



Lixiviation des polymères irradiés : caractérisation de la solution et complexation des actinides

Elodie Fromentin

► To cite this version:

Elodie Fromentin. Lixiviation des polymères irradiés : caractérisation de la solution et complexation des actinides. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066410 . tel-01622137v2

HAL Id: tel-01622137

<https://theses.hal.science/tel-01622137v2>

Submitted on 6 Apr 2018

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.

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives

Service d'Étude du Comportement des Radionucléides

Lixiviation des polymères irradiés : caractérisation de la solution et complexation des actinides

Par Elodie FROMENTIN

Thèse de doctorat de Chimie Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Denis DOIZI et Caroline AYMES-CHODUR

Présentée et soutenue publiquement le 2 Octobre 2017

Devant un jury composé de :

BARILLON Rémi, Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
COLIN Xavier, Professeur, Arts et Métiers ParisTech	Rapporteur
COTE Gérard, Professeur, Chimie ParisTech	Examinateur
DANNOUX-PAPIN Adeline, Ingénieur-Chercheur, CEA Marcoule	Examinatrice
THÉRIAS Sandrine, Directrice de recherche, ICCF	Examinatrice
LÜNING Jan, Professeur, UPMC	Président
DOIZI Denis, Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Directeur de thèse
AYMES-CHODUR Caroline, Maître de conférence, Université Paris-Sud	Directrice de thèse
COCHIN Florence, Ingénieur, AREVA NC	Invitée



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été financé par le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), AREVA et Électricité de France (EDF). Il a été réalisé au Service d'Étude du Comportement des Radionucléides (SECR), plus particulièrement au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO).

Ces trois années de thèse ont été une expérience humaine et scientifique passionnante et je tiens à remercier toutes les personnes qui ont ensoleillé cette aventure.

Sans hésitation, mes tous premiers remerciements se dirigent vers Muriel Ferry qui a encadré cette thèse du début jusqu'à la fin. Merci Muriel car tu m'as permis de m'épanouir dans mon travail. Merci pour ta disponibilité, ta gentillesse et ton écoute (et aussi tes nombreuses relectures !). J'ai grandement apprécié travailler avec toi : tu as su me faire continuellement progresser en me considérant comme une véritable collègue plutôt qu'en tant qu'étudiante ou « esclave » comme tu aimes le dire.

Mes seconds remerciements vont à Pascal Reiller qui a encadré la partie complexation de cette thèse. Merci pour ta patience face à mes multiples questions existentielles. Lorsque j'ai démarré mon doctorat, la chimie des solutions était pour moi une science obscure. Grâce à tes explications, ma vision s'est éclaircie et j'ai appris beaucoup dans ce domaine. Sous tes airs de papa ours grognon, tu as été d'un grand soutien tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier Caroline Aymes-Chodur qui a co-dirigé cette thèse et qui a toujours été présente pour moi. Merci pour le temps que tu as passé à m'aider pour faire avancer mon projet. Je garde en mémoire tes précieux conseils et tes encouragements.

Merci à Denis Doizi qui a également co-dirigé cette thèse. Denis, chaque matin, je passais devant ton bureau, et chaque matin tu m'as encouragé avec ta bonne humeur inépuisable et pleine de ressources ! Merci aussi pour ta disponibilité.

J'ai également eu le privilège de travailler avec des ingénieurs d'AREVA et EDF qui ont suivi et encadré cette thèse. Merci plus particulièrement à Florence Cochin et Maria-Vita Di Giandomenico qui m'ont fait confiance et qui se sont impliquées dans ce projet de thèse. Merci beaucoup pour leurs conseils.

Je remercie tout particulièrement Xavier Colin et Rémi Barillon d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs. Merci également à Sandrine Thiérias, Adeline Dannoux-Papin et Gérard Côte d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail et à Jan Lüning d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

Merci à la rayonnante « équipe radiolyse » du LRMO. J'ai eu la chance de travailler avec Stéphane Esnouf. Stéphane, de par tes nombreuses et brillantes idées, tu m'as beaucoup

Remerciements

aidée autant dans les directions à prendre que dans les expériences à réaliser. Malgré ton emploi du temps chargé, tu as toujours su trouver du temps pour échanger avec moi. Tu fais partie de ces modèles ou de ces « lumières », comme je préfère les appeler, qui inspirent les autres. Merci à Diane Lebeau pour sa pédagogie et le partage de son expertise en spectrométrie de masse. Une grande partie de cette thèse a pu être réalisée sur ses conseils. Merci infiniment à Solène Legand qui m'a transmis avec grand enthousiasme son savoir sur toutes les techniques analytiques utilisées pendant cette thèse. Merci à Vincent Dauvois pour ses idées et son aide. Merci à Jean-Luc Roujou, qui avec sa bonne humeur quotidienne et sa disponibilité, m'a apporté son aide pour contourner les difficultés techniques. Merci à Cyrielle Jardin qui a réalisé des analyses pour ce projet. Cyrielle, merci pour ton ouverture d'esprit et ta bonne humeur contagieuse. Enfin, merci beaucoup à Delphine Durand et Manon Cornaton pour leur soutien et leur disponibilité. Je garde précieusement nos souvenirs heureux de « green T-shirts » à IRaP 2016.

Lors de mon doctorat, j'ai eu la chance de pouvoir encadrer deux stagiaires : Jérôme Frey et Alexandre Bergounioux. Merci beaucoup à eux pour leur patience et leur important apport à ce projet.

Je remercie Annick Geysen et Julie Goldberg de la société Lubrizol pour nous avoir gracieusement fourni du PUR Estane® 5703. Je remercie également Souif Rouif (IONISOS) et Philippe Le Tutour (LABRA) pour leur aide pendant les irradiations.

Je tiens à remercier chaleureusement Michel Tabarant, Jérôme Varlet, Elisabeth Zekri, Yvette Ngono-Ravache, Didier Bossu, Marie-Claude Clochard, Cécile Blanc, Émilie Verneuil, Jacques Loubens et Frédéric Miserque qui m'ont gentiment aidée à réaliser des analyses ou à interpréter des résultats.

Merci à Carole Marchand qui, malgré son arrivée tardive sur le projet, s'est réellement impliquée et a contribué à des échanges fructueux. Merci à Denis Guillaneux et Nadège Caron pour avoir suivi ce projet et de m'avoir permis de participer à des conférences internationales.

Un grand merci aux collègues du bâtiment 391 pour leur joie de vivre et leur sympathie : Florence Casanova, Marie-Eve Minssen (notre super secrétaire !), Céline Dutruc-Rosset, Michel Schlegel, Jean-Luc Lacour, Martine Rousseau, Elodie Baptista, Eric Verdeau, Alain Moreau, la dynamique « équipe thermochimie » : Marion Roy, Brigitte Duprey, Vincent Mertens, Edmond Blanchard, Dominique You, le LANIE avec Clarisse Mariet, Thomas Vercouter, l'équipe isotopie avec Michel Aubert, Hélène Isnard, Carole Bresson, Anthony Nonell et Céline Caussignac. Je n'oublie pas ceux qui sont partis du bâtiment et qui ont égayé mes journées et les repas de Noël : Nicolas Aychet, Hawa Badji, Alex Turban et Guillaume Stadelmann.

Lors de mon doctorat j'ai également eu l'opportunité d'effectuer des vacances à l'IUT d'Orsay. Je tiens à remercier la chaleureuse équipe d'enseignants qui m'a accueillie et formée : Florian Huguet, Aurélie Escalle-Lewis, Fabrice Aubailly... Un merci particulier à Claude Frappart pour

m'avoir fait confiance et à Anthony Potenza pour m'avoir aidé à surmonter les imprévus techniques en TP ! Je n'oublie pas mes collègues monitrices Sophie Grousset et Mathilde Corbin avec qui j'ai préparé les TP.

Merci à la joyeuse bande de « Pigeons » que j'ai pu rencontrer tout au long de cette aventure ! Tout d'abord merci à Yasmine Kouhail qui a été ma grande sœur scientifique. Merci aux « anciens » : Amélie Leclercq, Mathias Fages, Ludovic Beuvier, et aux « moins anciens » : Chirelle Jabbour, Fanny Dong, Octavie Okamba-Diogo, Jean-Philippe Jasmin, Eduardo Paredes-Paredes, Sébastien Reymond-Laruinaz, Imane Haykal... Merci à mes copains pigeons de promotion : Marion Losno, Brice Siroux et Benoît Martelat. Une très bonne ambiance de travail (et de sorties ☺) m'a accompagnée pendant ces trois ans grâce à vous. Merci aux « bébés pigeons » : Evelyne Blanchard, Axel Vansteene, Jérôme Simonnet et Mickaël Ougier. Je remercie aussi les associés des pigeons : Mylène Marie (alias la Mouette), Laurent Vio (alias le Vautour) et Anaïs Rincel (alias le Pingouin). Merci aux bienveillants doctorants que j'ai rencontré au CEA (ou un peu avant...) : Amélie Venerosy, Luisa Carvalho, Aubéry Wissocq, Marie Romedenne, Quentin Bignon et Léa Bataillou. Je vous souhaite à tous le meilleur pour la suite !

Enfin, mes derniers remerciements vont vers mes amis et ma famille de sang et de cœur (ils se reconnaîtront) qui m'ont toujours soutenue et supportée.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

Remerciements.....	3
Sommaire général.....	7
Liste des abréviations.....	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	11
Références.....	15
CHAPITRE I : CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE.....	17
Introduction.....	19
1. Démarche expérimentale.....	24
2. Les polyuréthanes : généralités.....	27
3. Interaction rayonnement-matière.....	30
4. Radio-oxydation des polyesteruréthanes.....	34
5. Lixiviation des polyesteruréthanes non irradiés.....	44
6. Lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés.....	61
7. Complexation des actinides par les produits de dégradation hydrosolubles.....	66
Conclusion.....	73
Références.....	75
CHAPITRE II : RADIO-OXYDATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA.....	89
Introduction.....	91
1. Caractérisation des matériaux avant radio-oxydation.....	92
2. Protocole de radio-oxydation.....	102
3. Caractérisation des matériaux radio-oxydés.....	105
Conclusion.....	117
Références.....	118
CHAPITRE III : LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ ET IRRADIÉ.....	121
Introduction.....	123
1. Méthodologie.....	125
2. Lixiviation du polyesteruréthane Mapa non irradié.....	132
3. Lixiviation du polyesteruréthane Mapa irradié.....	154
Conclusion.....	175
Références.....	177

CHAPITRE IV : COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR LES PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ ET IRRADIÉ.....	179
Introduction.....	181
1. Complexation de l'euprium par l'adipate.....	182
2. Complexation de l'euprium par les produits de dégradation hydrosolubles.....	190
Conclusion.....	207
Références.....	209
 CONCLUSION GÉNÉRALE.....	213
Références.....	220
 ANNEXES.....	221
1. Techniques analytiques.....	222
2. Caractérisation du PURm et du PRe : compléments.....	244
3. Développement du protocole de lixiviation.....	250
4. Mesure des incertitudes.....	257
5. Lixiviations des polymères : compléments.....	259
6. Modèle de l'interaction spécifique.....	272
7. Complexation de l'euprium par l'adipate et les PDH : compléments.....	276

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM : microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
Andra : Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs
APCI : source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
ATR : réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance)
ASAP-MS : spectrométrie de masse avec une sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (Atmospheric Sample Analysis Probe Mass Spectrometry)
BDO : butane-1,4-diol
CCD : dispositif à transfert de charge (Charge-Coupled Device)
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
Cigéo : Centre Industriel de stockage GÉOlogique
COT : Carbone Organique Total
DVS : gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (Dynamic Vapour Sorption)
DRX : Diffractométrie de Rayons X
EB : Eau Basique
EI : source à impact électronique (Electron Impact)
EP : eau milliQ® ou Eau Pure
ESI-MS : spectrométrie de masse avec une source d'ionisation par électronébuliseur (ElectroSpray Ionization Mass Spectrometry)
FESEM : microscope électronique à balayage à émission de champ (Field-Emission Scanning Electron Microscope)
FTIR-ATR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (Fourier Transform InfraRed spectroscopy Attenuated Total Reflectance)
FWHM : largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)
GC-MS : chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Gas Chromatography Mass Spectrometry)
HA : Haute Activité
2-HEMA : 2-HydroxyÉthyl Méthacrylate
IC : chromatographie ionique (Ionic Chromatography)
ICP-OES : spectroscopie à émission atomique avec plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
LC-MS : chromatographie à phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (Liquid Chromatography Mass Spectrometry)
LRMO : Laboratoire de Radiolyse et de Matière Organique
MA-VL : Moyenne Activité à Vie Longue
MCP : galettes de microcanaux (MicroChannel Plate)
MDI : 4,4'-Méthylène Diphenyl diisocyanate
MEB : Microscope Électronique à Balayage
MS : spectrométrie de masse (Mass Spectrometry)
MS-MS : spectrométrie de masse en tandem

Liste des abréviations

Nd:YAG : grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet)
OPO : Oscillateur Paramétrique Optique
PBA : Poly(1,4-Butylène Adipate)
PC : PolyCarbonate
PCL : PolyCaproLactone
PDH : Produits de Dégradation Hydrosolubles
PE : PolyÉthylène
PEsU : PolyEsterUréthane
PFA : PerFluoroAlkoxy
PLA : acide D,L-polylactique (PolyLactic Acid)
PP : PolyPropylène
PTFE : PolyTétraFluoroÉthylène
PURm : PolyURéthane Mapa
PURe : PolyURéthane Estane® 5703
PVC : poly(chlorure de vinyle) (PolyVinyl Chloride)
RMN ¹H : spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton
SEC : chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography)
SIT : modèle de l'interaction spécifique (Specific Interaction Theory)
SLRT : Spectrofluorimétrie Laser à Résolution Temporelle
TD-GC-MS : ThermoDésorption couplée à la chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
TOF : analyseur de temps de vol (Time Of Flight)
UDMA : Uréthane DiMéthAcrylate
UV : UltraViolets

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les propriétés de la radioactivité sont utilisées au profit de notre société pour produire de l'énergie, traiter des cancers, restaurer des œuvres d'art, etc. Cette utilisation génère des déchets radioactifs, également nommés « déchets nucléaires ». Les déchets radioactifs sont des substances qui ont été contaminées ou activées par des radionucléides et dont le niveau de radioactivité ne permet pas leur évacuation sans contrôle dans l'environnement.

En France, les déchets nucléaires sont classés en fonction de leur niveau de radioactivité (haute, moyenne, faible et très faible activité) et de la durée pendant laquelle ces déchets sont radioactifs (vie très courte, courte et longue). Le mode de gestion de ces déchets découle de cette classification.

Le stockage en couche géologique profonde est la solution de gestion finale retenue en 2006 par le Parlement français pour les déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue (HA et MA-VL, respectivement). Le principe du stockage profond est d'assurer le confinement des matières radioactives ainsi que la protection de l'homme et de l'environnement, en mettant les déchets préalablement conditionnés à 500 mètres de profondeur sous terre, dans une couche géologique qui assurera la rétention des radionucléides jusqu'à ce qu'ils deviennent inactifs.

Le stockage profond est actuellement à l'étude par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) : il s'agit du projet Cigéo (centre industriel de stockage géologique). Le site retenu pour le stockage profond est localisé dans l'Est de la France entre la Meuse et la Haute-Marne : la géologie est à cet endroit favorable à l'implantation d'une telle structure. Sous réserve d'autorisation de création du site, sa construction devrait démarrer en 2021¹.

Cette thèse s'intéresse plus particulièrement aux déchets MA-VL destinés au stockage profond et contenant des polymères. Ces derniers sont couramment employés dans les industries émettrices de déchets nucléaires en tant que constituants de flacons, joints, gants, etc. Une fois utilisés, ces polymères se retrouvent conditionnés en colis de déchets MA-VL.

Les polymères présents dans les colis de déchets subissent deux types de dégradation. Durant les premières années d'entreposage et de stockage, les polymères sont soumis aux irradiations provenant des éléments radioactifs présents dans les colis. Sous l'effet de ces rayonnements et en présence d'air, les polymères sont radio-oxydés. Après fermeture du site de stockage, au-delà de la période d'exploitation ventilée, de l'eau devrait s'infiltrer dans le site et traverser les multiples barrières de confinement jusqu'à atteindre le cœur des colis de déchets. Le site sera probablement saturé en eau entre 10 000 et 100 000 ans après sa fermeture (Andra, 2005). Cette eau, pendant la mise à l'équilibre avec les barrières de

¹ www.cigéo.com/calendrier-debat-public

conditionnement en béton, deviendrait très basique (pH supérieur à 13) (Berner, 1992; Bourbon, 2012). Cette solution aqueuse basique immergerait et traverserait le polymère conduisant à sa lixiviation. Les polymères radio-oxydés se dégraderont à nouveau lors de cette étape.

Les dégradations successives des polymères génèrent le relâchement de molécules organiques également appelées « produits de dégradation hydrosolubles » (PDH).

Dans le cadre des études de sûreté du site de stockage profond, il est nécessaire d'évaluer l'impact des PDH sur la mobilité des éléments radioactifs en général et des actinides en particulier. Il a été montré que certains PDH sont capables de complexer les actinides, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter leur solubilité et de diminuer leur adsorption sur les parois des barrières de confinement (Haas *et al.*, 1967; Van Loon et Glaus, 1997; Wieland *et al.*, 2002; Glaus et Van Loon, 2008; Keith-Roach, 2008). Ces PDH peuvent donc induire une modification des propriétés de transport des radionucléides à travers les barrières en béton et la roche hôte. *In fine*, la présence de tels PDH pourrait diminuer le niveau de confinement de la radioactivité dans le site de stockage.

Les produits de dégradation des polymères radio-oxydés et lixiviés dans une eau équilibrée avec une phase cimentaire sont peu connus. Il est donc nécessaire d'enrichir les connaissances dans ce domaine, ce qui est l'objet de cette thèse.

Étant donné que les mécanismes de dégradation dépendent, entre autres paramètres, de la nature chimique du polymère, il a été décidé de focaliser ce travail sur un seul polymère : le polyesteruréthane Mapa (PURm), utilisé comme gant de boîte à gants dans l'industrie électronucléaire.

Suite à la caractérisation du PURm détaillée dans ce travail, nous avons trouvé un polymère modèle ayant la même composition, mais sans la présence de charges et d'additifs. Le polymère modèle, nommé PRe, a été inclus à l'étude afin d'analyser l'effet des charges et additifs sur les mécanismes de dégradation du PURm.

Afin de simuler les conditions de stockage profond, les polymères PURm et PRe ont été radio-oxydés puis lixiviés. Leurs PDH ont été extraits, caractérisés et mis en contact avec de l'euporium(III), simulant les actinides(III). Le but est d'étudier la potentielle complexation des actinides par les PDH.

Les objectifs de la thèse sont les suivants :

- **Caractériser** et quantifier les produits de dégradation hydrosolubles du PURm non irradié et irradié ;
- Étudier la **cinétique** de la lixiviation du PURm non irradié et irradié ;
- Proposer des **mécanismes** de dégradation ;

- Identifier les produits **pouvant complexer** les radionucléides dans une eau équilibrée avec une phase cimentaire.

La présentation de ce travail s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre expose le contexte et la démarche adoptée pour atteindre les objectifs. Ensuite, une étude bibliographique est présentée suivant le plan général de ce document. Tout d'abord les propriétés des polyuréthanes seront rappelées, suivies de généralités sur l'interaction rayonnement-matière afin d'introduire le phénomène de radio-oxydation. Les résultats disponibles dans la littérature sur la radio-oxydation des polyesteruréthanes sont exposés. Cette partie est à mettre en lien avec le travail présenté dans le chapitre II de cette thèse. La littérature relative à la lixiviation des polyesteruréthanes non irradiés ainsi qu'à l'influence des paramètres de lixiviation sur la cinétique et les PDH formés est détaillée. Les résultats disponibles sur la lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés étant peu nombreux à notre connaissance, l'étude bibliographique de la lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés, également présentée dans ce chapitre, a été étendue à toutes les familles de polymères. Les travaux associés à cette partie bibliographique seront présentés dans le chapitre III. Enfin, ce chapitre répertorie les rares articles existants, à notre connaissance, traitants de la complexation des actinides avec les PDH. Cette partie sera comparée à nos résultats dans le chapitre IV.

Comme introduit précédemment, le second chapitre présente les travaux menés sur la caractérisation et la radio-oxydation du PURm, première étape de dégradation en condition de stockage profond. Tout d'abord, la caractérisation complète du PURm a été menée, suivie de la caractérisation de son polymère modèle. Ensuite, le protocole de radio-oxydation appliqué sur les deux polymères est décrit. Afin d'identifier les produits formés par la radio-oxydation, la caractérisation des polymères radio-oxydés ainsi que l'extraction de produits de radio-oxydation par différentes méthodes ont été effectuées.

Le troisième chapitre se focalise sur la deuxième étape de dégradation des polymères en conditions de stockage profond : la lixiviation. Le Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) a développé un protocole de lixiviation et de caractérisation des PDH il y a quelques années. Dans ce travail, ce protocole a été repris et amélioré et de nouvelles méthodes analytiques ont été développées pour affiner la caractérisation des PDH. Le protocole de lixiviation a été appliqué aux polymères non irradiés dans un premier temps et aux polymères radio-oxydés dans un second temps. Les PDH obtenus ont été caractérisés et différents paramètres pouvant influencer le processus de lixiviation ont été étudiés : dose reçue par le polymère lors de la radio-oxydation, pH, température, ou encore charges et additifs contenus dans le PURm. Des données expérimentales permettant le suivi cinétique de la lixiviation ont également été acquises et confrontées aux modèles disponibles dans la littérature. La caractérisation des PDH et l'étude de leur cinétique de relâchement ont permis de déduire les mécanismes prédominants lors de la lixiviation.

Le quatrième et dernier chapitre de ce document présente les travaux réalisés pour l'étude de la complexation des actinides par les PDH. La première partie de ce chapitre consiste à

déterminer le pouvoir complexant de l'adipate, car il a été identifié parmi les PDH très majoritairement formés lors de la lixiviation du PURm non irradié et irradié jusqu'à 10 000 kGy. La seconde partie étudie le système réel : c'est-à-dire le pouvoir complexant des solutions obtenues après lixiviation des polymères PURm et PRe. L'identification des ligands parmi les PDH a été entreprise.

RÉFÉRENCES

Andra, *Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, dossier 2005 Argile*. 2005.

Berner, U.R. (1992) Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, *Waste Management*, **12**(2–3): p. 201-219.

Bourbon, X., *Evolution et caractéristiques chimiques des milieux cimentaires*, in *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue, Tome 2 : les matériaux cimentaires*. 2012, Andra. p. 476-488.

Glaus, M.A. et Van Loon, L.R. (2008) Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 Years Degradation Study, *Environmental Science & Technology*, **42**(8): p. 2906-2911.

Haas, D.W., Hrutfiord, B.F., et Sarkanen, K.V. (1967) Kinetic study on the alkaline degradation of cotton hydrocellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, **11**(4): p. 587-600.

Keith-Roach, M.J. (2008) The speciation, stability, solubility and biodegradation of organic co-contaminant radionuclide complexes: A review, *Science of The Total Environment*, **396**(1): p. 1-11.

Van Loon, L.R. et Glaus, M.A. (1997) Review of the kinetics of alkaline degradation of cellulose in view of its relevance for safety assessment of radioactive waste repositories, *Journal of environmental polymer degradation*, **5**(2): p. 97-109.

Wieland, E., Tits, J., Dobler, J.P., et Spieler, P., *The effect of α -isosaccharinic acid on the stability of and Th(IV) uptake by hardened cement paste*, in *Radiochimica Acta*. 2002. p. 683.

CHAPITRE I :

CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I : CONTEXTE ET BIBLIOGRAPHIE

SOMMAIRE

Introduction.....	19
1. Démarche expérimentale.....	24
1.1 Choix du polymère étudié.....	24
1.2 L'euporium(III) : analogue chimique des actinides(III).....	24
2. Les polyuréthanes : généralités.....	27
3. Interaction rayonnement-matière.....	30
3.1 Mécanisme général de radio-oxydation.....	31
3.2 Paramètres d'irradiation.....	31
4. Radio-oxydation des polyesteruréthanes.....	34
4.1 Influence de la nature chimique des segments rigides et souples.....	34
4.2 Radio-oxydation des polyesteruréthanes possédant des segments rigides aromatiques.....	35
4.3 Radio-oxydation des autres polyesteruréthanes.....	37
4.4 Compléments sur la radio-oxydation des segments rigides aromatiques : radio-oxydation des polyétheruréthanes.....	40
4.5 Compléments sur la radio-oxydation des segments souples : radio-oxydation des polyesters.....	42
5. Lixiviation des polyesteruréthanes non irradiés.....	44
5.1 Définitions.....	44
5.2 Produits : caractérisation et quantification.....	45
5.3 Paramètres d'influence.....	47
5.4 Cinétique.....	50
5.4.1 <i>Suivi expérimental de la cinétique : données existantes sur les polyesteruréthanes..</i>	<i>50</i>
5.4.2 <i>Diffusion de l'eau dans les polyesteruréthanes.....</i>	<i>52</i>
5.4.3 <i>Modélisation de la cinétique d'hydrolyse.....</i>	<i>54</i>
6. Lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés.....	61
6.1 Radio-oxydation et lixiviation simultanées.....	61
6.2 Radio-oxydation suivie de la lixiviation.....	61
7. Complexation des actinides par les produits de dégradation hydrosolubles....	66
7.1 Définitions.....	66
7.2 Chimie et spectroscopie de l'euporium.....	66
7.3 Etudes réalisées (lanthanides et métaux confondus).....	71
Conclusion.....	73
Références.....	75

INTRODUCTION

Depuis la découverte de la radioactivité naturelle par Henri Becquerel à la fin du XIX^{ème} siècle, la société a appris à utiliser la radioactivité pour son propre profit. Par exemple, la radioactivité permet de produire de l'énergie, diagnostiquer et traiter des cancers, dater des fossiles ou restaurer des œuvres d'art.

L'utilisation des propriétés de la radioactivité génère des déchets radioactifs, également nommés « déchets nucléaires ». Selon le code de l'environnement, article L. 542-1-1 « les déchets radioactifs sont des substances radioactives pour lesquelles aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée ». Les déchets radioactifs sont donc des substances qui ont été contaminées ou activées par des radionucléides et dont le niveau de radioactivité ne permet pas l'évacuation sans contrôle dans l'environnement.

Les déchets nucléaires sont issus de cinq secteurs économiques : électronucléaire, recherche, défense, industrie non électronucléaire et médical (Figure I-1). Le secteur électronucléaire, dont les principaux acteurs économiques sont EDF, AREVA et le CEA, est le plus grand producteur de déchets. Ces derniers proviennent majoritairement des centrales nucléaires et des usines dédiées au combustible nucléaire, de la fabrication au recyclage.

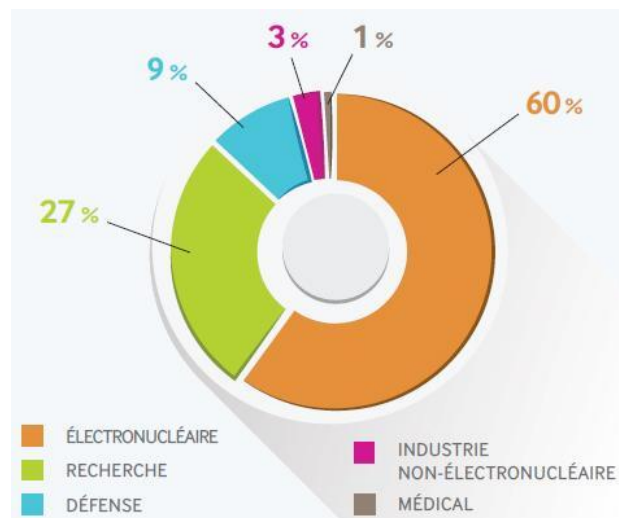


Figure I-1 - Répartition en volume des déchets radioactifs existants en 2013 et produits en France par secteur économique. Source : www.andra.fr

En France, les déchets nucléaires sont classés en fonction de leur niveau de radioactivité (haute, moyenne, faible et très faible activité) et de la durée pendant laquelle ces déchets sont radioactifs (vie très courte, courte et longue). Le mode de gestion de ces déchets découle de cette classification (Tableau I-1).

Tableau I-1 - Classification des déchets radioactifs en France et mode de gestion associé. Source: www.andra.fr

PÉRIODE				
	Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)	
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)	
	Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube - CSA)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

Le stockage en couche géologique profonde est la solution de gestion finale retenue par le Parlement français pour les déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue (HA et MA-VL, respectivement). Le principe du stockage est d'assurer le confinement des matières radioactives ainsi que la protection de l'homme et de l'environnement. Dans le cas du stockage profond, les déchets seront stockés à 500 mètres de profondeur sous terre. Ce mode de gestion a été choisi car les déchets MA-VL et HA resteront dangereux plus de 100 000 ans. Il faut donc garantir le maintien des protections adaptées sur cette échelle de temps. Le stockage profond, réversible dans un premier temps (une centaine d'années) puis irréversible dans un second temps, répond à ce critère. D'autres pays étudient également ce type de stockage pour leurs déchets radioactifs : Finlande², Suisse³, Canada⁴, Japon⁵, Suède⁶...

Le stockage profond est actuellement à l'étude par l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) : il s'agit du projet Cigéo (centre industriel de stockage géologique). Le site retenu pour le stockage profond est localisé dans l'Est de la France entre la Meuse et la Haute-Marne : la géologie est à cet endroit favorable à l'implantation d'une telle structure (Figure I-2). Sous réserve d'autorisation de création du site, sa construction devrait démarrer en 2021 et son exploitation devrait commencer en 2035⁷.

² www.posiva.fi

³ www.nagra.ch

⁴ www.nwmo.ca/fr

⁵ www.numo.or.jp/en/

⁶ www.skb.com/

⁷ www.cigéo.com/calendrier-debat-public

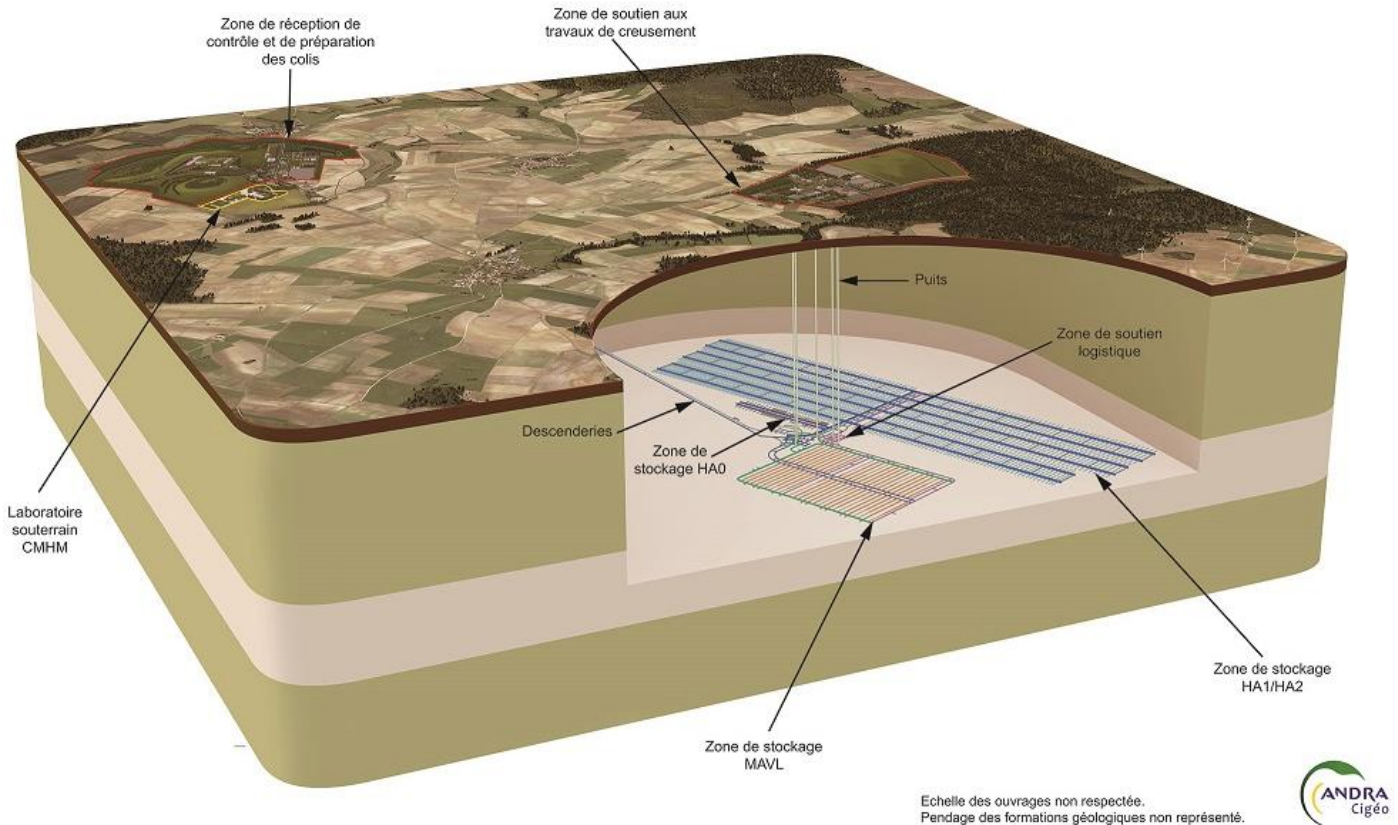


Figure I-2 - Schéma de principe des installations du futur site de stockage Cigéo. Source : www.cigéo.com

Cigéo comportera des installations de surface permettant de réceptionner les colis ainsi que des installations souterraines divisées en deux zones de stockage destinées aux déchets MA-VL et HA respectivement. Le confinement de la radioactivité sera assuré grâce au concept de multi-barrières :

- 1) Le colis : les déchets sont conditionnés afin de pouvoir être manutentionnés. Le conditionnement dépend de la classification (HA ou MA-VL) et de l'état physique initial des déchets (solide ou liquide). Il s'agit essentiellement d'enrobage dans une matrice vitreuse pour les déchets HA et dans une matrice cimentaire pour les déchets MA-VL (Andra, 2009).
- 2) Les ouvrages de stockage, dont le but est d'isoler les colis de l'environnement. La structure du site de stockage profond sera principalement constituée de béton.
- 3) La géologie du site de stockage. Il s'agit d'une couche d'argile (Callovo-Oxfordien) peu perméable à l'eau et qui constitue une barrière naturelle supplémentaire contre la dispersion des éléments radioactifs contenus dans les déchets (Delage *et al.*, 2010).

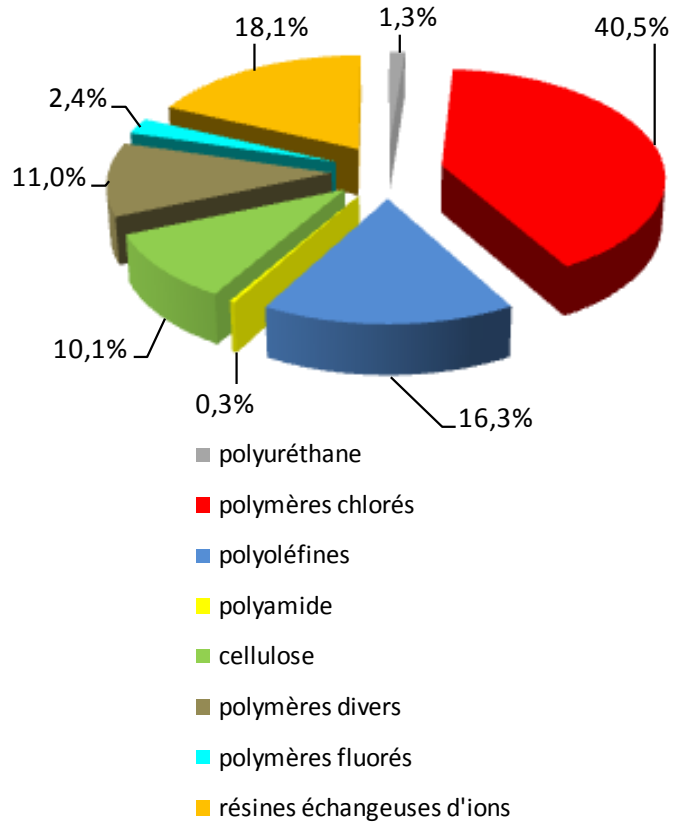
Cette thèse s'intéresse plus particulièrement aux déchets MA-VL destinés au stockage profond et contenant des matériaux organiques. Ces déchets sont générés lors d'opérations de maintenance, d'exploitation ou de démantèlement réalisées dans les installations du cycle du combustible (ateliers, usines, laboratoires) et dans les procédés de reprise et de conditionnement des déchets anciens. Dans l'ensemble de ces installations, on retrouve :

- des déchets d'exploitation : manches vinyles, gants, chiffonnettes, filtres, joints...
- des équipements de procédés : câbles, pièces métalliques, éléments de boîte-à-gants...

Une fois utilisés, ces polymères se retrouvent conditionnés en colis de déchets MA-VL. Les principaux polymères répertoriés dans les déchets MA-VL ainsi que leur répartition sont listés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 - Liste des principaux matériaux polymères présents dans l'inventaire des déchets MA-VL (Lamoureux et Cochin, 2012 ; Andra, 2013). Les pourcentages sont exprimés en masse.

Polymère	Exemples d'utilisation
Polyuréthane (PUR)	Gants, manches de boîte-à-gants
Polymères chlorés (poly(chlorure de vinyle) (PVC), polyéthylène chlorosulfoné ou Hypalon®, chloroprène ou Néoprène®...)	Manche de boîte-à-gants, filtre, carters de filtre, gants
Polyoléfines (polyéthylène (PE), polypropylène (PP), éthylène propylène rubber...)	Flaconnage, filtre, papier absorbant, joint torique
Cellulose	Papier, carton, coton
Polycarbonate (PC)	Panneau de boîte-à-gants
Élastomère fluoré	Joint torique
Résines échangeuses d'ions	Traitement des eaux des piscines de stockage



En condition de stockage géologique, les polymères présents dans les colis de déchets subissent deux types de dégradation. Durant les premières années d'entreposage et de stockage, les polymères sont soumis aux irradiations provenant des éléments radioactifs présents dans les colis. Sous l'effet de ces rayonnements et en présence d'air, les polymères sont radio-oxydés. Après fermeture du site de stockage, de l'eau devrait s'infiltrer dans le site de stockage et traverser les multiples barrières de confinement jusqu'à atteindre le cœur des colis de déchets. Le site de stockage sera probablement saturé en eau entre 10 000 et 100 000 ans après sa fermeture (Andra, 2005). Cette eau, pendant la mise à l'équilibre avec les barrières de conditionnement en béton, deviendrait très basique (pH supérieur à 13) (Berner, 1992; Bourbon, 2012). Cette solution aqueuse basique immergerait et traverserait le polymère au cours d'une lixiviation (la lixiviation sera définie dans ce chapitre, en section 5.1). Lors de cette lixiviation, de nombreux phénomènes peuvent intervenir : diffusion dans l'eau des produits de dégradation issus de la radio-oxydation du polymère, diffusion de l'eau dans le polymère, hydrolyse du polymère, diffusion des produits d'hydrolyse, etc.

Les dégradations successives des polymères génèrent le relâchement de molécules organiques également appelées « produits de dégradation hydrosolubles » (PDH).

Dans le cadre des études de sûreté du site de stockage profond, il est nécessaire d'évaluer l'impact des PDH sur la mobilité des éléments radioactifs en général et des actinides en particulier. Par exemple, dans le cas de la cellulose, le produit majoritaire formé par la lixiviation est l'acide α -isosaccharinique (Machell et Richards, 1960a; 1960b; Glaus *et al.*, 1999; Knill et Kennedy, 2003). Cet acide est capable de complexer les actinides, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter leur solubilité et de diminuer leur adsorption sur les parois des barrières de confinement (Haas *et al.*, 1967; Van Loon et Glaus, 1997; Wieland *et al.*, 2002; Glaus et Van Loon, 2008; Keith-Roach, 2008). Ces PDH peuvent donc induire une modification des propriétés de transport des radionucléides à travers les barrières en béton et la roche hôte. *In fine*, la présence de tels PDH pourrait diminuer le niveau de confinement de la radioactivité dans le site de stockage.

Les produits de dégradation des polymères radio-oxydés et lixiviés dans une eau équilibrée avec une phase cimentaire sont peu connus. Il est donc nécessaire d'enrichir les connaissances dans ce domaine, ce qui est l'objet de cette thèse.

Afin d'améliorer ces connaissances, nous avons choisi de nous intéresser à un seul polymère, un polyesteruréthane industriel de la marque Mapa, utilisé comme gant de boîte-à-gants.

Ce chapitre expose dans une première partie la démarche expérimentale adoptée pour atteindre les objectifs de ce travail. Ensuite, une étude bibliographique est présentée : celle-ci suit le plan général de ce document. Tout d'abord les propriétés des polyuréthanes seront rappelées, suivie de généralités sur l'interaction rayonnement-matière afin d'introduire le phénomène de radio-oxydation. Les résultats disponibles dans la littérature sur la radio-oxydation des polyesteruréthanes sont exposés. Cette partie est à mettre en lien avec le travail présenté dans le chapitre II de cette thèse. La littérature relative à la lixiviation des polyesteruréthanes non irradiés ainsi que l'influence des paramètres de lixiviation sur la cinétique et les PDH formés sont détaillés. Les résultats disponibles sur la lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés étant peu nombreux à notre connaissance, l'étude bibliographique de la lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés, également présentée dans ce chapitre, a été étendue à toutes les familles de polymères. Les travaux associés à cette partie bibliographique sont à comparer au chapitre III. Enfin, ce chapitre répertorie les rares articles existants, à notre connaissance, traitants de la complexation des actinides avec les PDH. Cette partie sera comparée à nos résultats dans le chapitre IV.

1. DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

1.1 CHOIX DU POLYMÈRE ÉTUDIÉ

Le polymère choisi pour cette étude est un polyuréthane industriel. Il s'agit du matériau constituant le gant AdvanTech 565 de la marque Mapa, utilisé lors de manipulations en boîte-à-gants. Il s'agit plus spécifiquement d'un polyesteruréthane. Ce matériau sera désigné PURm dans le reste du document. Une description plus détaillée du PURm sera donnée dans le chapitre II.

Le choix du matériau s'est porté sur le PURm pour les raisons suivantes :

- Le PURm est sensible à la lixiviation en condition basique ;
- Les produits de la lixiviation du PURm non irradié sont relativement bien connus ;
- Le polyuréthane remplace de plus en plus le PVC dans l'industrie nucléaire : ce matériau se retrouvera donc en quantité non négligeable dans les prochains déchets MA-VL ;
- Il y a peu de connaissances disponibles sur la lixiviation du polyuréthane radio-oxydé.

Comme le PURm est un polymère industriel dont la formulation est tenue confidentielle par le fabricant, nous nous sommes intéressés à sa composition. Suite à cette caractérisation, développée dans le chapitre II, un polymère modèle a été ajouté à cette étude. Il s'agit du polyesteruréthane Estane® 5703 (PURE). Ce polymère modèle est un polymère possédant quasiment la même résine polyesteruréthane que son homologue industriel mais il ne possède ni charge ni additif. L'étude du polymère modèle permet donc d'observer l'effet de la présence de charges et additifs sur la dégradation du polymère industriel.

1.1 L'EUROPIUM(III) : ANALOGUE CHIMIQUE DES ACTINIDES(III)

Lors du stockage profond, les actinides contenus dans les déchets MA-VL seront, de par la présence de matériaux cimentaires, sous forme de précipités oxyde, oxy-hydroxyde ou hydroxyde. Deux grandeurs peuvent décrire l'influence des PDH sur les actinides :

- la solubilité de ces actinides dans l'eau ;
- l'adsorption de ces actinides sur des solides (Skytte Jensen, 1980; Bourbon, 1994; Jedináková-Křížová, 1998; Keith-Roach, 2008).

Si les actinides sont complexés par les PDH, la solubilité de ces actinides dans l'eau souterraine augmente (Xu *et al.*, 2005). Dans ce cas, l'eau peut les entraîner hors du site de stockage.

Les principaux actinides présents dans les colis de déchets MA-VL sont l'uranium, le plutonium, le neptunium, l'américium et le curium. Lorsque ces éléments sont en solution aqueuse, leur degré d'oxydation varie en fonction du potentiel d'oxydoréduction de la solution et de la valeur du pH. Seuls le curium et l'américium présentent toujours un degré d'oxydation +III quelles que soient les conditions environnementales (Choppin, 2007). Lors de

la saturation du site de stockage par l'eau, le pH de celle-ci sera basique pendant plusieurs années (pH 13 puis pH 12,5) (Bourbon, 2012). Le potentiel de l'eau de saturation n'est pas connu mais il est très probable que le plutonium et le neptunium soient au degré d'oxydation +IV et l'uranium au degré d'oxydation +VI (Wieland *et al.*, 2010).

Les actinides étant des radioéléments, par mesure de radioprotection, leur manipulation en laboratoire est restreinte. Jusqu'à présent, très peu d'études ont été menées sur la complexation des actinides par les PDH. Les auteurs se sont dans un premier temps consacrés à des études sur des analogues chimiques inactifs des actinides. Un analogue fréquemment employé de l'américium et du curium est l'euporium.

La manipulation de l'euporium présente de nombreux avantages par rapport à celle des actinides en laboratoire :

- L'euporium naturel n'est pas radioactif (seul l'isotope ^{151}Eu possède une très faible émission α (Belli *et al.*, 2007)). Il peut donc être manipulé en laboratoire « froid » : pas de manipulation en boîte à gants, pas de déchet radioactif généré et pas d'exposition des expérimentateurs aux rayonnements ;
- L'euporium possède la propriété d'être photoluminescent (Carnall *et al.*, 1968). Il peut donc être détecté et quantifié par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT). Le spectre d'émission de l'euporium donne des indications sur son environnement chimique (Plancque *et al.*, 2003; Choppin, 2007) ;
- L'euporium est un lanthanide(III) qui possède des propriétés chimiques analogues à deux actinides, le curium(III) et l'américium(III), pour la complexation par des fonctions oxygénées (Pearson, 1963). Le rayon ionique de l'euporium ainsi que ses constantes d'hydrolyse et de complexation avec les carbonates sont similaires à celles de ces deux actinides (Shannon, 1976; Kim *et al.*, 1994; Xu *et al.*, 2005).

Lors de cette thèse, l'euporium(III) a donc été choisi comme analogue pour l'étude de l'interaction des PDH avec les actinides(III).

À terme, les études préliminaires réalisées sur l'euporium(III) devront être validées sur des actinides potentiellement rencontrés dans des colis de déchets, comme par exemple le plutonium(IV). Cependant, si aucune complexation n'est observée entre les PDH et l'euporium(III), la probabilité que les PDH complexent des actinides(IV) est faible. En effet, comme le montre le Tableau I-3, les constantes d'hydrolyse des actinides(IV) sont plus élevées que celles de l'euporium(III).

Tableau I-3 - Logarithmes des constantes de complexation des éléments considérés (X) avec les ligands hydroxyde à force ionique nulle $\log_{10}(K^0)$. La réaction de complexation est : $X^{n+} + yH_2O \rightleftharpoons X(OH)_y^{n-y} + yH^+$

Élément considéré (X)	$X(OH)^{n-1}$	$X(OH)_2^{n-2}$	$X(OH)_3^{n-3}$	$X(OH)_4^{n-4}$	Références
Pu (IV) n=4	$0,6 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,3$	$-2,3 \pm 0,4$	$-8,5 \pm 0,5$	(Guillaumont <i>et al.</i> , 2003)
	$-0,78 \pm 0,60$	Ø	Ø	$-8,4 \pm 1,1$	(Hummel <i>et al.</i> , 2002)
Eu (III) n=3	$-7,64 \pm 0,04$	$-15,1 \pm 0,2$	$-23,7 \pm 0,1$	$-36,2 \pm 0,5$	(Hummel <i>et al.</i> , 2002)

Les objectifs de la thèse sont les suivants :

- **Caractériser** et quantifier les PDH du PURm non irradié et irradié ;
- Étudier la **cinétique** de la lixiviation du PURm non irradié et irradié ;
- Proposer des **mécanismes** de dégradation ;
- Identifier les produits **pouvant complexer** les radionucléides dans une eau équilibrée avec une phase cimentaire.

2. LES POLYURÉTHANES : GÉNÉRALITÉS

Un polymère industriel est composé d'une résine polymère et d'additifs. Le PURm possède une résine polyuréthane et plus précisément une résine polyesteruréthane.

Les polyuréthanes ont été développés en 1937 par Otto Bayer. Ils sont présents dans des secteurs industriels variés tels que le médical, l'automobile ou le nucléaire. Ils sont utilisés dans l'élaboration de recouvrements, d'explosifs, d'adhésifs, de fibres, de peaux synthétiques, de cathéters, etc. (Ulrich, 2000; Howard, 2002; Berthier, 2009; Tian *et al.*, 2014).

Les polyuréthanes sont synthétisés par polyaddition d'un diisocyanate et d'un polyol. Cette polyaddition forme des liaisons uréthanes (Figure I-3).

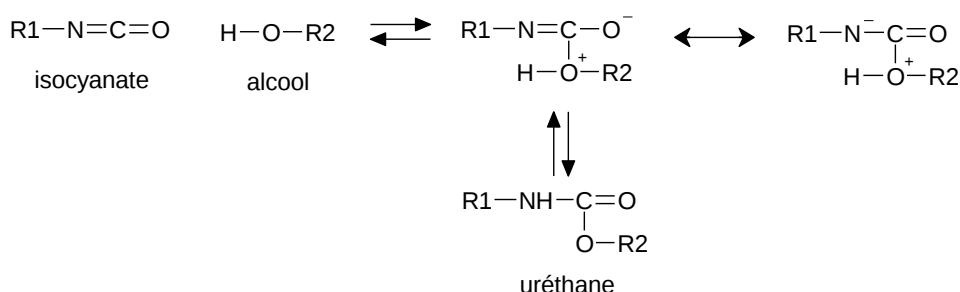


Figure I-3 - Mécanisme de la formation de la liaison uréthane (Król, 2007)

La synthèse peut être effectuée en une ou deux étapes (Przybytniak *et al.*, 2006; Dannoux, 2007; Król, 2007; Pellizzi, 2012). La première étape consiste à faire réagir le diisocyanate avec le polyol. De cette première étape est alors formé un polymère polyuréthane. Selon les proportions introduites en réactifs (polyol et isocyanates), ce polymère possède soit des bouts de chaînes avec des groupes hydroxyles dont la réactivité est limitée, soit des groupes isocyanates terminaux réactifs. Dans ce dernier cas, une deuxième étape est réalisée consistant à faire réagir à nouveau le polymère avec un extenseur et ainsi former un polyuréthane de type élastomère.

Les diisocyanates les plus employés peuvent être aliphatiques (1,6-diisocyanatohexane ou 4,4'-méthylènebis(cyclohexyl isocyanate), par exemple) ou aromatiques (toluène-2,6-diisocyanate ou 4,4'-méthylènebis(phenyl isocyanate) entre autres) (Figure I-4). Les polyols possèdent une fonction alcool à chaque bout de chaînes. Ils peuvent être des polyéthers ou des polyesters, qui permettent de synthétiser respectivement des résines polyétheruréthanes et polyesteruréthanes (PEsU). Les polyols polyesters couramment employés sont le polycaprolactone, le poly(éthylène adipate) ou encore poly(butylène adipate). Les polyols polyéthers peuvent être le poly(tetraméthylène glycol) (PTMG), le poly(propylène glycol)... Les polyols confèrent au polyuréthane sa flexibilité à température ambiante. Dans le cas des polyuréthanes de type élastomère, un extenseur est utilisé pour allonger les chaînes polymères, donner une stabilité au produit final et parfois réticuler. Les extenseurs sont en général des diols ou diamines, par exemple le butane-1,4-diol, le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane ou le éthylène-1,2-diamine. Des additifs tels que des antioxydants,

des colorants (pigments organiques ou inorganiques) ou des charges inorganiques peuvent être ajoutés à la formulation afin d'obtenir les propriétés désirées. Les polyuréthanes peuvent également être renforcés par de la fibre de verre (Król, 2007; Berthier, 2009).

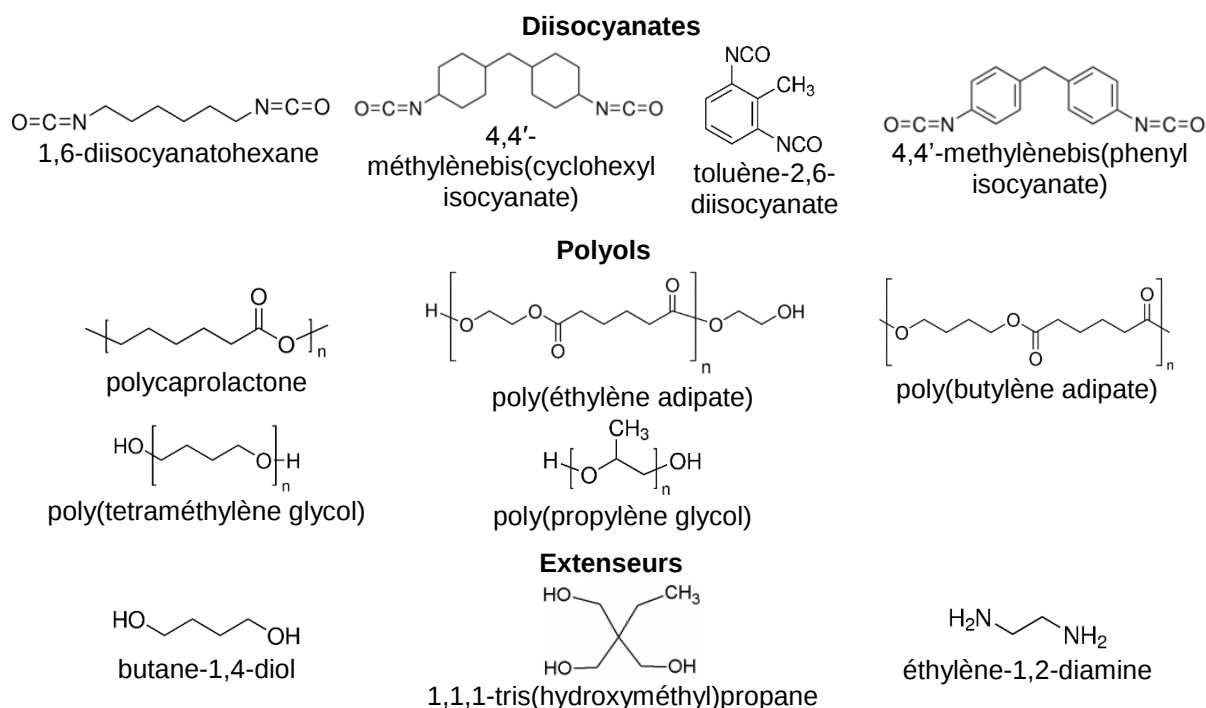


Figure I-4 – Structures de diisocyanates, polyols et extenseurs couramment employés pour la synthèse de polyuréthanes.

Une fois le polyuréthane synthétisé, il possède des propriétés mécaniques dépendant fortement de la nature et de la longueur de ces différents segments ainsi que de la proportion et de la nature des charges et additifs. Par définition, les segments souples sont majoritairement formés par les polyols et les segments rigides sont majoritairement formés par les diisocyanates. Le matériau possède également des propriétés différentes selon l'organisation microscopique des segments souples et rigides. En effet, les segments rigides et souples étant partiellement immiscibles, des micro domaines peuvent apparaître (Figure I-5). Leur répartition influe sur les propriétés mécaniques du matériau. C'est grâce à la présence de groupes donneurs d'hydrogène (NH du groupe uréthane) et des groupes accepteurs d'hydrogène (C=O et C-O-C des groupes uréthane, ester et éther) que ces micro domaines s'organisent. En effet, en fonction de la proportion de chaque segment, des liaisons hydrogène peuvent se former soit entre segments rigides, soit entre segments rigides et souples (Martin *et al.*, 1996; Dannoux, 2007; Walo *et al.*, 2014).

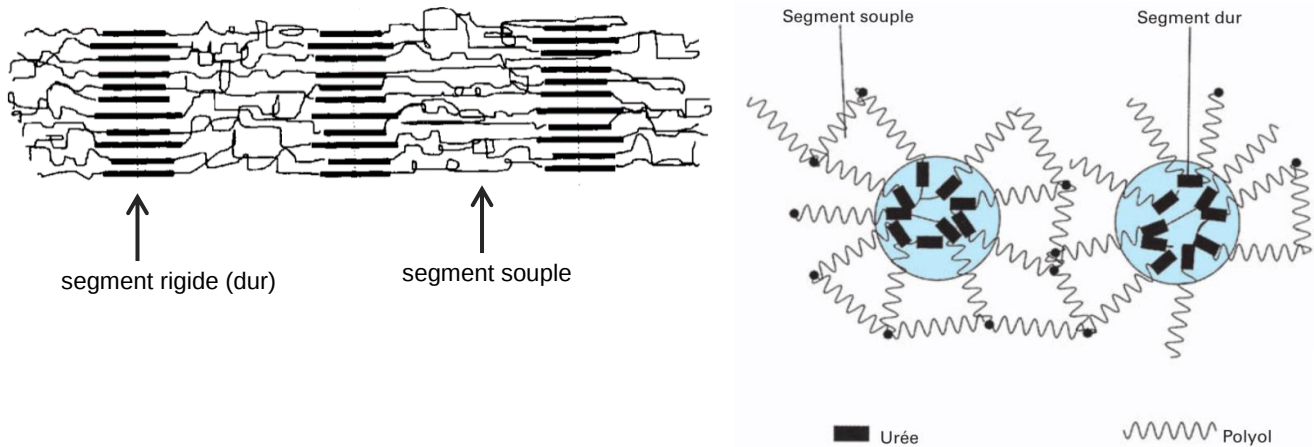


Figure I-5 - A gauche : exemple d'organisation microscopique des segments souples et rigides d'un élastomère polyuréthane (Martin et al., 1996), à droite : organisation microscopique des segments dans une mousse souple de polyuréthane (Berthier, 2009)

Une analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer la part de segments rigides et de segments souples. En effet, le polymère se dégrade en deux étapes. Lors de la montée en température, la rétro-uréthanisation est favorisée : il y a des scissions de chaînes et des isocyanates sont formés. Les segments rigides se décomposent ainsi avant les segments souples et une différence de pente est observée entre la fin de la dégradation des segments rigides et le début de la dégradation des segments souples, permettant de différencier la dégradation thermique des segments souples et rigides (Guignot et al., 2001). La séparation des segments rigides et souples est moins effective lorsque la longueur ou le pourcentage de segments souples augmente (Walo et al., 2014). Les micro domaines apparaissent pour les polyuréthanes possédant un taux inférieur à 40 % en masse de segments rigides (Tian et al., 2014).

Les polyuréthanes sont synthétisés à partir d'un diisocyanate, d'un polyol et parfois d'un extenseur. Ces molécules pouvant posséder des structures chimiques différentes, la structure de la résine polymère est très variable. Néanmoins, deux catégories, fonction du segment souple, peuvent être différenciées au sein de la famille des polyuréthanes : les polyesteruréthanes et les polyétheruréthanes. Le polymère d'intérêt dans ce travail, PURm, est un polyesteruréthane.

Par définition, les segments souples sont majoritairement formés par les polyols et les segments rigides sont majoritairement formés par les diisocyanates. Ces deux segments sont partiellement immiscibles et peuvent former des micro domaines lorsque le polymère possède un taux inférieur à 40 % en masse de segments rigides.

3. INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE

Dans les conditions d'entreposage et de stockage profond des colis de déchets nucléaires MA-VL, les déchets polymères sont soumis à l'effet des rayonnements causés par les radionucléides.

Les radionucléides dans les colis de déchets nucléaires MA-VL émettent des rayonnements α , β et γ . Il faut noter que des neutrons sont également émis mais que le dépôt d'énergie dans la matière est tellement faible qu'ils seront négligés par la suite. Le rayonnement α correspond à l'émission de noyaux d'hélium. Le rayonnement β émet des électrons (β^-) ou des positrons (β^+). Enfin, le rayonnement γ émet des photons de quelques keV à plusieurs MeV, voire plusieurs GeV dans les cas particuliers de freinage de particules chargées (Darras, 1975). L'interaction rayonnement-matière est la conséquence du dépôt d'énergie de ces particules dans le milieu qu'elles traversent, en éjectant des électrons des atomes environnants.

Deux types de rayonnements peuvent être distingués : ceux avec un faible dépôt d'énergie (γ et β) et ceux avec un fort dépôt d'énergie (α). Au libre parcours moyen près, il n'y a pas de différence notable entre les rayonnements γ et β : nous les considérerons comme équivalents.

Ces trois types de rayonnements sont suffisamment énergétiques pour exciter et ioniser une partie du polymère. L'excitation est le passage d'un électron de l'état fondamental vers un état d'énergie supérieure (dit « état excité »). L'ionisation est l'éjection d'un électron.

Lors de ce travail, seule l'interaction du rayonnement γ avec le polymère est étudiée car il a été observé, lors des études précédemment réalisées au laboratoire, que ce type de rayonnement est le plus pénalisant vis-à-vis des PDH créés. Le rayonnement γ est composé de photons de haute énergie très pénétrants. En fonction de l'énergie initiale des photons, trois phénomènes peuvent résulter de l'interaction rayonnement γ – matière : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positron. Ces trois phénomènes donnent lieu à une série d'excitations et d'ionisations dans la matière (Foos, 1994).

Suite à ces excitations et ionisations, des radicaux sont créés. Ces radicaux sont instables et amorcent des séries de réactions radicalaires avec les réactifs présents (principalement le dioxygène et les chaînes polymères voisines). Ces réactions peuvent aboutir soit à des scissions de chaînes polymères, soit à des réticulations (entre les chaînes polymères ou à l'intérieur d'une chaîne polymère). Ces deux phénomènes coexistent lors de l'irradiation d'un polymère. Il faut noter que les radicaux peuvent rester piégés dans la matrice polymère plus ou moins longtemps selon la structure du polymère (présence de zones cristallines, température de transition vitreuse élevée...) (Dannoux, 2007).

Deux conditions expérimentales sont distinguées :

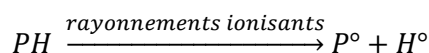
- l'irradiation sous atmosphère inerte : la réaction résultante est la radiolyse du polymère ;
- l'irradiation sous air : dans ce cas, les radicaux formés lors de l'interaction rayonnement-matière peuvent réagir avec l'oxygène, et la réaction résultante se nomme la radio-oxydation.

Lors de cette étude, seules des irradiations sous air sont menées. En effet, les déchets sont en contact avec l'air pendant la période d'entreposage qui peut durer plusieurs années. De plus, la majorité de la dose est souvent déposée pendant cette période d'entreposage (Dannoux, 2007).

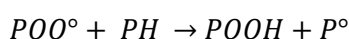
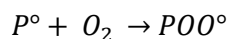
3.1 MÉCANISME GÉNÉRAL DE RADIO-OXYDATION

Les radicaux ont la possibilité de réagir avec le dioxygène pour former des hydroperoxydes ou de réagir avec d'autres radicaux présents sur les chaînes polymères. Les hydroperoxydes étant peu stables, ils peuvent à leur tour réagir. Pour un polymère monobloc PH, la radio-oxydation peut-être décrite par les réactions ci-dessous (Dély, 2005) :

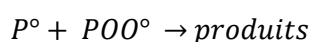
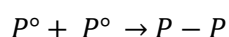
Radio-amorçage :



Propagation :



Terminaison :



Avec PH : chaîne polymère, P° : macroradical, POO° : radical peroxy et POOH : hydroperoxyde.

Cependant, ces réactions sont schématiques car il n'existe pas qu'une seule espèce de macroradical. De plus, les produits formés par terminaison peuvent à leur tour réagir.

3.2 PARAMÈTRES D'IRRADIATION

Dose absorbée

La dose absorbée par un polymère correspond à l'énergie reçue par le matériau divisée par sa masse. Elle est exprimée en Gray (Gy) et est homogène au $J \cdot kg^{-1}$. Donc, plus la dose absorbée augmente, plus le polymère se dégrade. Il faut noter que le terme « dégradation » dans cette étude comprend les notions de réticulations et de scissions de chaînes.

Les doses réellement absorbées par les polymères dans les colis de déchets nucléaires sont très variables car elles dépendent de la nature et de la quantité des radioéléments, du type de rayonnement et de leur distance à la source. En présence de particules α , le dépôt d'énergie par unité de longueur est très important, mais ceux-ci perdent leur énergie sur une distance très courte. En présence de particules β ou γ , à l'inverse, le dépôt d'énergie est plus homogène et aura lieu sur une distance plus importante. Le dépôt d'énergie par unité de longueur dans le matériau par les particules β ou γ est donc moins important qu'avec les particules α (Ferry, 2008). Par exemple, dans le cas des colis MA-VL de type conteneurs standards de déchets compactés (CSD-C) étudiés par AREVA, la dose absorbée en 300 ans est estimée de l'ordre de 34 MGy (Dannoux, 2007). Ces doses sont relativement élevées comparées à celles d'autres colis de déchets comme les colis CBF-C'2 (ou F2-3-08) où la dose absorbée est estimée de l'ordre de 2 MGy pour 300 ans (Andra, 2015). De plus, la dose absorbée n'évolue que très lentement après les 100 premières années d'entreposage ou de stockage (Dannoux, 2007). Par conséquent, il a été décidé de découpler les phénomènes de radio-oxydation et de lixiviation lors de cette étude. Le polymère d'intérêt, le PURm, sera donc d'abord radio-oxydé puis lixivié.

Débit de dose

Le débit de dose correspond à la vitesse à laquelle la dose est absorbée. Il s'exprime en $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$. Le débit de dose est un paramètre possédant une grande influence sur la radio-oxydation. Afin que la radio-oxydation soit homogène dans le polymère, le débit de dose doit être choisi de manière à ce que la vitesse de diffusion du dioxygène dans le polymère soit plus suffisante pour que de l'oxygène soit toujours présent en tout point du matériau. Si ce n'est pas le cas, cela peut aboutir à des phénomènes différents dans la masse du polymère (dans l'épaisseur) et à la surface. Il est alors très difficile d'interpréter les résultats.

L'épaisseur critique est l'épaisseur maximale qu'un échantillon peut posséder pour que la radio-oxydation soit homogène. Elle est calculée à partir de la formule de Gillen et Clough (1991) :

$$L_c = \sqrt{\frac{P(O_2)}{[G(-O_2)] \cdot I}} \cdot p \cdot X \quad (I-1)$$

avec :

- $P(O_2)$ la pression partielle du dioxygène en atm.
- p le coefficient de perméabilité du matériau en $\text{mol}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.
- I le débit de dose en $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.
- $G(-O_2)$ le rendement chimique de la consommation de dioxygène en $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$.
- $X = \frac{\alpha_c}{\beta + 1}$ avec α_c un paramètre adimensionnel traduisant l'influence du profil

d'oxydation, ce paramètre est choisi tel que la concentration en dioxygène dans le polymère soit uniforme à 90% et $\beta = \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{0.5}}$. $P(O_2)_{0.5}$ est la valeur pour laquelle

$G(-O_2)$ est à la moitié de sa valeur de saturation (Ngono-Ravache *et al.*, 2015).

La décroissance radioactive étant une cinétique du premier ordre, les débits de dose effectifs dans les colis de déchets dépendent de l'âge du colis, de la nature des radionucléides et de leur disposition par rapport aux matériaux radiolysables. Par exemple, dans le cas des colis MA-VL de type CSD-C étudiés et envisagés par AREVA, le débit de dose majorant a été évalué à $0,4 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ (Dannoux, 2007).

Température

La température à laquelle se déroule l'irradiation est un paramètre à prendre en compte ou à contrôler car elle influe sur la vitesse de dégradation (Boughattas, 2014). Lors de cette étude, les irradiations seront menées à température ambiante, ce qui est proche de la température de fonctionnement des sites d'entreposage et de stockage des colis MA-VL (entre 22 et 56°C).

Formulation du polymère

La nature chimique du polymère influence grandement la vitesse et les mécanismes de radio-oxydation. La présence d'hétéroatomes, de groupes latéraux, de réticulations, entre autres, dans la résine polymère influencent les mécanismes. La présence d'additifs, en particulier les antioxydants, va également influencer les mécanismes de dégradation des polymères sous irradiation. Ainsi, Decker et Mayo (1973) ont montré que lors de l'irradiation d'un polypropylène atactique sous atmosphère oxydante, la présence d'antioxydants retardait la consommation de l'oxygène de l'atmosphère : plus la concentration en antioxydants est importante, plus le temps d'induction⁸ est grand.

Les radionucléides dans les colis de déchets nucléaires MA-VL émettent des rayonnements α , β et γ . Lors de ce travail, seule l'interaction du rayonnement γ avec le polymère est étudiée car il a été observé lors des études précédemment réalisées au laboratoire que ce type de rayonnement est le plus pénalisant vis-à-vis des PDH créés. Ce rayonnement est composé de photons de haute énergie très pénétrants qui induisent une série d'excitations et d'ionisations dans la matière.

Lors de cette étude, seules des irradiations sous air sont menées dans le but de se placer au plus près des conditions réelles rencontrées. Les radicaux formés lors de l'interaction rayonnement-matière peuvent réagir avec l'oxygène, et la réaction résultante se nomme la radio-oxydation.

Les principaux paramètres de l'irradiation influant sur les produits de radio-oxydation sont : la dose absorbée, le débit de dose, la température et la formulation du polymère.

⁸ Le temps d'induction est le temps pendant lequel aucune modification des propriétés du polymère étudié n'est décelable.

4. RADIO-OXYDATION DES POLYESTERURÉTHANES

Nous venons de voir que lors de l'entreposage et du stockage profond des colis de déchets nucléaires MA-VL, les déchets polymères sont soumis à l'effet des rayonnements et plus particulièrement au phénomène de radio-oxydation. Les mécanismes de radio-oxydation dépendent de la nature chimique du polymère. Dans le cadre de cette étude, il s'agit du polyesteruréthane.

Dans le paragraphe précédent il a été évoqué que le type de rayonnement, l'atmosphère, la dose absorbée, le débit de dose et la température sont les paramètres influençant la vitesse et les mécanismes de radio-oxydation. Tous les travaux cités dans cette partie ne concernent que des irradiations menées sous air à température ambiante avec des rayonnements γ ou des faisceaux d'électrons. De même, si ce n'est pas précisé, les doses reçues sont de l'ordre de 100 kGy. Les débits de dose employés sont variés (de 0,1 à 1000 kGy·h⁻¹). Cependant pour tous les articles cités ci-après, le débit de dose et l'épaisseur de l'échantillon ont été choisis de manière à ce que la radio-oxydation soit homogène.

La littérature traite de résines polyesteruréthanes (PEsU) variées. Très peu d'articles correspondent exactement à la résine du PURm. Les articles cités dans les paragraphes suivants répertorient diverses formules de PEsU.

4.1 INFLUENCE DE LA NATURE CHIMIQUE DES SEGMENTS RIGIDES ET SOUPLES

Quelques auteurs ont étudié l'influence de la nature des segments et de leur composition chimique sur la radio-oxydation. Il a été mis en évidence que quelle que soit leur nature chimique, les segments rigides sont moins affectés par la radio-oxydation que les segments souples (Maxwell *et al.*, 2003; Przybytniak *et al.*, 2006). Ainsi, plus la longueur et la proportion des segments souples est importante, plus le PEsU est sensible à la radio-oxydation et plus ses propriétés mécaniques sont affectées (Walo *et al.*, 2014). La répartition spatiale des segments souples et rigides pourrait également conditionner la radio-oxydation du PEsU. En effet, lors de sa photo-oxydation, il existe un effet de stabilisation entre les segments rigides et souples d'autant plus forte que les segments rigides et souples sont mélangés. Comme indiqué précédemment dans la section 2 de ce chapitre I, les segments sont d'autant plus mélangés que la longueur des segments souples est réduite (Irusta et Fernandez-Berridi, 2000; Maxwell *et al.*, 2003).

Enfin, la nature chimique des segments rigides (aromatique ou aliphatique) a une influence sur la radio-oxydation du PEsU. Dannoux *et al.* (2008) ont irradié, jusqu'à 1000 kGy, un polyétheruréthane ayant des segments rigides aromatiques (identiques aux segments rigides du PURm) et ont montré que les cycles aromatiques procurent une stabilité importante aux segments rigides durant la radiolyse, alors que les groupes éthers se décomposent par rupture de la liaison C-O. Walo *et al.* (2013) ont montré par la suite qu'il n'était pas possible de comparer les résultats obtenus pour la radiolyse des polyesteruréthanes aromatiques avec

ceux obtenus pour les polyesteruréthanes aliphatiques du fait de l'effet protecteur des cycles aromatiques (Schoepfle et Fellows, 1931; Manion et Burton, 1952; Stone et Dyne, 1962; Basheer et Dole, 1984; Ferry *et al.*, 2013). Dans la suite de cette étude bibliographique, seront séparés les résultats concernant les PEsU possédant des segments rigides aromatiques des résultats concernant les autres PEsU.

4.2 RADIO-OXYDATION DES POLYESTERURÉTHANES POSSÉDANT DES SEGMENTS RIGIDES AROMATIQUES

Lors de la radio-oxydation des polymères, deux phénomènes sont en compétition : la réticulation et la scission de chaîne. La réticulation est la formation de liaisons covalentes entre les chaînes polymères au sein d'une chaîne polymère. Sous air, ces deux phénomènes coexistent et leurs contributions relatives dépendent de la nature chimique du polymère irradié. Pour les PEsU, certains auteurs ont observé une augmentation du nombre de réticulations avec le débit de dose (Shintani *et al.*, 1990; Tian *et al.*, 2015). Il a également été observé que la réticulation est le phénomène prédominant jusqu'à 500 kGy avec un débit de dose de 3,9 kGy·h⁻¹. Connaître le ratio des réticulations et scissions de chaînes formées lors de la radio-oxydation des polymères aide à l'identification des produits de dégradation. En effet, si la réticulation est prédominante, de nombreux produits ramifiés sont formés. Dans le cas où la scission de chaînes est prédominante, des produits de faibles masses molaires avec peu de ramifications sont alors formés en majorité.

Au-delà d'un certain nombre de réticulations, donc au-delà d'une certaine dose reçue, le polymère n'est plus soluble dans un solvant défini : cette dose est appelée « dose gel ». Pour les PEsU aromatiques, cette dose a été déterminée à 50 kGy dans l'acétone et le dichlorométhane à 33°C (Milekhin *et al.*, 2008).

Certains mécanismes de photo-oxydation des polymères PEsU sont similaires aux mécanismes de radio-oxydation. L'énergie déposée dans le matériau diffère, celle déposée par les rayonnements ionisants étant beaucoup plus importante. L'amorçage de la réaction est différent (David *et al.*, 1970; Rivaton *et al.*, 2006). Des mono- et di-quinone-imides sont produits lors de la photo-oxydation des segments rigides synthétisés à partir de 4,4'-méthylène diphenyl diisocyanate (MDI), colorant le polymère en jaune. D'autres produits colorés sont également formés selon le mécanisme nommé « réarrangement de photo-Fries », représenté en Figure I-6 (Wilhelm et Gardette, 1997).

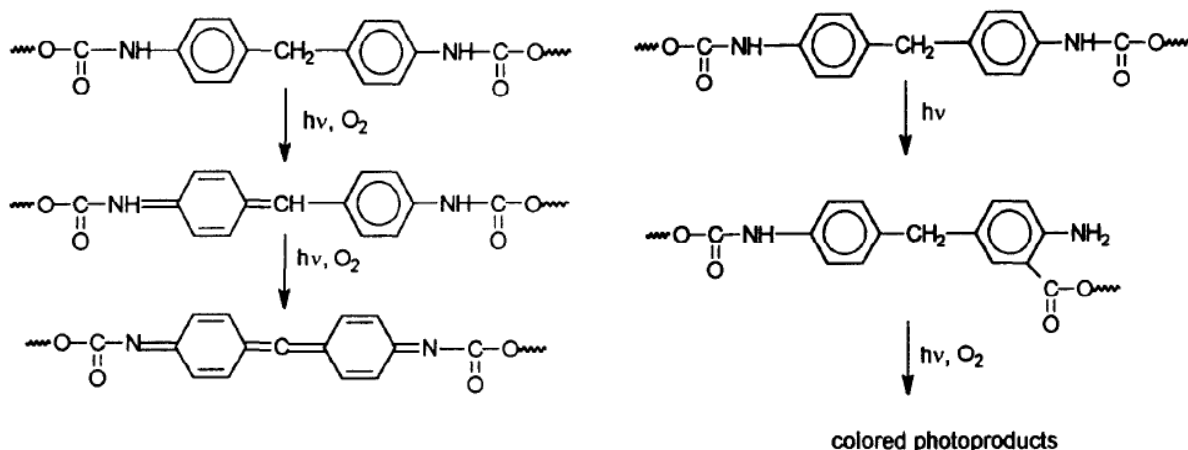


Figure I-6 - L'apparition de la couleur jaune lors de la photo-oxydation est due à la formation de mono- et di-quinone-imide (mécanisme à gauche) et d'autres produits colorés par le réarrangement dit de photo-Fries (mécanisme à droite) (Wilhelm et Gardette, 1997).

Lors de la photo-oxydation des segments rigides synthétisés à partir de MDI, Wilhelm *et al.* (1998) ont aussi observé la rupture homolytique de la liaison C-N, conduisant à la formation de deux macroradicaux $\text{PNH}^\bullet$ et $\text{P}'\text{O}-\text{C}^\bullet(=\text{O})$. La majeure partie de ces macroradicaux subit un réarrangement de photo-Fries, présenté à droite sur la Figure I-6. Les produits issus de ce réarrangement sont ensuite oxydés et conduisent à la formation d'acides carboxyliques. Selon les auteurs, c'est également le réarrangement de photo-Fries qui est à l'origine d'une partie des produits colorés responsables du jaunissement du matériau.

Néanmoins, la rupture de la liaison C-N n'induit pas forcément un réarrangement de photo-Fries. Le macroradical $\text{PNH}^\bullet$ peut également capter un radical hydrogène et ainsi former une amine aromatique. De plus, l'oxydation des segments rigides aromatiques catalyserait l'oxydation des segments souples polyesters (Wilhelm *et al.*, 1998).

Les segments rigides peuvent voir l'hydrogène du groupe méthylène être arraché, avec une attaque consécutive de l'oxygène sur le méthylène (à gauche sur la Figure I-7). Cette réaction crée des radicaux peroxydes ($\text{P}-\text{OO}^\bullet$) qui vont réagir avec un hydrogène d'une chaîne polymère voisine pour former des hydroperoxydes (POOH). Cette réaction est connue et est observée par plusieurs auteurs (Rabek, 1996; Wilhelm *et al.*, 1998; Dannoux, 2007). Ces hydroperoxydes ne sont pas stables et se retrouvent en faible concentration parmi les produits de dégradation. La plupart des hydroperoxydes formés se décomposent en radicaux alcoxydes après la rupture de la liaison O-O. Ces radicaux alcoxydes réagissent à leur tour pour former un aldéhyde puis un acide carboxylique (à droite sur la Figure I-7). Les acides aromatiques pourraient également être formés directement par la décomposition des hydroperoxydes sans étape intermédiaire (Wilhelm *et al.*, 1998).

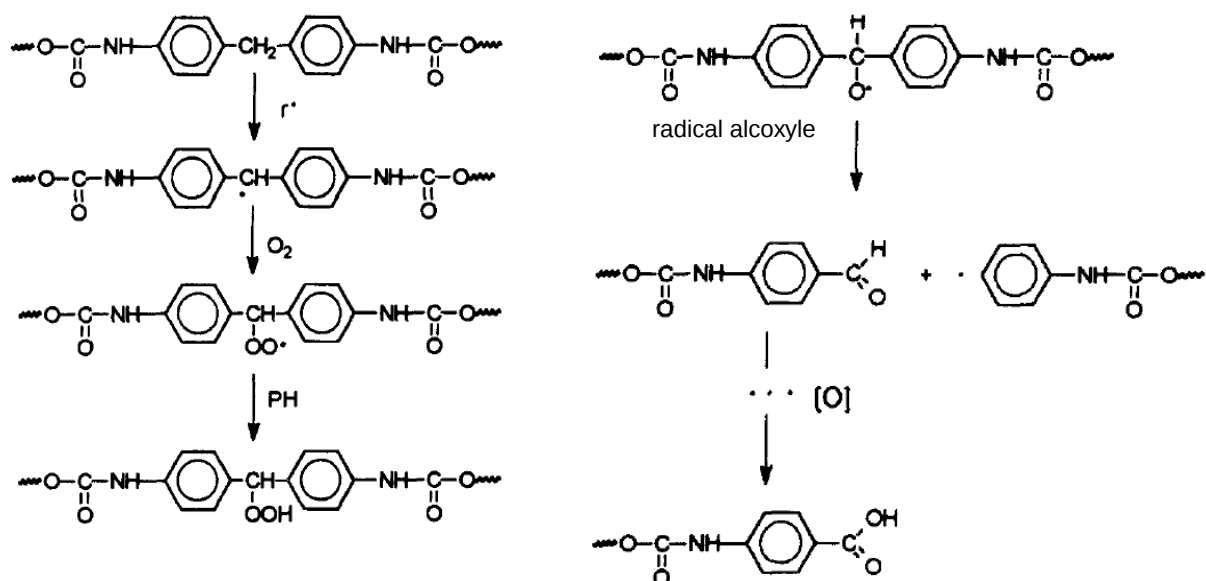


Figure I-7 - Radio-oxydation des segments rigides aromatiques et évolution du radical alcoxyle formé (Wilhelm et al., 1998).

À notre connaissance, Cooke *et al.* (1999a; 1999b), Tian *et al.* (2015) et Pierpoint *et al.* (2001) sont les seuls auteurs à avoir irradié un polyesteruréthane ayant la même formule développée que le PURm (irradiations sous rayonnements X et γ , jusqu'à 1000 kGy). Il s'agit du polyesteruréthane Estane® 5703 (PURE), qui ne contient quasiment ni charges ni additifs. Il ne possède pas exactement la même proportion de segments rigides et souples que le PEsU industriel d'intérêt ici, mais il peut être considéré comme un polymère modèle pour le PURm car la nature de ses segments souples et rigides est identique et leurs proportions sont relativement proches. Les auteurs ont observé la formation de radicaux instables à température ambiante, dont des radicaux peroxy.

Tian *et al.* (2015) ont montré que la radio-oxydation du PURE accroît la compatibilité entre segments souples et rigides. Cet accroissement de compatibilité serait la conséquence, d'une part de la formation de liaisons par réticulation entre les segments, rapprochant ainsi deux segments de nature différente, et d'autre part de l'augmentation de la mobilité des segments dans le polymère causée par les scissions de chaîne.

4.3 RADIO-OXYDATION DES AUTRES POLYESTERURÉTHANES

Dans cette section seront présentés les résultats obtenus sur des PEsU possédant des segments rigides aliphatiques. Ces polymères apportent des informations supplémentaires sur la radio-oxydation des segments souples et rigides.

La présence de groupes esters dans le PEsU favorise la création de radicaux par scission du groupe ester (Ferry *et al.*, 2014). Les radicaux créés semblent ensuite réagir majoritairement avec le dioxygène présent dans l'atmosphère car 70 % des radicaux détectés sont oxydés (Przybytniak *et al.*, 2006). De plus, Gorna et Gogolewski (2003) ont affirmé que la radio-

oxydation conduisait à une diminution de la masse molaire moyenne des PEsU, donc les scissions de chaînes seraient prépondérantes sur le phénomène de réticulation.

Néanmoins, les conclusions de Przybytniak *et al.* (2006) et Gorna et Gogolewski (2003) semblent contradictoires avec les résultats de Pierpoint *et al.* (2001) et Tian *et al.* (2015). Ces derniers, en observant l'évolution de la masse molaire, trouvent que la réticulation est prédominante. Cette différence est peut-être liée à la nature chimique de la résine du PEsU utilisée. Il faut noter que Pierpoint *et al.* (2001) et Tian *et al.* (2015) ont travaillé sur le PUR_e, le polymère modèle du PUR_m : nous nous baserons donc, si besoin, plutôt sur leurs conclusions que sur celle de Przybytniak *et al.* (2006) et Gorna et Gogolewski (2003).

Quelques auteurs ont étudié l'évolution de la surface du PEsU en fonction de la dose absorbée. Gorna et Gogolewski (2003) ont synthétisé des PEsU à partir d'un mélange polyol polyéther (polyéthylène glycol) et polyol polyester (polycaprolactone). Selon les proportions introduites de ces deux polyols, les auteurs distinguent deux types de PEsU avant irradiation : hydrophiles (segments souples synthétisés majoritairement à partir du polyéthylène glycol) et hydrophobes (segments souples synthétisés majoritairement à partir de polycaprolactone). Les PEsU hydrophobes, sous l'effet de la radio-oxydation, voient leur surface devenir légèrement plus hydrophobe et la rugosité de leur surface ne se trouve pas affectée. Les PEsU hydrophiles voient leur surface devenir plus hydrophile et la rugosité de leur surface augmente significativement (jusqu'à 76 % d'augmentation pour certains PEsU hydrophiles). Przybytniak *et al.* (2006) ont confirmé ce résultat en irradiant un PEsU synthétisé à partir de polycaprolactone, donc hydrophobe. Przybytniak *et al.* (2006) suggèrent que l'irradiation provoque une réorganisation des micro domaines. La réorganisation des micro domaines pendant l'irradiation a été également étudiée par Tian *et al.* (2015).

Saad *et al.* (2010) ont proposé un mécanisme de photo-oxydation des segments rigides qui complète les mécanismes de radio-oxydation déjà mentionnés. Les auteurs ont identifié que la liaison N-CH₂ peut être rompue (voie (1') sur la Figure I-8), conduisant à la formation d'une amine primaire ou de produits oxydés. Les auteurs ont également pris en compte la rupture de la liaison C(=O)-N (voie (3) sur la Figure I-8) et la formation de réticulations. La suite des réactions de la voie (3) diffère du mécanisme proposé en Figure I-6 car Saad *et al.* (2010) n'indiquent pas de réarrangement de photo-Fries après rupture de la liaison C(=O)-N mais plutôt une scission du groupe ester conduisant à la formation d'un radical et d'une molécule de dioxyde de carbone. Le radical formé réagit ensuite avec le dioxygène. Walo *et al.* (2013) ont observé cette même réaction après avoir radio-oxydé deux PEsU à faible dose (4 kGy). Ces auteurs ont également proposé un mécanisme de radio-oxydation des segments souples avec la rupture de la liaison O-CH₂ (voie (2) sur la Figure I-8).

Wilhelm et Gardette (1997) ont proposé un mécanisme complet de photo-oxydation des PEsU reprenant les réactions déjà mentionnées. A une longueur d'onde supérieure à 300 nm, un hydrogène est arraché au méthylène en α de la liaison N-H du groupe uréthane, conduisant à la formation d'acides carboxyliques, d'amino-esters et de peresters (voie (1) sur la Figure I-8). La liaison CH₂-N peut aussi directement se rompre pour aboutir aux mêmes produits de

dégradation. Lorsque la longueur d'onde utilisée est de 254 nm, alors deux autres voies réactionnelles sont mises en évidence : ces produits de photo-oxydation, *i.e.* dioxyde de carbone, amines et acides carboxyliques peuvent être générés par la rupture de la liaison C(=O)-N du groupe uréthane ou par la rupture de la liaison O-CH₂ du groupe ester (voies (2) et (3) sur la Figure I-8).

Il faut noter qu'au mécanisme proposé par Wilhelm et Gardette (1997) ont été ajoutés la réaction voie (1') et l'addition d'hydrogène sur le radical °CH₂- créé par la voie (3), afin de réaliser la synthèse de tous les mécanismes proposés par les différents auteurs ayant étudié la radio-oxydation et la photo-oxydation des PESU aliphatiques.

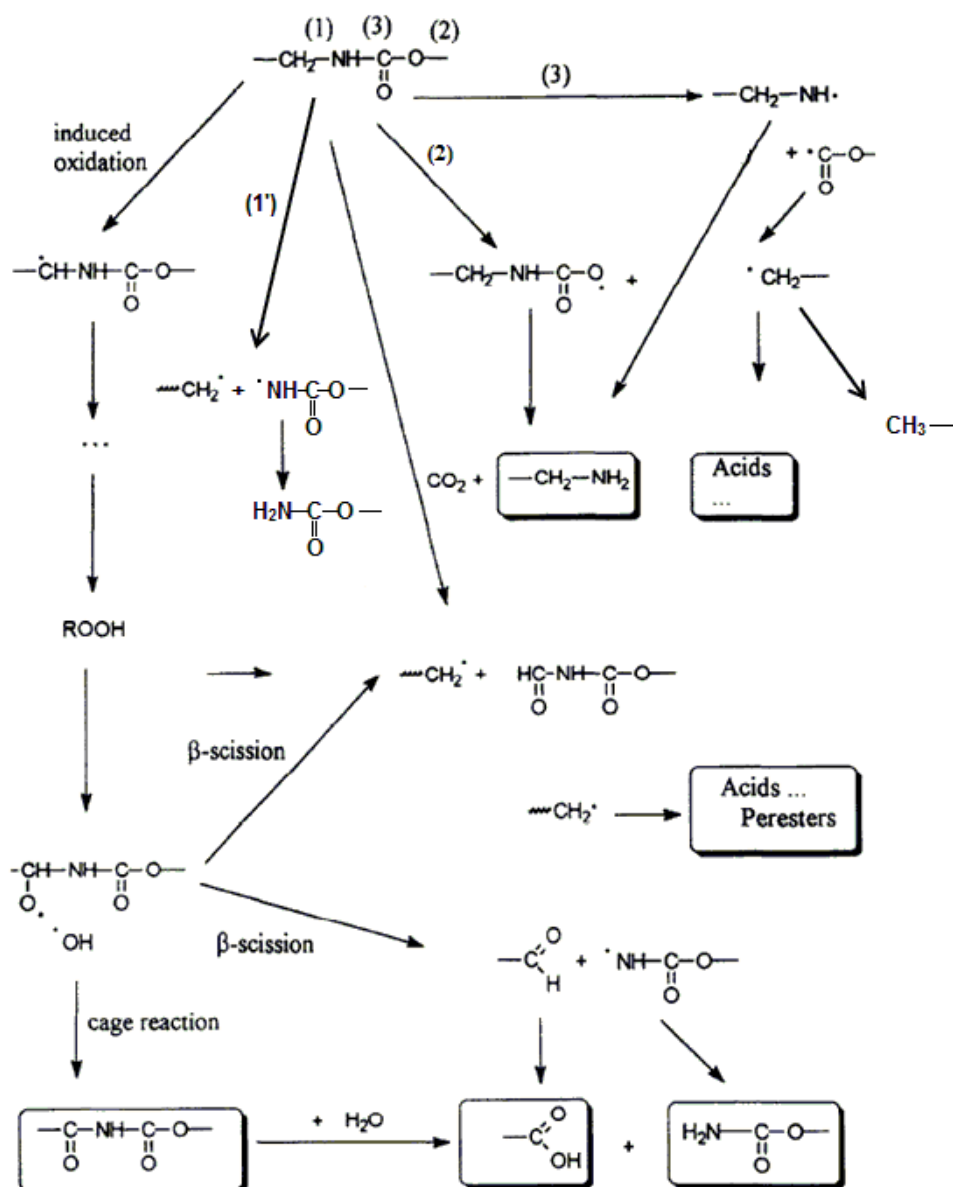


Figure I-8 - Mécanisme de photo-oxydation des polyesteruréthanes aliphatiques (Wilhelm et Gardette, 1997; Saad et al., 2010; Walo et al., 2013)

4.4 COMPLÉMENTS SUR LA RADIO-OXYDATION DES SEGMENTS RIGIDES AROMATIQUES : RADIO-OXYDATION DES POLYÉTHÉRURÉTHANES

Les articles traitant de la radio-oxydation des polyétheruréthanes à segments rigides aromatiques apportent des informations supplémentaires sur la radio-oxydation des segments rigides. Une synthèse de ces articles fait l'objet des paragraphes suivants.

Le relâchement de l'agent cancérigène 4,4'-diaminodiphénylméthane a été mis en évidence après stérilisation sous rayonnements γ de polyétheruréthanes possédant des segments rigides identiques à ceux du PURm (Hirata *et al.*, 1995). Plus les segments souples sont longs, plus la 4,4'-diaminodiphénylméthane est libérée en quantité importante. Cette molécule correspond à l'unité monomère constitutive des segments rigides.

Dannoux (2007) a étudié de façon particulièrement complète la radio-oxydation jusqu'à 1000 kGy d'un polyétheruréthane dont les segments rigides sont identiques à ceux du PURm. L'auteur conclut que trois mécanismes différents peuvent intervenir lors de la radio-oxydation des segments rigides:

- Il peut y avoir une rupture de la liaison uréthane, qui conduit au réarrangement de photo-Fries (à droite sur la Figure I-6 §4.2) ou à la formation de fonctions ester et amine (voie (3) sur la Figure I-8 §4.3).
- La liaison C-O dans le groupe uréthane peut également se rompre et conduire à la formation de fonctions amine et isocyanate (Figure I-9 a).
- Les irradiations provoquent l'émission d'un radical H° sur le méthylène du segment aromatique du polyétheruréthane et la réaction du macroradical polymère avec le dioxygène conduit *in fine* à la formation d'un radical alcoxyle (Wilhelm *et al.*, 1998) (Figure I-7 §4.2). Après réorganisation, ce radical conduit à la formation d'un dérivé d'acide benzoïque : il s'agit de la voie 1) sur la Figure I-9 b. Ce même radical peut également conduire à la formation d'une diquinone diimide par abstraction du second hydrogène sur le méthylène du polyétheruréthane : il s'agit de la voie 2) sur la Figure I-9 b. Ces mécanismes sont légèrement différents de ceux proposés par Wilhelm *et al.* (1998) mais conduisent aux mêmes produits.

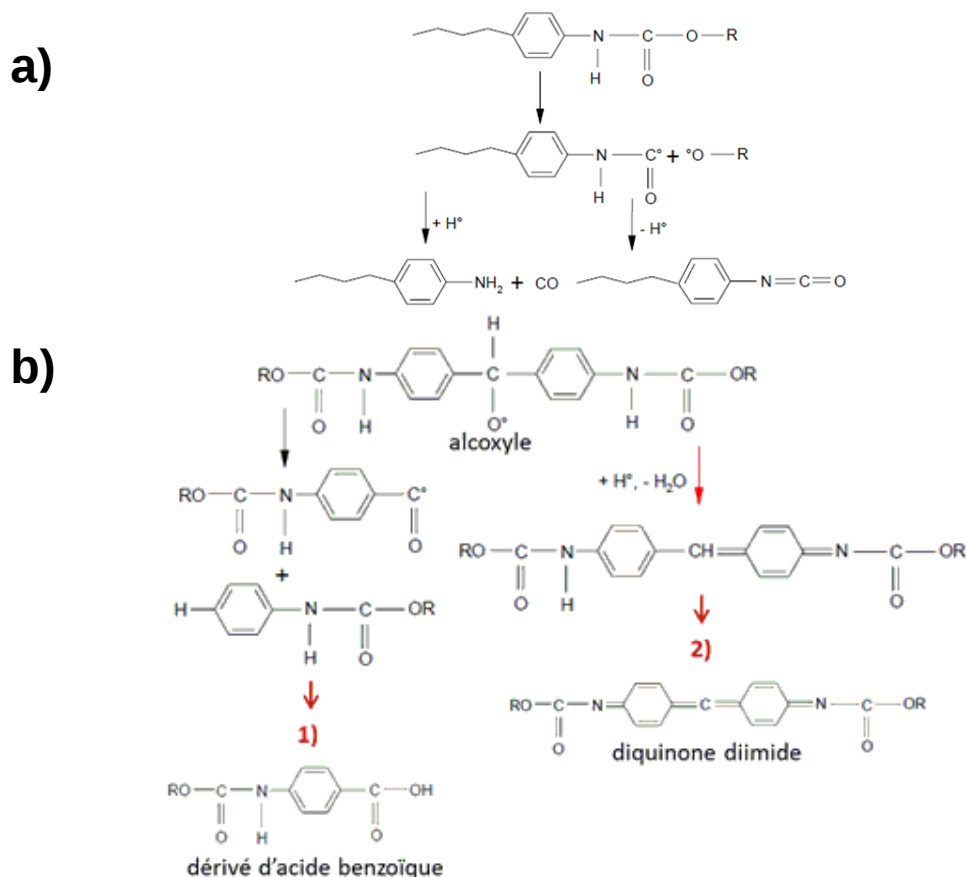
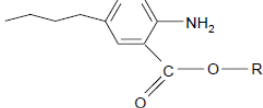
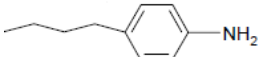
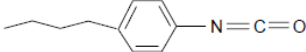
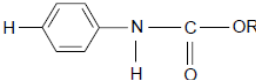
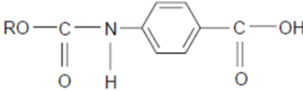
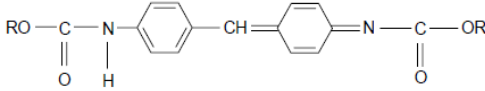
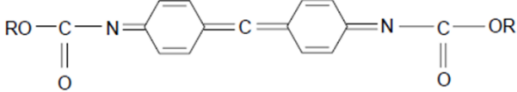


Figure I-9 – (a) Rupture de la liaison C-O dans le groupe uréthane dans les segments rigides aromatiques lors la radio-oxydation. (b) Réaction du dioxygène avec les radicaux formés par les segments rigides aromatiques lors de la radio-oxydation (Dannoux, 2007)

Suite à la radio-oxydation des segments rigides du polyétheruréthane étudiée par Dannoux (2007), les produits figurant dans le Tableau I-4 sont formés.

Tableau I-4 - Récapitulatif des produits formés lors de la radio-oxydation des segments rigides des polyuréthanes aromatiques (Dannoux, 2007)

Structure du produit formé lors de la radiolyse des segments rigides	Origine
	Rupture de la liaison C-N
CO ₂ (g)	
	Rupture de la liaison C-N et rupture de la liaison C-O
CO (g)	
	Rupture de la liaison C-O
	Réaction avec le dioxygène puis réaction de l'alcoxyle avec HO°
 dérivé d'acide benzoïque	Réaction avec le dioxygène puis réaction de l'alcoxyle avec HO°, suivie de la réaction avec OH° (voie 1)
	Réaction avec le dioxygène puis réaction de l'alcoxyle avec H°
H ₂ O	
 diquinone diimide	Réaction avec le dioxygène puis réaction de l'alcoxyle avec H°, suivie de la décomposition de la quinone imide (voie 2)

Plus la dose augmente, plus les produits formés sont oxydés (par exemple, les alcools primaires peuvent réagir pour former des acides carboxyliques). D'après Dannoux (2007), à partir d'une certaine dose reçue, les produits finaux de radio-oxydation ne seront représentés que par des acides carboxyliques et des aldéhydes de masse molaire faible.

4.5 COMPLÉMENTS SUR LA RADIO-OXYDATION DES SEGMENTS SOUPLES : RADIO-OXYDATION DES POLYESTERS

Les articles traitant de la radio-oxydation des PEsU présentés ci-dessus se focalisent sur la radio-oxydation du groupe uréthane (cf. §4.1, 4.2 et 4.3). Néanmoins, comme l'ont souligné quelques auteurs, les segments rigides sont moins affectés par la radio-oxydation que les segments souples (Maxwell *et al.*, 2003; Przybytniak *et al.*, 2006). Quelques résultats sur la radio-oxydation et la photo-oxydation des polyesters sont donc répertoriés ci-dessous et permettent d'évaluer leur effet sur les segments souples des polymères d'intérêt ici.

Buttafava *et al.* (2005) montrent que pour des doses inférieures à 100 kGy, le phénomène de scission de chaînes prévaut sur la réticulation, tandis qu'entre 100 et 300 kGy le phénomène de réticulation est prédominant.

Plusieurs auteurs ont observé la rupture de favorisée de la liaison CH₂-O du groupe ester lors de la photo-oxydation et de la radio-oxydation des polyesters (Babanalbandi *et al.*, 1996; Ferry *et al.*, 2014). Ravasio *et al.* (2008) et Bei *et al.* (2000) indiquent que la rupture de la liaison C(=O)-O est également observée de manière importante. Ces ruptures peuvent mener au relâchement de CO et de CO₂, ainsi qu'à la formation d'aldéhydes, d'alcools, d'acides carboxyliques ou d'alcane (Figure I-10). Mosnáček *et al.* (2013) ont mis en évidence un autre mécanisme constitant en une addition du dioxygène sur la chaîne polymère et conduisant à la création de cétones.

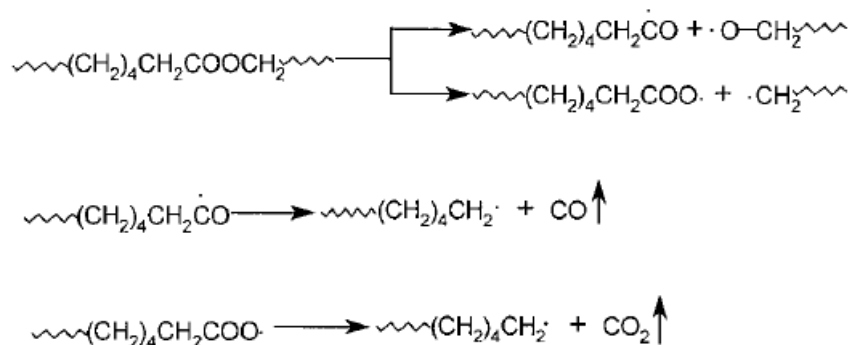


Figure I-10 – Mécanisme de photo-oxydation des polyesters proposé par (Bei *et al.*, 2000)

La radio-oxydation a pour effet de dégrader les polymères par émission de composés volatils (H₂, CO₂...), formation de nouvelles liaisons dans la chaîne (hydropéroxydes, cétones...), scissions de chaîne et réticulations. Les mécanismes de radio-oxydation dépendent de la nature chimique du polymère.

Pour les PEsU, certains auteurs ont observé que la réticulation est le phénomène prédominant jusqu'à 500 kGy. Les segments souples des polyesteruréthanes sont plus affectés par la radio-oxydation que les segments rigides, quelle que soit leur structure chimique. Au cours de ce travail de synthèse de l'état de l'art, les mécanismes de radio-oxydation ont été identifiés au niveau de la fonction uréthane (de la Figure I-6 à la Figure I-9) et au niveau de la fonction ester (Figure I-10) principalement.

5. LIXIVIATION DES POLYESTERURÉTHANES NON IRRADIÉS

Pendant une première phase de stockage en profondeur (phase d'exploitation en phase ventilée et phase après fermeture du stockage avant l'arrivée d'eau), les polymères contenus dans les colis de déchets MA-VL se dégraderont uniquement par radio-oxydation. Puis, entre 10 000 et 100 000 ans après la fermeture du site de stockage, de l'eau devrait venir saturer le site et atteindre les polymères au cœur des colis. En percolant à travers les barrières de conditionnement, l'eau se chargerait en ions hydroxyde et serait très basique (pH 13) (Berner, 1992; Bourbon, 2012). À ce moment-là, les polymères se dégraderaient par lixiviation en milieu aqueux basique.

Cette section concerne uniquement la lixiviation des PEsU non irradiés. Les résultats disponibles sur la lixiviation des PEsU irradiés sont répertoriés dans la section suivante (§6).

La littérature sur la lixiviation des PEsU étant peu abondante en comparaison avec celle sur la radio-oxydation, il n'y a pas de distinction faite selon les différentes formulations.

5.1 DÉFINITIONS

Lixiviation

Une lixiviation est une opération qui consiste à faire passer un solvant à travers un matériau solide : il y a donc une interaction qui s'opère entre le polymère et le solvant. Dans le cadre de cette étude, le solvant est une solution aqueuse à pH neutre (eau distillée) ou à pH basique (eau distillée avec ajout de sels NaOH et KOH). Le matériau est un polymère non irradié ou irradié.

Dans le cas d'un polymère non irradié, la lixiviation comprend dans un premier temps l'extraction et la solubilisation des additifs et des résidus de synthèse du polymère. Puis, dans un deuxième temps, elle comprend la diffusion de l'eau dans le polymère et la réaction de l'eau avec le polymère c'est-à-dire l'hydrolyse du polymère. Les résultats de la littérature présentés pour les lixiviations de PEsU non irradiés ne concernent que des polymères modèles. De plus, les phénomènes suivants : extraction des résidus de synthèse, diffusion de l'eau et réaction de l'eau avec le polymère sont très souvent regroupés sous le même terme « hydrolyse » pour les polymères non irradiés. Pour nous aligner avec la terminologie de la littérature, nous parlerons d'« hydrolyse » pour les polymères non irradiés et de « lixiviation » pour les polymères irradiés : la différence entre les deux termes venant de la diffusion des produits de radio-oxydation et de leur hydrolyse.

Lixiviat

Lorsque la lixiviation est arrêtée, le polymère et la solution aqueuse sont séparés. La solution aqueuse résultante est nommée « lixiviat ».

Produits de dégradation hydrosolubles (PDH)

Les produits de dégradation hydrosolubles (PDH) sont définis comme les produits de la lixiviation d'un polymère irradié ou non irradié et qui sont présents dans le lixiviat.

5.2 PRODUITS : CARACTÉRISATION ET QUANTIFICATION

Les segments souples des PEsU sont plus sensibles à l'hydrolyse que les segments rigides et la rupture de la liaison ester est prédominante (Salazar *et al.*, 2003; Dannoux, 2007). Cette rupture forme des acides carboxyliques et des alcools, comme le montre le mécanisme présenté en Figure I-11 (Bellenger *et al.*, 1995).

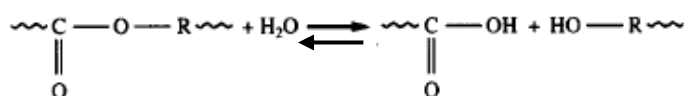


Figure I-11 - Mécanisme général de l'hydrolyse des polyesters (Bellenger *et al.*, 1995)

La réaction d'hydrolyse des esters est une réaction équilibrée à pH neutre. Elle peut être forcée dans le sens direct si l'hydrolyse est effectuée en milieu basique. La réaction se nomme alors saponification et se présente comme suit :

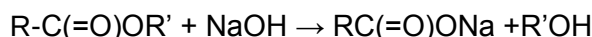


Figure I-12 - Mécanisme général de la saponification des polyesters

Les produits de la réaction sont des alcools et des carboxylates. Les carboxylates sont neutralisés grâce à un contre-ion (Na^+ ou K^+ par exemple) et la réaction devient ainsi quasi-totale (Smith et March, 2007).

Murgasova *et al.* (2002) ont proposé un mécanisme d'hydrolyse d'un PEsU ayant la même formule de résine que le PURm. Le mécanisme proposé, présenté en Figure I-13, conduit à la formation d'acide adipique (acide 1,6-hexanedioïque), de butane-1,4-diol et d'oligomères diols.

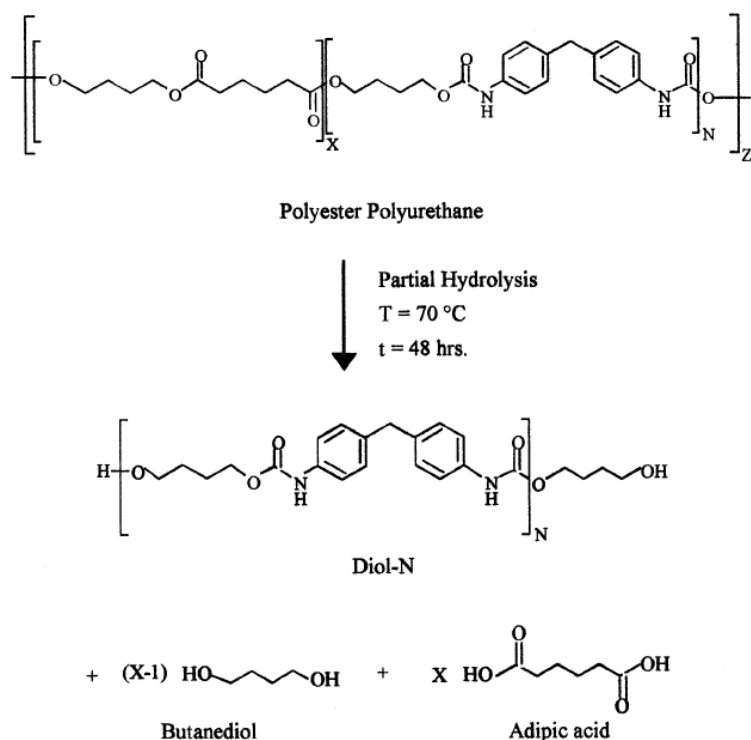


Figure I-13 - Mécanisme d'hydrolyse d'un polyesteruréthane (Murgasova et al., 2002)

L'hydrolyse peut aussi conduire à une rupture de la liaison entre les segments rigides et souples (voir Figure I-14). Dans ce cas, il y a formation d'acides carboxyliques et d'alcools. Cependant, les acides carboxyliques formés ne sont pas très stables dans l'eau et ont tendance à se transformer en amines primaires par décarboxylation (Zhang et al., 2001).

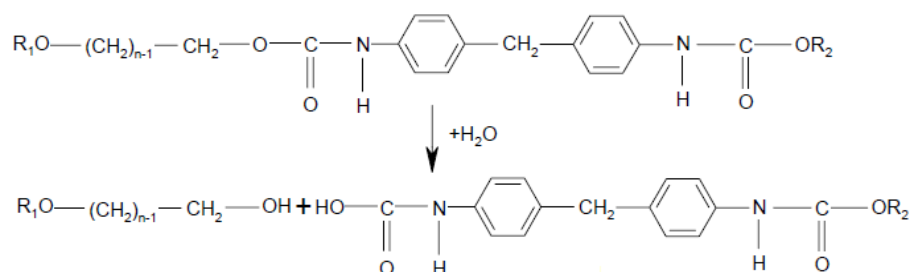


Figure I-14 - Schéma de l'hydrolyse des segments rigides des polyuréthanes aromatiques (Zhang et al., 2001)

De façon générale, le comportement du PEsU sous hydrolyse peut être assimilé à celui d'un polyester car l'hydrolyse des fonctions esters est prépondérante (Salazar et al., 2003). Ainsi, les produits de dégradation hydrosolubles (PDH) issus du PURm devraient donc être des alcools et des acides carboxyliques (ou carboxylates en milieu basique) de façon majoritaire et des amines primaires de façon minoritaire.

5.3 PARAMÈTRES D'INFLUENCE

Formulation de la résine polyuréthane

Hirata *et al.* (1995) ont détecté l'agent cancérigène 4,4'-diaminodiphénylméthane formé lors de la stérilisation d'un polyuréthane par autoclave, c'est-à-dire une hydrolyse par vapeur d'eau à 121°C sous air. Cette diamine peut être formée par décomposition de l'acide formé à partir de segments rigides de type MDI par le mécanisme présenté Figure I-14 (§5.2). Plus les segments souples sont courts, plus le 4,4'-diaminodiphénylméthane est produit en quantité importante lors de la stérilisation en autoclave. Cette conclusion est contraire à celle formulée par les mêmes auteurs concernant la stérilisation par irradiation γ où plus les segments souples sont longs, plus le 4,4'-diaminodiphénylméthane est produit en quantité importante (§4.3). Les segments souples aromatiques sont moins sensibles à l'hydrolyse que les segments souples aliphatiques (Hakkarainen et Albertsson, 2008).

Les segments rigides aromatiques sont plus sensibles à l'hydrolyse que les segments rigides aliphatiques (Oprea, 2012). En effet, les segments rigides aliphatiques étant plus solubles dans les segments souples que leurs homologues aromatiques, ils permettraient plus facilement les déplacements et les réarrangements des segments souples pendant l'hydrolyse. Ces derniers pourraient alors se regrouper et protéger leurs fonctions esters par liaisons hydrogène entre chaînes polymères.

Masse molaire

La masse molaire d'un polymère est directement reliée à la concentration en bouts de chaînes dans le polymère. Plus la masse molaire est faible, plus la concentration de bouts de chaînes est élevée. Les bouts de chaînes peuvent jouer le rôle de catalyseur lors de l'hydrolyse. Par exemple, en condition basique, les bouts de chaînes acides carboxyliques se déprotonent et peuvent attaquer les groupes esters présents dans la chaîne PEsU. Les bouts de chaînes hydroxyles ont également cette faculté (de Jong *et al.*, 2001). Cette dernière dépend du nombre d'atomes entre le bout de chaîne et le plus proche groupe ester dans la chaîne.

Il faut noter que dans ce cas, les scissions de chaînes ne sont pas équiprobables car les groupes esters situés en bout de chaînes sont préférentiellement hydrolysés. Ainsi, la masse molaire a une influence sur la cinétique de l'hydrolyse (Mauduit *et al.*, 1996).

Additifs

La présence d'additifs peut influencer la cinétique d'hydrolyse (Wolf et Kaul, 2000). Lorsqu'un polymère est immergé dans l'eau, les additifs peuvent être relâchés en quantité importante (Brocca *et al.*, 2002; Colombani *et al.*, 2009).

Hydrophobicité et cristallinité

L'architecture moléculaire du polymère ainsi que son hydrophobicité influence grandement la perméabilité du polymère à l'eau et donc l'hydrolyse.

La phase amorphe étant plus perméable à l'eau que la phase cristalline, elle est préférentiellement hydrolysée. Donc, plus un polymère est amorphe, plus il est sensible à l'hydrolyse. Au cours de l'hydrolyse il y a une augmentation du taux de cristallinité avec le temps (Bellenger *et al.*, 1995; Hakkarainen et Albertsson, 2008; Sarkar *et al.*, 2008; Vieira *et al.*, 2011). Par exemple, Eldsäter *et al.* (2000) ont remarqué une augmentation du taux de cristallinité du polycaprolactone de 54 à 68 % en 210 jours d'hydrolyse.

La présence de réticulations influence l'hydrolyse. Deux résultats contraires ont été observés :

- Les réticulations peuvent induire une diminution de la perméabilité du polymère à l'eau (McCaig et Paul, 1999). Dans ce cas, le taux de dégradation par hydrolyse diminue avec un nombre de réticulations croissantes.
- Les réticulations diminuent le taux de cristallinité dans le polymère, ce qui conduit à une augmentation du taux de dégradation par hydrolyse (Hakkarainen et Albertsson, 2008; Oprea, 2012).

Température

Un polyester sera plus sensible à l'hydrolyse lorsque celle-ci a lieu à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la phase amorphe (Allen *et al.*, 1991; Shah *et al.*, 1992). Les tests de vieillissement accéléré montrent que l'hydrolyse est de plus en plus rapide lorsque la température augmente. Cependant, l'hydrolyse des polymères en fonction de la température ne suit pas forcément la loi d'Arrhenius (Celina *et al.*, 2005). Il ne s'agit donc pas uniquement d'un phénomène thermiquement activé.

Dioxygène

Une hydrolyse réalisée en présence de dioxygène est plus rapide qu'une hydrolyse sous atmosphère inerte : la constante de réaction est multipliée par un facteur 3 pour le polyamide 6,6, par exemple (Bernstein *et al.*, 2005). La présence de dioxygène lors d'une hydrolyse met en compétition deux phénomènes : l'oxydation et l'hydrolyse du polymère. À basse température (à température ambiante par exemple), il a été prouvé que le phénomène d'oxydation était prédominant, alors qu'à température plus élevée, l'hydrolyse prédomine. Pour indication, la température de basculement de prédominance des phénomènes pour le polyamide 6,6 est de 50°C (Bernstein et Gillen, 2010; El-Mazry *et al.*, 2012).

pH

Wang *et al.* (2011) et Loh *et al.* (2006) ont observé qu'à 37°C le PEsU se dégrade plus vite à pH 11,5 qu'à pH 7,4 et qu'à pH 5. Par exemple, un même polymère va perdre environ 14 % en masse en 98 jours à pH 7,4 alors qu'il ne lui faut qu'une journée d'hydrolyse à pH 11,5 pour perdre 55 % de sa masse initiale. Les ions hydroxyde (OH^-) catalysaient davantage l'hydrolyse que les ions hydrogène (H^+) et les bouts de chaînes acides se solubilisaient mieux lorsque le pH est élevé (Carta *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2011). Cette conclusion rejoint les observations sur l'hydrolyse des polyesters menées par Jung *et al.* (2006). Ces auteurs ont étudié la dégradation de trois polyesters (poly(propylène carbonate), polycaprolactone (PCL) et acide D,L-polylactique (PLA)) en solution aqueuse à différents pH. Ils observent qu'il existe une plage de valeurs de pH pour lesquelles les polyesters se dégradent peu (pH entre

3 et 11) mais pour les pH très basiques ou très acides, la dégradation du matériau augmente fortement. Il faut noter que le taux de dégradation est plus important aux pH fortement basiques qu'aux pH fortement acides.

Enfin, le pH n'influencerait pas uniquement la cinétique d'hydrolyse mais aussi la proportion des produits formés. Un pH élevé et par conséquent la présence de cations tels que Na^+ et K^+ favorise la formation des produits d'hydrolyse anioniques tels que les carboxylates (Apelblat et Manzurola, 1987). De plus, le pH peut influencer la dégradation physique du polymère. Des clichés réalisés par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM pour field-emission scanning electron microscope) de l'acide poly(lactique-co-glycolique) hydrolysé à pH 2,4 et 7,4 montrent que la morphologie du polymère évolue différemment en milieu acide et en milieu neutre. A pH neutre, des pores apparaissent en surface du polymère, confirmant un phénomène d'autocatalyse connu pour ce polymère. A l'inverse, à pH acide, la surface reste lisse durant l'hydrolyse. Ce phénomène serait causé par les oligomères acides carboxyliques dont le pKa se situe aux alentours de 4. Ces acides, créés lors de l'hydrolyse, sont moins solubles à pH 2,4 qu'à pH 7,4, ils ne seraient pas relâchés en milieu acide aqueux mais cristalliseraient à la surface du polymère (Zolnik et Burgess, 2007).

Géométrie du polymère et volume de solution lixiviante

Outre l'effet du pH de la solution d'hydrolyse, la surface de polymère hydrolysé est un paramètre important (Grancarić et Kallay, 1993). La plupart des auteurs expriment la quantité de molécules relâchées en unité de masse par surface de polymère hydrolysé. Certains auteurs effectuent l'hydrolyse sous agitation permanente afin de s'assurer que toute la surface du polymère est en contact avec la solution extractante. L'épaisseur du polymère a aussi une influence sur la cinétique de l'hydrolyse. De manière générale, l'hydrolyse peut être une réaction volumique (l'eau diffuse dans tout le polymère puis l'hydrolyse a lieu de manière homogène dans le volume de polymère), surfacique (l'eau diffuse faiblement dans le polymère et l'hydrolyse n'a lieu qu'en surface du polymère) ou une combinaison des deux phénomènes (Göpferich, 1996; Tsuji et Ikada, 1998). Dans le cas d'épaisseurs importantes, l'autocatalyse peut avoir lieu au cœur du polymère dans le cas où les PDH diffusent très lentement au travers du polymère. La quantité de PDH relâchés peut aussi dépendre du volume de solution aqueuse dans lequel est immergé le polymère. Par exemple, si le volume est trop faible, un équilibre de la réaction d'hydrolyse ou la limite de solubilité d'un PDH peuvent être atteints (Van Landuyt *et al.*, 2011).

Présence de catalyseurs

Les ions métalliques (Cu(II) , Zn(II) , Co(II) ...) peuvent accélérer la cinétique d'hydrolyse d'un polymère par complexation des produits d'hydrolyse (Kelly *et al.*, 2001; Carta *et al.*, 2003).

5.4 CINÉTIQUE

Les paragraphes suivants présentent les articles relatifs à la cinétique de relâchement des PDH issus de la lixiviation des PEsU non irradiés : données expérimentales disponibles, diffusion de l'eau dans le PEsU et modélisation de l'hydrolyse.

5.4.1 Suivi expérimental de la cinétique : données existantes sur les polyesteruréthanes

Concernant les données expérimentales disponibles dans la littérature sur la cinétique d'hydrolyse du PEsU, la plupart des auteurs effectuent uniquement un suivi de la perte de masse du polymère en fonction de la durée d'hydrolyse. Peu d'articles s'intéressent à la cinétique de relâchement des produits formés lors de l'hydrolyse des polyuréthanes. Kopperud *et al.* (2011) ont suivi la cinétique de relâchement de deux monomères (uréthane diméthacrylate (UDMA) et 2-HEMA (2-hydroxyethyl méthacrylate)) lors de l'hydrolyse en milieu neutre à 37°C du Triad VLC, un polyuréthane majoritairement synthétisé à partir du monomère UDMA et utilisé en orthodontie. Le relâchement de ces monomères affiche des profils différents. À gauche de la Figure I-15, la quantité d'UDMA relâchée par jour diminue régulièrement pendant dix jours alors qu'à droite de la Figure I-15, la quantité de 2-HEMA relâchée par jour diminue brutalement jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle en l'espace de quatre jours.

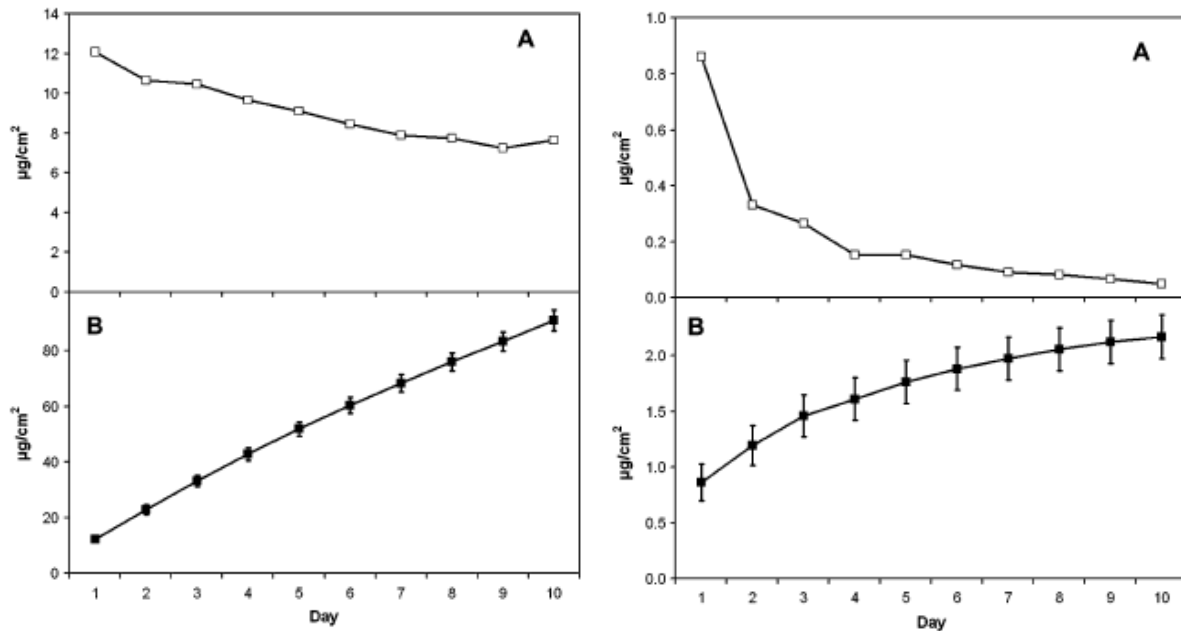


Figure I-15 - Suivi de la cinétique de relâchement des monomères UDMA (à gauche) et 2-HEMA (à droite) dans un PEsU. En haut, quantité relâchée jour après jour, en bas quantité cumulée relâchée (Kopperud *et al.*, 2011).

Loh *et al.* (2006) ont étudié les profils de perte de masse de quatre PEsU différents observés après hydrolyse à pH 7,4 et 11,5 à une température de 37°C (Figure I-16). Sur la figure, les mêmes symboles sont utilisés pour identifier un même PEsU sur les deux graphiques.

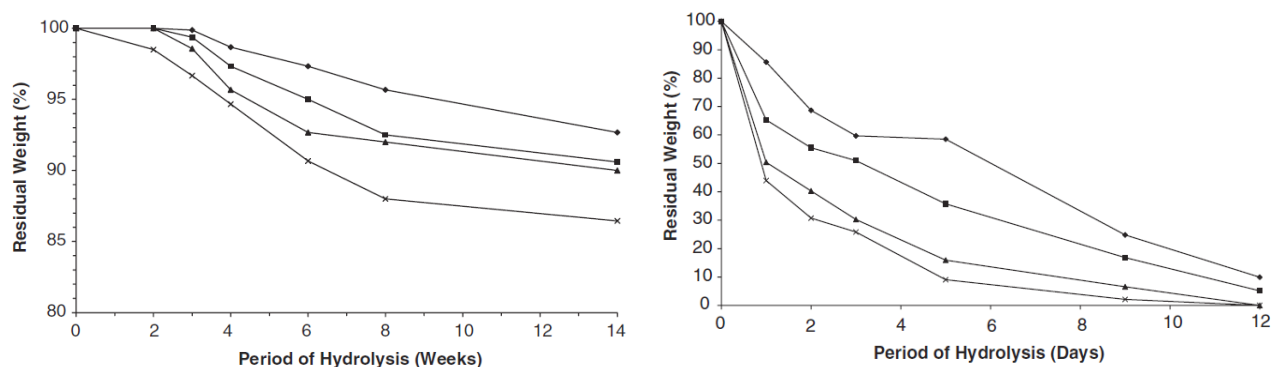


Figure I-16 - Profil de la perte de masse de polyesteruréthanes différents subissant une hydrolyse en milieu neutre à pH 7,4 (à gauche) et à pH 11,5 (à droite) à 37°C (Loh et al., 2006)

L'échelle de temps n'est pas la même entre l'hydrolyse en milieu neutre (semaines) et l'hydrolyse en milieu basique (jours). Ces résultats confirment donc que les PEsU se dégradent beaucoup plus rapidement en milieu basique qu'en milieu neutre. L'évolution du nombre de groupes esters en fonction du temps suit une loi cinétique du premier ordre. Les auteurs proposent un mécanisme de dégradation en supposant que l'hydrolyse basique peut être assimilée à une accélération de l'hydrolyse en milieu neutre. Ainsi, grâce aux observations faites pour l'hydrolyse basique, il serait possible de connaître les étapes de fin d'hydrolyse en milieu neutre. Le mécanisme suivant est proposé : lors de la phase initiale, le PEsU n'enregistre pas de perte de masse mais des scissions aléatoires de chaînes dues à l'hydrolyse des groupes esters sont observées. L'eau s'infiltre ensuite dans le matériau. Au bout d'un certain temps d'hydrolyse, des blocs entiers de segments souples se détachent de la résine PEsU et laissent place à des pores. Ces pores facilitent la pénétration de l'eau et accélèrent ainsi l'hydrolyse. Les pores s'agrandissent jusqu'à ce que le matériau soit réduit en poudre. Il faut noter que l'hypothèse formulée par les auteurs, c'est-à-dire que le pH n'influe que sur la cinétique de l'hydrolyse, ne semble pas justifiée d'après les travaux cités précédemment (cf. §5.3).

Wang et al. (2011) ont étudié au microscope électronique à balayage (MEB) la surface de polyuréthanes biodégradables après hydrolyse en milieu neutre (pH 7,4). Les auteurs ont observé l'apparition de pores dès 48 heures d'hydrolyse ainsi que l'élargissement de ces pores jusqu'à dégradation complète du polymère. Loh et al. (2006) ont également réalisé des microphotographies de PEsU ayant subi une hydrolyse basique pendant neuf jours (Figure I-17). Des micropores, à l'échelle de la dizaine de micromètres, apparaissent dès le premier jour puis s'agrandissent. Après neuf jours d'hydrolyse, le PEsU étudié est réduit en poudre. Des observations similaires ont été reportées lors d'études de l'hydrolyse des polyesters : par exemple, Htay (2004) a suivi l'évolution physique de films de très faible épaisseur de PCL soumis à l'hydrolyse basique. L'épaisseur des films est de l'ordre de la dizaine de micromètres et plus le film est fin, plus la dégradation est rapide et importante. Les premières heures d'hydrolyse montrent souvent une dégradation faible tandis que les dernières heures (étude réalisée jusqu'à 28 heures) présentent une vitesse de dégradation plus importante. Juste avant de se dissoudre complètement, les films se fragmentent. L'analyse au microscope a

permis de déduire que l'hydrolyse induit l'augmentation de la rugosité de la surface des films et la création de micropores, ce qui implique la réduction progressive de l'épaisseur, jusqu'à dissolution totale. L'augmentation de la rugosité des films avec la durée de l'hydrolyse est confirmée par Raghavan et Egwim (2000), qui ont hydrolysé une résine isopolylester réticulée. Selon Vieira *et al.* (2011), la création de micropores signifie qu'il pourrait y avoir autocatalyse de l'hydrolyse des groupes ester. Ce phénomène est aussi confirmé, via la modélisation de la cinétique, pour l'hydrolyse du polyuréthane Estane® 5703 (PURE) par de la vapeur d'eau (Salazar *et al.*, 2003).

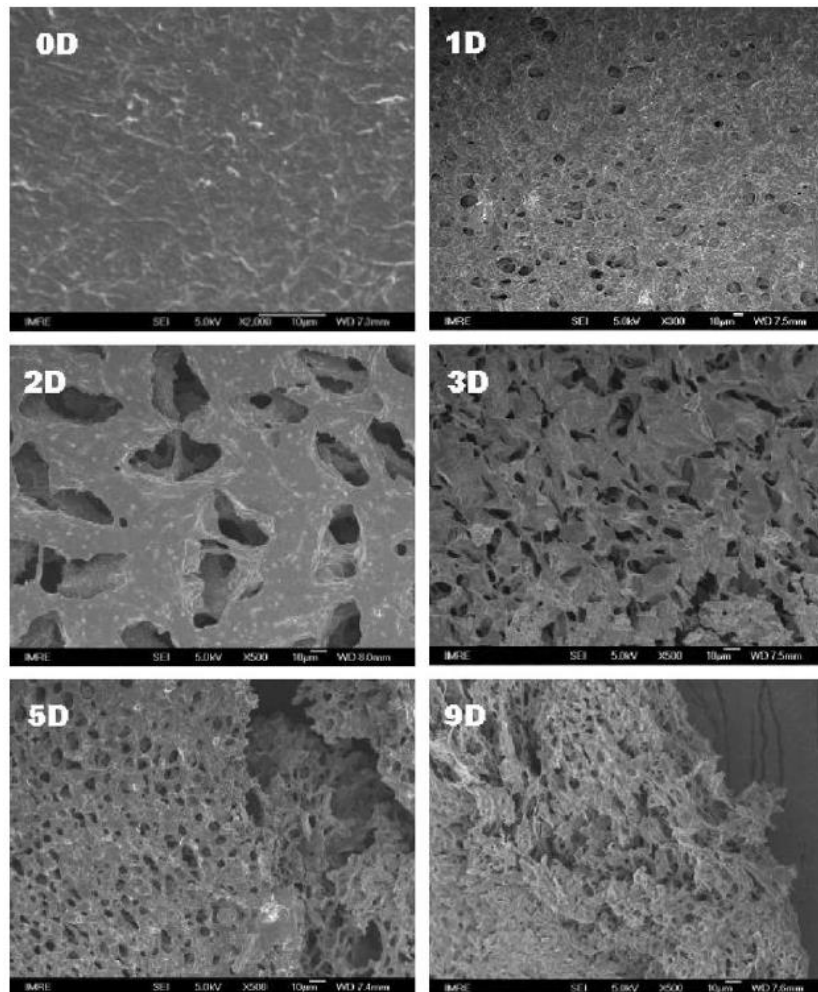


Figure I-17 – Microphotographies réalisées par MEB d'un PEsU non irradié et lixivié à pH 11,5 en fonction de la durée de lixiviation (en haut à gauche de chaque image la durée en jours) (Loh *et al.*, 2006).

5.4.2 Diffusion de l'eau dans les polyesteruréthanes

Lors de l'hydrolyse d'un polymère, la réaction chimique d'hydrolyse n'intervient pas seule. D'autres phénomènes physiques peuvent conditionner la cinétique de dégradation du polymère. La vitesse de diffusion de l'eau dans le matériau fait partie de ces phénomènes. Il est donc important d'estimer son impact.

Selon Chin *et al.* (1999), il existe deux phénomènes physiques régissant la diffusion de l'eau liquide dans un polymère : l'adsorption et l'absorption. L'absorption est la prise d'eau par les pores présents dans un matériau. Ce phénomène n'induit pas de plastification ni de gonflement du matériau contrairement à l'adsorption. L'adsorption est le fait que l'eau se lie au matériau par liaisons faibles de type Van der Waals ou dipolaires. Si un polymère n'est pas poreux, alors la diffusion de l'eau est reliée principalement à l'adsorption. Si un polymère présente des pores, des bulles d'air ou autres défauts, l'absorption et l'adsorption influenceront simultanément la diffusion de l'eau. Plusieurs auteurs mesurent la prise d'eau par des polyesters en fonction du temps d'immersion dans l'eau par simple pesée (Chin *et al.*, 1999; Farrar et Gillson, 2002; Kasyapi *et al.*, 2015; Špírková *et al.*, 2016). Il est également possible d'estimer le temps de diffusion de l'eau à travers un film de polymère par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée. Cette technique permet également de calculer le coefficient de diffusion dans le cas où la diffusion suit la loi de Fick (Karimi, 2011). Pretsch *et al.* (2009) ont immergé un PEsU dans de l'eau distillée et ont remarqué que la diffusion de l'eau dans le polymère suit la loi de Fick. Ils ont déterminé les coefficients de diffusion à différentes températures : ceux-ci sont présentés dans le Tableau I-5.

Tableau I-5 - Coefficients de diffusion de l'eau liquide déterminés par (Pretsch *et al.*, 2009) dans un PEsU.

Température d'hydrolyse (°C)	Coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
22	$2,6 \cdot 10^{-11}$
55	$9,2 \cdot 10^{-11}$
80	$12,4 \cdot 10^{-11}$

Les résultats obtenus avec la vapeur d'eau permettent d'obtenir des ordres de grandeur. La diffusion de la vapeur d'eau dans les PEsU semble suivre la loi de Fick. Pissis *et al.* (1996) ont mesuré un coefficient de diffusion à 27°C à $1,9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ sur un PEsU. Salazar *et al.* (2002) ont estimé le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le PURe entre $0,87 \cdot 10^{-11}$ et $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

La diffusion de la vapeur d'eau dépend de plusieurs paramètres, dont la porosité (volume libre) du polymère, son hydrophilie, son taux de cristallinité, sa microstructure. Elle est également dépendante de la température selon une équation de type Arrhenius (Doty, 1946; Karimi, 2011). Pour certains polymères comme le polyamide 6,6, la perméabilité de la vapeur d'eau ne semble pas dépendre de la température (El-Mazry *et al.*, 2012).

Lors de ce travail, le polymère d'intérêt PURm ayant une épaisseur égale à 0,5 mm (cf. chapitre II, §3), la réaction d'hydrolyse ne devrait pas être limitée par la diffusion de l'eau si le coefficient de diffusion du PURm est du même ordre de grandeur que les coefficients de la littérature.

5.4.1 Modélisation de la cinétique d'hydrolyse

La modélisation consiste à répertorier toutes les réactions chimiques et les phénomènes physiques (diffusion, adsorption, changement d'état...) pouvant intervenir. De ces réactions et ces phénomènes se dégagent des équations décrivant le système étudié (c'est-à-dire le polymère, l'eau et les produits d'hydrolyse). Il est souvent nécessaire d'effectuer des hypothèses simplificatrices (développements limités, approximations des états quasi stationnaires...) ou de négliger des phénomènes pour valider analytiquement le modèle. Ensuite, l'expérience de dégradation du polymère est menée, au cours de laquelle des paramètres sont choisis et suivis en fonction du temps (concentration d'un produit d'hydrolyse par exemple). L'équation mathématique retenue pour ces paramètres est testée sur les données expérimentales. Si l'équation corrèle les données expérimentales, alors le modèle est validé et des constantes de réaction sont calculées.

Démarche classique

La démarche classique divise la cinétique en deux grandes catégories : les réactions homogènes et les réactions hétérogènes (Scacchi *et al.*, 1996). Une réaction homogène est une réaction se déroulant au sein d'une même phase tandis qu'une réaction hétérogène se déroule à l'interface entre deux phases. Les principes régissant les réactions homogènes sont plutôt bien connus tandis que ceux de la cinétique hétérogène sont plus complexes et restent en partie inconnus. La caractéristique commune des réactions hétérogènes est l'existence d'un front de réaction.

Dans le cas de l'hydrolyse d'un polymère, il serait plutôt intuitif de s'orienter vers les principes de la cinétique hétérogène car la réaction se déroule entre un solide (le polymère) et un liquide (l'eau). Cependant, sous certaines conditions, le polymère et l'eau dans le polymère peuvent être considérés comme une phase homogène. Ceci dépend de plusieurs paramètres tels que la vitesse de diffusion de l'eau dans le polymère, de la géométrie du polymère, du nombre de molécules d'eau pouvant s'insérer dans le polymère, etc.

En cinétique homogène, dans un réacteur fermé et dans le cas d'une réaction impliquant un unique réactif A de stœchiométrie a , la démarche classique de cinétique homogène consiste à écrire la vitesse de réaction (I-2) ci-dessous, avec n l'ordre de la réaction:

$$\begin{array}{l} aA \rightarrow \text{produits} \\ -\frac{1}{a} \times \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \end{array} \quad (\text{I-2})$$

Ensuite, une hypothèse est émise sur la valeur de n et l'équation différentielle qui en résulte est résolue.

$$\begin{aligned}n = 0, [A] &= [A]_0 - ak \times t \\n = 1, \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) &= ak \times t \\n = 2, \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} &= ak \times t\end{aligned}\tag{I-3}$$

Selon l'hypothèse émise, $[A]$, $\ln([A])$, ou $\frac{1}{[A]}$ est tracé en fonction du temps et est validé (ou non) par une régression linéaire.

Souvent, cette démarche n'est pas suffisante pour modéliser les données expérimentales enregistrées lors de l'hydrolyse d'un polymère. Les prochains paragraphes développent deux modèles disponibles dans la littérature et appliqués à l'hydrolyse des polymères.

Modèle de scissions de chaînes (modèle de Yoon)

Yoon *et al.* (1997) proposent un modèle d'hydrolyse d'un polymère par scissions des chaînes polymère qui prend en compte :

- L'équiprobabilité des scissions de chaînes : la scission de chaîne peut se produire sur n'importe quel groupe ester, indifféremment de sa position sur la chaîne polymère et indifféremment de la longueur de la chaîne polymère.
- L'évacuation des produits d'hydrolyse hors du polymère dans l'eau. Ce modèle correspond donc bien à l'hydrolyse d'un polymère immergé dans l'eau.
- L'homogénéité de la réaction d'hydrolyse dans tout le polymère (la réaction est considérée comme une réaction volumique) ;
- La réaction d'hydrolyse totale.

Ce modèle ne prend pas en compte :

- La diffusion des produits d'hydrolyse de l'intérieur vers l'extérieur du polymère ;
- La diffusion des produits d'hydrolyse dans l'eau ;
- La diffusion de l'eau dans le polymère (la concentration de l'eau dans le polymère est considérée comme constante) ;
- L'autocatalyse ;
- Une réversibilité de la réaction d'hydrolyse ;
- Une composition de la résine polymère multiblocs possédant différents groupes fonctionnels hydrolysables ;
- L'effet du pH.

Le principe du modèle est le suivant. Soit P_i une chaîne polymère possédant i unités répétitives et W une molécule d'eau.



Une constante de vitesse k_H est associée à chaque scission de chaînes et elle est supposée égale pour toutes les scissions présentées dans l'ensemble d'équations (4). La scission de P_2 donne deux fois P_1 . Mise à part cette réaction, il y a deux scissions possibles pour obtenir P_r à partir de P_n : du côté droit de la chaîne ou du côté gauche. L'écriture de ces deux scissions est strictement la même et elles ont exactement la même vitesse de réaction. L'équation $P_n + W \rightarrow P_r + P_{n-r}$ apparaît donc rigoureusement deux fois. Pour chaque chaîne polymère, il est possible de décrire la concentration en fonction du temps, suivant l'ensemble d'équations (I-5) :

$$\begin{aligned} \frac{d[P_1]}{dt} &= 2k_H[W] \sum_{i=2}^{\infty} [P_i] \\ \frac{d[P_2]}{dt} &= -k_H[W][P_2] + 2k_H[W] \sum_{i=3}^{\infty} [P_i] \\ &\dots \\ \frac{d[P_n]}{dt} &= -(n-1)k_H[W][P_n] + 2k_H[W] \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] \end{aligned} \quad (I-5)$$

En posant $\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n]$ et $\tau = \int_0^t k_H[W] dt$, l'ensemble d'équations (I-4) devient :

$$\begin{aligned} \frac{d[P_1]}{d\tau} &= 2(\lambda_0 - [P_1]) \\ \frac{d[P_2]}{d\tau} &= -3[P_2] + 2(\lambda_0 - [P_1]) \\ &\dots \\ \frac{d[P_n]}{d\tau} &= -(n+1)[P_n] + 2 \left(\lambda_0 - \sum_{i=1}^{n-1} [P_i] \right) \end{aligned} \quad (I-6)$$

Par définition, le degré de polymérisation μ_n est le nombre moyen d'unités monomériques dans une chaîne polymère :

$$\mu_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i[P_i]}{\sum_{i=1}^{\infty} [P_i]} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0} \quad (I-7)$$

À noter que λ_1 reste constant en fonction du temps puisqu'il représente la concentration en unités monomériques, donc $\lambda_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n]_0$. Cependant λ_0 dépend du temps. Sa vitesse est égale à la somme de l'ensemble des équations (I-6). Donc :

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = 2(\lambda_0 - [P_1]) - \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)[P_n] + 2 \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] \quad (I-8)$$

Sachant que

$$\sum_{n=2}^{\infty} \sum_{i=n+1}^{\infty} [P_i] = \sum_{n=2}^{\infty} (n-1)[P_n] - \sum_{n=2}^{\infty} [P_n] \quad (I-9)$$

Alors l'équation (I-8) devient :

$$\frac{d\lambda_0}{d\tau} = (\lambda_1 - \lambda_0) \quad (I-10)$$

En appliquant la transformée de Laplace sur l'ensemble des équations (I-6) et sur l'équation (I-10), en utilisant la propriété $L[y'] = pL(y) - y(0)$ ainsi que la décomposition en éléments simples, les équations différentielles peuvent être résolues. Les équations suivantes sont donc obtenues :

$$\begin{aligned} L[\lambda_0] &= \frac{[\lambda_0]_0}{p+1} + \frac{\lambda_1}{p(p+1)} \\ L[P_1] &= \frac{[P_1]_0}{p+2} + \frac{2[\lambda_0]_0}{(p+1)(p+2)} + \frac{2\lambda_1}{p(p+1)(p+2)} \\ &\vdots \\ L[P_n] &= L[P_{n-1}] \frac{p+n-2}{p+n+1} - \frac{[P_{n-1}]_0 - [P_n]_0}{p+n+1} \end{aligned} \quad (I-11)$$

Il est possible de trouver une solution analytique pour les solutions de l'équation (I-11) en s'arrêtant à $n = q$ avec q le plus grand nombre d'unités monomériques pour lequel la chaîne polymère est hydrosoluble. Dans ce cas, il est supposé que $[P_1]_0 = [P_2]_0 = \dots = [P_q]_0 = 0$. En utilisant les tables des transformées de Laplace, l'ensemble des équations (I-11) devient :

$$\begin{aligned} \frac{[P_1]}{\lambda_1} &= 1 - 2\left(1 - \frac{1}{\mu_{n0}}\right)e^{-\tau} + \left(1 - \frac{2}{\mu_{n0}}\right)e^{-2\tau} \\ \frac{[P_2]}{\lambda_1} &= \left(1 - \frac{1}{\mu_{n0}}\right)e^{-\tau} - 2\left(1 - \frac{2}{\mu_{n0}}\right)e^{-2\tau} + \left(1 - \frac{3}{\mu_{n0}}\right)e^{-3\tau} \\ &\vdots \\ \frac{[P_q]}{\lambda_1} &= \left(1 - \frac{(q-1)}{\mu_{n0}}\right)e^{-(q-1)\tau} - 2\left(1 - \frac{q}{\mu_{n0}}\right)e^{-q\tau} + \left(1 - \frac{(q+1)}{\mu_{n0}}\right)e^{-(q+1)\tau} \end{aligned} \quad (I-12)$$

Plus la constante de réaction k est grande, plus le polymère se dégrade rapidement. La masse molaire évolue plus rapidement en fonction du temps que la perte de masse.

Ce modèle a été testé par les auteurs Yoon *et al.* (1997) sur trois jeux de données expérimentales issues de la littérature. Sur les trois jeux, deux n'ont pas validé le modèle de Yoon ; le dernier jeu de données, celles validant le modèle, sont présentées en Figure I-18. Dans les deux cas, la perte de masse expérimentale est plus rapide que ce que prévoit le modèle.

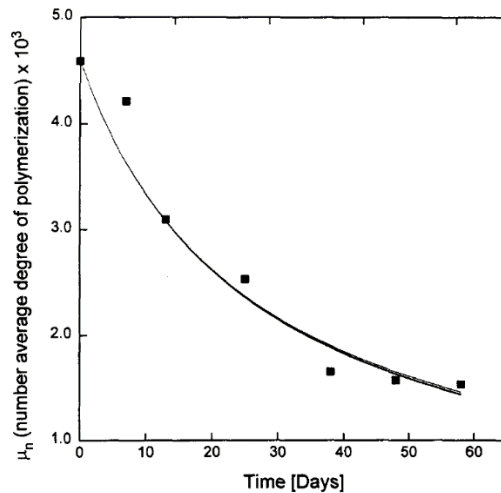


Figure I-18 - Evolution du degré moyen de polymérisation d'un polyester non irradié en fonction de la durée de lixiviation à pH 7,4 à 55°C. Les points sont les résultats expérimentaux de Doi et al. (1990). La ligne est le modèle proposé par Yoon et al. (1997).

Dans le cas des données de Doi et al. (1989), la perte de masse mesurée ne serait pas causée uniquement par la dissolution des chaînes polymères de faibles masses molaires mais aussi par la fragmentation du film de polymère en petites particules.

Concernant les données de Arvanitoyannis et al. (1995), l'hydrolyse a été réalisée en milieu basique. Yoon et al. (1997) supposent que la constante de vitesse est tellement élevée que l'hydrolyse ne se fait qu'en surface du polymère, ce qui est, là encore, incompatible avec le modèle proposé.

Modèle avec prise en compte de l'autocatalyse

Salazar et al. (2003) ont modélisé l'hydrolyse du PUR Estane® 5703 (PUR) par de la vapeur d'eau à pH neutre.

Les hypothèses émises dans le modèle sont les suivantes :

- Le mécanisme prépondérant du PUR est l'hydrolyse des groupes esters.
- La réaction est autocatalysée.
- L'hydrolyse est réversible : réaction équilibrée.
- L'eau qui a pénétré dans le polymère forme des agrégats et ces agrégats peuvent réagir sur les fonctions ester du polymère.
- Les fonctions amines présentes en bouts de chaîne dans le polymère sont capables de neutraliser les bouts de chaîne acides formés lors de l'hydrolyse.

Le modèle met en jeu cinq réactions :



Où E représente une fonction ester, A une fonction acide, A₂ une paire d'ions acides associés (dimère d'acides), W une molécule d'eau qui a pénétré dans le polymère, L une fonction alcool, W_(g) une molécule d'eau sous forme gazeuse dans l'atmosphère et W₅ un agrégat formé de 5 molécules d'eau. L'existence de A₂ se justifie par le fait que la constante diélectrique dans le polymère est trop faible pour dissocier des ions (Salazar et Pack, 2002). La cinétique est d'ordre 1 sur tous les produits concernés par les réactions ci-dessus (équations (I-13) à (I-17)).

La concentration mesurée en acides est légèrement plus faible que celle prédite par le modèle, c'est-à-dire que la vitesse d'hydrolyse mesurée est un peu plus faible que celle calculée. Afin d'ajuster le modèle, une réaction a été ajoutée :



Où N, A' et A'N sont respectivement une fonction amine en bout de chaîne, une fonction acide en bout de chaîne et une paire d'ions regroupant les deux chaînes.

Les auteurs Salazar *et al.* (2003) ont validé le modèle sur des données expérimentales acquises sur le PURE dans plusieurs laboratoires (exemple en Figure I-19).

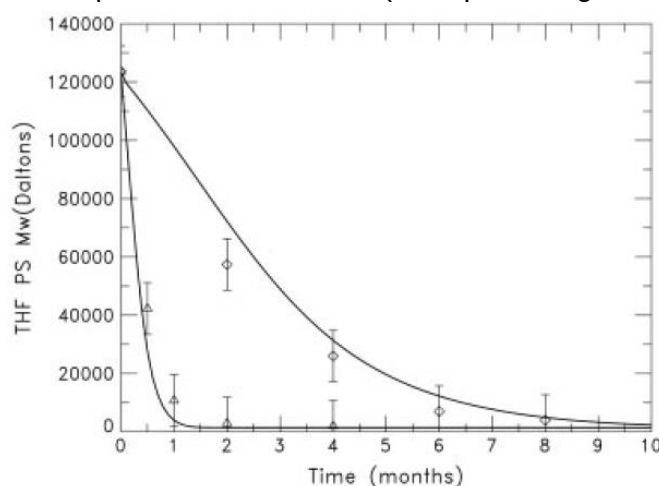


Figure I-19 - Évolution de la masse molaire moyenne en nombre du PURE non irradié en fonction de la durée d'hydrolyse par de la vapeur d'eau pure (humidité relative à 100%) à 50°C (losange) et 75°C (triangle). Les points sont les résultats expérimentaux. La ligne est le modèle proposé par Salazar et al. (2003).

Énergie(s) d'activation

La loi d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation à partir des constantes de réaction calculées grâce à un modèle :

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (I-19)$$

Avec k la constante de vitesse de la réaction, A le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation en J·mol⁻¹, R la constante des gaz parfaits en J·mol⁻¹·K⁻¹ et T la température en K.

Salazar *et al.* (2003) ont déterminé une énergie d'activation globale de l'hydrolyse du PURE par la vapeur d'eau (pH neutre) à 8,5 kJ·mol⁻¹ entre 30 et 95°C.

Cependant, des comportements qui ne suivent pas la loi d'Arrhenius ont déjà été observés (Celina *et al.*, 2005) (cf. §5.3).

Dans le cas d'un polymère non irradié, la lixiviation comprend des phénomènes physiques tels que l'extraction des additifs et des résidus de synthèse du polymère, la diffusion de l'eau dans le polymère et des phénomènes chimiques tels que la réaction de l'eau sur le polymère c'est-à-dire l'hydrolyse du polymère.

Les segments souples sont plus sensibles à l'hydrolyse que les segments rigides, de telle sorte que l'hydrolyse des groupes uréthanes serait négligeable par rapport à l'hydrolyse des groupes esters. Cette dernière réaction conduirait majoritairement au relâchement d'acides et d'alcools en solution.

L'effet des paramètres influençant la lixiviation ont été évalués : structure du matériau (formulation de la résine, masse molaire, additifs, hydrophobicité et cristallinité), température, présence de dioxygène, pH, géométrie du polymère, volume de la solution lixivante et présence de catalyseurs. Le pH joue un rôle sur la cinétique mais aussi sur les mécanismes de dégradation par lixiviation : c'est le paramètre qui a le plus d'influence sur les produits de dégradation obtenus.

La cinétique de relâchement des produits de lixiviation en solution dépend, entre autres, de la vitesse de diffusion de l'eau dans le polymère. Les coefficients de diffusion disponibles dans la littérature ont été répertoriés (§5.4.2). Des modèles pouvant décrire la cinétique de relâchement des produits de lixiviation ont été décrits comme le modèle proposé par Yoon *et al.* (1997).

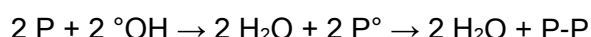
6. LIXIVIATION DES POLYMÈRES RADIO-OXYDÉS

Nous venons de voir les mécanismes et la cinétique de lixiviation des PEsU non irradiés. Dans les conditions de stockage profond, les polymères seront au préalable radio-oxydés avant de subir une lixiviation. Ce paragraphe répertorie les résultats disponibles sur les mécanismes et la cinétique de lixiviation des polymères radio-oxydés.

À notre connaissance, très peu d'auteurs se sont intéressés à la lixiviation des polymères radio-oxydés. Ce paragraphe rassemble les résultats disponibles à ce jour, tous polymères confondus. Les études citées ci-dessous concernent des polymères radio-oxydés par des rayonnements gamma ou des électrons, jusqu'à des doses reçues de l'ordre du MGy.

6.1 RADIO-OXYDATION ET LIXIVIATION SIMULTANÉES

Tian *et al.* (2015) ont irradié le PRe dans de l'eau pure (eau milliQ®). La radiolyse couplée à la lixiviation fait apparaître des réticulations dans le PRe. Ces réticulations peuvent être formées à partir des radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$), ces espèces très réactives étant créées lors de la radiolyse de l'eau. Les auteurs proposent le mécanisme suivant :



Le taux de réticulation est plus important lorsque le polymère est irradié dans l'eau que lorsque ce même polymère est irradié sous air. De même que la radio-oxydation, la radiolyse couplée à la lixiviation du PRe accroît la compatibilité entre segments souples et rigides. L'explication est identique à celle donnée pour la radio-oxydation : la formation de réticulations rapprochant physiquement des segments de nature différente et l'augmentation de la mobilité des segments dans le polymère causée par les scissions de chaînes.

Van Loon et Hummel (1999) ont irradié deux résines échangeuses d'ions industrielles en polystyrène réticulé, saturées en solution aqueuse à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH. Les résines irradiées relâchent plus de carbone organique total (COT) et de carbone inorganique en solution que les résines non irradiées. L'oxalate est uniquement détecté dans les solutions extractantes de résines irradiées. Sa formation provient de la recombinaison de deux radicaux $^{\circ}\text{COO}^-$ formés lors de la radio-oxydation des résines. Les ions oxalates représentaient 10 à 30 % du COT après irradiation.

6.2 RADIO-OXYDATION SUIVIE DE LA LIXIVIATION

Identification des PDH et influence des paramètres de lixiviation

Pour évaluer la résistance des matériaux sujets aux intempéries extérieures (utilisés pour les revêtements par exemple), les matériaux sont photo-oxydés puis hydrolysés. Le test réalisé par Narayan *et al.* (2005) sur des PEsU est le suivant : exposition du matériau aux

rayonnements ultraviolets (UV) (pic à 330 nm) pendant quatre heures à 60°C puis à une humidité relative de 100 % pendant quatre heures à 50°C. Ces manipulations sont répétées pendant 550 heures (environ 23 jours). Narayan *et al.* (2005) ont mené ce test sur des PEsU aromatiques hydroxylés. Ils ont remarqué le jaunissement du matériau, surtout après 10 jours de test. Les produits colorés seraient plutôt formés lors de la photo-oxydation des segments aromatiques (Wilhelm et Gardette, 1997). Au cours du test, le matériau est devenu plus cassant. Une observation au MEB permet de montrer qu'après 23 jours de test, la surface est endommagée.

Dannoux (2007) a étudié la lixiviation d'un polyétheruréthane aromatique radio-oxydé. Différents paramètres ont été testés : température de lixiviation (40 ou 60°C), dose reçue (de 0 à 20 MGy), pH (pH 7 ou pH 10,5) et durée de lixiviation (jusqu'à 310 jours). Les lixiviations ont été réalisées sous atmosphère inerte.

L'identification des PDH relâchés après 28 jours de lixiviation en eau basique sur le polymère radio-oxydé à 1 000 kGy a été effectuée par spectrométrie de masse en tandem (MS-MS) avec une source d'ionisation par électrobuliseur (ESI pour electrospray ionization). Les résultats sont présentés Tableau I-6.

Tableau I-6 - Familles de molécules détectées par Dannoux (2007) suite à la lixiviation en eau pure d'un polyétheruréthane irradié à 1000 kGy en condition oxydante à température ambiante.

Familles 44	Structures	n
NI2	$\text{CH}_3\text{-O-}((\text{CH}_2)_2\text{-O})_n\text{-H}$	De 2 à 27
I4	$\text{HO-}((\text{CH}_2)_2\text{-O})_n\text{-H}$	De 4 à 16

Familles 72	Structures	n
NI1	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{H}$	De 0 à 9
I1	$\text{CH}_3\text{-O}[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{H}$	De 2 à 11
I2	$\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{H}$	De 2 à 11
I3	$\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{CHO}$	De 2 à 9
I4	$\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{-O}]_n\text{CH}_2\text{-CHO}$	De 2 à 9
I5	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{[O-(CH}_2)_4]_n\text{H}$	De 1 à 11

Le plus grand PDH observé possède une masse molaire de 1100 g.mol⁻¹. Entre 500 et 1000 kGy, la nature des PDH est identique, seule la concentration augmente avec la dose reçue. Le même effet est observé pour la température et pour le pH. Une deuxième observation a été effectuée sur l'effet du pH : le facteur d'augmentation de la concentration n'est pas le même pour toutes les familles de molécules identifiées. Par exemple, la famille I1 voit sa concentration davantage augmenter en milieu basique que les familles I2 et I3. Ainsi, la formation de certains PDH est favorisée en condition basique. Donc le pH n'influe pas uniquement sur la cinétique de lixiviation, confirmant les résultats observés pour l'hydrolyse seule (cf. §5.3).

La nature des PDH reste inchangée jusqu'à 10 MGy. À partir de cette dose, le mécanisme de dégradation évolue, se traduisant par une augmentation de la diversité des PDH.

L'auteur conclut qu'il n'est pas possible de donner une liste exhaustive de tous les produits de dégradation hydrosolubles du fait de la diversité des produits et de la complexité du mélange qui résulte de la radio-oxydation suivie de la lixiviation du polyuréthane (Dannoux, 2007).

Colombani *et al.* (2009) ont quant à eux radio-oxydé jusqu'à 26 MGy puis lixivié en milieu alcalin un PVC industriel et un PVC modèle. Le PVC modèle relâche moins de COT que le PVC industriel. Dans le cas du matériau industriel, les produits relâchés seraient majoritairement issus des additifs.

La caractérisation des PDH peut être effectuée par diverses techniques analytiques. Afin de connaître la quantité de carbone organique total (COT), les lixiviats peuvent être analysés grâce à un COTmètre (Thomas *et al.*, 1999; Bisutti *et al.*, 2004; Visco *et al.*, 2005; Colombani *et al.*, 2009). Les produits de dégradation volatils ou semi-volatils peuvent être caractérisés et quantifiés par chromatographie à phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS pour gas chromatography mass spectrometry) par injection directe ou après extraction liquide-liquide ou sur phase solide (Schomburg *et al.*, 1984; Wolska *et al.*, 1998; Zwank *et al.*, 2002; Lindström *et al.*, 2004; Aeppli *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2014). Les produits de masse molaire plus importante (oligomères par exemple) sont plutôt séparés puis détectés sur chromatographie à phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS pour liquid chromatography mass spectrometry) dont les sources d'ionisation à pression atmosphérique sont plus douces que l'impact électronique (de Jong *et al.*, 2001; Hakkarainen et Albertsson, 2008). La chromatographie ionique (IC pour ionic chromatography) est particulièrement adaptée pour quantifier les acides carboxyliques (Van Loon et Hummel, 1999).

La caractérisation des produits de radio-oxydation (avant lixiviation) peut être effectuée directement sur le polymère ou après extraction des produits par un solvant. Aux techniques analytiques précédemment citées peuvent s'ajouter : la mesure de luminescence, l'injection directe en spectrométrie de masse, la thermodésorption couplée à la GC-MS (TD-GC-MS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Shintani *et al.*, 1990; Marcato *et al.*, 1996; Spahl *et al.*, 1998; Schwach-Abdellaoui *et al.*, 1999; Tang *et al.*, 2003; Hakkarainen *et al.*, 2006; Adamus *et al.*, 2009; Aminlashgari et Hakkarainen, 2012a; 2012b; Hakkarainen, 2012).

Cinétique

Colombani *et al.* (2009) ont effectué un suivi de la concentration du COT relâché dans le lixiviat en fonction de la durée de lixiviation en milieu alcalin (pH 12,7) d'un PVC radio-oxydé. Il a été conclu que ce relâchement est contrôlé par la diffusion décrite par la loi de Fick (évolution du COT en fonction de la racine carrée du temps). Les auteurs concluent également que plus la dose d'irradiation augmente, plus la concentration du COT est faible et plus la lixiviation est lente. L'explication donnée est que plus la dose augmente, plus le PVC est réticulé. Cependant, le PVC subit plus de scissions de chaînes que de réticulations lors d'une radio-

oxydation (Boughattas, 2014). Au vu de ce résultat, il peut être supposé que la radio-oxydation menée dans le cadre de ces travaux n'ait pas été homogène.

Dannoux (2007) a également étudié la cinétique de lixiviation d'un polyétheruréthane aromatique radio-oxydé. À différents intervalles de temps, le milieu de lixiviation est entièrement prélevé, le polymère est séché, puis le milieu est renouvelé. Dannoux a corrélé ses données expérimentales de suivi de la perte de masse en fonction du temps de lixiviation à 60°C à pH 7 et à pH 10,5.

Pour le polyétheruréthane **non irradié, irradié à 500 et 1000 kGy** l'évolution correspond à une courbe de type exponentielle (loi du premier ordre) :

$$\alpha = \alpha_{\max}(1 - e^{-At}) \quad (I-20)$$

Avec α la perte de masse en fraction massique, $\alpha_{\max}$ et A des constantes et t le temps de lixiviation.

Dans ce cas, la perte de masse augmente rapidement après la mise en contact du polymère avec la solution aqueuse puis atteint un plateau de valeur $\alpha_{\max}$. L'auteur constate qu'il ne s'agit pas d'un réel plateau puisque la perte de masse continue d'augmenter très faiblement.

Plus la dose reçue par le polymère est importante, plus la cinétique de lixiviation est rapide et plus $\alpha_{\max}$ est élevé. A une dose reçue fixée, $\alpha_{\max}$ est plus importante à pH 10,5 qu'à pH 7. $\alpha_{\max}$ est atteint entre 30 et 40 jours de lixiviation.

Le suivi du relâchement des segments rigides aromatiques dans l'eau a été effectué par spectroscopie UV-visible et montre que la cinétique est identique à celle de la perte de masse. Le ratio de la perte de masse des segments rigides sur la perte de masse totale indique que la solubilisation des produits de radio-oxydation issu des segments souples est plus importante que celle des produits issus des segments rigides.

La cinétique de relâchement des produits est plus rapide lorsque la température augmente. Cette constatation correspond aux observations faites sur l'hydrolyse seule (cf. §5.3).

En eau pure, plus la durée de lixiviation augmente, plus la masse molaire moyenne des PDH augmente car la diffusion des oligomères dans le polymère dépend de la longueur de chaîne.

Pour les doses comprises supérieures à **1000 kGy et jusqu'à 20 MGy**, la modélisation des données expérimentales de perte de masse en fonction de la durée de lixiviation conduit à une équation du type :

$$\alpha = \frac{B \times t}{(1 + C \times t)} \quad (I-21)$$

Avec α la perte de masse en fraction massique, B et C des constantes et t le temps de lixiviation.

Un plateau est atteint dès dix jours de lixiviation. Plus la dose augmente, plus la cinétique est rapide et plus le plateau atteint est élevé. À partir de 10 MGy, le plateau de perte de masse maximal atteint n'évolue plus et est environ égal à 25 % de perte de masse.

Cette étude conclut que la dose reçue par le polymère est le principal paramètre influençant sur le taux de dégradation du polymère par lixiviation. L'évolution de la perte de masse maximale du polymère après lixiviation en fonction de la dose reçue est présentée sur la Figure I-20. Lorsque la dose augmente, le degré d'oxydation des molécules de dégradation augmente et leur masse molaire diminue. Ces deux processus favorisent la solubilisation des produits de dégradation dans l'eau.

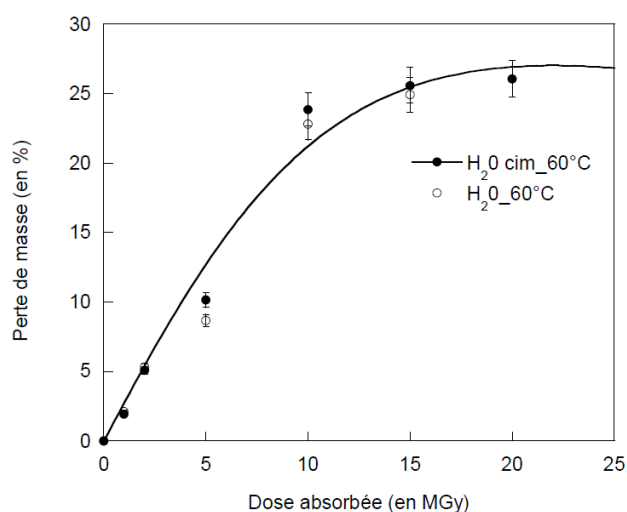


Figure I-20 - Évolution du pourcentage de la perte de masse d'un polyétheruréthane aromatique radio-oxydé en fonction de la dose reçue après 55 jours de lixiviation à pH 7 (symbole cercle vide) et à pH 10,5 (symbole cercle plein) à 60°C (Dannoux, 2007).

Peu de connaissances sont disponibles sur la lixiviation des polymères radio-oxydés. Au vu de la diversité des produits qui peuvent être formés par radio-oxydation puis par lixiviation, de nombreuses techniques analytiques sont employées afin de caractériser les PDH (COTmètre, LC-MS, GC-MS, IRTF...).

Il a été observé sur un polyétheruréthane aromatique que plus la dose d'irradiation augmente, plus le polymère est sensible à la lixiviation. Ce phénomène a été attribué à la présence des groupements oxydés formés lors de la radio-oxydation. Le mécanisme de dégradation semble se complexifier à partir de 10 MGy.

La cinétique de lixiviation d'un PVC irradié à 10 MGy a été décrite par la loi de Fick tandis que la cinétique de dégradation du polyétheruréthane aromatique est modélisée par différentes corrélations en fonction de la dose reçue. Une loi du premier ordre décrit la dégradation par lixiviation du polyétheruréthane radio-oxydé jusqu'à 1 MGy tandis qu'un ajustement mathématique des points expérimentaux décrit la dégradation pour le polymère irradié à une dose supérieure à 1 MGy.

7. COMPLEXATION DES ACTINIDES PAR LES PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES

Jusqu'à présent, cette étude bibliographique s'est focalisée sur la dégradation des PEsU dans les conditions de stockage profond : par radio-oxydation et par lixiviation. Ces deux types de dégradation entraîneraient le relâchement de PDH dans l'eau qui satureraient les colis de déchets. Un des objectifs de cette étude est d'étudier l'interaction de ces PDH avec les radionucléides présents dans les colis et plus particulièrement les radionucléides. Deux grandeurs peuvent décrire l'influence des PDH sur les actinides :

- la solubilité de ces actinides dans l'eau ;
- l'adsorption de ces actinides sur des solides (Skytte Jensen, 1980; Bourbon, 1994; Jedináková-Křížová, 1998; Keith-Roach, 2008).

Si les actinides sont complexés par les PDH, la solubilité de ces actinides dans l'eau souterraine augmente (Xu *et al.*, 2005). Lors de cette étude, seule la solubilité est considérée.

Dans la démarche expérimentale (§1), il a été décidé d'étudier la solubilité de l'euporium(III) simulant des actinides(III) en présence de PDH du PURm. Ce paragraphe résume la chimie de l'euporium(III) ainsi que les rares études réalisées sur l'interaction entre PDH et analogues des actinides.

7.1 DÉFINITIONS

Complexation

La complexation est la formation de complexes. Un complexe est une entité moléculaire formée par un atome central (souvent métallique) et par au moins un ligand entourant l'atome central.

Spéciation

La spéciation d'un élément désigne la distribution de cet élément sous différentes espèces chimiques définies dans un système.

7.2 CHIMIE ET SPECTROSCOPIE DE L'EUROPIMUM

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, l'euporium a été choisi afin d'étudier l'interaction des actinides avec les PDH issus du PURm radio-oxydé. L'euporium(III) possède deux isotopes majeurs présents naturellement : ^{151}Eu et ^{153}Eu . Sa masse molaire est de $151,964 \pm 0,001 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Wieser, 2006). L'isotope ^{151}Eu est un très faible émetteur α (Belli *et al.*, 2007). L'euporium est un lanthanide dont le degré d'oxydation principal en solution aqueuse est +III sous forme Eu^{3+} (Figure I-21). L'euporium(II), sous forme Eu^{2+} , peut se former pour des potentiels redox réducteurs.

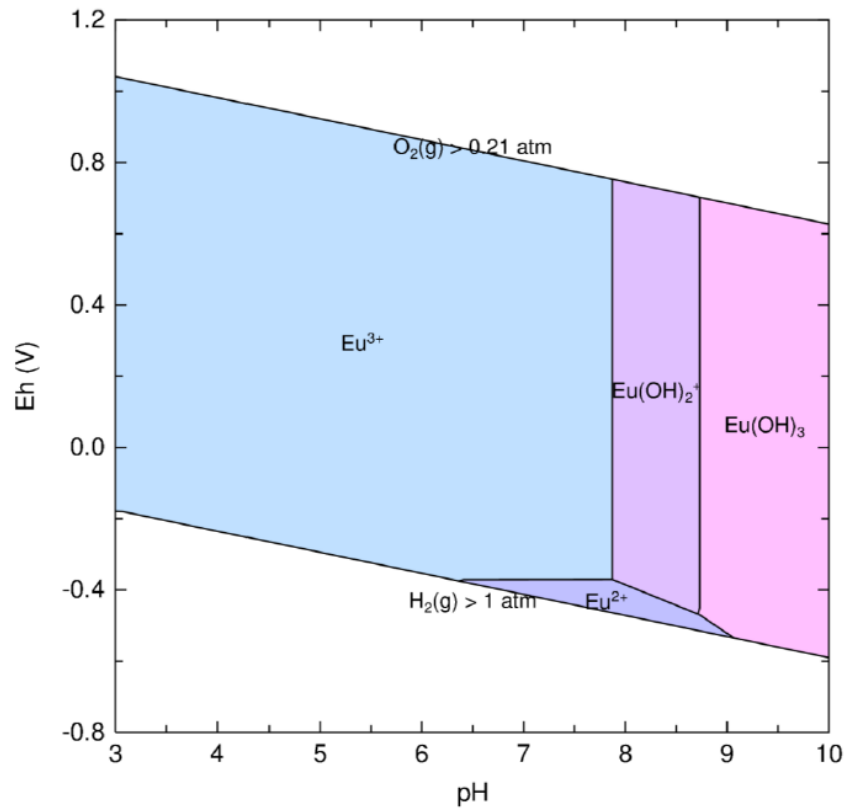


Figure I-21 - Diagramme de Pourbaix de l'euprimum pour une concentration d'euprimum à $1.10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une pression partielle en CO_2 de 10^{-12} atm et une force ionique de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ à 25°C .

En solution aqueuse, l'euprimum(III) peut former des complexes hydroxo $\text{Eu}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ (Hummel *et al.*, 2002). Il faut noter que l'existence de l'espèce $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ a été remise en cause dans la littérature (Hummel *et al.*, 2002) et ne sera donc pas prise en compte dans la suite de ce travail. La spéciation de l'euprimum varie donc en fonction du pH de la solution (Tableau I-7 et Figure I-22). L'euprimum(III) forme aussi des complexes carbonates importants (Hummel *et al.*, 2002; Vercouter *et al.*, 2005). Sa solubilité est limitée par la précipitation de $\text{Eu}(\text{OH})_3(\text{s})$, et de carbonates $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$, EuOHCO_3 (Hummel *et al.*, 2002).

Tableau I-7 - Logarithmes des constantes de complexation de l'euprimum(III) avec les ligands hydroxyde à force ionique nulle $\log_{10}(K^\circ)$. La réaction de complexation est : $\text{Eu}^{3+} + y\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_y^{3-y} + y\text{H}^+$ (Hummel *et al.*, 2002).

Réactions considérées	$\log_{10}(K^\circ)$
$\text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-7,64
$\text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-15,1
$\text{Eu}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-23,7
$\text{Eu}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-36,2

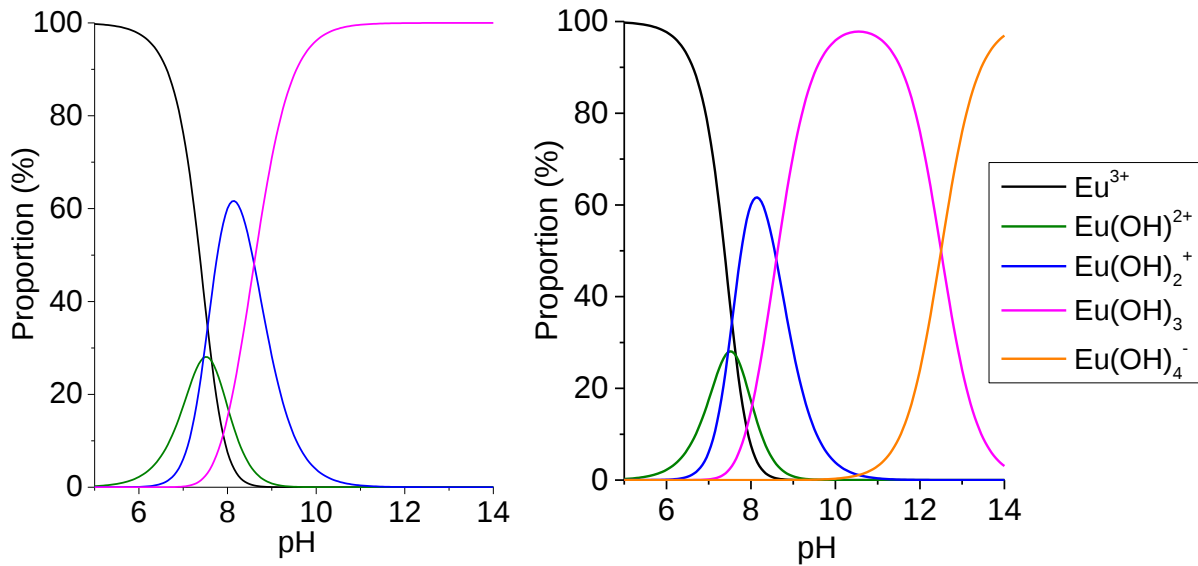


Figure I-22 - Spéciation de l'euprécium en solution aqueuse en fonction du pH à force ionique nulle en ne considérant pas $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ (gauche) et en considérant $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ (droite) (Hummel et al., 2002).

L'euprécium possède des propriétés de luminescence. La luminescence est l'émission spontanée de photons par un atome à l'état excité afin de retourner à son état fondamental. L'état fondamental de l'euprécium(III) est dégénéré en sept niveaux notés $^7\text{F}_j$ avec j un entier compris entre 0 et 6. Suite à l'excitation de l'euprécium, différents processus de désexcitation sont mis en jeu : les transitions radiatives à l'origine de la luminescence et les transitions non radiatives (transitions rotationnelles, vibrationnelles...). Les transitions radiatives correspondent aux transitions $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (Figure I-23).

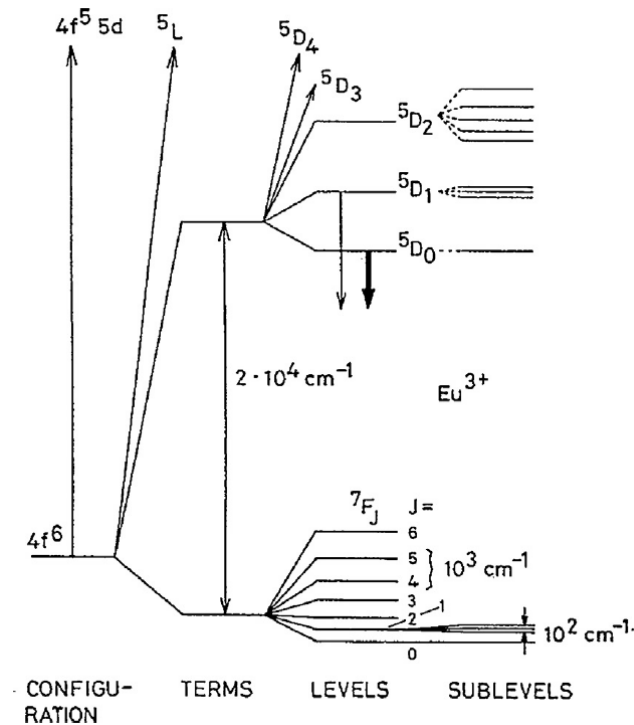


Figure I-23 - Diagramme d'énergie partiel de $\text{Eu}(\text{III})$. Les transitions responsables de la luminescence sont les transitions $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (Bünzli, 1987).

Les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ sont partiellement peuplées en électrons par l'intermédiaire du niveau 5D_1 (Brennetot et Georges, 2000). Les transitions $^5D_1 \rightarrow ^7F_j$ ont un temps de vie plus court que celui des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$: de l'ordre de 2 μs pour les $^5D_1 \rightarrow ^7F_j$ et de l'ordre de 110 μs pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$. C'est pourquoi la plupart des auteurs étudie uniquement les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ (Binnemans, 2015).

Le spectre d'émission de l'euprimum(III) donne des informations sur l'environnement chimique de l'euprimum(III) comme le montre la Figure I-24. En effet, la forme et l'intensité des pics de luminescence diffèrent selon l'absence ou la présence de ligand. Les transitions observées sont annotées sur la figure (Carnall *et al.*, 1968). Les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (748 nm) et $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (813 nm) sont très peu intenses et ne sont pas représentées sur la figure.

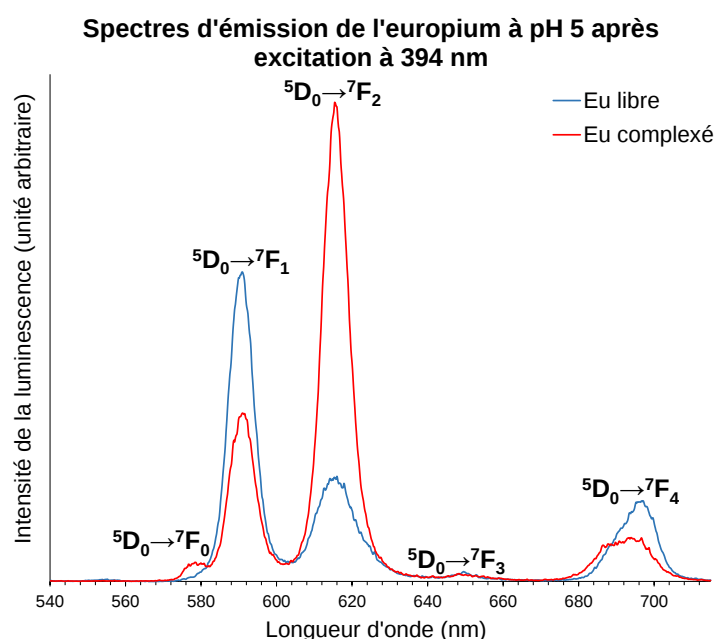


Figure I-24 - Exemples de spectres d'émission de Eu(III) à $10^{-5} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en solution aqueuse à pH 5 et $0,5 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$ en l'absence de ligand (Eu libre, en bleu) et en présence d'acide adipique à $0,1 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (Eu complexé, en rouge).

Parmi les transitions observées sur la Figure I-24, deux transitions sont particulièrement intéressantes pour l'étude de la complexation de l'euprimum par un ligand :

- $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579 nm) : cette transition est interdite par les règles de sélection. Elle n'est donc pas observée sauf lorsque l'environnement de l'euprimum(III) n'est plus centro-symétrique (c'est-à-dire lorsque l'environnement de l'euprimum est perturbé, comme dans le cas de la complexation par exemple) (Judd, 1962; Ofelt, 1962).
- $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) : cette transition est qualifiée d'« hypersensible » à l'environnement chimique de l'euprimum car contrairement aux autres transitions, dont l'intensité ne varie que d'un facteur 2 ou 3 maximum, l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ peut augmenter d'un facteur 100 ou plus (Jørgensen et Judd, 1964; Binnemans, 2015).

Les autres transitions sont peu étudiées : la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm) est peu sensible à la symétrie, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650 nm) est très peu intense car elle est interdite par les règles de sélection et la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (694 nm) est peu utilisée car peu intense et elle apparaît

dans une région où la plupart des photomultiplicateurs manque de sensibilité (Binnemans, 2015).

La décroissance de la luminescence est décrite par une cinétique d'ordre 1, et l'équation de décroissance de luminescence s'écrit classiquement :

$$\frac{dN}{dt} = -k_F N \quad (I-22)$$

où N est le nombre de molécules à l'état excité à un temps t , et k_F est la constante de vitesse radiative de la luminescence, soit :

$$N = N^0 e^{-k_F t} \quad (I-23)$$

avec N^0 le nombre de molécules à l'instant t_0 choisi pour origine des temps.

Le temps de vie radiatif τ est défini comme l'inverse de la constante radiative soit $\tau = 1/k_F$. La désexcitation par luminescence est en compétition avec d'autres phénomènes non radiatifs, et la constante globale de luminescence (sans influence d'inhibiteurs) est la somme de toutes ces contributions. Finalement, la présence en solution d'inhibiteurs de luminescence ajoute encore un terme à cette dernière somme. Ce dernier terme sera dépendant de la concentration en inhibiteurs.

La mesure du temps de vie de l'euporium(III) renseigne sur son environnement chimique. Dans la première sphère de coordination, l'euporium(III) libre est entouré par environ 8 à 9 molécules d'eau (Horrocks et Sudnick, 1979; Kimura et Choppin, 1994) et son temps de vie est de l'ordre de 110 μ s (Horrocks *et al.*, 1977). Dans la plupart des cas, la complexation de l'euporium modifie ce temps de vie suite à l'échange de molécules d'eau par le ligand. Kimura et Choppin (1994) ont déterminé dans leurs conditions expérimentales la relation suivante :

$$n_{eau} = \frac{1,07}{\tau} - 0,62 \quad (I-24)$$

Avec n_{eau} le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination et τ le temps de vie exprimé en ms. Néanmoins, cette relation a été déterminée dans certaines conditions de force ionique et de pH. Elle ne peut donc rigoureusement pas être appliquée dans d'autres conditions.

L'acquisition de la décroissance de luminescence permet de calculer le temps de vie de l'euporium complexé. Dans le cas où plusieurs complexes sont présents en solution, une décroissance multi-exponentielle peut être observée.

La technique de spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT) permet d'acquérir des spectres d'émission ainsi que des décroissances de luminescence. De plus, cette technique permet de calculer des constantes de complexation (Moreau *et al.*, 2015).

7.3 ÉTUDES RÉALISÉES (LANTHANIDES ET MÉTAUX CONFONDUS)

Très peu d'études ont porté sur la complexation des actinides et de leurs équivalents par les PDH issus de polymères qu'ils aient été préalablement radio-oxydés ou non.

Van Loon et Hummel (1999) ont irradié deux résines échangeuses d'ions en polystyrène réticulé, saturées en solution aqueuse à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH. Le pouvoir complexant des PDH a été étudié sur les ions Cu^{2+} par titrage potentiométrique à l'aide d'une électrode sélective et sur les ions Ni^{2+} par méthode d'échange d'ions. Les solutions obtenues à partir des résines non irradiées ne présentent pas d'interaction avec le cuivre et le nickel alors que deux ligands sont détectés dans les solutions obtenues à partir des résines irradiées. Les auteurs en déduisent que la lixiviation en solution aqueuse basique des résines non irradiées ne conduit pas à la formation de ligands et que la pré-irradiation des résines induit la formation de ligands. L'oxalate est le ligand majoritaire identifié formé par lixiviation des résines irradiées. Un autre ligand a été détecté sans être identifié ni quantifié précisément. Néanmoins, sa concentration a été évaluée à un voire deux ordres de grandeur plus faible que celle de l'oxalate. Par contre, son pouvoir complexant est un à deux fois plus fort que celui de l'oxalate.

Dannoux (2007) a étudié la complexation de l'euporium dans des lixiviats après avoir lixivié dans l'eau pure un polyétheruréthane aromatique non irradié et radio-oxydé jusqu'à 20 MGy. Les analyses menées par SLRT montrent qu'il n'y aurait pas d'interaction entre l'euporium et les PDH issus du polymère non irradié. En revanche, une complexation de l'euporium est observée par les PDH issus du polyétheruréthane irradié. Cette observation rejoint celle de Van Loon et Hummel (1999) sur des systèmes très différents. Une constante de complexation globale est calculée en faisant l'hypothèse que tous les produits sont complexants, ce qui revient à sous-estimer la valeur de la constante de complexation. Dannoux (2007) trouve que le $\log_{10}(K)$ est compris entre 2,3 à 3,3 pour la réaction $\text{Eu}^{3+} + \text{PDH} \rightleftharpoons \text{EuPDH}$ et est similaire aux valeurs connues dans la littérature pour les ligands organiques tels que l'acétate et l'oxalate. L'étude prouve également l'existence de plusieurs ligands dans les lixiviats.

Reiller *et al.* (2017) ont étudié la solubilité et la complexation de l'euporium dans des lixiviats obtenus en solution basique à partir d'un polymère modèle PVC (sans charge ni additif) radio-oxydé à 10 MGy. La solubilité de l'euporium a été mesurée par spectroscopie à émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES pour inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) et la complexation a été étudiée par SLRT. Les auteurs ont comparé sa solubilité de l'euporium mesurée dans les lixiviats réels avec la solubilité mesurée dans des lixiviats synthétiques. Les lixiviats synthétiques sont des solutions reconstituées à partir d'analyses quantitatives menées sur les acides carboxyliques suivants : acides acétique, formique, glutarique, succinique, malonique, adipique, oxalique et pimélique. Les solutions réelles sont obtenues après lixiviation du polymère radio-oxydé. Les lixiviats synthétiques n'induisent pas une augmentation de la solubilité de l'euporium contrairement aux lixiviats réels où une augmentation de la solubilité de l'euporium est observée dès lors que la concentration en COT dans la solution est supérieure à $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Deux complexes sont formés en solution lorsque le pH varie entre 6 et 12. Les complexes pourraient être mixtes,

c'est-à-dire formés à partir de composés organiques et d'hydroxydes. Différentes valeurs pour une constante de complexation $\log_{10}(K)$ ont été estimées et proposées (Tableau I-8).

Tableau I-8 - Constantes de complexation conditionnelles calculées par Reiller et al. (2017).

Réactions considérées	$\log_{10}(K)$
$Eu^{3+} + 2 PDH \rightleftharpoons Eu(PDH)_2$	$5,5 \pm 1,1$
$Eu^{3+} + 8 PDH \rightleftharpoons Eu(PDH)_8$	$16,1 \pm 0,8$
$Eu(OH)^{2+} + PDH \rightleftharpoons Eu(OH)PDH$	$3,5 \pm 0,4$
$Eu(OH)^{2+} + 5 PDH \rightleftharpoons Eu(OH)(PDH)_5$	$11,1 \pm 0,4$
$Eu(OH)_2^+ + 3 PDH \rightleftharpoons Eu(OH)_2(PDH)_3$	$6,1 \pm 0,3$

Afin de pouvoir orienter l'identification de ligands parmi les PDH, il est intéressant de citer quelques familles de molécules connues dans la littérature pour avoir un fort pouvoir complexant vis-à-vis des actinides(III) ou (IV) :

- Acides, dérivés phénoliques ou catécholiques (Bhuyan et Dubey, 1981; Singhai et al., 2002; Lecerclé, 2007).
- Molécules possédant des fonctions hydroxyles en alpha d'une fonction carboxylate (acide citrique ou lactique par exemple) (Felmy et al., 2006; Bonin et al., 2007; Bonin et al., 2008; Leguay, 2012).

L'étude des complexes d'euprium(III) en solution aqueuse étant particulièrement active dans les domaines de la bio-imagerie et de la mesure sélective du pH, du dioxygène et de certains ions, il existe des études bibliographiques et des articles répertoriant des ligands hydrosolubles (Han et Burgess, 2010; Zhang et al., 2010; Butler et Parker, 2013; Sun et al., 2015; Wei et al., 2016). Néanmoins, la plupart des ligands répertoriés présentent des structures chimiques éloignées des polymères étudiés et présentés dans cette section (polystyrène réticulé, polyétheruréthane aromatique et PVC). Il est donc peu probable que ces ligands soient formés pendant la dégradation du polymère et relâchés en tant que PDH.

Les rares études menées sur l'interaction des produits de dégradation hydrosolubles avec les analogues d'actinides montrent que certains produits sont capables de complexer ces derniers, augmentant ainsi leur solubilité en solution basique.

L'oxalate, formé à partir d'une résine échangeuse d'ions saturée en solution aqueuse à $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH puis irradiée, a été identifié comme ligand. Les autres ligands n'ont pas été identifiés (formation d'un deuxième ligand à partir de la résine échangeuse d'ions irradiée, formation d'au moins un ligand à partir d'un polyétheruréthane aromatique irradié et d'un PVC irradié). Dans le cas de PDH issus du PVC irradié, il a été montré que les acides suivants sont formés mais ne sont pas des ligands à pH basique : acétique, formique, glutarique, succinique, malonique, adipique, oxalique et pimélique. De plus, il a été observé de façon générale que les PDH issus des polymères non radio-oxydés ne complexent pas les radionucléides tandis qu'après radio-oxydation, ces mêmes polymères relâchent des ligands en solution. Des constantes de complexation ont été estimées (§7.3).

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, le contexte mais aussi les objectifs de ce travail de thèse ont été détaillés. Il s'agit ici de mieux appréhender les mécanismes de dégradation d'un polyesteruréthane industriel d'intérêt, dans les conditions de stockage profond des déchets nucléaires et d'étudier l'interaction des produits de dégradation hydrosolubles avec l'euporium(III), analogue des actinides(III).

Ce chapitre présente également l'état de l'art des connaissances relatives aux deux étapes de dégradation des polyesteruréthanes en condition de stockage profond : la radio-oxydation et la lixiviation. Puis les résultats relatifs à l'interaction des produits de dégradation hydrosolubles avec les analogues des actinides sont rassemblés.

Du fait de la présence de radionucléides et de dioxygène dans les colis de déchets, les polymères présents à l'intérieur de ces colis sont soumis au phénomène de radio-oxydation. La radio-oxydation a pour effet de dégrader les polymères par émission de composés volatils (H_2 , CO_2 ...), formation de nouvelles liaisons dans la chaîne (hydropéroxydes, cétones...), scissions de chaîne et réticulations. Les mécanismes de radio-oxydation dépendent de la nature chimique du polymère.

Les polyesteruréthanes sont composés de segments souples et rigides. Les segments souples sont plus affectés par la radio-oxydation que les segments rigides. Au cours de ce travail de synthèse de l'état de l'art, les mécanismes de radio-oxydation ont été identifiés (de la Figure I-6 à la Figure I-10, §4).

Par ailleurs, entre 10 000 et 100 000 ans après la fermeture du site de stockage, celui-ci va probablement être saturé en eau. Cette eau, pendant la mise à l'équilibre avec les barrières de conditionnement en béton, deviendrait très basique (pH supérieur à 13). Les polymères radio-oxydés se dégraderaient alors par lixiviation.

Afin de mieux comprendre chaque étape de dégradation, la bibliographie a été scindée en deux parties : la lixiviation des polyesteruréthanes non radio-oxydés et la lixiviation des polyesteruréthanes radio-oxydés, ou plus généralement la lixiviation des polymères radio-oxydés. La seconde partie a été élargie car la littérature est peu abondante sur ce sujet.

Dans le cas des polyesteruréthanes non irradiés, les segments souples sont plus sensibles à l'hydrolyse que les segments rigides, de telle sorte que l'hydrolyse des groupes uréthanes serait négligeable par rapport à l'hydrolyse des groupes esters. Cette dernière réaction conduirait majoritairement au relâchement d'acides et d'alcools en solution. La cinétique de relâchement des produits de lixiviation en solution dépend, entre autres, de la vitesse de diffusion de l'eau dans le polymère. Les coefficients de diffusion disponibles dans la littérature ont été répertoriés (§5.4.2). Des modèles pouvant décrire la cinétique de relâchement des produits de lixiviation ont été décrits comme le modèle proposé par Yoon *et al.* (1997).

Peu de connaissances sont disponibles sur la lixiviation des polymères radio-oxydés. Il a été observé sur un polyétheruréthane aromatique que plus la dose d'irradiation augmente, plus le polymère est sensible à la lixiviation. Ce phénomène a été attribué à la présence des groupements oxydés formés lors de la radio-oxydation.

Enfin, les études menées sur l'interaction des produits de dégradation hydrosolubles avec les analogues d'actinides montrent que certains produits sont capables de complexer ces derniers, augmentant ainsi leur solubilité en solution basique. Pour tous les polymères étudiés dans ces conditions, la formation des ligands nécessite une étape de radio-oxydation préalable, car une hydrolyse seule du matériau ne conduit pas à la création de ligands. Des constantes de complexation ont été estimées (§7.3).

RÉFÉRENCES

Adamus, G., Hakkarainen, M., Höglund, A., Kowalczyk, M., et Albertsson, A.-C. (2009) MALDI-TOF MS Reveals the Molecular Level Structures of Different Hydrophilic-Hydrophobic Polyether-esters, *Biomacromolecules*, **10**(6): p. 1540-1546.

Aeppli, C., Berg, M., Hofstetter, T.B., Kipfer, R., et Schwarzenbach, R.P. (2008) Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1181**(1-2): p. 116-124.

Allen, N.S., Edge, M., Mohammadian, M., et Jones, K. (1991) Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity, *European Polymer Journal*, **27**(12): p. 1373-1378.

Aminlashgari, N. et Hakkarainen, M., *Emerging Mass Spectrometric Tools for Analysis of Polymers and Polymer Additives*, in *Mass Spectrometry of Polymers – New Techniques*, M. Hakkarainen, Editor. 2012a, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-37. 978-3-642-28041-2.

Aminlashgari, N. et Hakkarainen, M. (2012b) Surface Assisted Laser Desorption Ionization-Mass Spectrometry (SALDI-MS) for Analysis of Polyester Degradation Products, *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, **23**(6): p. 1071-1076.

Andra, *Evaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse, dossier 2005 Argile*. 2005.

Andra (2009) Catalogue descriptif des familles, *Inventaire national des matières et déchets radioactifs*, Rapport Andra.

Andra (2013) Référentiel du comportement des colis de déchets HA-MAVL. Tome 3. Déchets MAVL, *Rapport technique Andra CG.RP.ASCM.12.0026*.

Andra (2015) Catalogue descriptif des familles, *Inventaire national des matières et déchets radioactifs*.

Apelblat, A. et Manzurola, E. (1987) Solubility of oxalic, malonic, succinic, adipic, maleic, malic, citric, and tartaric acids in water from 278.15 to 338.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **19**(3): p. 317-320.

Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., Kawasaki, N., et Yamamoto, N. (1995) Novel star-shaped polylactide with glycerol using stannous octoate or tetraphenyl tin as catalyst: 1. Synthesis, characterization and study of their biodegradability, *Polymer*, **36**(15): p. 2947-2956.

Babanalbandi, A., Hill, D.J.T., O'Donnell, J.H., et Pomery, P.J. (1996) An electron spin resonance analysis on γ -irradiated poly(glycolic acid) and its copolymers with lactic acid, *Polymer Degradation and Stability*, **52**(1): p. 59-66.

Basheer, R. et Dole, M. (1984) Effects of copolymer composition on the formation of ionic species, hydrogen evolution, and free-radical reaction in γ -irradiated styrene-butadiene random and block copolymers, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **22**(7): p. 1313-1329.

Bei, J., He, W., Hu, X., et Wang, S. (2000) Photodegradation behavior and mechanism of block copoly(caprolactone-ethylene glycol), *Polymer Degradation and Stability*, **67**(2): p. 375-380.

Bellenger, V., Ganem, M., Mortaigne, B., et Verdu, J. (1995) Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, **49**(1): p. 91-97.

Belli, P., Bernabei, R., Cappella, F., Cerulli, R., Dai, C.J., Danevich, F.A., d'Angelo, A., Incicchitti, A., Kobaychev, V.V., Nagorny, S.S., Nisi, S., Nozzoli, F., Prosperi, D., Tretyak, V.I., et Yurchenko, S.S. (2007) Search for α decay of natural Europium, *Nuclear Physics A*, **789**(1): p. 15-29.

Berner, U.R. (1992) Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, *Waste Management*, **12**(2-3): p. 201-219.

Bernstein, R., Derzon, D.K., et Gillen, K.T. (2005) Nylon 6.6 accelerated aging studies: thermal-oxidative degradation and its interaction with hydrolysis, *Polymer Degradation and Stability*, **88**(3): p. 480-488.

Bernstein, R. et Gillen, K.T. (2010) Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results, *Polymer Degradation and Stability*, **95**(9): p. 1471-1479.

Berthier, J.C., *Polyuréthanes PUR*. 2009: Techniques de l'ingénieur (AM 3425).

Bhuyan, B.C. et Dubey, S.N. (1981) Studies on the stability of trivalent lanthanon complexes with catechol, *Journal of the Indian Chemical Society*, **58**: p. 613-614.

Binnemans, K. (2015) Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, **295**: p. 1-45.

Bisutti, I., Hilke, I., et Raessler, M. (2004) Determination of total organic carbon – an overview of current methods, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **23**(10-11): p. 716-726.

Bonin, L., Cote, G., et Moisy, P., *Speciation of An(IV) (Pu, Np, U and Th) in citrate media*, in *Radiochimica Acta*. 2008. p. 145.

Bonin, L., Den Auwer, C., Ansoborlo, E., Cote, G., et Moisy, P., *Study of Np speciation in citrate medium*, in *Radiochimica Acta*. 2007. p. 371.

Boughattas, I., *Etude de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle : effet couplé de l'irradiation et de la température*. 2014, thèse Université de Caen Basse-Normandie.

Bourbon, X., *Etude de la mobilisation, par des complexants organiques, des radionucléides contenus dans les déchets radioactifs de faible et moyenne activité*. 1994, thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Bourbon, X., *Evolution et caractéristiques chimiques des milieux cimentaires*, in *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue, Tome 2 : les matériaux cimentaires*. 2012, Andra. p. 476-488.

Brennetot, R. et Georges, J. (2000) Investigation of chelate formation, intramolecular energy transfer and luminescence efficiency and lifetimes in the Eu-thenoyltrifluoroacetone-trioctylphosphine oxide-Triton X-100 system using absorbance, fluorescence and photothermal measurements, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **56**(4): p. 703-715.

Brocca, D., Arvin, E., et Mosbæk, H. (2002) Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water, *Water Research*, **36**(15): p. 3675-3680.

Bünzli, J.-C.G. (1987) The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry, *Inorganica Chimica Acta*, **139**(1): p. 219-222.

Butler, S.J. et Parker, D. (2013) Anion binding in water at lanthanide centres: from structure and selectivity to signalling and sensing, *Chemical Society Reviews*, **42**(4): p. 1652-1666.

Buttafava, A., Consolati, G., Mariani, M., Quasso, F., et Ravasio, U. (2005) Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, **89**(1): p. 133-139.

Carnall, W.T., Fields, P.R., et Rajnak, K. (1968) Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺, *The Journal of Chemical Physics*, **49**(10): p. 4450-4455.

Carta, D., Cao, G., et D'Angeli, C. (2003) Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (pet) by hydrolysis and glycolysis, *Environmental Science and Pollution Research*, **10**(6): p. 390-394.

Celina, M., Gillen, K.T., et Assink, R.A. (2005) Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes, *Polymer Degradation and Stability*, **90**(3): p. 395-404.

Chin, J.W., Nguyen, T., et Aouadi, K. (1999) Sorption and diffusion of water, salt water, and concrete pore solution in composite matrices, *Journal of Applied Polymer Science*, **71**(3): p. 483-492.

Choppin, G.R. (2007) Actinide speciation in the environment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **273**(3): p. 695-703.

Colombani, J., Herbette, G., Rossi, C., Jousot-Dubien, C., Labed, V., et Gilardi, T. (2009) Leaching of plasticized PVC: Effect of irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, **112**(3): p. 1372-1377.

Cooke, D.W., Muenchausen, R.E., Bennett, B.L., Orlor, E.B., Wroblewski, D.A., Smith, M.E., Jahan, M.S., et Thomas, D.E. (1999a) Luminescence, optical absorption and electron spin resonance of an X-irradiated poly(ester urethane), *Radiation Physics and Chemistry*, **55**(1): p. 1-13.

Cooke, D.W., Muenchausen, R.E., Bennett, B.L., Orlor, E.B., Wroblewski, D.A., Smith, M.E., Jahan, M.S., et Thomas, D.E. (1999b) Optical and magnetic resonance measurements of a segmented poly(ester urethane), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **151**(1-4): p. 186-189.

Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane*. 2007, thèse Université Paris XI.

Dannoux, A., Esnouf, S., Amekraz, B., Dauvois, V., et Moulin, C. (2008) Degradation mechanism of poly(ether-urethane) Estane® induced by high-energy radiation. II. Oxidation effects, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **46**(9): p. 861-878.

Darras, R. (1975) Analyses utilisant les rayonnements nucléaires, généralités., *Techniques de l'ingénieur*.

David, C., Borsu, M., et Geuskens, G. (1970) Photolysis and radiolysis of polyvinyl acetate, *European Polymer Journal*, **6**(7): p. 959-963.

de Jong, S.J., Arias, E.R., Rijkers, D.T.S., van Nostrum, C.F., Kettenes-van den Bosch, J.J., et Hennink, W.E. (2001) New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): participation of the alcohol terminus, *Polymer*, **42**(7): p. 2795-2802.

Decker, C. et Mayo, F.R. (1973) Aging and degradation of polyolefins. II. γ -initiated oxidations of atactic polypropylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **11**(11): p. 2847-2877.

Delage, P., Cui, Y.J., et Tang, A.M. (2010) Clays in radioactive waste disposal, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, **2**(2): p. 111-123.

Dély, N., *Radio-oxydation d'un elastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de dioxygène*. 2005, thèse Université de Caen.

Doi, Y., Kanesawa, Y., Kawaguchi, Y., et Kunioka, M. (1989) Hydrolytic degradation of microbial poly(hydroxyalkanoates), *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, **10**(5): p. 227-230.

Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M., et Saito, T. (1990) Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), *Macromolecules*, **23**(1): p. 26-31.

Doty, P. (1946) On the Diffusion of Vapors through Polymers, *The Journal of Chemical Physics*, **14**(4): p. 244-251.

El-Mazry, C., Correc, O., et Colin, X. (2012) A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement, *Polymer Degradation and Stability*, **97**(6): p. 1049-1059.

Eldsäter, C., Erlandsson, B., Renstad, R., Albertsson, A.C., et Karlsson, S. (2000) The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(ϵ -caprolactone), *Polymer*, **41**(4): p. 1297-1304.

Farrar, D.F. et Gillson, R.K. (2002) Hydrolytic degradation of polyglyconate B: the relationship between degradation time, strength and molecular weight, *Biomaterials*, **23**(18): p. 3905-3912.

Felmy, A.R., Cho, H., Dixon David, A., Xia, Y., Hess Nancy, J., et Wang, Z., *The aqueous complexation of thorium with citrate under neutral to basic conditions*, in *Radiochimica Acta*. 2006. p. 205.

Ferry, M., *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*. 2008, thèse Université de Caen.

Ferry, M., Bessy, E., Harris, H., Lutz, P.J., Ramillon, J.M., Ngono-Ravache, Y., et Balanzat, E. (2013) Aliphatic/Aromatic Systems under Irradiation: Influence of the Irradiation Temperature and of the Molecular Organization, *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**(46): p. 14497-14508.

Ferry, M., Dannoux-Papin, A., Dély, N., Legand, S., Durand, D., Roujou, J.L., Lamouroux, C., Dauvois, V., Coignet, P., Cochlin, F., et Esnouf, S. (2014) Chemical composition effects of methylene containing polymers on gas emission under γ -irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **334**: p. 69-76.

Foos, J., *Manuel de radioactivité à l'usage des utilisateurs - tome 2 : les désintégrations radioactives, les interactions rayonnements - matière, les applications de la radioactivité*. 1994, Orsay: Formascience.

Gillen, K. et Clough, R., *Accelerated aging methods for predicting long-term mechanical performance of polymers*, in *Irradiation effects on polymers*. 1991, Elsevier Applied Science: London. p. 157-223.

Glaus, M.A. et Van Loon, L.R. (2008) Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 Years Degradation Study, *Environmental Science & Technology*, **42**(8): p. 2906-2911.

Glaus, M.A., van Loon, L.R., Achatz, S., Chodura, A., et Fischer, K. (1999) Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste: Part I: Identification of degradation products, *Analytica Chimica Acta*, **398**(1): p. 111-122.

Göpferich, A. (1996) Mechanisms of polymer degradation and erosion, *Biomaterials*, **17**(2): p. 103-114.

Gorna, K. et Gogolewski, S. (2003) The effect of gamma radiation on molecular stability and mechanical properties of biodegradable polyurethanes for medical applications, *Polymer Degradation and Stability*, **79**(3): p. 465-474.

Grancarić, A.M. et Kallay, N. (1993) Kinetics of polyester fiber alkaline hydrolysis: Effect of temperature and cationic surfactants, *Journal of Applied Polymer Science*, **49**(1): p. 175-181.

Guignot, C., Betz, N., Legendre, B., Le Moel, A., et Yagoubi, N. (2001) Degradation of segmented poly(etherurethane) Tecoflex® induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **185**(1-4): p. 100-107.

Guillaumont, R., Franghanel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I., et Rand, M.H., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. Chemical Thermodynamics. 2003, Issy-les-Moulineaux: OECD Nuclear Energy Agency.

Haas, D.W., Hrutfiord, B.F., et Sarkanen, K.V. (1967) Kinetic study on the alkaline degradation of cotton hydrocellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, **11**(4): p. 587-600.

Hakkarainen, M., *Electrospray Ionization–Mass Spectrometry for Molecular Level Understanding of Polymer Degradation*, in *Mass Spectrometry of Polymers – New Techniques*, M. Hakkarainen, Editor. 2012, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 175-204. 978-3-642-28041-2.

Hakkarainen, M. et Albertsson, A.-C., *Degradation Products of Aliphatic and Aliphatic–Aromatic Polyesters*, in *Chromatography for Sustainable Polymeric Materials: Renewable*,

Degradable and Recyclable, A.-C. Albertsson and M. Hakkarainen, Editors. 2008, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 85-116. 978-3-540-78763-1.

Hakkarainen, M., Burman, L., et Albertsson, A.-C., *Chromatographic Analysis and Total Luminescence Intensity as Tools for Early Degradation Detection and Degradation State Estimation*, in *Degradable Polymers and Materials*. 2006, American Chemical Society. p. 307-319. 0-8412-3972-X.

Han, J. et Burgess, K. (2010) Fluorescent Indicators for Intracellular pH, *Chemical Reviews*, **110**(5): p. 2709-2728.

Hirata, N., Matsumoto, K.-I., Inishita, T., Takenaka, Y., Suma, Y., et Shintani, H. (1995) Gamma-ray irradiation, autoclave and ethylene oxide sterilization to thermosetting polyurethane: Sterilization to polyurethane, *Radiation Physics and Chemistry*, **46**(3): p. 377-381.

Horrocks, W.D., Schmidt, G.F., Sudnick, D.R., Kittrell, C., et Bernheim, R.A. (1977) Laser-induced lanthanide ion luminescence lifetime measurements by direct excitation of metal ion levels. A new class of structural probe for calcium-binding proteins and nucleic acids, *Journal of the American Chemical Society*, **99**(7): p. 2378-2380.

Horrocks, W.D. et Sudnick, D.R. (1979) Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules, *Journal of the American Chemical Society*, **101**(2): p. 334-340.

Howard, G.T. (2002) Biodegradation of polyurethane: a review, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **49**(4): p. 245-252.

Htay, M.A.S., *Water vapour transmission and degradation properties of biaxially stretched PCL films and cell-permeable membranes*. 2004, thèse National University of Singapore.

Hummel, W., Berner, U.R., Curti, E., Pearson, F.J., et Thoenen, T. (2002) Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, *NAGRA report, NTB 02-06*. Parkland, FL, USA.

Irusta, L. et Fernandez-Berridi, M.J. (2000) Aromatic poly(ester-urethanes): effect of the polyol molecular weight on the photochemical behaviour, *Polymer*, **41**(9): p. 3297-3302.

Jedináková-Křížová, V. (1998) Migration of radionuclides in the environment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **229**(1-2): p. 13-18.

Jørgensen, C.K. et Judd, B.R. (1964) Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Molecular Physics*, **8**(3): p. 281-290.

Judd, B.R. (1962) Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, **127**(3): p. 750-761.

Jung, J.H., Ree, M., et Kim, H. (2006) Acid- and base-catalyzed hydrolyses of aliphatic polycarbonates and polyesters, *Catalysis Today*, **115**(1-4): p. 283-287.

Karimi, M., *Diffusion in Polymer Solids and Solutions in Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, J. MarkoÅi, Editor. 2011, InTech. 978-953-307-619-5.

Kasyapi, N., Mehta, R., et Bhowmick, A.K. (2015) Raman and NMR Spectroscopic Studies on Hydrolytic Degradation of d,l-Lactide- δ -Valerolactone-d,l-Lactide Copolymer, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**(7): p. 1381-1393.

Keith-Roach, M.J. (2008) The speciation, stability, solubility and biodegradation of organic co-contaminant radionuclide complexes: A review, *Science of The Total Environment*, **396**(1): p. 1-11.

Kelly, T.R., Cavero, M., et Zhao, Y. (2001) Facile Metal-Assisted Hydrolysis of a Urethane, *Organic Letters*, **3**(24): p. 3895-3898.

Kim, J.I., Klenze, R., Wimmer, H., Runde, W., et Hauser, W. (1994) A study of the carbonate complexation of CmIII and EuIII by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, **213**: p. 333-340.

Kimura, T. et Choppin, G.R. (1994) International Conference on Actinides Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III), *Journal of Alloys and Compounds*, **213**: p. 313-317.

Knill, C.J. et Kennedy, J.F. (2003) Degradation of cellulose under alkaline conditions, *Carbohydrate Polymers*, **51**(3): p. 281-300.

Kopperud, H.M., Kleven, I.S., et Wellendorf, H. (2011) Identification and quantification of leachable substances from polymer-based orthodontic base-plate materials, *Eur J Orthod*, **33**(1): p. 26-31.

Król, P. (2007) Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Progress in Materials Science*, **52**(6): p. 915-1015.

Lamouroux, C. et Cochin, F. (2012) Study of Long Term Behavior of Intermediate Level Long Lived Waste Packages: An Overview of the R&D Approach and Results, *Procedia Chemistry*, **7**: p. 559-566.

Lecerclé, D., *Synthèse et Applications de composés gem-bisphosphonates, de puissants complexants de métaux*. 2007, thèse Université Paris-Sud.

Leguay, S., *Complexation des actinides (III, IV et V) par des acides organiques*. 2012, thèse Université Paris-Sud.

Lindström, A., Albertsson, A.-C., et Hakkarainen, M. (2004) Development of a solid-phase extraction method for simultaneous extraction of adipic acid, succinic acid and 1,4-butanediol formed during hydrolysis of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate), *Journal of Chromatography A*, **1022**(1-2): p. 171-177.

Loh, X.J., Tan, K.K., Li, X., et Li, J. (2006) The in vitro hydrolysis of poly(ester urethane)s consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly(ethylene glycol), *Biomaterials*, **27**(9): p. 1841-1850.

Machell, G. et Richards, G.N. (1960a) 384. Mechanism of saccharinic acid formation. Part I. Competing reactions in the alkaline degradation of 4-O-methyl-D-glucose, maltose, amylose, and cellulose, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (0): p. 1924-1931.

Machell, G. et Richards, G.N. (1960b) 385. Mechanism of saccharinic acid formation. Part II. The [small alpha][small beta]-dicarbonyl intermediate in formation of D-glucoisosaccharinic acid, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (0): p. 1932-1938.

Manion, J.P. et Burton, M. (1952) Radiolysis of Hydrocarbon Mixtures, *The Journal of Physical Chemistry*, **56**(5): p. 560-569.

Marcato, B., Paganetto, G., Ferrara, G., et Cecchin, G. (1996) High-performance liquid chromatographic determination of some of the hydrolytic decomposition products of poly(α -hydroxyacid)s, *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **682**(1): p. 147-156.

Martin, D.J., Meijs, G.F., Renwick, G.M., McCarthy, S.J., et Gunatillake, P.A. (1996) The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. I. Characterization of the series, *Journal of Applied Polymer Science*, **62**(9): p. 1377-1386.

Mauduit, J., Pérouse, E., et Vert, M. (1996) Hydrolytic degradation of films prepared from blends of high and low molecular weight poly(DL-lactic acid)s, *Journal of Biomedical Materials Research*, **30**(2): p. 201-207.

Maxwell, R.S., Chambers, D., Balazs, B., Cohenour, R., et Sung, W. (2003) NMR analysis of γ -radiation induced degradation of halthane-88 polyurethane elastomers, *Polymer Degradation and Stability*, **82**(2): p. 193-196.

McCaig, M.S. et Paul, D.R. (1999) Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate films, *Polymer*, **40**(26): p. 7209-7225.

Milekhin, Y.M., Sadovnichii, D.N., Mukhachev, S.V., Koptelov, A.A., Shishov, N.I., Butenko, E.A., et Davydova, L.A. (2008) Effect of γ -irradiation on the properties of poly(ester urethane) elastomer, *High Energy Chemistry*, **42**(1): p. 18-22.

Moreau, P., Colette-Maatouk, S., Vitorge, P., Gareil, P., et Reiller, P.E. (2015) Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: A time-resolved luminescence spectroscopy study, *Inorganica Chimica Acta*, **432**: p. 81-88.

Mosnáček, J., Borská, K., Danko, M., et Janigová, I. (2013) Photochemically promoted degradation of poly(ϵ -caprolactone) film, *Materials Chemistry and Physics*, **140**(1): p. 191-199.

Murgasova, R., Brantley, E.L., Hercules, D.M., et Nefzger, H. (2002) Characterization of Polyester-Polyurethane Soft and Hard Blocks by a Combination of MALDI, SEC, and Chemical Degradation, *Macromolecules*, **35**(22): p. 8338-8345.

Narayan, R., Chattopadhyay, D.K., Sreedhar, B., Raju, K.V.S.N., Mallikarjuna, N.N., et Aminabhavi, T.M. (2005) Degradation profiles of polyester-urethane (hydroxylated polyester/diphenylmethane diisocyanate) and polyester-melamine (hydroxylated polyester/hexamethoxymethylmelamine) coatings: An accelerated weathering study, *Journal of Applied Polymer Science*, **97**(3): p. 1069-1081.

Ngono-Ravache, Y., Damaj, Z., Dannoux-Papin, A., Ferry, M., Esnouf, S., Cochin, F., De Combarieu, G., et Balanzat, E. (2015) Effect of swift heavy ions on an EPDM elastomer in the presence of oxygen: LET effect on the radiation-induced chemical ageing, *Polymer Degradation and Stability*, **111**: p. 89-101.

Ofelt, G.S. (1962) Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *The Journal of Chemical Physics*, **37**(3): p. 511-520.

Oprea, S. (2012) Degradation of crosslinked poly(ester-urethanes) elastomers in distilled water: Influence of hard segment, *Journal of Applied Polymer Science*, **124**(2): p. 1059-1066.

Pearson, R.G. (1963) Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society*, **85**(22): p. 3533-3539.

Pellizzi, E., *Etude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes*. 2012, thèse Université d'Evry Val d'Essonne.

Pierpoint, S., Silverman, J., et Al-Sheikhly, M. (2001) Effects of ionizing radiation on the aging of polyester based polyurethane binder, *Radiation Physics and Chemistry*, **62**(1): p. 163-169.

Pissis, P., Apekis, L., Christodoulides, C., Niaounakis, M., Kyritsis, A., et Nedbal, J. (1996) Water effects in polyurethane block copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **34**(9): p. 1529-1539.

Plancque, G., Moulin, V., Toulhoat, P., et Moulin, C. (2003) Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence, *Analytica Chimica Acta*, **478**(1): p. 11-22.

Pretsch, T., Jakob, I., et Müller, W. (2009) Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane), *Polymer Degradation and Stability*, **94**(1): p. 61-73.

Przybytniak, G., Kornacka, E., Ryszkowska, J., Bil, M., Rafalski, A., et Woźniak, P. (2006) Influence of radiation sterilization on poly (ester urethanes) designed for medical applications, *Nukleonika*, **51**(1): p. S121-S128.

Rabek, J.F., *Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications*. 1996, Berlin: Springer Science & Business Media, 3642800904.

Raghavan, D. et Egwim, K. (2000) Degradation of polyester film in alkali solution, *Journal of Applied Polymer Science*, **78**(14): p. 2454-2463.

Ravasio, U., Buttafava, A., Mariani, M., Dondi, D., et Faucitano, A. (2008) EPR and ab-initio study on the solid state radiolysis of aliphatic and aromatic polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, **93**(5): p. 1031-1036.

Reiller, P.E., Fromentin, E., Ferry, M., Dannoux-Papin, A., Badji, H., Tabarant, M., et Vercouter, T. (2017) Complexing power of hydro-soluble degradation products from γ-irradiated polyvinylchloride: influence on Eu(OH)₃(s) solubility and Eu(III) speciation in neutral to alkaline environment, *Radiochimica Acta*, **105**(8): p. 665-675.

Rivaton, A., Cambon, S., et Gardette, J.L. (2006) Radiochemical ageing of ethylene–propylene–diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants, *Polymer Degradation and Stability*, **91**(1): p. 136-143.

Saad, G.R., Khalil, T.M., et Sabaa, M.W. (2010) Photo- and bio-degradation of poly(ester-urethane)s films based on poly[(R)-3-Hydroxybutyrate] and poly(ε-Caprolactone) blocks, *Journal of Polymer Research*, **17**(1): p. 33-42.

Salazar, M.R., Lightfoot, J.M., Russell, B.G., Rodin, W.A., McCarty, M., Wroblewski, D.A., Orlor, E.B., Spieker, D.A., Assink, R.A., et Pack, R.T. (2003) Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. III. Estane 5703 hydrolysis: Experiments and modeling, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **41**(8): p. 1136-1151.

Salazar, M.R. et Pack, R.T. (2002) Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. II. Kinetic modeling of the hydrolysis of a poly(butylene adipate), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **40**(2): p. 192-200.

Salazar, M.R., Thompson, S.L., Laintz, K.E., et Pack, R.T. (2002) Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. I. Absorption and diffusion of water in Estane® 5703 and related polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **40**(2): p. 181-191.

Sarkar, D., Yang, J.-C., et Lopina, S.T. (2008) Structure-property relationship of L-tyrosine-based polyurethanes for biomaterial applications, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**(4): p. 2345-2355.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.F., et Zahraa, O., *Cinétique et catalyse*. 1996, Paris: Lavoisier Tec&Doc, 2-7430-0144-5.

Schoepfle, C.S. et Fellows, C.H. (1931) Gaseous products from action of cathode rays on hydrocarbons, *Industrial Engineering Chemistry*, **23**: p. 1396.

Schomburg, G., Bastian, E., Behlau, H., Husmann, H., Weeke, F., Oreans, M., et Müller, F. (1984) Selective and non-selective sampling from precolumn separations—with emphasis on the sampling of aqueous solutions, *Journal of High Resolution Chromatography*, **7**(1): p. 4-12.

Schwach-Abdellaoui, K., Heller, J., et Gurny, R. (1999) Hydrolysis and Erosion Studies of Autocatalyzed Poly(ortho esters) Containing Lactoyl–Lactyl Acid Dimers, *Macromolecules*, **32**(2): p. 301-307.

Shah, S.S., Cha, Y., et Pitt, C.G. (1992) Poly (glycolic acid-co-dl-lactic acid): diffusion or degradation controlled drug delivery? , *Journal of Controlled Release*, **18**(3): p. 261-270.

Shannon, R. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, **32**(5): p. 751-767.

Shintani, H., Kikuchi, H., et Nakamura, A. (1990) Effects of gamma-ray irradiation on the change of characteristics of polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, **41**(3-4): p. 661-675.

Singhai, R., Tiwari, V.K., et Saxena, M.C. (2002) Trends in spectral parameters and nephelauxetic ratio values for some lanthanoid(III)-catechol complexes, *Journal of the Indian Chemical Society*, **79**(12): p. 960-961.

Skytte Jensen, B., *The geochemistry of Radionuclides with Long Half-Lives, their expected migration behaviour*. 1980, Roskilde, Denmark: Riso National Laboratory, 87-550-0712-0.

Smith, M.B. et March, J., *March's advanced organic chemistry, 6th edition*. 2007, Hoboken: John Wiley & Sons.

Spahl, W., Budzikiewicz, H., et Geurtsen, W. (1998) Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry, *Journal of Dentistry*, **26**(2): p. 137-145.

Špírková, M., Serkis, M., Poręba, R., Machová, L.k., Hodan, J., Kredatusová, J., Kubies, D., et Zhigunov, A. (2016) Experimental study of the simulated process of degradation of polycarbonate- and d,l-lactide-based polyurethane elastomers under conditions mimicking the physiological environment, *Polymer Degradation and Stability*, **125**: p. 115-128.

Stone, J.A. et Dyne, P.J. (1962) Radiation chemistry of cyclohexane: V. Dilute solutions of benzene in cyclohexane, *Radiation Research*, **17**: p. 353.

Sun, J., Song, B., Ye, Z., et Yuan, J. (2015) Mitochondria Targetable Time-Gated Luminescence Probe for Singlet Oxygen Based on a β -Diketonate–Europium Complex, *Inorganic Chemistry*, **54**(24): p. 11660-11668.

Tang, Y.W., Labow, R.S., et Santerre, J.P. (2003) Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes, *Biomaterials*, **24**(17): p. 2805-2819.

Thomas, O., El Khorassani, H., Touraud, E., et Bitar, H. (1999) TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring, *Talanta*, **50**(4): p. 743-749.

Tian, Q., Almásy, L., Yan, G., Sun, G., Zhou, X., Liu, J., Krakovsky, I., Veres M., Rosta, L., et Chen, B. (2014) Small-angle neutron scattering investigation of polyurethane aged in dry and wet air, *Express Polymer Letters*, **8**(5): p. 345-351.

Tian, Q., Takács, E., Krakovský, I., Horváth, Z., Rosta, L., et Almásy, L. (2015) Study on the Microstructure of Polyester Polyurethane Irradiated in Air and Water, *Polymers*, **7**(9): p. 1755-1766.

Tsuji, H. et Ikada, Y. (1998) Properties and morphology of poly(L-lactide). II. Hydrolysis in alkaline solution, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **36**(1): p. 59-66.

Ulrich, H., *Urethane Polymers*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc., 9780471238966.

Van Landuyt, K.L., Nawrot, T., Geebelen, B., De Munck, J., Snauwaert, J., Yoshihara, K., Scheers, H., Godderis, L., Hoet, P., et Van Meerbeek, B. (2011) How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach, *Dental Materials*, **27**(8): p. 723-47.

Van Loon, L. et Hummel, W. (1999) Radiolytic and chemical degradation of strong acidic ion-exchange resins: Study of the ligands formed, *Nuclear technology*, **128**(3): p. 359-371.

Van Loon, L.R. et Glaus, M.A. (1997) Review of the kinetics of alkaline degradation of cellulose in view of its relevance for safety assessment of radioactive waste repositories, *Journal of environmental polymer degradation*, **5**(2): p. 97-109.

Vercouter, T., Vitorge, P., Trigoulet, N., Giffaut, E., et Moulin, C. (2005) Eu(CO₃)₃ and the limiting carbonate complexes of other M³⁺ f-elements in aqueous solutions: a solubility and TRLFS study, *New Journal of Chemistry*, **29**(4): p. 544-553.

Vieira, A.C., Vieira, J.C., Ferra, J.M., Magalhães, F.D., Guedes, R.M., et Marques, A.T. (2011) Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **4**(3): p. 451-460.

Visco, G., Campanella, L., et Nobili, V. (2005) Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements, *Microchemical Journal*, **79**(1–2): p. 185-191.

Walo, M., Przybytniak, G., Łyczko, K., et Piątek-Hnat, M. (2014) The effect of hard/soft segment composition on radiation stability of poly(ester-urethane)s, *Radiation Physics and Chemistry*, **94**: p. 18-21.

Walo, M., Przybytniak, G., et Sadło, J. (2013) Radiation-induced radicals in aliphatic poly(ester urethane)s studied by EPR spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*, **1036**: p. 488-493.

Wang, Z., Yu, L., Ding, M., Tan, H., Li, J., et Fu, Q. (2011) Preparation and rapid degradation of nontoxic biodegradable polyurethanes based on poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) and L-lysine diisocyanate, *Polymer Chemistry*, **2**(3): p. 601-607.

Wei, C., Wei, H., Yan, W., Zhao, Z., Cai, Z., Sun, B., Meng, Z., Liu, Z., Bian, Z., et Huang, C. (2016) Water-Soluble and Highly Luminescent Europium(III) Complexes with Favorable Photostability and Sensitive pH Response Behavior, *Inorganic Chemistry*, **55**(20): p. 10645-10653.

Wieland, E., Macé, N., Dähn, R., Kunz, D., et Tits, J. (2010) Macro- and micro-scale studies on U(VI) immobilization in hardened cement paste, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **286**(3): p. 793-800.

Wieland, E., Tits, J., Dobler, J.P., et Spieler, P., *The effect of α -isosaccharinic acid on the stability of and Th(IV) uptake by hardened cement paste*, in *Radiochimica Acta*. 2002. p. 683.

Wieser, M.E. (2006) Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **78**(11): p. 2051-2066.

Wilhelm, C. et Gardette, J.-L. (1997) Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. Aliphatic poly(ester-urethane), *Polymer*, **38**(16): p. 4019-4031.

Wilhelm, C., Rivaton, A., et Gardette, J.-L. (1998) Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 3. Aromatic diisocyanate based polymers, *Polymer*, **39**(5): p. 1223-1232.

Wolf, R. et Kaul, B.L., *Plastics, Additives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 9783527306732.

Wolska, L., Olszewska, C., Turska, M., Zygmunt, B., et Namieśnik, J. (1998) Volatile and semivolatile organo-halogen trace analysis in surface water by direct aqueous injection GC-ECD, *Chemosphere*, **37**(13): p. 2645-2651.

Xu, D., Ning, Q.L., Zhou, X., Chen, C.L., Tan, X.L., Wu, A.D., et Wang, X. (2005) Sorption and desorption of Eu(III) on alumina, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **266**(3): p. 419-424.

Yoon, J.-S., Jin, H.-J., Chin, I.-J., Kim, C., et Kim, M.-N. (1997) Theoretical prediction of weight loss and molecular weight during random chain scission degradation of polymers, *Polymer*, **38**(14): p. 3573-3579.

Yu, B., Song, Y., Yu, H., Han, L., et Liu, H. (2014) Optimizations of large volume-direct aqueous injection-gas chromatography to monitor volatile organic compounds in surface water, *Analytical Methods*, **6**(17): p. 6931-6938.

Zhang, L., Li, B., Su, Z., et Yue, S. (2010) Novel rare-earth(III)-based water soluble emitters for Fe(III) detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **143**(2): p. 595-599.

Zhang, S.W., He, R., Wang, D., et Fan, Q. (2001) Abrasive erosion of polyurethane, *Journal of Materials Science*, **36**(20): p. 5037-5043.

Zolnik, B.S. et Burgess, D.J. (2007) Effect of acidic pH on PLGA microsphere degradation and release, *Journal of Controlled Release*, **122**(3): p. 338-344.

Zwank, L., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B., et Berg, M. (2002) Simultaneous Determination of Fuel Oxygenates and BTEX Using Direct Aqueous Injection Gas Chromatography Mass Spectrometry (DAI-GC/MS), *Environmental Science & Technology*, **36**(9): p. 2054-2059.

CHAPITRE II :
RADIO-OXYDATION DU POLYESTERURÉTHANE
MAPA

CHAPITRE II : RADIO-OXYDATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA

SOMMAIRE

Introduction.....	91
1. Caractérisation des matériaux avant radio-oxydation.....	92
1.1 Caractérisation du polyesteruréthane Mapa	92
1.2 Caractérisation du polyesteruréthane Estane® 5703 et comparaison avec le polyesteruréthane Mapa.....	98
2. Protocole de radio-oxydation.....	102
3. Caractérisation des matériaux radio-oxydés.....	105
3.1 Caractérisation des produits de radio-oxydation.....	105
3.2 Extraction des produits de radio-oxydation.....	110
Conclusion.....	117
Références.....	118

INTRODUCTION

Le polymère choisi pour cette étude est le polyesteruréthane Mapa ou PURm. Il est utilisé comme gant lors de manipulations en boîte à gants et peut être trouvé dans les déchets MA-VL destinés au stockage profond.

Le choix du matériau s'est porté sur le PURm pour les raisons suivantes :

- Le PURm est sensible à la lixiviation en condition basique (condition du stockage profond) ;
- Les produits de la lixiviation du PURm non irradié sont relativement bien connus ;
- Le polyuréthane remplace de plus en plus le PVC dans l'industrie nucléaire : ce matériau se retrouvera donc en quantité non négligeable dans les prochains déchets MA-VL ;
- Il y a peu de connaissances disponibles sur la lixiviation du polyuréthane radio-oxydé.

Le PURm étant un polymère industriel dont la formulation est tenue confidentielle par les fabricants, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à sa composition. En effet, celle-ci conditionne la dégradation du matériau sous irradiation ainsi que sous hydrolyse. Suite à cette caractérisation, détaillée dans ce chapitre, un polymère modèle a été identifié et inclus dans cette étude. Comme nous le verrons dans ce chapitre, il s'agit du polyesteruréthane Estane® 5703 ou PUn. L'étude de la dégradation du PUn en condition de stockage profond permet d'évaluer l'effet des charges et additifs sur la dégradation du PURm.

Un protocole a été ensuite mis en place afin de simuler les conditions de stockage profond : les polymères sont radio-oxydés à cause de la présence des radionucléides et de dioxygène dans les colis de déchets, puis lixiviés du fait de la saturation du site de stockage en eau. Ce chapitre se concentre sur la première étape de dégradation : la radio-oxydation. Le protocole d'irradiation y est détaillé, ainsi que la caractérisation des polymères radio-oxydés.

Les produits de dégradation hydrosolubles (PDH) sont, du moins en partie, les produits issus de la radio-oxydation suivie de la lixiviation du PURm. Un des objectifs de ce travail est d'identifier les PDH ayant un pouvoir complexant sur les actinides. Afin de pouvoir atteindre cet objectif au mieux, il est nécessaire de caractériser les produits issus uniquement de la radio-oxydation. La caractérisation des polymères radio-oxydés permet d'atteindre en partie cet objectif. Dans le but d'identifier au mieux les produits de radio-oxydation pouvant être relâchés pendant la lixiviation, des techniques d'extraction ont été employées.

1. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX AVANT RADIO-OXYDATION

Le polymère choisi pour cette étude est le PURm. Sa formulation étant tenue confidentielle, la première étape de ce travail a été de caractériser le polymère. L'objectif est double : être en mesure de comprendre au mieux les mécanismes de dégradation en condition de stockage profond, mais aussi de pouvoir trouver un polymère modèle dont l'étude permettra d'aider à la compréhension de ces mécanismes.

Suite à la caractérisation du PURm, un polymère modèle a été identifié dans le but d'étudier l'effet des charges et additifs lors des dégradations successives inhérentes aux conditions de stockage. Il s'agit du polyesteruréthane Estane® 5703 ou PRe.

Les prochains paragraphes détaillent la caractérisation du PURm et du PRe avant dégradation.

1.1 CARACTÉRISATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA

Un polymère industriel est composé d'une résine polymère, de charges et d'additifs. Tout d'abord, la caractérisation de la résine polymère du PURm est effectuée.

Le PURm est disponible sous forme de gant de boîte à gants. Il s'agit d'un film d'épaisseur 0,5 mm. Une analyse, présentée en Figure II-25, a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (FTIR-ATR) (principe et conditions opératoires détaillées en annexe 1.1). Elle montre que les faces externe et interne du film diffèrent par leur composition. La face interne, en contact avec la peau de l'utilisateur, a un spectre infrarouge caractéristique d'un polyesteruréthane. La face externe, en contact avec les produits chimiques et les radionucléides, présente quant à elle un spectre représentatif d'un polyétheruréthane.

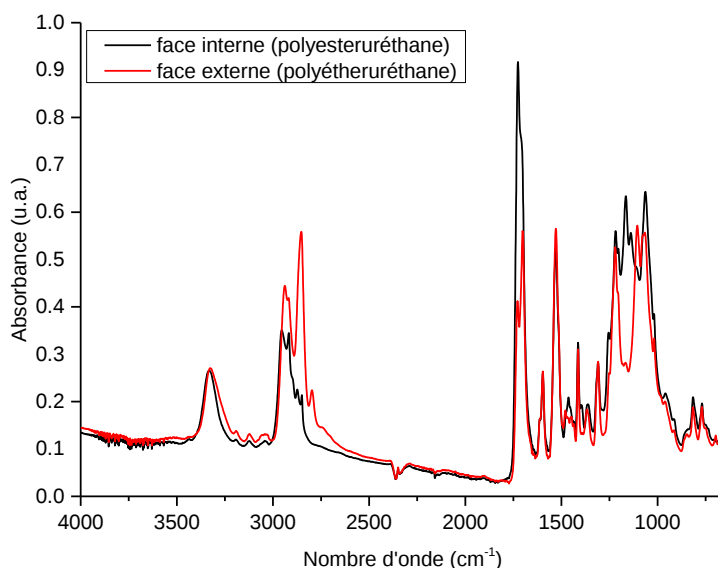


Figure II-25 - Spectres FTIR-ATR des deux faces du PURm.

L'entreprise Mapa a confirmé ce résultat et a indiqué que les gants sont fabriqués par un procédé de trempage simple en appliquant une dizaine de couches sur le moule. Ce procédé permet d'obtenir une épaisseur du gant plus importante qu'avec un procédé de moulage. La couche externe du gant est la première à être coulée. Elle est en contact direct avec le moule. Lors de l'utilisation du gant, c'est la face qui est en contact avec les produits chimiques et la radioactivité. La couche interne du gant est la dernière à être coulée. Il s'agit de la face qui est en contact avec la peau de l'utilisateur. Les couches externes ne représentent que 5 % de l'épaisseur du gant. C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, les couches externes sont négligées et la résine polymère du PURm est considérée comme 100 % polyesteruréthane. Pour certains cas particuliers uniquement, lixiviation du PURm non irradié par exemple, les deux faces seront différenciées.

La composition de la résine du PURm a été déterminée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et par spectrométrie de masse avec une sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (ASAP-MS). Il s'agit bien d'un polyesteruréthane qui a été synthétisé à partir de trois molécules : 4,4'-méthylène diphenyl diisocyanate (MDI), butane-1,4-diol (BDO) et poly(1,4-butylène adipate) (PBA) (principe et conditions opératoires en annexe 1.2 et spectres obtenus en annexe 2.1). Ces molécules forment respectivement trois segments aux propriétés différentes : segment rigide, extenseur de chaînes et segment souple (Figure II-26). Dans la littérature, la dénomination « segment souple » inclut souvent l'extenseur.

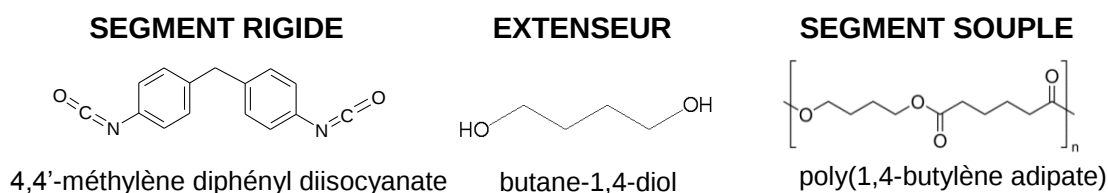


Figure II-26 - Formules chimiques des trois molécules composant la résine du PURm.

La composition de ce polymère en fractions molaires a été calculée à partir du spectre RMN ^1H : **(MDI)**_{0,20}**(BDO)**_{0,23}**(PBA)**_{0,57} (principe et conditions opératoires en annexe 1.3 et spectres obtenus en annexe 2.1). Le spectre obtenu par ASAP-MS montre qu'il y a un enchaînement d'au moins quatre segments souples entre deux segments rigides, ce qui confirme l'ordre de grandeur de la proportion de segments souples déterminée par RMN ^1H . La Figure II-27 présente un exemple d'enchaînement possible de segments souples et rigides dans le PURm.

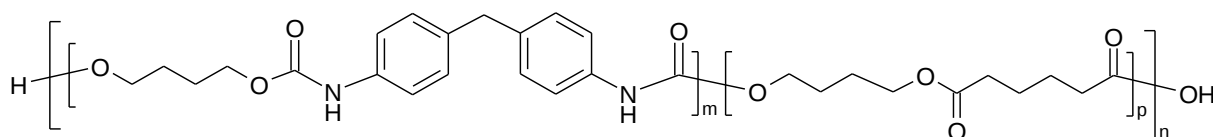


Figure II-27 - Un exemple d'enchaînement de segments souples et rigides. n , m et p sont des entiers ($p \geq 4$).

La proportion de segments rigides peut également être calculée par analyse élémentaire : les résultats sont présentés dans le Tableau II-9 (conditions opératoires données en annexe 1.4). La proportion de segments rigides calculée par cette technique est 28,7 %_{massique} et permet de confirmer la valeur déterminée en RMN ^1H qui est de 30 %_{massique}.

Tableau II-9 - Analyse élémentaire du PURm.

Éléments organiques (% _{massique})					Éléments inorganiques (% _{massique})					
C	H	O	N	S	Si	Na	Ca	Ti	Fe	Mg
56,8	6,7	24,3	3,20	<0,1	3,9	0,08	0,07	0,04	0,03	0,03

Les pourcentages massiques de segments rigides et souples sont également confirmés par analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure II-28), principe et conditions opératoires en annexe 1.5. Dans le cadre de ce travail, les ATG sont réalisées sous gaz inerte jusqu'à 700°C puis sous air entre 700 et 800°C afin d'éliminer le carbone sous graphite résiduel et ne laisser que les inorganiques. En effet, le polymère se dégrade en deux étapes pendant l'analyse thermique sous atmosphère inerte. Aux faibles températures, la rétro-uréthanisation est favorisée : il y a scissions de chaînes et des isocyanates sont formés. Les segments rigides se décomposent avant les segments souples. Lorsque les segments souples commencent à se dégrader, une différence de pente est observée car la vitesse de dégradation est différente pour les deux types de segments (Guignot *et al.*, 2001). Enfin, le résidu obtenu à des températures supérieures à 700°C, lorsque l'atmosphère est oxydante, permet d'évaluer la teneur en charges inorganiques.

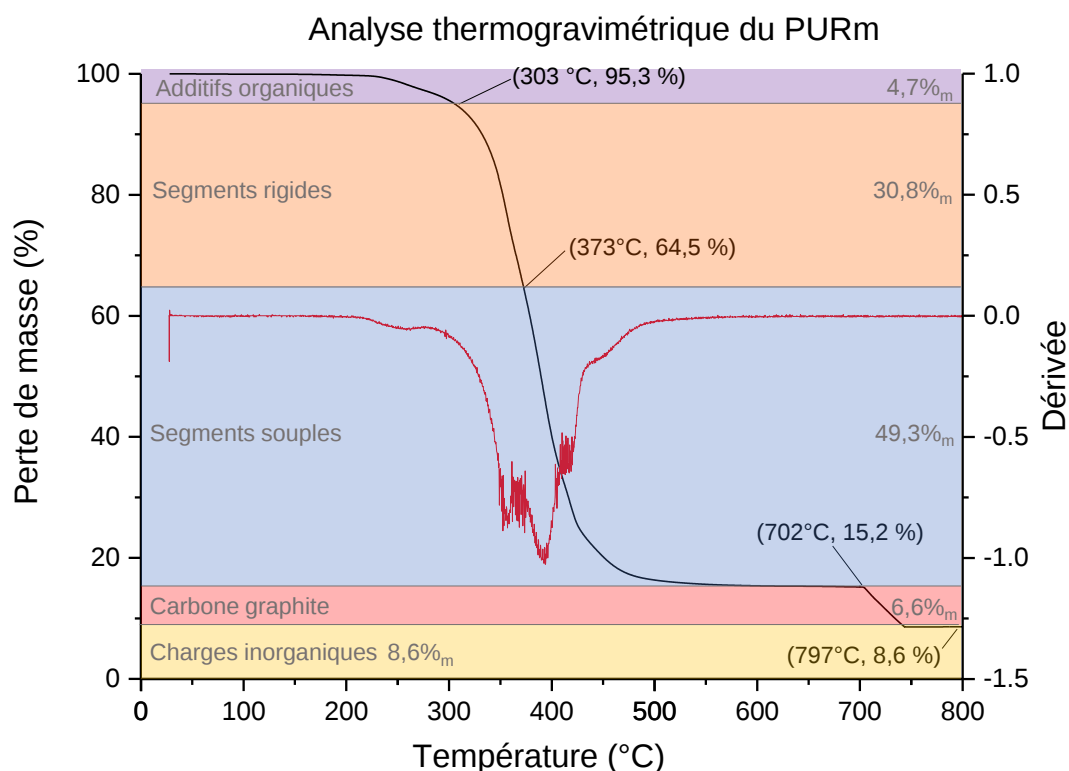


Figure II-28 - ATG du PURm. Montée en température sous hélium entre température ambiante et 700°C puis passage sous dioxygène entre 700 et 800°C. Rampe : 5°C·min⁻¹.

La société Mapa a indiqué que la résine représente 88,9 % de la formulation du PURm, le reste étant des charges inorganiques, un agent réticulant et des pigments dont les pourcentages massiques sont présentés dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 - Pourcentage massique des éléments de formulation du PURm déterminés par analyse élémentaire et indications du fabricant Mapa.

Élément de formulation	Pourcentage massique (%)
Segment rigide	25,5
Segment souple et extenseur	63,4
Charge inorganique	8,9
Agent réticulant	1,8
Pigment	0,4

La littérature fait état de l'existence possible de micro domaines au sein des polyuréthanes du fait de l'immiscibilité entre les segments rigides et les segments souples (cf. chapitre I, §2). Le PURm possédant moins de 40 %_{massique} de segments rigides, il est très probable que le polymère comporte des micro domaines (Tian *et al.*, 2014).

Concernant les charges inorganiques, le Tableau II-9 montre que le silicium est l'élément inorganique majoritaire dans la formulation du PURm (3,9 %_{massique} selon l'analyse élémentaire). Il est raisonnable de penser que les charges sont principalement composées de SiO₂, car cette molécule est communément employée dans la formulation des polymères. De plus, si la totalité du silicium est présente sous forme de SiO₂, le pourcentage massique de cet oxyde serait égal à 8,5 %, soit la quasi-totalité des charges inorganiques. Une analyse en

diffraction de rayons X (DRX) a été menée sur du PURm pyrolysé sans pouvoir confirmer cette hypothèse.

La nature des pigments est inconnue. Mapa a précisé que les pigments employés sont verts et blancs.

L'identification d'additifs organiques et de résidus de synthèse a été réalisée grâce à une extraction du PURm au méthanol suivie d'analyses par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et par spectrométrie de masse avec une source d'ionisation par électronébuliseur (ESI-MS) (principe de ces techniques analytiques et conditions opératoires en annexe 1.2 et 1.6, spectres obtenus en annexe 2.2). Les molécules sont répertoriées dans le Tableau II-11.

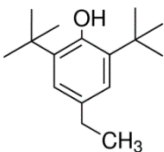
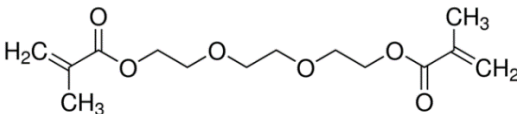
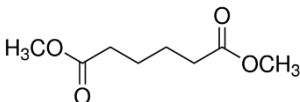
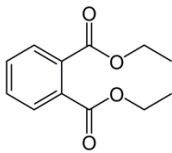
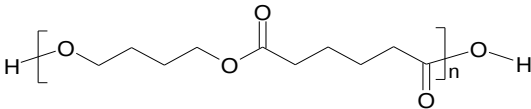
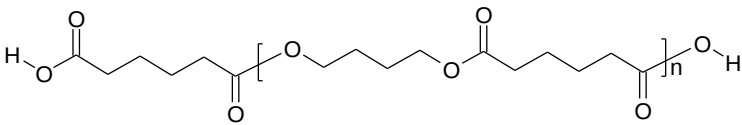
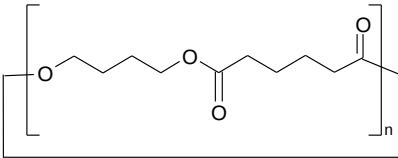
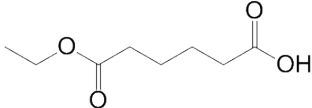
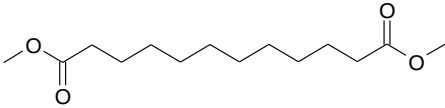
Le prestataire FILAB (Dijon, France) a déterminé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour le PURm :

- La masse molaire moyenne en masse M_w : $200\,000 \pm 20\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- La masse molaire moyenne en masse M_n : $69\,000 \pm 7\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- L'indice de polydispersité I_p : $2,8 \pm 0,3$

La mesure de la température de transition vitreuse du PURm a également été effectuée par FILAB par calorimétrie différentielle à balayage et a été mesurée à $-32 \pm 5^\circ\text{C}$. De plus, cette technique montre que le PURm ne possède pas de partie cristalline car il n'y a pas de pic de fusion sur le thermogramme.

Chapitre II : Radio-oxydation du polyesteruréthane Mapa

Tableau II-11 - Additifs et résidus de synthèse identifiés après extraction au méthanol du PURm.

Nom	Formule	Fonction
2,6-di-tert-butyl-4-ethyphenol		Anti-oxydant
acide palmitique	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	lubrifiant et antiadhésif
acide stéarique	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	lubrifiant et antiadhésif
tri(ethylene glycol) dimethacrylate		réticulant
dimethyl adipate		plastifiant
diethyl phthalate		plastifiant
poly(butylène adipate) n entier compris entre 1 et 4		Résidu de synthèse
poly(butylène adipate) n entier compris entre 2 et 3		Résidu de synthèse
poly(butylène adipate) lactonisé n entier compris entre 1 et 5		Résidu de synthèse
monoethyl hexanedioate		Résidu de synthèse
dimethyl dodecanedioate		Résidu de synthèse

Il a été vu dans la littérature (cf. chapitre I, §5.3) que l'état de surface peut avoir une influence non négligeable sur la lixiviation (Van Landuyt *et al.*, 2011). Des microphotographies ont donc été réalisées par microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM) (Figure II-29). La surface du PURm présente quelques reliefs. Cela semble logique car le PURm a été mis en forme industriellement et la rugosité de la surface n'est probablement pas une caractéristique contrôlée par les fabricants (car elle ne gêne pas l'utilisation du gant). La valeur de la rugosité quadratique (R_q) déterminée par microscopie à force atomique (AFM) est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

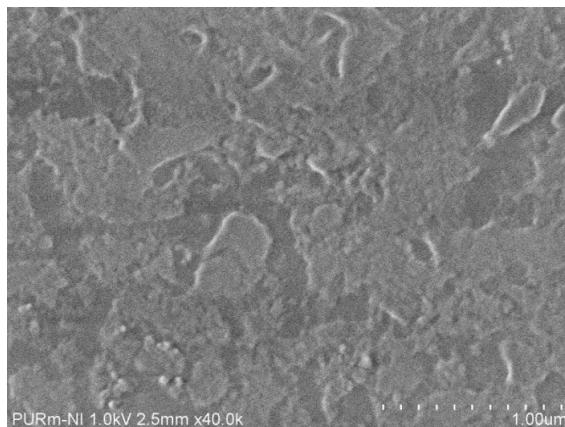


Figure II-29 - Microphotographie par FESEM de la surface du PURm.

1.2 CARACTÉRISATION DU POLYESTERURÉTHANE ESTANE® 5703 ET COMPARAISON AVEC LE POLYESTERURÉTHANE MAPA

Suite la caractérisation du PURm, un polymère modèle a été identifié et inclus dans cette étude afin de pouvoir évaluer l'effet des charges et additifs sur la dégradation du PURm. Ce polymère modèle est le PUR Estane® 5703 (PURE). Afin de confirmer son caractère modèle par rapport au PURm, il fait lui aussi l'objet d'une caractérisation complète détaillée ci-dessous. Sa composition est comparée à celle du PURm.

Contrairement au PURm, le PURE ne possède qu'une résine polyesteruréthane, il ne possède ni charge ni d'additif. Les bandes du spectre infrarouge de ce polymère ont été entièrement attribuée par Thompson *et al.* (2006). La Figure II-30 montre les spectres FTIR-ATR obtenus pour le PURE et la face polyesteruréthane du PURm. Bien que légèrement différents, les spectres montrent que la nature des polymères est similaire.

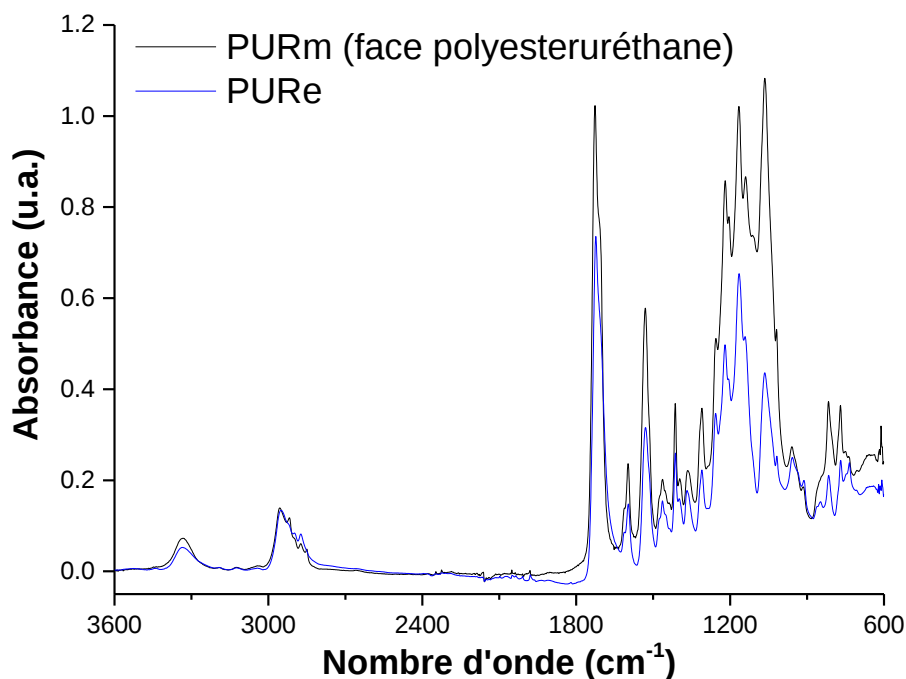


Figure II-30 - Comparaison des spectres FTIR-ATR du PRe et du PURm.

La composition en fractions molaires du PRe déterminée par RMN ^1H est la suivante : **(MDI)_{0,17}(BDO)_{0,20}(PBA)_{0,63}** (détails en annexe 2.1). Cette composition est très proche de celle du PURm : **(MDI)_{0,20}(BDO)_{0,23}(PBA)_{0,57}.**

L'analyse élémentaire du PRe permet de trouver que les segments rigides représentent 23 % de la masse du polymère (Tableau II-12, conditions opératoires en annexe 1.4) tandis que le calcul du pourcentage massique de segments rigides à partir du spectre RMN ^1H donne 26 %. Il en est déduit que les résultats obtenus avec ces deux techniques sont en accord et proches de ceux obtenus sur le PURm. L'ATG, présentée en Figure II-31 (conditions opératoires en annexe 1.5), ne permet pas de confirmer une de ces deux valeurs car la différence de pente n'est pas détectable. La littérature indique entre 25 % et 23 %_{massique} de segments rigides (Salazar *et al.*, 2003; Thompson *et al.*, 2006; Tian *et al.*, 2015). Il sera considéré par la suite que le PUR Estane® possède 23 %_{massique} de segments rigides et 77 %_{massique} de segments souples et extenseurs.

La proportion des segments souples et rigides est proche du PURm. Le ratio du nombre de segments souples sur le nombre de segments rigides est de 4 pour le PURm contre 5 pour le PRe : le PRe possède donc plus de segments souples que le PURm. Ce léger décalage de ratio entre le PURm et le PRe est sûrement à l'origine de la différence remarquée sur les spectres FTIR-ATR de la Figure II-30. Néanmoins, les deux matériaux sont très proches de par leur structure.

Tableau II-12 - Comparaison des analyses élémentaires du PURE et du PURm, / : non déterminé.

	Eléments organiques (% _{massique})					Eléments inorganiques (% _{massique})					
	C	H	O	N	S	Si	Na	Ca	Ti	Fe	Mg
PURE	61,9	7,5	27,6	2,60	<0,1	/	/	/	/	/	/
PURm	56,8	6,7	24,3	3,20	<0,1	3,9	0,08	0,07	0,04	0,03	0,03

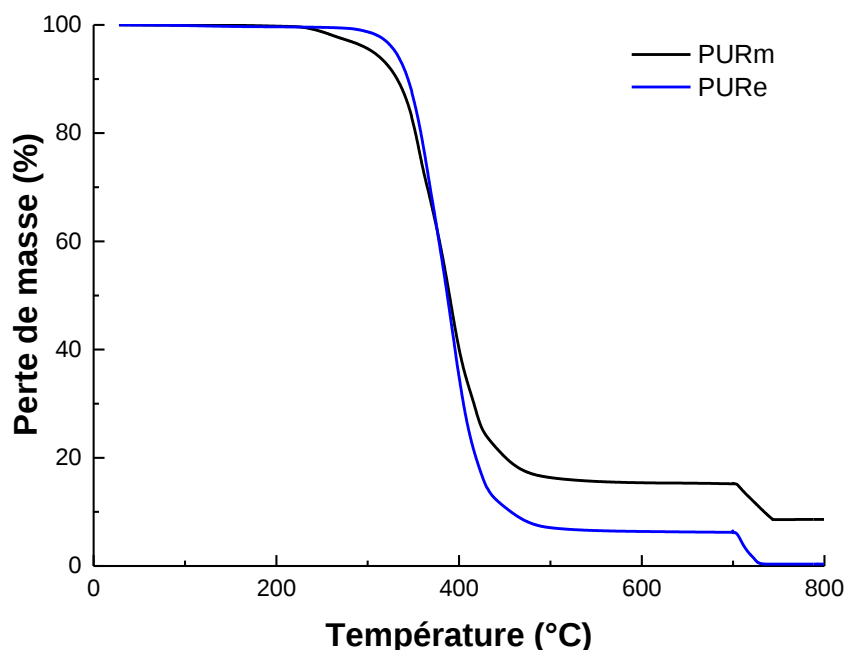


Figure II-31 – Comparaison des thermogrammes du PURm et du PURE. Montée en température sous hélium entre température ambiante et 700°C puis passage sous dioxygène entre 700 et 800°C. Rampe : 5°C·min⁻¹.

La comparaison des thermogrammes réalisés par ATG du PURE et du PURm présentés en Figure II-31 montre qu'à très haute température sous atmosphère oxydante, le PURE est totalement dégradé (perte de masse égale à 100 %) alors que pour le PURm il y a un résidu de 8,6 % correspondant aux charges inorganiques. Ces résultats confirment que le PURE ne possède pas de charges inorganiques.

Une extraction des résidus de synthèse du PURE par le méthanol suivie d'analyses par ESI-MS et GC-MS permet de retrouver la présence des oligomères déjà identifiés dans les résidus de synthèse du PURm ainsi que la présence des antiadhésifs acides stéarique et palmitique (spectres ESI-MS en annexe 2.2). Seule la présence d'acide dodécanoïque détectée par GC-MS diffère du PURm.

Les masses molaires moyennes du PURE ont été estimées par le prestataire FILAB (Dijon, France). Le Tableau II-13 rassemble et compare les résultats obtenus pour le polymère modèle et le polymère industriel. Les valeurs obtenues pour les deux polymères sont très proches.

Tableau II-13 - Comparaison des masses molaires moyenne en nombre (M_n), en masse (M_w) et de l'indice de polydispersité ($I_p = M_w/M_n$) mesurés pour le PUn et le PUm. L'incertitude sur ces mesures est de 10%.

Polymère	M_n (g·mol ⁻¹ équivalent polystyrène)	M_w (g·mol ⁻¹ équivalent polystyrène)	I_p
PUn	56 000	140 000	2,5
PUm	69 000	200 000	2,8

La mesure de la température de transition vitreuse du PUn par FILAB est de $-33 \pm 1^\circ\text{C}$. Cette valeur est, là encore, très proche de celle obtenue pour le PUm ($-32 \pm 5^\circ\text{C}$). De même que pour le PUm, le taux de cristallinité du PUn est nul.

Le polymère modèle possède donc une structure très proche du polymère industriel et l'étude de sa dégradation permettra d'évaluer l'influence des charges et additifs sur la dégradation du PUm.

La formulation du PUm a été déterminée. Ce polymère industriel est constitué majoritairement de polyesteruréthane (95 % de l'épaisseur du film de PUm), le reste de la résine étant constituée de polyétheruréthane. La résine polymère comporte 25,5 %_{massique} de segments rigides aromatiques et 63,4 %_{massique} de segments souples aliphatiques. Les charges et additifs constituent les 11,1 %_{massique} restants. Il s'agit probablement majoritairement de silice. Des structures chimiques d'additifs et de résidus de synthèse ont été identifiées.

Suite à cette caractérisation, un polymère modèle (PUn) a été identifié dans le but d'étudier l'effet des charges et additifs. Le PUn a également été caractérisé. Il est similaire à la résine du PUm, excepté que le PUn possède un peu plus de segments souples que le PUm. Le choix du PUn en tant que polymère modèle du PUm est donc validé.

2. PROTOCOLE DE RADIO-OXYDATION

Du fait de la présence de radionucléides et de dioxygène dans les colis de déchets, les polymères présents à l'intérieur de ces colis sont soumis au phénomène de radio-oxydation. La radio-oxydation a pour effet de dégrader les polymères, ce qui se traduit par l'émission de composés volatils (H_2 , CO_2 ...), la formation de nouvelles liaisons dans la chaîne (hydropéroxydes, cétones...), ou encore les scissions de chaîne et réticulations (O'Donnells, 1989).

Afin de simuler les conditions de stockage profond, le PURm et le PURE sont radio-oxydés selon le protocole décrit ci-dessous.

Le PURm est disponible sous forme de gant. Il est simplement découpé aux ciseaux et déposé dans des boîtes de Petri en verre empêchant la poussière de se déposer sur le polymère tout en laissant entrer l'air (Figure II-32).

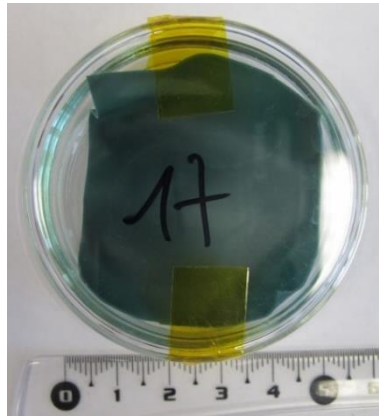


Figure II-32 - Boîte de Petri contenant un film de PURm avant irradiation.

L'épaisseur critique, L_c , est l'épaisseur maximale qu'un échantillon peut posséder pour que la radio-oxydation soit homogène. Elle est calculée à partir de la formule de Gillen et Clough (1991) (cf. chapitre I, §3.2) :

$$L_c = \sqrt{\frac{P(O_2)}{[G(-O_2)] \times I}} \times p \times 8 \quad (II-25)$$

$P(O_2)$ est la pression de dioxygène dans l'air et est égale à 0,207 atm. I est le débit de dose et est égal à $0,28 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, $G_0(-O_2)$ extrapolé à dose nulle a été déterminé au laboratoire et est égal à $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$. Enfin, p , le coefficient de perméabilité est de $6,32 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: il a été mesuré par l'Institut Européen des Membranes (Montpellier).

L'épaisseur critique calculée est donc de 0,8 mm dans les conditions d'irradiation employées. Les films de PURm possédant une épaisseur de 0,5 mm, la radio-oxydation est homogène dans les conditions de cette étude et aucune mise en forme du matériau n'a été nécessaire.

Quant au PURe, il est disponible sous forme de granulés. Leur épaisseur étant trop importante pour assurer une radio-oxydation homogène, les granulés ont été dissous dans du tétrahydrofurane à 60°C. La solution obtenue a ensuite été déposée dans des moules en polytétrafluoroéthylène (PTFE) à pression atmosphérique et température ambiante. Après évaporation du tétrahydrofurane, les films de PURe sont récupérés et mis dans les tubes à essai en verre (Figure II-33) afin d'éviter la superposition des films et le risque d'une radio-oxydation hétérogène dans le film. Le tube à essai est recouvert d'un bêcher afin d'empêcher la poussière d'entrer dans le tube tout en laissant entrer l'air. L'épaisseur des films est en moyenne de 195 µm. Cette valeur est inférieure à l'épaisseur critique.

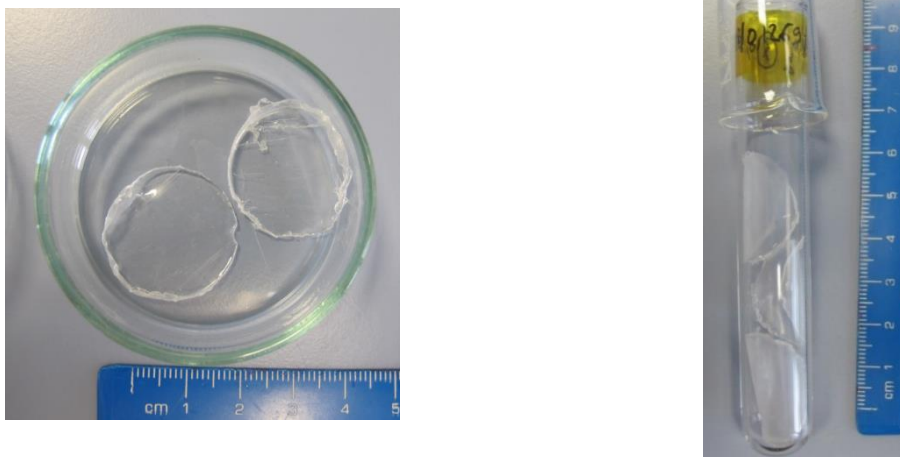


Figure II-33 - Préparation des films de PURe avant irradiation. À gauche : films obtenus après évaporation du tétrahydrofurane, à droite : tube à essai contenant les films de PURe juste avant irradiation.

Trois campagnes d'irradiation sous air ont été menées sur le PURm et le PURe. Elles sont récapitulées dans le Tableau II-14. L'incertitude sur les doses reçues est inférieure à 6 %. Compte tenu des incertitudes, nous considérerons par la suite que les doses atteintes sont 500 ; 1000 ; 4000 et 10 000 kGy. Après irradiation, les polymères sont stockés sous atmosphère inerte afin d'éviter les réactions de post-oxydation. Il faut noter que l'ordre de grandeur des débits de dose employés correspond aux débits de doses retrouvés dans certains colis de déchets MA-VL tels que les CSD-C (cf. chapitre I §3.2).

Tableau II-14 - Récapitulatif des campagnes d'irradiation sous air.

Numéro de campagne d'irradiation	Période d'irradiation	Irradiateur	Débit de dose moyen (kGy.h ⁻¹)	Polymères irradiés	Doses reçues (kGy)
1	Février 2008-Mars 2010	IONISOS, source ⁶⁰ Co, rayonnements γ	0,7	PURm	10 027
2	Août-Décembre 2014	LABRA Poséidon, source ⁶⁰ Co, rayonnements γ	0,9	PURm	506 et 1005
3	Novembre 2015-Août 2016	IONISOS, source ⁶⁰ Co, rayonnements γ	0,7	PURm	508, 1001 et 4209
				PURe	535, 1020 et 4209

L'objectif de ce travail est d'apporter des éléments de compréhension sur les mécanismes de radio-oxydation du PURm d'une part et de sa lixiviation d'autre part. Ainsi, il a été choisi d'étudier des doses relativement faibles (campagnes 2 et 3), afin que la dégradation puisse être observée sans difficulté, tout en conservant des mécanismes de radio-oxydation identifiables et caractéristiques du matériau. Néanmoins, les doses employées étant sensiblement plus faibles que les doses reçues dans certains colis MA-VL comme les colis de type CSD-C (chapitre I, §3.2), il a également été décidé de comparer nos résultats avec ceux obtenus à 10 MGy. Cette dose, bien que plus réaliste, ne permet pas l'identification des mécanismes de dégradation du polymère car celui-ci est déjà très fortement modifié : à cette dose, le matériau n'est plus du tout le même qu'initialement, donc les mécanismes induits par radio-oxydation ne sont plus les mêmes non plus (Dannoux, 2007).

3. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX RADIO-OXYDÉS

Suite à la première étape de dégradation dans les conditions de stockage profond, c'est-à-dire la radio-oxydation, le PURm ainsi que le PURe irradiés sont caractérisés afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et d'identifier les produits formés. Des produits de radio-oxydation sont ensuite extraits par différentes méthodes dans le but d'identifier les produits pouvant être relâchés lors de la deuxième étape de dégradation : la lixiviation.

3.1 CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE RADIO-OXYDATION

La Figure II-34 montre l'aspect des films de PURe et de PURm après radio-oxydation en fonction de la dose reçue. Conformément à ce qui a été décrit dans la littérature, le polymère jaunit lorsque la dose augmente (Wilhelm et Gardette, 1997). Ainsi, sous radio-oxydation, des centres colorés sont formés. La cause de cette coloration peut être une modification de la structure chimique due, par exemple, à des réarrangements de photo-Fries (Wilhelm *et al.*, 1998). Il faut noter également que lorsque la dose absorbée augmente, la tenue du matériau évolue et la surface devient de moins en moins contrôlable. Ainsi, lorsque les polymères seront lixiviés (cf. chapitre III), les résultats seront exprimés par rapport à la masse de polymère lixivié et non par rapport à la surface de ce dernier.



Figure II-34 - Photographie du PURe (haut) et du PURm (bas) en fonction de la dose d'irradiation (les films de PURm présentés ici ont été pressés à chaud avant irradiation afin de réduire leur épaisseur).

L'état de surface du PURm irradié à 500 et 1000 kGy a été caractérisé par FESEM. Le relief de la surface augmente avec la dose : des cratères sont observés sur la surface. L'analyse de la surface photographiée montre que les cratères semblent plus nombreux (non représenté sur la photographie) et de diamètre plus grand (Figure II-35) sur le PURm irradié à 1 000 kGy que sur celui irradié à 500 kGy.

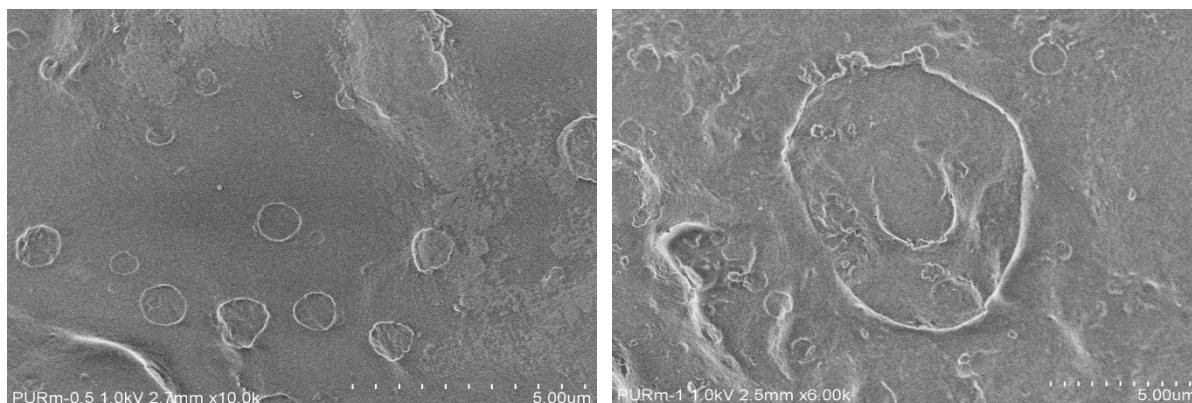


Figure II-35 - Microphotographie réalisée par FESEM du PURm irradié sous air à température ambiante à 500 kGy (à gauche) et à 1000 kGy (à droite). L'échelle indiquée en bas à droite des microphotographies n'est pas identique.

Saad *et al.* (2010) ont aussi observé une augmentation du relief de la surface d'un polyesteruréthane après photo-oxydation. L'état de surface d'un polymère irradié ne permet pas de déduire quelles sont les modifications induites par la radio-oxydation à l'échelle moléculaire. Néanmoins, c'est un paramètre important à connaître pour la lixiviation car il influe sur la perméabilité du matériau à l'eau et donc sur la cinétique de dégradation (cf. chapitre I, §5.2).

Une ATG du PURm et du PURE en fonction de la dose absorbée a également été réalisée et est présentée en Figure II-36 (conditions opératoires en annexe 1.5). Dans le cas du PURm non irradié et irradié à 500 et 1000 kGy, les thermogrammes montrent une évolution similaire de la perte de masse en fonction de la température. L'effet de la radio-oxydation jusqu'à 1000 kGy n'est donc pas mis en évidence par cette technique. Par contre, à 4000 kGy, l'évolution de la perte de masse est différente : le polymère commence à se dégrader à une température plus faible (environ 140°C contre 230°C pour le PURm non irradié), indiquant une sensibilisation du polymère. L'évolution du PURE en fonction de la dose est similaire à celle du PURm.

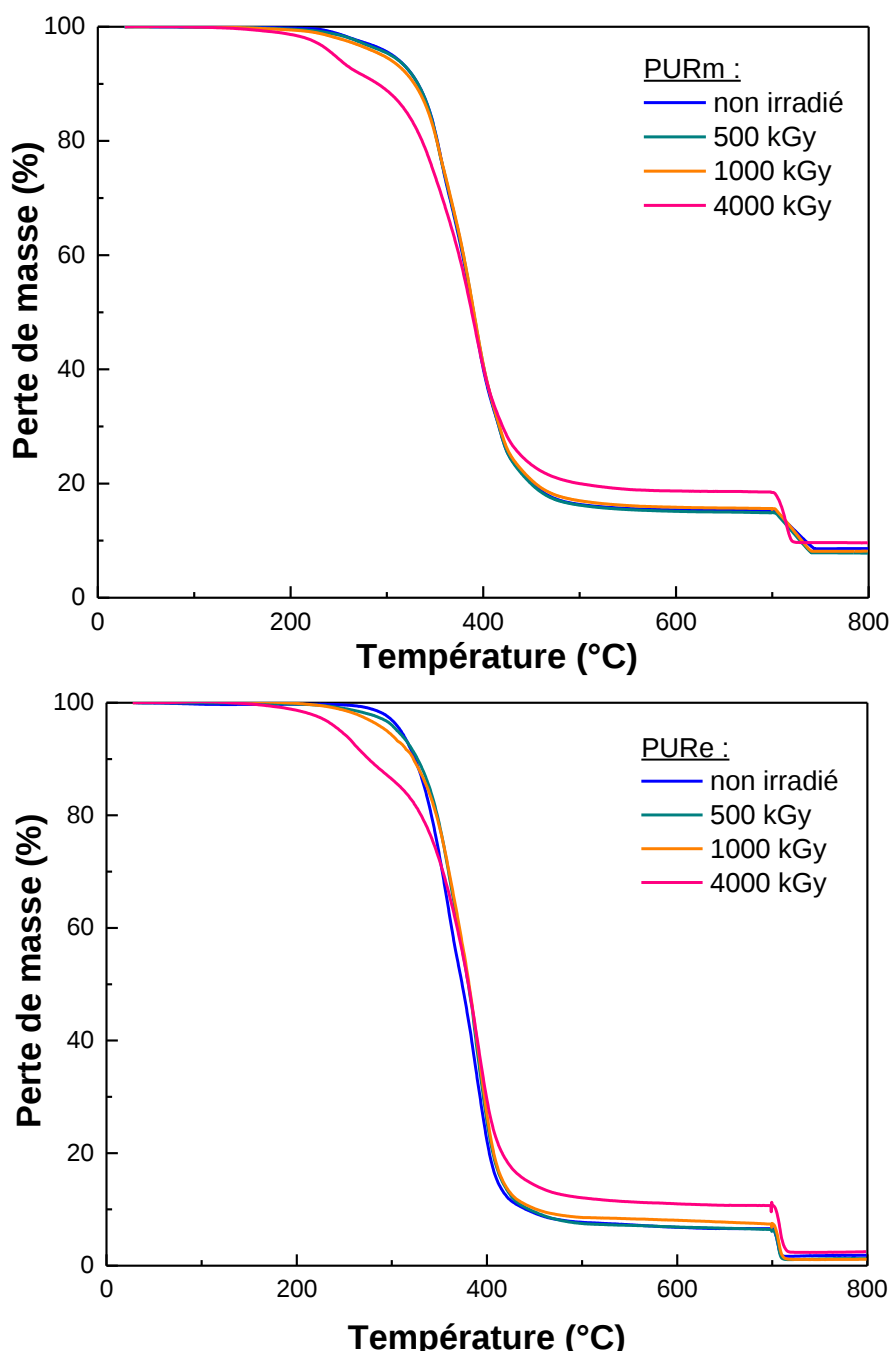


Figure II-36 – Thermogrammes des polymères radio-oxydés : effet de la dose absorbée. En haut: le PURm et bas: le PUn. Montée en température sous hélium entre température ambiante et 700°C puis passage sous dioxygène entre 700 et 800°C. Rampe : 5°C·min⁻¹

À l'échelle moléculaire, des spectres FTIR-ATR de PUn et de PURm sont réalisés en fonction de la dose reçue (Figure II-37). Les pics d'absorbance observés à 1726 et 1703 cm⁻¹ correspondent respectivement à l'élongation de la liaison C=O libre et à l'élongation de la liaison C=O liée par liaison hydrogène à un segment rigide ou à un segment souple (Seymour *et al.*, 1970). La bande à 1726 cm⁻¹, voit son intensité diminuer lorsque la dose augmente. À l'inverse, le pic à 1703 cm⁻¹ augmente avec la dose. Un épaulement à environ 1790 cm⁻¹ et une bande à environ 1640 cm⁻¹ apparaissent quand le PURm est irradié à 10 000 kGy. L'épaulement peut être attribué à la vibration des liaisons C=O des γ -lactones tandis que la bande est quant à elle attribuée à des doubles liaisons (Klöpffer, 1984; Carlsson *et al.*, 1988).

Enfin, il peut être observé la formation de la bande caractéristique des groupes $-OH$ entre 3600 et 3000 cm^{-1} , dès 500 kGy . Ainsi, dans les conditions de radio-oxydation employées dans cette étude, il peut être émis l'hypothèse que sont formés des γ -lactones, des doubles liaisons, de groupes hydroxyles et probablement également de groupes carboxyles.

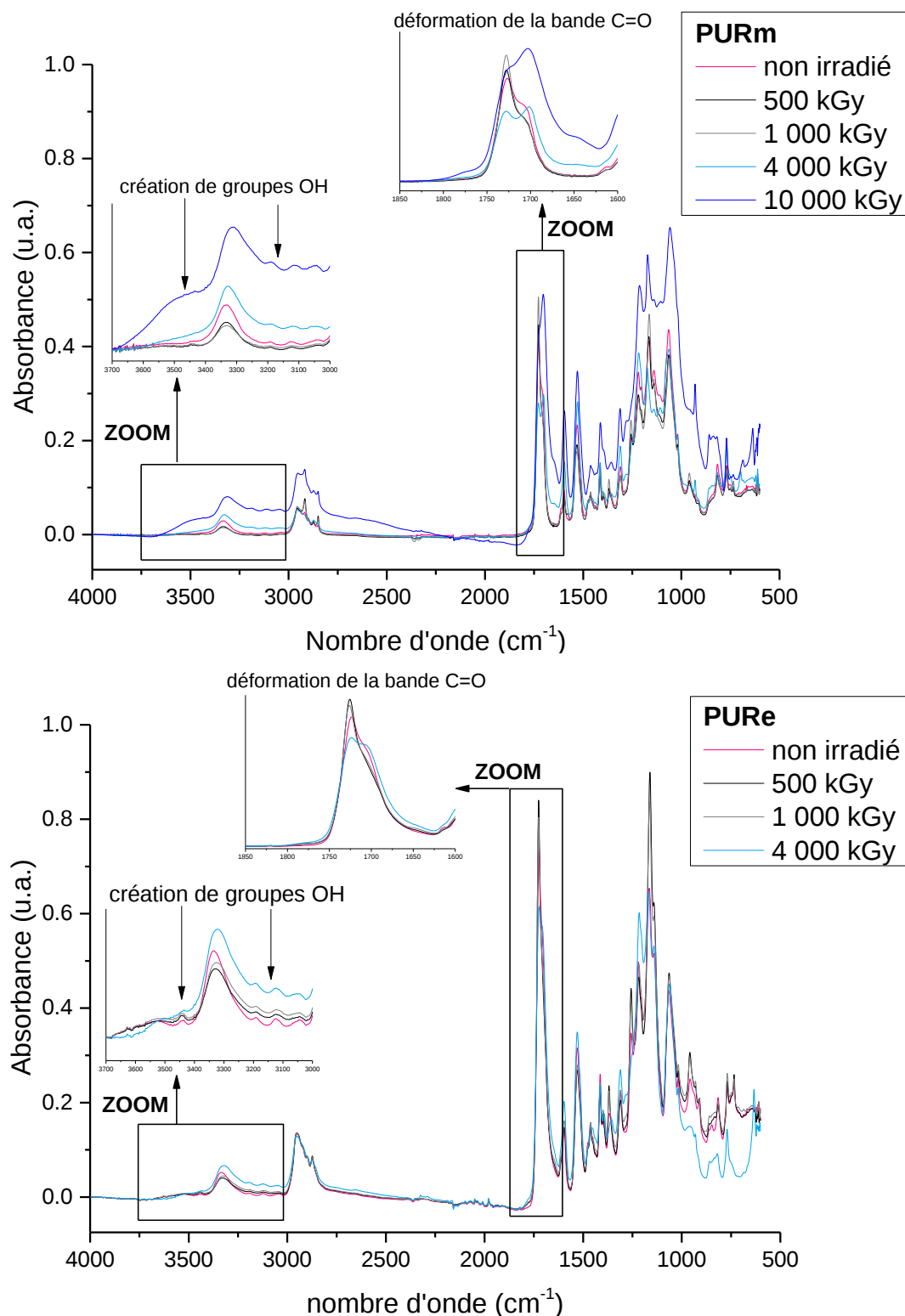


Figure II-37 - Spectres FTIR-ATR des polymères radio-oxydés (PURm en haut, PRe en bas) : effet de la dose reçue.

Une analyse élémentaire effectuée sur le PURm et le PRe après irradiation permet de confirmer l'oxydation des deux polymères en fonction de la dose reçue (Tableau II-15). Les conditions opératoires et les résultats obtenus pour les autres éléments sont détaillés en annexes 1.4 et 2.3 respectivement.

Tableau II-15 - Pourcentage massique d'oxygène contenu dans le polymère après radio-oxydation, déterminé par analyse élémentaire.

Polymère	Dose absorbée				
	Non irradié	500 kGy	1000 kGy	4000 kGy	10 000 kGy
PURm	24,3	24,3	24,6	26,4	28,2
PRe	28,1	28,8	28,7	30,3	

Enfin, une évaluation des rapports de scissions de chaînes et de réticulations a été menée par la détermination de la fraction soluble du PRe et du PURm après radio-oxydation dans du tétrahydrofurane à 20°C. Les fractions solubles sont représentées en fonction de la dose reçue sur la Figure II-38. Le PURm est totalement soluble lorsqu'il est non irradié et devient partiellement insoluble après radio-oxydation (500 à 4000 kGy). À forte dose (10 000 kGy), il redevient quasiment totalement soluble. Le même comportement est observé pour le PRe à l'exception que le PRe redevient totalement soluble dès 4000 kGy. Ce comportement montre que le ratio scissions/réticulations diminue avec la dose jusqu'à 500 kGy pour les deux polymères, puis ce ratio augmente lorsque la dose continue d'augmenter. Ces résultats sont en accord avec la littérature où il a été déterminé que la réticulation prédominait lors de la radio-oxydation du PRe à 500 kGy (Pierpoint *et al.*, 2001; Tian *et al.*, 2015). Le PURm évolue plus lentement que son polymère modèle, ce qui indique que les charges et additifs ont un effet sur la radio-oxydation du polyesteruréthane : la dose nécessaire à la resolubilisation totale du PURm est plus importante que celle nécessaire au PRe.

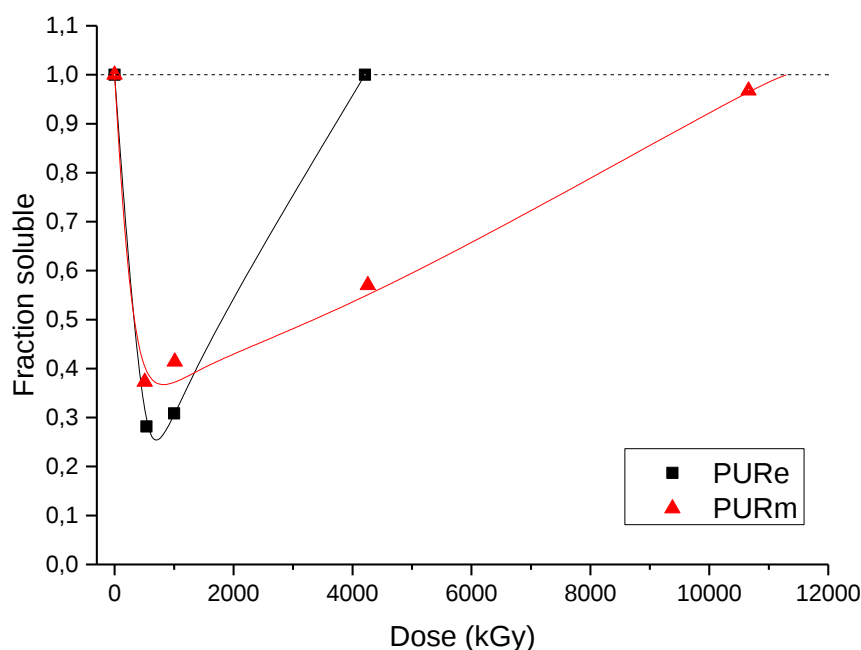


Figure II-38 – Fraction soluble du PURm et PRe non irradiés et irradiés dans le tétrahydrofurane à 20°C. Les points correspondent aux résultats expérimentaux. Les lignes sont uniquement présentes pour guider le regard.

3.2 EXTRACTION DES PRODUITS DE RADIO-OXYDATION

Lors de la lixiviation, plusieurs phénomènes interviennent : relâchement des produits de radio-oxydation dans l'eau, hydrolyse des produits de radio-oxydation, diffusion de l'eau dans le polymère, hydrolyse du polymère... Afin de comprendre au mieux les mécanismes intervenant lors de cette étape, il est nécessaire d'identifier les produits de radio-oxydation qui sont susceptibles d'être relâchés dans l'eau. Pour effectuer cette caractérisation, deux techniques ont été employées : la thermodésorption et l'extraction par un solvant inerte.

- Le principe de la thermodésorption est de chauffer le polymère radio-oxydé afin d'extraire et d'évaporer les produits de radio-oxydation. Ces produits sont ensuite guidés vers une GC-MS dans laquelle ils sont séparés puis identifiés (conditions opératoires détaillées en annexe 1.7).
- L'extraction des produits de radio-oxydation consiste à immerger le polymère radio-oxydé dans un solvant dans lequel le polymère est insoluble, pendant une durée déterminée. Le solvant employé ici est le méthanol et il a été choisi afin de se rapprocher de la polarité de l'eau. Les produits de radio-oxydation qui sont extraits par le méthanol pourront donc probablement être extraits également par l'eau lors des lixiviations. La phase liquide obtenue est ensuite séparée du polymère par filtration et le filtrat est analysé par différentes techniques analytiques afin d'identifier un maximum de produits : GC-MS, ESI-MS et spectrométrie de masse avec source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI-MS). Le principe de ces techniques et les conditions opératoires sont détaillés en annexe 1.2 et 1.6). L'APCI-MS et l'ESI-MS ont été employées en mode positif et négatif. On notera APCI+ et ESI+ l'utilisation en mode positif et APCI- et ESI- l'utilisation en mode négatif.

À titre d'exemple, les figures ci-dessous (Figure II-39) montrent les spectres des produits de radio-oxydation du PRe irradié à 1000 kGy, extraits par le méthanol, et détectés par ESI-, ESI+ et APCI+. Des familles d'oligomères issus des segments souples ont été identifiées grâce aux écarts de m/z 200 entre les pics représentant les ions obtenus, correspondant à une unité monomérique. Ces ions ont pour valeur m/z :

$$200 \times n + x \quad (\text{II-26})$$

Avec n un entier et x un entier caractéristique de la famille identifiée. Les familles sont appelées « famille x ».

Du fait de la présence d'ions adduits et de l'utilisation de modes différents, certaines familles sont observées en double sur les différents spectres. Les correspondances entre les ions observés sur les spectres et les familles d'oligomères sont répertoriées dans le Tableau II-16.

Tableau II-16 – Récapitulatif des familles d'oligomères détectées et correspondance avec les ions observés sur les spectres ESI-, ESI+ et APCI+.

Structure (M)	Mode de détection, famille correspondant à un ion identifié et structure de l'ion	
	APCI+ Famille 00 M ⁺	ESI+ Famille 23 (M+Na) ⁺
	ESI- Famille 17 (M-H) ⁻	ESI+ Famille 41 (M+Na) ⁺
	ESI- Famille 145 (M-H) ⁻	ESI+ Famille 169 (M+Na) ⁺
	ESI- Famille 89 (M-H) ⁻	APCI+ Famille 90 M ⁺

Les molécules identifiées par ces techniques sont répertoriées dans le Tableau II-17. Six familles de molécules ont été identifiées : esters, acides carboxyliques, alcools, aromatiques, oligomères issus des segments souples et éthers. Il faut noter que les identifications effectuées ne sont que des suggestions.

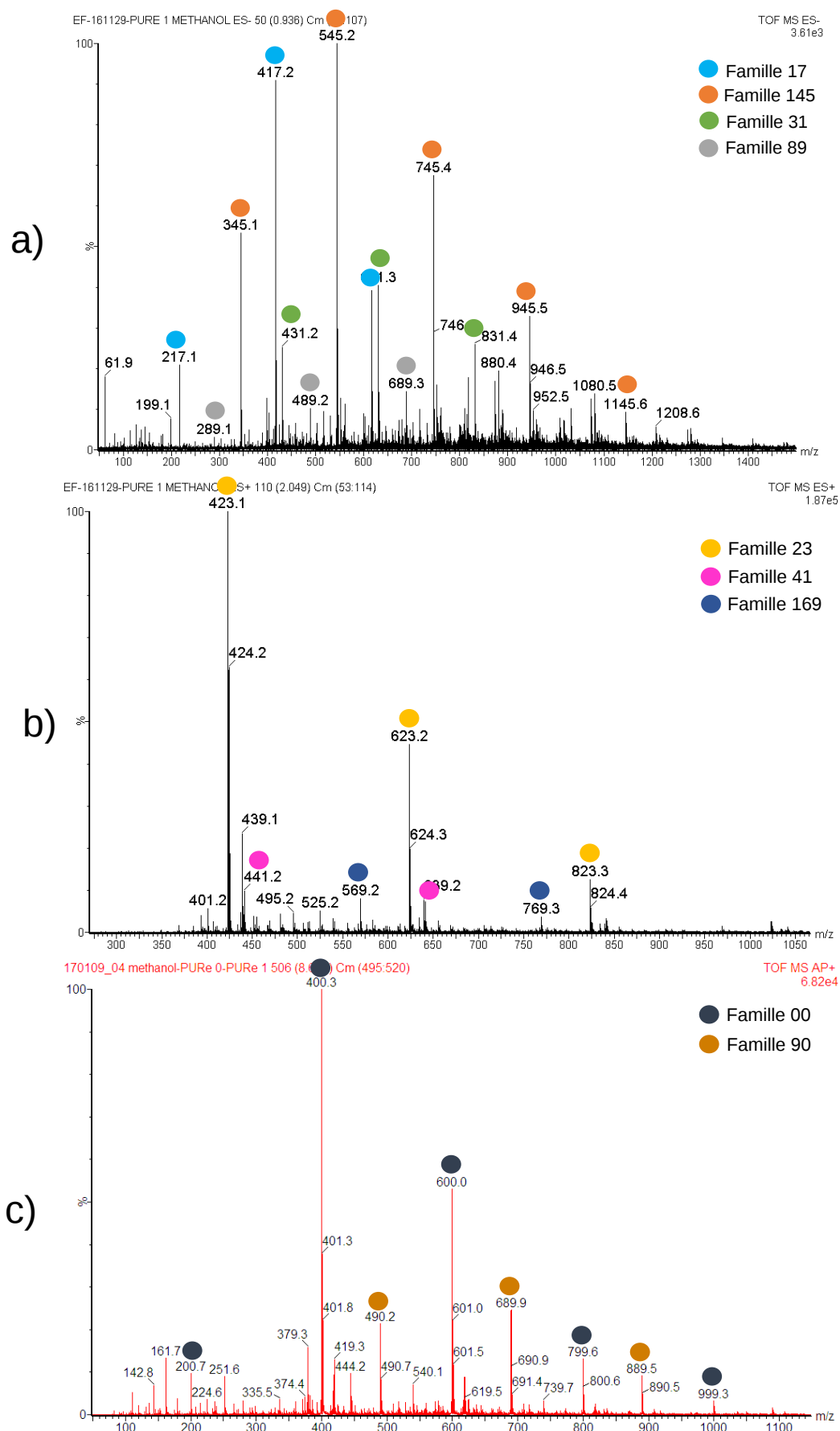
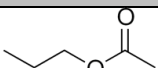
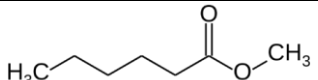
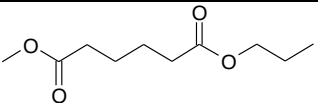
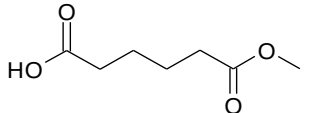
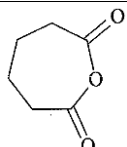
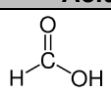
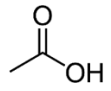
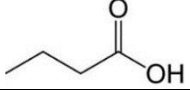
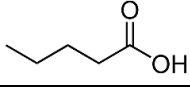
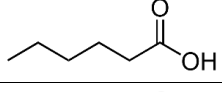
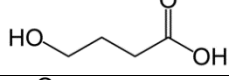
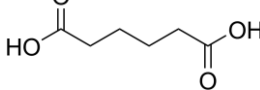
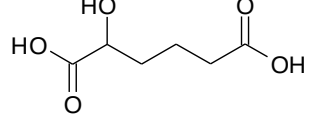
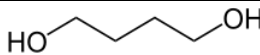
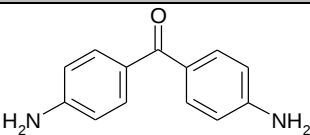
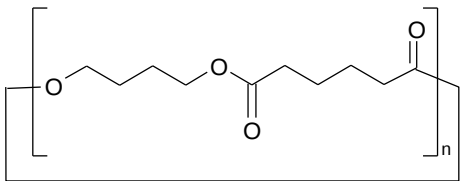
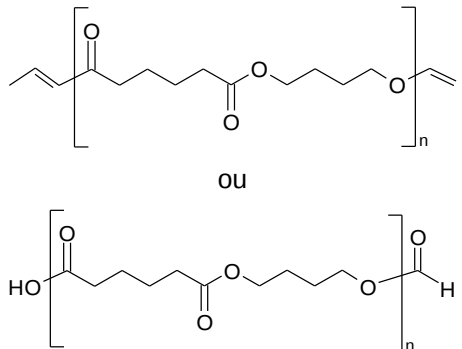
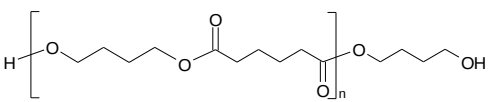
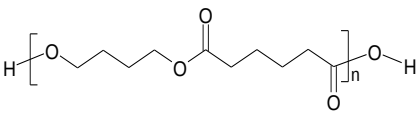
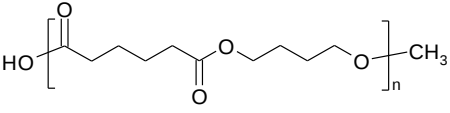
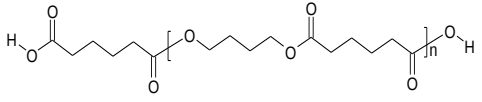
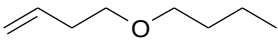


Figure II-39 - Produits de radio-oxydation issus du PURE irradié à 1000 kGy. Analyse par (a) ESI-, (b) ESI+ et (c) APCI+.

Tableau II-17 – Récapitulatif des produits de radio-oxydation identifiés en fonction de la dose absorbée par le polymère. « X » signifie que cette molécule ou famille de molécules est suspectée d'avoir été formée par radio-oxydation à la dose indiquée. « / » signifie que les échantillons concernés n'ont pas été analysés et qu'il n'est donc pas possible de savoir si les molécules concernées sont formées aux doses indiquées.

Nom de la molécule détectée et <i>technique utilisée pour la détection</i>	Structure proposée (inclus tous les isomères)	PURm				PURe		
		500 kGy	1000 kGy	4000 kGy	10 000 kGy	500 kGy	1000 kGy	4000 kGy
Esters								
Acétate de propyle <i>TD-GC-MS</i>					X			
Methyl hexanoate <i>GC-MS</i>				X				
Methyl propyl adipate <i>GC-MS</i>				X				X
Monomethyl adipate <i>GC-MS</i>						X	X	X
2,7-oxepanedione (ou acide adipique lactonisé) <i>GC-MS</i>				X	X			
Acides carboxyliques								
Acide formique <i>TD- GC-MS</i>					X			
Acide acétique <i>TD-GC-MS</i>					X			
Acide butanoïque <i>TD-GC-MS</i>					X			
Acide pentanoïque <i>TD-GC-MS</i>					X			
Acide hexanoïque <i>TD-GC-MS</i>								X
Acide 4-hydroxybutanoïque <i>GC-MS</i>					X			
Acide adipique <i>ESI- et GC-MS</i>		X	X	X	X	X	X	X
Acide hydroxyadipique <i>APCI+</i>		X	X	/	/	/	/	/
Alcools								
Butane-1,4-diol <i>GC-MS</i>					X			

Aromatiques								
Bis(4-aminophényl)méthane ESI+					X			
Oligomères issus des segments souples								
Famille 23 ou 00 (détectée sur les polymères non irradiés mais en concentration croissante avec la dose) n entier compris entre 1 et 5 APCI+, ESI+ et GC-MS		X	X	X	X	X	X	X
Famille 69 n entier compris entre 2 et 4 ESI+					X			
Famille 89 ou 90 n entier compris entre 2 et 5 APCI+ et ESI-		X	X	X	X		X	X
Famille 17 ou 41 (détectée sur les polymères non irradiés mais en concentration croissante avec la dose) n entier compris entre 1 et 4 ESI+ et ESI-		X	X	X	X	X	X	X
Famille 31 n entier compris entre 2 et 4 ESI-			X	X	X	X	X	X
Famille 145 ou 169 (détectée sur les polymères non irradiés mais en concentration croissante avec la dose) n entier compris entre 1 et 7 ESI+ et ESI-		X	X	X	X	X	X	X
Éthers								
Butoxybutène ESI+				X	X			

Sur le Tableau II-17, il peut être remarqué, pour les deux polymères (PUR_e et PUR_m), que des produits de radio-oxydation résultant de doubles scissions de chaînes sont visibles dès 500 kGy : acide adipique, familles d'oligomères etc. Le groupe des molécules esters détectées est hétérogène : des scissions en α , β et γ du groupe ester ont eu lieu lors de la radio-oxydation. Ces résultats concordent avec la littérature où différentes scissions sont observées dans le cas de l'irradiation sous air des polyesters (Bei *et al.*, 2000; Buttafava *et al.*, 2005; Ravasio *et al.*, 2008; Mosnáček *et al.*, 2013). Ainsi, bien que les réticulations soient présentes en importante quantité dans le cas du PUR_m et du PUR_e aux plus faibles doses, les scissions de chaîne ne peuvent pas être négligées.

Le Tableau II-17 montre également la formation de fonctions oxydées (acide hydroxyadipique), confirmant les résultats de la littérature (cf. chapitre I, §4) ainsi que ceux présentés dans ce chapitre à partir de la caractérisation des matériaux radio-oxydés (cf. §3.1). Des insaturations sont observées (famille 69 et butoxybutène) : elles sont plutôt rares lors d'une irradiation à faible pouvoir d'arrêt en condition oxydante mais cela reste possible (Dannoux, 2007). Cela semble également confirmer les résultats obtenus en IRTF-ATR où une bande caractéristique des doubles liaisons est observée à 10 000 kGy et une bande caractéristique des cétones apparaissent. À noter que les familles 17 et 23 sont liées entre elles par un équilibre entre un hydroxyacide et sa lactone (Ciolino *et al.*, 2001).

Des acides carboxyliques de faible masse molaire ($<162 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) peuvent être détectés à partir de 10 MGy : acides formique, acétique, butanoïque... Ces acides sont formés à partir des segments souples et des extenseurs (Aymes-Chodur *et al.*, 2011). Leur présence montre que la radio-oxydation conduit à la rupture de la liaison $\text{CH}_2\text{-O}$ du groupe ester, ce qui a déjà été observé dans la littérature (cf. chapitre I, §4.5). C'est également à 10 MGy qu'apparaît le seul produit de radio-oxydation identifié issu des segments rigides : bis(4-aminophényl)méthanone.

Ces résultats obtenus après extraction des produits de radio-oxydation montrent que le PUR_e semble plus sensible à la radio-oxydation que le PUR_m. En effet, les produits de radio-oxydation identifiés sont les mêmes pour les deux matériaux, mais apparaissent à des doses plus faibles pour le PUR_e. Ceci semble confirmer les résultats de solubilisation (cf. §3.1) et montrer que les charges et additifs induisent un effet retard sur la radio-oxydation du PUR_m (Ferry *et al.*, 2014).

Le protocole d'irradiation sous air des polymères a été défini et mis en œuvre sur le PUR_m et le PUR_e. Le but est de reproduire la radio-oxydation que subiront les polymères dans les conditions de stockage profond.

Les matériaux obtenus suite à cette irradiation ont été caractérisés. La création suite à l'irradiation de doubles liaisons et de groupes hydroxyles, cétones, lactones et probablement carboxyles, a été mise en évidence ainsi que l'augmentation du taux d'oxydation du matériau lorsque la dose reçue augmente. Conformément à la littérature, l'aspect physique des matériaux change avec la dose reçue : ils jaunissent et leur tenue évolue.

Les produits de radio-oxydation de faible masse molaire ont également été extraits par thermodésorption et par extraction au méthanol puis ont été analysés. Des esters, acides carboxyliques, alcools, aromatiques et des oligomères issus des segments souples ont été identifiés. Ces produits de radio-oxydation présentent des groupes oxydés conformément aux observations de la littérature. À travers l'identification de ces produits de radio-oxydation, des scissions de chaînes sont clairement identifiables. Le ratio scissions de chaînes/réticulations évolue plus rapidement pour le PUnRe que pour le PUnRm. Les scissions de chaînes sont prédominantes pour le PUnRe à 4000 kGy alors qu'il faut atteindre au moins 10 000 kGy dans le cas pour le PUnRm. La présence d'additifs et de charges semble favoriser les réticulations par rapport aux scissions de chaînes.

CONCLUSION

Le polymère industriel polyesteruréthane Mapa a été caractérisé par RMN ^1H , ASAP-MS, FTIR-ATR et analyse élémentaire. Il est majoritairement constitué de couches polyesteruréthane (95 % de l'épaisseur du film de polymère) et de polyétheruréthane. La résine de ce polymère industriel comporte 25,5 % en masse de segments rigides aromatiques et 63,4 % de segments souples aliphatiques. Les charges et additifs constituent les 11,1 % restants. Il s'agit très probablement majoritairement de silice. Des structures chimiques d'additifs et de résidus de synthèse ont été identifiées par une extraction au méthanol suivie d'analyses en GC-MS et ESI-MS.

Suite à cette caractérisation, un polymère modèle a été trouvé : il s'agit du polyesteruréthane Estane® 5703. Ce polymère a également été caractérisé. La structure chimique des segments souples et rigides du polymère modèle est similaire à celle du polymère industriel. Le modèle possède un peu plus de segments souples que l'industriel. L'étude de la dégradation du polymère modèle en condition de stockage profond permettra d'évaluer l'effet des charges et additifs sur la radio-oxydation suivie de la lixiviation.

Le protocole d'irradiation sous air des polymères a été présenté et mis en œuvre sur le PURm et le PRe. Le but est de reproduire la première étape de dégradation que subiront les polymères dans les conditions de stockage profond : la radio-oxydation.

Les matériaux radio-oxydés ont été caractérisés par ATG, FTIR-ATR et analyse élémentaire. Ces techniques ont mis en évidence que le taux d'oxydation du matériau augmente avec la dose reçue. La création de groupes hydroxyles suite à la radio-oxydation a également été observée. Conformément à la littérature, l'aspect physique des matériaux change en fonction de la dose reçue : ils jaunissent et leur tenue évolue.

Les produits de radio-oxydation ont également été extraits par thermodésorption et par extraction au méthanol puis ont été analysés. Des esters, acides carboxyliques, alcools, aromatiques et des oligomères issus des segments souples ont été identifiés. Ces produits de radio-oxydation présentent des groupes oxydés conformément aux observations de la littérature (cf. chapitre I). À travers l'identification de ces produits de radio-oxydation, des scissions de chaîne sont clairement identifiables. Le ratio scissions de chaînes/réticulations évolue plus rapidement pour le PRe que pour le PURm. Les scissions de chaînes sont prédominantes pour le PRe à 4000 kGy alors qu'il faut atteindre au moins 10 000 kGy dans le cas pour le PURm. La présence d'additifs et de charges favorise les réticulations par rapport aux scissions de chaînes. Les molécules et oligomères identifiés sont très majoritairement issus des segments souples, montrant que pour les deux polyesteruréthanes, les scissions de chaîne interviennent probablement préférentiellement sur la liaison $-\text{CH}_2-\text{O}-$ de la liaison ester.

RÉFÉRENCES

- Aymes-Chodur, C., Dannoux, A., Dauvois, V., et Esnouf, S. (2011) Radiation effects on a linear model compound for polyethers, *Polymer Degradation and Stability*, **96**(7): p. 1225-1235.
- Bei, J., He, W., Hu, X., et Wang, S. (2000) Photodegradation behavior and mechanism of block copoly(caprolactone-ethylene glycol), *Polymer Degradation and Stability*, **67**(2): p. 375-380.
- Buttafava, A., Consolati, G., Mariani, M., Quasso, F., et Ravasio, U. (2005) Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, **89**(1): p. 133-139.
- Carlsson, D.J., Brousseau, R., Zhang, C., et Wiles, D.M., *Identification of Products from Polyolefin Oxidation by Derivatization Reactions*, in *Chemical Reactions on Polymers*. 1988, American Chemical Society. p. 376-389. 0-8412-1448-4.
- Ciolino, L.A., Mesmer, M.Z., Satzger, R.D., Machal, A.C., McCauley, H.A., et Mohrhaus, A.S. (2001) The Chemical Interconversion of GHB and GBL: Forensic Issues and Implications, *Journal of Forensic Science*, **46**(6): p. 1315-1323.
- Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane*. 2007, thèse Université Paris XI.
- Ferry, M., Dannoux-Papin, A., Dély, N., Legand, S., Durand, D., Roujou, J.L., Lamouroux, C., Dauvois, V., Coignet, P., Cochin, F., et Esnouf, S. (2014) Chemical composition effects of methylene containing polymers on gas emission under γ -irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **334**: p. 69-76.
- Gillen, K. et Clough, R., *Accelerated aging methods for predicting long-term mechanical performance of polymers*, in *Irradiation effects on polymers*. 1991, Elsevier Applied Science: London. p. 157-223.
- Guignot, C., Betz, N., Legendre, B., Le Moel, A., et Yagoubi, N. (2001) Degradation of segmented poly(etherurethane) Tecoflex® induced by electron beam irradiation: Characterization and evaluation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **185**(1-4): p. 100-107.
- Klöpffer, W., *Introduction to Polymer Spectroscopy*. 1984: Springer-Verlag.
- Mosnáček, J., Borská, K., Danko, M., et Janigová, I. (2013) Photochemically promoted degradation of poly(ϵ -caprolactone) film, *Materials Chemistry and Physics*, **140**(1): p. 191-199.
- O'Donnells, J.H., *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers*. 1989, Washington DC: American Chemical Society.
- Pierpoint, S., Silverman, J., et Al-Sheikhly, M. (2001) Effects of ionizing radiation on the aging of polyester based polyurethane binder, *Radiation Physics and Chemistry*, **62**(1): p. 163-169.

Ravasio, U., Buttafava, A., Mariani, M., Dondi, D., et Faucitano, A. (2008) EPR and ab-initio study on the solid state radiolysis of aliphatic and aromatic polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, **93**(5): p. 1031-1036.

Saad, G.R., Khalil, T.M., et Sabaa, M.W. (2010) Photo- and bio-degradation of poly(ester-urethane)s films based on poly[(R)-3-Hydroxybutyrate] and poly(ϵ -Caprolactone) blocks, *Journal of Polymer Research*, **17**(1): p. 33-42.

Salazar, M.R., Lightfoot, J.M., Russell, B.G., Rodin, W.A., McCarty, M., Wroblewski, D.A., Orlor, E.B., Spieker, D.A., Assink, R.A., et Pack, R.T. (2003) Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. III. Estane 5703 hydrolysis: Experiments and modeling, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **41**(8): p. 1136-1151.

Seymour, R.W., Estes, G.M., et Cooper, S.L. (1970) Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. I. Hydrogen Bonding, *Macromolecules*, **3**(5): p. 579-583.

Thompson, D.G., Osborn, J.C., Kober, E.M., et Schoonover, J.R. (2006) Effects of hydrolysis-induced molecular weight changes on the phase separation of a polyester polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*, **91**(12): p. 3360-3370.

Tian, Q., Almásy, L., Yan, G., Sun, G., Zhou, X., Liu, J., Krakovsky, I., Veres M., Rosta, L., et Chen, B. (2014) Small-angle neutron scattering investigation of polyurethane aged in dry and wet air, *Express Polymer Letters*, **8**(5): p. 345-351.

Tian, Q., Takács, E., Krakovský, I., Horváth, Z., Rosta, L., et Almásy, L. (2015) Study on the Microstructure of Polyester Polyurethane Irradiated in Air and Water, *Polymers*, **7**(9): p. 1755-1766.

Van Landuyt, K.L., Nawrot, T., Geebelen, B., De Munck, J., Snauwaert, J., Yoshihara, K., Scheers, H., Godderis, L., Hoet, P., et Van Meerbeek, B. (2011) How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach, *Dental Materials*, **27**(8): p. 723-47.

Wilhelm, C. et Gardette, J.-L. (1997) Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. Aliphatic poly(ester-urethane), *Polymer*, **38**(16): p. 4019-4031.

Wilhelm, C., Rivaton, A., et Gardette, J.-L. (1998) Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 3. Aromatic diisocyanate based polymers, *Polymer*, **39**(5): p. 1223-1232.

CHAPITRE III :
LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA
NON IRRADIÉ ET IRRADIÉ

CHAPITRE III : LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ ET IRRADIÉ

SOMMAIRE

Introduction.....	123
1. Méthodologie.....	125
1.1 Lixiviations avec ajustement de pH.....	125
1.2 Lixiviations avec renouvellement.....	128
1.3 Comparaison des lixiviations avec ajustement de pH et avec renouvellement.....	130
2. Lixiviation du polyesteruréthane Mapa non irradié.....	132
2.1 Identification et quantification des produits de dégradation hydrosolubles issus du polyesteruréthane Mapa non irradié.....	132
2.1.1 <i>Stratégie analytique</i>	132
2.1.2 <i>Résultats</i>	136
2.2 Cinétique de lixiviation du polyesteruréthane Mapa non irradié.....	141
2.2.1 <i>Données expérimentales</i>	141
2.2.2 <i>Modélisation</i>	146
3. Lixiviation du polyesteruréthane Mapa irradié.....	154
3.1 Identification et quantification des produits de dégradation hydrosolubles issus du polyesteruréthane Mapa irradié.....	154
3.1.1 <i>Stratégie analytique</i>	154
3.1.2 <i>Résultats</i>	155
3.2 Cinétique de lixiviation du polyesteruréthane Mapa irradié.....	167
3.2.1 <i>Données expérimentales</i>	167
3.2.2 <i>Modélisation</i>	171
Conclusion.....	175
Références.....	177

INTRODUCTION

Dans le contexte du stockage profond, les polymères présents dans les colis de déchets subissent, dans un premier temps, les effets de la radio-oxydation. Plusieurs milliers d'années après la fermeture du site de stockage, de l'eau devrait s'infiltrer dans le site et traverser les multiples barrières jusqu'à atteindre le cœur des colis de déchets. Cette eau, pendant la mise à l'équilibre avec les barrières de confinement en béton, devient très basique (pH supérieur à 13) (Berner, 1992; Bourbon, 2012). Les polymères radio-oxydés seront alors en contact avec une solution aqueuse à pH basique et subiront une lixiviation pendant laquelle plusieurs phénomènes peuvent intervenir : diffusion des additifs et des produits de radio-oxydation dans l'eau, diffusion de l'eau dans le polymère, hydrolyse des chaînes polymères...

Lors de cette étude, les polymères d'intérêt, c'est-à-dire le polyesteruréthane industriel PURm et le polyesteruréthane modèle PURE, ont été irradiés sous air, avec des rayonnements γ . Les modifications induites par l'irradiation dans de telles conditions ont été évaluées et on fait l'objet du chapitre II.

Ce chapitre se focalise sur la seconde étape de dégradation des polyesteruréthanes dans les conditions de stockage : la lixiviation.

Dans le protocole développé depuis quelques années au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO), le polymère est immergé dans une solution aqueuse à 60°C, cette température ayant été choisie dans le but d'accélérer le processus de lixiviation. Suite à la lixiviation, le polymère est séparé de la solution (nommée « lixiviat ») par filtration.

Lors de la lixiviation, le polymère relâche des molécules organiques appelées produits de dégradation hydrosolubles (PDH). L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra) ayant identifié certains acides carboxyliques comme produits potentiels issus de la radio-oxydation et de la lixiviation de polymères couramment utilisés dans l'industrie électronucléaire, le laboratoire a développé une méthode de quantification de ces molécules par chromatographie ionique. Une méthode de quantification du carbone organique total (COT) présent dans le lixiviat a également été développée afin de pouvoir réaliser des bilans matière, et donc de savoir quelle proportion du lixiviat a été identifiée et quantifiée.

Ce protocole mis en place par le LRMO a été repris dans cette thèse et amélioré. De nouveaux moyens analytiques ont été explorés pour aboutir à la quantification d'autres PDH que les acides carboxyliques identifiés par l'Andra afin d'accéder à une meilleure connaissance des mécanismes de lixiviation des polymères radio-oxydés.

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- caractériser et quantifier les PDH issus du PURm ;
- étudier la cinétique de lixiviation du PURm ;
- proposer des mécanismes de lixiviation.

À travers la caractérisation et la quantification des PDH, différents paramètres pouvant influencer le processus de lixiviation seront étudiés : dose reçue par le polymère lors de la radio-oxydation, pH, température, ou encore charges et additifs contenus dans le polymère.

Afin d'atteindre ces objectifs, une stratégie est mise en place incluant le développement de méthodes analytiques. Des données expérimentales de COT relâché en solution et de perte de masse du polymère sont acquises et permettent le suivi cinétique de la lixiviation. Ces données sont confrontées aux modèles disponibles dans la littérature (cf. chapitre I). La caractérisation des PDH et l'étude de leur cinétique de relâchement permettent de déduire les mécanismes prédominants lors de la lixiviation.

1. MÉTHODOLOGIE

Dans les conditions de stockage profond, la deuxième étape de dégradation que devraient subir les polymères est la lixiviation. Pour rappel, la lixiviation est le fait de mettre en contact un polymère avec un solvant, dans notre cas une solution aqueuse en équilibre avec la phase cimentaire présente dans le site de stockage. Une lixiviation suppose la percolation de cette eau dans le milieu. Étant donnée la faible perméabilité de l'argilite du Callovo-Oxfordien, roche hôte du site de stockage (Delage *et al.*, 2010), la mise en contact des matériaux avec les solutions d'attaque sont assimilées ici à des lixiviations.

Afin de simuler les conditions de stockage, il est donc nécessaire de réaliser des lixiviations du PURm préalablement radio-oxydé (cf. chapitre II). Des lixiviations du PURm non irradié ont également été effectuées afin de déterminer le rôle de la dégradation par radio-oxydation et donc de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu.

Depuis quelques années, le Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) a élaboré un protocole de lixiviation. Ce protocole a été repris dans cette thèse et optimisé. Le protocole détaillé et son développement font l'objet de l'annexe 3. Deux types de lixiviations sont réalisés : les lixiviations avec ajustement de pH et les lixiviations avec renouvellement.

1.1 LIXIVIATIONS AVEC AJUSTEMENT DE PH

Les lixiviations avec ajustement de pH ont été développées afin de produire des solutions concentrées permettant d'identifier et de quantifier les PDH. Elles permettront également d'étudier, par la suite, l'interaction des PDH avec l'euporium. Enfin, leur réalisation donne accès à un ordre de grandeur de la cinétique de dégradation d'un polymère par lixiviation.

Le polymère étudié (radio-oxydé au préalable ou non) est immergé dans une solution aqueuse. Deux solutions aqueuses ont été employées lors de cette étude :

- l'eau basique dont la composition est détaillée en annexe 3.3 et dont le pH est égal à 13,3 : l'emploi de cette solution pour les lixiviations permet de simuler les conditions de stockage réelles ;
- l'eau milliQ®, également appelée « eau pure », dont le pH est aux alentours de 7. Cette solution est utilisée, dans un premier temps, afin de s'affranchir des effets de matrice et ainsi de faciliter les développements analytiques.

Pour simuler l'écoulement continu d'eau dans le milieu géologique, le pH de la solution lixivante est maintenu constant grâce à une solution concentrée en ions hydroxyde ($7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KOH et $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH). Le suivi de la quantité d'ions hydroxyde ajoutée pour maintenir le pH constant en fonction de la durée de lixiviation donne accès à un premier ordre de grandeur de la cinétique de relâchement des PDH acides.

Dans le contexte industriel Cigéo, la température des colis MA-VL devrait être comprise entre 22 et 56°C. Afin d'étudier l'effet de la température, les lixiviations sont menées à température ambiante dans une armoire sous atmosphère inerte et à 40 et 60°C dans des étuves également sous gaz inerte (cf. annexe 3.4). Historiquement, les lixiviations ont été menées au laboratoire à 60°C afin d'accélérer la cinétique de dégradation. L'hypothèse sous-jacente est que la température influence uniquement la cinétique de lixiviation et non les mécanismes mis en jeu. L'effet de la température de lixiviation est étudié ici afin d'évaluer la pertinence de cette hypothèse.

Après un mois de lixiviation, la solution résultante (nommée « lixiviat ») est séparée du polymère restant sous forme solide par filtration sur Büchner 0,22 µm puis sur filtre seringue 0,2 µm. Le but de ces filtrations est de retirer les particules de taille non négligeable, pour ainsi analyser les lixiviats sans risque d'endommagement des appareils analytiques. Le polymère restant est séché sous vide à 50°C pendant 24 heures puis pesé. La perte de masse du polymère suite à la dégradation par lixiviation est ainsi connue. Par ailleurs, le lixiviat est stocké au congélateur entre la fin de la lixiviation et les différentes analyses. Le schéma global du protocole de lixiviation avec ajustement de pH est donné Figure III-40.

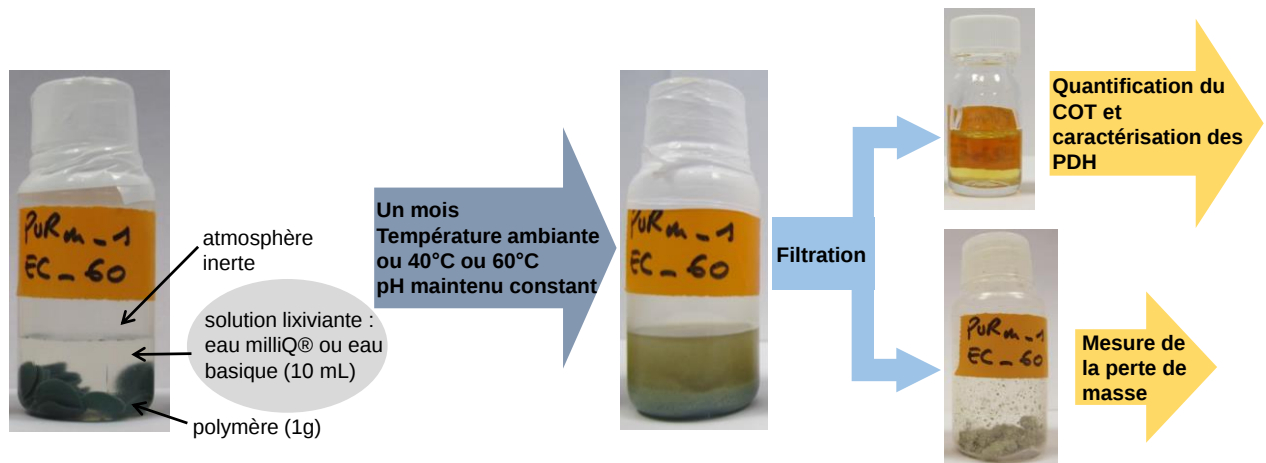


Figure III-40 - Schéma de principe des lixiviations avec ajustement de pH.

Plusieurs campagnes de lixiviations avec ajustement de pH ont été menées sur le PURm et le PRe (détails en annexe 3.6).

La répétabilité des lixiviations avec ajustement de pH a été mesurée grâce à deux indicateurs : la perte de masse du polymère lixivié et le COT relâché dans le lixiviat (protocole de mesure du COT en annexe 1.8). Le Tableau III-18 répertorie la perte de masse et le COT mesurés sur les polymères non irradiés et irradiés à différentes doses après 31 jours et compare les valeurs obtenues lors des différentes campagnes de lixiviations (répertoriées en annexe 3.6).

La perte de masse est exprimée en pourcentage et correspond au calcul ci-dessous (équation (III-27)) :

$$\Delta = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (\text{III-27})$$

Avec m_0 et m la masse de polymère avant et après lixiviation, respectivement.

Tableau III-18 - Répétabilité des lixiviations avec ajustement de pH : récapitulatif des pertes de masses mesurées dans les mêmes conditions de radio-oxydation et de lixiviation, lors de campagnes de lixiviation différentes. Deux paramètres ont été mesurés : la perte de masse et la concentration de COT. Lorsqu'il y a deux répliques, l'écart à la moyenne a été calculé. Dans le cas de trois répliques, l'écart-type entre les trois valeurs mesurées a été calculé. Les calculs d'incertitude sont détaillés en annexe 4. « Tamb » signifie « température ambiante ».

Polymère	Dose reçue (kGy)	Solution lixiviante	Température de lixiviation	Pertes de masse mesurées (%) ± 1 %	Moyenne (%)	Écart-type (%)	COT mesurés (molC·kg polymère ⁻¹) σ = 9 % de la valeur	Moyenne (molC·kg polymère ⁻¹)	Écart-type (molC·kg polymère ⁻¹)
PURm	0	EB (eau basique)	Tamb ≈ 22°C	3,5	3,9	0,4	1,7	2,1	0,4
				4,3			2,5		
PURm	500	EB	Tamb	8,8	7,8	1	4,3	4,0	0,3
				6,7			3,8		
PURm	1000	EB	Tamb	16	15	2	8,4	7,8	0,6
				13			7,2		
PURm	1000	EP (eau pure)	Tamb	1,2	0,7	0,5	0,39	1,2	0,8
				0,2			1,9		
PURm	0	EB	60°C	59	55	4	29	26	2
				52			25		
				53			25		
PURm	500	EB	60°C	56	52	4	29	28	1
				48			27		
PURm	1000	EB	60°C	54	46	11	29	27	2
				34			27		
				50			25		
PURm	1000	EP	60°C	3,5	2,7	0,8	1,7	1,3	0,3
				1,9			1,0		
PURe	0	EB	60°C	27	34	7	30,8	30,4	0,4
				40			30,0		
PURe	500	EB	60°C	36	38	2	30,8	30,8	0
				40			30,8		
PURe	1000	EB	60°C	38	39	1	31,6	31,6	0
				40			31,6		

Bien que le Tableau III-18 montre un écart à la moyenne (ou écart-type) compris entre 0,4 et 11 %, aucun paramètre n'a été mis en évidence comme influençant les résultats. La répétabilité ne diminue pas lorsque la dose d'irradiation augmente, ce qui signifie que la répétabilité des irradiations est excellente. En moyenne, l'écart entre les répliques est de 3 % pour la perte de masse et de 0,7 molC·kg_{polymère}⁻¹ pour la concentration de COT.

La perte de masse et le COT sont parfois contradictoires. Par exemple, dans le cas du PURe irradié à 1000 kGy et lixivié en eau pure à température ambiante, le premier réplica montre une perte de masse à 1,2 % tandis que le deuxième réplica semble moins dégradé avec une perte de masse de 0,2 %. Cependant, la mesure du COT relâché ne donne pas la même variation : 0,39 molC·kg_{polymère}⁻¹ pour le premier réplica contre 1,9 molC·kg_{polymère}⁻¹ pour le second réplica. Dans le cas des faibles pertes de masse, ceci peut être expliqué par l'incertitude non négligeable sur la mesure lorsque la perte de masse est faible. Les valeurs de COT étant plus concordantes entre elles que les valeurs de perte de masse, il peut être conclu que le COT est un meilleur indicateur de la dégradation du polymère par lixiviation que la perte de masse.

1.2 LIXIVIATIONS AVEC RENOUVELLEMENT

Les lixiviations avec renouvellement ont été conçues pour étudier la cinétique de lixiviation des polymères.

La préparation des lixiviations avec renouvellement est identique à celle des lixiviations avec ajustement de pH, à l'exception des points suivants :

- Le milieu de lixiviation est régulièrement extrait et renouvelé. L'intervalle de renouvellement dépend du taux de dégradation du polymère (mesuré grâce à la perte de masse du polymère avant chaque renouvellement). Les intervalles de renouvellement choisis sont courts au début des lixiviations (tous les 2 jours) puis deviennent de plus en plus espacés (5, puis 7, puis 10 jours). Les intervalles de renouvellement ont été choisis ainsi car il a été observé dans la littérature que le relâchement des PDH est plus important les premiers jours (Dannoux, 2007). Enfin, ils n'excèdent pas 10 jours afin d'éviter tout risque de diminution de pH en raison de la dissolution du dioxyde de carbone dans la solution (cf. annexe 3.4).
- Le milieu de lixiviation étant régulièrement renouvelé, le pH reste quasiment constant (variation de pH inférieure à 0,8). Il n'y a donc pas d'ajustement de pH pour ce type de lixiviations.

Le principe des lixiviations avec renouvellement est schématisé en Figure III-41. La quantification du COT dans les lixiviats collectés et la mesure de la perte de masse du polymère avant chaque renouvellement permettent le suivi cinétique de la lixiviation.

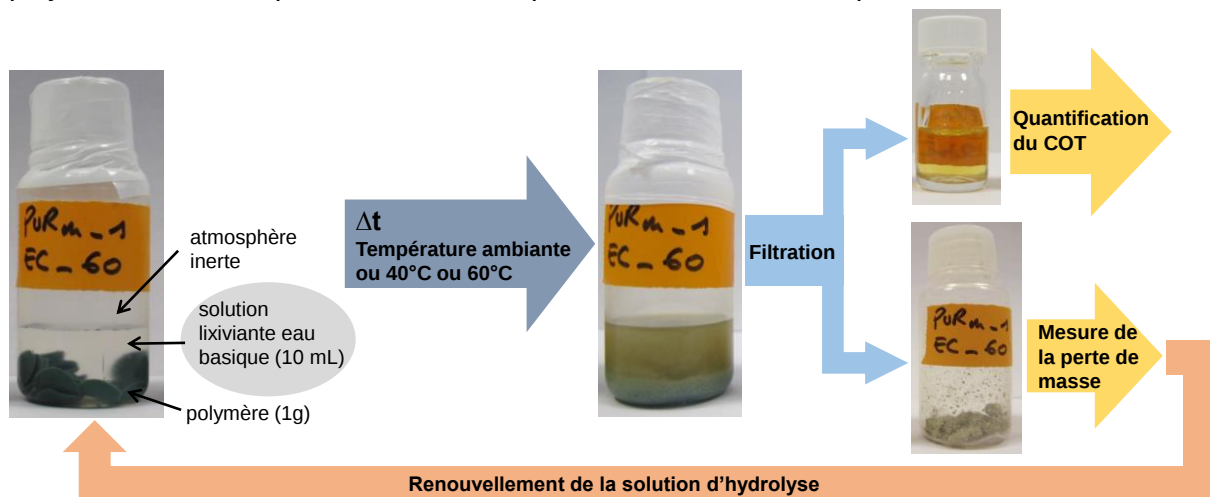


Figure III-41 - Schéma de principe des lixiviations avec renouvellement.

Deux campagnes de lixiviations avec ajustement de pH ont été menées sur le PURm (annexe 3.6). Un blanc composé d'eau basique a été réalisé pour chaque condition de lixiviation et ce blanc a subi les mêmes opérations que les autres échantillons. La quantité de COT mesurée dans les blancs est faible et ne représente en moyenne qu'environ 1,5 % du COT mesuré dans les lixiviats.

La deuxième campagne de lixiviation avec renouvellement avait pour objectif d'évaluer la répétabilité de la première campagne de lixiviations avec renouvellement. Trois réplicas d'une même lixiviation ont été lancés simultanément. Le traitement des lixiviations exigeant beaucoup de temps, il n'a pas été possible de mesurer la répétabilité pour toutes les conditions expérimentales. Cette dernière a donc été mesurée pour les deux valeurs de température limites : température ambiante et 60°C. De par sa disponibilité, le PURm non irradié a été choisi pour réaliser ce travail. L'incertitude calculée varie entre 0,1 et 3,7 % de perte de masse, ce qui est plus faible que les écarts observés en perte de masse pour les lixiviations avec ajustement de pH.

La Figure III-42 montre l'évolution de la perte de masse de la deuxième campagne superposée à celle de la première campagne de lixiviations avec renouvellement. Les courbes se superposent très bien pour la lixiviation à 60°C, puisque l'écart observé reste inférieur à l'incertitude mesurée. Elles se superposent moins bien à température ambiante : la lixiviation menée lors de la première campagne (mars 2015-mars 2017) semble légèrement plus rapide que les lixiviations menées lors de la deuxième campagne (novembre 2015-mars 2017). Cette différence peut être causée par le fait que l'armoire sous atmosphère inerte à température ambiante n'est pas thermostatée contrairement à l'étuve à 60°C. Cependant, cette hypothèse ne semble pas corroborée par le fait que les variations de températures enregistrées sont faibles (température ambiante moyenne lors de la première campagne : 22°C, température ambiante moyenne lors de la deuxième campagne : 21°C).

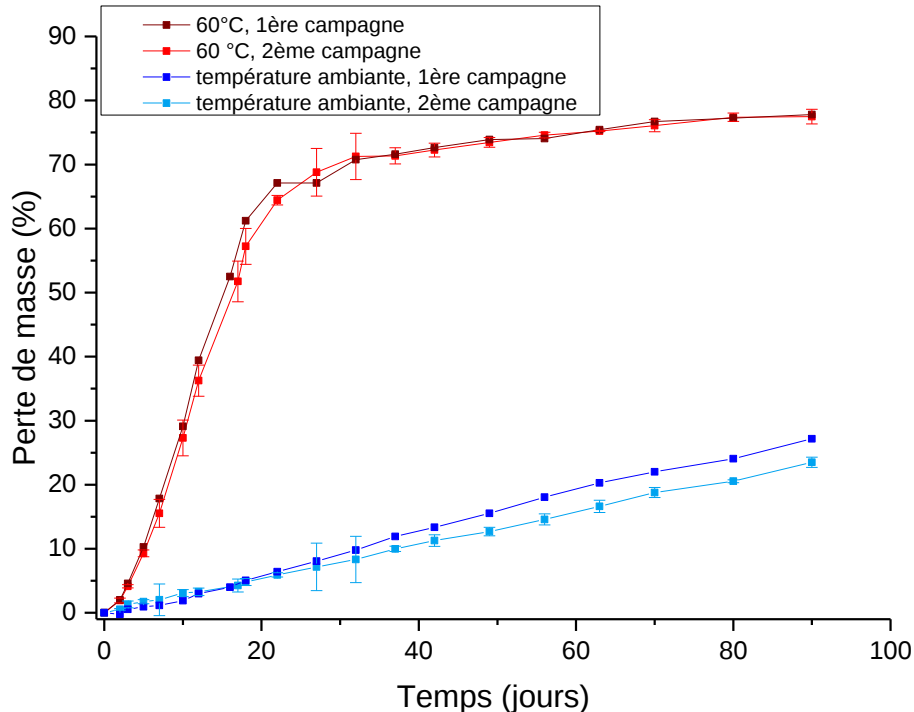


Figure III-42 - Mesure de la perte de masse du PURm en fonction du temps de lixiviation. Evaluation de la répétabilité des lixiviations avec renouvellement sur le PURm non irradié et lixivié en eau basique. L'incertitude correspond à deux fois l'écart-type sur la mesure de perte de masse sur trois réplicas. Température ambiante en moyenne à 22 °C et 21°C pour la 1^{ère} et la 2^{ème} campagne respectivement. La 1^{ère} campagne de lixiviations correspond à la campagne mars 2015-mars 2017 tandis que la 2^{ème} campagne correspond à la campagne novembre 2015-mars 2017.

Il a été mentionné précédemment (cf. §1.1) que la concentration du COT relâché par le polymère semble être un meilleur indicateur de la dégradation du polymère que sa perte de masse, en raison des écarts observés avec le COT relâché lors des lixiviations avec ajustement de pH. La Figure III-43 montre l'évolution de la perte de masse superposée à l'évolution du COT lors de la lixiviation avec renouvellement et en eau basique du PURm irradié à 1000 kGy. Les résultats pour le PURm non irradié et irradié 500 kGy sont présentés en annexe 5.1. Les deux évolutions se superposent bien, à un facteur deux près. Dans le cas des lixiviations avec renouvellement, la perte de masse s'accorde avec le COT et est un bon indicateur de la dégradation du PURm.

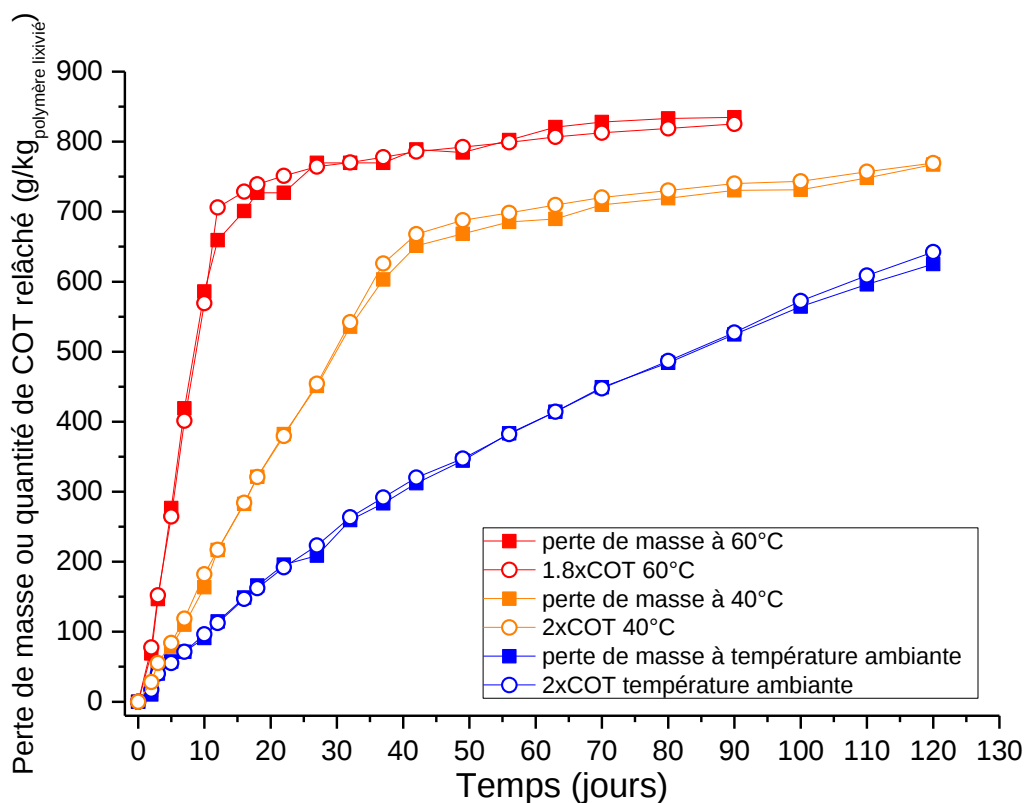


Figure III-43 - Évolution de la perte de masse et du COT lors de la lixiviation du PURm irradié à 1000 kGy et lixivié en eau basique à différentes températures. Lixiviations avec renouvellement : première campagne. Un facteur a été appliqué aux valeurs de COT afin de les superposer aux valeurs de perte de masse.

1.3 COMPARAISON DES LIXIVIATIONS AVEC AJUSTEMENT DE pH ET AVEC RENOUELEMENT

Le Tableau III-19 regroupe les pertes de masses mesurées après 32 jours de lixiviation avec renouvellement et après 31 jours de lixiviation avec ajustement de pH. Il permet de comparer les valeurs de perte de masse et de COT obtenues pour les deux types de lixiviations. Celles-ci sont du même ordre de grandeur, bien que toujours légèrement plus élevées pour les lixiviations avec renouvellement. Cela peut être attribué au renouvellement de la solution lixiviante, forçant la réaction dans le sens direct de la dégradation. Néanmoins, la similarité des résultats obtenus permet de considérer les deux types de lixiviation comme équivalents dans la suite de ce travail.

Tableau III-19 - Comparaison des pertes de masse et du COT relâché par le PURm lors des lixiviations avec ajustement de pH ou avec renouvellement en eau basique.

Dose absorbée (kGy)	Type de lixiviation	Température de lixiviation	Durée de la lixiviation (jours)	Perte de masse (%) $\pm 1 \%$	COT relâché ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{polymère}}$) $\sigma = 9 \%$ de la valeur
0	Avec ajustement de pH	Température ambiante	31	3,9	25
0	Avec renouvellement	Température ambiante	32	10	50
0	Avec ajustement de pH	60°C	31	55	320
0	Avec renouvellement	60°C	32	70	350
500	Avec ajustement de pH	Température ambiante	31	7,8	48
500	Avec renouvellement	Température ambiante	32	17	88
500	Avec ajustement de pH	60°C	31	52	340
500	Avec renouvellement	60°C	32	73	410
1000	Avec ajustement de pH	Température ambiante	31	15	94
1000	Avec renouvellement	Température ambiante	32	26	132
1000	Avec ajustement de pH	60°C	31	46	320
1000	Avec renouvellement	60°C	32	77	428

Deux protocoles de lixiviation sont conduits afin de remplir les objectifs suivants : identifier et quantifier les PDH, étudier la cinétique de dégradation par lixiviation et par la suite étudier l'interaction des PDH avec l'euporium.

Suite à la lixiviation, le polymère séché est pesé et le COT relâché par le polymère en solution est mesuré. La répétabilité des protocoles de lixiviation a été évaluée et la concordance entre la perte de masse et le COT a été validée. Le COT relâché semble être un paramètre plus fiable que la perte de masse pour évaluer le taux de dégradation d'un polymère suite à sa lixiviation.

Les deux protocoles ont été comparés afin de s'assurer de leur cohérence. À durée de lixiviation égale, le taux de dégradation est légèrement supérieur dans le cas des lixiviations avec renouvellement que lors des lixiviations avec ajustement de pH. Néanmoins, l'écart étant faible, les deux types de lixiviation seront considérés comme équivalents dans la suite de ce travail.

2. LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ

Les protocoles de lixiviation avec ajustement de pH et avec renouvellement ont été présentés dans la section précédente. Ils permettent d'identifier et de quantifier les PDH, d'étudier la cinétique de dégradation par lixiviation, mais aussi d'évaluer l'interaction des PDH avec l'euporium. Les deux premiers objectifs font l'objet de ce chapitre tandis que le dernier objectif sera le sujet du chapitre IV.

Des lixiviations ont été menées sur le PURm irradié afin de simuler les conditions de stockage profond, mais aussi sur le PURm non irradié dans le but de déterminer l'effet de la radio-oxydation sur la lixiviation. La lixiviation du PURm non irradié est présentée dans cette section, puis celle du PURm irradié sera présentée dans la section suivante.

Les paragraphes ci-dessous présentent la caractérisation des PDH issus du PURm non irradié, puis l'étude de la cinétique de la lixiviation de ce polymère. Les résultats obtenus à partir de ces deux études permettront de déduire les mécanismes prédominants lors de la lixiviation.

2.1 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES ISSUS DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ

2.1.1 Stratégie analytique

Dans un premier temps, les structures chimiques possibles des PDH relâchés en solution lors de la lixiviation du PURm non irradié ont été étudiées. Une fois les structures identifiées, une stratégie analytique a été développée afin de caractériser et de quantifier ces PDH.

Lors de la lixiviation d'un polymère, plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent : diffusion de l'eau dans le polymère, diffusion de résidus de synthèse ou d'additifs hydrosolubles dans l'eau, gonflement du polymère suite à la pénétration de l'eau dans le polymère, hydrolyse, diffusion des produits d'hydrolyse solubles hors du polymère... Les PDH correspondent donc à des additifs et résidus de synthèse ayant subi une hydrolyse, ou à des segments rigides et souples hydrolysés.

D'après la formule chimique de la résine du PURm caractérisée dans le chapitre précédent (cf. chapitre II §1.1, Figure II-27) et les mécanismes d'hydrolyse présents dans la littérature et détaillés dans le chapitre I §5, il est supposé que les PDH sont probablement issus de l'hydrolyse des fonctions esters et uréthanes présentes dans les segments souples et rigides. Des exemples de molécules potentiellement relâchées en solution sont donnés en Figure III-44.

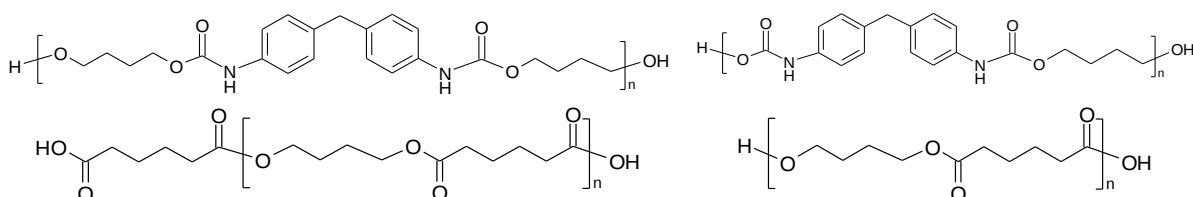


Figure III-44 - Oligomères potentiellement formés lors de l'hydrolyse du PURm, avec n entier et suffisamment faible pour permettre à la molécule d'être hydrosoluble.

Suite à l'hydrolyse d'un groupe uréthane, un amino-acide carboxylique est obtenu. Cependant, Zhang *et al.* (2001) ont montré que ce type de molécule est instable dans l'eau et a tendance à se décarboxyler pour former une amine primaire (cf. chapitre I, §5.2). Les oligomères présentés en Figure III-44 qui portent un groupe uréthane vont donc potentiellement être hydrolysés et former les amines présentées en Figure III-45.

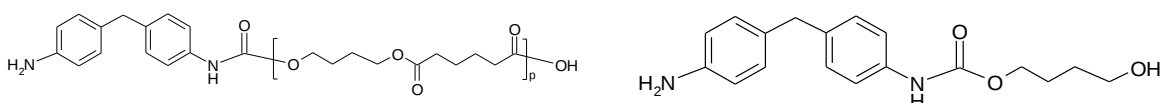


Figure III-45 - Amines potentiellement formées lors de l'hydrolyse du PURm, avec p entier et suffisamment faible pour permettre à la molécule d'être hydrosoluble.

L'hydrolyse de tous les groupes esters et amides suivi de la décarboxylation des amino-acides aboutit *in fine* à la formation des PDH présentés en Figure III-46.

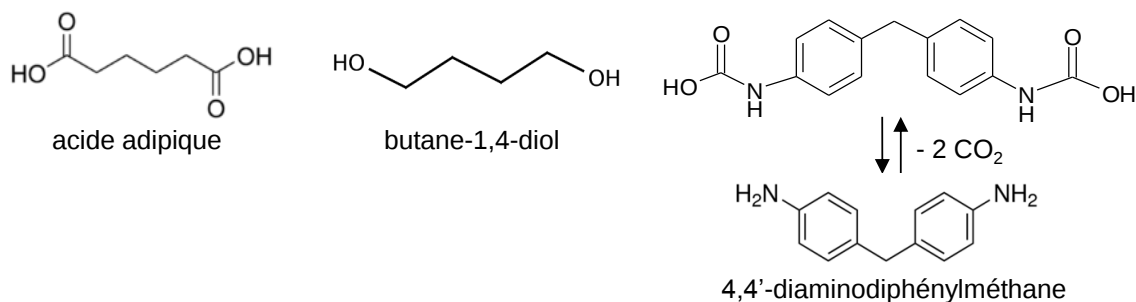


Figure III-46 - PDH *in fine* issus de l'hydrolyse du PURm.

Il faut noter que l'hydrolyse en solution à pH basique est plus rapide que l'hydrolyse en milieu à pH neutre : la formation d'acides est favorisée par leur forme carboxylate particulièrement hydrosoluble et par la stabilité de ces carboxylates apportée par les contre-ions en solution (K^+ et Na^+) (cf. chapitre I, §5.3). L'acide adipique possède deux pK_a à force ionique nulle de 4,46 et 5,47 (NIST, 2013), il sera donc très majoritairement sous forme adipate au pH de l'eau basique (13,3). Pour les lixiviations en eau basique, il y aurait donc formation des PDH suivants : adipate, butane-1,4-diol et 4,4'-diaminodiphenylméthane (ou sa forme diamino-dicarboxylate).

Comme indiqué précédemment, les lixiviats sont filtrés lors de la séparation du polymère et de la solution en fin de lixiviation. Les oligomères possédant une taille apparente dans l'eau supérieure à $0,2 \mu m$ seront donc séparés des lixiviats et ne seront pas détectés parmi les PDH.

La solubilité dans l'eau des additifs identifiés comme potentiellement présents dans le PURm (cf. chapitre II §1.1) est répertoriée dans le Tableau III-20.

Tableau III-20 - Solubilité des additifs potentiels du PURm.

	Solubilité dans l'eau à 20°C (mg·kg _{eau} ⁻¹)	Référence
Acide stéarique	2,9	(Ralston et Hoerr, 1942)
Acide palmitique	7,2	(Ralston et Hoerr, 1942)
2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol	Non connue	
Tri(éthylène glycol) diméthacrylate	Non connue mais a déjà été détecté lors de lixiviation de résines composites à application médicale	(Örtengren <i>et al.</i> , 2001)

Le tri(éthylène glycol) diméthacrylate possède deux groupes esters et peut donc être hydrolysé selon le mécanisme présenté sur la Figure III-47. Les alcènes libérés par cette réaction peuvent réagir avec l'eau et s'hydrater (Li, 2005; Smith et March, 2007). Cette réaction est favorisée lorsque le pH de la solution est acide, ce qui n'est pas le cas des lixiviations effectuées lors de cette étude. Nous nous attendons donc plutôt à un équilibre avec la présence simultanée d'alcènes et d'alcools.

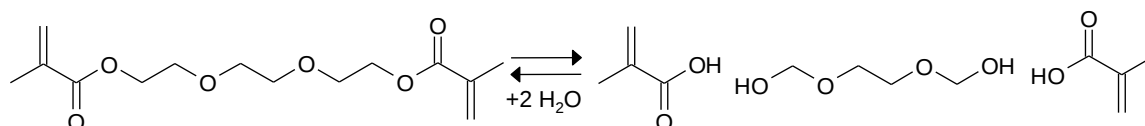


Figure III-47 – Schéma d'hydrolyse du tri(éthylène glycol) diméthacrylate.

Il peut ici être conclu que la nature des PDH potentiellement formés lors de la lixiviation du PURm non irradié est variée tant au niveau de la taille des molécules que des fonctions chimiques. Afin de permettre la caractérisation la plus exhaustive possible, il est donc nécessaire d'employer plusieurs techniques analytiques. La stratégie analytique élaborée est présentée en Figure III-48.

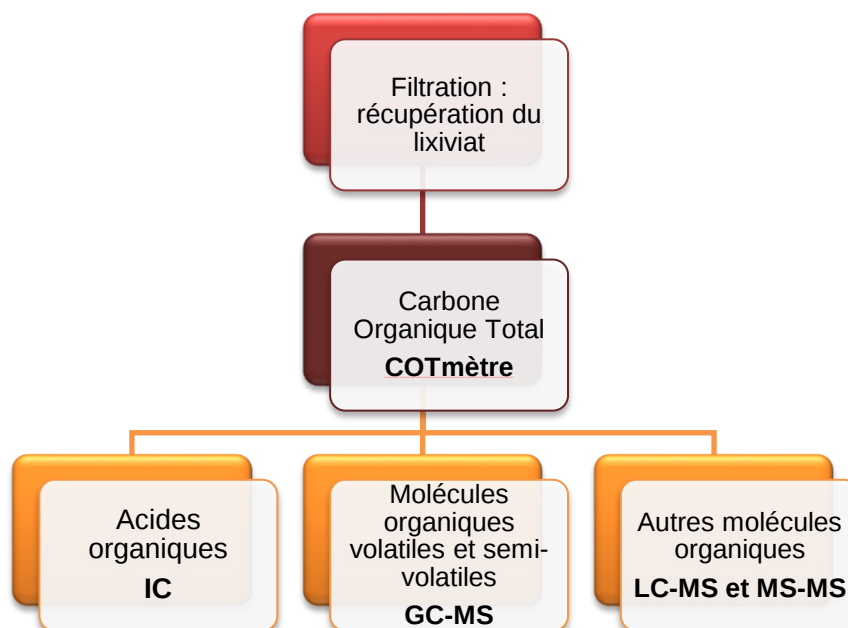


Figure III-48 - Stratégie analytique employée pour la caractérisation des PDH.

Le COT présent en solution est quantifié au moyen d'un COTmètre chimique. L'incertitude sur la méthode de quantification a été évaluée à 9 % de la valeur mesurée (annexe 4). La connaissance de la concentration du COT permet de quantifier globalement les PDH et donc de réaliser des bilans matière. L'objectif *in fine* est de savoir quelle est la proportion de PDH quantifiés et la proportion de PDH qu'il reste à identifier.

La chromatographie ionique (IC) est particulièrement adaptée pour quantifier les acides carboxyliques tels que l'acide adipique. Une méthode a été développée et mise en place au laboratoire après l'identification d'un groupe d'acides susceptibles d'être formés par radio-oxydation et lixiviation de polymères qu'il est possible de retrouver dans les déchets MA-VL. La méthode permet de quantifier 10 acides : glycolique, acétique, formique, propionique, 6-hydroxyhexanoïque, glutarique, succinique, malonique, adipique et oxalique (formules développées données en annexe 1.9.2). La précision de cette méthode a été estimée à 9 % de la valeur mesurée (détails en annexes 1.9 et 4).

Après quantification des dix acides et calcul du bilan matière pour chaque lixiviat, l'acide adipique s'est révélé être l'un des produits majoritaires en eau basique. L'hydrolyse des groupes esters des segments souples suivie de la diffusion des produits d'hydrolyse dans l'eau seraient donc les phénomènes prédominants du processus de lixiviation. Or, l'hydrolyse des segments souples conduit à la formation simultanée d'acide adipique (ou adipate en milieu basique) et de butane-1,4-diol (BDO) selon le mécanisme présenté en Figure III-49. Une méthode permettant la quantification du BDO a donc été développée.

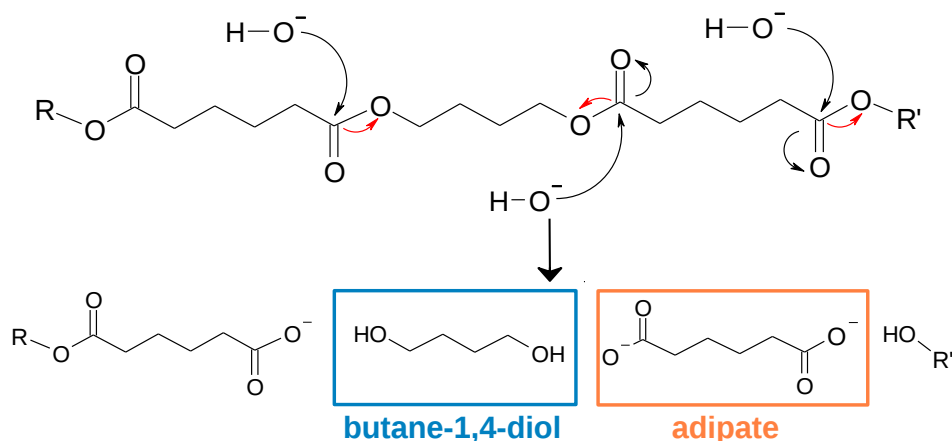


Figure III-49 - Schéma de l'hydrolyse des segments souples du PURm.

La technique employée pour quantifier le BDO dans le cadre de cette étude est la GC-MS (source d'ionisation par impact électronique et analyseur quadripolaire) car ce composé possède une faible masse molaire ($90,1215 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Wieser (2006)), il est donc facilement détectable par cette technique car la source d'ionisation par impact électronique (EI pour electron impact) et l'analyseur quadripolaire sont adaptées aux molécules de faibles masses molaires (cf. annexe 1.2.1).

Le développement de la méthode GC-MS et les paramètres opératoires retenus pour la quantification du BDO sont détaillés en annexe 5.2. Malheureusement, seul un ordre de grandeur a pu être obtenu, l'incertitude sur la mesure s'élevant à 60 %. Les hypothèses émises pour expliquer ce phénomène et pour tenter de remédier au manque de répétabilité sont données en annexe 5.2.1.

La quantification du COT, du BDO et des dix acides a été effectuée sur tous les lixiviats réalisés pendant ce travail. Connaissant la structure chimique et le nombre d'atomes de carbone contenus dans les molécules quantifiées, les concentrations obtenues en acides et BDO sont converties en moles de carbone par kilogramme de polymère lixivié. Pour un même lixiviat (volume fixé), il peut être déduit l'équation (III-28), permettant de réaliser un bilan matière :

$$[COT] = [acides] + [BDO] + [PDH \text{ non quantifiés}] \quad (\text{III-28})$$

Ainsi, à partir de la quantification du COT, du BDO et des acides, la concentration des PDH non quantifiés peut donc être estimée.

2.1.2 Résultats

La Figure III-50 montre, pour trois répliques, le bilan matière des lixiviats du PURm non irradié et lixivié à 60°C en eau basique pendant 31 jours. Les valeurs des concentrations obtenues sont données en annexe 5.3.

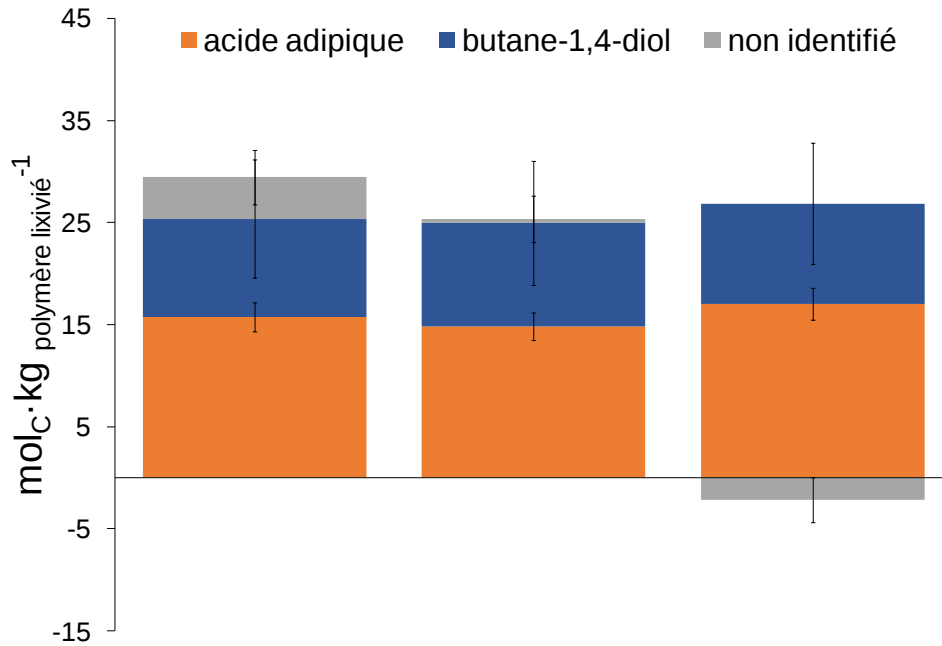


Figure III-50 - Bilans matière des lixiviats du PURm non irradié, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, de l'acide adipique et du butane-1,4-diol. Mis à part l'acide adipique, les 9 autres acides quantifiés sont présents en quantité négligeable et ne sont donc pas représentés sur cette figure.

La Figure III-50 montre que les produits majoritairement présents dans les lixiviats sont l'acide adipique (ou adipate) et le BDO : les autres acides carboxyliques quantifiés sont présents en quantité négligeable. Il peut être remarqué que le bilan matière est négatif dans le cas du troisième réplica : la concentration en COT mesurée est moins élevée que la somme des concentrations des acides et du BDO. Ceci est attribué aux incertitudes de mesures. De façon générale, il semblerait néanmoins que la quasi-totalité des PDH soit identifiée.

La présence de 4,4'-diaminodiphénylméthane, produit *in fine* issu des segments rigides du PURm et présenté sur la Figure III-46, a été recherchée sans succès par chromatographie liquide couplée à un détecteur UV-visible (conditions opératoires détaillées en annexe 5.4). Cette diamine semble être peu présente dans le lixiviat issu du PURm non irradié. Ce résultat pourrait s'expliquer par sa faible solubilité dans l'eau (0,01 g·L⁻¹ à 25°C (Lowenkron, 2005)). Dannoux (2007) a obtenu les mêmes résultats et avait également abouti à cette conclusion.

2.1.2.1 Effet de la température

La Figure III-51 montre les bilans matière obtenus pour le PURm non irradié, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à différentes températures (température ambiante soit 22°C en moyenne, 40 et 60°C) pendant 31 jours avec ajustement de pH. Plus la température est élevée, plus le COT relâché est important.

Quelle que soit la température de lixiviation, le bilan matière est quasiment complet après quantification de l'acide adipique et du BDO. Le rapport acide adipique sur BDO en fonction de la température est constant et vaut environ 1,2 (rapport des quantités de matière), ce qui

est en relativement bon accord avec le mécanisme d'hydrolyse des segments souples donnée en Figure III-49.

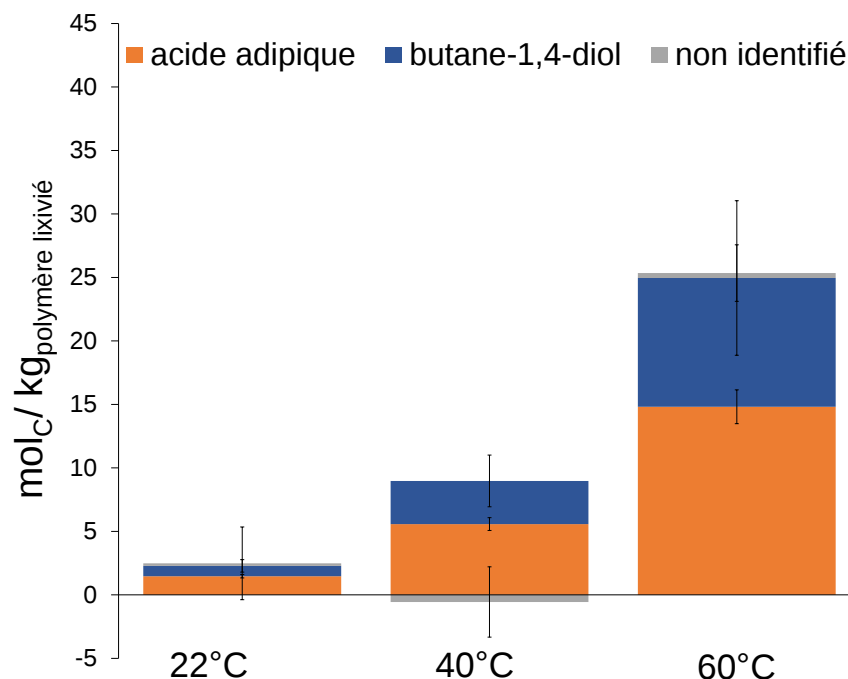


Figure III-51 - Effet de la température sur la lixiviation du PURm. Bilans matière des lixiviats du PURm non irradié, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à différentes températures avec ajustement de pH pendant 31 jours. La lixiviation menée à 40°C a été effectuée pendant la 1^{ère} campagne tandis que les lixiviations menées à température ambiante (22°C en moyenne) et 60°C ont été menées pendant la 2^{ème} campagne. Ces bilans matière ont été choisis parmi les différentes campagnes afin de présenter les bilans positifs. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Mis à part l'acide adipique, les 9 acides quantifiés sont présents en quantité négligeable et ne sont donc pas représentés sur cette figure.

2.1.2.2 Effet des charges et additifs

Le PUn a été lixivié dans les mêmes conditions que le PURm afin d'évaluer l'effet des charges et additifs sur la lixiviation. La Figure III-52 compare les bilans matière obtenus dans les mêmes conditions opératoires.

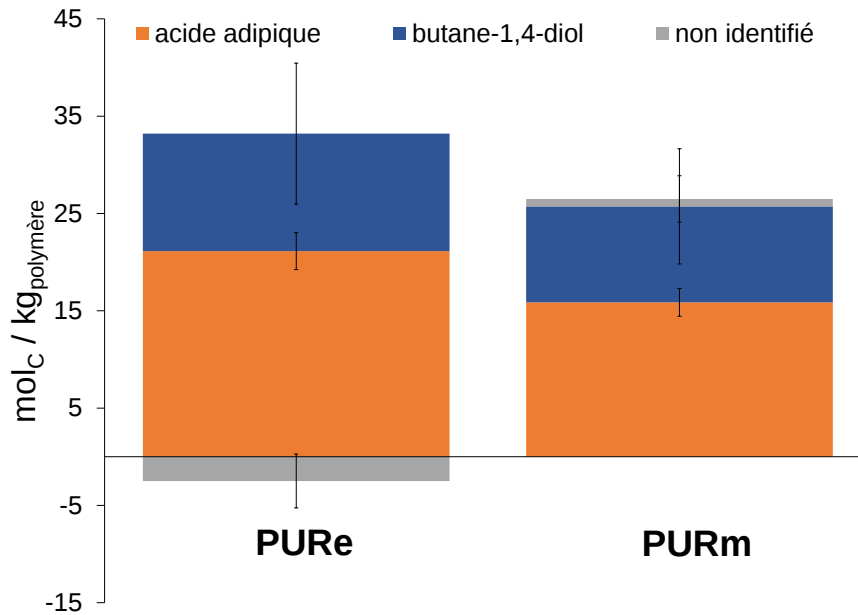


Figure III-52 - Effet des charges et additifs sur la lixiviation du PURm non irradié, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C pendant 31 jours avec ajustement de pH. Les bilans matière représentés ici sont des moyennes de toutes les campagnes de lixiviations avec ajustement de pH effectuées lors de ce travail.

La Figure III-52 montre que les bilans matière obtenus pour le PURm et le PUn sont similaires. La concentration de COT est légèrement plus élevée dans le cas du PUn (31 ± 3 mol_C/kg de polymère lixivié) que dans le cas du PURm (27 ± 2 mol_C/kg de polymère lixivié). Il a été vu dans le chapitre II (cf. §1.1) que la principale différence de formulation entre les deux polymères est la présence de 8,9 %_{massique} de charges inorganiques dans le polymère industriel. Pour une même masse de polymère, le PUn peut donc potentiellement relâcher plus de carbone que le PURm. En prenant en compte le pourcentage de carbone contenu dans chaque polymère déterminé par analyse élémentaire (cf. chapitre II, §1.1), il peut être déduit que 56 % du carbone disponible dans le PURm a été relâché contre 60 % pour le PUn. Ce dernier possède une proportion de segments souples légèrement plus élevée que le PURm (cf. chapitre II, §1.2), expliquant sa sensibilité à la lixiviation légèrement plus importante. Néanmoins, ces pourcentages sont relativement proches, indiquant que les charges et additifs ne semblent pas avoir d'influence, ou du moins peu d'influence, sur la quantité de carbone organique issu de la résine.

Les produits majoritaires restent l'acide adipique et le BDO. A priori, d'après les bilans matière et les données de COT obtenus, l'effet des charges et additifs du PURm sur la lixiviation semble limité concernant la nature chimique des PDH. Néanmoins, ce point a été vérifié sur les données cinétiques disponibles sur ces lixiviats, c'est-à-dire sur l'ajout d'ions hydroxyde permettant de maintenir le pH des solutions en cours de lixiviation. Ainsi, la Figure III-53 représente la concentration d'ions hydroxyde ajoutés cumulée en fonction de la durée de lixiviation pour le PUn et le PURm non irradiés. Cette quantité donne un ordre de grandeur de la cinétique de relâchement des acides, c'est-à-dire majoritairement l'acide adipique, en fonction de la durée de lixiviation.

Au cours des quatre premiers jours de lixiviation, il n'a pas été nécessaire d'ajouter des ions hydroxyde pour maintenir le pH constant, dans le cas du PURE comme dans le cas du PURm. Ensuite, la quantité d'ions hydroxyde ajoutés cumulée augmente jusqu'à atteindre un plateau après 24 jours pour le PURm. Dans le cas du PURE, il semble que le plateau ne soit pas atteint après 31 jours. Les vitesses de dégradation du PURE et du PURm par lixiviation semblent donc différer et il n'est pas possible de savoir si le plateau atteint pour le PURm est identique au plateau du PURE. Contrairement à ce qui a été observé sur la nature et la concentration des PDH de façon globale, ce résultat tend à montrer que les charges et additifs ont une influence sur la cinétique de relâchement de l'acide adipique, même si sa concentration finale ne semble pas influencée.

La quantité finale d'ions hydroxyde ajoutés après 31 jours de lixiviation correspond à la quantité d'adipate relâchée en solution et mesurée par IC dans le lixiviât du PURE. Dans le cas du PURm, il peut être estimé que la quantité d'ions hydroxyde ajoutée correspond à environ $3,8 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{polymère}}^{-1}$ en adipate en moyenne contre une concentration en adipate mesurée en IC à $2,7 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{polymère}}^{-1}$ en moyenne. La différence est probablement causée par le relâchement de silice en solution.

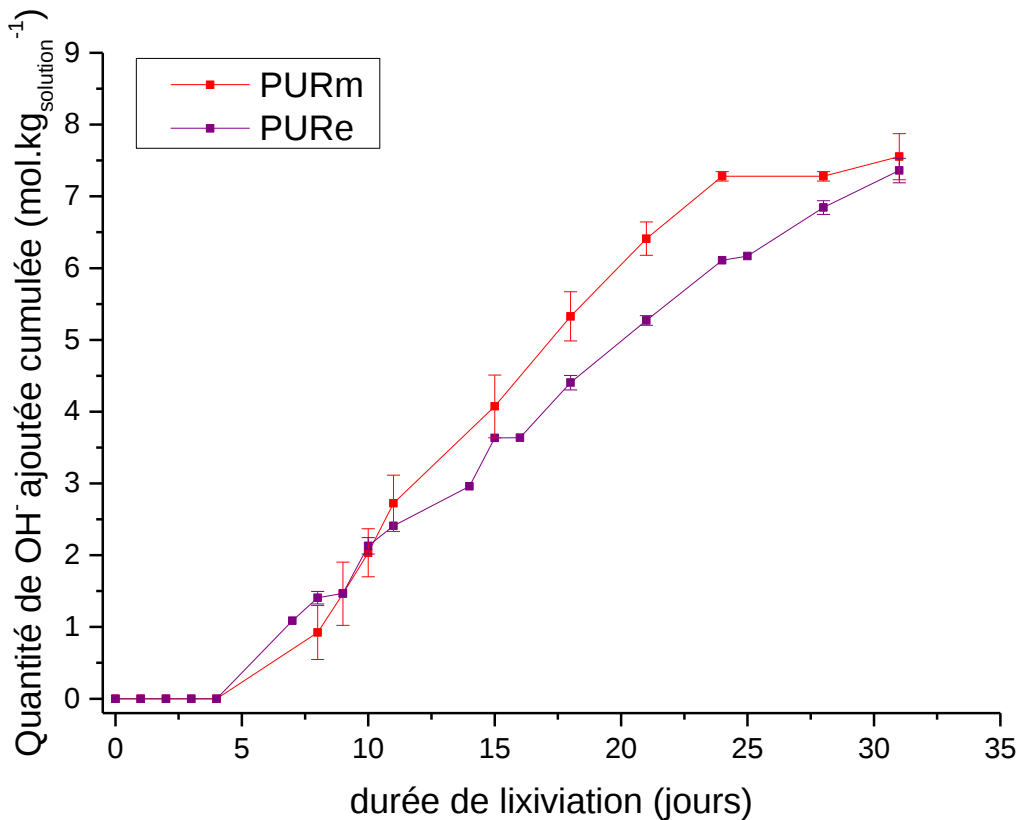


Figure III-53 - Quantité cumulée d'ions hydroxyde ajoutés afin de maintenir le pH constant lors de la lixiviation du polymère PURE ou PURm non irradié, lixivié en eau basique à 60°C. Chaque courbe a été réalisée à partir de deux lixiviations distinctes. La présence de barre d'erreur indique l'écart-type entre deux valeurs.

Les PDH majoritairement formés lors de la lixiviation du PURm non irradié en eau basique sont l'adipate et le butane-1,4-diol. Ils sont issus de l'hydrolyse des groupes esters des segments souples du PURm.

Plus la température de lixiviation est élevée, plus la quantité de COT relâché est importante.

Il semble que les charges et additifs contenus dans le PURm aient peu d'impact sur la lixiviation du PURm. Ils pourraient néanmoins jouer un rôle au niveau de la cinétique de dégradation.

2.2 CINÉTIQUE DE LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ

Après avoir caractérisé les PDH formés lors de la lixiviation du PURm non irradié et évalué les effets de la température et des charges et additifs sur leur nature et leur concentration, nous nous sommes intéressés dans un second temps à la cinétique de dégradation par lixiviation du PURm non irradié. Tout d'abord, les données expérimentales acquises pour atteindre cet objectif seront présentées, suivies de leur modélisation.

2.2.1 Données expérimentales

La Figure III-54 montre l'évolution de la perte de masse du PURm non irradié en fonction de la durée et de la température de lixiviation. Plus la température de lixiviation est élevée, plus la perte de masse est rapide. Un plateau est atteint à partir de 27 jours à 60°C et 110 jours à 40°C. Les films de PURm finissent par se réduire en poudre et la perte de masse atteint un plateau à environ 75 %. À température ambiante, ce plateau n'est pas encore atteint après 200 jours de lixiviation. Dans le cas du PURm non irradié, la lixiviation n'est pas totale puisque la perte de masse n'est jamais égale à 100 %. Les 25 % de polymère restants correspondent probablement à la part de segments rigides initialement présents dans le PURm (cf. chapitre II, §1.1). Ceci expliquerait pourquoi le 4,4'-diaminodiphénylméthane semble très peu présente dans les lixiviats issus du PURm non irradié (cf. §2.1.2). Le fait que cette molécule ait été identifiée comme peu soluble semble confirmer cette hypothèse.

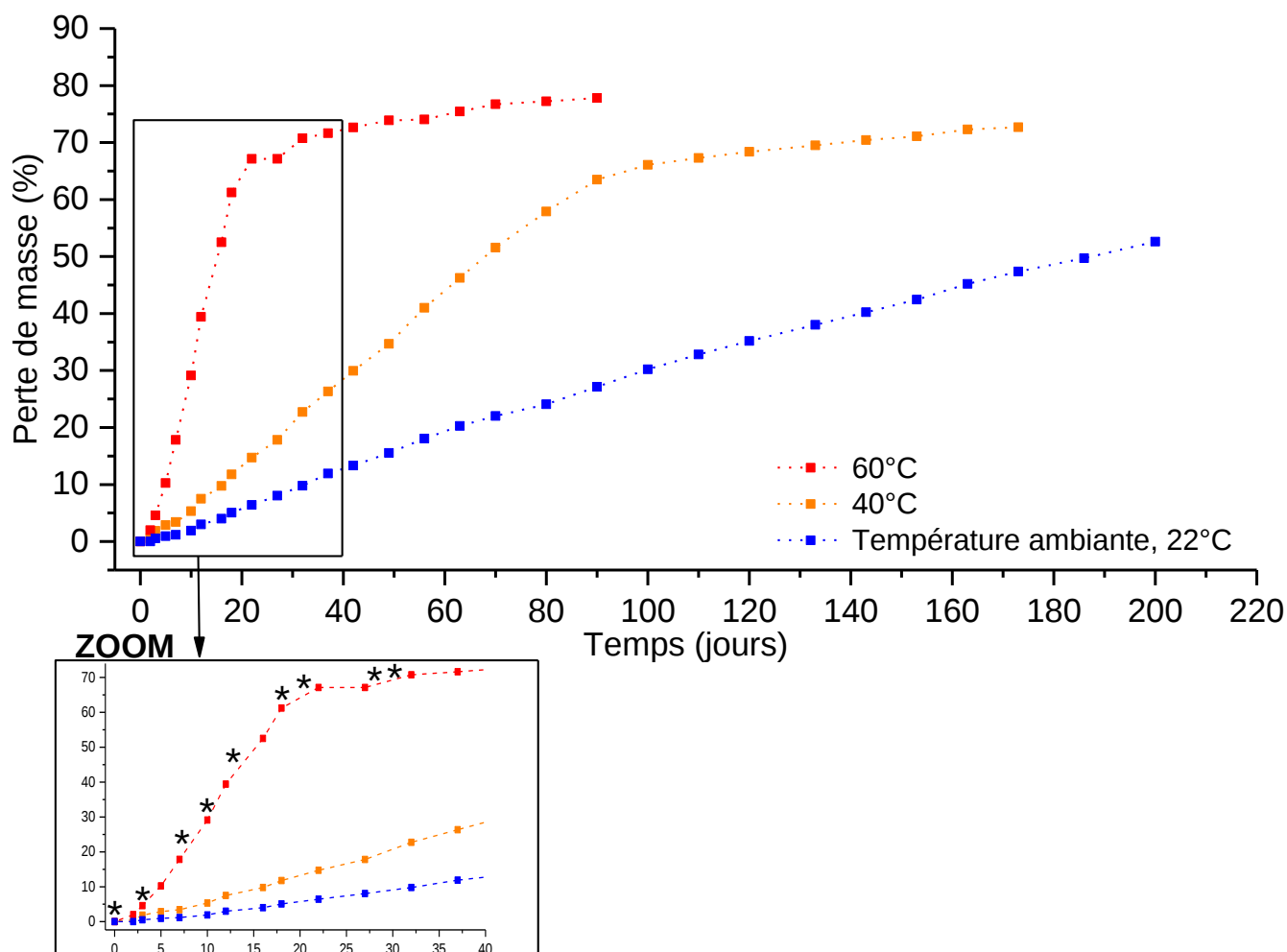


Figure III-54 - Évolution de la perte de masse du PURm non irradié en fonction de la durée de lixiviation et en fonction de la température de lixiviation. Conditions : lixiviation avec renouvellement sous atmosphère inerte (1^{ère} campagne), solution lixivante : eau basique. Les astérisques correspondent aux photographies réalisées par microscope optique en Figure III-55 et Figure III-56.

Il a été montré dans l'état de l'art (cf. chapitre I, §5.3) que la surface pouvait avoir une influence sur la lixiviation du polymère. L'état de surface des films de PURm non irradié a donc été photographié à différents temps de lixiviation par microscopie optique. Lors de la caractérisation du PURm (cf. chapitre II, §1.1), il a été remarqué que les films de PURm possèdent deux faces : une face polyesteruréthane et une face polyétheruréthane. La Figure III-55 et la Figure III-56 montrent les photographies réalisées sur les faces polyesteruréthane et polyétheruréthane respectivement. Sur la Figure III-54, les astérisques indiquent la concordance entre les photographies de surface et le suivi de perte de masse. Ces deux faces réagissent différemment lors de la lixiviation en eau basique. En effet, les films de PURm non irradié se replient sur eux-mêmes du fait de la différence de réactivité entre les deux faces. La face convexe est rapidement fissurée et morcelée tandis que la face concave, soumise aux contraintes mécaniques induites par la face convexe, se fissure plus tardivement. Une analyse par FTIR-ATR de la face convexe montre que cette face correspond à la face polyesteruréthane. Ce résultat est confirmé par la littérature qui indique que les groupes éthers sont moins sensibles à l'hydrolyse que les groupes esters (Smith et March, 2007).

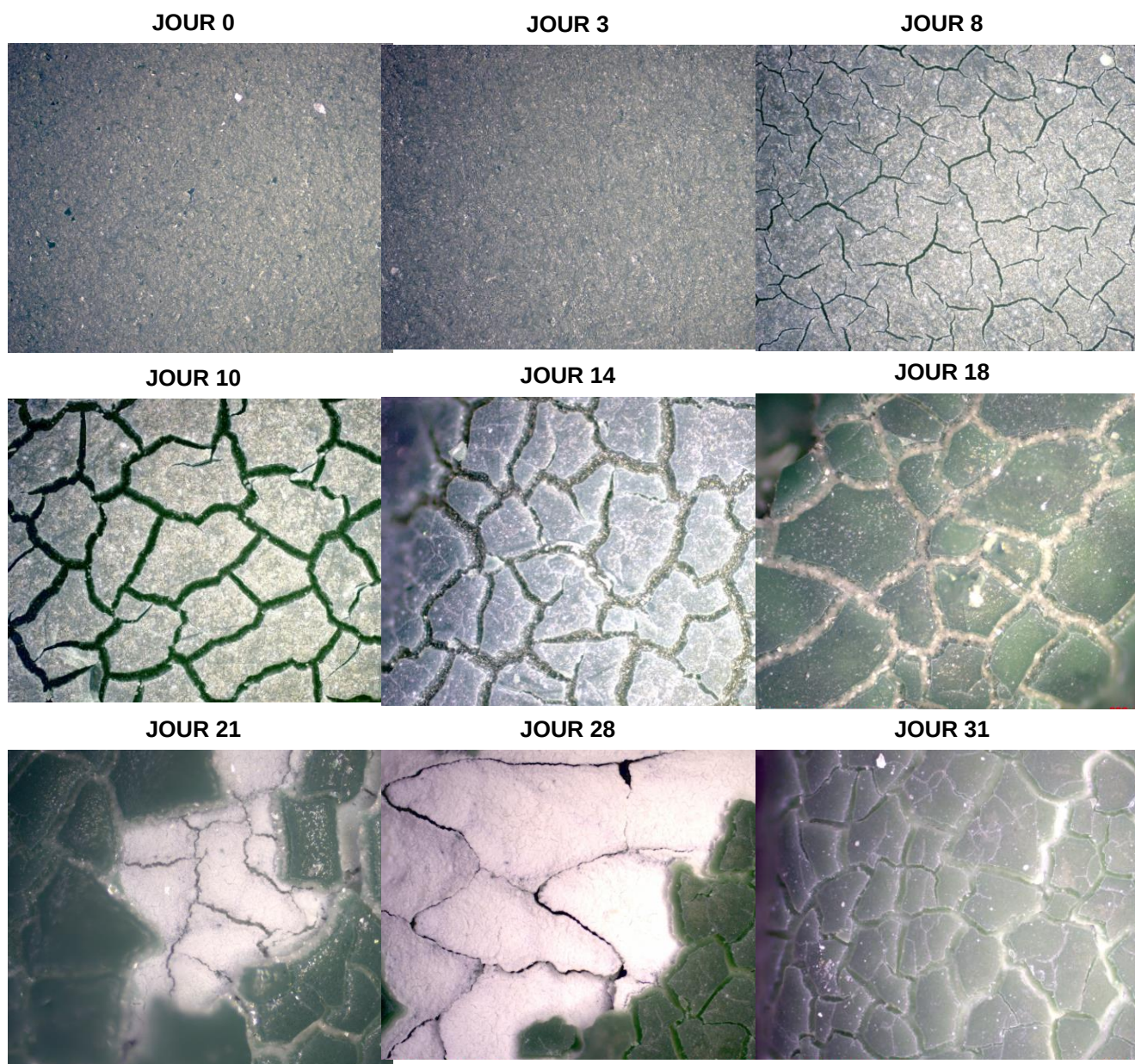


Figure III-55 - Face polyesteruréthane. Suivi de la surface du PURm non irradié et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C. Prélèvements de films à différents temps de lixiviation (cf. astérisques sur la Figure III-54). Photographies obtenues par microscopie optique : agrandissement x50, fond noir.

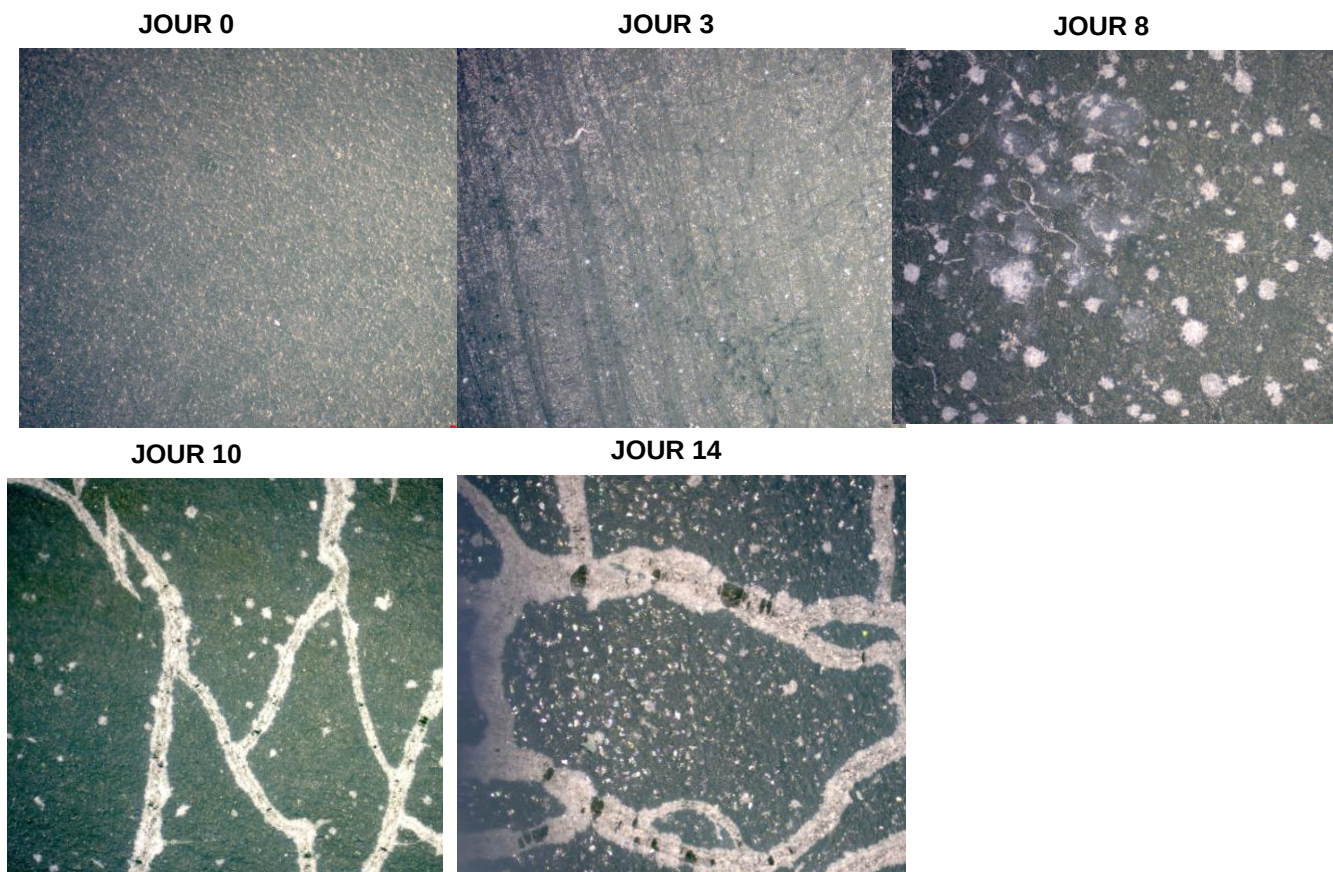


Figure III-56 - Face polyétheruréthane. Suivi de la surface du PURm non irradié et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C. Prélèvements de films à différents temps de lixiviation (cf. astérisques sur la Figure III-54). Photographies obtenues par microscopie optique : agrandissement x50, fond noir.

La Figure III-55 montre que dès le 8^{ème} jour de lixiviation, les microfissures apparaissent sur la face polyesteruréthane. Ces microfissures s'agrandissent et des microparticules se forment puis se détachent au fur et à mesure. Il est supposé que les microfissures observées au microscope optique s'agrandissent par détachement de microparticules. Cette hypothèse a été validée par des photographies réalisées par FESEM. Celles-ci, présentées en Figure III-57, montrent clairement la présence de ces microfissures et microparticules.

Sur la Figure III-55, à partir du 14^{ème} jour de lixiviation, les films sont trop recourbés pour permettre une photographie d'un film plat : l'échelle est certainement biaisée et seul l'ordre de grandeur de l'échelle est similaire. Les photographies ne peuvent donc pas être directement comparées. La face polyesteruréthane courbée après 14 jours de lixiviation ne permet pas de photographier la face polyétheruréthane. C'est pourquoi il n'y a plus de clichés de la face polyétheruréthane après ce jour-là sur la Figure III-56.

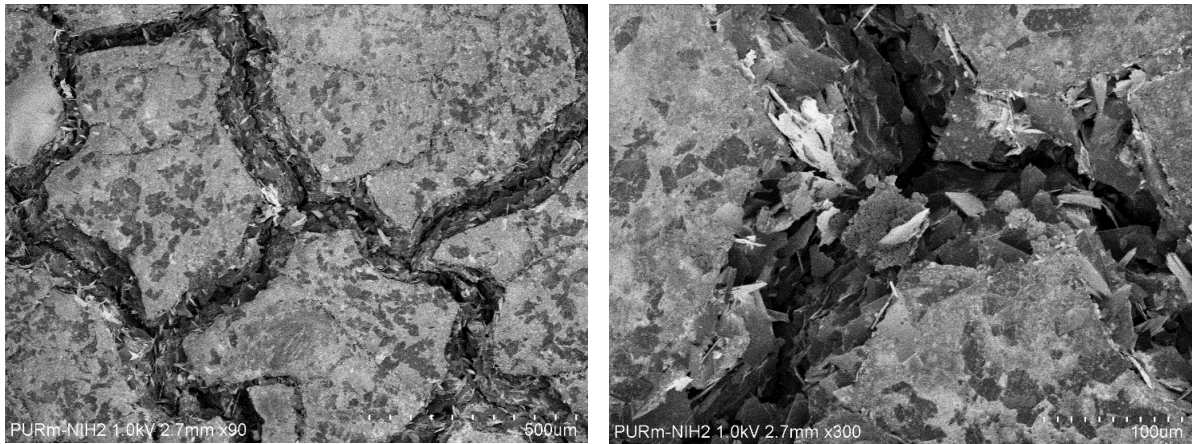


Figure III-57 – Face polyesteruréthane - surface du PURm non irradié et lixivié en eau basique à 60°C après 31 jours de lixiviation. Microphotographies réalisées par FESEM : agrandissement x90 à gauche et x300, à droite. Prélèvement de films après une lixiviation avec ajustement de pH en eau basique à 60°C.

Les photographies de la face polyétheruréthane représentées sur la Figure III-56 confirment que la dégradation de la surface est différente pour les deux faces. Des fissures apparaissent plus tardivement que pour la face polyesteruréthane et leur forme est différente : elles apparaissent sûrement à cause de la contrainte mécanique induite par la face polyesteruréthane qui se courbe.

Les études disponibles dans la littérature sur l'évolution de la surface des polyesteruréthanes en fonction de la durée de lixiviation fait état de formation de micropores (Loh *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2011). Les résultats de cette étude sont différents. Ceci est peut-être dû à la différence d'épaisseur des films étudiés (80 et 100 µm pour les articles cités contre 500 µm pour cette étude).

En conclusion, l'évolution de l'état de surface du PURm non irradié en fonction de la durée de lixiviation en eau basique met en évidence la présence de phénomènes surfaciques lors de la lixiviation.

Le COT relâché suit la même évolution que la perte de masse à un facteur deux près (voir la Figure 117 de l'annexe 5.1). Si un seul et unique PDH est considéré et que sa formule brute est $C_xH_yO_z$, alors :

$$\frac{\text{perte de masse totale}}{\text{masse de carbone organique total}} = \frac{x m_C + y m_H + z m_O}{x m_C} \approx 2 \quad (\text{III-29})$$

L'adipate, de formule brute $C_6H_8O_4$, correspond à ce ratio. Cette observation confirme que le produit majoritaire dans les lixiviats est l'acide adipique, majoritairement sous forme adipate à pH 13,3. Même si les deux faces du film de PURm réagissent différemment lors d'une lixiviation en eau basique, ce résultat valide également le fait de négliger la face polyétheruréthane du PURm dans cette étude puisque l'adipate est formé à partir des groupes esters.

2.2.2 Modélisation

Afin de modéliser les résultats expérimentaux acquis pendant la lixiviation en eau basique du PURm non irradié, le modèle de scissions de chaînes proposé par Yoon *et al.* (1997) est testé (description du modèle dans le chapitre I, §5.4.1).

Le modèle est simplifié :

- Le PURm est assimilé à un polyester monobloc, c'est-à-dire le polycaprolactone ;
- La seule chaîne polymère hydrosoluble est P_1 , soit l'adipate. Seul P_1 est relâché en solution.

Le degré de polymérisation moyen initial μ_{n0} du PURm est très grand. En effectuant un développement limité à partir de l'équation (I-12) du chapitre I, il peut donc être déduit que :

$$[P_1] \approx \lambda_1(1 - 2e^{-kt} + e^{-2kt}) \quad (\text{III-30})$$

Avec $[P_1]$ la concentration en acide adipique en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, t le temps en h, k la constante cinétique apparente en h^{-1} (regroupant la constante cinétique d'hydrolyse et la concentration en eau dans le polymère, considérée comme constante dans le temps) et λ_1 la concentration en unités monomériques en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il faut noter que la concentration en eau dans le polymère varie en fonction de la température.

Lorsque t tend vers l'infini, $[P_1]$ tend vers λ_1 . Dans cette étude, la concentration de P_1 n'a pas été suivie mais nous supposons qu'elle suit la même évolution que la perte de masse du polymère. Lorsque le temps tend vers l'infini, la fraction massique de la perte de masse tend vers la fraction hydrolysable maximale du polymère.

L'équation (III-30) a été testée pour ajuster les résultats expérimentaux à 60°C et 40°C. Les résultats, présentés sur la Figure III-58, montrent qu'à ces deux températures, les données expérimentales acquises sont ajustées par le modèle de Yoon. Ainsi, l'hydrolyse est le processus prédominant lors de la lixiviation du PURm à ces deux températures. Les autres phénomènes intervenant dans le processus de lixiviation tels que la diffusion de l'eau dans le polymère, les phénomènes surfaciques et la diffusion des PDH dans l'eau sont donc négligeables dans ces conditions de lixiviation.

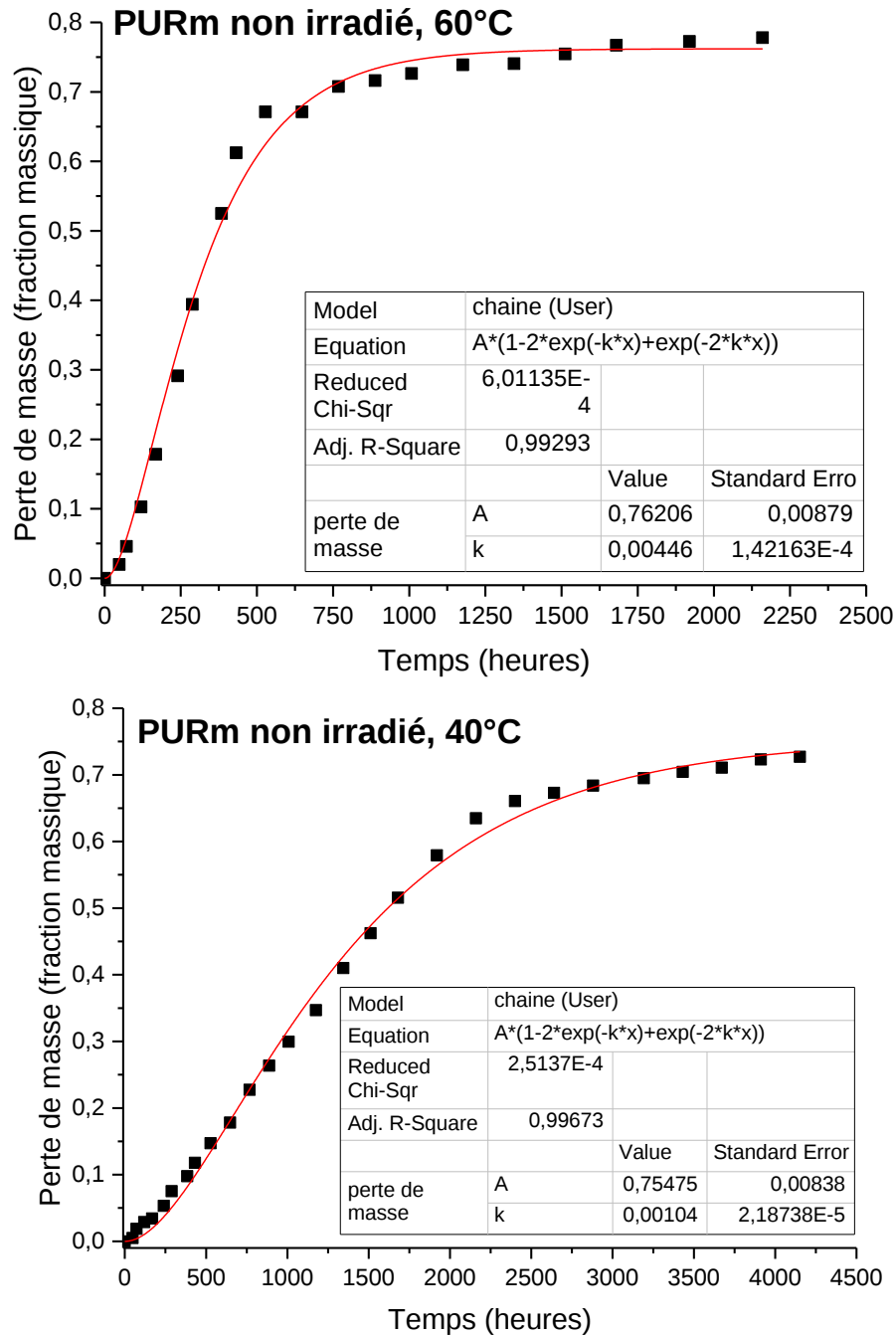


Figure III-58 - Ajustement du modèle de Yoon (courbe rouge) aux données expérimentales acquises (carrés noirs) lors de la campagne de lixiviations avec renouvellement (1^{ère} campagne) pour le PURm non irradié et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C (en haut) et à 40°C (en bas).

Après avoir appliqué le modèle de Yoon *et al.* (1997) sur le PURm non irradié, hydrolysé à 40°C et à 60°C, il est possible de calculer l'énergie d'activation entre ces deux températures grâce à la loi d'Arrhenius (cf. chapitre I, §5.4.1) soit $63 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour le PURE, très proche du PURm, Salazar *et al.* (2003) ont déterminé une énergie d'activation globale de l'hydrolyse par la vapeur d'eau (pH neutre) à $8,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 30 et 95°C. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle que nous obtenons pour le PURm. Néanmoins, cette différence peut probablement être expliquée par le fait qu'ils travaillent avec de la vapeur d'eau, qui pénètre probablement plus facilement dans le polymère. De plus, dans leurs conditions, l'acide adipique n'est pas évacué du film donc le phénomène d'autocatalyse est pris en compte dans

la modélisation de leurs résultats. Enfin, leur étude est réalisée à pH neutre. Ainsi nos conditions et celles de Salazar *et al.* (2003) sont trop différentes pour être directement comparées.

En revanche, l'énergie d'activation mesurée entre 40°C et 60°C pour le PURm non irradié concorde avec les données disponibles sur l'hydrolyse des esters et polyesters. Pour le benzoate d'éthyle, Bender *et al.* (1958) ont déterminé une énergie d'activation de 54 kJ·mol⁻¹ entre 9 et 40°C. Schliecker *et al.* (2003) ont mesuré une énergie d'activation comprise entre 47 et 67 kJ·mol⁻¹ pour des oligomères d'acide polylactique entre 65 et 90°C. L'énergie d'activation de l'hydrolyse de trois différents poly-4-hydroxybenzoates a été déterminée entre 102 et 105 kJ·mol⁻¹ entre 65 et 95°C (Pickett et Coyle, 2013). Concernant le poly(téréphtalate d'éthylène), McMahon *et al.* (1959) et Pickett et Coyle (2013) ont déterminé une énergie d'activation comprise entre 128 et 131 kJ·mol⁻¹ entre 65 et 95°C. Grancarić et Kallay (1993) ont également étudié l'hydrolyse basique de ce même polymère et ont mesuré une énergie d'activation de 66 kJ·mol⁻¹ entre 40 et 100°C. L'énergie d'activation calculée pour le PURm non irradié est du même ordre de grandeur que les données de Bender *et al.* (1958), Schliecker *et al.* (2003) et Grancarić et Kallay (1993).

Cette valeur d'énergie d'activation, déterminée entre 40 et 60°C, a été utilisée afin de calculer la constante cinétique apparente k à température ambiante (22°C en moyenne). Comme le montre la Figure III-59, les données expérimentales ne sont pas bien représentées par le modèle de Yoon dans ces conditions : il est observé que la constante de vitesse extrapolée à 22°C est trop faible pour décrire les données expérimentales. La constante de vitesse réelle est supérieure d'environ un ordre de grandeur de la constante de vitesse extrapolée. **Il y a donc un phénomène additionnel, non pris en compte dans le modèle de Yoon, qui accélère la réaction d'hydrolyse basique à 22°C.**

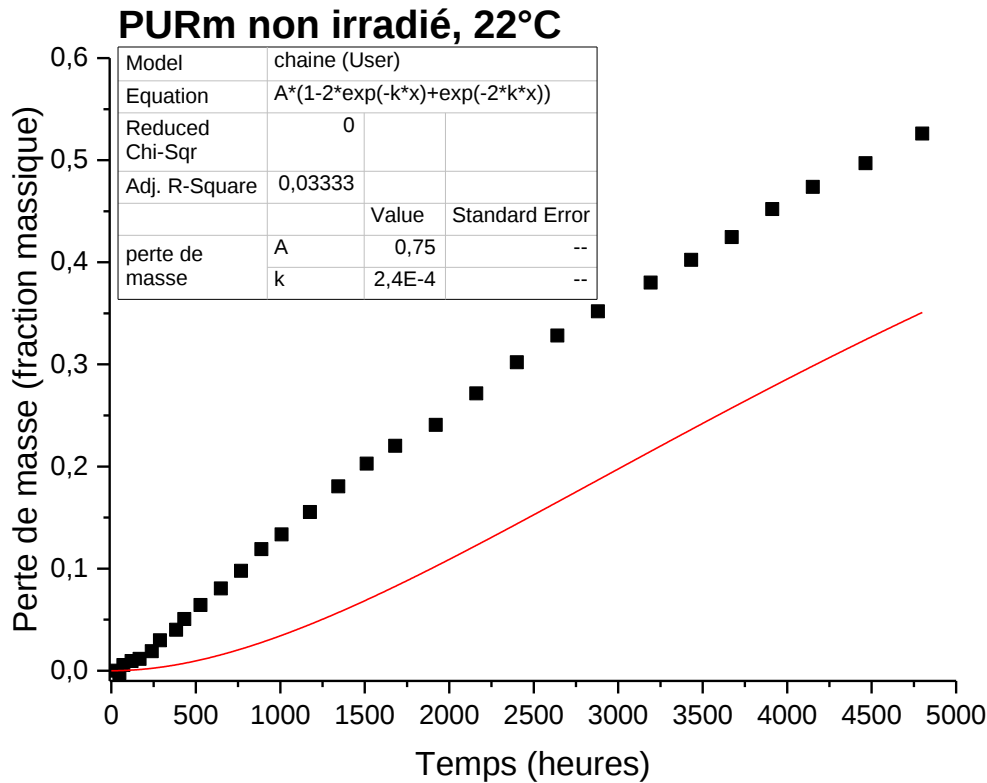


Figure III-59 - Ajustement du modèle de Yoon (courbe rouge) aux données expérimentales acquises (carrés noirs) lors de la campagne de lixiviations avec renouvellement (1^{ère} campagne) pour le PURm non irradié et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à température ambiante (22°C en moyenne).

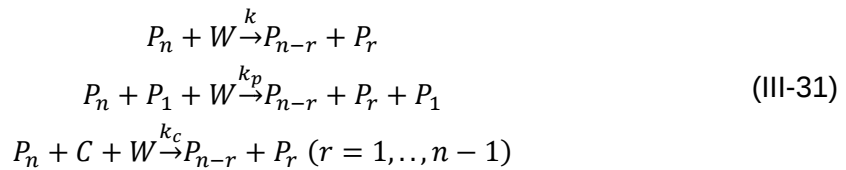
Les hypothèses émises pour expliquer cette accélération de la vitesse d'hydrolyse à 22°C sont les suivantes :

- Certaines hypothèses du modèle de Yoon ne sont pas valables à cette température :
 - Dans le modèle, la concentration de l'eau dans le polymère est assimilée à une constante. Il peut être envisagé une variation de la concentration de l'eau dans le polymère en fonction du temps de réaction.
 - La réaction se ferait davantage en surface qu'en volume à cette température (notamment à cause de la plus faible vitesse de diffusion de l'eau dans le matériau à cette température), ce qui entraînerait la présence d'un front réactionnel. Les produits formés auraient moins de distance à parcourir pour sortir du film et seraient donc plus vite évacués du matériau (car le polymère serait hydrolysé couche après couche).
- Il y a deux phénomènes en compétition. L'hydrolyse est le phénomène prédominant à 40 et 60°C tandis que le phénomène prédominant à 22°C est l'un des trois phénomènes ci-dessous :
 - La plastification du polymère. La pénétration de l'eau dans le matériau modifie la structure microscopique du matériau et entraîne une plastification du polymère

se traduisant par la création de pores au sein du matériau. Le polymère devient donc plus perméable à l'eau et aux ions hydroxyde et s'hydrolyse plus facilement. Ce phénomène serait plus facilement observable à température ambiante qu'aux températures élevées car sa cinétique est lente donc il faut que le processus d'hydrolyse soit également lent pour que la plastification ne soit pas négligeable devant l'hydrolyse.

- Le relâchement des oligomères hydrosolubles issus de la synthèse du polymère. En effet, dans le polymère peuvent subsister de nombreux oligomères qui n'ont pas réagi lors de la synthèse. Ces oligomères pourraient être responsables de la perte de masse observée les premiers jours de mise en contact du film de polymère avec l'eau. Ce phénomène serait non négligeable à température ambiante par rapport à 40 et 60°C car la cinétique de ce phénomène est lente et négligeable aux températures élevées.
- L'autocatalyse. L'acide adipique formé lors de l'hydrolyse du matériau diffuse moins vite hors du matériau à 22°C qu'à 40 et 60°C. L'acide adipique peut catalyser localement dans le film la réaction d'hydrolyse.

Dans le but de tester l'hypothèse de l'autocatalyse, les réactions initiales présentées dans le modèle de Yoon (cf. chapitre I, §5.4.1, équations (I-4)) ont été modifiées :



Dans les réactions (III-31), le terme C permet d'atténuer puis d'arrêter le processus d'autocatalyse afin de retrouver le modèle de Yoon en fin de lixiviation, et donc de rester cohérent avec les conclusions obtenues à 40 et 60°C.

La Figure III-60 montre la modélisation obtenue avec ce modèle modifié, ainsi que les données expérimentales acquises à température ambiante. La cinétique proposée par la modélisation est trop rapide par rapport à la cinétique des données acquises. Il peut donc en être déduit que l'hypothèse d'autocatalyse n'est pas valide. Cette conclusion est en accord avec les résultats de la littérature où de nombreux auteurs expliquent l'apparition de pores en surface du polymère par la présence d'autocatalyse (Zolnik et Burgess, 2007; Vieira *et al.*, 2011). Dans notre suivi de surface, nous n'avons pas observé de formation de pores, confirmant l'absence d'autocatalyse dans nos conditions d'étude.

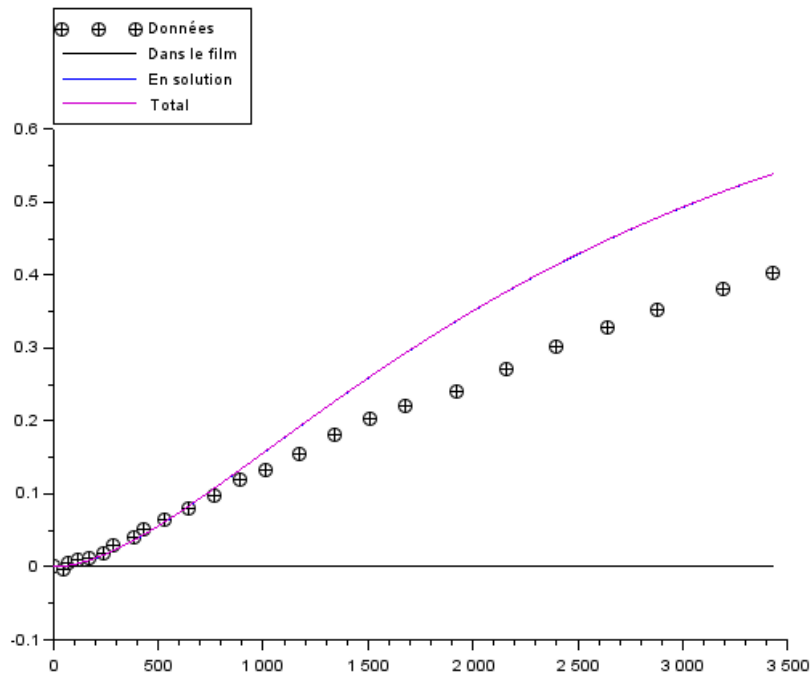


Figure III-60 - Perte de masse (fraction) du PURm non irradié et lixivié en eau basique à température ambiante en fonction de la durée de lixiviation (heures) obtenue lors de la 1^{ère} campagne de lixiviations avec renouvellement (courbe rose : modélisation (autocatalyse incluse dans le modèle de Yoon), croix : données expérimentales).

La loi de Fick utilisée par Colombani *et al.* (2009) lors de la lixiviation d'un PVC irradié et l'équation proposée par Dannoux (2007) lors de la lixiviation d'un polyétheruréthane irradié à faibles doses (loi du premier ordre) (cf. chapitre 1, §6.2) ont également été testées sans succès. L'équation proposée par Dannoux (2007) pour les fortes doses corrèle bien les données mais est un modèle uniquement mathématique, qui ne s'appuie sur aucune hypothèse liée à un mécanisme réactionnel (résultats donnés en annexe 5.5).

La démarche de prédiction du vieillissement proposée par Bernstein et Gillen (2010) nous a paru intéressante pour vérifier que la cinétique à 40 et 60°C est différente de celle à température ambiante. Le principe est de normaliser les courbes obtenues aux différentes températures sur celle réalisée à la plus basse température, en multipliant le temps de réaction par un facteur de décalage (a_T). La démarche a été appliquée aux données expérimentales et les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III-61. Celle-ci montre que la perte de masse à température ambiante ne correspond pas aux courbes obtenues à 40 et 60°C. Par contre, les courbes à 40 et 60°C semblent se superposer, avec néanmoins une réserve car la courbe à 60°C semble démarrer plus lentement que celle à 40°C. N'ayant pas obtenu de plateau pour la lixiviation à température ambiante, il est possible que seule la première partie de la courbe ne corresponde pas aux courbes à 40 et 60°C mais que la deuxième partie corresponde aux deux autres courbes. Malheureusement, ce point ne peut pas être vérifié.

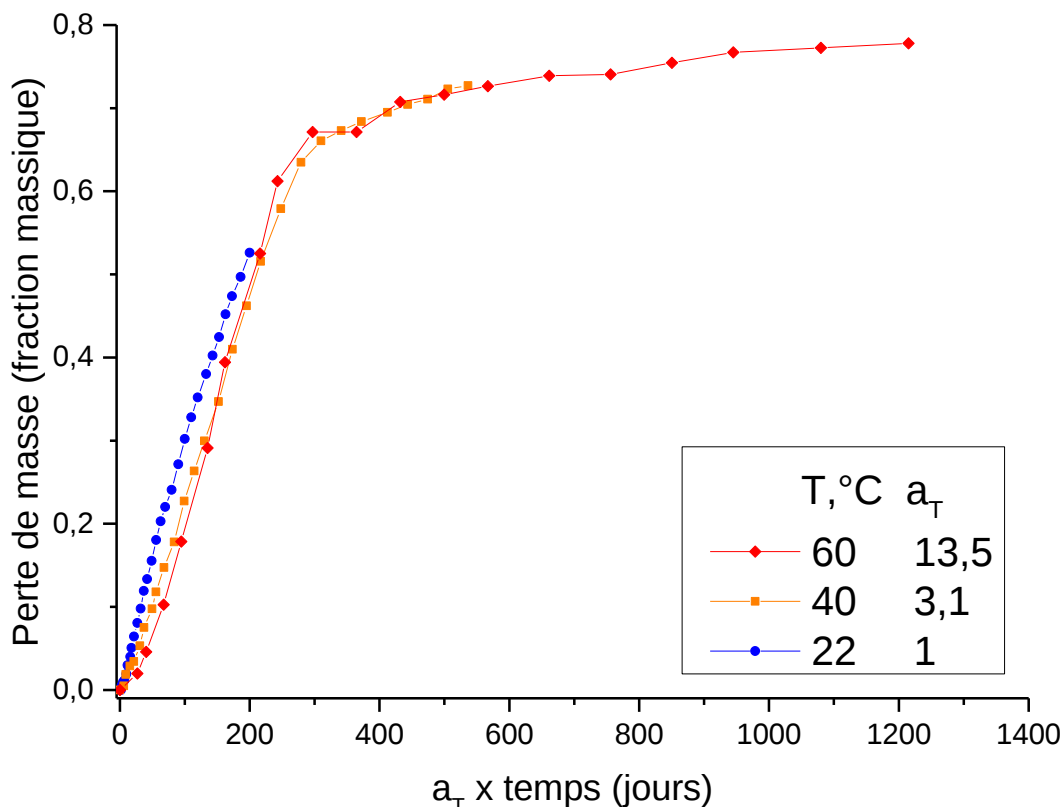


Figure III-61 - Superposition des courbes obtenues pour la lixiviation en eau basique sous atmosphère inerte du PURm non irradié à 40 et 60°C sur celle obtenue à 22°C par application d'un facteur de déplacement a_T (démarche de Bernstein et Gillen). Fractions massiques de la perte de masse obtenues lors de la 1^{ère} campagne de lixiviations avec renouvellement.

La Figure III-61 confirme que la cinétique d'hydrolyse à température ambiante est différente de la cinétique d'hydrolyse à 40 et 60°C. Malheureusement, à ce jour et malgré nos efforts, le mécanisme induisant l'accélération de la cinétique lixiviation par rapport au modèle de Yoon *et al.* (1997) à température ambiante n'a pas été identifié.

Un suivi de l'état de surface du PURm ainsi que sa perte de masse en fonction de la durée de lixiviation en eau basique à différentes températures a été effectué. Des phénomènes surfaciques lors de la lixiviation, comme l'apparition de fissures dans le matériau lors de la lixiviation, ont été mis en évidence.

Le suivi du COT relâché en fonction de la durée de lixiviation montre que la principale réaction est l'hydrolyse des groupes esters dans le PURm. Ceci rejoint les observations effectuées suite à la caractérisation des PDH.

La cinétique de dégradation du PURm non irradié par lixiviation en eau basique à 40 et 60°C suit le modèle de scissions de chaînes proposé par Yoon *et al.* (1997). Il en a été déduit que l'hydrolyse des fonctions esters est le processus prédominant lors de la lixiviation du PURm dans cette gamme de température. L'énergie d'activation de cette réaction a été calculée et est égale à 63 kJ·mol⁻¹, ce qui correspond aux données disponibles sur l'hydrolyse des groupes

esters. De plus, la perte de masse maximale du PURm non irradié atteinte au plateau est de l'ordre de 75 %. Il est supposé que tout le polymère a été lixivié, mis à part les segments rigides. La cinétique de dégradation du PURm non irradié par lixiviation en eau basique à température ambiante (22°C en moyenne) est différente. Un phénomène additionnel, non pris en compte dans le modèle de Yoon, accélère la réaction d'hydrolyse basique à 22°C. Plusieurs hypothèses ont été émises. Le phénomène d'autocatalyse a été testé et invalidé. À ce jour et malgré nos efforts, le mécanisme induisant l'accélération de la cinétique de lixiviation à température ambiante n'a pas pu être identifié.

D'après les résultats obtenus suite à la caractérisation des PDH relâchés (§2.1) et l'étude de la cinétique de dégradation du PURm par lixiviation en eau basique (§2.2), le mécanisme prédominant intervenant lors de la lixiviation à 40 et 60°C du PURm non irradié est l'hydrolyse des groupes esters dans les segments souples (Figure III-49, §2.1.1). Cette observation est en accord avec la littérature (Salazar *et al.*, 2003) (cf. chapitre I, §5). Les autres mécanismes tels que la diffusion de l'eau dans le polymère ou l'hydrolyse des groupes uréthanes sont négligeables devant l'hydrolyse des groupes esters.

3. LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA IRRADIÉ

La lixiviation du PURm non irradié a montré que le mécanisme de dégradation prépondérant est l'hydrolyse des groupes esters. Ces résultats permettront de mieux comprendre les mécanismes intervenant lors de la lixiviation du PURm radio-oxydé. Dans cette section seront présentées la caractérisation puis la cinétique de relâchement des PDH issus du PURm radio-oxydé. Ces deux études permettront de mieux appréhender l'effet de la radio-oxydation sur la lixiviation du PURm.

3.1 IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES ISSUS DU POLYESTERURÉTHANE IRRADIÉ

3.1.1 Stratégie analytique

Les mécanismes pouvant intervenir lors de la lixiviation d'un polymère irradié sont les mêmes que ceux qui interviennent lors de la lixiviation d'un polymère non irradié auxquelles s'ajoutent les mécanismes suivants :

- La diffusion des produits formés par la radio-oxydation dans l'eau;
- L'hydrolyse des produits de radio-oxydation.

Les mécanismes pouvant opérer lors de la lixiviation du PURm non irradié ayant été décrits dans la section précédente (cf. §2.1.1), nous nous intéresserons donc ici uniquement aux deux mécanismes supplémentaires.

Dans le chapitre II, les produits de radio-oxydation ont été identifiés. La création d'alcools, de cétones, d'esters, d'éthers et d'acides carboxyliques saturés ou conjugués, de lactones, d'aromatiques, d'oligomères issus des segments souples a été mise en évidence. Le méthanol et l'eau ayant une polarité proche (Reichardt, 1965), les produits extraits par le méthanol et identifiés dans le chapitre II seront probablement également solubles dans l'eau et pourront diffuser dans la solution lixiviante.

Les produits relâchés pourront eux-mêmes être hydrolysés ou hydratés, notamment les esters ou les alcènes et ainsi créer les acides et alcools correspondants (Smith et March, 2007). Si des hydroxyacides sont formés, ils peuvent se déshydrater pour former un acide conjugué ou une lactone (Ciolino *et al.*, 2001; Loh *et al.*, 2006).

En conclusion, les potentiels PDH issus de la lixiviation du PURm irradié regroupent tous les PDH issus du PURm non irradié auxquelles s'ajoutent les produits de radio-oxydation ainsi que les produits issus de leur hydrolyse. Par conséquent nous nous attendons à une grande diversité de PDH. La stratégie analytique mise en place est la même que celle choisie pour la caractérisation des lixiviats issus du PURm irradié (cf. §2.1.1). L'acide adipique et le BDO,

produits de l'hydrolyse, seront notamment quantifiés en priorité et des PDH issus des produits de radio-oxydation seront également identifiés, et dans la mesure du possible quantifiés.

L'influence des paramètres suivants sur la lixiviation du PURm irradié est étudiée : dose reçue pendant la radio-oxydation, température de lixiviation, pH de la solution lixivante et présence de charges et additifs.

3.1.2 Résultats

3.1.2.1 Effet de la dose

L'objectif premier de ce travail est d'évaluer l'effet de la radio-oxydation sur les produits de dégradation hydrosolubles. L'effet de la dose reçue par le PURm pendant la radio-oxydation est donc évalué. Plus le PURm est irradié, plus le lixiviat résultant en eau basique est coloré comme l'atteste la Figure III-62.

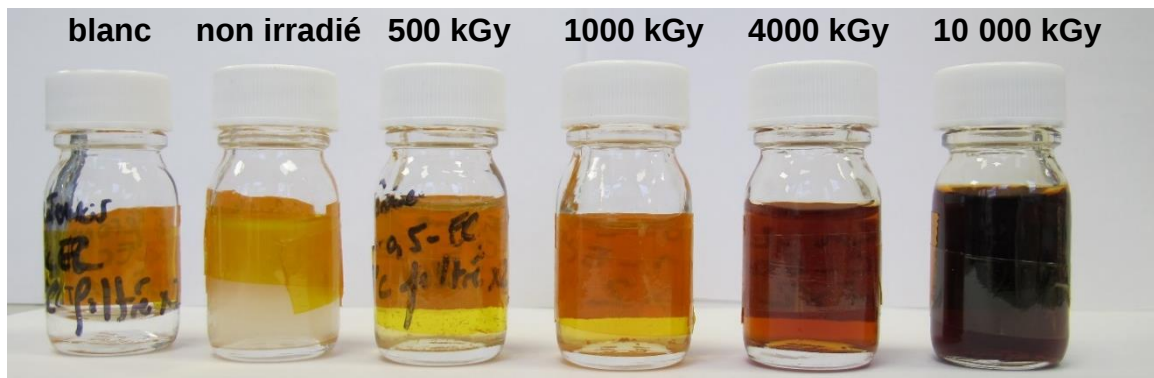


Figure III-62 – Couleur du lixiviat en fonction de la dose reçue. Lixiviats obtenus à partir de PURm irradié à différentes doses et lixivié sous atmosphère inerte en eau basique à 60°C. Le blanc est une solution d'eau basique ayant subi les différentes étapes de lixiviation.

La Figure III-63 montre les bilans matière obtenus pour la lixiviation du PURm en fonction de la dose reçue.

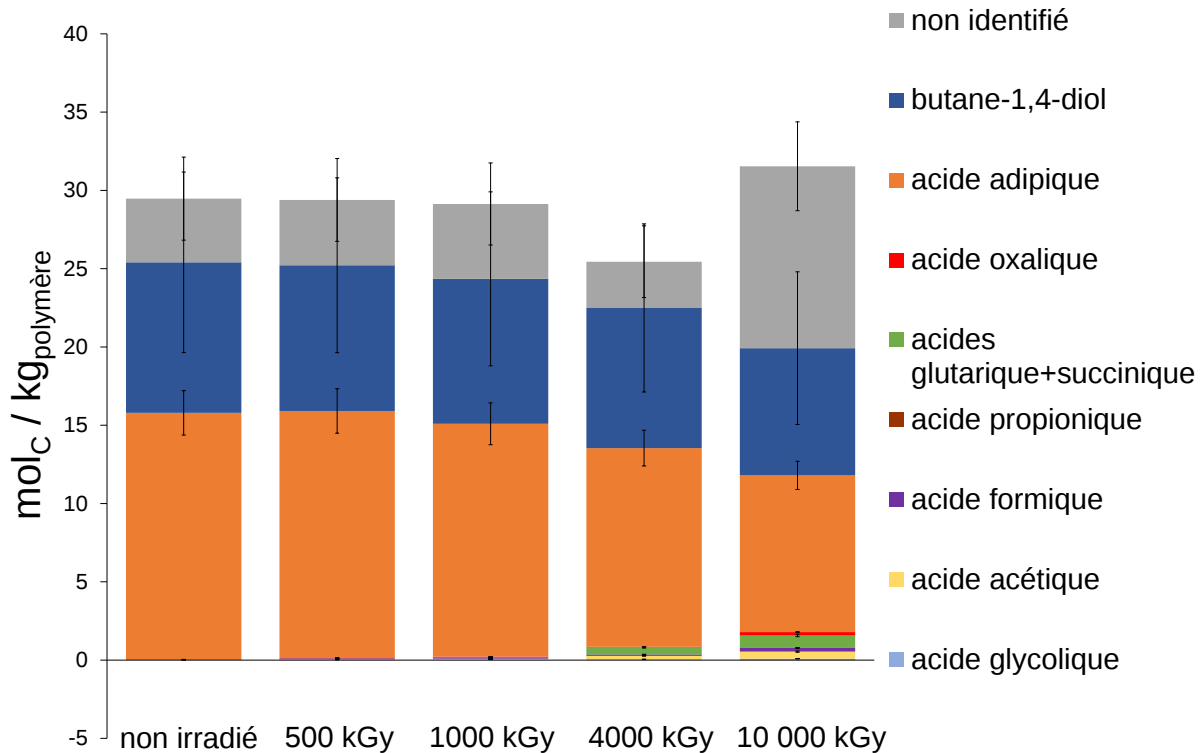


Figure III-63 - Bilans matière des lixiviats du PURm irradié à différentes doses, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Les bilans effectués pour les doses les plus faibles sont issus de la 1^{ère} campagne de lixiviation tandis que les bilans effectués pour le PURm irradié à 4000 et 10 000 kGy sont issus de la 3^{ème} campagne.

Sur la Figure III-63, il peut être observé que, jusqu'à 1000 kGy, la radio-oxydation ne semble pas affecter les bilans matière obtenus.

À 4000 kGy le COT relâché est plus faible. Les acides carboxyliques de masse molaire plus faible que l'acide adipique commencent à ne plus être négligeables dans les bilans matière à partir de 4000 kGy. Cette observation est en accord avec le chapitre II où davantage de produits de radio-oxydation ont été identifiés (cf. chapitre II, §3.2).

À 10 000 kGy, le COT relâché est plus important qu'aux autres doses, indiquant la forte dégradation du polymère et confirmant les résultats du chapitre II, §3. La concentration en acide adipique diminue avec la dose. Cet effet est moins évident sur le BDO, mais il est probable, au vu des mécanismes induits par la radio-oxydation et au vu de la forte incertitude sur la détermination de cette concentration, que celle-ci diminue aussi quand la dose augmente. La radio-oxydation modifie la structure chimique des segments souples de la résine du PURm par addition de groupes oxydés sur ces segments (O'Donnells, 1989). L'hydrolyse des groupes esters des segments souples n'aboutirait donc plus à la formation d'adipate et de BDO mais à des structures moléculaires similaires avec des groupes oxydés supplémentaires.

3.1.2.2 Effet de la température

De la même façon que pour le PURm non irradié, l'influence de la température a été évaluée sur les lixiviats du PURm réalisés à différentes températures : température ambiante c'est-à-dire 22°C en moyenne, 40 et 60°C. La Figure III-64 montre les bilans matière du PURm irradié à différentes doses en fonction de la température de lixiviation pendant 31 jours en eau basique. L'effet de la température est identique pour toutes les doses présentées : plus la température est élevée, plus le COT relâché est important. À 60°C, le plateau de perte de masse est atteint (comme nous le verrons dans ce chapitre §3.2.1) et il est observé que la dose a peu d'effet sur le COT relâché en solution. À l'inverse, à température ambiante et à 40°C, le COT relâché augmente avec la dose. Néanmoins, les données cinétiques (cf. §3.2.1) montrent qu'à ces deux températures, le plateau n'est pas atteint. Il semble donc que plus la dose reçue est élevée, plus le polymère se dégrade rapidement lors de la lixiviation.

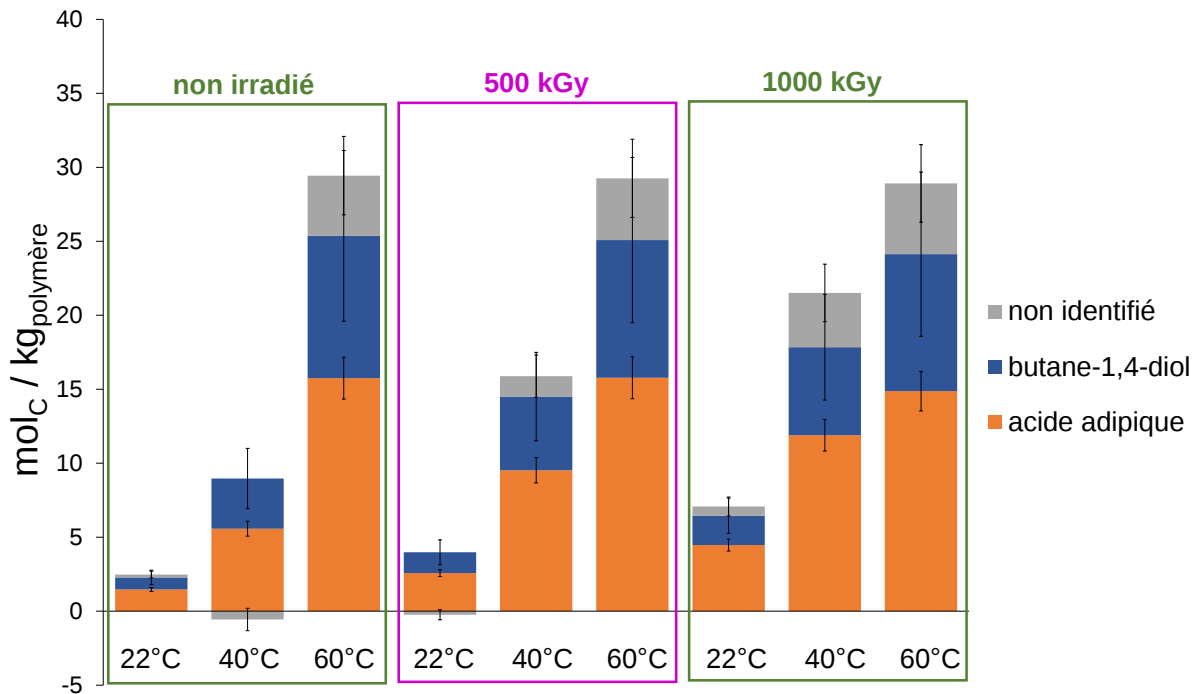


Figure III-64 - Bilans matière des lixiviats du PURm irradié à différentes doses, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à différentes températures avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Mis à part l'acide adipique, les 9 acides quantifiés sont présents en quantité négligeable et ne sont donc pas représentés sur cette figure. Les bilans effectués à 22°C sont issus de la deuxième campagne de lixiviation. Les bilans effectués à 40 et 60°C sont issus de la première campagne.

3.1.2.3 Effet du pH

L'effet du pH est observé en comparant les lixiviats réalisés en eau pure ($\text{pH} \approx 7$) et en eau basique ($\text{pH} 13,3$). La partie supérieure de la Figure III-65 présente les bilans matière obtenus pour les lixiviations effectuées en eau pure sur le PURm irradié à 1000 kGy et lixivié à trois températures différentes. Les bilans matière obtenus en eau pure sont présentés seuls dans un premier temps pour plus de clarté car le COT relâché est très faible dans ces conditions. Dans la partie inférieure de la Figure III-65, ces bilans sont ensuite comparés à ceux réalisés

en eau basique. La Figure III-65 montre que les bilans matière sont différents. Le COT relâché en eau pure est 17 à 36 fois moins important qu'en eau basique. Contrairement aux lixiviats en eau basique, l'acide adipique et le BDO ne sont pas les PDH majoritaires dans les lixiviats en eau pure. La part de PDH non identifiée est élevée pour les lixiviats en eau pure : elle est de 80 % environ.

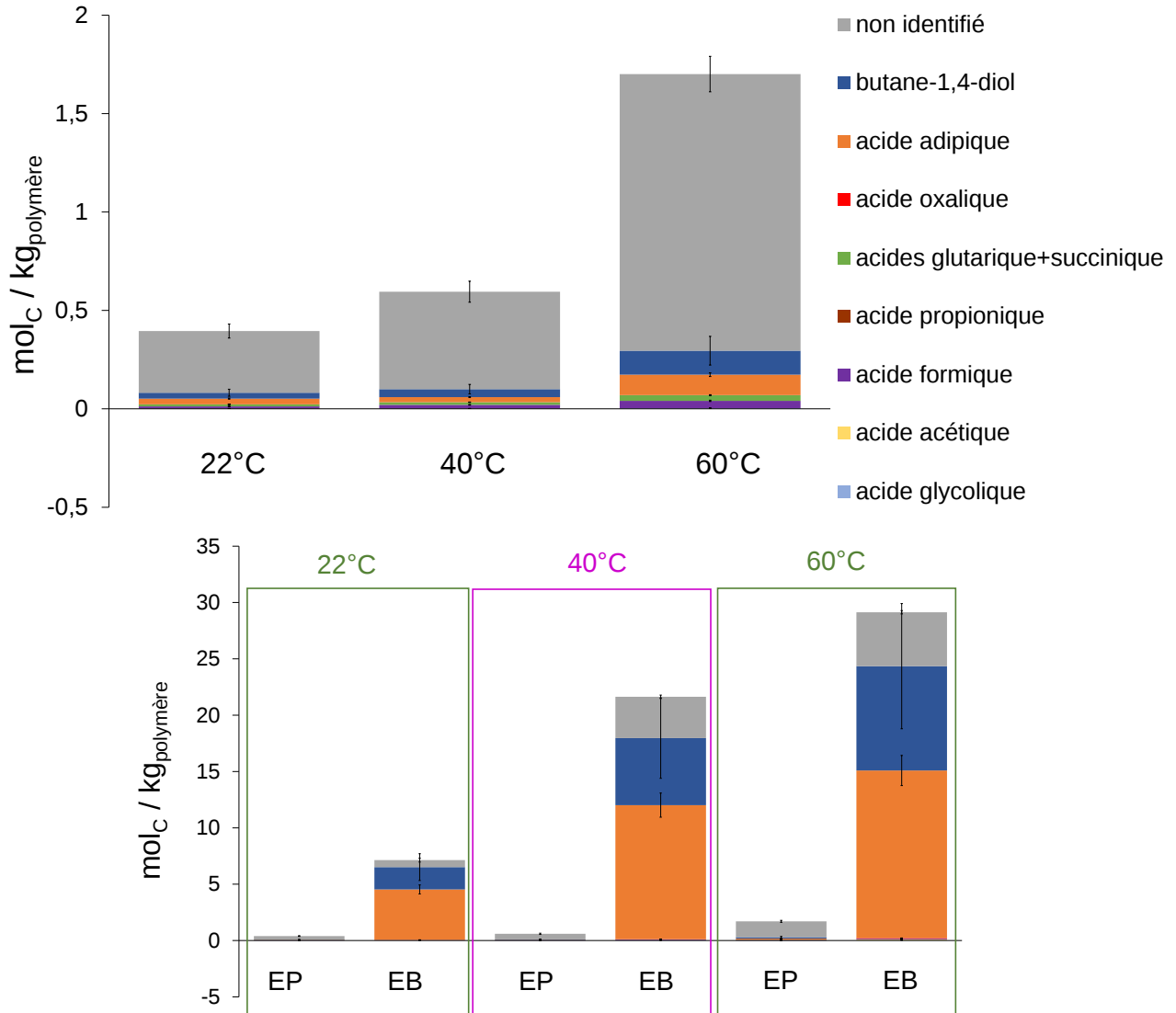
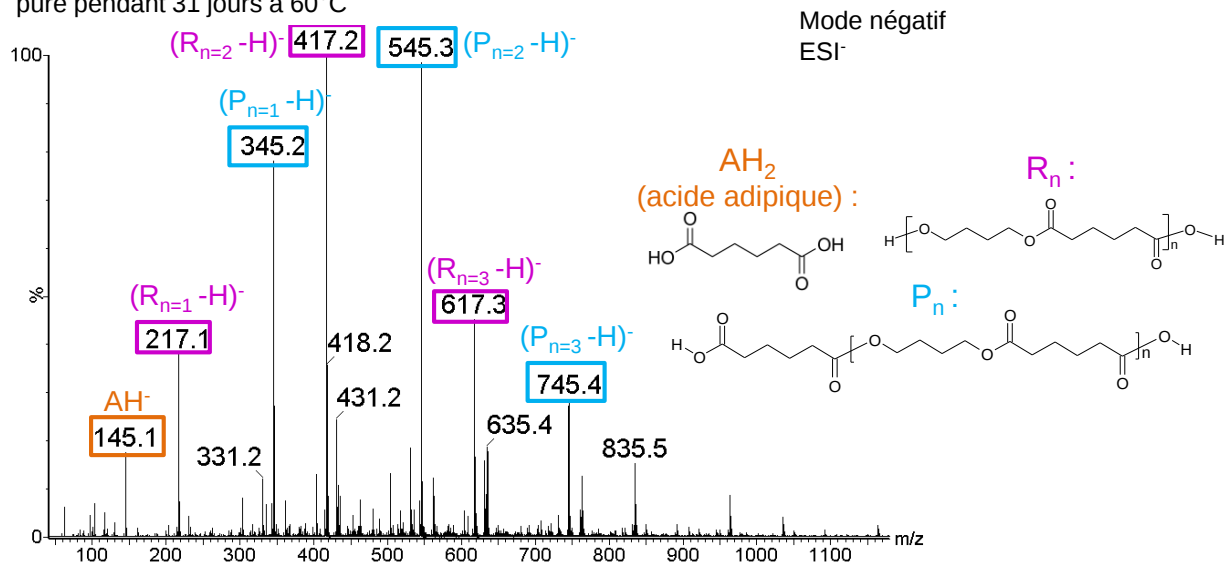


Figure III-65 – En haut, bilans matière des lixiviats du PURm irradié à 1000 kGy, lixivié en eau pure sous atmosphère inerte à différentes températures avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Les bilans effectués sont issus de la première campagne de lixiviation. En bas, bilans matière des lixiviats du PURm irradié à 1000 kGy, lixivié en eau pure (EP) ou en eau basique (EB) sous atmosphère inerte à différentes températures avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Les bilans effectués sont tous issus de la première campagne de lixiviation sauf pour la lixiviation en eau basique à température ambiante.

La Figure III-66 montre que les PDH identifiés dans le lixivat effectué à 60°C en eau pure par ESI-MS sont des oligomères issus des segments souples, déjà identifiés en tant que résidus de synthèse et produits de radio-oxydation, tandis que seul l'adipate est identifié dans le lixivat en eau basique. Enfin, d'autres molécules sont identifiées par GC-MS en injection directe dans le lixivat réalisé en eau pure, par GC-MS en injection directe. Ces PDH sont présentés dans le Tableau III-21.

PDH du PURm 1000 kGy, lixivié en eau pure pendant 31 jours à 60°C



PDH du PURm 1000 kGy, lixivié en eau basique pendant 31 jours à 60°C

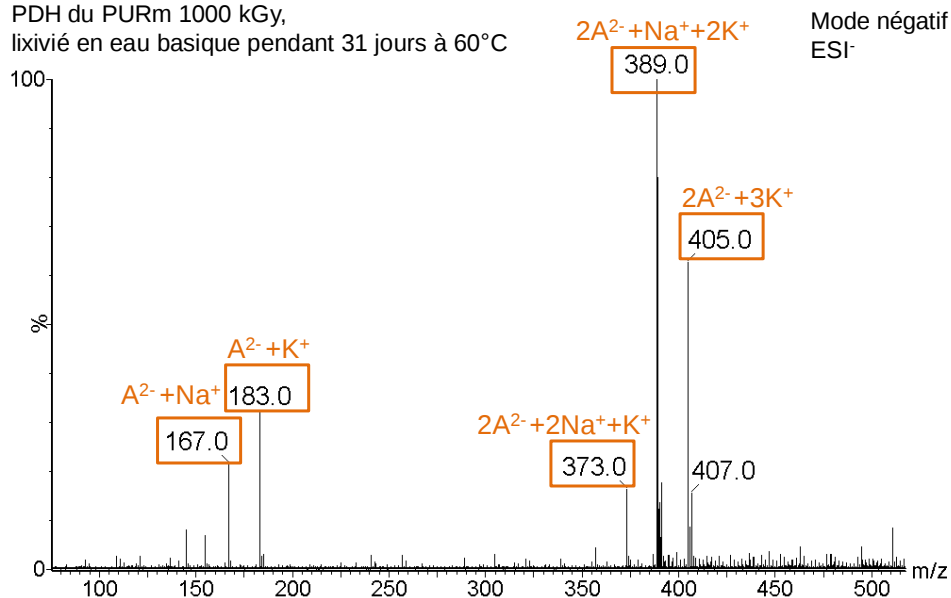
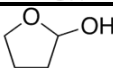
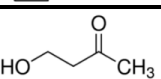
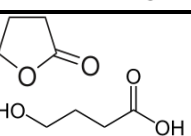
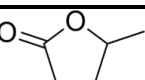
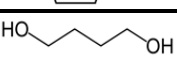
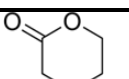
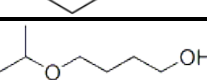
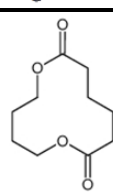


Figure III-66 – Comparaison des PDH identifiés par ESI- en eau pure (haut) et en eau basique (bas).

Tableau III-21 – Identification par GC-MS de PDH issus du PURm irradié à 1000 kGy et lixivié sous atmosphère inerte en eau pure à 60°C pendant 31 jours. Les structures proposées ne sont que des suggestions.

Temps de rétention (min)	Nom du composé	Formule d'un isomère
2,1	acide acétique	
3,0	2-hydroxytetrahydrofurane	
3,0	4-hydroxy-2-butanone	
4,3	γ -butyrolactone ou acide 4-hydroxybutanoïque	
5,4	γ -valerolactone	
6,0	butane-1,4-diol	
7,7	δ -valerolactone	
massif vers 8 min	4-isopropoxy-1-butanol	
17,7	1,6-dioxacyclododecan-7,12-dione	

Le Tableau III-21 indique la présence, dans le lixiviat du PURm radio-oxydé à 1000 kGy et lixivié en eau pure en conditions inertes à 60°C, d'acide γ -hydroxybutyrique. Cet acide a déjà été identifié comme produit de radio-oxydation (cf. chapitre II, §3.2). La lactone est également présente à pH neutre, ce qui peut être expliqué par l'existence d'un équilibre entre l'hydroxyacide et sa lactone. A pH basique, seul l'hydroxyacide subsiste en solution (Ciolino *et al.*, 2001). La présence de γ et δ -valerolactone peut-être expliqué à partir du mécanisme présenté en Figure III-67.

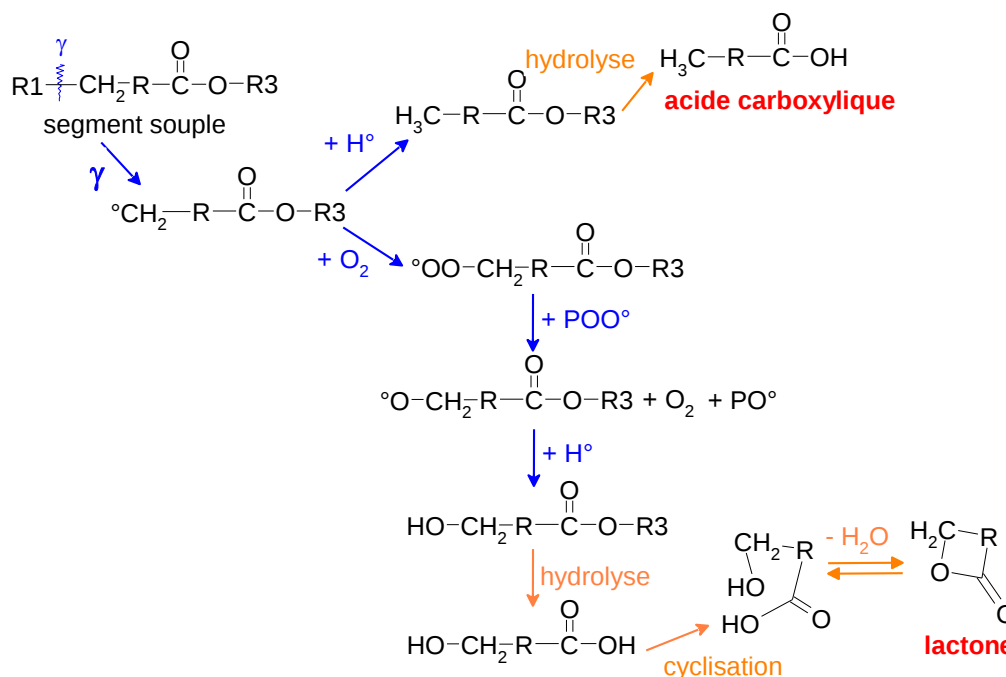


Figure III-67 – Mécanisme expliquant la formation de lactones et d'acides lors de la lixiviation en eau pure du PURm irradié.

Ces résultats montrent que les mécanismes induits par la lixiviation en eau pure et en eau basique sont très différents. Ceci est en accord avec la littérature (cf. chapitre I, §5.3). De plus, la réaction d'hydrolyse des groupes esters à pH basique est totale tandis que la réaction à pH neutre est équilibrée (Smith et March, 2007). Il semble que dans le cas de la lixiviation à pH neutre, la diffusion des résidus de synthèse et des produits de radio-oxydation soit le phénomène prédominant et non l'hydrolyse du polymère.

3.1.2.4 Effet des charges et additifs

Afin d'observer un éventuel effet des charges et additifs, le PURE irradié a également été lixivié en eau basique dans les mêmes conditions que le polymère d'intérêt dans cette étude. De même que pour le PURm, la Figure III-68 montre que les lixiviats sont d'autant plus colorés que la dose augmente. Il a été observé que pour une même dose reçue, le lixiviat du PURE est légèrement plus foncé que le lixiviat du PURm, ce qui est confirmé par l'intensité des spectres d'absorbance UV-visible des lixiviats présentés en Figure III-69.

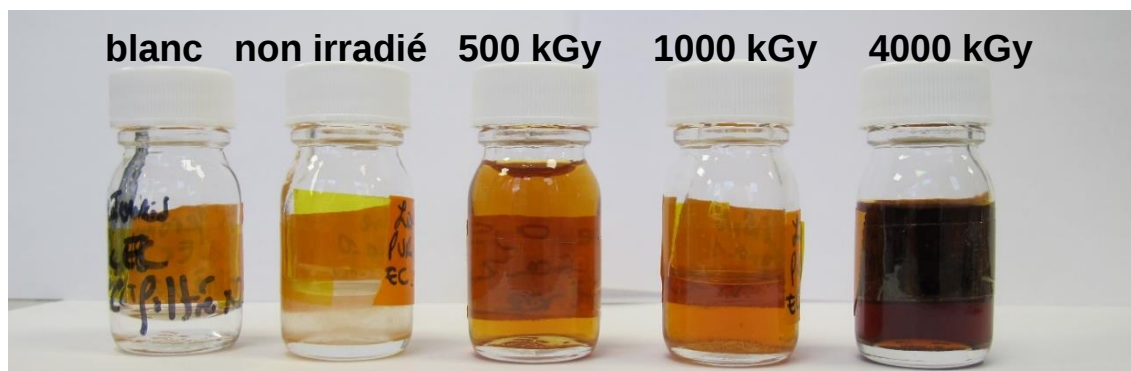


Figure III-68 - Couleur du lixiviat en fonction de la dose reçue. Lixiviats obtenus à partir de PRe irradié à différentes doses et lixivié sous atmosphère inerte en eau basique à 60°C. Le blanc est une solution d'eau basique ayant subi les différentes étapes de lixiviation.

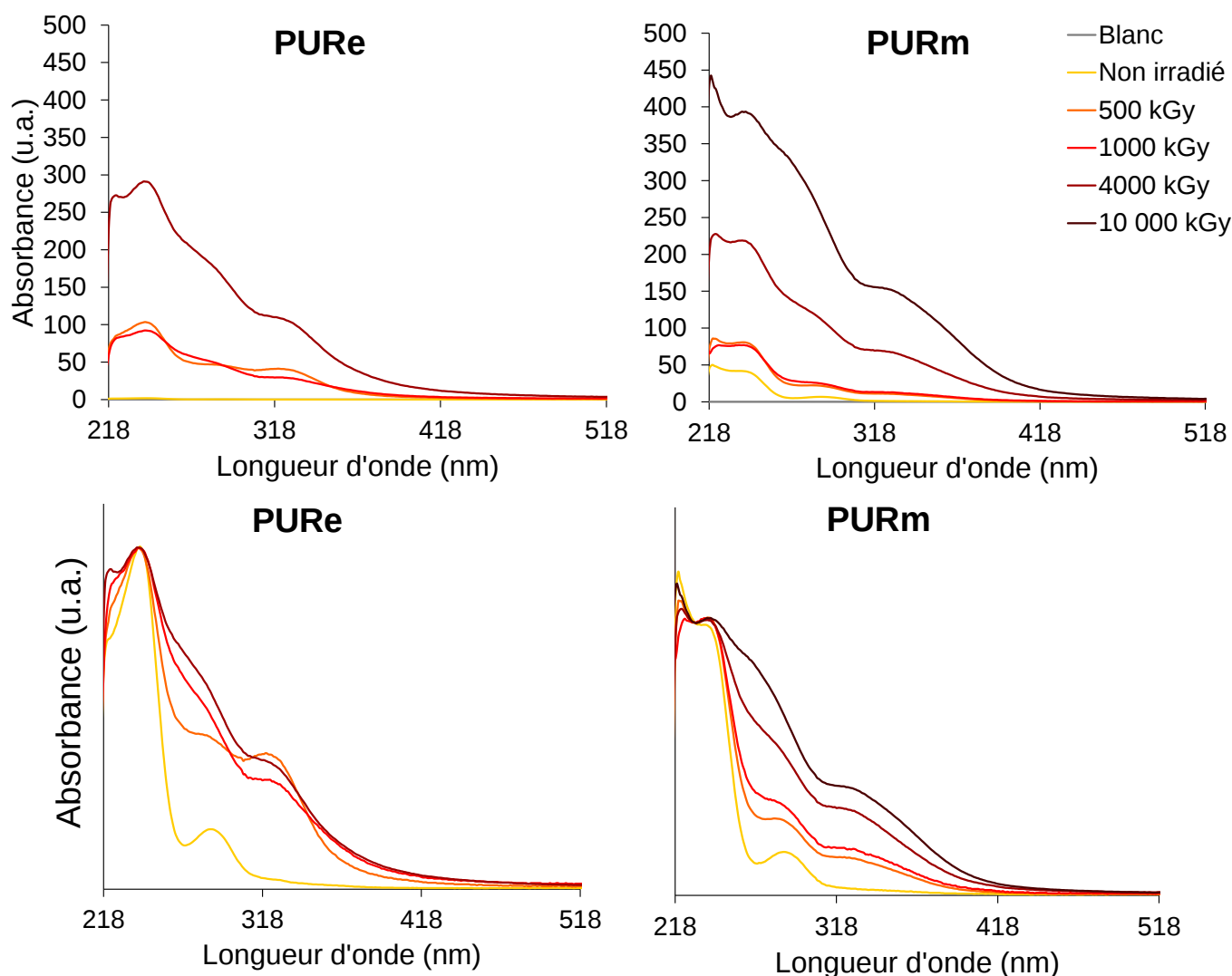


Figure III-69 – Spectres UV-visible des lixiviats issus du PRe et du PURm irradiés à différentes doses et lixiviés sous atmosphère inerte en eau basique à 60°C. En haut : spectres réalisés en prenant compte le facteur de dilution appliqué pour effectuer la mesure, en bas : spectres normalisés à 240 nm pour le PRe et 230 nm pour le PURm.

La coloration du lixiviat peut être due soit à la présence de nombreux chromophores (le spectre UV-visible observé pour le lixiviat étant en fait la somme des spectres d'absorbance de tous les chromophores présents en solution), soit à la présence de quelques chromophores

pouvant interagir entre eux au niveau électronique et entraîner une traînée d'absorbance dans le visible, donnant une couleur orange ou marron au lixiviat (Del Vecchio et Blough, 2004). Si la deuxième hypothèse est vérifiée, cela se traduirait par la présence de donneurs d'électrons comme le phénol, par exemple, et/ou d'accepteurs d'électrons comme la quinone.

Les spectres UV-visible des lixiviats issus des polymères non irradiés présentent deux pics d'absorbance vers 240 et 285 nm. Ces pics peuvent correspondre à ceux du 4,4'-diaminodiphénylméthane dont le spectre UV-visible possède deux maxima à 242 et 286 nm (cf. annexe 5.4). Cependant, cette molécule, si elle est présente en solution, est présente en faible quantité car sa présence a été recherchée par LC-MS sans succès. Lorsque la dose augmente, l'absorbance augmente quelle que soit la longueur d'onde jusque dans le visible où une traînée est observée jusqu'à 500 nm environ. L'absorbance des bandes vers 224, 279 et 325 nm augmente avec la dose. L'absorbance à 279 nm peut correspondre à une molécule comportant un cycle aromatique. Le pic à 320 nm est caractéristique de doubles liaisons conjuguées. Des exemples de molécules présentant des spectres UV compatibles avec ces observations et avec la structure des polymères étudiés sont répertoriés en Figure III-70 (Scott, 1964).

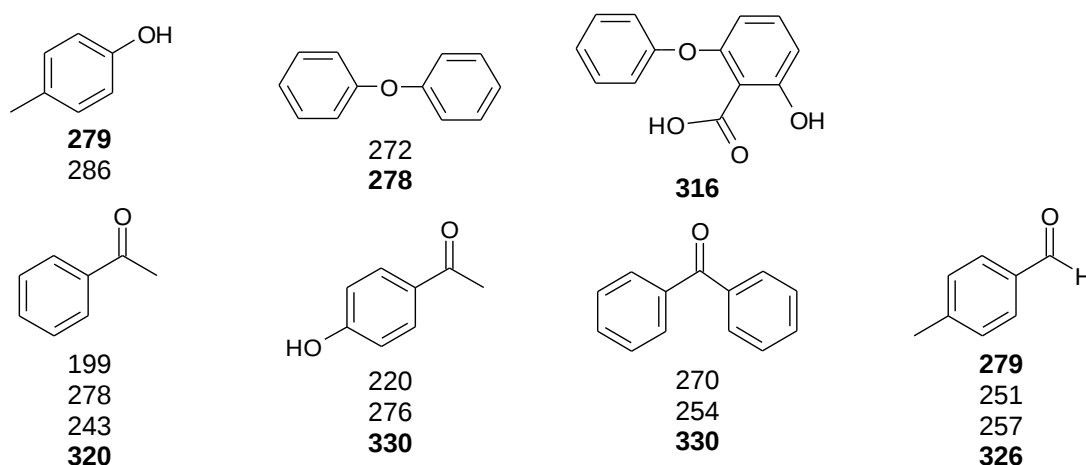


Figure III-70 - Exemples de molécules accompagnées de leur pics d'absorbance en nanomètres (Scott, 1964).

Dannoux (2007) a réalisé des spectres UV-visible de lixiviats issus d'une résine polyétheruréthane aromatique radio-oxydée et a également observé les pics caractéristiques du 4,4'-diaminodiphénylméthane. Contrairement aux résultats obtenus pour le PURm, l'auteur a montré un décalage des pics d'absorbance vers les faibles longueurs d'onde lorsque la dose augmente. Cette différence montre l'importance du rôle de la nature chimique des segments souples lors de la lixiviation du polyuréthane radio-oxydé.

Le Tableau III-22 répertorie le COT relâché par le PURE et le PURm irradié après 31 jours de lixiviation en eau basique à 60°C. Quelle que soit la dose, la quantité de COT relâché par le PURm est inférieure à celle relâchée par le PURE. Cette tendance, similaire à celle observée pour les matériaux non irradiés, peut être expliquée par le fait que le PURE contienne légèrement plus de segments souples que le PURm et par le fait que le PURm contienne 8,9 %_{massique} de charges inorganiques. Ces deux dernières hypothèses avaient également été

émises pour expliquer les différences observées entre les lixiviats du PURm et du PURE non irradiés.

Tableau III-22 - COT relâché en moyenne par les polymères irradiés à différentes doses, lixiviés sous atmosphère inerte pendant 31 jours en eau basique à 60°C avec ajustement de pH. Pour les matériaux irradiés à 4 000 kGy, une seule lixiviation a été réalisée, c'est pourquoi il n'y a pas d'incertitude de mesure.

Polymère	Dose reçue (kGy)	COT relâché ($\text{mol}_C \cdot \text{kg}_{\text{polymère}}^{-1}$)
PURE	500	31 ± 3
PURm	500	28 ± 3
PURE	1000	32 ± 3
PURm	1000	27 ± 3
PURE	4000	32
PURm	4000	25

La Figure III-71 compare les bilans matière obtenus pour le PURm et le PURE irradiés à différentes doses et lixiviés en eau basique à 60°C pendant 31 jours. Pour les lixiviations en eau pure, cette comparaison est présentée en annexe 5.6. Les bilans matière sont similaires pour les deux polymères. Donc, concernant la nature chimique et la concentration des PDH relâchés lors de la lixiviation du PURm irradié, les charges et additifs auraient un impact limité. Cette conclusion est similaire à celle obtenue précédemment sur les polymères non irradiés.

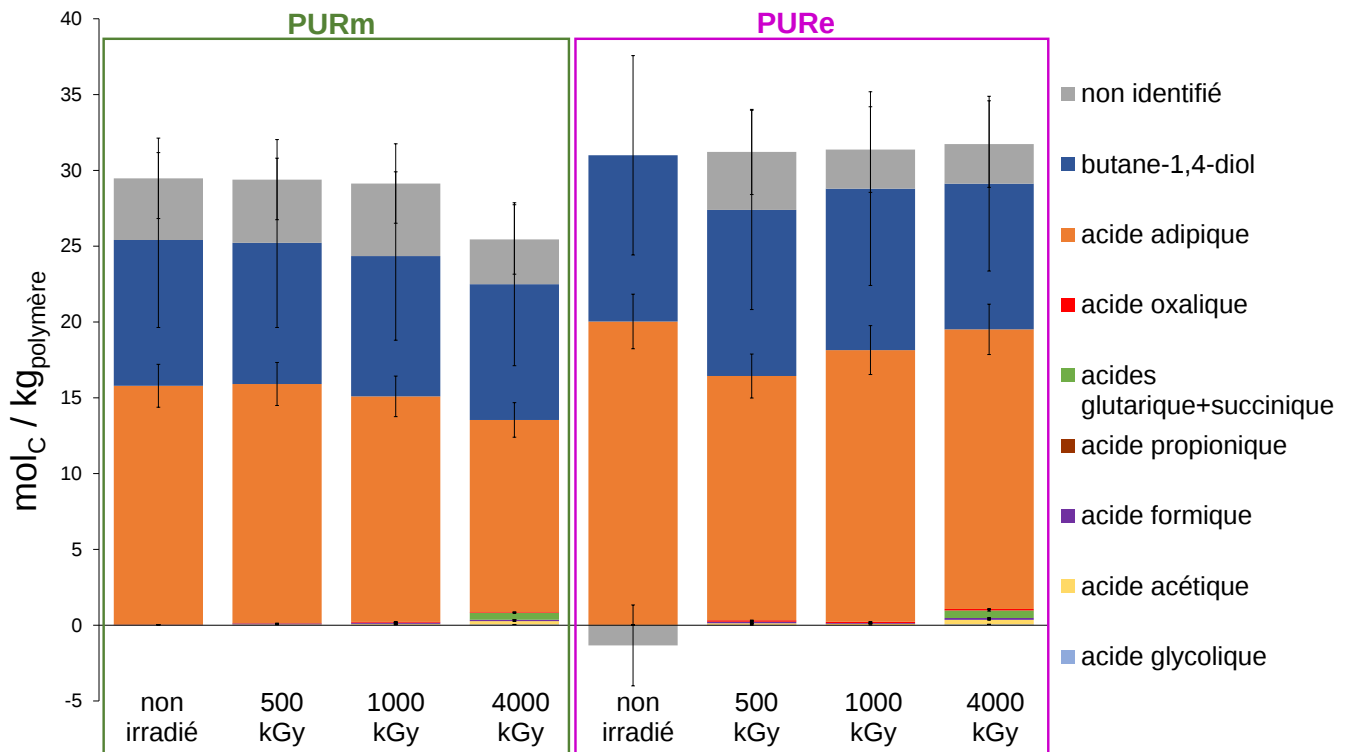


Figure III-71 - Bilans matière des lixiviats du PURE irradié à différentes doses, lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Les bilans présentés sont issus de la troisième campagne.

La Figure III-72 présente la quantité cumulée d'ions hydroxyde ajoutés pour maintenir le pH constant lors de la lixiviation en eau basique à 60°C du PURm et du PURE irradiés : cette figure permet donc d'appréhender l'effet des charges et additifs sur la cinétique de dégradation

pendant la lixiviation. Les courbes obtenues ont la même évolution que la cinétique de relâchement des acides en solution. Pour les polymères irradiés à 500 et 1000 kGy, le relâchement des PDH issus du PURm commence toujours plus tard que dans le cas des PDH issus du PURE, mais le plateau atteint est identique. À 4000 kGy, les courbes sont quasiment superposables. Les charges et additifs induiraient un effet retard sur le relâchement d'acides pour le PURm irradié à 500 et 1000 kGy mais pas à 4000 kGy. Cet effet retard, qui n'a pas été observé dans le cas du PURm non irradié, pourrait être causé par la présence des réticulations suite à l'irradiation du PURm, modifiant ainsi le coefficient de diffusion des acides dans le polymère (McCaig et Paul, 1999).

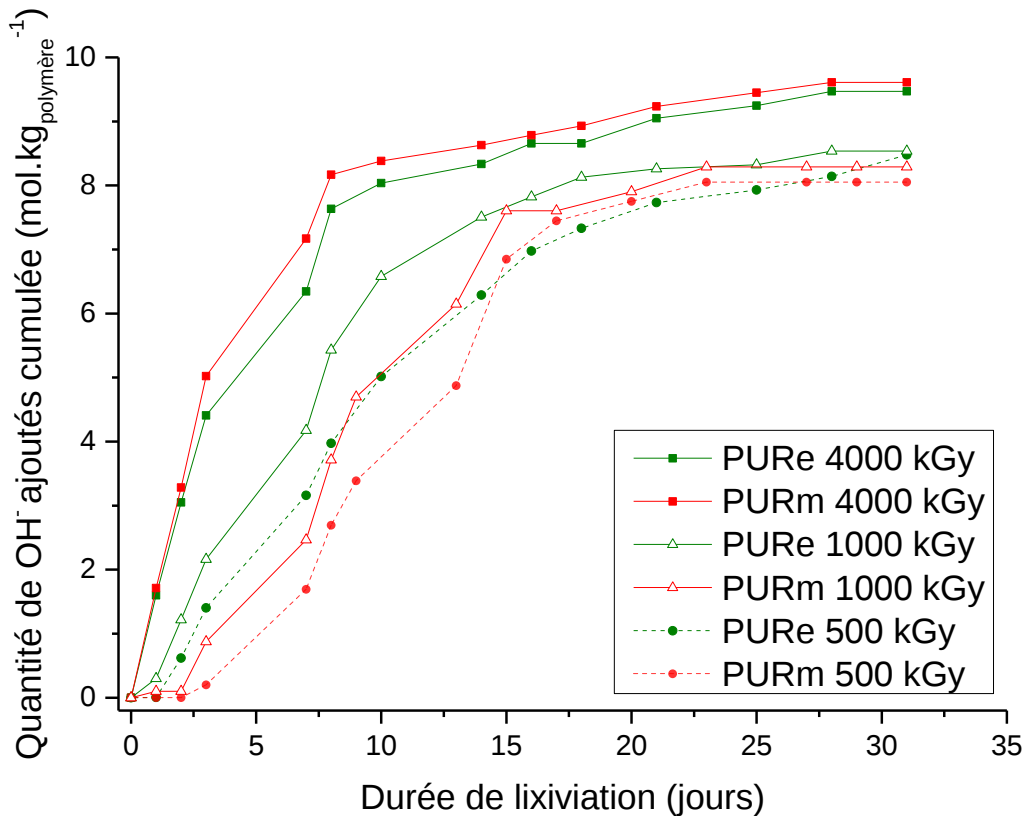


Figure III-72 - Quantité cumulée d'ions hydroxyde ajoutés afin de maintenir le pH constant lors de la lixiviation sous atmosphère inerte du polymère PURE ou PURm irradié à différentes doses, lixivié en eau basique à 60°C.

La lixiviation en eau basique du PURm irradié aboutit majoritairement à la formation d'adipate et de butane-1,4-diol, et ce quelle que soit la dose. Cette conclusion est identique à celle obtenue dans le cas du PURm non irradié. L'effet de la radio-oxydation jusqu'à 10 000 kGy sur la nature chimique et la quantité relâchée des PDH du PURm, bien qu'existant, est donc limité.

Des effets de la radio-oxydation sont tout de même observés. Plus le PURm est irradié, plus son lixiviat en eau basique est coloré. Cette coloration pourrait correspondre à l'apparition de PDH aromatiques dans les lixiviats lorsque la dose augmente. Jusqu'à 1000 kGy en eau basique, la radio-oxydation influence peu le bilan matière du lixiviat. Le COT relâché à 10 000 kGy est plus important qu'aux autres doses, ce qui est induit par la dégradation sous irradiation du

polymère. Plus la dose augmente, plus la concentration des acides de masse molaire faible ($<146 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) augmente au détriment de la concentration en acide adipique.

De même que pour le PURm non irradié, la dégradation du PURm irradié est plus rapide lorsque la température de lixiviation augmente.

Le pH est le paramètre étudié le plus influant sur la lixiviation du PURm. Le COT relâché en eau pure est jusqu'à 36 fois inférieur au COT relâché en eau basique, dans les mêmes conditions de lixiviation. En eau pure, les PDH non identifiés représentent environ 80 % du COT, et les phénomènes prédominants seraient la diffusion des résidus de synthèse et des produits de radio-oxydation.

Les charges et additifs auraient une influence limitée sur la nature et la concentration des PDH, mais influenceraient quand même la cinétique de dégradation du PURm irradié entre 500 et 1000 kGy et lixivié en eau basique car un effet retard a été observé.

3.2 CINÉTIQUE DE LIXIVIATION DU POLYESTERURÉTHANE MAPA IRRADIÉ

Suite à la caractérisation des PDH, la cinétique de lixiviation du PURm irradié est étudiée. Les données expérimentales sont présentées, suivie de leur modélisation.

3.2.1 Données expérimentales

La Figure III-73 montre l'aspect visuel du PURm non irradié et irradié en fonction de la durée de lixiviation à 60°C. Les mêmes photographies réalisées pour le PURE sont présentées en annexe 5.7. Il est observé que le PURm se dégrade plus rapidement lorsque la dose augmente. Après 31 jours de lixiviation en eau basique, le PURm irradié à 1000 kGy est réduit en poudre, alors qu'en eau pure, les films restent quasiment intacts. Ces observations rejoignent les conclusions précédentes : la radio-oxydation influence la cinétique de dégradation par lixiviation (cf. §3.1.2.2) et le pH de la solution lixiviante est un paramètre déterminant (cf. §3.1.2.3).

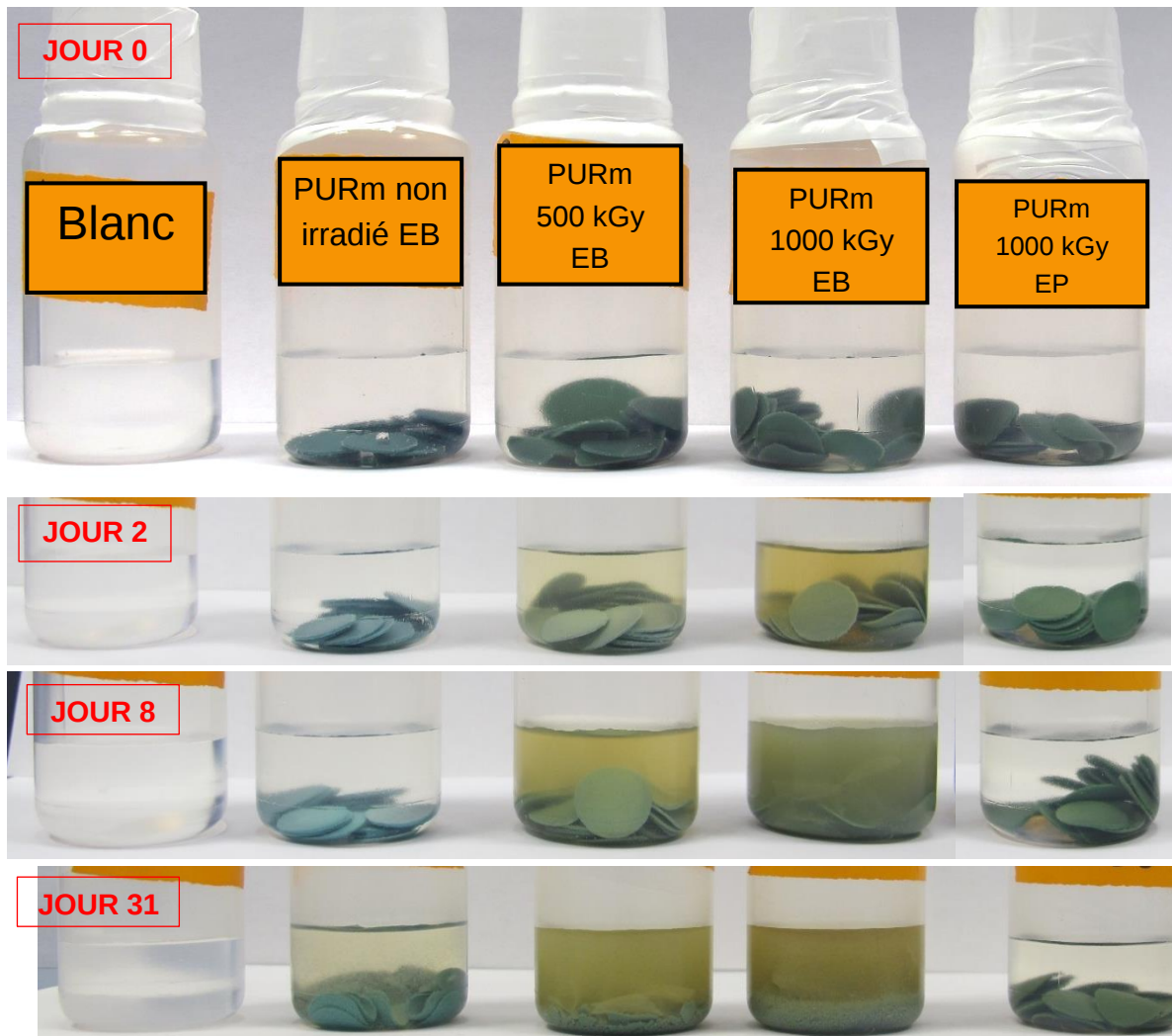


Figure III-73 - Aspect visuel du PURm non irradié et irradié en fonction de la durée de lixiviation sous atmosphère inerte avec ajustement de pH à 60°C. Le blanc est une solution d'eau basique ayant subi les différentes étapes de lixiviation.

La Figure III-74 montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la durée de lixiviation pour le PURm irradié à différentes doses et lixivié en eau basique à différentes températures. La perte de masse est plus rapide lorsque la température et la dose augmentent. Cette observation concorde avec les conclusions obtenues précédemment (cf. §3.1.2.2). Pour le PURm irradié à 500 et 1000 kGy, le plateau est atteint après 22 jours de lixiviation à 60°C et après 63 jours à 40°C. À température ambiante, après 200 jours, le plateau pourrait être atteint. La perte de masse au plateau est de 76 % et 79 % en moyenne pour le PURm irradié à 500 kGy et 1000 kGy, respectivement. La radio-oxydation semble donc affecter le taux de dégradation maximal obtenu par lixiviation. Les taux restent cependant très proches des 75 % obtenus pour le PURm non irradié où il avait été conclu que les 25 % restants pouvaient correspondre à la totalité des segments rigides.

Des astérisques sont reportés sur la Figure III-74. Il s'agit de la correspondance entre la perte de masse mesurée et les photographies de surface du PURm 1000 kGy, présentées en Figure III-75. Suite à l'irradiation, il n'y a quasiment plus de différence physique entre les deux faces (polyétheruréthane et polyesteruréthane) pendant la lixiviation. Les films ne se courbent pas. La même observation peut être effectuée pour le PURm irradié à 4000 kGy même si l'aspect physique des craquelures est différent de celui du PURm radio-oxydé à 1000 kGy (photographies présentées en annexe 5.8). En effet, dans le cas du PURm 4000 kGy, les craquelures semblent se former rapidement puis être colmatées par les sels présents dans la solution basique.

Pour le PURm irradié à 1000 kGy, des craquelures apparaissent comme dans le cas du PURm non irradié (cf. §2.2.1). Cependant, ces craquelures apparaissent plus tôt : dès le 2^{ème} jour de lixiviation pour le PURm irradié à 1000 kGy contre le 8^{ème} jour pour le PURm non irradié. Il est possible d'apercevoir un phénomène d'érosion par couches successives sur la surface du PURm irradié à 1000 kGy entre les jours 8 et 10. À partir du 18^{ème} jour, les films de polymères ne sont plus entiers, seules des particules ont pu être récupérées. Il peut donc être conclu que la radio-oxydation influence la dégradation en surface des polymères lors de la lixiviation en eau basique.

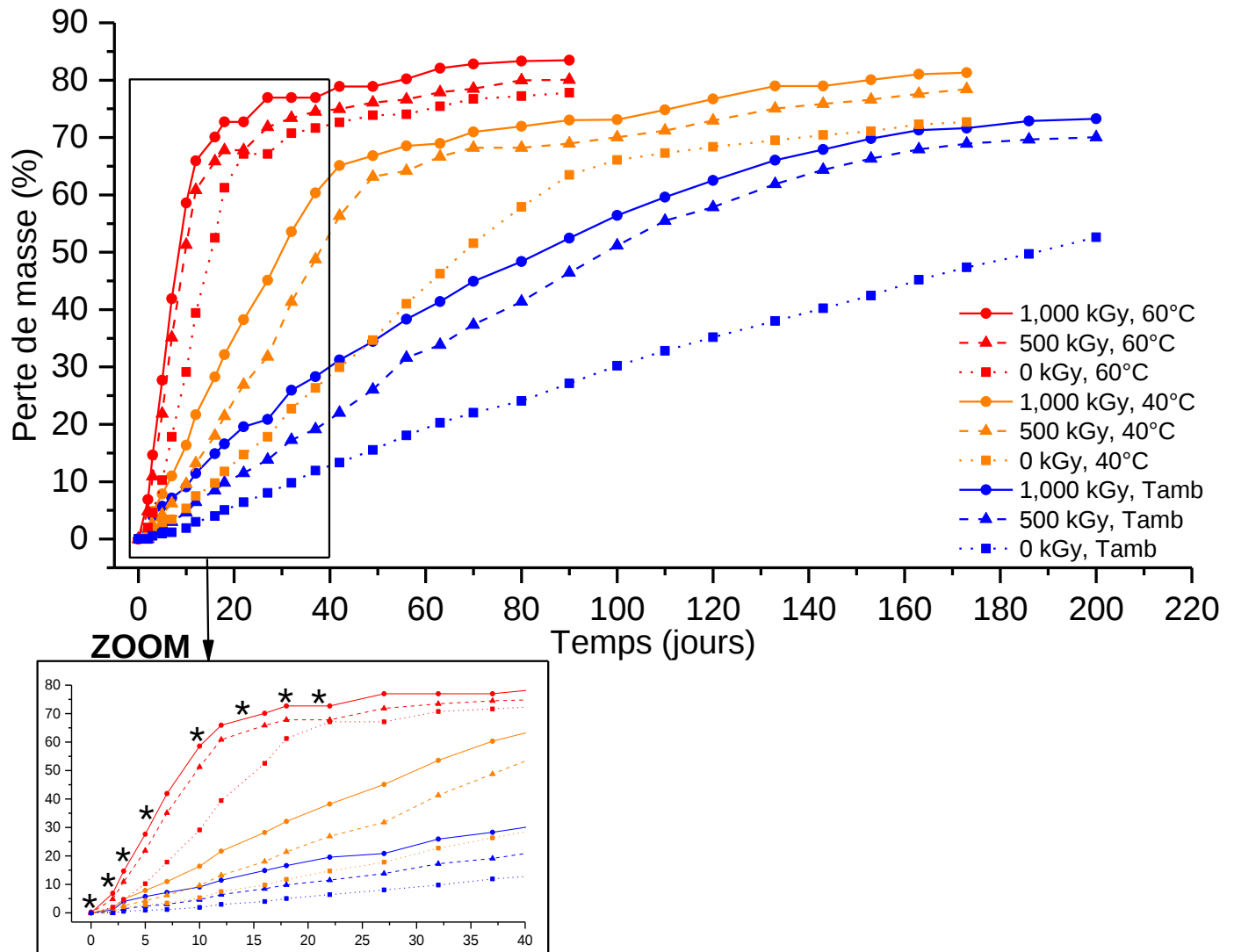


Figure III-74 - Évolution de la perte de masse du PURm non irradié en fonction de la durée de lixiviation et en fonction de la température de lixiviation. Conditions : lixiviation avec renouvellement sous atmosphère inerte (1^{ère} campagne), solution lixiviante : eau basique. Les astérisques correspondent aux photographies réalisées par microscopie optique en Figure III-75. « Tamb » signifie température ambiante soit environ 22°C.

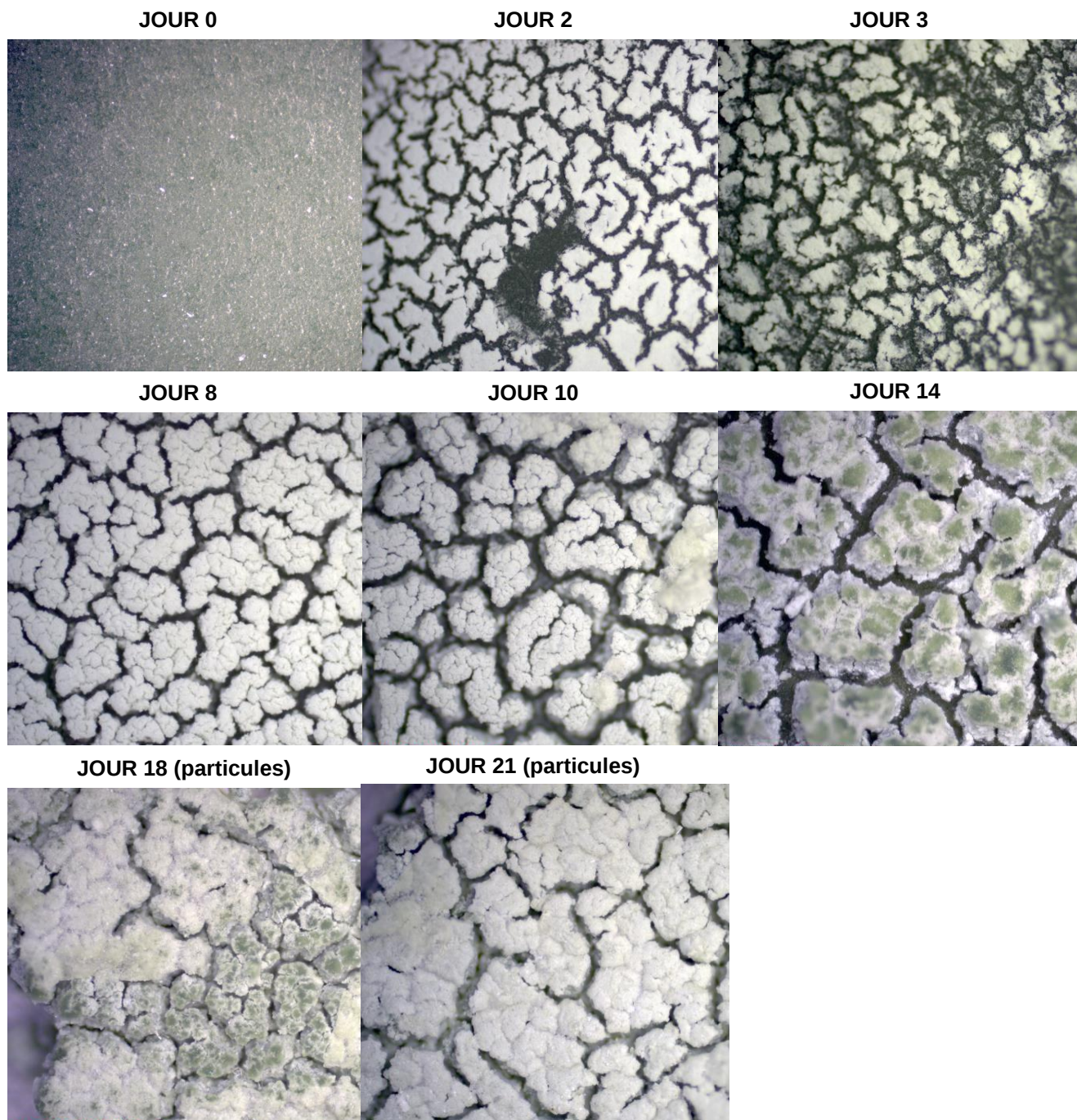


Figure III-75 - Suivi de la surface du PURm irradié à 1000 kGy et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C. Prélèvements de films à différents temps de lixiviation (cf. astérisques sur la Figure III-74). Le suivi n'a pas pu être réalisé jusqu'au jour 31 car le matériau se retrouve rapidement sous forme de poudre. Photographies obtenues par microscopie optique : agrandissement x50, fond noir.

De même que pour le PURm non irradié, le COT relâché par le PURm irradié 500 et 1000 kGy suit la même évolution que la perte de masse à un facteur deux près (cf. §1.2 et annexe 5.1). Cette observation confirme que l'adipate est le PDH majoritaire issu de la lixiviation du PURm irradié jusqu'à 1000 kGy (cf. §2.2.1 et 3.1.2).

3.2.2 Modélisation

Comme pour le PURm non irradié, les données expérimentales acquises pour le PURm irradié à 500 et 1000 kGy et lixivié en eau basique ont été ajustées par le modèle de Yoon *et al.* (1997). L'ajustement est présenté en Figure III-76. Le modèle corrèle bien les données acquises à 40 et 60°C, mais pas celles à température ambiante (22°C en moyenne). Dans le cas du PURm irradié à 1000 kGy, le modèle finit par corrélérer les données à 22°C en fin de courbe. Il semble donc qu'à 40 et 60°C, l'hydrolyse soit le phénomène prédominant, alors qu'à 22°C, un phénomène supplémentaire accélérerait le démarrage de la réaction.

Ces conclusions sont similaires à celles obtenues lors de la modélisation de la cinétique de lixiviation du PURm non irradié et lixivié en eau basique.

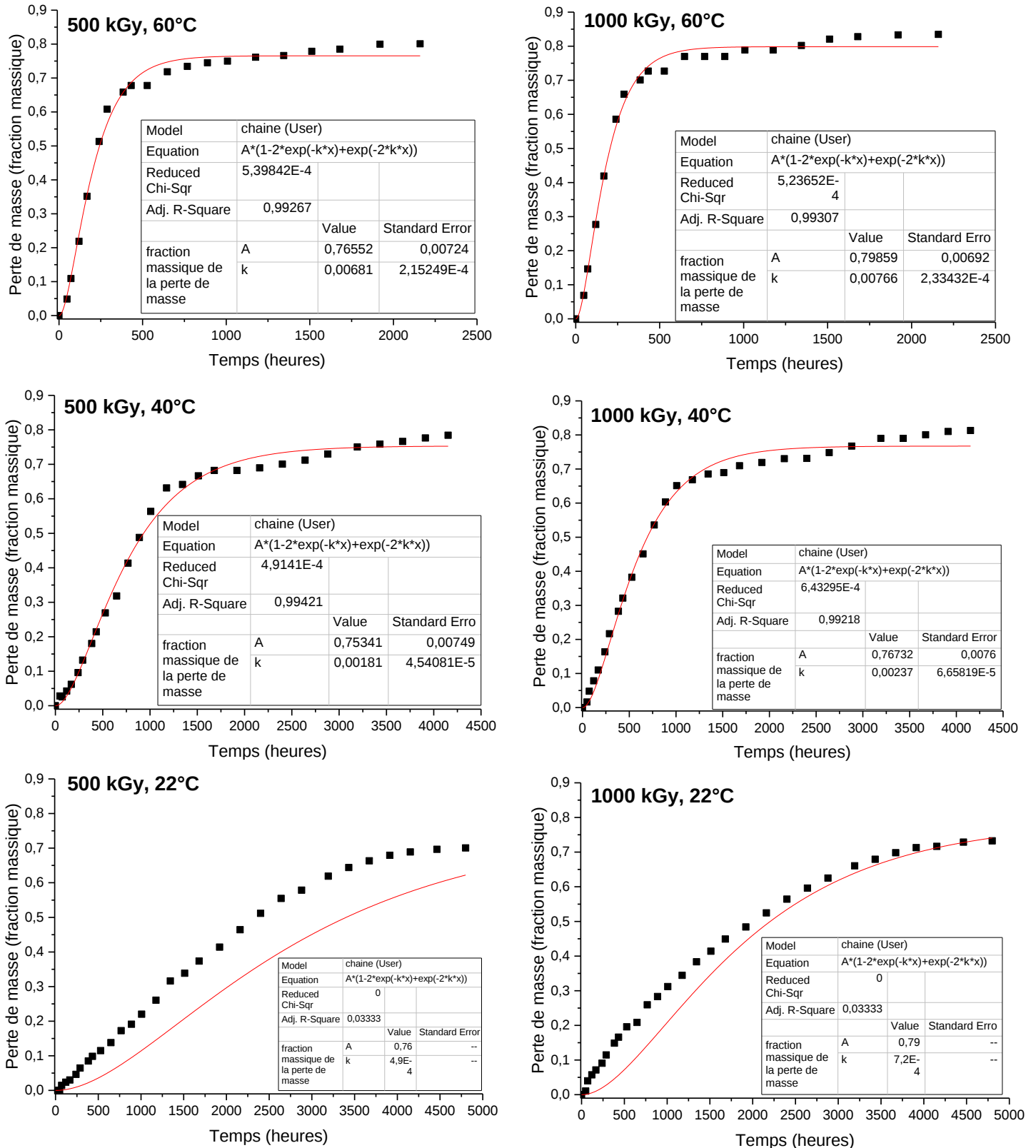


Figure III-76 - Ajustement du modèle de Yoon (courbe rouge) aux données expérimentales acquises (carrés noirs) lors de la campagne de lixiviations avec renouvellement (1^{ère} campagne) pour le PURm irradié à 500 kGy (à gauche) et à 1000 kGy (à droite) et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 22, 40 et 60°C. Les ajustements à 40 et 60°C ont été faits sans fixer les paramètres alors que les paramètres ont été fixés pour les ajustements à 22°C (constante cinétique extrapolée à partir de l'énergie d'activation déterminée à 40 et 60°C et plateau fixé à 0,76 et 0,79 pour le PURm irradié à 500 kGy et 1000 kGy respectivement).

De façon analogue à la démarche employée pour étudier le PURm non irradié, la démarche de prédiction du vieillissement proposée par Bernstein et Gillen (2010) (cf. §2.2.2) a été appliquée dans le cas du PURm irradié à 500 et 1000 kGy. Les résultats sont présentés en Figure III-77 et montrent que la perte de masse à température ambiante ne correspond pas aux courbes à 40°C et 60°C. Cette observation confirme le fait que la cinétique de dégradation à 22°C diffère de la cinétique à 40 et 60°C, quelle que soit la dose d'irradiation. En revanche, le début de plateau obtenu à 22°C peut se superposer avec les plateaux obtenus aux températures plus élevées. À partir du moment où le plateau est atteint, les données expérimentales à 22°C correspondraient aux données obtenues à plus haute température, qui elles-mêmes correspondent au modèle de Yoon *et al.* (1997).

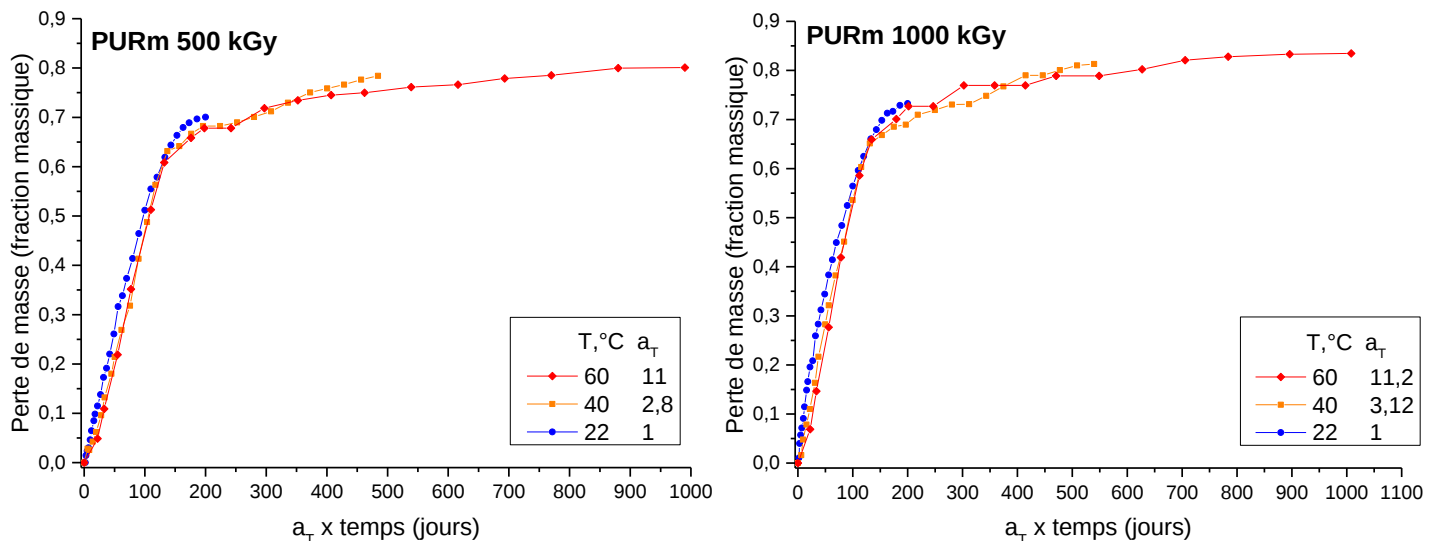


Figure III-77 - Superposition des courbes obtenues pour la lixiviation en eau basique sous atmosphère inerte du PURm non irradié à 40 et 60°C sur celle obtenue à 22°C par application d'un facteur de déplacement a_T (démarche de Bernstein et Gillen). Fractions massiques de la perte de masse obtenues lors de la 1^{ère} campagne de lixiviations avec renouvellement.

Grâce à la démarche de Bernstein et Gillen (2010), une énergie d'activation peut être calculée entre 22 et 60°C à partir de la détermination du facteur a_T . L'ajustement du modèle de Yoon *et al.* (1997) permet également de calculer une énergie d'activation mais uniquement entre 40 et 60°C car le modèle ne corrèle pas les données à 22°C. Les valeurs déterminées pour les énergies d'activation sont répertoriées dans le Tableau III-23. Les énergies d'activation déterminées pour le PURm irradié à 500 et 1000 kGy sont plus faibles que pour le PURm non irradié, ce qui confirme que la radio-oxydation rend le polymère plus sensible à la lixiviation. Comme dans le cas du PURm non irradié, l'ordre de grandeur obtenu pour l'énergie d'activation est similaire aux énergies d'activation d'hydrolyse de groupes ester et amide (cf. §2.2.2). Enfin, le Tableau III-23 montre que les données obtenues par les deux méthodes, très différentes, sont similaires. Cette observation tend à valider les valeurs présentées.

Tableau III-23 - Énergie d'activation de la dégradation par lixiviation en eau basique à 60°C du PURm non irradié et irradié déterminée par deux méthodes différentes.

Dose reçue	Énergie d'activation (kJ·mol ⁻¹)	
	Bernstein et Gillen (2010) [22 ; 60] °C	Yoon <i>et al.</i> (1997) [40 ; 60] °C
Non irradié	58 ± 4	63 ± 1
500 kGy	53 ± 4	58 ± 1
1000 kGy	54 ± 1	51 ± 2

La cinétique de dégradation lors de la lixiviation en eau basique du PURm irradié à 500 et 1000 kGy a été étudiée et comparée aux résultats obtenus pour le PURm non irradié.

La radio-oxydation influe sur la cinétique de lixiviation du PURm. Plus la dose reçue est élevée, plus le PURm se dégrade rapidement lors de la lixiviation et plus la perte de masse atteinte au plateau est importante : elle est égale à 76 % et 79 % en moyenne pour le PURm irradié à 500 kGy et 1000 kGy, respectivement. La radio-oxydation affecte également la dégradation en surface du film de PURm.

L'évolution du COT relâché par le polymère en fonction de la durée de lixiviation a été ajusté par le modèle de Yoon *et al.* (1997). Les énergies d'activation calculées montrent qu'à 40 et 60°C, le phénomène prédominant lors de la lixiviation du PURm irradié est l'hydrolyse des groupes esters des segments souples, de façon analogue à ce qui a été observé pour le PURm non irradié. L'énergie d'activation de la lixiviation du PURm diminue lorsque la dose augmente. À température ambiante, un phénomène supplémentaire accélère la cinétique en début de dégradation. Néanmoins, le plateau atteint à température ambiante est similaire au plateau obtenu à 40 et 60°C.

D'après les résultats obtenus suite à la caractérisation des PDH relâchés (§3.1) et à l'étude de la cinétique de lixiviation du PURm irradié (§3.2), le mécanisme prédominant intervenant lors de la lixiviation en eau basique du PURm irradié jusqu'à 10 000 kGy est l'hydrolyse des groupes esters des segments souples. Ce mécanisme a été présenté Figure III-49, §2.1.1 de ce chapitre.

CONCLUSION

Deux protocoles de lixiviation ont été optimisés afin de répondre aux objectifs suivants :

- caractériser et quantifier les PDH issus du PURm radio-oxydé ;
- étudier la cinétique de lixiviation du PURm radio-oxydé ;
- proposer des mécanismes de lixiviation.

Dans un premier temps, la lixiviation du PURm non irradié a été étudiée. Ensuite, l'étude de la lixiviation du PURm radio-oxydé jusqu'à 10 000 kGy a été réalisée.

Quelle que soit la dose reçue par le PURm, l'acide adipique et le butane-1,4-diol sont les deux produits majoritaires dans les lixiviats effectués en eau basique. L'effet de la radio-oxydation sur la nature chimique des PDH est faible jusqu'à 1000 kGy. À partir de 4000 kGy, la concentration en acide adipique diminue et la diversité des acides identifiés et quantifiés augmente. Plus le polymère est irradié, plus son lixiviât en eau basique est coloré. Cette coloration pourrait correspondre à l'apparition croissante de PDH aromatiques avec la dose.

Le pH est le paramètre étudié le plus influant sur la lixiviation du PURm. Le COT relâché en eau pure est jusqu'à 36 fois inférieur au COT relâché en eau basique dans les mêmes conditions de lixiviation. En eau pure, les phénomènes prédominants lors de la lixiviation seraient la diffusion des résidus de synthèse et des produits de radio-oxydation.

Les charges et additifs auraient une influence limitée sur la nature et la concentration des PDH. En revanche, concernant la cinétique de dégradation du PURm irradié et lixivié en eau basique, un effet retard induit par les charges et additifs a été observé à 500 et 1000 kGy.

Les données de lixiviation acquises à 40 et 60°C pour l'étude cinétique, menées sur le PURm radio-oxydé jusqu'à 1000 kGy, corrélaient avec le modèle proposé par Yoon *et al.* (1997). Cependant, les données à température ambiante (22°C en moyenne) ne sont pas en accord avec ce modèle. Un phénomène additionnel, non pris en compte dans le modèle de Yoon, accélère la réaction d'hydrolyse basique à 22°C. Plusieurs hypothèses ont été formulées. Il a été montré que ce n'est pas l'autocatalyse qui permet d'expliquer les données obtenues. Malheureusement, à ce jour, ces résultats n'ont pas pu être expliqués.

Il semble néanmoins qu'aux temps de lixiviation longs, le plateau atteint soit similaire quelle que soit la température employée dans cette étude. La connaissance de ce plateau permet de déterminer l'énergie d'activation en fonction de la dose par la méthode de Bernstein et Gillen (2010). Les énergies d'activation calculées entre 22 et 60°C sont similaires aux énergies d'activation obtenues par Bender *et al.* (1958) pour l'hydrolyse d'un groupe ester et d'un groupe amide. L'énergie d'activation de la lixiviation du PURm diminue quand la dose augmente.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des PDH et de l'étude cinétique convergent vers une même conclusion : le mécanisme prédominant lors de la lixiviation du PURm non irradié et irradié est l'hydrolyse des groupes esters des segments souples.

Dans le cadre du contexte industriel Cigéo, la température des colis devrait être comprise entre 22 et 56°C. L'écart cinétique observé à température ambiante par rapport aux lixiviations précédentes réalisées à 60°C peut poser un problème de représentativité des données acquises à plus haute température. Néanmoins, le plateau atteint par la perte de masse suite à la lixiviation semble identique quelle que soit la température de lixiviation. Cela pourrait indiquer que le mécanisme initial de lixiviation diffère en fonction de la température, mais que sur des temps longs, l'écart devient négligeable. Ce point pourrait être vérifié en continuant les lixiviations avec renouvellement à température ambiante.

RÉFÉRENCES

- Bender, M.L., Ginger, R.D., et Unik, J.P. (1958) Activation Energies of the Hydrolysis of Esters and Amides Involving Carbonyl Oxygen Exchange, *Journal of the American Chemical Society*, **80**(5): p. 1044-1048.
- Berner, U.R. (1992) Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, *Waste Management*, **12**(2-3): p. 201-219.
- Bernstein, R. et Gillen, K.T. (2010) Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results, *Polymer Degradation and Stability*, **95**(9): p. 1471-1479.
- Bourbon, X., *Evolution et caractéristiques chimiques des milieux cimentaires*, in *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue*, Tome 2 : les matériaux cimentaires. 2012, Andra. p. 476-488.
- Ciolino, L.A., Mesmer, M.Z., Satzger, R.D., Machal, A.C., McCauley, H.A., et Mohrhaus, A.S. (2001) The Chemical Interconversion of GHB and GBL: Forensic Issues and Implications, *Journal of Forensic Science*, **46**(6): p. 1315-1323.
- Colombani, J., Herbette, G., Rossi, C., Jousset-Dubien, C., Labed, V., et Gilardi, T. (2009) Leaching of plasticized PVC: Effect of irradiation, *Journal of Applied Polymer Science*, **112**(3): p. 1372-1377.
- Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane*. 2007, thèse Université Paris XI.
- Del Vecchio, R. et Blough, N.V. (2004) On the Origin of the Optical Properties of Humic Substances, *Environmental Science & Technology*, **38**(14): p. 3885-3891.
- Delage, P., Cui, Y.J., et Tang, A.M. (2010) Clays in radioactive waste disposal, *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, **2**(2): p. 111-123.
- Grancarić, A.M. et Kallay, N. (1993) Kinetics of polyester fiber alkaline hydrolysis: Effect of temperature and cationic surfactants, *Journal of Applied Polymer Science*, **49**(1): p. 175-181.
- Li, C.-J. (2005) Organic Reactions in Aqueous Media with a Focus on Carbon-Carbon Bond Formations: A Decade Update, *Chemical Reviews*, **105**(8): p. 3095-3166.
- Loh, X.J., Tan, K.K., Li, X., et Li, J. (2006) The in vitro hydrolysis of poly(ester urethane)s consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and poly(ethylene glycol), *Biomaterials*, **27**(9): p. 1841-1850.
- Lowenkron, A.B., *Aniline and Its Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, J.W. Sons, Editor. 2005: New York.
- McCaig, M.S. et Paul, D.R. (1999) Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate films, *Polymer*, **40**(26): p. 7209-7225.
- McMahon, W., Birdsall, H.A., Johnson, G.R., et Camilli, C.T. (1959) Degradation Studies of Polyethylene Terephthalate, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **4**(1): p. 57-79.

NIST, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: version 8.0*. 2013: United States National Institute of Standards and Technology

O'Donnells, J.H., *The Effects of Radiation on High-Technology Polymers*. 1989, Washington DC: American Chemical Society.

Örtengren, U., Wellendorf, H., Karlsson, S., et Ruyter, I.E. (2001) Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment, *Journal of Oral Rehabilitation*, **28**(12): p. 1106-1115.

Pickett, J.E. et Coyle, D.J. (2013) Hydrolysis kinetics of condensation polymers under humidity aging conditions, *Polymer Degradation and Stability*, **98**(7): p. 1311-1320.

Ralston, A.W. et Hoerr, C.W. (1942) The Solubilities of the Normal Saturated Fatty Acids, *The Journal of Organic Chemistry*, **07**(6): p. 546-555.

Reichardt, C. (1965) Empirical Parameters of the Polarity of Solvents, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **4**(1): p. 29-40.

Salazar, M.R., Lightfoot, J.M., Russell, B.G., Rodin, W.A., McCarty, M., Wroblewski, D.A., Orlor, E.B., Spieker, D.A., Assink, R.A., et Pack, R.T. (2003) Degradation of a poly(ester urethane) elastomer. III. Estane 5703 hydrolysis: Experiments and modeling, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **41**(8): p. 1136-1151.

Schliecker, G., Schmidt, C., Fuchs, S., et Kissel, T. (2003) Characterization of a homologous series of d,l-lactic acid oligomers; a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro, *Biomaterials*, **24**(21): p. 3835-3844.

Scott, A.I., *Chapter 3 - C - Aromatic Compounds*, in *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*. 1964, Pergamon. p. 89-134. 978-0-08-013615-8.

Smith, M.B. et March, J., *March's advanced organic chemistry, 6th edition*. 2007, Hoboken: John Wiley & Sons.

Vieira, A.C., Vieira, J.C., Ferra, J.M., Magalhães, F.D., Guedes, R.M., et Marques, A.T. (2011) Mechanical study of PLA-PCL fibers during in vitro degradation, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **4**(3): p. 451-460.

Wang, Z., Yu, L., Ding, M., Tan, H., Li, J., et Fu, Q. (2011) Preparation and rapid degradation of nontoxic biodegradable polyurethanes based on poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) and l-lysine diisocyanate, *Polymer Chemistry*, **2**(3): p. 601-607.

Wieser, M.E. (2006) Atomic weights of the elements 2005 (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **78**(11): p. 2051-2066.

Yoon, J.-S., Jin, H.-J., Chin, I.-J., Kim, C., et Kim, M.-N. (1997) Theoretical prediction of weight loss and molecular weight during random chain scission degradation of polymers, *Polymer*, **38**(14): p. 3573-3579.

Zhang, S.W., He, R., Wang, D., et Fan, Q. (2001) Abrasive erosion of polyurethane, *Journal of Materials Science*, **36**(20): p. 5037-5043.

Zolnik, B.S. et Burgess, D.J. (2007) Effect of acidic pH on PLGA microsphere degradation and release, *Journal of Controlled Release*, **122**(3): p. 338-344.

CHAPITRE IV :
COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR LES
PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES
DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ
ET IRRADIÉ

CHAPITRE IV : COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR LES PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES DU POLYESTERURÉTHANE MAPA NON IRRADIÉ ET IRRADIÉ

SOMMAIRE

Introduction.....	181
1. Complexation de l'euporium par l'adipate.....	182
1.1 Protocole expérimental.....	182
1.1.1 Préparation des solutions euporium-adipate.....	182
1.1.2 Acquisition du signal de luminescence de l'euporium en présence d'adipate.....	183
1.2 Résultats et discussion.....	184
2. Complexation de l'euporium par les produits de dégradation hydrosolubles..	190
2.1 Protocoles expérimentaux.....	190
2.1.1 Préparation des solutions euporium-PDH.....	190
2.1.2 Analyse des solutions par SLRT et spectrométrie de masse en tandem.....	192
2.2 Résultats et discussion.....	192
2.2.1 Effet de la dose reçue par le polymère et effet des charges et additifs.....	192
2.2.2 Détermination des constantes de complexation.....	196
2.2.3 Identification des ligands.....	203
Conclusion.....	207
Références.....	209

INTRODUCTION

En condition de stockage profond, les polymères contenus dans les colis de déchets MA-VL relâchent des produits de dégradation hydrosolubles (PDH). Il est nécessaire d'étudier l'interaction de ces produits avec les radionucléides, et plus particulièrement les actinides présents dans les colis afin d'évaluer le niveau de confinement de la radioactivité dans le site de stockage.

Deux grandeurs peuvent décrire l'influence des PDH sur les actinides :

- La solubilité de ces actinides dans l'eau ;
- L'adsorption de ces actinides sur des solides (Skytte Jensen, 1980; Bourbon, 1994; Jedináková-Křižová, 1998; Keith-Roach, 2008).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons décidé d'étudier la solubilité. La solubilité des actinides, c'est-à-dire la concentration totale dissoute dans une condition donnée, peut augmenter en présence de PDH si ces derniers sont capables de complexer les actinides.

L'euporium(III) peut être employé en tant qu'analogue chimique des actinides(III) incluant ainsi l'américium(III) et le curium(III) dans un contexte de stockage (le plutonium(III) intervenant plutôt en milieu acide). Son utilisation présente certains avantages : il n'est pas radioactif, il peut donc être manipulé en laboratoire conventionnel et ne génère pas de déchet nucléaire, et il est détectable par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT). La SLRT permet, entre autres, d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de l'euporium et de déterminer des constantes de complexation (Plancque *et al.*, 2003; Choppin, 2007; Binnemans, 2015; Moreau *et al.*, 2015).

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la complexation de l'euporium(III) par les PDH du polyesteruréthane Mapa (PURm) non irradié et irradié en solution aqueuse basique. La complexation de l'euporium(III) par les PDH du polyesteruréthane Estane® 5703 (PURE) sera également étudiée afin d'évaluer l'effet des charges et additifs.

D'après la caractérisation des PDH du PURm irradié et non irradié, effectuée dans le chapitre III, les PDH majoritaires relâchés en milieu basique par ce polymère non irradié et irradié quelle que soit la dose reçue jusqu'à 10 000 kGy, sont l'acide adipique et le butane-1,4-diol (BDO). L'adipate étant un di-carboxylate, cette molécule peut jouer le rôle de ligand vis-à-vis des lanthanides (Choppin *et al.*, 1986) et donc de l'euporium (Wang *et al.*, 2000). La première étape de ce travail consiste donc à évaluer le pouvoir complexant de l'adipate. Afin d'atteindre cet objectif, une constante de complexation sera déterminée.

La seconde partie consiste à étudier le système réel, c'est-à-dire mettre en contact l'euporium(III) avec les PDH présents dans les lixiviats et déterminer s'il y a une interaction ou non entre les deux entités. Dans le cas où il y a une interaction, le pouvoir complexant des PDH sera évalué et l'identification des ligands sera entreprise.

1. COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR L'ADIPATE

Suite à la caractérisation des PDH du PURm irradié et non irradié (cf. chapitre III), il a été conclu que l'adipate et le BDO sont les produits majoritaires des lixiviats. L'adipate possède deux groupes carboxylates, ce qui lui confère un potentiel pouvoir complexant vis-à-vis de l'euporium(III) (Wang *et al.*, 2000). L'objectif de cette première partie est d'évaluer ce pouvoir complexant afin de quantifier la contribution de l'adipate lors de l'étude de l'interaction entre l'ensemble des PDH et l'euporium(III).

Tout d'abord le protocole expérimental mis en place pour déterminer le pouvoir complexant de l'adipate est détaillé, suivi des résultats et d'une discussion.

1.1 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

1.1.1 Préparation des solutions euporium-adipate

Quinze solutions de concentrations différentes en acide adipique (99,5 %, Fluka) ont été préparées par pesée. La concentration la plus importante est de $0,17 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$, correspondant à la limite de solubilité de l'acide adipique (Bretti *et al.*, 2008).

Afin de pouvoir déterminer au mieux la constante de complexation Eu(III)-adipate, les conditions suivantes ont été respectées :

- La force ionique doit être identique pour chaque solution. Afin de respecter cette condition, chaque solution contient $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ de perchlorate de sodium ($\geq 98 \%$, Sigma-Aldrich).
- Dans le but de comparer les spectres d'émission, la concentration en euporium est constante et est égale à $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$. Cette concentration permet d'atteindre un très bon rapport signal sur bruit tout en limitant la durée d'acquisition du signal. La solution mère d'euporium(III) a été préparée par dissolution de l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 (99,9 %, Alfa Aesar) dans une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide perchlorique HClO_4 (60 %, Fisher Scientific).
- Le pH est ajusté à 5,0 à l'aide de solutions de NaOH (99 %, Prolabo®) allant de 0,1 à $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ selon la concentration d'acide adipique (voir annexe 3.5 pour la mesure du pH). L'ajout des solutions de soude ne dépasse pas 3 % du volume total de la solution. Le pH doit être suffisamment acide pour que l'euporium soit sous forme Eu^{3+} majoritaire et suffisamment basique pour que l'adipate existe de manière notable en solution : pH 5 est un bon compromis pour obtenir ces deux conditions (Figure IV-78). Les constantes d'acidité, calculées à partir de la base de données NIST (2013), ainsi que les constantes d'hydrolyse de l'euporium à force ionique nulle, sont rappelées en annexe 6.

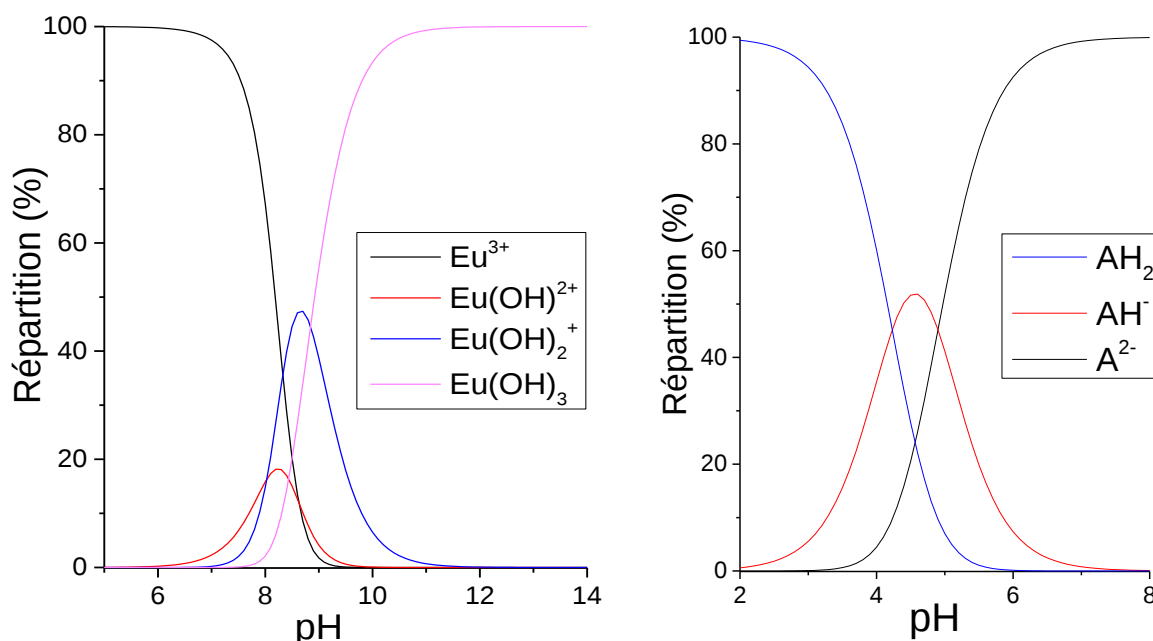


Figure IV-78 - Spéciation de l'euporium (à gauche) et de l'acide adipique (à droite) en solution aqueuse en fonction du pH à force ionique $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$. L'acide adipique est noté AH_2 , l'adipate est noté A^{2-} . Il faut noter que l'existence de l'espèce $\text{Eu}(\text{OH})_4^-$ a été remise en cause dans la littérature (Hummel et al., 2002) et n'a pas été prise en compte pendant cette étude.

1.1.2 Acquisition du signal de luminescence de l'euporium en présence d'adipate

La SLRT repose sur l'excitation sélective d'une espèce grâce à une impulsion laser puis l'observation de la luminescence émise par l'espèce lors de son retour à l'état fondamental (Wagner et Vian, 1999; Moncorgé, 2015). Le principe de la SLRT est décrit dans le chapitre I, §7.2 et le montage expérimental utilisé pour les analyses SLRT est détaillé en annexe 1.10.

Le montage SLRT utilisé au laboratoire est un montage intégrateur. La décroissance de fluorescence peut donc être calculée comme suit :

$$I_i = \int_D^{D+L} I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} dt = I_i \tau_i e^{-\frac{D}{\tau_i}} \left(1 - e^{-\frac{L}{\tau_i}} \right) \quad (\text{IV-32})$$

avec D le délai en secondes (décalage de temps entre l'impulsion laser et le démarrage de l'acquisition du spectre d'émission), L la largeur de porte de mesure en secondes (durée de l'acquisition), τ_i le temps de vie radiatif de l'espèce i en secondes et I_i la luminescence initiale de l'espèce i.

Lorsque deux espèces émettent de la luminescence (une molécule organique émettant de la luminescence parasite à temps de vie courte et un lanthanide par exemple), la luminescence observée à un délai D est égale à la somme $I_{\text{molécule organique}} + I_{\text{lanthanide}}$. Le délai et la largeur de porte de mesure permettent de sélectionner l'espèce à analyser si les temps de vie des espèces en solution sont suffisamment distincts (Figure IV-79).

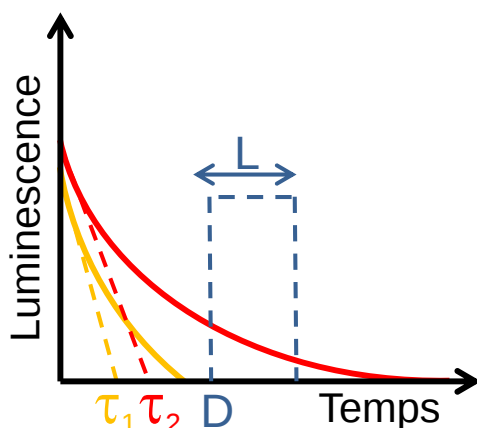


Figure IV-79 - Illustration de l'acquisition du signal de luminescence par SLRT. La courbe jaune et la courbe rouge représentent deux décroissances de luminescence correspondant chacune à la molécule organique et au lanthanide respectivement. D est le délai, L est la largeur de porte de mesure et τ_1 et τ_2 sont les temps de vie des espèces lumineuses. Sur ce schéma, D et L ont été choisis afin d'observer l'espèce correspondant au signal rouge.

Dans la plupart des cas, la complexation de l'euporium(III) modifie son temps de vie de luminescence, initialement de l'ordre de 110 μ s (Horrocks *et al.*, 1977), suite à l'échange de molécules d'eau par un ou plusieurs ligands. L'acquisition de la décroissance de luminescence permet de calculer le temps de vie de l'euporium complexé et de déterminer le nombre de complexes (cf. chapitre I, §7.2).

La décroissance du signal de luminescence émis par l'euporium(III) a été observée entre 503 et 715 nm. Ce signal correspond aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ avec j entier compris entre 0 et 4 (cf. chapitre I, §7.2 pour la description des transitions). L'acquisition débute 10 μ s après l'impulsion laser afin de ne pas observer les transitions $^5D_1 \rightarrow ^7F_j$ de l'euporium(III), dont le temps de vie est d'environ 2 μ s, ni l'éventuelle luminescence émise par les ligands organiques.

Les paramètres utilisés en SLRT pour l'acquisition des spectres d'émission et des temps de vie de luminescence sont décrits en annexe 1.10.2.

1.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les spectres d'émission de l'euporium(III) en présence de différentes concentrations en adipate sont présentés en Figure IV-80. Cette figure montre que lorsque la concentration en acide adipique augmente, l'intensité relative de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ augmente. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apparaît lorsque l'euporium(III) est en contact avec l'adipate, ce qui signifie que l'environnement de l'euporium(III) n'est plus centro-symétrique (Judd, 1962; Ofelt, 1962). De plus, un décalage progressif des bandes des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ vers les longueurs d'onde plus élevées est observé. La représentation de la Figure IV-80 est normalisée à l'aire de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dont l'aire est la moins sensible au changement de symétrie (Binnemans, 2015).

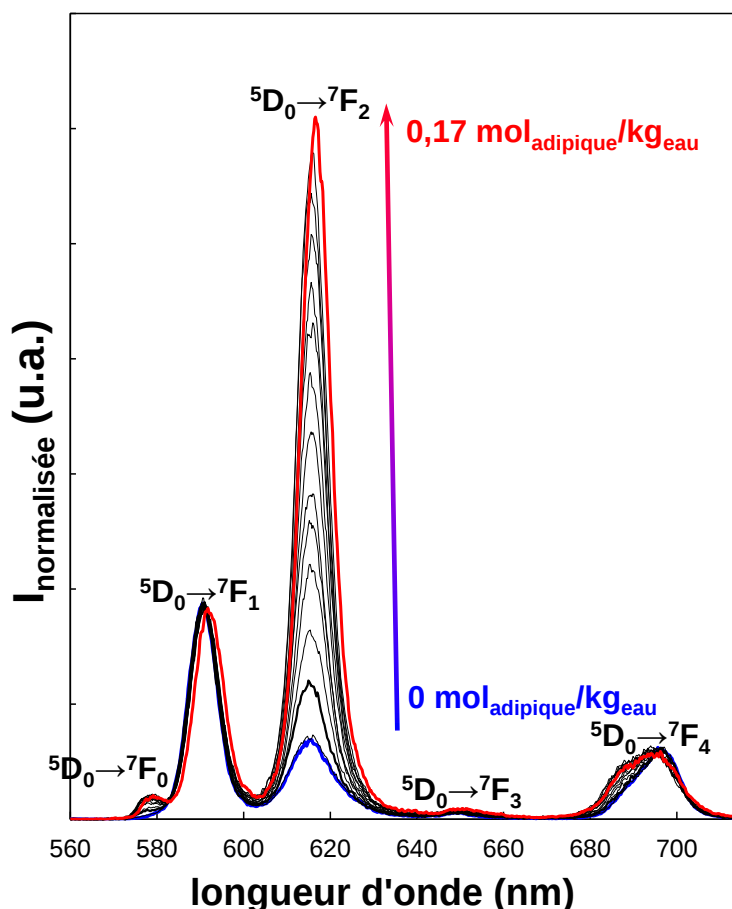


Figure IV-80 - Superposition des spectres d'émission de l'euprium(III) pour chacune des 15 solutions préparées. Les spectres sont normalisés à l'aire sous la bande correspondant à la transition $5D_0 \rightarrow 7F_1$.

L'ajustement des décroissances de luminescence aboutit à la détermination d'un seul temps de vie (un exemple est donné en annexe 7.1 et les conditions d'acquisitions sont rappelées en annexe 1.10.2). Ce résultat atteste de l'existence d'un seul complexe en solution. L'agent complexant est l'adipate noté A^{2-} et interagit avec l'euprium(III) selon la réaction de complexation suivante :



où n est la stœchiométrie de la réaction. Les conditions expérimentales de cette étude permettent de ne considérer que l'espèce Eu^{3+} en solution. Les espèces hydroxo de l'euprium(III) sont négligées (cf §1.1.1 de ce chapitre).

La réaction aboutit à la constante de complexation ci-dessous :

$$\beta = \frac{[EuA_n^{(3-2n)}]}{[Eu^{3+}][A^{2-}]^n} \quad (IV-34)$$

L'expression du logarithme du rapport de la concentration de l'euprium(III) complexé sur la concentration de l'euprium(III) libre est la suivante :

$$\log_{10} \left(\frac{[EuA_n^{(3-2n)}]}{[Eu^{3+}]} \right) = n \log_{10}([A^{2-}]) + \log_{10}(\beta) \quad (IV-35)$$

Tracer le logarithme du ratio des concentrations en fonction du logarithme de la concentration de l'adipate permet donc d'obtenir la stœchiométrie (pente) et la constante de complexation à la force ionique étudiée (ordonnée à l'origine).

Le rapport des pics correspondants aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ dépend, entre autres, du rapport de concentration entre ligand et ion (Dobbs *et al.*, 1989; Marmodée *et al.*, 2009). Il est donc possible de relier le rapport des aires des deux pics $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ au rapport des concentrations de l'euporium(III) complexé sur l'euporium(III) libre. La luminescence totale observée est la somme des contributions de toutes les espèces luminescentes : euporium(III) libre et euporium(III) complexé (Moreau *et al.*, 2015) :

$$I_\lambda = {}^{\circ Eu}I_\lambda [Eu^{3+}] + {}^{\circ nA}I_\lambda [EuA_n^{(3-2n)}] \quad (IV-36)$$

Avec I_λ la luminescence totale à une longueur d'onde donnée, ${}^{\circ Eu}I_\lambda$ la luminescence initiale de l'euporium libre et ${}^{\circ nA}I_\lambda$ la luminescence initiale de l'euporium(III) complexé.

Ainsi, si deux longueurs d'onde sont considérées, le rapport $\frac{I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}}$ s'exprime par :

$$\frac{I_{\lambda 2}}{I_{\lambda 1}} = \frac{{}^{\circ Eu}I_{\lambda 2} [Eu^{3+}] + {}^{\circ nA}I_{\lambda 2} [EuA_n^{(3-2n)}]}{{}^{\circ Eu}I_{\lambda 1} [Eu^{3+}] + {}^{\circ nA}I_{\lambda 1} [EuA_n^{(3-2n)}]} \quad (IV-37)$$

Dans cette étude, l'aire du pic correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ a été mesurée entre 582 et 603 nm. Cette aire est notée 7F_1 . De même, l'aire du pic de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a été mesurée entre 605 et 640 nm et est notée 7F_2 . Donc l'équation précédente devient :

$$\frac{{}^7F_2}{{}^7F_1} = \frac{{}^7F_{2.0} [Eu^{3+}] + {}^7F_{2.1} [EuA_n^{(3-2n)}]}{{}^7F_{1.0} [Eu^{3+}] + {}^7F_{1.1} [EuA_n^{(3-2n)}]} \quad (IV-38)$$

où ${}^7F_{2.0}$ et ${}^7F_{1.0}$ sont les luminescences molaires initiales correspondant respectivement à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ lorsque la concentration en adipate est nulle. ${}^7F_{2.1}$ et ${}^7F_{1.1}$ sont les luminescences molaires initiales correspondant respectivement à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ lorsque la complexation est complète.

Un réarrangement de l'équation précédente permet d'exprimer le ratio des concentrations de l'euporium complexé sur l'euporium libre.

$$\frac{[EuA_n^{(3-2n)}]}{[Eu^{3+}]} = \frac{{}^7F_{2.0} - {}^7F_{1.0} \frac{{}^7F_2}{{}^7F_1}}{\frac{{}^7F_2}{{}^7F_1} {}^7F_{1.1} - {}^7F_{2.1}} \quad (IV-39)$$

Suite à l'acquisition des spectres d'émission présentés en Figure IV-80, le ratio des aires ${}^7F_2 / {}^7F_1$ a été tracé en fonction de la concentration en adipate: il est présenté sur la Figure IV-81. Ce dernier montre un plateau à partir de 0,13 mol.kg_{eau}⁻¹ d'adipate, ce qui signifie que la complexation est complète à partir de cette concentration. Les valeurs de ${}^7F_{2.1}$ et ${}^7F_{1.1}$ sont donc les aires mesurées pour la solution la plus concentrée en acide adipique total (0,17 mol.kg_{eau}⁻¹).

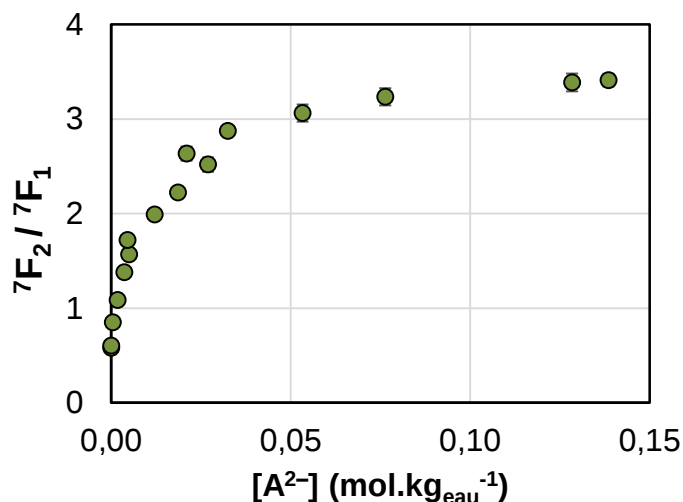


Figure IV-81 - Ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$ en fonction de la concentration en adipate.

Connaissant ${}^7F_{2,1}$ et ${}^7F_{1,1}$ et sachant que ${}^7F_{2,0}$ et ${}^7F_{1,0}$ sont les valeurs des aires lorsque la concentration d'adipate est nulle, il est possible de calculer et tracer le logarithme du ratio des concentrations de l'euporium complexé sur l'euporium libre en fonction du logarithme de la concentration en adipate (Figure IV-82), ce qui permet d'obtenir la stœchiométrie et la constante de la réaction de complexation (cf. équation (IV-35)).

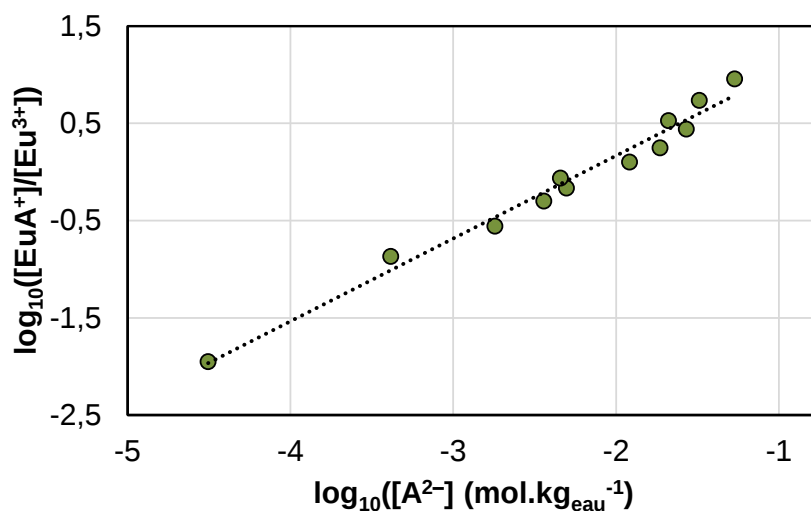


Figure IV-82 - Détermination de la constante de complexation adipate-Eu.

La pente est égale à $0,85 \pm 0,04$ avec un coefficient de corrélation de 0,9784. Donc n , la stœchiométrie de la réaction de complexation est proche de 1 et l'équation de la réaction (IV-33) devient :



L'ordonnée à l'origine permet de calculer $\log_{10}(\beta) = 1,87 \pm 0,10$. Par souci d'homogénéité avec la littérature relative à la chimie des solutions, les incertitudes exprimées dans ce chapitre sont données dans un intervalle de confiance de 90 %, soit une fois l'écart-type.

Le modèle de l'interaction spécifique (SIT pour specific interaction theory (Guillaumont *et al.*, 2003)), détaillé en annexe 6, peut être utilisé afin d'extrapoler la constante de complexation à force ionique nulle β° en utilisant la valeur déterminée dans ce travail et celle obtenue par Wang *et al.* (2000) à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$:

$$\log(\beta) = \log(\beta^\circ) + \Delta z^2 D - \Delta \varepsilon I_m \quad (\text{IV-41})$$

Avec I_m la force ionique en $\text{mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$, $\Delta z^2 = 1^2 - 3^2 - 2^2 = -12$, $D = \frac{0,509\sqrt{I_m}}{1+1,5\sqrt{I_m}}$ et $\Delta \varepsilon = \varepsilon(\text{EuA}^+, \text{ClO}_4^-) - \varepsilon(\text{A}^{2-}, \text{Na}^+) - \varepsilon(\text{Eu}^{3+}, \text{ClO}_4^-)$ en $\text{kg}_{\text{eau}}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les valeurs des différents ε choisies pour effectuer les calculs sont répertoriées en annexe 6.2.

L'équation (IV-41) et la régression linéaire présentée en Figure IV-83 permet d'aboutir à $\log_{10}(\beta^\circ) = 3,89 \pm 0,15$ et $\Delta \varepsilon = -0,15 \pm 0,21$, soit $\varepsilon(\text{EuA}^+, \text{ClO}_4^-) = 0,59 \pm 0,21$.

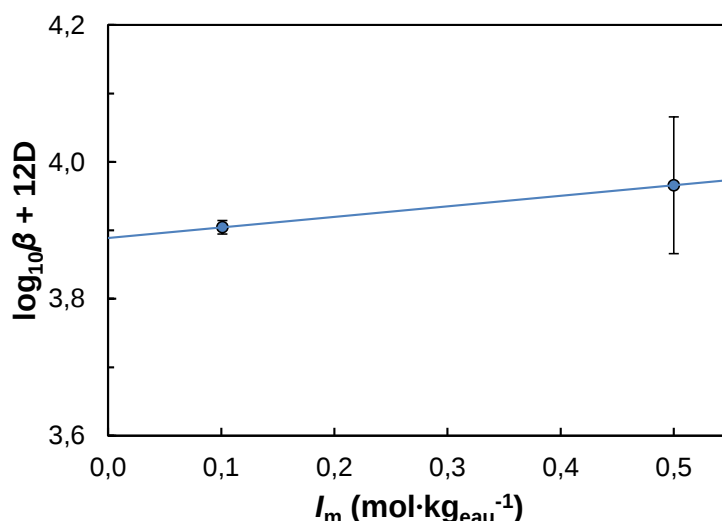


Figure IV-83 – Extrapolation à force ionique nulle de la constante de complexation de Eu(III) par l'adipate à partir des données de Wang *et al.* (2000) ($I_m=0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$) et de la valeur déterminée dans ce travail ($I_m=0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$).

En prenant compte $\log_{10}(\beta^\circ)$, il est possible de calculer la spéciation, à force ionique nulle, de l'euprium(III) à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en présence d'acide adipique en concentration caractéristique des lixiviats. Cette concentration d'euprium sera également employée pour l'étude du système Eu-PDH réels (cf. §2.1.1 de ce chapitre). Cette spéciation, présentée en Figure IV-84, montre que l'adipate ne peut pas complexer l'euprium(III) dans les lixiviats à pH basique car les constantes de formation des espèces hydroxo sont plus élevées que la constante de formation du complexe Eu-adipate. Il manque des données pour réaliser un calcul de spéciation à force ionique non nulle dans un lixiviat. Néanmoins, sachant que lorsque la force ionique augmente, les espèces les plus chargées sont stabilisées, il peut être supposé que la formation du complexe EuA^+ ne sera pas favorisée.

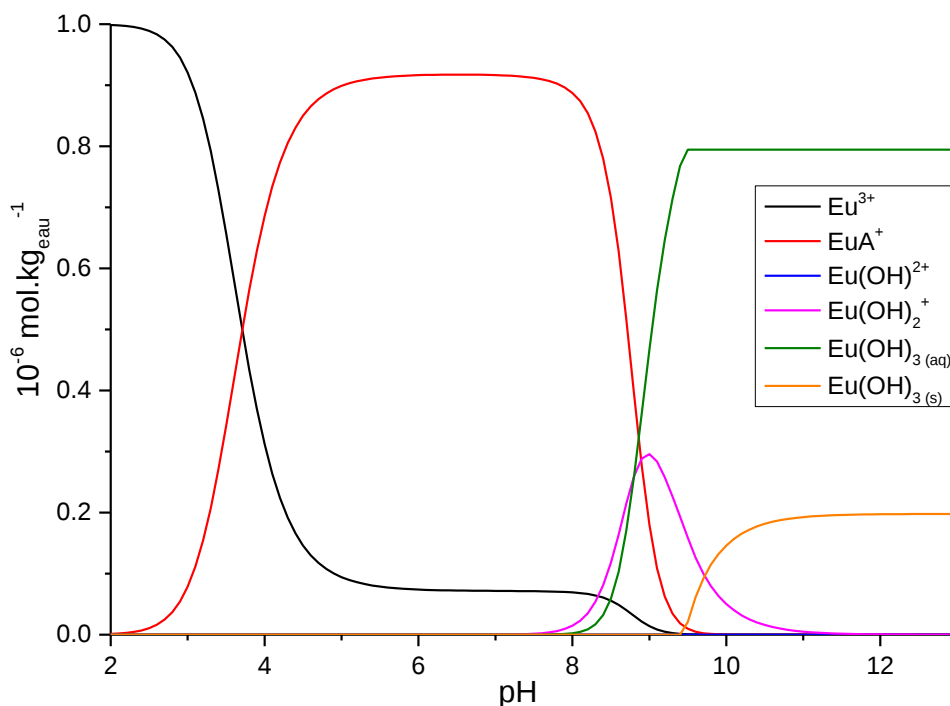


Figure IV- 84 – Spéciation de l'euporium(III) à $10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en présence de $0,27 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide adipique (concentration mesurée dans le lixiviat du PURm non irradié et lixivié pendant un mois en eau basique à 60°C) à force ionique nulle (contrôlée par l'adipate). Il faut noter que l'existence de l'espèce Eu(OH)_4^- a été remise en cause dans la littérature et n'a pas été prise en compte pendant cette étude.

Avec la constante de complexation, le deuxième paramètre contrôlant la concentration du complexe EuA^+ est la concentration d'adipate en solution. Dans les lixiviats, cette concentration est limitée par la masse de polymère lixiviée (1 g pour 10 g d'eau basique, cf. chapitre III §1.1). Dans le contexte industriel du site de stockage, la quantité de polymère peut être plus importante, ce qui se traduit par un relâchement plus important d'acide adipique en solution. Néanmoins, le relâchement d'adipate sera limité par sa solubilité, égale à $3.5 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (Rozaini et Brimblecombe, 2009). Le complexe EuA^+ ne serait toujours pas formé à pH basique.

Le pouvoir complexant de l'adipate vis-à-vis de l'euporium a été déterminé à la force ionique $0,5 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$ et est cohérente avec les valeurs obtenues par Wang *et al.* (2000) à $0,1 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$. La constante de complexation déterminée à force ionique nulle est de $\log_{10}(\beta^\circ) = 3,89 \pm 0,15$ pour la réaction $\text{Eu}^{3+} + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{EuA}^+$.

Connaissant le pouvoir complexant de l'adipate, il a été déterminé que ce dernier ne peut pas complexer l'euporium à pH 13,3 pour des concentrations en adipate inférieures ou égales à sa solubilité.

2. COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR DES PRODUITS DE DÉGRADATION HYDROSOLUBLES

L'étude du pouvoir complexant de l'acide adipique ayant été réalisée, nous nous sommes intéressés aux systèmes réels, c'est-à-dire aux PDH présents dans les lixiviats. Tout d'abord, l'euporium(III) a été mis en solution dans les lixiviats réalisés lors des différentes campagnes de lixiviation avec ajustement de pH (cf. annexe 3.6) et la solution a été analysée par SLRT. Le but est d'observer l'interaction des PDH en fonction de la dose reçue par le PURm et d'étudier l'effet des charges et additifs en étudiant le PRe. La complexation de l'euporium(III), dans certaines conditions, sera mise en évidence. Les constantes de complexation associées seront déterminées, puis la nature des ligands sera identifiée. Les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour les trois études de cette section seront préalablement décrits.

2.1 PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

2.1.1 Préparation des solutions euporium-PDH

Toutes les solutions mentionnées dans les paragraphes suivants sont réalisées par pesée. Une fois préparées, les solutions ont été agitées et leur pH mesuré (cf. annexe 3.5). Les lixiviats utilisés pour l'étude de la complexation sont uniquement issus des campagnes de lixiviations avec ajustement de pH, afin de travailler avec des solutions concentrées pour lesquelles des bilans matière ont été réalisés (cf. chapitre III, §1.1). Afin de rester proche du contexte industriel, seuls les lixiviats réalisés en eau basique ont été étudiés. Nous avons également décidé de ne sélectionner que les lixiviats les plus concentrés, c'est-à-dire ceux réalisés à 60°C.

2.1.1.1 Effet de la dose reçue par le polymère et effet des charges et additifs

Une solution mère d'euporium à $10^{-2} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ est préparée par dissolution de l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 dans une solution à $0,1 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide perchlorique HClO_4 .

Une aliquote d'1 g de lixiviat (issu du PURm ou du PRe en fonction de l'étude réalisée) est directement versée dans une cuve pour spectrofluorimétrie. Elle est complétée par 1 g d'eau basique et 10 mg de solution à $2.10^{-4} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en euporium. La concentration finale d'euporium dans la cuve est de $10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ et le lixiviat a été dilué par deux. Ces proportions ont été choisies afin que les PDH soient en excès par rapport à l'euporium. Ainsi, même dans le cas où la constante de complexation est faible, le spectre d'émission de l'euporium complexé pourra quand même être observé. Le pH mesuré pour ces solutions varie entre 13,2 et 13,4.

Un blanc a également été réalisé : il s'agit d'une solution d'euporium à $10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ dans de l'eau basique. Une solution témoin à $10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en euporium contenant $0,27 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide adipique et $0,13 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ de BDO dans de l'eau basique a également été réalisée, ces concentrations étant représentatives des concentrations mesurées dans les lixiviats de ces deux molécules.

2.1.1.2 Détermination des constantes de complexation

Comme nous le verrons dans la section 2.2.1, les spectres d'émission de l'euporium obtenus avec les PDH du PURm à pH basique sont peu intenses contrairement aux spectres obtenus avec les PDH du PRe. Nous avons donc décidé de déterminer le pouvoir complexant des PDH issus du PRe.

Afin de déterminer la constante de complexation à pH fixe et égal à 13,3, la préparation des solutions est identique à la préparation précédente à l'exception de l'aliquote de lixiviat introduite dans la cuve. La masse de celle-ci varie de manière à étudier des solutions contenant différentes concentrations en PDH. L'aliquote est complétée par de l'eau basique et 10 mg de solution à $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en euporium de manière à obtenir 2 g de solution dans la cuve. Huit solutions ont été préparées en faisant varier la concentration en COT de $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.C.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (facteur de dilution 40) à $3,2 \text{ mol.C.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (lixiviat non dilué) pour les PDH issus du PRe irradié à 1000 kGy⁹. Le pH mesuré pour ces solutions varie entre 13,2 et 13,4.

La détermination de la constante de complexation à pH fixe 13,3 a été complétée par des données à pH variable. Pour réaliser ces données, la solution basique est remplacée par une solution à $0,1 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ en NaClO_4 , les autres paramètres de préparation de la solution restant inchangés. La solution de NaClO_4 permet de contrôler la force ionique tant que possible sans toutefois perturber le système. Les solutions préparées comportent une concentration en COT comprise entre $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.C.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (facteur de dilution 60 000) et $1,6 \text{ mol.C.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (lixiviat dilué par 2) pour les PDH issus du PRe irradié à 1000 kGy. Le pH mesuré pour ces solutions varie entre 6,1 et 12,9.

2.1.1.3 Identification des complexes

L'analyse des solutions ici est réalisée par spectrométrie de masse (ESI, TOF). Les conditions de préparation des solutions sont donc différentes. La solution mère d'euporium(III), permettant l'identification des complexes, a été réalisée à partir de nitrate d'euporium pentahydraté $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98,5 \%$, Fluka) dans de l'eau pure. L'eau pure est utilisée ici dans le but de limiter l'observation de pics adduits sur les spectres de masse et de faciliter

⁹ Dans ce chapitre, la concentration de COT est exprimée en $\text{mol.C.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ et non en $\text{mol.C.kg}_{\text{polymère}}^{-1}$.

ainsi leur interprétation. De même, le lixiviat est dilué dans de l'eau pure sans ajout de sels afin de se placer à une concentration en sels acceptable pour le spectromètre de masse. A ce lixiviat dilué est ajoutée de la solution mère d'euporium(III) de manière à obtenir une concentration égale à $10^{-4} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$. Cette concentration permet de se placer à une concentration supérieure à la limite de détection du spectromètre de masse.

2.1.2 Analyse des solutions par SLRT et spectrométrie de masse en tandem

Les solutions obtenues sont analysées une journée après leur préparation, afin de s'affranchir des éventuels effets cinétiques de la complexation et de s'assurer que l'euporium(III) observé en SLRT est bien en solution et non en suspension. L'étude de l'interaction des PDH avec l'euporium(III) ainsi que la détermination des constantes de complexation associées, ont été effectuées par SLRT tandis que l'identification des complexes a été réalisée par injection directe en MS-MS. Les conditions opératoires retenues pour la MS-MS et SLRT sont détaillées en annexe 1.2.3 et 1.10.2, respectivement.

2.2 RÉSULTATS ET DISCUSSION

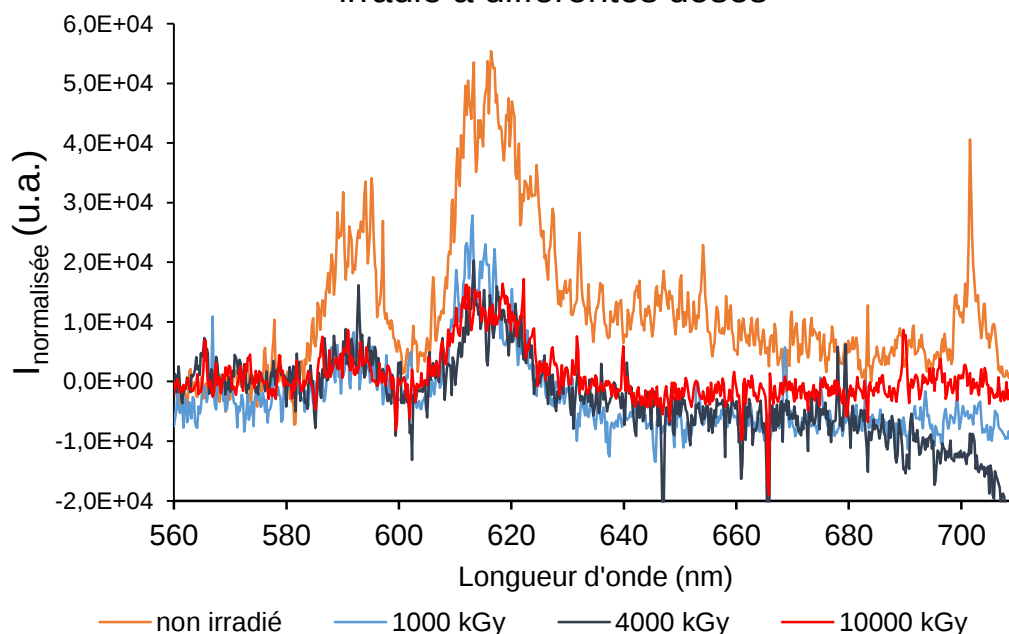
2.2.1 Effet de la dose reçue par le polymère et effet des charges et additifs

La Figure IV-85 montre les spectres d'émission de l'euporium(III) mis en contact avec des PDH issus du PURm (Figure IV-85a) et du PUn (Figure IV-85b) en fonction de la dose reçue lors de la radio-oxydation. Ces spectres ont été comparés avec le spectre d'un blanc composé d'euporium(III) pur, sans lixiviat, en solution basique. Aucun signal n'est détecté sur le blanc, comme cela a été observé dans le cas du Cm(III) (Tits *et al.*, 2003). Même si les niveaux de fluorescence de Cm(III) et Eu(III) ne sont pas les mêmes (Carnall *et al.*, 1968; Carnall et Rajnak, 1975), il est permis de supposer que le même phénomène d'auto-inhibition est observé pour ces deux éléments. Cette inhibition serait causée par la formation de particules d'euporium en solution, permettant des transferts d'énergie non radiative entre les atomes. En revanche, un signal d'émission caractéristique de l'euporium est observé en présence des PDH :

- Lorsque l'euporium(III) est mis en contact avec les PDH issus du PURm non irradié et irradié jusqu'à 10 000 kGy, un signal faible, proche de la limite de détection, est observé. L'intensité du signal est plus élevée pour le lixiviat issu du PURm non irradié.
- Le signal obtenu lorsque l'euporium(III) est en solution avec les PDH du PUn non irradié est équivalent au blanc. Par contre, les spectres obtenus avec les PDH issus du PUn irradié, dès 500 kGy, présentent un intense signal caractéristique de l'euporium(III). Le spectre est plus intense pour l'euporium mis en contact avec les PDH du PUn irradié à 1000 kGy. Il faut noter que les solutions absorbent de plus en plus le faisceau lorsque la dose augmente (cf. chapitre III, §2.1.2.2). L'intensité du

spectre d'émission n'est donc pas directement proportionnelle à la concentration d'euporium(III) en solution.

a) Euporium en solution avec les PDH du PURm irradié à différentes doses



b) Euporium en solution avec les PDH du PURE irradié à différentes doses

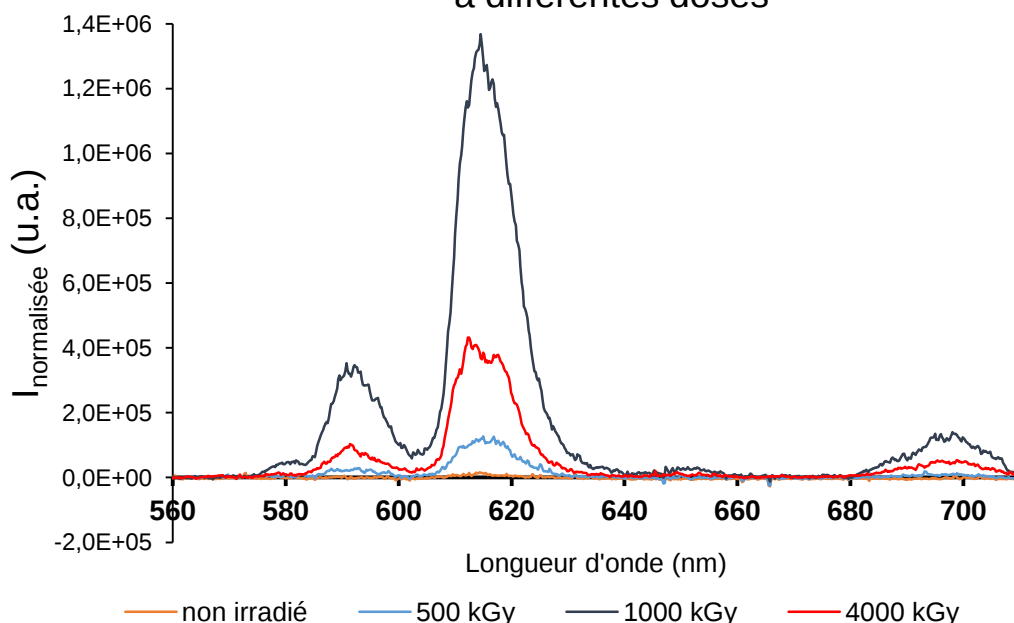


Figure IV-85 - Spectres d'émission de l'euporium(III) à 10^{-6} mol.kg_{eau}⁻¹ en contact avec des PDH issus du PURm (a) et du PURE (b) irradiés à différentes doses et lixiviés en eau basique pendant 31 jours à 60°C. Ces lixiviats ont été réalisés lors de la deuxième et troisième campagne de lixiviation avec ajustement de pH et ont été dilués par 2 dans de l'eau basique.

Il peut être conclu que les PDH issus du PURE irradié complexent l'euporium(III). Les ligands issus du PURE sont a priori en partie créés par la radio-oxydation du polymère puisque les

PDH uniquement issus de l'hydrolyse de ce matériau non irradié ne complexent pas l'euporium. Les PDH issus du PURm non irradié et irradié semblent légèrement complexer l'euporium, mais de façon moins visible que le PUn. Le PUn étant le polymère modèle du PURm, il est intéressant d'essayer de comprendre pourquoi, à dose égale et dans des conditions de lixiviation identiques, les analyses de complexation diffèrent. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Contrairement au PUn, le PURm possède 8,9 % de charges, principalement sous forme de silice (cf. chapitre II, §1.1). Cette silice pourrait être libérée lors de la lixiviation, et potentiellement adsorber/complexer les PDH issus du PURm, ou inhiber le signal de fluorescence. Ces charges pourraient également absorber le faisceau incident ou émis.
- Les PDH du PURm diffèrent du PUn. Le PURm possède 11 % de charges et additifs (cf. chapitre II, §1.1) qui peuvent influencer la dégradation du PURm. D'après les conclusions obtenues dans les chapitres II et III, les charges et additifs influent légèrement sur la radio-oxydation et la lixiviation du polymère. Cette seconde hypothèse est moins probable que la première car les différences observées entre les deux polymères sont relativement faibles.

Les deux PDH majoritaires présents dans les lixiviats sont l'acide adipique et le BDO (cf. chapitre III). Une solution basique d'euporium en présence de ces deux espèces, en quantité représentative des lixiviats, a été analysée par SLRT. Aucune luminescence n'est détectée : le signal est identique au blanc (cf. annexe 7.2). Ce résultat confirme que l'acide adipique et le BDO ne sont pas responsables du signal obtenu par SLRT lorsque l'euporium(III) est mis en contact avec les PDH réels en milieu basique.

Le spectre d'excitation de l'euporium(III) complexé peut donner des informations sur la nature du (ou des) ligand(s). La Figure IV-86 représente ce spectre pour l'euporium(III) libre (pH 4,1) et complexé avec les PDH du PUn irradié à 1 000 kGy (pH 13,3). Lorsque l'euporium(III) est libre, le spectre comporte un pic intense de luminescence vers 394 nm correspondant à la transition $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$. Le spectre d'excitation de l'euporium complexé par des PDH, très différent du spectre de l'euporium libre, ne présente pas de pic intense. Ce phénomène est nommé « effet d'antenne » et signifie que le ligand est excité par la longueur d'onde incidente et que, après réarrangement interne, des électrons sont cédés par le ligand vers le(s) niveau(x) fluorescent(s) du métal. Ces niveaux du ligand doivent donc être situés *a minima* au-dessus des plus bas niveaux fluorescents correspondant à un nombre d'onde de $17\,277\text{ cm}^{-1}$ pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et $19\,028\text{ cm}^{-1}$ pour la transition $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$. L'effet d'antenne a été observé dans le cas de ligands aromatiques (Alpha *et al.*, 1990) ou de la matière organique naturelle (Kouhail, 2016). D'après la composition du segment rigide du PUn, il est probable que des PDH aromatiques soient créés. L'hypothèse de la présence de ce type de PDH dans les lixiviats des polymères irradiés a été supposée suite à l'analyse des spectres obtenus par spectroscopie UV-visible (cf. chapitre III, §3.1.2.4). Malgré les développements analytiques mis en œuvre au cours de ce travail de thèse (GC-MS, LC-MS, APCI-MS et ESI-MS), nous

n'avons pas pu caractériser ce type de molécule. Cependant, au vu du mécanisme de dégradation du matériau démontré dans ce travail, leur présence apparaît probable.

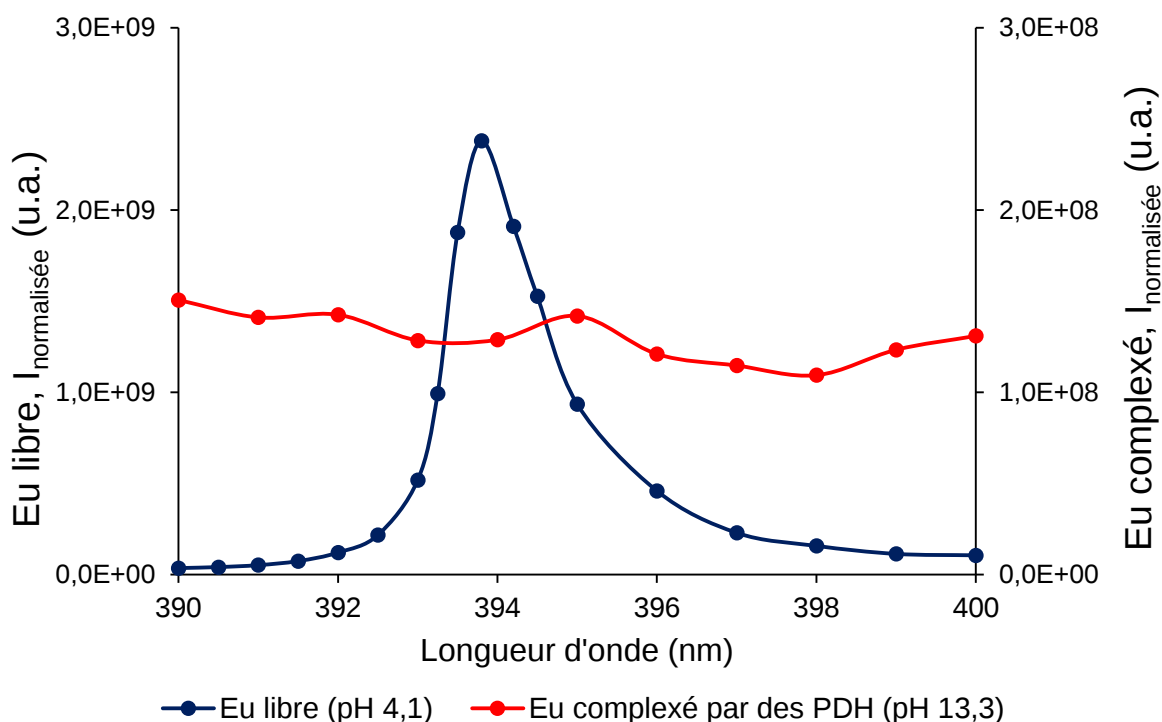


Figure IV-86 - Spectre d'excitation de l'euporium(III) libre (courbe bleue) et de l'euporium complexé par des PDH (courbe rouge). La solution préparée pour l'euporium libre est à $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en euporium dans de l'eau pure (pH 4,1). La solution analysée pour l'euporium complexé a été préparée à partir d'un lixiviat avec ajustement de pH du PRe irradié à 1000 kGy et lixivié à 60°C pendant 31 jours (2^{ème} campagne de lixiviation). Le lixiviat a été dilué par 2 avec de l'eau basique (pH 13,3) et la concentration en euporium est de $10^{-6} \text{ mol/kg}_{\text{eau}}$. L'aire du spectre a été normalisée à l'énergie reçue par l'échantillon et à la concentration en euporium. Signal obtenu après 2000 accumulations.

La Figure IV-87 montre la décroissance du signal de luminescence de l'euporium complexé par les PDH issus du PRe irradié à 1000 kGy en fonction du temps pour les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. La décroissance du signal de luminescence suivant une cinétique de premier ordre, le logarithme du signal de luminescence en fonction du temps devrait être linéaire (cf. chapitre I, §7.2). Ce n'est pas le cas sur la Figure IV-87. Une décroissance bi-exponentielle corrèle les données acquises, ce qui permet d'aboutir à la détermination de deux temps de vie, qui sont de l'ordre de 80 et 340 μs . La présence de deux temps de vie traduit la présence de deux états excités, ce qui peut s'expliquer par la présence de deux types de complexes en solution. Cette caractéristique a déjà été observée pour des complexes entre l'euporium(III) et des substances humiques (Brevet *et al.*, 2009; Reiller et Brevet, 2010; Janot *et al.*, 2013; Kouhail *et al.*, 2016) ou pour des complexes formés par l'euporium(III) avec les PDH issus du PVC radio-oxydé à 10 000 kGy et lixivié en milieu basique (Reiller *et al.*, 2017). Le temps de vie le plus rapide est inférieur à celui de l'euporium libre, ce qui n'a été observé que dans le cas de complexes comprenant des ligands aromatiques (Plancque *et al.*, 2005; Kuke *et al.*, 2010; Primus et Kumke, 2012; Moreau *et al.*, 2015). Ce comportement particulier de l'euporium(III), qui nécessite des mécanismes d'inhibition complexes entre le métal et les ligands tels que des transferts en retour d'électrons depuis les états excités de l'euporium(III)

vers les ligands (Kuke *et al.*, 2010; Primus et Kumke, 2012), n'est pour le moment pas compris et nous ne développerons pas plus cette observation. Cette « non-exponentialité » de la décroissance montre néanmoins l'hétérogénéité des PDH.

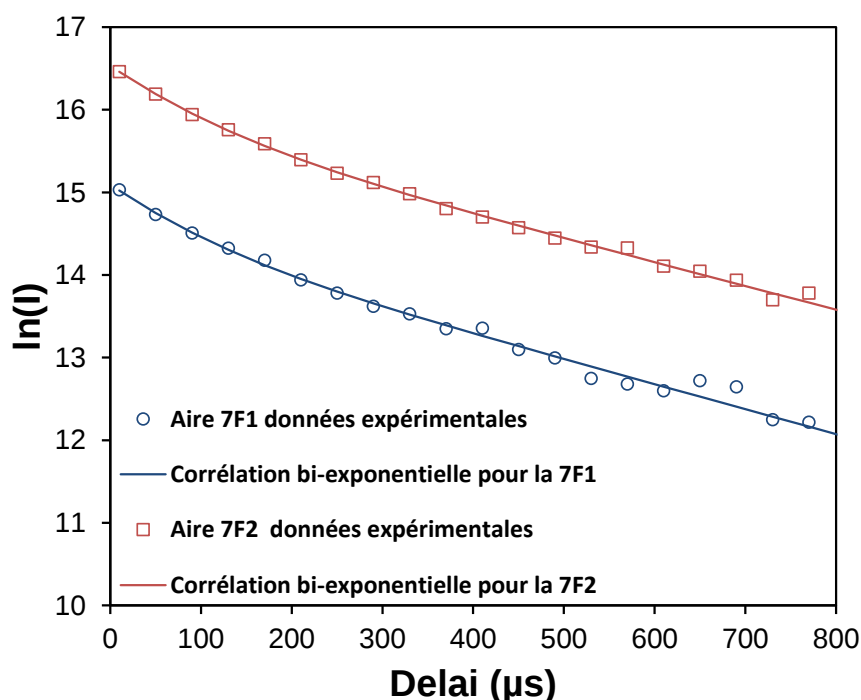


Figure IV-87 - Logarithme du signal de luminescence en fonction du délai, permettant la détermination du temps de vie des complexes Eu-PDH issus du PURE irradié à 1000 kGy et hydrolysé en eau basique à 60°C (2^{ème} campagne de lixiviation). Dans la légende, l'aire « 7F1 » correspond à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, l'aire « 7F2 » correspond à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Signal obtenu après 2000 accumulations. 20 spectres d'émission sont acquis pour le calcul de temps de vie et le pas est de 40 μs avec un délai de 10 μs pour la première acquisition du spectre d'émission.

2.2.2 Détermination des constantes de complexation

Le signal obtenu en SLRT lorsque l'euporium est complexé avec des PDH du PURE irradié à 1000 kGy étant intense, nous avons décidé d'approfondir l'étude de ce système en déterminant le pouvoir complexant de ces PDH. Afin d'atteindre cet objectif, le signal de luminescence de l'euporium en contact avec les ligands a été étudié en fonction de la concentration en ligand. La nature des ligands et donc la concentration de ces derniers étant inconnues, les résultats sont exprimés par rapport à la quantité de carbone organique totale.

Le principe de la détermination de la constante de complexation est le même que pour le système Eu-adipate (cf. §1 de ce chapitre) excepté que le pH est fixé à 13,3 et que la force ionique n'est pas constante car elle est contrôlée en partie par la concentration en adipate, PDH présent en grande quantité dans les lixiviats.

Contrairement à l'étude du système Eu-adipate, les solutions analysées en SLRT pour le système Eu-PDH absorbent une partie du faisceau laser incident. L'étude du ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$ permet de s'affranchir de cette absorption.

La Figure IV-88 montre les spectres d'émission de l'euporium(III) obtenus à pH 13,3 lorsque la concentration en PDH varie, ainsi que le ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$ obtenus en fonction de la concentration en PDH. L'allure des spectres est constante lorsque la concentration en PDH varie. La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est apparente, ce qui signifie que le complexe obtenu n'est pas centro-symétrique (Judd, 1962; Ofelt, 1962). Les spectres montrent que lorsque la concentration en PDH diminue, l'intensité du spectre diminue jusqu'à se confondre avec le bruit de fond. Lorsque le lixiviat est très dilué, il n'y a plus aucun signal, de même que pour l'euporium(III) libre à pH 13,3 où aucun signal n'est enregistré. Cette diminution d'intensité est la cause d'une augmentation de l'incertitude sur le ratio des aires lorsque la concentration en PDH diminue. De plus, aucun plateau de saturation de complexation n'est observé à haute concentration en PDH. Malheureusement, nous ne pouvons pas atteindre une concentration plus importante car la solution la plus concentrée correspond au lixiviat non dilué. L'étude de ce système Eu-PDH à pH 13,3 ne permet donc pas de déterminer la constante de complexation.

Suite à cette observation, nous avons décidé de réaliser cette même étude mais en faisant varier le pH. La Figure IV-89 montre le ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$ lorsque le pH et la concentration en PDH varient. A ces résultats ont été superposés les résultats précédents obtenus à pH fixe (13,3). La Figure IV-89 montre également l'évolution des spectres lorsque les paramètres varient. Le ratio des aires montre, à $\log_{10}(COT)$ élevé, la pente déjà présentée sur la Figure IV-88 et qui n'aboutit pas à un plateau même lorsque le lixiviat n'est pas dilué. Lorsque le $\log_{10}(COT)$ diminue, un plateau de pseudo-saturation apparaît suivi d'une autre pente. L'existence de deux pentes montre la formation d'au moins deux états complexés de l'euporium(III) : un état à pH « neutre » (entre pH 6 et 10) et un état à pH basique (entre pH 10 et 13). Entre ces deux états, un état de transition est observé. Il pourrait correspondre à la présence d'un troisième complexe.

L'intensité de la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ augmente avec la concentration en PDH et le pH jusqu'à atteindre la pseudo-saturation, puis elle diminue fortement, indiquant que le complexe formé à pH basique est davantage centro-symétrique que celui formé aux plus faibles valeurs de pH et concentration en PDH. Cette observation est identique aux résultats de Reiller *et al.* (2017) sur le système Eu-PDH issu du PVC irradié à 10 000 kGy. Une modification de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, dont l'intensité est moins sensible à l'environnement chimique que la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, peut être également observée. La modification de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pendant la complexation traduit une levée de dégénérescence, confirmant des changements de symétrie indiqués par la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

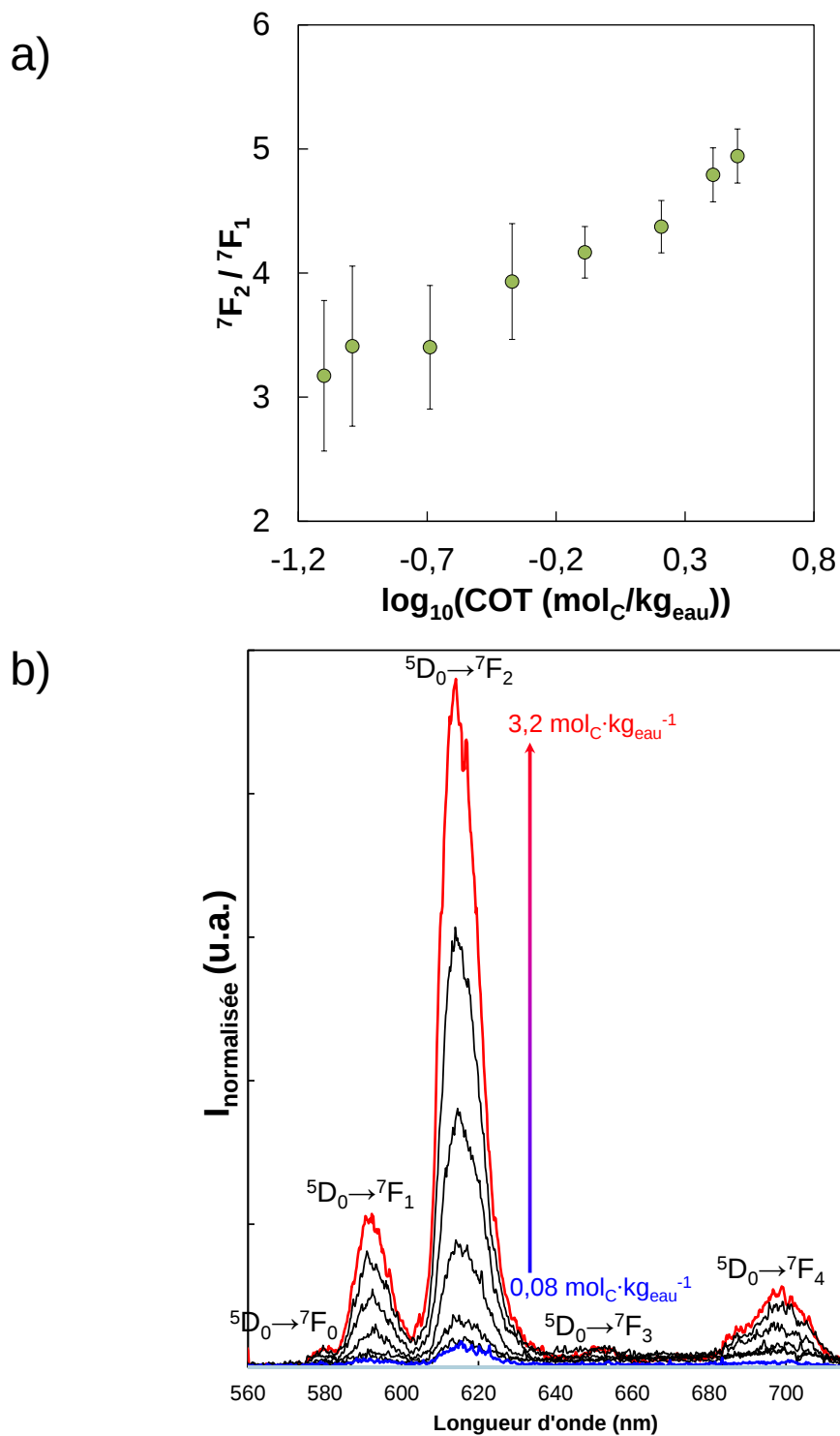


Figure IV-88 – (a) Ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$ en fonction du logarithme de la concentration en PDH pour chacune des 8 solutions préparées à pH 13,3 pour l'étude du système Eu-PDH issus du PURE irradié 1000 kGy et lixivié à 60°C en eau basique pendant 31 jours ; (b) Superposition des spectres d'émission de l'euporium(III).

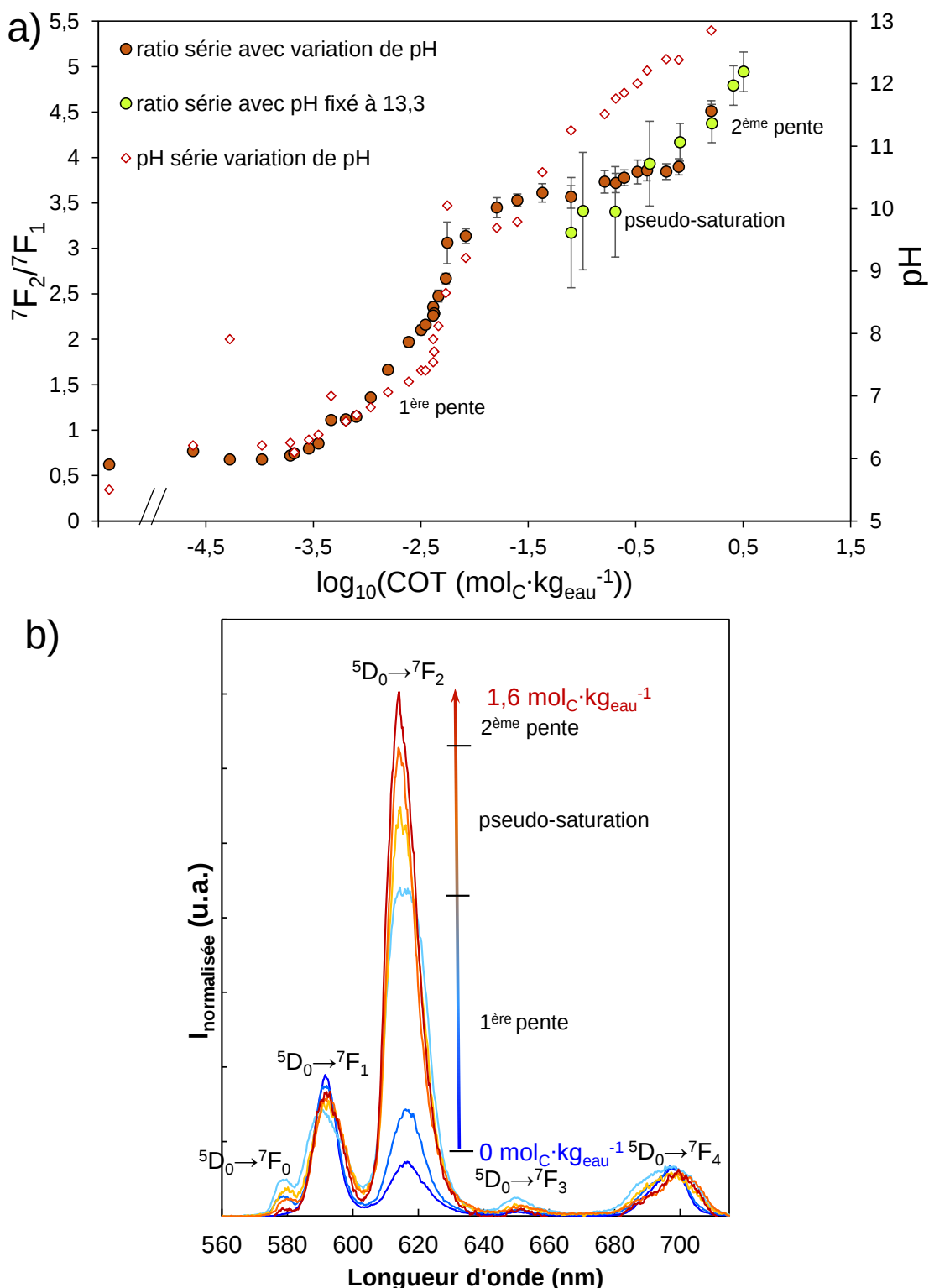


Figure IV-89 – (a) Ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$ en fonction de la concentration en PDH pour les solutions préparées à pH variant (ronds orange), associées à la valeur de pH (losanges blancs au contour rouge) et à pH fixés à 13,3 (ronds verts) pour l'étude du système Eu-PDH issu du PUE irradié 1000 kGy et lixivié à 60°C en eau basique pendant 31 jours ; (b) Sélection de spectres obtenus montrant l'évolution de l'environnement de Eu(III)-PDH en fonction du pH. L'aire sous la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est normalisée pour chacun des spectres.

Ayant précédemment déterminé le plateau de saturation ainsi que la constante de complexation du système Eu-adipate et connaissant la concentration en adipate dans le

lixivié, il est possible de calculer la contribution de ce système dans le signal obtenu pour le système Eu-PDH. Ce calcul est représenté en Figure IV-90 et indique que cette contribution ne dépasse pas 9,5 % et peut donc être négligée en première approximation. La concentration en adipate sera uniquement prise en compte dans les calculs de force ionique et de spéciation de l'euporium. Les espèces hydroxo de l'euporium peuvent également légèrement contribuer à l'augmentation du ratio ${}^7F_2/{}^7F_1$ en début de pente jusqu'à une valeur de ratio égale à 1 (Plancque *et al.*, 2003). Néanmoins, au-delà de cette valeur, les espèces hydroxo de l'euporium ne peuvent plus expliquer à elles seules l'augmentation du ratio ${}^7F_2/{}^7F_1$.

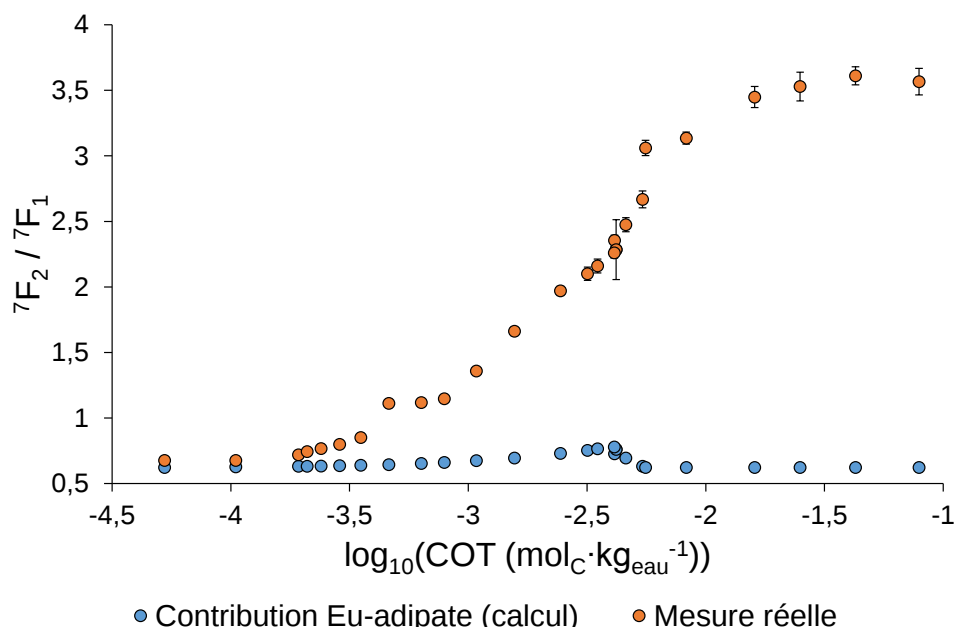
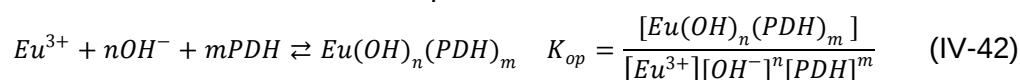


Figure IV-90 – Calcul de la contribution de la complexation de l'euporium(III) par l'adipate pour le signal obtenu lors de l'étude du système Eu-PDH issu du PRe irradié 1000 kGy et lixivié à 60°C en eau basique pendant 31 jours.

Le plateau de saturation de complexation n'ayant pas été atteint à pH basique, il n'est pas possible de déterminer une constante de complexation pour cette gamme de pH. Nous avons donc décidé de déterminer une constante conditionnelle pour le complexe formé entre pH 6 et 10 (soit jusqu'à une concentration en PDH de $7,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}_C \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$). L'équation (IV-42) est proposée afin de décrire la formation de complexes :



La nature chimique et la fonctionnalité du ligand étant inconnues, le ligand et le complexe sont notés PDH et $\text{Eu}(\text{OH})_n(\text{PDH})_m$ respectivement, sans indication de la valeur des charges.

Plusieurs hypothèses sont émises concernant la valeur de n (compris entre 0 et 3). La méthode de calcul utilisée afin de déterminer les constantes associées à chaque hypothèse est détaillée en annexe 7.3. Pour chaque hypothèse sur n , la concentration en euporium(III) non complexé par les PDH, $[\text{Eu}]_{nc}$, est calculée grâce au coefficient de Ringböm. Une régression linéaire sur $\log_{10} \left(\frac{[\text{Eu}]_c}{[\text{Eu}]_{nc}} \right) = f(\log_{10}[\text{COT}])$ permet de déterminer m (pente) et $\log_{10}K_{op}$ (ordonnée à l'origine). Les résultats sont rassemblés sur la Figure IV-91 et le Tableau IV-24.

Chapitre IV : Complexation de l'euprimum par des produits de dégradation hydrosolubles du polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié

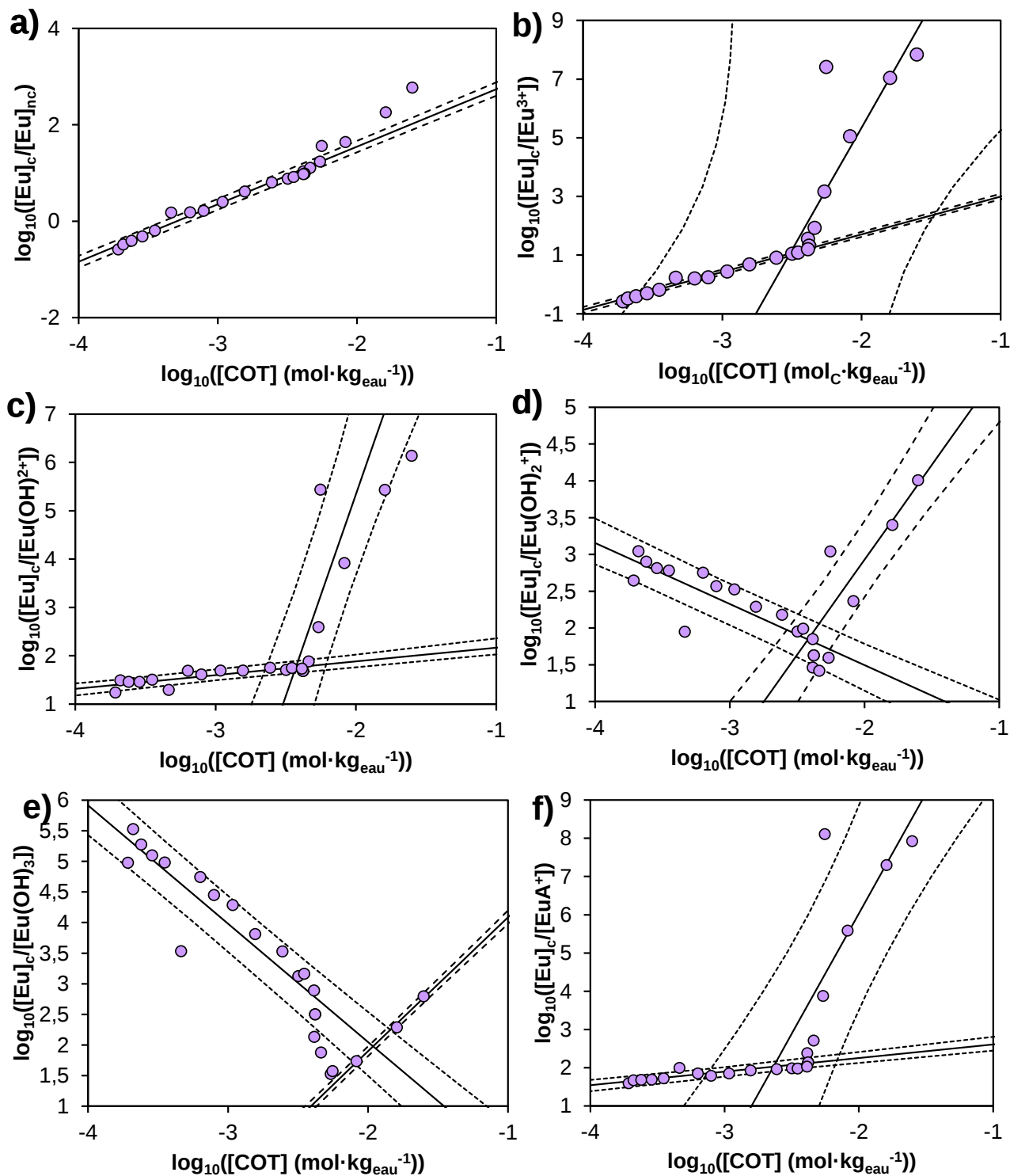


Figure IV-91 – Détermination de la stœchiométrie m et de la constante de complexation de Eu-PDH en considérant différentes espèces : (a) quantité totale d'euprimum non complexé $[Eu]_{nc}=[Eu^{3+}]+[Eu(\text{OH})^{2+}]+[Eu(\text{OH})_2^+]+[Eu(\text{OH})_3]+[EuA^+]$, (b) Eu^{3+} ($n=0$), (c) $Eu(\text{OH})^{2+}$ ($n=1$), (d) $Eu(\text{OH})_2^+$ ($n=2$), (e) $Eu(\text{OH})_3$ ($n=3$), (f) EuA^+

Chapitre IV : Complexation de l'euporium par des produits de dégradation hydrosolubles du polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié

Tableau IV-24 – Analyses des pentes et des ordonnées à l'origine possibles de la Figure IV-91 pour le système Eu-PDH issus du PRe irradié 1000 kGy et lixivié à 60°C en eau basique pendant 31 jours. La fonctionnalité du ligand PDH n'étant pas connue, les charges ne sont pas indiquées dans les équations.

Équilibre	Pente (stoechiométrie m)	R ²	Ordonnée à l'origine (log ₁₀ K _{op})
$Eu + PDH \rightleftharpoons EuPDH$	1,19 ± 0,05	0,9731	3,93 ± 0,14
$Eu^{3+} + PDH \rightleftharpoons EuPDH$	1,29 ± 0,05	0,9828	4,28 ± 0,16
$Eu^{3+} + 8PDH \rightleftharpoons Eu(PDH)_8$	8,3 ± 2,0	0,6914	22,0 ± 4,3
$Eu(OH)^{2+} + 6PDH \rightleftharpoons Eu(OH)(PDH)_6$	5,5 ± 1,3	0,7233	15,4 ± 2,8
$Eu(OH)_2^+ + 3PDH \rightleftharpoons Eu(OH)_2(PDH)_3$	2,6 ± 0,6	0,8061	8,1 ± 1,3
$Eu(OH)_3 + 2PDH \rightleftharpoons Eu(OH)_3(PDH)_2$	2,2 ± 0,2	0,9919	6,28 ± 0,36
$EuA^+ + 6PDH \rightleftharpoons Eu(PDH)_6$	6,3 ± 3,0	0,5247	18,6 ± 6,3

La Figure IV-91 (a) et le Tableau IV-24 montrent que le système peut être décrit de manière globale par l'équation $Eu_{nc} + PDH \rightleftharpoons EuPDH$ avec $[Eu]_{nc} = [Eu^{3+}] + [Eu(OH)^{2+}] + [Eu(OH)_2^+] + [Eu(OH)_3] + [EuA^+]$ où A est l'adipate, et par la constante de complexation $\log_{10}(K_{op}) = 3,9 \pm 0,2$. Cette valeur est supérieure à $1,11 \pm 0,05$, c'est-à-dire la valeur obtenue par Reiller *et al.* (2017) pour la complexation de l'euporium(III) par les PDH issus du PVC radio-oxydé à 10 000 kGy. Cette observation tend à montrer que la nature chimique des ligands formés par le polyesteruréthane et le PVC est différente.

Les autres tracés de la Figure IV-91 prennent en compte explicitement la formation des complexes hydroxo. Ils présentent tous deux pentes, ce qui implique la formation successive de deux complexes. Les pentes nulles et négatives obtenues pour le premier complexe lors de l'étude des systèmes $Eu(OH)^{2+}$, $Eu(OH)_2^+$, $Eu(OH)_3$ et EuA^+ (Figure IV-91 c, d, e, f respectivement) invalident l'hypothèse de la participation de ces espèces lors de la première complexation avec le(s) ligand(s) PDH. Seule l'espèce Eu^{3+} présente une pente positive non nulle. La première réaction de complexation (jusqu'à $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}_C \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$) s'écrit donc $Eu^{3+} + PDH \rightleftharpoons EuPDH$ avec une constante $\log_{10}(K_{op}) = 4,3 \pm 0,4$. Dannoux (2007) a obtenu un $\log_{10}(K_{op})$ compris entre 2,3 à 3,3 pour la même réaction Eu-PDH issus de polyétheruréthanes irradiés à 750 ; 5000 et 20 000 kGy et lixiviés en eau pure. Cependant, cet auteur avait réalisé ses calculs en prenant en compte la concentration estimée en oligomères et non la concentration de COT. Ses données ne sont donc pas directement comparables aux nôtres.

La deuxième partie des courbes de la Figure IV-91, aux valeurs de $\log_{10}[COT]$ plus élevées et correspondant au second complexe, est moins linéaire. Elle impliquerait un nombre plus important d'entités PDH et une constante de complexation plus élevée : par exemple, pour l'espèce Eu^{3+} nous trouvons $Eu^{3+} + 8PDH \rightleftharpoons Eu(PDH)_8$ avec $\log_{10}(K_{op}) = 22 \pm 8$. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Reiller *et al.* (2017) lors de l'étude de la complexation de l'euporium(III) par les PDH issus d'un PVC irradié à 10 000 kGy. La structure chimique du PVC étudié par Reiller *et al.* (2017) et du PRe sont très différents. La structure des PDH ainsi que les quantités relâchées en solution sont donc différentes entre le PVC et le PRe. Les

similitudes relevées entre le comportement des PDH du PVC irradié et celui des PDH du PRe irradié sont donc surprenantes et pourraient correspondre à une coïncidence.

2.2.3 Identification des ligands

La technique de SLRT donne accès au pouvoir complexant des ligands présents parmi les PDH mais elle ne permet pas d'identifier la structure du ou des ligand(s). La spectrométrie de masse peut être employée afin d'atteindre ce but (Moulin *et al.*, 2006). Le principe est d'obtenir un spectre de masse du complexe en injection directe dans un spectromètre de masse en tandem avec une source d'ionisation electrospray (ESI-MS-MS) et de repérer les éventuels pics du spectre de masse qui comporte le massif isotopique caractéristique de l'euporium. Ces pics correspondent à l'euporium non complexé ou complexé. Les pics représentant l'euporium complexé peuvent être isolés et fragmentés de manière à les identifier (le principe de l'ESI et de la MS-MS est rappelé en annexe 1.2).

La Figure IV-92 présente le spectre ESI-MS d'une solution d'euporium non complexé. L'euporium présente un massif isotopique caractéristique puisqu'il possède deux isotopes présents naturellement en quantités quasiment égales : l'isotope ^{151}Eu dont l'abondance isotopique est de 48 % et l'isotope ^{153}Eu à 52 % (Meija *et al.*, 2016). L'euporium n'est pas toujours observé avec un degré d'oxydation +III sur le spectre : du fait des différences de potentiel intenses appliquées en ESI-MS, des réactions de réduction peuvent avoir lieu dans la source d'ionisation. Ainsi, sur le spectre, il est possible d'observer $\text{Eu}^{(I)+}$ et $\text{Eu}^{(II)}(\text{OH})^+$ par exemple. Des ions adduits sont également formés : $\text{Eu}(\text{NO}_3)^+$ et $\text{Eu}(\text{HNO})^+$.

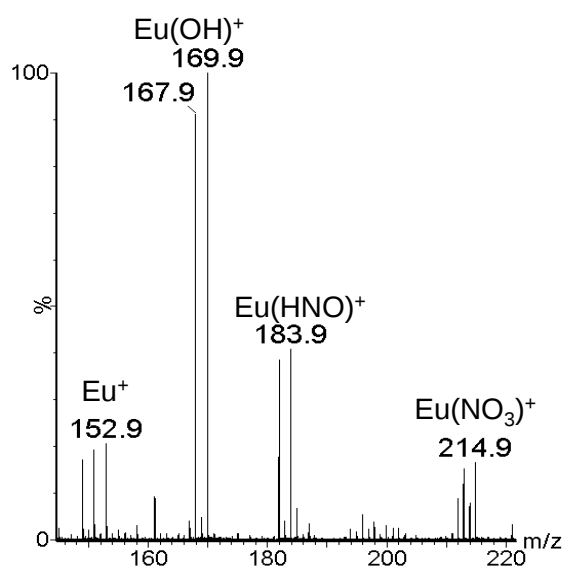


Figure IV-92 – Spectre de masse ESI-MS (mode positif) d'une solution de nitrate d'euporium à $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ dans de l'eau pure (pH 6,0).

L'euporium est mis en contact avec le lixiviat réalisé à partir du PRe irradié à 1000 kGy et lixivié en eau basique à 60°C pendant 31 jours et la solution obtenue est directement analysée

par ESI-MS. Différents facteurs de dilution ont été appliqués au lixiviat afin de pouvoir identifier les complexes observés à pH « neutre » (entre 6 et 10) et basique (entre 10 et 13,3) (cf. §2.2.2 de ce chapitre).

Malgré plusieurs tentatives d'identification, le(s) complexe(s) formés à pH basique n'ont pas pu être détectés par ESI-MS. Ce problème de détection peut avoir plusieurs origines :

- Le complexe Eu-PDH ne s'ionise pas dans la source ESI.
- La concentration du complexe Eu-PDH est trop faible pour que le complexe puisse être détecté par cette technique.
- Les PDH (principalement l'acide adipique), de par leur capacité à s'ioniser facilement, masquent le signal du complexe.

En revanche, les complexes formés à pH « neutre » ont été détectés, isolés et fragmentés. Le spectre représenté en Figure IV-93 correspond à l'analyse d'une solution Eu-PDH à pH 9,4. L'euporium libre est présent sur le spectre avec le massif isotopique à m/z 167,9-169,9. Le complexe Eu-adipate est également observé à m/z 296,0-298,0 (attribution des pics en annexe 7.4). Le massif isotopique à m/z 314,0-316,0 correspond également à Eu-adipate, mais avec une molécule d'eau. Des pics caractéristiques de l'adipate et des sels sont aussi présents (l'attribution de ces pics est développée en annexe 7.4). Les pics mis en couleur sur le spectre correspondent à des ions Eu-PDH dont l'attribution est confirmée par le massif isotopique caractéristique de l'euporium. Néanmoins, la nature des ligands ne peut être identifiée par simple MS : une analyse par MS-MS est nécessaire pour les pics suivants : m/z 260,0-262,0 ; 385,0-387,0 ; 403,0-405,0 ; 706,9-708,9 et 722,9-724,9.

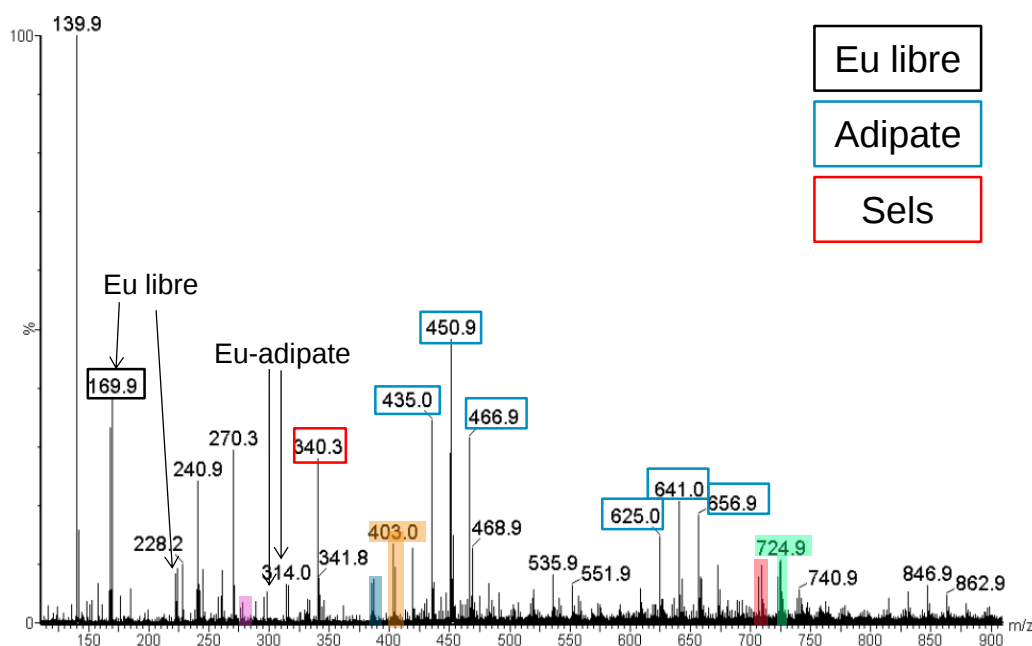


Figure IV-93 – Spectre ESI-MS (mode positif) d'un lixiviat de PURE irradié à 1000 kGy et lixivié avec ajustement de pH en eau basique à 60°C pendant 31 jours, dilué par 1500 en eau pure et mis en contact avec 10^{-4} mol·kg_{eau}⁻¹ d'euporium, pH final de la solution : 9,4. L'attribution des pics de l'adipate est détaillée en annexe 7.4. Les pics mis en couleurs correspondent aux complexes Eu-PDH à pH « neutre ».

Chapitre IV : Complexation de l'euporium par des produits de dégradation hydrosolubles du polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié

Ces pics ont été sélectionnés et isolés grâce au quadripôle présent dans le spectromètre ESI-MS-MS. Ils ont ensuite été fragmentés et analysés dans le second analyseur dans le but de proposer une structure pour le ligand. À titre d'exemple, le spectre de fragmentation obtenu pour l'ion 385 est présenté en Figure IV-94. Les pertes de masse observées sont caractéristiques d'un oligomère issu de segment souple. Cet oligomère a été identifié parmi les résidus de synthèse et est également formé par radio-oxydation (cf. chapitre II, §3.2). Sa structure est rappelée sur la Figure IV-94 en haut à droite.

Les identifications des autres ions sont répertoriées dans le Tableau IV-25. Deux ligands sont identifiés : l'oligomère et l'adipate. Ces derniers ne permettent pas d'induire un effet antenne comme cela a été observé pour le système Eu-PDH à pH 13,3 (cf. §2.2.1, Figure IV-86). Il semble donc que la nature des ligands à pH « neutre » et à pH basique est différente.

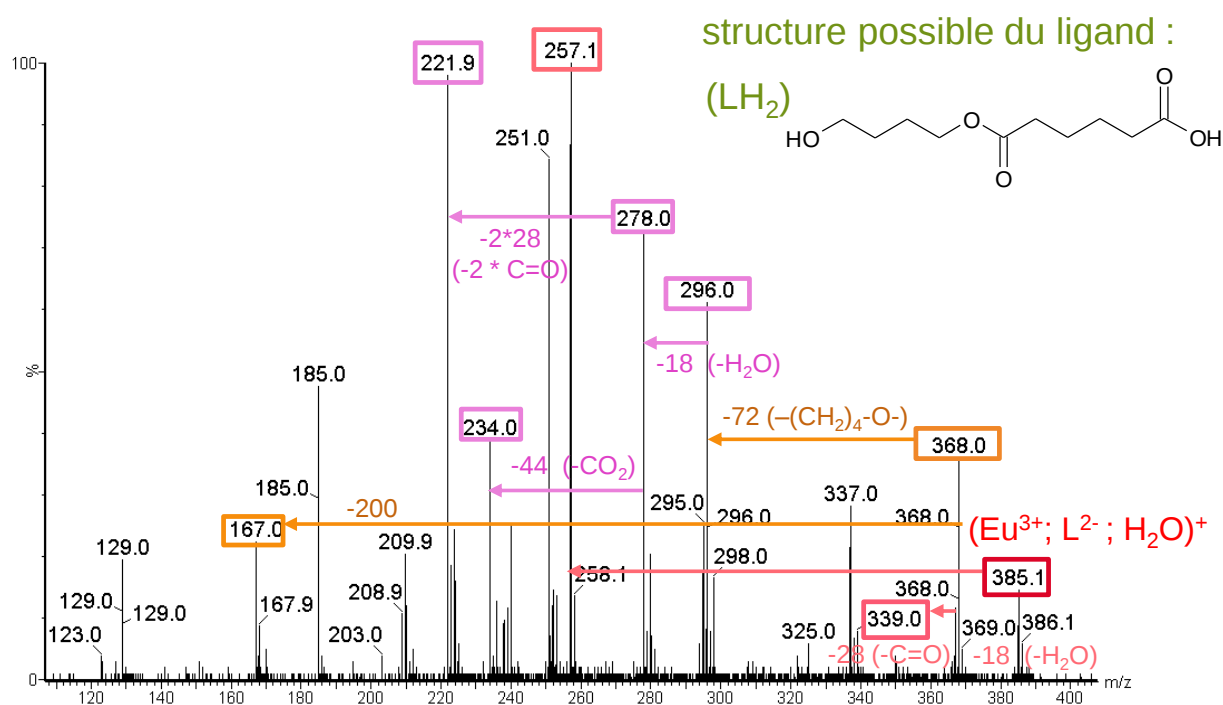


Figure IV-94 – Fragmentation de l'ion m/z 385 par ESI-MS-MS (mode positif). L'ion m/z 385 a été obtenu à partir d'un lixiviat de PRe irradié à 1000 kGy et lixivié avec ajustement de pH en eau basique à 60°C pendant 31 jours, dilué par 1500 en eau pure et mis en contact avec 10^{-4} mol·kg_{eau}⁻¹ d'euporium.

Chapitre IV : Complexation de l'euporium par des produits de dégradation hydrosolubles du polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié

Tableau IV-25 – Récapitulatif de l'attribution des ions présentant le massif isotopique de l'euporium en solution Eu-PDH issus du PUn irradié à 1000 kGy et lixivié avec ajustement de pH en eau basique à 60°C pendant 31 jours, dilué par 1500 en eau pure et mis en contact avec 10^{-4} mol·kg_{eau}⁻¹ d'euporium, pH 9,4. A : adipate, L : ligand oligomère, Na et K : sodium et potassium présents en solution.

Massif (m/z)	Attribution
167,9-169,9	[Eu ^(II) (OH)] ⁺
221,9-223,9	[Eu ^(II) (OH)(H ₂ O) ₃] ⁺
260,0-262,0	Non attribué
269,0-298,0	[Eu ^(II) (AH)] ⁺
314,0-316,0	[Eu ^(II) (AH)(H ₂ O)] ⁺
385,0-387,0	[Eu ^(III) (L)(H ₂ O)] ⁺
403,0-405,0	[Eu ^(III) (L)(H ₂ O) ₂] ⁺
706,9-708,9	[Eu ^(III) (A) ₃ (K) ₂ (Na) ₂] ⁺
722,9-724,9	[Eu ^(III) (A) ₃ (K) ₂ (Na) ₂ (H ₂ O)] ⁺

L'interaction des PDH avec l'euporium(III) a été étudiée. A pH 13,3, les PDH issus du PURm non irradié et irradié jusqu'à 10 000 kGy et les PDH issus du PUn irradié jusqu'à 4000 kGy sont capables de complexer l'euporium(III). Un effet des charges et additifs a été observé. Il est probable que cet effet soit induit par la silice présente dans le PURm. Celle-ci pourrait absorber le faisceau incident ou émis, ou adsorber/complexer les PDH issus du PURm, inhibant ainsi le signal de fluorescence. Un effet d'antenne a été également observé, ce qui pourrait indiquer la présence de ligands aromatiques provenant des segments rigides des polymères. Deux temps de vie de luminescence ont été ajustés à 80 et 340 µs. Ces résultats témoignent de la probable présence de deux complexes en solution à pH basique.

Le spectre d'émission obtenu pour le système Eu-PDH du PUn irradié à 1000 kGy étant intense, nous avons tenté d'estimer le pouvoir complexant de ces PDH. Le pouvoir complexant n'a pas pu être déterminé à pH fixe 13,3 du fait de la limitation par la concentration en PDH dans le lixiviat. Afin de s'affranchir de cette contrainte, une analyse a été effectuée en faisant varier le pH. La variation de pH et de concentration en PDH a permis de mettre en évidence la formation d'au moins deux complexes : un état complexé à pH « neutre » entre 6 et 10 et un état complexé à pH basique au-dessus de 10. Un plateau de saturation de complexation étant observé pour l'état complexé à pH neutre, nous avons pu proposer des constantes de complexation entre pH 6 et 10. Tout d'abord, il y a formation d'un premier complexe qui correspondrait à la réaction $Eu^{3+} + PDH \rightleftharpoons EuPDH$ avec une constante $\log_{10}(K_{op}) = 4,3 \pm 0,4$. Ensuite, un deuxième complexe est formé avec une stœchiométrie et une constante de complexation plus importantes.

L'identification des ligands pour le système Eu-PDH du PUn irradié à 1000 kGy a été entreprise. Le(s) ligand(s) à pH basique n'a(ont) pas pu être identifié(s). Néanmoins deux ligands à pH « neutre » ont été identifiés par MS-MS : l'adipate et un oligomère issu des segments souples. Ces résultats montrent que les ligands à pH « neutre » et à pH basique sont différents.

CONCLUSION

Afin d'évaluer l'interaction des PDH du PURm avec l'euporium(III), le pouvoir complexant de l'adipate, PDH majoritaire et ligand de l'euporium(III) de par ses deux fonctions acides, a été déterminé à la force ionique $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$ et est cohérente avec les valeurs obtenues par Wang *et al.* (2000) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$. La constante de complexation déterminée à force ionique nulle est de $\log_{10}(\beta^\circ) = 3,89 \pm 0,15$ pour la réaction $\text{Eu}^{3+} + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{EuA}^+$.

Connaissant le pouvoir complexant de l'adipate, il a été déterminé que ce dernier ne peut pas complexer l'euporium à pH 13,3 pour des concentrations en adipate inférieures ou égales à sa solubilité.

L'interaction des PDH réels, obtenus suite aux lixiviations, avec l'euporium(III) a été étudiée. À pH 13,3, les PDH issus du PURm non irradié et irradié jusqu'à 10 000 kGy et les PDH issus du PRe irradié jusqu'à 4000 kGy sont capables de complexer l'euporium(III). Un effet des charges et additifs a été observé. Il est probable que cet effet soit induit par la silice initialement présente dans le PURm. Cette dernière pourrait absorber le faisceau incident ou émis, ou adsorber/complexer les PDH issus du PURm inhibant ainsi le signal de fluorescence. Un effet d'antenne a également été observé, ce qui pourrait indiquer la présence de ligands aromatiques provenant des segments rigides des polymères (Alpha *et al.*, 1990 ; Kouhail, 2016). Deux temps de vie de luminescence ont été ajustés à 80 et 340 μs . Ces résultats témoignent de la probable présence de deux complexes en solution à pH basique.

Le spectre d'émission, obtenu pour le système Eu-PDH du PRe irradié à 1000 kGy étant intense, nous avons estimé le pouvoir complexant global de ces PDH. Le pouvoir complexant n'a pas pu être déterminé à pH fixe 13,3 du fait de la limitation par la concentration en PDH dans le lixiviat qui ne permet pas d'atteindre le plateau nécessaire à sa détermination. Afin de s'affranchir de cette contrainte, une analyse a été effectuée en faisant varier le pH. La variation de pH et de concentration en PDH a permis de mettre en évidence la formation d'au moins deux états complexés : un état complexé à pH « neutre » entre 6 et 10 et un état complexé à pH basique au-dessus de 10. Ayant obtenu un plateau de saturation de complexation pour l'état complexé à pH neutre, nous avons pu proposer des constantes de complexation pour cette gamme de pH. Tout d'abord, il y a formation d'un premier complexe qui correspondrait à la réaction $\text{Eu}^{3+} + \text{PDH} \rightleftharpoons \text{EuPDH}$ avec une constante $\log_{10}(K_{\text{op}}) = 4,3 \pm 0,4$. Ensuite, le deuxième complexe est formé à pH basique au-dessus de 10 avec une stœchiométrie et une constante de complexation plus importantes.

L'identification des ligands pour le système Eu-PDH du PRe irradié à 1000 kGy a été entreprise. Le(s) ligand(s) à pH basique n'ont pas pu être identifiés. Néanmoins deux ligands à pH « neutre » ont été identifiés par MS-MS : l'adipate et un oligomère issu des segments souples. Ces résultats montrent que les ligands à pH « neutre » et à pH basique sont différents

Chapitre IV : Complexation de l'euprium par des produits de dégradation hydrosolubles du polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié

car ces ligands ne permettent pas d'induire un effet antenne comme cela a été observé pour le système Eu-PDH à pH basique.

RÉFÉRENCES

- Alpha, B., Ballardini, R., Balzani, V., Lehn, J.-M., Perathoner, S., et Sabbatini, N. (1990) Antenna Effect in Luminescent Lanthanide Cryptates: a Photophysical Study, *Photochemistry and Photobiology*, **52**(2): p. 299-306.
- Binnemans, K. (2015) Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, **295**: p. 1-45.
- Bourbon, X., *Etude de la mobilisation, par des complexants organiques, des radionucléides contenus dans les déchets radioactifs de faible et moyenne activité*. 1994, thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Bretti, C., Cigala, R.M., Crea, F., Foti, C., et Sammartano, S. (2008) Solubility and activity coefficients of acidic and basic non-electrolytes in aqueous salt solutions: 3. Solubility and activity coefficients of adipic and pimelic acids in NaCl(aq), (CH₃)₄NCl(aq) and (C₂H₅)₄Nl(aq) at different ionic strengths and at t = 25 °C, *Fluid Phase Equilibria*, **263**(1): p. 43-54.
- Brevet, J., Claret, F., et Reiller, P.E. (2009) Spectral and temporal luminescent properties of Eu(III) in humic substance solutions from different origins, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **74**(2): p. 446-453.
- Carnall, W.T., Fields, P.R., et Rajnak, K. (1968) Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺, *The Journal of Chemical Physics*, **49**(10): p. 4450-4455.
- Carnall, W.T. et Rajnak, K. (1975) Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. II. Cm³⁺ *The Journal of Chemical Physics*, **63**(8): p. 3510-3514.
- Choppin, G.R. (2007) Actinide speciation in the environment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **273**(3): p. 695-703.
- Choppin, G.R., Dadgar, A., et Rizkalla, E.N. (1986) Thermodynamics of complexation of lanthanides by dicarboxylate ligands, *Inorganic Chemistry*, **25**(20): p. 3581-3584.
- Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane*. 2007, thèse Université Paris XI.
- Dobbs, J.C., Susetyo, W., Knight, F.E., Castles, M.A., Carreira, L.A., et Azarraga, L.V. (1989) A Novel Approach to Metal-Humic Complexation Studies by Lanthanide Ion Probe Spectroscopy, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **37**(1): p. 1-17.
- Guillaumont, R., Franghanel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I., et Rand, M.H., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. Chemical Thermodynamics. 2003, Issy-les-Moulineaux: OECD Nuclear Energy Agency.
- Horrocks, W.D., Schmidt, G.F., Sudnick, D.R., Kittrell, C., et Bernheim, R.A. (1977) Laser-induced lanthanide ion luminescence lifetime measurements by direct excitation of

metal ion levels. A new class of structural probe for calcium-binding proteins and nucleic acids, *Journal of the American Chemical Society*, **99**(7): p. 2378-2380.

Hummel, W., Berner, U.R., Curti, E., Pearson, F.J., et Thoenen, T. (2002) Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, *NAGRA report, NTB 02-06*. Parkland, FL, USA.

Janot, N., Benedetti, M.F., et Reiller, P.E. (2013) Influence of solution parameters on europium(III), α -Al₂O₃, and humic acid interactions: Macroscopic and time-resolved laser-induced luminescence data, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **123**: p. 35-54.

Jedináková-Křížová, V. (1998) Migration of radionuclides in the environment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **229**(1-2): p. 13-18.

Judd, B.R. (1962) Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review*, **127**(3): p. 750-761.

Keith-Roach, M.J. (2008) The speciation, stability, solubility and biodegradation of organic co-contaminant radionuclide complexes: A review, *Science of The Total Environment*, **396**(1): p. 1-11.

Kouhail, Y.Z., *Influence de la compétition des anions (hydroxydes, carbonates) sur la complexation des lanthanides trivalents par la matière organique naturelle : cas des substances humiques*. 2016, thèse Université Paris Diderot.

Kouhail, Y.Z., Benedetti, M.F., et Reiller, P.E. (2016) Eu(III)–Fulvic Acid Complexation: Evidence of Fulvic Acid Concentration Dependent Interactions by Time-Resolved Luminescence Spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, **50**(7): p. 3706-3713.

Kuke, S., Marmodée, B., Eidner, S., Schilde, U., et Kumke, M.U. (2010) Intramolecular deactivation processes in complexes of salicylic acid or glycolic acid with Eu(III), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**(4): p. 1333-1340.

Marmodée, B., de Klerk, J.S., Ariese, F., Gooijer, C., et Kumke, M.U. (2009) High-resolution steady-state and time-resolved luminescence studies on the complexes of Eu(III) with aromatic or aliphatic carboxylic acids, *Analytica Chimica Acta*, **652**(1–2): p. 285-294.

Meija, J., Coplen Tyler, B., Berglund, M., Brand Willi, A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden Norman, E., Irrgeher, J., Loss Robert, D., Walczyk, T., et Prohaska, T., *Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry*. 2016. p. 293.

Moncorgé, R. (2015) Matériaux luminescents : techniques de caractérisation optique et spectroscopique, *Techniques de l'ingénieur*.

Moreau, P., Colette-Maatouk, S., Vitorge, P., Gareil, P., et Reiller, P.E. (2015) Complexation of europium(III) by hydroxybenzoic acids: A time-resolved luminescence spectroscopy study, *Inorganica Chimica Acta*, **432**: p. 81-88.

Moulin, C., Amekraz, B., Colette, S., Doizi, D., Jacopin, C., Lamouroux, C., et Plancque, G. (2006) Electrospray mass spectrometry for actinides and lanthanide speciation, *Journal of Alloys and Compounds*, **408–412**: p. 1242-1245.

NIST, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: version 8.0*. 2013: United States National Institute of Standards and Technology

Chapitre IV : Complexation de l'euporium par des produits de dégradation hydrosolubles du polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié

Ofelt, G.S. (1962) Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, *The Journal of Chemical Physics*, **37**(3): p. 511-520.

Plancque, G., Maurice, Y., Moulin, V., Toulhoat, P., et Moulin, C. (2005) On the Use of Spectroscopic Techniques for Interaction Studies, Part I: Complexation between Europium and Small Organic Ligands, *Applied Spectroscopy*, **59**(4): p. 432-441.

Plancque, G., Moulin, V., Toulhoat, P., et Moulin, C. (2003) Europium speciation by time-resolved laser-induced fluorescence, *Analytica Chimica Acta*, **478**(1): p. 11-22.

Primus, P.-A. et Kumke, M.U. (2012) Flash Photolysis Study of Complexes between Salicylic Acid and Lanthanide Ions in Water, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**(4): p. 1176-1182.

Reiller, P.E. et Brevet, J. (2010) Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: Spectroscopic evidence of two different excited species, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **75**(2): p. 629-636.

Reiller, P.E., Fromentin, E., Ferry, M., Dannoux-Papin, A., Badji, H., Tabarant, M., et Vercouter, T. (2017) Complexing power of hydro-soluble degradation products from irradiated polyvinylchloride: influence on Eu(OH)₃(s) solubility and Eu(III) speciation in neutral to alkaline environment, *Radiochimica Acta*, **105**(8): p. 665-675.

Rozaini, M.Z.H. et Brimblecombe, P. (2009) The solubility measurements of sodium dicarboxylate salts; sodium oxalate, malonate, succinate, glutarate, and adipate in water from T=(279.15 to 358.15)K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **41**(9): p. 980-983.

Skytte Jensen, B., *The geochemistry of Radionuclides with Long Half-Lives, their expected migration behaviour*. 1980, Roskilde, Denmark: Riso National Laboratory, 87-550-0712-0.

Tits, J., Stumpf, T., Rabung, T., Wieland, E., et Fanghänel, T. (2003) Uptake of Cm(III) and Eu(III) by Calcium Silicate Hydrates: A Solution Chemistry and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study, *Environmental Science & Technology*, **37**(16): p. 3568-3573.

Wagner, J.-F. et Vian, A. (1999) Analyse de l'uranium et des éléments transuraniens, *Techniques de l'ingénieur*.

Wang, Z.M., van de Burgt, L.J., et Choppin, G.R. (2000) Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, **310**(2): p. 248-256.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les objectifs de ce travail étaient les suivants :

- **Caractériser** et quantifier les PDH du PURm non irradié et irradié ;
- Étudier la **cinétique** de la lixiviation du PURm non irradié et irradié ;
- Proposer des **mécanismes** de dégradation ;
- Identifier les produits **pouvant complexer** les radionucléides dans une eau équilibrée avec une phase cimentaire.

Les résultats obtenus pour chacun de ces objectifs sont les suivants.

Caractériser et quantifier les produits de dégradation hydrosolubles du polymère industriel polyesteruréthane Mapa non irradié et irradié.

Afin d'atteindre cet objectif, le PURm a tout d'abord été caractérisé. Il est majoritairement constitué de couches polyesteruréthane (95 % de l'épaisseur du film de polymère) et de polyétheruréthane. La résine de ce polymère industriel comporte 25,5 % en masse de segments rigides aromatiques et 63,4 % en masse de segments souples aliphatiques. Les charges et additifs constituent les 11,1 % restants. Il s'agit très probablement majoritairement de silice. Un antioxydant, un réticulant, des plastifiants et des lubrifiants ont été également identifiés parmi les additifs. Des oligomères, résidus de synthèse, sont également présents.

Suite à cette caractérisation, un polymère modèle a été identifié : il s'agit du polyesteruréthane Estane® 5703 (PURe). Ce polymère a également été caractérisé. La structure chimique des segments souples et rigides du polymère modèle est similaire à celle du polymère industriel. Le modèle possède une proportion légèrement plus importante de segments souples que l'industriel. L'étude de la dégradation du polymère modèle dans des conditions similaires au PURm, permet d'évaluer l'effet des charges et additifs sur les mécanismes de dégradation de ce matériau industriel.

Les polymères ont ensuite été radio-oxydés avec des rayonnements γ , jusqu'à une dose de 10 000 kGy. Les matériaux radio-oxydés ont été caractérisés et il a été mis en évidence que le taux d'oxydation du matériau augmente avec la dose reçue. La création de groupes hydroxyles suite à la radio-oxydation a également été observée. Conformément à la littérature, l'aspect physique des matériaux change en fonction de la dose reçue : ils jaunissent et leur tenue évolue.

Les produits de radio-oxydation de faible masse molaire ont également été extraits par thermodésorption et par extraction au méthanol puis ont été analysés. Des esters, des acides carboxyliques, des alcools, un composé aromatique et des oligomères issus des segments souples ont été identifiés. Ces produits de radio-oxydation présentent des groupes oxydés,

conformément aux observations de la littérature. À travers l'identification de ces produits de radio-oxydation, des scissions de chaîne sont clairement identifiables. Les molécules et oligomères identifiés sont très majoritairement issus des segments souples, montrant que pour les deux polyesteruréthanes, les scissions de chaîne interviennent probablement préférentiellement sur la liaison $-\text{CH}_2\text{-O}-$ de la liaison ester. Cependant, le phénomène de réticulation n'est pas négligeable. La présence d'additifs et de charges favorise les réticulations par rapport aux scissions de chaînes.

L'effet de la deuxième étape de dégradation en condition de stockage, la lixiviation, a été ensuite étudiée. Les protocoles de lixiviation mis au point au LRMO il y a quelques années ont été repris et améliorés. Des lixiviations ont été menées sur les polymères non irradiés et sur les polymères irradiés.

Quelle que soit la dose reçue par le PURm, l'acide adipique et le butane-1,4-diol sont les deux produits majoritaires dans les lixiviats effectués en eau basique. L'effet de la radio-oxydation sur la nature chimique des PDH est faible jusqu'à 1000 kGy. À partir de 4000 kGy, la concentration en acide adipique diminue et la diversité des acides identifiés et quantifiés augmente. Plus le polymère est irradié, plus son lixiviât en eau basique est coloré. Cette coloration pourrait correspondre à l'apparition de PDH aromatiques avec la dose. Néanmoins, ceux-ci semblent peu hydrosolubles car ils n'ont pas été détectés dans les lixiviats par les techniques analytiques employées pendant ce travail.

Le pH est le paramètre étudié le plus influant sur la lixiviation du PURm. Le COT relâché en eau pure est jusqu'à 36 fois inférieur au COT relâché en eau basique dans les mêmes conditions de lixiviation. En eau pure, les phénomènes prédominants lors de la lixiviation seraient la diffusion des résidus de synthèse et des produits de radio-oxydation.

Les charges et additifs auraient une influence limitée sur la nature et la concentration des PDH. En revanche, concernant la cinétique de dégradation du PURm irradié et lixivié en eau basique, un effet retard induit par les charges et additifs a été observé à 500 et 1000 kGy.

Étudier la cinétique de lixiviation du PURm non irradié et irradié.

Les données de lixiviation acquises à 40 et 60°C pour l'étude cinétique, menées sur le PURm radio-oxydé jusqu'à 1000 kGy, corrélaient avec le modèle proposé par Yoon *et al.* (1997). Cependant, les données à température ambiante (22°C en moyenne) ne sont pas en accord avec ce modèle. Un phénomène additionnel, non pris en compte dans le modèle de Yoon, accélère la réaction de lixiviation à 22°C aux temps courts. Plusieurs hypothèses ont été formulées. Il a été montré que ce n'est pas l'autocatalyse qui permet d'expliquer les données obtenues. Malheureusement, à ce jour, ces résultats n'ont pas pu être expliqués.

Il semble néanmoins qu'aux temps de lixiviation longs, le plateau atteint soit similaire quelle que soit la température employée dans cette étude. La connaissance de ce plateau permet de

déterminer l'énergie d'activation en fonction de la dose par la méthode de Bernstein et Gillen (2010). Les énergies d'activation calculées entre 22 et 60°C sont similaires aux énergies d'activation obtenues par Bender *et al.* (1958), Schliecker *et al.* (2003) et Grancarić et Kallay (1993) pour l'hydrolyse d'un groupe ester. L'énergie d'activation de la lixiviation du PURm diminue quand la dose augmente.

Proposer des mécanismes de dégradation lors de la lixiviation.

Les résultats obtenus lors de la caractérisation des PDH et de l'étude cinétique convergent vers une même conclusion : le mécanisme prédominant lors de la lixiviation en milieu basique du PURm non irradié et irradié est l'hydrolyse des groupes esters des segments souples.

Identifier les produits pouvant complexer les radionucléides dans une eau équilibrée avec une phase cimentaire.

La complexation de l'euporium(III), simulant les actinides(III), avec les PDH a été étudiée. Tout d'abord, le pouvoir complexant de l'adipate, PDH majoritaire et ligand de l'euporium(III) de par ses deux fonctions acides, a été déterminé à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaClO}_4$ et est cohérente avec les valeurs obtenues par Wang *et al.* (2000) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1} \text{ NaCl}$. La constante de complexation estimée à force ionique nulle est donc égale à $\log_{10}(\beta^\circ) = 3,6 \pm 0,2$ pour la réaction $\text{Eu}^{3+} + \text{A}^{2-} \rightleftharpoons \text{EuA}^+$. Cette donnée étant obtenue, il a été déterminé que l'adipate ne peut pas complexer l'euporium à pH 13,3 pour des concentrations en adipate inférieures à sa solubilité.

L'interaction des PDH réels, obtenus suite aux lixiviations, avec l'euporium(III) a été étudiée. A pH basique, les PDH issus du PURm non irradié et irradié jusqu'à 10 000 kGy et les PDH issus du PURE irradié jusqu'à 4000 kGy sont en mesure de complexer l'euporium(III). Le spectre d'émission de l'euporium(III) obtenu en SLRT est plus intense au contact des PDH du PURE irradié qu'au contact des PDH du PURm irradié, pour les mêmes conditions de radio-oxydation et de lixiviation. Il y a donc un effet des charges et additifs. Un effet antenne a été observé sur le spectre d'excitation de l'euporium(III) complexé par les PDH. Cet effet a déjà été mis en évidence lors de la complexation de l'euporium(III) par des ligands aromatiques (Kouhail, 2016). Deux temps de vie de luminescence ont été ajustés à 80 et 340 μs . Ces résultats témoignent de la présence de deux états excités, donc probablement de deux complexes en solution à pH basique.

Le spectre d'émission, obtenu pour le système Eu-PDH du PURE irradié à 1000 kGy étant intense, nous avons choisi d'étudier ce lixiviat et d'estimer le pouvoir complexant global de ces PDH. Le pouvoir complexant n'a pas pu être déterminé à pH fixe 13,3 du fait de la limitation par la concentration en PDH dans le lixiviat. Afin de s'affranchir de cette contrainte, une analyse a été effectuée en faisant varier le pH. La variation de pH et de concentration en PDH a permis de mettre en évidence la formation d'au moins deux états complexés : un état complexé à pH « neutre » entre 6 et 10 et un état complexé à pH basique entre 10 et 13,3.

Ayant obtenu un plateau de saturation de complexation pour l'état complexé à pH neutre, des constantes de complexation pour cette gamme de pH ont pu être proposées. Tout d'abord, il y a formation d'un premier complexe qui correspondrait à la réaction $Eu^{3+} + PDH \rightleftharpoons EuPDH$ avec une constante $\log_{10}(K_{op}) = 4,3 \pm 0,4$. Ensuite, un deuxième complexe est formé avec une stœchiométrie et une constante de complexation plus importantes.

L'identification des ligands pour le système Eu-PDH du PRe irradié à 1000 kGy a été entreprise. Le(s) ligand(s) à pH basique n'ont pas pu être identifiés. Néanmoins deux ligands à pH neutre ont été identifiés par MS-MS : l'adipate et un oligomère issu des segments souples.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses.

Caractérisation

Il a été conclu que les oligomères issus des segments souples peuvent jouer un rôle au niveau de la complexation de l'euporium(III) par les PDH. Leur quantification pourrait être envisagée par chromatographie en phase liquide.

Cinétique

Dans le cadre du contexte industriel Cigéo, la température des colis devrait être comprise entre 22 et 56°C. L'écart cinétique observé à 22°C par rapport aux lixiviations qui jusqu'à présent avaient été réalisées à 60°C peut poser un problème de représentativité des données acquises à ce jour. La différence observée en fonction de la température est évidente aux temps courts, mais elle semble diminuer aux temps longs, voire s'annuler sur la valeur du plateau atteint par la perte de masse. Il conviendrait, pour valider cette hypothèse, de continuer les lixiviations avec renouvellement à température ambiante afin de valider la valeur du plateau à cette température.

Il pourrait être intéressant d'acquérir des données cinétiques à des températures intermédiaires (30 et 50°C par exemple) afin d'obtenir une énergie d'activation plus précise et de déterminer la température où le changement de cinétique opère.

Une autre perspective serait d'identifier le phénomène prédominant au début de la lixiviation à température ambiante. Plusieurs hypothèses ont déjà été émises dans le chapitre III. Parmi ces hypothèses, le relâchement d'oligomères issus de la synthèse du PURm pourrait être vérifié en caractérisant les solutions obtenues à chaque renouvellement de solution lixiviante lors des lixiviations avec renouvellement. L'hypothèse d'une réaction d'hydrolyse qui se ferait davantage en surface qu'en volume pourrait être entreprise en réalisant des lixiviations avec différents rapports surface/masse.

Complexation

Lors de cette étude, l'identification de(s) ligand(s) à pH basique ainsi que la détermination de leur pouvoir complexant ont été entreprises mais n'ont pas abouti. L'identification des ligands constitue un défi analytique du fait du manque de connaissances sur leur structure chimique, de la présence d'eau (solvant peu adapté aux techniques analytiques usuelles), des effets de matrice que présentent les fortes concentrations en sels afin de maintenir le pH basique et de l'importante concentration de l'acide adipique et du butane-1,4-diol en solution.

Les résultats présentés dans ce travail montrent que la formation des complexes suivie de leur identification est une démarche prometteuse pour identifier des ligands. L'effort pourrait donc être mis sur la mise en évidence de la formation du complexe, son isolement, puis son identification par des techniques de spectrométrie de masse, de type spectrométrie de masse en tandem voire spectrométrie de masse multi-étapes.

L'isolement des complexes à pH basique peut être envisagé par le développement de méthodes séparatives. La technique la plus adaptée serait peut-être la chromatographie en phase liquide. Une méthode d'extraction liquide-liquide ou solide-liquide pourrait également éliminer les deux PDH majoritaires tout en isolant les complexes.

Les observations faites en SLRT lors de cette étude ont permis d'émettre l'hypothèse que les ligands à pH basique sont de nature aromatique. Des méthodes utilisant des sources d'ionisation adaptées aux molécules apolaires pourraient être développées comme l'APCI-MS-MS ou l'ASAP-MS-MS.

Dans le cas du polymère modèle, il a été mis en évidence que les ligands étaient en partie formés par la radio-oxydation. De plus, dans le cas de lixiviations en eau pure, l'hydrolyse des groupes esters n'est pas la réaction prédominante, donc la concentration en acide adipique et en butane-1,4-diol dans les lixiviats est faible. Dans le cas où le(s) ligand(s) sont formé(s) uniquement par radio-oxydation, une étude plus approfondie sur les lixiviats en eau pure permettrait peut-être d'identifier le(s) ligand(s).

La détermination du pouvoir complexant des PDH à pH basique est limitée par la concentration de ligands obtenus dans les lixiviats. Trois perspectives peuvent être envisagées afin de contourner cette limite :

- L'identification des ligands. Si les ligands sont disponibles commercialement ou synthétisables, des solutions plus concentrées en ligands permettraient de déterminer le pouvoir complexant de ces molécules, à condition de ne pas être limité par leur solubilité dans les conditions de l'étude.
- L'évaporation contrôlée de l'eau des lixiviats afin de concentrer le(s) ligand(s) en solution.
- La préparation de lixiviats plus concentrés en employant un rapport masse de polymère sur masse de solution lixivante plus élevé, toujours à condition de ne pas atteindre les limites de solubilité des différents PDH.

Un paramètre important pour l'évaluation du niveau de confinement du site de stockage profond est la stabilité dans le temps des complexes. Une étude cinétique des complexes par SLRT permettrait d'accéder à ce paramètre.

Ce travail s'est focalisé sur un espace délimité du site de stockage : les radionucléides au contact des polymères, conditionnés dans les colis de déchets MA-VL. Afin d'évaluer précisément le niveau de confinement des radionucléides dans le site de stockage, il pourrait être envisagé d'évaluer l'effet de la complexation sur le transport des radionucléides à travers les différentes barrières de confinement en béton puis en argilite.

Enfin, il serait très intéressant d'étudier l'interaction des PDH avec de réels actinides, notamment de degré oxydation +IV comme le thorium.

RÉFÉRENCES

Bender, M.L., Ginger, R.D., et Unik, J.P. (1958) Activation Energies of the Hydrolysis of Esters and Amides Involving Carbonyl Oxygen Exchange, *Journal of the American Chemical Society*, **80**(5): p. 1044-1048.

Bernstein, R. et Gillen, K.T. (2010) Nylon 6.6 accelerating aging studies: II. Long-term thermal-oxidative and hydrolysis results, *Polymer Degradation and Stability*, **95**(9): p. 1471-1479.

Grancarić, A.M. et Kallay, N. (1993) Kinetics of polyester fiber alkaline hydrolysis: Effect of temperature and cationic surfactants, *Journal of Applied Polymer Science*, **49**(1): p. 175-181.

Kouhail, Y.Z., *Influence de la compétition des anions (hydroxydes, carbonates) sur la complexation des lanthanides trivalents par la matière organique naturelle : cas des substances humiques*. 2016, thèse Université Paris Diderot.

Schliecker, G., Schmidt, C., Fuchs, S., et Kissel, T. (2003) Characterization of a homologous series of d,l-lactic acid oligomers; a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro, *Biomaterials*, **24**(21): p. 3835-3844.

Wang, Z.M., van de Burgt, L.J., et Choppin, G.R. (2000) Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, **310**(2): p. 248-256.

Yoon, J.-S., Jin, H.-J., Chin, I.-J., Kim, C., et Kim, M.-N. (1997) Theoretical prediction of weight loss and molecular weight during random chain scission degradation of polymers, *Polymer*, **38**(14): p. 3573-3579.

ANNEXES

1. TECHNIQUES ANALYTIQUES

1.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER EN RÉFLEXION TOTALE ATTÉNUÉE (FTIR-ATR)

1.1.1 Principe de la FTIR-ATR

La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet de caractériser et de quantifier des molécules. Le principe est de mesurer l'absorption d'un rayonnement électromagnétique infrarouge par les atomes présents dans la molécule à étudier. L'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du rayonnement donne des indications sur les liaisons covalentes constituant la molécule.

Un rayonnement infrarouge possède une longueur d'onde entre 0,8 μm et 5 mm. Souvent, l'absorption est évaluée en fonction du nombre d'onde (σ en cm^{-1}) au lieu de la longueur d'onde (λ en cm). Le nombre d'onde est l'inverse de la longueur d'onde. Afin de caractériser une molécule organique ou un polymère, un balayage du nombre d'onde dans la gamme 650-4000 cm^{-1} est en général suffisant.

Lorsque les atomes constituant la molécule à caractériser absorbent une partie du rayonnement infrarouge, leurs électrons passent de leur état fondamental à un état excité. Afin de revenir à leur état fondamental, les atomes peuvent se désexciter en se mettant en mouvement par deux types de vibration : élongation ou déformation. La vibration d'élongation correspond à l'étirement d'une liaison dans son plan tandis que la vibration de déformation correspond à la déformation de l'angle formé entre deux atomes.

Les atomes ne peuvent absorber qu'une certaine quantité d'énergie quantifiée correspondant à un nombre d'onde. Cette capacité d'absorption dépend de la nature chimique des liaisons dans lesquelles l'atome est impliqué. Ainsi, les bandes d'absorption sont caractéristiques d'une liaison donnée et d'un type de vibration. La littérature répertorie les correspondances entre le nombre d'onde et les liaisons covalentes.

La réflexion totale atténuée (ATR) est un dispositif permettant de caractériser la surface d'un matériau. Ce dispositif est intégré dans un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier possédant une source de rayonnement infrarouge, un interféromètre de Michelson et un porte-échantillon permettant d'intégrer le module ATR. Le principe de l'ATR est le suivant : le faisceau de rayonnement infrarouge est envoyé vers un cristal sur lequel repose l'échantillon à analyser. L'indice de réfraction du cristal étant en général supérieur à l'indice de réfraction de l'échantillon, le faisceau est réfléchi au niveau de l'interface cristal/échantillon. Cependant, le faisceau réfléchi ne possède pas la même intensité que le faisceau incident à cause de l'onde évanescence pénétrant l'échantillon sur quelques micromètres, plus ou moins absorbée par

l'échantillon (diminution du composant champ électrique) (Figure 95). Le faisceau réfléchi permet donc de mesurer l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde.

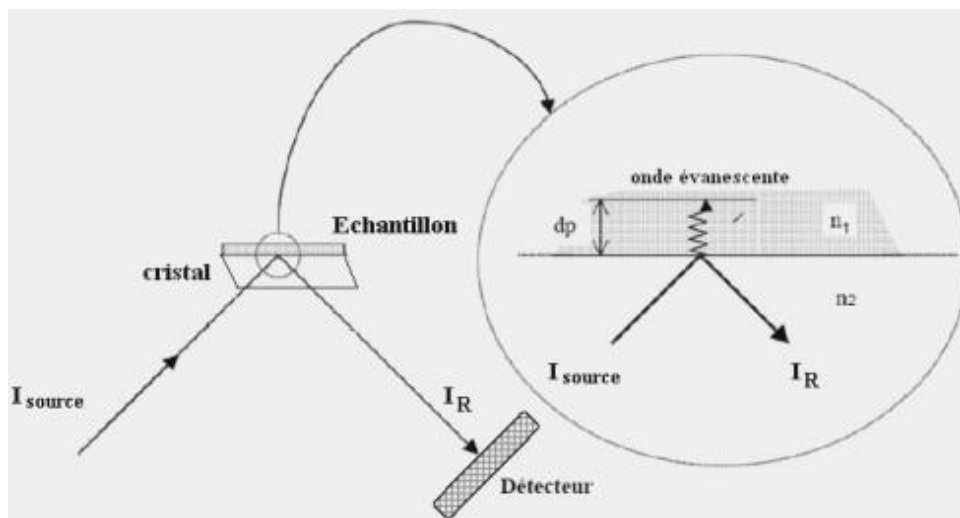


Figure 95 - Schéma d'un dispositif ATR (El Hajji et Zaydoun, 2009)

Références :

El Hajji, A. et Zaydoun, S. (2009) Cours de Spectroscopie Infrarouge, Faculté des Sciences Rabat, disponible sur <http://www.fsr.ac.ma/cours/chimie/GUEDIRA/Master%20de%20Sciences%20AnalytiquesM9%20Spectr.%20UVvisible/Word/Master%20Sc%20Anal%20Cours%20IR.pdf>, dernière consultation le 28/06/2017.

Gardette, J. L. (1998) Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, *Techniques de l'ingénieur*.

Humbert, B., Mevellec, J.Y., Grausem, J., Dossot, M. et Carteret, C. (2012) Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, *Techniques de l'ingénieur*.

1.1.2 Conditions opératoires FTIR-ATR

Le spectromètre infrarouge utilisé est de marque Bruker. Le détecteur utilisé est un DTGS (sulfate de triglycine deutérée) et l'acquisition est effectuée entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} . Le spectre infrarouge est la moyenne de 128 scans avec une résolution de 2 cm^{-1} . Le module ATR est un Golden Gate de la marque SPECAC dont la platine est un diamant.

1.2 SPECTROMÉTRIE DE MASSE ET DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE EN TANDEM

1.2.1 Principe de la MS

La spectrométrie de masse est une technique permettant l'identification et la quantification de molécules ou d'éléments chimiques. Cette technique apporte en particulier des informations sur la structure chimique et la masse moléculaire de l'analyte. Le principe de la spectrométrie de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. La première étape de l'analyse consiste donc à ioniser l'analyte. Il existe différentes sources d'ionisation. Durant ce travail, les sources d'ionisation suivantes ont été employées :

- source à impact électronique (EI pour electron impact)

- source d'ionisation par électronébuliseur (ESI pour electrospray ionization)
- source d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI pour atmospheric pressure chemical ionization)
- sonde d'analyse de solide à pression atmosphérique (ASAP pour atmospheric sample analysis probe)

Leur principe est détaillé dans les paragraphes suivants.

Une fois les analytes ionisés, les ions sont triés en fonction de leur rapport masse sur charge grâce à un analyseur, puis envoyés vers un détecteur. Les analyseurs utilisés pendant cette thèse sont le temps de vol (TOF pour time of flight) ou le quadripôle. Le principe de ces analyseurs est détaillé dans les paragraphes suivants. L'analyseur et le détecteur sont placés sous vide. Les détecteurs employés dans les montages présents au laboratoire sont des multiplicateurs d'électrons ou des galettes de microcanaux (MCP).

Les différents éléments constitutifs d'un spectromètre sont schématisés en Figure 96.

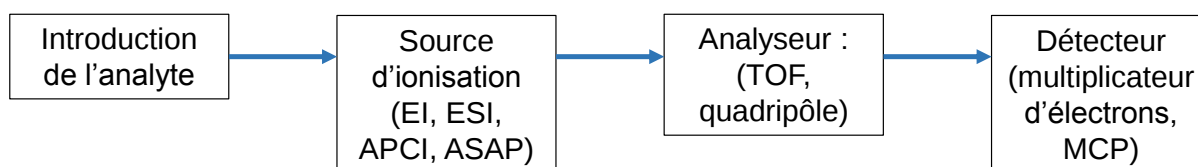


Figure 96 - Représentation schématique d'un spectromètre de masse.

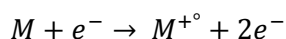
Un spectre de masse reporte l'intensité de chaque ion en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Le rapport masse sur charge est le rapport entre le numéro de masse de l'ion détecté (sans unité) et son nombre de charge (sans unité). Ce rapport est donc sans unité.

1.2.1.1 Sources d'ionisation

EI

Cette source d'ionisation est particulièrement adaptée aux analytes sous forme gazeuse et permet d'ioniser des molécules de faible masse molaire (inférieure à $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

L'analyte est introduit dans la source sous vide où il est bombardé par un faisceau d'électrons (Figure 97). Ce bombardement aboutit le plus souvent à la création de radicaux cations $M^{+\bullet}$ suite à l'éjection d'électrons au sein de la molécule. Soit une molécule M, le bombardement de M par le faisceau d'électrons donne :



L'ion $M^{+\bullet}$ est appelé « ion quasi-moléculaire ». A noter que la formation d'ions multichargés est rare dans les conditions classiques d'utilisation de la source d'ionisation. Si l'énergie cinétique des électrons composant le faisceau est supérieure à l'énergie d'ionisation de la molécule M, il peut y avoir fragmentation de l'ion moléculaire. Les fragments obtenus sur le spectre de masse

permettent la caractérisation de la molécule par identification de ces fragments. Cette méthode étant très reproductible, l'utilisation de bibliothèques de spectres permet également l'identification des molécules.

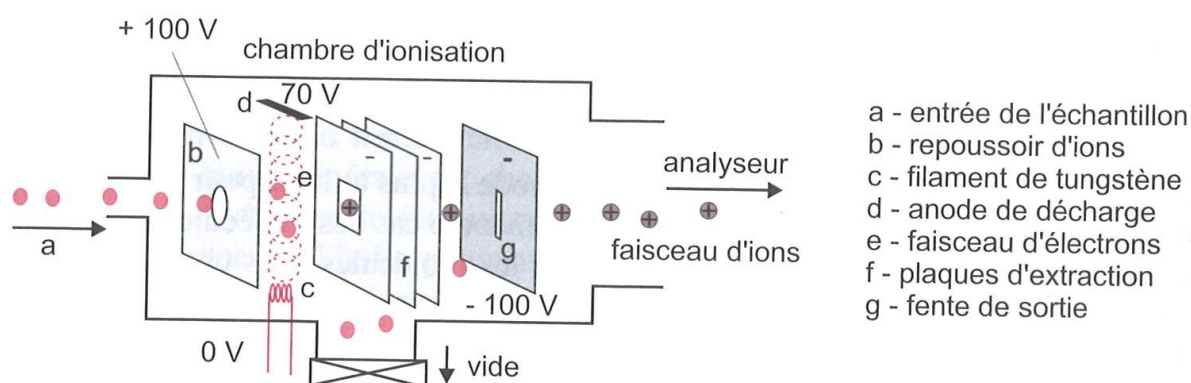


Figure 97 - Schéma d'une source d'ionisation par impact électronique (Rouessac et Rouessac, 2009)

ESI

Cette source d'ionisation s'applique à un analyte disponible sous forme liquide. Ce mode d'ionisation est particulièrement adapté aux molécules polaires ou thermosensibles car l'ionisation s'effectue à pression atmosphérique. Cette source permet également d'ioniser des molécules de haute masse molaire (jusqu'à $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ lorsque l'ionisation de cette molécule produit des ions monochargés ou jusqu'à $250\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour des ions multichargés).

L'analyte est mélangé à un solvant et est conduit à la source via un capillaire. Une différence de potentiels intense (entre 2 et 6 kV) est établie entre le capillaire et une contre-électrode (Figure 98). Ce champ crée des gouttelettes mono ou multichargées formées à la sortie du capillaire. Grâce à une circulation de gaz inerte, le solvant entourant l'analyte commence à s'évaporer. Au fur et à mesure de cette désolvatation, les gouttelettes deviennent de plus en plus petites, jusqu'à atteindre la limite de Rayleigh. A ce moment, la répulsion électrostatique devient plus élevée que les forces de tension superficielle et les gouttelettes se scindent en gouttelettes plus petites. Ce processus se reproduit jusqu'à obtenir des ions totalement désolvatés (Figure 98). Ces ions sont ensuite attirés vers un cône d'échantillonnage où est appliquée une tension. L'ESI est une méthode d'ionisation dite « douce » : seuls les ions moléculaires sont observés. En effet, l'ESI est une source d'ionisation plus douce que l'EI. Les ions formés sont sous forme $(M + nH)^{n+}$ et $(M - nH)^{n-}$ pour les analytes acides et basiques respectivement.

Il est également possible d'observer des ions adduits formés par l'association de l'analyte avec un contre-ion provenant des sels présents dans la matrice ou provenant d'une pollution (flacon dans lequel est stocké l'échantillon par exemple). Ainsi, en mode positif, il est possible d'observer les ions MNa^+ ou MK^+ par exemple.

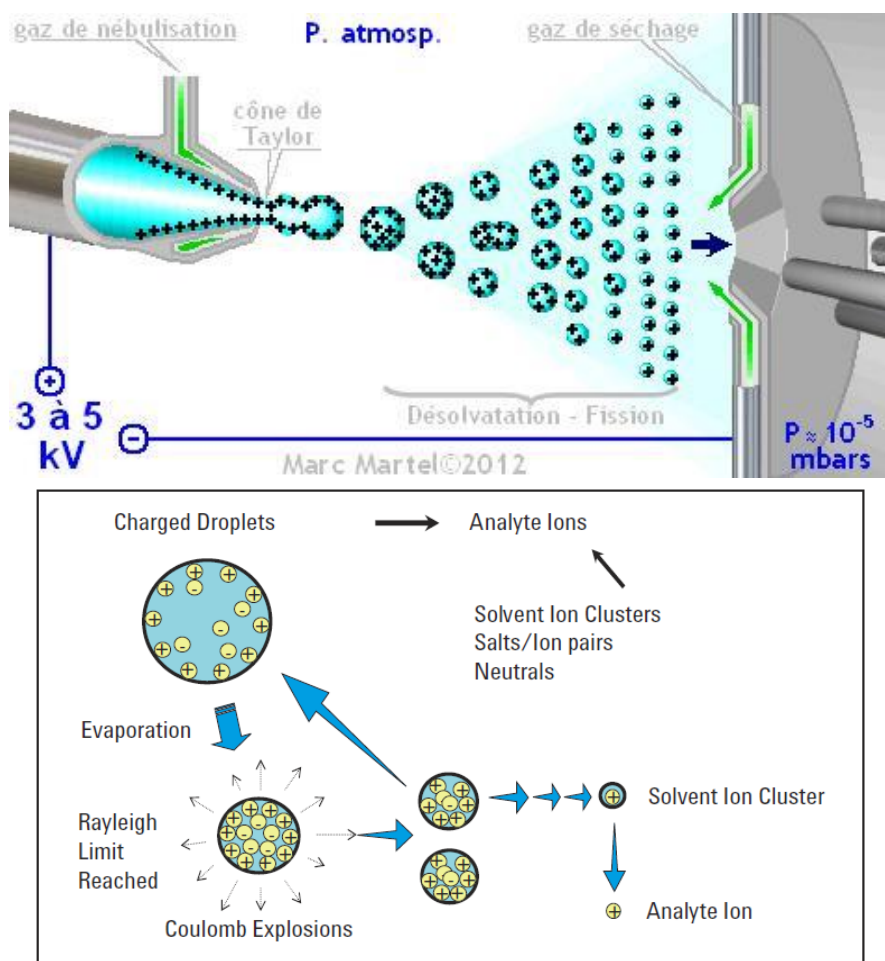


Figure 98 – En haut : schéma de la source ESI (Martel, 2012). En bas : formation des ions dans la source ESI (Naegelé, 2011).

APCI

Cette source d'ionisation s'applique à un analyte disponible sous forme liquide. Son fonctionnement se rapproche de celui de l'ESI mis à part qu'elle est plus adaptée aux molécules apolaires que l'ESI.

L'analyte solvaté est amené à la source par un capillaire et dispersé sous forme de spray à la sortie du capillaire. L'analyte est vaporisé et désolvaté grâce à un courant de gaz inerte. Une décharge couronne (décharge lumineuse) ionise les molécules de solvant qui transfèrent leur charge à l'analyte (Figure 99). De même que pour l'ESI, les ions formés sont guidés ensuite vers le cône d'échantillonnage.

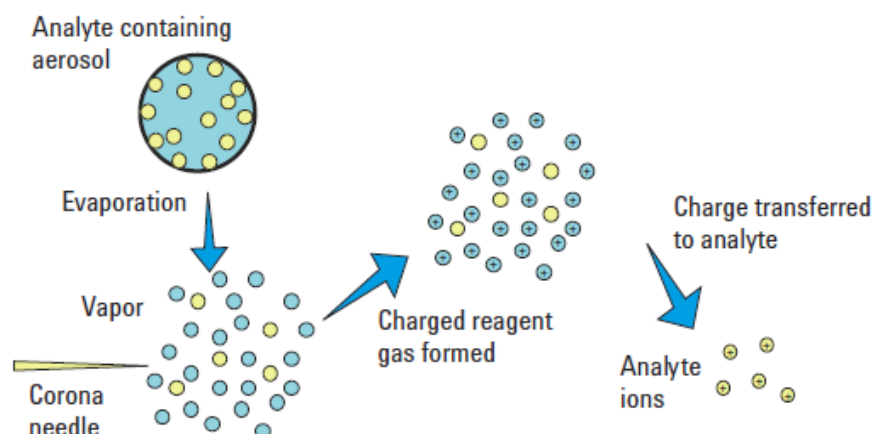


Figure 99 - Formation des ions dans une source d'ionisation APCI (Naegele, 2011).

Comme indiqué sur la Figure 99, une grande différence entre l'ESI et l'APCI est le moment où les ions sont formés. Dans le cas de l'ESI les ions doivent être créés dans le capillaire avant la désolvatation alors que dans le cas de l'APCI les ions sont formés après la désolvatation de l'analyte.

ASAP

Cette source d'ionisation s'applique à un analyte disponible sous forme solide ou liquide. De même que pour l'ESI et l'APCI, l'ionisation s'effectue sous pression atmosphérique. Le principe de l'ASAP est très similaire à celui de l'APCI. Seul le mode d'introduction de l'échantillon diffère.

L'analyte liquide ou solide est déposé sur une sonde en verre. Cette sonde est ensuite introduite dans la source ASAP où circule un courant de gaz inerte. L'analyte est alors évaporé, désolvaté et ionisé par décharge couronne. Les ions formés sont ensuite transférés vers le cône d'échantillonnage comme dans le cas de l'ESI et de l'APCI.

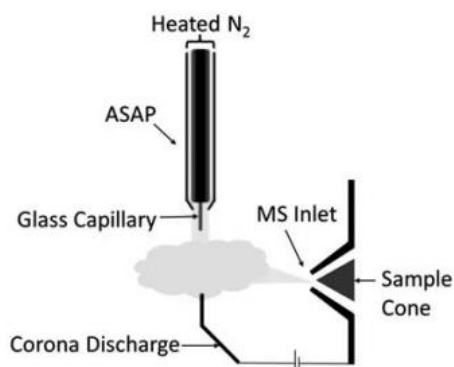


Figure 100 – Schéma d'un source d'ionisation ASAP (Smith et al., 2012).

1.2.1.2 Analyseurs

TOF

Les ions arrivent par pulse dans l'analyseur TOF sous vide grâce à un « pusher ». Le principe de tri du TOF des ions est le suivant : si un ion possède une certaine énergie cinétique et qu'il traverse un espace défini dans le vide et en l'absence de champ électromagnétique, la durée

de traversée de l'ion sera proportionnelle à la racine carrée de son rapport masse sur charge. Donc des ions possédant un rapport masse sur charge différent n'auront pas la même durée de traversée dans le TOF à partir du moment où ils sont libérés ensemble par le pusher et accélérés ensemble par une différence de potentiel. Cependant, tous les ions ne démarrent pas du même point de départ à cause de la distribution initiale en énergie cinétique des ions de même masse. Afin de corriger ce défaut, un réflecteur électrostatique (ou réflectron) est installé dans l'analyseur. Le trajet dans le réflectron se termine au détecteur MCP (Figure 101).

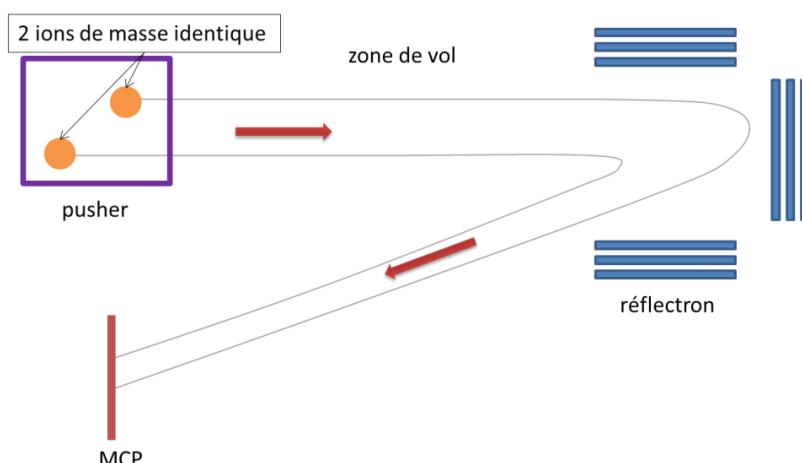


Figure 101 - schéma de l'analyseur TOF, du réflectron et du détecteur MCP

Les avantages du TOF :

- Le domaine des masses sur charges analysable par le TOF est en principe illimité. Il est donc possible de trier des molécules de hautes masses molaires ;
- Haute résolution (jusqu'à 10^4). La résolution correspond à la capacité d'un instrument de mesure à distinguer deux signaux voisins. Elle correspond au rapport de la masse sur la largeur à mi-hauteur du pic :
- Rapidité.

Quadripôle

Dans l'analyse quadripolaire, les ions sous vide traversent quatre barres parallèles entre lesquelles un potentiel continu et un potentiel alternatif sont appliqués. Un champ magnétique est alors créé entre ces quatre barres. La trajectoire des ions est affectée par les forces électromagnétiques dont l'amplitude est proportionnelle à leur rapport masse sur charge. Les ions sont donc séparés lors de leur traversée du quadripôle et arrivent à différents instants au niveau du détecteur (voir Figure 102).

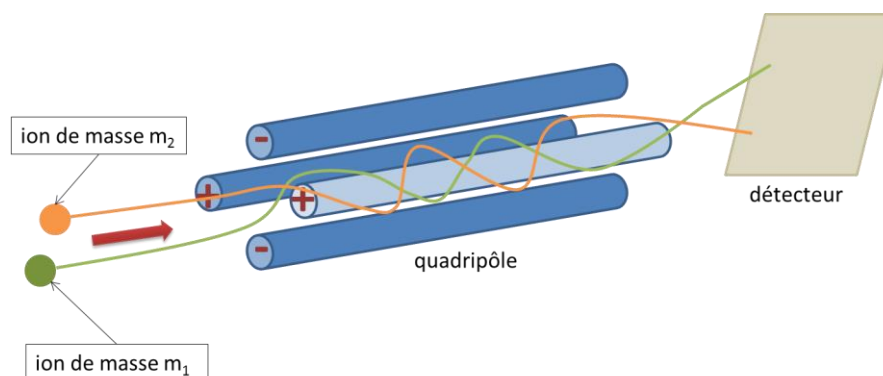


Figure 102 - Schéma de l'analyseur quadripôle

Les avantages du quadripôle :

- Faible coût ;
- Faible encombrement.

Les désavantages du quadripôle :

- La gamme de masse sur charge est limitée (jusqu'à m/z 5000) ;
- La résolution est relativement faible (2000).

1.2.2 Principe de la MS-MS

La spectrométrie de masse en tandem repose sur la combinaison de deux analyseurs en série (Figure 103). Suite à l'ionisation des analytes dans une source définie, cette technique permet d'isoler un ion parmi d'autres grâce à un premier analyseur, puis de le fragmenter dans une cellule de collision où l'ion est bombardé par un gaz inerte. Les ions fragments sont ensuite triés par un deuxième analyseur et détectés.

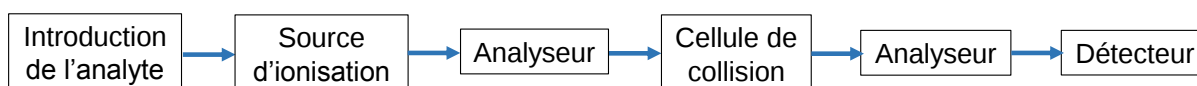


Figure 103 - Représentation schématique d'un spectromètre de masse en tandem.

La sélection d'un ion suivie de sa fragmentation par MS-MS permet de caractériser l'ion par l'étude des mécanismes de fragmentation.

Références :

Banerjee, S. et Mazumdar, S. (2012) Electrospray Ionization Mass Spectrometry: A Technique to Access the Information beyond the Molecular Weight of the Analyte, *International Journal of Analytical Chemistry*.

Bouchoux, G. et Sablier, M. (2005) Spectrométrie de masse - Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*.

Lebeau, D. et Ferry, M. (2015) Direct characterization of polyurethanes and additives by atmospheric solid analysis probe with time-of-flight mass spectrometry (ASAP-TOF-MS), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **407**, p.7175-7187.

Montaudon, G. et Lattimer, R. P., *Mass spectrometry of polymers*, 2001, CRC Press, Boca Raton.

Naegele, E. (2011) Making your LC Method Compatible with Mass Spectrometry, *Agilent Technologies Technical Overviews*.

Martel, M. (2012) Electrospray – Spectromètre de masse, Université de Lille 1, disponible sur <http://atechimie.univ-lille1.fr/Chromatographie-Phase-Liquide/Detecteurs/Electrospray-Spectrometre+de+masse/>, dernière consultation le 17/05/2017.

Rouessac, F. et Rouessac, A., *Analyse Chimique, méthodes et techniques instrumentales*, 7^{ème} édition, 2009, Dunod, Paris.

Smith, M. J. P., Cameron, N. R., Mosely, J. A. (2012) Evaluating Atmospheric pressure Solids Analysis Probe (ASAP) mass spectrometry for the analysis of low molecular weight synthetic polymers, *Analyst*, **137**, p. 4524-4530.

1.2.3 Conditions opératoires MS et MS-MS

Le Tableau 26 répertorie les conditions opératoires des méthodes en injection directe MS et MS-MS employées pendant cette étude.

Tableau 26 – Récapitulatif des conditions opératoires MS et MS-MS employés pour cette étude

Objectif de l'analyse	Analyse structurale du PURm	Identification des additifs et résidus de synthèse du PURm – Identification des produits de radio-oxydation	Identification des additifs et résidus de synthèse du PURm – Identification des produits de radio-oxydation	Identification des complexes Eu-PDH en MS puis MS-MS
Échantillon	PURm (solide)	Filtrat méthanol extrait du PURm ou du PURE (liquide)	Filtrat méthanol extrait du PURm ou du PURE (liquide)	Solution aqueuse lixiviat + Eu (liquide)
Appareil	Waters® LCT Premier XE	Waters® Q-Tof II (Micromass)	Waters® LCT Premier XE	Waters® Q-Tof II (Micromass)
Source d'ionisation	ASAP	ESI	APCI	ESI
Mode	positif	négatif ou positif	positif	négatif ou positif
Tension du cône (V)	+ 30	± 50	+ 30	± 60
Tension du capillaire (V)	Ø	± 2100	Ø	± 3000
Courant de la décharge couronne (µA)	5	Ø	5	Ø
Température de la source (°C)	150	80	120	100
Température de la sonde (°C)	500	Ø	300	Ø
Température de désolvatation (°C)	Ø	150	Ø	150
Débit de gaz diazote pour la nébulisation (L·h ⁻¹)	50	50	50	50
Débit de gaz diazote pour le séchage (L·h ⁻¹)	1000	450	800	450
Analyseur	TOF	TOF	TOF	TOF
Réflectron (mode)	V	V	V	V
Détecteur	MCP	MCP	MCP	MCP
Tension de collision (V)	Ø	Ø	Ø	De 20 à 40

1.3 SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON (RMN¹H)

1.3.1 Principe de la RMN ¹H

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) repose sur le magnétisme du noyau du proton. Le noyau peut être considéré comme une sphère chargée tournant autour d'un axe (spin). En l'absence de champ électromagnétique, le spin d'un noyau est orienté de manière aléatoire. En présence d'un champ électromagnétique, le spin s'aligne selon la direction du champ imposé.

Le principe de la RMN ¹H consiste à utiliser un champ magnétique de fréquence ν_0 de sorte à réorienter les spins des noyaux constituant la molécule à analyser et à enregistrer la relaxation de ces spins suite à l'excitation lorsqu'ils retournent à leur état initial.

Le spectre obtenu en RMN montre l'intensité du signal en fonction du déplacement chimique δ exprimé en partie par million (ppm). Le déplacement chimique correspond à :

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{réf}}{\nu_0} \times 10^6$$

Avec ν_i la fréquence de résonance du noyau de la molécule à caractériser i (en s⁻¹), $\nu_{réf}$ la fréquence de résonance de référence du tétraméthylsilane (en s⁻¹) et ν_0 la fréquence du champ magnétique imposé (en s⁻¹).

La valeur du déplacement chimique est caractéristique de l'environnement du proton. Le déplacement chimique d'un proton dépend :

- de la nature de l'atome avec lequel il est lié (carbone, oxygène, azote...) ;
- des substituants de cet atome ;
- de la nature des atomes adjacents à cet atome et des substituants de ces adjacents.

Comme dans le cas de la plupart des techniques spectroscopiques, il existe des tables de données reliant les valeurs de déplacements chimiques à l'environnement du proton. De plus, des couplages peuvent donner lieu à des doublets, triplets, quadruplets etc., renseignant également sur l'environnement chimique du proton.

Sur un spectre RMN ¹H, l'aire d'un pic est proportionnelle au nombre de protons représentés par ce pic. Grâce à la valeur du déplacement chimique et à l'aire des pics, il est possible de caractériser des molécules et des polymères.

La molécule ou le polymère à analyser doit être au préalable solubilisé dans un solvant sans proton afin de ne pas cacher le signal des protons à analyser. Sur le spectre il est néanmoins possible de voir des pics associés au solvant causés par des impuretés.

Références :

Platzer, N. et Dallery, L. (2006) Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques, *Techniques de l'ingénieur*.

1.3.2 Conditions opératoires RMN ¹H

Les polymères ont été dissouts dans du diméthylformamide-d7 (99,5 %atom D, Aldrich). Les spectres ont été acquis à 400 Hz avec un appareil Bruker advance 400 MHz.

1.4 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Les analyses élémentaires permettent de déterminer la proportion de segments souples et rigides et d'identifier les charges. Elles permettent également de suivre l'évolution d'un matériau en fonction de la dose absorbée.

Les éléments organiques ont été dosés par le prestataire FILAB (Dijon). Les pourcentages de carbone, de l'hydrogène et de l'azote ont été déterminés par conductibilité thermique. Le dosage de l'oxygène organique et du soufre ont été effectués par spectroscopie infrarouge. L'oxygène inorganique n'a pas été mesuré. La limite de quantification des éléments dosés est de 0,1 %. Les incertitudes sur les valeurs mesurées par analyse élémentaire sont répertoriées dans le Tableau 27.

Tableau 27 – Incertitudes sur les mesures effectuées par analyse élémentaire.

C	H	N	O
0,4 %	0,2 %	0,03 %	0,2 % pour les teneurs entre 1 et 1 % 0,35 % pour les teneurs entre 10 et 25 %

Les éléments inorganiques ont été dosés par ICP-OES par Michel Tabarant (Den – Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS), CEA, Gif sur Yvette). Les incertitudes sur les mesures sont de 3 % en relatif pour le silicium et de 5 % en relatif pour les autres éléments.

1.5 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG)

1.5.1 Principe de l'ATG

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est de suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température appliquée dans une enceinte d'atmosphère contrôlée (atmosphère inerte ou oxydante). Ainsi, différentes transformations subies par le matériau (évaporation, oxydation...) lorsque la température varie peuvent être détectées. Certaines transformations n'engendrent pas de variation de masse (comme la fusion ou la cristallisation) et ne peuvent donc pas être détectées par ATG.

L'appareil permettant de réaliser une ATG est constitué d'une balance de précision protégée par un flux constant d'hélium. Le porte échantillon relié à la balance est localisé dans un four permettant de régler la température et la vitesse de variation de la température.

Si un polymère est constitué de plusieurs entités de nature chimique différente, plusieurs pentes peuvent être observées lors de la montée en température du matériau dans le four.

Référence : Wirth, E., Guitteny, F. et Mathonat, C. (2014) Thermogravimétrie, *Techniques de l'ingénieur*.

1.5.2 Conditions opératoires de l'ATG

Appareil Netzsch STA 449 F3 Jupiter

Rampe de température : $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$

Plage de température : de 20 à 800 °C

Atmosphère sous hélium de 20 à 700°C et atmosphère 80 % N_2 et 20 % O_2 de 700 à 800°C

Lors de la pyrolyse sous hélium, du carbone organique peut se transformer en carbone graphite. Le carbone graphite peut donc provenir des segments rigides, souples et/ou additifs organiques.

1.6 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE (GC-MS)

1.6.1 Principe de la GC-MS

Le principe de la chromatographie est de séparer physiquement des composés chimiques en fonction de leurs différences d'affinités entre deux phases : une phase mobile et une phase stationnaire.

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation basée sur les différences de volatilité entre les analytes et sur leur différence d'affinité avec une phase stationnaire (la colonne). Dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse, la phase mobile est un gaz inerte appelé « gaz vecteur » et n'intervient pas dans le processus de séparation des analytes. Son rôle est de transporter les analytes dans la colonne.

Cette technique permet de séparer des analytes sous forme gaz ou liquide. Elle est particulièrement adaptée aux analytes volatils ou semi-volatils. L'échantillon à analyser est prélevé à l'aide d'une seringue et envoyé dans l'injecteur afin d'être vaporisé dans le cas où l'échantillon est initialement liquide. La Figure 104 représente un injecteur de type split/splitless. La seringue vient percer une pastille d'élastomère (le septum) qui sert à assurer l'étanchéité de l'injecteur. Ce septum est en contact direct avec un « liner » chauffé à une température permettant l'évaporation des analytes. Il existe différents types de « liners » : volume variable, présence ou absence de rétrécissements, présence ou absence de laine de verre... Le liner est traversé par un flux de gaz vecteur guidant les analytes gazeux vers la colonne. Dans le cas où la concentration en analyte est trop élevée, il est possible de diviser le flux de sortie de

l'injecteur : il s'agit d'un « split ». Lorsqu'il n'y a pas de division du flux, l'injecteur est en mode « splitless ».

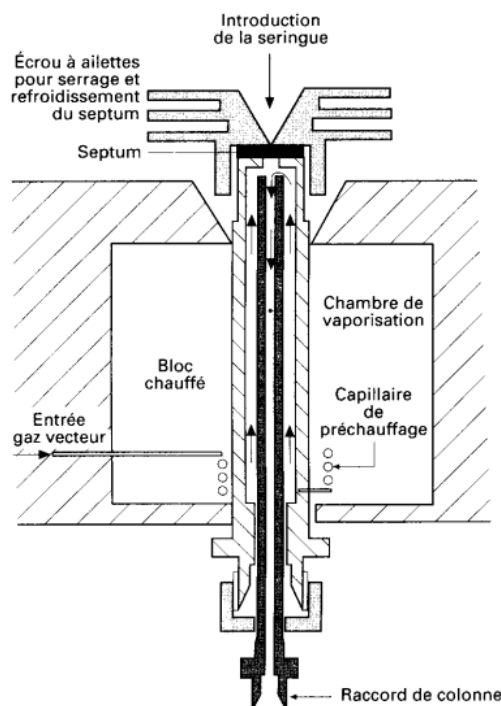


Figure 104 - schéma d'un injecteur de chromatographe en phase gazeuse (Tranchant, 1996).

Les analytes traversant la colonne sont plus ou moins retenus par le matériau constituant la colonne. Il s'agit d'un équilibre correspondant à un phénomène d'adsorption. Chaque analyte possède son propre équilibre et passe une durée moyenne déterminée par cet équilibre dans la colonne avant d'arriver au détecteur. Le temps de rétention d'un analyte est le temps qui s'est écoulé entre le moment où l'injection a été réalisée et le moment où l'analyte est identifié par le détecteur.

Dans le cas de la GC-MS, le détecteur est un spectromètre de masse. Le principe de la spectrométrie de masse a été détaillé dans la section 1.2.

Références :

- Caude, M. et Jardy, A. (1996) Méthodes chromatographiques – Introduction, *Techniques de l'ingénieur*.
 Tranchant, J. (1996) Chromatographie en phase gazeuse, *Techniques de l'ingénieur*.

1.6.2 Conditions opératoires de la GC-MS

Le Tableau 28 présente les conditions opératoires de la méthode GC-MS employée pour analyser les filtrats récupérés après les extractions au méthanol du PURm et du PURE non irradiés et irradiés (protocole de l'extraction explicité en annexe 2.2.1).

Tableau 28 – Conditions opératoires de la méthode GC-MS employée pour l'identification des additifs, résidus de synthèse et produits de radio-oxydation.

Chromatographie en phase gazeuse (amont), modèle Agilent 6890A GC	
Injecteur et passeur automatique	
Liner	Modèle en verre borosilicaté désactivé avec laine de verre et rétréci à l'entrée de la colonne, volume 900 µL (Agilent 5062-3587)
Volume injecté (µL)	1
Mode	splitless
Température d'injection (°C)	250
Purge de l'injecteur	5,1 mL·min ⁻¹ une minute après l'injection (hélium)
Volume de la seringue (µL)	2
Rinçage de la seringue	Deux fois avec du méthanol avant et après chaque prélèvement d'échantillon
Prélèvement de l'échantillon	L'échantillon est prélevé deux fois puis jeté. Il est ensuite prélevé trois fois avant injection.
Vitesse d'injection	Fast
Viscosity delay (secondes)	2 (la seringue est mise à l'arrêt pendant deux secondes après prélèvement et avant injection)
Preinjection Dwell (minute)	0
Postinjection Dwell (minute)	1 (la seringue reste une minute dans l'injecteur après l'injection).
Colonne	
Modèle	Colonne capillaire Agilent CP SiL 5 CB (référence CP7441) Dimensions : 25 m (longueur) x 0,25 mm (diamètre) Granulométrie : 0,25 µm Phase apolaire
Débit du gaz vecteur	1,6 mL·min ⁻¹ (hélium)
Four	
Température initiale (°C)	60
Température finale (°C)	200
Rampe	60°C pendant 5 minutes puis 7,5°C/min jusqu'à 200°C, puis plateau de 15 minutes à 200°C.
Détecteur : spectromètre de masse (aval), modèle 5973 N MSD	
Mode d'acquisition	Scan de 30 à 300
Analyseur	Impact électronique (EI)
Facteur de gain	1
Source d'ionisation	Multiplicateur d'électrons
Détecteur	Quadripôle
Température source (°C)	230
Température quadripôle (°C)	150

L'identification des molécules a été réalisée par comparaison des spectres de masse obtenus avec la bibliothèque de spectres du National Institute of Standards and Technology : the NIST Mass Spectral Search Program version 2.0 (2011).

1.7 THERMODÉSORPTION COUPLÉE À LA CHROMATOGRAPHIE À PHASE GAZEUSE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE (TD-GC-MS)

1.7.1 Principe de la TD-GC-MS

Le principe de la thermodésorption est de chauffer le polymère radio-oxdé afin d'extraire et de sublimer les produits de radio-oxdation. Ces produits sont ensuite guidés, par l'intermédiaire d'un gaz vecteur, vers un piège froid à effet Peltier où ils sont accumulés. Ils sont ensuite relâchés lorsque le piège est rapidement chauffé et sont redirigés vers une GC-MS dans laquelle ils sont séparés puis identifiés. Le principe de la GC-MS est détaillé en annexe 1.6.1.

1.7.2 Conditions opératoires de la TD-GC-MS

Le Tableau 29 présente les conditions opératoires de la méthode TD-GC-MS employée pour l'extraction par thermodésorption et l'identification des produits de radio-oxdation du PURm et du PURE.

Tableau 29 – Conditions opératoires de la TD-GC-MS pour l'extraction et l'identification des produits de radio-oxdation

Thermodésorbeur (introduction des analytes), Modèle TurboMatrix 350 ATD (Perkin Elmer)	
Gaz vecteur	Hélium
Température de chauffe	70°C pendant 30 minutes.
Chromatographie en phase gazeuse (séparation des analytes), modèle Agilent 6890A GC	
Injecteur et passeur automatique	
Liner	Modèle en verre borosilicaté désactivé avec laine de verre et rétréci à l'entrée de la colonne (Agilent 5062-3587)
Volume injecté (µL)	1
Mode	splitless
Température d'injection (°C)	200
Colonne	
Modèle	Colonne capillaire Agilent PoraBonQ (référence CP7351) Phase apolaire Dimensions : 25 m (longueur) x 0,32 mm (diamètre) Granulométrie : 5 µm
Débit du gaz vecteur	1,7 mL·min ⁻¹ (hélium)
Four	
Température initiale (°C)	60
Température finale (°C)	200
Rampe	60°C pendant 5 minutes puis 7,5°C/min jusqu'à 200°C, puis plateau de 15 minutes à 200°C.
Spectromètre de masse (détection des analytes), modèle 5973 N MSD	
Mode d'acquisition	Scan de 30 à 300
Analyseur	Impact électronique (EI)
Facteur de gain	1
Source d'ionisation	Multiplicateur d'électrons
Détecteur	Quadripôle
Température source (°C)	230
Température quadripôle (°C)	150

Les tubes contenant les polymères à thermodésorber sont au préalable conditionnés (chauffés à 120 °C pendant 30 minutes) et la propreté du système est contrôlée en début de chaque séquence (TRAP TEST). Pour une analyse, 10 mg de polymère sont pesés et introduits dans un tube préconditionné.

L'identification des molécules a été réalisée par comparaison des spectres de masse obtenus avec la bibliothèque de spectres du National Institute of Standards and Technology : the NIST Mass Spectral Search Program version 2.0 (2011).

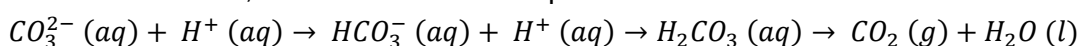
1.8 MESURE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COTMÈTRE)

1.8.1 Principe du COTmètre chimique

Le COTmètre est un appareil permettant de déterminer la quantité de carbone total présent dans un échantillon. Il existe deux voies pour quantifier le carbone total : la voie thermique et la voie chimique. Le laboratoire disposant d'un COTmètre chimique, la voie chimique a été utilisée pour analyser tous les lixiviats réalisés lors de cette étude. Néanmoins, il a été possible d'analyser quatre lixiviats par voie chimique et en parallèle par voie thermique afin d'évaluer la pertinence des résultats obtenus. Les concentrations de carbone organique total mesurées sont similaires dans les deux cas, validant l'utilisation de la voie chimique pour cette étude.

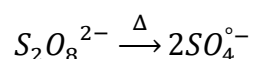
Le carbone total regroupe le carbone inorganique total, c'est-à-dire le dioxyde de carbone dissout (CO_2), l'ion bicarbonate (HCO_3^-) et l'ion carbonate (CO_3^{2-}), et le carbone organique total (COT).

Le principe du COTmètre chimique est le suivant. L'échantillon à analyser est envoyé dans un réacteur chauffé à 70°C où il est mis en présence d'acide phosphorique. L'acide étant un acide fort et introduit en excès, la réaction acido-basique suivante devient totale :

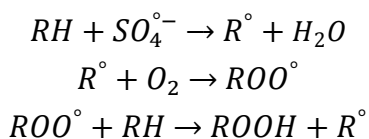


Le carbone inorganique est alors transformé en CO_2 gazeux et mesuré par un capteur infrarouge non dispersif.

Ensuite, la température du réacteur augmente jusqu'à 98°C et du persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) est introduit. Le chauffage active le persulfate de sodium et provoque la formation de radicaux :



Ces radicaux possèdent un potentiel d'oxydation élevé, ce qui leur donne la capacité d'oxyder les molécules organiques selon le schéma suivant :



Avec RH une molécule organique. Les hydroperoxydes formés (ROOH) sont instables et se décomposent en molécules plus petites jusqu'à obtenir *in fine* H₂O et CO₂. Ce CO₂ organique gazeux est également dosé, comme le CO₂ inorganique, par spectroscopie infrarouge.

Référence : Bisutti, I., Hilke, I. et Raessler, M. (2004) Determination of total organic carbon – an overview of current methods, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **23**, p.719-726.

1.8.2 Conditions opératoires du COTmètre

La Tableau 30 présente les conditions opératoires employées pour quantifier le COT dans les lixiviats.

Tableau 30 – Conditions opératoires de la méthode COTmètre

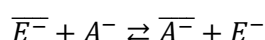
Appareil	AURORA modèle 1030 (Bioritech)
Étalonnage	
Type de l'étalonnage	externe
Composition des étalons	hydrogéo-phthalate de potassium (99.5 %, Prolabo®) dans de l'eau milliQ®. Les étalons sont préparés par pesée.
Concentration des étalons	0 ; 1 ; 5 ; 10 ; 25 parties par million de carbone (ppmC)
Répétition de chaque étalon	3 fois
Réactifs	
Acide phosphorique (85,8 %, Prolabo®) à 5 % massique, volume injecté dans le réacteur : 2 mL	
Persulfate de sodium (99,5 %, Prolabo®) à 200 g·L ⁻¹ , volume injecté dans le réacteur : 2 mL	
Échantillon (lixiviat)	
Volume injecté (mL)	5
Répétition de chaque échantillon	3 fois
Températures de réaction	
Réaction avec l'acide phosphorique	70°C
Réaction avec le persulfate de sodium	98°C
Temps de réaction et d'acquisition	
Carbone Inorganique Total (CIT)	3 minutes
COT	3 minutes
Rinçage du système	
rinçage avec 10 mL d'eau pure après chaque injection	
Un blanc (eau milliQ®) a été injecté trois fois entre chaque échantillon.	

1.9 QUANTIFICATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE (IC)

1.9.1 Principe de la IC

Le principe de la chromatographie est de séparer physiquement des composés chimiques en fonction de leurs différences d'affinités par rapport à deux phases : une phase mobile et une phase stationnaire.

Dans le cadre de la chromatographie ionique, l'analyte est une espèce chargée et la séparation se fait par échange d'ions avec la phase stationnaire (colonne). Il s'agit d'une réaction hétérogène pouvant être décrite de la manière suivante (cas d'un analyte anionique) :



Avec A^- l'analyte et E^- un ion présent dans la phase mobile. Les symboles surlignés correspondent aux ions présents dans la phase stationnaire et les symboles non surlignés sont localisés dans la phase mobile. Cette réaction est équilibrée et la constante d'équilibre est propre à l'analyte. Ainsi deux analytes différents peuvent être séparés car ils ne seront pas retenus pendant la même durée par la phase stationnaire (Figure 105).

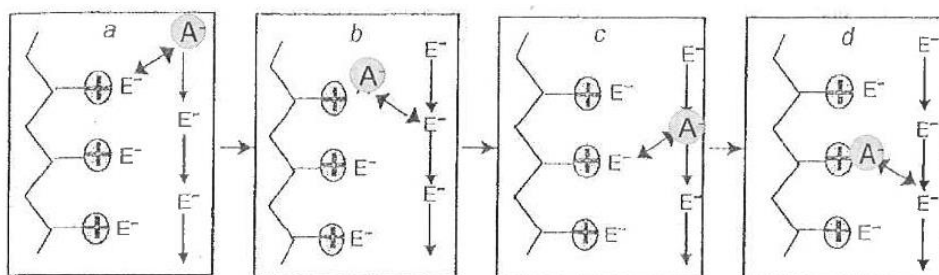


Figure 105 - Schéma du principe de la chromatographie ionique. A^- est un anion à analyser et E^- sont les anions de la phase mobile (Dechy-Cabaret et Simon, 2012)

L'appareil est constitué de :

- Un passeur d'échantillon où une seringue permet de prélever et d'injecter l'échantillon dans la colonne ;
- Une colonne (phase stationnaire) où circule un éluant (phase mobile) transportant les analytes et les contre-ions permettant de régénérer la colonne ;
- Un suppresseur (éventuellement). Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluant avant la détection. Son action permet donc d'améliorer le rapport signal sur bruit ;
- Un détecteur (conductimètre, ampèromètre, spectromètre UV-visible...).

Références :

Caudron, E. et Pradeau, D. (2010) Chromatographie ionique minérale - Phases stationnaires et méthodes de séparation, *Techniques de l'ingénieur*.

Dechy-Cabaret, O., et Simon, V. (2012) Cours sur la chromatographie, INP-ENSIACET.

1.9.2 Conditions opératoires de la IC

Le Tableau 31 récapitule les conditions opératoires employées pour le dosage des acides dans les lixiviats.

Tableau 31 – Conditions opératoires de la méthode IC

Appareil	DIONEX ICS 3000 (Thermo Scientific)
Colonne	Dionex IonPac AS15 Dimension : 2 x 250 mm Température de fonctionnement : 28°C
Détecteur	Conductimètre, modèle Dionex™ ICS-3000 CD
Suppresseur	AERS 2 mm, tension appliquée : 22 mA
Échantillon (lixiviat)	Volume d'injection : 10 µL Répétition de l'injection : 3 fois Un blanc (eau milliQ®) est lancé entre chaque échantillon. Dilution des échantillons dans de l'eau milliQ®
Éluant	Solution aqueuse de KOH Gradient : concentration de $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de 0 à 7 minutes, puis $15 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de 7 à 12 minutes et $25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de 12 à 40 minutes. Débit : $0,35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Les étalons sont préparés par pesées. La solution mère contient les acides en concentration exactement environ 1000 ppm dans de l'eau basique. Les solutions étalons sont obtenues par dilution de la solution mère dans de l'eau milliQ®, toujours par pesée. La gamme étalon est la suivante : 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 25 ppm. Chaque étalon est injecté trois fois. Les étalons sont analysés en début et en fin de séquence afin d'observer les dérives éventuelles.

L'acide adipique étant présent dans les lixiviats en grande concentration, son dosage a été effectué séparément des autres acides. Les acides restants ont été quantifiés ensemble, en un seul passage. Il faut noter que les acides succinique et glutarique sont co-élus et ne peuvent donc pas être dosés séparément.

Les formules chimiques des acides quantifiés par la méthode IC sont répertoriées dans la Figure 106. À titre d'exemple, un chromatogramme est présenté en Figure 107.

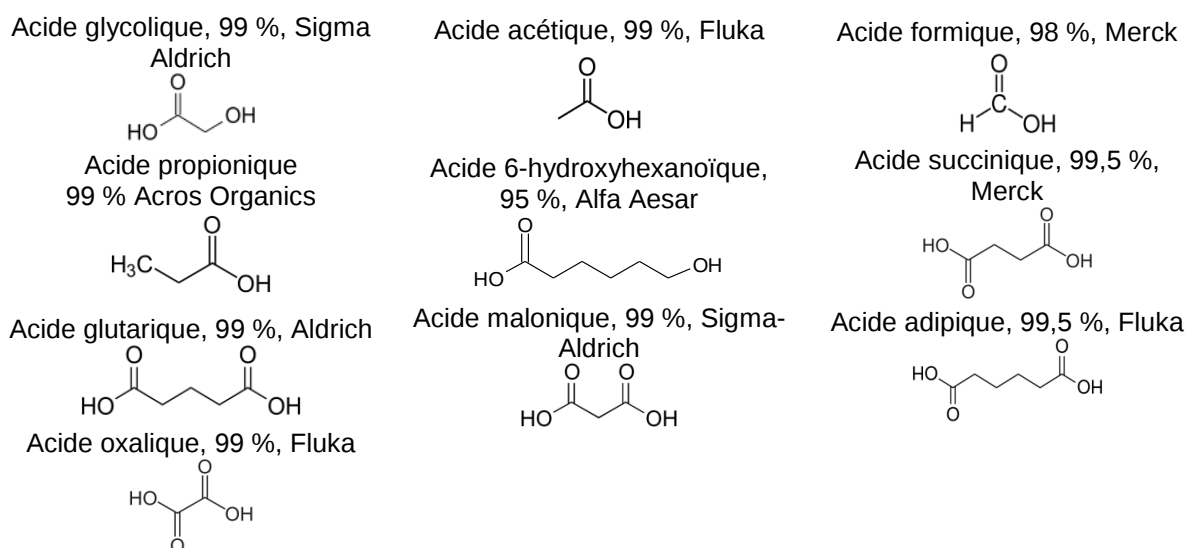


Figure 106 - Formule chimique, pureté et fournisseurs des acides quantifiés par la méthode IC.

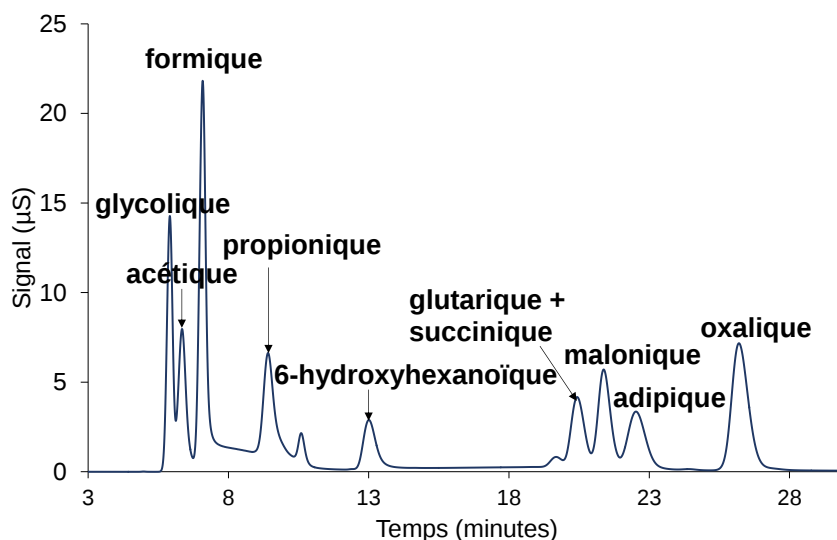


Figure 107 - Exemple de chromatogramme obtenu en IC (étalon 25 ppm).

1.10 SPECTROFLUORIMÉTRIE LASER À RÉOLUTION TEMPORELLE (SLRT)

1.10.1 Montage SLRT

Le montage utilisé comprend un laser de type grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd:YAG pour neodymium-doped yttrium aluminium garnet) qui produit un faisceau lumineux impulsionnel à une cadence de 10 Hz. L'avantage d'une source laser est qu'elle permet de délivrer d'intenses impulsions lumineuses de durée courte par rapport à la durée de vie de la luminescence des actinides et des lanthanides (impulsions de l'ordre de la nanoseconde et intensité des impulsions trois à quatre ordres de grandeur supérieures par rapport aux lampes flash). L'intensité du faisceau laser rend la technique très sensible, il peut être possible de détecter l'euporium(III) à partir de la dizaine de $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un milieu K_2CO_3 à $3 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$ (Berthoud *et al.*, 1989). L'émission d'un faisceau pulsé permet d'obtenir une résolution temporelle et de mesurer la décroissance de luminescence afin d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de l'espèce luminescente.

La longueur d'onde du faisceau laser employé dans cette étude est initialement de 1064 nm. La fréquence est d'abord « doublée » ($\lambda = 532 \text{ nm}$) et « triplée » ($\lambda = 355 \text{ nm}$). Le faisceau résultant est ensuite dirigé vers un oscillateur paramétrique optique (OPO) qui permet de modifier la longueur d'onde du faisceau incident afin d'obtenir la longueur d'onde d'excitation désirée. Dans le cas de l'euporium(III) une longueur d'onde de 393,7 nm ($\bar{\nu} = 25\,400 \text{ cm}^{-1}$) permet d'exciter la transition $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (Carnall *et al.*, 1968). Dans notre montage, une valeur de 393,8 nm permet d'obtenir un signal de luminescence optimal pour l'euporium. Le faisceau est ensuite filtré pour diminuer l'énergie du faisceau résiduel vers 600 nm et de ne laisser passer que le faisceau d'intérêt à 393,8 nm. Ensuite, le faisceau traverse l'échantillon à analyser, disposé dans une cuve en quartz de 1 cm de largeur. L'énergie reçue par l'échantillon est mesurée à l'aide d'un Joule-mètre ce qui permet d'observer une éventuelle dérive du laser au cours du temps et de corriger les spectres obtenus. La luminescence étant un phénomène

isotrope et afin de s'affranchir de l'absorbance de l'échantillon, le signal de luminescence est récupéré à 90° par rapport au faisceau incident.

Le détecteur est composé d'un réseau et d'un capteur CCD (caméra à dispositif à transfert de charge (CCD pour charge-coupled device)). Le capteur est refroidi par effet Peltier à -15°C permettant de convertir le signal lumineux en signal électrique. Le signal obtenu est ensuite traité sur ordinateur.

La pièce où se situe le montage est thermostatée à 22°C.

Référence : Mauchien, P. (1990) Spectrofluorimétrie moléculaire et spectrométrie de fluorescence atomique, *Techniques de l'ingénieur*.

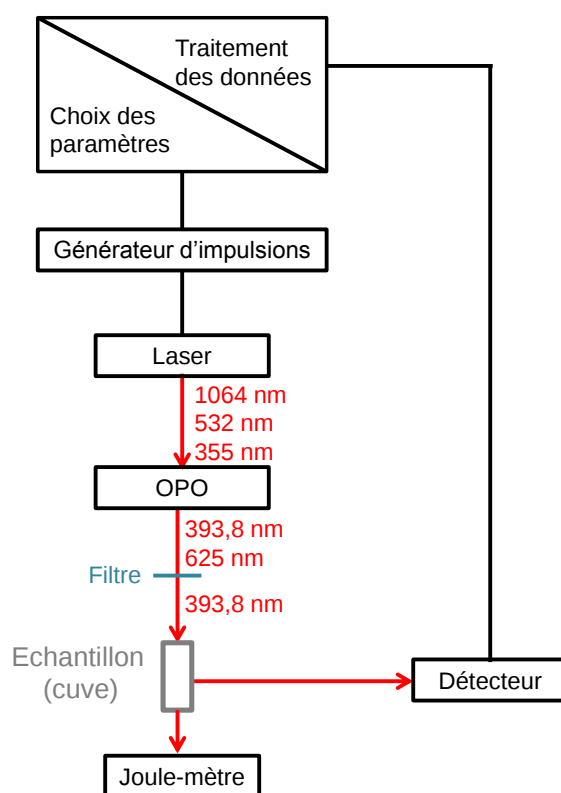


Figure 108 - Schéma du montage utilisé pour l'analyse SLRT.

1.10.2 Conditions opératoires SLRT

Le Tableau 32 présente les conditions opératoires retenues pour les analyses SLRT.

Tableau 32 – Conditions opératoires SLRT

Cuve contenant l'échantillon	QS-111-10-40 (Hellma)
Caractéristique du laser	Laser Nd:YAG (Surelite, Continuum), fréquence de tir 10 Hz, durée de l'impulsion : 5 ns
OPO	Panther II, Continuum
Longueur d'onde d'excitation	393,8 nm
Longueurs d'onde scannées pour l'acquisition du signal d'émission	503 à 715 nm
Délai	10 μ s
Largeur de porte	300 μ s
Réseau	300 traits·mm ⁻¹
Gain	245
Joule-mètre	RJP-734, Laser Probe inc.
Nombre d'accumulations	500 pour l'étude du système Eu-adipate, 4000 pour l'étude du système Eu-PDH sauf si indication contraire

Vingt spectres d'émission sont acquis pour chaque calcul de temps de vie. Le pas est ajusté de manière à acquérir le premier spectre à un délai de 10 μ s et à ce que les maxima de luminescence correspondant aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ soient supérieurs au seuil de détection.

Une ligne de base est effectuée avant chaque série de mesures. Le signal de fluorescence mesuré est soustrait à cette ligne de base. Les spectres d'émission présentés dans ce document sont normalisés par l'énergie du laser reçue par l'échantillon. L'énergie reçue par l'échantillon est mesurée après chaque analyse et est comprise entre 1,1 et 2,1 mJ sur une moyenne de 100 tirs.

L'aire des pics est calculée par la méthode des trapèzes.

2. CARACTÉRISATION DU PUR_m ET DU PUR_e : COMPLÉMENTS

2.1 DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DE LA RÉSINE

La Figure 109 montre les analyses RMN ¹H du PUR_m et du PUR_e non irradiés et non lixiviés (conditions opératoires en annexe 1.3)

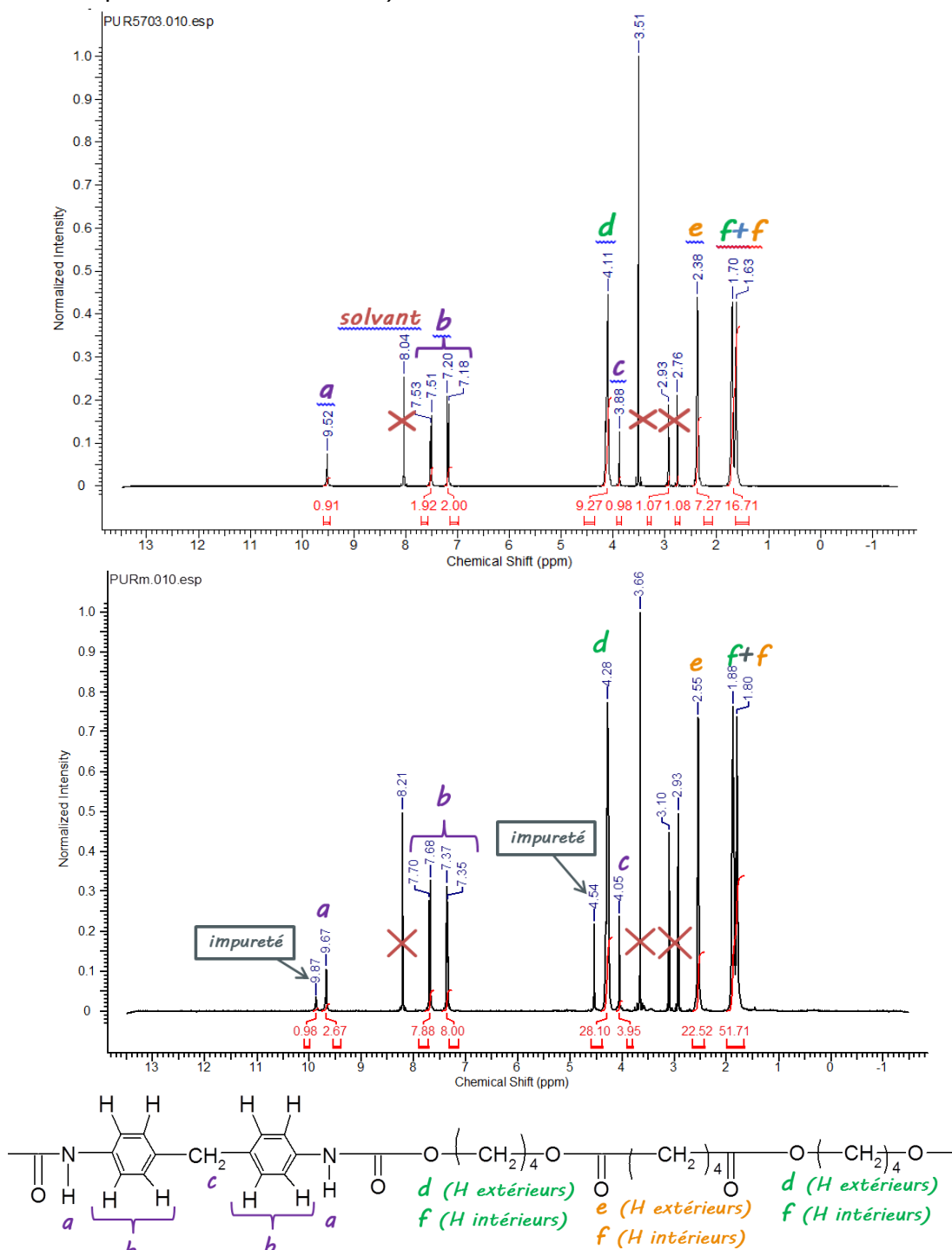


Figure 109 - Spectre RMN ¹H du PUR_e (haut) et du PUR_m (bas) et attribution des pics.

Les spectres obtenus par ASAP-MS permettent de confirmer la nature chimique de la résine du PURm. Le spectre du PURm non irradié et non hydrolysé montre la présence de motifs PBA et MDI au sein de la résine (Figure 110 et Figure 111).

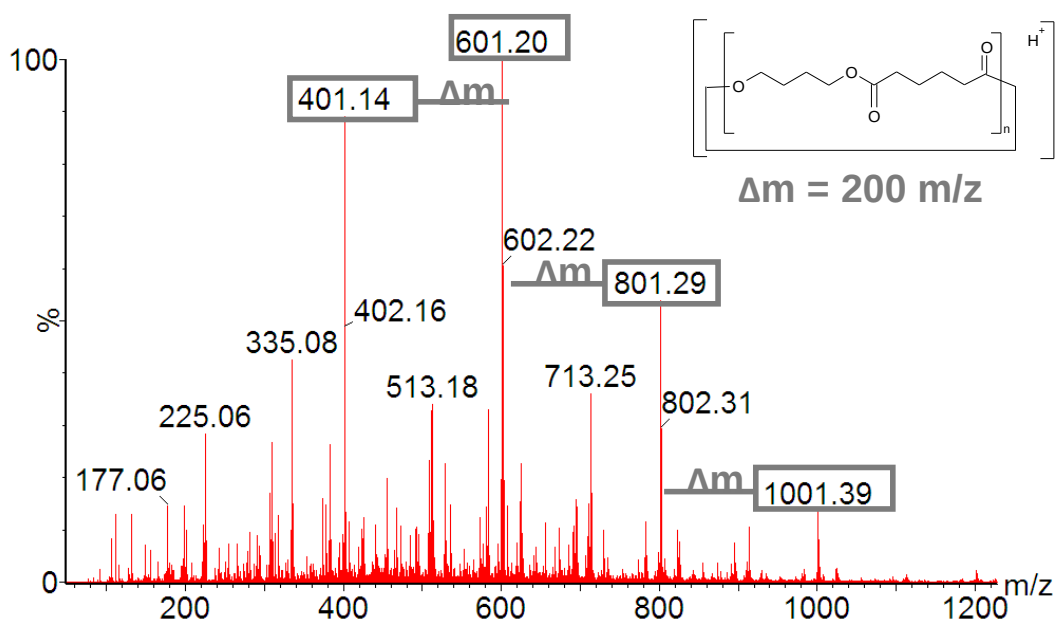


Figure 110 - Spectre ASAP-MS du PURm : mise en évidence de la présence de segments synthétisés à partir de PBA dans le PURm. Température d'acquisition 500°C.

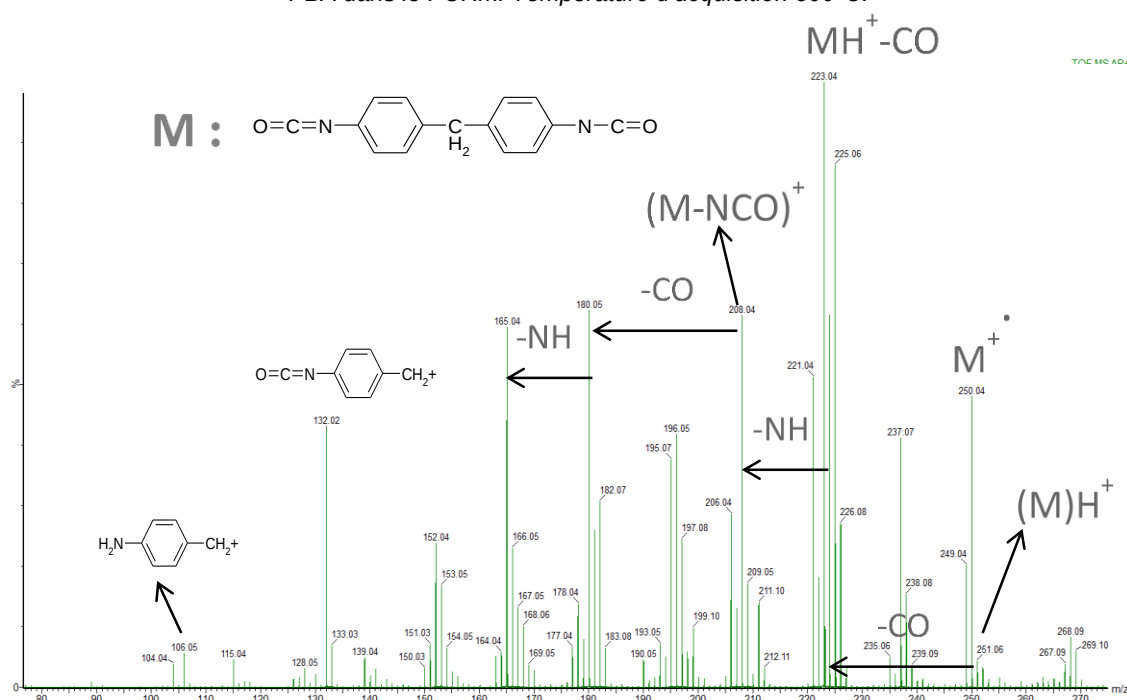


Figure 111 - Spectre ASAP-MS du PURm : mise en évidence de la présence de segments synthétisés à partir de MDI dans le PURm. Température d'acquisition 500°C.

2.2 IDENTIFICATION DES RÉSIDUS DE SYNTHÈSE ET D'ÉVENTUELS ADDITIFS

2.2.1 Protocole

L'extraction au méthanol du PURm et du PRe non irradiés permet l'identification des additifs et résidus de synthèse. Quant à l'extraction du PURm et PRe irradiés, elle permet la caractérisation des produits de radio-oxydation.

Le mode opératoire retenu pour cette étude est le suivant :

Rapport masse sur volume : 200 mg de polymère pour 1 mL de méthanol.

Durée de l'extraction : 4 jours sans agitation.

Une filtration est effectuée avec un filtre seringue en PTFE de maille 0,2 µm.

Une fois filtré, le liquide est analysé par GC-MS et par ESI-MS (conditions opératoires en annexes 1.2.3 et 1.6.2 respectivement).

2.2.2 Résultats

Les résidus de synthèse et les additifs sont extraits dans du méthanol puis analysés par ESI-MS avec les conditions opératoires détaillées en annexe 1.2.3. La Figure 112 montre les spectres de masse obtenus après extraction du PURm en mode négatif et positif respectivement. Des propositions d'attribution de molécules sont annotées sur les figures. Les structures proposées correspondent directement à la molécule et non à l'ion moléculaire ou l'ion adduit. Les propositions comportant un point d'interrogation ne sont que des suggestions.

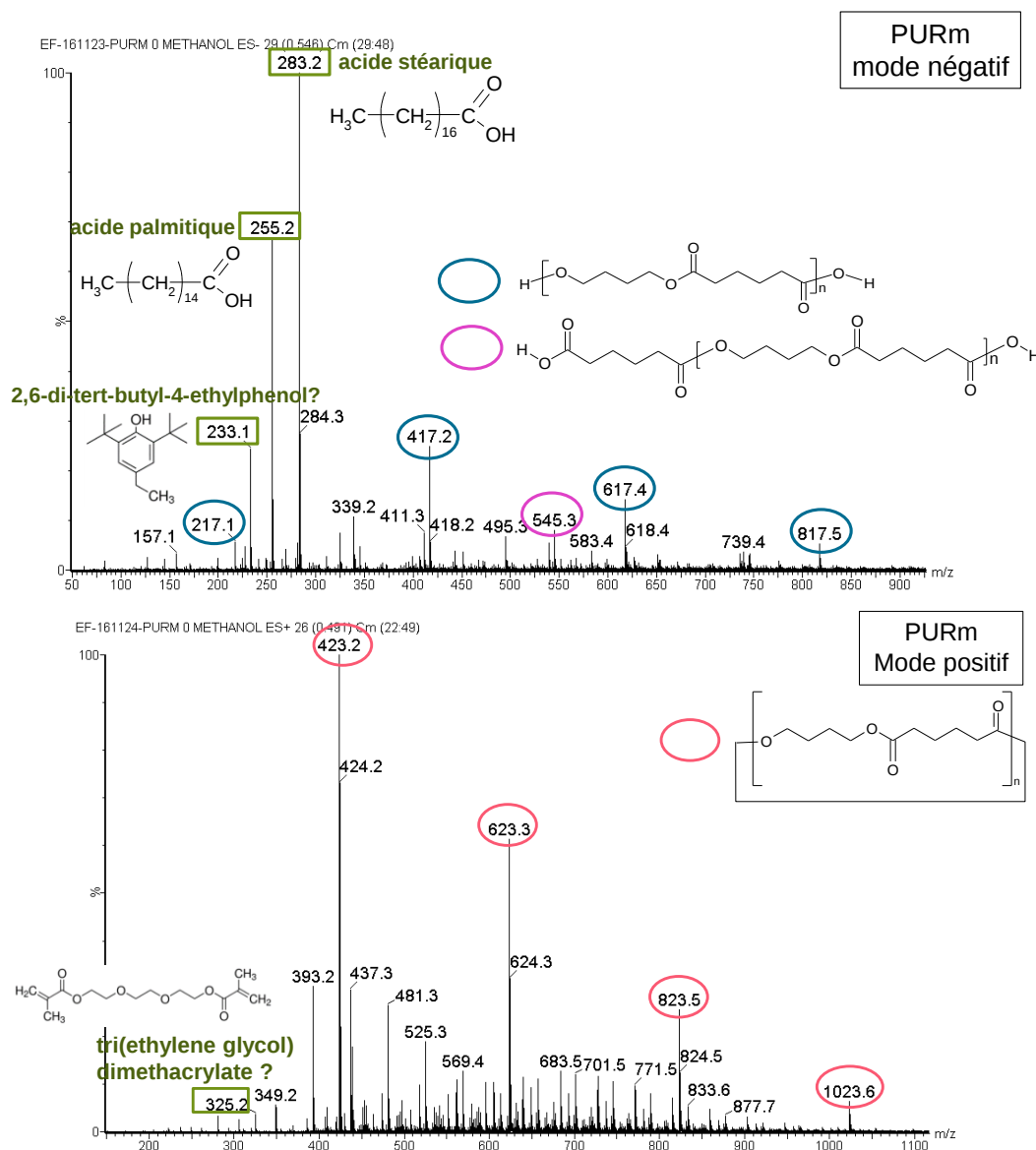


Figure 112 - Spectre de masse effectué par ESI-MS en mode négatif (haut) et positif (bas) des molécules extraites par le méthanol sur le PURm non irradié et non hydrolysé.

La Figure 112 montre que des oligomères issus des segments souples sont extraits par le méthanol (pics à m/z 217 ; 417 ; 545 ; 617 ; 818 en mode négatif et m/z 423 ; 623 ; 823 ; 1023 en mode positif). Les acides stéarique et palmitique sont détectés sur le spectre en mode négatif et leur présence a été confirmée par l'analyse en GC-MS. Ces acides peuvent être utilisés comme lubrifiants et antiadhésifs pour le moulage. Le 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol est employé en tant qu'anti-oxydant. Le tri(ethylene glycol) dimethacrylate est un réticulant.

Les spectres obtenus pour le PUn sont similaires à ceux obtenus pour le PURm (Figure 113).

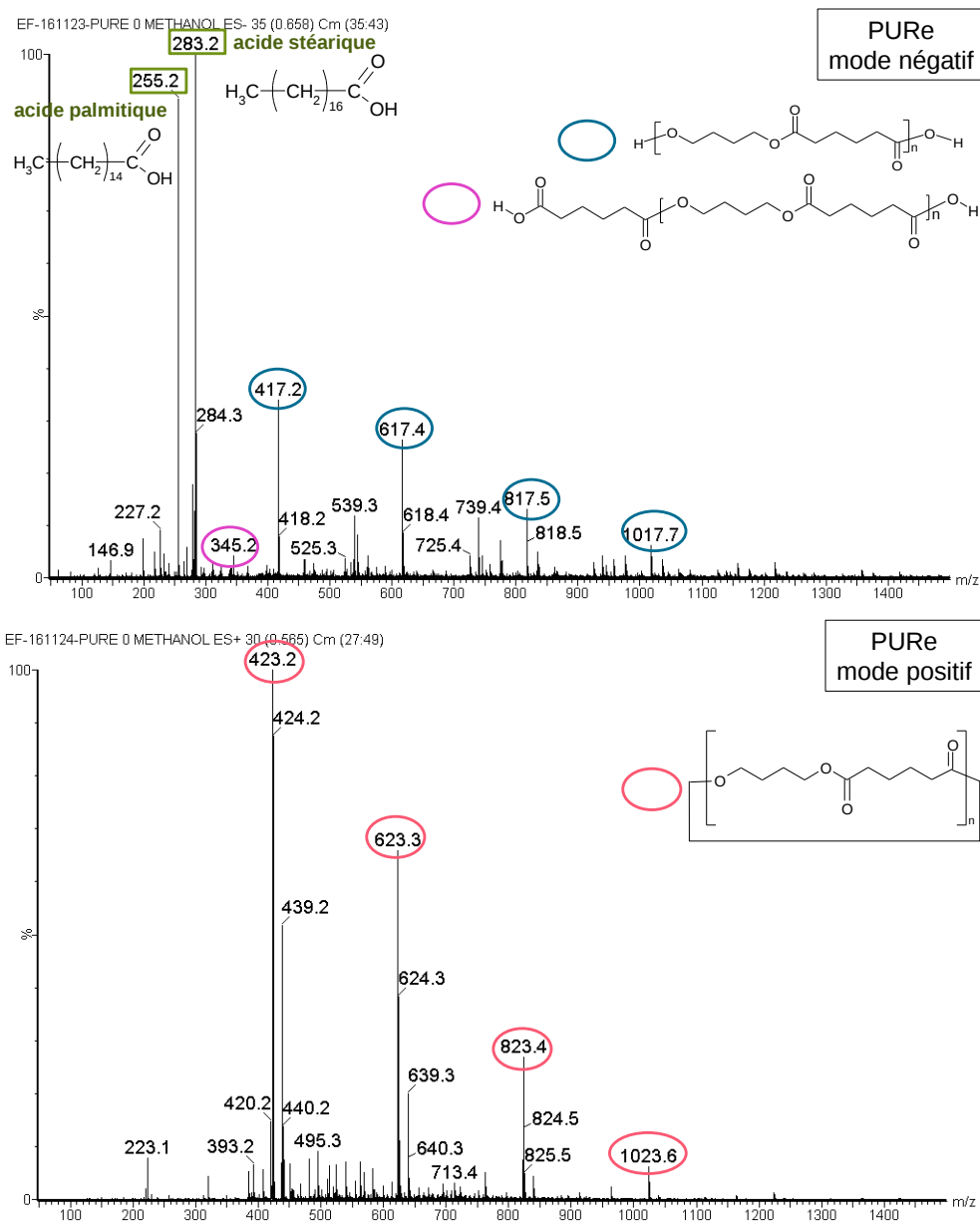


Figure 113 - Spectre de masse effectué par ESI-MS en mode négatif (haut) et positif (bas) des molécules extraites sur le PURé non irradié et non hydrolysé par le méthanol.

2.3 CARACTÉRISATION DU PURM ET DU PURE PAR ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Les analyses élémentaires du PURm et PRe après radio-oxydation, présentées dans le Tableau 33, permettent de suivre l'évolution de la composition chimique des polymères en fonction de la dose.

Tableau 33 - Analyse élémentaire du PRe et du PURm en fonction de la dose absorbée suite à la radio-oxydation.

Polymère	Dose absorbée (kGy)	Éléments organiques (%massique)				
		C	H	O	N	S
PURm	0	56,8	6,71	24,30	3,20	< 0,1%
	500	56,7	6,65	24,34	3,21	< 0,1%
	1000	56,5	6,60	24,62	3,19	< 0,1%
	4000	55,3	6,36	26,43	3,17	< 0,1%
	10 000	53,8	6,19	28,15	3,01	< 0,1%
PRe	0	61,9	7,31	28,06	2,50	< 0,1%
	500	61,4	7,25	28,82	2,51	< 0,1%
	1000	61,3	7,18	28,72	2,49	< 0,1%
	4000	60,0	7,08	30,26	2,54	< 0,1%

3. DÉVELOPPEMENT DU PROTOCOLE DE LIXIVIATION

Un protocole de lixiviation a été mis en place au laboratoire il y a quelques années. Le principe est d'immerger le polymère irradié ou non dans une solution aqueuse sous atmosphère inerte pendant une durée déterminée (un mois ou plus). Durant cette thèse, le protocole a été repris et amélioré.

3.1 MISE EN FORME DES POLYMÈRES

Lors de la lixiviation d'un polymère, sa surface peut jouer un rôle important (cf. chapitre I, §5.2). Dans le protocole mis en place par le LRMO, la surface n'était pas un paramètre contrôlé. Dans le cadre de ce travail, il a été décidé d'intégrer le contrôle de la surface afin d'assurer la répétabilité des lixiviations.

Dans le cas du PURm non irradié et irradié jusqu'à 4 MGy, le film de polymère est découpé sous forme de disques de diamètre 1 cm à l'emporte-pièce après irradiation (Figure 114). Cette opération permet de contrôler la surface du polymère. Concernant le PURm irradié à 10 MGy, il a fait l'objet d'une campagne d'irradiation antérieure à cette thèse et a été préalablement découpé sans contrôle de la surface. Cette dernière n'a donc pas pu être contrôlée. Dans le cas du PURe, aucune opération supplémentaire n'est effectuée car les films sont déjà calibrés sous forme de disque de diamètre 2,5 cm. Il faut noter que le PURe irradié à 4000 kGy n'est plus sous forme de disque (cf. chapitre II, §3).

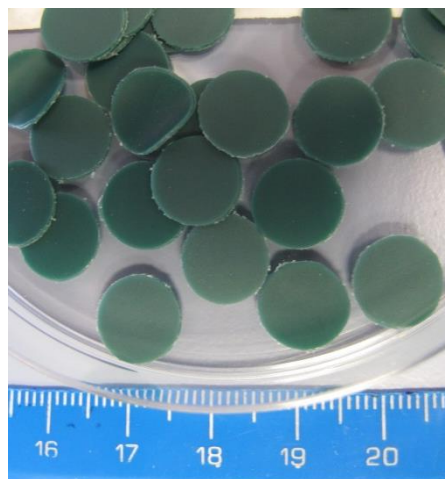


Figure 114 - Mise en forme des films de PURm non irradié avant lixiviation.

3.2 CHOIX DU CONTENANT

Les flacons en verre classique et en verre borosilicaté, usuellement utilisés par le LRMO pour le protocole de lixiviation, relâchent du SiO_2 et du Al_2O_3 en présence de solutions très basiques

(potasse, soude...). Afin d'éviter toute pollution, il a donc été décidé d'effectuer les lixiviations dans des flacons en polymère perfluoroalkoxy (PFA) (Thermo Scientific™ Nalgene™). Ce choix est conforté par la littérature où Glaus et Van Loon (2008) utilisent, en conditions basiques, des flacons en PTFE pour réaliser des lixiviations d'une durée de douze ans. Le PTFE est un polymère fluoré de la même famille et qui possède les mêmes propriétés que le PFA.

Néanmoins, il nous a paru essentiel de s'assurer que les flacons en PFA restaient étanches à l'air (les lixiviations sont réalisées sous atmosphère inerte, cf. §3.4) et ne relâchent pas de composés organiques en solution, ce qui conduirait à une pollution des lixivats.

S'assurer de l'étanchéité des flacons à l'air est primordial pour deux raisons :

- Les lixiviations sont réalisées en conditions inertes afin d'éviter les phénomènes d'oxydation causés par le dioxygène et la diminution du pH par la dissolution du dioxyde de carbone. L'étanchéité des flacons doit donc être assurée afin de maintenir l'atmosphère inerte pendant la durée de lixiviation.
- La solution lixiviante peut s'évaporer en cours de lixiviation. L'étanchéité des flacons doit permettre de garder un volume constant pendant la durée de lixiviation.

Des tests d'étanchéité des flacons en PFA ont été réalisés pendant 64 jours à une température de 80°C. Ce suivi a permis de montrer que l'étanchéité des flacons en PFA est similaire à celle d'un flacon en verre borosilicaté possédant un joint. Afin d'obtenir une meilleure étanchéité des flacons en PFA, un ruban en PTFE est appliqué autour du bouchon.

Afin de s'assurer que les flacons en PFA ne relâchent pas de composés organiques, des blancs ont été effectués à chaque campagne de lixiviation et ont montré que le COT relâché par les flacons en PFA était négligeable par rapport au COT relâché par les polymères d'intérêt (principe et conditions opératoires pour la quantification du COT en annexe 1.8). Les flacons en PFA peuvent donc être considérés comme inertes dans les conditions de cette étude.

3.3 CHOIX DE LA SOLUTION LIXIVIANTE

Afin de simuler les conditions de stockage, les polymères radio-oxydés doivent être mis en contact avec de l'eau équilibrée avec une phase cimentaire. Il s'agit de l'eau ayant percolé à travers les barrières de conditionnement des déchets MA-VL, c'est-à-dire principalement le béton. L'eau s'écoulant en continu dans le béton, la composition de cette eau évolue en fonction du temps. Lorsque l'eau percole à travers un béton dit « sain », elle dissout les bases fortes NaOH et KOH ainsi que la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ présentes dans le béton. L'eau est saturée en portlandite tandis que les concentrations de KOH et NaOH dépendent de la formulation initiale du béton. Le pH d'une telle eau est très basique (aux alentours de 13). Après extraction totale des bases et de la portlandite du béton dans l'eau, le béton s'altère en plusieurs étapes qui correspondent au relâchement de différentes espèces minérales. Le pH de l'eau diminue progressivement jusqu'à atteindre un pH neutre (Berner, 1992; Bourbon, 2012).

Cette étude se limite à la première étape de dégradation de la matrice cimentaire. Nous considérerons que la composition de l'eau en équilibre avec un béton sain est constante et que le flux d'eau circulant sur le site de stockage est suffisamment important pour maintenir le pH constant malgré le relâchement de PDH acides.

Cependant, la présence de calcium complique l'étude de spéciation de l'euprium en présence de PDH : en effet, le calcium peut être un compétiteur de l'euprium vis-à-vis des PDH, comme c'est le cas pour d'autres complexations organiques (Hummel *et al.*, 2005). Il a donc été décidé d'évaluer l'effet du calcium sur la lixiviation du PURm dans le but de pouvoir, dans la mesure du possible, s'en affranchir.

Trois compositions de solution lixiviante ont donc été testées :

- Composition n°1 : 0,16 mol·L⁻¹ de KOH (Sigma-Aldrich, 90 %) et 0,07 mol·L⁻¹ de NaOH (Prolabo®, 99 %). Cette composition correspond à une eau équilibrée avec une phase cimentaire à laquelle on a enlevé la portlandite.
- Composition n°2 : 0,25 mol·L⁻¹ de NaOH. Cette composition correspond à une eau équilibrée avec la phase cimentaire à laquelle on a enlevé la portlandite et le KOH.
- Composition n°3 : Ca(OH)₂ saturé (Acros Organics, 98 %). Cette composition correspond à une eau équilibrée avec la phase cimentaire à laquelle on a enlevé le NaOH et le KOH.

Une masse de 1 g de PURm non irradié a été lixiviée en présence de 10 g de solution de composition n°1 ; 2 ou 3 pendant 28 jours à 60°C sous atmosphère inerte. La quantité de COT relâché a ensuite été mesurée. Deux lixiviations ont été menées pour chaque composition avec maintien dans un cas du pH avec une solution de 10 mol·L⁻¹ de KOH et dans l'autre cas avec une solution de 10 mol·L⁻¹ de NaOH. Les valeurs de COT ont été moyennées (car très proches) en fonction de la composition de la solution extractante et figurent dans le Tableau 34.

Tableau 34 - COT relâché après hydrolyse du PURm non irradié à 60°C pendant 28 jours. Détails sur la mesure du pH au §3.5.

Composition du milieu extractant	0,16 mol·L ⁻¹ KOH, 0,07 mol·L ⁻¹ NaOH	NaOH 0,25 mol·L ⁻¹	Ca(OH) ₂ saturé
pH initial	13,3 ± 0,1	13,1 ± 0,1	12,7 ± 0,1
COT (molc/kg de PURm non irradié)	28,3 ± 3	30 ± 3	23 ± 3

Le Tableau 34 montre que la composition de la solution lixiviante a peu d'influence sur la dégradation du PURm non irradié. La concentration du COT est plus élevée dans les lixiviats obtenus à partir des compositions n°1 et 2 qu'à partir de la composition n°3 car le pH est plus faible dans cette dernière composition. Il semble que la dégradation du PURm soit davantage reliée à la concentration en ion hydroxyde.

Afin de mener à bien, avec les mêmes lixiviats, l'identification des produits de dégradation hydrosolubles et les études de complexation, la composition de l'eau 0,16 mol·L⁻¹ de KOH et 0,07 mol·L⁻¹ de NaOH a été choisie. Nous l'appellerons « eau basique » (EB).

Les films de polymères sont immergés dans une solution : EB ou eau milliQ® (eau pure ou EP). L'EP permet d'obtenir des lixiviats sans effet de matrice et facilite donc dans un premier temps le développement de techniques analytiques pour l'identification et la quantification des PDH. Le rapport massique 1 g de polymère pour 10 g de solution lixivante a été étudié précédemment au laboratoire et permet d'obtenir un lixiviat concentré sans atteindre la limite de solubilité des PDH.

Il conviendra néanmoins de faire attention à la présence de l'ion Ca^{2+} car il peut favoriser le sens direct de la réaction d'hydrolyse pour les produits d'hydrolyse capables de complexer Ca^{2+} (Van Loon et Glaus, 1998). Il est donc possible qu'après lixiviation, la concentration de certains PDH soit différente selon la présence ou l'absence de Ca^{2+} . Par manque de temps, ce point n'a pas été approfondi.

3.4 INTRODUCTION DE L'ATMOSPÈRE INERTE

Afin de chasser le dioxygène et le dioxyde de carbone des flacons de lixiviation, la solution lixivante est dégazée au diazote avant le début des lixiviations. L'atmosphère dans le flacon de lixiviation est inertée sous tente (Figure 115), la diminution de la concentration en dioxygène dans la solution étant surveillée grâce à un oxymètre. De plus, pour assurer un inertage maximal, un dispositif mis en place dans les étuves permet le passage d'un flux d'azote en continu. Les flacons ont été pesés avant et après inertage afin de s'assurer que la perte de masse de solution causée par le flux d'azote est négligeable.

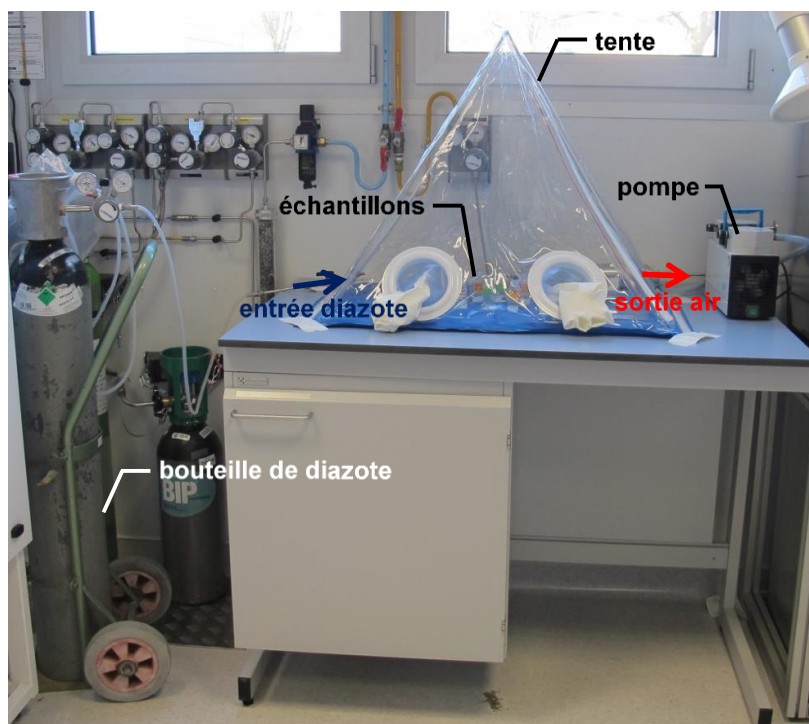


Figure 115 - Tente utilisée pour l'inertage des flacons de lixiviation.

3.5 MESURE DU pH

La mesure du pH pendant les lixiviations a été effectuée à l'aide d'un pHmètre (sensION™+PH3, Hach Lange) et d'une microélectrode combinée Ag/AgCl (SensION™ 5208, Hach-Lange).

L'étalonnage est réalisé grâce aux solutions tampons (SI Analytics™, référence 285138895) à pH 3,99 ; 7,01 et 10,06 à 20°C. Une quatrième solution tampon à pH 12,70 à 20°C est préparée avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturé (Acros Organics, 98 %) et $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (Sigma-Aldrich, 99,5 %) afin de mesurer les pH basiques le plus précisément possible. Le potentiel de chaque solution tampon est mesuré et une régression linéaire permet de trouver la relation entre le potentiel mesuré et le pH (Figure 116). L'incertitude est calculée par les hyperboles de confiance. Elle varie en fonction de l'étalonnage et ne dépasse pas 0,1 unité de pH.

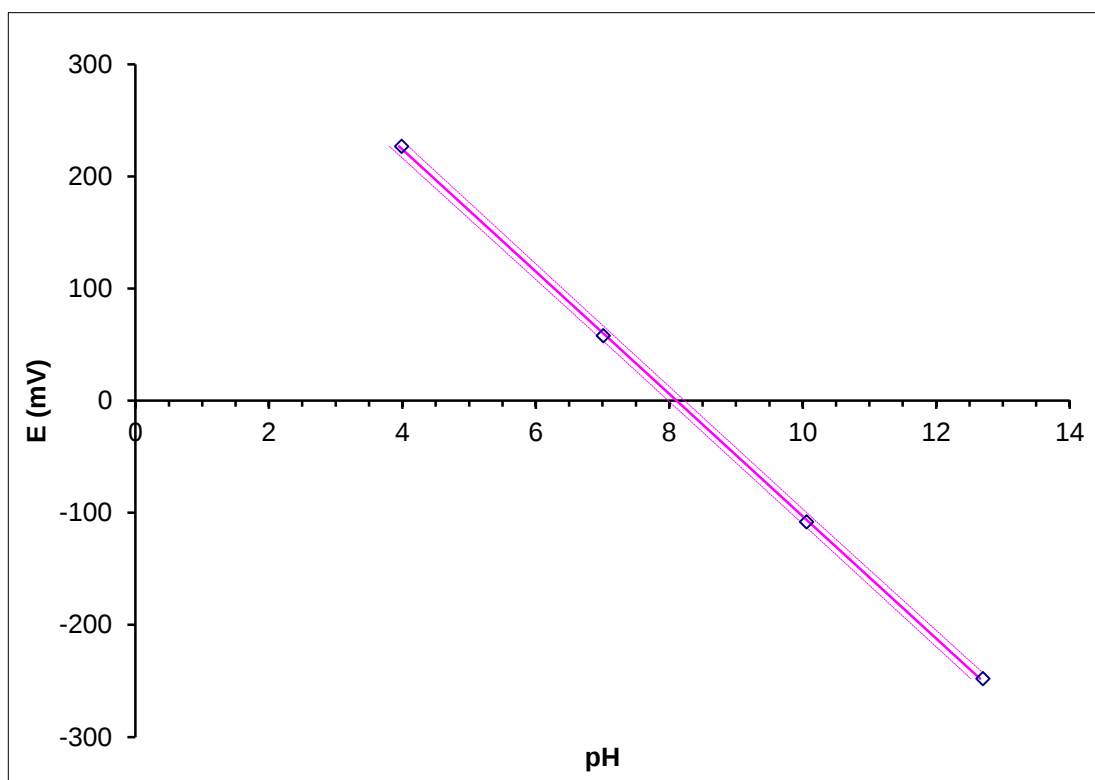


Figure 116 - Exemple de droite d'étalonnage du pHmètre. $R^2=0,9999$

L'étalonnage du pHmètre est effectué quotidiennement et les solutions tampon sont renouvelées régulièrement.

3.6 RÉCAPITULATIF DES LIXIVIATIONS RÉALISÉES

Le Tableau III-35 et le Tableau III-36 regroupent les paramètres testés pour chaque campagne de lixiviations menées pendant cette thèse.

Tableau III-35 - Récapitulatif des campagnes de lixiviations avec ajustement de pH menées sur le PURm et le PURE.

Période de lixiviation	Températures de lixiviation	Solution lixiviante	Polymère lixivié (numéro de campagne d'irradiation précisé, voir chapitre II §2)	Objectifs
Février-Mars 2015 (31 jours d'hydrolyse)	Température ambiante ≈ 22°C	EP	PURm 1 000 kGy (n°2)	Évaluer l'effet de la température, caractériser les solutions
		EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°2) PURm 1000 kGy (n°2)	
	40°C	EP	PURm 1 000 kGy (n°2)	
		EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°2) PURm 1000 kGy (n°2)	
	60°C	EP	PURm 1 000 kGy (n°2)	
		EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°2) PURm 1000 kGy (n°2)	
Mai-Juin 2016 (31 jours d'hydrolyse)	Température ambiante ≈ 22°C	EP	PURm 1 000 kGy (n°3)	Mesure de la répétabilité des lixiviations avec ajustement de pH, avoir des solutions pour les analyses exigeant plus de volume (SLRT etc.)
		EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°3) PURm 1000 kGy (n°3)	
	60°C	EP	PURm 1 000 kGy (n°3) PURE 1 000 kGy (n°3)	
		EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°3) PURm 1000 kGy (n°3) PURE non irradié PURE 500 kGy (n°3) PURE 1000 kGy (n°3)	
Novembre-Décembre 2016 (31 jours d'hydrolyse)	60°C	EB	PURE non irradié PURE 500 kGy (n°3) PURE 1000 kGy (n°3) PURE 4000 kGy (n°3) PURm 4000 kGy (n°3) PURm 10 000 kGy (n°1)	Obtenir des solutions pour les analyses exigeant plus de volume (SLRT etc.), lixivier les polymères aux plus fortes doses

Tableau III-36 - Récapitulatif des campagnes de lixiviations avec renouvellement menées sur le PURm.

Période de lixiviation	Températures de lixiviation	Solution lixiviante	Polymère lixivié (numéro de campagne d'irradiation précisé, voir chapitre II)	Objectifs
Mars 2015- Mars 2017	Température ambiante ≈ 22°C	EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°2) PURm 1000 kGy (n°2)	Étude cinétique
	40°C	EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°2) PURm 1000 kGy (n°2)	
	60°C	EB	PURm non irradié PURm 500 kGy (n°2) PURm 1000 kGy (n°2)	
Novembre 2015-Mars 2017	Température ambiante ≈ 21°C	EB	PURm non irradié	Mesure de la répétabilité des lixiviations avec renouvellement
	60°C	EB	PURm non irradié	

Références :

Berner, U.R. (1992) Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment, *Waste Management*, **12**(2–3): p. 201-219.

Berthoud, T., Decambox, P., Kirsch, B., Mauchien, P., et Moulin, C. (1989) Direct determination of traces of lanthanide ions in aqueous solutions by laser-induced time-resolved spectrofluorimetry, *Analytica Chimica Acta*, **220**: p. 235-241.

Bourbon, X., *Evolution et caractéristiques chimiques des milieux cimentaires*, in *Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue, Tome 2 : les matériaux cimentaires*. 2012, Andra. p. 476-488.

Carnall, W.T., Fields, P.R., et Rajnak, K. (1968) Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺, *The Journal of Chemical Physics*, **49**(10): p. 4450-4455.

Glaus, M.A. et Van Loon, L.R. (2008) Degradation of Cellulose under Alkaline Conditions: New Insights from a 12 Years Degradation Study, *Environmental Science & Technology*, **42**(8): p. 2906-2911.

Hummel, W., Anderegg, I., Rao, L., Puigdomènech, I., et Tochiyama, O., *Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands*. Chemical Thermodynamics 9. 2005, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

Van Loon, L.R. et Glaus, M.A. (1998) Experimental and theoretical studies on alkaline degradation of cellulose and its impact on the sorption of radionuclides, *National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste Technical Report 97-04*.

4. MESURE DES INCERTITUDES

Dans le cas de cette étude, les incertitudes sont données dans un intervalle de confiance de 95 % (c'est-à-dire deux fois l'écart-type d'une série de mesure).

4.1 INCERTITUDE SUR LA MESURE DES CONCENTRATIONS (COT, ACIDES, BUTANE-1,4-DIOL)

Le COT, les acides carboxyliques et le butane-1,4-diol ont été quantifiés via trois méthodes sur des techniques analytiques différentes : COTmètre, IC et GC-MS respectivement. Pour chaque méthode, l'incertitude sur la mesure a été estimée.

Cette estimation a été réalisée sur quatre lixiviats et elle englobe trois incertitudes :

- Incertitude sur la répétabilité de l'injection d'un même échantillon. Un échantillon est injecté et analysé trois fois puis l'écart-type est calculé.
- Écart à la droite d'étalonnage. Lorsqu'un étalon est mesuré de manière indépendante dans une séquence d'analyse, l'écart à la droite d'étalonnage est :

$$\Delta = \frac{|C_{\text{mesurée}} - C_{\text{théorique}}|}{C_{\text{théorique}}}$$

- Avec $C_{\text{mesurée}}$ la concentration mesurée calculée à l'aide de la droite d'étalonnage et $C_{\text{théorique}}$ la concentration théorique calculée à l'aide des pesées effectuées pendant la préparation de l'étalon. L'écart dépend surtout du temps qui sépare la mesure du moment où a été effectué l'étalonnage.
- Incertitude sur les dilutions effectuées par pesée. Un même lixiviat a été dilué trois fois de manière indépendante et analysé. Trois valeurs de mesure sont donc obtenues. L'écart-type des trois valeurs de mesure obtenues pour une même solution mère est calculé.

L'incertitude totale correspond à la racine carrée de la somme des trois incertitudes au carré. Le Tableau 37 récapitule les incertitudes mesurées pour chaque méthode analytique.

Tableau 37 - Estimation de l'incertitude sur la mesure pour chaque méthode de quantification.

Technique et méthode	Molécules quantifiées	Incertitude répétabilité injection (%)	Écart à la droite d'étalonnage (%)	Incertitude répétabilité dilutions (%)	Incertitude globale (%)
COTmètre	Carbone organique total	0,8	2,5	8,5	9
IC	Acides (dont acide adipique)	1,0	2,2	9,1	9
GC-MS	BDO	12	11	58	60

4.2 INCERTITUDE SUR LA PERTE DE MASSE

Les pertes de masses exprimées en pourcentage dans ce travail sont accompagnées d'une incertitude de 1 %. Les pertes de masse ont été calculées à partir de deux pesées sur une balance analytique. La précision de la balance est de 0,001 g, soit une précision de 0,0014 g pour deux pesées. Les pertes de masse varient de 0,002 à 0,6 g environ. Dans ce travail, nous avons choisi d'exprimer l'incertitude sur une valeur de perte de masse moyenne : 0,1 g, pour laquelle la précision sur la pesée est de 1 %.

5. LIXIVIATION DES POLYMÈRES : COMPLÉMENTS

5.1 ÉVOLUTIONS DU COT ET DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA DURÉE DE LIXIVIATION

La Figure 117 et la Figure 118 montrent la superposition de l'évolution du COT relâché et de la perte de masse du PURm non irradié et irradié à 500 kGy en fonction de la durée de lixiviation.

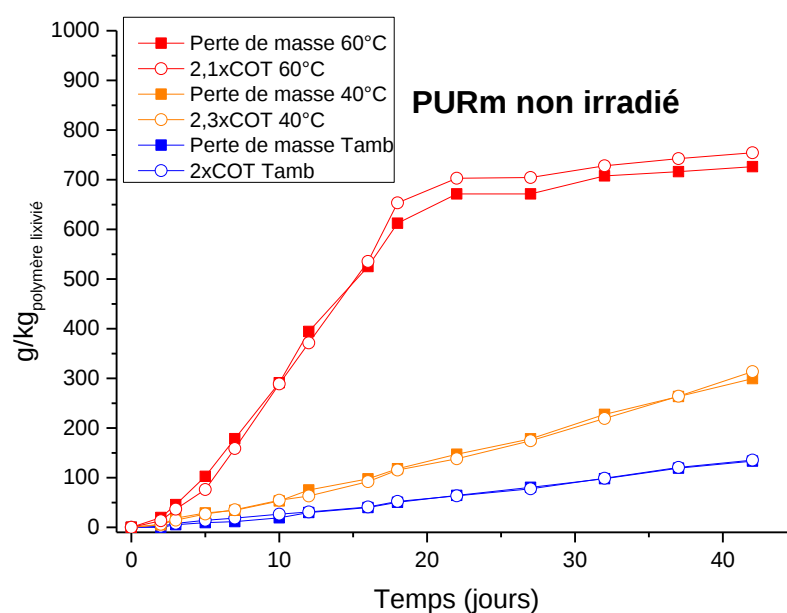


Figure 117 - Évolution de la perte de masse et du COT lors de la lixiviation du PURm non irradié et lixivié en eau basique à différentes températures. Lixiviations avec renouvellement : première campagne. Un facteur a été appliqué aux valeurs de COT afin de les superposer aux valeurs de perte de masse

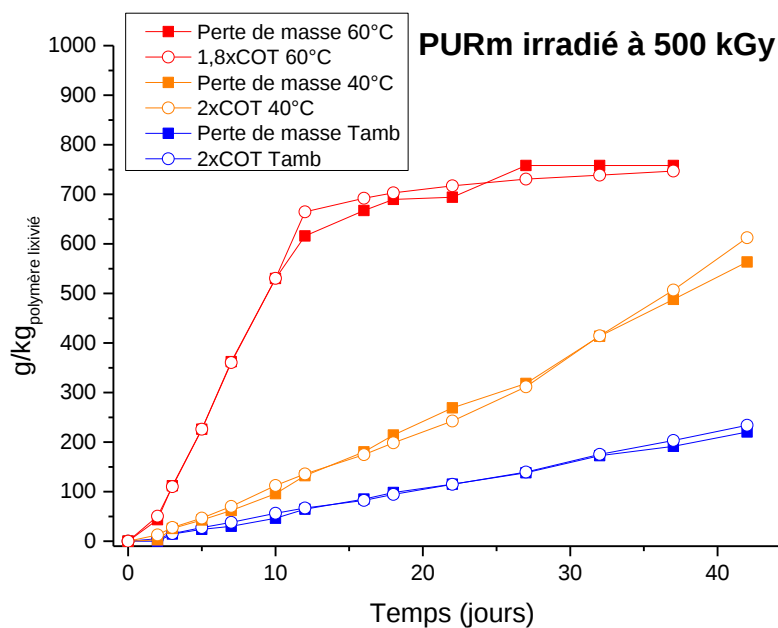


Figure 118 - Évolution de la perte de masse et du COT lors de la lixiviation du PURm irradié à 500 kGy et lixivié en eau basique à différentes températures. Lixiviations avec renouvellement : première campagne. Un facteur a été appliqué aux valeurs de COT afin de les superposer aux valeurs de perte de masse

5.2 QUANTIFICATION DU BUTANE-1,4-DIOL PAR GC-MS

5.2.1 Développement analytique

Durant ce travail, une méthode a été développée en GC-MS afin de quantifier le BDO dans des solutions aqueuses (lixiviats).

En chromatographie gazeuse, l'eau est un solvant peu employé car elle limite le volume d'injection, peut diminuer la sensibilité de certains détecteurs et dégrader certains types de colonnes (Aeppli *et al.*, 2008). Dans le cas des analyses d'échantillons aqueux par GC-MS, il est possible de réaliser une extraction de l'analyte sur phase solide puis reprise de l'analyte dans un solvant plus approprié à la GC-MS (le méthanol par exemple). Le développement quantitatif de ce type de méthode est long car cela demande de mesurer la perte d'échantillon entre chaque étape de traitement d'échantillon (Lindström *et al.*, 2004). Il est également possible de quantifier les analytes directement dans en solution aqueuse (Schomburg *et al.*, 1984; Wolska *et al.*, 1998; Zwank *et al.*, 2002; Aeppli *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2014). Cette technique se nomme l'injection aqueuse directe. Afin de minimiser les étapes de préparation des échantillons et de faciliter le développement, il a été décidé de développer une méthode par injection aqueuse directe.

Dans la méthode que nous avons développée, le volume d'injection a été choisi de manière à ne pas perturber le détecteur et la colonne employée est résistante à l'eau. Cependant, la méthode ne s'est pas révélée répétable, même avec l'ajout d'un étalon interne dans les échantillons. Il a été remarqué que les pics obtenus sur le chromatogramme sont légèrement asymétriques. Trois hypothèses ont été formulées afin d'expliquer ce manque de répétabilité :

- 1) L'eau n'est pas un solvant adapté à notre appareil GC-MS.
- 2) L'échantillon n'est pas correctement injecté et vaporisé.
- 3) La colonne n'est pas adaptée.

Ces hypothèses ont été vérifiées une à une :

- 1) Afin de s'assurer que l'eau n'est pas la source de non-répétabilité, des étalonnages dans le méthanol ont été réalisés et ont révélé ce même problème de non-répétabilité. Cette première hypothèse est donc réfutée.
- 2) Les paramètres d'injection ont été testés un à un (type de liner, température, volume de la seringue, volume d'injection, vitesse de prélèvement avec la seringue, délai de viscosité, délai post-injection...) mais sans amélioration de la répétabilité. Le BDO étant polaire et peu volatil (température d'ébullition à pression atmosphérique de l'ordre de 230°C (Haynes, 2017)), il a été supposé qu'il était difficilement injectable. Cette hypothèse semble peu probable car certains auteurs ont réussi à quantifier le BDO par GC-MS (Lindström *et al.*, 2004).

- 3) Les fournisseurs de matériel chromatographique ont remarqué qu'une trop grande différence de polarité entre le solvant de l'échantillon et la phase stationnaire pouvait être la cause d'une asymétrie des pics (Phenomenex, 2014). Ici le solvant est l'eau (très polaire) et la colonne utilisée est apolaire : il est donc possible que ce phénomène ait lieu. Afin de vérifier cette hypothèse, il faudrait changer la colonne pour une colonne polaire. Or, dans ce cas, les conditions de séparation des composés seraient modifiées et il faudrait redévelopper entièrement une méthode pour séparer les pics chromatographiques. Un moyen de mener ce test sans redévelopper la méthode est d'employer un GC-MS possédant deux colonnes (une apolaire et une polaire) en série. Cet appareil permet de garder la séparation sur une colonne apolaire, de récolter les composés d'intérêt (le BDO par exemple) en les piégeant et de faire passer ces composés sur une colonne polaire.

L'analyse sur cet appareil a permis d'obtenir des pics symétriques et de réduire l'incertitude de 40 %. L'incertitude reste élevée (60 %) mais permet d'obtenir un ordre de grandeur de la concentration du BDO. Rappelons qu'un des objectifs de ce travail est d'identifier les PDH complexants et qu'il est peu probable qu'un alcool comme le BDO puisse complexer l'euporium à pH basique. Il a donc été décidé de ne pas s'attarder davantage sur la quantification du BDO.

5.2.2 Conditions opératoires retenues

Le Tableau 38 répertorie les conditions opératoires retenues pour la quantification du BDO.

Tableau 38 – Conditions opératoires GC-MS pour la quantification du BDO

Chromatographie en phase gazeuse (amont), modèle Agilent 7890B	
Injecteur et passeur automatique (modèle Agilent G4567A)	
Liner	Modèle en verre borosilicaté désactivé avec laine de verre et rétréci à l'entrée de la colonne, volume 900 µL (Agilent 5062-3587)
Volume injecté (µL)	1
Mode	splitless
Température d'injection (°C)	250
Purge de l'injecteur	50 mL·min ⁻¹ une minute après l'injection (hélium)
Volume de la seringue (µL)	10
Vitesse d'injection	6000 µL·min ⁻¹
Viscosity delay (secondes)	4 (la seringue est mise à l'arrêt pendant deux secondes après prélèvement et avant injection)
1 ^{ère} colonne	
Modèle	Colonne capillaire Agilent 19091S-733 HP-1MS#6, 100 % dimethylpolysiloxane (apolaire) dimensions : 30 m x 250 µm Granulométrie : 1 µm
Débit du gaz vecteur	1 mL·min ⁻¹ (hélium)
Température	La colonne est chauffée à 60°C pendant 5 minutes puis une rampe de 10°C par minute est réalisée jusqu'à 200°C. La température redescend à 200°C·min ⁻¹ jusqu'à 50°C.
Ouverture de la vanne de la colonne 1 vers la colonne 2 entre 14 et 16 minutes après l'injection de l'échantillon.	
2 ^{ème} colonne	
Modèle	Colonne capillaire Agilent 122-7032LTM DB-WAX, polyethylene glycol (polaire) Dimensions : 30 m x 250 µm Granulométrie : 0,25 µm
Débit du gaz vecteur	1,8 mL·min ⁻¹ (hélium)
Température	La colonne est chauffée à 50°C pendant 19 minutes puis une rampe de 10°C par minute est réalisée jusqu'à 250°C. Cette température est maintenue pendant 5 minutes.
Détecteur : spectromètre de masse (aval), modèle 5977A MSD	
Mode d'acquisition	Mode SIM avec sélection des ions m/z 42,0 ; 57,1 et 71,1.
Dwell time	100 ms pour chaque ion sélectionné
Source d'ionisation	Impact électronique (EI)
Facteur de gain	1
Analyseur	Quadripôle
Détecteur	Multiplicateur d'électrons
Température source (°C)	230
Température quadripôle (°C)	150

Afin de préserver les colonnes, les lixiviats en eau basique ont été acidifiés grâce à l'ajout de HCl 37%_{massique} (Sigma) afin d'atteindre un pH compris entre 5 et 9. Cette diminution de pH conduit pour la plupart des lixiviats à un précipité. Afin de ne pas endommager l'appareil, les lixiviats ont été filtrés sur seringue PES 0,2 µm.

Les étalons sont préparés par pesées. La solution mère est préparée à 1000 ppm de BDO (99 %, Sigma-Aldrich) dans de l'eau milliQ®. Les solutions étalons sont obtenues par dilution de la solution mère dans de l'eau milliQ®. La gamme étalon est la suivante : 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ppm (Figure III-119). Chaque étalon est injecté trois fois. Les étalons sont analysés en début et en fin de séquence afin d'observer les dérives éventuelles.

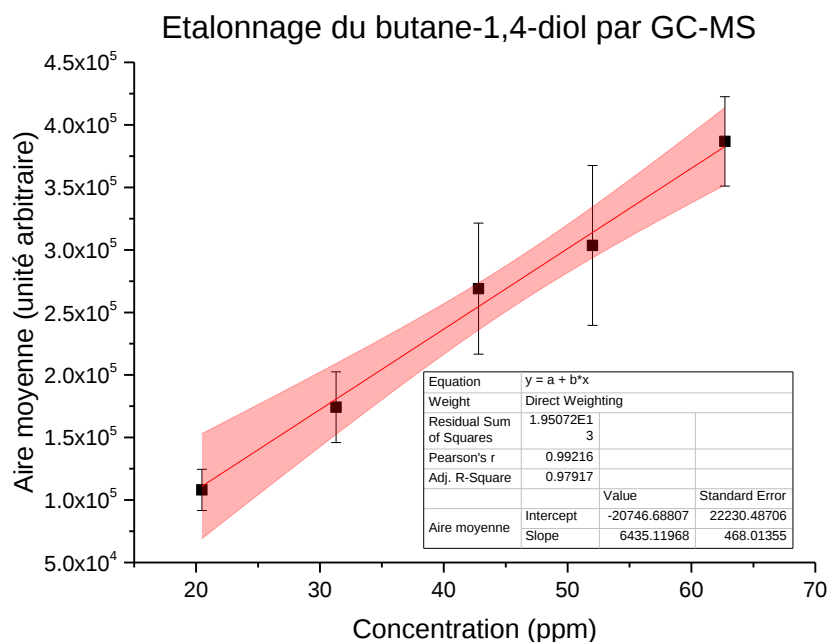


Figure III-119 - Exemple de droite d'étalonnage du BDO obtenue par GC-MS.

Références :

Aeppli, C., Berg, M., Hofstetter, T.B., Kipfer, R., et Schwarzenbach, R.P. (2008) Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water samples by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, **1181**(1–2): p. 116-124.

Haynes, W.M., *Physical Constants of Organic Compounds*, in *Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Edition (Internet Version 2017), B.R. CRC Press/Taylor & Francis, FL, Editor. 2017.

Lindström, A., Albertsson, A.-C., et Hakkarainen, M. (2004) Development of a solid-phase extraction method for simultaneous extraction of adipic acid, succinic acid and 1,4-butanediol formed during hydrolysis of poly(butylene adipate) and poly(butylene succinate), *Journal of Chromatography A*, **1022**(1–2): p. 171-177.

Phenomenex (2014) GC Troubleshooting Guide.

Schomburg, G., Bastian, E., Behlau, H., Husmann, H., Weeke, F., Oreans, M., et Müller, F. (1984) Selective and non-selective sampling from precolumn separations—with emphasis on the sampling of aqueous solutions, *Journal of High Resolution Chromatography*, **7**(1): p. 4-12.

Wolska, L., Olszewska, C., Turska, M., Zygmunt, B., et Namieśnik, J. (1998) Volatile and semivolatile organo-halogen trace analysis in surface water by direct aqueous injection GC-ECD, *Chemosphere*, **37**(13): p. 2645-2651.

Yu, B., Song, Y., Yu, H., Han, L., et Liu, H. (2014) Optimizations of large volume-direct aqueous injection-gas chromatography to monitor volatile organic compounds in surface water, *Analytical Methods*, **6**(17): p. 6931-6938.

Zwank, L., Schmidt, T.C., Haderlein, S.B., et Berg, M. (2002) Simultaneous Determination of Fuel Oxygenates and BTEX Using Direct Aqueous Injection Gas Chromatography Mass Spectrometry (DAI-GC/MS), *Environmental Science & Technology*, **36**(9): p. 2054-2059.

5.3 BILANS MATIÈRE DES LIXIVIATS DU PURM ET PURE

Du Tableau 39 au Tableau 41, les bilans matière des lixiviats avec ajustement de pH sont présentés.

Tableau 39 - Bilans matière des lixiviats avec ajustement de pH, 1^{ère} campagne.

Concentration (mol/kg _{polymère})	1ère campagne											
	PURm											
	EP			EB								
	1000 kGy 22°C	1000 kGy 40°C	1000 kGy 60°C	non irradié 22°C	non irradié 40°C	non irradié 60°C	500 kGy 22°C	500 kGy 40°C	500 kGy 60°C	1000 kGy 22°C	1000 kGy 40°C	1000 kGy 60°C
acide glycolique	1,65E-03	1,66E-03	3,32E-03	∅	∅	∅	3,72E-03	1,46E-02	2,30E-02	1,52E-02	3,16E-02	3,39E-02
acide acétique	∅	∅	∅	6,81E-04	6,15E-04	6,44E-03	∅	∅	3,29E-02	0,00E+00	∅	5,51E-02
acide formique	1,09E-02	1,86E-02	3,72E-02	1,62E-03	1,02E-02	3,32E-02	1,18E-02	3,34E-02	5,61E-02	2,17E-02	4,74E-02	6,77E-02
acide propionique	∅	∅	∅	∅	∅	2,87E-04	∅	5,55E-04	3,16E-03	2,08E-03	3,71E-03	6,46E-03
acides glutarique+succinique	1,01E-02	1,32E-02	2,87E-02	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅
acide adipique	2,91E-02	2,57E-02	1,04E-01	1,48E+00	5,57E+00	1,58E+01	3,24E+00	9,52E+00	1,58E+01	5,19E+00	1,19E+01	1,49E+01
acide oxalique	1,75E-04	3,62E-04	4,56E-04	∅	∅	∅	4,47E-04	1,66E-02	1,88E-02	5,87E-04	4,05E-02	5,69E-02
1,4-butanediol	2,98E-02	4,04E-02	1,22E-01	6,55E-01	3,39E+00	9,61E+00	1,82E+00	4,98E+00	9,31E+00	2,39E+00	5,95E+00	9,26E+00
carbone organique total	3,95E-01	5,95E-01	1,70E+00	1,66E+00	8,42E+00	2,95E+01	4,23E+00	1,59E+01	2,94E+01	8,40E+00	2,16E+01	2,91E+01
non identifié	3,13E-01	4,95E-01	1,41E+00	-4,81E-01	-5,63E-01	4,07E+00	-8,52E-01	1,38E+00	4,17E+00	7,86E-01	3,67E+00	4,78E+00

Tableau 40 - Bilans matière des lixiviats avec ajustement de pH, 2^{ème} campagne.

Concentration (mol/kg _{polymère})	2ème campagne													
	PURm										PURE			
	EP		EB								EP	EB		
	1000 kGy 22°C	1000 kGy 60°C	non irradié 22°C	non irradié 60°C	non irradié 60°C	500 kGy 22°C	500 kGy 60°C	1000 kGy 22°C	1000 kGy 60°C	1000 kGy 60°C	1000 kGy 60°C	non irradié 60°C	500 kGy 60°C	1000 kGy 60°C
acide glycolique	∅	3,16E-03	∅	∅	∅	2,81E-03	8,45E-03	9,89E-03	1,46E-02	1,29E-02	∅	∅	8,37E-03	1,23E-02
acide acétique	∅	7,77E-03	∅	∅	∅	8,58E-03	3,35E-02	2,18E-02	5,54E-02	5,30E-02	8,24E-03	3,85E-02	6,77E-02	7,08E-02
acide formique	6,17E-03	2,72E-02	3,75E-04	2,62E-02	2,55E-02	1,32E-02	4,25E-02	1,48E-02	4,86E-02	4,33E-02	1,83E-02	∅	5,10E-02	5,84E-02
acide propionique	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	8,65E-03	∅	4,41E-03	∅	∅	8,02E-03
acides glutarique+succinique	3,36E-03	2,77E-02	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	∅	3,08E-02	∅	∅	∅
acide adipique	9,77E-03	1,29E-01	1,47E+00	1,70E+01	1,48E+01	2,57E+00	1,76E+01	4,47E+00	1,54E+01	1,56E+01	3,44E-01	2,23E+01	1,88E+01	1,89E+01
acide oxalique	∅	∅	∅	∅	∅	∅	2,76E-02	1,52E-02	5,11E-02	4,67E-02	4,97E-03	∅	5,83E-02	7,86E-02
1,4-butanediol	1,33E-02	1,72E-01	8,13E-01	9,84E+00	1,01E+01	1,41E+00	8,92E+00	1,98E+00	8,74E+00	1,08E+01	3,12E-01	1,32E+01	1,12E+01	1,39E+01
carbone organique total	1,91E+00	9,99E-01	2,48E+00	2,47E+01	2,54E+01	3,77E+00	2,66E+01	7,14E+00	2,68E+01	2,54E+01	2,24E+00	3,18E+01	3,06E+01	3,28E+01
non identifié	1,87E+00	6,32E-01	1,98E-01	-2,16E+00	3,87E-01	-2,41E-01	-7,96E-03	6,25E-01	2,43E+00	-1,15E+00	1,51E+00	-3,65E+00	4,74E-01	-2,59E-01

Tableau 41 - Bilans matière des lixiviats avec ajustement de pH, 3^{ème} campagne

Concentration (mol/kg _{polymère})	3ème campagne					
	PURm		PURE			
	EB		EB			
	4000 kGy 60°C	10000 kGy 60°C	non irradié 60°C	500 kGy 60°C	1000 kGy 60°C	4000 kGy 60°C
acide glycolique	4,86E-02	8,74E-02	∅	2,10E-02	1,06E-02	5,70E-02
acide acétique	2,22E-01	4,54E-01	2,22E-02	1,03E-01	7,55E-02	2,96E-01
acide formique	8,95E-02	2,31E-01	∅	8,63E-02	5,68E-02	1,21E-01
acide propionique	∅	∅	∅	2,00E-02	∅	∅
acides glutarique+succinique	4,52E-01	7,96E-01	∅	∅	∅	4,98E-01
acide adipique	1,27E+01	1,00E+01	2,00E+01	1,61E+01	1,79E+01	1,84E+01
acide oxalique	4,86E-02	2,23E-01	∅	9,57E-02	7,87E-02	9,84E-02
1,4-butanediol	8,95E+00	8,13E+00	1,10E+01	1,10E+01	1,07E+01	9,61E+00
carbone organique total	2,54E+01	3,15E+01	2,97E+01	3,12E+01	3,14E+01	3,17E+01
non identifié	2,95E+00	1,16E+01	-1,33E+00	3,82E+00	2,58E+00	2,61E+00

5.4 RECHERCHE DE 4,4'-DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE DANS LES LIXIVIATS

La présence de 4,4'-diaminodiphénylméthane dans les lixiviats a été recherchée. Cette molécule est facilement détectée par spectrophotométrie UV-visible (200 à 500 nm). Une méthode de chromatographie liquide a été développée afin de séparer les différents PDH contenus dans les lixiviats. Après séparation, les analytes sont dirigés vers deux détecteurs en parallèle : UV-visible et spectromètre de masse afin d'identifier la structure des PDH. Le montage et les conditions opératoires sont présentés en Figure 120 et dans le Tableau 42.

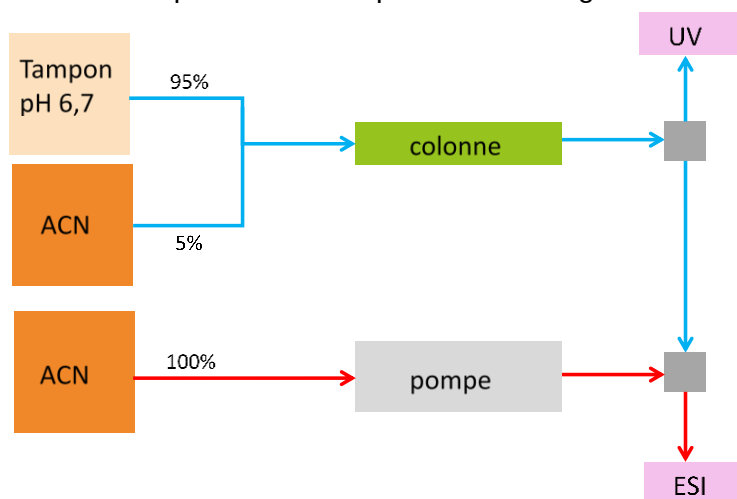


Figure 120 - Montage réalisé pour la méthode développée en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse.

Tableau 42 – Conditions opératoires LC-MS

Chromatographie liquide (amont), Acquity™ UPLC (Waters)			
Eluant A	tampon pH 6,7 à 5.10 ⁻³ mol/L d'acétate d'ammonium dans de l'eau pure		
Eluant B	acétonitrile		
Composition de la phase mobile	95 % d'éluant A et 5 % d'éluant B au démarrage de l'acquisition puis gradient linéaire jusqu'à atteindre 5 % d'éluant A et 95 % d'éluant B		
Débit	0,8 mL.min ⁻¹		
Passeur	Automatique		
Colonne	Phényl Gemini C6 Phenomenex, granulométrie : 5 µm, dimensions : 260 mm (longueur) x 3,00 mm (diamètre)		
Détecteur spectrophotométrie UV-visible à barrette de diodes (aval), Acquity™ UPLC (Waters)			
Longueurs d'onde scannées : de 200 à 500 nm, 20 points par seconde, résolution : 1,2 nm			
Apport d'acétonitrile entre la sortie de la colonne et l'entrée dans le deuxième détecteur			
Débit : 0,4 mL.min ⁻¹ et contre-pression de 140 bars appliquée à l'entrée de la pompe			
Détecteur spectromètre de masse (aval), appareil Waters® LCT Premier XE			
Source d'ionisation	ESI	Mode	négatif
Tension du capillaire	- 2100 V	Tension du cône	- 50 V
Température de la source	80°C	Température de désolvatation	200°C
Débit de gaz diazote pour la nébulisation	50 L.h ⁻¹	Débit de gaz diazote pour le séchage	450 L.h ⁻¹
Analyseur	TOF	Rélectron	mode V
Détecteur	MCP		
Traitement du chromatogramme sur le logiciel Waters®			

La 4,4'-diaminodiphénylméthane n'a pas été détectée dans les lixiviats, ni par spectrophotométrie UV-visible, ni par spectrométrie de masse. Elle est néanmoins probablement formée, mais il n'est pas aberrant de ne pas la détecter dans le lixiviat car elle est très peu soluble dans l'eau (cf. §2.1.2).

Le spectre UV-visible du 4,4'-diaminodiphénylméthane obtenu par LC-MS est représenté en Figure 121.

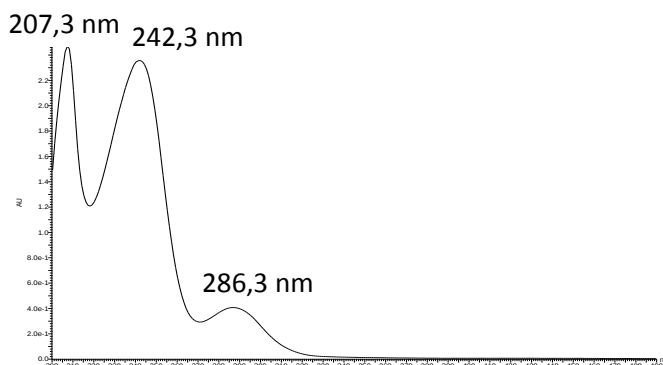


Figure 121 - Spectre UV-visible du 4,4'-diaminodiphénylméthane ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'acétonitrile)

5.5 AUTRES MODÈLES CINÉTIQUES APPLIQUÉS À LA LIXIVIATION DU PURM À TEMPÉRATURE AMBIANTE

Les résultats des corrélations effectuées pour différents modèles sur les données expérimentales issues des lixiviations avec renouvellement (première campagne) du PURm non irradié, lixivié en eau basique à température ambiante (en moyenne 22°C) sont présentés en Figure 122 ((a) équation proposée par Dannoux (2007) lors de la lixiviation d'un polyétheruréthane irradié à fortes doses, (b) idem mais pour les faibles doses et (c) loi de Fick, utilisée dans le cas du PVC irradié par Colombani *et al.* (2009)).

Il est montré ici que seule la modélisation aux fortes doses proposée par Dannoux (2007) peut correspondre aux données expérimentales. Néanmoins, comme précisé dans la section 2.2.2 du chapitre III, cet ajustement corrèle bien les données mais est un modèle uniquement mathématique, qui ne s'appuie sur aucune hypothèse liée à un mécanisme réactionnel.

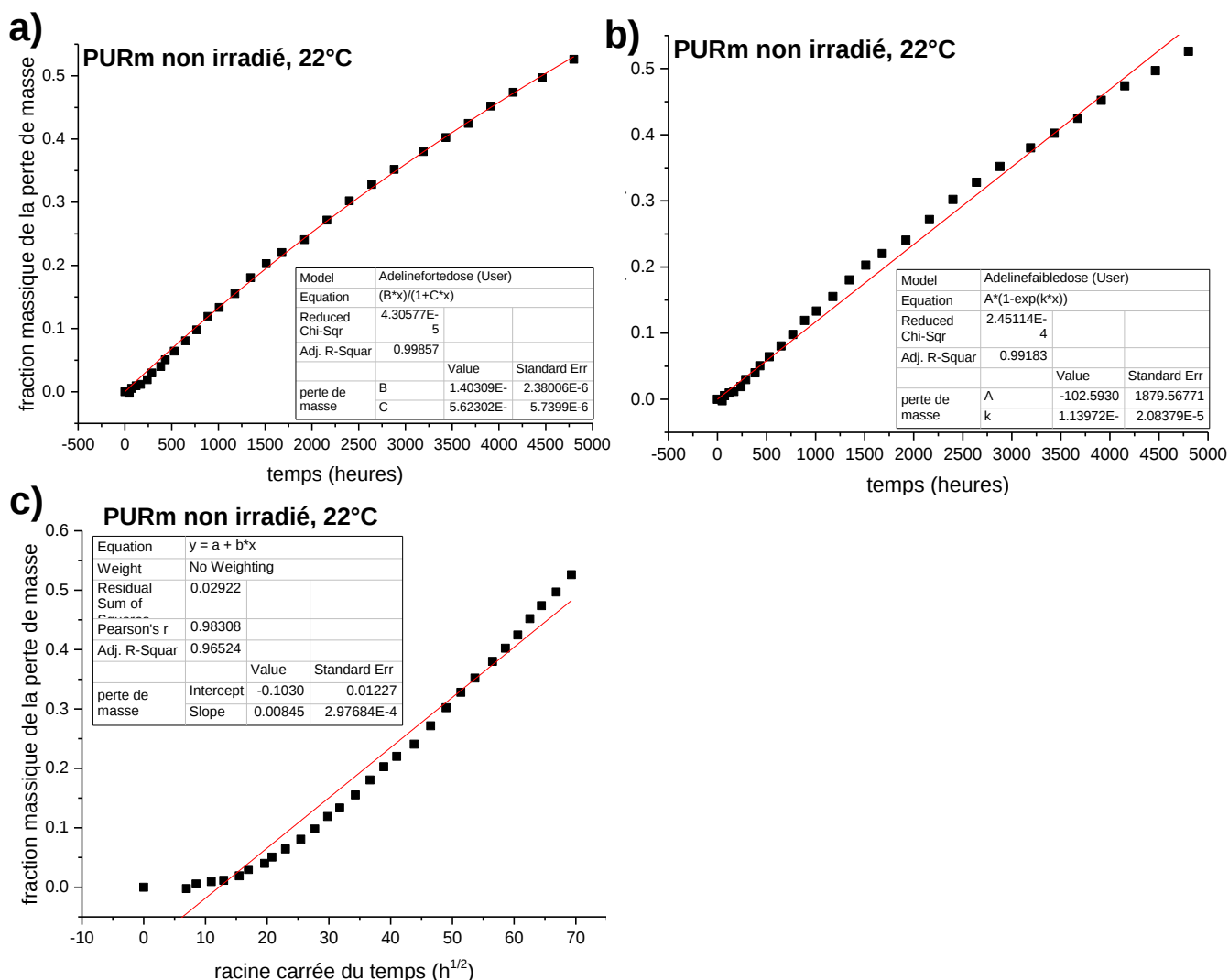


Figure 122 – Ajustement de la perte de masse du PURm non irradié et lixivié en eau basique à température ambiante par l'équation proposée par Dannoux (2007) aux fortes doses (a), par Dannoux (2007) aux faibles doses (loi d'ordre 1) (b) et par la loi de Fick (c).

5.6 EFFET DES CHARGES ET ADDITIFS SUR LA LIXIVIATION DU PURM IRRADIÉ À 1000 kGy EN EAU PURE À 60°C

La Figure 123 montre les bilans matière effectués pour le PURm et le PURE irradiés à 1000 kGy et lixiviés en eau pure à 60°C pendant 31 jours.

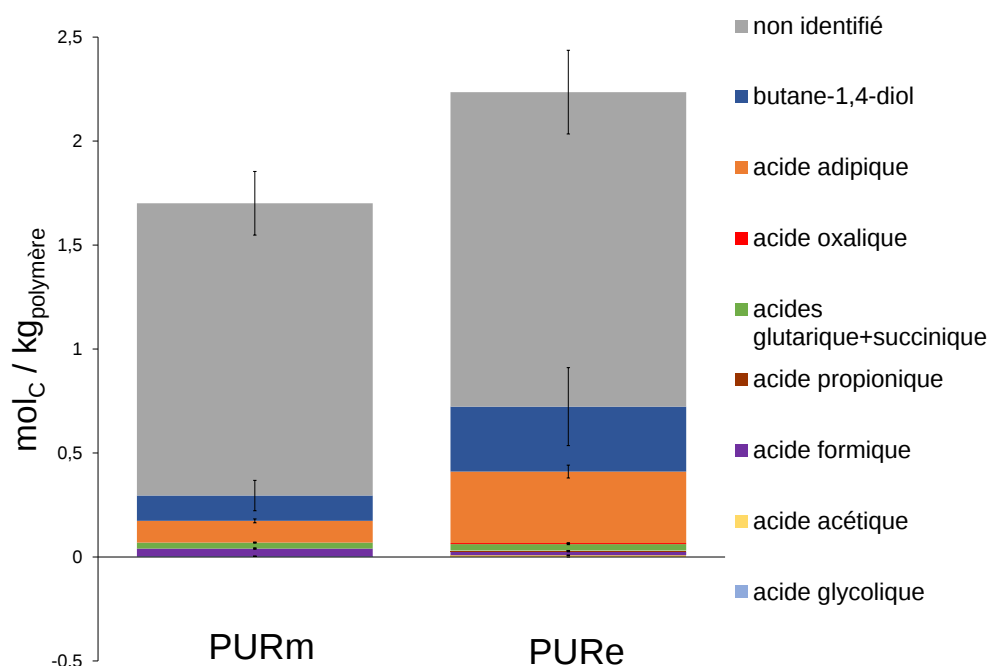


Figure 123 - Bilans matière des lixiviats du PURm et du PURE irradiés à 1000 kGy, lixiviés en eau pure sous atmosphère inerte à 60°C avec ajustement de pH pendant 31 jours. Quantification du COT, des 10 acides et du butane-1,4-diol. Le bilan effectué pour le PURm est issu de la première campagne, celui effectué pour le PURE est issu de la deuxième campagne.

5.7 PHOTOGRAPHIES DE LA LIXIVIATION DU PURE IRRADIÉ

La Figure 124 montre l'aspect physique du PURE non irradié et irradié en fonction de la durée de lixiviation. En eau basique, les films de PURE non irradié et irradié sont devenus opaques et se sont craquelés puis totalement fissurés jusqu'à être réduits en poudre. En eau pure, les films se sont opacifiés puis agglomérés de manière à ne former plus qu'une seule substance collée au fond du flacon en PFA. Le PURE irradié à 1 000 kGy ne fond pas à 60°C à pression atmosphérique. Cette différence d'évolution macroscopique du polymère est donc uniquement due à la différence de nature de la solution extractante. Dans l'eau basique, les ions hydroxyde accélèrent la réaction d'hydrolyse. Une hypothèse serait que l'adsorption de l'eau pure par le PURE provoque une plastification du matériau, modifiant ainsi ses propriétés mécaniques. En eau basique, les ions hydroxyde accéléreraient suffisamment la réaction d'hydrolyse pour que la plastification causée par l'absorption d'eau ne soit plus le mécanisme prépondérant.

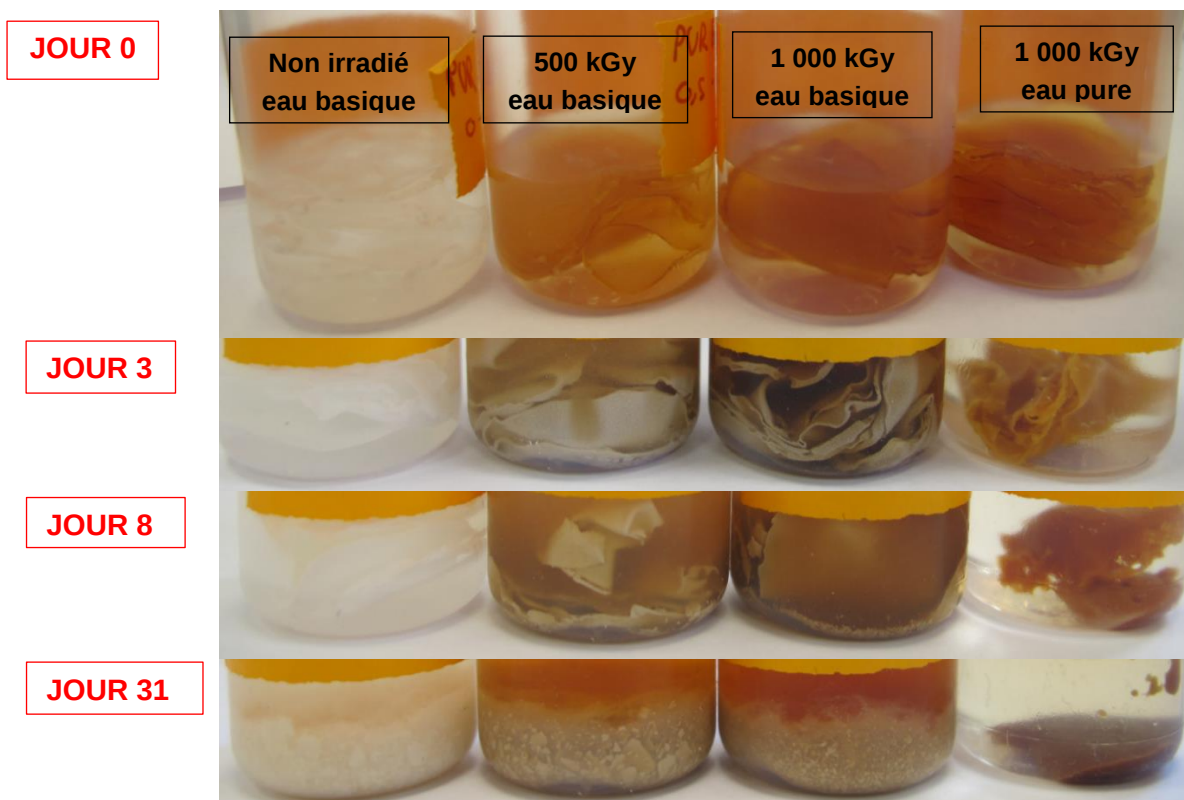


Figure 124- Aspect visuel du PURe non irradié et irradié en fonction de la durée d'hydrolyse lors de lixiviations avec ajustement de pH à 60°C.

5.8 SUIVI DE LA SURFACE DU PURM IRRADIÉ À 4000 kGy PENDANT LA LIXIVIATION

La Figure 125 montre le suivi de la surface du PURm irradié à 4000 kGy pendant sa lixiviation en eau basique à 60°C. Comme dans le cas du PURm irradié à 1000 kGy, les deux faces du film de PURm 4000 kGy (polyétheruréthane et polyesteruréthane) ne sont plus distinguables lors de la lixiviation. L'évolution de la surface est différente entre le PURm non irradié, irradié à 1000 et irradié à 4000 kGy. Dans le cas du PURm 4000 kGy, quelques craquelures apparaissent après une journée de lixiviation. Ces craquelures semblent ensuite être colmatées par les sels présents dans la solution basique. Les sels semblent ensuite s'infiltrer dans le film.

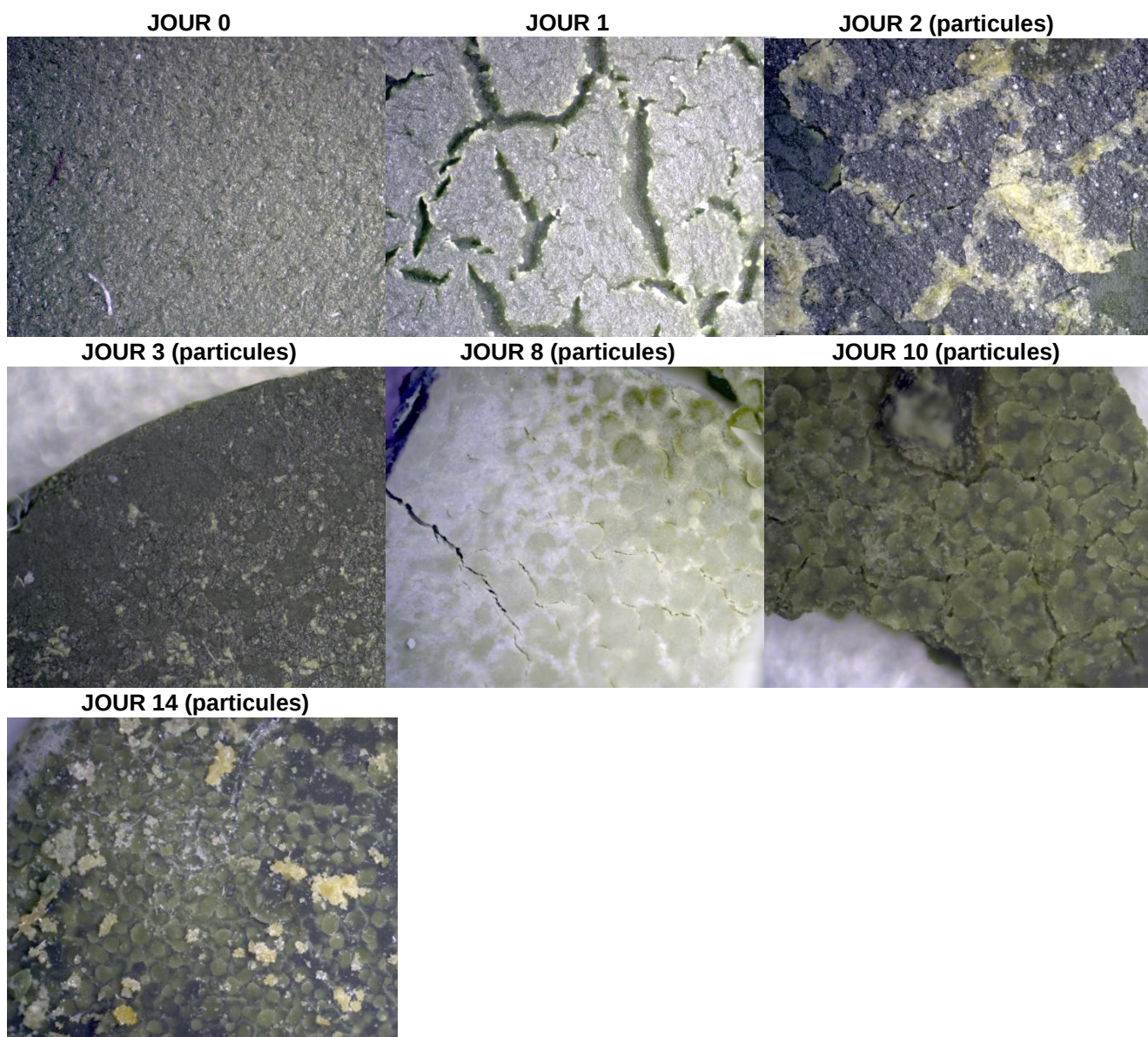


Figure 125 - Suivi de la surface du PURm irradié à 4000 kGy et lixivié en eau basique sous atmosphère inerte à 60°C. Prélèvements de films à différents temps de lixiviation. Le suivi n'a pas pu être réalisé jusqu'au jour 31 car le matériau se retrouve rapidement sous forme de poudre. Photographies obtenus par microscopie optique : agrandissement x50, fond noir.

6. MODÈLE DE L'INTERACTION SPÉCIFIQUE

6.1 DESCRIPTION

Selon le modèle de l'interaction spécifique (SIT) (Guillaumont *et al.*, 2003), une constante de réaction dépend de la force ionique I_m ($\text{mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$). Dans un milieu de force ionique contrôlée par un sel, la dépendance s'exprime comme suit :

$$\log(K) = \log(K^\circ) + \Delta z^2 D - \Delta \varepsilon I_m \quad (43)$$

$$D = \frac{A\sqrt{I_m}}{1 + Ba\sqrt{I_m}} \quad (44)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i \times z_i^2 \quad (45)$$

Le Tableau 43 décrit les termes utilisés dans ce modèle.

Tableau 43 - Description des termes utilisés dans les équations (43) à (45) du modèle de l'interaction spécifique.

Symbole	Nom	Unité
K	Constante de réaction	Dépend de la réaction
K°	Constante de réaction à force ionique nulle	Dépend de la réaction
z_i	Charge de l'espèce chargée i	Sans unité
Δz^2	$\left(\sum_i z_i^2\right)_{\text{produits}} - \left(\sum_i z_i^2\right)_{\text{réactifs}}$	Sans unité
$\Delta \varepsilon$	$\left(\sum_i \varepsilon_i\right)_{\text{produits}} - \left(\sum_i \varepsilon_i\right)_{\text{réactifs}}$	$\text{kg}_{\text{eau}}\cdot\text{mol}^{-1}$
ε_i	Paramètre de l'interaction spécifique de l'ion. Ce paramètre dépend de l'ion considéré et des espèces chargées présentes en solution.	$\text{kg}_{\text{eau}}\cdot\text{mol}^{-1}$
D	Terme de Debye-Hückel	Sans unité
I_m	Force ionique	$\text{mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$
A	Constante	$\text{kg}_{\text{eau}}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$
B	Constante	Unité du produit Ba : $\text{kg}_{\text{eau}}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$
a	Paramètre dépendant de la taille des ions	
C_i	Concentration de l'espèce chargée i	$\text{mol}\cdot\text{kg}_{\text{eau}}^{-1}$

Les valeurs retenues pour A et Ba sont respectivement fixées à $0,509 \pm 0001 \text{ kg}_{\text{eau}}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ et $1,5 \text{ kg}_{\text{eau}}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$ à 25°C et 1 bar (Guillaumont *et al.*, 2003).

6.2 RÉCAPITULATIF DES VALEURS UTILISÉES POUR LES PARAMÈTRES DU MODÈLE DE L'INTERACTION SPÉCIFIQUE

Le Tableau 44 et le Tableau 45 répertorient toutes les valeurs utilisées lors de ce travail ainsi que leur origine.

Tableau 44 – Récapitulatif des valeurs des constantes de réaction employées lors de cette étude.

Réaction	Constante $\log_{10}(K^\circ)$ à 25°C	Source
$AH^- + H^+ \rightleftharpoons AH_2$	$4,46 \pm 0,04$	Calculée à partir de la base de données (NIST, 2013) cf. annexe 6.3
$A^{2-} + H^+ \rightleftharpoons AH^-$	$5,47 \pm 0,08$	Calculée à partir de la base de données (NIST, 2013) cf. annexe 6.3
$Eu^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Eu(OH)^{2+} + H^+$	$-7,64 \pm 0,04$	(Hummel <i>et al.</i> , 2002)
$Eu^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Eu(OH)_2^+ + 2H^+$	$-15,1 \pm 0,2$	(Hummel <i>et al.</i> , 2002)
$Eu^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Eu(OH)_3 + 3H^+$	$-23,7 \pm 0,1$	(Hummel <i>et al.</i> , 2002)
$Eu(OH)_3(s) + 3H^+ \rightleftharpoons Eu^{3+} + 3H_2O$	$-17,6 \pm 0,8$	(Hummel <i>et al.</i> , 2002) Nous avons utilisé la constante de solubilité du solide amorphe : $Eu(OH)_3(s) = Eu(OH)_3(am)$
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$-14,00 \pm 0,01$	Calculée à partir des $\Delta_r G_m^\circ$ des espèces dans (Guillaumont <i>et al.</i> , 2003).

Tableau 45 – Récapitulatif des valeurs utilisées pour ε (paramètre de l'interaction spécifique de l'ion) lors de ce travail.

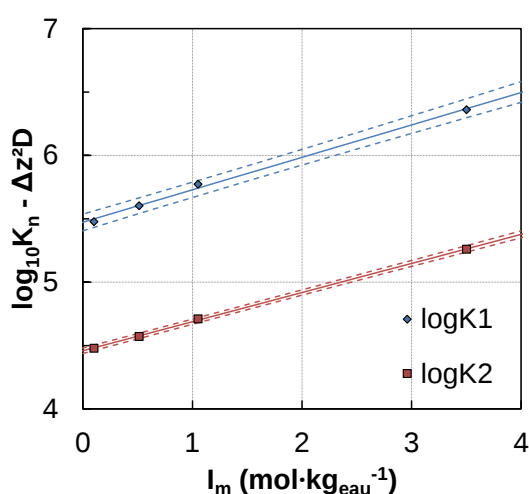
Paramètre	Valeur	Source
$\varepsilon(A^{2-}, Na^+)$	$0,21 \pm 0,06$	Calculé à partir de la base de données (NIST, 2013) cf. annexe 6.3
$\varepsilon(Eu^{3+}, ClO_4^-)$	$0,49 \pm 0,03$	La valeur de $\varepsilon(Eu^{3+}, ClO_4^-)$, n'étant pas disponible dans la littérature, nous avons utilisé la valeur de $\varepsilon(Am^{3+}, ClO_4^-)$ (Guillaumont <i>et al.</i> , 2003) par analogie, car les propriétés chimiques de l'américium(III) et de l'euporium(III) sont proches.
$\varepsilon(EuA^+, ClO_4^-)$	$0,59 \pm 0,21$	Obtenu par extrapolation de la valeur $\Delta\varepsilon$ obtenues lors de cette étude (cf. chapitre IV, §1.2) et lors des travaux de Wang <i>et al.</i> (2000)
$\varepsilon(Eu(OH)^{2+}, ClO_4^-)$	$0,39 \pm 0,04$	Analogie avec $Am(OH)^{2+}$ (Guillaumont <i>et al.</i> , 2003)
$\varepsilon(Eu(OH)_2^+, ClO_4^-)$	$0,17 \pm 0,04$	Analogie avec $Am(OH)_2^+$ (Guillaumont <i>et al.</i> , 2003)
$\varepsilon(Na^+, OH^-)$	$0,04 \pm 0,01$	(Guillaumont <i>et al.</i> , 2003)

6.3 CALCUL DES CONSTANTES D'ACIDITÉ DE L'ACIDE ADIPIQUE À FORCE IONIQUE NULLE

La base de données du National Institut of Standard and Technology (NIST, 2013) rapportent des constantes d'acidité de l'acide adipique pour différentes valeurs de force ionique molaire en $NaClO_4$. Afin de déterminer les constantes d'acidité à force ionique nulle, puis extrapolée à la force ionique choisie pour notre étude, le terme $\log(K) - \Delta z^2 D$ est calculé pour chaque constante à la force ionique molale. Le Tableau 46 regroupe ces calculs. Ensuite, $\log(K) - \Delta z^2 D$ est tracé en fonction de la force ionique. Une droite est obtenue avec une pente correspondant à $-\Delta\varepsilon$ et une ordonnée à l'origine correspondant à $\log(K^\circ)$ (cf. équation (43)). Les résultats sont présentés en Figure 126.

Tableau 46- Calcul des termes permettant de déterminer les constantes d'acidité de l'acide adipique à force ionique nulle à partir du modèle de l'interaction spécifique et de la base de données .

$AH^- + H^+ \rightleftharpoons AH_2$			
$\Delta z^2 = -2$			
Force ionique I_m (mol·kg _{eau} ⁻¹)	log(K ₂)	Terme de Debye-Hückel (D)	log(K ₂)- $\Delta z^2 D$
0,101	4,26	0,110	4,48
0,513	4,22	0,176	4,57
1,051	4,30	0,206	4,71
3,502	4,76	0,250	5,26
$A^{2-} + H^+ \rightleftharpoons AH^-$			
$\Delta z^2 = -4$			
Force ionique I_m (mol·kg _{eau} ⁻¹)	log(K ₁)	Terme de Debye-Hückel (D)	log(K ₁)- $\Delta z^2 D$
0,101	5,04	0,110	5,48
0,513	4,90	0,176	5,60
1,051	4,95	0,206	5,77
3,502	5,36	0,250	6,36



Réaction	log(K°)	Incertitude sur log(K°)	Δε	Incertitude sur Δε
$AH^- + H^+ \rightleftharpoons AH_2$	4,46	0,04	0,23	0,02
$A^{2-} + H^+ \rightleftharpoons AH^-$	5,47	0,08	0,26	0,04
$A^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons AH_2$	9,93 = log(K ₁ K ₂)	0,08		

Figure 126 - Calcul des constantes d'acidité par régression linéaire.

On peut poser l'hypothèse que le paramètre d'interaction spécifique de AH₂ dans un milieu NaClO₄ est nul, soit $\varepsilon(AH_2, NaClO_4) = 0$. Cette hypothèse est faite pour la majorité des espèces neutres dans le cadre du SIT (Guillaumont *et al.*, 2003). Les Δε obtenus permettent de calculer les ε_i suivants :

$$\Delta \varepsilon_1 = 0 - \varepsilon(AH^-, Na^+) - \varepsilon(H^+, ClO_4^-) \quad (46)$$

$$\varepsilon(AH^-, Na^+) = -\Delta \varepsilon_1 - \varepsilon(H^+, ClO_4^-) = 0,09 \pm 0,04$$

$$\Delta \varepsilon_2 = \varepsilon(AH^-, Na^+) - \varepsilon(A^{2-}, Na^+) - \varepsilon(H^+, ClO_4^-) \quad (47)$$

$$\varepsilon(A^{2-}, Na^+) = \varepsilon(AH^-, Na^+) - \Delta \varepsilon_2 - \varepsilon(H^+, ClO_4^-) = 0,21 \pm 0,06$$

Avec Δε₁ et Δε₂ déterminés par régression linéaire et $\varepsilon(H^+, ClO_4^-) = 0,14 \pm 0,02$ (Guillaumont *et al.*, 2003).

6.4 CALCUL DES CONSTANTES D'ACIDITÉ DE L'ACIDE ADIPIQUE À FORCE IONIQUE À 0,5 MOL·KG_{EAU}⁻¹ DE NaClO₄

Lors de l'étude de la complexation entre l'euprium et l'adipate, la force ionique est contrôlée par NaClO₄ à 0,5 mol·kg_{eau}⁻¹. La force ionique est donc égale à 0,5 mol·kg_{eau}⁻¹. Connaissant

tous les paramètres de l'équation (43) pour chacune des réactions, les constantes d'acidité sont calculées et sont égales à $\log(K_2) = 4,22$ et $\log(K_1) = 4,90$ à la force ionique de l'étude. Ces constantes sont ensuite utilisées pour déterminer la concentration en adipate en solution.

Références :

Guillaumont, R., Franghanel, T., Neck, V., Fuger, J., Palmer, D.A., Grenthe, I., et Rand, M.H., *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*. Chemical Thermodynamics. 2003, Issy-les-Moulineaux: OECD Nuclear Energy Agency.

Hummel, W., Berner, U.R., Curti, E., Pearson, F.J., et Thoenen, T. (2002) Nagra/PSI chemical thermodynamic data base 01/01, *NAGRA report, NTB 02-06*. Parkland, FL, USA.

NIST, *NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: version 8.0*. 2013: United States National Institute of Standards and Technology

Wang, Z.M., van de Burgt, L.J., et Choppin, G.R. (2000) Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with aliphatic dicarboxylic acids, *Inorganica Chimica Acta*, **310**(2): p. 248-256.

7. COMPLEXATION DE L'EUROPIUM PAR L'ADIPATE ET LES PDH : COMPLÉMENTS

7.1 DÉCROISSANCE DE LUMINESCENCE DE L'EUROPIUM COMPLEXÉ AVEC L'ADIPATE

La Figure 127 montre un exemple d'ajustements de décroissance de luminescence de l'euprium complexé dans une solution aqueuse à $0,15 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide adipique et $0,5 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ de NaClO_4 .

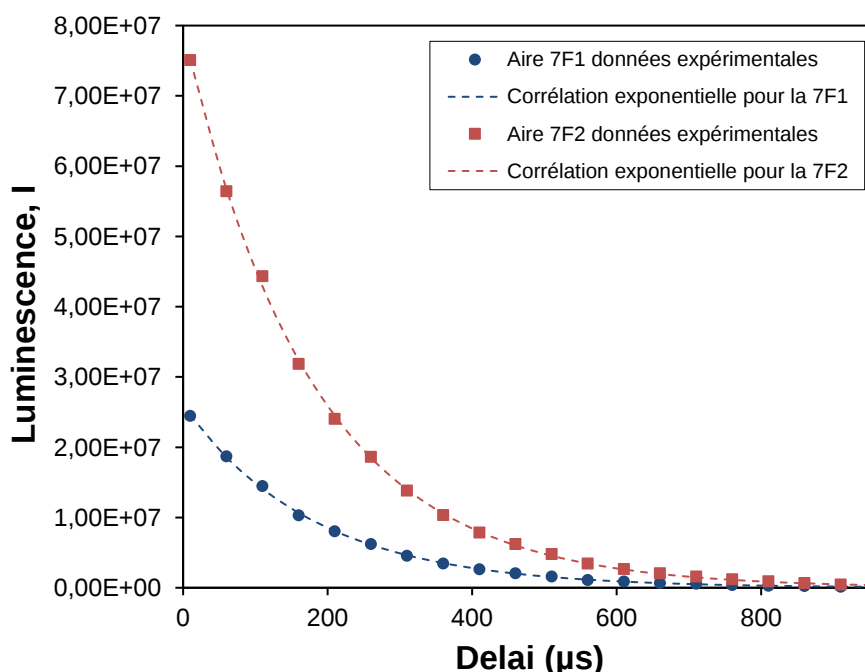


Figure 127 - Décroissance de luminescence de l'euprium(III) complexé dans une solution aqueuse à $0,15 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide adipique et $0,5 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ de NaClO_4 . La luminescence est exprimée en unité arbitraire.

Ces ajustements ont permis de déterminer un temps de vie : $\tau = 179 \pm 1 \mu\text{s}$ et une luminescence initiale égale à : $I = 5,5 \cdot 10^5 \pm 0,1 \cdot 10^5 \text{ u. a.}$

7.2 SPECTRE D'ÉMISSION DE L'EUROPIUM(III) EN SOLUTION AVEC DE L'ACIDE ADIPIQUE ET DU BUTANE-1,4-DIOL À PH BASIQUE

La Figure 128 confirme le fait que l'acide adipique et le BDO ne complexent pas l'euprium(III) dans les lixiviats à pH 13,3. En effet, aucun spectre d'émission n'est enregistré pour une solution à $10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'euprium, $0,27 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide adipique et $0,13 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ de BDO. Le signal obtenu correspond au bruit de fond de l'appareil SLRT.

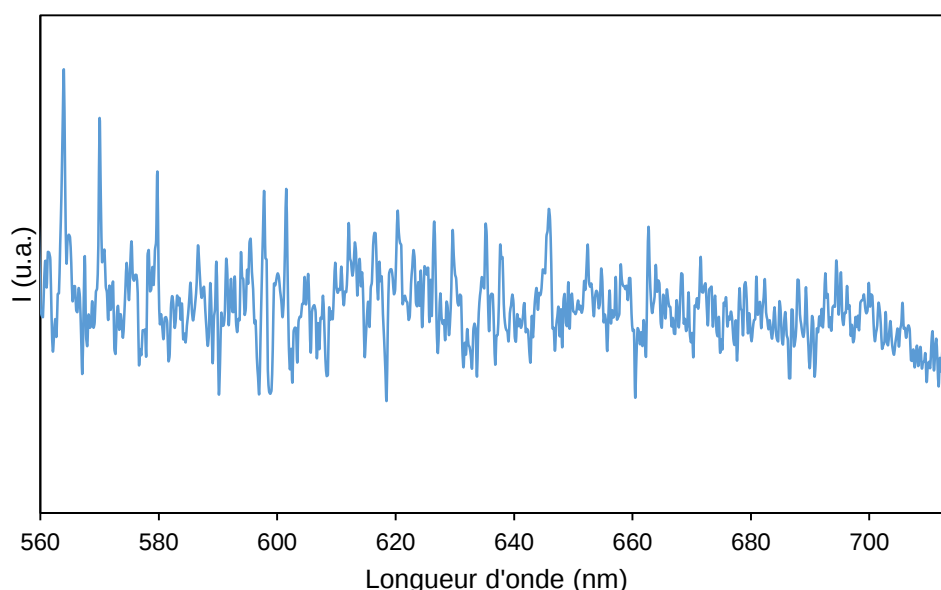


Figure 128 - Spectre d'émission obtenu à partir d'une solution $10^{-6} \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'europium, $0,27 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ d'acide adipique et $0,13 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ de BDO dans de l'eau basique, pH 13,3. Spectre réalisé avec 2000 accumulations.

7.3 MÉTHODE DE CALCUL POUR LA DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE COMPLEXATION EU-PDH

Dans ce paragraphe est expliquée la méthode de calcul permettant de déterminer les constantes de complexation conditionnelles lorsque le pH et la concentration en ligand varient simultanément lors de l'étude du système Eu-PDH. Comme démontré précédemment (cf. §1.2, équation (IV-39)), le ratio des aires ${}^7F_2/{}^7F_1$, mesuré en SLRT, permet de calculer le ratio $[\text{Eu}]_c/[\text{Eu}]_{nc}$ (avec $[\text{Eu}]_c$ la concentration d'europium complexé par les PDH et $[\text{Eu}]_{nc}$ la concentration d'europium non complexé). Dans le cas de l'étude Eu-PDH, le pH varie et une quantité importante d'adipate est présente dans le système, donc $[\text{Eu}]_{nc} = [\text{Eu}^{3+}] + [\text{Eu}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Eu}(\text{OH})_2^+] + [\text{Eu}(\text{OH})_3] + [\text{EuA}^+]$.

L'équation (IV-42) a été proposée précédemment (cf. chapitre IV, §2.2.2) pour le système Eu-PDH :

$$\text{Eu}^{3+} + n\text{OH}^- + m\text{PDH} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_n(\text{PDH})_m \quad K_{op} = \frac{[\text{Eu}(\text{OH})_n(\text{PDH})_m]}{[\text{Eu}^{3+}][\text{OH}^-]^n[\text{PDH}]^m} \quad (48)$$

Afin de déterminer la stœchiométrie m ainsi que la constante de complexation K_{op} , il faut émettre des hypothèses sur n . Ceci revient à calculer $[\text{Eu}]_c/[\text{Eu}]_{nc}$ en remplaçant $[\text{Eu}]_{nc}$ par la concentration de chacune des espèces comprises dans ce terme et à tracer ce rapport en fonction du logarithme de la concentration en ligand.

Un exemple est donné par le calcul de $[\text{Eu}]_c/[\text{Eu}]^{3+}$ dans le cas $n = 0$ (complexation de l'espèce Eu^{3+} par les PDH). Pour chaque solution (c'est-à-dire pour une concentration de COT et un pH donnés), la succession de calculs suivants est effectuée :

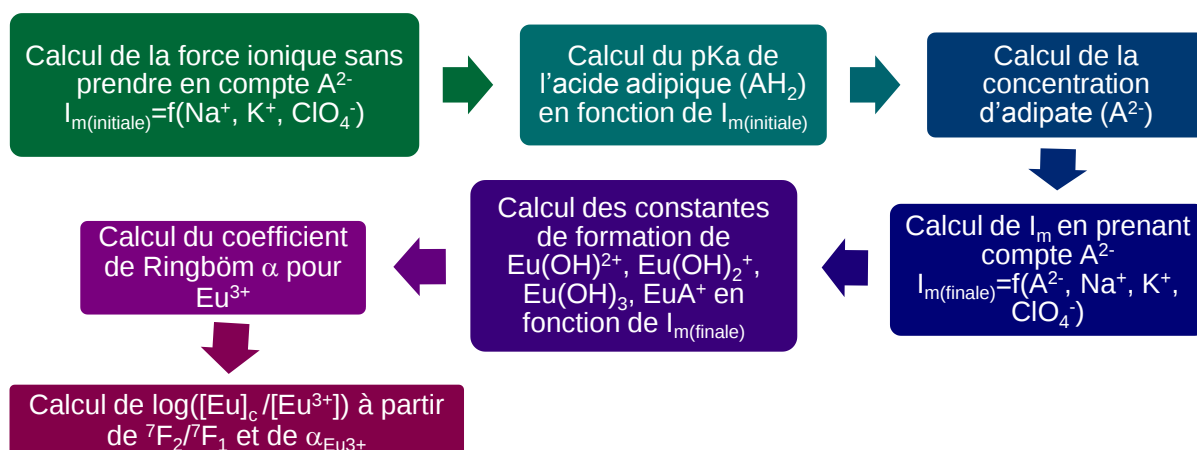


Figure 129 – Démarche adoptée pour la détermination de la constante de complexation Eu-PDH issus du PRe irradié 1000 kGy et lixivié à 60°C en eau basique pendant 31 jours. Exemple pour le calcul de $[Eu]_c/[Eu]^{3+}$.

Le calcul du coefficient de Ringböm $\alpha_{Eu^{3+}}$ correspond aux calculs ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 [Eu]_{total} &= [Eu^{3+}] + [Eu(OH)^{2+}] + [Eu(OH)_2^+] + [Eu(OH)_3] + [EuA^+] \\
 &= [Eu^{3+}](1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + K[A^{2-}]) \\
 &= [Eu^{3+}] \times \alpha_{Eu^{3+}}
 \end{aligned}$$

Soit

$$[Eu^{3+}] = \frac{[Eu]_{total}}{\alpha_{Eu^{3+}}}$$

Avec

$$\begin{aligned}
 \beta_1 &= \frac{[Eu(OH)^{2+}]}{[Eu^{3+}][OH^-]} \\
 \beta_2 &= \frac{[Eu(OH)_2^+]}{[Eu^{3+}][OH^-]^2} \\
 \beta_3 &= \frac{[Eu(OH)_3]}{[Eu^{3+}][OH^-]^3} \\
 K &= \frac{[EuA^+]}{[Eu^{3+}][A^{2-}]}
 \end{aligned}$$

Les valeurs de β_1 , β_2 , β_3 et K sont données en annexe 6.

$\log([Eu]_c/[Eu^{3+}])$ est ensuite tracé en fonction de $\log([COT])$ et une régression linéaire est effectuée afin de déterminer la stœchiométrie m (pente de la droite) ainsi que la constante de complexation K_{op} (ordonnée à l'origine).

La démarche pour les autres espèces est similaire à l'exception du coefficient de Ringböm, qui varie selon l'espèce :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{Eu(OH)^{2+}} &= \left(\frac{1}{\beta_1[OH^-]} + 1 + \frac{\beta_2[OH^-]}{\beta_1} + \frac{\beta_3[OH^-]^2}{\beta_1} + \frac{K[A^{2-}]}{\beta_1[OH^-]} \right) \\
 \alpha_{Eu(OH)_2^+} &= \left(\frac{1}{\beta_2[OH^-]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[OH^-]} + 1 + \frac{\beta_3[OH^-]}{\beta_2} + \frac{K[A^{2-}]}{\beta_2[OH^-]^2} \right)
 \end{aligned}$$

$$\alpha_{Eu(OH)_3} = \left(\frac{1}{\beta_3[OH^-]^3} + \frac{\beta_1}{\beta_3[OH^-]^2} + \frac{\beta_2}{\beta_3[OH^-]} + 1 + \frac{K[A^{2-}]}{\beta_3[OH^-]^3} \right)$$

$$\alpha_{EuA^+} = \left(\frac{1}{K[A^{2-}]} + \frac{\beta_1[OH^-]}{K[A^{2-}]} + \frac{\beta_2[OH^-]^2}{K[A^{2-}]} + \frac{\beta_3[OH^-]^3}{K[A^{2-}]} + 1 \right)$$

7.4 SPECTRES DE MASSE DE L'ACIDE ADIPIQUE : ATTRIBUTION DES IONS

Afin de faciliter l'identification des ions obtenus en ESI-MS lors de l'étude du système Eu-PDH à pH « neutre » (entre 6 et 10), des solutions étalon de BDO, d'acide adipique et de ces deux composés mélangés ont été mis en contact avec de l'euprium(III). Les solutions étalons ont été préparées à pH 13,3 (comme les lixiviats étudiés pour la complexation) puis diluées dans de l'eau basique afin de se situer dans la gamme de pH « neutre ». Lors de l'analyse de la solution Eu-BDO, aucun pic de complexe n'a été observé, ce qui confirme que le BDO n'est pas capable de complexer l'euprium(III) dans les conditions de notre étude. La Figure 130 montre le spectre d'une solution d'acide adipique et de BDO à pH 6,6 en contact avec de l'euprium dans les mêmes concentrations et conditions que pour l'analyse à pH « neutre » du système Eu-PDH du PRe 1000 kGy. Les massifs isotopiques m/z 276,0-278,0 et 296,0-298,0 correspondent au complexe Eu-adipate. La structure du massif m/z 296,0-298,0 a été identifiée : $[Eu^{3+}-AH]^{+}$.

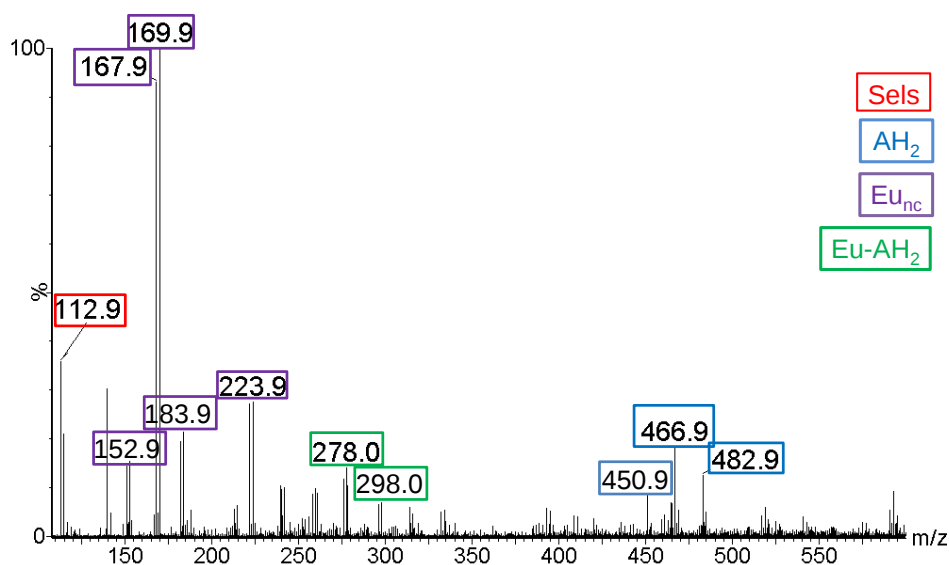


Figure 130 - Spectre de masse ESI-MS (mode positif) d'une solution d'acide adipique et de butane-1,4-diol préparée à $0,3 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ dans de l'eau basique (concentration caractéristique des solutions de lixiviats analysées par ESI-MS) et diluée par 1500 dans de l'eau pure, pH 6,6. AH_2 est l'acide adipique.

L'analyse d'une solution d'acide adipique préparée dans de l'eau basique permet d'identifier les pics caractéristiques de l'acide qui peuvent être observés dans les lixiviats et dans les solutions de complexes. La Figure 131 montre l'attribution de ces pics.

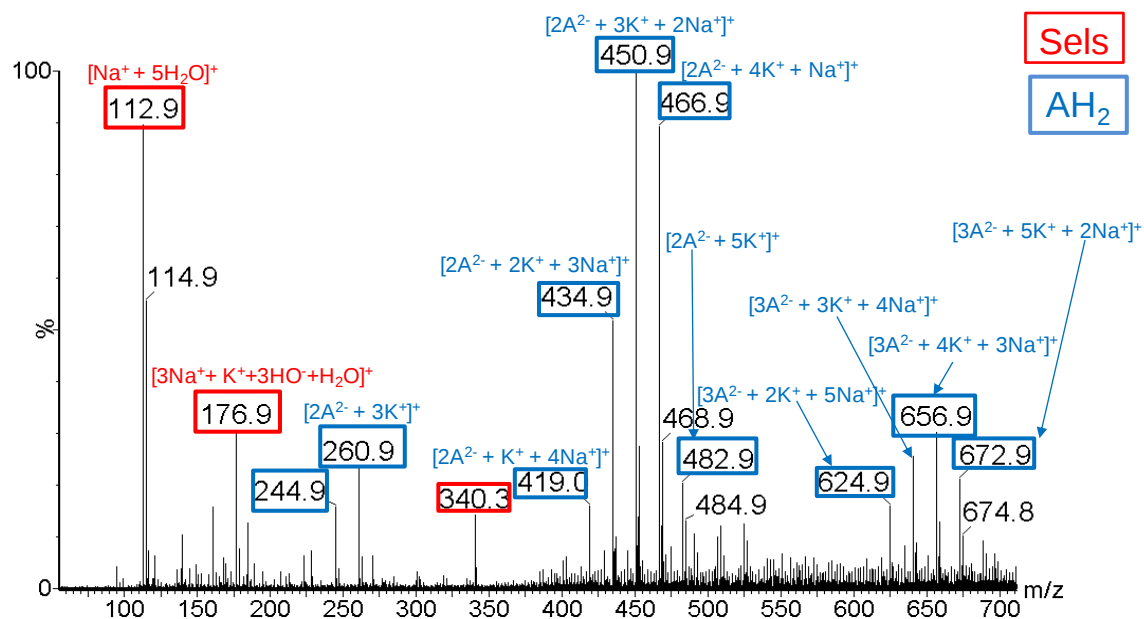


Figure 131 - Spectre de masse ESI-MS (mode positif) d'une solution d'acide adipique préparée à $0,3 \text{ mol.kg}_{\text{eau}}^{-1}$ dans de l'eau basique et diluée par 1500 dans de l'eau pure, pH 9,5 (concentration caractéristique des solutions de lixiviats analysées par ESI-MS). AH₂ est l'acide adipique.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation d'un polyesteruréthane industriel (PURm) par radio-oxydation puis par lixiviation en solution aqueuse à pH basique, dans le but d'évaluer le pouvoir complexant des produits de dégradation hydrosolubles (PDH) avec les actinides.

Afin d'atteindre ces objectifs, le PURm a été caractérisé puis radio-oxydé à température ambiante sous rayonnements γ jusqu'à 10 MGy. Il a ensuite été lixivié à pH 13,3 à différentes températures. De nombreuses techniques analytiques ont été employées afin de caractériser les PDH obtenus. De l'euporium(III), simulant les actinides(III), a été mis en solution avec les PDH et l'interaction Eu-PDH a été analysée par spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle (SLRT).

Quelle que soit la dose reçue par le PURm, l'acide adipique et le butane-1,4-diol sont les deux PDH majoritaires. Les données de lixiviation acquises à 40 et 60°C, sur le PURm radio-oxydé jusqu'à 1 MGy, corrélaient avec le modèle proposé par Yoon *et al.* (1997). Par contre, les données à température ambiante (22°C en moyenne) ne sont pas en accord avec ce modèle. Il semble néanmoins que le taux de dégradation maximal atteint par le polymère soit similaire quelle que soit la température employée dans cette étude.

Les résultats obtenus permettent de conclure que le mécanisme prédominant lors de la lixiviation en milieu basique du PURm non irradié et radio-oxydé est l'hydrolyse des groupes esters des segments souples.

La complexation de l'euporium(III) par les PDH à pH basique a été mise en évidence. La détermination de la constante de complexation et l'identification des ligands, dans certaines conditions, ont été réalisées.

Mots-clés : polyuréthane ; radio-oxydation ; hydrolyse ; molécules hydrosolubles ; complexation ; euporium.

ABSTRACT

The first aim of this work is to study the degradation of an industrial polyesterurethane (PURm) by radio-oxidation and then by leaching in an alkaline aqueous solution. The second aim is to measure the complexing power of hydrosoluble degradation products (HDP) with actinides.

To reach these goals, PURm was first characterized and then radio-oxidized at room temperature with γ rays up to 10 MGy. Second, it was leached at pH 13.3 at different temperature values. Numerous analytical techniques were employed in order to characterize the HDP. Europium(III) was used as an analogue of actinides(III) and the behavior of HDP with europium(III) was analyzed by time-resolved luminescence spectroscopy (TRLS).

Whatever the received dose by PURm, the two main HDP are adipic acid and butane-1,4-diol. The leaching data acquired at 40 and 60°C, on the 1 MGy radio-oxidized PURm, correlate with the model given by Yoon *et al.* (1997). On the contrary, the data at room temperature (22°C in average) are not in agreement with the model. Nevertheless, it seems that the plateau which was reached after a long period of leaching is the same whatever the temperature used in this study.

The results allow to conclude that the predominant mechanism occurring during the leaching of unirradiated and radio-oxidized PURm in an alkaline medium is the hydrolysis of the soft segments ester groups.

The complexation of europium(III) by HDP in alkaline medium was demonstrated. The measurement of the complexing power and the identification of ligands was achieved under certain conditions.

Keywords: polyurethane ; radio-oxidation ; hydrolysis ; hydrosoluble molecules ; europium; complexation