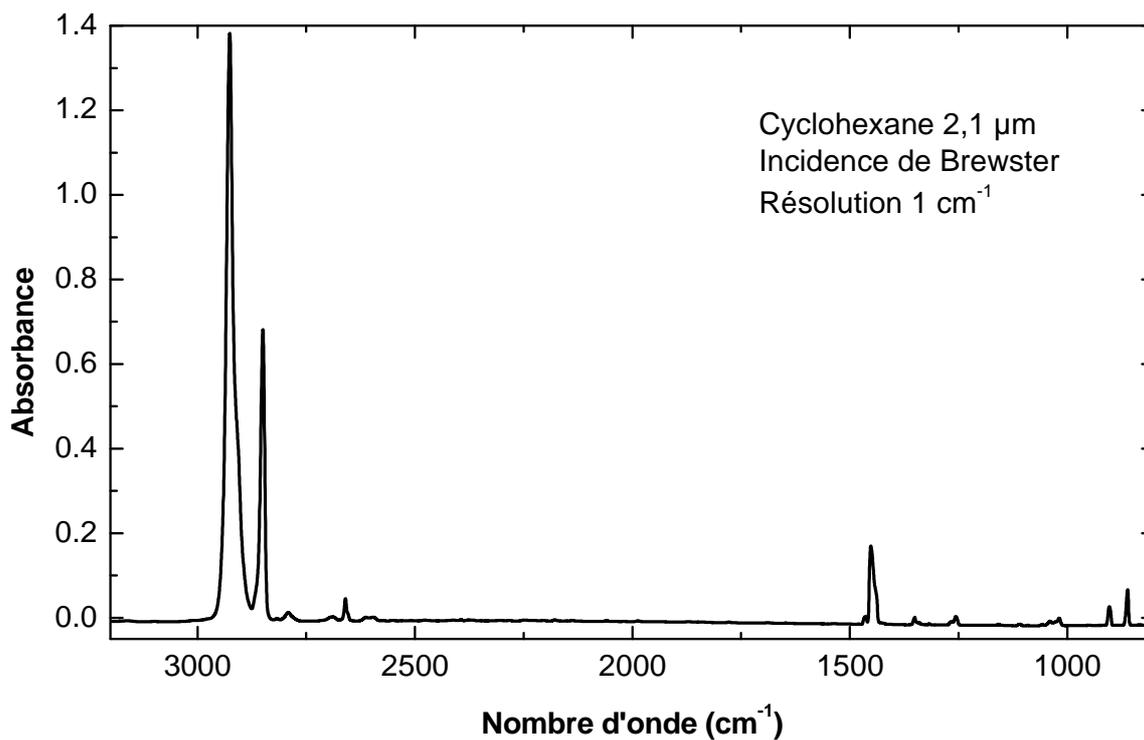


Figure III.1-1 : Spectre infrarouge du cyclohexane acquis à 11 K avec une résolution de 1 cm<sup>-1</sup>.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2937	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2923	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2914	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2852	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1451	$\delta(\text{CH}_2)$
1443	$\delta(\text{CH}_2)$
1346	$\omega(\text{CH}_2)$
1270	T(CH <sub>2</sub> )
1258	T(CH <sub>2</sub> )
1157	R(CH <sub>2</sub> )
1031	$\nu(\text{CC})$
904	R(CH <sub>2</sub> )
862	$\nu(\text{CC})$
802	$\nu(\text{CC})$
$\nu$ : élongation (stretching)	
$\delta$ : cisaillement (bending)	R : rotation (rocking)
$\omega$ : balancement (wagging)	T : torsion (twisting)

Tableau III.1-1 : Attribution des bandes infrarouge du cyclohexane liquide [Tak64].

La position des bandes infrarouge peut varier de quelques  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de l'état physique du matériau (liquide ou solide). A titre d'exemple, la bande attribuée aux vibrations d'élongation antisymétrique des méthylènes  $\nu_a(\text{CH}_2)$  du cyclohexane est positionnée à  $2923 \text{ cm}^{-1}$  en phase liquide et à  $2926 \text{ cm}^{-1}$  en phase solide amorphe à 11 K. Les bandes d'absorption dans un solide sont en général plus fines que dans le liquide et leur hauteur peut également être modifiée.

## 1.2. Benzène

La Figure III.1-2 représente le spectre infrarouge d'un verre organique de benzène pur, acquis à 11 K avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . L'attribution des principales bandes infrarouge du benzène vierge est donnée dans le Tableau III.1-2. Il est à noter que les bandes d'absorption du benzène sont liées non seulement aux vibrations des liaisons C-H, mais également à celles impliquant le cycle dans sa globalité.

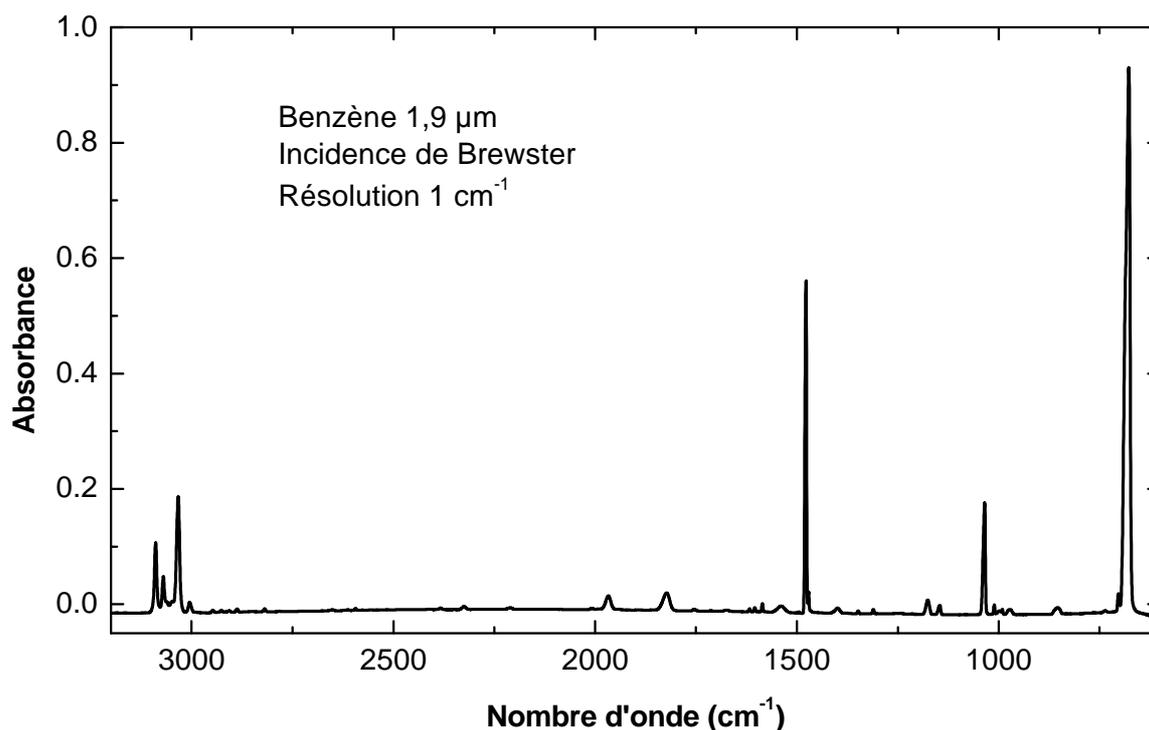


Figure III.1-2 : Spectre infrarouge du benzène acquis à 11 K avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	
3071,5	$\nu_2$	
3057,2	$\nu_7, \nu_{13}$	
3036,3	$\nu_{20}$	
1586,2	$\nu_8$	
1479,1	$\nu_{19}$	
1347,5	$\nu_3$	
1309,9	$\nu_{14}$	
1176,8	$\nu_9$	
1148,5	$\nu_{15}$	
1036,0	$\nu_{18}$	
1010,5	$\nu_{12}$	
992,5	$\nu_1, \nu_5$	
972,5	$\nu_{17}$	
849,8	$\nu_{10}$	
676,1	$\nu_{11}$	

Tableau III.1-2 : Attribution des bandes infrarouge du benzène liquide [Ber04], à gauche, selon la notation de E.B. Wilson [Wil34], à droite.

### 1.3. Mélanges cyclohexane/benzène

Les spectres infrarouge des verres organiques cyclohexane/benzène sont constitués des bandes d'absorption du cyclohexane et du benzène, dont les intensités, pour une épaisseur de verre organique donnée, sont proportionnelles à la concentration des vibrateurs correspondants dans le verre organique. Nous n'avons pas observé de déplacement significatif des bandes par rapport au spectre des composés purs, et nous avons vu dans la section II.2.1.2.2 que les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  du benzène ne sont pas affectés par la présence de cyclohexane. Il y a donc additivité des spectres infrarouge. Celle-ci était attendue car, les deux molécules étant peu polaires, elles ne doivent pas interagir fortement. La Figure III.1-3 représente le spectre infrarouge d'un verre organique de cyclohexane/benzène contenant 22,5 % molaire en benzène, acquis à 11 K avec une résolution de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

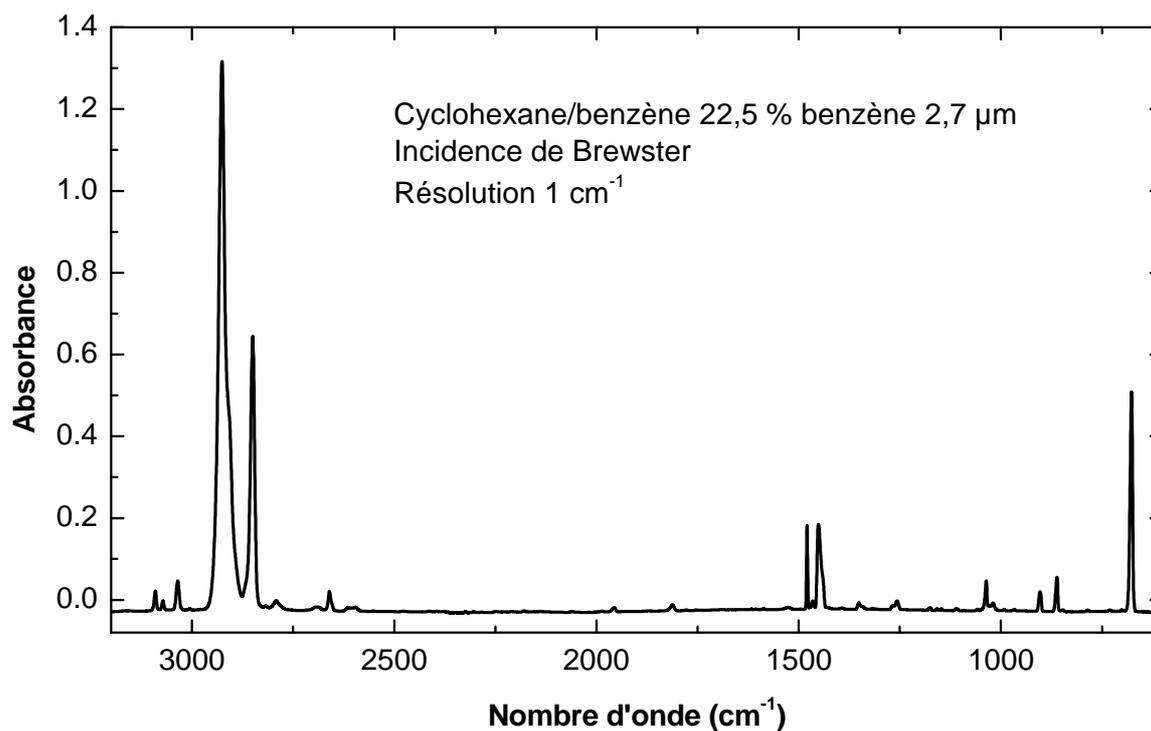


Figure III.1-3 : Spectre infrarouge du verre organique cyclohexane/benzène contenant 22,5 % molaire en benzène acquis à 11 K avec une résolution de 1 cm<sup>-1</sup>.

La Figure III.1-4 représente la région 1500-1420 cm<sup>-1</sup> du spectre des différents verres organiques étudiés ici et dont l'absorbance a été normée par l'épaisseur : la hauteur des bandes infrarouge devient de ce fait uniquement proportionnelle à la concentration en benzène et en cyclohexane dans le verre organique. La bande à 1477 cm<sup>-1</sup> est représentative des vibrations du cycle dans le benzène, et celle à 1452 cm<sup>-1</sup> des vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  des méthylènes dans le cyclohexane.

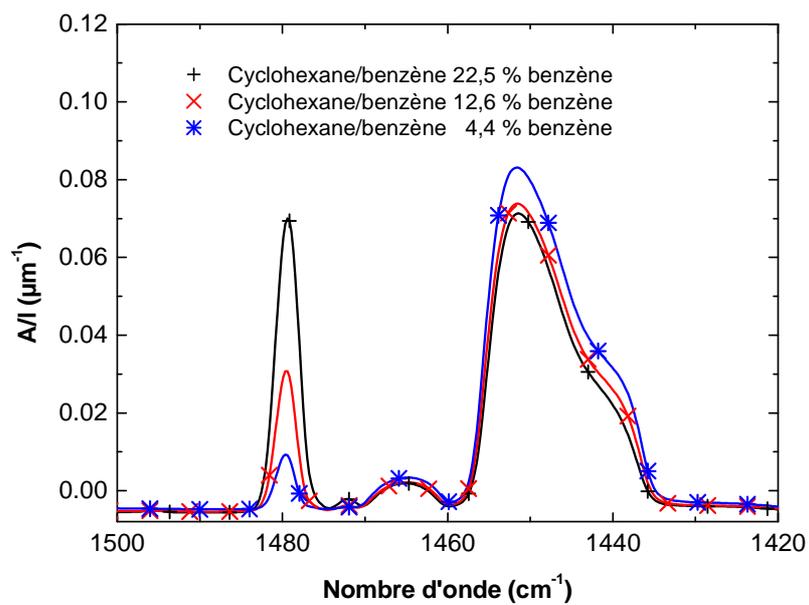


Figure III.1-4 : Spectre infrarouge des verres organiques cyclohexane/benzène de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur contenant différentes teneurs molaires en benzène, dans la région 1500-1420  $\text{cm}^{-1}$ . Evolution de la hauteur des bandes infrarouge en fonction de la teneur molaire en benzène dans le verre organique.

## 2. Analyse des spectres des verres organiques irradiés

Lors de cette étude, trois évolutions ont été sélectionnées comme représentatives des modifications sous irradiation de verres organiques cyclohexane/benzène : la destruction du benzène, la destruction du cyclohexane et la création de cyclohexène dans le cyclohexane.

Bien que ce ne soit pas le seul défaut formé dans le cyclohexane sous rayonnements ionisants, le cyclohexène est probablement le défaut stable majoritaire : environ  $3.10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> dans le cyclohexane liquide (Tableau I.2-1). D'autres défauts, tels que le radical cyclohexyle [Kab69], [Til85] (détecté lors d'irradiations sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K, du cyclohexane en phase solide) ou encore le produit stable bicyclohexyle (environ  $1,8.10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> dans le cyclohexane liquide [Fal63], [Bur64]), sont probablement formés. Ces deux défauts n'ont pas été quantifiés dans cette étude car leurs bandes d'absorption caractéristiques n'ont pas pu être isolées. En effet, le spectre du bicyclohexyle (en phase liquide et en phase solide cristalline) [Hor86] ne présente pas de bande caractéristique suffisamment isolée des bandes du cyclohexane : la distinction entre le cyclohexane et le bicyclohexyle ne peut donc pas être réalisée spectralement. A notre connaissance, il n'existe pas de publication sur l'attribution des bandes infrarouge du radical cyclohexyle.

Nous avons recherché la présence de bandes caractéristiques d'acétylène dans nos spectres car ce produit a été détecté lors de l'irradiation de mélanges liquides cyclohexane/benzène [Man52]. A priori, la détection d'acétylène est aisée en infrarouge car M. Mélot [Mél03] a attribué les bandes d'absorption de cette molécule à 11 K dans une matrice d'argon solide<sup>1</sup> : elle présente une bande intense à  $737\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations  $\delta(\text{C}-\text{H})$ , et une série de bandes fines entre  $3302\text{ cm}^{-1}$  et  $3265\text{ cm}^{-1}$  avec un pic maximum à  $3289\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques des vibrations  $\nu(\text{C}-\text{H})$ . Ces bandes ne souffrent pas de recouvrement, ni avec les bandes majeures du benzène, ni avec celles du cyclohexane.

Lors des irradiations sur IRRSUD du verre organique de benzène pur<sup>2</sup>, la formation de composés acétyléniques est clairement visible : un doublet à  $3270$  et  $3232\text{ cm}^{-1}$ , un massif large avec deux maxima à  $747$  et  $757\text{ cm}^{-1}$  et un doublet à  $2132$  et  $2110\text{ cm}^{-1}$  sont présents. Ce dernier doublet ne peut pas correspondre à de l'acétylène car il s'agit d'une vibration  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  asymétrique inactive en infrarouge dans l'acétylène. Les vibrations  $\nu(\text{C}-\text{H})$  et  $\delta(\text{C}-\text{H})$

<sup>1</sup> Dans le benzène ou le mélange cyclohexane/benzène, la largeur et la position des bandes peuvent évidemment être modifiées. Faute de temps, nous n'avons pas réalisé des verres organiques cyclohexane/benzène/acétylène.

<sup>2</sup> Pour le benzène irradié sur SME, seule une bande de très faible intensité à  $743\text{ cm}^{-1}$  est visible sur les spectres : c'est insuffisant pour conclure à la création d'acétylène.

observées ne correspondent par ailleurs que moyennement à celles de l'acétylène. Nous ne pouvons donc ni affirmer ni infirmer avoir détecté de l'acétylène après irradiation, ni dans le benzène pur, ni dans les mélanges cyclohexane/benzène.

### 2.1. Destruction du benzène

La destruction du benzène a été suivie par la diminution de l'intensité de plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de cette molécule vierge lorsque la dose augmente. Nous présentons ici les résultats obtenus pour la bande d'absorption à  $1477\text{ cm}^{-1}$ , représentative des vibrations du cycle, et pour celle à  $678\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations des liaisons C-H du benzène. Ces bandes sont isolées des bandes du cyclohexane et elles ont des intensités suffisamment fortes pour être mesurées précisément quelle que soit la teneur en benzène dans les verres organiques. Sur les spectres de cyclohexane pur irradié, il peut être observé des bandes dues à des défauts créés à  $677,5\text{ cm}^{-1}$  et  $1479\text{ cm}^{-1}$  : elles sont néanmoins d'intensité trop faible pour réellement affecter l'exploitation des bandes liées au benzène.

A titre d'exemple, la Figure III.2-1 montre l'évolution des intensités des deux bandes caractéristiques du benzène,  $1477\text{ cm}^{-1}$  à gauche et  $678\text{ cm}^{-1}$  à droite, en fonction de la dose dans un verre organique de benzène pur.

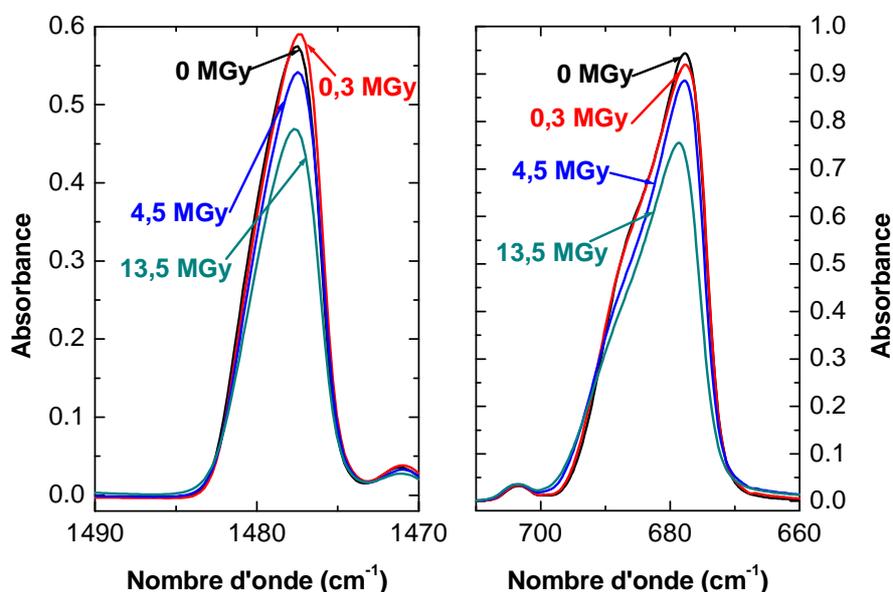


Figure III.2-1 : Evolution de l'intensité de la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$ , à gauche, et de la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$ , à droite, en fonction de la dose d'irradiation dans un verre organique de benzène pur de  $1,9\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié avec des  $^{13}\text{C}$  de la ligne IRRSUD du GANIL.

Une légère augmentation de l'absorbance de la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  est observée aux très faibles doses. De manière plus générale, dans les verres organiques à très faible dose, nous avons souvent observé des évolutions inattendues de l'absorbance, que nous avons attribuées à une relaxation structurale sous rayonnements ionisants du verre organique. En effet, les verres organiques sont obtenus par condensation d'un mélange gazeux sur une cible froide et ne sont pas recuits avant irradiation. Il est donc possible que certaines molécules soient piégées dans des orientations énergétiquement défavorables et que l'énergie apportée par l'irradiation permette une relaxation du système ainsi qu'un réarrangement des cycles aromatiques en une structure plus stable. Pour éviter ce phénomène, préalablement à l'irradiation, les verres organiques auraient peut-être dû être recuits à une température inférieure à la température de cristallisation du système (environ 50 K dans les verres étudiés) mais permettant au système d'avoir une énergie suffisante pour autoriser la réorganisation du verre organique en un système plus stable : une température de 20 K aurait pu suffire.

## 2.2. Cyclohexane

### 2.2.1. Destruction du cyclohexane

A notre connaissance, la destruction intrinsèque de la molécule de cyclohexane, en phase liquide comme en phase solide, n'a jamais été étudiée. Dans ce travail, nous avons sélectionné deux bandes d'absorption représentatives du cyclohexane pour analyser la destruction de cette molécule en présence de benzène : les bandes à  $2924\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations d'élongation  $\nu_a(\text{CH}_2)$  et aux vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  des méthylènes du cyclohexane.

La Figure III.2-2 montre l'évolution des intensités des deux bandes caractéristiques du benzène,  $2924\text{ cm}^{-1}$  à gauche et  $1450\text{ cm}^{-1}$  à droite, en fonction de la dose dans un verre organique de cyclohexane pur. Les intensités de ces bandes diminuent lorsque la dose augmente.

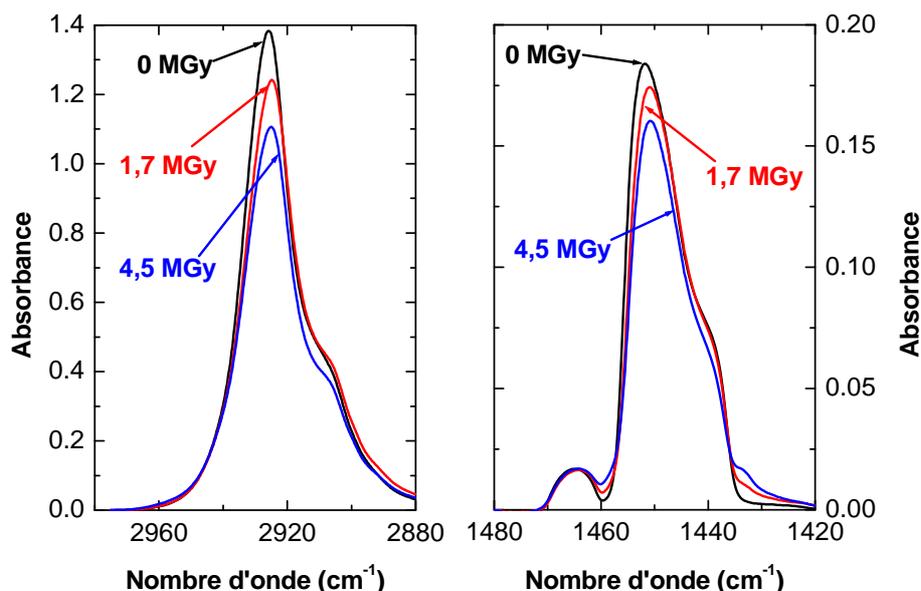


Figure III.2-2 : Evolution de l'intensité de la bande à  $2924\text{ cm}^{-1}$ , à gauche, et de la bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$ , à droite, en fonction de la dose d'irradiation dans un verre organique de cyclohexane pur de  $2,1\text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié avec des  $^{13}\text{C}$  de la ligne IRRSUD du GANIL.

### 2.2.2. Création de cyclohexène

La création de cyclohexène a été suivie grâce à trois bandes d'absorption caractéristiques : les bandes d'absorption à  $1137\text{ cm}^{-1}$ ,  $878\text{ cm}^{-1}$  et  $643\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de déformation angulaire antisymétrique hors du plan des  $-\text{CH}_2\text{ T}(\text{CH}_2)$ , d'élongation des liaisons C-C  $\nu(\text{C}-\text{C})$  et de déformation angulaire antisymétrique dans le plan des  $-\text{CH}_2\text{ R}(\text{CH}_2)$ , respectivement. La création de ce défaut dans un verre organique de cyclohexane est représentée en fonction de la dose sur la Figure III.2-3.

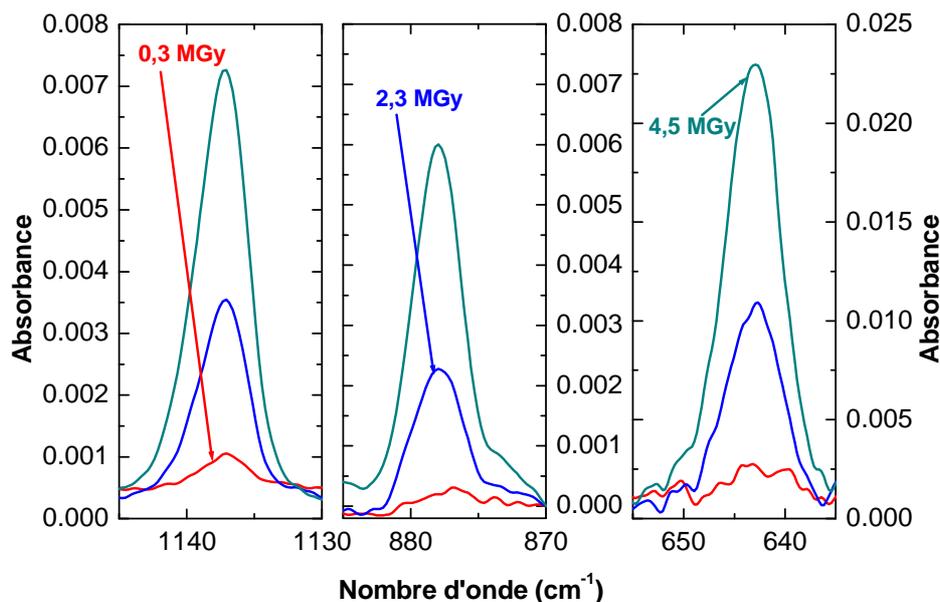


Figure III.2-3 : Bandes caractéristiques du cyclohexène dans un verre organique de cyclohexane pur de 2,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, irradié avec des  $^{13}\text{C}$  de la ligne IRRSUD du GANIL, en fonction de la dose. Les spectres ont été soustraits au spectre du cyclohexane vierge. Pour plus de clarté, la dose de chacun des spectres est donnée sur un seul graphe.

### 2.3. Coefficients d'extinction molaire à 11 K

La quantification en spectroscopie infrarouge est effectuée en supposant la validité de la loi de Beer-Lambert (II.1-2). Il est donc nécessaire de disposer des valeurs du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  pour quantifier les défauts créés et étudiés<sup>1</sup>. Or, le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est fonction de la variation du moment dipolaire de la vibration considérée et celle-ci peut être modifiée par l'environnement du vibreur. Les coefficients d'extinction molaires  $\epsilon$ , en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , du cyclohexène dans des verres organiques binaires cyclohexane/cyclohexène, et ternaires cyclohexane/benzène/cyclohexène ont donc été calculés au laboratoire par D. Dos Santos [Dos07], afin de déterminer les valeurs de  $\epsilon$  du cyclohexène dans un environnement le proche possible de l'environnement réel. L'utilisation des mélanges ternaires permet de tenir compte de l'influence de la présence des molécules de benzène dans les verres organiques cyclohexane/benzène.

<sup>1</sup> Dans le cas du suivi de la destruction des molécules, l'expression utilisée est  $(A - A_0)/A_0$ , donc il n'est pas nécessaire de déterminer explicitement  $\epsilon$  : sa valeur est implicitement contenue dans la valeur de l'absorbance initiale  $A_0$ .

Des verres organiques binaires cyclohexane/cyclohexène, contenant différentes concentrations en cyclohexène, ont été élaborés et analysés par infrarouge. Les absorbances des trois bandes caractéristiques du cyclohexène ( $1137\text{ cm}^{-1}$ ,  $878\text{ cm}^{-1}$  et  $643\text{ cm}^{-1}$ ) ont été mesurées pour chacune des concentrations, dans le but de réaliser une droite d'étalonnage liant l'absorbance à la concentration en cyclohexène. La pente de la droite  $A/l = f(C)$ , où  $l$  désigne l'épaisseur du verre organique, donne la valeur de  $\epsilon$ . La même étude a été réalisée avec les verres organiques ternaires cyclohexane/benzène/cyclohexène afin de vérifier l'influence de l'environnement du vibreur sur le coefficient d'extinction molaire. La teneur en benzène a été choisie égale à 25 % molaire, car tous les verres étudiés ont une teneur molaire en benzène inférieure à cette concentration. Le Tableau III.2-1 regroupe les valeurs de  $\epsilon$  ainsi que les attributions des trois bandes caractéristiques du cyclohexène étudiées dans ce travail.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution [Ehr93]	Verre organique binaire	Verre organique ternaire (25 % molaire en benzène)
1137	T( $\text{CH}_2$ )	56,4	59,4
878	$\nu(\text{C} - \text{C})$	50,8	54,5
643	R( $\text{CH}_2$ )	198,4	182,0

Tableau III.2-1: Coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  (en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) à 11 K, des trois bandes caractéristiques du cyclohexène étudiées dans ce travail.

Comme il n'y a que peu de différence entre la valeur de  $\epsilon$  obtenue dans les verres organiques binaires et celle obtenue dans les verres organiques ternaires, il peut en être déduit que la présence des cycles benzéniques dans le système n'influence pas la valeur des coefficients d'extinction molaires des bandes de cyclohexène exploitées dans ce travail. Néanmoins, afin de minimiser les erreurs, les valeurs de  $\epsilon$  utilisées lors de l'étude des verres organiques de cyclohexane pur sont celles obtenues à partir du verre organique binaire, tandis que celles utilisées lors de l'étude de tous les verres organiques cyclohexane/benzène sont les valeurs obtenues à partir du verre organique ternaire.

Nous supposons au cours de ce travail que tous les coefficients d'extinction molaires sont constants tout au long de l'irradiation.

### 3. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants

Dans un premier temps, l'effet de la présence du cyclohexane sur le benzène sous irradiation sera quantifié à travers la destruction intrinsèque du benzène. Dans un second temps, l'effet de la présence du benzène sur le cyclohexane sous irradiation sera traité à travers deux défauts : la destruction intrinsèque du cyclohexane sera brièvement présentée puis la quantification de la création du défaut prédominant dans cette molécule, le cyclohexène, sera réalisée. Cette étude est effectuée en fonction de la teneur en benzène dans le verre organique.

L'utilisation de l'absorbance des bandes, dans un but de quantification, est fonction du type de modification étudié. Dans le cas du suivi de la destruction des molécules, l'expression utilisée est  $(A-A_0)/A_0$ . Dans le cas de la création de nouveaux défauts, l'absorbance  $A$  est directement utilisée et la concentration est exprimée, dans toute cette partie, en moles de défauts créés par unité de masse de la molécule dans laquelle ce défaut est formé. Les rendements radiochimiques sont exprimés en moles par unité d'énergie déposée dans la molécule où le défaut est créé : ils sont calculés grâce aux équations (II.1-3) et (II.1-4).

#### 3.1. Destruction du benzène

Nous avons suivi l'évolution avec la dose de l'absorbance des bandes à  $1968\text{ cm}^{-1}$ ,  $1824\text{ cm}^{-1}$ ,  $1477\text{ cm}^{-1}$  et  $678\text{ cm}^{-1}$ . Les deux premières bandes d'absorption correspondent à des harmoniques, la troisième à la vibration  $\nu_{19}$  et la dernière à la vibration  $\nu_{11}$  du cycle benzénique, selon la notation de E.B. Wilson [Wil34].

La vitesse de décroissance des bandes infrarouge varie sensiblement d'une bande à l'autre. Ceci est contraire à ce qui a été observé dans le polystyrène [Fer08], où toutes les bandes diminuent avec des vitesses très proches lorsque la dose augmente. Si un effet d'environnement est exclu, c'est-à-dire si le fait que la vibration d'une molécule de benzène puisse être affectée par la création d'un défaut sur une molécule proche voisin est exclu<sup>1</sup>, la diminution de la hauteur des bandes de benzène provient de la transformation d'une molécule<sup>2</sup> de benzène en une autre molécule, un défaut. Cette nouvelle molécule peut avoir des bandes

<sup>1</sup> A priori, dans un verre de molécules organiques, cet effet doit être moindre que dans un polymère puisqu'il n'y a pas de liaison covalente entre molécules voisines.

<sup>2</sup> Un défaut peut concerner deux molécules de benzène si un dimère, par exemple, est formé.

très proches de la molécule mère et d'autres complètement différentes. Les divers défauts créés sous rayonnements ionisants peuvent donc affecter différemment les différentes bandes de la molécule mère. Manifestement, c'est ce qui se produit dans le benzène.

Nous avons observé que, dans les verres organiques cyclohexane/benzène, l'évolution des bandes dépendait de la teneur en cyclohexane. La bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  est par exemple celle qui décroît le moins vite dans le benzène pur et celle qui décroît le plus vite dans le verre organique cyclohexane/benzène contenant 4,4 % molaire en benzène. La bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle pratiquement, dans tous les échantillons, celle qui évolue le plus lentement<sup>1</sup>. Ayant précédemment supposé que les coefficients d'extinction molaire sont constants au cours de l'irradiation, il est très probable que ce phénomène soit dû à une concentration relative des différents défauts formés dans le benzène qui est très différente dans les verres organiques cyclohexane/benzène et dans le verre organique de benzène pur. Par exemple, dans le verre organique de benzène pur, un défaut qui affecterait plus la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  que celle à  $678\text{ cm}^{-1}$  serait formé en forte concentration, et un autre défaut qui affecterait plus la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  que celle à  $1477\text{ cm}^{-1}$  serait formé dans une moindre proportion. Du fait de la présence du cyclohexane, la concentration relative de ces deux défauts serait inversée dans les verres organiques cyclohexane/benzène.

Cette différence de comportement entre les bandes de vibration est très intéressante : elle montre que les défauts formés dans la molécule de benzène, ainsi que leur concentration, varient en fonction de la teneur en benzène dans les verres organiques. Elle a cependant un inconvénient pratique de taille : nous ne pouvons pas réellement quantifier, par spectroscopie infrarouge, la destruction du benzène. De manière générale, il n'y a aucune raison de penser que le rendement radiochimique de destruction, tel que nous le calculons, donne la valeur absolue du rendement de destruction. Nous avons déjà évoqué et analysé ce point pour l'irradiation du polystyrène à différents pouvoirs d'arrêt [Fer08]. Il peut également être cité l'exemple du polyéthylène, dans lequel le rendement de destruction des groupements méthylènes obtenu par infrarouge est très supérieur au rendement d'émission de  $\text{H}_2$ , alors que, compte tenu des défauts créés dans ce polymère, le rendement d'émission de  $\text{H}_2$  est représentatif du rendement de destruction du polymère.

Nous avons ici une difficulté supplémentaire puisque ce n'est pas uniquement la valeur absolue du rendement radiochimique de destruction du benzène qui dépend de la bande

---

<sup>1</sup> Dans le benzène pur, cette bande évolue très légèrement plus vite que la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  tandis que dans tous les autres verres organiques, elle est la moins affectée par l'irradiation.

considérée, mais aussi la variation de ces rendements radiochimiques avec la teneur en benzène. Si nous excluons les effets d'environnement, alors c'est le rendement radiochimique de destruction de la bande qui donne le rendement le plus fort qui doit être la plus représentative du rendement de destruction. En effet, un rendement radiochimique plus faible proviendrait de la destruction de molécules de benzène donnant une nouvelle molécule qui présente une bande au même endroit que la bande de la molécule mère étudiée. Compte tenu de la complexité de la mesure par infrarouge d'un taux de destruction, nous avons préféré rester semi-quantitatif en présentant deux évolutions extrêmes obtenues en analysant les bandes à  $1477\text{ cm}^{-1}$  et  $678\text{ cm}^{-1}$ .

La Figure III.3-1 représente l'évolution de la destruction de la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose dans les différents verres organiques cyclohexane/benzène. A gauche est représentée l'évolution réelle de la bande, et à droite son évolution lorsque la relaxation n'est pas prise en compte, en décalant les courbes sur l'axe de coordonnées. Les rendements radiochimiques de destruction sont calculés sur les courbes corrigées.

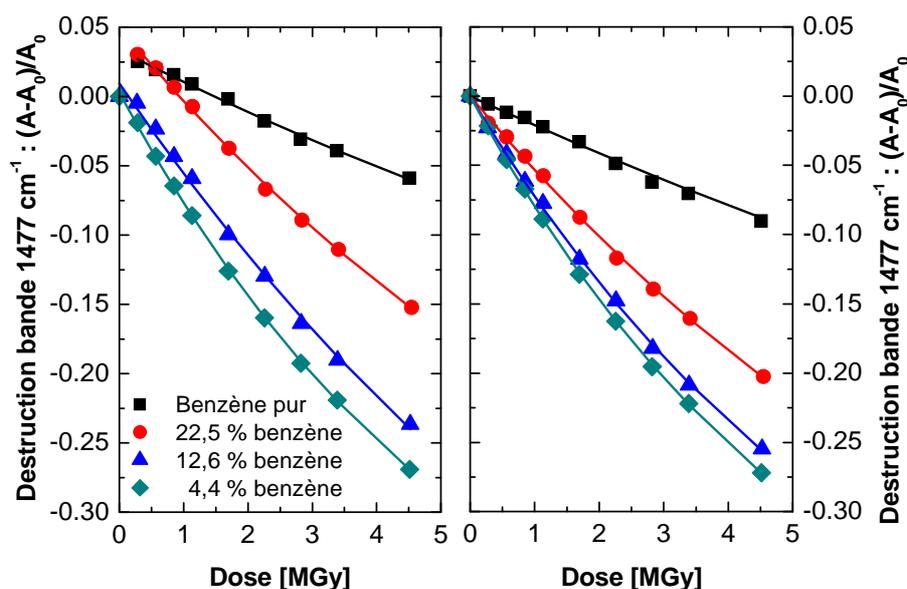


Figure III.3-1 : Destruction de la molécule de benzène. Evolution de l'absorbance de la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose d'irradiation dans les différents verres organiques. A gauche : évolution réelle avec prise en compte de la relaxation du système. A droite : évolution sans la prise en compte de la relaxation structurale du système. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96\text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  de la ligne IRRSUD du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K. L'échantillon de benzène pur a été irradié jusqu'à 14 MGy mais les points ne sont reportés que jusqu'à 4,5 MGy.

La Figure III.3-2 représente quant à elle l'évolution de la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose dans les différents verres organiques cyclohexane/benzène. L'évolution de son intensité avec la dose d'irradiation ne présentant pas d'anomalie à faible dose, l'évolution représentée est l'évolution mesurée de la bande. Il peut être remarqué, sur la Figure III.3-1 comme sur la Figure III.3-2, que le taux de destruction du benzène augmente lorsque sa teneur dans le verre organique diminue.

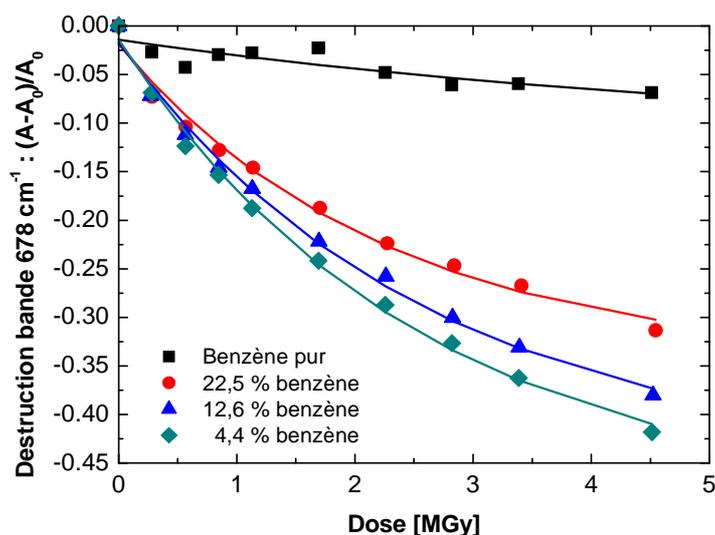


Figure III.3-2 : Destruction de la molécule de benzène. Evolution de l'absorbance de la bande de vibration à  $678\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose d'irradiation dans les différents verres organiques. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96\text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  de la ligne IRRSUD du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K. L'échantillon de benzène pur a été irradié jusqu'à 14 MGy mais les points ne sont reportés que jusqu'à 4,5 MGy.

La Figure III.3-3 représente les rendements radiochimiques de destruction de la vibration liée aux deux bandes infrarouge étudiées ici, en fonction de la teneur en benzène. A droite sont représentés les rendements radiochimiques intrinsèques tandis qu'à gauche, les rendements radiochimiques ont été normés par le rendement radiochimique de la même modification dans le verre organique de benzène pur. Toutes les valeurs numériques des rendements radiochimiques sont données en annexe D. Bien que les valeurs numériques des rendements radiochimiques ne soient pas identiques, l'évolution des deux bandes est similaire : la destruction de la molécule de benzène augmente fortement lorsque la teneur en benzène diminue dans le verre organique.

Il y a donc une sensibilisation très marquée du benzène en présence de cyclohexane : la

destruction de la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  est multipliée par 4 et celle de la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  est multipliée par 15 entre le verre organique de benzène pur et le verre organique contenant 4,4 % molaire en benzène<sup>1</sup>.

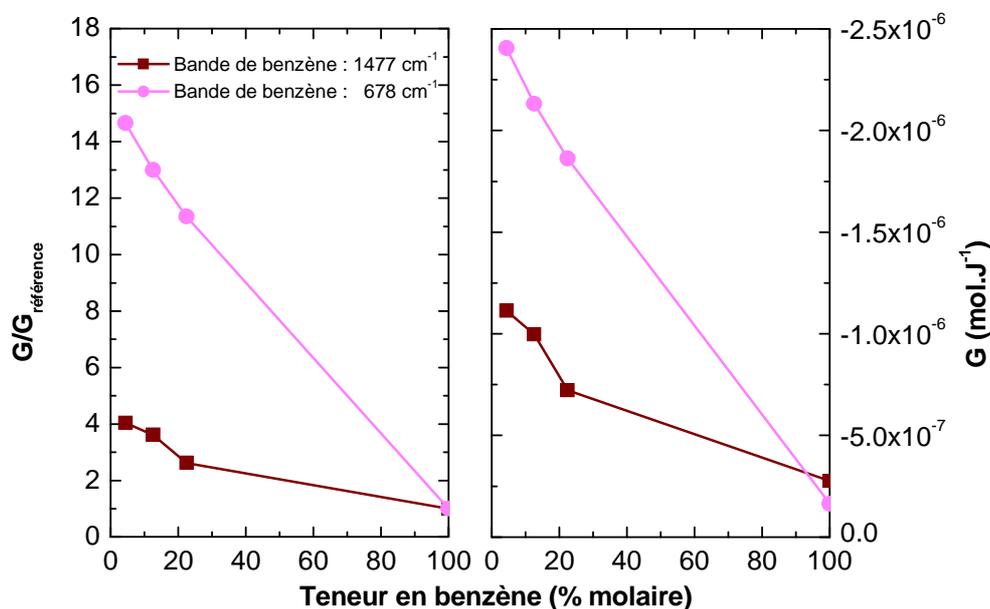


Figure III.3-3 : Rapport des rendements radiochimiques, à gauche, et rendements radiochimiques intrinsèques, à droite, de destruction du benzène en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques. Rapport entre le G dans les verres organiques et le G de la référence, ici le verre organique de benzène pur. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96\text{ MeV.A}^{-1}$  de la ligne IRRSUD du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

A notre connaissance, la mise en évidence d'un effet de radiosensibilisation de la molécule de benzène, lorsque sa teneur dans le verre organique diminue, est nouvelle. Seuls J. P. Manion et M. Burton [Man52] l'ont évoqué dans les mélanges liquides cyclohexane/benzène en remarquant que la production d'acétylène était légèrement supérieure à celle attendue par la loi des mélanges (section I.2.3.3). Nous en avons ici une évidence bien plus étayée, mais à 11 K en phase solide.

Il peut être envisagé que le benzène soit détruit soit par attaque par les radicaux créés dans le cyclohexane, soit par apport d'énergie venant du cyclohexane : l'irradiation étant effectuée à basse température, privilégier le second mécanisme s'impose. Il peut par exemple être envisagé

<sup>1</sup> Il peut être remarqué sur la Figure III.3-1 et sur la Figure III.3-2 que l'évolution avec la dose diffère pour les deux bandes : la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  a une évolution plus linéaire que la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$ . Si, au lieu de prendre le rendement radiochimique initial, nous avons calculé un rendement radiochimique moyen dans la zone 0-4,5 MGy, nous aurions obtenu moins de différence sur l'effet de radiosensibilisation entre les deux bandes.

qu'une molécule de benzène se trouve plusieurs fois excitée suite au transfert d'énergie depuis le cyclohexane. Localement, ce serait pour cette molécule comme si le pouvoir d'arrêt était plus fort et sa probabilité d'être détruite se trouverait alors grandement augmentée. En effet, la probabilité de destruction des molécules aromatiques augmente fortement lorsque le pouvoir d'arrêt augmente.

Dans un système très différent, le cyclohexane en matrice d'argon solide, M. Mélot [Mél03] a observé un comportement qui peut être mis en parallèle avec celui observé ici. Le transfert d'énergie depuis le gaz rare (qui a un potentiel d'ionisation plus élevé que le cyclohexane) vers le cyclohexane<sup>1</sup> est total. Cela conduit à une augmentation du taux de destruction de la molécule organique lorsque sa teneur dans la cible diminue : les produits issus de la destruction du cyclohexane sont caractéristiques d'un pouvoir d'arrêt élevé, alors que l'irradiation est faite à TEL faible. Tout se passe comme si les transferts d'énergie accentuaient l'effet du pouvoir d'arrêt.

## 3.2. Cyclohexane

### 3.2.1. Destruction du cyclohexane

La Figure III.3-4 représente les rendements radiochimiques de destruction des vibrations liées aux deux bandes infrarouge choisies pour analyser la destruction du cyclohexane en fonction de la teneur en benzène. Ces bandes sont situées à  $2924\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  et correspondent respectivement aux vibrations d'élongation  $\nu_a(\text{CH}_2)$  et aux vibrations de déformation  $\delta(\text{CH}_2)$  des méthylènes du cyclohexane. Les rendements radiochimiques ont été normés par le rendement radiochimique de la modification étudiée dans le verre organique de cyclohexane pur.

La Figure III.3-4 semble indiquer une absence de radioprotection du cyclohexane par le benzène. Ce résultat est surprenant car il est en contradiction, d'une part avec les résultats de la littérature sur la formation de défauts dans la molécule de cyclohexane [Sch31], [Man52], [Sto62], et d'autre part avec nos résultats, également sur la formation des défauts dans cette molécule, comme nous le verrons dans la section suivante. Il est raisonnable de penser que, s'il y a diminution des rendements radiochimiques des produits formés avec l'augmentation de la teneur en benzène, il devrait y avoir diminution concomitante du rendement radiochimique de

---

<sup>1</sup> Le cyclohexane joue ici le rôle du benzène dans notre système cyclohexane/benzène : c'est l'accepteur d'énergie.

destruction du cyclohexane. Ce n'est pas le cas et nous n'avons malheureusement aucune explication convaincante à cela.

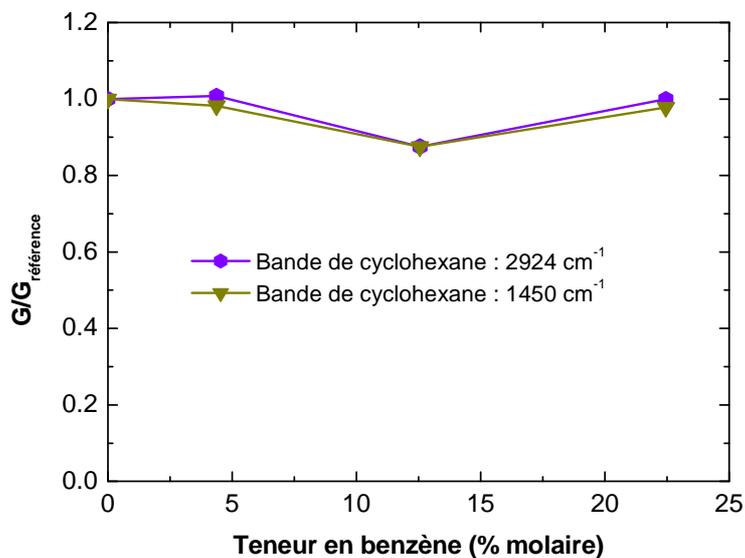


Figure III.3-4 : Rapport des rendements radiochimiques de destruction du cyclohexane en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques. Rapport entre le G dans les verres organiques et le G de la référence, ici le verre organique de cyclohexane pur. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  de la ligne IRRSUD du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Une des hypothèses permettant d'expliquer ce comportement revient à considérer que certains produits formés, non mesurés, aient un comportement inverse, c'est-à-dire qu'ils soient radiosensibilisés par la présence de benzène, compensant ainsi, dans l'endommagement global, la contribution des produits protégés sous rayonnements ionisants. Cette hypothèse est cependant peu crédible. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la diminution d'une bande infrarouge comme mesure de la destruction des molécules irradiées peut poser problème, essentiellement car les défauts créés peuvent avoir des bandes d'absorption positionnées aux mêmes longueurs d'ondes que celles de la molécule mère dont ils sont issus. Cependant, il est difficile d'envisager que cela conduise à une constance stricte du rendement radiochimique de destruction du cyclohexane avec la teneur en benzène, comme observé sur la Figure III.3-4.

### 3.2.2. Création de cyclohexène

La Figure III.3-5 montre l'évolution de la concentration de cyclohexène en fonction de la

dose d'irradiation dans les verres organiques. Trois bandes infrarouge ont été étudiées : les bandes de vibration à  $1137\text{ cm}^{-1}$ ,  $878\text{ cm}^{-1}$  et  $643\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations  $T(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C})$  et  $R(\text{CH}_2)$ , respectivement.

La création de cyclohexène diminue lorsque la teneur en benzène dans le verre organique augmente : la protection du cyclohexane par le benzène est donc confirmée ici. Dans la section I.2.3, nous avons mentionné que l'effet de radioprotection a été déjà observé en phase liquide, que cela soit par la formation de cyclohexène [Sto62] ou par celle de dihydrogène [Sch31], [Man52]. Nous reviendrons sur la comparaison entre les liquides et les solides dans la section V.1.1.

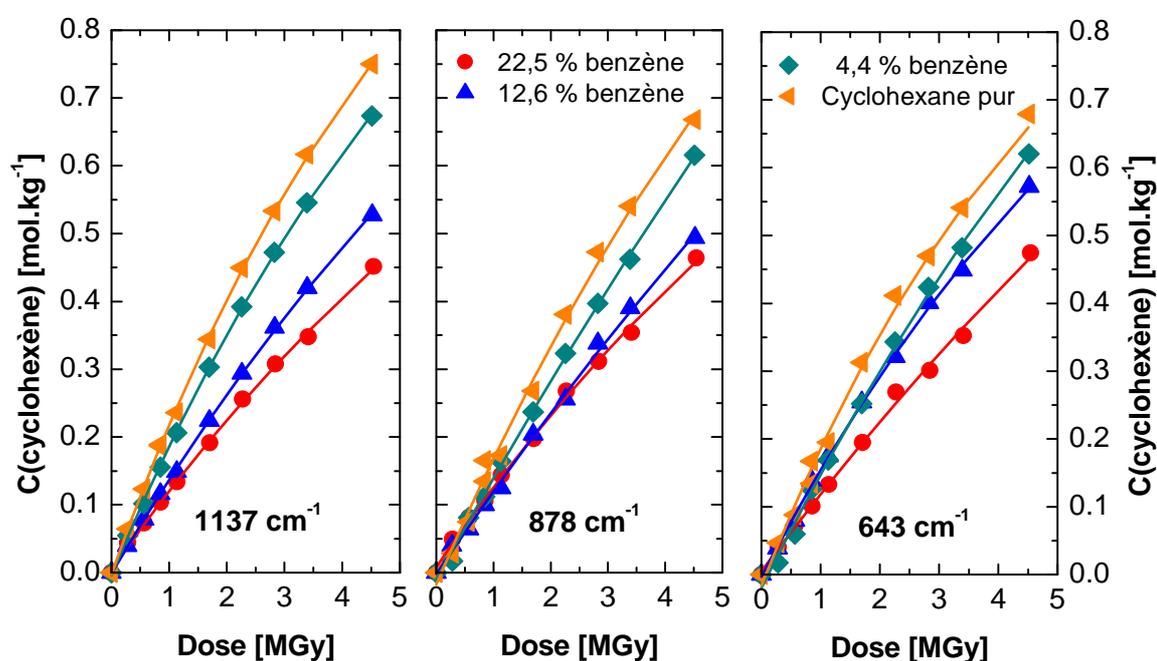


Figure III.3-5 : Création de cyclohexène dans la molécule de cyclohexane. Evolution de la concentration en fonction de la dose dans les différents verres organiques. Concentrations exprimées en  $\text{mol.kg}^{-1}$  de cyclohexane. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du verre organique irradié, duquel a été soustrait le spectre du même verre organique vierge. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96\text{ MeV.A}^{-1}$  de la ligne IRRSUD du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

La Figure III.3-6 représente les rendements radiochimiques de création du cyclohexène dans la molécule de cyclohexane en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques cyclohexane/benzène. Les rendements radiochimiques ont été normés par le rendement radiochimique de la modification considérée dans le verre organique de

cyclohexane pur. La formation de ce groupement est divisée en moyenne par 2 entre le verre organique de cyclohexane pur et le verre organique contenant 22,5 % molaire en benzène.

L'évolution du rapport de rendements radiochimiques montre qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter une grande quantité de benzène dans le cyclohexane pour obtenir une radioprotection effective de la molécule aliphatique, même à une température d'irradiation de 11 K.

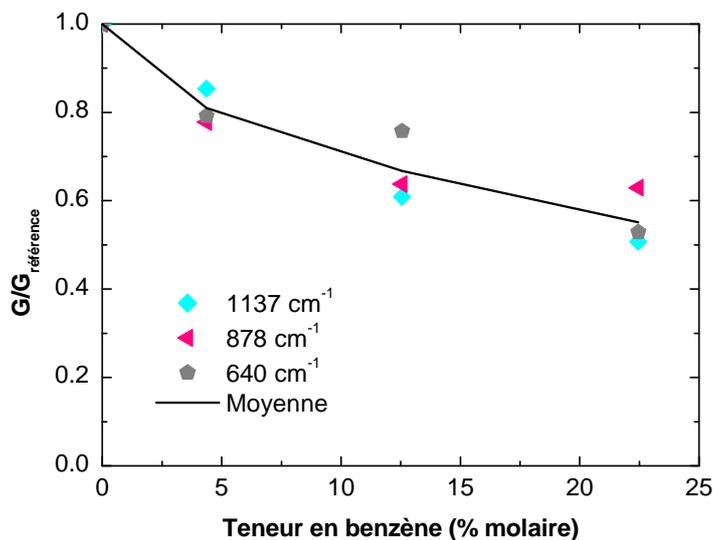


Figure III.3-6 : Rapport des rendements radiochimiques  $G$  de la création du cyclohexène dans la molécule de cyclohexane en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques.

Rapport entre le  $G$  dans les verres organiques et le  $G$  de la référence, ici le verre organique de cyclohexane pur. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96 \text{ MeV}\cdot\text{Å}^{-1}$  de la ligne IRRSUD du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.3. Effet du pouvoir d'arrêt

Les résultats présentés précédemment ont été obtenus à partir de verres organiques cyclohexane/benzène à un pouvoir d'arrêt moyen de  $7,5 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Ce TEL étant assez fort, et certains défauts créés sous rayonnements ionisants dépendant de ce paramètre, nous avons voulu vérifier que les résultats obtenus à fort pouvoir d'arrêt sont valides à un TEL plus faible. Pour ce faire, des verres organiques de cyclohexane pur, de benzène pur et du mélange cyclohexane/benzène contenant 22,6 % molaire en benzène ont été irradiés à pouvoir d'arrêt moyen de  $2,8 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ , obtenu avec des ions  $^{13}\text{C}$  de la ligne SME du GANIL.

La Figure III.3-7 représente la diminution des bandes à  $1477 \text{ cm}^{-1}$  et  $678 \text{ cm}^{-1}$  avec la dose dans les différents verres organiques irradiés sur la ligne SME du GANIL à pouvoir d'arrêt moyen de  $2,8 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ . Les problèmes de relaxation à faible dose mentionnés dans la

section III.2.1 sont ici évidents dans le cas du benzène pur irradié à faible pouvoir d'arrêt : il est en effet clairement visible sur la Figure X que la destruction des liaisons caractéristiques des deux bandes étudiées suit une évolution inattendue aux faibles doses.

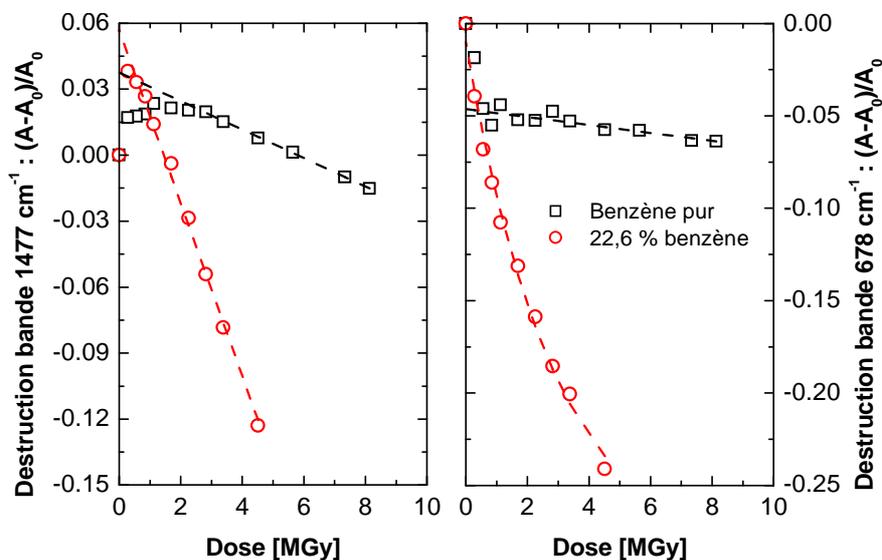


Figure III.3-7 : Destruction de la molécule de benzène. Evolution de l'absorbance des bandes de vibration à  $1477 \text{ cm}^{-1}$  et  $678 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose d'irradiation dans les différents verres organiques. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $5,4 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  de la ligne SME du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

La Figure III.3-8 présente les rendements radiochimiques de destruction de la molécule de benzène en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques, aux deux TEL.

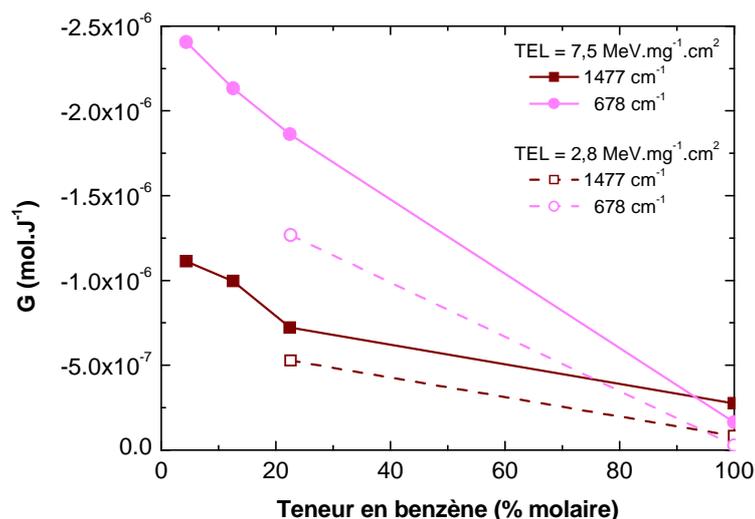


Figure III.3-8 : Rendements radiochimiques intrinsèques de destruction du benzène en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques, à deux pouvoirs d'arrêt différents. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  des lignes IRRSUD et SME du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Les rendements radiochimiques de destruction du benzène dans les verres organiques augmentent avec le pouvoir d'arrêt, ce résultat étant attendu pour un composé aromatique [LaV01], [Fer08]. Soulignons que la radiosensibilisation de la molécule de benzène en présence de cyclohexane est également vérifiée à un pouvoir d'arrêt plus faible. L'effet est même plus marqué à faible TEL qu'à fort pouvoir d'arrêt. Si l'hypothèse selon laquelle les transferts d'énergie du cyclohexane vers le benzène ont un effet équivalent à une « augmentation » de TEL est retenue, alors le benzène serait plus sensible à une « augmentation » de pouvoir d'arrêt due aux transferts à  $2,8 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  qu'à  $7,5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

La Figure III.3-9 représente l'effet de la teneur en benzène sur la création de cyclohexène aux deux pouvoirs d'arrêt. Là encore, l'effet de radioprotection du cyclohexane par le benzène, observé à fort TEL, est vérifié à faible pouvoir d'arrêt. L'efficacité de la radioprotection est similaire aux deux pouvoirs d'arrêt, contrairement à ce qui a été observé pour la destruction de la molécule de benzène. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la formation de cyclohexène est peu sensible au TEL<sup>1</sup>.

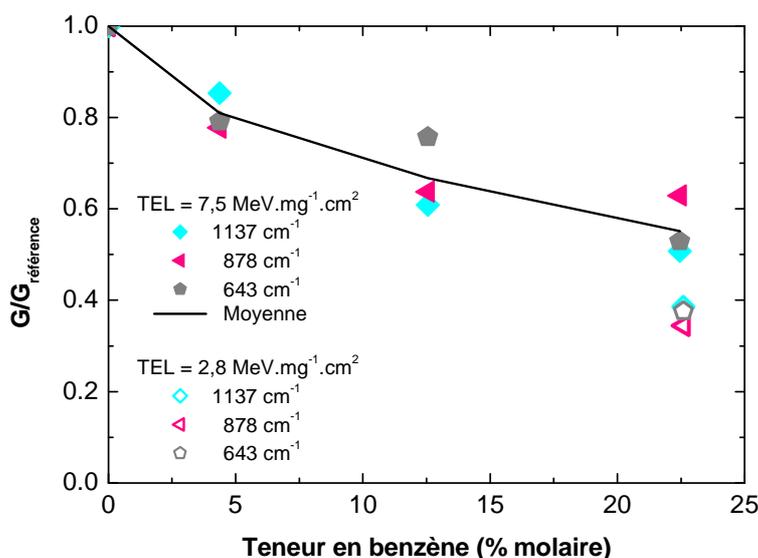


Figure III.3-9 : Rapport des rendements radiochimiques de création du cyclohexène dans la molécule de cyclohexane en fonction de la teneur molaire en benzène dans les verres organiques, à deux pouvoirs d'arrêt différents. Rapport entre le G dans les verres organiques et le G de la référence, ici le verre organique de cyclohexane pur. Irradiations réalisées à 11 K avec des ions <sup>13</sup>C des lignes IRRSUD et SME du GANIL. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

<sup>1</sup> Le rendement de création est environ 25 % plus élevé à  $7,5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  qu'à  $2,8 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$  (annexe D).

## 4. Conclusion

### 4.1. *Radiosensibilisation du benzène*

Les résultats obtenus sur la destruction intrinsèque de la molécule de benzène montrent une forte radiosensibilisation du benzène en présence de cyclohexane. Cette sensibilisation est d'autant plus importante que la concentration en benzène dans le verre organique est faible. L'hypothèse d'une augmentation de la destruction de la molécule de benzène en présence de cyclohexane, dans les mélanges liquides cyclohexane/benzène, avait été avancée en 1952 par J.P. Manion et M. Burton [Man52] à travers l'émission d'acétylène, défaut spécifique au benzène. Cependant, de l'avis des auteurs, ce phénomène était minime. La forte radiosensibilisation du benzène par le cyclohexane observée ici est un résultat nouveau.

### 4.2. *Radioprotection du cyclohexane*

La radioprotection du cyclohexane par le benzène en phase liquide à température ambiante est connue ([Sch31], [Man52], [Sto62]). Toutefois, les techniques d'analyse utilisées et les observables quantifiés ne permettaient pas de distinguer les effets spécifiques des rayonnements ionisants sur chacune des molécules. En effet, l'observable le plus utilisé, c'est-à-dire l'émission de dihydrogène ([Man52], [Fre60]), provient des deux molécules, même si la fraction majoritaire peut être considérée comme émise par le cyclohexane. La quantification de la création de cyclohexène a déjà été observée, mais en phase liquide [Sto62] : l'étude de la formation de ce défaut en phase solide à 11 K est, à notre connaissance, également un résultat nouveau. Nous pouvons affirmer que, même lors d'irradiations à 11 K en phase solide, la radioprotection du cyclohexane par le benzène dans les mélanges cyclohexane/benzène est effective.

La seule étude réalisée, à notre connaissance, sur la radioprotection à basse température du cyclohexane par le benzène a été réalisée par RPE [Ohn62] et a permis de quantifier les radicaux créés dans du cyclohexane, du benzène et un mélange cyclohexane/benzène en proportion 1:1 lors d'irradiations en phase solide sous vide, avec des rayons  $\gamma$  et à 77 K. Selon les auteurs, il n'y aurait pas de diminution de la quantité de radicaux créés dans le mélange cyclohexane/benzène en proportion 1:1 (section I.2.3.1). Ce résultat insolite mériterait confirmation. En effet, la radioprotection du cyclohexane mise en évidence via la formation de cyclohexène à 11 K suggère fortement que les rendements radiochimiques de formation des radicaux diminuent avec l'introduction de benzène.

## Bibliographie

- [Ber04] J.E. Bertie et C.D. Keefe, *Infrared intensities of liquids XXIV: optical constants of liquid benzene- $h_6$  at 25 °C extended to 11.5  $cm^{-1}$  and molar polarizabilities and integrated intensities of benzene- $h_6$  between 6200 and 11.5  $cm^{-1}$* , Journal of Molecular Structure 695/696 (2004), 39
- [Bur64] W.G. Burns et J.R. Parry, *A Linear Energy Transfer effect in the radiolysis of cyclohexane*, Nature 201 (1964), 814
- [Dos07] D. Dos santos, *Etude de cibles cryogéniques et caractérisation par spectroscopie infrarouge*, Rapport de stage (2007)
- [Ehr93] C. Ehrendorfer, A. Karpfen, P. Bäuerle, H. Neugebauer et A. Neckel, *Vibrational spectra of end-capped thiophenes: a combined experimental and theoretical study*, Journal of Molecular Structure 298 (1993), 65
- [Fal63] J.W. Falconer et M. Burton, *Evidence for a track effect in radiolysis of liquid cyclohexane*, Journal of Physical Chemistry 67 (1963), 1743
- [Fer08] M. Ferry, Y. Ngono-Ravache, V. Picq et E. Balanzat, *Irradiation of atactic polystyrene: Linear Energy Transfer effects*, Journal of Physical Chemistry B 112 (2008), 10879, [annexe G](#)
- [Fre60] G.R. Freeman, *Radiolysis of cyclohexane. I. Pure liquid cyclohexane and cyclohexane-benzene solutions*, Journal of Chemical Physics 33 (1960), 71
- [Hor86] A. Horn, P. Klaeboe, B.O. Myrvold et C.J. Nielsen, *The conformations, phase transitions and vibrational spectra of bicyclohexyl*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 42 (1986), 1155
- [Kab69] A. Kabi, A.D. Lenherr, M.G. Ormerod et A. Charlesby, *Free radical reactions in cyclohexane irradiated at 77 K*, International Journal for Radiation Physics and Chemistry 1 (1969), 45
- [LaV01] Jay A. LaVerne, Z. Chang et M.S. Araos, *Heavy ion radiolysis of organic materials*, Radiation Physics and Chemistry 60 (2001), 253
- [Man52] J.P. Manion et M. Burton, *Radiolysis of hydrocarbon mixtures*, Journal of Physical Chemistry 56 (1952), 560

- [Mél03] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice*, thèse de l'Université de Caen (2003), <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/58/12/PDF/tel-00003940.pdf>
- [Ohn62] S.-I. Ohnishi, T. Tanei et I. Nitta, *ESR study of free radicals produced by irradiation in benzene and its derivatives*, *Journal of Chemical Physics* 37 (1962), 2402
- [Sch31] C.S. Schoepfle et C.H. Fellows, *Gaseous products from action of cathode rays on hydrocarbons*, *Industrial Engineering Chemistry* 23 (1931), 1396
- [Sto62] J.A. Stone et P.J. Dyne, *Radiation chemistry of cyclohexane: V. Dilute solutions of benzene in cyclohexane*, *Radiation Research* 17 (1962), 353
- [Tak64] H. Takahashi, T. Shimanouchi, K. Fukushima et T. Miyazawa, *Infrared spectrum and normal vibrations of cyclohexane*, *Journal of Molecular Spectroscopy* 13 (1964), 43
- [Til85] B. Tilquin, *Composante radicalaire des transformations chimiques radio-initiées dans les alcanes à 77 K*, Dissertation présentée en vue de l'obtention du grade d'agrégé de l'enseignement supérieur (1985)
- [Wil34] E.B. Wilson Jr., *The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule*, *Physical Review* 46 (1934), 706



## Chapitre IV

Etude des copolymères éthylène/styrène

## Table des matières

Introduction.....	153
1. Spectres des polymères vierges .....	154
1.1. Polyéthylène.....	154
1.2. Polystyrène.....	155
1.3. Copolymères aléatoires éthylène/styrène.....	157
1.4. Influence de la température d'acquisition des spectres.....	159
2. Analyse des spectres des polymères irradiés .....	161
2.1. Destruction des groupements aromatiques .....	163
2.2. Création dans la composante aliphatique.....	164
2.2.1. Création du radical allyle .....	164
2.2.2. Création de trans-vinylènes.....	165
2.2.3. Création de trans-trans-diène .....	165
2.2.4. Création de vinyle .....	166
2.3. Coefficients d'extinction molaire .....	166
3. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants.....	169
3.1. Destruction des groupements aromatiques .....	169
3.1.1. Irradiation à température ambiante .....	169
3.1.2. Irradiation à 11 K.....	171
3.2. Création dans la composante aliphatique.....	173
3.2.1. Création du radical allyle .....	173
3.2.1.1. Irradiation à température ambiante .....	174
3.2.1.2. Irradiation à 11 K.....	175
3.2.2. Création de trans-vinylène .....	176
3.2.2.1. Irradiation à température ambiante .....	177
3.2.2.2. Irradiation à 11 K.....	179
3.2.3. Création de trans-trans-diène .....	181
3.2.3.1. Irradiation à température ambiante .....	183
3.2.3.2. Irradiation à 11 K.....	184
3.2.4. Création de vinyle .....	185
3.2.4.1. Irradiation à température ambiante .....	186
3.2.4.2. Irradiation à 11 K.....	187
4. Autres copolymères .....	189
5. Conclusion .....	191
Bibliographie.....	193

## Introduction

Dans ce chapitre, nous analyserons les effets des rayonnements ionisants sur des copolymères éthylène/styrène, aléatoires et diblocs, de différentes teneurs en styrène. Pour des raisons de clarté, seuls les résultats concernant les copolymères aléatoires seront détaillés dans le corps de ce chapitre. Les résultats obtenus sur les copolymères diblocs seront résumés en fin de chapitre mais détaillés dans l'annexe E.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la présence des cycles benzéniques dans la chaîne polymère sur le comportement sous rayonnements ionisants des segments aliphatiques, et inversement. Il s'agit donc d'analyser l'apport des transferts intra-chaîne et inter-chaînes dans le comportement sous irradiation des polymères.

Les copolymères ont été irradiés sur la ligne SME du GANIL avec des ions légers :  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ , et  $^{20}\text{Ne}$ , les caractéristiques d'irradiation de chaque polymère ayant précédemment été données dans la section II.1.3.2.2. L'analyse des modifications induites dans les polymères sous rayonnements ionisants a été réalisée exclusivement par infrarouge, comme pour l'étude des verres organiques. Quelle que soit la température d'irradiation, tous les spectres ont été acquis à 11 K.

Les polymères ont été irradiés à deux températures, 11 K et température ambiante. Les transferts dans les polymères peuvent se faire par le biais de transferts d'énergie ou par celui des transferts d'espèces réactives : irradier à différentes températures permet de découpler ces deux types de transferts.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation et à l'analyse des spectres de polymères vierges. Dans la deuxième partie, nous analyserons les spectres des polymères irradiés et présenterons les défauts créés dans les polymères. La troisième partie sera consacrée à la quantification de ces défauts et à l'évaluation de l'influence de la concentration en styrène sur la formation de ces défauts dans les polymères. Enfin, dans la quatrième et dernière partie, les résultats obtenus sur les copolymères aléatoires et diblocs éthylène/styrène seront comparés.

## 1. Spectres des polymères vierges

### 1.1. Polyéthylène

Le polyéthylène est choisi comme référence des segments aliphatiques dans les copolymères éthylène/styrène. La Figure IV.1-1 représente le spectre infrarouge d'un film de polyéthylène de 26  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, acquis à température ambiante avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

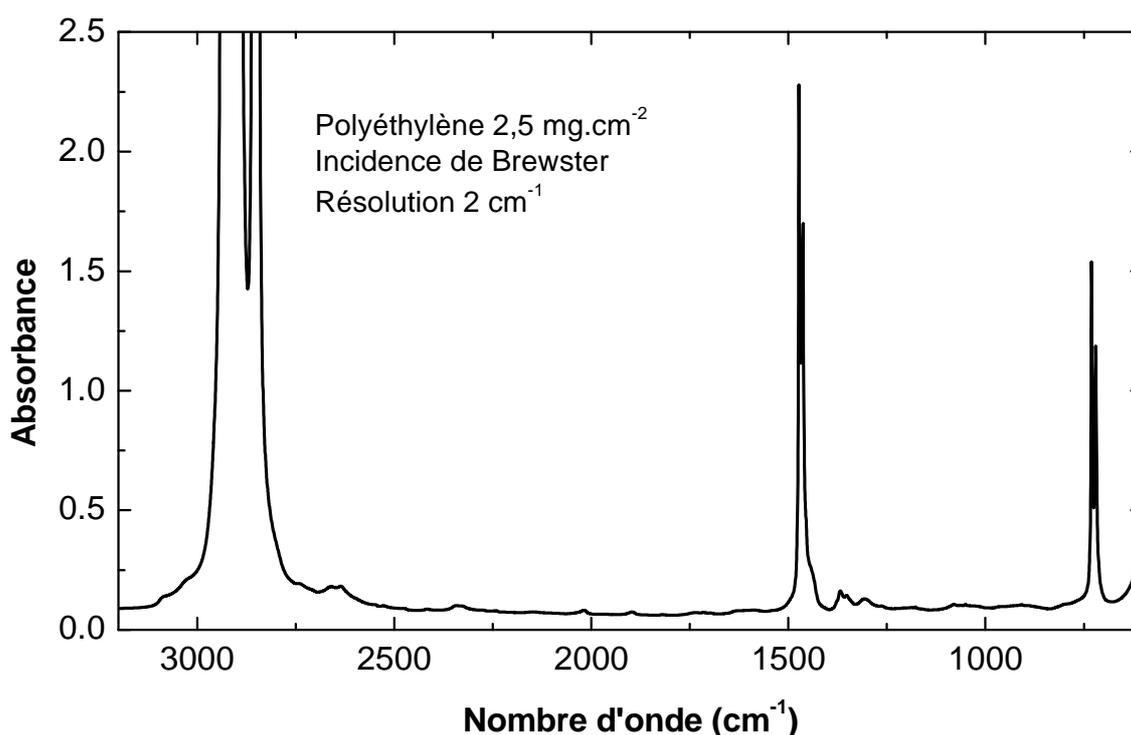


Figure IV.1-1 : Spectre infrarouge d'un film de polyéthylène vierge d'une épaisseur de 26  $\mu\text{m}$ , acquis à température ambiante et à l'angle de Brewster avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Etant donné l'épaisseur des films utilisés, la majorité des bandes caractéristiques du polyéthylène saturent. La loi de Beer-Lambert n'est de ce fait plus applicable et la détermination de la destruction des groupements aliphatiques, par le suivi de la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques, ne peut donc pas être réalisée dans ce polymère. Seuls les nouveaux groupements créés sous rayonnements ionisants seront donc quantifiés dans le polyéthylène.

Les principales bandes infrarouge du polyéthylène et leurs attributions sont regroupées dans le Tableau IV.1-1.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	Attribution
2925	Très forte	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2853	Forte	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2018	Faible	1301 + 721
1894	Faible	1310 (Raman) + 731
1470	Forte	$\delta(\text{CH}_2, \text{phase cristalline})$
1460	Forte	$\delta(\text{CH}_2)$
1456	Très faible	$\delta_a(\text{CH}_2)$
1369	Faible	$\omega(\text{CH}_2)$
1353	Faible	$\omega(\text{CH}_2, \text{phase amorphe})$
1301	Faible	$\omega(\text{CH}_2, \text{phase amorphe})$
1080	Très faible	$\nu(\text{CC}, \text{phase amorphe})$
1065	Très faible	$\nu(\text{CC})$
730	Variable	$\text{R}(\text{CH}_2, \text{phase cristalline})$
725	Variable	$\text{R}(\text{CH}_2, \text{phase amorphe})$
720	Variable	$\text{R}(\text{CH}_2, \text{phase cristalline})$

Tableau IV.1-1 : Attribution et intensité relative des bandes infrarouge du polyéthylène [Mél03].

## 1.2. Polystyrène

Le polystyrène est choisi comme référence des segments aromatiques dans les copolymères éthylène/styrène. La Figure IV.1-2 représente le spectre infrarouge d'un film de polystyrène atactique de  $17 \mu\text{m}$  d'épaisseur, acquis à température ambiante avec une résolution de  $2 \text{cm}^{-1}$ .

A cette épaisseur, seule la bande infrarouge à  $700 \text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de déformation des liaisons C-H du cycle hors du plan, sature. Les autres bandes ne saturant pas, elles peuvent être utilisées pour l'étude de la destruction intrinsèque du cycle benzénique dans le polystyrène, par le suivi de la diminution de leurs intensités.

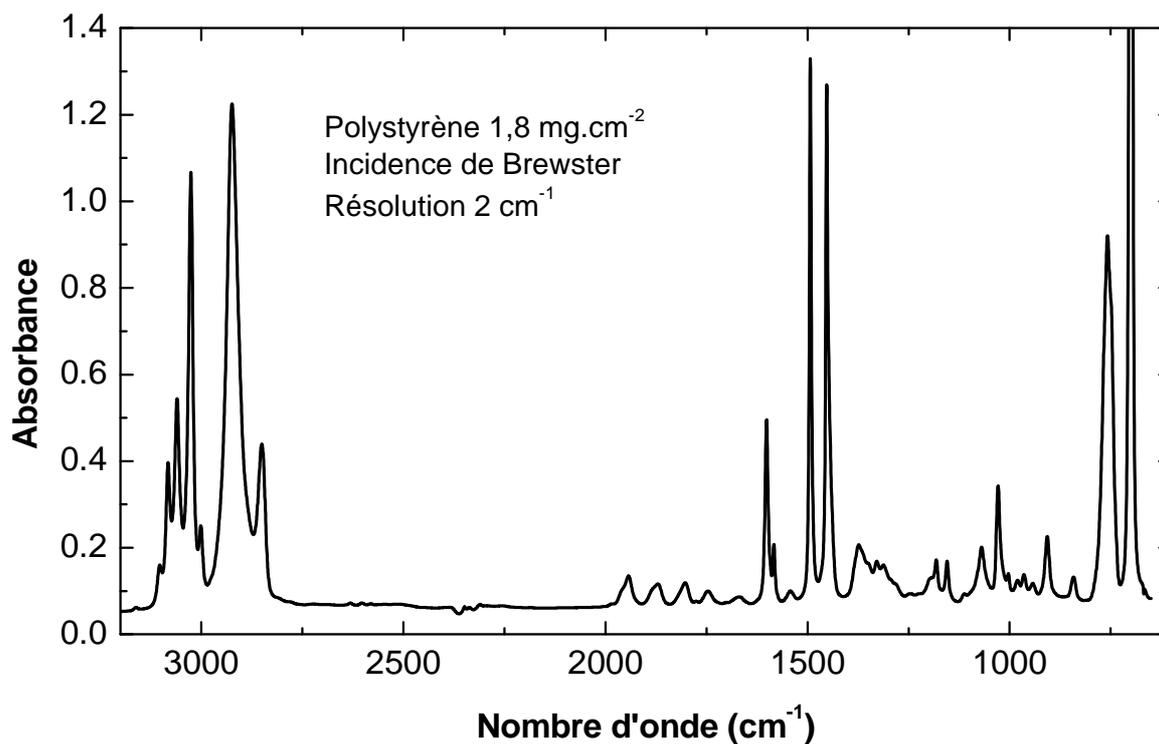


Figure IV.1-2: Spectre infrarouge d'un film de polystyrène vierge d'une épaisseur de 17  $\mu\text{m}$ , acquis à température ambiante et à l'angle de Brewster avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Les principales bandes infrarouge du polystyrène et leurs attributions sont regroupées dans le Tableau IV.1-2.

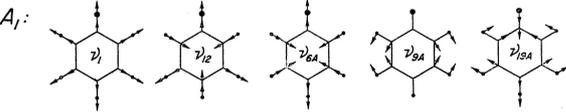
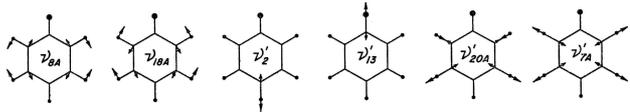
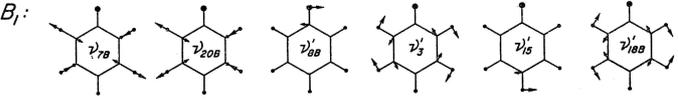
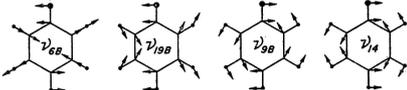
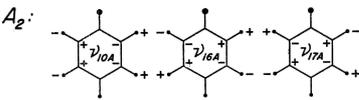
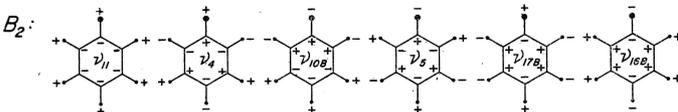
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	
3099,0	$\nu_{7B} (B_1)$	
3080,8	$\nu_{20B} (B_1)$	
3058,5	$\nu'_{20A} (A_1)$	
3025,0	$\nu'_2 (A_1)$	
2923,0	$\nu_a (\text{CH}_2)$	$A_1$ : 
2851,0	$\nu_s (\text{CH}_2)$	
1601,0	$\nu_{9B} (B_1)$	
1582,3	$\nu_{9A} (A_1)$	
1492,0	$\nu_{19A} (A_1)$	
1452,0	$\nu_{19B} (B_1) + \delta (\text{CH}_2)$	$B_1$ : 
1327,0	$\nu'_3 (B_1)$	
1310,0	$\nu_{14} (B_1)$	
1179,0	$\nu_{8A} (A_1)$	
1155,0	$\nu'_{15} (B_1)$	
1069,3	$\nu'_{18B} (B_1)$	$A_2$ : 
1028,2	$\nu_{18A} (A_1)$	
1002,3	$\nu_1 (A_1)$	
980,1	$\nu_5 (B_2)$	$B_2$ : 
965,0	$\nu_{17A} (A_2)$	
907,0	$\nu_{17B} (B_2)$	
842,2	$\nu_{10} (A_2)$	
757,8	$\nu_{10B} (B_2)$	
700,0	$\nu_{11} (B_2)$	
622,0	$\nu_{6B} (B_1)$	

Tableau IV.1-2 : Attribution des bandes infrarouge du polystyrène atactique [Nyq92], à gauche, selon la notation de C.Y. Liang et S. Krimm [Lia58], à droite.

### 1.3. Copolymères aléatoires éthylène/styrène

La Figure IV.1-3 représente le spectre infrarouge d'un film de copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 7,0 % molaire en styrène, de  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'épaisseur. Le spectre est acquis à température ambiante et à l'angle de Brewster avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

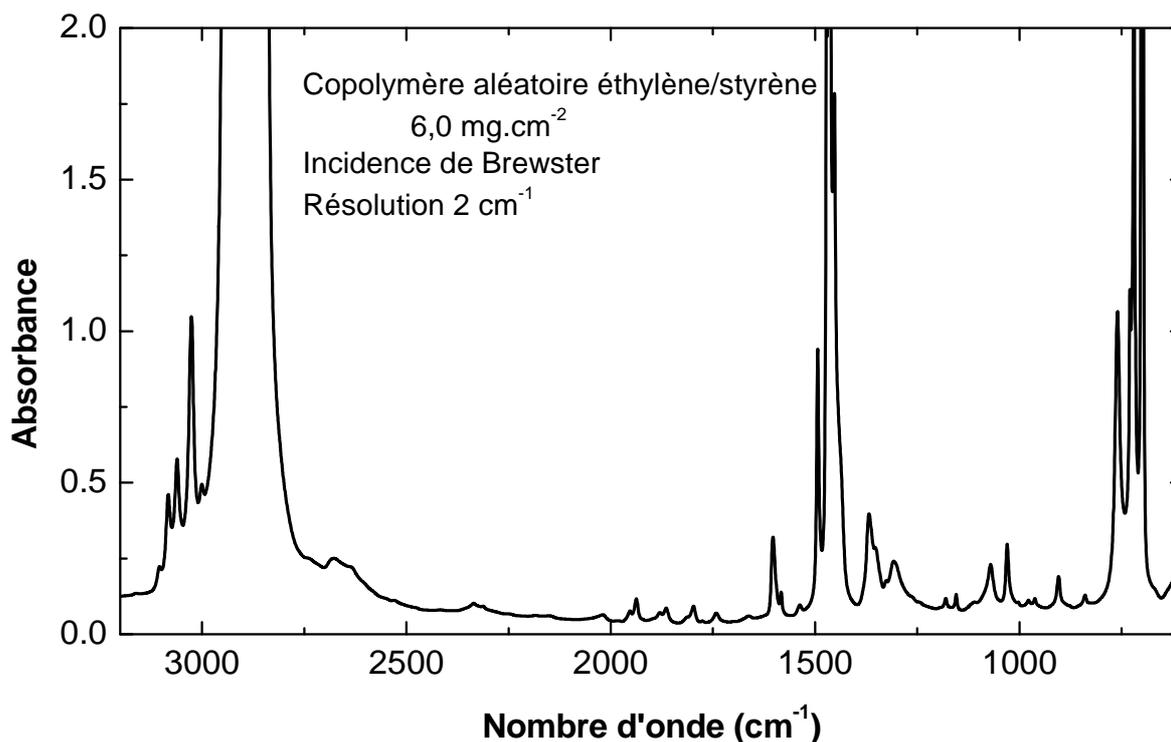


Figure IV.1-3 : Spectre infrarouge d'un film de copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 7,0 % molaire en styrène d'une épaisseur de 6,0 mg.cm<sup>-2</sup>. Acquisition à température ambiante et à l'angle de Brewster avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

Les vibrateurs présents dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène sont identiques à ceux contenus dans le polyéthylène et le polystyrène. Toutefois, du fait de la différence de longueur de certains segments ou du fait de l'apparition de nouvelles séquences (styrène-éthylène-styrène ou éthylène-styrène-éthylène), les bandes d'absorption correspondantes dans les copolymères aléatoires sont légèrement décalées en position par rapport à celles du polyéthylène et du polystyrène. Nous avons déjà montré sur la Figure II.2-9 un exemple des légères différences spectrales observées.

La Figure IV.1-4 montre un exemple de l'évolution des bandes caractéristiques de l'élongation des liaisons C-H des cycles benzéniques avec la concentration en styrène. Nous avons discuté dans la section II.2.2.3.2 de la proportionnalité de l'absorbance des bandes avec la teneur en styrène et en éthylène. Ayant trouvé un accord raisonnable entre les concentrations obtenues par RMN du proton et les concentrations calculées à partir de la spectroscopie infrarouge en supposant cette proportionnalité, il y a confirmation que l'absorbance des bandes est proportionnelle à la concentration du vibrateur et à l'épaisseur du film. En d'autres termes,

le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ , au moins pour les bandes de styrène, est constant quelque soit la teneur en éthylène.

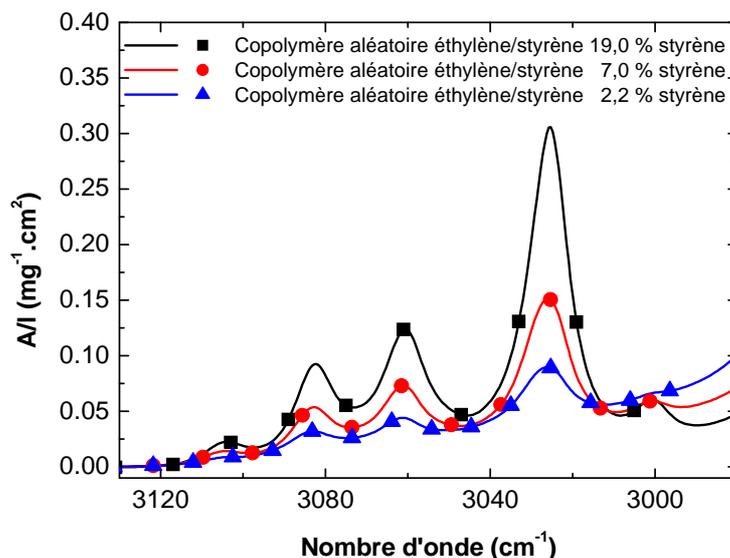


Figure IV.1-4 : Région  $3130\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouge des copolymères aléatoires éthylène/styrène contenant différentes teneurs molaires en styrène. Evolution du rapport absorbance / épaisseur des bandes infrarouge caractéristiques du cycle benzénique en fonction de la teneur molaire en styrène dans le copolymère aléatoire.

#### 1.4. Influence de la température d'acquisition des spectres

La température d'acquisition des spectres infrarouge peut modifier le spectre des polymères. Plus particulièrement, C. Gaté [Gat97] a montré au cours de sa thèse que le changement de cette température d'acquisition des spectres infrarouge modifie la forme, la largeur et la position des bandes d'absorption des vibreurs situés en phase cristalline des matériaux, mais que les bandes d'absorption des vibreurs situés en phase amorphe sont peu modifiées. La Figure IV.1-5 montre, à gauche, les spectres du polyéthylène semi-cristallin, et à droite, les spectres du polystyrène atactique, acquis à 11 K et à température ambiante. Les bandes d'absorption des vibreurs situés en phase cristalline sont étroites et de forme lorentzienne lorsqu'elles sont mesurées à basse température, tandis que les bandes d'absorption des vibreurs situés en phase amorphe sont larges et de forme gaussienne, quelle que soit la température de mesure.

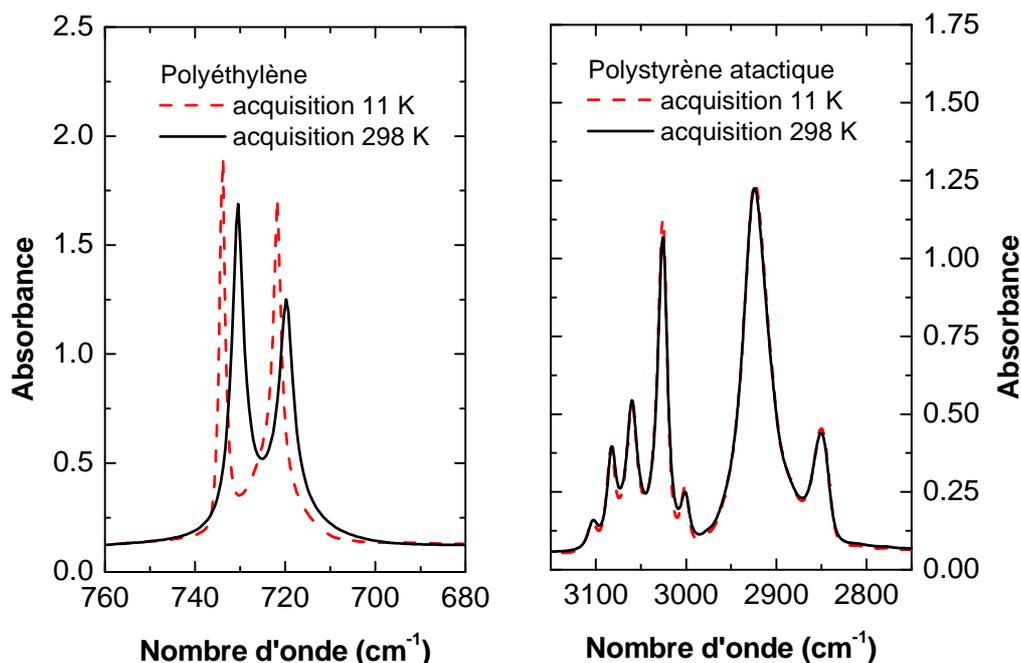


Figure IV.1-5 : A gauche, bandes de vibration des rocking des  $-CH_2$  en phase cristalline dans le polyéthylène, à  $730$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ , et à droite, spectre du polystyrène atactique dans la région  $3150$ - $2750\text{ cm}^{-1}$ . Evolution des bandes d'absorption en fonction de la température d'acquisition du spectre infrarouge.

La température d'acquisition du spectre infrarouge n'a pas d'influence sur les bandes du polystyrène atactique, complètement amorphe. Par contre, pour les bandes de vibration des rocking des  $-CH_2$  en phase cristalline dans le polyéthylène, à  $730$  et  $720\text{ cm}^{-1}$ , la position des bandes infrarouge est décalée, la largeur à mi-hauteur est réduite et l'intensité est augmentée. Il est donc nécessaire de déterminer les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  nécessaires pour la quantification des différents défauts à  $11\text{ K}$ .

L'élargissement des bandes infrarouge lorsque la cristallinité de l'échantillon diminue peut être expliqué par l'augmentation du nombre de configurations de la liaison dans le milieu. Le décalage de la bande infrarouge est quant à lui expliqué par la variation de la constante de force de la liaison avec la température.

## 2. Analyse des spectres des polymères irradiés

Au cours de cette étude, cinq modifications ont été sélectionnées comme représentatives des défauts créés lors de l'irradiation des copolymères éthylène/styrène : la destruction des cycles benzéniques et la création de quatre défauts dans la composante aliphatique des copolymères. Ces quatre défauts sont les radicaux allyles ( $942\text{ cm}^{-1}$ ), les trans-vinylènes ( $967\text{ cm}^{-1}$ ), les trans-trans-diènes ( $985\text{ cm}^{-1}$ ) et les vinyles ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ).

La Figure IV.2-1 regroupe les bandes de création des quatre groupements formés sous irradiation et qui seront étudiés dans ce chapitre. Les spectres représentés ici sont ceux du polyéthylène, mais les bandes caractéristiques des défauts étudiés apparaissent également sur les spectres des copolymères.

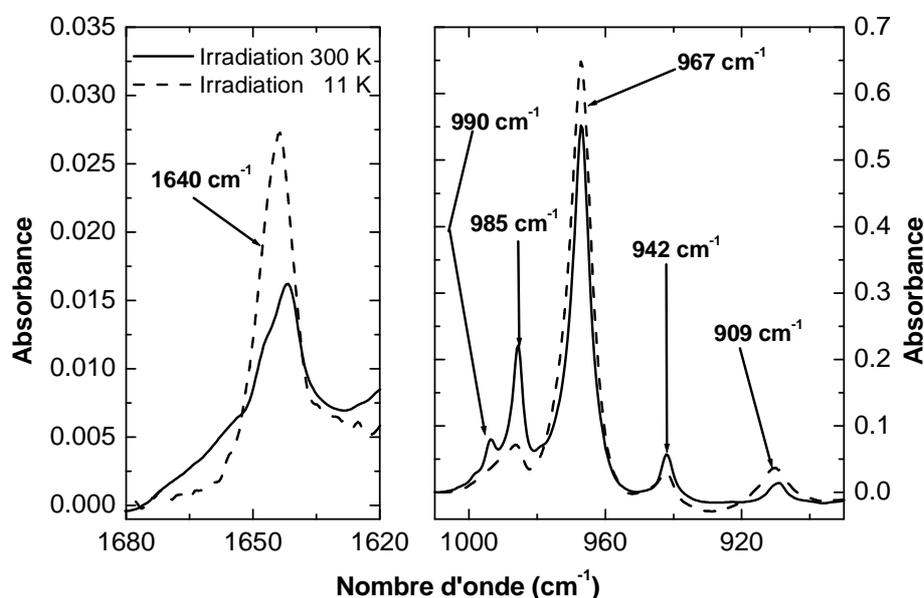


Figure IV.2-1 : Spectres infrarouge du polyéthylène irradié à 11 K et à 300 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $11\text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  à une dose de  $5,7\text{ MGy}$ . Les spectres ont été acquis à 11 K puis soustraits du spectre du polyéthylène vierge acquis à la même température. Quatre groupements ont été identifiés : les radicaux allyles à  $942\text{ cm}^{-1}$ , les trans-vinylènes à  $967\text{ cm}^{-1}$ , les trans-trans-diènes à  $985\text{ cm}^{-1}$  et les vinyles à  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des verres organiques cyclohexane/benzène (chapitre III), la formation de cyclohexène à partir d'une molécule de benzène pouvait être formellement exclue<sup>1</sup>. Il convient

<sup>1</sup> L'addition de quatre atomes d'hydrogène pour former du cyclohexane à partir du benzène est totalement irréaliste.

maintenant d'être plus précautionneux quant à la composante d'origine des quatre défauts créés que nous allons analyser. Dans les spectres du polystyrène irradié [Bal96], [Fer08], la plupart des bandes présentées dans la Figure IV.2-1 sont présentes<sup>1</sup>. Cependant, la bande la plus intense dans le polystyrène irradié est celle à  $894\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vinylidènes, et elle n'est pas présente dans les spectres des copolymères. Nous pouvons donc conclure que si la composante aromatique irradiée contribue aux défauts que nous allons analyser, c'est de manière négligeable. Nous considérerons donc que les défauts étudiés sont exclusivement formés dans la composante aliphatique.

Dans la composante aliphatique, la formation d'autres défauts, en particulier des radicaux alkyles (à 11 K) et polyényles (à température ambiante) est attendue. A notre connaissance, aucune bande caractéristique des radicaux polyényles n'a été mentionnée sur les spectres infrarouge du polyéthylène irradié. M. Mélot [Mél03] a attribué la bande de vibration à  $3017\text{ cm}^{-1}$  aux radicaux alkyles, lors de l'irradiation de polyéthylène à basse température. Malheureusement, du fait de la présence de bandes caractéristiques de la composante aromatique, cette bande n'est pas exploitable sur les spectres infrarouge des copolymères. Ceci est dommage car la formation d'alkyles donne une information très complémentaire à celle fournie par la formation de défauts stables.

Du fait de la présence dans les copolymères aléatoires de séquences éthylène-styrène, la formation de nouveaux défauts, tels que par exemple une double liaison trisubstituée du type  $(-\text{CH}(\phi)=\text{CH}-)$  peut être envisagée. Nous n'avons pas observé de bande caractéristique de ce type de défaut dans les spectres des copolymères irradiés.

Il serait par ailleurs intéressant d'identifier des défauts formés à partir de la composante aromatique et qui ne peuvent pas être créés dans la composante aliphatique, comme par exemple les radicaux benzyles ou cyclohexadienyles (Figure I.3-5), ou encore des groupements stables. Ces groupements stables peuvent être ceux détectés dans le polystyrène [Fer08] : les doubles liaisons conjuguées non symétriques, les cycles benzéniques disubstitués et le benzène. L'information disponible sur les spectres vibrationnels des radicaux n'est pas suffisante pour tenter de les détecter dans nos échantillons. Par contre, dans certains échantillons et dans

---

<sup>1</sup> Dans le polystyrène irradié, la bande à  $967\text{ cm}^{-1}$  (trans-vinylènes) est clairement visible sur les spectres, les bandes à  $990$  et  $909\text{ cm}^{-1}$  (vinyles) apparaissent comme des épaulements, la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  pourrait être présente sur le côté d'un massif beaucoup plus important à  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à des insaturations conjuguées, la bande à  $942\text{ cm}^{-1}$  ne peut être distinguée sur les spectres.

certaines conditions d'irradiation<sup>1</sup>, la présence de tous les autres groupements stables que nous venons de mentionner est en réalité visible. Néanmoins, il s'agit de bandes de faible intensité et sensibles au facteur de soustraction utilisé pour éliminer la fraction non modifiée du copolymère. Les étudier aurait demandé un travail long et minutieux de déconvolution mathématique, dont le résultat n'est pas garanti et qui n'a pas pu être entrepris dans la durée impartie à cette thèse.

Enfin, l'étude de la destruction de la composante aliphatique n'a pas donné de résultats compréhensibles : cette étude est très difficile car les bandes caractéristiques des groupements éthylène saturant aux épaisseurs de films utilisées dans cette étude. La bande à  $2020\text{ cm}^{-1}$ , bande de combinaison entre la bande à  $1301\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à  $\omega(\text{CH}_2, \text{phase amorphe})$ , et la bande à  $730\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à  $\text{R}(\text{CH}_2, \text{phase cristalline})$ , ne sature pas et a été analysée. La vitesse de diminution de l'intensité de cette bande avec la dose ne décroît pas, voire augmente avec la concentration de styrène. Une raison possible serait un effet conjugué de la destruction de la phase cristalline et de la destruction réelle des vibreurs. Rappelons toutefois que dans les verres organiques (section III.3.2.1), alors que ceux-ci sont en phase amorphe, nous avons observé un comportement similaire (absence d'effet du styrène sur la destruction du cyclohexane mesurée par la diminution des intensités des bandes infrarouge), tout aussi incompris.

### ***2.1. Destruction des groupements aromatiques***

Comme dans le cas de la destruction du benzène dans les verres organiques cyclohexane/benzène (section III.2.1), la destruction de la composante aromatique des copolymères éthylène/styrène est suivie par la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des cycles benzéniques, en fonction de la dose. La bande à  $3083\text{ cm}^{-1}$ , liée aux vibrations  $\nu(\text{CH})$  des cycles benzéniques, est étudiée pour suivre la destruction de la composante aromatique. Dans le polystyrène, toutes les bandes de ce groupement décroissent de façon similaire [Fer08] sous rayonnements ionisants donc l'étude de plusieurs bandes n'aurait apporté aucune information supplémentaire. Ce comportement a cependant été vérifié car il est différent de celui des bandes caractéristiques du benzène dans les verres organiques.

---

<sup>1</sup> A titre d'exemple, la présence de groupements benzéniques disubstitués est claire pour des irradiations à température ambiante, mais difficilement décelable pour les irradiations à 11 K.

La Figure IV.2-2 montre la région spectrale  $3140\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux bandes de vibration  $\nu(\text{CH})$  des cycles benzéniques, dans le polystyrène atactique avant et après irradiation, à température ambiante, à gauche, et à 11 K, à droite, avec des ions  $^{18}\text{O}$  à une dose de 20 MGy.

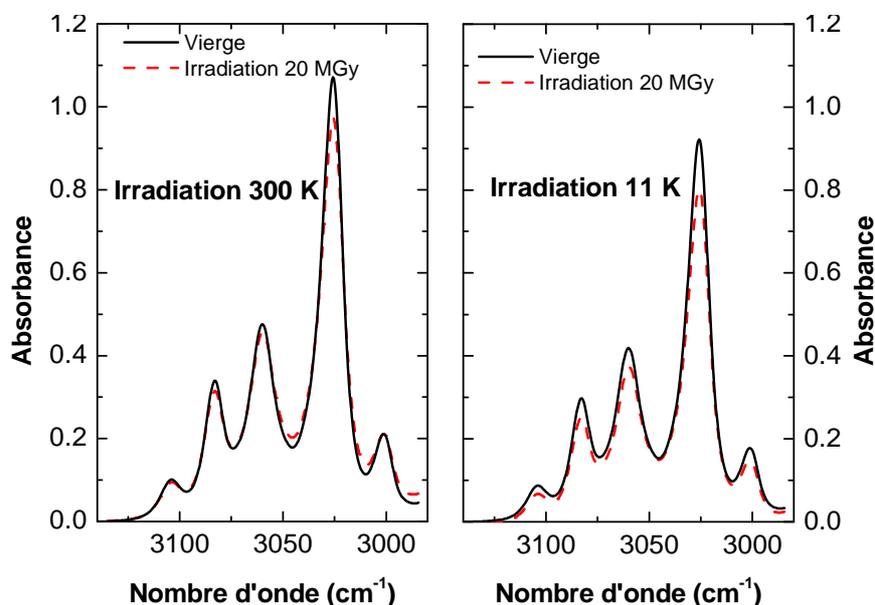


Figure IV.2-2 : Région  $3140\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouge du polystyrène atactique vierge et irradié avec des ions  $^{18}\text{O}$  à une dose de 20 MGy, à température ambiante, à gauche, et à 11 K, à droite. Spectres infrarouge acquis à 11 K.

## 2.2. Création dans la composante aliphatique

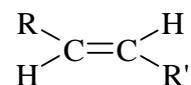
### 2.2.1. Création du radical allyle

Le seul radical étudié dans ce travail est le radical allyle, dont la formule chimique est schématisée ci-dessous. Selon M. Dole et G.G.A. Böhm [Dol68], le radical allyle présente une bande caractéristique à  $942\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge. Par ailleurs, M. Mélot [Mél03] a analysé en détail la bande associée à ce radical, en particulier l'influence de la température de mesure et celle du pouvoir d'arrêt. Il existe également une contribution à  $947\text{ cm}^{-1}$ , qui est plus importante à fort pouvoir d'arrêt. Nous analyserons ici la hauteur de la bande à  $942\text{ cm}^{-1}$ .



### 2.2.2. Création de trans-vinylènes

La formule chimique du groupement trans-vinylène est la suivante.

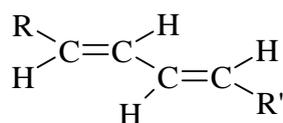


La bande d'absorption à  $967 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de déformation angulaire symétrique hors du plan (wagging) des liaisons C-H des trans-vinylènes. La bande d'absorption correspondante des cis-vinylènes est située entre  $730$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$  [Gat97], mais elle n'a pas été observée dans le polyéthylène [Mél03]. En raison de la présence des bandes d'absorption relatives aux groupements aromatiques dans les copolymères éthylène/styrène, qui gênent la lecture du spectre infrarouge dans la région  $730\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ , aucune conclusion ne peut être émise quant à la formation ou non de cis-vinylène dans les copolymères. Cependant, il est très probable que, si ce groupement n'est pas formé dans le polyéthylène, il ne le sera pas dans les copolymères.

La bande d'absorption à  $967 \text{ cm}^{-1}$  fait partie d'un massif. Toutefois, cette bande étant la plus intense, l'erreur faite en mesurant directement l'absorbance de la bande, sans déconvolution préalable, est faible.

### 2.2.3. Création de trans-trans-diène

La formule chimique du groupement trans-trans-diène est la suivante.



La bande caractéristique des vibrations de wagging des liaisons C-H des trans-trans-diènes est située à  $985 \text{ cm}^{-1}$ . Ce défaut est majoritairement formé dans la composante aliphatique des copolymères éthylène/styrène.

La bande d'absorption à  $985 \text{ cm}^{-1}$  fait partie d'un massif dans lequel elle n'est pas la plus intense : la mesure spectrale de son intensité n'est donc pas aisée. Dans ce type de situation, la déconvolution mathématique du massif est la meilleure méthode pour la détermination précise de l'absorbance de chacune des bandes. Toutefois, en raison du grand nombre de spectres exploités, la déconvolution systématique des spectres n'a pas été réalisée. La déconvolution

d'un nombre limité de spectres a malgré tout été effectuée afin de calculer l'erreur réalisée sur la mesure des hauteurs de bande : cette erreur n'excède pas 10 %.

#### 2.2.4. Création de vinyle

La création de vinyle peut être observée grâce à trois bandes d'absorption, à  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ , visibles sur les spectres infrarouge des copolymères éthylène/styrène et du polyéthylène irradiés. La bande de vibration à  $1640\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations  $\nu(\text{C}=\text{C})$  de tous les alcènes non symétriques tandis que les deux bandes à  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $909\text{ cm}^{-1}$  sont spécifiques des liaisons vinyloxy.

Les doubles liaisons asymétriques comprennent les vinyloxy, les cis-vinyloxy et les vinyloxydène. Dans les spectres infrarouge des copolymères irradiés, nous n'avons pas observé de bande d'absorption caractéristique ni des cis-vinyloxy, ni des vinyloxydène. Par contre, les vinyloxy sont créés sans aucun doute possible. La bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est donc assimilée aux vinyloxy dans cette étude. En raison du recouvrement de la bande à  $985\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des trans-trans-diènes, et de la bande à  $990\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vinyloxy, cette dernière ne sera pas exploitée par la suite. De plus, le polystyrène vierge présente une bande d'absorption à  $907\text{ cm}^{-1}$ . Du fait du recouvrement entre cette bande, caractéristique de la vibration  $\nu_{17B}(B_2)$  du polystyrène et détruite sous rayonnements ionisants, et la bande caractéristique des vinyloxy, créée à  $909\text{ cm}^{-1}$ , il n'a pas non plus été possible d'exploiter cette dernière de façon fiable.

La bande de vibration à  $1640\text{ cm}^{-1}$  est isolée et son coefficient d'extinction molaire est connu : seule cette bande sera donc analysée dans la suite de ce travail pour l'étude des vinyloxy.

### 2.3. Coefficients d'extinction molaire

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux coefficients d'extinction molaire des bandes infrarouge caractéristiques des défauts créés dans la composante aliphatique des copolymères et présentés précédemment. Les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  des bandes relatives aux défauts présentés précédemment sont connus à température ambiante dans le polyéthylène, à l'exception de celui de la bande à  $942\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du radical allyle. Le coefficient d'extinction molaire étant fonction de la température d'acquisition du spectre et les spectres ayant été enregistrés à 11 K dans cette étude, il est nécessaire de déterminer les nouvelles valeurs des  $\epsilon$  à cette température. La méthode consiste, pour des échantillons irradiés à

température ambiante, à acquérir un premier spectre à température ambiante et un second à 11 K, à la même dose d'irradiation. L'absorbance des bandes varie alors du seul fait de la variation des  $\epsilon$ . Ainsi, M. Mélot [Mél03] a calculé les coefficients d'extinction molaire des bandes qui nous intéressent à 11 K, grâce à la relation :

$$C_{T_{amb}} = \frac{A_{T_{amb}}}{l \cdot \epsilon_{T_{amb}}} = C_{11K} = \frac{A_{11K}}{l \cdot \epsilon_{11K}} \quad \text{soit} \quad \epsilon_{11K} = \epsilon_{T_{amb}} \cdot \frac{A_{11K}}{A_{T_{amb}}}$$

Le paramètre  $l$  représente l'épaisseur du film,  $\epsilon_T$  le coefficient d'extinction molaire à la température  $T$  et  $C_T$  la concentration molaire du groupement concerné à la température  $T$ .

Le Tableau IV.2-1 regroupe les valeurs de  $\epsilon$ , à température ambiante et à 11 K, des principaux groupements stables formés dans le polyéthylène sous irradiation.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	$\epsilon_{298\text{ K}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\epsilon_{11\text{ K}}$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
1640	Doubles liaisons asymétriques (vinyles)	36 [Klo84] <sup>1</sup>	43 [Mél03]
985	Trans-trans-diènes	360 [Ahl53] <sup>2</sup>	900 [Mél03]
967	Trans-vinylènes	169 [Koc64] <sup>3</sup>	260 [Mél03]

Tableau IV.2-1 : Coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  (en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), à température ambiante et à 11 K, des groupements stables principalement formés dans le polyéthylène sous irradiation.

<sup>1</sup> : moyenne des valeurs données dans le tableau 7-6, page 96. <sup>2</sup> : déterminé en phase liquide à partir du 9,11-acide linoléique dans CS<sub>2</sub>. <sup>3</sup> : déterminé en phase solide à partir du *n*-pentatriacontène (C<sub>35</sub>H<sub>70</sub>) dans du *n*-hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>).

Les coefficients d'extinction molaire sont fonction de l'environnement du vibreur. Il est donc probable que ces paramètres soient différents dans le polyéthylène et dans les copolymères éthylène/styrène. Cependant, à notre connaissance, les valeurs des  $\epsilon$  dans ce type de matériaux ne sont pas connues. De manière générale, synthétiser des étalons défaut/copolymère pour déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondant au défaut considéré est relativement compliqué, et nous n'avons pas voulu l'entreprendre dans le cadre de cette thèse du fait du temps nécessaire. L'hypothèse que ces coefficients sont peu différents dans le polyéthylène et les copolymères éthylène/styrène a donc du être émise.

A titre de comparaison, les valeurs de  $\epsilon$  du cyclohexène, défaut majoritaire dans le cyclohexane irradié, sont très peu différents en présence de cyclohexane d'une part et en présence d'un mélange cyclohexane/benzène 25 % molaire en benzène d'autre part (section III.2.3). Cette teneur molaire en benzène étant équivalente à la teneur maximale en styrène

dans les copolymères étudiés, les valeurs de  $\epsilon$  des défauts formés dans la composante aliphatique des copolymères peuvent être considérées égales ou très peu différentes de celles observées dans le polyéthylène.

### **3. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants**

Nous commencerons cette partie par la présentation de l'influence de la présence de la composante aliphatique sur les groupements aromatiques. Cette étude est réalisée à travers la quantification de la destruction intrinsèque des cycles benzéniques et son évolution d'une part avec la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène et d'autre part avec la température d'irradiation. Comme précisé dans la section IV.2, aucune bande d'absorption liée à la formation d'un défaut spécifique de la composante aromatique n'étant facilement analysable, l'influence de la présence des groupements aliphatiques sur la création d'un défaut spécifique à la composante aromatique n'a pas été étudiée. Dans un second temps, l'effet de la présence des groupements aromatiques sur les groupements aliphatiques sous irradiation sera présenté à travers la quantification des défauts spécifiques qui y sont créés : les radicaux allyles, les trans-vinylènes, les trans-trans-diènes et les vinyles.

Comme précédemment dans le chapitre III, l'utilisation de l'absorbance des bandes, dans un but de quantification, est fonction du type de la modification étudiée. Dans le cas du suivi de la destruction des groupements, l'expression utilisée est  $(A-A_0)/A_0$ . Dans le cas de la création de nouveaux défauts, l'absorbance  $A$  est directement utilisée et la concentration est exprimée, dans toute cette partie, en moles de défauts créés par unité de masse de la composante dans laquelle ce défaut est formé. Les rendements radiochimiques sont exprimés en moles par unité d'énergie déposée dans la composante où le défaut est créé : ils sont calculés grâce aux équations (II.1-3) et (II.1-4).

Sauf indication contraire, les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec des irradiations avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ , à un pouvoir d'arrêt moyen de  $3,9 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

#### ***3.1. Destruction des groupements aromatiques***

##### **3.1.1. Irradiation à température ambiante**

La Figure IV.3-1 représente l'évolution de la bande à  $3083 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du cycle benzénique, en fonction de la dose dans les différents copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à température ambiante.

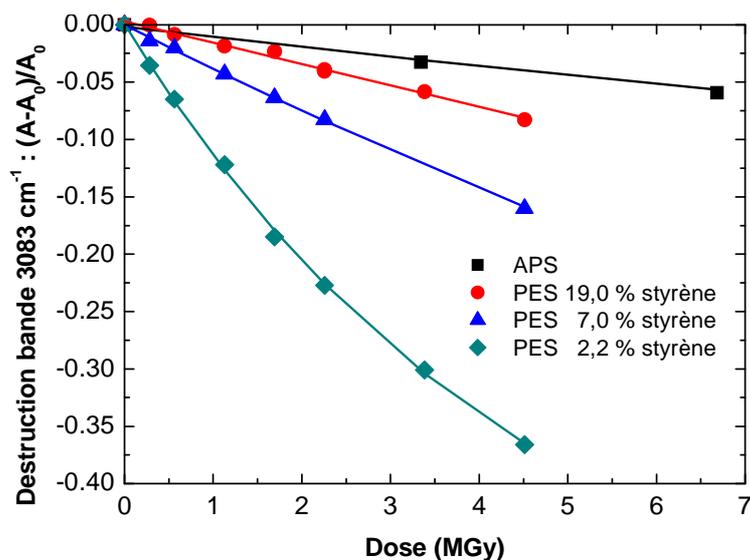


Figure IV.3-1 : Diminution de l'intensité de la bande de styrène à  $3083\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène de différentes teneurs en styrène. Irradiations réalisées avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  à température ambiante et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

La Figure IV.3-2 représente l'évolution des rendements radiochimiques de destruction des cycles aromatiques en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères irradiés à température ambiante. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de la même modification dans le polystyrène atactique.

La destruction du cycle benzénique augmente fortement lorsque la teneur en styrène dans le matériau diminue. Le rendement radiochimique de destruction des cycles benzéniques est multiplié par 2 entre le polystyrène atactique et le copolymère 19,0 % molaire en styrène et par 14 entre le polystyrène atactique et le copolymère 2,2 % molaire en styrène.

Tout comme dans les verres organiques cyclohexane/benzène, la sensibilisation sous rayonnements ionisants des cycles benzéniques en présence de groupements aliphatiques est très marquée.

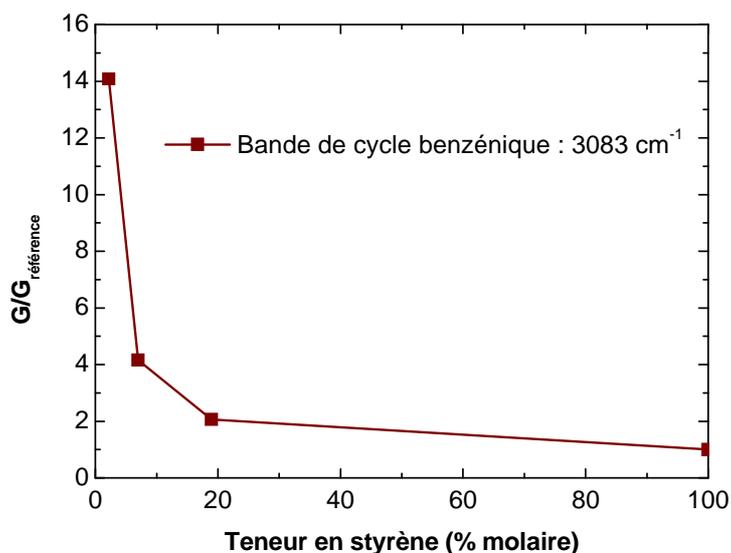


Figure IV.3-2 : Evolution du rapport des rendements radiochimiques de destruction des cycles benzéniques en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ . Rapport entre le G dans les copolymères et le G de la référence, ici le polystyrène atactique. Etude de la bande à  $3083\text{ cm}^{-1}$  lors d'irradiations réalisées à température ambiante. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.1.2. Irradiation à 11 K

La Figure IV.3-3 représente l'évolution de l'intensité de la bande à  $3083\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des  $\nu(\text{CH})$  des cycles benzéniques, en fonction de la dose, dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à 11 K. Comme observé lors des irradiations à température ambiante, la destruction des cycles benzéniques augmente lorsque la teneur en styrène dans le matériau diminue.

La Figure IV.3-4 représente l'évolution des rendements radiochimiques de destruction des cycles benzéniques en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères irradiés à 11 K. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de la même modification dans le polystyrène atactique.

Là encore, la radiosensibilisation de la composante aromatique en présence des groupements aliphatiques est très marquée. Le rendement radiochimique de destruction des cycles benzéniques est multiplié par 3 entre le polystyrène atactique et le copolymère 19,0 % molaire en styrène et par 6 entre le polystyrène atactique et le copolymère 2,2 % molaire en styrène.

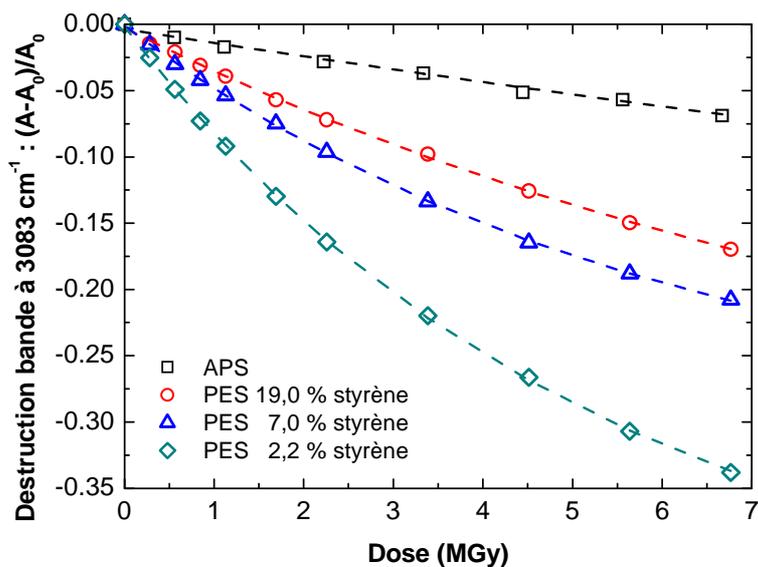


Figure IV.3-3 : Diminution de l'intensité de la bande de styrène à  $3083\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène de différentes teneurs en styrène. Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

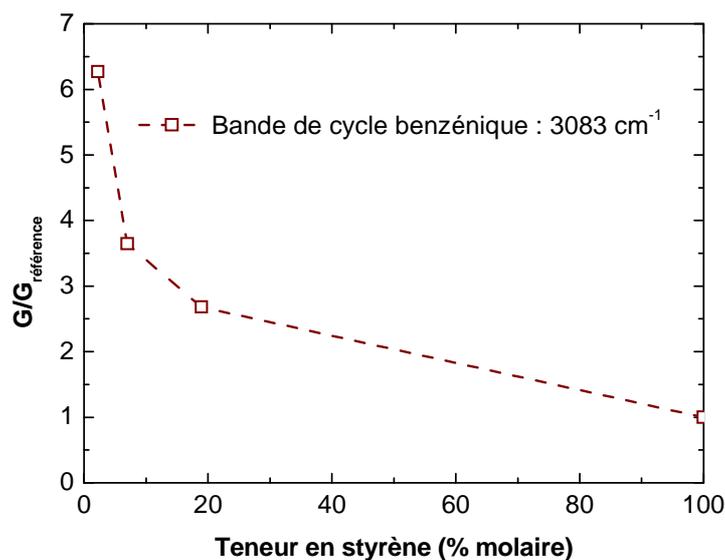


Figure IV.3-4 : Evolution du rapport des rendements radiochimiques de destruction des cycles benzéniques en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ . Rapport entre le G dans les copolymères et le G de la référence, ici le polystyrène atactique. Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

## 3.2. Création dans la composante aliphatique

### 3.2.1. Création du radical allyle

La Figure IV.3-5 représente l'évolution de la concentration relative en radicaux allyles en fonction de la dose dans le polyéthylène irradié à 11 K et à température ambiante. La valeur du coefficient d'extinction molaire n'étant pas connue pour cette bande, nous portons sur les figures relatives à ce défaut le produit  $C \cdot \epsilon$ <sup>1</sup>. Les résultats sont très similaires à ceux obtenus par M. Mélot [Mél03] pour une irradiation avec des ions <sup>16</sup>O. A basse température, cette évolution est supra-linéaire : la formation de ce défaut augmente lorsque le recouvrement de traces devient possible. Ceci n'est pas surprenant : un radical allyle est formé à partir d'une insaturation et d'un radical alkyle proches voisins, et à mesure que la dose augmente, la probabilité statistique de former un radical alkyle au voisinage d'une insaturation, ou l'inverse, augmente. La concentration en radicaux allyles est plus importante à température ambiante qu'à 11 K, vraisemblablement grâce à la migration des radicaux alkyles venant s'ajouter sur les insaturations créées. A priori, la formation de radicaux allyles, à basse température et à faible dose, n'est pas attendue<sup>2</sup>, mais au vu des résultats obtenus, il semble que sans migration de radical alkyle, ce défaut puisse être créé par action directe et exclusive de l'irradiation.

Par ailleurs, à température ambiante, une tendance nette à la saturation de la concentration lorsque la dose augmente est observée. C'est le comportement que l'on retrouvera, à des degrés quelque peu différents, pour les trois autres défauts analysés dans ce chapitre. Cette tendance à la saturation est couramment décrite par une cinétique de création par action des rayonnements ionisants d'ordre zéro et une cinétique de destruction d'ordre un, qui traduit la destruction des défauts créés par action des rayonnements ionisants ou par attaque d'espèces réactives. En réalité, il est vraisemblable que les transferts d'énergie vers les défauts radio-induits soient également en partie responsables de la mise en place de cet effet de saturation<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Nous avons divisé l'absorbance de la bande par l'épaisseur de l'échantillon exprimé en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce qui est homogène avec l'utilisation des unités suivantes :  $C$  ( $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et  $\epsilon$  ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

<sup>2</sup> Les expériences de RPE ne montrent pas la formation de radicaux allyles, ou tout du moins n'en voient pas le signal superposé au signal des alkyles, qui est prédominant. L'apparition de la bande à  $942\text{ cm}^{-1}$  dès les plus faibles doses avait étonné M. Mélot [Mél03]. Il avait émis l'hypothèse d'un effet de pouvoir d'arrêt. Des mesures récentes au laboratoire ont montré l'apparition de cette bande aussi pour des irradiations avec des électrons.

<sup>3</sup> Si le défaut créé est celui qui sert de piège d'énergie, la cinétique est alors identique  $dC/dD = G \cdot (1 - \alpha \cdot C)$ .

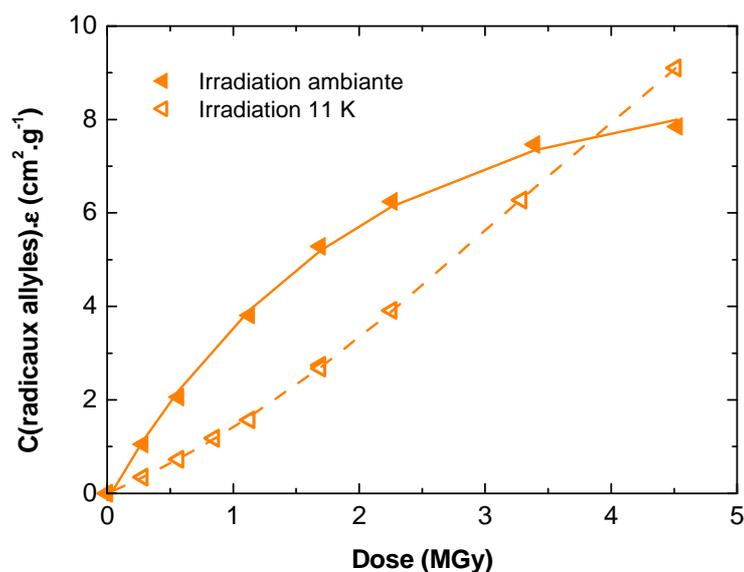


Figure IV.3-5 : Evolution de la concentration relative,  $C \cdot \epsilon$ , en radicaux allyles en fonction de la dose dans le polyéthylène irradié. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polyéthylène irradié, duquel a été soustrait le spectre du polyéthylène vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et à 11 K, et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.2.1.1. Irradiation à température ambiante

La Figure IV.3-6 représente l'évolution de la concentration relative  $C \cdot \epsilon$  en radicaux allyles dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à température ambiante. La présence des cycles benzéniques influence de manière extrêmement importante la création de radicaux allyles à cette température : la concentration de ce défaut dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène diminue très fortement lorsque la teneur en aromatique augmente dans le matériau. La formation de ce radical est quasiment supprimée pour le copolymère contenant 19,0 % molaire en styrène. L'ajout de groupements aromatiques a un effet plus important sur la formation d'allyles que sur la formation de trans-vinylènes, que nous présenterons dans le prochain paragraphe. S'il est admis, de manière un peu simpliste, qu'il faut un trans-vinylène et un radical alkyle pour former un radical allyle, alors il peut être formulé l'hypothèse que la présence de styrène diminue la formation de radicaux alkyles.

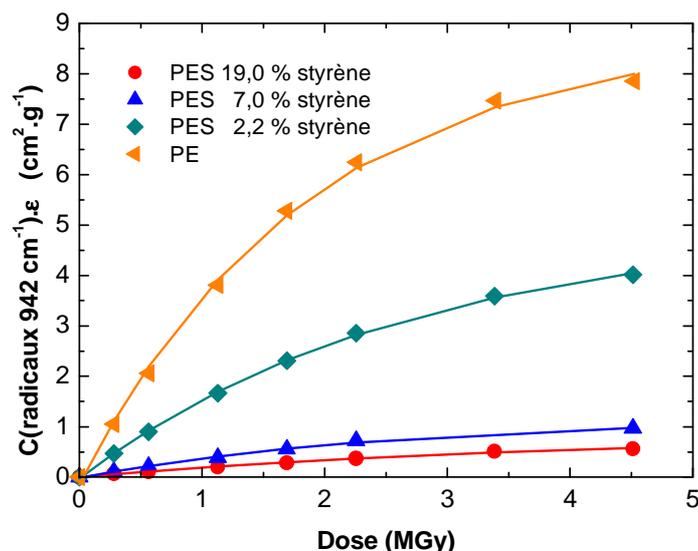


Figure IV.3-6 : Evolution de la concentration relative,  $C \cdot \epsilon$ , en radicaux allyles dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les facteurs  $C \cdot \epsilon$  sont exprimés en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.2.1.2. Irradiation à 11 K

La Figure IV.3-7 représente l'évolution de la concentration relative  $C \cdot \epsilon$  en radicaux allyles dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à 11 K. Cette évolution est similaire à celle observée dans le polyéthylène pur. Néanmoins, l'addition de styrène modifie l'évolution avec la dose, la tendance supra-linéaire étant progressivement estompée par l'introduction de styrène.

La présence des cycles benzéniques a une forte influence sur la création de radicaux allyles à basse température : la concentration en radicaux allyles dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène diminue lorsque la teneur en cycles benzéniques augmente dans le matériau. Cette diminution de la concentration en radicaux allyles étant présente dès les faibles doses, la radioprotection de la composante aliphatique par les cycles benzéniques est donc efficace à 11 K pour ce groupement. Cet effet est plus marqué à forte dose. De même que dans le cas de l'irradiation à température ambiante, l'ajout de styrène a un effet plus important sur la formation de radicaux allyles à 11 K que sur la formation de trans-vinylènes, que nous présenterons dans le prochain paragraphe.

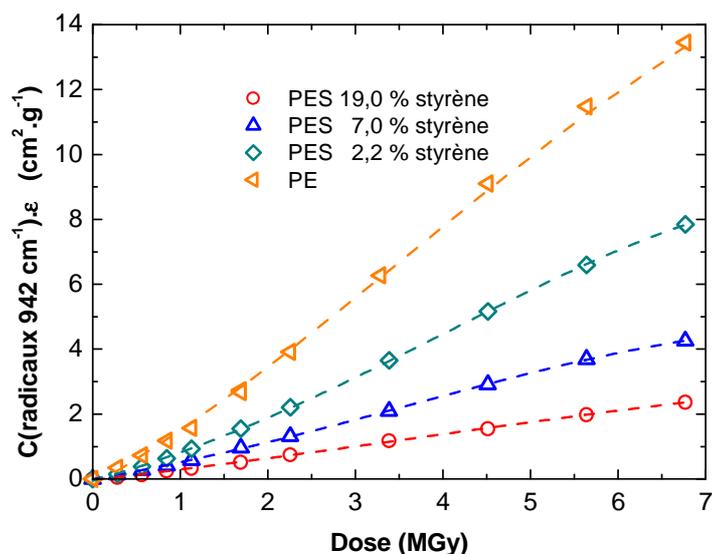


Figure IV.3-7 : Evolution de la concentration relative,  $C.\epsilon$ , en radicaux allyles dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les facteurs  $C.\epsilon$  sont exprimés en  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$  de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge.

Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

### 3.2.2. Création de trans-vinylène

Les trans-vinylènes sont le défaut stable majoritaire dans le polyéthylène et dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène. La Figure IV.3-8 représente l'évolution de la concentration de ce défaut en fonction de la dose dans un polyéthylène irradié à 11 K et à température ambiante. Deux résultats sont présentés, à gauche et à droite, pour des irradiations avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement. L'évolution de la concentration en fonction de la dose dépend de la température d'irradiation : à 11 K, l'évolution est légèrement supra-linéaire tandis qu'à température ambiante, une tendance à la saturation est observée. Ce défaut est par ailleurs formé dès les faibles doses quelque soit le pouvoir d'arrêt, même lors d'irradiations à basse température.

M. Mélot [Mél03] a montré, pour des irradiations avec des ions  $^{16}\text{O}$ , que le rendement radiochimique en trans-vinylènes à température ambiante est 2,5 fois plus important que celui obtenu à 11 K. Les processus intervenant dans la cage sont donc à l'origine d'environ la moitié des groupements trans-vinylènes créés lors des irradiations à température ambiante, l'autre moitié étant due aux recombinaisons radicalaires, permises à cette température. Pour l'irradiation avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ , nous avons trouvé un rapport significativement plus faible

(1,3) et pour l'irradiation avec des ions  $^{13}\text{C}$ , un rapport légèrement plus fort (2,9). Cette différence dans les valeurs des rapports  $G_{11\text{K}}/G_{298\text{K}}$  n'est probablement pas due à un effet de pouvoir d'arrêt, mais plutôt à une difficulté de reproductibilité<sup>1</sup>.

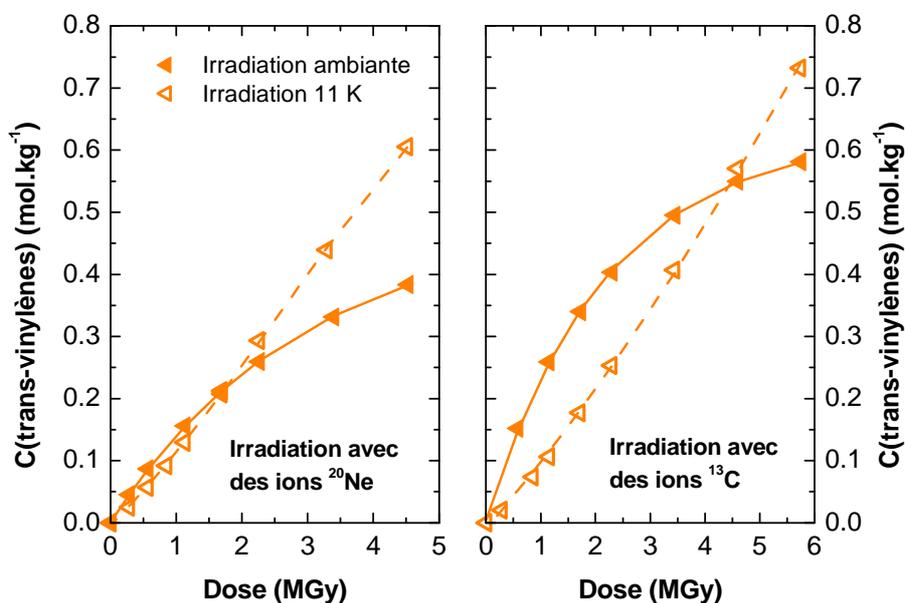


Figure IV.3-8 : Evolution de la concentration en trans-vinylènes en fonction de la dose dans le polyéthylène irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  à un pouvoir d'arrêt de  $3,9 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ , à gauche, et avec des ions  $^{13}\text{C}$  à un pouvoir d'arrêt de  $1,7 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ , à droite. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polyéthylène irradié, duquel a été soustrait le spectre du polyéthylène vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et à 11 K, et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.2.2.1. Irradiation à température ambiante

La Figure IV.3-9 représente l'évolution de la concentration de trans-vinylènes dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à température ambiante. Quelle que soit la dose, la concentration de trans-vinylènes diminue lorsque le pourcentage en styrène augmente. La radioprotection de la composante aliphatique par les cycles benzéniques s'effectue donc de façon efficace pour ce groupement lors d'irradiations à température ambiante.

<sup>1</sup> Une texture mal maîtrisée pourrait être une explication. Nous mesurons nos spectres avec une lumière polarisée, et la bande à  $967 \text{ cm}^{-1}$  est sensible au dichroïsme. Les problèmes d'épaisseur rencontrés (section E.3) pourraient être une autre explication.

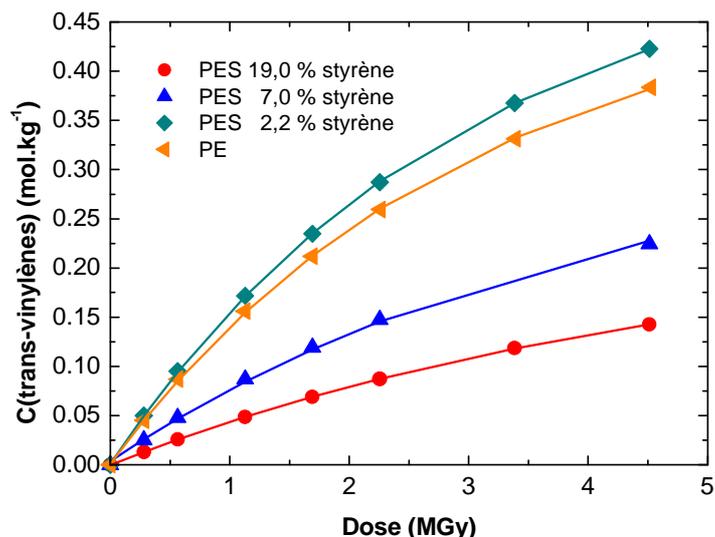


Figure IV.3-9 : Evolution de la concentration en trans-vinylènes dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose d'irradiation. Concentrations en mol.kg<sup>-1</sup> de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel le spectre du même copolymère vierge a été soustrait. Irradiations réalisées à température ambiante et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Néanmoins, dans le copolymère aléatoire éthylène/styrène de teneur 2,2 % molaire en styrène, le rendement radiochimique et la concentration quelle que soit la dose, sont légèrement supérieurs à ceux obtenus dans le polyéthylène pur. Ceci est surprenant et provient à notre avis d'un problème expérimental. Nous avons mentionné précédemment, en commentant la Figure IV.3-8, que les concentrations mesurées à température ambiante dans le polyéthylène pur irradié avec des ions <sup>20</sup>Ne étaient plus faibles que celles obtenues au cours des autres irradiations. Par ailleurs, nous n'avons pas fait des irradiations à des doses suffisamment élevées pour pouvoir mesurer précisément la concentration à saturation. Cependant, à la vue de la Figure IV.3-9, il est fort probable que la présence de groupements benzéniques diminue significativement la concentration à saturation. Il pourrait s'agir alors d'un effet combiné de transfert d'énergie vers les noyaux benzéniques et vers les insaturations.

La Figure IV.3-10 représente les rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes dans les groupements aliphatiques en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à température ambiante. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de cette même modification dans le polyéthylène.

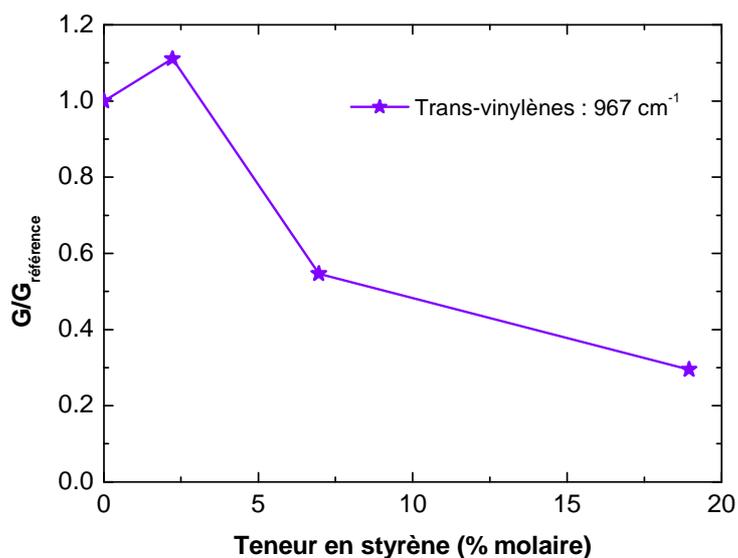


Figure IV.3-10 : Evolution du rapport des rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ . Rapport entre le G dans les copolymères et le G de la référence, ici le polyéthylène. Irradiations réalisées à température ambiante et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Comme observé sur l'évolution des concentrations de trans-vinylènes en fonction de la dose, le rendement radiochimique de trans-vinylènes dans le copolymère contenant 2,2 % molaire en styrène est légèrement supérieur à celui du même défaut dans le polyéthylène. Dans le cas du copolymère contenant 7,0 % molaire en styrène, le rendement radiochimique de création de ce groupement est divisé par 1,8 par la présence des cycles aromatiques, et dans le copolymère contenant 19,0 % molaire en styrène, il est divisé par 3,4. Si le rendement réel du polyéthylène pur a été quelque peu sous estimé, alors l'influence de l'ajout de styrène serait encore plus marqué.

### 3.2.2.2. Irradiation à 11 K

La Figure IV.3-11 représente l'évolution de la concentration de trans-vinylènes dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à 11 K. A cette température d'irradiation, la radioprotection de la composante aliphatique par les groupements aromatiques reste effective : le rendement radiochimique et la concentration de trans-vinylène, quelle que soit la dose, diminuent lorsque le pourcentage en styrène augmente dans le copolymère. Comme dans le cas des radicaux allyles, l'addition de styrène modifie l'évolution avec la dose, la tendance supra-linéaire étant progressivement estompée par l'introduction de styrène. Pour le copolymère

aléatoire éthylène/styrène 19,0 % molaire en styrène, une très légère tendance à la saturation est même observée.

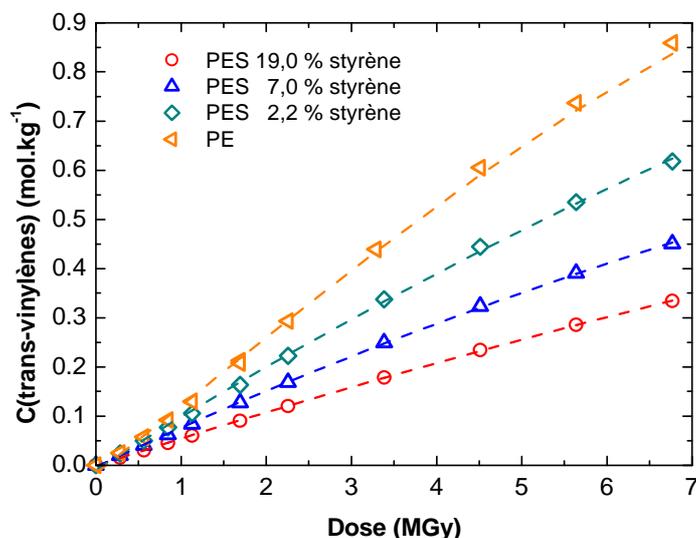


Figure IV.3-11 : Evolution de la concentration en trans-vinylènes dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les concentrations sont exprimées en mol.kg<sup>-1</sup> de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge. Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

La Figure IV.3-12 représente l'évolution des rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes dans les groupements aliphatiques en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à 11 K. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de trans-vinylènes dans le polyéthylène irradié dans les mêmes conditions.

Dans le cas du copolymère contenant 2,2 % molaire en styrène, le rendement radiochimique est divisé par 1,2 du fait de la présence des cycles aromatiques. Pour le copolymère contenant 7,0 % molaire en styrène, le rendement radiochimique est divisé par 1,5 par la présence des cycles benzéniques, et dans le copolymère contenant 19,0 % molaire en styrène, il est divisé par 2,1. La radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques est donc également efficace à 11 K.

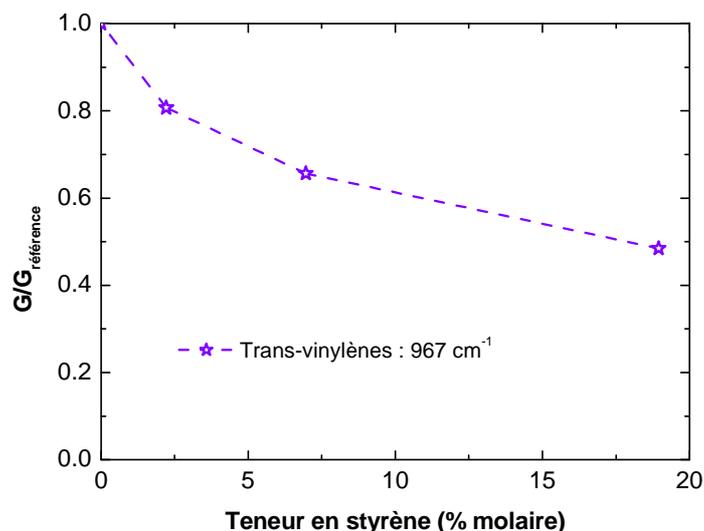


Figure IV.3-12 : Evolution du rapport des rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ . Rapport entre le G dans les copolymères et le G de la référence, ici le polyéthylène.

Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

### 3.2.3. Création de trans-trans-diène

La Figure IV.3-13 représente l'évolution de la concentration en trans-trans-diènes dans le polyéthylène irradié. Comme l'a montré M. Mélot [Mél03] dans le polyéthylène (section I.3.1.2), le trans-trans-diène est un défaut qui requiert de la migration radicalaire pour être formé. Ainsi, à 11 K et à faible dose, le trans-trans-diène est formé uniquement à fort pouvoir d'arrêt par augmentation de la probabilité d'avoir un radical alkyle et un radical allyle suffisamment proches dans le cœur de trace pour pouvoir réagir et former ce défaut. Toujours à 11 K mais à forte dose, il y a recouvrement des traces et les trans-trans-diènes peuvent être formés par la rencontre statistique d'un radical alkyle et d'un radical allyle. En conséquence, l'évolution de ce défaut à basse température est supra-linéaire. A température ambiante, la formation de ce groupement est favorisée par la migration radicalaire et son évolution en fonction de la dose présente une tendance à la saturation. Dans le polyéthylène, le rendement radiochimique de ce groupement est beaucoup plus important à température ambiante qu'à 11 K.

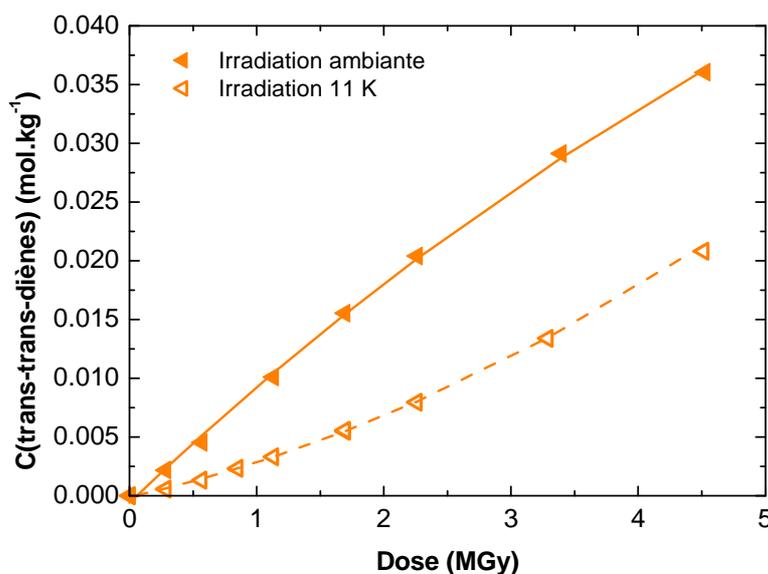


Figure IV.3-13 : Evolution de la concentration en trans-trans-diènes en fonction de la dose dans le polyéthylène irradié. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polyéthylène irradié, duquel a été soustrait le spectre du polyéthylène vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et à 11 K et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Dans des copolymères aléatoires éthylène/styrène, la possibilité de créer des groupements trans-trans-diènes diminue statistiquement, en dehors de tout effet de radioprotection. En effet, il faut au minimum deux groupements éthyles successifs dans la chaîne de polymère pour avoir la possibilité de créer un trans-trans-diène : si des enchaînements du type styrène-éthylène-styrène sont formés dans la chaîne lors de la polymérisation, les groupements éthyles concernés ne sont plus efficaces pour créer un groupement trans-trans-diène non substitué.

Nous avons calculé la « perte géométrique d'efficacité » des groupements éthyles dans la création des trans-trans-diènes en fonction de la teneur en styrène dans le matériau, c'est-à-dire le nombre de groupements éthyles permettant de créer un trans-trans-diène divisé par le nombre total de groupements éthyles dans la chaîne<sup>1</sup>. Cette efficacité permet de prendre en compte la diminution de la création de trans-trans-diènes qui n'est pas due à la radioprotection mais due à la géométrie. La Figure IV.3-14 montre l'évolution de cette perte géométrique d'efficacité en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires.

<sup>1</sup> Nous avons effectué un tirage aléatoire de groupements éthylène et styrène en respectant la réalité de la synthèse du polymère, qui empêche la polymérisation tête/tête et queue/queue du styrène. Nous avons pour cela considéré des groupements méthyles, éthyles et tolyles.

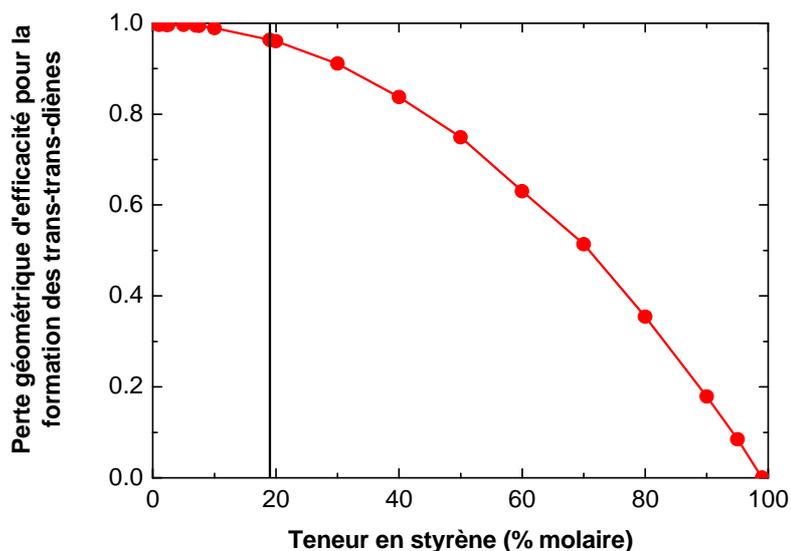


Figure IV.3-14 : Perte géométrique d'efficacité pour la formation de trans-trans-diènes dans la composante aliphatique en fonction de la teneur en styrène dans le copolymère. La ligne verticale représente la concentration molaire en styrène maximale dans les copolymères étudiés expérimentalement : 19,0 % molaire en styrène.

Sur la Figure IV.3-14, la ligne verticale représente la teneur molaire en styrène maximale que contiennent les copolymères irradiés au cours de cette étude. La diminution de l'efficacité de création des trans-trans-diènes exclusivement due à la composition du polymère dans le copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 19,0 % molaire en styrène est inférieure à 5 %. Aux pourcentages en styrène utilisés dans cette étude, l'influence de la répartition des groupements dans la chaîne sur la création des trans-trans-diènes est donc négligeable. Evidemment, si un copolymère très concentré en styrène avait été étudié, un facteur correctif important, permettant de prendre en compte la répartition des groupements aromatiques et aliphatiques dans le copolymère, aurait été appliqué.

### 3.2.3.1. Irradiation à température ambiante

La Figure IV.3-15 représente l'évolution des concentrations en trans-trans-diènes dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à température ambiante.

Les pentes à l'origine, et vraisemblablement les concentrations à saturation également, diminuent lorsque la teneur en styrène augmente. La radioprotection de la composante aliphatique par les cycles benzéniques est donc efficace pour ce groupement à température

ambiante. L'effet de radioprotection est plus important que pour la formation de trans-vinylènes, mais pas supérieur à celui observé pour les radicaux allyles. Au premier abord, un effet au moins équivalent à celui obtenu pour ces radicaux était attendu, puisqu'un trans-trans-diène se formerait par recombinaison d'un radical alkyle et d'un radical allyle. En réalité, comme l'a montré M. Mélot [Mél03] lors de l'analyse des recuits du polyéthylène irradié à basse température, le bilan<sup>1</sup> : disparition d'alkyles, formation et disparition d'allyles, formation et disparition de trans-vinylènes et enfin formation de trans-trans-diènes est trop complexe pour être quantifié. Nous touchons ici aux limites de l'analyse de nos données.

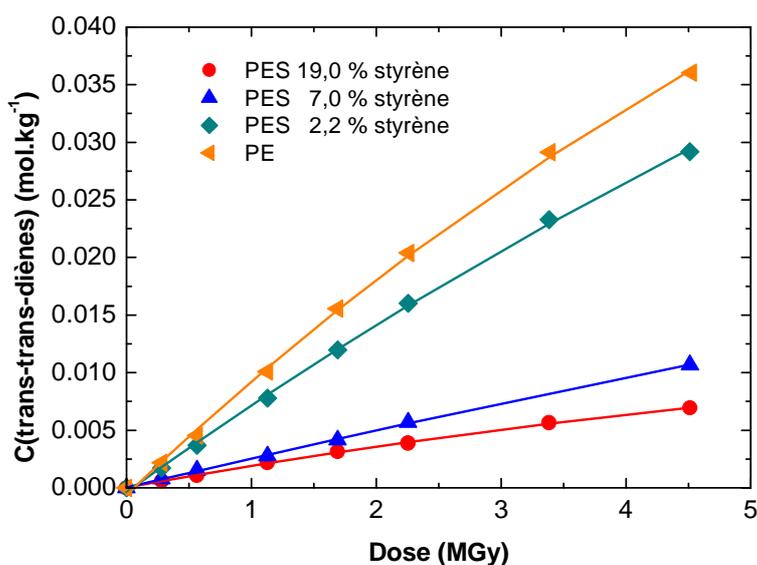


Figure IV.3-15 : Evolution de la concentration en trans-trans-diènes dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les concentrations sont exprimées en mol.kg<sup>-1</sup> de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.2.3.2. Irradiation à 11 K

La Figure IV.3-16 représente l'évolution de la concentration en trans-trans-diènes dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à 11 K.

Aux faibles doses, la création de trans-trans-diènes est faible et la présence de cycles aromatiques n'a que très peu, voire pas du tout, d'influence sur ce défaut. Rappelons que la

<sup>1</sup> Sans compter les réticulations que nous ne mesurons pas. La formation d'un radical allyle conduit à la disparition d'un alkyle et d'un trans-vinylène, sa transformation en trans-trans-diène consomme un alkyle supplémentaire. La formation d'un trans-vinylène correspond à la consommation de deux alkyles.

formation à faible dose est caractéristique d'une irradiation à pouvoir d'arrêt relativement élevé. Par contre, aux fortes doses et à cette même température, la création de ce défaut est plus importante et l'influence des cycles benzéniques est plus marquée : lorsque la teneur en styrène augmente, la concentration en trans-trans-diènes créés dans la composante aliphatique du copolymère diminue. A nouveau, comme pour les allyles et comme pour les trans-vinylènes, la supra-linéarité de la concentration diminue lorsque la teneur en styrène augmente.

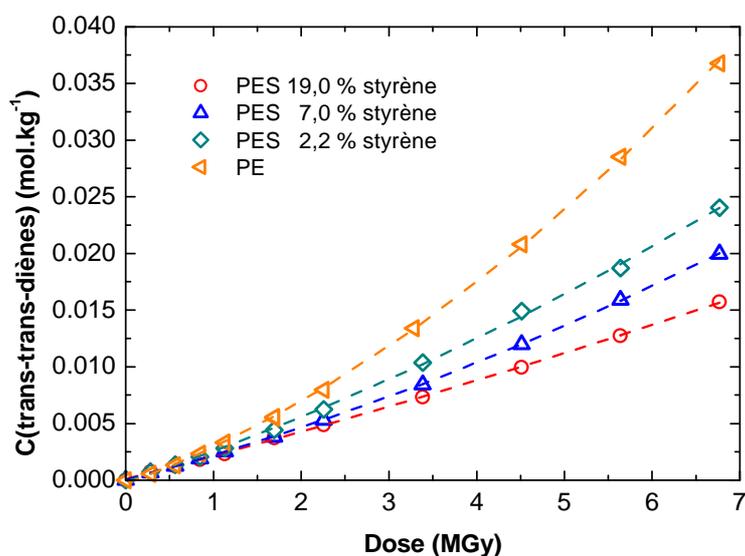


Figure IV.3-16 : Evolution de la concentration en trans-trans-diènes dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les concentrations sont exprimées en mol.kg<sup>-1</sup> de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge. Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

### 3.2.4. Création de vinyle

Rappelons que dans les copolymères étudiés (section IV.2.2.4), nous n'avons pas observé de bande d'absorption caractéristique des cis-vinylènes ni des vinylidènes, mais les vinyles sont créés sans aucun doute possible. La bande d'absorption située à 1640 cm<sup>-1</sup> peut donc être attribuée aux vibrations des vinyles.

Dans le polyéthylène, les vinyles se forment dans les zones de forte densité d'ionisation [Mél03] : leur rendement radiochimique est donc plus élevé à fort qu'à faible pouvoir d'arrêt, et plus élevé lors d'irradiations à 11 K que lors d'irradiations à température ambiante.

La Figure IV.3-17 représente l'évolution de la concentration en vinyles dans le polyéthylène irradié à 11 K et à température ambiante. L'évolution de la concentration avec la dose est fonction de la température d'irradiation : à 11 K, l'évolution est légèrement supra-linéaire en fonction de la dose, alors qu'à température ambiante, la courbe présente une très légère tendance à la saturation.

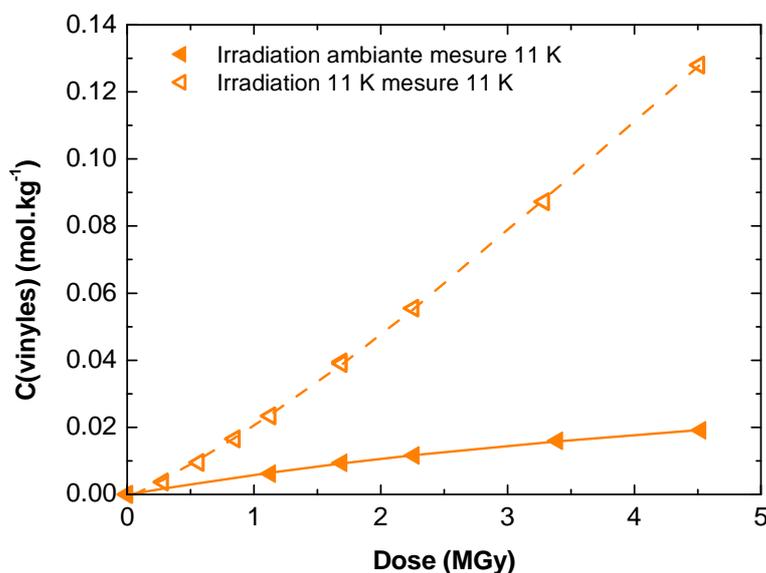


Figure IV.3-17 : Evolution de la concentration en vinyles en fonction de la dose dans le polyéthylène irradié. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polyéthylène irradié, duquel a été soustrait le spectre du polyéthylène vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et à 11 K, et acquisition des spectres effectuées à 11 K.

### 3.2.4.1. Irradiation à température ambiante

La Figure IV.3-18 représente l'évolution de la concentration en vinyles dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à température ambiante.

Les rendements radiochimiques et les concentrations à saturation augmentent avec la teneur en styrène dans le matériau, ce qui est surprenant dans la mesure où nous nous attendions à avoir une diminution de la concentration des défauts dans la composante aliphatique, grâce à la présence des cycles benzéniques. Nous y reviendrons dans le chapitre V, portant sur la discussion générale de ce travail.

Si le copolymère aléatoire le plus concentré en styrène est considéré, l'importance relative des défauts est fortement modifiée par rapport au polyéthylène. Les trans-vinylènes restent

majoritaires, mais la concentration en vinyles n'est plus négligeable : elle représente environ 30 % des insaturations à 4,5 MGy.

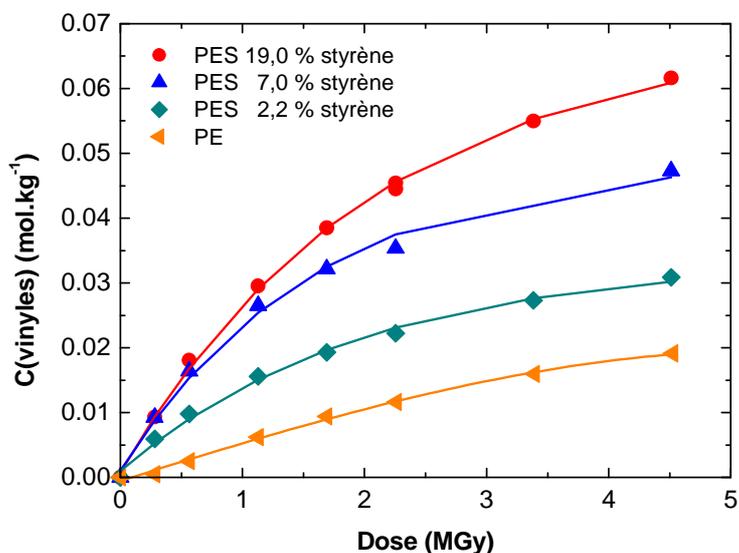


Figure IV.3-18 : Evolution de la concentration en vinyles dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les concentrations sont exprimées en  $\text{mol.kg}^{-1}$  de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge. Irradiations réalisées à température ambiante et acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3.2.4.2. Irradiation à 11 K

La Figure IV.3-19 représente l'évolution de la concentration en vinyles dans les différents copolymères éthylène/styrène irradiés à 11 K. L'effet de la température d'irradiation est le même pour ce défaut dans le polyéthylène et dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène : la création des vinyles est plus importante à 11 K qu'à température ambiante.

Par ailleurs, la présence des cycles benzéniques n'a pas d'influence sur la création des vinyles à basse température : les transferts d'énergie ne semblent donc pas avoir d'influence sur la création de ce défaut.

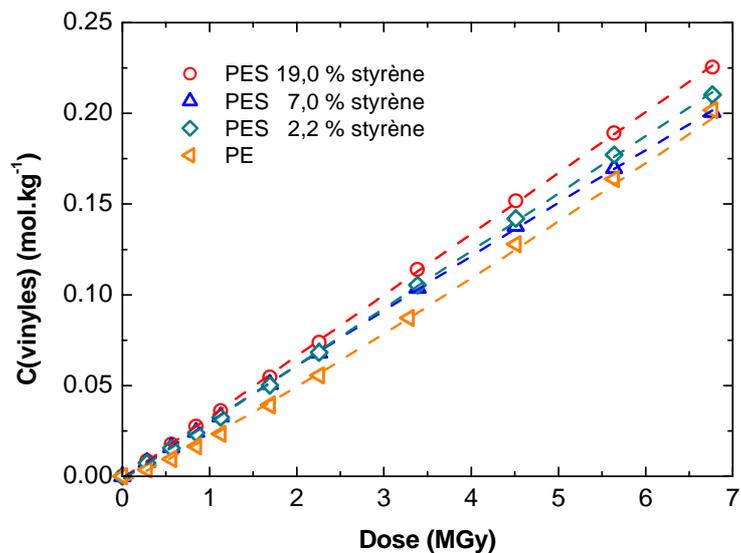


Figure IV.3-19 : Evolution de la concentration en vinyles dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la dose. Les concentrations sont exprimées en mol.kg<sup>-1</sup> de composante aliphatique. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du copolymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du même copolymère vierge. Irradiations et acquisition des spectres infrarouge réalisées à 11 K.

## 4. Autres copolymères

Nous disposions de trois copolymères diblocs éthylène/styrène. Toutefois, nous n'avons obtenu de résultats que pour celui contenant 1,9 % molaire en styrène, ceci dans des conditions légèrement différentes de celles des copolymères aléatoires : l'échantillon a été irradié avec des ions  $^{13}\text{C}$  à un pouvoir d'arrêt de  $1,7 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

Nous avons par ailleurs été malheureux dans le choix des épaisseurs de ces échantillons. Comme il a été souligné dans la partie II.2.2.2.3, la mise en forme des copolymères diblocs par presse chauffante s'est révélée impossible du fait de leur dégradation thermique. Dès lors, la solution la plus adaptée était de les solubiliser et de déposer les solutions obtenues sur des supports de CsI. Lors de la première tentative d'irradiation, les échantillons étaient trop fins (de l'ordre de  $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) donc les erreurs réalisées sur les mesures d'intensité des bandes infrarouge étaient trop importantes. Lors de la seconde tentative, les échantillons, obtenus par dépôt successifs de la solution, étaient plus épais (de l'ordre de  $1,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Cependant, mis à part le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène, ils n'étaient pas stables mécaniquement : ils ont perdu leur intégrité dès la première dose d'irradiation.

Bien que les valeurs numériques diffèrent, les résultats obtenus avec ce copolymère diblocs (reportés en annexe E) sont en assez bon accord avec ceux obtenus dans les copolymères aléatoires :

- A 11 K et à température ambiante, la destruction des cycles aromatiques augmente lorsque la teneur en styrène diminue dans le matériau.
- A 11 K et à température ambiante, la concentration en radicaux allyles diminue lorsque la teneur en styrène augmente dans le matériau.
- A 11 K et à température ambiante, la concentration en trans-vinylènes diminue lorsque la teneur en styrène augmente.
- A 11 K, la concentration en trans-trans-diènes aux faibles doses est indépendante de la teneur en styrène tandis qu'elle diminue aux fortes doses lorsque la teneur en styrène augmente. A température ambiante, quelle que soit la dose, la concentration en trans-trans-diènes diminue lorsque la teneur en styrène augmente.

- A 11 K, la concentration en vinyles est indépendante de la teneur en styrène<sup>1</sup>.

La disposition des groupements aromatiques dans la chaîne ne semble donc pas modifier, du moins qualitativement, le comportement observé dans copolymères aléatoires.

---

<sup>1</sup> Nous avons eu des difficultés à quantifier la création de vinyles car les films de copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène étaient trois fois plus fins que les films des copolymères aléatoires éthylène/styrène (Tableau II.1-3). Le coefficient d'extinction molaire de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  étant très faible ( $\epsilon_{298\text{ K}} = 36\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon_{11\text{ K}} = 43\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), nous n'avons pas pu ni infirmer ni confirmer le comportement du vinyle à température ambiante.

## 5. Conclusion

Le Tableau IV.5-1 récapitule l'évolution des rendements radiochimiques de destruction des cycles benzéniques et de création des défauts majoritaires dans la composante aliphatique dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène en fonction de la teneur molaire en styrène, à 11 K et à température ambiante.

		Irradiation à 11 K	Irradiation à température ambiante
Destruction	Cycles benzéniques	Augmente quand la teneur en styrène diminue	Augmente quand la teneur en styrène diminue
Création	Doubles liaisons asymétriques (vinyles)	Indépendant de la teneur en styrène	Augmente quand la teneur en styrène augmente
	Radicaux allyles	Diminue quand la teneur en styrène augmente	Diminue quand la teneur en styrène augmente
	Trans-trans-diènes	Indépendant de la teneur en styrène	Diminue quand la teneur en styrène augmente
	Trans-vinylènes	Diminue quand la teneur en styrène augmente	Diminue quand la teneur en styrène augmente

Tableau IV.5-1 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les rendements radiochimiques au cours de cette étude en fonction de la température d'irradiation dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  à un pouvoir d'arrêt moyen de  $3,9 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ .

Nous reviendrons sur la discussion de ces résultats dans le chapitre suivant, mais nous pouvons dès à présent synthétiser l'ensemble des résultats en quatre faits marquants :

1. La sensibilisation de la composante aromatique sous rayonnements ionisants en présence de groupements aliphatiques est observée quelle que soit la température d'irradiation.
2. Exception fait des vinyles, la radioprotection de la composante aliphatique par les cycles aromatiques est observée aux deux températures d'irradiation : la concentration de certains défauts spécifiques à la composante aliphatique (dont les trans-vinylènes, qui sont le défaut majoritairement créé<sup>1</sup>), diminue lorsque la teneur en styrène augmente dans le matériau.
3. Pour les irradiations 11 K, les défauts qui nécessitent un pouvoir d'arrêt relativement élevé pour se former (vinyles, trans-trans-diènes) ne voient pas leur rendement

<sup>1</sup> A l'exception des réticulations, que nous ne mesurons pas.

radiochimique de création modifié par l'introduction de styrène.

4. Le vinyle a un comportement singulier à température ambiante : il est radiosensibilisé par la présence de styrène. Nous reviendrons sur ce point dans la section V.1.2.2.2.

Par ailleurs, la présence de styrène a un effet important sur l'évolution des concentrations des défauts avec la dose :

1. Pour les irradiations 11 K, l'évolution supra-linéaire est atténuée par l'addition de styrène, voire transformée en une évolution présentant une tendance à la saturation (sauf dans le cas des vinyles).
2. A température ambiante, les concentrations à saturation diminuent lorsque la teneur en styrène augmente (sauf dans le cas des vinyles, qui présentent un comportement inverse).

## Bibliographie

- [Ahl53] N.H.E. Ahlers, R.A. Brett et N.G. Mc Taggart, *An infra-red study of the cis- and trans-isomers of some C<sub>18</sub>fatty acids*, Journal of Applied Chemistry 3 (1953), 433
- [Bal96] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Bouquerel, J. Devy et C. Gaté, *Swift heavy ion irradiation of polystyrene*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 116 (1996), 159
- [Dol68] M. Dole et G.G.A Böhm, *The Ultraviolet and infrared spectra of free radicals in irradiated polyethylene*, Advances in Chemistry Series 82, American Chemical Society, Washington DC (1968), 525
- [Fer08] M. Ferry, Y. Ngonon-Ravache, V. Picq et E. Balanzat, *Irradiation of atactic polystyrene: Linear Energy Transfer effects*, Journal of Physical Chemistry B 112 (2008), 10879, [annexe G](#)
- [Gat97] C. Gaté, *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*, thèse de l'Université de Caen (1997)
- [Klo84] W. Klöpffer, *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1984), 96
- [Koc64] R.J. de Kock, P.A.H.M. Hol et H. Bos, *Infrared determination of unsaturated bonds in polyethylene*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 205 (1964), 371
- [Lia58] C.Y. Liang et S. Krimm, *Infrared spectra of high polymers. VI. Polystyrene*, Journal of Polymer Science 27 (1958), 241
- [Mél03] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice*, thèse de l'Université de Caen (2003), <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/58/12/PDF/tel-00003940.pdf>
- [Nyq92] R.A. Nyquist, C.L. Putzig, M.A. Leugers, R.D. McLachlan et B. Thill, *Comparison of the vibrational spectra and assignments for  $\alpha$ -syndiotactic,  $\beta$ -syndiotactic, isotactic, and atactic polystyrene and toluene*, Applied Spectroscopy 46 (1992), 981



# Chapitre V

## Discussion

## Table des matières

Introduction.....	197
1. Effet de la température d'irradiation.....	198
1.1. Mélanges cyclohexane/benzène.....	198
1.1.1. Destruction du benzène.....	198
1.1.2. Création de cyclohexène.....	200
1.2. Copolymères aléatoires éthylène/styrène.....	201
1.2.1. Destruction de la composante aromatique.....	201
1.2.2. Création dans la composante aliphatique.....	202
1.2.2.1. Irradiation à 11 K.....	202
1.2.2.2. Irradiation à température ambiante.....	206
1.2.2.3. Analyse quantitative de la création de trans-vinylène.....	208
2. Comparaison des verres organiques et des copolymères aléatoires.....	212
2.1. Destruction de la composante aromatique.....	212
2.2. Création de doubles liaisons dans la composante aliphatique.....	213
3. Conclusion partielle.....	215
4. Simulations.....	217
4.1. Radioprotection de la composante aliphatique.....	219
4.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique.....	220
4.3. Conclusion partielle.....	223
5. Perspectives.....	225
Bibliographie.....	228

## Introduction

Le but de ce chapitre est d'une part de discuter les résultats obtenus sur les matériaux étudiés au cours de ce travail, et d'autre part de comparer ces résultats avec ceux de la littérature.

Dans un premier temps, nous discuterons l'effet de la température d'irradiation sur le comportement sous rayonnements ionisants des mélanges cyclohexane/benzène et sur celui des copolymères éthylène/styrène. Nous analyserons ensuite l'influence de l'arrangement des groupements aromatiques et aliphatiques dans le système sur son comportement sous rayonnements ionisants. Ainsi, nous comparerons le comportement des copolymères aléatoires avec celui des verres organiques, la comparaison du comportement des copolymères aléatoires et avec celui des copolymères diblocs étant présentée dans la section IV.4. Nous présenterons des résultats de simulations simples sur les effets obtenus dans les copolymères aléatoires et les verres organiques, ce qui nous permettra de mieux comprendre nos résultats. Enfin, nous finirons le chapitre avec les perspectives que nous envisageons à ce travail.

Nous nous intéresserons à la destruction des cycles benzéniques ainsi qu'à la création de radicaux allyles (uniquement dans les polymères) et d'insaturations dans la composante aliphatique des systèmes étudiés. Toutefois, seules les données de création de cyclohexène dans les mélanges cyclohexane/benzène et de création de trans-vinylènes dans les copolymères éthylène/styrène seront comparées à celles de la littérature.

Dans ce travail, nous utilisons des rendements radiochimiques en moles par Joule déposé dans la composante dans laquelle le défaut est créé alors que les rendements disponibles dans la littérature sont exprimés en moles de défauts créés par unité d'énergie déposée dans le système entier. Dans un souci de comparaison, les résultats de la littérature ont donc été divisés par la fraction massique de la composante, ou molécule, dans laquelle le défaut est créé (section II.1.3.3).

## 1. Effet de la température d'irradiation

La température d'irradiation est un facteur très important dans la compréhension des phénomènes intervenant dans les matériaux organiques sous rayonnements ionisants. En effet, modifier ce paramètre permet de faire varier la diffusion des espèces réactives. Au cours d'une irradiation à température ambiante, les radicaux créés dans la trace peuvent migrer et réagir loin de leur site de création : les espèces migrantes participeront donc aux transferts entre les différentes composantes du matériau, parallèlement aux transferts d'énergie. Par contre, à une température d'irradiation de 11 K, la migration des espèces est réduite voire annulée : ces dernières ne participeront donc pas aux transferts entre les groupements du matériau et seuls les transferts d'énergie seront actifs à cette température.

Nous avons précédemment discuté de l'influence de la température sur les processus de transfert d'énergie et d'espèces dans la section I.4. Dans la suite, nous supposerons que les transferts d'énergie sont athermiques : comparer les rendements radiochimiques obtenus à 11 K et ceux obtenus à température ambiante nous permettra de déterminer la contribution de chaque type de transfert pour un défaut donné.

### *1.1. Mélanges cyclohexane/benzène*

L'effet de la température d'irradiation dans le système cyclohexane/benzène n'a pas été étudié dans le cadre de ce travail. Toutefois, un nombre important de résultats sur l'irradiation de ces mélanges en phase liquide étant disponibles dans la littérature, il est aisé de comparer le comportement des verres organiques amorphes cyclohexane/benzène à 11 K avec celui des mélanges liquides cyclohexane/benzène à température ambiante. Nous avons choisi d'étudier des échantillons solides vitreux : ils ont donc une structure moléculaire proche de celle du liquide mais la mobilité des espèces y est nulle.

#### **1.1.1. Destruction du benzène**

Dans la section I.2.3.3, nous avons indiqué qu'il n'existe pas, à notre connaissance, de mesure directe de la destruction du benzène dans les mélanges liquides cyclohexane/benzène. La mesure de la formation d'acétylène  $C_2H_2$  a été assimilée par J.P. Manion et M. Burton [Man52] à la mesure de la destruction de la molécule de benzène, dans les mélanges liquides irradiés avec des électrons. Ceci se justifie par le fait qu'en présence de rayonnements peu

ionisants comme les électrons, l'acétylène ne peut être créé que par fragmentation du benzène. Ces auteurs étant les seuls, à notre connaissance, à s'être intéressés à la destruction de cette molécule, nous avons choisi le rendement radiochimique de formation d'acétylène comme indicateur de la destruction de cette molécule à température ambiante. Nous avons donc retracé les résultats de la Figure I.2-8 sur la Figure V.1-1, avec notre présentation des rendements radiochimiques<sup>1</sup>. Malheureusement, J.P. Manion et M. Burton [Man52] n'ont pas exploré la gamme de concentrations inférieure à 20 %, dans laquelle nous avons travaillé et où les effets sont les plus forts.

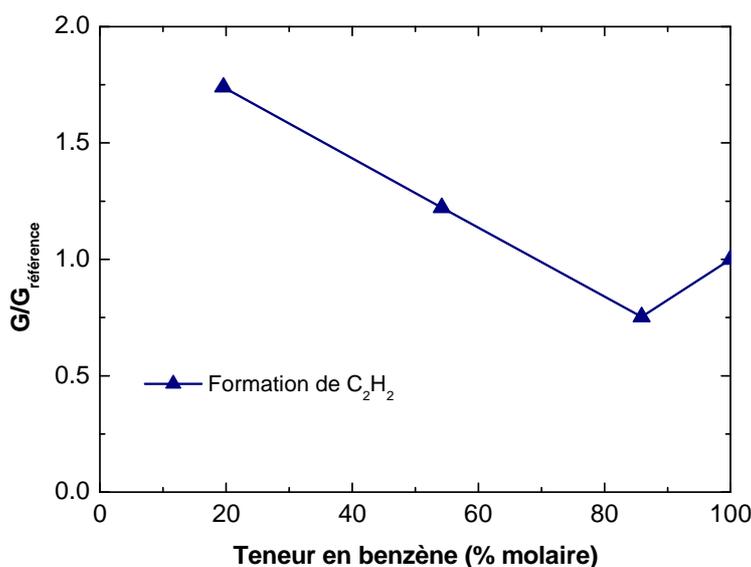


Figure V.1-1 : Formation d'acétylène dans les mélanges liquides cyclohexane/benzène irradiés avec des électrons à température ambiante [Man52]. Les rendements radiochimiques intrinsèques sont donnés sur la Figure I.2-8 ( $G_{référence} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ).

Contrairement à ce qui a été observé dans les verres organiques cyclohexane/benzène irradiés à 11 K au cours de cette étude, la sensibilisation du benzène par le cyclohexane à température ambiante, mesurée par l'émission d'acétylène, semble très faible. Elle est à la limite des barres d'erreur, de l'aveu même de auteurs. L'acétylène ( $G \approx 0,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  [Gor58]) n'étant pas le défaut majoritaire lors de la radiolyse du benzène liquide pur (les biphenyles et les polymères de benzène auraient un rendement radiochimique de  $G \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  [LaV02]), il est probable que l'acétylène ne soit pas le meilleur observable

<sup>1</sup> Ces résultats n'étant pas directement comparables aux nôtres, nous avons préféré ne pas retracer nos données de destruction du benzène (Figure III.3-3) afin d'éviter des comparaisons trop hâtives.

de la destruction de la molécule de benzène sous rayonnements ionisants<sup>1</sup>. Malheureusement, avec les connaissances actuelles, aucune conclusion définitive ne peut être donnée sur l'effet de la température d'irradiation sur la sensibilisation du benzène par le cyclohexane.

Il est par ailleurs à noter qu'au cours de notre étude, la formation d'acétylène n'a pas été observée dans les échantillons irradiés, même à fort pouvoir d'arrêt. La différence entre nos résultats et ceux de J.P. Manion et M. Burton [Man52], pourrait être expliquée de deux manières :

1. Un effet réel de la température d'irradiation est observé : il se forme de l'acétylène dans les mélanges liquides cyclohexane/benzène irradiés à température ambiante mais pas dans les verres organiques cyclohexane/benzène irradiés à 11 K.
2. La mesure infrarouge n'est pas assez sensible pour que la formation d'acétylène soit visible sur les spectres des verres organiques de faibles épaisseurs irradiés au cours de cette étude.

### 1.1.2. Création de cyclohexène

La Figure V.1-2 représente l'évolution du rendement radiochimique de création de cyclohexène sous rayonnements ionisants en fonction de la teneur en benzène dans les mélanges cyclohexane/benzène irradiés à température ambiante (liquide, [Sto62]) et à 11 K (solide amorphe, cette étude)<sup>2</sup>. Les rendements radiochimiques sont exprimés en moles de défaut créé par unité d'énergie déposée dans le cyclohexane.

Quelle que soit la température d'irradiation, la formation de cyclohexène diminue lorsque la teneur en benzène dans le mélange augmente. La radioprotection du cyclohexane par le benzène est donc effective aux deux températures d'étude, bien que l'effet soit plus marqué à température ambiante qu'à 11 K.

La radioprotection du cyclohexane étant efficace à 11 K, il est conclu sans ambiguïté que ce phénomène de radioprotection peut s'effectuer sans transfert à grande distance de radicaux et que les transferts d'énergie sont efficaces à cette température.

La différence observée sur la Figure V.1-2 entre les deux températures d'irradiation indique la participation de la migration d'espèces réactives dans le phénomène de radioprotection.

---

<sup>1</sup> Il est intéressant de remarquer que les voies majoritaires, selon le schéma réactionnel de la Figure I.2-5, impliquent la formation de dimères de benzène excités, qui ont peu de chance de se former dans une solution diluée.

<sup>2</sup> Malheureusement, il n'y a pas de recouvrement des gammes de concentration étudiées entre les deux études.

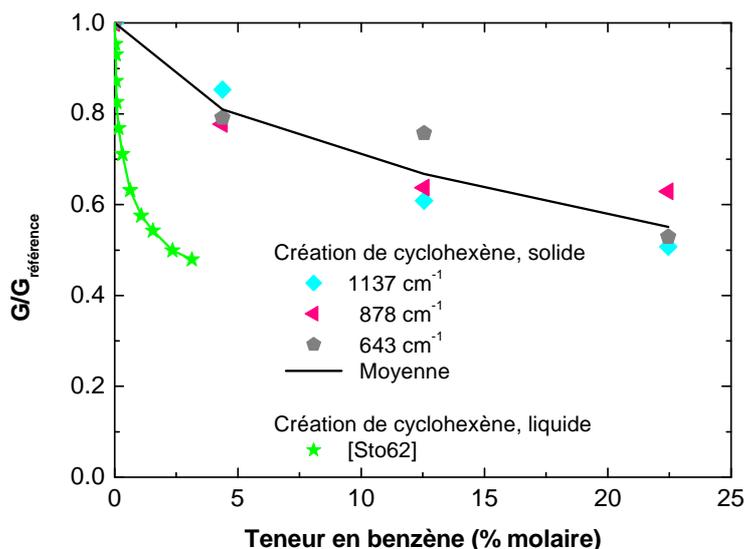


Figure V.1-2 : Comparaison de la formation de cyclohexène sous rayonnements ionisants à température ambiante (liquide, [Sto62],  $G_{référence} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ) et à 11 K (solide, résultats obtenus lors de cette étude,  $G_{référence} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ). Figure I.2-7 et Figure III.3-9.

## 1.2. Copolymères aléatoires éthylène/styrène

Les défauts considérés dans cette section sont d'une part la destruction des cycles aromatiques, et d'autre part la création de quatre défauts d'intérêt dans la composante aliphatique : les radicaux allyles, les trans-vinylènes, les trans-trans-diènes et les vinyles. Les résultats obtenus sur la création de trans-vinylènes dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène de cette étude seront également comparés à certains des résultats obtenus sur des matériaux comparables par l'équipe russe de V.L. Karpov [Mal76].

### 1.2.1. Destruction de la composante aromatique

La Figure V.1-3 représente l'évolution des rendements radiochimiques de destruction de la composante aromatique en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à température ambiante et à 11 K. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de destruction des cycles benzéniques dans le polystyrène atactique.

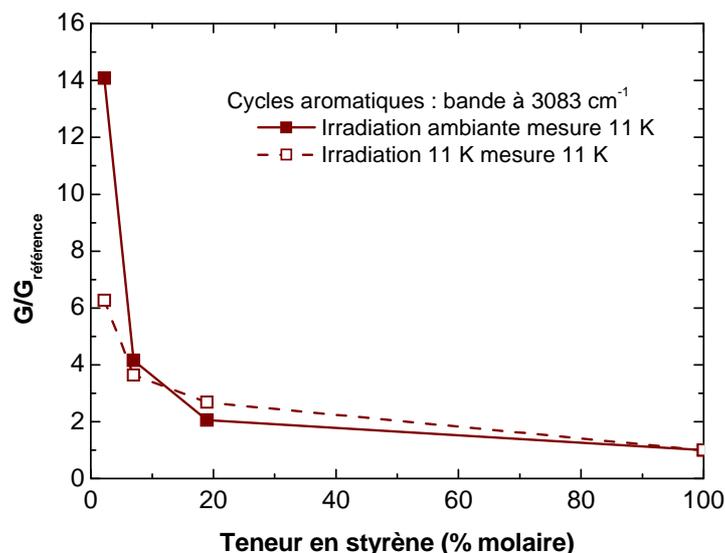


Figure V.1-3 : Rapports des rendements radiochimiques  $G$  de destruction des cycles benzéniques dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à température ambiante et à 11 K (Figure IV.3-2 et Figure IV.3-4). A température ambiante,  $G_{réf} = -8,7.10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$  et à 11 K,  $G_{réf} = -1,4.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ .

La radiosensibilisation des cycles benzéniques est similaire aux deux températures d'irradiation, à l'exception de l'évolution observée pour le copolymère aléatoire éthylène/styrène 2,2% molaire en styrène, où le rendement radiochimique de destruction à 11 K est deux fois plus petit que celui observé à température ambiante. Cette exception pourrait être expliquée par le fait que la hauteur des bandes caractéristiques des cycles benzéniques est très faible à cette concentration, donc que l'erreur faite sur leur mesure est plus élevée pour ce copolymère que pour les autres.

Il n'y a donc pas d'effet majeur de la température sur la radiosensibilisation du benzène. Il peut en être conclu que la migration radicalaire à grande distance a peu d'influence sur le processus de radiosensibilisation.

## 1.2.2. Création dans la composante aliphatique

### 1.2.2.1. Irradiation à 11 K

Nous avons regroupé dans la Figure V.1-4 l'évolution de la concentration d'insaturations et de radicaux allyles avec la dose, précédemment présentées dans le chapitre IV.

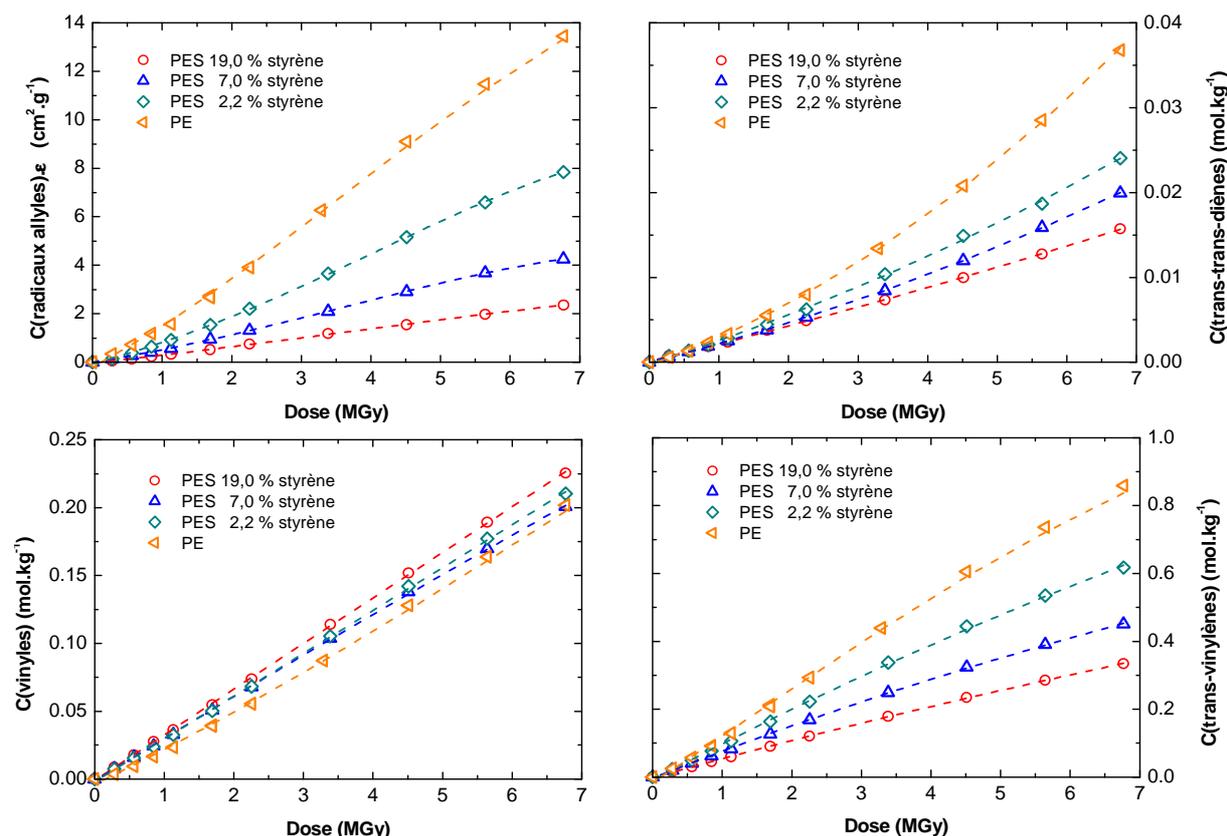


Figure V.1-4 : Evolution des concentrations en radicaux allyles (en haut à gauche), en trans-trans-diènes (en haut à droite), en vinyles (en bas à gauche) et en trans-vinylènes (en bas à droite) lors d'irradiations à 11 K des copolymères aléatoires (Figure IV.3-7, Figure IV.3-16, Figure IV.3-19 et Figure IV.3-11).

Pour comprendre les effets des transferts d'énergie, il faut analyser séparément les régimes des faibles doses (entre 0 et 1,5 MGy) et des fortes doses (supérieur à 1,5 MGy).

### Faibles doses

Deux groupements voient leur rendement radiochimique rester insensible à l'introduction de styrène : les vinyles et les trans-trans-diènes. Les deux autres voient leur rendement radiochimique diminuer lorsque la teneur en styrène augmente : les radicaux allyles et les trans-vinylènes.

Comme nous l'avons indiqué dans la section IV.3.2.1, la formation du radical allyle, à faible dose et à 11 K, n'est pas attendue. Son mécanisme de formation étant mal compris, il est difficile d'expliquer pourquoi l'effet de radioprotection est plus marqué pour ce groupement que pour les autres.

Dans le cas des trans-vinylènes, l'effet de radioprotection est clairement visible (Figure V.1-6). Il existe plusieurs schémas réactionnels permettant de former un trans-vinylène. Toutefois, le mécanisme de formation généralement accepté est le plus simple : tout d'abord un radical alkyle est formé dans la chaîne polymère, puis le radical H<sup>•</sup> issu de cette réaction provoque dans la cage la rupture d'une liaison C-H en  $\alpha$  du radical alkyle, formant H<sub>2</sub> et le trans-vinylène. Il est peu probable que les transferts d'énergie affectent les réactions dans la cage : c'est donc au niveau de la rupture initiale de la liaison C-H que ces transferts interviennent, en diminuant la probabilité de formation des radicaux alkyles.

Les vinyles et les trans-trans-diènes sont les deux défauts qui requièrent une densité d'énergie importante (fort pouvoir d'arrêt) pour être créés à faible dose et à 11 K<sup>1</sup> : ils sont donc créés au voisinage du passage de l'ion, dans le cœur de trace. Les rendements radiochimiques de ces défauts sont inchangés en présence de styrène, donc il peut en être déduit que la radioprotection des groupements aliphatiques n'est pas effective dans le cœur de trace. Un parallèle peut être fait entre ce résultat et ce qui est observé, par exemple, dans le polystyrène atactique [Fer08] : ce dernier devient moins radiorésistant lorsqu'il est irradié à fort pouvoir d'arrêt. Ici, c'est l'effet de radioprotection qui est perdu.

Il pourrait être envisagé une explication temporelle à cette absence d'effet dans le cœur de trace : les vinyles et les trans-trans-diènes seraient formés par réaction très rapide de radicaux très proches dans la trace de l'ion. Cependant, cette explication est peu convaincante. D'une part, la création dans la cage des trans-vinylènes est probablement tout aussi rapide et est néanmoins affectée par les transferts d'énergie. D'autre part, le vinyle est plus créé à 11 K qu'à température ambiante et cela a précédemment été expliqué par une « dilution » de radicaux à température ambiante [Mél03] : ceci implique que la formation de ce groupement n'est pas « instantanée »<sup>2</sup>. Les transferts d'énergie s'effectuent donc probablement avant la formation des défauts.

### Fortes doses

Les concentrations de défauts avec la dose diminuent fortement par l'introduction de styrène, à l'exception notoire du vinyle.

---

<sup>1</sup> C'est vrai aussi à température ambiante, pour le vinyle uniquement.

<sup>2</sup> A température ambiante, le temps de formation du vinyle serait supérieur au temps de migration, sur quelques distances atomiques, des radicaux.

L'évolution avec la dose est toujours un bilan entre la formation et la destruction, même s'il n'y a pas consensus sur les mécanismes de destruction. A 11 K, des mécanismes radicalaires, tels que l'addition radicalaire proposée pour les trans-vinylènes (Figure I.3-4), peuvent probablement être éliminés. Les transferts d'énergie vers les défauts radio-induits sont également une façon, moins classique, d'expliquer une diminution de la vitesse de formation avec la dose. Nous avons montré dans cette thèse que les transferts d'énergie sont efficaces, même à 11 K. Nous proposons donc d'analyser nos résultats en supposant qu'aux fortes doses, deux mécanismes sont en compétition : la diminution des concentrations avec la dose est uniquement liée aux transferts d'énergie vers les défauts radio-induits, et l'augmentation des concentrations avec la dose est liée à l'augmentation de la probabilité statistique de rencontre des radicaux issus d'ions différents.

Les recombinaisons statistiques sont naturellement différentes en fonction du groupement considéré : alkyle + alkyle pour le trans-vinylène, alkyle + trans-vinylène pour le radical allyle, alkyle + allyle pour le trans-trans-diène. Pour les vinyles, la situation n'est pas claire : ce groupement nécessite une rupture de liaison C-C et il est peu probable qu'il puisse être formé par recombinaison radicalaire, à moins de considérer la dismutation des alkyles de fin de chaîne  $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2^\bullet$ .

Le vinyle a un comportement singulier, quasiment linéaire, et sa concentration n'est jamais affectée par la teneur en styrène. Ce comportement s'explique aisément. Sa création, nécessitant une forte densité d'excitation et étant donc uniquement effective dans le cœur de trace, n'est affectée ni par les transferts vers le styrène ni par les transferts vers les défauts radio-induits. Il n'y a pas non plus de création par rencontre statistique de radicaux, pour les raisons évoquées précédemment.

Le trans-vinylène dans le polyéthylène présente un comportement supra-linéaire en fonction de la dose. Nous avons vu que sa formation, et donc celle des radicaux alkyles, était diminuée aux faibles doses par les transferts d'énergie vers le styrène. Il est donc probable que sa formation soit également diminuée par les transferts d'énergie vers les défauts radio-induits. Lorsque la dose augmente, il y a compétition entre les deux mécanismes proposés précédemment, le premier étant une diminution de la formation de ce défaut par transfert d'énergie vers les défauts radio-induits et le second étant une augmentation de sa formation par rencontre statistique de radicaux alkyles. Dans le polyéthylène, le second mécanisme est prépondérant, conduisant à l'évolution supra-linéaire observée. Dans les copolymères, la

contribution des radicaux diminue car ils sont moins formés aux faibles doses, en raison des transferts s'effectuant vers les cycles aromatiques. Ainsi, lorsque la teneur en styrène augmente dans les copolymères, le mécanisme prépondérant devient la diminution de la création du défaut, conduisant à la tendance à la saturation observée.

Les mêmes raisonnements peuvent être appliqués pour les radicaux allyles et trans-trans-diènes. Pour les trans-trans-diènes, il faut également considérer une contribution dans le cœur de trace (avec un comportement similaire à celui du vinyle) superposée à une formation par rencontre statistique d'un radical allyle et d'un trans-vinylène.

### 1.2.2.2. Irradiation à température ambiante

A température ambiante, la migration radicalaire à longue distance est effective. Il faut donc envisager, en addition des transferts d'énergie, une diminution de la concentration de radicaux dans la composante aliphatique due à une migration radicalaire s'effectuant préférentiellement vers la composante aromatique (transfert d'espèces réactives). Nous avons regroupé dans la Figure V.1-5 l'évolution de la concentration d'insaturations et de radicaux allyles avec la dose, précédemment présentées dans le chapitre IV.

A température ambiante, l'effet de radioprotection est très présent, aux faibles doses (diminution du rendement radiochimique) comme aux fortes doses (diminution de la concentration à saturation) pour les radicaux allyles, trans-vinylènes et trans-trans-diènes. L'effet strictement contraire est observé pour le vinyle.

La diminution du rendement radiochimique avec la teneur en styrène montre l'efficacité des transferts d'énergie et/ou d'espèces. Cependant, il n'est pas toujours pertinent de comparer les rendements radiochimiques aux deux températures d'irradiation, car le mécanisme de formation peut être très différent. Par exemple, les trans-trans-diènes ne sont pas formés à faible dose à 11 K (ou seulement dans le cœur de trace à fort pouvoir d'arrêt) alors qu'ils sont formés efficacement par migration radicalaire à température ambiante. Le mécanisme de formation de ce défaut étant très différent aux deux températures d'étude, la comparaison de l'effet de l'ajout de styrène sur son rendement radiochimique a donc peu de sens.

Nous effectuerons cependant cette comparaison pour les trans-vinylènes dans la section suivante, comme nous l'avons fait pour le cyclohexène dans les verres cyclohexane/benzène. En effet, le mécanisme de formation de ce défaut n'est pas drastiquement changé aux deux températures.

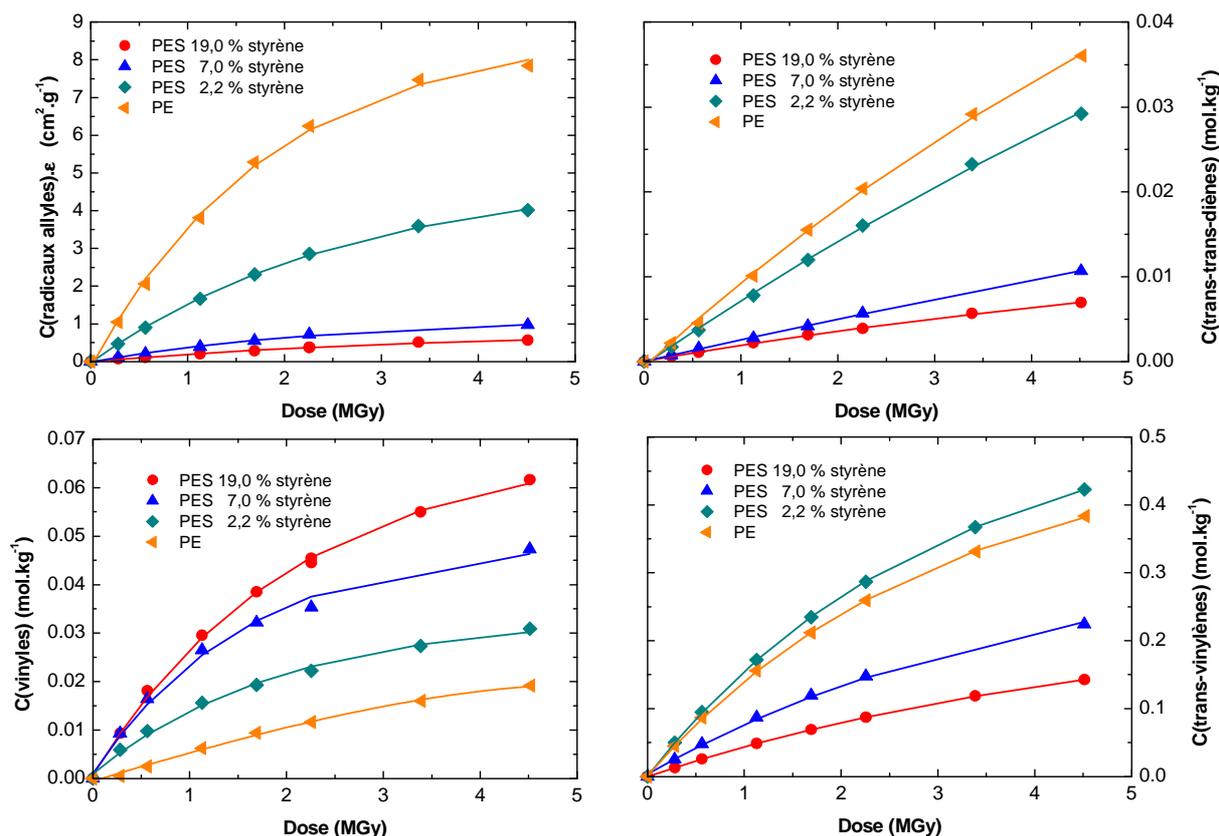


Figure V.1-5 : Evolution des concentrations en radicaux allyles (en haut à gauche), en trans-trans-diènes (en haut à droite), en vinyles (en bas à gauche) et en trans-vinylènes (en bas à droite) lors d'irradiations à température ambiante des copolymères aléatoires (Figure IV.3-6, Figure IV.3-15, Figure IV.3-18 et Figure IV.3-9).

A 11 K, pour expliquer le comportement aux fortes doses, nous avons évoqué une diminution de la création à cause des transferts vers les défauts radio-induits et une augmentation de la création par rencontre statistique de radicaux. A température ambiante, le premier mécanisme doit toujours être considéré, mais le second mécanisme n'a plus lieu d'être : il faut envisager ici un taux de destruction par attaque radicalaire. La diminution, avec l'ajout de styrène, de la concentration à saturation<sup>1</sup> est importante. Cet effet surprend, car les transferts d'énergie et d'espèces diminuent la formation primaire des radicaux et donc également le taux de destruction des groupements par attaque radicalaire. Lorsque la teneur en styrène augmente dans le copolymère, il y a donc moins de création et moins de destruction par attaque radicalaire. La concentration à saturation des défauts diminuant pour les radicaux allyles, les trans-vinylènes et les trans-trans-diènes, il semble que l'augmentation de la destruction par attaque radicalaire soit prépondérante.

<sup>1</sup> Même si le domaine de dose exploré est trop faible pour parler, en toute rigueur, de concentration à saturation, il semble tout de même que l'ajout de styrène diminue fortement cette grandeur.

L'influence de la température d'irradiation sur la formation de vinyles en présence de cycles benzéniques est très importante : à 11 K, la présence des groupements aromatiques est sans effet, tandis qu'à température ambiante, la concentration en vinyles augmente avec la teneur en styrène dans le copolymère. Avec l'ajout de styrène, les transferts d'énergie diminuent la formation primaire de radicaux, comme l'atteste la diminution de la formation des autres groupements. L'augmentation de la création directe de ce groupement par action des rayonnements ionisants n'est pas envisageable. L'hypothèse que nous retenons pour expliquer le comportement singulier du vinyle est la suivante : il n'y a pas augmentation de la création mais plutôt une diminution de la destruction de ce groupement par attaque radicalaire<sup>1,2</sup>. Cette diminution de la destruction avec l'ajout de styrène proviendrait d'une diminution de la création primaire de radicaux due aux transferts d'énergie et éventuellement d'une migration préférentielle des radicaux vers les groupements aromatiques et non vers les défauts de la composante aliphatique.

### 1.2.2.3. Analyse quantitative de la création de trans-vinylène

La Figure V.1-6 représente les rendements radiochimiques de la création de trans-vinylènes dans la composante aliphatique en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés à température ambiante et à 11 K. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de la même modification dans le polyéthylène.

Nous avons précédemment tenté d'expliquer, dans la section IV.3.2.2, le fait que le rendement radiochimique du copolymère aléatoire éthylène/styrène contenant 2,2 % molaire en styrène soit supérieur à celui du polyéthylène. Exception faite de ce point, la radioprotection pour ce défaut des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques est similaire aux deux températures d'irradiation, bien que l'effet soit légèrement plus marqué à température ambiante. Les transferts d'énergie sont donc le phénomène majoritaire permettant la radioprotection de la composante aliphatique par les groupements aromatiques dans le cas de la formation de ce groupement. Cependant, la participation des transferts de radicaux n'est pas négligeable.

---

<sup>1</sup> Les rendements radiochimiques augmentent également. L'effet de destruction doit donc opérer dès les très faibles doses. Si nous mesurerions le rendement radiochimique théorique, ce qui n'est jamais le cas, cela voudrait dire que les vinyles sont détruits par des radicaux issus de la même trace.

<sup>2</sup> Nous avons indiqué dans la section I.3.1.2 que, lorsqu'il est présent sous forme native, le vinyle est efficacement détruit sous irradiation électronique.

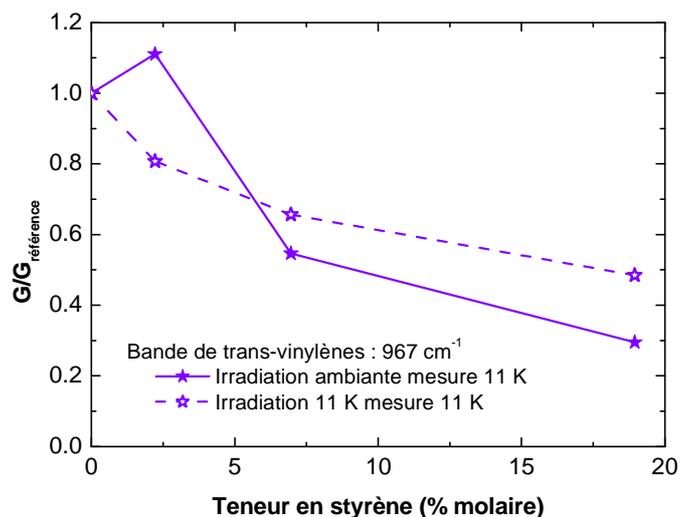


Figure V.1-6 : Rapports des rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène, à température ambiante et à 11 K (Figure IV.3-10 et Figure IV.3-12). A température ambiante,  $G_{référence} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  et à 11 K,  $G_{référence} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

La comparaison de la Figure V.1-2 et de la Figure V.1-6 montre que l'effet de la température d'irradiation est beaucoup plus marqué dans les mélanges cyclohexane/benzène que dans les copolymères aléatoires. Il semble donc que l'apport des migrations d'espèces soit bien plus important en phase liquide que dans un polymère semi-cristallin irradié à une température supérieure à  $T_g$ <sup>1</sup>.

Il est également intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par A.P. Mal'tseva et al. [Mal76] sur des matériaux comparables. Ainsi, la Figure V.1-7 compare l'évolution des rendements radiochimiques de formation de trans-vinylènes dans la composante aliphatique en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés au cours de cette étude à celle observée par A.P. Mal'tseva et al. [Mal76]. Les rendements radiochimiques sont exprimés en moles de défauts créés par Joule déposé dans la composante aliphatique et ils ont été divisés par le rendement radiochimique de la même modification dans le polyéthylène. Les irradiations ont été réalisées sous vide avec des faisceaux de  $\gamma$  dans l'étude de A.P. Mal'tseva et al. [Mal76] et avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  dans ce travail. A gauche de la Figure V.1-7 sont présentés les résultats obtenus lors d'irradiations à température ambiante, et à droite

<sup>1</sup> Les problèmes évoqués dans les sections E.3 et IV.3.2.2 sur les valeurs des rendements radiochimiques du polyéthylène peuvent nuancer cette affirmation. Si le rendement pour le polyéthylène irradié à température ambiante était sous-estimé de 30 %, le comportement à la même température du mélange liquide serait assez proche de celui du copolymère.

ceux obtenus lors d'irradiations à basse température (77 K pour l'étude de A.P. Mal'tseva et al. [Mal76], et 11 K pour cette étude).

A température ambiante, dans l'étude de A.P. Mal'tseva et al. [Mal76], le rapport des rendements radiochimiques présente une décroissance très rapide aux faibles teneurs molaires en styrène puis se stabilise. Dans notre étude, l'évolution est plus continue et il n'y a pas d'indication de stabilisation du phénomène de radioprotection aux fortes teneurs molaires en styrène. Malgré ces différences, les conclusions obtenues dans ces deux études sont les mêmes : la radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles benzéniques est effective à température ambiante, quelque soit le type d'irradiation utilisé.

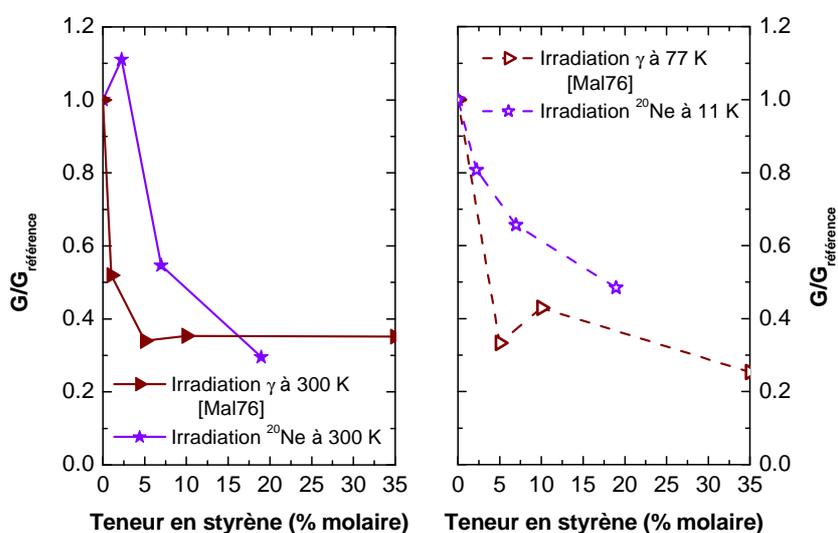


Figure V.1-7 : Rapports des rendements radiochimiques  $G$  de la création de trans-vinylènes dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène irradiés avec des faisceaux  $\gamma$  à température ambiante et à 77 K [Mal76], et irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  (cette étude), à température ambiante et à 11 K (Figure IV.3-10 et Figure IV.3-12). Dans cette étude,  $G_{\text{réf}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  à température ambiante et  $G_{\text{réf}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  à 11 K. Dans l'étude de A.P. Mal'tseva [Mal76],  $G_{\text{réf}} = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  à température ambiante et  $G_{\text{réf}} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  à 77 K.

Dans l'étude à basse température, les polymères ont été irradiés à 77 K au cours des travaux de A.P. Mal'tseva et al. [Mal76] et à 11 K au cours de notre étude. L'existence d'une certaine mobilité radicalaire à 77 K et donc l'augmentation du rendement radiochimique de création de ce défaut à 77 K par rapport à celui à 11 K dans le polyéthylène ayant été montrée par M. Mélot [Mél03], les transferts de radicaux sont effectifs au cours de l'étude de A.P. Mal'tseva et al. [Mal76]. L'évolution des rendements radiochimiques en fonction de la teneur molaire en styrène, très peu différente aux deux températures d'étude, confirme que les

transferts d'énergie sont le mécanisme majoritaire de radioprotection de la composante aliphatique par les cycles aromatiques dans le cas de ce groupement.

Il est également intéressant de comparer la formation de H<sub>2</sub> et de trans-vinylènes obtenue à température ambiante par A.P. Mal'tseva et al. [Mal76] avec la formation de trans-vinylènes obtenue dans cette étude à la même température d'irradiation. Rappelons que la création d'un trans-vinylène conduit à la formation d'une molécule de dihydrogène mais que tout l'hydrogène émis ne vient pas des trans-vinylènes. La Figure V.1-8 présente l'évolution des rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes et d'émission de dihydrogène, en fonction de la teneur molaire en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène. A gauche sont représentés les rendements radiochimiques, et à droite les rapports de rendements radiochimiques normés par le rendement radiochimique du défaut concerné dans le polyéthylène.

Bien que la formation de trans-vinylènes obtenue dans cette étude soit légèrement supérieure à la formation de H<sub>2</sub> obtenue par A.P. Mal'tseva et al. [Mal76]<sup>1</sup>, l'évolution de ces défauts en fonction de la teneur en styrène est similaire, confirmant dans les deux cas la radioprotection effective de la composante aliphatique par la composante aromatique.

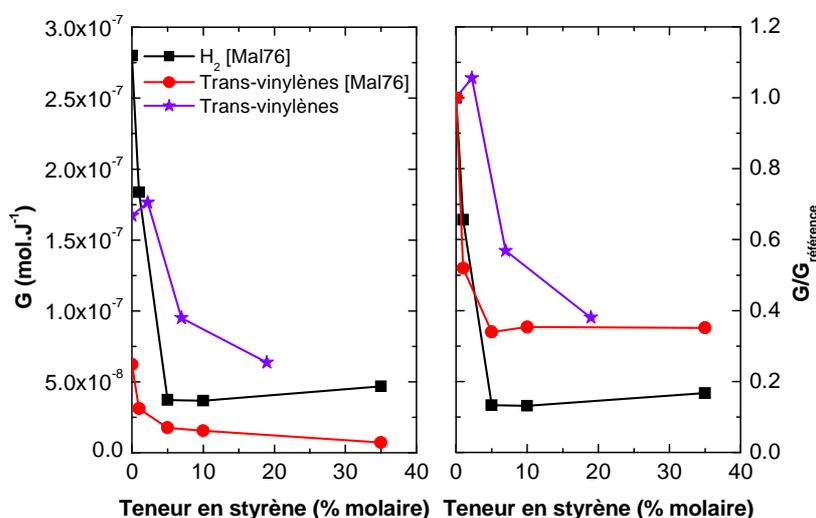


Figure V.1-8 : Evolution des rendements radiochimiques de trans-vinylènes et d'émission de dihydrogène dans des copolymères aléatoires éthylène/styrène. A gauche, rendements radiochimiques. A droite, rendements radiochimiques normés par le rendement radiochimique de la référence, ici le polyéthylène. Irradiations à température ambiante aux  $\gamma$  pour la formation de trans-vinylènes et l'émission de H<sub>2</sub> lors de l'étude de A.P. Mal'tseva et al. [Mal76] et avec des ions <sup>20</sup>Ne pour la formation de trans-vinylènes (Figure IV.3-10).

<sup>1</sup> Ce qui est impossible et ne traduit que des difficultés expérimentales dans la mesure des rendements.

## 2. Comparaison des verres organiques et des copolymères aléatoires

Le but de cette partie est de d'analyser quelle est la contribution relative des transferts intra-chaîne et intermoléculaires. Nous avons déjà mentionné en introduction que pour les polymères, il aurait été très intéressant d'analyser les différences de comportement sous rayonnements ionisants des copolymères éthylène/styrène (transferts intra-chaîne et inter-chaînes) et des mélanges physiques PE/PS (transferts inter-chaînes uniquement). Cependant, le polyéthylène et le polystyrène ne sont pas miscibles, donc l'obtention d'un mélange physique homogène PE/PS est impossible. Les verres organiques ont donc été étudiés à la place des mélanges physiques de polymères, dans le but d'analyser les mécanismes intermoléculaires, très proches des mécanismes inter-chaînes dans les polymères. Les verres organiques présentent l'avantage d'une bonne miscibilité entre le cyclohexane et le benzène : dans les deux systèmes, les groupements aromatiques et aliphatiques sont répartis de façon aléatoire. Seuls le type de liaison entre les deux groupements, covalent ou non, diffère. La comparaison est faite à une température d'irradiation de 11 K, c'est-à-dire lorsque seuls les transferts d'énergie sont permis.

### 2.1. Destruction de la composante aromatique

La Figure III.3-3 et la Figure IV.3-4 sont regroupées sur la Figure V.2-1, concernant l'évolution du rendement radiochimique de destruction des cycles benzéniques en fonction de la teneur en groupements aromatiques dans les verres organiques, irradiés à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à  $0,96 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ , et dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène, irradiés à 11 K avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  à  $13,6 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ .

Rappelons que dans les verres organiques, des évolutions très différentes des bandes infrarouge des groupements aromatiques ont été observées<sup>1</sup>. La Figure V.2-1 n'est donc pas une comparaison quantitative stricte de la destruction du cycle benzénique dans les verres organiques et dans les copolymères aléatoires, mais montre néanmoins que la radiosensibilisation des cycles aromatiques par les groupements aliphatiques est effective à 11 K dans les deux matériaux. Les transferts d'énergie intermoléculaires sont donc très efficaces dans le processus de radiosensibilisation de la composante aromatique.

---

<sup>1</sup> Deux bandes infrarouge au comportement très différent, à  $1477 \text{ cm}^{-1}$  et  $678 \text{ cm}^{-1}$ , avaient été étudiées dans les verres organiques. Une seule, à  $3083 \text{ cm}^{-1}$ , avait été présentée dans les copolymères (les bandes spécifiques à la composante aromatique diminuent de façon identique dans ces matériaux).

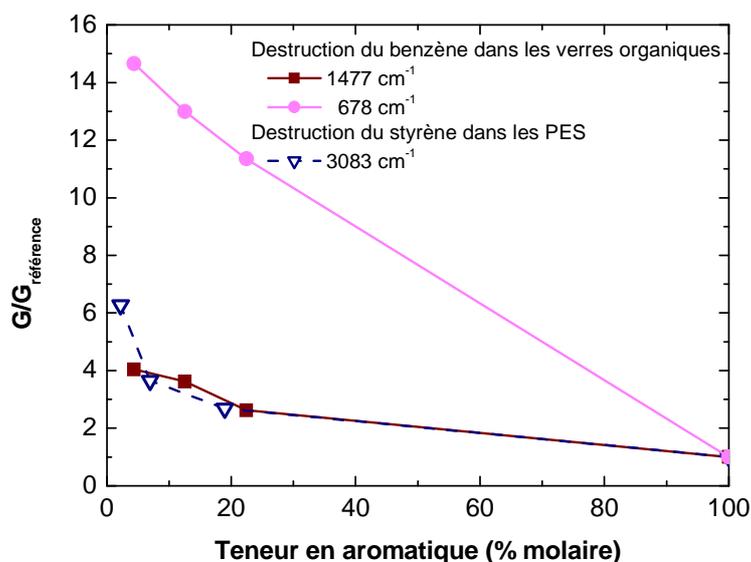


Figure V.2-1 : Rapports des rendements radiochimiques de destruction de la composante aromatique dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène et dans les verres organiques cyclohexane/benzène irradiés à 11 K (Figure III.3-3 et Figure IV.3-4). Dans l'étude des verres organiques,  $G_{réf} = -2,8.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour la bande à  $1477 \text{ cm}^{-1}$  et  $G_{réf} = -1,6.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  pour la bande à  $678 \text{ cm}^{-1}$ . Dans l'étude des copolymères aléatoires,  $G_{réf} = -1,4.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ .

## 2.2. Création de doubles liaisons dans la composante aliphatique

La Figure III.3-6 et la Figure IV.3-12 sont regroupées sur la Figure V.2-2, concernant l'évolution du rendement radiochimique de création de cyclohexène dans les verres organiques et de trans-vinylènes dans les copolymères irradiés à 11 K. Trois bandes infrarouge, à  $1137 \text{ cm}^{-1}$ ,  $878 \text{ cm}^{-1}$  et  $643 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de la formation de cyclohexène à partir du cyclohexane dans les verres organiques et la bande infrarouge, à  $967 \text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la formation de trans-vinylènes dans la composante aliphatique des copolymères aléatoires ont été étudiées et sont comparées ici.

Les rendements radiochimiques de création de ces doubles liaisons dans la partie aliphatique décroissent de façon similaire en fonction de la teneur en cycles aromatiques, dans les deux systèmes comparés ici<sup>1</sup>. Les transferts d'énergie sont donc aussi efficaces entre deux molécules, liées de façon non covalente, qu'entre deux groupements d'un polymère, liés de façon covalente.

<sup>1</sup> La comparaison des copolymères aléatoires avec les verres organiques irradiés à plus faible pouvoir d'arrêt (Figure III.3-9) donne un résultat similaire.

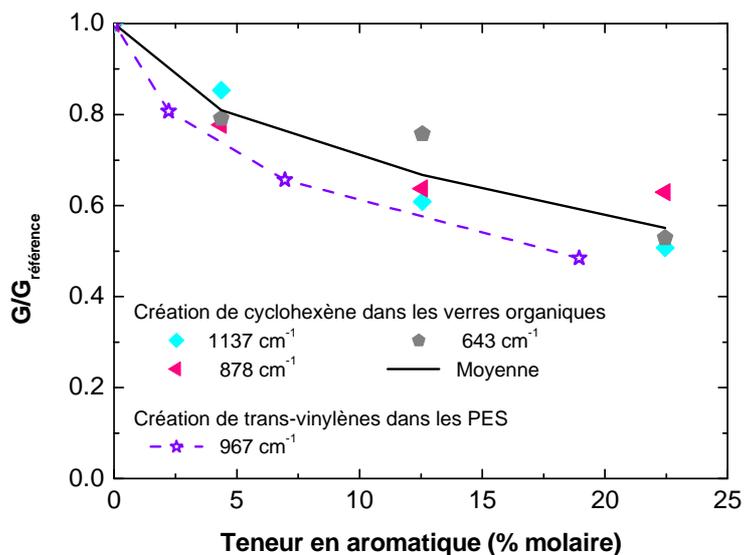


Figure V.2-2 : Rapports des rendements radiochimiques de création d'une double liaison dans la composante aliphatique dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène et dans les verres organiques cyclohexane/benzène irradiés à 11 K (Figure III.3-6 et la Figure IV.3-12). Dans l'étude des verres organiques,  $G_{référence} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Dans l'étude des copolymères aléatoires,  $G_{référence} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

### 3. Conclusion partielle

Nous n'avons pas estimé que les données sur l'émission d'acétylène, publiées dans la littérature pour les mélanges liquides cyclohexane/benzène étaient d'une part suffisamment précises, et d'autre part suffisamment comparables aux nôtres pour permettre d'estimer l'effet de la température d'irradiation sur la radiosensibilisation de la composante aromatique de verres organiques. Nous nous sommes donc basés sur nos données dans les copolymères : nous n'avons pas observé d'effet important de la température d'irradiation.

Nous avons observé un effet clair de radioprotection sur la formation de cyclohexène dans les verres cyclohexane/benzène à 11 K. Ceci atteste de l'efficacité des transferts d'énergie intermoléculaires.

Dans les copolymères, la température influence très différemment les divers défauts considérés. Les irradiations à 11 K ont montré que les cycles aromatiques ne protègent pas les groupements aliphatiques dans le cœur de trace. En effet, la présence de cycles aromatiques n'a aucune influence sur la création initiale de vinyles et de trans-trans-diènes, ces deux défauts étant formés à 11 K dans le cœur de trace.

A 11 K, la diminution des rendements de création des autres défauts, et en particulier du trans-vinylène, en présence de groupements aromatiques confirme l'efficacité des transferts d'énergie. La comparaison des copolymères aléatoires et des verres organiques montre que l'efficacité des transferts intra-chaîne n'est pas grandement supérieure à celle des transferts intermoléculaires. La diminution de la probabilité statistique de rencontre des radicaux lorsque la teneur en styrène augmente dans le matériau modifie par ailleurs grandement l'évolution de la concentration avec la dose, à l'exception des vinyles.

A température ambiante, la présence de groupements aromatiques diminue fortement les rendements radiochimiques et les concentrations à saturation, sauf pour le vinyle qui a un comportement inverse. Nous avons expliqué le comportement singulier du vinyle non par augmentation de la création mais plutôt par une diminution de la destruction de ce groupement par attaque radicalaire.

Nous avons quantifié la différence, induite par le changement de la température d'irradiation, des rendements radiochimiques de création des trans-vinylènes. A température ambiante, l'effet de radioprotection est légèrement plus marqué.

Nous concluons que les transferts d'énergie semblent majoritaires dans le phénomène de radiosensibilisation des groupements aromatiques en présence de groupements aliphatiques et dans la diminution des rendements radiochimiques de création des trans-vinylènes dans la composante aliphatique en présence de cycles benzéniques, dans les copolymères aléatoires.

La comparaison de nos résultats avec les quelques résultats de la littérature ne fait pas ressortir des différences capitales. Cependant, sur le plan quantitatif, quelques discordances existent.

## 4. Simulations

Modéliser de manière réaliste les transferts d'énergie et leurs conséquences sur les modifications radio induites est, de nos jours, probablement hors de portée : ce n'était en aucune façon l'objectif de notre travail. Nous avons néanmoins tenu à faire des petits modèles très simples, voire simplistes, mais qui, à notre avis, permettent malgré tout d'éclairer notre approche expérimentale.

Nous avons poursuivi deux approches différentes. La première est de considérer qu'une molécule aliphatique excitée (donneur) peut transmettre son énergie à une molécule aromatique non excitée (accepteur), avec une vitesse d'échange qui dépend de la distance entre le donneur et l'accepteur<sup>1</sup>. La seconde est de considérer un processus de diffusion par sauts où l'énergie migre de site en site. En aucune façon, nos résultats expérimentaux ne permettent de trancher entre la première et la seconde approche. Nous avons choisi de présenter ici uniquement l'approche diffusive, qui donne des ordres de grandeur qui nous ont semblé plus parlants.

Notre modèle a deux paramètres libres : le nombre maximum de déplacements de l'excitation,  $N_{\max}$ , ainsi que la probabilité qu'à une molécule excitée de transmettre son énergie à l'accepteur,  $P_{\text{aro}}$ . Ainsi, une excitation créée dans une unité aliphatique se déplacera aléatoirement de proche voisin en proche voisin. Chaque fois qu'elle se trouve sur un site aromatique, elle a une probabilité  $P_{\text{aro}}$  de céder toute son énergie à cette molécule et une probabilité  $(1-P_{\text{aro}})$  de ne pas le faire. Dans le second cas, elle continue sa marche aléatoire. Si une excitation atteint un nombre de sauts égal à  $N_{\max}$ , nous considèrerons qu'elle ne peut plus transmettre d'énergie et sa migration s'arrête. C'est un moyen simple de prendre en compte les autres processus de désexcitation qui conduisent à la formation de défauts ou simplement à l'émission de chaleur<sup>2</sup>. Le transfert d'énergie est par ailleurs unidirectionnel : de la composante aliphatique vers la composante aromatique.

Nous avons décidé de retenir un modèle extrêmement simplifié de la cible : les molécules sont sur un réseau cubique (matrice 3D). Considérer un réseau solide amorphe pour le système cyclohexane/benzène, ou encore un modèle réaliste de chaînes polymères, représente un effort

---

<sup>1</sup> Concrètement, nous avons analysé cette situation dans le cas du modèle de Dexter [Gui91]. La vitesse d'échange,  $k$ , est alors donnée par l'expression  $k = C \cdot \exp(-2r/L)$ , où  $r$  est la distance entre l'accepteur et le donneur, et où  $C$  et  $L$  sont des constantes, paramètres libres du modèle.

<sup>2</sup> Nous aurions pu réaliser des modélisations légèrement différemment, en donnant à l'excitation la possibilité de perdre son énergie sur chaque site aliphatique, c'est-à-dire remplacer  $N_{\max}$  par une probabilité  $P_{\text{ali}}$  de fin de vie sur un site aliphatique.

de simulation d'un tout autre ordre de grandeur. Ce n'était pas à notre portée et, à notre avis, c'est un raffinement injustifié compte tenu de simplicité de la modélisation des transferts d'énergie et de leurs effets sur les modifications induites sous rayonnements ionisants.

Notre modèle n'intègre aucune considération chimique : chaque molécule (ou unité de répétition) est considérée soit comme donneuse, soit comme accepteuse. C'est une description binaire où une molécule (ou unité de répétition) est décrite par 0 ou 1.

Le programme analyse chaque point de la cible : si le point rencontré est un cycle aromatique, il analyse le point suivant. Si le point rencontré est un aliphatique, il génère aléatoirement des déplacements de l'excitation. Dans le cas où l'excitation est transférée à un cycle aromatique, la molécule initiale (unité de répétition)<sup>1</sup> est considérée comme un donneur. Le nombre de sites aliphatiques ayant donné de l'énergie à un cycle aromatique,  $N_{\text{donneurs}}$ , est alors compté.

Nous avons modélisé l'effet du transfert pour l'endommagement en faisant l'hypothèse que le mécanisme de radiolyse conduisant à la création du défaut considéré n'est pas modifié par le transfert. Ceci nous permet d'accéder au rapport  $G/G_{\text{référence}}$ , par des calculs détaillés dans l'annexe F. Les bases physiques sont extrêmement simples. Le rendement radiochimique, tel que nous l'avons défini, correspond à un nombre de défauts créés ou de molécules (unités de répétition) détruites par unité d'énergie déposée dans la composante considérée. Il suffit alors de calculer l'énergie accumulée, après transfert, dans la composante concernée<sup>2</sup> puis de calculer le nombre de défauts créés ou de molécules (unités de répétition) détruites.

Nos codes ont été écrits sous VBA (Visual Basic for Applications) et sont exécutés sur des ordinateurs de bureau. Le nombre de molécules (ou unités de répétition) de la cible varie entre  $10^6$  et  $1,25 \cdot 10^8$ . La simulation est faite en conditions périodiques et le temps de calcul pour une simulation varie, en fonction des conditions de simulation, entre 3 minutes et 3 heures.

Toutes les comparaisons entre l'expérience et la simulation ont été réalisées avec les points expérimentaux obtenus lors d'irradiations à 11 K, afin de ne prendre en compte que les transferts d'excitation. Nous présenterons ici les simulations réalisées dans le but d'analyser les résultats expérimentaux obtenus dans les copolymères aléatoires et les verres organiques. Dans l'annexe E, nous analyserons l'effet de la répartition des groupements aromatiques dans le

---

<sup>1</sup> Nécessairement un aliphatique.

<sup>2</sup> Dans la composante aliphatique (respectivement aromatique), l'énergie accumulée après transfert est automatiquement inférieure (respectivement supérieure), à l'énergie déposée par le faisceau dans la composante aliphatique (respectivement aromatique).

matériau en présentant des résultats de simulations obtenus, d'une part sur des modèles simples de copolymères blocs et, d'autre part sur un système biphasé.

Les résultats expérimentaux montrent que l'effet de l'interaction entre les groupements aliphatiques et les groupements aromatiques est peu différent dans les copolymères aléatoires et diblocs éthylène/styrène. Bien que nous ayons réalisé une simulation sur les copolymères diblocs, nous ne réaliserons la comparaison des résultats obtenus par la simulation avec ceux issus de l'expérience que dans le cas des copolymères aléatoires et des verres organiques. Nous n'avons fait aucune différence dans la modélisation de ces deux matériaux. Le programme génère une cible dans laquelle des molécules de cyclohexane (ou des unités de répétition éthylène) et de benzène (ou des unités de répétition styrène) sont réparties aléatoirement dans la matrice. Il n'y a donc pas de notion de transfert intra-chaîne dans les copolymères<sup>1</sup>.

#### 4.1. Radioprotection de la composante aliphatique

Dans l'étude de la radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques, la relation entre la simulation et l'expérience est donnée par :  $\frac{G}{G_{\text{référence}}} = 1 - \frac{N_{\text{donneurs}}}{N_{\text{aliphatiques}}}$ . Les calculs permettant d'accéder à cette relation sont donnés dans l'annexe F.

La Figure V.4-1 présente quelques résultats de simulations de l'effet de radioprotection. Nous y avons également reporté des résultats expérimentaux. A gauche est représentée la radioprotection du cyclohexane (par la création de cyclohexène), et à droite la radioprotection des groupements éthyles (par la création de trans-vinylènes). Nous avons choisi le cyclohexène et les trans-vinylènes pour analyser l'effet de radioprotection car, d'une part ce sont des défauts « équivalents » dans les verres organiques et dans les copolymères et, d'autre part leur formation est peu dépendante du pouvoir d'arrêt. Il est donc raisonnable de faire l'hypothèse que le processus de radiolyse est peu modifié par le transfert d'énergie.

A gauche de la Figure V.4-1 est représenté un exemple de l'effet combiné de la variation de  $N_{\text{max}}$  et de  $P_{\text{aro}}$  : 50 déplacements de l'excitation ayant une probabilité d'interaction de 0,065 est équivalent à 100 déplacements de l'excitation ayant une probabilité d'interaction de 0,0325. De

<sup>1</sup> Pour introduire la notion de transferts intra-chaîne et inter-chaînes, nous aurions pu, sans difficulté, simuler le cas d'un réseau ordonné de chaînes, chaque chaîne étant constituée d'unités de répétition donneurs ou accepteurs répartis aléatoirement. Cependant, analyser cette situation implique d'introduire un paramètre supplémentaire pour différencier les sauts intra-chaîne et inter-chaînes : il nous a semblé qu'avoir trois paramètres libres était excessif.

manière plus générale, nous avons toujours observé que lorsque le facteur  $N_{\max} \cdot P_{\text{aro}}$  est identique, le rapport  $G/G_{\text{référence}}$  est toujours quasiment le même, à teneurs en cycles aromatiques égales. Nous ne pouvons donc pas différencier les deux paramètres libres : seul le produit  $N_{\max} \cdot P_{\text{aro}}$  a une influence. A droite de la Figure V.4-1 est représenté l'effet de ce produit  $N_{\max} \cdot P_{\text{aro}}$  sur les rendements radiochimiques : l'influence est très forte. Pour s'ajuster aux points expérimentaux il faut que  $N_{\max} \cdot P_{\text{aro}}$  soit seulement de quelques unités (3,25 et 5 pour les verres et les copolymères, respectivement). Si, comme le suggère R.H. Partridge [Par70a], les excitations migrent sur quelques centaines de sites, il faut que l'efficacité de transfert soit très faible.

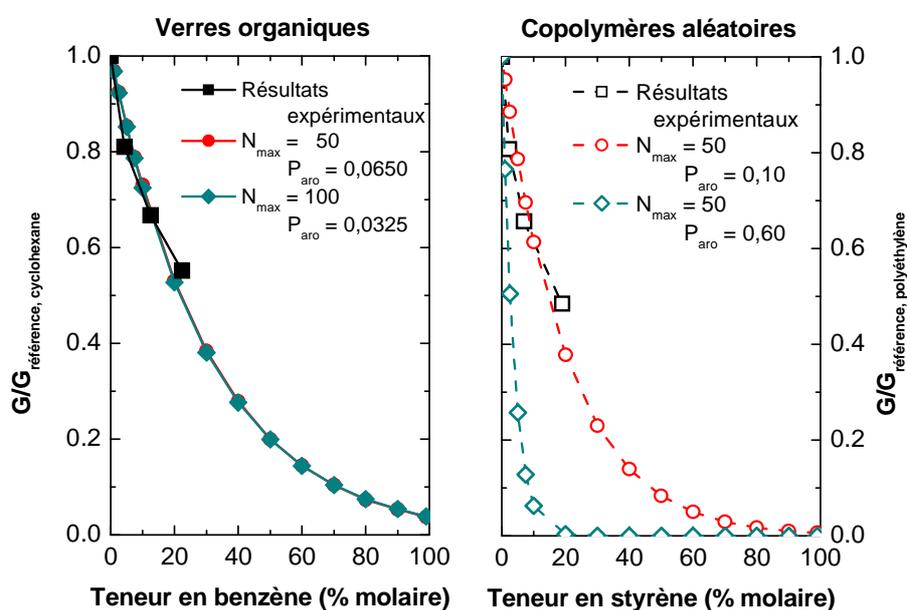


Figure V.4-1 : Résultats obtenus par l'expérience et par la simulation sur le phénomène de radioprotection dans les verres organiques cyclohexane/benzène sur la formation de cyclohexène, à gauche, et dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène sur la formation de trans-vinylènes, à droite. Dans l'étude des verres organiques,  $G_{\text{référence}} = 2,2 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Dans l'étude des copolymères aléatoires,  $G_{\text{référence}} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

#### 4.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique

Dans l'étude de la radiosensibilisation des cycles aromatiques par les groupements aliphatiques, la relation entre la simulation et l'expérience est donnée par

$$\frac{G}{G_{\text{référence}}} = 1 + \frac{N_{\text{donneurs}}}{N_{\text{aromatiques}}} \cdot \frac{M_{\text{aliphatiques}}}{M_{\text{aromatiques}}}, \text{ où } M_{\text{aliphatiques}} \text{ et } M_{\text{aromatiques}} \text{ sont les masses molaires des}$$

unités aliphatique et aromatique. Les calculs permettant d'accéder à cette relation sont également donnés dans l'annexe F. Bien que notre simulation ne fasse aucune différence entre les verres et les copolymères, nous obtenons des valeurs différentes de  $G/G_{\text{référence}}$  dans chacun des systèmes, car le rapport  $M_{\text{aliphatiques}}/M_{\text{aromatiques}}$  n'est pas le même<sup>1</sup>. De ce fait,  $G/G_{\text{référence}}$  dans les verres est inéluctablement supérieur à ce facteur dans les copolymères<sup>2</sup>. La dose reçue étant la même dans les deux composantes (section I.1.3), la quantité d'énergie déposée dans chacune d'entre elle dépend du rapport massique et non du rapport molaire : pour la même teneur molaire en aromatique, la quantité d'énergie déposée dans la composante aliphatique est beaucoup plus grande dans les verres organiques que dans les copolymères. Dans le cadre de notre modèle, cela n'induit aucune différence entre les verres et les copolymères pour la radioprotection de la composante aliphatique (la composante perdant de l'énergie) mais cela induit la différence indiquée plus haut pour la radiosensibilisation.

Par ailleurs, nous avons indiqué dans la section III.3.1 que l'augmentation du rendement de destruction de la composante aromatique, lorsque sa teneur devient faible, était probablement liée non seulement au transfert d'énergie mais aussi à un effet « d'exaltation du pouvoir d'arrêt », qui a des conséquences importantes dans la mesure où la stabilité des composés aromatiques est très sensible au TEL. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse que nous faisons dans nos simulations, et qui suppose que le processus de radiolyse n'est pas affecté par les transferts d'énergie. C'est la première difficulté pour comparer les prédictions des simulations aux résultats expérimentaux. La seconde difficulté, évoquée dans la section III.3.1, est que l'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour la quantification de la destruction pose problème. Dans les polymères, la décroissance des différentes bandes donne des valeurs similaires, mais il n'est jamais certain que la valeur absolue du rendement radiochimique de destruction soit réaliste. Cette situation est plus compliquée dans le cas des verres organiques, où les différentes bandes donnent des valeurs différentes. Malgré cela, et uniquement pour fixer quelques ordres de grandeur, nous comparerons les prédictions des simulation à nos résultats expérimentaux.

La Figure V.4-2 montre une étude paramétrique du produit  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}}$  pour la sensibilisation de la composante aromatique dans le cas des copolymères aléatoires. Pour avoir

<sup>1</sup>Pour les verres,  $M_{\text{aliphatiques}} = M_{\text{cyclohexane}} = 84 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{aromatiques}} = M_{\text{benzène}} = 78 \text{ g.mol}^{-1}$ . Pour le copolymère aléatoire, nous avons fait une modélisation basée sur les monomères, donc nous considérons  $M_{\text{aliphatiques}} = M_{\text{éthylène}} = 28 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{\text{aromatiques}} = M_{\text{styrène}} = 104 \text{ g.mol}^{-1}$ .

<sup>2</sup>  $(G/G_{\text{référence}})_{\text{verre}} = 4 \cdot (G/G_{\text{référence}})_{\text{polymère}} - 3$

des valeurs de  $G/G_{\text{référence}}$  supérieures à quelques unités, il faut que le produit  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}}$  soit très supérieur à cinq.

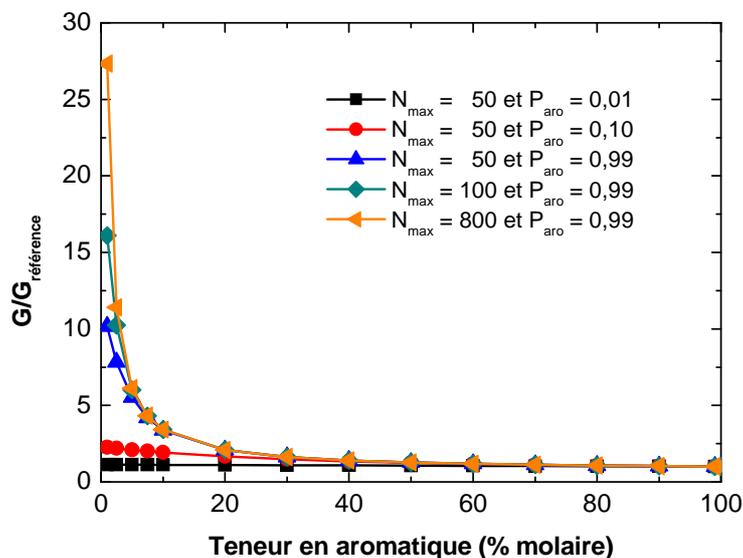


Figure V.4-2 : Effet du produit  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}}$  sur la sensibilisation de la composante aromatique. Exemple dans les copolymères aléatoires.

A droite de la Figure V.4-3 sont présentés les résultats expérimentaux dans les copolymères et ceux de deux simulations. La première simulation ( $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}} = 30$ ) ajuste les points expérimentaux, la seconde correspond aux paramètres qui ajustent l'effet de radioprotection de la composante aliphatique (création de trans-vinylène :  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}} = 5$ ). Nous pouvons voir que les mêmes paramètres ne peuvent ajuster à la fois les phénomènes de radioprotection et de radiosensibilisation. Si les paramètres qui reproduisent la radioprotection de la composante aliphatique sont choisis, l'effet de radiosensibilisation de la composante aromatique est largement sous-estimé. Ceci pourrait s'expliquer en évoquant, comme précédemment, l'effet « d'exaltation du TEL », qui augmenterait l'effet de radiosensibilisation : cet effet serait équivalent à une augmentation de l'efficacité de transfert par un facteur d'environ six.

A gauche de la Figure V.4-3 sont présentés les résultats expérimentaux dans les verres organiques et ceux de deux simulations,  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}} = 3,25$  et  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}} = 30$ . Nous avons porté les évolutions de rendements radiochimiques déduites du comportement de la bande à  $1477 \text{ cm}^{-1}$  et de la bande à  $678 \text{ cm}^{-1}$  en fonction du taux de benzène pour les résultats expérimentaux. La simulation  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}} = 3,25$  ajustait l'effet de radioprotection de la composante aliphatique (création de cyclohexène), et ajuste aussi la radiosensibilisation du

benzène si la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  est considérée. La simulation  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}} = 30$  ajustait l'effet de radiosensibilisation de la composante aromatique dans les copolymères et donne, très grossièrement, l'ordre de grandeur de l'effet de radiosensibilisation du benzène dans les verres organiques, si la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  est considérée. Nous avons mentionné dans la section III.3.1 que l'évolution de la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  devrait, à priori, être plus proche de la réalité. Si cette hypothèse est acceptée, les résultats obtenus dans les copolymères aléatoires sont retrouvés dans les verres organiques<sup>1</sup> : les paramètres de transfert qui reproduisent la radioprotection de la composante aliphatique sous-estiment grandement l'effet de radiosensibilisation de la composante aromatique.

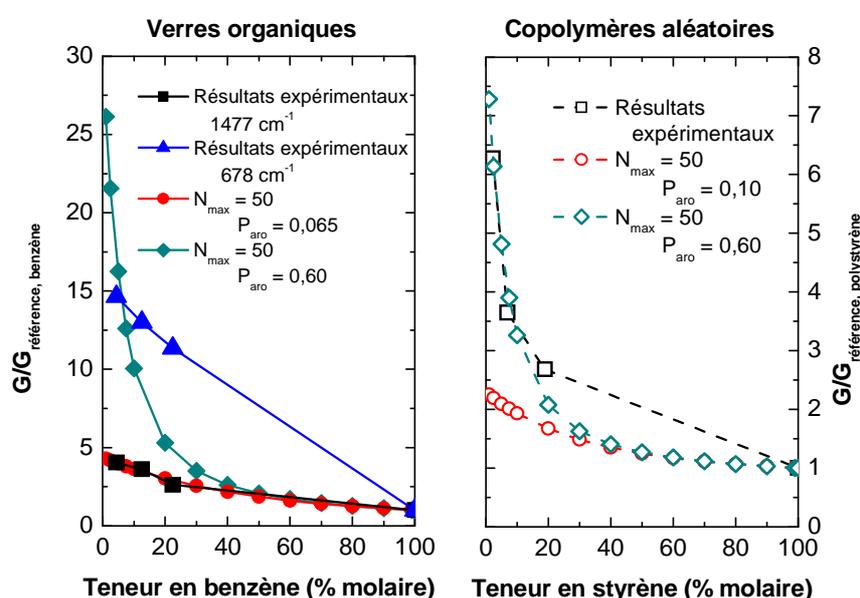


Figure V.4-3 : Résultats obtenus par l'expérience et par la simulation sur le phénomène de radiosensibilisation dans les verres organiques cyclohexane/benzène, à gauche, et dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène, à droite. Dans l'étude des verres organiques,  $G_{\text{référence}} = -2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  pour la bande à  $1477\text{ cm}^{-1}$  et  $G_{\text{référence}} = -1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  pour la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$ . Dans l'étude des copolymères aléatoires,  $G_{\text{référence}} = -1,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

### 4.3. Conclusion partielle

Pour s'ajuster aux points expérimentaux, il faut que produit  $N_{\text{max}} \cdot P_{\text{aro}}$  soit seulement de quelques unités (3,25 et 5 pour les verres organiques et les copolymères aléatoires,

<sup>1</sup> Dans la section V.2.1, nous n'avons pas pris en considération le fait que le rendement radiochimique calculé pour la bande à  $678\text{ cm}^{-1}$  soit plus réaliste.

respectivement). Si, comme le suggère R.H. Partridge [Par70a], les excitations migrent sur quelques centaines de sites, il faut que l'efficacité de transfert soit très faible.

Les paramètres de simulation permettant d'approximer nos résultats expérimentaux sont très différents dans le cas de la radioprotection de la composante aliphatique et dans celui de la radiosensibilisation de la composante aromatique. Nous avons attribué cette différence aux difficultés rencontrées pour quantifier la destruction de la composante aromatique par spectroscopie infrarouge et à l'effet « d'exaltation du pouvoir d'arrêt », dont nous avons évoqué la possibilité dans la section III.3.1.

## 5. Perspectives

Si au cours de ce travail, mené dans le temps limité d'une thèse, nous avons pu donner un éclairage nouveau au problème de la radioprotection des systèmes aliphatiques par des composés aromatiques, il reste bien sûr quelques zones d'ombre et des champs inexplorés.

Concernant les points à éclaircir, il nous semble important, d'une part d'effectuer des irradiations avec des électrons et, d'autre part d'étudier plus en détail le comportement singulier du vinyle observé au cours des irradiations à température ambiante. A priori, nous n'attendons pas des changements radicaux si le pouvoir d'arrêt est diminué<sup>1</sup> mais il serait nécessaire de le vérifier. Le comportement singulier du vinyle au cours des irradiations à température ambiante (augmentation de la concentration en vinyles par ajout de styrène) mériterait confirmation. Nous avons toutefois cherché soigneusement des artéfacts possibles sans en trouver et nous avons avancé une explication crédible à cet effet (diminution du taux de destruction des groupements précédemment formés dans le cœur de trace lorsque la teneur en styrène augmente). Néanmoins, refaire quelques expériences dans des conditions d'irradiation différentes et avec des échantillons plus épais mériterait d'être envisagé.

Les développements nouveaux de notre travail sont à explorer autour de deux axes : de nouvelles méthodes de caractérisation et de nouveaux matériaux. Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de cette thèse, les alternatives à la spectroscopie infrarouge sont limitées. Il serait intéressant d'envisager des mesures d'émission de dihydrogène, pour des irradiations à température ambiante, dans le but d'étudier la radioprotection de la composante aliphatique des copolymères. Nous n'avons en effet aucune information sur l'influence de la teneur en styrène sur les réticulations : la mesure des rendements radiochimiques d'insaturations par infrarouge et des rendements radiochimiques de dihydrogène permettrait, par soustraction, d'accéder aux rendements radiochimiques de réticulation. La formation de réticulations est vraisemblablement favorisée en phase amorphe tandis que la formation d'insaturations est plus équilibrée, voire peut être favorisée en phase cristalline. Il serait donc intéressant d'avoir les deux mesures. Nous regrettons par ailleurs de ne pas avoir eu le temps de mener des études in-situ en spectroscopie UV-visible pour analyser la destruction de la composante aromatique, alors que nous avons tout l'équipement nécessaire.

---

<sup>1</sup> Le vinyle sera très peu formé donc difficilement mesurable, à moins de beaucoup augmenter l'épaisseur de l'échantillon. Pour une irradiation à 11 K, le rendement radiochimique de trans-trans-diènes devrait être très faible. Le rendement d'allyles pourrait être modifié.

Etendre notre travail à d'autres matériaux paraît logique. Il faut cependant considérer que l'investissement en temps peut être considérable si les polymères doivent être synthétisés. Nous voyons deux motifs pour s'intéresser à d'autres systèmes : clarifier le rôle que peut avoir la cristallinité dans nos mesures, et mieux comprendre le rôle de la répartition du styrène (blocs et mélanges physiques).

Pour mieux comprendre cette répartition du styrène et sans aller jusqu'à s'investir dans la synthèse du « polymère idéal »<sup>1</sup>, nous avons réalisé quelques essais exploratoires sur des polymères commerciaux ou mis à notre disposition. Ainsi, le copolymère triblocs styrène-*b*-éthylène-*co*-butylène-*b*-styrène SEBS, acheté chez Scientific Polymer et dont la formule chimique est donnée sur la Figure V.5-1, a été irradié dans le but de comprendre l'interaction entre les groupements aliphatiques et les cycles aromatiques dans le cas de matériaux entièrement amorphes. En effet, la partie aliphatique de ce matériau est presque complètement amorphe grâce aux groupements pendants des unités butylène, empêchant la création d'un ordre à longue distance.

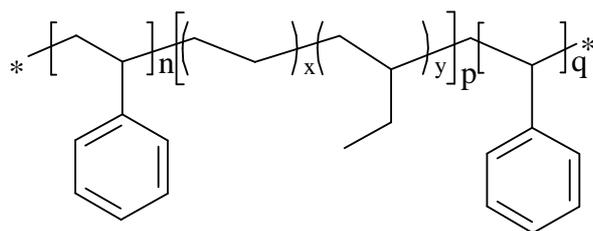


Figure V.5-1 : Copolymère triblocs styrène-*b*-éthylène-*co*-butylène-*b*-styrène SEBS.

Dans ce matériau, peu ou pas de différence a été observé entre les deux températures d'irradiation pour la radiosensibilisation de la composante aromatique et pour la radioprotection de la composante aliphatique. Ce résultat est qualitativement équivalent à celui obtenu dans les copolymères diblocs éthylène/styrène.

Les mélanges physiques sont attrayants car ils ouvrent la possibilité théorique d'une estimation du rapport d'efficacité entre les transferts intra-chaîne et inter-chaînes, si toutefois le mélange considéré est homogène, ce qui n'est généralement pas le cas dans les résultats publiés. Si, comme le montrent nos résultats, les transferts intermoléculaires sont très efficaces, il faut alors une grande précision d'analyse pour espérer mesurer ce rapport. Daniel Severin, de

<sup>1</sup> Ce polymère idéal pourrait être un copolymère styrène-*co*-propylène ou encore styrène-*co*-propylène-*co*-éthylène.

l'Université de Marbourg (Allemagne), nous a fourni des mélanges physiques de SEBS et de PE de différentes teneurs en styrène. Ce système présente une meilleure miscibilité que les mélanges polystyrène/polyéthylène ou polystyrène/polybutadiène pour lesquels des résultats ont été publiés. Cependant, la quantité de chaque matériau disponible étant très faible, ni l'étalonnage en épaisseur ni la caractérisation n'ont pas pu être réalisés de façon rigoureuse. Les résultats obtenus sur ces mélanges n'ont donc pas pu être analysés correctement. Une alternative possible serait de réaliser des mélanges physiques de polyéthylène (ou de polystyrène) avec nos copolymères aléatoires éthylène/styrène.

Enfin, P. Lutz de l'Institut Charles Sadron maîtrisant la synthèse des copolymères aléatoires éthylène/styrène, l'irradiation de copolymères semi-deutérés (dans lequel les éthylènes sont deutérés et les styrènes ne le sont pas, ou inversement) pourrait être envisagée. La mesure sous irradiation et lors des recuits thermiques de ces systèmes irradiés à basse température permettraient de déterminer de façon fiable quels groupements ont réagi et de quelle façon. A partir de ces informations, les mécanismes réactionnels mis en jeu pourraient alors être mieux compris.

Dans les verres organiques, le choix du système est virtuellement infini : la réalisation de tous les mélanges moléculaires est possible, la seule restriction étant que les composés choisis aient, à température ambiante, une pression de vapeur d'au moins, typiquement, 1 mbar. La deutération est évidemment intéressante ainsi que, pour les rapports entre les transferts intramoléculaire et intermoléculaires, l'utilisation de phénylcyclohexane et de phénylalcane avec des chaînes alcanes de différentes longueurs.

## Bibliographie

- [Fer08] M. Ferry, Y. Ngono-Ravache, V. Picq et E. Balanzat, *Irradiation of atactic polystyrene: Linear Energy Transfer effects*, Journal of Physical Chemistry B 112 (2008), 10879, [annexe G](#)
- [Gar65] J.B. Gardner et B.G. Harper, *Radiation protection of polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science 9 (1965), 1585
- [Gor58] S. Gordon, A.R. Van Dyken et T.F. Doumani, *Identification of products in the radiolysis of liquid benzene*, Journal of Physical Chemistry 62 (1958), 20
- [Gui91] J.E. Guillet, S.A.M. Hesp et Y. Takeuchi, *Radiation effects on polymers*, ACS Symposium Series 475, American Chemical Society, Washington DC (1991), 414
- [LaV02] Jay A. LaVerne et M.S. Araos, *Heavy ion radiolysis of liquid benzene*, Journal of Physical Chemistry A 106 (2002), 11408
- [Mal76] A.P. Mal'tseva, S.S. Leshchenko, L.I. Iskakov et V.L. Karpov, *Features of radiochemical processes in ethylene-styrene copolymers*, Polymer Science USSR 18 (1976), 1270
- [Man52] J.P. Manion et M. Burton, *Radiolysis of hydrocarbon mixtures*, Journal of Physical Chemistry 56 (1952), 560
- [Mél03] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice*, thèse de l'Université de Caen (2003), <http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/58/12/PDF/tel-00003940.pdf>
- [Par70a] R.H. Partridge, *Excitation energy transfer in alkanes. II. Experimental demonstration*, Journal of Chemical Physics 52 (1970), 2491
- [Sto62] J.A. Stone et P.J. Dyne, *Radiation chemistry of cyclohexane: V. Dilute solutions of benzene in cyclohexane*, Radiation Research 17 (1962), 353

# Conclusion



L'objectif général de ce travail était de comprendre la façon dont les groupements aliphatiques et aromatiques interagissent sous rayonnements ionisants. Sur cette question classique du domaine de la radiolyse des matériaux organiques, nous avons obtenu des résultats nouveaux sur différents aspects encore mal compris :

- La détermination des contributions relatives des transferts intra-chaîne et intermoléculaires.
- Les modifications induites dans la composante aromatique en présence de groupements aliphatiques et l'influence des cycles aromatiques sur les différentes modifications de la composante aliphatique.
- La détermination des contributions relatives des transferts d'énergie et de radicaux.
- L'influence de la répartition des unités aliphatiques et aromatiques dans la chaîne de polymère.

Trois systèmes composés d'aliphatiques et d'aromatiques ont été étudiés : les verres organiques cyclohexane/benzène, permettant l'étude des réactions intermoléculaires, les copolymères aléatoires éthylène/styrène, permettant l'analyse des réactions intra-chaîne et inter-chaînes, et les copolymères diblocs éthylène/styrène, permettant l'étude de l'influence de la répartition des deux types de groupements dans le matériau.

Ces matériaux ont été irradiés sous vide, à 11 K (verres organiques et copolymères) et à température ambiante (copolymères uniquement), avec des ions  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  et  $^{20}\text{Ne}$ . Les modifications induites sous rayonnements ionisants ont été quantifiées par spectrométrie infrarouge, grâce au suivi de l'évolution des bandes caractéristiques de leurs vibrations. Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés : la chambre d'irradiation CESIR pour l'irradiation et l'analyse simultanées de plusieurs échantillons à température ambiante, et le montage CASIMIR pour l'irradiation et l'analyse d'un seul échantillon, à 11 K et à l'ambiante.

Des études issues de la littérature ont montré des évidences sur l'efficacité, à température ambiante en phase liquide, des transferts intermoléculaires sur la radioprotection de la composante aliphatique par les cycles benzéniques. En effet, des études sur des mélanges liquides cyclohexane/benzène ont montré que l'ajout de benzène diminuait, par exemple, les rendements de dihydrogène et de cyclohexène. Dans des mélanges physiques de polymères en phase solide, la situation était plus confuse, avec peu d'évidences d'effets de radioprotection de la composante aliphatique par transfert inter-chaînes. *En étudiant la formation de*

*cyclohexène dans les verres organiques cyclohexane/benzène à 11 K, nous avons clairement montré l'importante efficacité des transferts intermoléculaires en phase solide. Nous pensons que l'absence de radioprotection, parfois observée dans les mélanges physiques, ne provient pas de l'inefficacité des transferts intermoléculaires, mais de la ségrégation de phase dans des systèmes peu miscibles.*

Dans la littérature, il n'y avait pas d'évidence établie d'un effet des transferts d'énergie sur la modification de la composante aromatique. Dans la quasi-totalité des travaux, ce point à été ignoré, probablement car les observables choisis ne permettaient pas de suivre les modifications des cycles benzéniques. *Grâce à l'utilisation de la spectroscopie infrarouge, nous avons montré un effet important de radiosensibilisation de la composante aromatique, quelle que soit la température d'irradiation, et quel que soit le système étudié. Les transferts d'énergie vers la phase aromatique s'effectuent donc au détriment de sa stabilité. L'endommagement de la composante aromatique étant très sensible au pouvoir d'arrêt, nous avons proposé une interprétation basée une « exaltation de TEL » par transfert d'énergie.*

Nous avons analysé les modifications de la composante aliphatique dans les copolymères en suivant la création de quatre groupements différents : les radicaux allyles, les trans-trans-diènes, les vinyles et les trans-vinylènes. Nos résultats ont montré, ce qui n'avait pas été le cas auparavant, que l'ajout de styrène a des conséquences différentes en fonction du défaut considéré. *Grâce aux irradiations à 11 K, nous avons pu montrer que les transferts d'énergie, qui sont seuls effectifs à cette température, n'affectaient pas les rendements de création des défauts lorsque ceux-ci sont créés uniquement dans une zone de forte densité d'ionisation. C'est le cas du vinyle et du trans-trans-diène, pour la formation directe de ce dernier aux faibles doses et à 11 K. La diminution du rendement de création des trans-vinylènes avec l'ajout de styrène à 11 K est cohérente avec une diminution du rendement des radicaux alkyles, que nous n'avons pu mesurer en raison d'un recouvrement spectral de leur bande d'absorption avec des bandes du polystyrène. Nous proposons donc que les transferts d'énergie vers les groupements benzéniques diminuent la probabilité de scission des liaisons C-H, avec pour conséquence une diminution de la création des radicaux alkyles. Les transferts d'énergie modifient notoirement l'évolution des concentrations avec la dose. L'ensemble des évolutions des concentrations avec la dose s'explique, au moins qualitativement, en considérant une diminution des rendements, avec la dose, uniquement liée aux transferts d'énergie vers les défauts radio-induits, et une augmentation des rendements, avec la dose, induite par l'augmentation de la probabilité statistique de rencontre des*

*radicaux*. Le vinyle a une évolution qui se distingue des autres défauts : quelque soit la teneur en styrène, le rendement initial est inchangé et l'évolution est linéaire avec la dose. Nous avons expliqué ce comportement en considérant que sa création, nécessitant une forte densité d'excitation, n'est affectée ni par les transferts vers le styrène ni par les transferts vers les défauts radio-induits, et qu'il n'y a pas non plus de création par rencontre statistique de radicaux.

A température ambiante, la migration radicalaire à longue distance est effective. Nous avons donc envisagé, en addition aux transferts d'énergie, une diminution de la concentration de radicaux dans la phase aliphatique due à une migration radicalaire s'effectuant préférentiellement vers la composante aromatique (transfert d'espèces). *Nous avons montré, qu'à température ambiante, l'effet de radioprotection est très présent, aussi bien aux faibles doses (diminution du rendement initial) qu'aux fortes doses (diminution de la concentration à saturation), ceci pour les radicaux allyles, les trans-vinylènes et les trans-trans-diènes. L'effet strictement contraire est observé pour les vinyles.* Pour les trois premiers défauts, les résultats peuvent qualitativement s'analyser en considérant trois effets : une diminution du rendement de création, avec l'ajout de styrène, due à la diminution des radicaux alkyles précurseurs de ces défauts, une diminution de la création avec la dose à cause des transferts vers les défauts radio-induits et une destruction par attaque radicalaire. *Nous avons expliqué le comportement singulier du vinyle (augmentation de sa concentration avec l'ajout de styrène), non par une augmentation de la création, mais plutôt par une diminution de la destruction de ce groupement par attaque radicalaire.*

Pour certains défauts, les mécanismes de formation peuvent être très différents à 11 K et à température ambiante : nous pensons donc que la comparaison, aux deux températures, de l'effet de l'ajout de styrène sur le rendement initial n'a pas toujours de sens. Nous avons cependant réalisé cette étude dans le cas des trans-vinylènes dans les copolymères et dans le cas du cyclohexène dans les verres organiques cyclohexane/benzène, car nous pensons que les mécanismes de création de ces défauts ne sont pas drastiquement changés par la température d'irradiation. Pour interpréter les résultats, nous avons émis l'hypothèse que les transferts d'énergie sont peu thermiquement activés. L'effet de radioprotection sur la création de cyclohexène dans des mélanges liquides cyclohexane/benzène, publié dans la littérature, est nettement plus marqué que celui que nous avons mesuré à 11 K dans les verres correspondants. Dans les copolymères, nous avons trouvé que la radioprotection est seulement légèrement plus efficace à température ambiante qu'à 11 K. *Nous avons conclu*

*que, vraisemblablement, les transferts d'énergie sont importants dans l'effet de radioprotection, bien que les transferts de radicaux vers les cycles benzéniques y participent également de façon minoritaire.*

Pour hiérarchiser l'importance des transferts intermoléculaires et intra-chaîne, nous avons comparé les rendements radiochimiques de création, à 11 K, du cyclohexène dans les verres organiques cyclohexane/benzène et ceux des trans-vinylènes dans les copolymères aléatoires. Les transferts inter-chaînes et intra-chaîne coexistent dans les copolymères alors que seuls les transferts intermoléculaires sont possibles dans les verres organiques. Nous avons observé une faible différence entre les deux types de matériaux. *Nous en avons déduit que l'efficacité des transferts intermoléculaires et intra-chaîne était comparable.* Cette conclusion est en accord avec les résultats publiés concernant les liquides n-alcane/benzène et phénylalcane, qui ont montré que les transferts intramoléculaire ne sont qu'environ 20 % plus efficaces que les transferts intermoléculaires.

Nous avons proposé un modèle très simple, qui considère qu'une molécule aliphatique excitée (donneur) peut transmettre son énergie à une molécule aromatique non excitée (accepteur) via un processus de diffusion par sauts où l'énergie migre de site en site avec une probabilité donnée de céder son énergie si elle rencontre un accepteur. Nous avons modélisé l'effet du transfert sur l'endommagement en faisant l'hypothèse que le mécanisme de radiolyse conduisant à la création du défaut considéré n'est pas modifié par le transfert. En accord avec les résultats expérimentaux, nous ne distinguons pas les transferts intermoléculaires et intra-chaîne. *La comparaison des simulations avec les résultats de radioprotection du cyclohexane (création de cyclohexène) dans le cyclohexane/benzène et de la composante aliphatique (création de trans-vinylènes) dans les copolymères aléatoires montre que, si l'efficacité de piégeage est significative (supérieure à 10 %), la migration s'effectue sur une distance très petite, beaucoup plus petite que celle donnée par R.H. Partridge pour les excitons dans le polyéthylène.* Les paramètres de migration-piégeage ne permettent pas d'expliquer à la fois le phénomène de radioprotection de la composante aliphatique et de radiosensibilisation de la composante aromatique. Ceci n'est pas si surprenant car nous pensons que le mécanisme de radiolyse conduisant à destruction de la composante aromatique est modifié par le transfert.

La comparaison entre les résultats obtenus sur les copolymères aléatoires et ceux obtenus dans les copolymères diblocs montre que, quelle que soit la température d'irradiation, la radioprotection de la composante aliphatique et la radiosensibilisation des cycles aromatiques

sont équivalentes dans les deux systèmes. *Les résultats indiquent que la répartition des segments donneurs et accepteurs le long de la chaîne de polymère n'est pas un facteur important dans effets induits par les transferts d'énergie.* Ceci se comprend si nous considérons que les transferts intermoléculaires et intra-chaîne sont équivalents. En effet, les simulations montrent que, si le matériau ne présente pas de ségrégation de phase, la répartition des segments donneurs et accepteurs le long de la chaîne de polymère a une influence négligeable.



## Annexe A

### Caractéristiques des polymères



Annexe A - Caractéristique des polymères

		PE	APS	PE-PS 1,9 % styrène	PE-PS 9,4 % styrène	PE-PS 16,7 % styrène	PES 2,2 % styrène	PES 7,0 % styrène	PES 19,0 % styrène
<sup>1</sup> H RMN	% molaire styrène		100	1,9	9,4	16,7	2,2	7,0	19,0
	% molaire éthylène	100		94,3	85,7	79,8	97,4	93,0	81,1
	% molaire butylène			3,8	5,0	3,6	0,4	0	0
	Formule brute M(U.R.) (g.mol <sup>-1</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 28	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> 104	C <sub>2,19</sub> H <sub>4,23</sub> 30,5	C <sub>2,66</sub> H <sub>4,57</sub> 36,5	C <sub>3,70</sub> H <sub>4,81</sub> 41,7	C <sub>2,14</sub> H <sub>4,11</sub> 29,8	C <sub>2,42</sub> H <sub>4,28</sub> 33,3	C <sub>3,14</sub> H <sub>4,76</sub> 42,4
ρ (g.cm <sup>-3</sup> )		0,950	1,050						
d (nm)				531 <sup>1</sup>	159 <sup>1</sup>	732 <sup>1</sup>	14 <sup>2</sup>	4,4 <sup>2</sup>	1,6 <sup>2</sup>
IR	% molaire styrène	0	100	2,1 <sup>3</sup>	8,9 <sup>3</sup>	19,7 <sup>3</sup>	1,8 <sup>4</sup>	5,4 <sup>5</sup>	13,9 <sup>5</sup>
	% molaire C=C <sup>6</sup>	0,03	0	0	0,23	0	0	0	0
DSC	T <sub>f</sub> (°C)	131	/	103	103	92	115	84	54
	Cristallinité (%)	88,0	0	52,8	33,7	34,8	43,2	19,9	2,9
Etalonnage en épaisseur	Hauteur 1600 cm <sup>-1</sup>		0,240	0,017	0,061	0,112	0,012	0,042	0,090
	Hauteur 1493 cm <sup>-1</sup>		0,702	0,060	0,186	0,343	0,045		
Pente α (cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	Aire 1600 cm <sup>-1</sup>			0,203	0,682	1,258	0,150	0,529	1,085
	Aire 1493 cm <sup>-1</sup>			0,520	1,514	2,782	0,450		

Tableau A.1 : Caractéristiques des polymères références, des copolymères diblocs éthylène/styrène et des copolymères aléatoires éthylène/styrène.

<sup>1</sup> d : longueur de la chaîne éthylène.

<sup>2</sup> d : distance intra-chaîne moyenne entre deux groupements styrène.

<sup>3</sup> Déterminé à partir de la relation  $\alpha_{\text{copolymère}} / \alpha_{\text{polymère pur}}$  avec les bandes à 1600 et 1493 cm<sup>-1</sup>.

<sup>4</sup> Déterminé à partir de la relation  $\alpha_{\text{copolymère}} / \alpha_{\text{polymère pur}}$  avec la bande à 1493 cm<sup>-1</sup>.

<sup>5</sup> Déterminé à partir de la relation  $\alpha_{\text{copolymère}} / \alpha_{\text{polymère pur}}$  avec la bande à 1600 cm<sup>-1</sup>.

<sup>6</sup> Le pourcentage molaire C=C est le nombre de moles de doubles liaisons par mole de polymère (phases aliphatique et aromatique).



## Annexe B

Calcul du pourcentage molaire des  
constituants des copolymères par infrarouge



Soit  $X$  le nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) d'une bande donnée et  $A$  son absorbance,  $l'$  l'épaisseur de l'échantillon concerné en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $C'$  la concentration du groupement concerné par kg de polymère. Par ailleurs,  $\alpha$  est la pente de la droite d'étalonnage en épaisseur ( $A = f(l')$ ).

L'équation de la droite d'étalonnage est donc :

$$A_{X, \text{échantillon}} = \alpha_{\text{échantillon}} \cdot l'_{\text{échantillon}}$$

Donc :

$$\alpha_{\text{échantillon}} = \frac{A_{X, \text{échantillon}}}{l'_{\text{échantillon}}}$$

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A_{X, \text{polymère}} = \varepsilon_X \cdot l'_{\text{polymère}} \cdot C'_{\text{polymère}}$$

$$A_{X, \text{étalon}} = \varepsilon_X \cdot l'_{\text{étalon}} \cdot C'_{\text{étalon}}$$

Donc

$$\frac{A_{X, \text{polymère}}}{A_{X, \text{étalon}}} = \frac{l'_{\text{polymère}} \cdot C'_{\text{polymère}}}{l'_{\text{étalon}} \cdot C'_{\text{étalon}}}$$

Si  $F$  est le rapport des concentrations, alors :

$$F = \frac{C'_{\text{polymère}}}{C'_{\text{étalon}}} = \frac{A_{X, \text{polymère}} \cdot l'_{\text{étalon}}}{A_{X, \text{étalon}} \cdot l'_{\text{polymère}}}$$

Donc  $C'_{\text{polymère}} = F \cdot C'_{\text{étalon}}$ .

Or :

$$C'_{\text{polymère}} \left[ \text{mol}_{\text{étalon}} \cdot \text{kg}_{\text{polymère}}^{-1} \right] \cdot M_{\text{étalon}} \left[ \text{kg}_{\text{étalon}} \cdot \text{mol}_{\text{étalon}}^{-1} \right] = \text{fraction massique}$$

Et :

$$C'_{\text{étalon}} \left[ \text{mol}_{\text{étalon}} \cdot \text{kg}_{\text{étalon}}^{-1} \right] = \frac{1}{M_{\text{étalon}} \left[ \text{kg}_{\text{étalon}} \cdot \text{mol}_{\text{étalon}}^{-1} \right]}$$

On en déduit :

$$\text{fraction massique} = C'_{\text{polymère}} \cdot M_{\text{étalon}} = F \cdot C'_{\text{étalon}} \cdot M_{\text{étalon}} = F \cdot \frac{1}{M_{\text{étalon}}} \cdot M_{\text{étalon}}$$

Donc

$$\text{fraction massique} = F = \frac{C'_{\text{polymère}}}{C'_{\text{étalon}}} = \frac{A_{X, \text{polymère}} \cdot I'_{\text{étalon}}}{A_{X, \text{étalon}} \cdot I'_{\text{polymère}}}$$

Ainsi,

$$\text{fraction massique} = \frac{A_{X, \text{polymère}} \cdot I'_{\text{étalon}}}{A_{X, \text{étalon}} \cdot I'_{\text{polymère}}}$$

Donc

$$\text{fraction massique} = \frac{\alpha_{\text{polymère}}}{\alpha_{\text{étalon}}}$$

## Annexe C

Calcul des rendements radiochimiques à dose  
nulle  $G_0$



## Rendement radiochimique $G$ de destruction

Définition de  $G$  :

$$G = \frac{\Delta n}{\Delta E}$$

Avec  $n$  est le nombre de moles détruites et  $E$  est l'énergie déposée par le faisceau dans la phase B considérée (les transferts d'énergie d'une phase vers l'autre sont négligés).

Donc

$$G = \frac{\Delta C \cdot m_{\text{total}}}{\Delta D \cdot m_B} = \frac{\Delta C \cdot m_{\text{total}}}{\Delta D \cdot m_{\text{total}} \cdot y} = \frac{\Delta C}{\Delta D \cdot y}$$

De plus

$$\Delta A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{et} \quad A_0 = \varepsilon \cdot l \cdot C_0$$

Donc

$$\Delta C = \frac{\Delta A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{A_i - A_0}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{et} \quad C_0 = \frac{A_0}{\varepsilon \cdot l}$$

Ainsi

$$\Delta C = \frac{\Delta A}{A_0} \cdot C_0$$

Or

$$C_0 \left( \text{mol}_B \cdot \text{kg}_{\text{polymère}}^{-1} \right) = \frac{n_B}{m_{\text{total}}} = \frac{n_B}{m_B} \cdot \frac{m_B}{m_{\text{total}}} = \frac{1}{M_B \left( \text{g}_B \cdot \text{mol}_B^{-1} \right)} \cdot 10^3 \left( \text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \right) \cdot y$$

Donc

$$C_0 = \frac{10^3 \cdot y}{M_B}$$

Il peut en être déduit

$$\Delta C = \frac{\Delta A}{A_0} \cdot C_0 = \frac{\Delta A}{A_0} \cdot \frac{10^3 \cdot y}{M_B}$$

Il est conclu

$$G = \frac{\Delta C}{\Delta D \cdot y} = \frac{\Delta A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \cdot \frac{10^3}{M_B}$$

Donc

$$G_0 = \left[ \frac{\Delta A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{x \rightarrow 0} \cdot \frac{10^3}{M_B}$$

$\frac{\Delta A}{A_0}$  est représenté en fonction de  $\Delta D$  et est ajusté par une expression du type  $y = P_1 + P_2 \cdot (\exp(-P_3 \cdot x) - 1)$ . Le développement limité en + de cette expression permet d'accéder à  $\left[ \frac{\Delta A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{x \rightarrow 0}$  et donc à  $G_0$ .

Développement limité en 0  $g(x)$  de  $f(x) = P_1 + P_2 \cdot (\exp(-P_3 \cdot x) - 1)$  :

$$g(x)_{x \rightarrow 0} = f(0) + x \cdot f'(0) = (P_1) + x \cdot (-P_2 \cdot P_3)$$

Donc  $g(x)$  est de la forme  $g(x) = a \cdot x + b$  avec  $a = -P_2 \cdot P_3$  et  $b = P_1$ . La pente de la droite lorsque  $x \rightarrow 0$  est donc  $-P_2 \cdot P_3$ .

Donc

$$G_0 = -P_2 \cdot P_3 \cdot \frac{10^3}{M_B}$$

## Rendement radiochimique $G$ de création

La définition du rendement radiochimique est

$$G = \frac{\Delta C}{\Delta D \cdot y}$$

Or

$$\Delta C = \frac{\Delta A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{A_i}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{car} \quad A_0 = 0$$

Il en est conclu

$$G = \frac{\Delta C}{\Delta D \cdot y} = \frac{A_i}{\varepsilon \cdot l \cdot \Delta D \cdot y}$$

Donc

$$G_0 = \left[ \frac{A_i}{\Delta D} \right]_{x \rightarrow 0} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot l \cdot y}$$

$A_i$  est représenté en fonction de  $\Delta D$  et est ajusté par une expression du type  $y = P_1 + P_2 \cdot (1 - \exp(-P_3 \cdot x))$ . Le développement limité en  $x \rightarrow 0$  de cette expression permet d'accéder à  $\left[ \frac{A_i}{\Delta D} \right]_{x \rightarrow 0}$  et donc à  $G_0$ .

Développement limité en 0  $g(x)$  de  $y = P_1 + P_2 \cdot (1 - \exp(-P_3 \cdot x))$  :

$$g(x)_{x \rightarrow 0} = f(0) + x \cdot f'(0) = (P_1) + x \cdot (P_2 \cdot P_3)$$

Donc  $g(x)$  est de la forme  $g(x) = a \cdot x + b$  avec  $a = P_2 \cdot P_3$  et  $b = P_1$ . La pente de la droite lorsque  $x \rightarrow 0$  est donc  $P_2 \cdot P_3$ .

Donc

$$G_0 = P_2 \cdot P_3 \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot l \cdot y}$$



## Annexe D

Valeurs numériques des rendements  
radiochimiques



Teneur en benzène (% molaire)	Ion	TEL (MeV.mg <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	G(destruction du cyclohexane) (mol.J <sup>-1</sup> )		G(destruction du benzène) (mol.J <sup>-1</sup> )		G(cyclohexène) (mol.J <sup>-1</sup> )		
			2924 cm <sup>-1</sup>	1450 cm <sup>-1</sup>	1479 cm <sup>-1</sup>	678 cm <sup>-1</sup>	1137 cm <sup>-1</sup>	878 cm <sup>-1</sup>	640 cm <sup>-1</sup>
100	<sup>13</sup> C	6,9			-2,8.10 <sup>-7</sup>	-1,6.10 <sup>-7</sup>			
22,5	<sup>13</sup> C	7,5	-7,6.10 <sup>-7</sup>	-4,9.10 <sup>-7</sup>	-7,2.10 <sup>-7</sup>	-1,9.10 <sup>-6</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>
12,6	<sup>13</sup> C	7,6	-6,7.10 <sup>-7</sup>	-4,4.10 <sup>-7</sup>	-1,0.10 <sup>-6</sup>	-2,1.10 <sup>-6</sup>	1,5.10 <sup>-7</sup>	1,3.10 <sup>-7</sup>	1,7.10 <sup>-7</sup>
4,4	<sup>13</sup> C	7,6	-7,7.10 <sup>-7</sup>	-5,0.10 <sup>-7</sup>	-1,1.10 <sup>-6</sup>	-2,4.10 <sup>-6</sup>	2,0.10 <sup>-7</sup>	1,5.10 <sup>-7</sup>	1,8.10 <sup>-7</sup>
0	<sup>13</sup> C	7,6	-7,6.10 <sup>-7</sup>	-5,0.10 <sup>-7</sup>			2,4.10 <sup>-7</sup>	2,0.10 <sup>-7</sup>	2,2.10 <sup>-7</sup>
100	<sup>13</sup> C	2,7			-8,3.10 <sup>-8</sup>	-2,8.10 <sup>-8</sup>			
22,6	<sup>13</sup> C	2,9	-3,1.10 <sup>-7</sup>	-2,8.10 <sup>-7</sup>	-5,3.10 <sup>-7</sup>	-1,3.10 <sup>-6</sup>	7,9.10 <sup>-8</sup>	5,4.10 <sup>-8</sup>	6,5.10 <sup>-8</sup>
0	<sup>13</sup> C	2,9	-3,2.10 <sup>-7</sup>	-4,8.10 <sup>-7</sup>			2,0.10 <sup>-7</sup>	1,6.10 <sup>-7</sup>	1,7.10 <sup>-7</sup>

Tableau D.1 : Valeurs numériques des rendements radiochimiques de destruction et de création des différents défauts lors des irradiations des verres organiques.

Teneur en styrène (% molaire)	Ion	TEL (MeV.mg <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	T <sub>irradiation</sub> (K)	T <sub>mesure</sub> (K)	G(destruction du styrène) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(vinyle) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(trans-trans-diène) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(trans-vinylène) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(radicaux allyles).ε (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> .Gy <sup>-1</sup> )
					3083 cm <sup>-1</sup>	1640 cm <sup>-1</sup>	985 cm <sup>-1</sup>	967 cm <sup>-1</sup>	942 cm <sup>-1</sup>
0	<sup>20</sup> Ne	3,9	11	11		2,0.10 <sup>-8</sup>	2,4.10 <sup>-9</sup>	1,2.10 <sup>-7</sup>	1,3.10 <sup>-6</sup>
2,2	<sup>20</sup> Ne	3,9	11	11	-8,5.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>-8</sup>	2,1.10 <sup>-9</sup>	9,4.10 <sup>-8</sup>	7,6.10 <sup>-7</sup>
7,0	<sup>20</sup> Ne	3,9	11	11	-4,9.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>-8</sup>	2,0.10 <sup>-9</sup>	7,7.10 <sup>-8</sup>	4,9.10 <sup>-7</sup>
19,0	<sup>20</sup> Ne	3,8	11	11	-3,6.10 <sup>-7</sup>	3,1.10 <sup>-8</sup>	2,1.10 <sup>-9</sup>	5,7.10 <sup>-8</sup>	2,8.10 <sup>-7</sup>
100	<sup>18</sup> O	3,4	11	11	-1,4.10 <sup>-7</sup>				
0	<sup>20</sup> Ne	3,9	300	11		6,5.10 <sup>-9</sup>	1,0.10 <sup>-8</sup>	1,6.10 <sup>-7</sup>	4,8.10 <sup>-6</sup>
2,2	<sup>20</sup> Ne	3,9	300	11	-1,2.10 <sup>-6</sup>	1,6.10 <sup>-8</sup>	7,8.10 <sup>-9</sup>	1,8.10 <sup>-7</sup>	1,9.10 <sup>-6</sup>
7,0	<sup>20</sup> Ne	3,9	300	11	-3,6.10 <sup>-7</sup>	3,0.10 <sup>-8</sup>	2,6.10 <sup>-9</sup>	8,9.10 <sup>-8</sup>	4,6.10 <sup>-7</sup>
19,0	<sup>20</sup> Ne	3,8	300	11	-1,8.10 <sup>-7</sup>	3,2.10 <sup>-8</sup>	2,0.10 <sup>-9</sup>	4,8.10 <sup>-8</sup>	2,2.10 <sup>-7</sup>
100	<sup>18</sup> O	3,4	300	11	-8,7.10 <sup>-8</sup>				

Tableau D.2 : Valeurs numériques des rendements radiochimiques de destruction et de création des différents défauts lors des irradiations des copolymères aléatoires éthylène/styrène.

					G(destruction du styrène) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(vinyle) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(trans-trans- diène) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(trans- vinylène) (mol.J <sup>-1</sup> )	G(radicaux allyles).ε (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> .Gy <sup>-1</sup> )
Teneur en styrène (% molaire)	Ion	TEL (MeV.mg <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	T <sub>irradiation</sub> (K)	T <sub>mesure</sub> (K)	1493 cm <sup>-1</sup>	1640 cm <sup>-1</sup>	985 cm <sup>-1</sup>	967 cm <sup>-1</sup>	942 cm <sup>-1</sup>
0	<sup>13</sup> C	1,7	11	11		1,1.10 <sup>-8</sup>	1,8.10 <sup>-9</sup>	9,6.10 <sup>-8</sup>	1,4.10 <sup>-6</sup>
1,9	<sup>13</sup> C	1,7	11	11	-3,5.10 <sup>-7</sup>	1,4.10 <sup>-8</sup>	1,6.10 <sup>-9</sup>	8,5.10 <sup>-8</sup>	8,8.10 <sup>-7</sup>
100	<sup>13</sup> C	1,3	11	11	-4,0.10 <sup>-8</sup>				
0	<sup>13</sup> C	1,7	300	11		1,3.10 <sup>-8</sup>	2,3.10 <sup>-8</sup>	2,8.10 <sup>-7</sup>	
1,9	<sup>13</sup> C	1,7	300	11	-4,5.10 <sup>-7</sup>	7,4.10 <sup>-9</sup>	8,2.10 <sup>-9</sup>	1,9.10 <sup>-7</sup>	
100	<sup>13</sup> C	1,3	300	11	-3,9.10 <sup>-8</sup>				
0	<sup>18</sup> O	3,0	300	300				2,3.10 <sup>-7</sup>	
1,9	<sup>18</sup> O	2,9	300	300	-4,8.10 <sup>-7</sup>			1,0.10 <sup>-7</sup>	
9,4	<sup>18</sup> O	2,8	300	300	-1,4.10 <sup>-7</sup>			7,9.10 <sup>-8</sup>	
16,7	<sup>18</sup> O	2,8	300	300	-4,8.10 <sup>-7</sup>			9,3.10 <sup>-8</sup>	
100	<sup>18</sup> O	3,4	300	300	-8,4.10 <sup>-8</sup>				

Tableau D.3 : Valeurs numériques des rendements radiochimiques de destruction et de création des différents défauts lors des irradiations des copolymères blocs éthylène/styrène.

Annexe D - Valeur numérique des rendements radiochimiques

	<b>Bande (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Début ligne de base (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fin ligne de base (cm<sup>-1</sup>)</b>
Destruction	3083	3096	3072
	1493	1520	1400
Création	1640	1670	1620
	984	1010	930
	967	1010	930
	942	945	935

*Tableau D.4 : Lignes de base utilisées lors de l'exploitation des bandes infrarouge.*

## Annexe E

Etude des copolymères blocs  
éthylène/styrène

## Table des matières

Introduction.....	XXIII
1. Analyse des spectres infrarouge.....	XXIV
1.1. Spectres des copolymères vierges.....	XXIV
1.2. Spectres des copolymères irradiés .....	XXV
1.2.1. Destruction des groupements aromatiques .....	XXV
1.2.2. Création dans la composante aliphatique.....	XXV
2. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants.....	XXVII
2.1. Destruction des groupements aromatiques .....	XXVII
2.2. Création dans la composante aliphatique.....	XXVIII
2.2.1. Création du radical allyle .....	XXVIII
2.2.2. Création de trans-vinylène .....	XXIX
2.2.3. Création de trans-trans-diène .....	XXXI
2.2.4. Création de vinyle .....	XXXII
3. Comparaison quantitative des copolymères aléatoires et diblocs.....	XXXIV
4. Simulations .....	XXXVI
4.1. Copolymères blocs éthylène/styrène.....	XXXVIII
4.1.1. Radioprotection de la composante aliphatique .....	XXXVIII
4.1.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique .....	XXXIX
4.2. Structures biphasées polyéthylène/polystyrène .....	XL
4.2.1. Radioprotection de la composante aliphatique .....	XLI
4.2.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique .....	XLII
5. Conclusion .....	XLIII

## Introduction

Dans cette annexe, nous analyserons les effets des rayonnements ionisants sur le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Les irradiations ont été réalisées avec des ions  $^{13}\text{C}$  à un pouvoir d'arrêt de  $1,7 \text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$  (les copolymères aléatoires ayant été irradiés avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  à un TEL de  $3,8 \text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$ ). L'objectif ici est d'étudier l'effet de la répartition spatiale des unités aromatiques dans les phénomènes de radioprotection et de radiosensibilisation, c'est-à-dire de comparer les modifications radio-induites observées dans le copolymère diblocs avec celles obtenues dans les copolymères aléatoires.

Ainsi, comme dans le chapitre IV, nous présenterons premièrement les spectres infrarouge du copolymère diblocs, vierge et irradié, puis nous quantifierons les modifications induites sous rayonnements ionisants dans ce matériau. Ensuite, nous verrons l'effet de la répartition des unités aromatiques et aliphatiques dans les polymères grâce à des simulations similaires à celle présentées dans le chapitre V. Ces simulations portent sur deux systèmes différents : des copolymères blocs (diblocs éthylène/styrène, triblocs éthylène/styrène/éthylène ESE et triblocs styrène/éthylène/styrène SES), et des structures biphasées polyéthylène/polystyrène (PE/PS).

## 1. Analyse des spectres infrarouge

### 1.1. Spectres des copolymères vierges

La Figure E.1-1 représente le spectre infrarouge d'un film du copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène, de  $1,3 \text{ mg.cm}^{-2}$  d'épaisseur. Le spectre a été acquis à température ambiante et à l'angle de Brewster avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

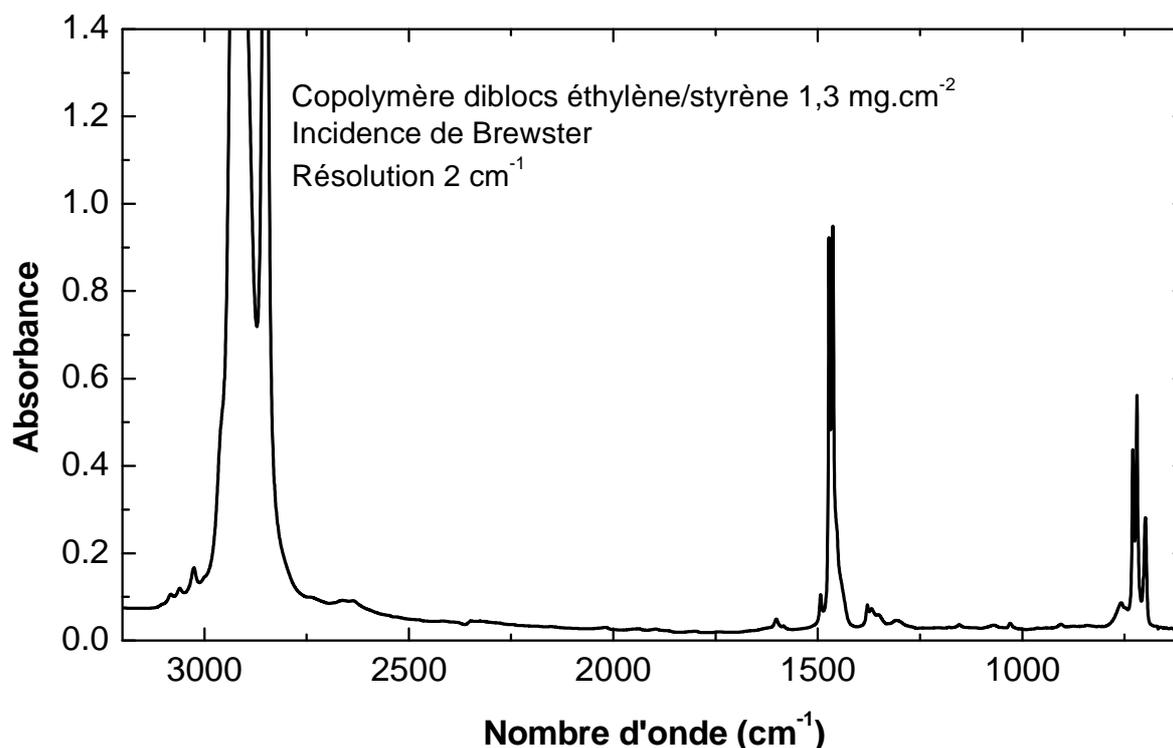


Figure E.1-1: Spectre infrarouge d'un film de copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène d'une épaisseur de  $1,3 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Acquisition à température ambiante et à l'angle de Brewster avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrateurs présents dans les copolymères diblocs éthylène/styrène sont identiques à ceux contenus dans le polyéthylène et le polystyrène. Contrairement aux bandes d'absorption dans les copolymères aléatoires, les bandes d'absorption dans les copolymères diblocs ne sont pas décalées en position car :

1. les séquences du type styrène-éthylène-styrène ou éthylène-styrène-éthylène sont inexistantes,
2. la longueur des blocs est suffisamment importante pour qu'ils puissent être considérés comme des segments de polystyrène atactique ou de polyéthylène.

## 1.2. Spectres des copolymères irradiés

### 1.2.1. Destruction des groupements aromatiques

Comme dans le cas des copolymères aléatoires, la destruction de la composante aromatique des copolymères diblocs est suivie par la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques des cycles benzéniques en fonction de la dose. La bande à  $1493\text{ cm}^{-1}$ , liée aux vibrations  $\nu_{19A}(A_1)$  du cycle benzénique (Tableau IV.1-2), est étudiée pour suivre la destruction de la composante aromatique.

La bande à  $3083\text{ cm}^{-1}$ , étudiée dans les copolymères aléatoires, n'a malheureusement pas pu être choisie pour l'étude du comportement des cycles benzéniques dans le copolymère diblocs contenant 1,9 % molaire en styrène. En effet, la hauteur de cette bande dans les spectres de ce matériau était trop faible pour réaliser une étude quantitative. La Figure E.1-2 montre la région spectrale  $1505\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  dans le copolymère diblocs éthylène/styrène, avant et après irradiation à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à une dose de 12,4 MGy.

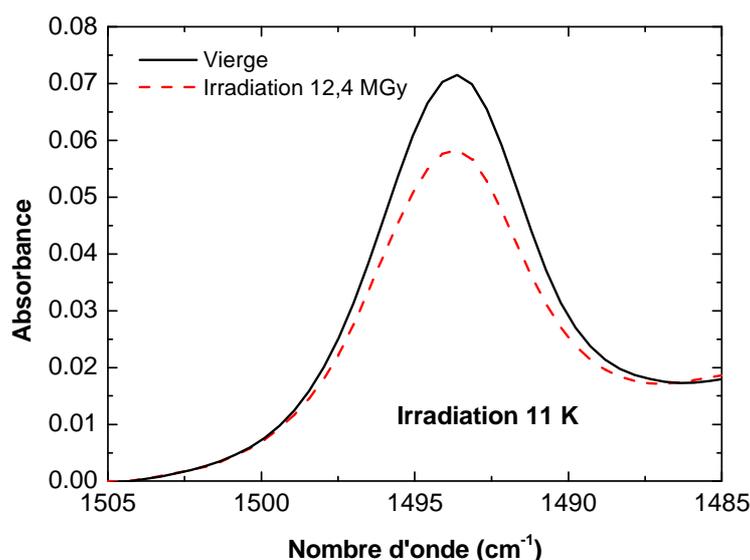


Figure E.1-2 : Région  $1505\text{-}1485\text{ cm}^{-1}$  des spectres infrarouge d'un film de copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène d'une épaisseur de  $1,3\text{ mg.cm}^{-2}$ , vierge et irradié à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à une dose de 12,4 MGy. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 1.2.2. Création dans la composante aliphatique

Comme pour les copolymères aléatoires (section IV.2.2), quatre défauts créés dans la composante aliphatique du copolymère diblocs ont été étudiés : les radicaux allyles ( $942\text{ cm}^{-1}$ ),

les trans-vinylènes ( $967\text{ cm}^{-1}$ ), les trans-trans-diènes ( $985\text{ cm}^{-1}$ ) et les vinyles ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ). La Figure E.1-3 regroupe les bandes d'absorption de ces quatre principaux groupements formés sous irradiation dans la composante aliphatique des copolymères diblocs éthylène/styrène et qui seront étudiés dans cette annexe<sup>1</sup>.

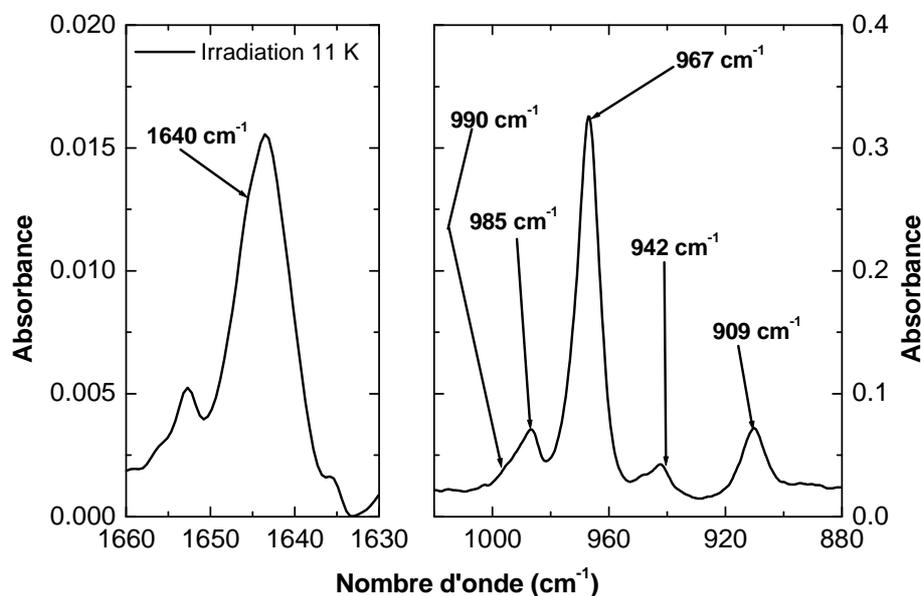


Figure E.1-3 : Spectre infrarouge du copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène, d'une épaisseur de  $1,3\text{ mg.cm}^{-2}$  et irradié à 11 K avec des ions  $^{13}\text{C}$  à une dose de 12,4 MGy. Les spectres ont été acquis à 11 K puis soustraits du spectre du copolymère vierge acquis à la même température. Quatre groupements ont été identifiés : les radicaux allyles à  $942\text{ cm}^{-1}$ , les trans-vinylènes à  $967\text{ cm}^{-1}$ , les trans-trans-diènes à  $985\text{ cm}^{-1}$  et les vinyles à  $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $990\text{ cm}^{-1}$  et  $909\text{ cm}^{-1}$ .

De même que pour les copolymères aléatoires (section IV.2.2.4), l'étude de la création des vinyles est effectuée avec la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$  : celle-ci est caractéristique des doubles liaisons asymétriques, mais comme nous n'avons pas observé de bande caractéristique ni des cis-vinylènes, ni des vinylidènes, elle peut être attribuée aux vinyles.

<sup>1</sup> Les spectres sont, aux intensités relatives près, tout à fait similaires aux spectres du polyéthylène irradié (Figure IV.2-1). Naturellement, ils sont également similaires aux spectres obtenus dans les copolymères aléatoires et qui n'ont pas été présentés dans le document.

## 2. Quantification des modifications induites sous rayonnements ionisants

### 2.1. Destruction des groupements aromatiques

La Figure E.2-1 représente l'évolution de l'intensité de la bande à  $1493\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vibrations  $\nu_{19A}(A_1)$  du cycle benzénique (Tableau IV.1-2), en fonction de la dose, dans le polystyrène atactique et le copolymère diblocs éthylène/styrène irradiés à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite. L'intensité des bandes diminue lorsque la dose augmente et il y a une tendance à la saturation aux deux températures d'irradiation.

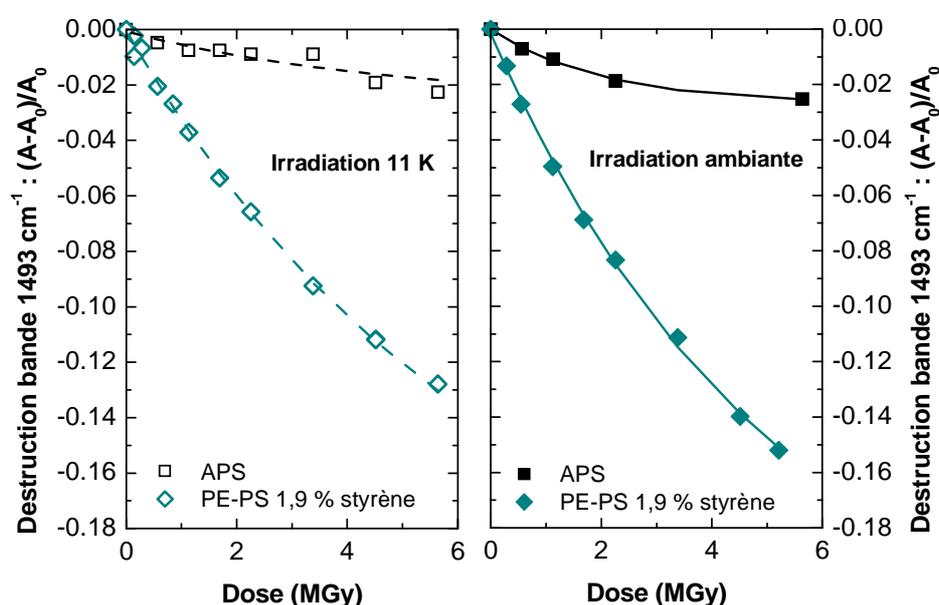


Figure E.2-1 : Destruction des cycles benzéniques. Diminution de l'intensité de la bande de vibration  $\nu_{19A}(A_1)$  des cycles benzéniques à  $1493\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la dose dans le polystyrène atactique et le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Irradiations réalisées à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

La Figure E.2-2 représente l'évolution des rendements radiochimiques de destruction du cycle benzénique par le suivi de l'intensité de la bande à  $1493\text{ cm}^{-1}$ , en fonction de la teneur en styrène dans les matériaux, lors d'irradiations à 11 K et à température ambiante. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de la même modification dans le polystyrène atactique.

La destruction du styrène augmente lorsque sa teneur dans le matériau diminue. Le

rendement radiochimique de destruction du cycle aromatique est multiplié par 11 entre le polystyrène atactique et le copolymère diblocs irradié à température ambiante et par 9 à 11 K. La radiosensibilisation de la composante aromatique en présence des groupements aliphatiques est sensiblement équivalente aux deux températures d'irradiation, bien que l'effet soit légèrement plus marqué à température ambiante. L'augmentation du rendement radiochimique de destruction avec la concentration en styrène est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le copolymère aléatoire correspondant (Figure IV.3-2 et Figure IV.3-4).

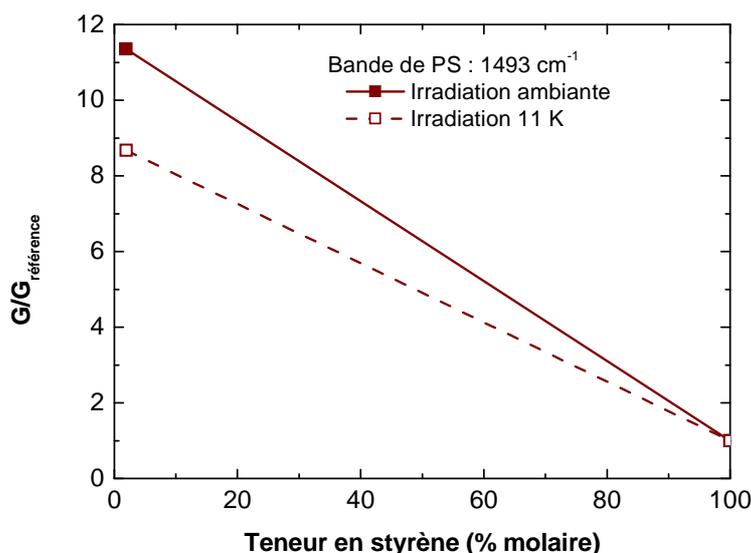


Figure E.2-2 : Rapport des rendements radiochimiques de destruction des cycles benzéniques en fonction de la teneur molaire en styrène dans le polystyrène atactique et dans le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Rapport entre le G dans les polymères et le G de la référence, ici le polystyrène atactique. A température ambiante,  $G_{référence} = -3,9.10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$  et à 11 K,  $G_{référence} = -4,0.10^{-8} \text{ mol.J}^{-1}$ .

## 2.2. Création dans la composante aliphatique

### 2.2.1. Création du radical allyle

La Figure E.2-3 représente l'évolution de la concentration relative,  $C \cdot \varepsilon$ , en radicaux allyles en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène lors d'irradiations à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

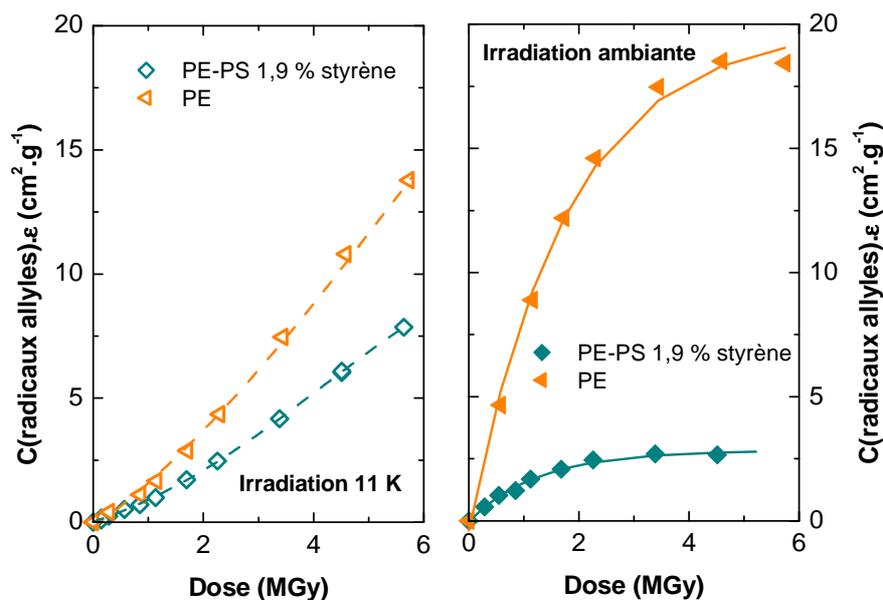


Figure E.2-3 : Evolution de la concentration relative,  $C \cdot \epsilon$ , en radicaux allyles, en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du polymère vierge. Irradiations réalisées à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite. Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Quelle que soit la température d'irradiation, la création des radicaux allyles diminue lorsque le pourcentage en styrène augmente dans le matériau. Il y a donc radioprotection de la composante aliphatique par les groupements aromatiques pour la création de ce défaut. A 11 K, la différence de concentration de radicaux allyles entre les deux polymères est plus importante aux fortes doses qu'aux faibles doses.

Les résultats obtenus sur la création de ce défaut dans ce copolymère sont qualitativement identiques à ceux obtenus dans les copolymères aléatoires (section IV.3.2.1)

### 2.2.2. Création de trans-vinylène

La Figure E.2-4 représente l'évolution de la concentration des trans-vinylènes en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène irradiés à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

Les deux polymères présentent une tendance à la saturation lorsqu'ils sont irradiés à température ambiante. Par contre, à 11 K, le polyéthylène présente une tendance supra-linéaire, tandis que le copolymère présente évolution linéaire.

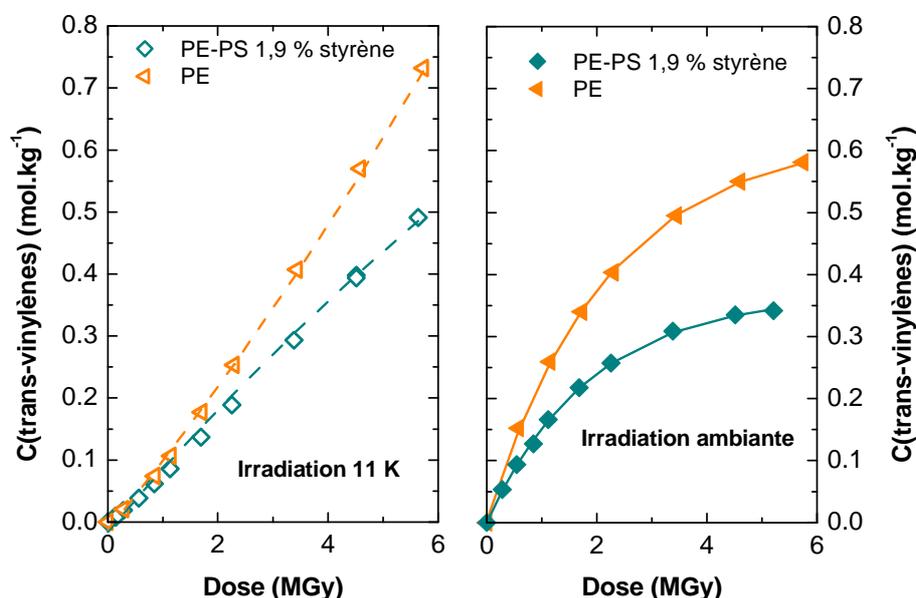


Figure E.2-4 : Evolution de la concentration en trans-vinylènes en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du polymère vierge. Irradiations réalisées à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

Quelle que soit la température d'irradiation, la concentration en trans-vinylènes diminue lorsque la teneur en cycles benzéniques augmente dans le copolymère. La radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques semble donc effective à 11 K comme à température ambiante.

La Figure E.2-5 représente l'évolution des rendements radiochimiques de création des trans-vinylènes en fonction de la teneur en styrène dans le polyéthylène et le copolymère diblocs irradiés à 11 K et à température ambiante. Les rendements radiochimiques ont été divisés par le rendement radiochimique de création des trans-vinylènes dans le polyéthylène.

La diminution du rendement radiochimique est d'environ 10 et 30 % pour les irradiations à 11 K et à température ambiante, respectivement. L'effet de radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles benzéniques est donc faible pour ce défaut dans ce copolymère, aux deux températures d'irradiation.

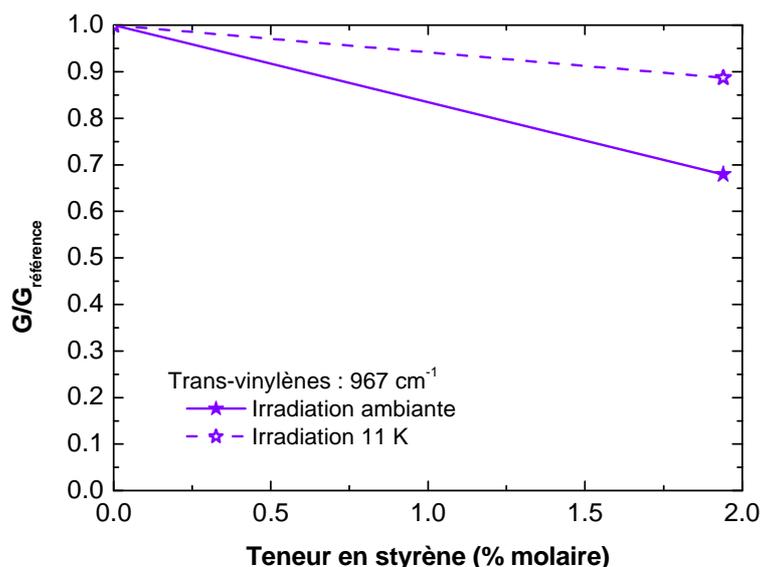


Figure E.2-5 : Rapport des rendements radiochimiques de création de trans-vinylènes dans la composante aliphatique en fonction de la teneur molaire en styrène dans le polyéthylène et dans le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Rapport entre le G dans les polymères et le G de la référence, ici le polyéthylène. A température ambiante,

$$G_{référence} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1} \text{ et à } 11 \text{ K, } G_{référence} = 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}.$$

### 2.2.3. Création de trans-trans-diène

La Figure E.2-6 représente l'évolution de la concentration des trans-trans-diènes en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène lors d'irradiations à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

Il y a diminution de la formation de ce défaut à température ambiante entre le polyéthylène et le copolymère. A 11 K, il semble qu'il n'y ait pas d'effet de radioprotection aux faibles doses, mais qu'il y en ait une aux fortes doses.

Le comportement de ce défaut dans le copolymère diblocs est similaire à celui obtenu dans les copolymères aléatoires (Figure IV.3-15 et Figure IV.3-16).

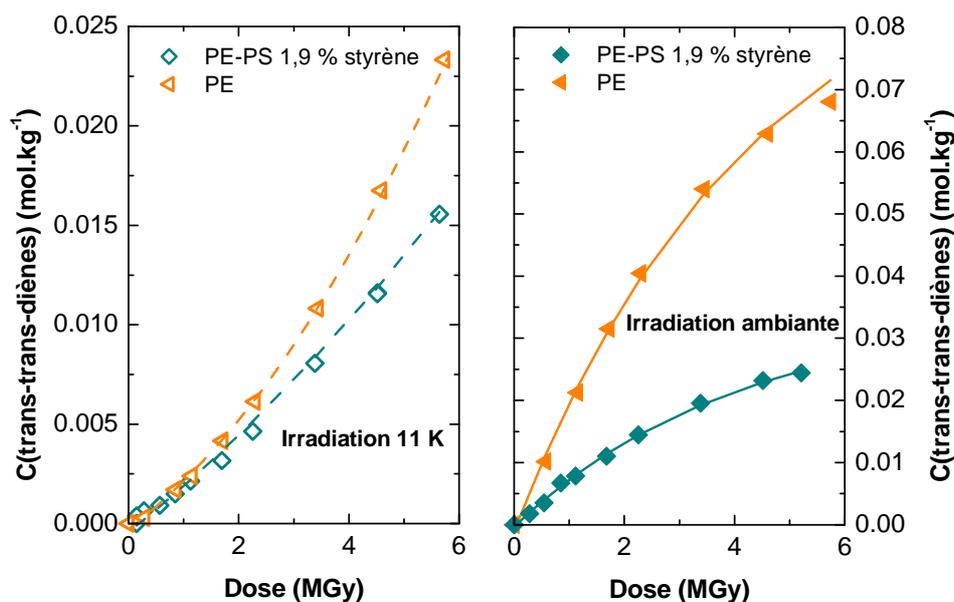


Figure E.2-6 : Evolution de la concentration en trans-trans-diènes en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du polymère vierge. Irradiations réalisées à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

#### 2.2.4. Création de vinyle

La Figure E.2-7 représente l'évolution de la bande à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des vinyles dans ces matériaux, en fonction de la dose dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène irradiés à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

Rappelons cependant (section IV.4) que l'évolution de ce défaut à température ambiante n'est probablement pas exploitable quantitativement. D'ailleurs, nous ne retrouvons pas le comportement des copolymères aléatoires (l'augmentation de la concentration de ce défaut avec la teneur en styrène dans les copolymères), sauf aux faibles doses. A 11 K, il n'y a pas d'ambiguïté sur la quantification de ce défaut car la concentration en vinyles est beaucoup plus élevée qu'à température ambiante (d'un facteur environ 10).

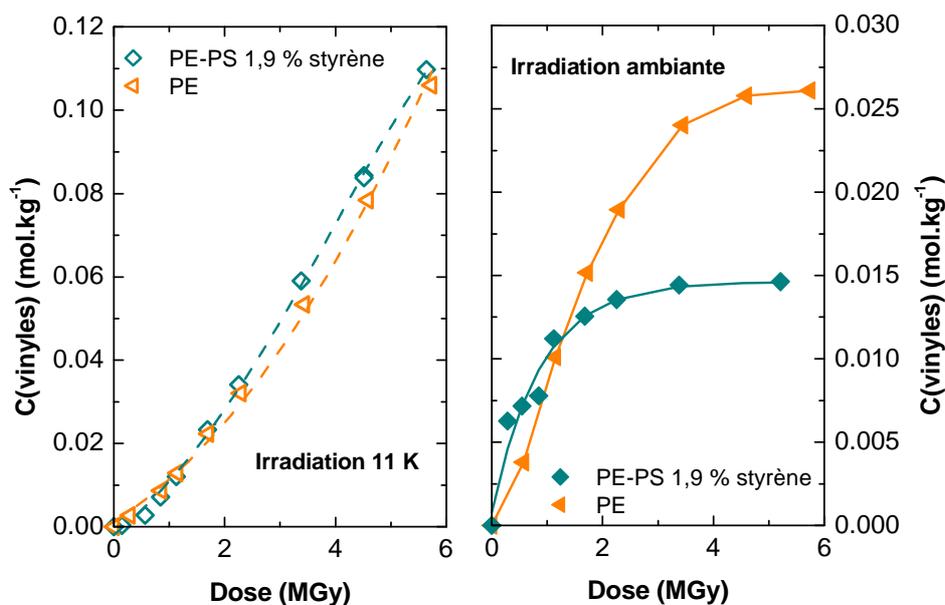


Figure E.2-7 : Evolution de la concentration en vinyles en fonction de la dose d'irradiation dans le polyéthylène et le copolymère diblocs éthylène/styrène contenant 1,9 % molaire en styrène. Les points expérimentaux ont été obtenus à partir du spectre du polymère irradié, duquel a été soustrait le spectre du polymère vierge. Irradiations réalisées à 11 K, à gauche, et à température ambiante, à droite.

Acquisition des spectres infrarouge effectuée à 11 K.

### 3. Comparaison quantitative des copolymères aléatoires et diblocs

Nous avons précédemment mentionné au début de cette annexe (section E.2.1) que l'effet de radiosensibilisation de la composante aromatique par les groupements aliphatiques était similaire dans les copolymères diblocs et les copolymères aléatoires. L'effet de l'addition de styrène est par ailleurs sensiblement le même, à une température d'irradiation de 11 K, pour les quatre défauts formés dans la composante aliphatique et considérés ici (les radicaux allyles, les trans-vinylènes, les trans-trans-diènes et les vinyles).

Cependant, la situation est plus confuse dans le cas de la création de ces défauts à température ambiante : l'effet de radioprotection est plus marqué dans le copolymère diblocs que dans le copolymère aléatoire correspondant. Cet effet est surprenant et ne peut certainement pas provenir d'une augmentation des transferts d'énergie et/ou de radicaux : ceux-ci sont nécessairement moindres dans les copolymères diblocs que dans les copolymères aléatoires, en raison de la répartition plus hétérogène des unités styrène dans les copolymères diblocs que dans les aléatoires. Un effet de la cristallinité pourrait être envisagé, mais les copolymères aléatoires et diblocs de teneur en styrène équivalente ont des taux de cristallinité proches : 43 % et 53 %, respectivement (annexe A). En réalité, les concentrations de défauts obtenues sont proches dans les deux types de copolymères : ce sont les concentrations de défauts obtenues dans le polyéthylène qui diffèrent. L'échantillon irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}$ , qui a servi de référence aux copolymères aléatoires, a en effet des concentrations de défauts typiquement 40 % plus faibles que le polyéthylène irradié avec des ions  $^{13}\text{C}$ , qui a servi de référence au copolymère diblocs. Nous avons précédemment mentionné ce problème dans la section IV.3.2.2, lorsque nous évoquons le faible rapport de rendement radiochimique de création de trans-vinylènes entre l'irradiation à 11 K et à température ambiante, avec les ions  $^{20}\text{Ne}$ . Nous avons alors émis l'hypothèse que les rendements obtenus dans le polyéthylène irradié avec les ions  $^{20}\text{Ne}$  (copolymères aléatoires) étaient sous-estimés, ce qui suggère un artefact de mesure<sup>1</sup>. Sans en avoir la certitude, nous pensons que le problème de référence vient

---

<sup>1</sup> Nous avons cherché un problème de nature de l'échantillon et/ou d'estimation de l'épaisseur. Pour déterminer l'épaisseur des échantillons dans la zone sondée par infrarouge, nous ne faisons pas de mesures directes de l'épaisseur par pesée, mais nous mesurons l'absorbance des bandes infrarouge et nous utilisons des droites d'étalonnage (section II.2.2.3.2). Dans le polyéthylène, ceci est toujours difficile à cause de bandes trop intenses, d'effets forts de cristallinité et de dichroïsme. Une erreur de 40 % sur l'épaisseur nous semble excessive mais elle pourrait être d'environ 20 %. Les deux échantillons avaient une origine différente et de surcroît, le spectre de l'échantillon irradié avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  présente quelques bandes parasites de faible intensité, indiquant une pollution. Un effet de pouvoir d'arrêt (irradiation avec des ions  $^{20}\text{Ne}$  pour les copolymères

de l'échantillon irradié avec les ions  $^{20}\text{Ne}$ . Auquel cas, nous retrouverions à température ambiante le résultat de l'irradiation 11 K : l'effet de radioprotection serait sensiblement le même dans les copolymères aléatoire et diblocs équivalents.

---

aléatoires et  $^{13}\text{C}$  pour le copolymère diblocs) nous semble également surprenant au vu de l'insensibilité des trans-vinylènes et trans-trans-diènes au TEL.

## 4. Simulations

Expérimentalement, nous avons retrouvé dans les copolymères diblocs l'essentiel des résultats des copolymères aléatoires. Nous n'avons cependant irradié qu'un échantillon, peu concentré en styrène et peu épais, et nous avons eu des problèmes de reproductibilité sur l'échantillon de référence de polyéthylène. Il nous est donc difficile d'affirmer, pour les défauts créés dans la composante aliphatique, s'il y a ou non une influence de la répartition des unités de répétition aromatiques sur la radioprotection. En tout état de cause, si une influence existe, alors elle est peu importante, et sûrement pas au point de supprimer l'effet de radioprotection, comme cela a été observé, par exemple, pour l'émission de H<sub>2</sub> dans des copolymères blocs styrène/butadiène [Bas84]<sup>1</sup>.

La distance entre les deux types de groupements étant plus grande dans les diblocs que dans les aléatoires, les phénomènes de radioprotection et de radiosensibilisation seront sans aucun doute plus importants dans les copolymères aléatoires que dans les copolymères blocs. Nous voulions cependant analyser l'importance de cette répartition des deux types de groupements sur les phénomènes étudiés ici. Pour cela, nous avons réalisé des simulations simples, équivalentes à celle développée dans la section V.4. Nous ne nous comparerons pas aux résultats expérimentaux, ce que nous avons fait dans le chapitre V pour les copolymères aléatoires, car nous n'avons de données expérimentales que pour une seule teneur en styrène.

Les hypothèses émises pour réaliser ces simulations sont les mêmes que celles pour les copolymères aléatoires ou les verres organiques. Rappelons qu'il n'y a pas de notion de transferts intra-chaîne et inter-chaînes : seule la répartition des unités est étudiée à travers ces simulations.

Dans cette section, des simulations sont présentées sur des copolymères blocs (diblocs éthylène/styrène<sup>2</sup>, triblocs éthylène/styrène/éthylène ESE et triblocs styrène/éthylène/styrène SES) ainsi que sur des structures biphasées (polyéthylène/polystyrène PE/PS). Cette dernière situation ne correspond pas directement à nos échantillons, mais elle est probablement présente

---

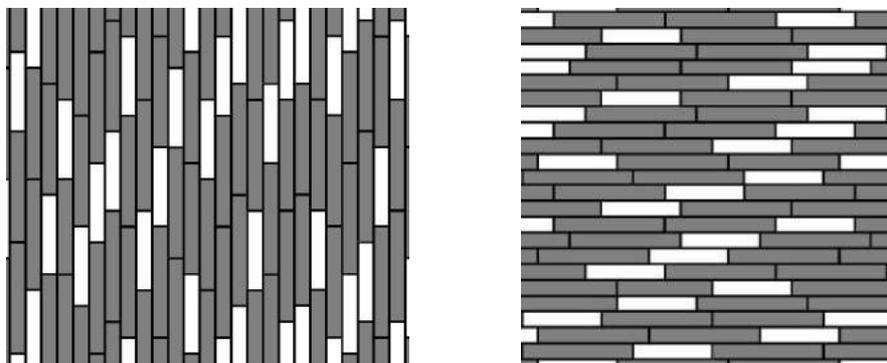
<sup>1</sup> [Bas84] R. Basheer et M. Dole, *Effects of copolymer composition on the formation of ionic species, hydrogen evolution, and free-radical reaction in  $\gamma$ -irradiated styrene-butadiene random and block copolymers*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 22 (1984), 1313

<sup>2</sup> Par simplicité, nous nommons les blocs « éthylène/styrène ». En réalité, comme il n'y a aucune chimie dans notre modèle, il s'agit de blocs donneur/accepteur.

dans certains travaux présentés dans la littérature, en particulier dans le cas de mélanges physiques de polymères peu miscibles.<sup>1</sup>

La procédure de réalisation de la matrice est naturellement différente de celle des copolymères aléatoires. Pour créer les matrices 3D des copolymères triblocs ESE (SES respectivement), nous créons des plans avec un réseau ordonné de lignes. Chaque ligne est constituée d'une série d'unités de répétition, qui représentent le copolymère triblocs. Les données sont les longueurs du bloc aromatique et aliphatique, ce qui détermine la concentration. Les lignes sont parallèles entre elles dans le plan mais la position des unités de répétition est aléatoire d'une ligne à l'autre. Lorsqu'un plan est créé, il est ajouté parallèlement au précédent pour construire un volume. Il peut, ou non, de façon aléatoire, être pivoté à 90 degrés dans le but de « mélanger » les plans. Deux des plans d'une matrice type ESE sont représentés sur la Figure E.4-1.

La procédure pour créer la matrice 3D des copolymères diblocs éthylène/styrène est la même que pour les copolymères triblocs. Cependant, le sens d'ajout, à la ligne, d'une chaîne copolymère a ici une signification : une structure du type E-S-S-E n'est pas équivalente à une structure E-S-E-S. Le sens d'ajout d'une chaîne éthylène/styrène à la ligne est donc dans ce cas soumis à un tirage aléatoire.



*Figure E.4-1 : Schématisation de deux plans de la matrice 3D représentative du copolymère triblocs ESE. En blanc sont représentés les groupements aromatiques et en gris les groupements aliphatiques.*

La procédure de réalisation des structures biphasées est quant à elle très simple : nous construisons deux plaques dont le rapport des épaisseurs détermine la concentration. Concrètement, une matrice 3D de taille fixe est remplie avec des 1 (caractéristique des

---

<sup>1</sup> Même dans le cas des copolymères blocs, il se peut qu'il y ait une certaine démixtion.

aromatiques dans la simulation) puis, la concentration atteinte, elle est remplie avec des 0 (caractéristique des aliphatiques). La simulation étant réalisée en conditions périodiques, le système obtenu est un système biphasé, représenté sur la Figure E.4-2.

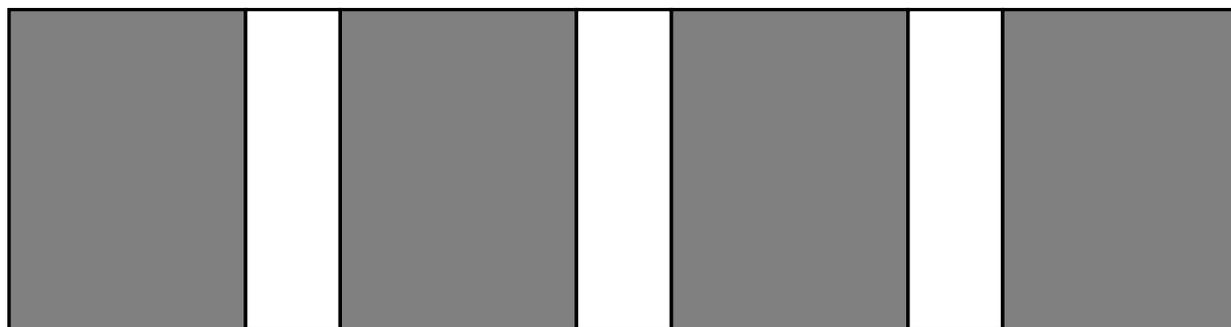


Figure E.4-2 : Schématisation de la structure obtenue dans le cas des structures biphasées. En blanc sont représentés les groupements aromatiques et en gris les groupements aliphatiques.

#### **4.1. Copolymères blocs éthylène/styrène**

Dans les copolymères aléatoires, la simulation ne faisait intervenir que deux paramètres libres de transfert d'énergie,  $N_{\max}$ , et  $P_{\text{aro}}$ , et une donnée, la concentration molaire en accepteur (donneur). Il y a deux données pour les simulations sur les copolymères blocs : la concentration et la longueur des blocs.

Ne voulant pas nous comparer à l'expérience, nous avons choisi de fixer la concentration (20 % molaire en styrène) et de faire varier la longueur du bloc aromatique (aliphatique). La simulation a été réalisée avec  $N_{\max} = 50$  sauts et  $P_{\text{aro}} = 0,10$ , un jeu de paramètres qui ajuste les résultats expérimentaux des copolymères aléatoires.

##### **4.1.1. Radioprotection de la composante aliphatique**

La Figure E.4-3 montre les résultats obtenus par simulation sur la radioprotection de la composante aliphatique dans les trois types de copolymères blocs.

La différence entre les trois systèmes lorsque la longueur de bloc aromatique est d'une unité peut aisément s'expliquer. En effet, la radioprotection est la meilleure dans le copolymère triblocs ESE : c'est le seul cas où deux unités aromatiques ne sont jamais côte à côte, tandis qu'elle est la moins bonne dans le copolymère triblocs SES : c'est le seul cas où deux unités aromatiques sont toujours côte à côte. La meilleure radioprotection dans le copolymère diblocs

éthylène/styrène par rapport au copolymère aléatoire vient du fait que dans le copolymère diblocs, seules une ou deux unités styrène peuvent être côte à côte (enchaînement E-S-S-E ou E-S-E-S) tandis que dans le copolymère aléatoire, il est statistiquement possible d'obtenir plus de deux unités styrène côte à côte.

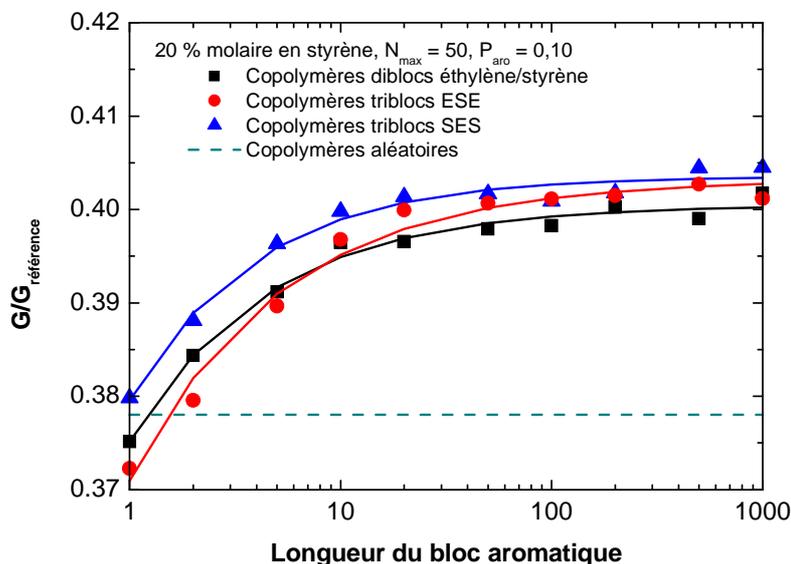


Figure E.4-3 : Effet de la longueur du bloc aromatique dans les copolymères blocs éthylène/styrène contenant 20 % molaire en styrène sur la radioprotection de la phase aliphatique. Comparaison aux copolymères aléatoires. Etude sur la simulation :  $N_{max} = 50$  sauts et  $P_{aro} = 0,10$ .

Lorsque la longueur du bloc aromatique augmente, la radioprotection devient meilleure dans les copolymères aléatoires que dans les blocs, car les deux unités (éthylène et styrène) sont mieux réparties dans les copolymères aléatoires que dans les blocs, où plusieurs unités aromatiques sont forcément côte à côte. Cependant, même pour des blocs très longs, la diminution de l'efficacité de radioprotection est très faible : elle est inférieure à 7 %. Ces simulations simples montrent donc que la radioprotection de la composante aliphatique par les cycles aromatiques est certes meilleure dans les copolymères aléatoires que dans les copolymères blocs, mais de façon tout à fait négligeable.

#### 4.1.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique

La Figure E.4-4 montre les résultats obtenus par simulation sur la radiosensibilisation de la composante aromatique dans les trois types de copolymères blocs éthylène/styrène.

L'effet de la longueur de blocs sur la radiosensibilisation de la composante aromatique est équivalent à celui sur la radioprotection de la composante aliphatique. En effet, à faible longueur de blocs, le copolymère dans lequel la phase aliphatique est la mieux protégée (copolymère triblocs ESE) est le copolymère dans lequel la phase aromatique est la plus sensibilisée, et inversement. L'interaction entre les deux types d'unités est donc meilleure à faible distance, mais l'effet entre les quatre copolymères est, cette fois-ci encore, globalement négligeable.

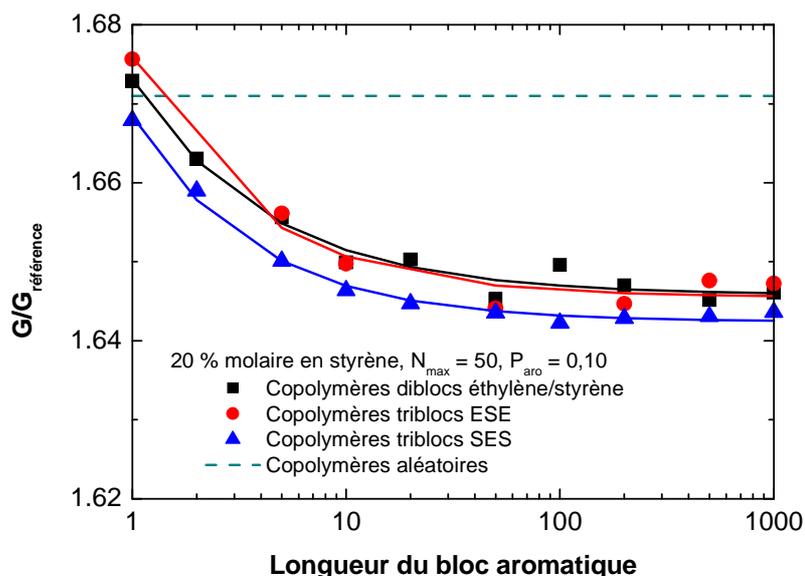


Figure E.4-4 : Effet de la longueur du bloc aromatique dans les copolymères blocs éthylène/styrène contenant 20 % molaire en styrène sur la radiosensibilisation de la phase aromatique. Comparaison aux copolymères aléatoires. Etude sur la simulation :  $N_{max} = 50$  sauts et  $P_{aro} = 0,10$ .

#### 4.2. Structures biphasées polyéthylène/polystyrène

Dans les copolymères blocs, la simulation faisait intervenir deux données : la concentration molaire en accepteur (donneur) et la longueur des blocs. Dans les simulations sur les structures biphasées, nous avons la concentration molaire en accepteur (donneur) et l'épaisseur des blocs, cette dernière étant déterminée par la taille de la matrice 3D.

Les deux paramètres de transfert d'énergie,  $N_{max}$ , et  $P_{aro}$ , sont identiques ( $N_{max} = 50$  sauts et  $P_{aro} = 0,10$ ) dans l'étude des copolymères blocs et dans celle des structures biphasées.

### 4.2.1. Radioprotection de la composante aliphatique

Nous avons choisi une taille de matrice très supérieure au nombre de sauts autorisés  $N_{\max}$  afin d'étudier l'effet de la répartition des unités lorsque ces dernières sont à une distance très supérieure à la distance de transfert d'excitation. Le nombre de points dans la matrice est de  $1,25 \cdot 10^8$ , soit un cube de 500 unités de longueur : cette taille de matrice est dix fois supérieure à la distance maximale de transfert d'excitation dans les simulations réalisées et cent fois supérieure si les sauts ont une efficacité de un ( $N_{\max} = 5$  sauts et  $P_{\text{aro}} = 1$ ).

La Figure E.4-5 compare les résultats obtenus par la simulation sur la radioprotection des groupements aliphatiques en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires éthylène/styrène et dans les structures biphasées PE/PS.

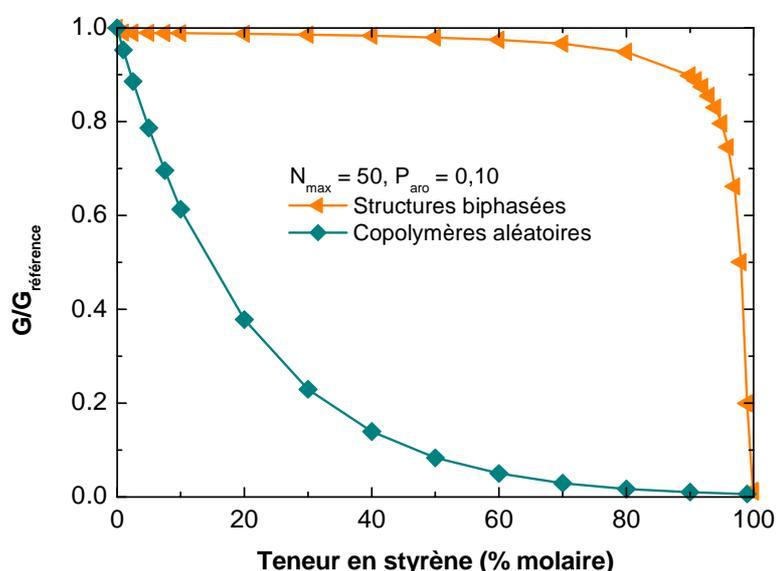


Figure E.4-5 : Comparaison de la radioprotection des groupements aliphatiques en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires et dans les structures biphasées PE/PS. Etude sur la simulation :  $N_{\max} = 50$  sauts et  $P_{\text{aro}} = 0,10$ .

Le résultat n'est en rien surprenant : lorsque les deux polymères sont à très grande distance l'un de l'autre en comparaison de la distance de transfert d'excitation, la radioprotection des groupements aliphatiques par les cycles aromatiques est inefficace. Pour qu'elle devienne effective, il faudrait plus de 90 % de polystyrène dans la structure biphasée, c'est-à-dire une plaque éthylène d'épaisseur 50. La répartition des unités éthylène et styrène dans ce type de structure a donc, contrairement au cas des copolymères blocs et aléatoires, une très forte influence.

Ce résultat obtenu par simulation pourrait expliquer de façon simple pourquoi la radioprotection dans les mélanges physiques est moins efficace que dans les copolymères aléatoires, comme il a quelques fois été mentionné dans la littérature. Il est probable que le mélange des deux polymères est meilleur dans les échantillons étudiés dans ces études que dans la simulation effectuée ici : cela expliquerait qu'il existe une faible radioprotection des groupements aliphatiques dans les mélanges physiques expérimentaux (aux concentrations étudiées) alors qu'il n'y en a pas dans cette simulation sur les structures biphasées.

#### 4.2.2. Radiosensibilisation de la composante aromatique

La Figure E.4-6 compare les résultats obtenus par la simulation sur la radiosensibilisation des groupements aromatiques en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires et dans les structures biphasées PE/PS.

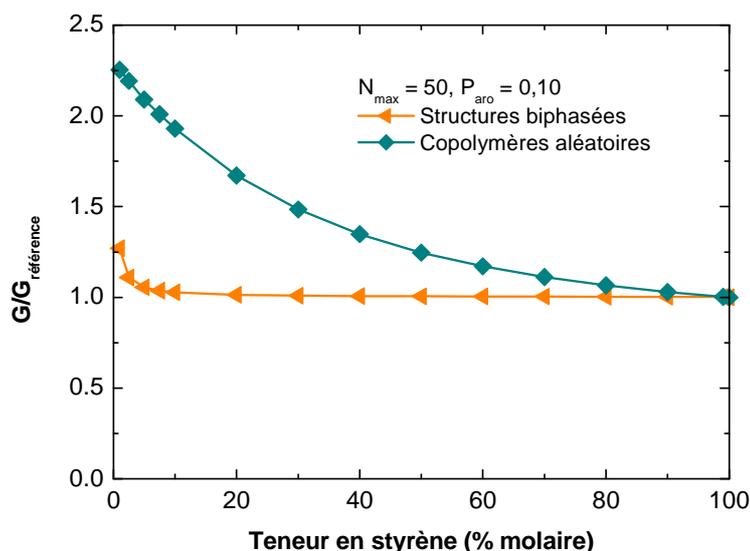


Figure E.4-6 : Comparaison de la radiosensibilisation des groupements aromatiques en fonction de la teneur en styrène dans les copolymères aléatoires et dans les structures biphasées PE/PS. Etude sur la simulation :  $N_{\text{max}} = 50$  sauts et  $P_{\text{aro}} = 0,10$ .

L'effet de la radiosensibilisation du polystyrène par le polyéthylène est extrêmement faible : il n'y a pratiquement pas de radiosensibilisation de la phase aromatique dans ce cas là, même à très faible teneur en polystyrène.

## 5. Conclusion

Les problèmes d'obtention et donc d'épaisseur des échantillons ne nous ont malheureusement pas permis de réaliser une étude entièrement quantitative du copolymère diblocs éthylène/styrène présenté dans cette annexe. Toutefois, les effets de radioprotection des groupements aliphatiques et de radiosensibilisation des cycles aromatiques sont visibles, même dans un système blocs.

Nous avons également pu remarquer, grâce aux simulations simples, que la répartition des unités aliphatiques et aromatiques n'a que peu d'influence dans les copolymères sur les phénomènes de radioprotection et de radiosensibilisation : tous les copolymères se comportent donc de façon équivalente sous rayonnements ionisants. A l'inverse, dans les structures biphasées PE/PS, il y a que très peu d'interaction entre les deux phases : ce résultat pourrait expliquer les résultats expérimentaux quelques fois obtenus dans la littérature sur ce système, où la radioprotection de la composante aliphatique est faible.



## Annexe F

Relation simulation/expérience



## Etude de la composante aliphatique

### Définitions

$E_1$  : Energie déposée dans la composante aliphatique avant transfert

$$E_1 = D \cdot M_{\text{ali}} \cdot n_{\text{ali}} \quad (n_{\text{ali}} : \text{nombre de moles d'aliphatiques et } M_{\text{ali}} : \text{masse molaire des aliphatiques})$$

$E_1'$  : Energie transférée de la composante aliphatique à la composante aromatique

$$E_1' = D \cdot M_{\text{ali}} \cdot n_{\text{donneurs}} \quad (n_{\text{donneurs}} : \text{nombre de moles d'aliphatiques qui ont donné leur énergie aux aromatiques et } M_{\text{ali}} : \text{masse molaire des aliphatiques})$$

$E_2$  : Energie restant dans la composante aliphatique après transfert

$$E_2 = E_1 - E_1'$$

$$G = \frac{n}{E_1} \quad (n : \text{nombre des moles de défauts X créés})$$

$\varphi$  : Energie nécessaire pour créer un défaut X ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$\zeta : \text{Efficacité de radiolyse} \quad \zeta = \frac{n \cdot \varphi}{E_2}$$

### Hypothèse

$\zeta$  ne dépend pas de la concentration en aromatique

### Comparaison simulation/expérience

$$G = \frac{n}{E_1} \quad \text{donc} \quad G = \frac{\zeta}{\varphi} \cdot \frac{E_2}{E_1} \quad \text{donc} \quad G = \frac{\zeta}{\varphi} \cdot \frac{E_1 - E_1'}{E_1} \quad \text{donc} \quad G = \frac{\zeta}{\varphi} \cdot \left( 1 - \frac{n_{\text{donneurs}}}{n_{\text{ali}}} \right)$$

Dans la référence aliphatique pure,  $n_{\text{donneurs}} = 0$  donc  $G_{\text{référence}} = \frac{\zeta}{\varphi}$

$$\text{Donc} \quad \frac{G}{G_{\text{référence}}} = 1 - \frac{n_{\text{donneurs}}}{n_{\text{ali}}}$$

De plus :  $n_{\text{donneurs}} = \frac{N_{\text{donneurs}}}{N_A}$  et  $n_{\text{ali}} = \frac{N_{\text{ali}}}{N_A}$  ( $N_A$  : Nombre d'Avogadro (nombre de particules par mole),  $N_{\text{donneurs}}$  : nombre de donneurs et  $N_{\text{ali}}$  : nombre d'aliphatiques)

Donc 
$$\frac{G}{G_{\text{référence}}} = 1 - \frac{N_{\text{donneurs}}}{N_{\text{aliphatiques}}}$$

## Etude de la composante aromatique

### *Définitions*

$E_1$  : Energie déposée dans la composante aromatique avant transfert

$$E_1 = D \cdot M_{\text{aro}} \cdot n_{\text{aro}} \quad (n_{\text{aro}} : \text{nombre de moles d'aromatiques et } M_{\text{aro}} : \text{masse molaire des aromatiques})$$

$E_1'$  : Energie transférée de la composante aliphatique à la composante aromatique

$$E_1' = D \cdot M_{\text{ali}} \cdot n_{\text{donneurs}} \quad (n_{\text{donneurs}} : \text{nombre de moles d'aliphatiques qui ont donné leur énergie aux aromatiques et } M_{\text{ali}} : \text{masse molaire des aliphatiques})$$

$E_2$  : Energie dans la composante aromatique après transfert

$$E_2 = E_1 + E_1'$$

$$G = \frac{n}{E_1} \quad (n : \text{nombre des moles de défauts X créés})$$

$\varphi$  : Energie nécessaire à faire un défaut X ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$\zeta : \text{Efficacité de radiolyse} \quad \zeta = \frac{n \cdot \varphi}{E_2}$$

### *Hypothèse*

$\zeta$  ne dépend pas de la concentration en aromatique

### *Comparaison simulation/expérience*

$$G = \frac{n}{E_1} \quad \text{donc} \quad G = \frac{\zeta}{\varphi} \cdot \frac{E_2}{E_1} \quad \text{donc} \quad G = \frac{\zeta}{\varphi} \cdot \frac{E_1 + E_1'}{E_1} \quad \text{donc} \quad G = \frac{\zeta}{\varphi} \cdot \left( 1 + \frac{n_{\text{donneurs}}}{n_{\text{aro}}} \cdot \frac{M_{\text{ali}}}{M_{\text{aro}}} \right)$$

Dans la référence aromatique pure,  $n_{\text{donneurs}} = 0$  donc  $G_{\text{référence}} = \frac{\zeta}{\varphi}$

$$\text{Donc} \quad \frac{G}{G_{\text{référence}}} = 1 + \frac{n_{\text{donneurs}}}{n_{\text{aro}}} \cdot \frac{M_{\text{ali}}}{M_{\text{aro}}}$$

De plus :  $n_{\text{donneurs}} = \frac{N_{\text{donneurs}}}{N_A}$  et  $n_{\text{aro}} = \frac{N_{\text{aro}}}{N_A}$  ( $N_A$  : Nombre d'Avogadro (nombre de particules par mole),  $N_{\text{donneurs}}$  : nombre de donneurs et  $N_{\text{aro}}$  : nombre d'aromatiques)

$$\text{Donc} \quad \frac{G}{G_{\text{référence}}} = 1 + \frac{N_{\text{donneurs}}}{N_{\text{aro}}} \cdot \frac{M_{\text{ali}}}{M_{\text{aro}}}$$



## Annexe G

Article [Fer08]



# Irradiation of Atactic Polystyrene: Linear Energy Transfer Effects

M. Ferry,\* Y. Ngonon-Ravache, V. Picq, and E. Balanzat

CIMAP Unit e Mixte CEA-CNRS-ENSICAEN, BP 5133, 14070 Caen Cedex 5, France

Received: March 3, 2008; Revised Manuscript Received: June 5, 2008

Atactic glassy polystyrene (PS) has been irradiated in anoxic conditions by electron and ion beams. The induced modifications were followed, in situ, by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In-film modifications and hydrocarbon gas release were followed. In-situ measurements allowed one to avoid any spurious oxidation of the films after irradiation and also permitted studying in detail the evolution with dose of the FTIR spectra. The data were quantitatively analyzed, and we present a complete analysis of the effects of the Linear Energy Transfer (LET) on the radiation chemical yields of several radiation-induced modifications (alkynes, allenes, alkenes, benzene, and disubstituted benzenes). For a better understanding of the LET effects, the in-film modifications are compared to H<sub>2</sub> release data from the literature and to our measurements of hydrocarbon gaseous molecule yields obtained by us. The overall destruction yield becomes very significant at high LET, and the radiation sensitivity of this aromatic polymer merges with typical values of aliphatic polymers: the radiation resistance conferred at low LET to polystyrene by the phenyl side groups is lost at high LET. This loss of radiation resistance equally affects the aromatic and aliphatic moieties. Monosubstituted alkynes are created above a LET threshold, whereas the other radiation-induced modifications are observed in the whole LET range. Several observations indicate that the phenyl ring is broken at high LET. Comparison of the alkyne yield in PS, polyethylene, and polycarbonate as well as the formation of nitrile bonds in poly(vinylpyridine-*co*-styrene) are consistent with a cleavage of the phenyl ring as the prominent source of alkynes. As the competing damage mechanisms do not have the same LET evolution, the relative importance of a specific modification on the global damage depends on LET. Some (benzene and disubstituted benzenes) dominate at low LET, while others (in-film alkyne and acetylene release) dominate at high LET.

## Introduction

The influence of aromaticity on the radiation behavior of organic molecules is one of the most singular effects in this field. Aromaticity confers an extraordinary radiation resistance. This effect has been known for years, and first evidence was probably given in cyclohexane–benzene liquid mixtures in 1931.<sup>1</sup> Concerning aromatic polymers, polystyrene (PS) has been often selected as a model polymer. There are many reasons for that: (i) a simple chemical formula  $(-\text{CH}_2-\text{CH}\phi-)_n$  without heteroatoms, (ii) in the atactic form, PS is amorphous and complications due to crystallinity are avoided, (iii) polymers with very narrow molecular weight distribution are easily obtained, and (iv) site selected deuteration is possible.

This article is on anoxic irradiation. Consequently, we will not pay attention to radio-oxidation that occurs, as in all polymers, during and after irradiation in the presence of air. We are also interested in the only atactic glassy PS.

Under low LET (Linear Energy Transfer) conditions (electron or  $\gamma$  irradiation), most studies were done before 1973 and extensively reviewed by Parkinson.<sup>2</sup> More recently, results on H<sub>2</sub> emission<sup>3</sup> and on irradiations in transmission and scanning transmission electron microscopy (TEM/STEM) were published.<sup>4</sup> Polystyrene is very radiation resistant with radiation chemical yields ( $G$ ) of 1–2 orders of magnitude smaller than those of aliphatic polymers. For comparison, the radiation chemical yields of polyethylene (PE) are  $4 \times 10^{-7}$  and  $3 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  for total radical formation at low temperature and H<sub>2</sub> production, respectively, with cross-linking and unsaturated

bond formation having  $G \approx 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . In PS, Electron Spin Resonance (ESR) experiments indicated the presence of two different radicals:<sup>2,5</sup> (i) a disubstituted benzyl radical formed by the loss of an hydrogen atom bound to the tertiary C ( $\alpha$  position), and (ii) the cyclohexadienyl radical formed by H radical addition to the phenyl ring. Phenyl radicals were detected in UV irradiated PS and in electron irradiated solid benzene, but, in PS, they were apparently not detected under ionizing radiation. In PS, many ESR experiments were run at 77 K, and annealing up to room temperature does not change so much the radical content.<sup>6</sup> This confirms the general trend of a low radical mobility below the glass transition temperature ( $T_g$ );  $T_g = 373 \text{ K}$  in PS. Total radical yields in PS have been variously reported; an average value could be  $\sim 1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  (a value as low as  $1.5 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  was also published). This average value is 40 times smaller than the corresponding value in PE, indicating the very high radioresistance of PS mentioned before. Concerning the gas release, dihydrogen is produced with a yield of  $3.3 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ,<sup>3</sup> which is 100 times smaller than the corresponding yield in PE. Based on selectively deuterated polymers, L. A. Wall and R. B. Ingalls<sup>7</sup> showed that aliphatic chain moieties and especially the H bound to tertiary C are slightly more radiation sensitive. A minor release of other gases was mentioned: benzene with a yield of  $8 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  and traces of methane.<sup>2</sup> At the molecular level, the infrared studies gave limited information. Massive  $\gamma$  irradiations (96 MGy) showed some modifications of the infrared spectra attributed to the formation of alkenes, trans-Vinylene groups, which, at that time, were observed after reactor irradiation ( $\gamma$  and neutrons), were not detected under pure  $\gamma$  radiation.<sup>2</sup> The increase of the band at  $815 \text{ cm}^{-1}$  was attributed by Slovokhotova

\* Corresponding author. Phone: (+33) 2 31 45 44 23. Fax: (+33) 2 31 45 47 14. E-mail: ferry@ganil.fr.

et al.<sup>8</sup> to cyclohexadiene cross-linked to a phenyl group. Changes in the UV spectrum indicate the formation of conjugated double bonds.<sup>2</sup> At the macromolecular level, PS is clearly a cross-linking polymer with  $G(X) = 3 \times 10^{-9}$  to  $5 \times 10^{-9}$  mol $\cdot$ J<sup>-1</sup>. Scissions are evoked in the literature, with very scattered yields, including zero.

In aromatic molecules, increasing LET has a very pronounced effect, much more significant than in aliphatic ones. This has been noticed a long time ago when, based on their radiation resistance shown under  $\gamma$  irradiation, polyphenyls were considered as potential candidates for coolant moderators in nuclear reactors. However, they revealed a much lower resistance toward neutron irradiation<sup>9</sup> (high energy neutrons induce H and C recoils having higher LET than gammas). A few  $\gamma$  versus reactor irradiation comparisons have been published.<sup>2,10</sup> However, logically, most of the high LET data come from ion irradiations. A very significant number of papers deal with PS irradiated at high LET, but, unfortunately, there are only some partial reviews.<sup>11–13</sup> Without being exhaustive, we can mention different groups that have been active in this domain: Bell laboratories,<sup>14,15</sup> Oak Ridge,<sup>16,17</sup> Notre Dame,<sup>3,18,19</sup> Berlin,<sup>13,20</sup> Catania,<sup>21–24</sup> and GSI.<sup>25–27</sup> Our group has also contributed to the study of LET effects in PS<sup>28–30</sup> with an approach very similar to the one used for polyolefins<sup>31,32</sup> and PVDF.<sup>33</sup> In fact, these works cover very different situations in terms of ion masses, ion velocities, and dose range. High dose irradiations conducing to the closure of the band gap and ending with carbonaceous matter<sup>14,21,34,35</sup> are far from the purpose of this work. This is also the case of monomer/excimer luminescence studies.<sup>11</sup>

Unfortunately, there is no published ESR work on LET effects on radical production. Gas release has been studied in detail either directly or indirectly by measuring the C/H content of the irradiated films. This last approach generally uses ion beam analysis.<sup>36</sup> Gas release increases with LET, indicating the increase of radiosensitivity with increasing LET mentioned before. The LET effect on the yield of dihydrogen emission was studied by several teams.<sup>3,14,16</sup> The most recent work<sup>3</sup> mentions an increase of a factor 30 with respect to electron irradiation when LET reaches 10 MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup> $\cdot$ mg<sup>-1</sup>. Methane, acetylene, and benzene are also significantly produced at high LET.<sup>16,37</sup> At the molecular level, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was widely used,<sup>23,34,38,39</sup> and FTIR results will be deeply analyzed in the core of the article. In all polymers, it is now well established that specific unsaturated bonds, alkynes and in some cases allenes, are observed above a LET threshold.<sup>32</sup> In PS, Z. Zhu et al.<sup>39</sup> have determined a LET threshold value of  $\sim 8$  MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup> $\cdot$ mg<sup>-1</sup> for alkyne formation. The detection of cross-linking at the molecular level by FTIR has been debated,<sup>2,23,29</sup> but it is difficult to get rid of ambiguities (see the Appendix). Martínez-Prado et al.<sup>40</sup> reported a Nuclear Magnetic Resonance (NMR) experiment on PS massively (320 MGy) irradiated by 1.5 MeV protons. The spectra reveal the possible presence of phenylcyclohexadiene, which is a possible cross-linking signature. The presence of naphthalene and phenanthrene is also suggested.

At the macromolecular level, despite numerous works,<sup>11,20,24,41</sup> and despite the use of monodisperse PS, the quantitative effect of LET on cross-linking is still very confused.<sup>20</sup> However, at high LET, PS surely remains a cross-linking polymer. Different reasons have been suggested for explaining apparent discrepancies when analyzing the influence of LET. On the energy deposition side, at low ion velocities, the combined role of electronic and nuclear stopping powers was discussed;<sup>17,20</sup> at high velocities, it was often recalled that LET poorly character-

izes the energy deposition when ions have different velocities.<sup>24,42,43</sup> Moreover, the strong heterogeneity that characterizes the ion irradiations makes that the classical Saito approach of statistical cross-linking and scission does not stand, and consequently gel point experiments are hardly directly usable.<sup>44</sup> Moreover, at high LET, intramolecular cross-link is highly feasible, it is never considered, and detecting it at the macromolecular level is still a challenge. Our group found, using size exclusion chromatography and monodisperse PS, that the cross-linking yield increases from  $1.3 \times 10^{-8}$  to  $4.1 \times 10^{-8}$  mol $\cdot$ J<sup>-1</sup> when going from H (0.2 MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup> $\cdot$ mg<sup>-1</sup>) to C (1.8 MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup> $\cdot$ mg<sup>-1</sup>) irradiations.<sup>30</sup> Moreover, we have clearly shown that the increase of the yield comes mainly from very heterogeneous cross-linking (molecules having more than 7 times the original mass). Finally, it is important to recall that in liquid benzene the biphenyl formation does not depend on LET in the 0–10 MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup> $\cdot$ mg<sup>-1</sup> LET range.<sup>3</sup> It is natural to think that increasing LET must increase chain scission. At least above a LET threshold, latent tracks are etchable because of the creation of a degraded track core. Effectively, SAXS measurements<sup>27</sup> show a decrease in density around the ion path in radii of a few nanometers. In PS, Albrecht<sup>45</sup> measured a SAXS radius of 4.5 nm at 100–130 MeV $\cdot$ cm<sup>2</sup> $\cdot$ mg<sup>-1</sup>. Probably, at high LET the scission yield is still much smaller than the cross-linking yield.<sup>20</sup> However, we do not have quantitative reliable data.

This article presents the full set of data we obtained, at the molecular level, on LET effects in PS. The aim is to bring a new insight on one of the most striking effects in radiation damage of organic matter: the total loss of the aromatic radiation protective effect at high LET. A large range of LET is explored including electron irradiation, which also brought novel results. Our previous publication<sup>29</sup> only concerned a single high LET, but presents a detailed analysis of the infrared spectra of irradiated PS. To avoid duplications, the reader will be addressed to these data. Our team has developed a FTIR analysis of the gas release.<sup>46–48</sup> Data on hydrocarbon gas release from irradiated PS are also given here. We put emphasis on getting, as much as possible, quantitative results expressed as initial radiation chemical yields (at zero dose). This difficult task is essential for comparing different phenomena having common origins: the gas release, the in-film modifications, and the modifications of the molecular weight distribution. We focus on low doses, that is, on primary events, and consequently we discard the action of irradiation on already damaged samples.

## Experimental Section

We used atactic PS and consequently amorphous polymer films. These films were irradiated with different particles. Irradiation conditions and film thicknesses are reported in Table 1. The range of the projectiles was always much larger than the sample thicknesses, and the energy of the beam was high enough to ensure a relatively constant LET over the sample thicknesses. In most cases, the relative decrease of the projectile energy in the sample is well below 25% (irradiations 10 and 11 being the only exceptions).

Ion irradiations were performed using the medium energy line facility (SME) of the GANIL accelerator, Caen, France. Electron irradiations were performed at 1 MeV at the LSI, Palaiseau, France. All irradiations were performed at room temperature and under anoxic conditions (vacuum or 1000 mbar He atmosphere). Irradiations are performed at perpendicular incidence. An ( $x,y$ ) scanned beam was used to ensure a homogeneous irradiation field over the sample surfaces (typically 0.75 cm<sup>2</sup>). The target temperature was not monitored during

TABLE 1: Irradiation Conditions<sup>a</sup>

	projectile	atm.	$E_i$ (MeV·Å <sup>-1</sup> )	$E_o$ (MeV·Å <sup>-1</sup> )	LET (MeV cm <sup>2</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$l$ (mg·cm <sup>-2</sup> )	flux (cm <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	maximum dose (MGy)
1	e <sup>-</sup>	He	1.00		$1.80 \times 10^{-3}$	2.4	$9.6 \times 10^{11}$	200
2	C	vac.	11.04	10.89	1.535	1.4	$1.3 \times 10^9$	19.1
3	O	vac.	11.04	10.83	2.69	1.6	$6.3 \times 10^8$	12.2
4	O	vac.	8.28	8.07	3.37	1.8	$5.7 \times 10^8$	20.1
5	O	He	4.84	4.17	5.09	1.9	$3.4 \times 10^8$	150
6	S	He	9.11	8.79	11.3	2.4	$1.5 \times 10^8$	23.7
7	Kr	He	9.02	7.87	42.6	2.1	$4.1 \times 10^7$	50
8	Sn	He	6.58	5.16	75.6	2.1	$2.3 \times 10^7$	50
9	O	static vac.	6.2	5.41	4.30	3.2	$1.5 \times 10^9$	1.7
10	Ar	static vac.	6.3	4.72	17.9	3.2	$3.0 \times 10^8$	2.0
11	Ar	static vac.	3.4	1.25	25.2	3.1	$2.3 \times 10^8$	1.7

<sup>a</sup>  $E_i$  and  $E_o$  are, respectively, the input and output energy of the projectiles in PS films;  $l$  is the sample thickness.

TABLE 2: Infrared Bands Studied

behavior	band position (cm <sup>-1</sup> )	baseline start (cm <sup>-1</sup> )	baseline end (cm <sup>-1</sup> )	attribution
destruction	3025	3480	2714	$\nu_{C-H}$ – aromatic ring
destruction	2924	3480	2714	$\nu_{a,C-H}$ – aliphatic chain
destruction	1490	1524	1471	$\delta$ – aromatic ring
destruction	1450	1471	1408	$\delta$ – aliphatic chain
creation	3300	3350	3234	$\nu_{C-H}$ – alkyne end group
creation	1953	1966	1943	$\nu_{C=C}$ – allenes
creation	1600	1743	1536	$\nu_{C=C}$ – asymmetric double bonds
creation	1479	1487	1470	$\nu_{ring}$ and ring deformation – benzene
creation	967	1000	941	$\omega_{C-H}$ – trans-vinylene
creation	890	935	818	$\omega_{C-H}$ – vinylidene
creation	840–820			$\omega_{C-H}$ – para disubstituted benzene
creation	795			$\omega_{C-H}$ – meta disubstituted benzene
creation	760			$\omega_{C-H}$ – ortho disubstituted benzene
creation	678	704	673	$\delta_{C-H}$ – benzene

irradiation. However, the fluxes (Table 1) were chosen to limit the power deposition on the sample to  $0.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (irradiations 9–10 were done at  $1.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), avoiding any significant sample heating. The code used for energy loss calculation is based on SRIM.

The major part of the results presented here (irradiations 1–8 of Table 1) corresponds to a FTIR analysis of the radiation-induced modifications. However, for purpose of comparison, we also present some gas release measurements (irradiations 9–11 of Table 1). For these experiments, samples were irradiated up to  $\sim 2$  MGy in a closed cell of known volume previously evacuated and equipped with infrared transparent windows. At the end of the irradiation, FTIR spectra of the gas mixture, present in the cell, were recorded. Dihydrogen, being a symmetric molecule, does not give any FTIR signal. The quantitative analysis of the gas release was performed using a homemade reference set containing the spectra of 15 acyclic pure hydrocarbons, at defined pressures. The radiation chemical yield  $G$  corresponds to the average value in the 0–2 MGy range. Details are given in our previous publications.<sup>46–48</sup>

For recording the in-film modifications, a specific device allowed us to perform the irradiations and to record the FTIR spectra without removing the sample from the cell.<sup>49</sup> Consequently, the contact between the polymer and the air was avoided, and post-irradiation oxidation did not occur. Fourier transform infrared spectroscopy was performed in the transmission mode; the resolution of the spectra is  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Interference fringes were avoided by recording the spectra with a polarized beam at the Brewster angle, except for irradiations 5, 7, and 8 with measurements carried out at normal incidence.

The films could present some thickness heterogeneities. So, for determining the exact thickness of the FTIR probed area, the sample thicknesses were determined using the measured absorbance,  $A$ , of the  $2924 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{a,C-H}$  – aliphatic chain) band.

For calibration, different samples of known surfaces were weighted and the corresponding absorbance measured. The mean value ( $A/l$ ) is obtained by a linear mean square fit that averages the thickness fluctuations;  $A/l$  is  $0.67 \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ , which corresponds to  $7 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$  assuming a density of  $1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . The sample thicknesses used allowed one to record all of the vibration bands in the  $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  window with the only exception of the  $700 \text{ cm}^{-1}$  band (out-of-plane ring bending). The absorbance of this band was too high to be measured.

**Data Analysis.** As a general rule, the radiation-induced modifications appear in the FTIR spectra in two different ways: (i) the intensities of IR bands, already present in pristine samples, decrease in intensity, with eventually tenuous changes in width and position. This intensity decrease is due to the gradual transformation of the initial chemical groups to new ones. We call this effect “the overall or global destruction”. Also, we saw (ii) the emergence of new bands indicating the radiation-induced creation of new chemical groups.

All of the IR bands used here to monitor the PS modifications are quoted in Table 2. We report the corresponding peak positions, baseline limits used for quantification, and the corresponding attributions to a chemical group and vibration mode. Pristine PS has a very rich infrared spectrum due to the numerous vibration modes of the phenyl group.<sup>50,51</sup> However, it is useless to follow the evolution of all of these bands, as several of them give redundant information. We choose four IR bands for following the PS destruction under irradiation. These bands are well representative of the macromolecular chain. In fact, we have selected one stretching and one bending mode for both the aromatic moiety (the phenyl side group) and the aliphatic backbone (the methylene group). Concerning the new chemical groups, some vibration modes give bands other

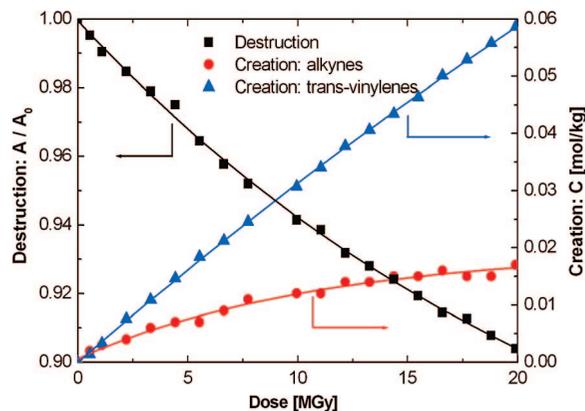
than those mentioned in Table 2. These bands overlap intense PS bands and thus cannot contradict the attribution made in Table 2.

Table 2 mentions the formation of eight radiation-induced groups: monosubstituted alkynes (alkyne end groups); allenes; trans-vinylenes; vinylidenes; para, meta, and ortho disubstituted benzenes; and benzene. The formation of the first four chemical groups has been already presented and discussed (but not quantified) in our previous work.<sup>29</sup> The formation of disubstituted benzenes was rapidly evoked and is reanalyzed here. Benzene formation was not mentioned, and it is fully studied here. In our previous work, we also mentioned the possible formation of disubstituted alkynes and vinyl groups. The formation of these groups stands, but due to overlapping with other radiation-induced bands, they are hardly quantifiable and will not be reconsidered here. We also mentioned a massif pointing at 1300 cm<sup>-1</sup>, likely due to carbon clusters. This massif appeared at high LET and high doses and is not quantified here.

Some of the associated bands of radiation-created groups are located in free regions of the PS infrared spectrum. This is, for instance, the case of the C–H stretching vibration of the monosubstituted alkynes (3300 cm<sup>-1</sup>) and of the benzene vibration (678 cm<sup>-1</sup>). This is not, by far, systematically the case. Consequently, some difficulties were encountered in quantifying chemical groups when these groups have bands, which more or less overlap pristine PS intense IR bands. It was then necessary to get rid of the contribution of the remaining unmodified pristine PS fraction. For that, we have subtracted the corresponding pristine PS spectrum to the irradiated PS spectra. We adjusted the subtraction factor until the absorbance at 2924 cm<sup>-1</sup>, corresponding to C–H asymmetric stretching in the aliphatic chain, vanished in the resulting spectrum. We will show in the following that all of the PS characteristic bands decrease with dose at a very similar rate. Thus, the contribution of the pristine PS fraction was rather well suppressed over the wavenumber range. However, due to the radiation-induced broadening of some PS bands and due to some small variations in the destruction rates, the subtracted spectra present small spurious peaks and dips that can be easily identified as subtraction artifacts. For quantification, we assumed the validity of the Beer–Lambert law  $A = \epsilon \times l \times C$  with  $\epsilon$  and  $C$  being the molar absorption coefficient and the molar concentration, respectively. Discussion on the  $\epsilon$  values is reported in the Appendix, where we also provide extra discussion on some specific points concerning the identification of the IR bands.

Figure 1 shows typical evolutions of the concentrations of different chemical groups with dose. On the left-hand scale, we report the decrease of the concentration of aromatic rings, based on the decrease of the band at 3025 cm<sup>-1</sup>. Analysis related to the destruction of pristine PS bands was always carried out by using the relative concentration  $C/C_0$ ,  $C_0$  being the initial value at zero dose ( $C/C_0 = A/A_0$  and is independent of the sample thickness and of  $\epsilon$ ). On the right-hand scale, Figure 1 shows the increase of the molar concentration ( $C = A/\epsilon \times l$ ) of monosubstituted alkynes and trans-vinylenes. When the  $\epsilon$  value was not known, we plotted  $A/l$ , which represents the product  $C \times \epsilon$ .

As a matter of fact, the decrease of the PS chemical groups and the formation of new chemical groups follow an exponential law with dose. For destruction, this is what is expected from the Poisson law, and for creation this corresponds to a zero-order creation and a first-order destruction of these created new groups. So, in practice, we used the same mathematical



**Figure 1.** Destruction of polystyrene and creation of new chemical bonds under an oxygen irradiation (3.37 MeV·cm<sup>2</sup>·mg<sup>-1</sup>). Destruction, left-hand scale: the absorbance  $A$  of the infrared band is normalized to its initial value,  $A_0$  (C–H stretching of aromatic rings: 3025 cm<sup>-1</sup>). Creation right-hand scale: concentration of the new bonds in the polymer (C–H stretching vibration of monosubstituted alkynes: 3300 cm<sup>-1</sup>; C–H bending of trans-vinylenes: 967 cm<sup>-1</sup>). The lines are the associated nonlinear curve fits.

expression for fitting the evolutions of  $C/C_0$  (destruction) and of  $C$  or  $C \cdot \epsilon$  (creation).

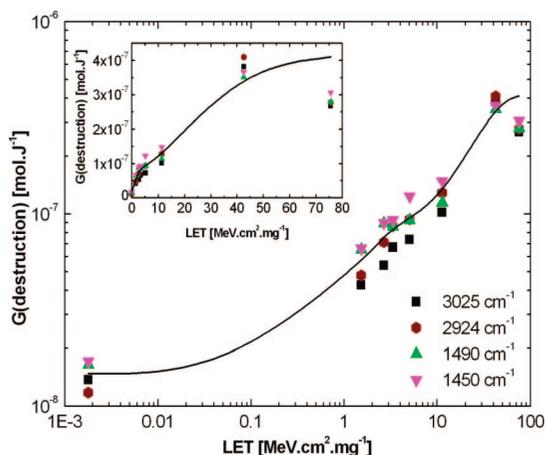
$$\frac{C}{C_0}, \text{ or } C, \text{ or } C \times \epsilon = P_1 + P_2 \times (1 - \exp(-P_3 \times D)) \quad (1)$$

$P_1$  is only to add a degree of freedom to  $C_0$  values. The exponential fit allowed one to calculate the radiation chemical yields at zero doses,  $G$ , by using the first-order Taylor expansion of eq 1. The destruction yield is:  $G_{\text{destruction}} = P_2 \times P_3/M$  with  $M$  being the molar mass of the PS monomer ( $M = 0.104 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). The creation yield is:  $G_{\text{creation}} = P_2 \times P_3$ . For ensuring SI units,  $C$  and  $M$  are expressed in mol·kg<sup>-1</sup> and kg·mol<sup>-1</sup>, respectively. When  $\epsilon$  is not known, we report  $G \times \epsilon$  values.

It is well-known that the LET alone does not characterize the effect of the ion-induced energy deposition: ions having the same LET, but different velocity,  $v$ , induce different radial profiles of the dose deposition.<sup>52</sup> To take into account this effect, one can consider the radius,  $r_{1/2}$ : one-half of the energy is deposited inside (or outside) the cylinder of radius  $r_{1/2}$ . It is then possible to define the dose  $D_{1/2}$ , which corresponds to the mean dose deposited inside this cylinder. For simplicity, when analyzing LET effects, it is optimal to irradiate with ions of same  $v$ . For practical reasons, this was not possible in this work, even if  $v$  values are within a narrow range. Concerning our FTIR results,  $v$  values are between 4.5 and 11 MeV·Å<sup>-1</sup> (Table 1). To fix orders of magnitude, such a change in  $v$  induces, at same LET, a significant change in  $D_{1/2}$  (a factor of around 3). However, all of the modifications measured do not present the same sensitivity to LET, and therefore to the energy deposited in the core and halo. For this reason, and also because LET is widely used in the literature, we decided to plot our data as a function of LET. Plotting the data as a function of  $D_{1/2}$  will change the curves but not the main conclusions of the article.

## Results and Discussion

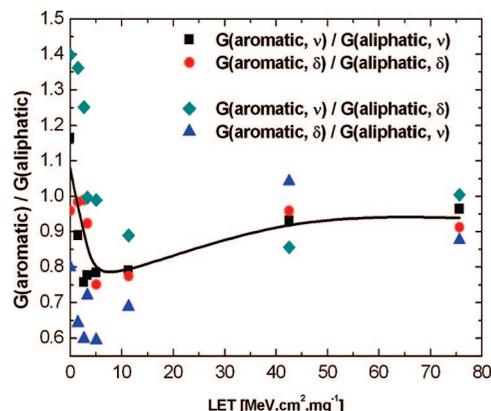
**Destruction.** As was said in Data Analysis, the first evidence of the modification of an irradiated polymer is the intensity decrease of the infrared bands relative to the virgin polymer chemical groups. Figure 2 shows that at low LET, the radiation resistance of PS is very high. Very high doses (a few tens of



**Figure 2.** Radiation chemical yield  $G$  of destruction as a function of LET. See Table 2 for the wavenumber attributions. The lines are only to guide the eyes.

MGy) are required to observe a slight decrease of the intensity of the infrared bands. On the contrary, at high LET, we observed a remarkable decrease of the radiation resistance of PS: the destruction yield is 20 times higher for Sn ion irradiation than for electron irradiation. It is noticeable that at the highest LET, the destruction yield reaches values that are typical of pure aliphatic compounds: the radioprotective effect of aromatic molecules is completely lost. Figure 2 (see inset) shows a tendency toward saturation of the destruction rate at high LET. This assertion merits confirmation because it is based on only one measurement at the highest LET. However, such saturation is believable because, as just mentioned, yields at high LET become comparable to those of sensitive organic molecules, and it is not easily conceivable that they could be much higher. Asking the question of the presence, or not, of a LET threshold makes sense. Frequently,<sup>53</sup> LET thresholds are observed in radiolysis insensitive materials, in which electron or  $\gamma$  irradiations have no effect. In that case, the LET threshold signals the starting of a new collective damage phenomenon requiring a critical density of excited and/or ionized molecules. This is not strictly the case here because PS is unambiguously damaged by electron irradiation. However, the huge increase of  $G_{\text{destruction}}$  clearly indicates that new damage processes operate and, eventually, a process requiring a critical density of excited and/or ionized molecules, and hence a LET threshold. The inset of Figure 2 does not allow one to discern any LET threshold, suggesting that the huge increase of  $G_{\text{destruction}}$  with LET corresponds to a progressive change in the radiolysis mechanisms. Unfortunately, the lack of experimental points at low LET (mainly in the 0.1–1 MeV·mg<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup> range) does not permit one to conclude definitively on the absence of a critical LET value needed to activate high LET damage mechanisms.

We have already mentioned,<sup>29</sup> for the Sn irradiation, the characteristic bands of the aliphatic and aromatic moieties decrease with very similar rates. Figure 2 shows that this stands in the whole range of LET studied here. The relative destruction of the aromatic and aliphatic molecules is much better shown in Figure 3 where the ratio  $G_{\text{aromatic}}/G_{\text{aliphatic}}$  is plotted. No clear evolution with LET can be drawn. Data present a significant scattering, but mean values indicate that this ratio ( $0.9 \pm 0.1$ ) is always outstandingly close to 1. At low LET, the length of the radiation protective effect by aromatics has been addressed by several authors,<sup>54,55</sup> and results show evidence of nonlocal effects involving energy and/or radical transfers. As the methylene group is in the very close vicinity of the phenyl ring, this



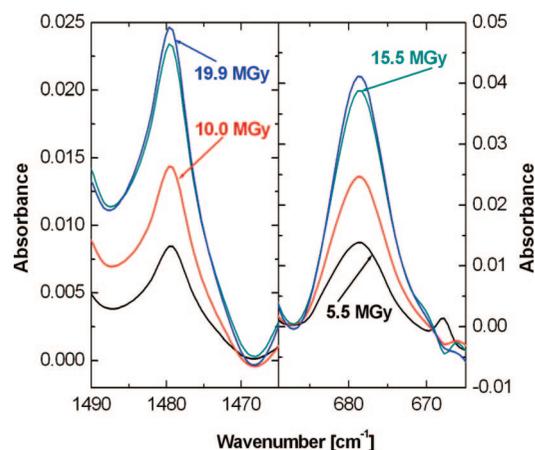
**Figure 3.** Aromatic aliphatic destruction radiation chemical yields ratio. Aromatic,  $\nu$ , 3025 cm<sup>-1</sup>; aliphatic,  $\nu$ , 2924 cm<sup>-1</sup>; aromatic,  $\delta$ , 1490 cm<sup>-1</sup>; aliphatic,  $\delta$ , 1450 cm<sup>-1</sup>. See Table 2 for the wavenumber attributions. The line represents the average of the ratios.

aliphatic group is efficiently protected at any LET. Nevertheless, the exact equality of  $G_{\text{destruction}}$  for aromatic and aliphatic moieties was not so predictable and nor was the constancy of this strict equality over the LET range.

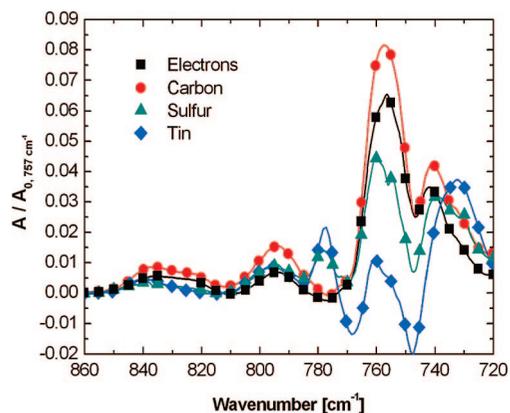
Finally, the use of the decrease in intensity of PS infrared bands to quantify the destruction rates should be discussed. Two main effects could affect the obtained values. First is the overlap of pre-existing bands with new groups. For instance, in the C–H stretching region, C–H bonds of radiation-created olefinic groups overlap the bands of the phenyl ring (Figure 2 of ref 29 shows that the intensity does not vanish completely after subtraction in the C–H stretching region). Second are environment effects: even if a given chemical group remains undamaged, its IR absorption can be affected by modifications in its near vicinity (slight changes in position, intensity, and width; in other terms, changes in  $\epsilon$  that were explicitly assumed constant here). A priori, these effects must affect differently the vibration modes of a given molecule. Figures 1 and 3 show that very similar yield variations are obtained when considering stretching or bending modes. If we exclude a fortuitous coincidence, this indicates that the mentioned possible artifacts do not play an important role. The accuracy of the absolute value of  $G_{\text{destruction}}$  is of course difficult to estimate, but the evolution with LET must be very realistic.

**New Chemical Group Creation. Attribution of the Radiation-Induced FTIR Bands.** We mention in Table 2 the radiation-induced formation of eight different chemical groups. We can categorize these modifications in three different sets: (i) unsaturated bonds, double or triple bonds, (ii) benzene, and (iii) disubstituted benzene. In the literature, the presence of new bands in the IR spectra due to radicals is not frequently considered. This is a priori unfounded in polymers irradiated at temperatures below  $T_g$ , as most radicals are stable. In fact, the total radical yield in PS at room temperature is not so small (in the introduction, we considered  $1 \times 10^{-8}$  mol·J<sup>-1</sup> as a mean value), and consequently IR bands coming from radicals have to be seriously considered. However, ESR experiments reported<sup>2</sup> that radical concentration reaches a low limiting concentration (typically  $1 \times 10^{-3}$  mol·kg<sup>-1</sup>) at very moderated doses. On that basis, we can hypothesize that radical IR bands should have a very low, likely undetectable, intensity.

The FTIR spectra corresponding to unsaturated bond formation were already given in Figures 2–4 of ref 29 in the case of a Sn irradiation. The attribution of radiation-induced IR bands to unsaturated groups was already discussed in ref 29.



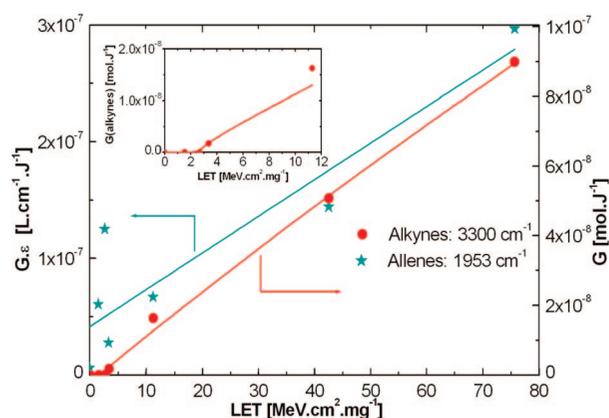
**Figure 4.** Creation of benzene. FTIR spectra of an oxygen irradiated polystyrene film, 1.77 mg cm<sup>-2</sup> thick. Spectra subtracted from the corresponding spectrum of undamaged pristine polystyrene (see text). Left, 1479 cm<sup>-1</sup>, ring stretching and deformation, and right, 678 cm<sup>-1</sup>, C–H bending. For clarity, the doses are alternatively indicated in each figure.



**Figure 5.** Creation of disubstituted benzene rings for samples having a 10% destruction rate; FTIR spectra subtracted from the corresponding spectrum of nondamaged polystyrene (see text). Para disubstituted benzene, 840–820 cm<sup>-1</sup>; meta disubstituted benzene, 795 cm<sup>-1</sup>; ortho disubstituted benzene, 760 cm<sup>-1</sup>.

In the full LET range studied, benzene formation was detected unambiguously. As an example, Figure 4 shows IR bands for an oxygen irradiation. Two benzene vibrations could be isolated from the spectra subtracted from the corresponding spectrum of pristine polymer: 1479 and 678 cm<sup>-1</sup>. Benzene yield measurements were done using the 678 cm<sup>-1</sup> band; the band at 1479 cm<sup>-1</sup> suffers from the overlapping with PS bands and gave less accurate results.

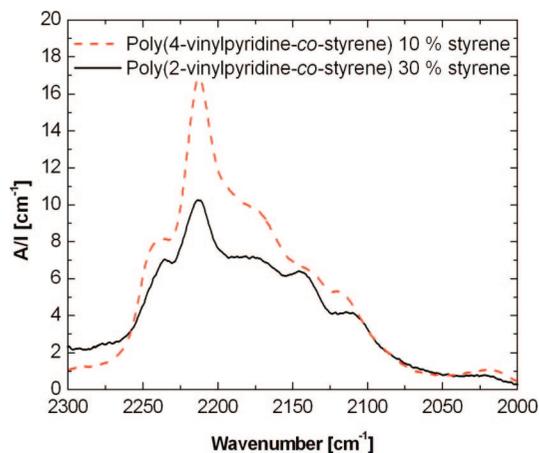
Figure 5 shows the PS spectra subtracted from the corresponding spectrum of nondamaged polymer in the spectral area 860–720 cm<sup>-1</sup>. The PS films were irradiated with different particles and thus at different LET (from 1.80 × 10<sup>-3</sup> to 75.6 MeV · cm<sup>2</sup> · mg<sup>-1</sup>). In this figure, film thicknesses were normalized using the 758 cm<sup>-1</sup> band intensity of pristine PS, and then the spectra were subtracted until the absorbance at 1028 cm<sup>-1</sup> vanished. The spectra correspond to samples having a 10% destruction rate; doses were chosen accordingly. This spectral region is characteristic of disubstitutions on the aromatic ring: ortho, meta, and para disubstitutions give bands near 760, 830, and 795 cm<sup>-1</sup>, respectively.<sup>56</sup> In this region, PS presents an intense band at 758 cm<sup>-1</sup> (out-of-plane bending mode of the aromatic side group) and a minor band at 842 cm<sup>-1</sup> (out-of-plane bending mode of the aromatic side chain). Consequently, subtraction of the remaining fraction of undamaged PS is



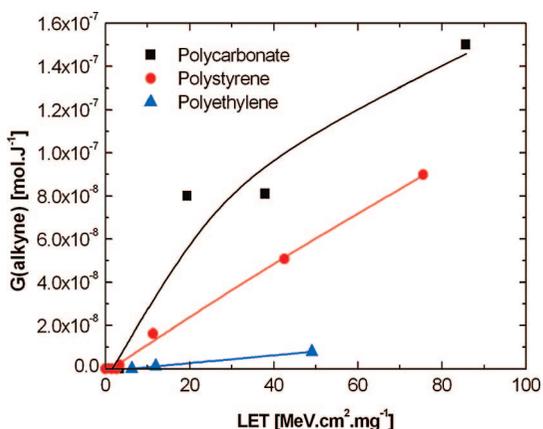
**Figure 6.** Creation of monosubstituted allenes and alkynes. Left-hand scale: allene radiation chemical yield multiplied by  $\epsilon$  (C=C stretching: 1953 cm<sup>-1</sup>). Right-hand scale: alkyne radiation chemical yield (C–H stretching: 3300 cm<sup>-1</sup>). The lines are only to guide the eye.

essential to reveal the formation of disubstituted groups. To ensure that the bands present in Figure 5 effectively correspond to disubstituted groups, a careful analysis of the consequences of the used subtraction factor has been done. Moreover, an extra difficulty came from the presence, in our atactic PS, of syndiotactic sequences visible in virgin PS spectra as a shoulder at 748 cm<sup>-1</sup>. Another syndiotactic contribution is expected at 768 cm<sup>-1</sup> and appears in our virgin PS spectra as an extremely tiny bump. The detailed analysis of the radiation-induced modifications of tacticity is beyond the scope of this article. However, we have to mention that syndiotactic bands decrease faster with dose than the atactic bands, inducing in all spectra a perceptible dip at 748 cm<sup>-1</sup>. The three forms of substitution were observed without any doubt in the irradiated sample spectra with only some hesitation on the formation of ortho disubstituted benzene at the highest LET (a peak is still visible at 760 cm<sup>-1</sup>, but its amplitude is affected by subtraction). Considering *ortho*-, *meta*-, and *para*-diethylbenzene as model molecules of disubstituted benzenes allows one to analyze semiquantitatively the spectra of Figure 5. In these three model molecules, the intensities of the 760, 830, and 795 cm<sup>-1</sup> bands are rather similar. Consequently, Figure 5 shows that the ortho disubstitution is favored. Finally, Figure 5 shows only at high LET (sulfur and tin irradiations) the creation of a new band at 780 cm<sup>-1</sup>. This band has never been reported in the literature, and, unfortunately, we cannot give any attribution to it.

**LET Effects. Alkyne and Allene.** Alkyne formation can be considered as the prototype of high LET modification: it appears only above a LET threshold, and in very different polymers.<sup>28,32</sup> In polyethylene, allene formation presents a similar LET behavior.<sup>57</sup> Figure 6 shows the evolution with LET of  $G$  and  $G \times \epsilon$  for mono substituted alkyne and allene groups. The points corresponding to the allene yields are very scattered. First, there is a superposition of the allene band with combination bands of pristine PS (see Figure 3 of ref 29), and, second, the intensity at low LET is very weak. For alkyne creation, a clear LET threshold exists at  $\sim 2.5$  MeV · cm<sup>2</sup> · mg<sup>-1</sup> (see inset for a better view). This value is significantly less than  $\sim 8$  MeV · cm<sup>2</sup> · mg<sup>-1</sup> obtained by Z. Zhu et al.<sup>39</sup> This could be explained because the Z. Zhu et al. work corresponds to irradiations at much higher energies inducing, at same LET, a smaller energy deposition in the track core. For allene groups, the existence or absence of a LET threshold could not be settled due to the mentioned experimental uncertainties. Above threshold, the yields of both groups present a similar increase, without any tendency toward



**Figure 7.** Creation of nitrile end groups in poly(4-vinylpyridine-*co*-styrene) 10% styrene and in poly(2-vinylpyridine-*co*-styrene) 30% styrene. The samples were irradiated with S ions up to  $\sim 24$  MGy.



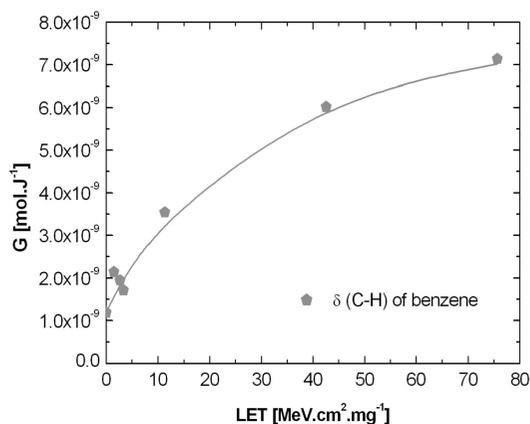
**Figure 8.** Creation of monosubstituted alkynes in polycarbonate, polyethylene, and polystyrene.

saturation. This is all of the parallel that we can presently draw between these two groups.

We have already mentioned in ref 29 that at high LET,  $G_{\text{alkyne}}$  becomes very high. The comparison with the data presented hereafter indicates that, at high LET, the alkyne is the most abundant of all of the modifications quantified here. In ref 29, it was suggested that these high yields could hardly be understood without considering the breaking of the phenyl ring. To corroborate or refute this hypothesis, we performed irradiations of poly(2-vinylpyridine-*co*-styrene) and poly(4-vinylpyridine-*co*-styrene). Figure 7 shows that, upon irradiation with S ions, a band at  $2210\text{ cm}^{-1}$  appeared, indicating the formation of nitrile groups ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) that only can be formed by breaking the pyridine ring. This gives clear support to the idea that, in PS, at high LET the phenyl ring is largely broken.

It is also interesting to compare the formation of alkynes under irradiation in PS, in PE,<sup>32</sup> and bisphenol A polycarbonate (PC).<sup>58</sup> Figure 8 compares  $G_{\text{alkyne}}$  in these three polymers.

It can be remarked that the formation of alkynes in PS and PC is much more important than in polyethylene. This comes without any doubt from the rupture of the aromatic cycles (in the chain for polycarbonate). In ref 4, K. Siangchaew and M. Libera suggest that carbon K-shell ionization is responsible for the damage of the phenyl ring observed by Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) in their TEM/STEM experiments. The K-shell ionization of a C atom induced by charged particles is characterized by the emission of two electrons: the Auger electron of 264 eV and the primary ejected electron with mean



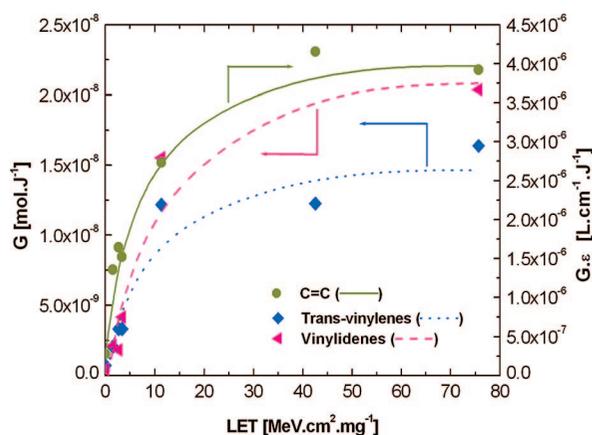
**Figure 9.** Creation of benzene (C–H bending vibration:  $678\text{ cm}^{-1}$ ). The line is only to guide the eye.

energy of around 550 eV (twice the ionization potential); the corresponding ranges are typically 7 and 15 nm, respectively.<sup>59</sup> For such events, an order of magnitude of the deposited mean dose is  $0.2\text{ eV nm}^{-3}$ . At LET  $3.37\text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$  (irradiation 4 in Table 1),  $D_{1/2}$  is  $0.32\text{ eV}\cdot\text{nm}^{-3}$  and alkynes are already formed. On that basis, we could tentatively draw a parallel between EELS observed phenyl damage and alkyne formation.

**Benzene.** Figure 9 shows the evolution with LET of the benzene formation. Benzene formation was mentioned in the literature<sup>2</sup> as an in-film product, such as measured here, but also as a volatile product. Therefore, a loss of benzene is conceivable: the actual yield could be even higher than the measured one. The assessment of the underestimation of our in-film benzene yield is not easy: the release of a molecule is controlled by diffusion and depends on the thickness of the considered sample and on the time between irradiation and measurement. In our gas release measurements, done online under very similar conditions to those of in-film measurements, benzene was not detectable. As mentioned in the Introduction, under  $\gamma$  irradiation, the gaseous benzene yield reported is  $8 \times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ , which is slightly smaller than the yield measured in-film for the equivalent electron irradiation ( $1 \times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ). Under ion irradiation,<sup>14</sup> gaseous benzene yields reported are in the  $1 \times 10^{-9}$  to  $4 \times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  range.

For electron irradiation, the yield is relatively important but smaller than the corresponding yields of the major modifications of PS ( $\text{H}_2$ , radicals, and cross-links). Benzene production is in fact an important modification that was missed in previous studies. The simplest way to conceive the benzene production is to consider the cleavage of the tertiary carbon bond giving a phenyl radical that ends on benzene by hydrogen abstraction. As said before, phenyl radical was not mentioned as a radiation-induced radical. Phenyl radicals are known to be highly reactive, and hydrogen abstraction should occur easily.

The evolutions with LET of benzene and alkyne groups are markedly different. Benzene is formed during electron irradiation and consequently does not require any LET threshold. The increase of the yields with LET shows a tendency toward saturation; this was not the case for alkyne formation. The benzene creation yield increases markedly with LET, by a factor of around 10 between the extreme LET studied here. The cleavage of the tertiary carbon bond is a simple process that does not require a complex reorganization. On that basis, one could presume a limited effect of LET. This is not the case, indicating that high LET weakens efficiently the tertiary carbon bond. If we admit that the LET effect on alkyne formation is greatly linked to an increasing probability to break the phenyl



**Figure 10.** Alkene creation. Left-hand scale: trans-vinylene,  $967\text{ cm}^{-1}$ ; vinylidene,  $890\text{ cm}^{-1}$ . Right-hand scale: radiation chemical yield of asymmetric double bonds multiplied by  $\varepsilon$  ( $\text{C}=\text{C}$  stretching:  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). The lines are only to guide the eye.

ring when increasing LET, then it is not surprising that benzene and alkyne have a different evolution with LET because benzene formation requires one to preserve the integrity of the ring.

**Other Alkenes.** At low LET, nonconjugated double bonds are commonly formed under radiation, at least in polyolefins. Figure 10 shows the evolution with LET of trans-vinylene and vinylidene groups. These evolutions are compared to the equivalent variation deduced from the  $1600\text{ cm}^{-1}$  band. The  $1600\text{ cm}^{-1}$  band cannot be attributed to a specific chemical group: all-nonsymmetric double bonds give vibration bands with very close frequencies. Consequently, the right ordinate of Figure 10, which corresponds to a  $G \times \varepsilon$  value, considers implicitly an averaged  $\varepsilon$  weighting the different contributions to this band. Vinyl groups, not quantified here, present bands at  $910$  and  $991\text{ cm}^{-1}$  that could slightly affect the intensities of the bands of trans-vinylene and vinylidene.

It is noticeable that the three bands show a very similar evolution with LET, with a clear tendency toward saturation. Benzene creation could easily come with a trans-vinylene bond formation in the main chain ( $\text{CH}\varphi\text{-CH}_2\text{-C}^\circ\text{H-CH}_2\text{-CH}\varphi$ ) +  $\varphi^\circ \rightarrow (\text{CH}\varphi\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}\varphi) + \varphi$ . The yields of benzene and trans-vinylene are in fact very close, supporting the hypothesis of a simultaneous production of benzene and trans-vinylene.

Vinylidene groups can be easily formed as a residue of the broken phenyl ring.<sup>29</sup> One could then expect a similar variation with LET of alkynes and vinylidenes. That is not the case. Gas release clearly shows<sup>46–48</sup> that all molecules produced at high LET are highly unsaturated. At high LET, chain or phenyl ring breaking is concomitant with a high dehydrogenation, and that explains the saturation with LET of vinylidene yield while alkyne or allene do not.

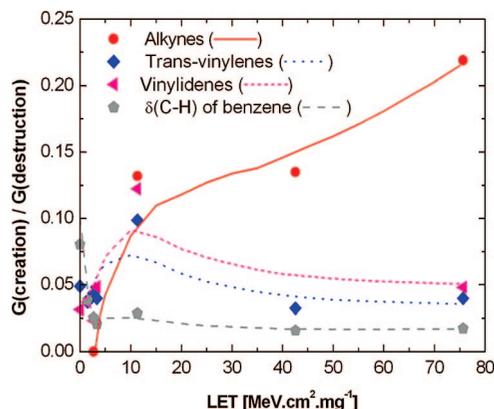
In the Appendix, we analyze the attribution of the  $1600\text{ cm}^{-1}$  massif. We concluded that this massif is likely dominated by conjugated double bonds. This is consistent with the UV-visible studies that systematically show the formation of these groups. Even if we cannot analyze quantitatively this band, considering that typical  $\varepsilon$  values are  $\sim 50\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , an order of magnitude of the radiation chemical yields for conjugated double bond can be anticipated: at the highest LET,  $G_{1600} = 8 \times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ . This huge yield, comparable to the alkyne one, indicates that the formation of conjugated bonds is one major product. Conjugated double bonds and vinylidenes have the same evolution as LET, suggesting a similar formation mechanism. The opening of the phenyl ring as one source of conjugated double bond is very probable.

The formation of cyclohexadiene is highly feasible due to the presence of a phenyl ring. Cyclohexadienes could exist as free molecules dissolved in the film (as benzene), bound to the chain, or forming cross-links. In the Appendix, we discuss the possible IR signatures of such molecules. We can exclude a significant formation of cyclohexadienes and monosubstituted cyclohexadienes, but we cannot either confirm or exclude the formation of disubstituted cyclohexadienes that has been proposed as candidates for cross-link starting from a cyclohexadienyl radical.<sup>23,40</sup>

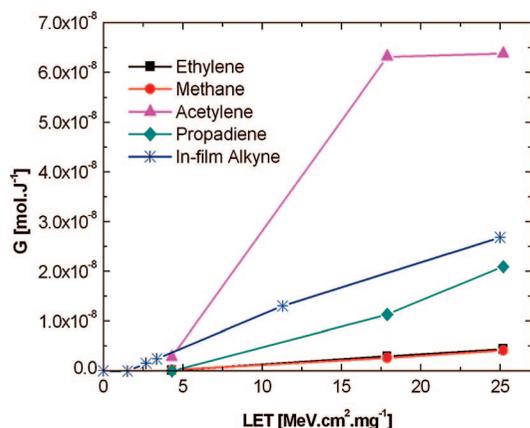
**Disubstituted Benzene.** Formation of disubstituted benzene is apparently not reported in the literature. However, our spectra indicate, almost unambiguously, their formation. We can surely discard the presence of disubstituted benzene as molecules dissolved in the film ( $\text{R-}\varphi\text{-R}'$ ). This would imply a very complex rearrangement with fragmentation of the chain and attachment of another fragment, impossible to conceive for an electron irradiation. The presence of a disubstituted benzene as a side group ( $\text{R-CH}(\varphi\text{-R}')\text{-R}''$ ) is also unlikely: a small  $\text{R}^\circ$  radical (methyl, for instance) has to be produced and attached to the phenyl ring, and electron irradiation does not induce such products (no production of methane). Disubstituted benzene must correspond to a cross-link ( $\text{RR}'\text{CH-}\varphi\text{-CHRR}'$ , for instance). The precursor must be a cumenyl radical ( $\text{RR}'\text{CH-}\varphi^\circ$ ). However, this radical is not reported in the published ESR experiments. Consequently, the conversion of cumenyl radicals into disubstituted benzene must be very efficient. This is expected because the stability of these radicals can be assumed to be very close to phenyl radicals' stability. Besides, ortho disubstitution is apparently favored, which is very strange due to steric hindrance. In conclusion, the formation of disubstituted benzene is credible and should conduce to cross-links, but extra spectroscopic investigations (ESR, RMN, etc.) are needed to definitively confirm this hypothesis.

Because of spectroscopic difficulties, our analysis of the LET effect on the creation of disubstituted benzene is only semi-quantitative. At least in the LET range from  $1.80 \times 10^{-3}$  to  $11.3\text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$ , the yield increased with increasing LET. As was said in the Introduction, biphenyl formation in benzene does not depend on LET.<sup>3</sup> It is logical to associate biphenyl formation in benzene to disubstituted benzene formation in PS, but apparently these modifications present a different behavior with LET.

**Creation–Destruction Ratio.** It is informative to quantitatively compare the chemical group creation yields with the destruction yield. This is done in Figure 11 for alkynes, trans-vinylenes, vinylidenes, and benzene. Concerning the absolute values, as expected, the ratios are lower than one. It is unfortunately impossible to write down an equation like  $G_{\text{destruction}} = \sum_i (G_{\text{creation}})_i$  because we did not quantify all of the modifications, and their contribution to the decrease of the PS infrared bands is not so straightforward. However, note that, at the highest LET, the sum of the conjugated double bonds and alkyne yield is  $\sim 0.5 \times G_{\text{destruction}}$ . Concerning the variation with LET, three different behaviors were observed. When increasing LET, the yield of monosubstituted alkynes increases much faster than the global destruction yield. The benzene creation over destruction ratio decreases in the  $0\text{--}5\text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$  LET range and stabilizes after. Alkene (trans-vinylenes and vinylidenes) yields evolve roughly as the destruction yield does. However, their creation over destruction ratio presents a bump in the  $5\text{--}20\text{ MeV}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$  LET range. In polyolefins, the general rule is that modifications having a high yield at low LET (generally they only require a cleavage of a C–H bond)



**Figure 11.** Creation–destruction radiation chemical yields ratio. For the destruction yield, we used the average of the four values obtained in Figure 2. For the creation yields, we use the data of Figures 6, 9, and 10. Lines are the ratios of the curves shown in the mentioned figures.

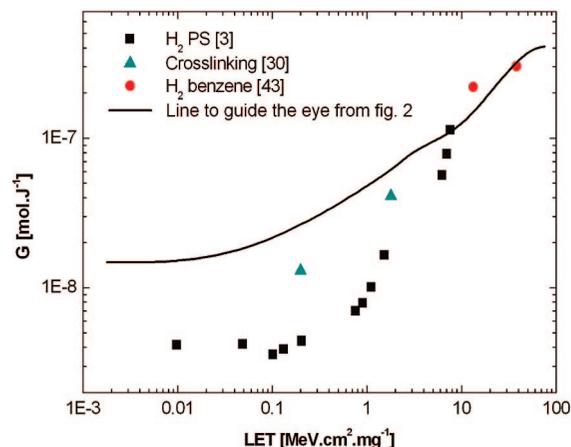


**Figure 12.** Comparison between in-film alkyne creation of Figure 6 and gas release results.

are little influenced by LET, whereas complex modifications requiring also secondary C–C bond cleavages, as alkynes, are extremely sensitive to LET. In PS, the situation is on the one hand different, because increasing LET globally decreases the radioresistance. However, on the other hand, it is similar: benzene, which is an “easy” modification, has yield increasing slower than alkynes, which require complex modifications.

**Comparison with Gas Release.** Figure 12 compares the evolution with LET of the in-film alkyne creation with the hydrocarbon release. The yields of ethylene, methane, acetylene, and propadiene are plotted. We have also detected, at high LET, small amounts of ethane and propyne. The figure shows that the hydrocarbon gas release presents a LET threshold that is nearly the same for all gases. This threshold signs the triggering of a radiation-induced fragmentation of the phenyl ring and the main chain. However, the number of gas release experiments is not enough to accurately compare the LET threshold for in-film alkyne and hydrocarbon release. Figure 12 suggests that the threshold for gas release might be slightly higher. Quantitatively, the in-film alkyne yield (which is the biggest in-film modification) is smaller than the acetylene emission yield. It is important to stress that high LET induces more small molecules outgassing from the film than do major in-film products. However, the total hydrocarbon gas release yield is smaller than the FTIR destruction yield (Figure 2).

Dihydrogen release is a good indicator of the global modification of a polymer. Hence, it is interesting to compare our in-film results with literature dihydrogen release results.<sup>3,60</sup> This



**Figure 13.** Comparison between (a) yields of H<sub>2</sub> release (■ and ●), (b) cross-linking yields (▲), and (c) FTIR destruction yield (line of Figure 2).

is done in Figure 13. Clearly, the H<sub>2</sub> formation is more sensitive to LET than the global destruction measured by FTIR. In the high LET range, yields are rather similar, but they differ from 1 order of magnitude for electron irradiations. Making a quantitative balance of all reactions (including the hydrocarbon gas release) leading to H<sub>2</sub> is unachievable. However, we have mentioned several modification mechanisms not implying emission of hydrogen: benzene and cyclohexadienyl radicals formation and cyclohexadiene cross-linking.<sup>23</sup> Figure 13 shows that these modifications are more important at low LET than at high LET. Regardless of the difficulties on extracting from ion irradiation experiments a cross-linking yield, we plotted in Figure 13 the two cross-linking yields we published in ref 29. As expected, these yields are smaller than  $G_{\text{destruction}}$  and higher than  $G_{\text{H}_2}$  (cross-linking without H<sub>2</sub> emission).

## Conclusions

On the basis of a FTIR analysis of electron and ion irradiated atactic polystyrene, we have quantified the effect of the Linear Energy Transfer (LET) on several radiation-induced modifications. Increasing LET decreases significantly the radioresistance of the polymer. However, the effect is smaller for the in-film modification than for the H<sub>2</sub> emission reported in the literature. We show that this is likely due to the fact that modifications that do not emit hydrogen are preferentially formed at low LET. In the whole range of LET, no difference in destruction rates was observed between the aromatic (phenyl side group) and aliphatic moieties.

In a wide range of LET, we provided absolute values of radiation chemical yields for benzene, alkynes, trans-vinylenes, and vinylidenes and gave the relative evolution of conjugated double bonds and disubstituted benzene yields. We found that benzene remains in the film and is efficiently formed even for electron irradiations. Increasing LET increases the formation yields of all of the radiation-induced groups. The relative importance of a specific modification on the global damage was expressed by the ratio between the corresponding creation yield and the destruction yield. As we found that the LET dependence is different for each considered modification, this relative importance is LET dependent. For instance, the relative importance of benzene and disubstituted benzenes is high at low LET and decreases with LET.

As expected, alkynes are only observed above a LET threshold. Their yield continuously increases when increasing LET without any tendency toward saturation. The hypothesis

of the phenyl ring cleavage as the prominent source of alkynes was strengthened by the formation of nitrile groups in poly(vinylpyridine-co-styrene) and by the comparison of the alkyne yields between PS and other polymers.

**Acknowledgment.** Irradiations were performed at GANIL (Caen, France).

## Appendix

For quantifying the intensities of the radiation-induced IR bands, we made calibrations with liquid mixtures. To mimic PS we chose toluene. For the radiation-induced chemical groups we selected phenylacetylene, trans-5-decene and myrcene as model molecules of respectively: monosubstituted alkynes, trans-vinylenes, and vinylidenes. For benzene, benzene was chosen. In addition to these molecules, and in order to test the sensitivity of the choice of the model molecule, measurements with a second set of molecules were done: 1-decyne, trans-stilbene and limonene for respectively: monosubstituted alkynes, trans-vinylenes and vinylidene. Spectra at different concentrations were recorded and, for the first set of molecules, we obtained the following values:  $60 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $120 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $108 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  and  $914 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  for respectively:  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (monosubstituted alkynes),  $967 \text{ cm}^{-1}$  (trans-vinylenes),  $890 \text{ cm}^{-1}$  (vinylidenes), and  $678 \text{ cm}^{-1}$  (benzene). These values are used in Figures 6, 10, and 11. If the second set of molecules was chosen, the difference, with respect to the first set, in  $\epsilon$  would be  $-30\%$  ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ ),  $+30\%$  ( $967 \text{ cm}^{-1}$ ), and  $-3\%$  ( $890 \text{ cm}^{-1}$ ). The intensity of the bands associated to the stretching mode of double bonds of alkenes naturally depends of the symmetry of the considered molecules; the intensity vanishes for the perfectly symmetric molecules. Moreover, for conjugated dienes, two stretching modes, symmetric and antisymmetric, are active at  $\approx 1640 \text{ cm}^{-1}$  and  $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. Under irradiation, PS reveals a wide massif with a maximum at  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . This frequency is much more in favor of an antisymmetric stretching of conjugated double bonds than of a stretching mode of simple double bonds. To fix an order of magnitude of the molar absorptivity of the  $1600 \text{ cm}^{-1}$  massif we recorded spectra of myrcene in toluene: for the antisymmetric stretching of the conjugated double bond of myrcene ( $1595 \text{ cm}^{-1}$ )  $\epsilon = 50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Generally speaking,  $\epsilon$  for nonsymmetric alkenes are from 30 to  $50 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . For the formation of cyclohexadienes, we compared the spectra of irradiated PS with several model molecules corresponding to the three possible situations: (a) free molecules dissolved in the film (not substituted), (b) bound to the chain (monosubstituted), (c) forming crosslinks (disubstituted). For this purpose, we analyzed the IR spectra of (a) 1,3 and 1,4 cyclohexadiene, (b) 1-methyl-1,4-cyclohexadiene and (c)  $\gamma$ -terpinene,  $\alpha$ -terpinene and  $\alpha$ -phellandrene. We had excluded a significant formation of nonsubstituted cyclohexadienes and monosubstituted cyclohexadienes because of the absence in our irradiated PS of a band between  $620 \text{ cm}^{-1}$  and  $660 \text{ cm}^{-1}$ , present in the spectra of these molecules (CH out-of-plane wagging). For disubstituted cyclohexadienes, the situation is more complex. Firstly, the model molecules have relatively intense bands in the  $730\text{--}825 \text{ cm}^{-1}$  range:  $781 \text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ -terpinene),  $823 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -terpinene) and  $728 \text{ cm}^{-1}$  and  $794 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -phellandrene). These bands interfere with bands of disubstituted benzene. Moreover  $\gamma$ -terpinene shows an intense band at  $946 \text{ cm}^{-1}$  that overlap with the trans-vinylene massif. Therefore, on that basis, the formation of disubstituted cyclohexadienes cannot be excluded. Secondly, these molecules also

present less intense bands that are not visible in the PS irradiated spectra; namely  $1166 \text{ cm}^{-1}$  and  $1664 \text{ cm}^{-1}$  for  $\alpha$ -phellandrene,  $1669 \text{ cm}^{-1}$  for  $\alpha$ -terpinene, and  $1161 \text{ cm}^{-1}$  and  $1677 \text{ cm}^{-1}$  for  $\gamma$ -terpinene and consequently the formation of disubstituted cyclohexadienes cannot be confirmed.

## References and Notes

- (1) Schoepfel, C. S.; Fellows, C. H. *J. Ind. Eng. Chem.* **1931**, *23*, 1396.
- (2) Parkinson, W. W.; Keyser, R. M. In *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Dole, M., Ed.; Academic Press: New York, 1972; Vol. 2, p 57.
- (3) La Verne, J. A.; Chang, Z.; Araos, M. S. *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, *60*, 253.
- (4) Siangchaew, K.; Libera, M. *Philos. Mag. A* **2000**, *80*, 1001.
- (5) Rånby, B.; Rabek, J. F. *ESR Spectroscopy in Polymer Research*; Springer-Verlag: Berlin, 1977; p 173.
- (6) Florin, R. E.; Wall, L. A.; Brown, D. W. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1963**, *1*, 1521.
- (7) Wall, L. A.; Ingalls, R. B. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1112.
- (8) Slovokhotova, N. A.; Il'icheva, Z. F.; Kargin, V. A. *Vysokomol. Soedin.* **1961**, *3*, 191.
- (9) Swallow, A. J. In *Radiation Chemistry: Principles and Applications*; Farhatziz, Rodgers, M. A. J., Eds.; Wiley VCH Verlag GmbH: New York, 1987; p 351.
- (10) Egusa, S.; Ishigure, K.; Tabata, Y. *Macromolecules* **1980**, *13*, 171.
- (11) Tagawa, S. *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *105*, 99.
- (12) Fink, D. In *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*; Fink, D., Ed.; Springer: Berlin, 2004; p 251.
- (13) Schnabel, W.; Zhu, Q. Q.; Klaumünzer, S. In *Radiation Effects on Polymers*; Clough, R. L., Shalaby, S. W., Eds.; ACS Symposium Series 475; American Chemical Society: Washington, DC, 1991.
- (14) Venkatesan, T.; Calcagno, L.; Elman, B. S.; Foti, G. In *Ion Beam Modification of Insulators*; Mazzoldi, P., Arnolds, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1987; p 301.
- (15) Brown, W. L. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1989**, *37/38*, 270.
- (16) Lewis, M. B.; Lee, E. H. *J. Nucl. Mater.* **1993**, *203*, 224.
- (17) Lewis, M. B.; Lee, E. H.; Rao, G. R. *J. Nucl. Mater.* **1994**, *211*, 46.
- (18) Chang, Z.; La Verne, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10557.
- (19) Chang, Z.; La Verne, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1656.
- (20) Klaumünzer, S.; Zhu, Q. Q.; Schnabel, W.; Schumacher, G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1996**, *116*, 154.
- (21) Calcagno, L.; Foti, G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1991**, *59/60*, 1153.
- (22) Calcagno, L.; Compagnini, G.; Foti, G. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10573.
- (23) Puglisi, O.; Licciardello, A.; Pignataro, S.; Calcagno, L.; Foti, G. *Radiat. Eff.* **1986**, *98*, 161.
- (24) Calcagno, L.; Percolla, R.; Foti, G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1995**, *95*, 59.
- (25) Steckenreiter, T.; Balanzat, E.; Fuess, H.; Trautmann, C. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1999**, *151*, 161.
- (26) Steckenreiter, T.; Balanzat, E.; Fuess, H.; Trautmann, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4318.
- (27) Trautmann, C.; Schwartz, K.; Steckenreiter, T. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1999**, *156*, 162.
- (28) Balanzat, E.; Betz, N.; Bouffard, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1995**, *105*, 46.
- (29) Balanzat, E.; Bouffard, S.; Bouquerel, A.; Devy, J.; Gaté, C. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1996**, *116*, 159.
- (30) Bouffard, S.; Balanzat, E.; Leroy, C.; Busnel, J. P.; Guevelou, G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1997**, *131*, 79.
- (31) Balanzat, E.; Bouffard, S.; Le Moël, A.; Betz, N. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1994**, *91*, 140.
- (32) Ngono-Ravache, Y.; Corbin, D.; Gaté, C.; Mélot, M.; Balanzat, E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2813.
- (33) Betz, N.; Le Moël, A.; Balanzat, E.; Ramillon, J. M.; Lamotte, J.; Gallas, J. P.; Jaskierowicz, G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 1493.
- (34) Davenas, J.; Xu, X. L.; Boiteux, G.; Sage, D. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1989**, *39*, 754.
- (35) Reynaud, C.; Guillois, O.; Herlin-Boime, N.; Rouzaud, J. N.; Galvez, A.; Clinard, C.; Balanzat, E.; Ramillon, J. M. *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, *57*, 797.
- (36) Abel, F.; Quillet, V.; Schott, M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1995**, *105*, 86.
- (37) Venkatesan, T. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1985**, *7/8*, 461.

- (38) Esther Martínez-Pardo, Ma.; Cardoso, J.; Vázquez, H.; Aguilar, M. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1998**, *140*, 325.
- (39) Zhu, Z.; Jin, Y.; Li, C.; Sun, Y.; Li, C.; Hou, M.; Wang, Z.; Zhang, C.; Chen, X.; Liu, J.; Wang, Y.; Li, B. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2000**, *166/167*, 621.
- (40) Esther Martínez-Pardo, Ma.; Cardoso, J.; Vázquez, H.; Aguilar, M.; Rickards, J.; Andrade, E. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1997**, *131*, 219.
- (41) Aoki, Y.; Kouchi, N.; Shibata, H.; Tagawa, S.; Tabata, Y.; Imamura, S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1988**, *33*, 799.
- (42) Hnatowicz, V. *Phys. Status Solidi B* **1999**, *216*, 931.
- (43) La Verne, J. A.; Schuler, R. H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1200.
- (44) Seki, S.; Tsukuda, S.; Maeda, K.; Matsui, Y.; Saeki, A.; Tagawa, S. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 144203.
- (45) Albrecht, D. J. GSI Report 83-13. Ph.D. Thesis, Darmstadt, Germany, 1983.
- (46) Picq, V.; Ramillon, J. M.; Balanzat, E. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1998**, *146*, 496.
- (47) Picq, V.; Balanzat, E. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1999**, *151*, 76.
- (48) Picq, V. L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation: effet du pouvoir d'arrêt électronique. Ph.D. Thesis, Université de Caen, France, 2000. Available online at <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- (49) Mélot, M. Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice. Ph.D. Thesis, Université de Caen, France, 2003. Available online at <http://tel.archives-ouvertes.fr/>.
- (50) Bower, D. I.; Maddams, W. F. In *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*; Davis, E. A., Ward, I. M., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 1989; p 194.
- (51) Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, M. A.; McLachlan, R. D.; Thill, B. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 981.
- (52) Waligòrski, M. P. R.; Hamm, R. N.; Katz, R. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **1986**, *11*, 309.
- (53) Balanzat, E. *Radiat. Eff. Defects Solids* **1993**, *126*, 97.
- (54) Manion, J. P.; Burton, M. *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 560.
- (55) Basheer, R.; Dole, M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22*, 1313.
- (56) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed.; Academic Press, Inc./Harcourt Brace Jovanovich: Boston, 1990.
- (57) Gaté, C. Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds. Ph.D. Thesis, Université de Caen, France, 1997.
- (58) Dehayé, F.; Balanzat, E.; Ferain, E.; Legras, R. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2003**, *209*, 103.
- (59) Goodhead, D. T.; Thacker, J.; Cox, R. *Int. J. Radiat. Biol.* **1979**, *36*, 101.
- (60) Boyd, A. W.; Connor, H. W. *J. Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1418.

JP801865S