



**HAL**  
open science

# Développement d'un polymère de haute sensibilité intégrable dans un dosimètre gamma sans fil interrogeable à distance

Ons Yahyaoui

► **To cite this version:**

Ons Yahyaoui. Développement d'un polymère de haute sensibilité intégrable dans un dosimètre gamma sans fil interrogeable à distance. Physique [physics]. Normandie Université, 2024. Français. NNT : 2024NORMC209 . tel-04752878

**HAL Id: tel-04752878**

**<https://theses.hal.science/tel-04752878v1>**

Submitted on 25 Oct 2024

**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.

# THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Caen Normandie**

**Developpement d'un polymère de haute sensibilité intégrable  
dans un dosimètre gamma sans fil interrogeable à distance**

Présentée et soutenue par

**ONS YAHYAOUI**

**Thèse soutenue le 24/04/2024**

devant le jury composé de :

MME YVETTE NGONO RAVACHE	Directeur de recherche au CEA - ENSICAEN	Directeur de thèse
M. REMI BARILLON	Professeur des universités - Université de Strasbourg	Président du jury
MME CAROLINE AYMES CHODUR	Maître de conférences HDR - Université Paris Saclay	Membre du jury
M. MICHEL FROMM	Professeur des universités - UNIVERSITE BESANCON FRANCHE COMTE	Rapporteur du jury
MME FABIENNE TESTARD	Directeur de recherche - CEA Paris-Saclay	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **YVETTE NGONO RAVACHE** (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen))



## Remerciement

---

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail doctoral.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier le programme FOCUSDEM du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) pour avoir financé ce projet de recherche.*

*Mes remerciements les plus sincères vont au Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), et plus particulièrement à Isabelle MONNET, pour m'avoir accueillie et offert un environnement de recherche propice à l'accomplissement de ce projet.*

*Je suis infiniment reconnaissante envers Yvette NGONO, ma directrice de thèse, pour sa disponibilité, sa patience et la confiance qu'elle m'a accordée. Ses conseils ont été d'une valeur inestimable tout au long de ces années de recherche. Je lui suis également reconnaissante pour les opportunités de développement académique qu'elle m'a offertes, notamment la participation à des conférences internationales et à des formations, ainsi que sa collaboration active aux expériences d'irradiation.*

*J'ai eu le plaisir de collaborer avec Florian AUBRIT et Vincent PACARY. Je les remercie pour leur disponibilité, leurs conseils avisés et leurs relectures critiques du manuscrit de thèse.*

*Je remercie Mme Fabienne TESTARD et M. Michel FROMM d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit. Je remercie également Mme Caroline Aymes-Chodur (examinatrice du jury) et M. Rémi Barillon (président du jury) pour leur participation à mon jury de thèse.*

*Je remercie Mamour SALL pour les mesures en microscopie. Je remercie Clara GRYGIEL pour les mesures en DRX et Henning LEBIUS pour les tests sur AFM et les discussions fructueuses. Je remercie l'équipe technique du CIMAP pour son aide précieuse lors des expériences d'irradiation : Jean-Marc Ramillon, Franck LEMARIE et Anthony SINEAU.*

*Je remercie l'équipe administrative du CIMAP pour la gestion des commandes et des missions : Mme Sarah COLINEAUX, Mme Linda de Baeremaker, Mme Delphine Hasley et Mme Lucie Bercker. Je remercie également Mme Marie MELEUX à l'Ecole Doctorale pour son soutien.*

*Je remercie Muriel FERRY et Stéphane ESNOUF (CEA Saclay) pour leur importante participation aux irradiations et aux analyses associées. Je remercie également Frédéric MISERQUE (CEA Saclay) pour les caractérisations XPS.*

*Je remercie toute l'équipe au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) pour leur chaleureux accueil. Je remercie vivement Olivier CAVANI et Antonino ALESSI pour leur efficacité lors des deux semaines consacrées aux expériences d'irradiation aux électrons.*

*Je remercie sincèrement Louwanda LAKISS et Guillaume CLET (LCS, Caen) d'avoir permis de réaliser des tests pour les analyses DLS.*

*Je remercie Christophe LABBE (NIMPH, CIMAP) pour les analyses de photoluminescence et les échanges fructueux.*

*Je remercie Philippe MARIE (NIMPH) d'avoir accepté de faire des mesures par ellipsométrie et pour le temps consacré à ces tests.*

## **Remerciement**

---

*Je remercie Laurence MECHIN (GREYC, Caen) d'avoir permis l'usage de la profilométrie.*

*Je remercie Sophie ROUIF (IONISOS) pour les expériences d'irradiation gamma.*

*Merci à Benoît Gervais pour ses conseils et le temps qu'il m'a accordé pour discuter de l'aspect théorique de ma thèse.*

*Je remercie mes deux collègues de bureau doctorants, Radia RAHALI pour ses conseils et Hoda ALASSAAD pour sa bonne humeur. Merci à Rima SALMA pour les moments de rire partagés.*

*Je remercie l'ensemble de mes collègues doctorants au CIMAP, notamment Alexis DUJARRIER, Massimo LEGER et Louise GOODWIN.*

*Je remercie également Prudence ADABIBANG pour ses précieux conseils et son aide lors de mon arrivée au CIMAP.*

*Enfin, je remercie chaleureusement ma famille pour son soutien et pour avoir toujours cru en moi, même lorsque j'ai douté. Merci à Mohamed d'avoir été présent pour me soutenir et m'aider.*

*C'est grâce à la contribution et au soutien de toutes ces personnes que j'ai pu mener à bien ma thèse. Je leur en suis profondément reconnaissante.*

# *Sommaire général*

# Sommaire général

---

INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	1
<i>Bibliographie</i> .....	6
<b>I. CHAPITRE I: CONTEXTE DE L'ÉTUDE.....</b>	<b>9</b>
INTRODUCTION.....	11
A. INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE : ASPECTS GÉNÉRAUX.....	12
1. <i>Paramètres généraux</i> .....	12
a. Pouvoir d'arrêt .....	12
b. Parcours projeté de la particule dans la cible.....	13
c. Flux .....	14
d. Dose et débit de dose.....	14
e. Rendement radiochimique.....	15
2. <i>Interactions photons-matière</i> .....	15
a. L'effet photoélectrique.....	16
b. L'effet Compton.....	16
c. L'effet de matérialisation : Création de paires électron-positon.....	17
d. La diffusion élastique (Rayleigh).....	17
e. Domaine de prépondérance de chacun des processus .....	17
3. <i>Interactions électrons accélérés-matière</i> .....	19
a. Interactions électrons de basse énergie-matière .....	19
i. Les collisions élastiques avec les noyaux cibles.....	19
ii. Les collisions inélastiques avec les électrons cibles .....	19
ii.1 Structure spatiale du dépôt d'énergie .....	20
ii.2 Structure temporelle du dépôt d'énergie .....	21
b. Interactions électrons de haute énergie-matière.....	21
i. Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) .....	22
ii. Rayonnement Cerenkov.....	22
B. COMPORTEMENT DES POLYMÈRES SOUS RAYONNEMENTS IONISANTS.....	23
1. <i>Comportement du polyéthylène sous rayonnements ionisants</i> .....	24
a. Les espèces primaires.....	25
b. Les défauts macromoléculaires .....	26
c. Émission moléculaire.....	29
2. <i>Comportement du poly (acide méthacrylique) sous rayonnements ionisants</i> .....	30
a. Les espèces primaires.....	31
b. Les défauts macromoléculaires .....	32
c. Émission moléculaire.....	33
C. LA RADIOSENSIBILISATION DES MATÉRIAUX EN PRÉSENCE DES NANOPARTICULES.....	35
D. CONCLUSION ET ORIENTATION DE L'ÉTUDE .....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	40
<b>II. CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION ET D'IRRADIATION DES NANOCOMPOSITES.....</b>	<b>47</b>
INTRODUCTION.....	49
A. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.....	50
1. <i>Analyses in-situ</i> .....	50
a. CESIR.....	50
b. Détermination des concentrations en défauts radio-induits.....	51
c. Expression du rendement radiochimique initial des défauts radio-induits.....	51
i. Détermination du rendement radiochimique initial des défauts créés .....	52
ii. Détermination du rendement radiochimique initial des défauts consommés.....	52
2. <i>Analyses ex-situ</i> .....	53
a. Irradiation dans des ampoules scellées.....	53
b. Détermination de rendement radiochimique des gaz de radiolyse .....	54
B. MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS .....	55
1. <i>Mise en forme des polymères</i> .....	55
a. Films à matrice PE .....	55
i. Pressage à chaud.....	55
b. Films à matrice PMAA .....	56
ii. Spin-coating .....	56
iii. Films dans des ampoules en verre .....	57

# Sommaire général

2.	Détermination des épaisseurs des films de polymère.....	57
a.	Film à matrice PE.....	57
b.	Film à matrice PMAA.....	60
C.	CONDITIONS D'IRRADIATION.....	61
1.	Irradiation sous faisceaux d'électrons.....	61
a.	Dosimétrie CESIR.....	61
2.	Irradiation avec des rayons gamma.....	62
3.	Récapitulatif des conditions d'irradiation.....	63
	BIBLIOGRAPHIE.....	64
<b>III.</b>	<b>CHAPITRE III : SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES POLYMÈRE-AU.....</b>	<b>65</b>
	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>67</b>
<b>A.</b>	<b>PROPRIÉTÉS DES NANOPARTICULES ET DES NANOCOMPOSITES.....</b>	<b>68</b>
1.	Les nanoparticules d'or.....	68
a.	Propriétés des nanoparticules d'or.....	68
i.	Propriétés physiques.....	68
ii.	Propriétés chimiques et catalytiques.....	69
b.	Synthèse des nanoparticules d'or.....	70
i.	La stabilisation des nanoparticules d'or.....	71
ii.	La fonctionnalisation des nanoparticules d'or.....	71
2.	Synthèse des nanocomposites polymère-Au.....	72
a.	L'approche de synthèse directe.....	72
b.	L'approche covalente.....	73
i.	La technique de "Grafting to".....	73
ii.	La technique de "Grafting from".....	73
iii.	La post-modification des AuNPs préformées.....	73
3.	Conclusion partielle.....	73
<b>B.</b>	<b>SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES PMAA-AUNPS.....</b>	<b>75</b>
1.	Réactifs.....	76
2.	Protocole.....	77
3.	Effet du rapport molaire PMMA/Au.....	77
4.	Synthèse de nanoparticules d'or fluorescentes stabilisées par le PMAA.....	79
a.	Étude de l'effet du pH et de la température sur la synthèse des NPs.....	80
b.	Optimisation des conditions de synthèse.....	83
c.	Conclusion sur le protocole de synthèse.....	84
5.	Caractérisation des matériaux d'intérêt.....	85
a.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	86
b.	Caractérisation par microscopie électronique à transmission.....	87
c.	Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	87
i.	PMAA amphotère.....	87
ii.	Effet des AuNPs sur la structure de PMAA.....	91
iii.	Effet de dilution avec le PMAA basique.....	93
<b>C.</b>	<b>SYNTHÈSE DE NANOCOMPOSITES PE-AU.....</b>	<b>98</b>
1.	Réactifs.....	98
2.	Synthèse des AuNPs fonctionnalisées par des alcanethiols.....	98
a.	Échange de ligands et transfert de phase.....	99
b.	Synthèse directe des AuNPs fonctionnalisées par les alcanethiols.....	100
3.	Insertion au sein du polymère.....	103
4.	Caractérisation des films PE-AuNPs.....	104
a.	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	104
b.	Caractérisation par microscopie électronique en transmission.....	106
c.	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	107
d.	Caractérisation par analyse thermogravimétrique.....	108
e.	Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	109
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>112</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>114</b>
<b>IV.</b>	<b>CHAPITRE IV : COMPORTEMENT SOUS RAYONNEMENT IONISANT DES NANOCOMPOSITES PMAA-AU</b>	
<b>122</b>		
	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>124</b>



# Sommaire général

---

A.	ANALYSE DES DÉFAUTS MACROMOLÉCULAIRES .....	125
1.	<i>Défauts macromoléculaires dans le PMAA amphotère</i> .....	125
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	129
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	130
i.	Évolution des raies consommées .....	131
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	133
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	133
ii.	Les nouveaux groupements créés dans les chaînes de polymère .....	135
d.	Discussion .....	140
e.	Conclusion partielle .....	142
2.	<i>Effet des AuNPs sur les défauts radio-induits dans le PMAA amphotère</i> .....	143
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	144
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	145
i.	Évolution des raies consommées .....	145
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	148
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	148
ii.	Les nouveaux groupements créés .....	151
d.	Discussion .....	153
e.	Conclusion partielle .....	153
3.	<i>Défauts radio-induits dans le PMAA basique</i> .....	153
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	154
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	156
i.	Évolution des raies consommées .....	156
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	158
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	158
ii.	Les nouveaux groupements créés .....	159
d.	Discussion .....	163
e.	Conclusion partielle .....	164
4.	<i>Effet de la dilution des AuNPs avec du PMAA basique sur les défauts radio-induits</i> .....	164
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	164
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	165
i.	Évolution des raies consommées .....	165
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	170
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	170
ii.	Les nouveaux groupements créés .....	171
d.	Discussion sur l'influence des AuNps dans la formation des défauts macromoléculaires .....	172
e.	Conclusion partielle sur l'influence des AuNps dans l'évolution du polymère .....	173
5.	<i>Conclusion sur l'analyse des défauts macromoléculaires</i> .....	173
B.	ANALYSE DE L'ÉMISSION GAZEUSE RADIO-INDUITE .....	178
1.	<i>Le PMAA amphotère</i> .....	178
2.	<i>Effet des nanoparticules sur l'émission gazeuse dans le PMAA amphotère</i> .....	179
3.	<i>Le PMAA basique</i> .....	180
4.	<i>Effet de la dilution avec le PMAA basique sur l'émission gazeuse</i> .....	181
5.	<i>Discussion des résultats de l'analyse de l'émission gazeuse</i> .....	183
	CONCLUSION .....	185
	BIBLIOGRAPHIE .....	186
V.	<b>CHAPITRE V : COMPORTEMENT SOUS RAYONNEMENT IONISANT DES NANOCOMPOSITES PE-AU</b> 189	
	INTRODUCTION .....	191
A.	DÉFAUTS MACROMOLÉCULAIRES RADIO-INDUITS .....	192
1.	<i>Défauts radio-induits dans le PE seul</i> .....	192
a.	Les trans-vinylènes : TVs .....	194
b.	Les vinyles : Vs .....	195
c.	Les trans-trans-diènes : TTDs .....	196
d.	Conclusion partielle .....	198
2.	<i>Défauts radio-induits dans le PE-SH</i> .....	198
a.	Les trans-vinylènes : TVs .....	199
b.	Les vinyles : Vs .....	200
c.	Les trans-trans-diènes : TTDs .....	201
d.	Effet des thiols sur la cristallinité des films de PE .....	202
e.	Conclusion partielle .....	204

## Sommaire général

---

3.	<i>Défauts radio-induits dans les nanocomposites PE-Or</i> .....	204
a.	Les <i>trans</i> -vinylènes : TVs.....	204
i.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieures à 1% .....	204
ii.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%.....	206
iii.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieures à 5%.....	207
b.	Les vinylènes : Vs.....	208
i.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieurs à 1% .....	208
ii.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%.....	209
iii.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieurs à 5%.....	210
c.	Les <i>trans-trans</i> -diènes : TTDs.....	211
i.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieures à 1% .....	211
ii.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%.....	212
iii.	Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieures à 5%.....	213
d.	Effet des AuNPs sur la cristallinité.....	215
e.	Conclusion partielle et discussion .....	215
B.	ÉMISSION GAZEUSE.....	218
1.	<i>Rendement initial en hydrogène dans le PE seul</i> .....	218
2.	<i>Rendement initial en hydrogène dans le PE-SH</i> .....	218
3.	<i>Rendement initial en hydrogène dans les nanocomposites PE-Or</i> .....	218
C.	DISCUSSION .....	220
	CONCLUSION.....	221
	BIBLIOGRAPHIE .....	222
	CONCLUSION GÉNÉRALE .....	223
	<i>Bibliographie</i> .....	227
<b>I.</b>	<b>ANNEXE I : TECHNIQUES D'ANALYSE</b> .....	<b>228</b>
A.	TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES .....	228
1.	<i>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)</i> .....	228
a.	Principe.....	228
b.	Appareillage.....	229
c.	Acquisition des spectres .....	230
2.	<i>Spectrométrie de masse</i> .....	231
3.	<i>Spectrométrie d'absorption UV-visible</i> .....	234
4.	<i>Spectrométrie XPS</i> .....	236
5.	<i>Spectroscopie de photoluminescence</i> .....	236
B.	TECHNIQUES MICROSCOPIQUES .....	237
1.	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	237
2.	<i>Microscopie électronique à transmission (MET)</i> .....	237
C.	ANALYSES THERMIQUES .....	238
1.	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	238
D.	DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	239
	BIBLIOGRAPHIE .....	241
<b>II.</b>	<b>ANNEXE II : EFFET DE LA DILUTION DES AUNPS DANS LE PMAA BASIQUE SUR LES DÉFAUTS RADIO-INDUITS</b> 242	
A.	DÉCALAGE EN NOMBRE D'ONDE DES BANDES D'ABSORPTION .....	242
B.	MODIFICATION DE L'INTENSITÉ DES BANDES D'ABSORPTION .....	243
1.	<i>Évolution des raies consommées</i> .....	243
2.	<i>Création de nouvelles bandes d'absorption</i> .....	244
a.	Les gaz piégés dans le film polymère.....	244
b.	Les nouveaux groupements créés .....	245

## Liste des figures

---

<b>Figure I-1</b> : Évolution des pouvoirs d'arrêt massiques, électronique et nucléaire, en fonction de l'énergie de l'ion incident, $^{18}\text{O}$ , dans une cible de polystyrène. ....	13
<b>Figure I-2</b> : Domaine d'énergie de prédominance des processus d'interaction des photons avec la matière .....	15
<b>Figure I-3</b> : Représentation de l'effet photoélectrique .....	16
<b>Figure I-4</b> : Schématisation de l'effet Compton .....	16
<b>Figure I-5</b> : Représentation de la création de paires suivie de l'annihilation .....	17
<b>Figure I-6</b> : Représentation de la diffusion de Rayleigh.....	17
<b>Figure I-7</b> : Atténuation d'un faisceau de N photons dans une épaisseur de matière dx. ..	18
<b>Figure I-8</b> : Variation du coefficient massique d'atténuation (par le matériau de densité $\rho$ ) $\mu_1/\rho$ en fonction de l'énergie du photon. Cas du polyéthylène (simulations effectuées avec le logiciel PENELOPE [1]. ....	18
<b>Figure I-9</b> : <i>Distribution des sites d'ionisations dans la trace d'un électron selon la classification de Mozumder et Magee [3].</i> .....	21
<b>Figure I-10</b> : Radicaux formés lors la radiolyse du polyéthylène. a) radical alkyle, b) radical allyle et c) radical polyényle.....	25
<b>Figure I-11</b> : Réticulation inter-chaînes du polyéthylène et formation de dihydrogène [27] .....	26
<b>Figure I-12</b> : Mécanisme de création des trans-vinylènes sous rayonnements ionisants [14]. .....	27
<b>Figure I-13</b> : Mécanisme de création des trans-trans-diène sous rayonnements ionisants [35] .....	27
<b>Figure I-14</b> : Mécanisme de création des vinyles sous rayonnements ionisants [34] .....	27
<b>Figure I-15</b> : Evolution de la concentration en trans-vinylènes dans les PEs en fonction de la dose d'irradiation. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. (Courbe reproduite sur la base des données de A. Ventura [31]) .....	28
<b>Figure I-16</b> : Le rendement radiochimique d'hydrogène à dose nulle en fonction de la concentration initiale en insaturations dans le PE. Conditions d'irradiation : rayons gamma 1,2 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. (Courbe reproduite sur la base des données de A. Ventura [31]).....	30
<b>Figure I-17</b> : Formule unité répétitive du PMAA.....	30
<b>Figure I-18</b> : Formule unité répétitive du PMMA .....	31
<b>Figure I-19</b> : Formation des radicaux lors de la radiolyse du PMMA.....	31
<b>Figure I-20</b> : Mécanisme de formation des défauts dans le PMMA sous rayonnements ionisants [70] .....	33
<b>Figure I-21</b> : Valeurs G pour la production de diverses molécules volatiles en fonction du TEL moyen pour des faisceaux de rayons $\gamma$ , d'ions H, He et C. [72] .....	34
<b>Figure II-1</b> : Photo du porte-échantillon utilisé pour l'irradiation des films de polymère sous faisceau d'électrons .....	50

## Liste des figures

---

<b>Figure II-2</b> : Représentations du montage CESIR lors des phases (gauche) d'irradiation et (droite) de mesure de spectroscopie IR .....	50
<b>Figure II-3</b> : Photos d'ampoules en verre scellées contenant du polymère.....	54
<b>Figure II-4</b> : Schéma représentatif des étapes de spin-coating.....	56
<b>Figure II-5</b> : Droite d'étalonnage représentant les variations de l'absorbance de la raie à $909\text{ cm}^{-1}$ en fonction de l'épaisseur spectroscopique du film. Concentration initiale en C=C de type V égale à $3,06 \cdot 10^{-3}\text{ mol.kg}^{-1}$ .....	58
<b>Figure II-6</b> : Spectre infrarouge en transmission d'un film de PE, acquis à $0^\circ$ en lumière polarisée .....	58
<b>Figure II-7</b> : Réflexion et réfraction d'un faisceau électromagnétique à l'interface air-polymère.....	59
<b>Figure III-1</b> : Approches générales d'obtention des nanoparticules métalliques .....	70
<b>Figure III-2</b> : Schéma représentant les différentes méthodes utilisées pour synthétiser les nanocomposites polymère-Au [65] .....	72
<b>Figure III-3</b> : Schéma de la réaction de synthèse des AuNPs par la méthode de Turkevich [24] .....	75
<b>Figure III-4</b> : Présentation de la structure chimique de citrate de sodium et de la forme basique du PMAA .....	75
<b>Figure III-5</b> : Formation d'une population de particules par germination et croissance selon le mécanisme proposé par La Mer et al. [72], [73], [74]. .....	76
<b>Figure III-6</b> : Spectres d'absorption en UV-visible des AuNPs stabilisées par différentes quantités de PMAA <sub>b</sub> .....	77
<b>Figure III-7</b> : Clichés de microscopie électronique à balayage des AuNPs stabilisées par le PMAA <sub>b</sub> avec des ratios PMAA <sub>b</sub> /Au de (A) 0,66 et (B) 4,5. Les distributions des tailles sont réalisées sur 250 particules.....	78
<b>Figure III-8</b> : Diamètres moyens des AuNPs obtenus par la synthèse de type Turkevich (carrés noirs) et en inversant l'ordre d'ajout des réactifs (points rouges) en fonction du rapport molaire PMAA <sub>b</sub> /Au. Les diamètres moyens reportés sont évalués par analyse d'image à partir de clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	79
<b>Figure III-9</b> : Suivi par spectroscopie UV-visible de la nucléation des AuNPs à $100^\circ\text{C}$ , à différents pH .....	81
<b>Figure III-10</b> : Suivi par spectroscopie UV-visible de la nucléation des AuNPs à température ambiante, à différents pH.....	81
<b>Figure III-11</b> : Spectres UV-visible de la croissance des AuNPs à différents pH.....	82
<b>Figure III-12</b> : Spectres de photoluminescence des AuNPs obtenus en modifiant la température et la durée de la croissance.....	83
<b>Figure III-13</b> : Spectres de photoluminescence finaux des AuNPs, obtenues en modifiant le pH de l'étape de nucléation (croissance à $100^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes) .....	84
<b>Figure III-14</b> : Clichés de microscopie électronique en transmission des AuNPs obtenus avec une étape de nucléation à (A) pH 5 et (B) pH 3 (croissance à $100^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes) .....	84

## Liste des figures

---

<b>Figure III-15</b> : Protocole de synthèses des PMAA_AuNPs .....	85
<b>Figure III-16</b> : Spectres d'absorption UV-visible des solutions de nanocomposites à différents pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice PMAA .....	86
<b>Figure III-17</b> : Clichés de microscopie électronique en transmission des PMAA_AuNPs de pourcentage en AuNPs (A) 1,25% (B) 0,11%. .....	87
<b>Figure III-18</b> : Spectre IRTF du PMAA <sub>α</sub> dans la région 3700 - 1800 cm <sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	88
<b>Figure III-19</b> : Spectre IRTF du PMAA <sub>α</sub> dans la région 1800 - 1050 cm <sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	88
<b>Figure III-20</b> : Spectre IRTF du PMAA <sub>α</sub> dans la région 1000 - 700 cm <sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	88
<b>Figure III-21</b> : Comparaison des spectres IRTF de PMAA <sub>α</sub> et de PMAA_AuNPs 1,25% après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement.....	91
<b>Figure III-22</b> : COOH interne et terminal dans les formes oligomères linéaires [103]....	92
<b>Figure III-23</b> : Comparaison des spectres IRTF du PMAA <sub>α</sub> et de PMAA_AuNPs 1,25% dans la région 1800 - 1050 cm <sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	93
<b>Figure III-24</b> : Comparaison des spectres IRTF de PMAA <sub>α</sub> et de PMAA <sub>β</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	94
<b>Figure III-25</b> : Comparaison des spectres IRTF de PMAA_AuNPs 0,11% et de PMAA_AuNPs 1,25% avec le spectre de PMAA <sub>α</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement.....	95
<b>Figure III-26</b> : Comparaison des spectres IRTF de PMAA_AuNPs 0,11% et de PMAA_AuNPs 1,25% avec le spectre de PMAA seul dans la région 1800 - 1000 cm <sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement.....	95
<b>Figure III-27</b> : Comparaison des spectres IRTF de PMAA_AuNPs 0,11% avec le spectre de PMAA <sub>β</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	96
<b>Figure III-28</b> : Comparaison des spectres IRTF de PMAA_AuNPs 0,11% avec le spectre de PMAA <sub>β</sub> dans la région 1800 - 1000 cm <sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement .....	97
<b>Figure III-29</b> : Protocole de synthèse des AuNPs fonctionnalisées par le cyclohexanethiol par échange de ligands et transfert de phase .....	99
<b>Figure III-30</b> : Spectres d'absorption UV-visible comparant les propriétés de nanoparticules d'or avant et après leur fonctionnalisation avec le cyclohexanethiol et le transfert de phase. À gauche, les résultats sont issus de nanoparticules de 4 nm fonctionnalisées par CTAB, tandis qu'à droite, les données correspondent à des nanoparticules d'or de 10 nm fonctionnalisées par des citrates. ....	100
<b>Figure III-31</b> : Protocole de synthèse de nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodécaneethiol en milieu organique .....	100

## Liste des figures

---

- Figure III-32** : Comparaison de spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des alcanethiols selon la nature du thiol utilisé (Conditions de synthèse des NPs (pH = 10, 200  $\mu$ L H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> (0.05 M), 400  $\mu$ L NaBH<sub>4</sub> (0.05 M))..... 101
- Figure III-33** : Comparaison de spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par dodecanethiol en fonction de pH ..... 101
- Figure III-34** : Comparaison de spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodecanethiol en fonction de la vitesse d'ajout de NaBH<sub>4</sub>..... 102
- Figure III-35** : Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules fonctionnalisées par le 1-dodécane-thiol. La distribution de taille a été évaluée sur 250 particules ..... 102
- Figure III-36** : Protocole d'insertion des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le 1-dodécane-thiol dans une matrice de polyéthylène, à 140°C..... 103
- Figure III-37** : Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le 1-dodécane-thiol (a) en suspension dans le xylène, et (b) après insertion dans le polyéthylène. La distribution de taille est évaluée sur 250 particules ..... 104
- Figure III-38** : Spectres d'absorption UV-visible des films nanocomposites à différents pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice polymère comparés au spectre du PE pur ..... 105
- Figure III-39** : Comparaison de spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodecanethiol et le spectre du précurseur H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> sans le DDT..... 105
- Figure III-40** : Spectres d'absorption UV-visible des films nanocomposites à différentes pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice polymère après soustraction du spectre du PE seul, comparés au spectre des AuNPs fonctionnalisées par le 1-dodecanethiol..... 106
- Figure III-41** : Clichés de microscopie électronique en transmission de nanocomposites PE\_AuNPs, avec un pourcentage de nanoparticules de 50% dans la matrice polymère, à divers niveaux de grossissement. .... 107
- Figure III-42** : Comparaison des diffractogrammes du PE seul et des nanocomposites ayant un pourcentage en AuNPs de 10% et 1%. Conditions (Photons K $\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,542476 \text{ \AA}$ ); pas de mesure 0,01°). .... 107
- Figure III-43** : Thermogrammes des films nanocomposites à différentes pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice PE comparés au thermogramme du PE seul (Température de dégradation environ 480°C) ..... 108
- Figure III-44** : Spectres IRTF des nanocomposites PE\_AuNPs à différentes pourcentages en AuNPs dans le PE comparé au spectre du PE seul après soustraction du spectre de l'environnement ..... 109
- Figure III-45** : Spectres IRTF des nanocomposites PE\_AuNPs à différentes pourcentages en AuNPs dans le PE comparé au spectre de PE seul après soustraction du spectre de l'environnement ..... 111
- Figure IV-1** : Spectre IRTF du PMAA $\alpha$  après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement ..... 126
- Figure IV-2** : Spectres IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère ..... 128

## Liste des figures

---

- Figure IV-3 :** Spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale  $3100 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère ..... 129
- Figure IV-4 :** Spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale  $1620 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère ..... 129
- Figure IV-5 :** Les différentes régions spectrales du spectre de soustraction de PMAAa à la dose maximale (4 MGy) moins le spectre vierge ..... 130
- Figure IV-6 :** Spectre IRTF du PMAA amphotère dans la région  $1800 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement ..... 131
- Figure IV-7 :** Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'acides carboxyliques (vibration d'élongation des liaisons C=O et des liaisons C-O), vibration d'élongation symétrique des carboxylates ( $\text{CO}_2^-$ ) et vibration de déformation des liaisons C-H (déformation des liaisons- $\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_3$ ) ..... 132
- Figure IV-8 :** Observation des bandes créées dans le PMAA sous irradiation (dans la région spectrale  $2600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre PMAA avant irradiation et le spectre de l'atmosphère. .... 133
- Figure IV-9 :** Évolution de l'absorbance de la bande créée vers  $2338 \text{ cm}^{-1}$  dans le PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation. .... 134
- Figure IV-10 :** Évolution de l'absorbance de la bande créée vers  $2040 \text{ cm}^{-1}$  dans le du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation. .... 134
- Figure IV-11 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale  $3200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge. .... 135
- Figure IV-12 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale  $1800 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge. .... 136
- Figure IV-13 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale  $1550 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge. .... 137
- Figure IV-14 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale  $1100 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge. .... 137
- Figure IV-15 :** Spectres de soustraction de proche en proche de PMAA amphotère dans la région spectrale des raies liées aux vibrations des élongations des OH des acides carboxyliques ( $3700 \text{ cm}^{-1}$  à  $3000 \text{ cm}^{-1}$ )..... 140
- Figure IV-16 :** Les différentes structures d'alcènes probablement formés dans le PMAA amphotère irradié avec un faisceau d'électrons 1 MeV, sous Hélium et à température ambiante ..... 141
- Figure IV-17 :** Mécanisme de formation de défauts macromoléculaires dans le PMAA amphotère irradié avec un faisceau d'électrons 1 MeV, sous Hélium et à température ambiante ..... 141

## Liste des figures

---

- Figure IV-18** : Mécanisme de formation d'alcène di-substitué , de CH<sub>4</sub> et d'esters dans le PMAA amphotère irradié avec un faisceau d'électrons 1 MeV, sous Hélium et à température ambiante ..... 142
- Figure IV-19** : Comparaison des spectres IRTF de PMAA<sub>α</sub> et de PMAA\_AuNPs 1,25% après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement..... 143
- Figure IV-20** : Comparaison du déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H du groupement –CH<sub>3</sub> entre le PMAA amphotère et PMAA\_AuNPs 1,25% (Barre d'erreur ± 0,5 cm<sup>-1</sup>). ..... 144
- Figure IV-21** : Comparaison du déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H du groupement –CH<sub>2</sub>– entre le PMAA amphotère et PMAA\_AuNPs 1,25% (Barre d'erreur ± 0,5 cm<sup>-1</sup>). ..... 144
- Figure IV-22** : Comparaison déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique des liaisons CO<sub>2</sub> – entre le PMAA amphotère et PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 145
- Figure IV-23** : Spectre de soustraction de nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25) à la dose maximale (3 MGy) moins le spectre vierge dans la région spectrale de 1800 cm<sup>-1</sup> à 1200 cm<sup>-1</sup>. ..... 146
- Figure IV-24** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation des liaisons C=O d'acide carboxylique pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% (raie à 1708 cm<sup>-1</sup>) ..... 146
- Figure IV-25** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons CO<sub>2</sub> – pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% (raie à 1551 cm<sup>-1</sup>) ..... 147
- Figure IV-26** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration de déformation des liaisons C-H (déformation des liaisons -CH<sub>2</sub>- (figure à gauche , raie à 1478 cm<sup>-1</sup>) et –CH<sub>3</sub> (figure à droite, raie à 1448 cm<sup>-1</sup>)) pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 147
- Figure IV-27** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée des bandes associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-O  $\nu_{C-O}$  pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% (raie à 1265 cm<sup>-1</sup>) ..... 147
- Figure IV-28** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de CO<sub>2</sub> formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 149
- Figure IV-29** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration d'élongation asymétrique de CO-Cation formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25%. ..... 149
- Figure IV-30** : Déconvolution de la courbe représentant de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de CO<sub>2</sub> formé dans le film polymère pour le PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 150
- Figure IV-31** : Déconvolution de la courbe représentant de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de CO-Cation formé dans le film polymère pour le PMAA-AuNPs (1,25) ..... 150



## Liste des figures

---

- Figure IV-32** : Déconvolution des bandes créées dans le spectre IRTF du nanocomposite PMAA\_AuNPs 1,25% à 3MGy (dans le région spectrale  $1000 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ). Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, sous Hélium, température ambiante. .... 151
- Figure IV-33** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande de vibration de CH wag des alcènes disubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 152
- Figure IV-34** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande de vibration de CH wag des alcènes tisubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 152
- Figure IV-35** : Comparaison des spectres IRTF de PMAA<sub>α</sub> et de PMAA<sub>β</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement..... 154
- Figure IV-36** : Comparaison du déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison  $\nu_{\text{As(C-H)}}$  du groupement  $-\text{CH}_3$  entre le PMAA amphotère et PMAA basique. .... 155
- Figure IV-37** : Comparaison déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2 -$  entre le PMAA amphotère et PMAA basique. .... 155
- Figure IV-38** : Spectre de soustraction de PMAA<sub>β</sub> à la dose maximale (1,5 MGy) moins le spectre vierge dans la région spectrale de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . .... 156
- Figure IV-39** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2 -$  pour le PMAA amphotère et le PMAA basique (raie à  $1568 \text{ cm}^{-1}$ ) ..... 157
- Figure IV-40** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration de déformation des liaisons C-H ( déformation des liaisons  $-\text{CH}_2-$  (figure à gauche ) et  $-\text{CH}_3$  (figure à droite)) pour le PMAA amphotère et le PMAA basique. .... 157
- Figure IV-41** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration d'élongation des liaisons  $\delta_{\text{OH}}$  associées aux  $\nu_{\text{C-O}}$  acides carboxyliques pour le PMAA amphotère et le PMAA basique. .... 157
- Figure IV-42** : Évolution de l'absorbance de la bande de vibration d'élongation asymétrique de  $\text{CO}_2$  formé dans le film PMAA basique. .... 158
- Figure IV-43** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de  $\text{CO}_2$  formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA basique..... 159
- Figure IV-44** : Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale  $3200 - 2600 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement ..... 160
- Figure IV-45** : Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale  $1800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction des spectres du substrat de silicium, de l'atmosphère, et de l'échantillon vierge..... 160
- Figure IV-46** : Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale  $1500 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère..... 161

## Liste des figures

---

- Figure IV-47** : Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale  $1100 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère ..... 161
- Figure IV-48** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande de vibration de  $\omega_{\text{CH}}$  des alcènes disubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA basique..... 163
- Figure IV-49** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande associée aux vibrations CH wag des alcènes trisubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA basique..... 163
- Figure IV-50** : Déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 165
- Figure IV-51** : Déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 165
- Figure IV-52** : Évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2$  – en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 166
- Figure IV-53** : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration liées aux déformations des liaisons C-H ( déformation des liaisons- $\text{CH}_2$ - (à gauche) et  $-\text{CH}_3$  ( à droite)) en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 166
- Figure IV-54** : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration d'élongation des liaisons  $\delta_{\text{OH}}$  associées aux  $\nu_{\text{C-O}}$  acides carboxyliques en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA..... 167
- Figure IV-55** : Évolution du rendement radiochimique initial de la bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2$  – en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA..... 168
- Figure IV-56** : Évolution du rendement radiochimique initial de la bande de vibration de déformation des liaisons  $-\text{CH}_2-$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. 169
- Figure IV-57** : Évolution du rendement radiochimique initial de la bande de vibration de déformation des liaisons  $-\text{CH}_3$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA basique..... 169
- Figure IV-58** : Évolution du rendement radiochimique initial des bandes de vibration d'élongation des  $\delta_{\text{OH}}$  associées aux  $\nu_{\text{C-O}}$  acides carboxyliques en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA basique. .... 170
- Figure IV-59** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de  $\text{CO}_2$  formé dans le film polymère en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA..... 170
- Figure IV-60** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes disubstitués formé dans les nanocomposites PMAA\_AuNPs ayant différentes concentrations molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique..... 171
- Figure IV-61** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes trisubstitués formé dans les nanocomposites PMAA-AuNPs ayant différentes pourcentages molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique seul..... 171

## Liste des figures

---

- Figure IV-62** : Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C des alcènes disubstitués en fonction de la concentration molaire en AuNPs dans un film PMAA-AuNPs. Rapport entre le  $G_0$  des nanocomposite et le  $G_0$  PMAA basique. .... 172
- Figure IV-63** : Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C des alcènes trisubstitués en fonction de la concentration molaire en AuNPs dans un film PMAA-AuNPs. Rapport entre le  $G_0$  des nanocomposite et le  $G_0$  PMAA basique. .... 172
- Figure IV-64** : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse générés par l'irradiation du PMAA sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère d'hélium 178
- Figure IV-65** : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse du nanocomposite PMAA\_AuNPs 1,25% sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère inerte ..... 179
- Figure IV-66** : Comparaison des rendements radiochimiques des gaz de radiolyse entre le PMAA amphotère et le nanocomposite PMAA\_AuNPs 1,25% ..... 179
- Figure IV-67** : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse de PMAA basique sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère inerte ..... 180
- Figure IV-68** : Comparaison des rendements radiochimiques des gaz de radiolyse entre le PMAA amphotère et le PMAA basique ..... 181
- Figure IV-69** : Évolution des gaz de radiolyse en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA ..... 182
- Figure IV-70** : Évolution de total des gaz de radiolyse en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA ..... 182
- Figure V-1** : Spectre IRTF du PE seul après soustraction du spectre de l'environnement ..... 192
- Figure V-2** : Spectres IRTF d'un film de PE, irradié à différentes doses. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 194
- Figure V-3** : *Évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.* ..... 194
- Figure V-4** : Évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 195
- Figure V-5** : Évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante. .... 196
- Figure V-6** : Évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 196
- Figure V-7** : Évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante. .... 197

## Liste des figures

---

- Figure V-8 :** Évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 198
- Figure V-9 :** Comparaison des spectres IRTF dans la zone spectrale (1500-600)  $\text{cm}^{-1}$  du film PE-SH et PE seul après soustraction du spectre de l'environnement..... 199
- Figure V-10 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans un film de PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.....200
- Figure V-11 :** Comparaison de l'évolution du rendement radiochimique de création de C=C de type TV en fonction de la dose dans un film PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 200
- Figure V-12 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans un film de PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 201
- Figure V-13 : Comparaison de l'évolution du rendement radiochimique de création de C=C de type V en fonction de la dose dans un film PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 201
- Figure V-14 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans un film de PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 202
- Figure V-15 :** Comparaison de l'évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans un film PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante. .... 202
- Figure V-16 :** Spectres IRTF avant irradiation de deux films de PE et de PE-SH dans la région spectrale (650 – 800)  $\text{cm}^{-1}$ . .... 203
- Figure V-17 :** Déconvolution du spectres IRTF avant irradiation de film de PE-SH dans la région spectrale (700 – 740)  $\text{cm}^{-1}$ . .... 203
- Figure V-18 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante (Ajustement mathématique aux fortes doses ligne pointillée). .... 205
- Figure V-19 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante (Ajustement mathématique aux fortes doses ligne pointillée). .... 206
- Figure V-20 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieures à 5% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante (Ajustement mathématique aux fortes doses ligne pointillée). .... 207

## Liste des figures

---

**Figure V-21 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante. .... 208

**Figure V-22 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type V en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage inférieur à 1%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 209

**Figure V-23 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante. .... 209

**Figure V-24 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type V en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage entre 1% et 5%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 210

**Figure V-25 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieures à 5% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 210

**Figure V-26 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type V en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage supérieur à 5% ). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 211

**Figure V-27 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 211

**Figure V-28 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type TTD en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage inférieure à 1% ). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 212

**Figure V-29 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 212

**Figure V-30 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type TTD en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage entre 1% et 5% ). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 213

**Figure V-31 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieures à 5% ) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 214

## Liste des figures

---

- Figure V-32** : Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type TTD en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage supérieure 5% ). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante..... 214
- Figure V-33** : Effet du pourcentage des AuNPs sur la cristallinité de PE-SH. .... 215
- Figure V-34** : Évolution du rendement initial d'émission de  $H_2$ ,  $G_{H_2(0)}$ , en fonction du pourcentage de AuNPs dans le PE sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère d'Hélium (moyennes des valeurs obtenues à 25kGy et 50kGy). .... 218
- Figure V-35** : Évolution de rendement radiochimique initial d'émission de  $H_2$  en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs. Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : rayonnement gamma, température ambiante, sous atmosphère d'Hélium (moyennes des valeurs obtenues à 25kGy et 50kGy). 219
- Figure I-1** : Modes de vibration des liaisons -CH<sub>2</sub>- en spectroscopie infrarouge [1]...... 229
- Figure I-2** : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission. .... 230
- Figure I-3** : Spectre de la cellule sans échantillon, affiché en transmittance. Attributions des raies : 2340 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>) : vibration d'élongation antisymétrique ; 3740 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) : vibration d'élongation antisymétrique ; 1650 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) : vibration de déformation symétrique dans le plan. .... 231
- Figure I-4** : Schéma d'un quadripôle [2]...... 232
- Figure I-5** : Schéma de principe d'un analyseur quadripolaire ..... 233
- Figure I-6** : Oscillation collective des électrons à la surface d'une nanoparticule d'or sphérique, sous l'effet d'un champ électromagnétique [9]...... 234
- Figure I-7** : Principe de la spectroscopie UV-Visible ..... 235
- Figure I-8** : Schéma représentatif du principe de la DRX..... 239
- Figure II-1** : Déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 242
- Figure II-2** : Déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique des liaisons CO<sub>2</sub> – en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA..... 242
- Figure II-3** : Évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons CO<sub>2</sub> – en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 243
- Figure II-4** : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration de déformation des liaisons C-H ( déformation des liaisons-CH<sub>2</sub>- et -CH<sub>3</sub>) en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA..... 243
- Figure II-5** : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-O en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA..... 244
- Figure II-6** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de CO<sub>2</sub> formé dans le film polymère en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA. .... 244

## Liste des figures

---

**Figure II-7** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes disubstitués formé dans les nanocomposites PMAA\_AuNPs ayant différentes concentrations molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique.....245

**Figure II-8** : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes trisubstitués formé dans les nanocomposites PMAA-AuNPs ayant différents pourcentages molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique seul.....245

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau I-1</b> : Ordre de grandeur des temps caractéristiques des évènements ayant lieu lors d'une irradiation dans le domaine d'énergie où les collisions électroniques sont prépondérantes. Les chiffres cités sont spécifiques à la radiolyse de l'eau [4].....	21
<b>Tableau I-2</b> : Rendements radiochimiques de création des radicaux alkyles en fonction du type de polyéthylène et de la température d'irradiation [8].....	26
<b>Tableau I-3</b> : Rendement radiochimique des gaz de radiolyse du PMMA [69].....	33
<b>Tableau II-1</b> : Les conditions expérimentales de dépôt de films de PMAA et PMAA/AuNP par spin-coating .....	57
<b>Tableau II-2</b> : Les coefficients des étalonnage reliant le courant du diaphragme, Idia, au courant lu par une cage de Faraday, Icf pour chaque expérience d'irradiation.....	62
<b>Tableau II-3</b> : Les facteur de correction de la dose d'irradiation pour chaque expérience d'irradiation avec des faisceaux d'électrons 1 MeV .....	62
<b>Tableau II-4</b> : Conditions d'irradiation des échantillons en fonction du type de polymère, de rayonnements et du montage expérimental. ....	63
<b>Tableau III-1</b> : Effet du pH et de la température sur le processus de précipitation .....	80
<b>Tableau III-2</b> : Volume de PMAA basique ajouté pour obtenir des différentes pourcentage en AuNPs dans les nanocomposites PMAA_AuNPs .....	86
<b>Tableau III-3</b> : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge des films de PMAA <sub>α</sub> [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102] <sup>a</sup> : les vibrations δ <sub>OH</sub> et ν <sub>C-O</sub> interagissent (elles ne sont pas exclusives à une unique vibration).....	90
<b>Tableau III-4</b> : Attributions des raies d'absorption infrarouge des spectres du PE seul [109], [110], [111].....	110
<b>Tableau III-5</b> : Le tableau récapitulatif des échantillons des nanocomposites PMAA-AuNPs préparés pour étude de leur comportement sous rayonnement ionisant.....	112
<b>Tableau III-6</b> : Le tableau récapitulatif des échantillons des nanocomposites PE-AuNPs préparés pour étude de leur comportement sous rayonnement ionisant.....	113
<b>Tableau IV-1</b> : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge des films de PMAA <sub>α</sub> [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9] <sup>a</sup> : les vibrations δ <sub>OH</sub> et ν <sub>C-O</sub> interagissent (elles ne sont pas exclusives à une unique vibration).....	127
<b>Tableau IV-2</b> : Rendements radiochimiques apparents initiaux (G <sub>0</sub> ) des groupements caractéristiques de PMAA consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV) .....	133
<b>Tableau IV-3</b> : Attributions probables des bandes d'absorption créées dans le spectre IRTF des films de PMAA amphotère sous irradiation par un faisceau d'électrons 1 MeV en atmosphère inerte.....	139
<b>Tableau IV-4</b> : Rendements radiochimiques apparents initiaux (G <sub>0</sub> ) des groupements caractéristiques de PMAA_AuNPs consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV) .....	148



## Liste des tableaux

---

<b>Tableau IV-5 :</b> Rendements radiochimiques apparents initiaux ( $G_0$ ) des groupements caractéristiques de PMAA basique consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV) .....	158
<b>Tableau IV-6 :</b> Attribution probable des bandes créées dans le spectre IRTF de PMAA basique sous irradiation par un faisceau d'électrons 1 MeV .....	162
<b>Tableau IV-7 :</b> Rendements radiochimiques apparents initiaux ( $G_0$ ) des groupements caractéristiques de nanocomposites PMAA_AuNPs, à différentes concentrations en AuNPs, consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV) :.....	167
<b>Tableau IV-8 :</b> Tableau résumant des différents les différents rendements radiochimiques initiaux de « consommation » de certaines raies caractéristiques de PMAA.....	176
<b>Tableau IV-9 :</b> Tableau Résumant les ratios des rendements radiochimiques de créations des alcènes dans les nanocomposites PMAA-AuNPs par rapport au PMAA amphotère. ....	177
<b>Tableau IV-10 :</b> Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse pour les différents matériaux irradiés par rayons gamma.....	184
<b>Tableau V-1 :</b> Attributions des raies d'absorption infrarouge des spectres du PE seul [1], [2], [3].....	193
<b>Tableau V-2 :</b> Paramètres de l'ajustement mathématique de l'évolution de [TV] dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1% ).....	205
<b>Tableau V-3 :</b> Paramètres de l'ajustement mathématique de l'évolution de [TV] dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5% ).....	206
<b>Tableau V-4 :</b> Paramètres de l'ajustement mathématique de l'évolution de [TV] dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieurs à 5% ).....	208
<b>Tableau V-5 :</b> Résumé de l'effet des différents pourcentages molaires en AuNPs dans le PE sur les rendements macromoléculaires initiaux de création des défauts liés aux insaturations C=C.....	216
<b>Tableau V-6 :</b> Résumé de l'effet des différents pourcentages molaires en AuNPs dans le PE sur $[TV]_{sat}$ .....	216

### Introduction générale

La présente thèse a été financée par le programme FOCUSDEM dont le but était de développer des procédures applicables lors des futures opérations de démantèlement et assainissement des sites nucléaires. Les recherches financées par ce programme peuvent être assez amont avec des TRL très faibles ; avec une incitation à l'exploration.

La présente thèse fait partie de l'axe « radioprotection ». En effet, dans le contexte du démantèlement et assainissement des sites nucléaires, les rayonnements ionisants représentent un risque important pour la santé des travailleurs et pour l'environnement. Les rayonnements gamma, en particulier, sont préoccupants à cause de leur parcours important dans la matière, et donc dans les tissus humains [1]. Pour garantir la sécurité des travailleurs, il est essentiel de quantifier les doses auxquelles ils sont susceptibles d'être soumis au cours de leur intervention. Les dosimètres sont des dispositifs qui peuvent fournir une mesure quantitative et reproductible de la dose absorbée, par l'intermédiaire de la modification d'une ou de plusieurs propriétés physiques ou chimiques du dosimètre, en réponse à l'exposition à l'énergie des rayonnements ionisants [2]. Les dosimètres sont classés en deux grandes catégories, les dosimètres passifs et les dosimètres opérationnels.

Les dosimètres passifs, tels que les films radiochromiques [3], [4] et les films thermoluminescents [5], sont les plus couramment utilisés pour le suivi radiologique pendant les opérations de démantèlement de sites nucléaires. Ils sont robustes et peuvent être utilisés pour quantifier des doses élevées. Cependant, les doses sont déterminées post-mortem, après la période d'exposition au rayonnement [6], ce qui limite la fréquence d'évaluation des niveaux de rayonnements.

Les dosimètres opérationnels, comprenant les diodes [7] et les chambres d'ionisation [8], présentent des avantages tels qu'une taille réduite, la lecture en temps réel et une bonne sensibilité aux faibles doses. Cependant, ils sont limités à des doses faibles et nécessitent une alimentation électrique [9], ce qui les rend peu adaptés aux conditions de fortes activités.

Des recherches sont en cours pour développer de nouveaux types de dosimètres combinant les avantages des dosimètres passifs et ceux des dosimètres opérationnels. Les nouveaux dosimètres doivent répondre à trois aspects principaux : la lecture à distance et en temps réel de la dose déposée, la miniaturisation et l'absence d'une alimentation électrique.

Pour répondre à ces objectifs, les chercheurs du LAAS à Toulouse ont opté pour l'association d'un dosimètre à réservoir d'hydrogène miniaturisé avec un système de transmission sans fil sur de longues distances. Récemment, des dosimètres passifs à réservoir d'hydrogène sous la forme de capsules soudées de taille réduite, utilisant la technologie des microsystèmes électromécaniques (MEMS), ont été proposés [10]. Pour permettre une lecture déportée en temps réel, ces dosimètres utilisent une technique de détection sans fil radiofréquence à longue portée basée sur la modification de la fréquence d'un résonateur couplé à la membrane [11], [12]. Cette modification de fréquence est le résultat de la déviation d'une membrane causée par la variation de pression découlant des gaz de radiolyse émanant d'un polymère positionné dans la cavité [13], [14].

Les polymères utilisés dans ces dosimètres sont des films de polyéthylène (PE) commerciaux. Ces derniers peuvent contenir des additifs et défauts de polymérisation qui interfèrent dans l'émission de  $H_2$ , par le biais des transferts d'énergie [13].

## Introduction générale

---

Étant donnée la diversité en types et en concentrations de ces défauts et additifs et la sensibilité de l'émission de H<sub>2</sub> à la concentration en pièges en énergie, les dosimètres résultants présentent une faible sensibilité et les résultats sont peu reproductibles [11], [12]. Par conséquent, ces dosimètres sont limités aux fortes doses [14].

L'utilisation de polymères à fort rendement radiochimique d'émission de gaz sont susceptibles de s'affranchir des limitations des dosimètres passifs miniatures existants. Le but de ce projet est donc de développer un matériau présentant des rendements radiochimiques d'émission de gaz de radiolyse élevé. La méthodologie choisie consiste à radiosensibiliser un polymère déjà doté d'une forte émission gazeuse radio-induite en y insérant des inclusions nanométriques d'atomes métalliques de haut numéro atomique (Z).

Cette méthodologie est basée sur les études faites dans un domaine connexe qui est celui des faibles doses, pour des applications en radiothérapie. Les recherches qui y sont effectuées visent à assurer un meilleur contrôle de la dose déposée dans les tissus malins [15]. Ces dosimètres, qui se présentent habituellement sous forme de gel, sont obtenus par insertion de nano-objets, métalliques, non métalliques ou organiques dans des oligomères organiques [16] afin d'en accélérer la modification radio-induite. Les nanoparticules les plus utilisées dans ces études sont des nanoparticules métalliques d'éléments de haut Z (tels que le platine, l'or, le bismuth ou l'argent) [17], [18], agissant comme des radio-sensibilisants.

Les processus en jeu impliquent deux phénomènes majeurs, à savoir l'augmentation artificielle de la dose apparente dans le polymère autour des nanoparticules grâce aux électrons secondaires émis après leur absorption de l'énergie initiale et une potentielle activité catalytique induite par ces nanoparticules pendant la phase chimique de l'irradiation. La plupart des travaux dans le domaine de la radio-sensibilisation s'intéressent aux systèmes biologiques ou du moins leur application rentre dans le champ du vivant. De ce fait, ils sont habituellement effectués en milieu liquide, le plus souvent aqueux, en présence d'oxygène.

Des études, pour la plupart parcellaires, ont été effectuées sur des polymères mais toujours soit en phase aqueuse soit en atmosphère oxydante. À notre connaissance, très peu de travaux se sont intéressés à l'étude de l'influence des nanoparticules sur la radiolyse de polymères sous rayonnement ionisants, en atmosphère inerte, à faible transfert d'énergie linéique (TEL). Au-delà du développement d'un nouveau matériau fortement émissif en termes de gaz de radiolyse, en termes de recherche fondamentale, le but est de comprendre l'influence des nanoparticules dans le comportement sous rayonnements ionisants des polymères, en atmosphère inertes et dans le domaine où l'effet Compton est majoritaire.

Les quatre objectifs poursuivis au cours du travail de cette thèse sont développés ci-dessous.

### ***1. Sélectionner les nanoparticules d'intérêt***

Les nanoparticules d'intérêt sont celles qui favorisent le transfert d'électrons secondaires entre le métal et le polymère. Ce transfert d'électrons est important pour les applications telles que la radioprotection, la catalyse et la détection [19].

Le premier objectif était de sélectionner les nanoparticules d'intérêt et le domaine de tailles d'intérêt afin d'optimiser les transferts d'électrons secondaires entre le métal et le polymère, en évitant les phénomènes d'auto-absorption par les nanoparticules. Sur la base de la bibliographie et en prenant en compte leur stabilité particulière en conditions d'oxydation [20], nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules d'or.

## Introduction générale

---

De plus, la recherche sur les nanoparticules d'or est un domaine en pleine expansion, avec des applications potentielles dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, la théranostique, l'optique et l'électronique [21]. Les nanoparticules d'or sont notamment utilisées pour leurs propriétés plasmoniques qui dépendent de leur taille et de leur forme [22].

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous utiliserons des données de la littérature afin de comparer les propriétés de différentes formes de nanoparticules.

### **2. Sélectionner les polymères d'intérêt**

La particularité des recherches liées à la radiobiologie, sur lesquelles est basée la méthodologie choisie pour cette étude, est qu'elles sont souvent effectuées en présence d'un solvant, très souvent aqueux, en présence d'oxygène et donc en présence de radicaux ou de composés oxydants.

L'étude du comportement intrinsèque des polymères se fait en atmosphère inerte afin d'éviter les phénomènes complexes d'oxydation radio-induite. Nous avons donc maintenu le choix de l'atmosphère inerte mais avons travaillé sur un polymère contenant des groupements polaires.

Les matrices polymères sont principalement choisies pour leur forte émission gazeuse radio-induite. Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi d'étudier deux polymères : le polyéthylène (PE) et le poly (acide méthacrylique) (PMAA).

Le choix du PE réside dans l'absence d'hétéroatomes dans ses chaînes et la simplicité de sa formule chimique. Il est par ailleurs le polymère actuellement utilisé dans les dosimètres MEMS. Il présente une forte émission gazeuse de dihydrogène (H<sub>2</sub>) lors de la radiolyse. Il est stable thermiquement, dans les conditions de mise en œuvre des capsules dosimètres. Il présente, toutefois, le désavantage d'être très peu compatible avec les nanoparticules métalliques.

Le PMAA a été choisi afin de tenir compte de la potentielle influence des groupements polaires dans le processus de radiosensibilisation et le cas échéant de mieux comprendre comment les radicaux oxydants affectent les transferts métal/polymère. Il a été préféré au PMMA sur la base des recherches bibliographiques indiquant une émission gazeuse plus importante du premier devant le second [23]. Le PMAA présente un comportement différent de celui de PE sous rayonnement ionisant [24] et il est moins stable thermiquement [25]. Cependant, le PMAA présente des groupements chimiques facilement ionisables qui ont pour avantage de faciliter l'insertion des nanoparticules dans la matrice.

L'étude des deux polymères nous permettra de mieux comprendre les mécanismes de la radiolyse des polymères en présence de nanoparticules.

### **3. Synthèse de polymères contenant des nanoparticules**

La troisième étape consiste à insérer les nanoparticules dans les matrices polymères pour former les nanocomposites dont le comportement sous rayonnements ionisants constitue le quatrième objectif de la thèse.

L'application recherchée présente un premier défi concernant l'insertion homogène en volume et en taille des nanoparticules. En effet, l'homogénéité de la dose locale apportée par les électrons secondaires émis au niveau des nanoparticules est un phénomène essentiel pour l'application.

## Introduction générale

---

Pour réaliser une insertion homogène, il est nécessaire de contrôler la taille et la concentration des nanoparticules. Il est également nécessaire de choisir une méthode d'insertion qui permet de répartir les nanoparticules de manière uniforme dans le volume du polymère tout en contrôlant leur dispersion en taille. Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules dans les polymères. Elles peuvent être incorporées préformées dans le polymère [26] ou être synthétisées *in-situ* dans la matrice polymère [27]. Le deuxième défi de cette étude est lié à l'insertion des nanoparticules dans un matériau dépourvu de groupements polaires tel que le polyéthylène.

La caractérisation des nanocomposites synthétisés constitue une sous-tâche du troisième objectif. Il s'agit de déterminer le pourcentage de nanoparticules, leur dispersité en taille dans le nanocomposite, leur répartition homogène dans la matrice, et enfin leur influence sur l'évolution du taux de cristallinité de la matrice.

### **4. Étude du comportement des nanoparticules sous rayonnements ionisants**

L'étude du comportement sous rayonnements ionisants des nanocomposites a été faite sous rayons gamma et faisceaux d'électrons de 1MeV et tant les gaz de radiolyse que les défauts macromoléculaires ont été analysés en fonction 1) de la dose, 2) de la concentration en nanoparticules, et 3) de la concentration en groupements compatibilisants pour le PE.

Comme démontré dans une précédente étude [28], les défauts radio-induits peuvent constituer des pièges à énergie et jouer le rôle de stabilisateur pour le polymère. L'étude de l'influence de la dose sur les défauts macromoléculaires avait donc pour objectif de déterminer la concentration optimale en nanoparticules pour laquelle l'effet radiosensibilisateur recherché restait prépondérant devant l'effet radioprotecteur des défauts radio-induits. À cette fin, des irradiations avec des faisceaux d'électrons avec analyse *in-situ* de la formation des défauts macromoléculaires par IRTF en mode transmission ont été effectuées.

Les gaz de radiolyse ont été caractérisés et quantifiés par analyse *ex-situ* par spectrométrie de masse haute résolution.

En tenant compte de ces objectifs, la présentation de cette thèse s'organise en cinq chapitres. Le chapitre I se divise en trois parties. La première partie constitue un rappel sur les interactions rayonnement-matière. Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement aux électrons et aux photons. Les paramètres utilisés pour décrire une irradiation, la structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie seront également exposés. La seconde partie est une synthèse bibliographique portant sur l'effet des rayonnements ionisants sur les deux matrices polymères étudiés au cours de ce travail (PE et PMAA). La troisième partie se focalise sur la radiosensibilisation des matériaux en présence des nanoparticules, notamment des nanoparticules d'or.

Le chapitre II est également divisé en quatre parties. Dans la première partie, nous présenterons les techniques de caractérisation des échantillons. Dans une seconde partie, les montages expérimentaux utilisés pour l'irradiation sont présentés. Dans une troisième partie, les caractéristiques des matériaux choisis pour mener à bien cette étude, ainsi que leur mise en forme seront présentés. Dans une quatrième partie, les conditions d'irradiation utilisées pour cette étude seront exposées.

## Introduction générale

---

Le chapitre III est consacré à la synthèse des nanocomposites. Dans un premier temps, une revue rapide de la littérature sera réalisée afin de présenter les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules d'or (AuNPs) et des nanocomposites (Polymère-AuNPs). Ensuite, nous aborderons en détail les protocoles employés pour l'incorporation des AuNPs dans les matrices polymériques de PMAA et de PE, tout en exposant les caractéristiques des matériaux obtenus.

Le chapitre IV se concentre sur l'étude des nanocomposites PMAA-AuNPs sous rayonnement ionisant. Ce volet du travail exposera une comparaison des résultats obtenus suite à l'irradiation du PMAA et des nanocomposites contenant différents pourcentage molaire en AuNPs sous atmosphère inerte et à température ambiante, en utilisant des faisceaux d'électrons de 1 MeV et des rayons gamma. Nous discuterons l'effet des nanoparticules sur le comportement du polymère, cherchant à proposer les mécanismes de création des défauts dans le PMAA sous rayonnement ionisant en présence des nanoparticules d'or.

Le chapitre V est dédié à l'étude des nanocomposites PE-AuNPs sous rayonnements ionisants. Ce chapitre exposera l'influence des nanoparticules d'or sur le comportement du PE soumis aux faisceaux d'électrons de 1 MeV ou aux rayons gamma, sous atmosphère inerte et à température ambiante. Comme dans le chapitre IV, tant les défauts macromoléculaires que les gaz de radiolyse ont été analysés et leurs évolutions en fonction de la dose, à différents pourcentages de AuNPs, seront proposés.

Ce document s'achèvera par la présentation des conclusions générales tirées de cette recherche, et la proposition de travaux futurs visant à compléter les résultats expérimentaux obtenus pendant cette thèse.

### Bibliographie

- [1] M. R. Zehringer, « Gamma-Ray Spectrometry and the Investigation of Environmental and Food Samples », in *New Insights on Gamma Rays*, IntechOpen, 2017. doi: 10.5772/67099.
- [2] A. A. Nather, N. Yusof, et N. Hilmy, *Radiation In Tissue Banking: Basic Science And Clinical Applications Of Irradiated Tissue Allografts*. World Scientific Publishing Company, 2007.
- [3] M. J. Butson, P. K. N. Yu, T. Cheung, et P. Metcalfe, « Radiochromic film for medical radiation dosimetry », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 41, n° 3, p. 61-120, sept. 2003, doi: 10.1016/S0927-796X(03)00034-2.
- [4] A. Arshak, K. Arshak, O. Korostynska, et S. Zleetni, « Review of various gamma radiation dosimeters based on thin and thick films of metal oxides and polymer materials », in *2003 IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record (IEEE Cat. No.03CH37515)*, oct. 2003, p. 78-82 Vol.1. doi: 10.1109/NSSMIC.2003.1352002.
- [5] A. S. Pradhan, « Thermoluminescence Dosimetry and its Applications », *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 1, n° 3, p. 153-167, juill. 1981, doi: 10.1093/oxfordjournals.rpd.a079971.
- [6] D. Blanc, « Les rayonnements ionisants : détection, dosimétrie, spectrométrie, Masson ». Paris, p. 46, 1997.
- [7] S. Dhanekar et K. Rangra, « Wearable Dosimeters for Medical and Defence Applications: A State of the Art Review », *Advanced Materials Technologies*, vol. 6, n° 5, p. 2000895, 2021, doi: 10.1002/admt.202000895.
- [8] M. Funaro, M. Sarno, P. Ciambelli, C. Altavilla, et A. Proto, « Real time radiation dosimeters based on vertically aligned multiwall carbon nanotubes and graphene », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 7, p. 075704, janv. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/7/075704.
- [9] J. Barthe, « Electronic dosimeters based on solid state detectors », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 184, n° 1, p. 158-189, sept. 2001, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00711-X.
- [10] I. Augustyniak *et al.*, « Micromechanical high-doses radiation sensor with bossed membrane and interferometry optical detection », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 232, p. 353-358, août 2015, doi: 10.1016/j.sna.2015.05.006.
- [11] É. Debourg *et al.*, « Wireless Hydrogen Pressure Dosimeter for Nuclear High Dose Monitoring », in *IEEE Sensors*, Orlando, United States, oct. 2016. Consulté le: 30 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.science/hal-01396854>
- [12] C. Arenas *et al.*, « Wireless and passive nuclear radiation sensors », in *2017 47th European Microwave Conference (EuMC)*, Nuremberg: IEEE, oct. 2017, p. 113-116. doi: 10.23919/EuMC.2017.8230812.
- [13] A. Ventura *et al.*, « Hydrogen emission and macromolecular radiation-induced defects in polyethylene irradiated under an inert atmosphere: the role of energy transfers toward trans-vinylene unsaturations », *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, p. 10367-10380, 2016.

## Introduction générale

---

- [14] J. Philippe *et al.*, « Dosimètre passif micro-onde pour la détection de radiation nucléaire à très fortes doses », présenté à Journées nationales Micro-ondes (JNM), juin 2022. Consulté le: 30 janvier 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://laas.hal.science/hal-03670255>
- [15] E. Damulira, M. N. S. Yusoff, A. F. Omar, et N. H. Mohd Taib, « A Review: Photonic Devices Used for Dosimetry in Medical Radiation », *Sensors*, vol. 19, n° 10, Art. n° 10, janv. 2019, doi: 10.3390/s19102226.
- [16] L. Zeininger, M. He, S. T. Hobson, et T. M. Swager, « Resistive and Capacitive  $\gamma$ -Ray Dosimeters Based On Triggered Depolymerization in Carbon Nanotube Composites », *ACS Sens.*, vol. 3, n° 5, p. 976-983, mai 2018, doi: 10.1021/acssensors.8b00108.
- [17] D. Titus, E. J. J. Samuel, et S. Mohana Roopan, « Current scenario of biomedical aspect of metal-based nanoparticles on gel dosimetry », *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 100, n° 11, p. 4803-4816, juin 2016, doi: 10.1007/s00253-016-7489-5.
- [18] W. N. Rahman, C. J. Wong, T. Ackerly, N. Yagi, et M. Geso, « Polymer gels impregnated with gold nanoparticles implemented for measurements of radiation dose enhancement in synchrotron and conventional radiotherapy type beams », *Australas Phys Eng Sci Med*, vol. 35, n° 3, p. 301-309, sept. 2012, doi: 10.1007/s13246-012-0157-x.
- [19] G. Heness, « 6 - Metal-polymer nanocomposites », in *Advances in Polymer Nanocomposites*, F. Gao, Éd., in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. , Woodhead Publishing, 2012, p. 164-177. doi: 10.1533/9780857096241.1.164.
- [20] H.-G. Boyen *et al.*, « Oxidation-Resistant Gold-55 Clusters », *Science*, vol. 297, n° 5586, p. 1533-1536, août 2002, doi: 10.1126/science.1076248.
- [21] M.-C. Daniel et D. Astruc, « Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 1, p. 293-346, janv. 2004, doi: 10.1021/cr030698+.
- [22] L. M. Liz-Marzán, « Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles », *Langmuir*, vol. 22, n° 1, p. 32-41, janv. 2006, doi: 10.1021/la0513353.
- [23] L. I. Iskakov, « Gaseous products in the radiolysis of polymers », in *Organic Radiation Chemistry Handbook*, Ed., England: Ellis Harwood Ltd, 1989, p. 126.
- [24] M. Ferry *et al.*, « Ionizing Radiation Effects in Polymers », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- [25] D. H. Grant et N. Grassie, « The thermal decomposition of polymethacrylic acid », *Polymer*, vol. 1, p. 125-134, janv. 1960, doi: 10.1016/0032-3861(60)90020-3.
- [26] W. Li *et al.*, « Ordering of Gold Nanorods in Confined Spaces by Directed Assembly », *Macromolecules*, vol. 46, n° 6, p. 2241-2248, mars 2013, doi: 10.1021/ma400115z.
- [27] C. Mendoza, N. Gindy, J. S. Gutmann, A. Frömsdorf, S. Förster, et A. Fahmi, « *In Situ* Synthesis and Alignment of Au Nanoparticles within Hexagonally Packed Cylindrical Domains of Diblock Copolymers in Bulk », *Langmuir*, vol. 25, n° 16, p. 9571-9578, août 2009, doi: 10.1021/la900847p.



## **Introduction générale**

---

- [28] *Polymères sous rayonnements ionisants : étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation*. Caen: Ventura, 2013.

# *I. Chapitre I: Contexte de l'étude*

# Chapitre I - Sommaire

---

<b>I. CHAPITRE I: CONTEXTE DE L'ÉTUDE.....</b>	<b>9</b>
INTRODUCTION.....	11
A. INTERACTION RAYONNEMENT-MATIÈRE : ASPECTS GÉNÉRAUX.....	12
1. <i>Paramètres généraux</i> .....	12
a. Pouvoir d'arrêt .....	12
b. Parcours projeté de la particule dans la cible.....	13
c. Flux .....	14
d. Dose et débit de dose.....	14
e. Rendement radiochimique.....	15
2. <i>Interactions photons-matière</i> .....	15
a. L'effet photoélectrique.....	16
b. L'effet Compton.....	16
c. L'effet de matérialisation : Création de paires électron-positon.....	17
d. La diffusion élastique (Rayleigh).....	17
e. Domaine de prépondérance de chacun des processus .....	17
3. <i>Interactions électrons accélérés-matière</i> .....	19
a. Interactions électrons de basse énergie-matière .....	19
i. Les collisions élastiques avec les noyaux cibles.....	19
ii. Les collisions inélastiques avec les électrons cibles .....	19
ii.1 Structure spatiale du dépôt d'énergie .....	20
ii.2 Structure temporelle du dépôt d'énergie .....	21
b. Interactions électrons de haute énergie-matière.....	21
i. Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) .....	22
ii. Rayonnement Cerenkov .....	22
B. COMPORTEMENT DES POLYMÈRES SOUS RAYONNEMENTS IONISANTS.....	23
1. <i>Comportement du polyéthylène sous rayonnements ionisants</i> .....	24
a. Les espèces primaires.....	25
b. Les défauts macromoléculaires .....	26
c. Émission moléculaire.....	29
2. <i>Comportement du poly (acide méthacrylique) sous rayonnements ionisants</i> .....	30
a. Les espèces primaires.....	31
b. Les défauts macromoléculaires .....	32
c. Émission moléculaire.....	33
C. LA RADIOSENSIBILISATION DES MATÉRIAUX EN PRÉSENCE DES NANOPARTICULES.....	35
D. CONCLUSION ET ORIENTATION DE L'ÉTUDE .....	38
BIBLIOGRAPHIE .....	40

### Introduction

Un rayonnement est défini comme un mode de propagation de l'énergie, sous forme d'une onde électromagnétique ou de particules. Au cours de l'interaction du rayonnement avec un matériau donné, l'énergie est cédée progressivement au matériau, soit à travers des interactions avec les noyaux des atomes de la cible, soit à travers des interactions avec leurs électrons ; en fonction du type de rayonnement et de son énergie.

L'énergie déposée par les radiations ionisantes provoque des dommages dans le matériau irradié. En effet, il en résulte des transformations chimiques dépendant de l'énergie du rayonnement incident et de la structure du matériau. Les matériaux organiques, dont les polymères organiques, sont connus pour être sensibles à la radiolyse. En effet, les premières espèces créées suite au dépôt initial d'énergie, induisent des ruptures de liaisons engendrant la formation de radicaux dont l'évolution ultérieure conduit à la création de défauts tant macromoléculaires que sous forme de gaz.

Comme dit dans l'introduction générale, l'objectif de ce travail de thèse est d'augmenter la radiosensibilité des polymères en introduisant des nanoparticules métalliques. En opposition à la tendance traditionnelle qui a toujours été d'ajouter des pièges d'énergie, souvent des groupes aromatiques, dans le but d'augmenter la radiorésistance de ces matériaux [28] pour pallier leur importante radiosensibilité.

Dans ce premier chapitre, nous nous intéresserons à l'état de l'art sur le comportement des polymères purs, plus particulièrement ceux utilisés dans cette thèse, sous l'action des rayonnements ionisants. Il comporte trois parties. Dans la première partie, seront tout d'abord décrites, de manière générale, les interactions rayonnement-matière. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des défauts créés dans les polymères, avec un focus sur les défauts produits sous irradiation du poly (acide méthacrylique) (PMAA) et du polyéthylène (PE). La troisième partie sera dédiée à l'étude de la radiosensibilisation des matériaux en présence de nanoparticules. Nous explorerons les travaux réalisés dans des domaines connexes qui se sont intéressés à la modification de la réponse des polymères soumis aux rayonnements ionisants par l'incorporation de nanoparticules métalliques. Nous discuterons des effets observés et des mécanismes de radiosensibilisation induits par les nanoparticules.

### A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux

Les rayonnements ionisants sont composés<sup>1</sup> de photons (rayons  $\gamma$  ou X, bremsstrahlung), ou de particules (électrons, ions légers, ions lourds rapides (SHI)). Ils déposent de l'énergie dans le matériau cible par divers processus d'interaction, fonction du type de rayonnement et de son énergie et de la particule de la cible impliquée (noyau ou électron).

Avant de présenter les différents processus d'interaction entre les rayonnements utilisés dans cette thèse (rayons  $\gamma$  et faisceaux d'électrons) et les polymères, il est nécessaire de présenter les différentes grandeurs caractéristiques du dépôt d'énergie et des conséquences de ce dépôt d'énergie. Dans la suite, les interactions des photons et des électrons avec la matière seront présentées.

#### 1. Paramètres généraux

##### a. Pouvoir d'arrêt

Lorsqu'un projectile traverse un matériau, il perd progressivement de l'énergie au cours des différentes interactions.

Le pouvoir d'arrêt  $\left(-\frac{dE}{dx}\right)$  du projectile, également connu sous la dénomination transfert d'énergie linéique ou TEL dans le domaine d'énergie où les interactions électroniques sont majoritaires, permet de quantifier le dépôt d'énergie dans le matériau.

Il désigne la quantité d'énergie,  $dE$ , perdue par le projectile sur la distance,  $dx$ , parcourue dans la cible. Le pouvoir d'arrêt est relié à ces deux paramètres par la relation (I-1) :

$$TEL = -\frac{dE}{dx} \quad (I-1)$$

Lorsqu'un rayonnement incident entre en interaction avec un atome cible, il peut transférer son énergie de deux manières : par des collisions élastiques avec les noyaux de l'atome cible ou par des collisions inélastiques avec les électrons de la cible. Pour déterminer le pouvoir d'arrêt total, le pouvoir d'arrêt nucléaire ( $n$ ) et le pouvoir d'arrêt électronique ( $e$ ) sont combinés. Ainsi :

$$\frac{\Delta E}{\Delta x} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (I-2)$$

L'interaction entre une particule incidente et une cible dépend de l'énergie de la particule. Cette énergie détermine quel mécanisme d'interaction prédomine. La Figure I-1 illustre les contributions relatives du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique en fonction de l'énergie d'un ion incident. En effet, pour les ions de faible énergie ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  MeV), le dépôt d'énergie par collisions nucléaires prédomine, tandis que pour les ions de plus haute énergie, le dépôt d'énergie par collisions électroniques devient prédominant. Les faisceaux d'ions utilisés dans l'étude des polymères sont caractérisés par des énergies largement supérieures à 1 MeV/A. À ces énergies, le pouvoir d'arrêt nucléaire est négligeable devant le pouvoir d'arrêt électronique.

---

<sup>1</sup> Les neutrons ne sont pas pris en compte ici car leurs effets sur les polymères ne rentrent pas dans les objectifs de ce travail.

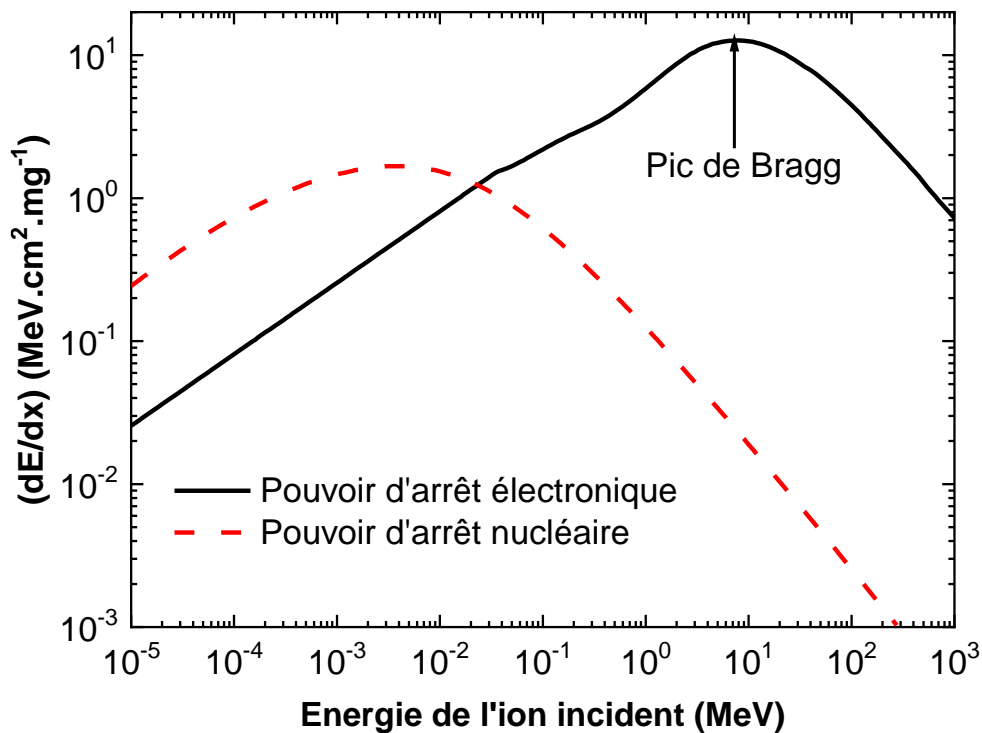


Figure I-1 : Évolution des pouvoirs d'arrêt massiques, électronique et nucléaire, en fonction de l'énergie de l'ion incident,  $^{18}\text{O}$ , dans une cible de polystyrène.

Généralement, le pouvoir d'arrêt est exprimé en  $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ . Nous utiliserons plutôt ici le pouvoir d'arrêt massique (en  $\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ ) obtenu en divisant le pouvoir d'arrêt par la masse volumique de la cible. En effet, lors de l'évaluation de l'impact du rayonnement sur des matériaux de différentes densités, l'utilisation du pouvoir d'arrêt massique permet de s'affranchir de la masse volumique de la cible, ce qui présente un intérêt considérable.

En première approximation, la somme des pouvoirs d'arrêt massique de chaque composant, pondérée par la fraction massique, peut être utilisée pour estimer le pouvoir d'arrêt du rayonnement incident dans un matériau polyatomique. Cette approximation, connue sous le nom « approximation de Bragg » n'induit qu'une erreur minime (quelques pour cent).

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^n N_k \cdot A_k \cdot \left(-\frac{dE}{dx}\right)_k \quad (\text{I-3})$$

Dans cette relation,  $k$  est un constituant de la cible polyatomique de masse molaire  $M$  contenant  $N_k$  atomes de masse atomique  $A_k$ .

### b. Parcours projeté de la particule dans la cible

La trajectoire d'une particule accélérée dans un matériau n'est pas linéaire. La particule est déviée au cours des multiples chocs avec les atomes de la cible. La distance réelle,  $R_r$ , parcourue par une particule d'énergie  $E$  dans un matériau dépend du numéro atomique et de l'énergie du projectile, ainsi que de la composition atomique et de la densité de la cible. Elle peut être évaluée à partir de la relation (I-4):

$$R_r = \int_0^E \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \cdot dE = \int_0^E (-\text{TEL})^{-1} \cdot dE \quad (\text{I-4})$$

## Chapitre I – A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux

---

Dans le cas des irradiations électroniques, en raison des nombreuses collisions avec les noyaux de la cible, toutes les particules ne suivent pas le même trajet réel. Par conséquent,  $R_p$ , la trajectoire projetée dans la direction du faisceau incident, est le paramètre le plus souvent utilisé. Lorsque l'énergie de l'électron dépasse environ 10 keV, le parcours projeté est approximativement égal à 0,7 fois le parcours réel.

### c. Flux

Le flux,  $\phi$ , est défini comme le nombre de particules pénétrant dans la cible par unité de temps et de surface. Il est exprimé en particules.cm<sup>-2</sup>. S<sup>-1</sup>. Il est lié à la fluence  $\varphi$ , qui représente le nombre de particules par unité de surface (exprimé en particule.cm<sup>-2</sup>), par la relation (I-5) :

$$\phi = \frac{d\varphi}{dt} \quad (I-5)$$

### d. Dose et débit de dose

L'importance des modifications induites par les rayonnements ionisants dans un matériau donné dépend de la dose absorbée,  $D$ , qui correspond à l'énergie déposée par le rayonnement par unité de masse du matériau. Elle s'exprime en Gray (1 Gy = 1 J.kg<sup>-1</sup>). Selon la relation (I-6), la dose est proportionnelle au pouvoir d'arrêt massique de la particule (en MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup>) et à la fluence (en particule.cm<sup>-2</sup>) :

$$D = 1,602. 10^{-7}. TEL. \varphi \quad (I-6)$$

Le débit de dose désigne la dose déposée par unité de temps. Il est exprimé en Gy. s<sup>-1</sup>. Il dépend du flux (en cm<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>) et du pouvoir d'arrêt massique (en MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup>) selon la relation (I-7).

$$\frac{dD}{dt} = 1,602. 10^{-7}. TEL. \phi \quad (I-7)$$

Le pouvoir d'arrêt dans le polyéthylène des électrons de 1 MeV utilisés dans la présente thèse vaut 2.10<sup>-3</sup> MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup>.

Le flux d'électrons  $\phi$  est lié à la densité de courant au niveau de la cible,  $J$  (en A.cm<sup>-2</sup>), et à la charge élémentaire,  $q$ , qui vaut 1,602.10<sup>-19</sup> C, selon l'équation (I-8).

$$\phi = \frac{J}{q} \quad (I-8)$$

La densité de courant  $J$  au niveau de l'échantillon peut être calculée grâce à la relation (I-9):

$$J = \frac{I_{éch}}{S_{éch}} \quad (I-9)$$

$I_{éch}$  est l'intensité du courant reçu par l'échantillon et  $S_{éch}$  est la surface irradiée (en cm<sup>2</sup>).

Le flux d'électrons au niveau de la cible est alors donné par :

$$\phi = \frac{I_{éch}}{S_{éch}q} \quad (I-10)$$

Ainsi le débit de dose peut être déterminé grâce à la relation (I-11):

$$\frac{dD}{dt} = 1,602. 10^{-7}. TEL. \frac{I_{éch}}{S_{éch}q} \quad (I-11)$$

### e. Rendement radiochimique

Le rendement radiochimique,  $G$ , permet de quantifier les effets de l'irradiation sur un matériau. Il correspond au nombre de moles d'espèces produites ou consommées par unité d'énergie déposée dans la cible.

L'unité du rendement radiochimique employée dans cette étude est le mol.  $J^{-1}$ . L'ancienne unité,  $(100 \text{ eV})^{-1}$ , est néanmoins souvent utilisée dans la littérature. Elle équivaut au nombre d'espèces produites ou consommées pour 100 eV déposés dans la cible. L'équation (I-12) permet de passer d'une unité à l'autre :

$$G_{(\text{mol}\cdot\text{J}^{-1})} = \frac{G_{((100 \text{ eV})^{-1})}}{9,63 \cdot 10^6} \quad (\text{I-12})$$

En ce qui concerne l'irradiation des polymères,  $G$  peut représenter le rendement de création d'un nouveau groupement dans la chaîne du polymère, le rendement d'émission d'un gaz ou le rendement de destruction d'un groupement initialement présent dans les chaînes du polymère.

## 2. Interactions photons-matière

Les photons sont à la fois des rayonnements électromagnétiques et des particules. En fonction de leur énergie après chaque interaction, les photons peuvent parcourir une grande distance tout en perdant de l'énergie au cours de leur parcours. Toutes les interactions impliquent une modification de l'énergie et/ou de la direction du photon.

L'effet photoélectrique, l'effet Compton et l'effet de matérialisation sont les trois principaux processus au cours desquels les photons peuvent interagir avec les atomes de la cible.

La Figure I-2 illustre le domaine de prédominance de chaque processus en fonction du numéro atomique ( $Z$ ) de la cible et de l'énergie du photon incident.

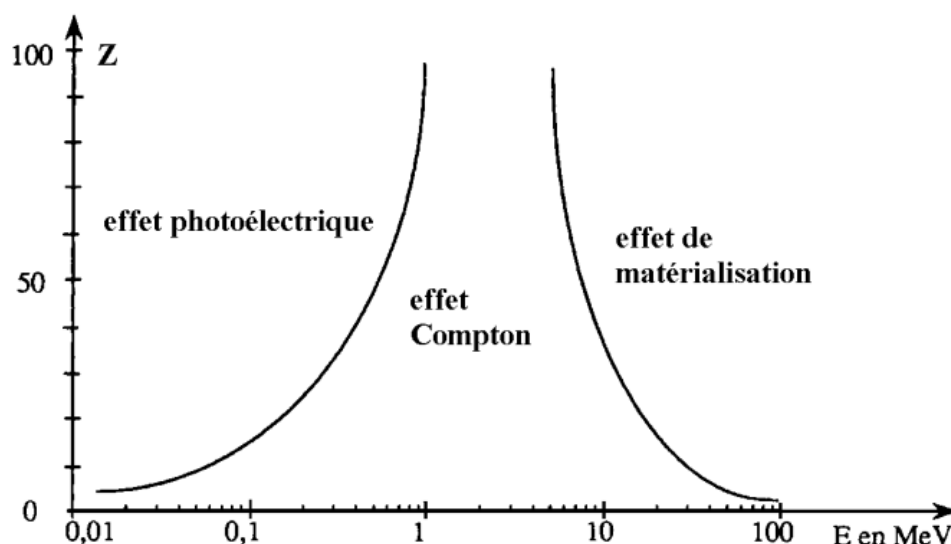


Figure I-2 : Domaine d'énergie de prédominance des processus d'interaction des photons avec la matière



## Chapitre I – A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux

### a. L'effet photoélectrique

Ce processus correspond au transfert intégral de l'énergie du photon incident ( $E = h\nu$ ) à un électron d'une couche interne du cortège électronique.

La Figure I-3 montre qu'un électron, d'énergie de liaison  $E_L$ , absorbant intégralement l'énergie du photon incident est éjecté (photoélectron) avec une énergie cinétique  $E_c$  telle que  $E_c = h\nu - E_L$ .

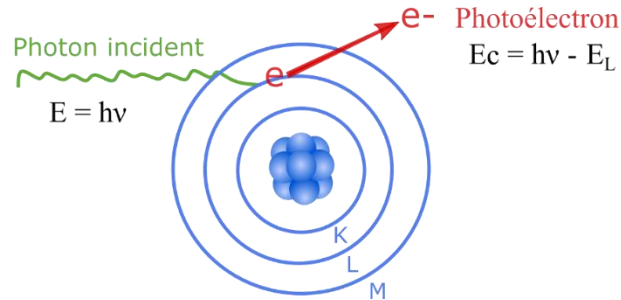


Figure I-3 : Représentation de l'effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est important pour les cibles composées d'éléments lourds ( $Z$  élevés) et aux faibles énergies. Il est négligeable pour les cibles constituées d'atomes légers, comme le sont les polymères courants purs, et pour les énergies inférieures à 1 MeV.

### b. L'effet Compton

Ce mécanisme correspond à la diffusion inélastique d'un photon sur un électron peu lié d'un atome de la cible. Au cours de l'interaction, le photon incident, d'énergie  $E = h\nu$ , transmet une partie de son énergie à l'électron (Figure I-4) et est diffusé selon un angle  $\theta$  par rapport à sa trajectoire initiale avec une énergie ( $E = h\nu'$ ) inférieure à l'énergie du photon incident.

L'électron, quant à lui, est éjecté de l'atome selon un angle  $\phi$  par rapport à la direction du photon incident, avec une énergie cinétique  $E_c$ , telle que  $E_c = h\nu - h\nu'$ .

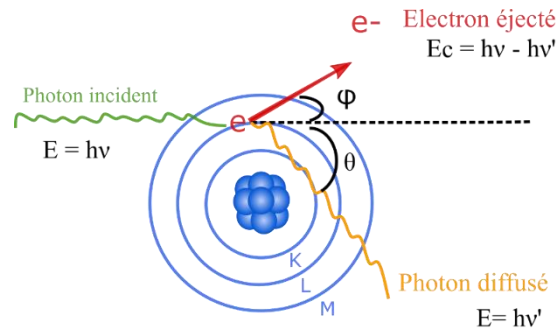


Figure I-4 : Schématisation de l'effet Compton

Contrairement à l'effet photoélectrique, le coefficient linéaire d'atténuation partielle lié à l'effet Compton dépend moins du type de milieu de diffusion (numéro atomique des atomes le composant). Le paramètre principal est la densité électronique (nombre d'électrons par unité de masse).

## Chapitre I – A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux

### c. L'effet de matérialisation : Création de paires électron-positon

Ce processus consiste à convertir l'énergie d'un photon en une paire positon-électron, sous l'influence du puissant champ coulombien qui entoure le noyau de l'atome (Figure I-5). Sur le plan énergétique, ce processus n'est réalisable que si l'énergie incidente est supérieure à la somme des masses de l'électron et du positon, soit  $E_{\text{seuil}} = 2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$ .

Dans cette équation,  $m_e$ , correspond à la masse au repos de l'électron. Sa valeur est de  $9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ .

Après un temps très court, le positon libéré lors de cette interaction interagira avec le milieu et s'annihilera avec un électron du milieu, émettant deux photons de 511 keV diffusant dans la même direction mais en sens opposé.

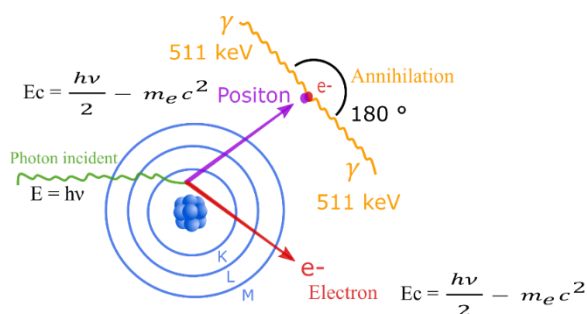


Figure I-5 : Représentation de la création de paires suivie de l'annihilation

La probabilité de création de paires est proportionnelle au carré du numéro atomique des atomes du milieu,  $Z^2$ , et à l'énergie du photon incident.

### d. La diffusion élastique (Rayleigh)

Durant ce processus, comme le montre la Figure I-6, le photon est dévié de sa trajectoire initiale par diffusion élastique sans transfert d'énergie à l'atome cible.

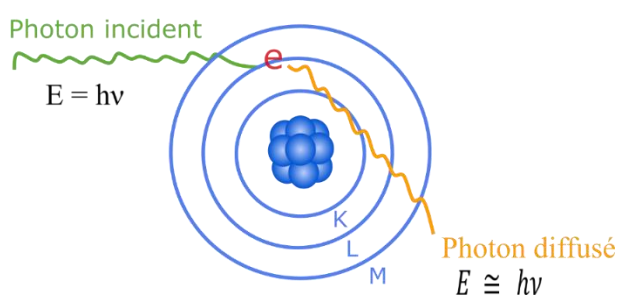
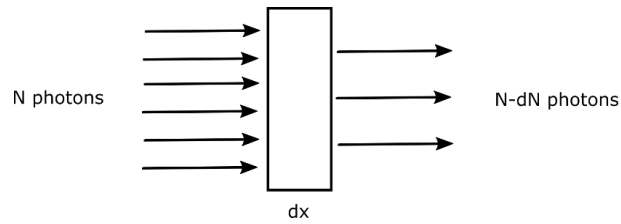


Figure I-6 : Représentation de la diffusion de Rayleigh

### e. Domaine de prépondérance de chacun des processus

Le faisceau de photons est atténué au fur et à mesure de son parcours dans le matériau comme schématisé sur la Figure I-7.

## Chapitre I – A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux



**Figure I-7 :** Atténuation d'un faisceau de  $N$  photons dans une épaisseur de matière  $dx$ .

Cette atténuation dépend de l'épaisseur de la cible, de sa densité et de la nature du milieu, ainsi que de l'énergie des photons. Elle peut être calculée à partir de l'équation différentielle (I-13):

$$dN = -\mu_l N dx \quad (\text{I-13})$$

Dans cette équation,  $dN$  désigne le nombre de photons absorbés dans l'épaisseur  $dx$ ,  $N$  est le nombre de photons incidents et  $\mu_l$  désigne le coefficient linéique d'atténuation.

L'intégration de la relation (I-14) donne :

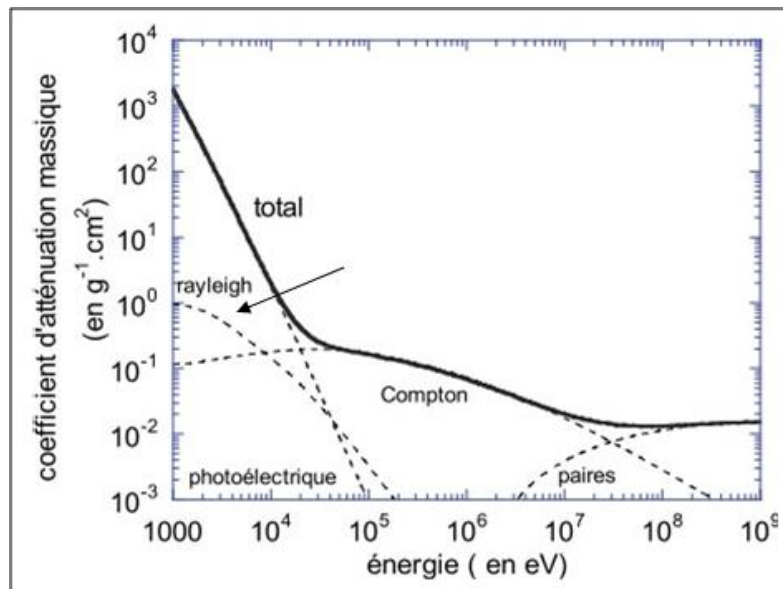
$$N = N_0 e^{-\mu_l x} \quad (\text{I-14})$$

$N_0$  désigne la quantité de photons incidents qui frappent le matériau d'épaisseur  $x$ . Il en résulte alors que l'atténuation est régie par une loi exponentielle.

Afin de s'affranchir de l'influence de la densité dans la comparaison des propriétés d'absorption des matériaux, il est plus convenable d'utiliser le coefficient d'atténuation massique. Ce coefficient est obtenu par division du coefficient d'atténuation linéaire par la densité de l'absorbeur ;

$$\mu_m = \frac{\mu_l}{\rho} \quad (\text{I-15})$$

Le coefficient d'atténuation massique dépend de l'énergie des photons incidents et du numéro atomique des éléments qui composent le milieu traversé. Son évolution en fonction de l'énergie du photon incident, dans le polyéthylène, est représentée dans la Figure I-8.



**Figure I-8 :** Variation du coefficient massique d'atténuation (par le matériau de densité  $\rho$ )  $\mu_l/\rho$  en fonction de l'énergie du photon. Cas du polyéthylène (simulations effectuées avec le logiciel PENELOPE [1]).

## **Chapitre I – A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux**

---

Dans cette thèse, les photons  $\gamma$  utilisés proviennent de la désintégration radioactive des noyaux de  $^{60}\text{Co}$ . Leur énergie est de 1.2 MeV. Par conséquent, le processus majoritaire est la diffusion Compton. Conformément à ce qui a été décrit pour cette interaction, l'irradiation avec les rayons  $\gamma$  de cette énergie peut donc être considérée comme une irradiation isotrope avec des électrons provenant de la cible.

### **3. Interactions électrons accélérés-matière**

La moitié des irradiations expérimentales de cette thèse ont été effectuées avec des électrons accélérés ayant une énergie de 1 MeV. Il est donc crucial de comprendre comment les électrons interagissent avec la matière.

Les électrons peuvent interagir soit avec les électrons soit avec les noyaux de la cible en fonction de leur énergie. Il est donc essentiel de distinguer entre :

- Les électrons de basse énergie (moins de 2 MeV) qui peuvent entrer en collision inélastique avec les électrons du nuage électronique des atomes cibles, ionisant et/ou excitant ces atomes, ou entrer en collision élastique avec les noyaux des atomes ;
- Les électrons de haute énergie (plus de 2 MeV) dont le ralentissement dans la cible peut conduire soit à l'émission d'un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) ou d'un rayonnement "Cerenkov".

#### **a. Interactions électrons de basse énergie-matière**

Deux types de collisions peuvent avoir lieu lorsqu'un électron de faible énergie interagit avec un matériau :

##### **i. Les collisions élastiques avec les noyaux cibles**

À l'approche d'un noyau de la cible, l'électron incident est fortement dévié, malgré une perte d'énergie relativement minime, due à l'énorme différence de masse entre les deux particules.

En effet, ce sont les interactions coulombiennes créées par ces noyaux qui provoquent des changements significatifs dans le parcours de l'électron. Ces déviations sont plus prononcées lorsque l'électron est lent.

##### **ii. Les collisions inélastiques avec les électrons cibles**

C'est le mécanisme prédominant dans la perte d'énergie en présence d'un faisceau d'électrons. La trajectoire initiale de la particule incidente est modifiée de manière significative suite aux chocs électroniques.

L'énergie que l'électron incident transfère détermine le devenir de l'électron cible.

Si l'électron incident transmet suffisamment d'énergie à l'électron cible, ce dernier peut être expulsé de l'atome, ce qui entraîne la formation d'un cation. Ce phénomène est connu sous le nom d'ionisation. L'électron secondaire résultant peut, en fonction de son énergie, conduire à son tour à des excitations ou des ionisations, jusqu'à sa thermalisation. Il en est de même pour l'électron incident. La thermalisation correspond à un état dans lequel l'énergie des électrons projectiles (primaires ou secondaires) est égal à l'énergie des électrons du matériau cible.

Lorsque l'énergie transmise à l'électron cible n'est pas suffisante pour l'expulser du nuage électronique, celui-ci peut migrer vers une orbitale de plus haute énergie : c'est l'excitation.

### ii.1 Structure spatiale du dépôt d'énergie

Les irradiations de polymères étant habituellement effectuées avec des faisceaux délivrés par des accélérateurs, les énergies des électrons sont inférieures à 2 MeV. Les collisions inélastiques avec les électrons de la cible constituent donc le processus principal de transfert d'énergie au matériau.

La distribution des sites d'ionisation et d'excitation le long du parcours de l'électron incident comme le long du parcours des électrons secondaires est représentée dans la Figure I-9. La forme et les dimensions des grappes d'ionisations dépendent de l'énergie des électrons secondaires.

Lorsque l'énergie déposée est inférieure à 100 eV, le lobe (« *spur* » en anglais) contient peu de sites d'ionisations et est approximativement sphérique, avec un rayon inférieur à 2 nm.

Si l'énergie déposée est comprise entre 100 eV et 500 eV, les lobes prennent la forme de gouttes (« *blobs* » en anglais) de longueur proche de 10 nm, causant une hétérogénéité spatiale dans le dépôt d'énergie.

Des traces courtes sont formées lorsque l'énergie déposée est comprise entre 500 eV et 5 000 eV. Elles possèdent une densité d'ionisations encore plus élevée.

Les électrons secondaires les plus rapides, appelés électrons delta, génèrent à leur tour des électrons secondaires qui peuvent entraîner la formation de lobes, de gouttes ou de traces courtes ; selon l'énergie transmise.

Les électrons incidents d'énergie comprise entre 0,5 MeV et 2 MeV génèrent 65% de lobes, 25% de traces courtes et 10% de gouttes, créant une répartition relativement homogène des sites d'ionisations [2].

Les électrons d'énergie supérieure à 50 keV sont relativistes, rendant l'expression du pouvoir d'arrêt suite à des collisions inélastiques très complexe. Cependant, l'expression simplifiée de Bethe-Bloch, valable dans le cas non relativiste, fournit des valeurs de pouvoir d'arrêt qui constituent une bonne approximation.

Le pouvoir d'arrêt par collision est exprimé suivant l'équation ci-après :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{k \cdot \rho \cdot Z}{A \cdot v^2} * \ln\left(\frac{2m_0 v^2}{E_I}\right) \quad (I-16)$$

Dans cette équation,  $k$  est une constante,  $\rho$  est la masse volumique du matériau,  $v$  est la vitesse de l'électron incident,  $Z$  est le numéro atomique de la cible,  $A$  est sa masse,  $m_0$  est la masse de l'électron au repos, et  $E_I$  est l'énergie d'ionisation de la cible.

Pour des électrons incidents ayant une énergie inférieure à 400 keV, le terme logarithmique est constant, le pouvoir d'arrêt par collision électroniques varie, par conséquent, approximativement en  $\frac{1}{E}$ . Il atteint son minimum pour des électrons d'une énergie de l'ordre de 1 MeV puis augmente lorsque l'énergie augmente, mais lentement à cause du terme logarithmique.

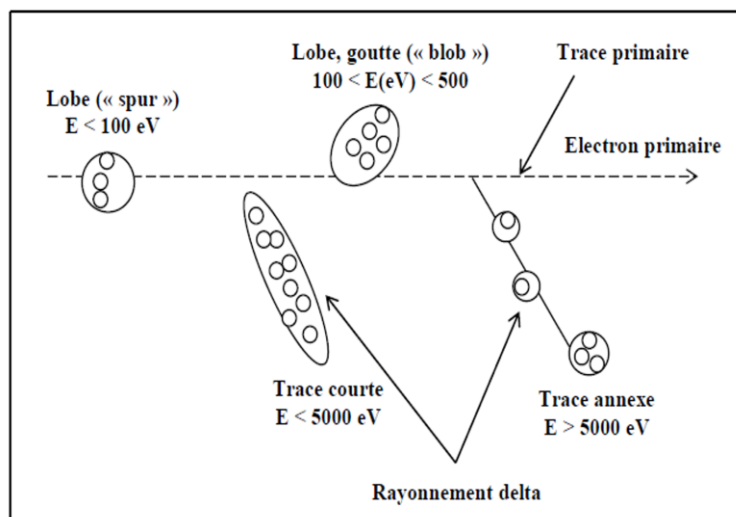


Figure I-9 : Distribution des sites d'ionisations dans la trace d'un électron selon la classification de Mozumder et Magee [3].

### ii.2 Structure temporelle du dépôt d'énergie

Dans les conditions où les collisions inélastiques électroniques sont prédominantes, les instants initiaux post-irradiation se situent entre  $10^{-17}$ s et  $10^{-15}$ s. Il s'agit de la durée pendant laquelle l'électron incident interagit avec les électrons de la cible : c'est la phase de « physique atomique ».

La température est homogénéisée dans la cible entre  $10^{-15}$ s et  $10^{-12}$ s après l'entrée de l'électron. Les produits de l'irradiation atteignent la température du matériau et les radicaux sont formés : c'est la phase « physico-chimique » de l'irradiation.

Les radicaux générés migrent dans le matériau et interagissent avec les atomes de la cible entre  $10^{-12}$  et  $10^{-6}$  secondes après le dépôt d'énergie : c'est la phase de « chimie pure ». L'état stationnaire est considéré atteint après  $10^{-6}$ s (Tableau I-1).

**Tableau I-1 :** Ordre de grandeur des temps caractéristiques des événements ayant lieu lors d'une irradiation dans le domaine d'énergie où les collisions électroniques sont prépondérantes. Les chiffres cités sont spécifiques à la radiolyse de l'eau [4].

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

#### b. Interactions électrons de haute énergie-matière

Un électron projectile de haute énergie peut émettre deux types de rayonnements électromagnétiques suite à des interactions avec la cible.

## Chapitre I – A. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux

---

### i. Rayonnement de freinage (*Bremsstrahlung*)

Lorsqu'un électron incident d'énergie cinétique très élevée entre en interaction avec un atome de la cible, sa vitesse est réduite et son énergie cinétique est convertie en rayonnement électromagnétique X ou  $\gamma$ , appelé "*Bremsstrahlung*" en allemand. La perte d'énergie dépend du numéro atomique de la cible,  $Z$ , et de l'énergie initiale,  $E_i$ , de l'électron.

Pour les électrons d'énergie de l'ordre de 1 MeV, l'apport du rayonnement de freinage sur la perte d'énergie est négligeable.

### ii. Rayonnement Cerenkov

Une "onde de choc" électromagnétique est produite lorsqu'une particule chargée pénètre dans un matériau à une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière dans ledit matériau. Le « cône de Cerenkov » est formé par le rayonnement électromagnétique détectable libéré à la suite de cette onde de choc.

Étant donné que ce processus entraîne un dépôt d'énergie excessivement faible (de l'ordre de  $10^{-6}$  MeV.mg<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>), l'émission du rayonnement Cerenkov est insignifiante comparée aux différents processus d'interaction en jeu entre les électrons incidents et les électrons de la cible.

### B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

Les polymères organiques synthétiques sont très sensibles à la radiolyse. Lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements ionisants, les molécules qui les composent sont ionisées et excitées.

Les différentes espèces primaires créées suite au dépôt d'énergie par les rayons ionisants dans les polymères, les cations, les électrons, et les molécules excitées, peuvent évoluer rapidement *via* des recombinaisons, des transferts d'excitations électroniques, des transferts de charge ou la formation de radicaux. Elles peuvent également être piégées. La capacité d'une espèce primaire à être piégée dépend de la structure chimique du polymère : la polarité, l'affinité électronique ou la capacité des groupements chimiques contenus dans les chaînes à stabiliser ces espèces primaires.

Cependant dans la majorité des cas, en l'absence de groupements stabilisateurs, les molécules excitées, les ions et les électrons radio-induits dans les polymères évoluent rapidement vers la création de radicaux.

La création des radicaux peut être résumée par les équations ci-dessous, dans lesquelles, PH est le polymère, et  $PH^+$ , le cation résultant,  $PH^{**}$  la forme excitée résultante,  $H^\circ$  et  $P^\circ$  des radicaux. La plupart de ces espèces sont dans un état excité.



Les radicaux créés peuvent être des radicaux libres ( $H^\circ$  par exemple) ou des radicaux macromoléculaires ( $P^\circ$ ). Ainsi, le radical le plus important dans ces matériaux est souvent le radical alkyle, issu de la rupture de liaison C–H ou d'attaque de radicaux libres sur des insaturations. En présence de liaisons C-X, où X est un halogène, cette liaison est également prompte à la scission.

Par ailleurs, les radicaux peuvent migrer le long de la chaîne polymérique. La migration est rapide et se situe dans une échelle de temps comprise entre une microseconde et une seconde [5]. Un échange d'atomes d'hydrogène intervient au cours de cette migration. Les radicaux sont très réactifs et peuvent soit se recombinaisonner, soit réagir avec le polymère pour obtenir des produits stables ou d'autres radicaux, respectivement.

L'évolution ultérieure de ces radicaux conduit à la formation de nouveaux groupements chimiques appelés défauts. Les défauts radio-induits par les faisceaux d'électrons ou des rayonnements  $\gamma$  sont de natures différentes [6], [7]. Il peut s'agir de défauts contenus dans la chaîne macromoléculaire, appelés défauts macromoléculaires ou d'émission gazeuse. Les défauts macromoléculaires intègrent :

- des réticulations, qui sont définies comme la formation d'une nouvelle liaison covalente entre deux chaînes de polymère ou entre deux atomes de la même chaîne,
- des scissions de chaîne, qui se définissent comme la rupture d'une liaison covalente du squelette polymérique ; conduisant à un raccourcissement de la longueur de la chaîne macromoléculaire,
- de nouveaux groupements chimiques. Ces groupements contiennent généralement des doubles liaisons.



## **Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants**

---

Sous atmosphère inerte, dans un polymère dénué d'hétéroatome, ces groupements sont essentiellement des insaturations de type alcènes. En présence d'hétéroatomes, ces derniers feront partie de l'insaturation.

Sous atmosphère oxydante, les insaturations contiennent le groupement carbonyle.

- la destruction de groupements chimiques existant initialement dans le matériau.

Les gaz émis aux TEL faibles, comme ceux induits par les électrons, constituent une empreinte de la structure chimique du polymère ; tant de la chaîne principale que de la chaîne latérale (surtout pour les alcanes légers).

Dans les polyoléfines, en l'absence d'hétéroatomes, le gaz principal est l'hydrogène. Les gaz secondaires sont issus de la rupture de la chaîne latérale. Il s'agit par exemple du méthane pour le polypropylène. Dans les polymères contenant des hétéroatomes, ces derniers peuvent faire partie des gaz émis.

Les défauts sont créés simultanément. Cependant leur rendement radiolytique ou leur efficacité relative de création peut varier en fonction de la structure chimique du polymère. Par exemple, les scissions de chaînes et les réticulations peuvent toutes deux se produire, mais la structure chimique de l'unité répétitive rendra l'un ou l'autre des défauts prépondérants. Ainsi, dans des polymères tels que le polyéthylène ou ceux contenant des liaisons C=C, les réticulations seront prépondérantes. À l'inverse, dans les polymères contenant des atomes de carbone quaternaire tels que le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) les scissions de chaînes seront largement majoritaires [8].

En plus de la structure chimique, les défauts radio-induits peuvent être influencés par plusieurs facteurs tels que la composition chimique (présence d'additifs ou non et le cas échéant leur structure chimique), le taux de cristallinité, l'atmosphère d'irradiation, la température d'irradiation, la dose et le débit de dose [9].

Dans cette partie nous nous concentrerons sur les effets des rayonnements ionisants sur le polyéthylène et le poly(acide méthacrylique).

### **1. Comportement du polyéthylène sous rayonnements ionisants**

Le comportement du polyéthylène (PE) sous l'effet des rayonnements ionisants est étudié de manière approfondie depuis plus de six décennies. En effet, le polyéthylène est utilisé comme matériau de référence dans la recherche sur les polymères exposés à l'irradiation. C'est le polymère le plus simple en raison de sa formule chimique simple et du nombre limité de types des défauts qui peuvent apparaître sous irradiation. Il est important de rappeler que ce polymère est l'un des plus largement utilisés, avec une capacité de production mondiale de 130,5 millions de tonnes par an en 2021 [10].

L'irradiation du polyéthylène, sous atmosphère inerte, avec des ions de faible TEL, des rayons  $\gamma$  ou des faisceaux d'électrons entraîne la création d'insaturations et des réticulations [11], [12], [13].

Parmi les gaz créés, le  $H_2$  est de loin le plus important. Il représente plus de 99% des gaz émis. Cette valeur varie légèrement en fonction du degré de ramification du PE étudié [14], [15], [16]. Les autres gaz sont composés d'hydrocarbures de faible masse [17].

En présence d'oxygène, la dégradation oxydative du polyéthylène devient le mécanisme prédominant.

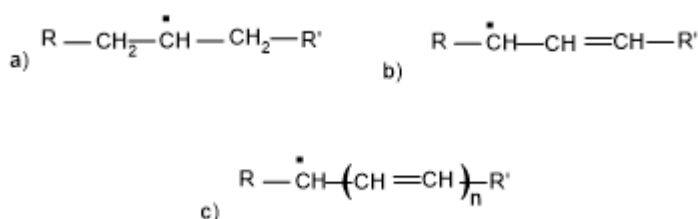
## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

Les molécules H<sub>2</sub>O, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les alcools, les cétones, les hydro-éthers, les peroxydes et les acides carboxyliques font partie des produits de cette évolution [13]. Le ratio taux de scissions/réticulation, très bas sous atmosphère inerte, augmente avec l'augmentation des scissions de chaînes.

L'objectif de cette étude étant de comprendre le comportement des polymères irradiés en milieu inerte, seules les études relatives au comportement du polyéthylène sous atmosphère inerte sous rayonnement ionisant seront décrites dans cette partie.

### a. Les espèces primaires

L'analyse RPE des polyéthylènes irradiés a révélé la formation de trois radicaux majeurs dans le polyéthylène irradié sous atmosphère inerte à température ambiante (Figure I-10) : les radicaux alkyles, les radicaux allyles et les radicaux polyényles [18]. Les radicaux polyényles ne sont créés qu'aux fortes doses [12], [13]



**Figure I-10 :** Radicaux formés lors la radiolyse du polyéthylène. a) radical alkyle, b) radical allyle et c) radical polyényle.

Seuls les radicaux allyles et polyényles sont suffisamment stables pour être observés à des températures d'irradiation élevées. Lorsque les irradiations ont lieu aux basses températures, à 77 K par exemple, les radicaux formés sont majoritairement de type alkyles (Tableau I-2; précurseurs de la formation d'insaturations ou de points de réticulation.

Lorsqu'un échantillon de polyéthylène est recuit après avoir été irradié à 77 K, la concentration en radicaux alkyles diminue tandis que celle des radicaux allyles augmente, lorsque la température augmente. Certains des radicaux alkyles sont donc convertis en radicaux allyles. En effet, la mobilité des radicaux alkyles augmente lorsque la température augmente, favorisant leur migration vers des insaturations présentes soit sur la même chaîne, soit sur des chaînes adjacentes, pour former des radicaux allyles. [19], [20], [21], [22].

La stabilité et la réactivité des radicaux générés dans le polyéthylène dépend également de la structure du polymère. En effet, il a été observé [12] que les radicaux réagissent considérablement plus rapidement dans le PE ramifié que dans le PE linéaire. En comparant différents types de PE, Charlesby et al. [19] ont également montré que la réactivité des radicaux alkyles à 293 K est accélérée lorsque le degré de ramification augmente ; en relation avec la diminution de la cristallinité associée.

## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

**Tableau I-2 : Rendements radiochimiques de création des radicaux alkyles en fonction du type de polyéthylène et de la température d'irradiation [8]**

Échantillons	G (radicaux alkyles) (mol. J <sup>-1</sup> )	Référence
PE linéaire en masse	$(2,4 - 3,4) \cdot 10^{-7}$	[19], [20]
PE linéaire « monocristallin »	$4,7 \cdot 10^{-7}$	[21]
PE linéaire trempé	$3,7 \cdot 10^{-7}$	[22]
PE linéaire recuit de 77 K à Température ambiante	$3,1 \cdot 10^{-7}$	[22]
PE branché en masse	$2,6 \cdot 10^{-7}$	[19]

### b. Les défauts macromoléculaires

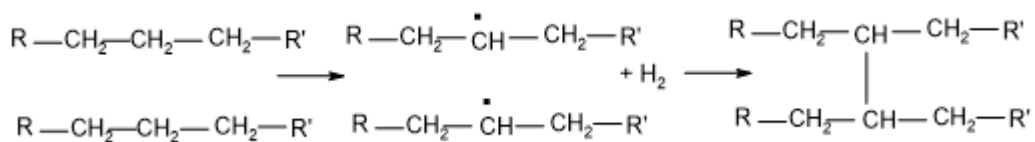
Comme nous l'avons indiqué dans un précédent paragraphe, les radicaux formés sont très réactifs et peuvent soit se recombinaison, soit réagir avec le polymère à proximité de leur site de formation pour conduire d'une part, à des défauts macromoléculaires dans la chaîne et d'autre part à l'émission des molécules de faibles masses molaires sous la forme de gaz.

L'irradiation du polyéthylène, sous atmosphère inerte, conduit à la formation d'insaturations, à des scissions de chaîne et à des réticulations. Les scissions de chaîne dans le polyéthylène sont négligeables devant les réticulations. En effet, les rendements radiochimiques à la dose initiale, désignés dans la suite comme  $G_S(0)$  pour les scissions de chaîne et  $G_X(0)$  pour les réticulations, sont  $G_S(0) \approx 0,25 \times 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$  [12], [23] et  $G_X(0) \approx 2 \times 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$  [12], [24].

Les réticulations s'établissent principalement par recombinaison de deux radicaux macromoléculaires. Elles peuvent s'établir à l'intérieur d'une chaîne, intra-chaîne. Elles conduisent à la cyclisation du polymère sans changement de masse molaire. Les réticulations entre deux chaînes adjacentes, réticulations inter-chaîne, s'accompagnent d'une augmentation de la masse molaire.

Le rendement de création des réticulations dépend du taux de cristallinité du polyéthylène étudié. En effet, la rareté de réticulations à l'intérieur du réseau cristallin a été attribuée à la distance trop importante entre les atomes de carbone sur les chaînes adjacentes [25]. Celles-ci sont trop importantes (au moins 0,41 nm) [26] pour former des liaisons C-C interchaînes (0,154 nm).

La Figure I-11 illustre le mécanisme de formation des réticulations. La création d'un pont de réticulation s'accompagne de l'émission d'une molécule de H<sub>2</sub>.



**Figure I-11 : Réticulation inter-chaînes du polyéthylène et formation de dihydrogène [27]**

Les valeurs des rendements radiochimiques de réticulations inter-chaînes aux faibles doses reportées dans la littérature sont généralement aux alentours de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$  [28], [29], [30], [31] pour une irradiation à température ambiante.

## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

Les insaturations formées dans le polyéthylène irradié en environnement inerte sont du type alcène : les *trans*-vinylènes, les *vinyles* et les *trans-trans*-diènes.

Le groupement *trans*-vinylène est le défaut majoritaire parmi les alcènes. Le mécanisme reporté dans la Figure I-12 décrit la formation d'une C=C *trans*-vinylène à partir d'un radical alkyle. Cette formation s'accompagne de l'émission d'une molécule de dihydrogène. La formation de ce défaut se produit à la fois dans les phases amorphes et cristallines, mais avec une légère tendance à se produire davantage dans la phase cristalline [32], [33].

Le rendement de création à dose nulle de la *trans*-vinylène, à température ambiante, lors d'irradiations avec des rayonnements de faibles TEL est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  [31].

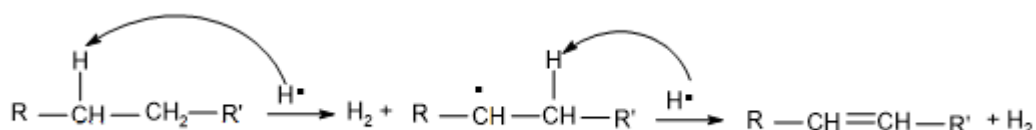


Figure I-12 : Mécanisme de création des *trans*-vinylènes sous rayonnements ionisants [14].

Les *trans-trans*-diènes et les *vinyles* sont des défauts mineurs également créés dans le polyéthylène irradié en environnement inerte.

Les *trans-trans*-diènes sont formés par migration radicalaire d'un atome d'hydrogène entre deux positions le long de la chaîne (Figure I-13). À faible TEL, les groupements *trans-trans*-diènes ne sont créés qu'à température ambiante [34].

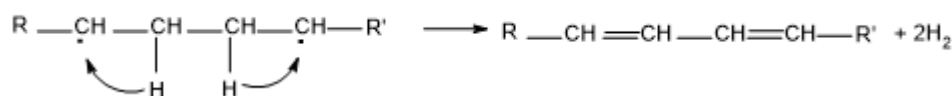


Figure I-13 : Mécanisme de création des *trans-trans*-diène sous rayonnements ionisants [35]

Les groupements *vinyles* se forment soit par la dismutation de deux radicaux issus de la rupture homolytique d'une chaîne, soit par la formation d'une double liaison en fin de chaîne (Figure I-14). Ils se forment préférentiellement dans les zones de forte densité d'ionisation [34]. En effet, leur rendement radiolytique de formation augmente considérablement avec le pouvoir d'arrêt linéique (TEL) [32], [36]. Il augmente d'environ vingt fois [37] en passant des irradiations sous électrons aux irradiations sous faisceaux ions Pb ( $\text{TEL} > 40 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

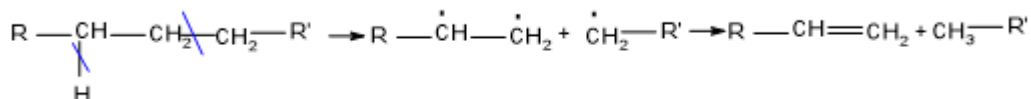
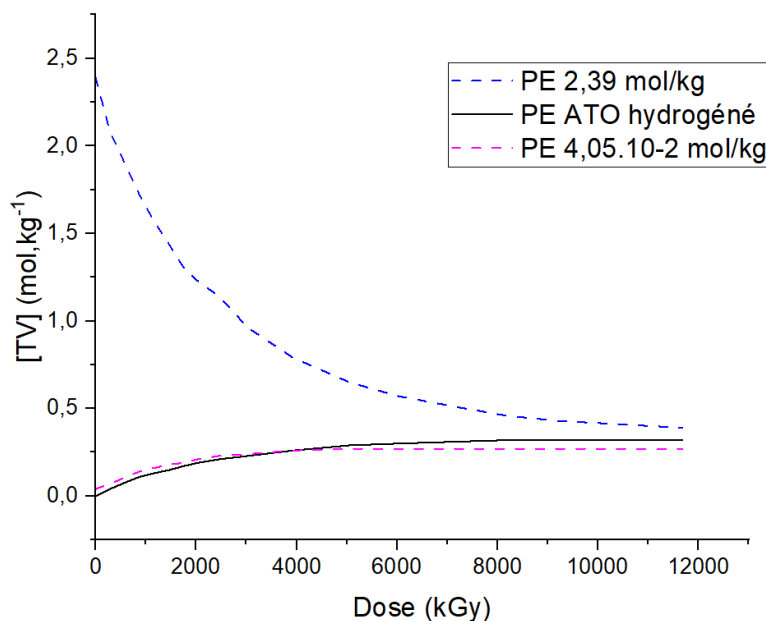


Figure I-14 : Mécanisme de création des *vinyles* sous rayonnements ionisants [34]

Dans le polyéthylène irradié en atmosphère inerte, avec des rayons  $\gamma$  ou des faisceaux d'électrons, les concentrations en groupements *trans*-vinylènes, *trans-trans*-diènes augmentent avec la dose puis se stabilisent aux fortes doses. [38]. En conséquence, le rendement radiochimique de création de ces défauts décroît lorsque la dose augmente jusqu'à s'annuler à la saturation.

## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

Dans sa thèse, A. Ventura [31] a montré que l'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes dans les PEs en fonction de la dose, sous faisceaux d'électrons, dépend de la concentration initiale en *trans*-vinylènes (Figure I-15). En effet, pour des concentrations initiales inférieures à la concentration à saturation dans le PE pur,  $C_{\text{sat}}$ , la concentration en *trans*-vinylènes augmente avec la dose puis sature à une valeur voisine de  $C_{\text{sat}}$  ( $0,33 \text{ mol.kg}^{-1}$  sous faisceaux d'électrons de 1 MeV). Lorsque la concentration initiale est supérieure à la concentration de saturation dans le PE pur, les groupements *trans*-vinylènes sont détruits dès les doses les plus faibles et leur concentration diminue et se stabilise à une valeur voisine de  $0,4 \text{ mol.kg}^{-1}$ .



**Figure I-15 :** Evolution de la concentration en *trans*-vinylènes dans les PEs en fonction de la dose d'irradiation. Conditions d'irradiation : électrons 1 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. (Courbe reproduite sur la base des données de A. Ventura [31])

Tout comme observé pour les *trans*-vinylènes (TV) et les *trans-trans*-diènes (TTD), dans le polyéthylène dépourvu initialement de groupements vinyles, leur concentration augmente avec la dose et atteint la saturation aux fortes doses.

La consommation des groupements vinyles observée dans les études pionnières sur le polyéthylène découle d'une compétition entre leur création et leur destruction sous irradiation. La destruction des groupes vinyles initialement présents dans certains PE à faible densité linéaire a été observée aux faibles doses et a été attribuée à divers phénomènes [31], [39], [40].

La première hypothèse consiste à attribuer cette consommation rapide à la réaction d'addition des radicaux alkyles ou hydrogène, créés pendant les phénomènes initiaux, sur ces insaturations pour former des radicaux alkyles [41], [42]. La seconde hypothèse fait également appel à l'idée de l'addition de radicaux hydrogène sur les insaturations mais seulement après leur diffusion dans les régions amorphes du polymère [33], [43]. Quant au troisième mécanisme, il est associé à la migration des excitations électroniques créées lors des processus d'interaction rayonnement-matière vers les doubles liaisons C=C pour former un état excité triplet qui interagit avec les molécules voisines.

## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

---

Ce mécanisme est semblable au modèle de Partridge [44], [45], [46] sur le polyéthylène, basé sur la théorie de l'exciton de Raymonda [47] sur les alcanes, qui montre la migration rapide de l'exciton le long de la chaîne de polymère et son piégeage sur les molécules contenant des doubles liaisons.

Sur la base du modèle de transfert d'énergie proposée dans la thèse de A. Ventura [31], l'évolution des groupements vinyliques dans les polyéthylènes contenant des C=C vinyliques provenant de leur synthèse, la concentration de ces groupements devrait évoluer selon un principe identique à celui proposé ci-dessus pour les TV : quelle que soit sa concentration initiale, la concentration du défaut C=C considéré évoluera toujours pour tendre vers la concentration à saturation dans le matériau pur.

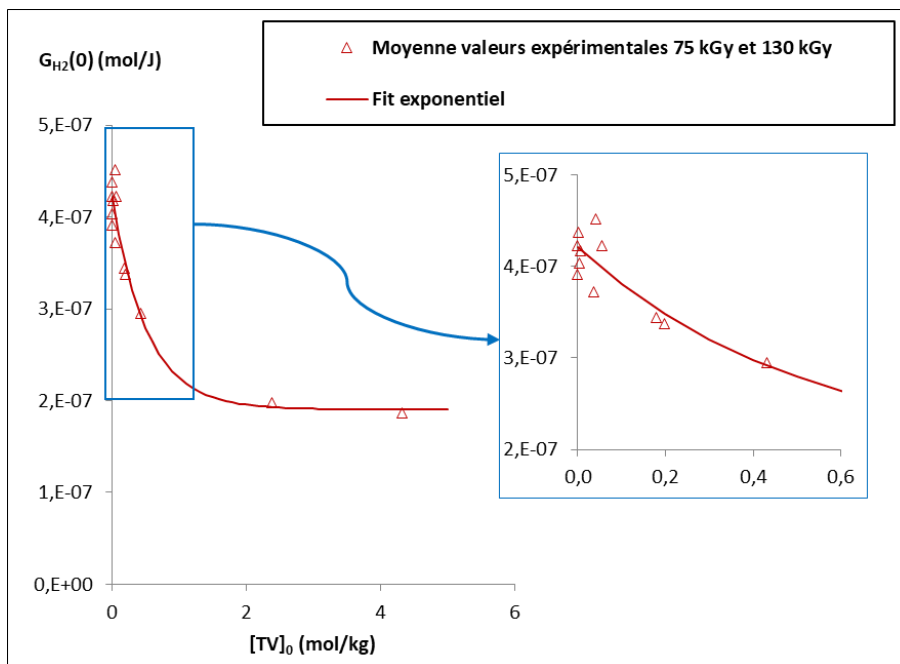
### c. Émission moléculaire

Dans le polyéthylène irradié sous atmosphère inerte, la formation des réticulations et des doubles liaisons se fait parallèlement à l'émission d'un mélange gazeux composé majoritairement de dihydrogène, H<sub>2</sub>.

Des groupes latéraux, issus du processus de synthèse, peuvent être présents sur le squelette du polymère. La rupture de la liaison covalente entre ces groupements et le carbone tertiaire de la chaîne principale initie la formation d'hydrocarbures de faible masse. Dans le polyéthylène, la formation de telles molécules est minoritaire à faible TEL.

Les rendements radiochimiques d'émission de H<sub>2</sub> sous rayons  $\gamma$  dans la littérature varient entre  $3,3 \cdot 10^{-7}$  mol. J<sup>-1</sup> [14], [29] et  $4,2 \cdot 10^{-7}$  mol. J<sup>-1</sup> [31]. Cette variabilité peut être expliquée par des différences dans les conditions expérimentales ; *i.e.* la concentration initiale en insaturations dans le matériau ou la dose appliquée pour déterminer ces rendements. En effet, comme observé pour les doubles liaisons C=C, le rendement radiochimique d'émission de H<sub>2</sub> diminue lorsque la dose déposée augmente. Cette diminution peut être attribuée à la modification des transferts d'énergie intra-chaînes et inter-chaînes vers les insaturations créées, qui agissent comme des pièges à énergie, dont la concentration augmente avec la dose, [48]. La capacité de piégeage de l'exciton par des impuretés insérées et la réduction de l'émission sont confirmées après l'ajout de molécules radio-résistantes dans le PE [49].

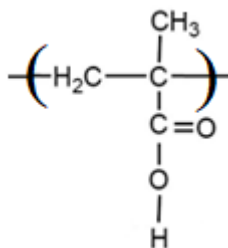
Par ailleurs, les résultats plus récents issus des travaux de A. Ventura [31] montrent une corrélation inverse entre la concentration initiale en insaturations C=C et le rendement radiochimique d'hydrogène à dose nulle. Ce rendement décroît lorsque la concentration en C=C augmente, ce qui démontre l'efficacité de la radio-stabilisation de PE par les insaturations C=C aux faibles TEL (Figure I-16).



**Figure I-16 :** Le rendement radiochimique d'hydrogène à dose nulle en fonction de la concentration initiale en insaturations dans le PE. Conditions d'irradiation : rayons gamma 1,2 MeV, atmosphère inerte He, température ambiante. (Courbe reproduite sur la base des données de A. Ventura [31])

### 2. Comportement du poly (acide méthacrylique) sous rayonnements ionisants

Le poly (acide méthacrylique) (PMAA) fait partie de la famille des polymères méthacryliques. Ce type de polymère présente un carbone quaternaire et un dérivé carboxylique en chaîne latérale (Figure I-17). Contrairement au polyéthylène, le PMAA devrait préférentiellement subir des scissions de chaîne en présence de radiations faiblement ionisantes sous atmosphère inerte. [40], [16], [41], de par la présence du carbone quaternaire. En effet, O'Donnell et al. [50] ont montré que les rendements radiochimiques des scissions de chaînes et des réticulations dans le PMAA sous rayons  $\gamma$  sont respectivement  $G_s = 6,0 \pm 0,5$  et  $G_x = 0,0 \pm 0,2$ .



**Figure I-17 :** Formule unité répétitive du PMAA

Il existe très peu d'informations sur les effets des rayonnements ionisants sur le PMAA solide [50]. Les études existantes sur le PMAA en atmosphère inerte sont limitées et ont été effectuées en solution par Ulanski et son groupe [51], [52], [53].

## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

Nous nous baserons donc sur les données issues du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) soumis aux rayonnements ionisants. Bien que les UV moyens ne soient pas ionisants, nous ferons, lorsqu'il sera nécessaire, appel à des résultats obtenus au cours d'études sur le comportement du PMAA en solution sous rayonnements UV.

Dans cette partie nous présenterons principalement le comportement du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sous rayonnement ionisant car présente une structure semblable à celle de PMAA (Figure I-18). En effet, le PMMA est le plus étudié sous rayonnement ionisant des polymères car il est utilisé pour la gestion des déchets, la radioprotection et la dosimétrie des rayonnements ionisants [54], [55], [56], [57].

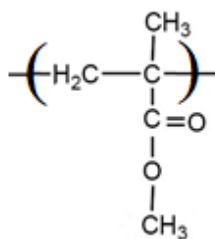


Figure I-18 : Formule unité répétitive du PMMA

### a. Les espèces primaires

L'irradiation du PMMA avec des faisceaux d'électrons ou des rayons  $\gamma$  entraîne principalement des scissions de la chaîne principale et l'abstraction d'hydrogène d'un groupe  $\alpha$ -méthyle ou méthylène [28]. La grande majorité des auteurs ont rapporté que la scission résulte de la réorganisation du macroradical A issu de la rupture d'une liaison entre le squelette et le groupement latéral, comme le montre la Figure I-19 [29].

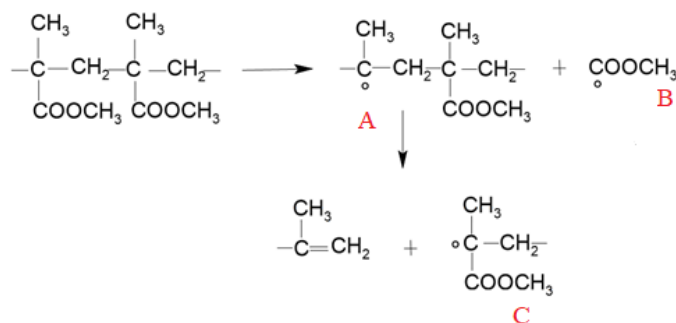


Figure I-19 : Formation des radicaux lors de la radiolyse du PMMA

La formation du radical C, est la raison fondamentale de la dégradation induite lors de l'irradiation du PMMA. Ce radical est le même que celui observé pendant la polymérisation du PMMA. Il est appelé radical libre propagateur. Ce dernier présente deux conformations dont l'abondance relative dépend de la température : une conformation possédant des protons  $\beta$ -méthylène et une conformation torsadée dans laquelle les protons méthylène ne sont pas équivalents.



## **Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants**

---

### **b. Les défauts macromoléculaires**

Les radicaux formés par la rupture des liaisons intégrant le carbone quaternaire ne migrent pas le long des chaînes polymériques et la gêne stérique favorise leur évolution ultérieure vers des réactions de dismutation et de coupure de chaînes [58], [59].

En outre, les scissions de chaînes préférentielles en présence d'atomes de carbone quaternaires ont été attribuées, par des méthodes de chimie quantique, à la diminution des énergies de liaison des atomes de carbone à proximité de ces atomes de carbone [60].

La propension à la dégradation du PMMA a été attribuée à l'encombrement stérique dû aux groupes esters méthyliques (-COOCH<sub>3</sub>) [61], [62], [63], [64], [65].

Les travaux de Charlesby et al. [66], [67], [68] ont présenté des analyses détaillées sur la dégradation du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) sous rayonnement ionisant. Il a été constaté que la masse moléculaire du PMMA diminue lorsque la dose augmente [68], [69].

L'étude de l'évolution du poids moléculaire, ainsi que celle de la nature et du rendement des produits gazeux et radicalaires formés lors de la radiolyse à température ambiante, a permis de proposer un mécanisme pour la radiolyse du PMMA (Figure I-20). Le principal processus associé à la dégradation est la scission de la chaîne latérale de l'ester, formant les principaux produits gazeux et un radical macromoléculaire sur la chaîne principale. Ce dernier peut ensuite évoluer via une  $\beta$ -scission vers la formation d'un radical de propagation et d'une double liaison de type vinylidène.

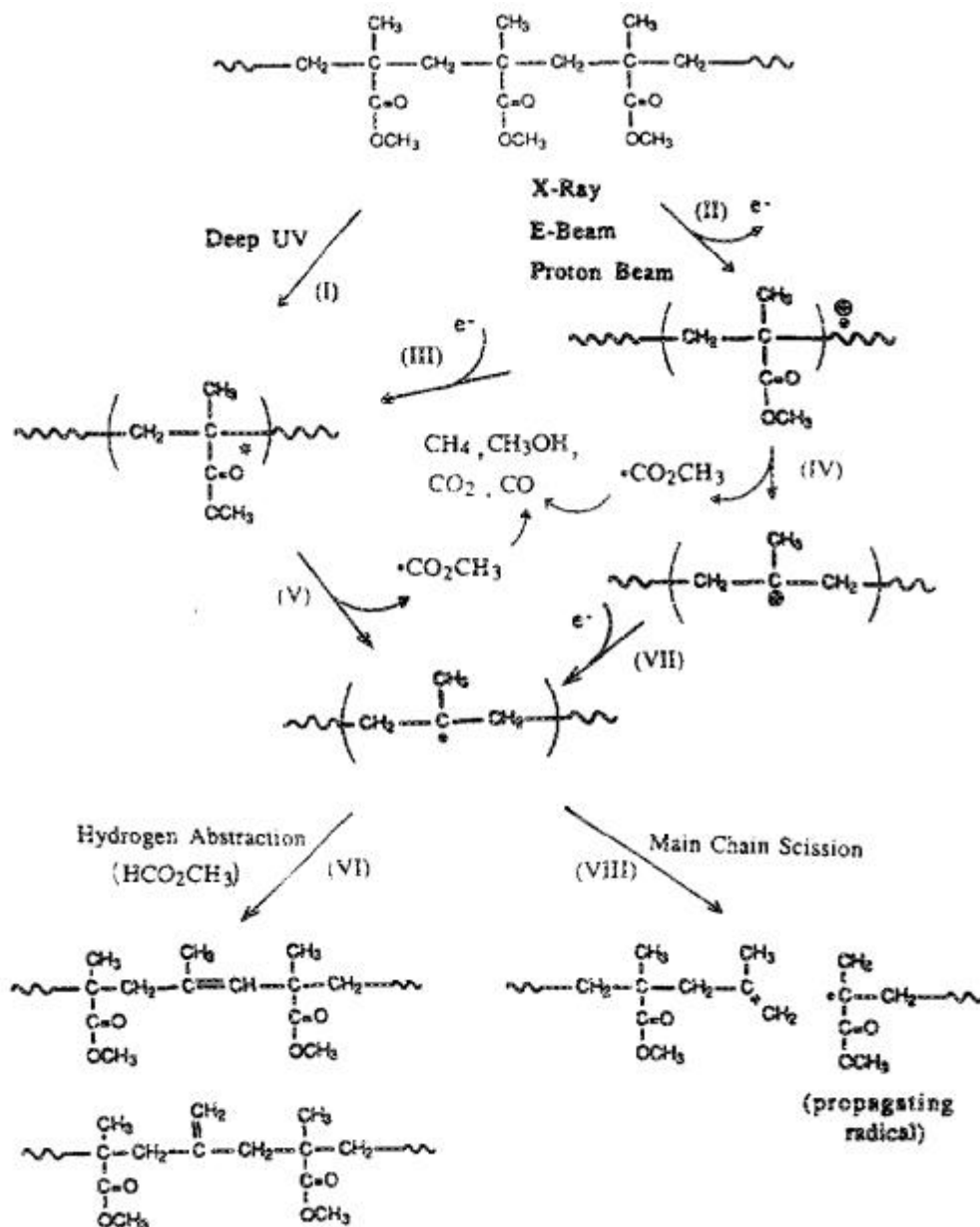


Figure I-20 : Mécanisme de formation des défauts dans le PMMA sous rayonnements ionisants [70]

### c. Émission moléculaire

L'irradiation de la plupart des polymères entraîne un dégagement gazeux. La nature du gaz formé reflète la composition du polymère aux faibles TELs. La nature chimique des gaz majoritaires est étroitement liée à celle des groupes latéraux dans l'unité répétitive. [71]

Wall et Brown [69] ont examiné les rendements radiochimiques des principaux gaz formés par radiolyse de PMMA irradié sous vide avec des rayons  $\gamma$  (Tableau I-3). Les principaux gaz formés ont le même précurseur et dépendent de la décomposition de l'ester en chaîne latérale.

Tableau I-3 : Rendement radiochimique des gaz de radiolyse du PMMA [69]

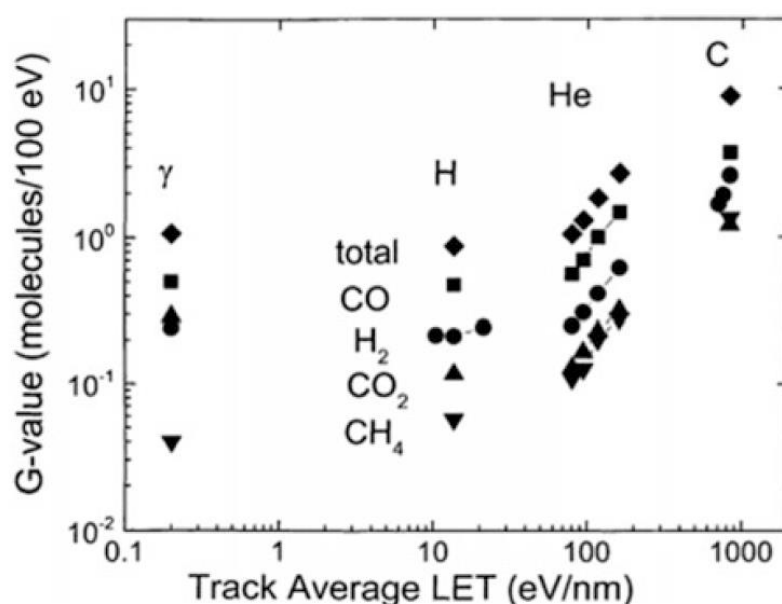
Gaz	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
G (molécules/100 eV)	0,21	0,54	0,45	0,32

## Chapitre I – B. Comportement des polymères sous rayonnements ionisants

Lorsque le TEL augmente, les rendements d'émission gazeuse dans le PMMA restent corrélés à la structure chimique de l'unité répétitive jusqu'à une TEL seuil, d'environ 10 eV/nm, au-delà duquel les rendements augmentent de manière importante.

Cette évolution est visible sur la Figure I-21 qui montre l'évolution des rendements radiochimiques de divers gaz de radiolyse en fonction du TEL moyen: aux faibles TEL, les valeurs des rendements chimiques induits par des faisceaux ioniques sont similaires à celles issues des irradiations avec des rayons  $\gamma$ . La plupart des gaz analysés ayant le même précurseur, (-COOCH<sub>3</sub>), les données de la figure indiquent que le rendement de formation du radical ester méthylique augmente avec le TEL [72] ; ainsi que sa fragmentation subséquente.

L'augmentation du rendement radiochimique du H<sub>2</sub> peut être attribuée à la perte de la protection apportée par les carboxylesters à travers des transferts d'excitation découlant de l'augmentation de la fragmentation des groupements latéraux lorsque le TEL augmente.



**Figure I-21 :** Valeurs G pour la production de diverses molécules volatiles en fonction du TEL moyen pour des faisceaux de rayons  $\gamma$ , d'ions H, He et C. [72]

Sous rayons  $\gamma$ , les rendements radiochimiques de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dépendent également de la température [72], [73]. En effet, Kudoh et al. [73] ont montré qu'à 77K, les valeurs de G de CO et le CO<sub>2</sub> dans le PMMA irradié sous rayons  $\gamma$  étaient réduites d'un facteur compris entre 5 et 10 par rapport à celles obtenues à température ambiante. Au contraire, l'émission de H<sub>2</sub> est indépendante de la température. Les rendements radiochimiques d'émission de H<sub>2</sub> restent inchangés entre 77 K et la température ambiante.

### C. La radiosensibilisation des matériaux en présence des nanoparticules

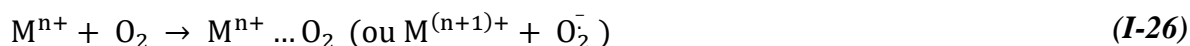
Des atomes d'éléments métalliques issus de la synthèse ou des additifs et charges contenant ces atomes utilisés dans la stabilisation des matériaux polymériques ont attiré l'attention sur la nécessité de comprendre l'influence de ces éléments dans le comportement sous rayonnements de la matrice polymère à travers l'étude de systèmes polymère/métal [74]. Ces études ont été effectuées en photochimie car dans la majorité des cas, l'amorçage de la dégradation des polymères se fait à partir d'impuretés ou de groupements spécifiques absorbant dans la longueur d'onde d'excitation. Toutefois, les résultats de ces études sont rapportés ici car, dans les polymères soumis aux rayonnements ionisants, l'énergie est suffisante pour exciter ou ioniser tout groupement ou atome de la cible.

L'incorporation d'éléments métalliques de numéros atomiques élevés dans des matrices de polymères conjugués a montré leur sensibilisation dès les faibles doses d'irradiation [75]. Dans un milieu oxydant, la présence d'impuretés métalliques dans les polymères joue un rôle dans la faible stabilité thermique et photochimique de la matrice [76], [77], [78], [79], [80], [81].

Plusieurs mécanismes ont été proposés par Osawa [82] pour expliquer comment les composés métalliques peuvent agir en tant qu'accélérateurs de dégradation des polymères, en fonction de l'atmosphère d'irradiation. Sous atmosphère inerte, l'influence du composé métallique MX a lieu dès l'étape d'amorçage soit en agissant comme amorceur par réaction directe avec le polymère (réaction (I-20)), soit par transfert de radicaux après absorption d'énergie (réactions (I-21) à (I-22)), soit par transfert d'excitations à partir du métal (réactions (I-23) à (I-25)).



En présence d'oxygène moléculaire, l'action des composés métalliques peut impliquer soit l'ion métallique qui s'oxyde créant un composé très réactif de l'oxygène qui à son tour réagit avec le polymère (réaction (I-26)). L'interaction d'un ion de métal de transition avec l'oxygène peut former un complexe de transfert de carbone ou un oxygène actif (I-27), qui peut ensuite réagir avec le polymère.



## Chapitre I – C. La radiosensibilisation des matériaux en présence des nanoparticules

---



Certains métaux présents dans les polymères peuvent également agir au cours de la réaction en chaîne d'oxydation initiée sous rayonnements. Différentes études ont ainsi montré que l'ion ferrique ( $Fe^{3+}$ ) pourrait catalyser la décomposition des hydroperoxydes primaires formés lors de la photo-oxydation des polymères [82], [83], [84].

Très peu de travaux ont été effectués dans des systèmes polymères/MX sous rayonnements ionisants que ce soit en atmosphère inerte ou en atmosphère oxydante. Les premières preuves de la radiosensibilisation de matériaux par l'or ont été apportées par Regulla et *al.* grâce à l'étude de l'évolution sous rayons X de fibroblastes d'embryons de souris déposés sur une fine couche d'or adsorbée à la surface d'une plaque de poly(méthacrylate de méthyl) [85]. L'irradiation des fibroblastes ainsi placés a conduit à des facteurs d'amplification des effets de la dose allant jusqu'à 50.

Avec l'essor des nanoparticules métalliques et leur potentielle utilisation dans le domaine de la santé, en oncologie, tout un pan de la recherche sur de systèmes 3D radiosensibles capables de simuler des tissus s'est développé. Ces systèmes ont pour particularité d'être des composites à matrices oligomères et charges nanoparticules métalliques que nous appellerons par la suite nanocomposites. L'apport des nanoparticules sur le comportement sous rayonnements ionisants a surtout été étudié en présence d'oxygène ou d'espèces oxydantes, dans des systèmes biologiques en présence d'eau. Dans ces domaines, connexes à notre étude, l'influence des nanoparticules métalliques, le plus souvent de l'or, est étudiée depuis quelques années dans l'optique d'exalter les effets de la dose en conditions de radiothérapie [86]. De nombreuses études portant sur les effets radiosensibilisants et synergiques des nanoparticules métalliques pour la radiothérapie ont été rapportées au cours des dernières décennies [87]. Le choix de nanoparticules d'éléments de hauts Z, principalement l'or, est basé sur sa biocompatibilité et sur son coefficient d'absorption plus élevé (comparé aux tissus qui sont formés d'éléments de faibles Z) et la potentialité d'induire, *in fine*, un nombre d'électrons secondaires plus élevé au cœur des tissus, augmentant ainsi la dose plus ou moins localement dans les tissus en fonction de l'énergie des électrons secondaires émis. [88], [89].

L'augmentation des effets de la dose en présence des nanoparticules dans les cellules, en milieu aqueux, dépend de l'énergie des photons incidents. Aux faibles énergies, où le dépôt d'énergie se fait préférentiellement à travers les processus photoélectriques, l'absorption évolue en  $Z^4$  et l'influence des particules d'or est importante [90], [91]. Alors que les photons de faible énergie (de l'ordre du keV) radiosensibilisent avec succès les cellules *in vitro*, l'irradiation avec des photons de plus haute énergie n'a pas permis d'améliorer sensiblement les effets de la dose déposée par irradiation dans des suspensions de cellules cancéreuses de rongeurs ou humaines irradiées en présence de microsphères d'or (1,5 à 3,0  $\mu\text{m}$ ) [92]. Cette différence dans la radiosensibilisation en présence des particules d'or a été attribuée à la diminution de l'absorption des atomes d'or lorsque l'énergie augmente à cause d'une diminution de la contribution du processus photoélectrique dans le dépôt d'énergie au profit de l'effet Compton dont l'atténuation est proportionnelle à Z. La taille des particules, importante dans ladite étude, doit cependant également être considérée.

Malgré le nombre limité d'études [93], [94], [95], les résultats obtenus jusqu'à présent laissent entrevoir une influence significative de la concentration en AuNps sur les effets de la radiation. Le rôle des AuNPs dans la phase chimique de l'exposition aux rayonnements se manifeste par leur implication dans des réactions radicalaires réparatrices des dommages et par leur capacité à affaiblir les liaisons de l'ADN, rendant celui-ci plus sensible aux dommages causés par les rayonnements.

## Chapitre I – C. La radiosensibilisation des matériaux en présence des nanoparticules

---

En plus de la contribution des électrons secondaires énergétiques émis par les AuNPs, il a été montré que des électrons très peu énergétiques (avec des énergies inférieures au seuil d'ionisation ; inférieures à 10 eV) jouent également un rôle important dans la radiosensibilisation [96]. Ces électrons sont capturés par des groupements électrophiles présents dans l'ADN pour former des anions transitoires ; qui contribuent à affaiblir les liaisons dans d'ADN.

L'activité catalytique de la surface des AuNPs a également été démontrée dans les systèmes cellulaires. En effet, les AuNPs catalysent la formation de radicaux superoxyde et hydroxyle pour générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) [97]. L'augmentation de la production de ROS a été attribuée aux électrons photoélectriques et Auger émis par les AuNPs. Les rayons X fluorescents émis provoqueraient quant à eux une radiolyse secondaire de l'eau par transfert de charge. L'évaluation de la relation entre la taille des particules et la production de ROS a également révélé que les concentrations en ROS sont d'autant plus élevées que les nanoparticules sont petites, et donc possèdent une surface spécifique plus élevée, confirmant ainsi leur rôle catalytique.

L'apport des nanoparticules sur le comportement sous rayonnements ionisants a surtout été étudié en présence d'oxygène ou d'espèces oxydantes, dans des systèmes biologiques en présence d'eau. Relativement peu d'études ont été effectuées dans les complexes métal/polymère, en conditions oxydantes et encore moins en conditions inertes. Les études portant sur les polymères irradiés en atmosphère inerte et en présence de nanoparticules se concentrent principalement sur les polymères à scissions de chaînes prédominantes sous rayonnements ionisants [91]. Par ailleurs, ces polymères comportent des hétéroatomes sensibles aux transferts d'énergie sous la forme d'excitations électroniques.

La différence entre l'étude de cette thèse et les études effectuées en relation avec les systèmes biologiques concerne le milieu dans lequel les systèmes ont été irradiés et les différentes étapes entre le dépôt d'énergie. En effet, ces irradiations ont été effectuées dans l'eau, comme dit plus haut, et en dehors de l'irradiation directe de la cellule, il est important de tenir compte des effets indirects apportés par les espèces issues de la radiolyse de l'eau. De plus, les différentes possibilités de guérison de l'ADN compliquent la lecture des résultats en ce qui concerne l'influence des AuNPs sur les macromolécules.

Dans la présente thèse, nous nous intéressons en premier lieu au comportement du polyéthylène et du PMAA en présence de AuNPs. Par conséquent, en plus de l'aspect particulier concernant le développement d'un nouveau dosimètre, ce projet a pour but de permettre une meilleure compréhension des interactions métal/polymère en l'absence de radicaux oxydants, des effets indirects apportés par l'environnement, et à des énergies où l'effet Compton est majoritaire dans le processus d'interaction rayonnement  $\gamma$ / particules

### Conclusion et orientation de l'étude

Le but initial de ce travail est de développer un matériau fortement émetteur en terme de gaz de radiolyse avec l'objectif final de développer de nouveaux dosimètres passifs miniatures à lecture directe et déportée. La méthodologie choisie est de radiosensibiliser un polymère ayant déjà une forte émission gazeuse radio-induite. Sur la base de ce qui a été présenté ci-dessus, nous avons choisi l'insertion d'inclusions à l'échelle nanométrique d'atomes de métal ayant un numéro atomique élevé dans le polymère. La conception et le développement de nouveaux matériaux composites présentant des réponses spécifiques aux rayonnements ionisants nécessite une compréhension approfondie de l'influence de la présence de nanoparticules sur le comportement de la matrice polymérique en présence de rayonnements ionisants. Cependant, à notre connaissance, très peu de travaux se sont intéressés à l'étude de l'influence des nanoparticules sur la radiolyse de polymères sous rayonnement ionisants, en atmosphère inerte, à faible transfert d'énergie (TEL) ; ni dans le domaine où l'effet photoélectrique est prioritaire, ni dans celui dans lequel l'effet Compton est le processus d'interaction prioritaire dans l'interaction rayonnement  $\gamma$  / matière.

L'action radiosensibilisante des nanoparticules métalliques, plus particulièrement celle des nanoparticules d'or, a été établie *in vivo* pour le traitement de tumeurs cancéreuses [98]. De nombreuses études ont été effectuées avec différents rayonnements et à différentes énergies sans qu'aucun mécanisme particulier ne soit dégagé. Il apparaît de tous ces travaux que les processus en jeu impliquent d'une part les électrons secondaires émis par les nanoparticules métalliques, et d'autre part l'apport de leur surface spécifique élevée à travers la mise en œuvre d'une activité catalytique en favorisant certaines voies de réaction des radicaux radio-induits. L'action du métal dans la décomposition des peroxydes en milieu oxydant ne doit pas être écartée.

Les propriétés des nanoparticules sont déterminées par leur forme, leur taille et leur concentration [99], il est nécessaire de tenir compte de ces paramètres dans la présente étude. De plus, les électrons secondaires, en fonction de leur énergie, pouvant être absorbés dans la particule (nous parlerons d'auto-absorption), le choix des diamètres de travail est important. Les objectifs de ce travail sont alors :

1) de déterminer le domaine de taille d'intérêt pour les nanoparticules d'or pour optimiser le processus des transferts des électrons secondaires entre le métal et le polymère en évitant l'auto-absorption par les nanoparticules.,

2) d'obtenir par synthèse directe, ou par modifications chimiques, des polymères (PE et PMAA) contenant des inclusions nanométriques d'or homodisperses en taille, réparties de manière homogène dans le volume du polymère, et à différentes concentrations. La variation de la concentration en nanoparticules dans le matériau donne une idée sur le diamètre caractéristique d'interaction et potentiellement le processus prépondérant à travers le calcul du parcours des électrons secondaires émis.

3) d'étudier leur comportement sous rayonnement ionisant afin d'améliorer la compréhension des interactions métal/polymère en atmosphère inerte en fonction de la taille et de la concentration des nanoparticules et des molécules greffées à la surface de ces nanoparticules. D'abord aux faibles doses et ensuite à des doses plus fortes. Les défauts macromoléculaires induits par les RI dans le polymère agissent comme des pièges d'énergie et ce faisant renforcent la stabilité du matériau face au rayonnement.

## **Chapitre I - Conclusion et orientation de l'étude**

---

Ce comportement est à l'opposé de ce que nous recherchons à travers l'ajout de nanoparticules métalliques. Ainsi, l'étude de l'effet de la dose nous permettra de mieux comprendre le comportement du matériau en présence d'additifs ayant des effets opposés sur le transfert d'énergie.

Dans le présent document, nous allons nous intéresser d'une part à la synthèse des nanoparticules sphériques d'or de diamètres différents. Les nanoparticules ainsi obtenues seront insérées dans deux polymères différents, le PMAA et le PE. L'étude de ces deux polymères permet de travailler d'une part en présence de groupements polaires (PMAA) et d'autres part en leur absence ou du moins en présence d'un nombre très peu élevé de ces groupements (PE).

Au-delà de cette recherche initiale, nous cherchons à comprendre l'influence de la structure chimique du monomère (présence ou absence de groupements pouvant agir comme des pièges d'énergie) et celle du type de polymère en termes de scissions ou de réticulations prépondérantes sous rayonnements.



### Bibliographie

- [1] J. Baró, « PENELOPE: An algorithm for Monte Carlo simulation of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 100, n° 1, p. 31, 1995.
- [2] A. Mozumder et J. L. Magee, « Model of Tracks of Ionizing Radiations for Radical Reaction Mechanisms », *Radiation Research*, vol. 28, n° 2, p. 203-214, 1966, doi: 10.2307/3572190.
- [3] B. Hickel, « La radiolyse de l'eau. Ecole "Comprendre et utiliser les irradiations", 24-30 mai 2000. »
- [4] G. Baldacchino *et al.*, « Importance of radiolytic reactions during high-LET irradiation modalities: LET effect, role of O<sub>2</sub> and radiosensitization by nanoparticles », *Cancer Nanotechnology*, vol. 10, n° 1, p. 3, mai 2019, doi: 10.1186/s12645-019-0047-y.
- [5] A. F. Paquirissamy, « Nano-objets hybrides et polymères sous irradiation », phdthesis, Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Consulté le: 24 juillet 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01444882>
- [6] J. H. O'Donnell, « The effect of radiation on high-technology polymers », *American Chemical Society*, p. 1, 1989.
- [7] E. Reichmanis, C. W. Frank, et J. H. O'Donnell, *Irradiation of Polymeric Materials: Processes, Mechanisms, and Applications*. Washington, USA: American Chemical Society, 1993.
- [8] M. Ferry *et al.*, « Ionizing Radiation Effects in Polymers », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- [9] G. Gaussens, « Effects of ionizing radiations », France, 1984.
- [10] « Polyéthylène », L'Élémentarium. Consulté le: 6 juin 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://lelementarium.fr/product/polyethylene/>
- [11] A. Chapiro, « Chemical modifications in irradiated polymers », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms*, vol. 32, p. 111-114, 1988.
- [12] G. Ungar, « Radiation effects in polyethylene and normal-alkanes », *J. Mater. Sci.*, vol. 16, p. 2635-2656, 1981.
- [13] M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, vol. 1. New York: Academic Press, 1972.
- [14] Z. Chang et J. A. LaVerne, « Hydrogen production in the heavy ion radiolysis of polymers. 1. Polyethylene, polypropylene, poly(methyl methacrylate), and polystyrene », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, p. 10557, 2000.
- [15] J. E. Guillet, *Polymer Photophysics and Photochemistry: An Introduction to the Study of Photoprocesses in Macromolecules*. Cambridge University Press: Cambridge, 1987.
- [16] M. B. Lewis et W. A. Coghlan, « Ion-track reaction-rate model for hydrogen production from polymers », *J. Nucl. Mater.*, vol. 228, p. 302-317, 1996.

## Chapitre I - Bibliographie

---

- [17] V. Picq, « L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation: effet du pouvoir d'arrêt électronique, thèse de l'Université de Caen ». 2000. [En ligne]. Disponible sur: <http://tel.archivesouvertes.fr/docs/00/04/56/01/PDF/tel-00003432.pdf>
- [18] K. Toriyama, H. Muto, K. Nunome, M. Fukaya, et M. Iwasaki, « Radiation damages of organic materials at 4 K: An ESR study of polyethylene and related hydrocarbons », *Rad. Phys. Chem*, vol. 18, p. 1041, 1981.
- [19] A. Charlesby, D. Libby, et M. G. Ormerod, « Radiation damage in polyethylene as studied by electron spin resonance », *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 262, p. 207, 1961.
- [20] D. R. Johnson, W. Y. Wen, et M. Dole, « Radiation chemistry of polyethylene. XI. Alkyl radical decay and amorphous content », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, p. 2174, 1973.
- [21] W. Y. Wen, D. R. Johnson, et M. Dole, « Radiation chemistry of polyethylene. XIII. Alkyl radical decay kinetics in single crystalline and extended-chain samples of linear polyethylene », *Macromolecules*, vol. 7, p. 199, 1974.
- [22] N. Gvozdic et M. Dole, « Alkyl free radical yields in the gamma-ray irradiation of polyethylene at 77 K », *Rad. Phys. Chem*, vol. 15, p. 435, 1980.
- [23] H. Y. Kang, O. Saito, et M. Dole, « The radiation chemistry of polyethylene. IX. Temperature coefficient of cross-linking and other effects », *J. Am. Chem. Soc*, vol. 89, p. 1980-1986, 1967.
- [24] L. Mandelkern, « Radiation Chemistry of Linear Polyethylene. The Radiation Chemistry of Macromolecules », *Academic Press*, vol. I, 1972.
- [25] G. N. Patel et A. Keller, « Crystallinity and the effect of ionizing radiation in polyethylene. II. Crosslinking in chain-folded single crystals », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 13, n° 2, p. 323-331, févr. 1975, doi: 10.1002/pol.1975.180130209.
- [26] C. W. Bunn, « The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the <CH<sub>2</sub> group », oct. 2020, doi: 10.1039/TF9393500482.
- [27] G. Ungar, « Radiation effects in polyethylene and n-alkanes », *J. Mater. Sci*, vol. 16, p. 1635, 1981.
- [28] W. Schnabel, *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications*. Hanser Verlag: Munich, 1981.
- [29] J. Guillet, *Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [30] J. Guillet, S. A. M. Hesp, et D. Takeuchi, « Radiation effects on polymers », *ACS Symposium Series, American Chemical Society*, vol. 475, p. 414, 1991.
- [31] A. Ventura, « Polymères sous rayonnements ionisants: étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation », p. 325, 2013.
- [32] C. Gaté, *Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds*. France: Thesis of Université de Caen Basse-Normandie, 1997.

## Chapitre I - Bibliographie

---

- [33] G. N. Patel, « Crystallinity and the effect of ionizing radiation in polyethylene. V. Distribution of trans-vinylene and trans,trans conjugated double bonds in linear polyethylene », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 13, p. 351, 1975.
- [34] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et de molécules de cyclohexane isolées en matrice*. Thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2003.
- [35] M. B. Fallgatter et M. Dole, « The Radiation Chemistry of Polyethylene. VII. Polyene Formation I », ACS Publications. Consulté le: 7 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100789a053>
- [36] Y. Ngonon-Ravache, D. Corbin, C. Gate, M. Melot, et E. Balanzat, « Alkyne creation in aliphatic polymers: Influence of side groups », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, p. 2813-2819, 2007.
- [37] E. Balanzat, N. Betz, et S. Bouffard, « Swift heavy ion modification of polymers », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 105, n° 1-4, p. 46-54, 1995, doi: 10.1016/0168-583x(95)00521-8.
- [38] M. Dole et G. G. A. Bohm, « The ultraviolet and infrared spectra of free radical in irradiated polyethylene », *Advances in Chemistry Series*, vol. 82, p. 525, 1968.
- [39] M. Dole, D. C. Milner, et T. F. Williams, « Irradiation of polyethylene. 2. Kinetics of unsaturation effects », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1580-1588, 1958.
- [40] T. F. Williams et M. Dole, « Irradiation of polyethylene. 3. Influence of temperature and phase », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, p. 2919-2926, 1959.
- [41] R. W. Pearson, « Mechanism of the radiation crosslinking of polyethylene », *J. Polym. Sci.*, vol. 25, p. 189-200, 1957.
- [42] E. J. Lawton, W. T. Grubb, et J. S. Balwit, « A SOLID STATE POLYMERIZATION INITIATED BY HIGH-ENERGY ELECTRONS », *Journal of Polymer Science*, vol. 1956, n° 19(93), p. 455-458.
- [43] E. Collinson, F. S. Dainton, et D. C. Walker, « Radiation chemistry of n-hexadecene-1. Trans », *Faraday Soc.*, vol. 57, p. 1732-1749, 1961.
- [44] R. H. Partridge, « Excitation energy transfer in alkanes. 1 », *Exciton model. J. Chem. Phys.*, vol. 52, p. 2485-2490, 1970.
- [45] R. H. Partridge, « Excitation energy transfer in alkanes. 2 », *Experimental demonstration. J. Chem. Phys.*, vol. 52, p. 2491-2500, 1970.
- [46] R. H. Partridge, « Excitation energy transfer in alkanes. 3. Radiation chemistry of alkane polymers », *J. Chem. Phys.*, vol. 52, p. 2501-2510, 1970.
- [47] J. W. Raymond et W. T. Simpson, « Experimental and theoretical study of sigma-bond electronic transitions in alkanes », *J. Chem. Phys.*, vol. 47, p. 430-448, 1967.
- [48] R. H. Partridge, « Bond Exciton Model of Alkenes and Diene Polymers », *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 6, p. 167-179, 1972.
- [49] J. B. Gardner et B. G. Harper, « Radiation Protection of Polyethylene », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, p. 1585-1591, 1965.

## Chapitre I - Bibliographie

---

- [50] D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, C. L. Winzor, et D. J. Winzor, « Evaluation of scission and crosslinking yields in  $\gamma$ -irradiated poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) from weight- and Z-average molecular weights determined by sedimentation equilibrium », *Polymer*, vol. 31, n° 3, p. 538-542, mars 1990, doi: 10.1016/0032-3861(90)90399-J.
- [51] P. Ulanski, E. Bothe, et C. von Sonntag, « OH radical induced depolymerization of poly(methacrylic acid) », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 151, n° 1, p. 350-355, mai 1999, doi: 10.1016/S0168-583X(99)00078-6.
- [52] P. Ulanski, E. Bothe, et C. von Sonntag, « Some aspects of the radiolysis of poly(methacrylic acid) in oxygen-free aqueous solution », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 56, n° 4, p. 467-474, oct. 1999, doi: 10.1016/S0969-806X(99)00332-1.
- [53] P. Ulanski, E. Bothe, K. Hildenbrand, et C. von Sonntag, « Free-Radical-Induced Chain Breakage and Depolymerization of Poly(methacrylic acid): Equilibrium Polymerization in Aqueous Solution at Room Temperature », *Chemistry – A European Journal*, vol. 6, n° 21, p. 3922-3934, 2000, doi: 10.1002/1521-3765(20001103)6:21<3922::AID-CHEM3922>3.0.CO;2-2.
- [54] T. Özdemir et A. Usanmaz, « Use of poly(methyl methacrylate) in radioactive waste management: I. Radiation stability and degradation », *Progress in Nuclear Energy*, vol. 51, n° 2, p. 240-245, mars 2009, doi: 10.1016/j.pnucene.2008.04.004.
- [55] B. Whittaker, « A new PMMA dosimeter for low doses and low temperatures », *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 35, n° 4, p. 699-702, janv. 1990, doi: 10.1016/1359-0197(90)90299-W.
- [56] S. O'Keeffe, A. F. Fernandez, C. Fitzpatrick, B. Brichard, et E. Lewis, « Real-time gamma dosimetry using PMMA optical fibres for applications in the sterilization industry », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 10, p. 3171, sept. 2007, doi: 10.1088/0957-0233/18/10/S19.
- [57] A. M. Beigzadeh et M. R. R. Vaziri, « Z-scan dosimetry of gamma-irradiated PMMA », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 991, p. 165022, mars 2021, doi: 10.1016/j.nima.2021.165022.
- [58] R. G. Compton, C. H. Bamford, et C. F. H. Tipper†, *Degradation of Polymers*. Elsevier, 1975.
- [59] N. Grassie et G. Scott, *Polymer Degradation and Stabilisation*. CUP Archive, 1988.
- [60] C. Postolache et L. Matei, « Evaluation of fundamental processes in macromolecular structures radiolysis using quantum-chemical methods », *Rad. Phys. Chem*, vol. 76, p. 1267, 2007.
- [61] E. H. Lee, G. R. Rao, et L. K. Mansur, « LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 55, n° 3, p. 293-305, juill. 1999, doi: 10.1016/S0969-806X(99)00184-X.
- [62] W. Schnabel et H. Sotobayashi, « Molecular Weight Distribution of  $\gamma$ -Irradiated Poly(methyl methacrylate) », *Polym J*, vol. 8, n° 5, Art. n° 5, sept. 1976, doi: 10.1295/polymj.8.423.

## Chapitre I - Bibliographie

---

- [63] H. W. Choi, H. J. Woo, W. Hong, J. K. Kim, S. K. Lee, et C. H. Eum, « Structural modification of poly(methyl methacrylate) by proton irradiation », *Applied Surface Science*, vol. 169-170, p. 433-437, janv. 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00699-1.
- [64] S. O. Cho et H. Y. Jun, « Surface hardening of poly(methyl methacrylate) by electron irradiation », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 237, n° 3, p. 525-532, août 2005, doi: 10.1016/j.nimb.2005.03.007.
- [65] D. Fink, Éd., *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*, vol. 63. in Springer Series in Materials Science, vol. 63. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. doi: 10.1007/978-3-662-07326-1.
- [66] P. Alexander, « Energy Transfer in Macromolecules Exposed to Ionizing Radiations », *Nature*, vol. 173, p. 578-579, mars 1954, doi: 10.1038/173578a0.
- [67] A. Charlesby et M. Ross, « Breakdown of Methyl Methacrylate Polymer by High-Energy Radiation », *Nature*, vol. 171, n° 4365, Art. n° 4365, juin 1953, doi: 10.1038/1711153a0.
- [68] A. Charlesby et F. A. Freeth, « Molecular-weight changes in the degradation of long-chain polymers », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 224, n° 1156, p. 120-128, juin 1954, doi: 10.1098/rspa.1954.0145.
- [69] L. A. Wall et D. W. Brown, « Gamma Irradiation of Polymethyl Methacrylate and Polystyrene », *J. Phys. Chem.*, vol. 61, n° 2, p. 129-136, févr. 1957, doi: 10.1021/j150548a001.
- [70] J. O. Choi, J. A. Moore, J. C. Corelli, J. P. Silverman, et H. Bakhru, « Degradation of poly(methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x-ray, electron beam, and proton beam irradiations », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, vol. 6, n° 6, p. 2286-2289, nov. 1988, doi: 10.1116/1.584071.
- [71] A. Chapiro, « Chemical modifications in irradiated polymers », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 32, n° 1, p. 111-114, mai 1988, doi: 10.1016/0168-583X(88)90191-7.
- [72] Z. Chang et J. A. LaVerne, « The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly(methyl methacrylate) », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 62, n° 1, p. 19-24, juill. 2001, doi: 10.1016/S0969-806X(01)00417-0.
- [73] H. Kudoh, N. Kasai, T. Sasuga, et T. Seguchi, « Low temperature gamma-ray irradiation effects on polymer materials—3. Gas evolution and change of molecular weight », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 48, n° 1, p. 95-100, juill. 1996, doi: 10.1016/0969-806X(95)00433-X.
- [74] J. K. THOMAS, « Physical Aspects of Photochemistry and Radiation-Chemistry of Molecules Adsorbed on SiO<sub>2</sub>, Gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zeolites, and Clays' », *Chem. Rev*, vol. 93, p. 301-320, 1993.
- [75] H. Zhong, Y. Zhao, Y. Li, et Q. Pei, « Photoluminescence quenching of conjugated polymer nanocomposites for gamma ray detection », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 50, p. 505503, nov. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/50/505503.

## Chapitre I - Bibliographie

---

- [76] D. J. Carlsson et D. M. Wiles, « The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes », *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 14, n° 1, p. 65-106, janv. 1976, doi: 10.1080/15321797608076113.
- [77] N. S. Allen, K. O. Fatinikun, et T. J. Henman, « Thermal and photochemical oxidation of polypropylene. Influence of residual catalyst levels in unstabilised diluent and gas phase polymers », *European Polymer Journal*, vol. 19, n° 7, p. 551-554, janv. 1983, doi: 10.1016/0014-3057(83)90175-1.
- [78] A. J. Chirinos-Padrón, P. H. Hernández, et F. A. Suárez, « Influence of metal ions on antioxidant behaviour in polypropylene », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 20, n° 3, p. 237-255, janv. 1988, doi: 10.1016/0141-3910(88)90071-7.
- [79] R. H. Hansen, C. A. Russell, T. De Benedictis, W. M. Martin, et J. V. Pascale, « Inhibition of the copper-catalyzed oxidation of polypropylene », *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, vol. 2, n° 2, p. 587-609, 1964, doi: 10.1002/pol.1964.100020204.
- [80] G. Scott, *Developments in Polymer Stabilisation—8*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [81] G. Scott, « Some new concepts in polymer stabilisation », *British Polymer Journal*, vol. 3, n° 1, p. 24-27, 1971, doi: 10.1002/pi.4980030104.
- [82] Z. Osawa, « Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 20, n° 3, p. 203-236, janv. 1988, doi: 10.1016/0141-3910(88)90070-5.
- [83] B. Mailhot, S. Morlat, J.-L. Gardette, S. Boucard, J. Duchet, et J.-F. Gérard, « Photodegradation of polypropylene nanocomposites », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, n° 2, p. 163-167, janv. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(03)00179-4.
- [84] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, J.-L. Gardette, C. Da Silva, B. Haidar, et A. Vidal, « Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, n° 1, p. 78-85, oct. 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.040.
- [85] D. F. Regulla, L. B. Hieber, et M. Seidenbusch, « Physical and Biological Interface Dose Effects in Tissue due to X-Ray-Induced Release of Secondary Radiation from Metallic Gold Surfaces », *Radiation Research*, vol. 150, n° 1, p. 92-100, 1998, doi: 10.2307/3579649.
- [86] S. Her, D. A. Jaffray, et C. Allen, « Gold nanoparticles for applications in cancer radiotherapy: Mechanisms and recent advancements », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 109, p. 84-101, 2017, doi: 10.1016/j.addr.2015.12.012.
- [87] E. Brun et C. Sicard-Roselli, « Actual questions raised by nanoparticle radiosensitization », *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 128, p. 134-142, nov. 2016, doi: 10.1016/j.radphyschem.2016.05.024.
- [88] K. Kobayashi, N. Usami, E. Porcel, S. Lacombe, et C. Le Sech, « Enhancement of radiation effect by heavy elements », *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, vol. 704, n° 1, p. 123-131, avr. 2010, doi: 10.1016/j.mrrev.2010.01.002.

## Chapitre I - Bibliographie

---

- [89] M. Hossain et M. Su, « Nanoparticle Location and Material-Dependent Dose Enhancement in X-ray Radiation Therapy », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 43, p. 23047-23052, nov. 2012, doi: 10.1021/jp306543q.
- [90] C. Rancoule *et al.*, « Nanoparticles in radiation oncology: From bench-side to bedside », *Cancer Letters*, vol. 375, n° 2, p. 256-262, juin 2016, doi: 10.1016/j.canlet.2016.03.011.
- [91] L. Zeininger, M. He, S. T. Hobson, et T. M. Swager, « Resistive and Capacitive  $\gamma$ -Ray Dosimeters Based On Triggered Depolymerization in Carbon Nanotube Composites », *ACS Sens.*, vol. 3, n° 5, p. 976-983, mai 2018, doi: 10.1021/acssensors.8b00108.
- [92] I. J. D. M. Herold C. C. Stobbe, R. V. Iyer, J. D. Chapman, D., « Gold microspheres: a selective technique for producing biologically effective dose enhancement », *International Journal of Radiation Biology*, vol. 76, n° 10, p. 1357-1364, janv. 2000, doi: 10.1080/09553000050151637.
- [93] P. Ionita, M. Conte, B. C. Gilbert, et V. Chechik, « Gold nanoparticle -initiated free radical oxidations and halogen abstractions », *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 5, n° 21, p. 3504-3509, 2007, doi: 10.1039/B711573C.
- [94] P. Ionita, B. C. Gilbert, et V. Chechik, « Radical Mechanism of a Place-Exchange Reaction of Au Nanoparticles », *Angewandte Chemie*, vol. 117, n° 24, p. 3786-3788, 2005, doi: 10.1002/ange.200500518.
- [95] Y. Mikami, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, et H. García, « Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles », *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, n° 1, p. 58-69, 2013, doi: 10.1039/C2CY20068F.
- [96] Y. Zheng, P. Cloutier, D. J. Hunting, et L. Sanche, « Radiosensitization by Gold Nanoparticles: Comparison of DNA Damage Induced by Low and High-Energy Electrons », *Journal of Biomedical Nanotechnology*, vol. 4, n° 4, p. 469-473, déc. 2008, doi: 10.1166/jbn.2008.3282.
- [97] S. Ito, N. Miyoshi, W. G. Degraff, K. Nagashima, L. J. Kirschenbaum, et P. Riesz, « Enhancement of 5-Aminolevulinic acid-induced oxidative stress on two cancer cell lines by gold nanoparticles », *Free Radical Research*, vol. 43, n° 12, p. 1214-1224, janv. 2009, doi: 10.3109/10715760903271249.
- [98] J. J. Broerse et J. Zoetelief, « Dose inhomogeneities for photons and neutrons near interfaces », *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 112, n° 4, p. 509-517, déc. 2004, doi: 10.1093/rpd/nch092.
- [99] L. M. Liz-Marzán, « Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles », vol. 22, n° 1, p. 32-41, 2006, doi: 10.1021/la0513353.

*II. Chapitre II: Techniques  
expérimentales de caractérisation et  
d'irradiation des nanocomposites*



<b>II. CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION ET D'IRRADIATION DES NANOCOMPOSITES.....</b>	<b>47</b>
INTRODUCTION.....	49
A. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.....	50
1. <i>Analyses in-situ</i> .....	50
a. CESIR.....	50
b. Détermination des concentrations en défauts radio-induits.....	51
c. Expression du rendement radiochimique initial des défauts radio-induits.....	51
i. Détermination du rendement radiochimique initial des défauts créés.....	52
ii. Détermination du rendement radiochimique initial des défauts consommés.....	52
2. <i>Analyses ex-situ</i> .....	53
a. Irradiation dans des ampoules scellées.....	53
b. Détermination de rendement radiochimique des gaz de radiolyse.....	54
B. MISE EN FORME ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS.....	55
1. <i>Mise en forme des polymères</i> .....	55
a. Films à matrice PE.....	55
i. Pressage à chaud.....	55
b. Films à matrice PMAA.....	56
ii. Spin-coating.....	56
iii. Films dans des ampoules en verre.....	57
2. <i>Détermination des épaisseurs des films de polymère</i> .....	57
a. Film à matrice PE.....	57
b. Film à matrice PMAA.....	60
C. CONDITIONS D'IRRADIATION.....	61
1. <i>Irradiation sous faisceaux d'électrons</i> .....	61
a. Dosimétrie CESIR.....	61
2. <i>Irradiation avec des rayons gamma</i> .....	62
3. <i>Récapitulatif des conditions d'irradiation</i> .....	63
BIBLIOGRAPHIE.....	64

## Chapitre II – Introduction

---

### Introduction

L'objectif final de cette thèse est d'incorporer des nanoparticules d'or dans une matrice polymère afin d'obtenir un matériau hautement radiosensible en termes d'émission gazeuse. Au-delà de cette application, cette thèse a pour objectif de comprendre l'influence des particules métalliques dans les polymères soumis aux rayonnements ionisants, sous atmosphère inerte.

Ce travail s'est déroulé en trois grandes étapes, en relation avec les trois objectifs présentés en introduction. La première étape du présent sujet consiste à synthétiser des nanocomposites par insertion de nanoparticules, dans le domaine des tailles initialement déterminé, dans la matrice émettrice. Deux méthodes, reprises en détails dans le chapitre 3, ont été utilisées pour cette étape. Les matériaux ainsi synthétisés ont été caractérisés grâce à plusieurs méthodes (présentées dans la suite du présent chapitre) au cours de la deuxième étape.

Les nanocomposites obtenus au cours de la première étape ont été caractérisés par différentes méthodes dépendant de la fraction considérée (métal ou polymère). La fraction polymérique a été analysée au niveau moléculaire par spectrométrie infrarouge alors que la composition chimique des différents matériaux était recherchée par spectrométrie XPS. L'homogénéité en taille des nanoparticules insérées et leur répartition dans le volume ont été analysées par DRX et par microscopie électronique (MET). Les propriétés optiques des nanoparticules au sein des structures polymériques ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible. Dans le cas de synthèses de clusters d'or de tailles inférieures à 4 nm, la spectroscopie de fluorescence a également été utilisée.

La troisième étape concerne le suivi du comportement des nanocomposites d'intérêt sous rayons  $\gamma$  et sous faisceaux d'électrons. Dans le cas des irradiations sous faisceaux gamma, seuls les gaz de radiolyse ont été caractérisés et quantifiés. Ces analyses ont été effectuées *ex-situ* par spectrométrie de masse haute résolution et par micro chromatographie gaz (micro-GC). La combinaison de ces deux méthodes permet de quantifier des gaz à différentes concentrations y compris à l'état de traces. Les irradiations avec des faisceaux d'électrons ont été accompagnées par l'analyse *in-situ* de la formation des défauts macromoléculaires (par spectroscopie IRTF).

Ce chapitre présente, en première partie, les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse et, en seconde partie, les caractéristiques des faisceaux ainsi que les conditions d'irradiation des différents matériaux. Les différentes techniques d'analyse sont présentées en Annexe I : Techniques d'analyse.

### A. Dispositifs expérimentaux

Dans cette thèse, les défauts macromoléculaires créés sous irradiation par faisceaux d'électrons ont été suivis *in-situ* à l'aide de dispositif CESIR alors que l'émission de gaz sous rayons  $\gamma$  a été caractérisée *ex-situ* à l'aide d'un spectromètre de masse de haute résolution et d'un micro-GC.

#### 1. Analyses *in-situ*

##### a. CESIR

Le dispositif CESIR, Chambre d'Expérimentation par Spectroscopie InfraRouge, permet d'analyser les modifications radio-induites dans les polymères par spectroscopie infrarouge en mode transmission (Nicolet X6700, équipé d'un détecteur MCT A refroidi à l'azote liquide).

Les échantillons sont montés sur un porte-échantillon mobile en translation et en rotation qui peuvent être positionnés face au faisceau d'électrons ou face au spectromètre infrarouge (Figure II-2). Jusqu'à 3 échantillons peuvent être irradiés simultanément sous faisceaux d'électrons et analysés séquentiellement pour un gain de temps considérable (Figure II-1). Les modifications causées par les rayonnements ionisants sont analysées par spectrométrie infrarouge après chaque pas de dose. La rotation permet d'orienter les échantillons à 0 ou 55 degrés par rapport au faisceau polarisé. L'orientation de l'échantillon à 55°, angle de Brewster, permet de s'affranchir des interférences de lames parallèles et d'améliorer la netteté de la ligne de base pour une analyse de bandes peu intenses.



Figure II-1 : Photo du porte-échantillon utilisé pour l'irradiation des films de polymère sous faisceau d'électrons

L'irradiation a été réalisée à température ambiante et sous vide statique à  $10^{-7}$  mbar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire extraite par une pompe à membrane.

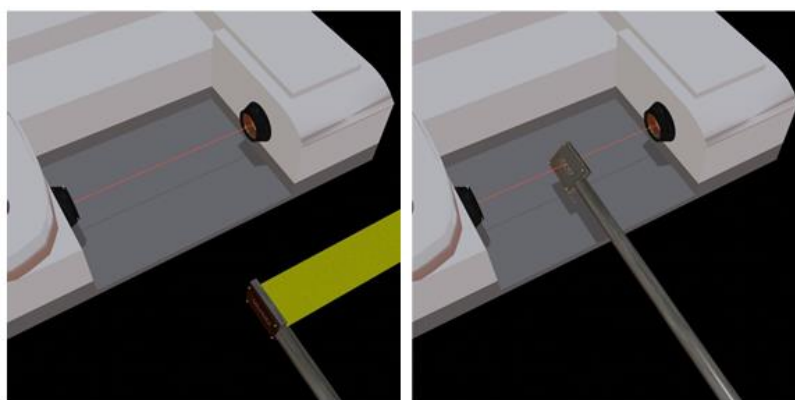


Figure II-2 : Représentations du montage CESIR lors des phases (gauche) d'irradiation et (droite) de mesure de spectroscopie IR

### b. Détermination des concentrations en défauts radio-induits

Pour les nanocomposites à matrice PE, les défauts radio-induits dont la concentration est suivie par spectroscopie IRTF au cours de l'irradiation sont les C=C *trans*-vinylènes, les C=C vinyles, et les diènes conjugués de type *trans-trans*-diène. Ces défauts sont respectivement étudiés au travers des raies d'absorption à 964 cm<sup>-1</sup>, 909 cm<sup>-1</sup> et 983 cm<sup>-1</sup>. En effet, comme nous l'avons indiqué (Chapitre I.B. 1. ), pour un échantillon de PE ne contenant initialement aucun de ces trois défauts, les absorbances de ces raies augmentent avec la dose.

Pour les nanocomposites à matrice PMAA, les défauts radio-induits suivis sont la création de C=C et la consommation des liaisons de la chaîne principale (-CH<sub>2</sub>-) et les groupement latéraux (-COOH, -COO<sup>-</sup> et -CH<sub>3</sub>). Ces défauts sont respectivement étudiés au travers des raies d'absorption dans la zone spectrale de 1600 cm<sup>-1</sup> à 1750 cm<sup>-1</sup>. La création de liaison C=C est surtout suivie à travers des raies d'absorption dans la zone spectrale de 800 cm<sup>-1</sup> à 900 cm<sup>-1</sup> associées aux vibration de CH wag dans les alcènes.

La mesure de l'absorbance d'une raie peut se faire selon plusieurs méthodes. La mesure directe avec l'outil « hauteur » du logiciel Omnic® est adaptée lorsque la raie a une intensité suffisamment élevée. Lorsque des interférences sont présentes dans le spectre et lorsque leur intensité n'est plus négligeable devant celle de la raie dont on veut mesurer l'absorbance, il faut passer par un ajustement mathématique de la raie.

Pour certains échantillons, il est préférable de travailler sur les spectres auxquels est soustrait le spectre de l'échantillon vierge. En effet, sur les spectres d'un même échantillon irradié à plusieurs doses, la ligne de base est parfois chaotique, ce qui peut gêner la mesure de la hauteur de raies. Pour une raie d'absorption donnée, l'absorbance est liée à la concentration du vibreur par le biais de la loi de Beer-Lambert (II-1).

$$[Défaut] = \frac{A_{défaut_D}}{\varepsilon * e} \quad (II-1)$$

Dans cette expression, e(μm) présente l'épaisseur du film irradié,  $A_{défaut_D}$  est l'absorbance de la raie d'absorption liée à la vibration d'une des liaisons caractéristiques du défaut à une dose donnée et  $\varepsilon(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \mu\text{m}^{-1})$  représente le coefficient molaire d'extinction des vibrations considérées.

Dans le cas où le groupement considéré comme défaut est initialement présent dans le matériau vierge, l'équation (II-1) est modifiée pour tenir compte de l'absorbance initiale,  $A_{défaut_0}$ . L'équation donnant la variation de la concentration induite sous rayonnements devient alors :

$$[Défaut] = [Défaut]_D - [Défaut]_0 = \frac{A_{défaut_D} - A_{défaut_0}}{\varepsilon * e} \quad (II-2)$$

En tenant compte de la relation (II-2), l'expression devient :

$$[Défaut] = \frac{A_{défaut_D} - A_{défaut_0}}{A_{défaut_0}} * [Défaut]_0 \quad (II-3)$$

### c. Expression du rendement radiochimique initial des défauts radio-induits

Le rendement radiochimique, G, se définit comme le nombre de moles de défauts créés par unité d'énergie déposée dans le matériau :

## Chapitre II – A. Dispositifs expérimentaux

---

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{\Delta n}{\Delta E} \quad (\text{II-4})$$

Or, la dose d'irradiation est l'énergie déposée par les rayonnements ionisants par unité de masse dans un matériau. L'expression du rendement chimique devient dans ce cas :

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{\Delta n}{m\Delta D} \quad (\text{II-5})$$

Or la concentration massique en défauts créés s'exprime selon :

$$[\text{Défaut}] = \frac{n}{m} \quad (\text{II-6})$$

Le rendement radiochimique est alors donné par :

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{\Delta[\text{Défaut}]}{\Delta D} \quad (\text{II-7})$$

Le rendement radiochimique à dose nulle,  $G_{\text{Défaut}}(0)$ , correspond à la pente de la tangente à l'origine de la courbe de concentration de défauts en fonction de la dose.

### i. Détermination du rendement radiochimique initial des défauts créés

La variation de concentration de défauts créés en fonction de la dose dans ce travail suit une loi exponentielle. La fonction mathématique modélisant cette variation peut être exprimée selon la relation (II-8) où A, B et k sont des constantes positives:

$$[\text{Défaut}] = A - Be^{-kD} \quad (\text{II-8})$$

L'expression (II-7) devient alors :

$$G_{\text{Défaut}} = kB e^{-kD} \quad (\text{II-9})$$

Le rendement radiochimique à dose nulle,  $G_{\text{Défaut}}(0)$ , est alors donné par :

$$G_{\text{Défaut}}(0) = kB \quad (\text{II-10})$$

À partir de la relation (II-1),  $G_{\text{Défaut}}(0)$  peut également être calculé à partir de la courbe représentant l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose où  $\varepsilon$  représente le coefficient d'extinction molaire du défaut suivi et  $e$  est l'épaisseur du film de polymère irradié :

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{\Delta A_{\text{défaut}_D}}{\Delta D * \varepsilon * e} = \frac{(A - B e^{-kD})}{\Delta D * \varepsilon * e} \quad (\text{II-11})$$

Le rendement radiochimique à dose nulle,  $G_{\text{Défaut}}(0)$ , devient alors:

$$G_{\text{Défaut}}(0) = \frac{kB}{\varepsilon * e} \quad (\text{II-12})$$

### ii. Détermination du rendement radiochimique initial des défauts consommés

La variation en fonction de la dose de la concentration des groupements consommés dans ce projet suit une loi exponentielle. Ainsi, la fonction mathématique modélisant cette variation radio-induite peut être exprimée selon :

$$[\text{Défaut}] = A + Be^{-kD} \quad (\text{II-13})$$

L'expression du rendement radiochimique devient alors :

## Chapitre II – A. Dispositifs expérimentaux

---

$$G_{\text{Défaut}} = -kBe^{-kD} \quad (\text{II-14})$$

Le rendement radiochimique à dose nulle,  $G_{\text{Défaut}}(0)$ , s'exprime selon:

$$G_{\text{Défaut}}(0) = -kB \quad (\text{II-15})$$

À partir de la relation (II-2),  $G_{\text{Défaut}}(0)$  peut également être calculé à partir de la courbe d'absorbance de défaut créé en fonction de la dose :

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{A_{\text{défautD}} - A_{\text{défaut0}}}{A_{\text{défaut0}} \Delta D} * [\text{Défaut}]_0 \quad (\text{II-16})$$

Or la concentration massique initiale de défaut peut être exprimée comme le rapport du nombre de mol du défaut par la masse en kg de polymère selon :

$$[\text{Défaut}]_0 \text{ (mol. kg}^{-1}\text{)} = \frac{n}{m} = \frac{1}{M \text{ (g. mol}^{-1}\text{)}} * 10^3 \quad (\text{II-17})$$

Dans cette équation, M est la masse molaire du motif de polymère

Le rendement radiochimique devient alors :

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{10^3}{M. \Delta D} * \left( \frac{A_{\text{défautD}}}{A_{\text{défaut0}}} - 1 \right) \quad (\text{II-18})$$

Or la variation de l'absorbance en fonction de la dose est exprimé par :

$$\frac{A_{\text{défautD}}}{A_{\text{défaut0}}} = P + Qe^{-kD} \quad (\text{II-19})$$

$$\text{Avec } P = \frac{A}{A+B} \text{ et } Q = \frac{B}{A+B}$$

Le rendement radiochimique à dose nulle,  $G_{\text{Défaut}}(0)$ , devient alors:

$$G_{\text{Défaut}}(0) = -kQ \frac{10^3}{M} \quad (\text{II-20})$$

### 2. Analyses *ex-situ*

#### a. Irradiation dans des ampoules scellées

Les gaz de radiolyse issus des nanocomposites irradiés sous forme de film dans des ampoules en verre scellées (Figure II-3), sous rayons gamma, sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse de gaz à haute résolution de Thermo Fischer Scientific (MAT-271).

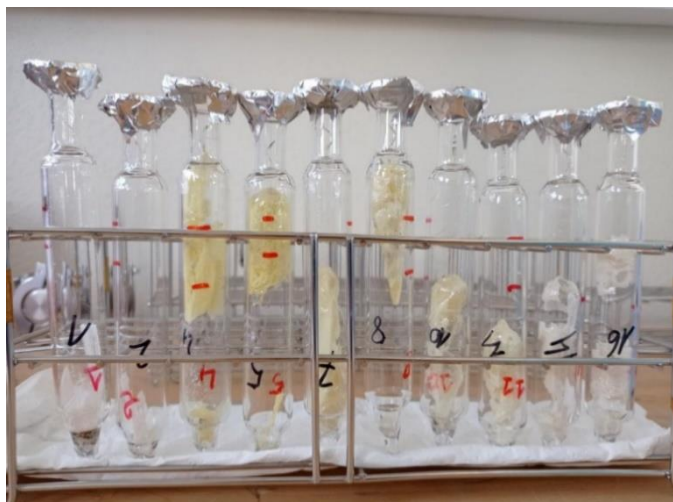


Figure II-3 : Photos d'ampoules en verre scellées contenant du polymère.

### b. Détermination de rendement radiochimique des gaz de radiolyse

Le rendement radiochimique du gaz X à la dose D,  $G_D(X)$ , a été déterminé à l'aide de sa pression partielle après irradiation selon l'équation suivante :

$$G_D(X) = \frac{P_f \cdot \%_{vol,X} \cdot V_{libre}}{R \cdot T \cdot \Delta D \cdot m} \quad (II-21)$$

Dans cette équation,  $P_f$  est la pression totale dans l'ampoule en verre à la fin de l'irradiation en Pa,  $\%_{vol,X}$  est la fraction volumique du gaz X,  $V_{libre}$  est le volume libre dans l'ampoule en verre en  $m^3$ , R est la constante des gaz parfaits, T est la température de l'échantillon pendant l'irradiation en K,  $\Delta D$  est la dose d'irradiation en Gy et m est la masse irradiée en kg.

### B. Mise en forme et caractérisation des échantillons

Les nanocomposites obtenus ont été irradiés sous forme de films afin de permettre la quantification des défauts radio-induits en infrarouge en mode transmission. Selon la matrice polymère, deux types de films sont utilisés : des films auto-supportés obtenus par pressage à chaud (PE) et des films très fins déposés sur un substrat de silicium (PMAA).

Dans cette section, les méthodes de mise en forme des échantillons sont tout d'abord décrites, suivies d'une description la méthodologie utilisée pour déterminer l'épaisseur spectroscopique des films.

#### 1. Mise en forme des polymères

##### a. Films à matrice PE

Quel que soit le type de rayonnement ionisant et les analyses effectuées, les échantillons se présentent sous forme de films auto-supportés. L'épaisseur des films est ajustée pour que les absorbances des raies d'absorption soient inférieures à 1,1. Cette limitation permet de s'assurer de travailler dans la zone de linéarité du détecteur MCT [1].

Pour les irradiations destinées à l'analyse des défauts créés dans la chaîne, il est nécessaire d'utiliser des films de 13 mm de diamètre avec le dispositif CESIR. Pour les analyses de gaz de radiolyse des films de masse environ 100 mg et de diamètre 27 mm ont été préparés.

##### i. Pressage à chaud

Le principe de la presse à chaud consiste à appliquer une forte pression, sur un échantillon chauffé à une température légèrement supérieure à sa température de fusion ou de ramollissement pour les matériaux amorphes. Pour ce faire, du polymère en poudre positionné entre deux feuilles support est placé dans un moule dont la hauteur disponible est ajustable à l'aide d'entretoises et de films en matériaux thermiquement stables tels que l'aluminium ou le poly (éthylène téréphtalate). Ces matériaux constituent également des matériaux support des films et sont choisis en fonction de la température de mise en forme et de l'épaisseur souhaitée. Ils doivent par ailleurs permettre une récupération facile du film formé.

L'empilement composé du film en sandwich entre les feuilles support, sorti du moule, est rapidement refroidi en le plaçant sur une surface froide. Le film est ensuite retiré des feuilles support, découpé au diamètre,  $d$ , souhaité et pesé pour estimer son épaisseur globale (équation (II-22)).

$$e_{pesée} = \frac{4m}{\rho\pi d^2} \quad (II-22)$$

La masse volumique des nanocomposites à matrice PE a été fixée à  $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le calcul de l'épaisseur à partir de la masse et du diamètre du film découpé. L'épaisseur au centre de l'échantillon, qui est analysé par IR, est calculée à partir d'une droite d'étalonnage obtenue en associant la spectroscopie IR et la profilométrie.

Afin de produire des films suffisamment minces pour la quantification des insaturations, la mise en presse a été réalisée à une température de  $155^\circ\text{C}$  pendant 30s en appliquant une pression de 5 tonnes.



### b. Films à matrice PMAA

La nature des chaînes du PMAA ne permet pas d'obtenir des films par pressage à chaud.

Pour le suivi les défauts créés dans la chaîne par CESIR, des films de 13 mm de diamètre déposés sur substrat ont été utilisés alors que pour les analyses de gaz de radiolyse des films de masse environ 3 g ont été préparés directement dans des ampoules de verre.

Pour suivre les défauts créés dans la chaîne macromoléculaire par spectroscopie IRTF, l'épaisseur des films a été ajustée pour que les absorbances des raies d'absorption soient inférieures à 0,8 afin de travailler dans la zone de linéarité du détecteur MCT.

#### ii. Spin-coating

Le *spin-coating* est une technique largement utilisée pour déposer des films très minces et homogènes de polymères ou de matériaux hybrides sur un substrat. Le substrat a été choisi transparent dans le domaine de l'infrarouge moyen.

Pour la présente étude, nous avons choisi le *spin-coating* pour obtenir des films de PMAA avec et sans nanoparticules d'or supportés sur des substrats de silicium. La technique consiste à déposer un volume excessif de solution de polymère ou d'hybride sur le substrat, et faire tourner à vitesse élevée le substrat afin d'étaler la solution sur toute la surface et éliminer l'excès par force centrifuge (Figure II-4).

Tout d'abord, la solution de polymère est déposée sur le substrat maintenu par aspiration sur le support mobile. Ce dernier est mis en rotation et accéléré en suivant une rampe d'accélération prédéfinie. Sous l'effet de la force centrifuge, le liquide se répartit de manière homogène sur toute la surface du substrat. Après la phase d'accélération, la vitesse de rotation se stabilise, le surplus de liquide est éliminé et l'épaisseur finale est établie. Le film est formé par évaporation du solvant à vitesse constante et est ensuite mis à sécher dans une étuve sous vide, à température ambiante pendant un temps adapté.

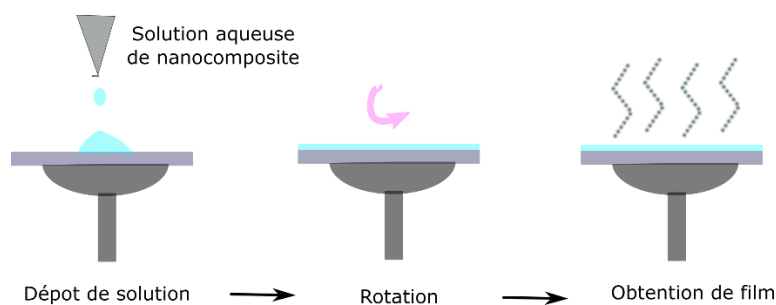


Figure II-4 : Schéma représentatif des étapes de spin-coating

Les paramètres de la solution, telles que la viscosité, la concentration, la volatilité du solvant, et la nature du polymère en solution, ainsi que les paramètres de *spin-coating*, tels que la rampe d'accélération, la vitesse et le temps de rotation, et le volume déposé, ont tous une influence sur l'épaisseur, la rugosité et la morphologie des films obtenus. Il est important de connaître et de contrôler ces paramètres pour chaque échantillon afin d'assurer la reproductibilité des films formés.

Nous avons utilisé *spin-coater* disponible au CIMAP : le modèle WS-650HZ-23TFM/A1/AR1 de la marque Laurell®. Les conditions expérimentales ont été maintenues identiques pour tous les échantillons (Tableau II-1).

## Chapitre II – B. Mise en forme et caractérisation des échantillons

Tableau II-1 : Les conditions expérimentales de dépôt de films de PMAA et PMAA/AuNP par spin-coating

Étape	Description	Paramètres		
		Durée	Vitesse (tr.min <sup>-1</sup> )	Accélération (tr.min <sup>-2</sup> )
1	Accélération : homogénéisation de l'épaisseur	5 s	500	3000
2	Stabilisation de vitesse de rotation : fixation de l'épaisseur	2 min	750	3000
4	Évaporation du solvant	30 min	1000	3000

### iii. Films dans des ampoules en verre

Des volumes de solutions aqueuses de nanocomposites, équivalents à des masses de 3g, ont été déposés dans des ampoules en verre de 20 cm<sup>3</sup>. Les ampoules ainsi préparées sont mises en à sécher, à 40°C, dans une étuve sous faible dépression pendant au moins 3 semaines.

Une fois la majorité du solvant extrait, l'étuve est mise sous vide poussé (1.10<sup>-1</sup> mbar) afin de parfaire le séchage des échantillons.

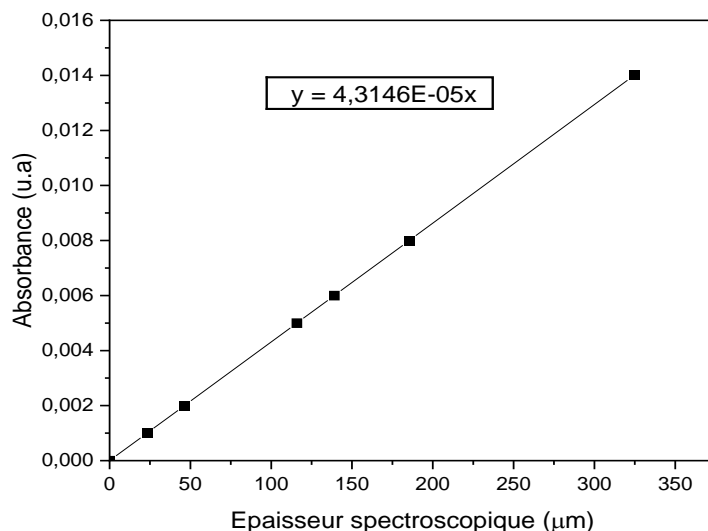
La masse volumique des nanocomposites est considérée égale à 1,18 g.cm<sup>-3</sup> pour le calcul des volumes.

## 2. Détermination des épaisseurs des films de polymère

### a. Film à matrice PE

Les spectres IR des films ont été acquis en mode transmission en lumière polarisée dans le plan d'incidence, en incidence normale (0°) et à l'angle de Brewster (55°).

Pour tous les films à matrice PE, des droites d'étalonnage représentant l'évolution de l'absorbance de la raie à 909 cm<sup>-1</sup> ( $\epsilon = 141 \text{ kg.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de l'épaisseur spectroscopique du film ont été tracées à partir de films dont l'épaisseur varie entre 20  $\mu\text{m}$  et x (dépendant de la concentration initiale en C=C Vinyles). L'utilisation de la pente de cette droite et de l'absorbance de la raie à dose d'irradiation nulle,  $A_{909}(0)$ , permet de déterminer l'épaisseur spectroscopique de l'échantillon qui sera irradié (Figure II-5).

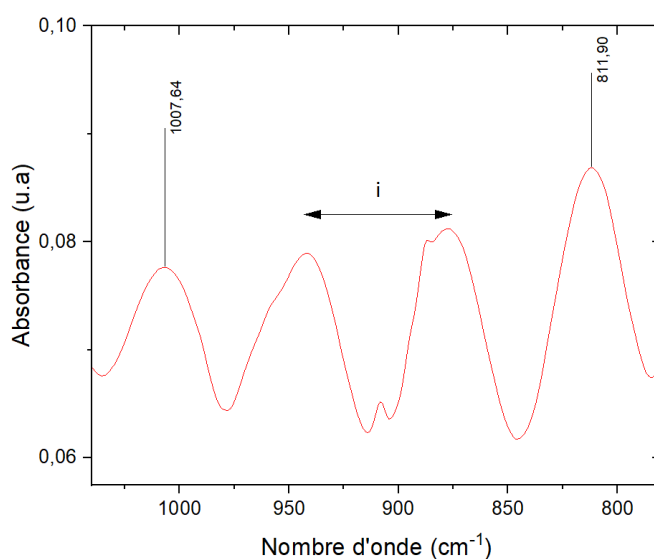


**Figure II-5 :** Droite d'étalonnage représentant les variations de l'absorbance de la raie à  $909\text{ cm}^{-1}$  en fonction de l'épaisseur spectroscopique du film. Concentration initiale en C=C de type V égale à  $3,06 \cdot 10^{-3}\text{ mol.kg}^{-1}$ .

Dans le PE ATO® utilisé pour la dosimétrie, qui ne contient initialement pas d'insaturation C=C de type vinyle, l'épaisseur spectroscopique est obtenue à partir des franges d'interférence.

L'intensité des franges d'interférences créées par les interfaces d'un film mince polarisé en plan est maximale à un angle de réflexion nul. Ce phénomène est dû au comportement du film comme un interféromètre Fabry-Pérot à deux miroirs plans et parallèles. La différence de marche entre les deux faisceaux réfléchis est égale à  $2 \cdot n \cdot e_{\text{spectro}}$ , où  $n$  est l'indice de réfraction du film et  $e_{\text{spectro}}$  est son épaisseur. Cette différence de marche induit des interférences constructives ou destructives, qui se traduisent par des franges d'interférences dans le spectre du rayonnement réfléchi [1].

Le spectre d'un film de PE, acquis à un angle de 0 degré, présentant des franges d'interférences dans la région  $800 - 1000\text{ cm}^{-1}$  est présenté sur la Figure II-6.



**Figure II-6 :** Spectre infrarouge en transmission d'un film de PE, acquis à  $0^\circ$  en lumière polarisée

## Chapitre II – B. Mise en forme et caractérisation des échantillons

La différence de nombre d'onde,  $i$ , entre deux franges successives dans le spectre d'interférences est directement liée à l'épaisseur spectroscopique du film. Connaissant l'indice de réfraction  $n$  du polymère, il est possible de calculer l'épaisseur du film à partir de l'équation suivante :

$$e_{Spectro} = \frac{1}{2.n.i} \quad (II-23)$$

Afin de minimiser les interférences qui peuvent altérer la mesure des absorbances des raies d'absorption, les spectres sont obtenus à l'angle de Brewster. L'angle de Brewster correspond à l'angle d'incidence pour lequel le faisceau réfléchi est nul lorsque le rayonnement incident est polarisé dans le plan d'incidence. En utilisant la formule de Snell-Descartes, l'angle de Brewster peut être calculé à partir des indices de réfraction des deux milieux en contact, soit l'air et le matériau traversé :

$$n_1 * \sin(\theta_1) = n_2 * \sin(\theta_2) \quad (II-24)$$

Dans cette équation  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction de l'air et du matériau respectivement,  $\theta_1$  est l'angle du faisceau incident,  $\theta_2$  est l'angle du faisceau réfracté Figure II-7).

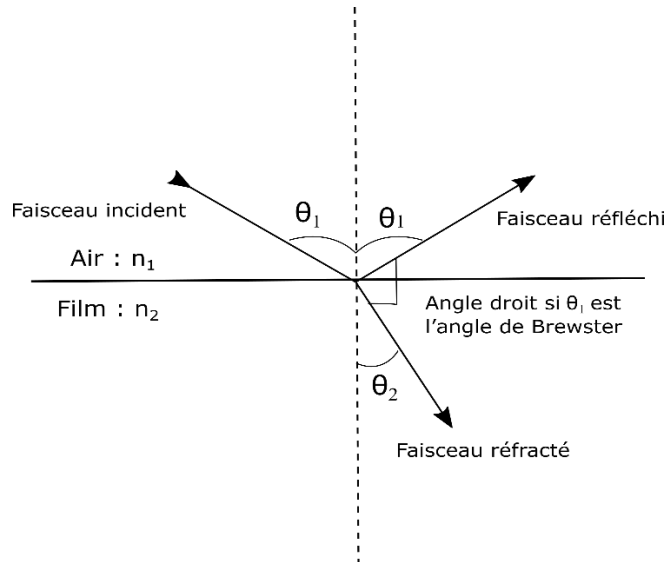


Figure II-7 : Réflexion et réfraction d'un faisceau électromagnétique à l'interface air-polymère.

Comme les faisceaux réfléchi et réfracté forment un angle droit à l'angle de Brewster, l'équation (II-24) peut être simplifiée :

$$\sin(\theta_2) = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1\right) = \cos(\theta_1) \quad (II-25)$$

D'où :

$$\theta_1 = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (II-26)$$

Dans le cas des PEs, l'indice de réfraction est d'environ 1,607 [1], ce qui donne pour un angle de Brewster d'environ  $55^\circ$  un angle de réfraction  $\theta_2$  d'environ  $30,6^\circ$  (II-26).

Il est important de noter que l'épaisseur spectroscopique à l'angle de Brewster,  $e_{55}$ , est reliée à l'épaisseur spectroscopique à  $0^\circ$ ,  $e_0$ , par la relation suivante :

$$e_{55} = \frac{e_0}{\cos \theta_2} = \frac{e_0}{0,86} \quad (II-27)$$

### **b. Film à matrice PMAA**

Les spectres IR des films ont été obtenus en mode transmission, en utilisant une lumière polarisée dans le plan d'incidence à l'angle de Brewster de  $55^\circ$ . La détermination de l'épaisseur de ces films est difficile. Pour les comparaisons des résultats d'irradiation, les absorbances seront normalisées par le taux de polymère

### C. Conditions d’irradiation

Dans cette section, dédiée à la présentation des conditions d’irradiation, nous présenterons d’abord les procédures de dosimétrie utilisées pour chaque installation.

Les irradiations avec des rayonnements gamma ont été effectuées par la société IONISOS à Lyon et au LABRA à Paris Saclay. Les irradiations sous faisceaux d’électrons ont été effectuées au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), à Palaiseau, sur l’accélérateur d’électrons SIRIUS.

#### 1. Irradiation sous faisceaux d’électrons

L’accélérateur d’électrons SIRIUS délivre des électrons d’énergie comprise entre 150 keV et 2,5 MeV, avec possibilité de balayage du faisceau. Les irradiations de cette thèse ont été effectuées avec des faisceaux de 1 MeV, avec analyse en ligne dans le dispositif CESIR.

##### a. Dosimétrie CESIR

Afin de s’affranchir du caractère interceptif de la cage de Faraday, un diaphragme isolé électriquement est positionné en amont de la fenêtre séparant CESIR de la ligne d’irradiation. Le faisceau est balayé assez large pour qu’une partie soit interceptée par les bords du diaphragme. Afin de suivre le courant sur l’échantillon au fil de l’irradiation, une calibration initiale entre le diaphragme et la cage de Faraday est nécessaire.

La dosimétrie CESIR, sur SIRIUS, a été faite en deux temps. Dans un premier temps, pour connaître approximativement les doses d’irradiation, nous avons effectué un étalonnage reliant le courant du diaphragme,  $I_{dia}$ , au courant lu par une cage de Faraday,  $I_{cf}$ , positionnée à la place des échantillons. Cet étalonnage a été effectué deux fois.

L’objectif de cette calibration est d’établir la relation entre le courant arrivant sur les échantillons et le débit de dose recherché. Ces deux paramètres sont reliés par l’équation (II-28):

$$\frac{dD}{dt} = 1,602 \cdot 10^{-7} \cdot TEL \cdot \frac{I_{éch}}{S_{éch}q} \quad (II-28)$$

Le courant traversant l’échantillon,  $I_{éch}$ , est mesuré par la cage de Faraday installée à la place du porte-échantillon. La densité de courant  $J$  dans l’échantillon est ensuite calculée à partir de la relation suivante :

$$J = \frac{I_{éch}}{S_{éch}} = \frac{I_{cf}}{S_{cf}} \quad (II-29)$$

La surface de la cage de Faraday,  $S_{cf}$ , utilisée pour le dispositif CESIR est égale à 31,5 cm<sup>2</sup>.

La connaissance du coefficient de la droite  $\frac{I_{cf}}{I_{dia}}$  permet de calculer le facteur de multiplication entre le courant diaphragme,  $I_{dia}$ , et le débit de dose,  $\frac{dD}{dt}$ , reçu par les échantillons :

$$\frac{dD}{dt \cdot I_{dia}} = K_{CESIR}$$

Les coefficients des droites d’étalonnage ainsi que les facteurs multiplicateurs obtenus pour chaque expérience d’irradiation sous faisceaux d’électrons sont regroupés dans le Tableau II-2.

## Chapitre II – C. Conditions d’irradiation

**Tableau II-2 :** Les coefficients des étalonnage reliant le courant du diaphragme,  $I_{dia}$ , au courant lu par une cage de Faraday,  $I_{cf}$  pour chaque expérience d’irradiation

Polymère	Coefficient de la droite, $\frac{I_{cf}}{I_{dia}}$	Facteur de multiplication, $K_{CESIR}$ ( $Gy.s^{-1}.A^{-1}$ )
Films à matrice PE	4,049	$2,57. 10^8$
Films à matrice PMAA	3,7949	$2,41. 10^8$

La précision de la première dosimétrie est limitée car il n'est pas facile de vérifier rapidement la stabilité du faisceau en intensité et en position pendant les expériences d'irradiation. Néanmoins, cette dosimétrie permet de réaliser des irradiations de nanocomposites avec des pas de dose approximatifs, conformément à l'ordre de grandeur souhaité.

Pour améliorer la précision de cette dosimétrie et déterminer avec exactitude les doses reçues par les polymères, nous avons utilisé des films de l'échantillon de référence de notre étude, qui ont été soumis à une irradiation aux électrons. L'échantillon de référence, qui est le PE ATO<sup>®</sup> hydrogéné, est un polyéthylène sans insaturations ayant un rendement radiochimique  $G_{c=c}(0) = 1,91. 10^{-7} mol/J$ .

Lors de l'expérience d'irradiation aux électrons avec CESIR, nous avons ajusté les doses initialement prévues en les multipliant par un facteur de correction pour chaque position d'irradiation. Cet ajustement nous a permis d'obtenir un rendement radiochimique souhaité de création de liaisons C=C TV égale à celui de référence.

**Tableau II-3 :** Les facteurs de correction de la dose d'irradiation pour chaque expérience d'irradiation avec des faisceaux d'électrons 1 MeV

Les films de polymères	Facteur de correction de la dose d’irradiation		
	Position A	Position B	Position C
Films à matrice PE	1,70	1,80	2,20
Films à matrice PMAA	1,90	1,40	1,47

### 2. Irradiation avec des rayons gamma

Les échantillons ont été irradiés sous forme de films insérés dans des ampoules en verre scellées d'un volume d'environ 20 cm<sup>3</sup>, sous une pression d'hélium de 700 mbar ; pour le PE et les nanocomposites associés. Dans le cas du PMAA et ses nanocomposites, les échantillons sont introduits dans les ampoules sous forme liquide et séchés dans une étuve sous vide. Les épaisseurs résultantes sont logiquement plus importantes que celles obtenues par *spin-coating*.

Pour déterminer avec précision les doses reçues par les échantillons irradiés chez IONISOS, l'entreprise a utilisé des dosimètres opto-chromiques (Red Perspex<sup>®</sup>) remplacés régulièrement. Ces dosimètres sont placés sur les portoirs d'irradiation, à côté des ampoules, à raison d'un dosimètre par portoir.

Pour l'installation POSEIDON au LABRA, la dosimétrie a été effectuée à l'aide d'un dosimètre UNIDOS PTW équipé d'une chambre d'étalonnage. La dosimétrie a été réalisée avant l'irradiation en plaçant la chambre d'ionisation du dosimètre au même endroit que les échantillons. Dans ces conditions d'irradiation également, aucune correction électronique n'a été réalisée. Les incertitudes sur les doses données étaient inférieures à 6%. Dans cette étude, le débit de dose atteint était de 0,96 kGy.h<sup>-1</sup>.

## Chapitre II – C. Conditions d’irradiation

### 3. Récapitulatif des conditions d’irradiation

**Tableau II-4 :** Conditions d’irradiation des échantillons en fonction du type de polymère, de rayonnements et du montage expérimental.

Échantillons	Rayonnements $\gamma$		Faisceaux d’électrons	
	PE	PMAA	PE	PMAA
Dispositif	Ampoules		CESIR	
Atmosphère	Hélium 700 mbar		Vide dynamique environ $10^{-7}$ mbar	Hélium 600 à 700 mbar
TEL			$2 \cdot 10^{-3}$ Mev.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup>	
Débit de dose	0,96 kGy.h <sup>-1</sup>		500 kGy.h <sup>-1</sup>	250 kGy.h <sup>-1</sup>
Dose minimale ( $D_{\min}$ ) et Dose maximale ( $D_{\max}$ )	$D_{\min} = D_{\max} = 25$ ou $50$ kGy		$D_{\min} = 75$ kGy $D_{\max} = 6$ MGy	$D_{\min} = 50$ kGy $D_{\max} = 4$
Mise en forme des films	Presse à chaud	Évaporation du liquide sous vide	Presse à chaud	<i>Spin coating</i> sur substrat de silicium
Épaisseur des films	20 à 40 $\mu\text{m}$	100 à 300 $\mu\text{m}$	12 à 60 $\mu\text{m}$	1 à 2 $\mu\text{m}$



### Bibliographie

- [1] A. Ventura, « Polymères sous rayonnements ionisants: étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation », p. 325, 2013.

*III. Chapitre III: Synthèse des  
nanocomposites polymère-Au*

<b>III. CHAPITRE III: SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES POLYMÈRE-AU .....</b>	<b>65</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>67</b>
<b>A. PROPRIÉTÉS DES NANOPARTICULES ET DES NANOCOMPOSITES .....</b>	<b>68</b>
1. <i>Les nanoparticules d'or</i> .....	68
a. Propriétés des nanoparticules d'or .....	68
i. Propriétés physiques .....	68
ii. Propriétés chimiques et catalytiques .....	69
b. Synthèse des nanoparticules d'or .....	70
i. La stabilisation des nanoparticules d'or .....	71
ii. La fonctionnalisation des nanoparticules d'or .....	71
2. <i>Synthèse des nanocomposites polymère-Au</i> .....	72
a. L'approche de synthèse directe .....	72
b. L'approche covalente .....	73
i. La technique de "Grafting to" .....	73
ii. La technique de "Grafting from" .....	73
iii. La post-modification des AuNPs préformées .....	73
3. <i>Conclusion partielle</i> .....	73
<b>B. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES PMAA-AUNPS .....</b>	<b>75</b>
1. <i>Réactifs</i> .....	76
2. <i>Protocole</i> .....	77
3. <i>Effet du rapport molaire PMMA/Au</i> .....	77
4. <i>Synthèse de nanoparticules d'or fluorescentes stabilisées par le PMAA</i> .....	79
a. Étude de l'effet du pH et de la température sur la synthèse des NPs .....	80
b. Optimisation des conditions de synthèse .....	83
c. Conclusion sur le protocole de synthèse .....	84
5. <i>Caractérisation des matériaux d'intérêt</i> .....	85
a. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible .....	86
b. Caractérisation par microscopie électronique à transmission .....	87
c. Caractérisation par spectroscopie IRTF .....	87
i. PMAA amphotère .....	87
ii. Effet des AuNPs sur la structure de PMAA .....	91
iii. Effet de dilution avec le PMAA basique .....	93
<b>C. SYNTHÈSE DE NANOCOMPOSITES PE-AU .....</b>	<b>98</b>
1. <i>Réactifs</i> .....	98
2. <i>Synthèse des AuNPs fonctionnalisées par des alcanethiols</i> .....	98
a. Échange de ligands et transfert de phase .....	99
b. Synthèse directe des AuNPs fonctionnalisées par les alcanethiols .....	100
3. <i>Insertion au sein du polymère</i> .....	103
4. <i>Caractérisation des films PE-AuNPs</i> .....	104
a. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible .....	104
b. Caractérisation par microscopie électronique en transmission .....	106
c. Caractérisation par diffraction des rayons X .....	107
d. Caractérisation par analyse thermogravimétrique .....	108
e. Caractérisation par spectroscopie IRTF .....	109
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>112</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>114</b>

### Introduction

Un matériau est dit « composite » quand il résulte de l'association d'au moins deux matériaux non miscibles ayant des propriétés physiques ou chimiques sensiblement différentes mais possédant de bonnes capacités d'adhésion. Le matériau résultant possède des propriétés différentes de celles des composants individuels [1], [2] dépassant la somme des propriétés des matériaux constitutifs. Etant donné que l'application dont découle cette thèse concerne la modification de la radiolyse des polymères par insertion de nanoparticules d'or, nous nous limitons dans cette présentation à la synthèse de nanocomposites polymères-Au.

Les nanocomposites à matrices polymères sont des matériaux dans lesquels des particules inorganiques (ou organiques) d'échelle nanométrique sont dispersées dans une matrice polymère afin de modifier les propriétés du polymère. La plupart des nanocomposites sont élaborés par insertion de nanoparticules métalliques dans des matrices polymères ; résultant en une synergie entre les deux composants.

Du fait de la synergie établie entre ces nanoparticules métalliques (NPs) et les polymères, ces nanocomposites offrent un large éventail de possibilités [3], [4]. Les nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre font partie des nanoparticules métalliques préférentiellement utilisées dans l'élaboration de nanocomposites, en raison de leurs propriétés, très différentes de celles de leurs homologues volumiques du fait de leur rapport de forme important résultant de leur taille nanométrique.

Parmi les nano-objets pouvant être incorporés dans une matrice polymère, les nanoparticules métalliques (NPs) présentent un intérêt particulier en raison de leurs propriétés optiques et électroniques distinctes [5], [6]. Parmi les NPs métalliques, les nanoparticules d'or (AuNPs) se distinguent particulièrement par leur résistance élevée à l'oxydation, leur biocompatibilité et leur facilité de synthèse.

Dans le présent chapitre seront présentés en premier lieu les propriétés uniques des nanoparticules d'or et des nanocomposites en découlant. Ensuite, la mise au point des protocoles de synthèse de deux nanocomposites est présentée. Dans toute cette étude, différentes techniques de caractérisation (microscopies, spectroscopies, ...) ont été utilisées pour déterminer la structure des nanocomposites synthétisés

### A. Propriétés des nanoparticules et des nanocomposites

#### 1. Les nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or (AuNPs) sont considérées comme les plus stables parmi les nanoparticules métalliques et font l'objet de nombreuses études pour leur comportement singulier, leur compatibilité avec d'autres matériaux, leurs propriétés électroniques, magnétiques et optiques, qui évoluent avec leur taille, ainsi que leur activité catalytique et leur biocompatibilité [1].

Bien que les nanoparticules d'or constituent un sujet de recherche important dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies modernes, leur histoire remonte à l'antiquité [2]. La coupe de Lycurgue, qui présente une couleur rouge rubis en lumière transmise et verte en lumière réfléchie grâce à la présence de colloïdes d'or, est un exemple bien connu de l'utilisation des nanoparticules d'or sphériques dans l'histoire [3]. L'or colloïdal a également été utilisé pour produire du verre rubis et colorer des céramiques, des applications qui se poursuivent aujourd'hui. Avant le Moyen Âge, l'or soluble était considéré comme un remède pour diverses maladies telles les affections cardiaques ou vénériennes, la dysenterie, l'épilepsie et les tumeurs, ainsi que pour diagnostiquer la syphilis [4].

##### a. Propriétés des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or d'un diamètre compris entre 1 et 100 nm présentent des propriétés singulières dépendant fortement de leur taille, de la distance inter-particulaire, de leur environnement et de leur forme[5].

##### i. Propriétés physiques

Les propriétés physiques telles que la couleur, la densité, le point de fusion, la résistance mécanique et la conductivité des nanoparticules varient considérablement par rapport à celles du matériau macroscopique. Elles sont par ailleurs sensibles à leur taille et à leur forme ainsi qu'à leur environnement. Les propriétés mécaniques, comme l'élasticité des matériaux, changent radicalement lorsque la taille des particules approche l'échelle nanométrique. La dureté et la résistance mécanique augmentent alors que la taille cristalline diminue. Il a été rapporté que le module d'élasticité d'un amas d'or est plus faible d'un facteur  $\frac{2}{3}$  que celui de l'or massif, en raison d'une contrainte de compression interne élevée ; ce qui suggère la possibilité d'un matériau superdur [6], [7].

La diminution du point de fusion des AuNPs lorsque leur taille diminue a été rapportée par plusieurs chercheurs. À titre d'exemple, le point de fusion de l'or massif est de 1337 K mais est réduit de moitié lorsque la taille des AuNPs atteint environ 2 nm [7], [8]. Bien que la diminution de la température de fusion de l'or soit observée dès l'entrée dans le domaine nanométrique, elle est plus particulièrement importante en dessous de 20 nm. En effet, l'or nanométrique peut avoir un point de fusion significativement plus bas par rapport à celui de l'or massif en raison de sa surface spécifique importante. La surface spécifique représente le rapport entre la surface et la masse de l'objet et intervient donc plus efficacement sur les processus impliquant la surface, comme les échanges de chaleur. Le comportement observé est attribué à l'énergie de surface plus élevée des atomes en surface des nanoparticules.

Cette énergie élevée provient de deux facteurs : la réduction des interactions entre les atomes de surface et les atomes internes, due à leur position à la surface, et la grande surface spécifique des nanoparticules, qui signifie qu'une grande proportion d'atomes se trouvent à la surface. La surface spécifique est définie comme le rapport entre la surface d'une particule et sa masse. En raison de leur petite taille, les nanoparticules ont une surface spécifique très grande, ce qui augmente l'énergie de surface globale. Cette énergie de surface élevée affecte les forces d'attraction du noyau et permet aux atomes de surface de se déplacer à une température plus basse.

Les propriétés électriques des AuNPs sont également différentes de celles de l'or massif. La conductivité électrique diminue avec la taille des particules en raison de l'augmentation de la diffusion de surface [9].

### ii. Propriétés chimiques et catalytiques

En général, l'or massif est considéré comme chimiquement inerte et sa surface présente une faible capacité de chimisorption. L'or massif présente donc une faible réactivité chimique et une faible activité catalytique. Cependant, il a été montré que les AuNPs, en particulier celles dont la taille est inférieure à 10 nm, présentent une activité catalytique importante pour de nombreuses réactions. Les AuNPs déposées sur des oxydes métalliques peuvent agir comme des catalyseurs très efficaces en fournissant, par rapport aux oxydes métalliques seuls, un meilleur rendement, une meilleure sélectivité et sont efficaces même à des températures plus basses. Notamment, il a été démontré que les AuNPs déposées sur des oxydes métalliques sélectionnés (Cobalt, Titane et Fer) ont une activité catalytique élevée pour l'oxydation du CO, même à une température aussi basse que 200 K [10].

Une autre caractéristique significative des catalyseurs à base des AuNPs réside dans leur capacité à réaliser, de manière sélective, l'hydrogénation partielle d'hydrocarbures insaturés, notamment la transformation du butadiène en butènes et de l'acétylène en éthylène. De plus, ils démontrent une sélectivité remarquable en faveur de la réduction du groupe carbonyle ( $>C=O$ ) par rapport aux liaisons doubles carbone-carbone ( $>C=C$ ). Il conduisent par exemple dans les aldéhydes à la formation d' $\alpha$ -alcènes [11]. En outre, il est noté que les AuNPs affichent une activité catalytique sélective lorsqu'il s'agit d'oxyder les glycols en acides  $\alpha$ -hydroxylés, des composés largement utilisés dans l'industrie cosmétique et alimentaire, en utilisant un solvant mélange de méthanol (MeOH) et d'eau (H<sub>2</sub>O) [12]. Les AuNPs démontrent également une excellente activité catalytique en conditions douces, notamment dans la réduction du p-nitrophénol et dans l'hydrogénation sélective de la cinnamaldéhyde, en solution aqueuse [13]. De manière intéressante, les surfaces des AuNPs se sont révélées plus actives que celles de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et du dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) dans le processus de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [14]. De plus, une étude menée par Maye *et al.* [15] a démontré que les AuNPs encapsulées par une monocouche de thiolate présentent une capacité d'oxydation électrocatalytique du monoxyde de carbone (CO). L'ensemble de ces résultats met en évidence la diversité des applications catalytiques réussies des AuNPs, englobant notamment l'oxydation sélective d'alcènes [16], d'aldéhydes [17], d'alcools [18] et de glucides [19], ainsi que la réduction des polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote [20].

Par ailleurs, il est important de souligner que la forme et la taille des nanoparticules présentent une influence significative sur leurs propriétés catalytiques.

## Chapitre III – A. Propriétés des nanoparticules et des nanocomposites

En effet, une réduction de la taille des nanoparticules conduit à une augmentation de la proportion d'atomes de surface par rapport au volume total.

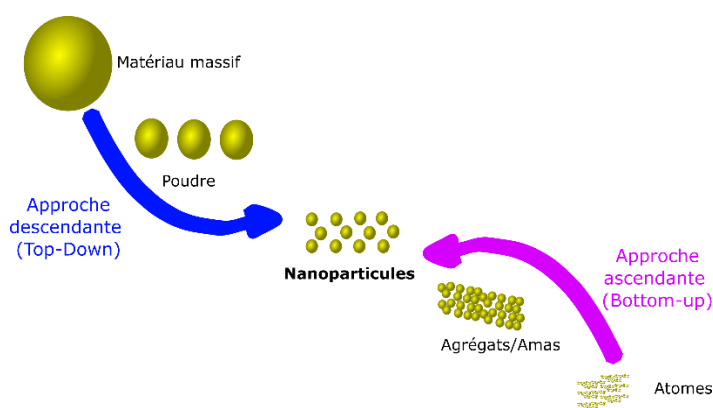
Cette relation est particulièrement manifeste dans le cas des particules sphériques, où le rapport entre la surface et le volume est inversement proportionnel au rayon. À titre d'exemple, pour une particule d'or ayant un diamètre de 4 nm, environ 25 % des atomes sont situés à la surface [21]. Cette augmentation de la fraction d'atomes de surface revêt une importance majeure dans le contexte des propriétés catalytiques des nanoparticules, contribuant ainsi à leur efficacité dans diverses réactions catalytiques, comme celles évoquées précédemment. Pour ces raisons, nous avons choisi de travailler dans cette étude avec des AuNPs dont le diamètre est inférieur ou égal à 4 nm.

### b. Synthèse des nanoparticules d'or

Au cours du XXe siècle, diverses méthodes de préparation des colloïdes d'or ont été rapportées [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28]. Michael Faraday a découvert les nanoparticules d'or rubis en 1857 [29], [30], [31], mais ce n'est qu'en 1951 que John Turkevich a présenté la première synthèse de nanoparticules d'or sphériques en solution aqueuse [24]. Depuis cette date, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées pour produire des nanoparticules d'or de différentes formes et tailles [32], [33], [34], [35].

Deux stratégies distinctes existent pour obtenir des nanoparticules métalliques : l'approche descendante ou "*Top-Down*" et l'approche ascendante ou "*Bottom-Up*".

L'approche "*Top-Down*" produit des nanoparticules par fragmentation de l'or massif alors que l'approche "*Bottom-Up*" implique la construction de nanomatériaux à partir du niveau atomique. Un schéma général de ces deux approches est représenté dans la Figure III-1.



**Figure III-1** : Approches générales d'obtention des nanoparticules métalliques

L'approche descendante fait appel à des méthodes physiques telles que la pulvérisation ionique [36], l'ablation au laser [37], la décharge d'arc [38], les rayonnements UV [39], [40], ou la technologie des aérosols [41].

L'approche "*Bottom-Up*" est la plus couramment utilisée et implique la réduction des ions d'or à partir d'une solution de sel d'or. En pratique, la synthèse des AuNPs par réduction implique deux étapes principales : (i) la réduction d'un précurseur d'or, classiquement une solution de sel d'or, pour produire l'or au degré d'oxydation 0, et (ii) la stabilisation des AuNPs obtenues par des agents stabilisants appropriés dont le rôle est d'empêcher l'agrégation des nanoparticules pouvant conduire à la formation d'un précipité métallique.

## **Chapitre III – A. Propriétés des nanoparticules et des nanocomposites**

---

L'étape de réduction du sel d'or peut se faire soit à l'aide des processus physico-chimiques tels que la sonochimie, l'irradiation  $\gamma$  et les processus thermiques, soit par le biais des réactions chimiques en présence d'un agent réducteur.

Nous nous intéressons dans ce travail à la réduction chimique. Dans la plupart de ces synthèses, les formes et la taille des AuNPs sont déterminées par plusieurs facteurs tels que la concentration en ions métalliques, le solvant, et l'agent de stabilisation.

### **i. La stabilisation des nanoparticules d'or**

Les nanoparticules d'or nues sont instables et s'agrègent progressivement avant de précipiter sous forme de poudre d'or métallique. Les nanoparticules peuvent être stabilisées par des agents protecteurs qui les recouvrent et empêchent leur agrégation en les maintenant suffisamment éloignées les unes des autres.

Les mécanismes de stabilisation des nanoparticules les plus courants mettent en jeu les charges de surface et/ou l'encombrement stérique.

La stabilisation par la charge, qui est sensible à la présence de sel, est obtenue par adsorption d'un ligand chargé à la surface de la nanoparticule. Ainsi, en acquérant une charge à leur surface, les nanoparticules se repoussent mutuellement. Les ligands couramment utilisés sont les thiols [42], [43], les citrates [34], les tensioactifs [44] et certains polymères [45].

La stabilisation stérique est obtenue en recouvrant la surface des nanoparticules de molécules de masses élevées comme des polymères [46]. L'agent protecteur forme généralement une monocouche à la surface des particules et leur confère, en plus d'un rempart contre l'agrégation, une meilleure solubilité, une forme contrôlée si le ligand est présent lors de la synthèse et un assemblage ordonné [47], [48]. Les ligands protecteurs possèdent généralement des groupements polaires qui ont une affinité avec la surface des nanoparticules et des chaînes alkyles qui assurent l'isolation spatiale du nanocristal par rapport à son environnement.

Les alkylthiols constituent l'un des meilleurs agents de stabilisation des AuNPs. Ces molécules forment une monocouche auto-assemblée sur la surface des NPs via des liaisons covalentes entre l'or et le soufre [42], [43], [49]. L'interaction or-soufre est l'une des plus fortes en chimie en raison du caractère mou des deux éléments [50], [51]. Cette affinité particulière explique la force de la liaison covalente entre les groupes thiol des alkylthiols et les atomes d'or de la surface des nanoparticules.

### **ii. La fonctionnalisation des nanoparticules d'or**

Dans cette partie, nous définissons le terme "agent de fonctionnalisation" comme une molécule ou une entité ayant une action supplémentaire en plus de la capacité à stabiliser les nanoparticules. Ces agents peuvent avoir une fonction organique particulière (comme une fonction alcool ou amine ou d'autres groupes) [52], [53], des propriétés physico-chimiques particulières (comme des propriétés optiques ou électrochimiques) [54], ou conduire à une action biologique particulière [55].

La possibilité de combiner les propriétés intrinsèques de l'agent de fonctionnalisation avec les propriétés intrinsèques des AuNPs peut générer des matériaux avancés innovants dans de nombreux domaines comme l'optique, l'électronique, la catalyse, les capteurs, la biologie, etc. [56], [57], [58], [59], [60], [61]

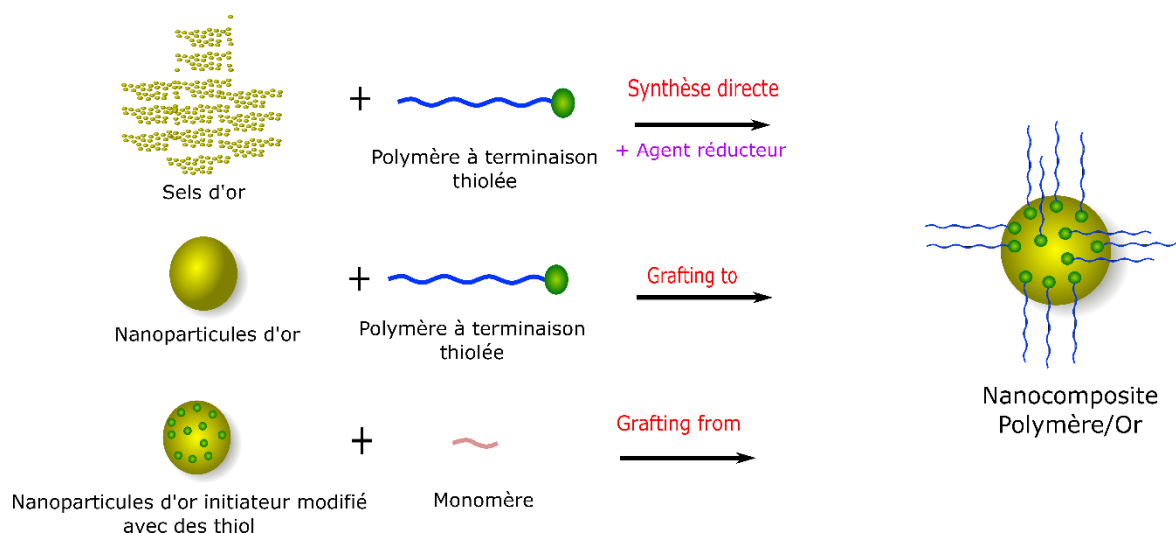


Il est important que les fonctions de stabilisation et de fonctionnalisation soient assurées par la même molécule car l'ajout d'un agent stabilisant en plus de l'agent de fonctionnalisation pourrait conduire à la formation de deux types de nanoparticules. C'est pourquoi les polymères contenant des groupes fonctionnels tels que  $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-CONH_2$ , et  $-OH$  sont utilisés car ces derniers ont une grande affinité pour les atomes et les ions métalliques, assurant la fonctionnalisation, tandis que les chaînes alkyles assurent la répulsion stérique. De plus, la présence d'éléments portant des doublets électroniques non liants contribue à la stabilisation des AuNPs métalliques à travers des "interactions" covalentes.

### 2. Synthèse des nanocomposites polymère-Au

Un choix approprié du polymère facilite également une synthèse des nanocomposites sans danger pour l'environnement, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un agent stabilisateur supplémentaire [62], [63]. En général, les polymères sont physisorbés à la surface des AuNPs pour minimiser la tendance à l'agrégation en créant une couche passive [64].

Les principales méthodes d'obtention des nanocomposites polymère-Au sont présentées en Figure III-2.



**Figure III-2** : Schéma représentant les différentes méthodes utilisées pour synthétiser les nanocomposites polymère-Au [65]

#### a. L'approche de synthèse directe

Dans le processus de synthèse directe, la réduction d'un précurseur d'or métallique (comme  $HAuCl_4$ ,  $AuCl_3$  ou  $KAuCl_4$  par exemple) est effectuée en présence de ligands polymères à terminaison polaire dans un solvant approprié ; commun au sel et au polymère. Dans la plupart des cas, les ligands polymères portent des groupes terminaux fonctionnels tels que des thiols ou des disulfures en raison de l'affinité élevée de l'or pour le soufre.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet une synthèse directe et facile en une seule étape de nanoparticules d'or stabilisées par un polymère multifonctionnel, sans nécessiter des réactions à plusieurs étapes et de purification [66], [67]. Ces méthodes sont généralement utilisées pour des AuNPs sphériques de petite taille avec des diamètres inférieurs à 10 nm [68].

### b. L'approche covalente

L'approche dite 'covalente' se divise en trois catégories : (i) la technique de "*Grafting to*", (ii) la technique de "*Grafting from*" et (iii) la post-modification de AuNPs préformées (*Post-synthetic modification method*, en anglais).

#### i. La technique de "*Grafting to*"

Ce procédé, appelé également greffage covalent, consiste en la fixation de chaînes de polymère à la surface de AuNPs préformées.

L'avantage principal de cette méthode est la possibilité d'utiliser un grand nombre de polymères. De plus, la synthèse est réalisée en une seule étape en mélangeant simplement les réactifs.

Les AuNPs qui en résultent sont très stables pendant des années sans modification de taille perceptible et peuvent être séchées et dispersées à plusieurs reprises. Un autre avantage important de la technique de greffage covalent est la possibilité d'obtenir une densité de greffage élevée de chaînes polymère à la surface des AuNPs.

#### ii. La technique de "*Grafting from*"

Cette approche consiste en l'amorçage puis la croissance de chaînes polymères à la surface des NPs, *i.e.* une réaction de polymérisation [69]. En général, des AuNPs passivées par un alkylthiol sont utilisées comme support pour la croissance du polymère.

Cette technique permet le contrôle de l'épaisseur de la couche de polymère en agissant sur les conditions de polymérisation telles que la concentration en monomère, la température et le temps de réaction. De plus, cette technique garantit également une distribution uniforme des chaînes de polymères à la surface des particules [70].

#### iii. La post-modification des AuNPs préformées

La méthode de modification post-synthétique repose sur une approche en deux étapes pour la préparation de AuNPs fonctionnalisées. Tout d'abord, les AuNPs sont générées par des méthodes conventionnelles, couramment par réduction au citrate [24] ou par la méthode en deux phases utilisant des alcanethiols comme agents stabilisants [43]. Cette première étape permet d'obtenir des AuNPs préformées avec des caractéristiques initiales, telles que leur taille et leur surface, contrôlées. Dans un second temps, les AuNPs préformées sont intégrées dans la matrice polymérique.

Cette méthode est la méthode la plus courante et la plus simple pour l'obtention de nanocomposites [67], [71], car le mélange des deux matériaux préparés peut éliminer les facteurs incertains dans la fabrication des nanocomposites d'or, tels que la dispersion de la taille des AuNPs et le poids moléculaire du polymère.

### 3. Conclusion partielle

Dans le cadre de notre projet, nous avons sélectionné deux approches distinctes, en fonction des caractéristiques des polymères étudiés ; en particulier la présence de groupes polaires dans le PMAA et leur absence dans le PE.

## **Chapitre III – A. Propriétés des nanoparticules et des nanocomposites**

---

Dans le cas du PMAA, en raison de la présence de groupements polaires de type carboxylate dans sa structure, nous avons privilégié l'approche de la synthèse directe. Cette méthode s'est avérée particulièrement adaptée pour assurer une incorporation efficace des AuNPs de faibles diamètres, tirant parti de l'affinité de ces groupes polaires avec les nanoparticules d'or.

En revanche, pour le PE, caractérisé par l'absence de groupements polaires, nous avons opté pour l'approche de post-modification. Cette stratégie s'est révélée la plus appropriée pour introduire les AuNPs de tailles réduites de manière contrôlée dans la matrice de PE, en permettant une modification ciblée des sites de liaison sans altérer les propriétés fondamentales du polymère.

## B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

Dans cette étude, nous avons adopté une approche directe pour la synthèse des nanoparticules d'or stabilisées par des chaînes de PMAA.

La méthode de synthèse utilisée est une adaptation de celle développée par John Turkevich [24]. Initialement développée pour la production de nanoparticules d'or, cette méthode s'appuie sur l'utilisation de citrates comme agents réducteurs et stabilisateurs. Le mélange est porté à ébullition pour favoriser la réduction du sel d'or selon le schéma présenté Figure III-3.

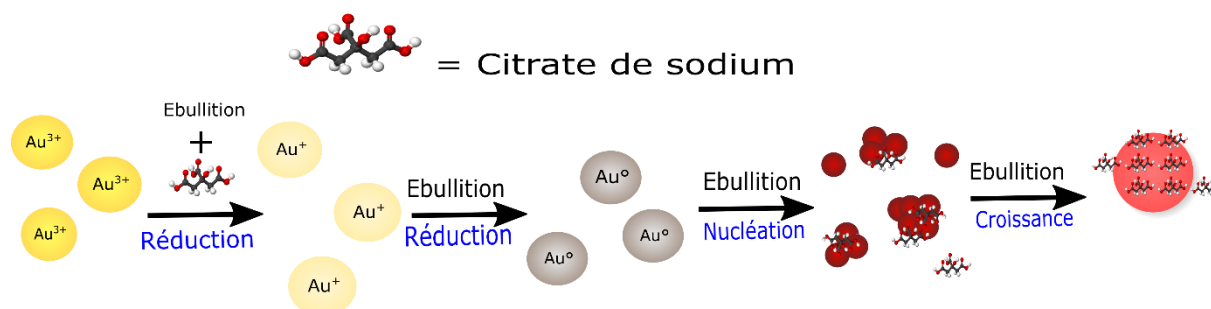


Figure III-3 : Schéma de la réaction de synthèse des AuNPs par la méthode de Turkevich [24]

Dans cette étude, nous avons remplacé les citrates par le PMAA sous sa forme basique (PMAA<sub>b</sub>). Sous cette forme, le PMAA apporte les groupements -COO<sup>-</sup> nécessaires pour la stabilisation des AuNPs comme dans le cas des citrates.

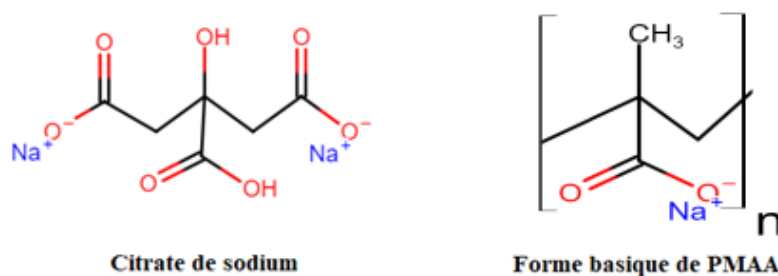
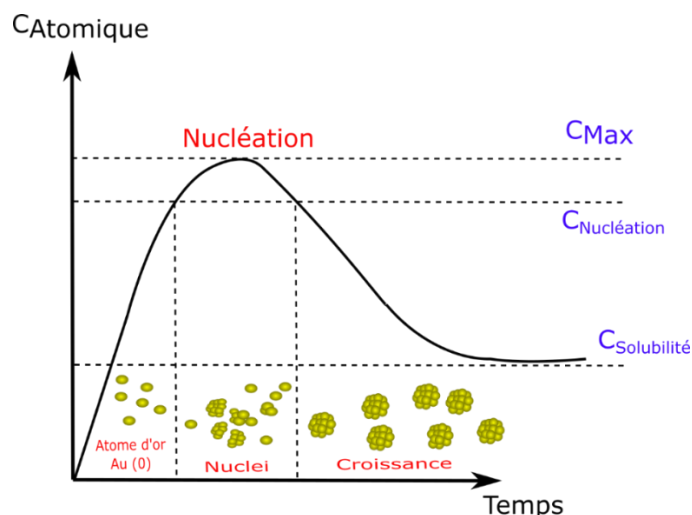


Figure III-4 : Présentation de la structure chimique de citrate de sodium et de la forme basique du PMAA

Dans la synthèse conventionnelle de nanoparticules métalliques, le composé précurseur subit une décomposition ou une réduction à l'état d'oxydation zéro, donnant ainsi des atomes qui serviront de germes de départ pour la formation des nanoparticules. Lorsqu'un sel précurseur est décomposé pour réaliser la synthèse, la nucléation suit généralement le mécanisme proposé par La Mer *et al.* [72], [73], [74] (Figure III-5).



**Figure III-5 :** Formation d'une population de particules par germination et croissance selon le mécanisme proposé par La Mer et al. [72], [73], [74].

Dans une première phase, la concentration des atomes métalliques augmente progressivement à mesure que le précurseur est réduit. Une fois la concentration d'atomes suffisamment élevée (supérieure à  $C_{\text{Nucléation}}$ ), ceux-ci commencent à s'agréger en petits clusters via un processus d'auto-nucléation dans le cas de la nucléation homogène. Les clusters peuvent alors croître pour devenir des particules stables. Le processus de croissance fait chuter la concentration d'atomes en solution, ce qui stoppe la formation de nouveaux clusters. La taille et la forme des particules sont alors déterminées par les conditions expérimentales (température, espèces en solution) qui influencent le mécanisme de croissance. Les atomes métalliques restants servent désormais à la croissance des germes selon un mécanisme dit « d'addition successive » conduisant à la formation de petites particules dites primaires. En raison d'une énergie de surface importante liée à leur taille, un vieillissement par mûrissement d'Ostwald (dissolution des entités les plus petites et recristallisation au profit des plus grosses) peut se produire. La taille et la forme des particules sont déterminées par les conditions expérimentales (température, espèces en solution) qui influencent le mécanisme de croissance.

La réaction typique de Turkevich présente une exception de ce mécanisme. Les nanoparticules tendent à former des agrégats qui se dispersent progressivement [75].

Dans le cadre de cette étude, nous exposerons en détail le protocole de synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs. En outre, nous examinerons l'influence des paramètres de synthèse sur la formation et les caractéristiques des PMAA-AuNPs. Enfin, nous aborderons les diverses méthodes employées pour une caractérisation approfondie des nanocomposites d'intérêt.

### 1. Réactifs

Les réactifs utilisés pour les expériences de synthèse sont les suivants :

- Un polymère d'acide méthacrylique en solution aqueuse à 30 % sous sa forme basique (PMAA<sub>b</sub>), de masse molaire  $5400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , fourni par Sigma Aldrich.
- Une solution d'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) de haute pureté (99,995 %), également fournie par Sigma Aldrich, dissoute dans de l'eau milli-Q pour obtenir une solution de concentration 0,05 M. La solution diluée était stockée à  $4^\circ\text{C}$ , à l'abri de la lumière, pour préserver sa stabilité.
- De l'acide chlorhydrique (HCl) à 37 %, fourni par VWR, pour acidifier le (PMAA<sub>b</sub>)

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

- Une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 28-30 %, fournie par Sigma Aldrich, pour basifier le milieu réactionnel.

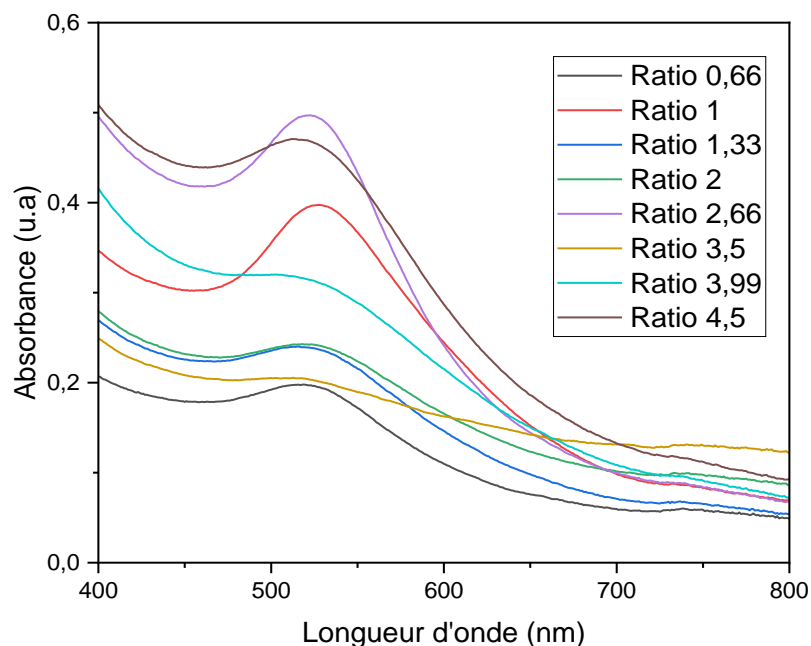
Tous les réactifs ont été utilisés comme reçus, sans purification supplémentaire.

### 2. Protocole

La synthèse des nanoparticules a été entreprise en ajoutant 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{HAuCl}_4$  (0,05 M) à une solution d'eau Milli-Q portée à ébullition (25 mL). Subséquemment, une solution de ( $\text{PMAA}_b$ ) (0,066 M) a été introduite rapidement dès la reprise de l'ébullition. Ce processus s'est accompagné d'un changement de couleur, passant du jaune pâle au violet, observé quelques secondes après l'ajout de la solution de  $\text{PMAA}_b$ . Ensuite, la couleur a évolué vers une teinte plus sombre de différentes nuances de rouge en fonction de la concentration de polymère.

### 3. Effet du rapport molaire PMMA/Au

La taille des nanoparticules est directement liée au volume de solution de  $\text{PMAA}_b$  ajouté dans la solution de sel d'or. Pour étudier cet effet, des expériences ont été réalisées en faisant varier le volume injecté de 125  $\mu\text{L}$  (ratio molaire  $\text{PMAA}_b/\text{Au} = 0,66$ ) à 845  $\mu\text{L}$  (rapport molaire  $\text{PMAA}_b/\text{Au} = 4,5$ ). Les nanoparticules d'or (AuNPs) obtenues selon ce protocole ont été analysées par spectrométrie UV-visible (Figure III-6). Les spectres présentent un pic d'absorption à environ 520 nm qui correspond à une résonance plasmon de surface localisée (LSPR). Il s'agit d'une oscillation collective des porteurs de charge libres à la surface des NP lorsque les fréquences de la lumière incidente et des porteurs de charge entrent en résonance [76], [77], [78], [79].



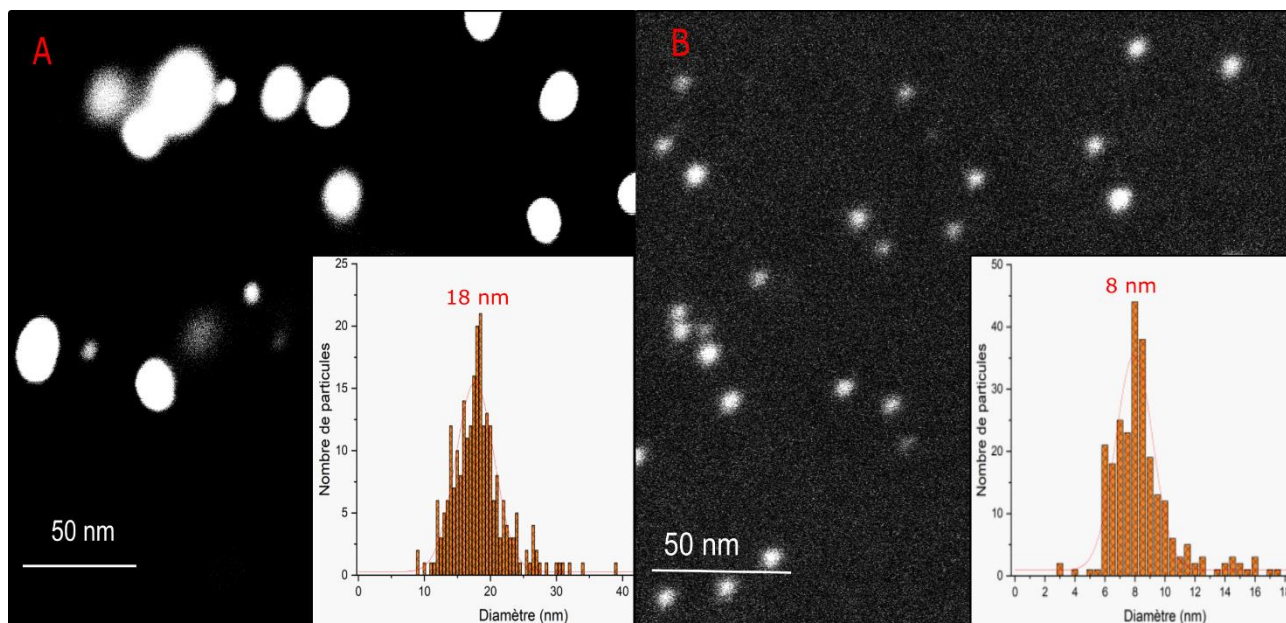
**Figure III-6 :** Spectres d'absorption en UV-visible des AuNPs stabilisées par différentes quantités de  $\text{PMAA}_b$

La position et l'intensité du pic d'absorption liée à cette résonance plasmon dépendent de la concentration en  $\text{PMAA}_b$ . Lorsque le ratio en  $\text{PMAA}_b$  augmente, la position du maximum d'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus basses et l'intensité augmente.

La position et l'intensité de ce pic variant en fonction de la taille, de la morphologie et de l'organisation des AuNPs [80], il découle des spectres de la Figure III-6 que les caractéristiques des NPs (taille, monodispersité de taille) varie avec la concentration de  $\text{PMAA}_b$ .

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

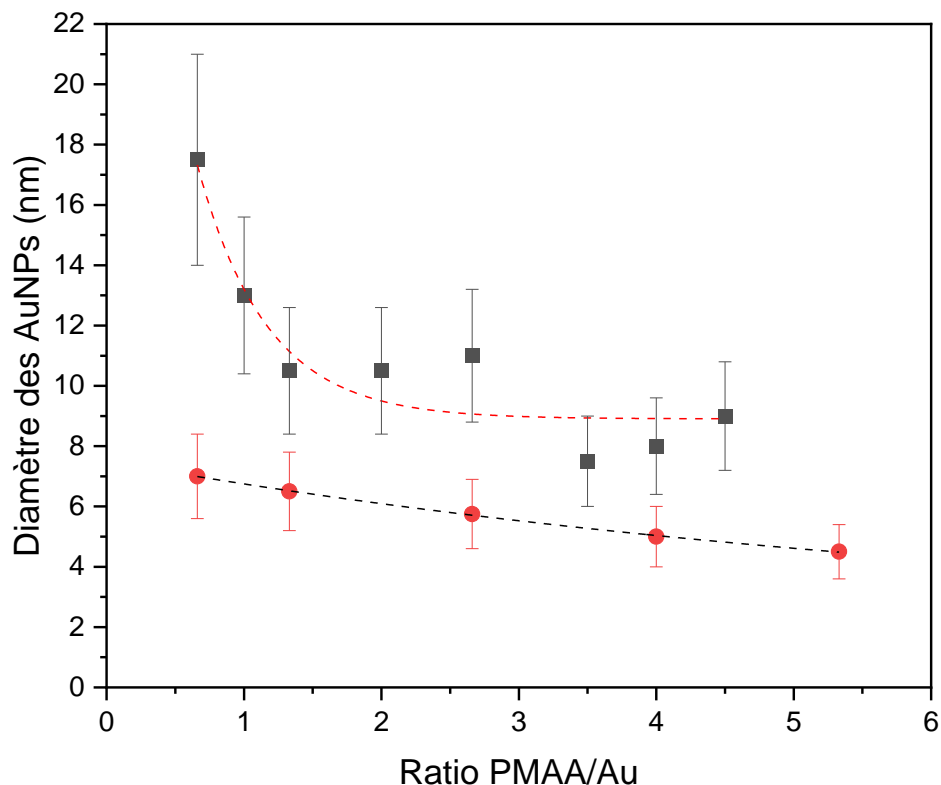
Plus précisément, leur taille diminue lorsque le ratio en PMAA<sub>b</sub> augmente. Cette évolution a été validée par analyse par microscope électronique à balayage (Figure III-7). Les clichés des NPs formées aux bornes de la gamme des ratios PMAA<sub>b</sub> /Au explorée montrent que les NPs formées sont de plus faibles tailles pour un ratio PMAA<sub>b</sub>/Au de 4,5 que pour un ratio de 0,66. Les distributions de tailles obtenues avec le logiciel ImageJ, en prenant en compte plus de 200 particules, sont centrées autour d'un diamètre de l'ordre de 18 nm pour un ratio PMAA<sub>b</sub>/Au égal à 0,66 et autour de l'ordre de 8 nm pour un ratio de 4,5.



**Figure III-7 :** Clichés de microscopie électronique à balayage des AuNPs stabilisées par le PMAA<sub>b</sub> avec des ratios PMAA<sub>b</sub>/Au de (A) 0,66 et (B) 4,5. Les distributions des tailles sont réalisées sur 250 particules.

Un deuxième lot de nanoparticules de diamètres plus faibles (variant de 4 à 7 nm) a été synthétisé en procédant à la même réaction, mais en inversant l'ordre d'addition des réactifs c'est-à-dire en introduisant d'abord le PMAA<sub>b</sub> puis le précurseur d'or dans l'eau en ébullition en faisant varier les rapports molaires PMAA<sub>b</sub>/Au entre 0,66 et 5,4. Nous avons attribué la taille réduite des particules formées dans ce lot à la présence du stabilisant (PMAA<sub>b</sub>) dans la solution avant l'introduction du précurseur d'or. À leur introduction les ions interagissent avec le stabilisant avant la réduction. Celui-ci, en se plaçant à l'interface, stoppe la croissance des NPs plus tôt. À l'inverse, lorsque le PMAA<sub>b</sub> est introduit après le sel d'or, la réduction a lieu préalablement à la stabilisation, laissant le temps aux AuNPs de se développer davantage.

Dans les deux cas, une dépendance de la taille des AuNPs avec le rapport molaire polymère-Au a été observée (Figure III-8). Cela est dû à la présence du PMAA<sub>b</sub>, qui, en plus de servir d'agent stabilisant pour les AuNPs, agit également comme agent de fonctionnalisation dans la croissance des AuNPs. Un tel effet a déjà été observé avec d'autres agents stabilisants, que leur mode d'action soit chimique comme dans le cas du citrate [81], ou stérique comme les protéines [82] et les dendrimères [83].



**Figure III-8 :** Diamètres moyens des AuNPs obtenus par la synthèse de type Turkevich (carrés noirs) et en inversant l'ordre d'ajout des réactifs (points rouges) en fonction du rapport molaire PMAA<sub>b</sub>/Au. Les diamètres moyens reportés sont évalués par analyse d'image à partir de clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB)

Avec ce protocole, les plus petites nanoparticules d'or formées ont une taille moyenne d'environ 4,8 nm. Ces tailles, bien que faibles, ne correspondent pas à ce qui est recherché dans le cadre de cette thèse. En effet, comme indiqué dans les précédents chapitres, les hypothèses sur lesquelles est basé ce travail sont l'augmentation de l'effet de la dose déposée grâce à l'utilisation des électrons secondaires issus de l'absorption du rayonnement par les nanoparticules et la mise en place d'une activité catalytique permettant de favoriser certaines réactions devant d'autres pendant l'étape chimique de l'irradiation. Concernant le premier processus, il est important de réduire l'auto-absorption des électrons secondaires par les nanoparticules elles-mêmes. Concernant le second processus, les diamètres recherchés doivent être compris entre 1,4 et 3,8 nm, afin de maximiser l'activité catalytique qui a été démontrée plus élevée pour des AuNPs de diamètres compris dans cet intervalle par rapport aux nanoparticules plus grandes [84], [85].

#### 4. Synthèse de nanoparticules d'or fluorescentes stabilisées par le PMAA

Pour obtenir des nanoparticules d'or de quelques nanomètres, nous nous sommes inspirés des méthodes de synthèse des AuNPs de taille inférieure à 4 nm [86], [87]. Ces méthodes utilisent généralement un agent stabilisant volumineux (tel qu'un polymère, un dendrimère ou une protéine) possédant des groupements fonctionnels présentant une forte affinité avec l'or (-SH, -NH<sub>2</sub>, -COOH).

Nous avons donc cherché à augmenter la quantité de PMAA<sub>b</sub> dans la solution, afin de créer un encombrement qui inhibe la croissance des nanoparticules formées.



## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

De plus, une évaluation de l'influence du pH et de la température du milieu réactionnel a été entreprise pour chaque étape.

### a. Étude de l'effet du pH et de la température sur la synthèse des NPs

Le protocole suivi est celui décrit dans le paragraphe I.A. 2. Des essais ont également été réalisés en inversant l'ordre d'ajout des réactifs.

Nous avons procédé à une évaluation de l'effet du pH initial de la solution et de la température. Le pH de la solution varie de 3 à 10 en fonction de l'ordre d'ajout des réactifs. La synthèse a été réalisée soit à température ambiante, soit à 100°C. L'influence des formes acide et basique du PMAA a également étudiée. Pour ces expériences, le rapport molaire PMAA/Au choisi est de 80 ce qui correspond à 5,40 g de PMAA<sub>5</sub> acide (PMAA<sub>a</sub>) (obtenu en ajoutant 12 mL de HCl (4 M) à 25 mL de la solution commerciale de PMAA<sub>b</sub>), ou à 15 mL de la solution commerciale de PMAA<sub>b</sub>. Les observations provenant de ces essais sont résumées dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1 : Effet du pH et de la température sur le processus de précipitation**

Réactif ajouté en premier	2 <sup>ème</sup> réactif	pH du milieu réactionnel après l'ajout du 1 <sup>er</sup> réactif	Température	Observation	Satisfactions
HAuCl <sub>4</sub>	PMAA <sub>a</sub>	3	100°C	Changement de couleur du jaune vers jaune pâle après environ 1 min.	Bonne
	PMAA <sub>a</sub>		Ambiante	Formation d'agrégats noirs insolubles après environ 45 min.	Nulle
	PMAA <sub>b</sub>		100°C	Changement immédiat de couleur du jaune pâle vers un marron sombre.	Moyenne
	PMAA <sub>b</sub>		Ambiante	Aucun changement n'a été observé après 60 min.	Nulle
PMAA <sub>a</sub>	HAuCl <sub>4</sub>	5	100°C	Changement de couleur de jaune vers jaune pâle après environ 1 min.	Bonne
	HAuCl <sub>4</sub>		Ambiante	Formation des agrégats noirs insoluble après environ 60 min.	Nulle
PMAA <sub>b</sub>	HAuCl <sub>4</sub>	10	100°C	Aucun changement n'a été observé après 30 min..	Nulle
	HAuCl <sub>4</sub>		Ambiante	Aucun changement n'a été observé après 60 min.	Nulle

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

L'avancement de la réaction de réduction du précurseur d'or par le PMAA a été évaluée par spectroscopie UV-visible après 30 min de réaction, comme illustré dans les Figure III-9 et Figure III-10. Un spectre de référence a d'abord été acquis avec le précurseur seul en solution. Ce dernier présente un pic d'absorbance intense à environ 288 nm correspondant aux ions Au (III).

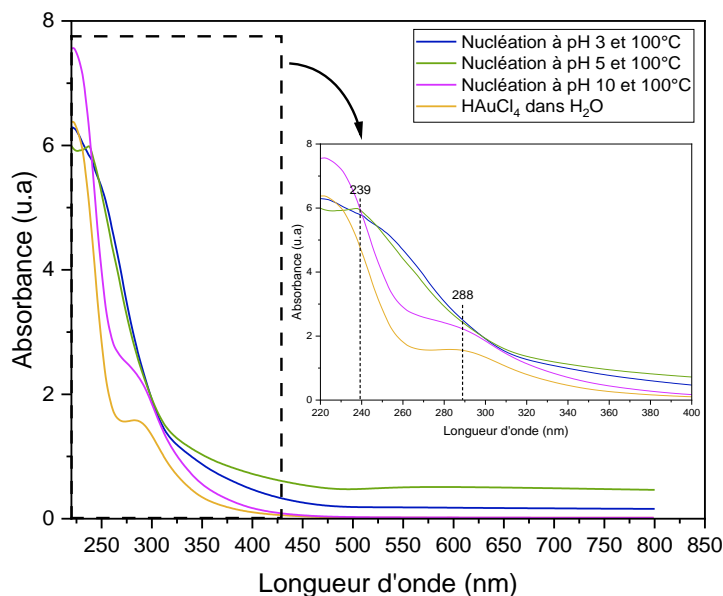


Figure III-9 : Suivi par spectroscopie UV-visible de la nucléation des AuNPs à 100°C, à différents pH

Pour des synthèses réalisées à des valeurs de pH comprises entre 3 et 5, à une température de 100°C, la disparition complète du pic à 288 nm est accompagnée par l'apparition simultanée d'un nouveau pic à environ 239 nm, attribuable aux ions Au (I) [88].

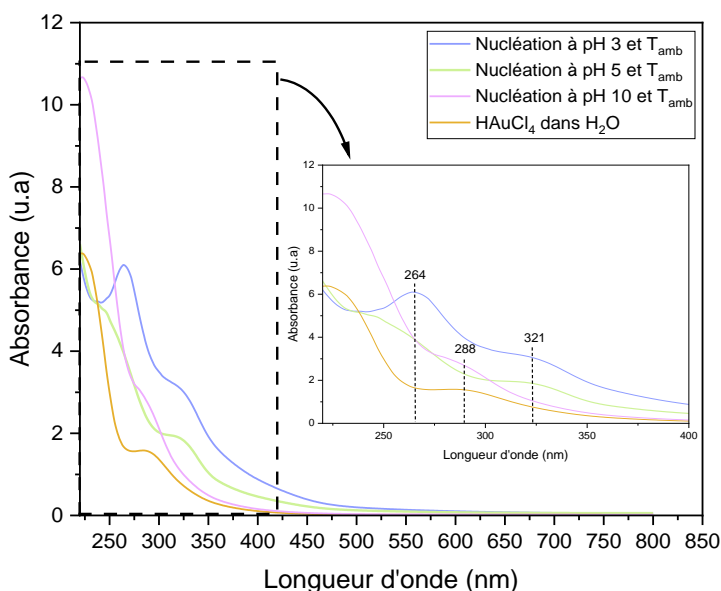


Figure III-10 : Suivi par spectroscopie UV-visible de la nucléation des AuNPs à température ambiante, à différents pH

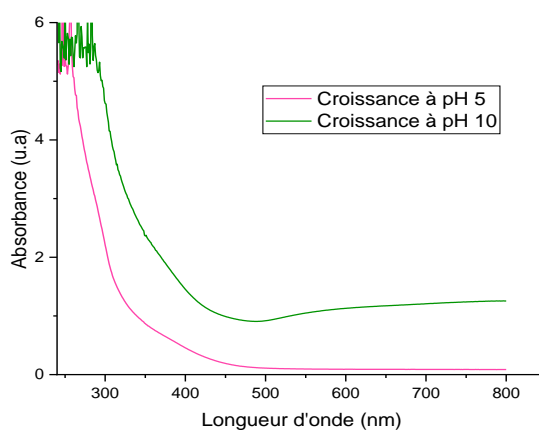
## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

À température ambiante, le pic caractéristique de l'absorbance des ions Au (III) reste présent, suggérant que l'agitation thermique est nécessaire pour déclencher la réduction du sel d'or à un état d'oxydation +1 quel que soit le pH. L'origine des pics vers 264 nm et 321 nm n'est pas actuellement connue. Toutefois, ils peuvent être associés aux agrégats noirs insolubles observés durant la synthèse (Tableau III-1).

Lorsque le pH a été ajusté à des valeurs basiques, aucun changement significatif n'a été observé sur l'absorbance du pic caractéristique des ions Au(III) aux deux températures testées. Il est important de noter qu'aucun changement significatif n'a été observé, dans les 18 mois suivant la mise en suspension dans les conditions identiques aux conditions de la synthèse. Cette observation suggère que le système reste stable à température ambiante et que la réduction du sel d'or ne se produit pas spontanément dans ces conditions.

Dans les expériences réalisées, la réduction du sel d'or ne semble se produire de manière contrôlée que lorsque le réactif est maintenu à la température d'ébullition de l'eau (100°C) et à une valeur de pH comprise entre 3 et 5.

Toutefois, nous avons constaté que les conditions mentionnées précédemment ne semblent pas être suffisantes pour favoriser le processus de réduction de l'or Au (I) en Au (0), qui est essentiel pour l'amorçage de la germination suivie de la croissance des AuNPs. L'idée a donc été de réduire le niveau de charges positives dans le mélange en y ajoutant du PMAA<sub>b</sub>. En effet, à des pH compris entre 3 et 5, le PMAA est uniquement sous forme acide. L'analyse des spectres UV-Visible (Figure III-11) des solutions obtenues a montré que la réaction de réduction des ions Au(I) en or métallique (état d'oxydation zéro) est très efficace en milieu basique. Cette réaction se traduit par la disparition du pic à 239 nm, caractéristique des ions Au(I).



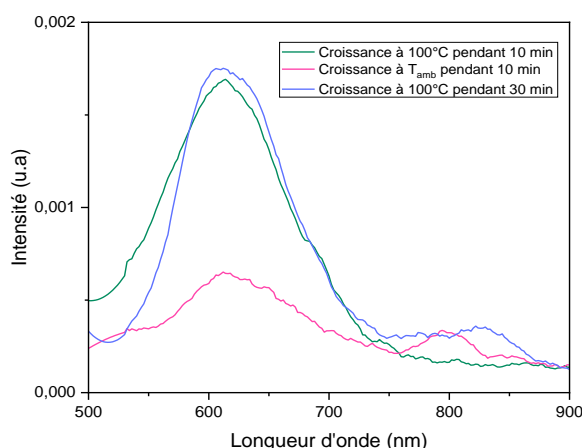
**Figure III-11** : Spectres UV-visible de la croissance des AuNPs à différents pH

Les suspensions obtenues se caractérisent par l'absence du pic lié à la résonance plasmonique, ce qui atteste que les nanoparticules ont un diamètre inférieur à 4 nm [89]. L'insolation avec de la lumière UV (395 nm) des solutions de nanoparticules ont montré qu'elles exhibaient des propriétés de fluorescence dans le visible et de telles propriétés ne sont observées dans les AuNPs que si leurs dimensions sont inférieures à 3 nm. En effet, à ces dimensions, les niveaux d'énergie apparaissent comme discrets et non plus comme un continuum autour du niveau de Fermi et les transitions y seraient interdites [90], [91], [92].

### b. Optimisation des conditions de synthèse

Dans la section a. de ce travail, les paramètres de synthèse des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le PMAA<sub>a</sub> ont été établis. Afin d'approfondir notre compréhension, nous avons entrepris une série de répliques en maintenant un environnement acide (pH = 3) et une température de 100°C pendant 30 minutes pour la nucléation, puis un pH basique (pH=10) pour la phase de croissance.

Des variations de la température du milieu réactionnel pendant la croissance et de la durée de la croissance ont été testées afin d'en explorer l'influence sur la distribution des tailles des AuNPs et de les optimiser en conséquence. Les spectres de photoluminescence obtenus sont présentés dans la Figure III-12.



**Figure III-12** : Spectres de photoluminescence des AuNPs obtenus en modifiant la température et la durée de la croissance

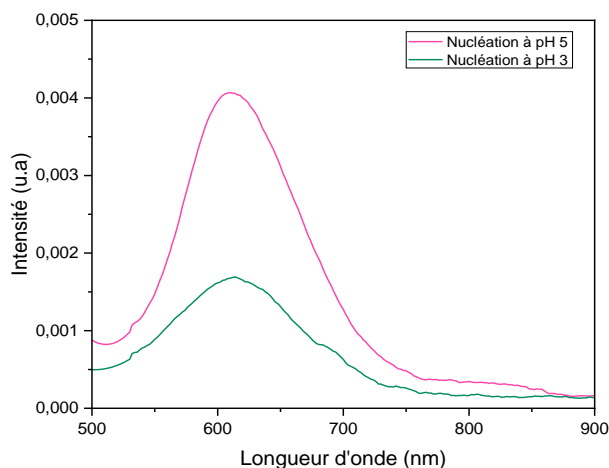
Les résultats obtenus montrent un effet significatif de la température du milieu réactionnel sur la croissance des nanoparticules.

Les expériences de croissance à température ambiante ont révélé la présence d'au moins deux populations différentes comme l'indique la présence des deux pics principaux autour de 620 et 800 nm et le pic annexe en épaulement du pic à 800 nm.

Il donc nécessaire d'augmenter la température de croissance à 100°C afin d'obtenir une population importante avec une taille donnée de nanoparticules. Toutefois, il est important de limiter le temps de croissance afin d'éviter la formation d'une seconde population, même réduite, comme observé lorsque la croissance a lieu à 100°C mais pendant 30 minutes.

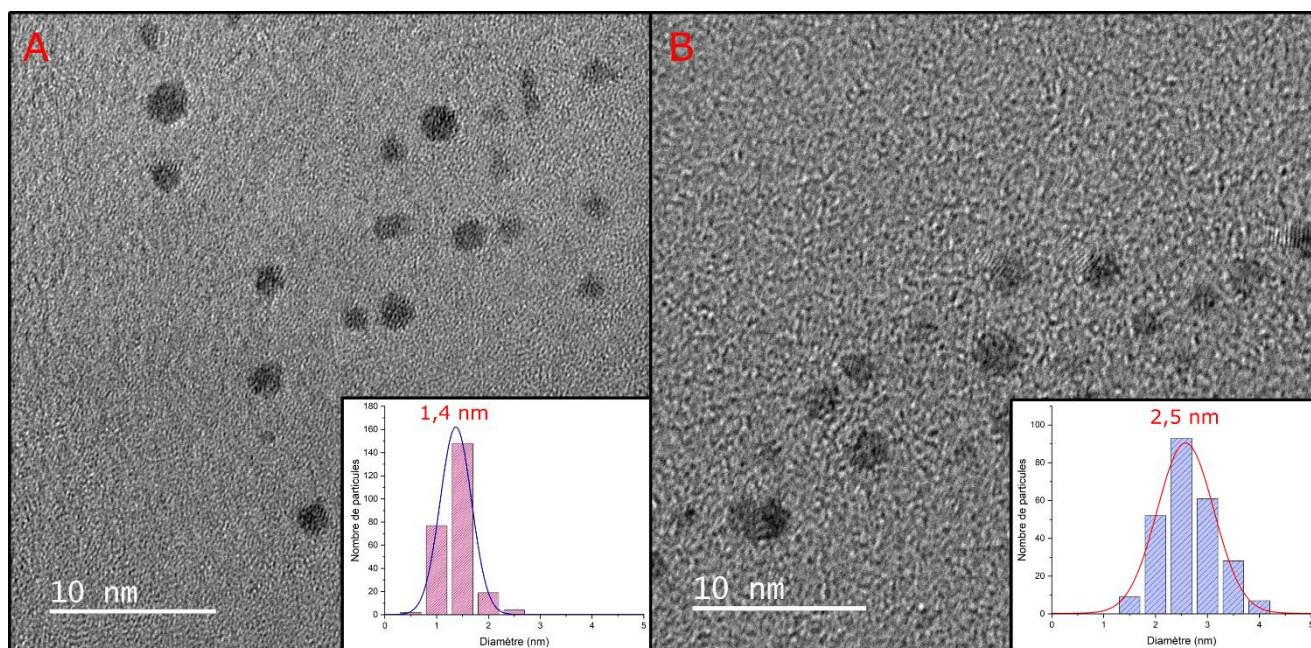
Les données obtenues permettent de conclure qu'un chauffage à 100°C pendant 10 min pendant la phase de croissance permet d'obtenir des AuNPs de taille homogène.

Par ailleurs, la photoluminescence des AuNPs varie considérablement avec la valeur de pH de la solution pendant la nucléation. L'intensité maximale a été obtenue à pH 5 (Figure III-13).



**Figure III-13 :** Spectres de photoluminescence finaux des AuNPs, obtenues en modifiant le pH de l'étape de nucléation (croissance à 100°C pendant 10 minutes)

Les résultats par microscopie électronique en transmission (Figure III-14) confirment les conclusions précédentes en démontrant clairement la formation des AuNPs de taille homogène et non agrégées. D'après ces clichés, les AuNPs produites ont un diamètre moyen de l'ordre de 2,5 nm à pH 3 et 1,4 nm à pH 5.



**Figure III-14 :** Clichés de microscopie électronique en transmission des AuNPs obtenus avec une étape de nucléation à (A) pH 5 et (B) pH 3 (croissance à 100°C pendant 10 minutes)

### c. Conclusion sur le protocole de synthèse

En s'inspirant des conditions réactionnelles de la synthèse de Turkevich, et à travers cette étude, nous pouvons conclure sur un protocole permettant l'obtention de AuNPs fonctionnalisées avec le PMAA (PMAA-AuNPs) (Figure III-15), en optimisant les paramètres (pH, T°) pour chaque étape du protocole. Ce protocole en deux phases permet la germination et la croissance contrôlée des AuNPs dont les diamètres finaux sont inférieurs à 3 nm.

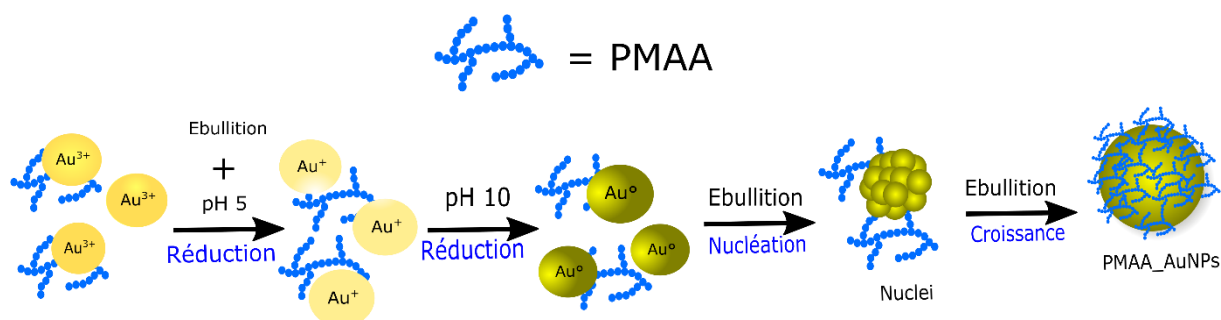


Figure III-15 : Protocole de synthèses des PMAA\_AuNPs

Le polymère reçu de Sigma Aldrich se présente sous la forme d'un sel de sodium. La première étape consiste à passer à la forme acide en ajoutant le volume nécessaire d'acide chlorhydrique (4 M) afin d'atteindre un pH de 5. Le sel d'or est ensuite additionné au mélange qui est porté à ébullition pendant 30 minutes afin de réduire l'or Au(III) en Au (I). Ce processus de réduction est favorisé par la combinaison du pouvoir réducteur modéré du PMAA<sub>a</sub> et d'une cinétique de réaction accélérée par la température [93].

La suite consiste à réduire l'or Au(I) en Au (0). Pour cette étape, le chauffage de la solution est arrêté et la solution est laissée à température ambiante le temps nécessaire à son refroidissement. Le pH de la solution est ajusté 10 avec du NH<sub>4</sub>OH (7 M) une fois la solution à température ambiante. L'étape de chauffage subséquente, jusqu'à ébullition, constitue l'étape de croissance. Sa durée est limitée à 10 minutes pour obtenir des AuNPs monodisperses.

Suite à la synthèse des nanoparticules, la suspension est soumise à une étape de purification pour éliminer les ions résiduels en solution. Cette purification est réalisée en mélangeant la suspension obtenue avec de l'acétone dans un rapport de volumes de 2 :1 (acétone : suspension des AuNPs), et en effectuant trois cycles de dispersion/précipitation de 10 minutes chacun.

L'efficacité de la purification est ensuite vérifiée par l'ajout de NaBH<sub>4</sub> à la suspension. Cette technique repose sur la réaction chimique entre le NaBH<sub>4</sub> et les ions or présents en solution. En l'absence d'ions or, la couleur de la suspension ne change pas, confirmant ainsi l'efficacité de la purification.

Cependant, il est important de noter que cette technique n'est pas suffisante pour garantir l'absence totale d'ions or. D'autres techniques de vérification, comme la spectroscopie XPS, sont nécessaires pour confirmer ce résultat et obtenir une analyse plus précise de la composition de la suspension.

Une fois la purification effectuée, la solution obtenue est laissée sous vide à une pression de 100 mbar et une température de 25°C pendant une durée de 2 heures au bout desquelles. Elle est ensuite redispersée dans 25 mL d'eau milli-Q pour obtenir le produit final.

### 5. Caractérisation des matériaux d'intérêt

La suspension de nanocomposites PMMA-AuNPs fluorescentes obtenue par le protocole décrit ci-dessus, dans la section I.A. 4. b. , contient un pourcentage molaire de 1,25% en AuNPs dans le PMAA. Ce pourcentage est obtenu en calculant le nombre de mole des AuNPs par mole de PMAA.

Des suspensions contenant des pourcentages en AuNPs allant de 0,11% à 0,63% ont été obtenues par dilution de la suspension précédente par l'ajout d'un volume précis d'une solution de PMAA<sub>b</sub> (0,066 M) à pH 10 à température ambiante (Tableau III-2).

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

**Tableau III-2 :** Volume de PMAA basique ajouté pour obtenir des différents pourcentage en AuNPs dans les nanocomposites PMAA\_AuNPs

Pourcentages en AuNPs	0,11	0,12	0,13	0,16	0,2	0,31	0,63
V (suspension avec un pourcentage de 1,25% en AuNPs) mL	5	5	5	5	5	5	5
V (PMAA <sub>b</sub> ) mL	3	9	15,76	21	25,2	28	30,8

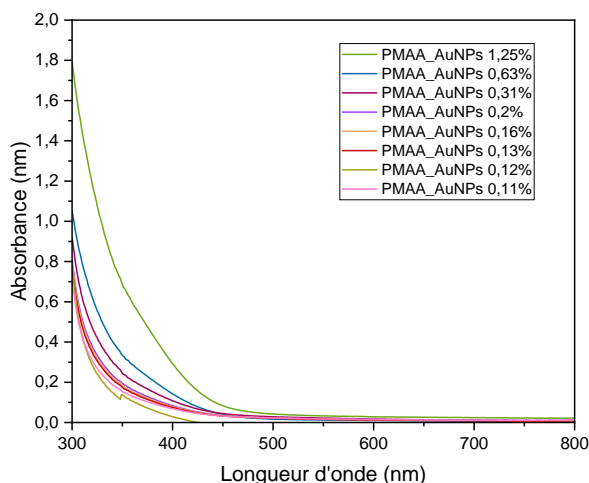
Les suspensions diluées, donc contenant un ratio plus élevé de polymère, ont elles aussi été purifiées selon le protocole décrit dans le paragraphe I.A. 4. c. .

Tout d'abord, nous avons procédé à une caractérisation par spectroscopie UV-visible des suspensions de PMAA-AuNPs dans une solution de PMAA. Une caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) a ensuite été effectuée afin d'étudier l'influence de la dilution dans la solution aqueuse de PMAA<sub>b</sub> sur la distribution en taille et la dispersion des PMAA-AuNPs.

Enfin, une analyse de la structure du polymère, en présence et en l'absence des nanoparticules d'or, a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sur des films secs. Cette technique est destinée à déterminer la possible influence de la présence de AuNPs sur la structure du polymère, à travers l'étude des vibrations des liaisons ou groupements composant sa structure.

### a. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Des suspensions contenant des pourcentages en AuNPs de 0,11% à 1,25% ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible dans le but de comprendre l'effet de la dilution sur les propriétés optiques des nanocomposites PMAA-AuNPs (Figure III-16).



**Figure III-16 :** Spectres d'absorption UV-visible des solutions de nanocomposites à différents pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice PMAA

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

La dilution des AuNPs dans le PMAA<sub>b</sub>, ne montre aucune modification significative dans le spectre UV-visible par rapport à la solution la plus concentrée. Cette observation suggère que les AuNPs sont stables et conservent leurs propriétés optiques caractéristiques même après avoir été diluées dans la solution de polymère. Cela pourrait indiquer une forte affinité entre les AuNPs et le polymère, empêchant toute agrégation significative conduisant à la modification de leurs propriétés optiques en présence du polymère.

### b. Caractérisation par microscopie électronique à transmission

La comparaison des clichés obtenus par microscopie électronique à transmission (MET) (Figure III-17) de la solution la plus concentrée en AuNPs (1,25%) et de la solution la plus diluée en AuNPs (0,11%) montre l'uniformité de la taille et de la forme des AuNPs.

(Figure III-17) de la solution la plus concentrée en AuNPs (1,25%) et de la solution la plus diluée en AuNPs (0,11%) montre l'uniformité de la taille et de la forme des AuNPs.

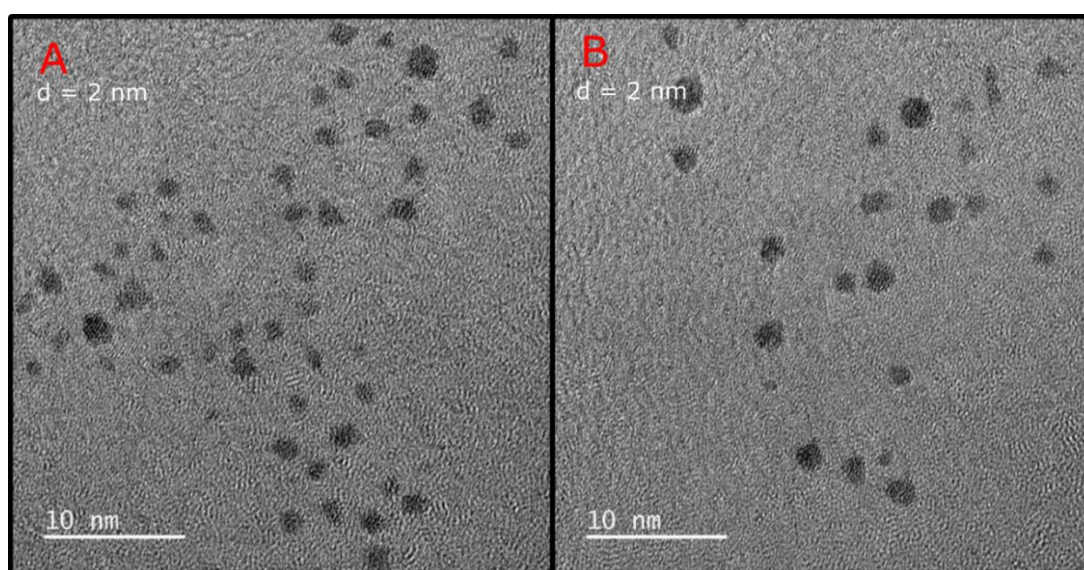


Figure III-17 : Clichés de microscopie électronique en transmission des PMAA\_AuNPs de pourcentage en AuNPs (A) 1,25% (B) 0,11%.

De plus, ces clichés montrent que les interactions entre les AuNPs-PMAA empêchent leur agrégation dans la gamme de pourcentage testée. Cette observation est en cohérence avec l'absence de changement dans le spectre UV-Visible en fonction du pourcentage observée précédemment.

### c. Caractérisation par spectroscopie IRTF

#### i. PMAA amphotère

Un film de PMAA amphotère (PMAA<sub>α</sub>), obtenu par *spin coating*, et ayant été soumis à des conditions identiques de pH et T° que celles appliquées lors de la synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs, décrite dans le paragraphe I.A. 4. c. mais sans ajout du précurseur H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>, a été caractérisé par spectroscopie IRTF, pour servir de référence.

La position et l'attribution la plus probable des pics d'absorption présents dans ce spectre sont répertoriées dans le Tableau III-3.



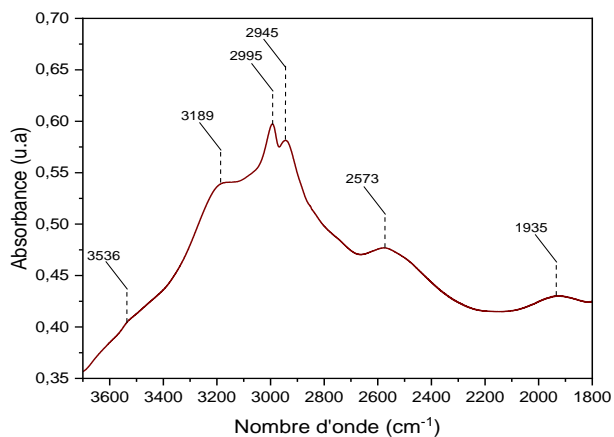


Figure III-18 : Spectre IRTF du PMAA $\alpha$  dans la région 3700 - 1800 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

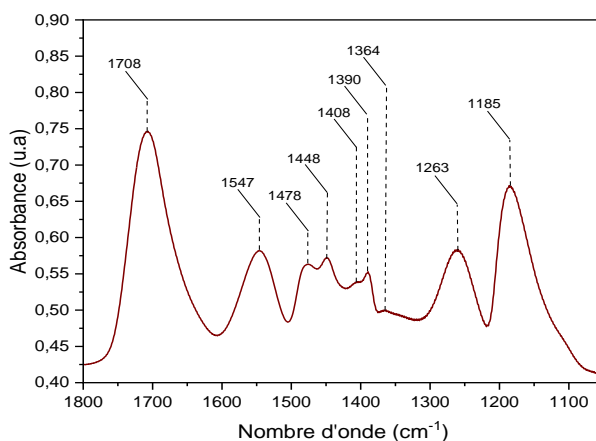


Figure III-19 : Spectre IRTF du PMAA $\alpha$  dans la région 1800 - 1050 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

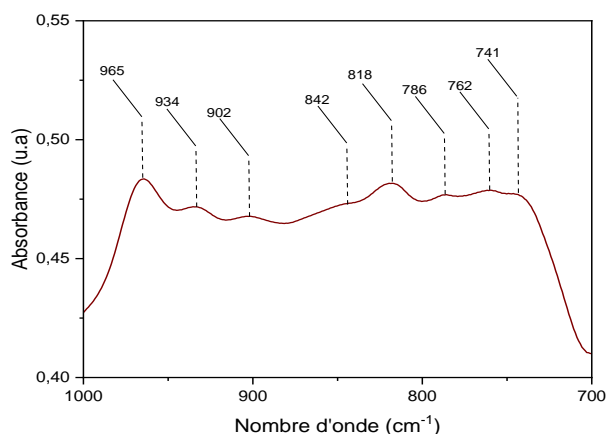


Figure III-20 : Spectre IRTF du PMAA $\alpha$  dans la région 1000 - 700 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

La région spectrale 1000-700 cm<sup>-1</sup>, constitue une convolution de pics dont les maxima sont pointés.

## **Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs**

---

L'analyse des spectres du matériau référence pour le nanocomposite PMAA-AuNP(1,25) montre la coexistence des formes acides et basiques du PMAA. Les nanoparticules auront donc deux sites « d'arimage » possibles, soit les sites carboxyliques, soit les sites carboxylates.

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

**Tableau III-3 :** Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge des films de PMAA<sub>a</sub> [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100], [101], [102]<sup>a</sup> : les vibrations  $\delta_{OH}$  et  $\nu_{C=O}$  interagissent (elles ne sont pas exclusives à une unique vibration)

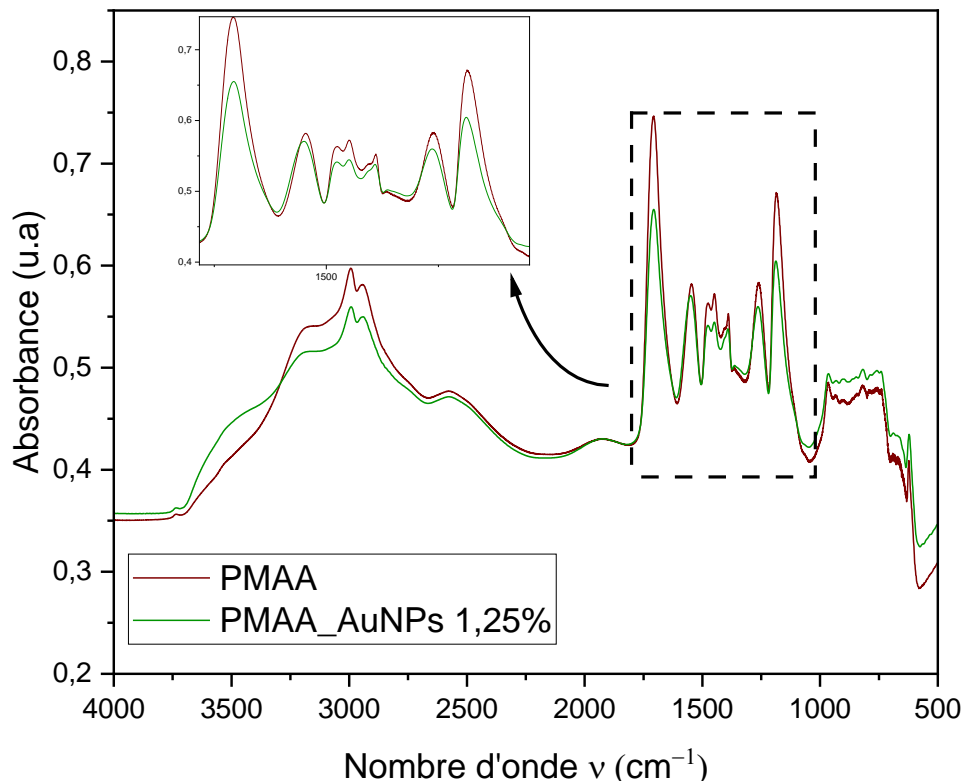
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Groupement ou fonction
3536	Élongation des liaisons O-H : $\nu_{OH}$	Acides carboxyliques peu liés
3189 <sup>2</sup> (3400-2600)	Élongation des liaisons O-H : $\nu_{OH}$	Acides carboxyliques fortement liés
3000-2800	Élongations asymétriques et symétriques des liaisons C-H : $\nu_{ACH}$ , $\nu_{SCH}$	Méthyles et méthylènes
2573	Harmoniques et combinaison des vibrations $\nu_{CO} + \delta_{OH}$	Acides carboxyliques fortement liés ; potentiellement sous forme de dimères
1708 <sup>3</sup>	$\nu_{C=O}$	Acides carboxyliques fortement liés
1547	Élongation asymétrique des liaisons dans $CO_2^-$ : $\nu_{AsCO_2^-}$	-CO <sub>2</sub> Na PMAA forme basique
1478	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $\delta_{As-CH_2-}$	Méthylène
1448	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>3</sub> : $\delta_{-CH_3}$	Méthyles
1408	déformation angulaire asymétrique dans le plan des OH des acides carboxyliques : $\delta_{AOH}$ + Déformation angulaire symétrique hors du plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{-CH_2-}$	Acides carboxyliques + Méthyles
1390 – 1360 Raies convoluées	Élongation symétrique des liaisons $CO_2^-$ : $\nu_{SCO_2^-}$ En pied de la raie à 1390 cm <sup>-1</sup> : Déformation angulaire symétrique dans le plan des liaisons CH dans -CH <sub>3</sub> : $\delta_{S-CH_3}$	-CO <sub>2</sub> Na (PMAA forme basique)  Méthyles
1261 <sup>a</sup>	Déformation dans le plan de l'angle C-O-H : $\delta_{OH}$	Acides carboxyliques
1185 <sup>a</sup>	Elongation des liaisons C-O $\nu_{C=O}$	Acides carboxyliques
965	Déformation angulaire symétrique dans le plan des OH des acides carboxyliques : $\delta_{SOH}$	
934	Déformation angulaire asymétrique hors du plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $\tau_{-CH_2-}$	
902	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>3</sub> : $r_{-CH_3}$	
842	Élongation du squelette C-C : $\nu_{C-C}$	
818	Élongation du squelette C-C : $\nu_{C-C}$	
762	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons C=O des acides carboxyliques $r_{C=O}$	
741	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $r_{-CH_2-}$	

<sup>2</sup> La position du maximum de ce massif est sûrement décalée vers les nombres d'onde plus bas, mais ne peut être indiquée plus finement à cause de la superposition avec d'autres bandes d'absorbance.

<sup>3</sup> La forme de la bande indique la présence d'au moins deux bandes convoluées

### ii. Effet des AuNPs sur la structure de PMAA

La Figure III-21 présente la comparaison des spectres infrarouge (IR) du polymère référence présenté ci-dessus et avec celui du nanocomposites à 1,25% de AuNPs à partir duquel seront obtenus les nanocomposites plus dilués.



**Figure III-21 :** Comparaison des spectres IRTF de PMAA <sub>$\alpha$</sub>  et de PMAA\_AuNPs 1,25% après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

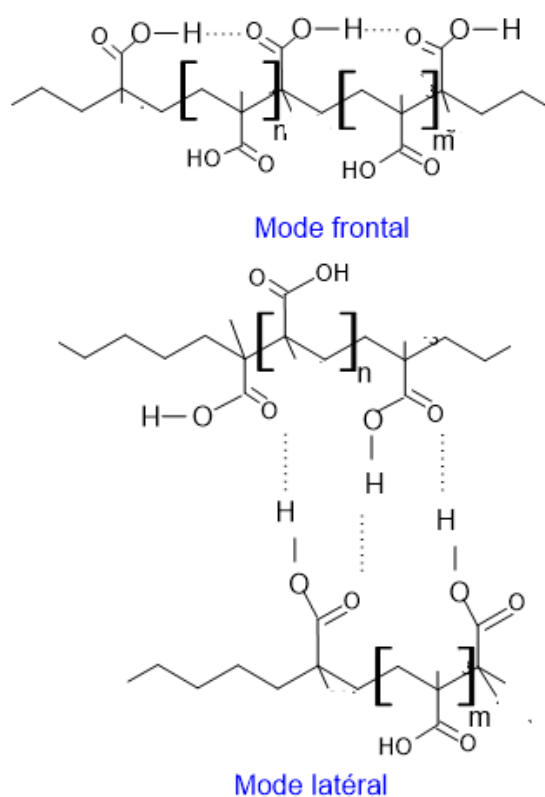
Les spectres n'ayant pas été obtenus sur des films ayant exactement la même épaisseur, la comparaison des absorbances n'est pas utile ici. Nous nous sommes donc concentrés sur les positions et formes des bandes d'absorption. Les principales différences constatées entre le spectre du PMAA <sub>$\alpha$</sub>  référence et celui du PMAA-AuNP (1,25) correspondent d'une part à un déplacement des positions des bandes d'absorption relatives aux vibration  $\nu$  CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1547 cm<sup>-1</sup>) et  $\nu_{C-O} + \delta_{OH}$  (1261 cm<sup>-1</sup>) et  $\delta_{as OH}$  des acides carboxyliques (1408 cm<sup>-1</sup>) vers des nombres d'onde plus élevés et d'autre part à l'augmentation du rapport entre les -OH acides faiblement liés et les -OH acides fortement liés.

Certains des modifications observées semblent contradictoires. Ainsi, l'augmentation des nombres d'ondes correspondant aux vibrations  $\delta_{OH}$  indique une augmentation de la force des liaisons dans lesquels ces groupements seraient impliqués alors que l'évolution des  $\nu_{OH}$  indique plutôt une réduction dans la force des liaisons hydrogènes. L'évolution des  $\nu_{CO}$  indiquerait quant à elle une réduction d'éventuelles liaisons hydrogène impliquant les atomes d'oxygène. Il est normal de penser en premier lieu à la mise en place de liaisons hydrogène en présence de liaisons polaires mais celles-ci ne sont pas les seules à pouvoir intervenir dans le déplacement des bandes d'absorption, des changements dans leur environnement ou dans leur organisation le long de la chaîne est également possible (tacticité, formes trans et formes gauche).

## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

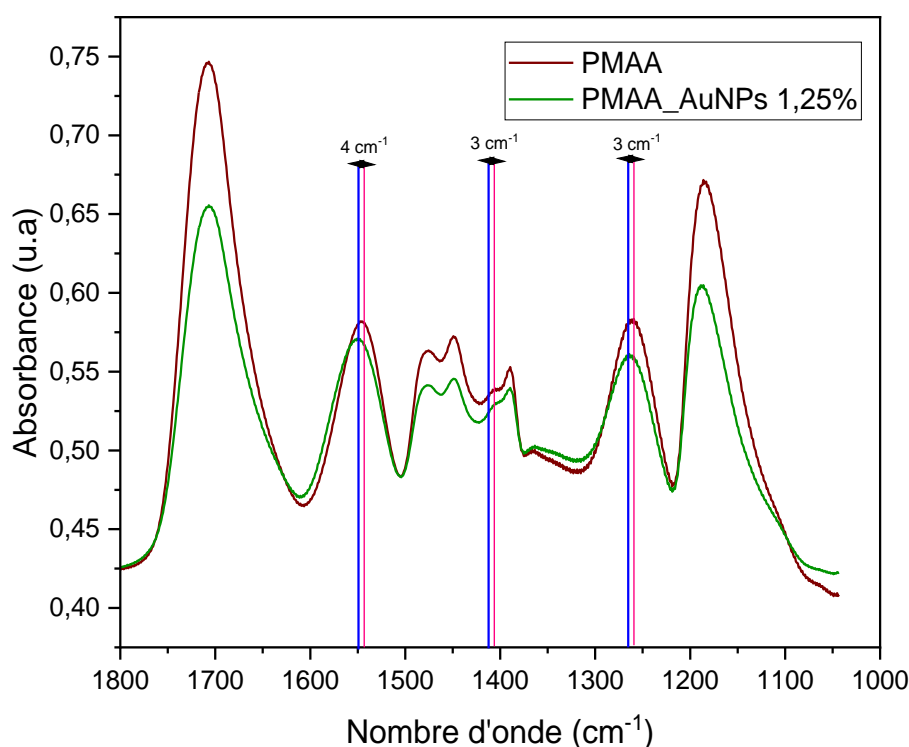
L'insertion des AuNPs dans le PMAA entraîne potentiellement des modifications légères dans l'organisation des groupements latéraux acides.

Si l'on se réfère aux travaux de Nakashima [103] sur le PMAA basés sur les études sur le poly(acide acrylique), PAA, le PMAA peut se présenter sous différentes conformations, associées à la mise en place de liaisons hydrogène de forces différentes entre les fonctions carboxyliques (Figure III-22). Ces groupements peuvent donc être libres ou peu liés soit à travers le C=O soit à travers l'hydroxyles. Dans nos spectres, ces groupements peu liés sont associées à la bande convoluée autour de  $3580\text{ cm}^{-1}$ . Les groupements acides fortement liés sont associés soit à des dimères soit à des « oligomères » formés par la mise en place de liaisons H entre les carbonyles et les hydroxyles d'acides proches. Ces oligomères sont surtout observés lorsque le pH augmente. En présence de carboxylates, on peut s'attendre à des interactions de type LH entre les acides carboxyliques et ces groupements.



**Figure III-22 :** COOH interne et terminal dans les formes oligomères linéaires [103]

La présence d'oligomères ou de dimères d'acides indique une structure compacte [103]. L'augmentation du ratio en acides contenant des OH libres ou peu liés après addition de AuNPs indique la diminution des groupements carboxyliques ou carboxylates établissant deux LH et par conséquent la formation de structures moins compactes.



**Figure III-23 :** Comparaison des spectres IRTF du PMAA<sub>α</sub> et de PMAA\_AuNPs 1,25% dans la région 1800 - 1050 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

### iii. Effet de dilution avec le PMAA basique

Comme dit plus haut, les nanocomposites ayant des pourcentages faibles en AuNPs ont été obtenus en diluant la solution de PMAA-AuNP(1,25) avec du PMAA<sub>b</sub>.

Dans l'objectif de comparer l'influence de cette addition sur les spectres des films de nanocomposites, et donc sur de potentielles modifications de l'environnement des groupes carboxyles et carboxylates, un film de PMAA<sub>b</sub> (0,066 M) a été caractérisé par IRTF. Cette étude permet également de comparer les spectres des deux formes, acide et basique, du polymère.

L'analyse comparative des spectres IRTF révèle des modifications significatives entre les films de PMAA<sub>α</sub> et PMAA<sub>b</sub>. La valeur plus élevée du rapport des intensités des bandes à 1571 cm<sup>-1</sup> et 1700 cm<sup>-1</sup> dans le PMAA<sub>b</sub> confirme l'augmentation attendue des groupements carboxylates dans la forme basique. La réduction de l'intensité de la bande à 1180 cm<sup>-1</sup> confirme également cette observation de la diminution de ratio en forme acide. Enfin, l'absence de la bande à 2575 cm<sup>-1</sup> dans le PMAA<sub>b</sub> indique l'absence de dimères d'acides, confirmant une structure monomère prédominante.

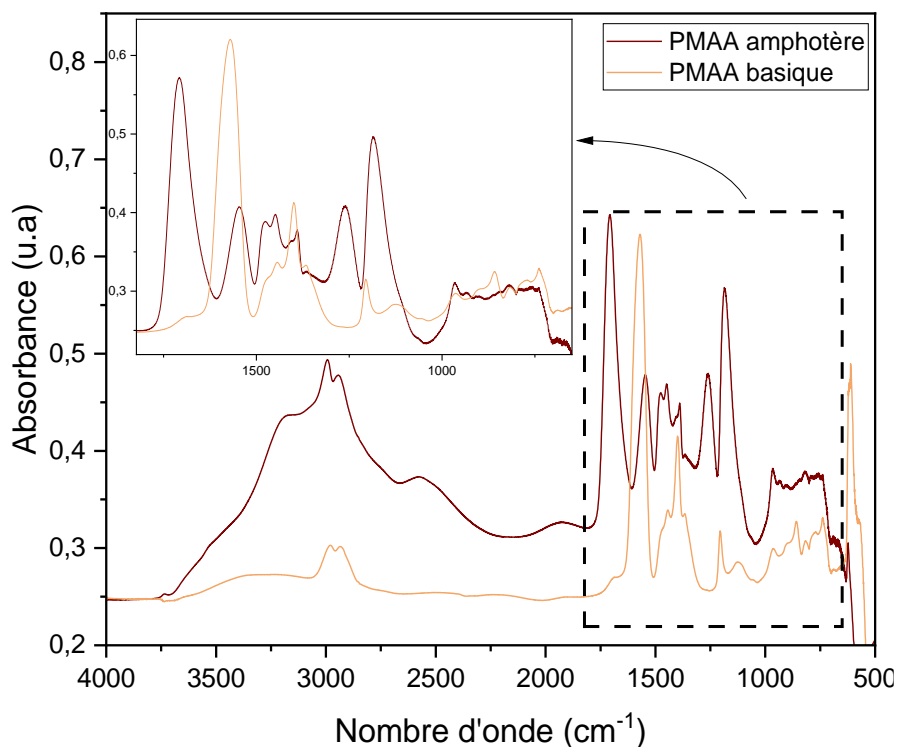
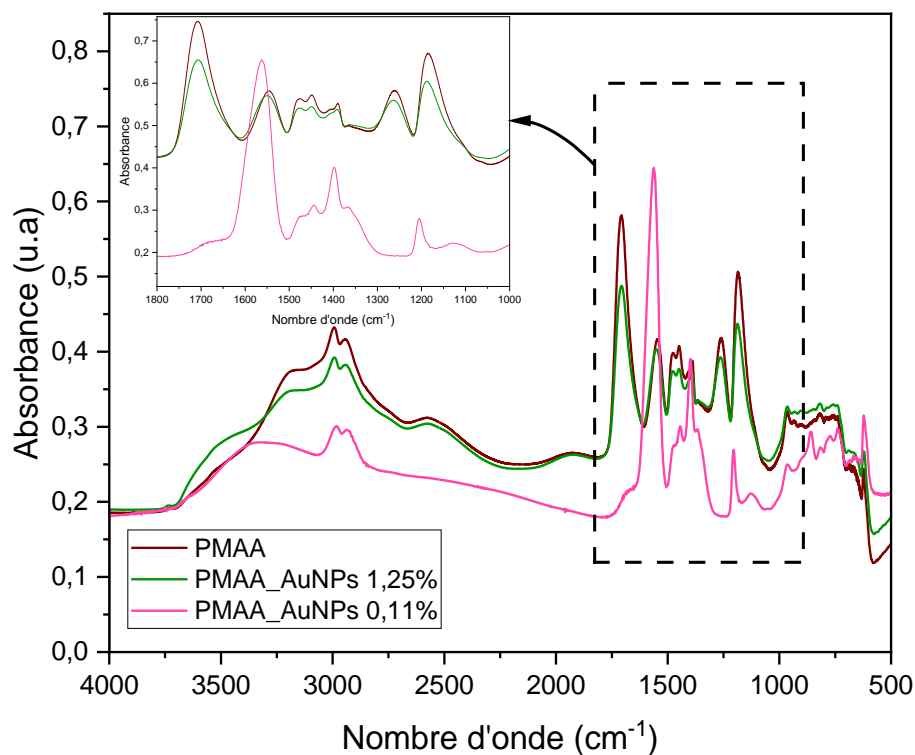
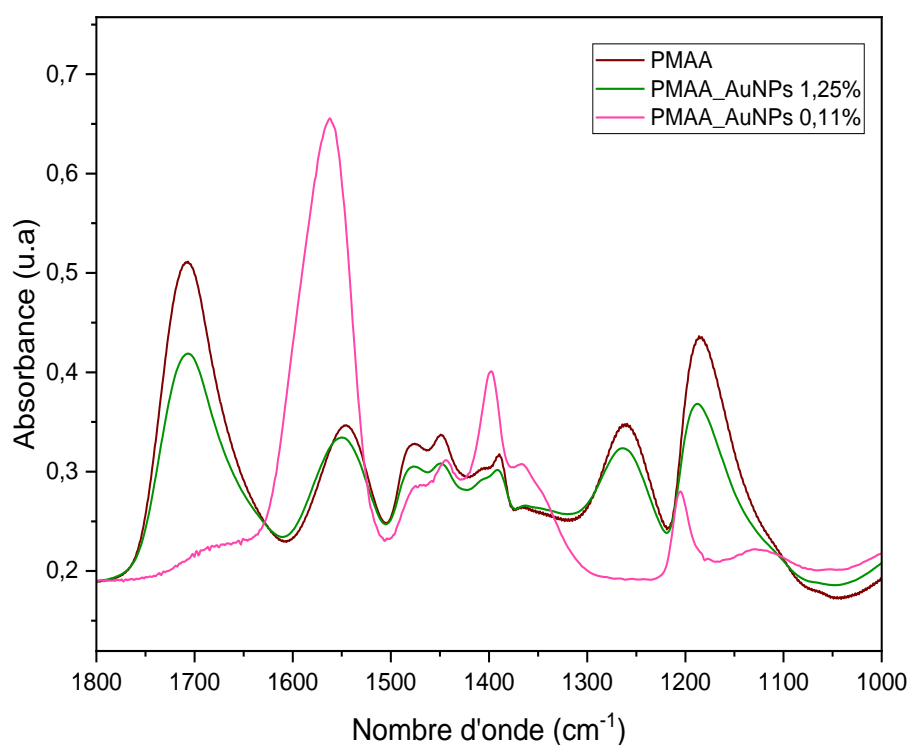


Figure III-24 : Comparaison des spectres IRTF de PMAA<sub>α</sub> et de PMAA<sub>β</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

La comparaison des spectres IRTF du film le plus concentré en AuNPs et du film le plus dilué en AuNPs (Figure III-24) montre plusieurs différences importantes. La première concerne le ratio des intensités des bandes d'absorption liées aux vibrations  $\nu_{CO_2^-}$  à  $1571\text{ cm}^{-1}$  et celles liées aux vibrations  $\nu_{C=O}$  autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . La proportion en groupements carboxylates augmente logiquement avec l'addition du PMAA<sub>β</sub> pour obtenir PMAA-AuNP (0,11) à partir de PMAA-AuNP (1,25). La conséquence de cette dilution est retrouvée dans la forme du massif  $\nu_{OH}$  dans les bas nombres d'onde. Dans le spectre des films de PMAA-AuNP (0,11), la descente vers la ligne de base est continue et la bande d'absorption autour de  $2575\text{ cm}^{-1}$ , associées aux combinaisons  $\nu_{C-O} + \delta_{OH}$ , surtout rencontrées dans des dimères d'acides [102], est absente. Les fonctions acides présentes dans ces matériaux établissent des liaisons hydrogène fortes mais dans des structures différentes de celles présentes dans le PMAA-AuNP (1,25) où les acides semblent préférentiellement associés en dimères ou libres. Par ailleurs, la participation des bandes d'absorption liées aux vibrations  $\nu_{C=O}$  relatives aux groupements acides dans le spectre est plus discrète et positionnée à des nombres d'onde plus faibles.



**Figure III-25 :** Comparaison des spectres IRTF de PMAA\_AuNPs 0,11% et de PMAA\_AuNPs 1,25% avec le spectre de PMAA<sub>a</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

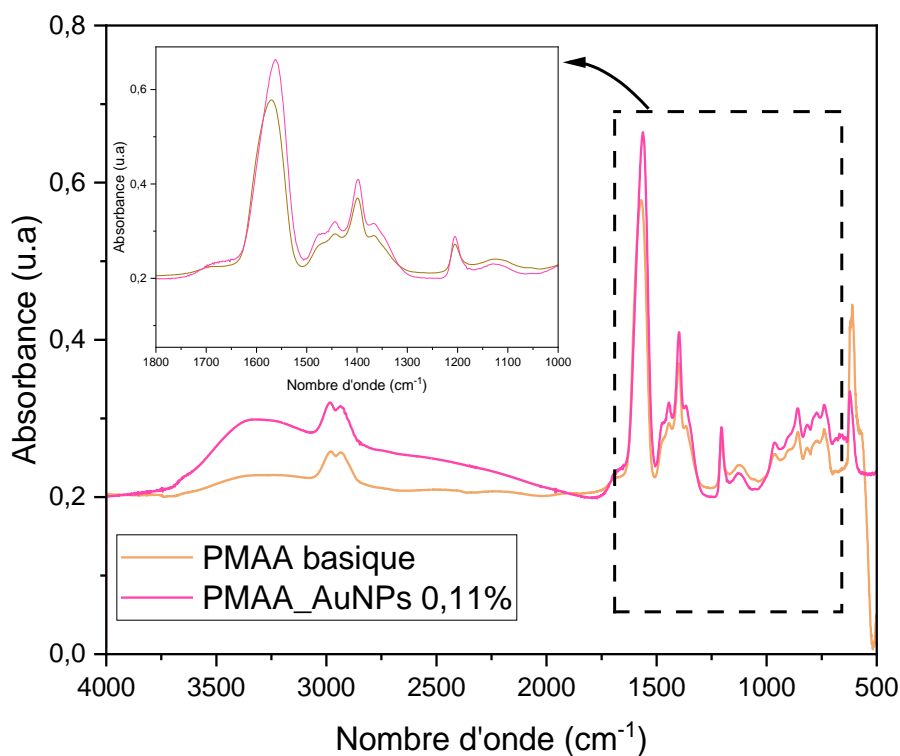


**Figure III-26 :** Comparaison des spectres IRTF de PMAA\_AuNPs 0,11% et de PMAA\_AuNPs 1,25% avec le spectre de PMAA seul dans la région 1800 - 1000 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

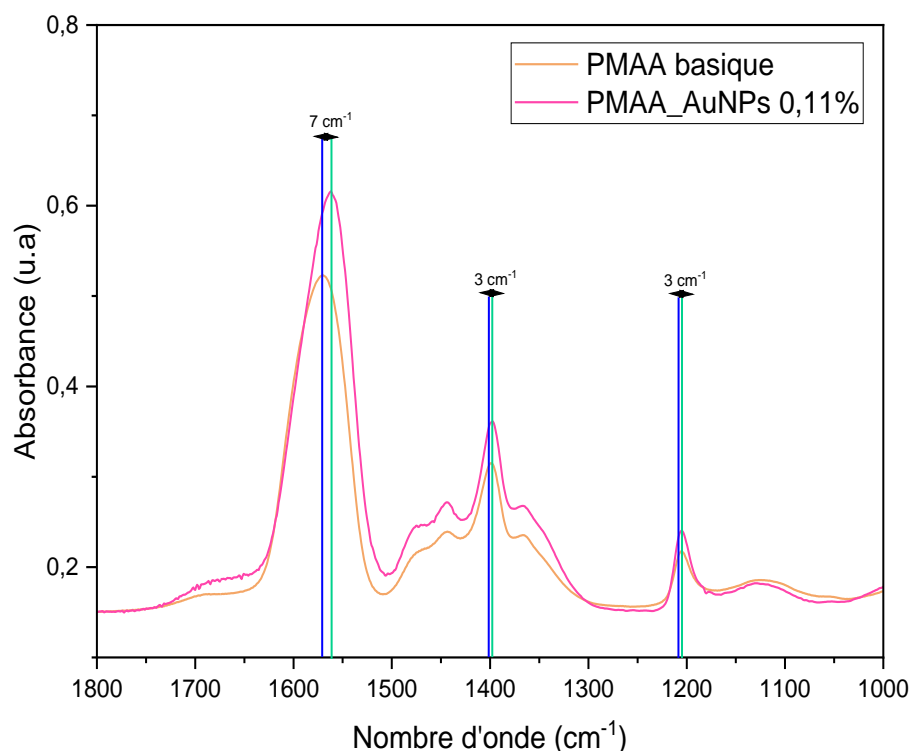


## Chapitre III – B. Synthèse des nanocomposites PMAA-AuNPs

Pour confirmer l'hypothèse associant les différences entre les spectres de films de PMAA-Au (0,11) et PMAA-Au (1,25) à l'ajout de PMAA<sub>b</sub> des spectres IRTF de PMAA-AuNPs (0,11%) et de PMAA<sub>b</sub> ont été comparés (Figure III-25). Cette comparaison montre principalement le déplacement des raies d'absorption relatives aux vibrations  $\nu\text{CO}_2^-$  (1568  $\text{cm}^{-1}$ ) asymétriques,  $\nu_{\text{C-O}}$  (1205  $\text{cm}^{-1}$ ) associées aux  $\delta_{\text{OH}}$  et de l'élongation symétrique des liaisons  $\nu\text{CO}_2^-$  asymétriques à (1398  $\text{cm}^{-1}$ ) vers des nombres d'onde plus faibles. Lorsque les spectres sont ramenés à la même quantité de CH à travers l'annulation des bandes d'absorption associées, il apparaît que les taux en acides carboxyliques dans les deux matériaux sont pratiquement identiques bien que plus élevés dans le nanocomposite. Par ailleurs, le massif large se propageant jusqu'à 2000  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre du PMAA-AuNP(0,11) est attribué aux phénomènes de diffusion.



**Figure III-27 :** Comparaison des spectres IRTF de PMAA\_AuNPs 0,11% avec le spectre de PMAA<sub>b</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement



**Figure III-28 :** Comparaison des spectres IRTF de PMAA\_AuNPs 0,11% avec le spectre de PMAA<sub>b</sub> dans la région 1800 - 1000 cm<sup>-1</sup> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

Les résultats obtenus à partir des spectres IRTF des AuNPs incorporées dans la matrice PMAA suggèrent que l'insertion des AuNPs dans la matrice polymère ne provoque pas de changements structuraux majeurs au sein de polymère. Des modifications spectroscopiques importantes sont clairement observées. Elles se concentrent principalement sur les bandes liées aux liaisons des acides carboxyliques et des carboxylates. Ces modifications révèlent une interaction spécifique entre les atomes d'or et les groupes oxygénés présents dans la matrice polymère. Cette interaction confirme la coordination des groupes carboxyliques et carboxylates avec les nanoparticules d'or dispersées dans la matrice.

De plus, les différences observées entre les spectres des échantillons avec des pourcentages d'or plus élevés et ceux avec des pourcentages plus faibles suggèrent que ces variations sont principalement dues à l'augmentation de la quantité de PMAA<sub>b</sub> dans l'échantillon dilué.

### C. Synthèse de nanocomposites PE-Au

La seconde partie de cette étude est consacrée à l'incorporation de nanoparticules d'or au sein d'une matrice de polyéthylène. Ce polymère est uniquement composé d'atomes d'hydrogène et de carbone liés par des liaisons simples et ne possède donc aucun groupement fonctionnel propice à la stabilisation des nanoparticules d'or.

L'absence de motifs polaires au sein du PE rend inapplicable l'approche de synthèse directe telle qu'employée pour les nanocomposites PMAA-Au. Dans ce contexte, il est nécessaire de fonctionnaliser les nanoparticules d'or avec de molécules thiolées, par exemple, avant leur introduction au sein du polymère.

Dans cette partie, l'influence des paramètres de synthèse sur la fonctionnalisation des AuNPs avec des alcanethiols est étudiée. Ensuite, le protocole régissant l'insertion des nanoparticules d'or fonctionnalisées au sein de la matrice PE sera exposé. Enfin, nous aborderons en détail les diverses méthodes de caractérisation mises en œuvre pour évaluer les propriétés physico-chimiques des nanocomposites PE-AuNPs, contribuant ainsi à une compréhension approfondie de leur structure.

#### 1. Réactifs

Les réactifs utilisés pour les expériences de synthèse sont les suivants :

- Polyéthylène (HDPE) en poudre, de masse molaire comprise entre 3000000 et 6000000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , fourni par Sigma Aldrich et utilisé sans purification ultérieure.
- Une solution d'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) de haute pureté (99,995 %), également fournie par Sigma Aldrich, dissoute dans de l'eau milli-Q pour obtenir une solution de concentration 0,05 M. Cette solution était stockée à 4°C, à l'abri de la lumière, pour préserver sa stabilité.
- Du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) de pureté (99 %), également fourni par Sigma Aldrich, utilisé comme agent réducteur.
- Du tétrahydrofurane (THF) de pureté (99 %), fourni par VWR, utilisé comme solvant dans les réactions de synthèse des AuNPs thiolées.
- Deux alcanethiols : 1-dodécane-thiol et le cyclohexane-thiol, de pureté supérieure à 98 %, fournis par Sigma Aldrich, utilisés comme ligands pour la stabilisation des AuNPs.
- Une solution d'hydroxyde d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à 28-30 %, fournie par Sigma Aldrich, utilisée pour basifier le milieu réactionnel.

Tous les réactifs ont été utilisés comme reçus, sans purification ultérieure.

#### 2. Synthèse des AuNPs fonctionnalisées par des alcanethiols

La fonction thiol (-SH) fait partie des groupes fonctionnels les plus étudiés en raison de sa forte affinité pour les AuNPs [15], [49], [104]. Pour cette raison, nous avons porté notre attention sur les alcanethiols, et plus particulièrement sur le 1-dodécane-thiol et le cyclohexane-thiol. Ces molécules sont choisies amphiphiles de manière à favoriser la miscibilité dans le PE. Ceci peut être atteint soit par la sélection d'une chaîne alcane longue, très proche du squelette du PE, soit par la sélection d'un alcane cyclique. La structure cyclique permet de simuler une chaîne infinie [105].

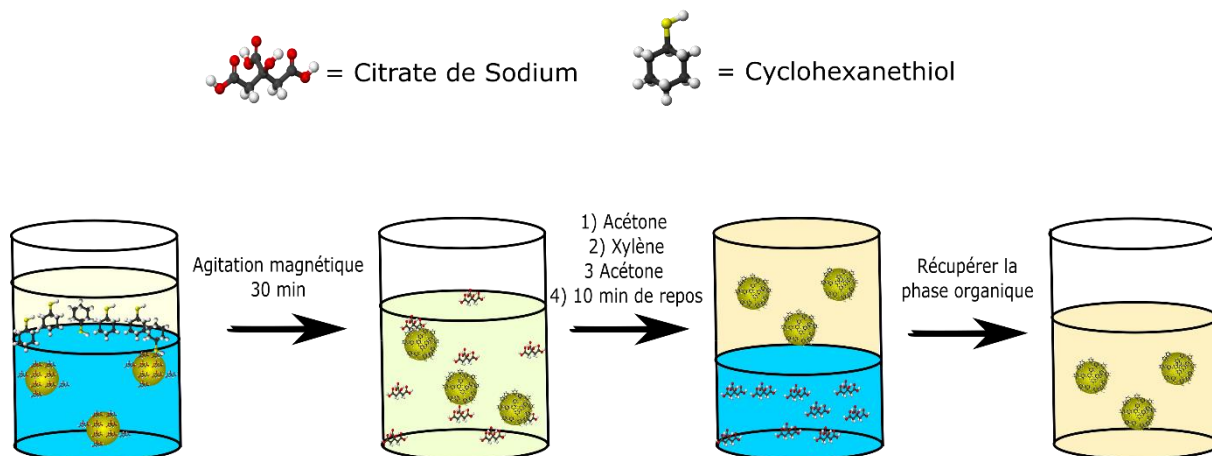
Afin de synthétiser des AuNPs ayant une forme et une taille correspondant aux objectifs de ce projet, nous avons testé deux approches.

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

La première repose sur un échange de ligands visant à substituer le ligand principal des nanoparticules déjà formées par des alcanethiols. Cette méthode est souvent utilisée pour rendre les AuNPs solubles dans des solvants non aqueux. La seconde approche consiste en la fonctionnalisation des AuNPs par les alcanethiols, au cours de leur synthèse.

### a. Échange de ligands et transfert de phase

Dans cette approche, des nanoparticules des NPs stabilisées par des citrates, synthétisées suivant la méthode de Turkevich (Figure III-3) ont été soumises à un échange de ligands et à un transfert de phase, selon le protocole détaillé dans la Figure III-29.

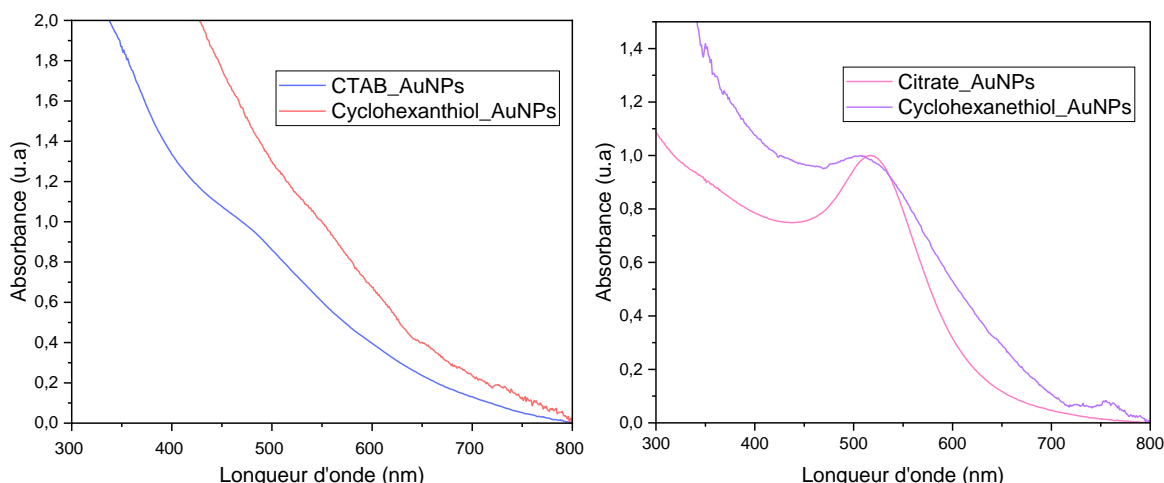


*Figure III-29 : Protocole de synthèse des AuNPs fonctionnalisées par le cyclohexanethiol par échange de ligands et transfert de phase*

Les nanoparticules fonctionnalisées avec des citrates sont dans un premier temps mélangées avec un volume d'alcanethiol. Puis un rinçage séquentiel est réalisé avec un co-solvant (acétone), un solvant organique (xylène) et de nouveau le co-solvant. Dans le but de transférer les nanoparticules de la phase aqueuse vers la phase organique contenant le thiol. Les citrates ainsi que les éventuels ions auriques Au(I) ou Au(III) étant très peu solubles dans la phase organique, ce transfert constitue une étape de purification des NPs. Le transfert des nanoparticules vers la phase organique (mélange xylène et acétone) se manifeste par le déplacement de la couleur jaunâtre vers cette phase.

Ce procédé d'échange de ligands et de transfert de phase a été mis en œuvre sur des nanoparticules d'or préalablement stabilisées par différents agents, à savoir les ions citrates, le bromure de cétyleméthylammonium (CTAB), qui est un tensioactif, ainsi que le PMAA.

Le maintien du pic plasmonique sur le spectre UV-visible, comme illustré dans la Figure III-30 montre que le transfert est réussi dans le cas des nanoparticules d'or stabilisées par des ions citrates et par le CTAB[(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br. Toutefois, l'affinité du CTAB pour la phase organique et sa propension à générer des émulsions peuvent poser des problèmes de séparation de phase et de passage en phase organique, qui serait à l'origine de la présence des atomes (N, Br) ou molécules (amines) dans le composite.



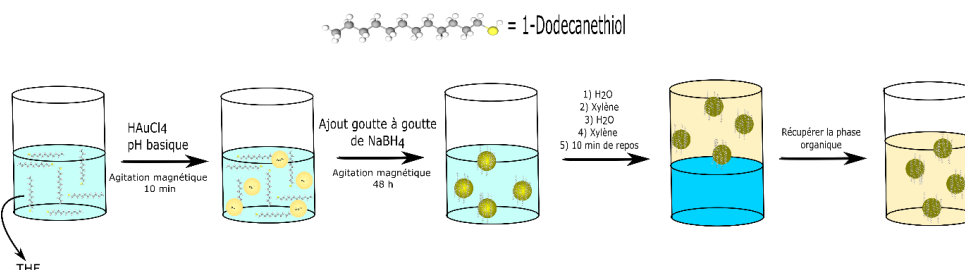
**Figure III-30 :** Spectres d'absorption UV-visible comparant les propriétés de nanoparticules d'or avant et après leur fonctionnalisation avec le cyclohexanthiol et le transfert de phase. À gauche, les résultats sont issus de nanoparticules de 4 nm fonctionnalisées par CTAB, tandis qu'à droite, les données correspondent à des nanoparticules d'or de 10 nm fonctionnalisées par des citrates.

L'application du procédé avec le CTAB a conduit à l'obtention de nanoparticules sphériques d'Or d'un diamètre de 4 nm fonctionnalisées avec du cyclohexanthiol. En gardant en tête l'application initiale, l'utilisation des citrates a été exclue et celle du CTAB conservée. Dans l'objectif de réduire plus amont la taille des AuNPs, la même approche a été appliquée avec le PMAA. Malheureusement, le procédé d'échange de ligands et de transfert de phase s'est révélé inefficace lorsqu'il a été appliqué aux nanoparticules d'or stabilisées par le PMAA, synthétisées conformément au protocole décrit dans le paragraphe I.A. 4. c. . En effet, même après une période de repos du mélange réactionnel d'une nuit, aucun transfert de phase n'a pu être observé. Ce comportement peut être attribué au recouvrement complet de la surface des AuNPs par le PMMA, empêchant l'accès de la surface aux groupements -SH de l'alcanethiol.

### b. Synthèse directe des AuNPs fonctionnalisées par les alcanethiols

Afin d'éviter les incertitudes liées à la présence potentielle de CTAB dans la suspension finale des nanoparticules d'or fonctionnalisées par la fonction thiol, et en vue d'obtenir des nanoparticules de plus petite taille, notre attention s'est portée vers la synthèse directe de nanoparticules d'or stabilisées par un alcanethiol en milieu organique.

Cette approche s'est appuyée sur les travaux de Aldeek et ses collaborateurs [106] qui ont étudié l'incorporation de nanoparticules d'or fluorescentes dans du polyéthylène glycol. Le protocole schématisé dans la Figure III-31 décrit les différentes étapes de cette synthèse.

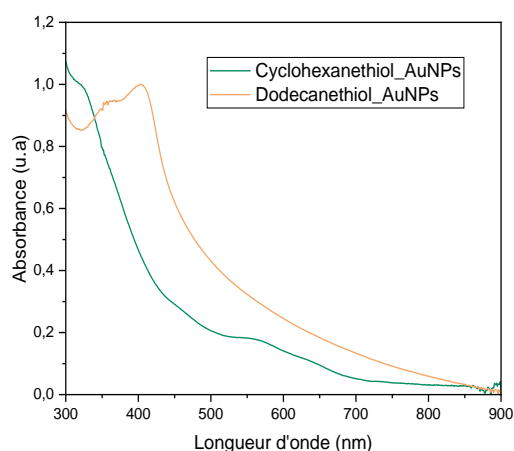


**Figure III-31 :** Protocole de synthèse de nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodécane-thiol en milieu organique

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

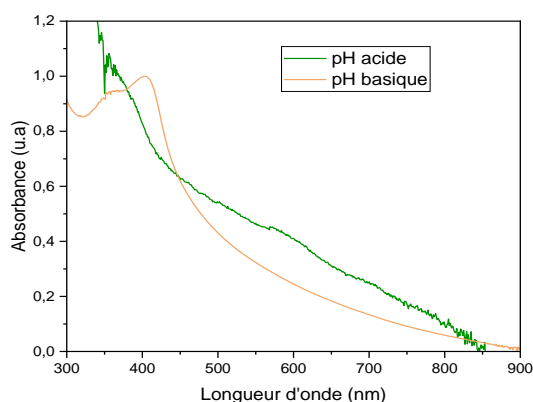
Les paramètres de synthèse tels que la nature du thiol, le pH du milieu réactionnel ainsi que la vitesse de l'ajout de l'agent réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ) ont été étudiées et ajustées pour obtenir des nanoparticules de taille uniforme.

Premièrement, nous avons examiné l'effet de la nature du thiol. Dans le cas d'une fonctionnalisation par le cyclohexanethiol, le spectre UV-visible de la solution finale montre la présence d'une bande située entre 500 nm et 600 nm (Figure III-32). La présence de cette bande témoigne de la présence d'un plasmon associé à des nanoparticules de diamètre supérieur à 4 nm. Par conséquent, le cyclohexanethiol a été exclu des expérimentations suivantes car la taille des particules produites est trop importante pour l'application recherchée à terme. En revanche, lors de la fonctionnalisation par le dodécane-thiol, seuls des pics doubles entre 380 nm et 410 nm étaient observables dans le spectre UV-Visible de la solution. La position de ces bandes à des nombres d'onde inférieurs à 500 nm est une indication de la formation de AuNPs de diamètres inférieurs à 4 nm. Le 1-dodécane-thiol a donc été choisi pour la suite des synthèses.



**Figure III-32 :** Comparaison de spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des alcanethiols selon la nature du thiol utilisé (Conditions de synthèse des NPs (pH = 10, 200  $\mu\text{L}$   $\text{HAuCl}_4$  (0.05 M), 400  $\mu\text{L}$   $\text{NaBH}_4$  (0.05 M))

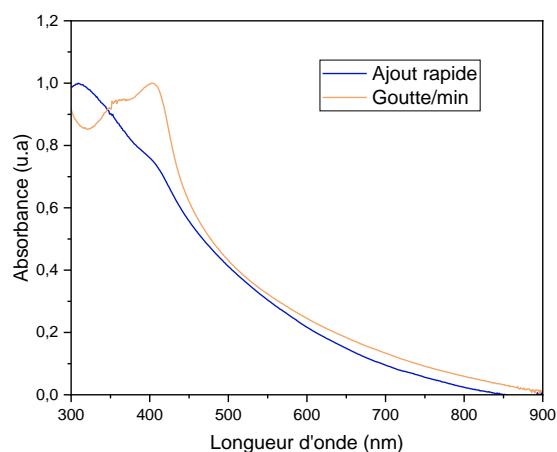
Par ailleurs, un essai de synthèse à pH acide (pH = 2) avec le 1-dodécane-thiol a conduit à une réduction minimale et non contrôlée engendrant quelques nanoparticules plasmoniques très hétérogènes en taille (Figure III-33). Par conséquent, nous avons privilégié les conditions basiques pour cette synthèse.



**Figure III-33 :** Comparaison de spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par dodécane-thiol en fonction de pH

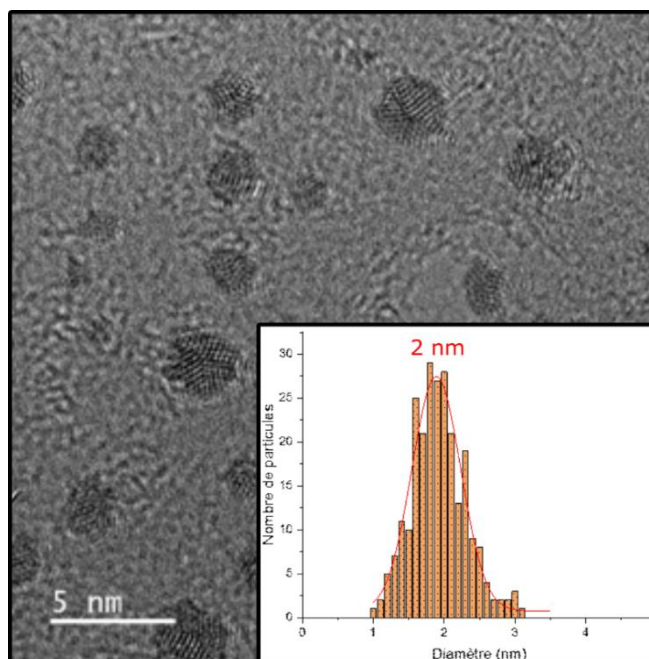
## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

Un aspect très délicat de ce protocole réside dans l'importance cruciale de la vitesse d'ajout de l'agent réducteur (le borohydrure de sodium,  $\text{NaBH}_4$ ). Aldeek *et al.* [106] ont préconisé un ajout goutte à goutte à raison d'une goutte par minute. Un essai d'ajout rapide de la totalité du volume en une fois a été mené, aboutissant à la suppression des deux pics entre 380 nm et 410 nm (Figure III-34) qui semble indiquer l'absence des nanoparticules. Ainsi, bien que contraignant, l'ajout lent demeure une étape nécessaire dans ce processus.



**Figure III-34 :** Comparaison de spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodécane-thiol en fonction de la vitesse d'ajout de  $\text{NaBH}_4$

Les suspensions finales de nanoparticules, issues du protocole optimisé et dispersées dans un mélange THF/xylène, ont été caractérisées par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure III-35). L'analyse de la distribution de taille effectuée sur ces clichés a révélé un diamètre moyen de  $1,9 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$ . Ces dimensions sont idéales pour l'application ultérieure et autorisent une comparaison avec les résultats obtenus avec les nanoparticules stabilisées par le PMAA (d'un diamètre de 2 nm).



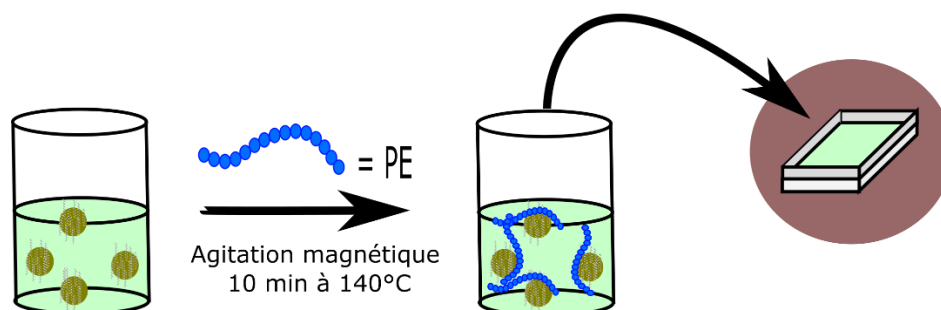
**Figure III-35 :** Cliché de microscopie électronique en transmission des nanoparticules fonctionnalisées par le 1-dodécane-thiol. La distribution de taille a été évaluée sur 250 particules

### 3. Insertion au sein du polymère

L'incorporation des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodécane-thiol dans le PE a été effectuée en suivant le protocole illustré dans la Figure III-36.

Le polyéthylène a été dissout dans une solution organique (xylène) contenant les AuNPs, portée à une température de 140°C, soit une température supérieure à la température de fusion des cristallites de polyéthylène (environ 110-135 °C) [101], [107].

La solution contenant le PE dissout et les nanoparticules en suspension a été maintenue sous agitation moyenne pendant 10 minutes afin d'obtenir une distribution homogène des AuNPs dans la solution de PE. Ce mélange a ensuite été déposé sur des lames de verre. Le dépôt doit être rapide car le polymère se solidifie rapidement en dessous de 140°C. Dans cette optique, des puits ont été conçus pour faciliter un dépôt reproductible. L'évaporation du solvant est effectuée sous dépression (900 mbar) dans une étuve maintenue à 100°C. Le film sec résultant possède une épaisseur d'environ 50 µm.

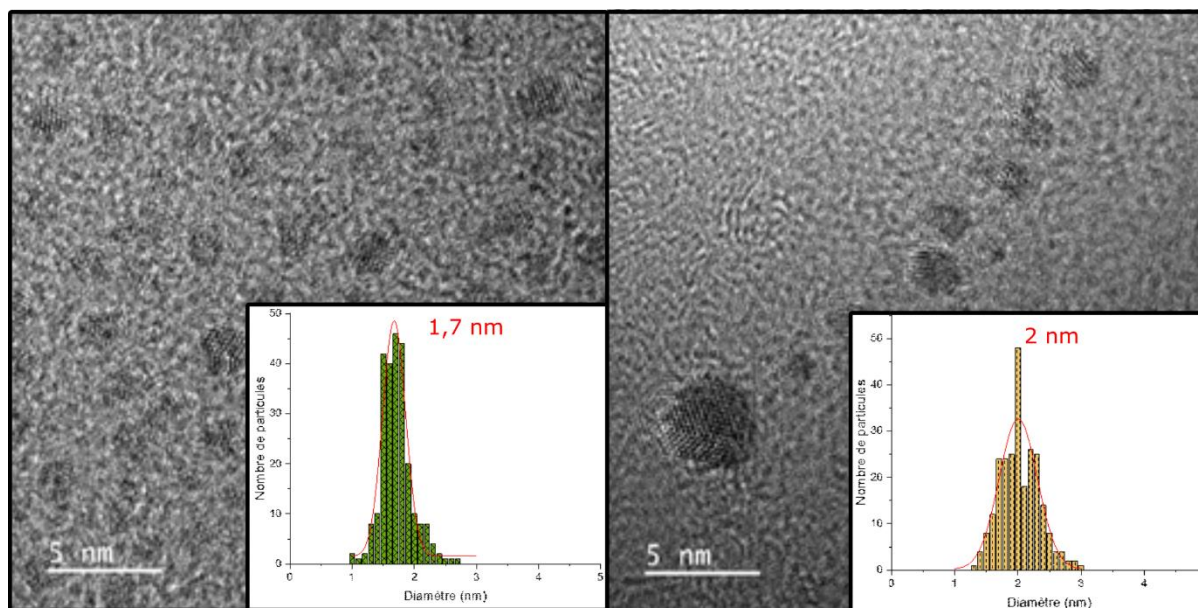


*Figure III-36 : Protocole d'insertion des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le 1-dodécane-thiol dans une matrice de polyéthylène, à 140°C*

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission ont permis d'établir une comparaison entre les nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le 1-dodécane-thiol (DDT-AuNPs), avant et après leur incorporation dans la matrice polyéthylène. Comme l'illustre la Figure III-37, les nanoparticules maintiennent leur intégrité après le processus d'incorporation. Les distributions des tailles avant et après incorporation indiquent une légère augmentation du diamètre à la suite de la formation du composite, passant de 1,7 nm à 2,0 nm. Cette variation, qui reste dans les limites de la marge de polydispersité ( $\pm 0,5$  nm), pourrait être attribuée à l'extension des chaînes alcanethiol en surface des nanoparticules. Ce processus semble engendrer la formation d'une enveloppe polymérique autour de la particule, similaire à une couronne. Ce phénomène a déjà été observé lors du greffage de polymères-thiol à la surface de nanoparticules d'or [5].

Une information importante donnée par ces clichés est l'organisation « en chaîne » des AuNPs dans la matrice PE.





**Figure III-37 :** Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le 1-dodécane-thiol (a) en suspension dans le xylène, et (b) après insertion dans le polyéthylène. La distribution de taille est évaluée sur 250 particules

### 4. Caractérisation des films PE-AuNPs

En faisant varier le volume de solution d'AuNPs introduit dans la matrice de PE, une série de nanocomposites présentant des pourcentages molaires de nanoparticules d'or dans la matrice PE compris entre 0,05% et 50% a été synthétisée. Ces pourcentages représentent le pourcentage molaire théorique des AuNPs par mole de PE.

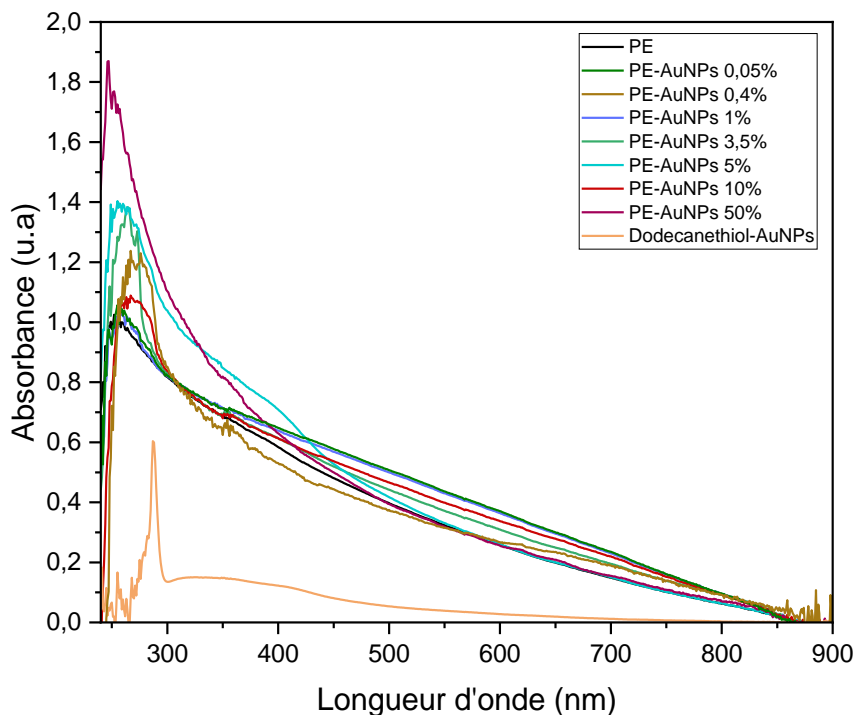
Ces solutions ont été utilisées pour produire des films nanocomposites PE-AuNPs d'environ 50  $\mu\text{m}$ , sur lame de verre pour l'analyse par spectroscopie UV-visible. Au préalable, des spectres des lames de verre vierges constituant la référence ont été enregistrés.

L'influence de l'addition de AuNPs sur la structure cristalline du PE a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX). En parallèle, des analyses thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG) sont présentées dans l'objectif d'évaluer l'apport des AuNPs sur la dégradation et le comportement thermiques du PE.

Une analyse de la structure moléculaire a également été menée tant sur le polymère seul qu'en présence des AuNPs, par IRTF. Cette technique analytique a été mise à profit pour identifier les éventuelles modifications structurales induites par l'intégration des nanoparticules dans le polymère.

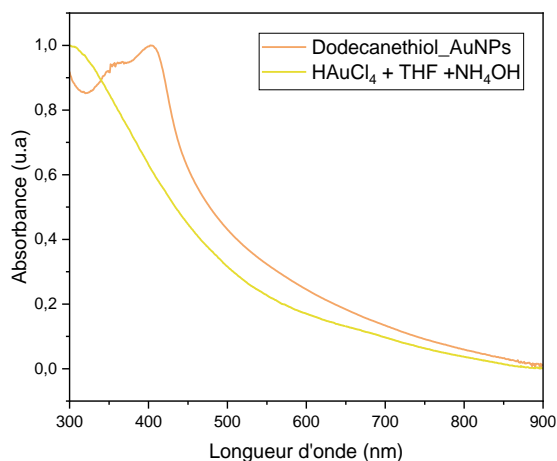
#### a. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-visible

Des films d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur contenant des pourcentages molaires en nanoparticules d'or variant de 0,05% à 50% ont été analysés par spectroscopie UV-visible dans le but de comprendre l'effet de la teneur en AuNPs sur les propriétés optiques des nanocomposites (PE-AuNPs). Les spectres d'absorption des nanocomposites ainsi que celui du polyéthylène pur sont présentés en Figure III-38.



**Figure III-38 :** Spectres d'absorption UV-visible des films nanocomposites à différents pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice polymère comparés au spectre du PE pur

Le spectre des AuNPs libres présente deux groupes de raie. Une raie fine à 290 nm et un massif entre 300 et 450 nm, constituée par la convolution d'au moins deux raies larges centrées à 360 nm et 415 nm. L'absence de ces deux derniers pics dans le spectre du précurseur sans le DDT montre que ces raies sont associées aux DDT-AuNP.

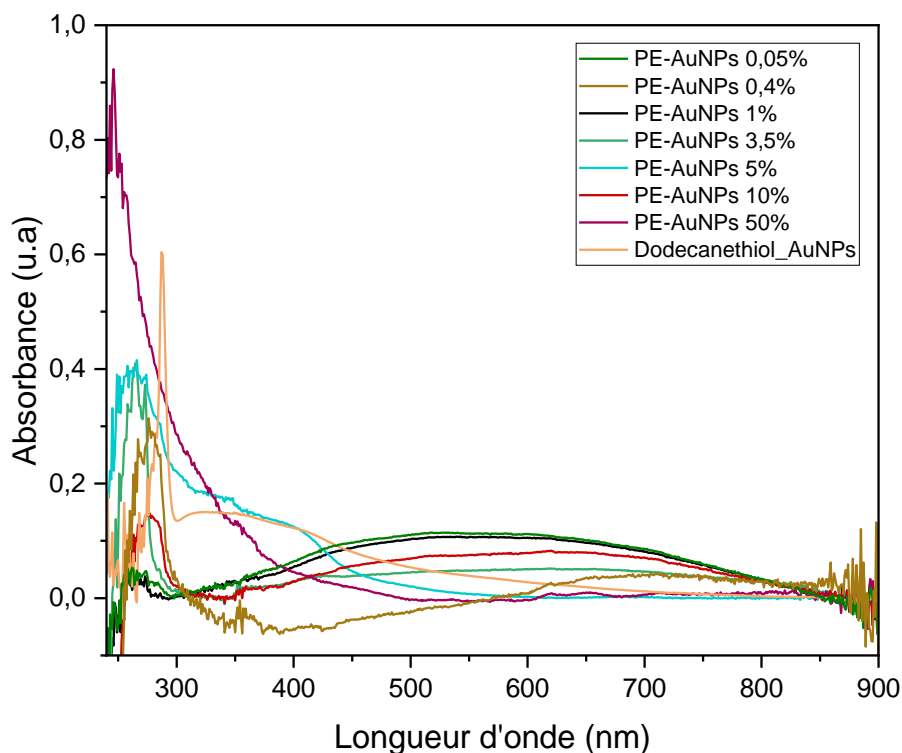


**Figure III-39 :** Comparaison de spectre d'absorption UV-visible des nanoparticules d'or fonctionnalisées par le dodecanethiol et le spectre du précurseur  $\text{HAuCl}_4$  sans le DDT.

À l'exception du spectre obtenu pour les AuNps libres, tous les spectres présentent une décroissance presque linéaire dans le visible. Afin d'extraire la participation du polyéthylène dans les spectres des nanocomposites, son spectre a été soustrait de celui des nanocomposites. Il apparaît dans la majorité des spectres de soustraction un massif large, d'intensité faible, s'étendant entre 360 et 850 nm (Figure III-40).

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

Ce massif pourrait être attribué à des agrégats de AuNps de différentes tailles. Par contre, ce massif est absent des spectres des nanocomposites PE-AuNPs (5) et PE-AuNp (50) qui présentent deux pics positionnés à 360 nm et 415 nm avec des absorbances proches de celles observées dans le spectre des AuNps fonctionnalisées libres. La raie observée entre 400 et 800 nm pourrait être attribuée à des agrégats de NPs dans le PE.

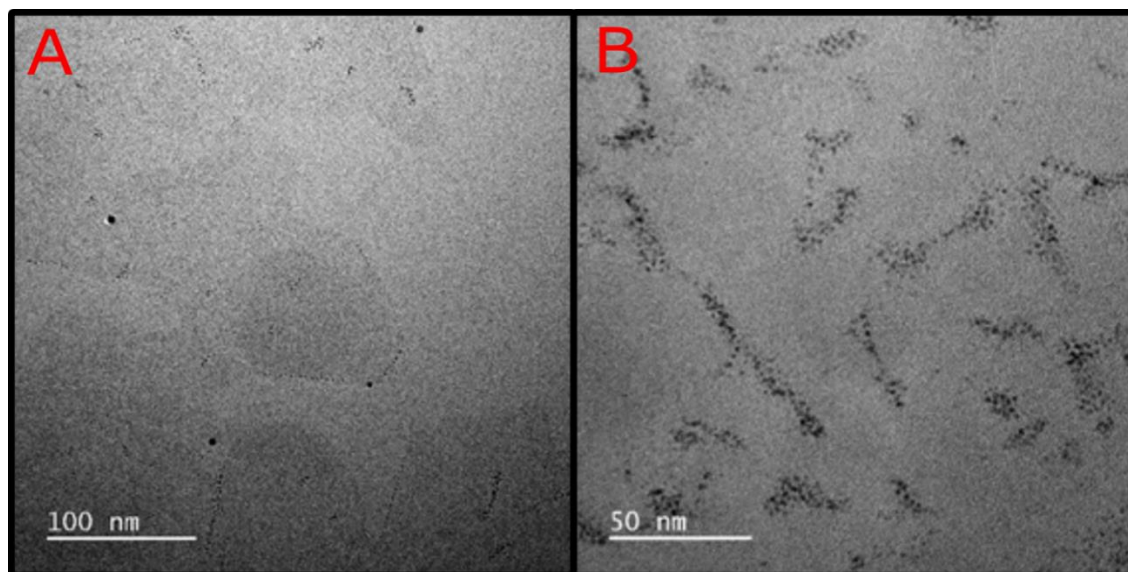


*Figure III-40 : Spectres d'absorption UV-visible des films nanocomposites à différents pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice polymère après soustraction du spectre du PE seul, comparés au spectre des AuNPs fonctionnalisées par le 1-dodecanethiol*

Extraire une tendance claire de ces spectres s'avère complexe. Néanmoins, en examinant le spectre des AuNPs avant leur incorporation au PE (Figure III-40) et en le comparant à celui du composite final, il devient manifeste que les nanoparticules sont présentes dans le matériau composite. De plus, il semble que le déplacement de la position de pic observé pour le DDT-AuNPs (vers 290 nm) dans les nanocomposite est dû à un changement d'environnement (présence de matrice PE).

### **b. Caractérisation par microscopie électronique en transmission**

Les films de composites ont été observés par microscopie électronique en transmission (Figure III-41).

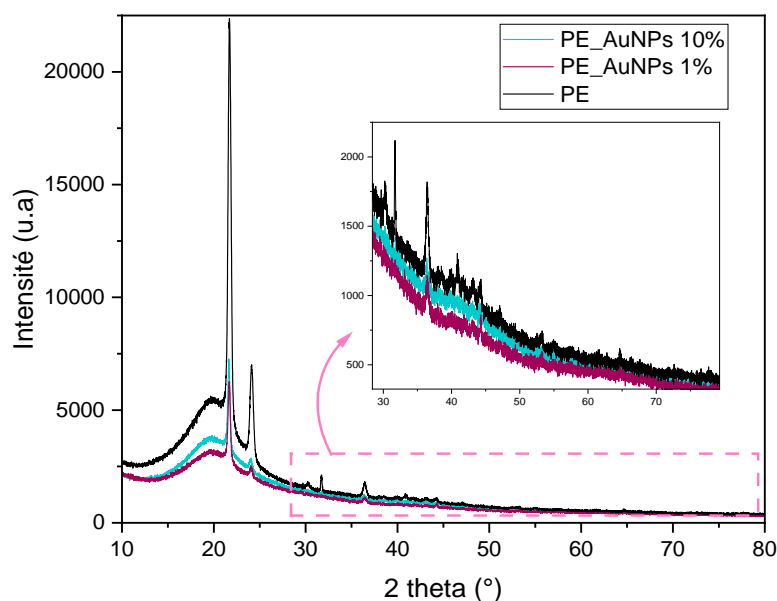


**Figure III-41 :** Clichés de microscopie électronique en transmission de nanocomposites PE\_AuNPs, avec un pourcentage de nanoparticules de 50% dans la matrice polymère, à divers niveaux de grossissement.

Les clichés obtenus montrent une dispersion homogène des nanoparticules à l'échelle micrométrique mais révèlent une hétérogénéité marquée à l'échelle nanométrique où elles sont regroupées par zones de fortes densités. Cette structuration résulte vraisemblablement du caractère semi-cristallin du PE et donc de la coexistence de zones cristallines et amorphes. Les clichés MET mettent en évidence la tendance des nanoparticules à se positionner le long des interfaces des zones cristallines du PE

### c. Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par DRX permet de déterminer si la disposition des nanoparticules dans le PE a une influence sur l'organisation microstructurale des chaînes polymères, plus particulièrement le taux de cristallinité du polymère (Figure III-42).



**Figure III-42 :** Comparaison des diffractogrammes du PE seul et des nanocomposites ayant un pourcentage en AuNPs de 10% et 1%. Conditions (Photons  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,542476 \text{ \AA}$ ) ; pas de mesure  $0,01^\circ$ ).

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

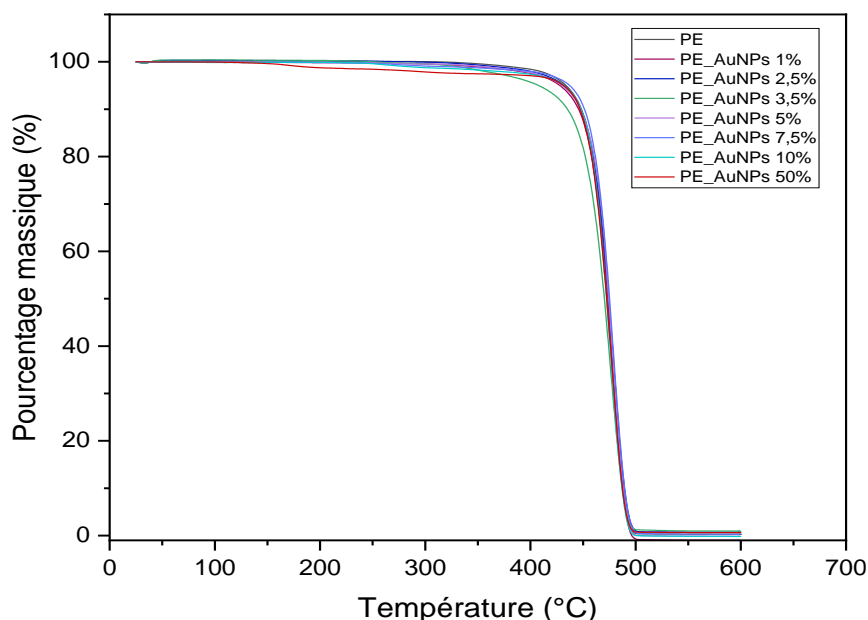
L'analyse par DRX révèle la présence continue des pics caractéristiques de la structure cristalline orthorhombique du PE à des angles de diffraction de  $21,6^\circ$  et  $23,8^\circ$ , même en présence des AuNPs. Cette observation suggère deux points importants. Premièrement, les AuNPs s'organisent selon les arrangements cristallins préexistants dans le film de PE, indiquant une perturbation minimale de la structure cristalline du polymère par les nanoparticules. Deuxièmement, la distance inter-réticulaire entre les plans cristallins du PE demeure pratiquement inchangée en présence des AuNPs, renforçant l'hypothèse d'une modification minimale des arrangements cristallins du polymère. Ces observations suggèrent que les AuNPs s'intègrent dans la structure cristalline du PE, s'alignant le long des plans cristallins existants.

Cependant, la présence des nanoparticules entraîne une significative diminution de l'intensité des pics de diffraction du PE. Cette constatation suggère que la diffusion des rayons X par les nanoparticules d'or perturbe la trajectoire des rayons X, entraînant une réduction de l'intensité des pics diffractés par le PE.

L'analyse par DRX révèle un possible alignement des AuNPs le long des plans cristallins préexistants du PE. La distance inter-réticulaire reste inchangée, indiquant une absence de perturbation de la structure du PE. Cependant, une diminution de l'intensité des pics de diffraction du PE est observée, suggérant des modifications induites par les AuNPs.

### d. Caractérisation par analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée pour déterminer l'effet des AuNPs sur la température de dégradation du PE (Figure III-43). Ces mesures montrent qu'il n'y a pas d'effet significatifs de la présence des AuNPs dans le matériau. Cela peut s'expliquer par le fait que les interactions entre les AuNPs et le PE sont principalement de nature physique et sont trop faibles pour induire des changements notables dans la décomposition thermique du polymère.



**Figure III-43 :** Thermogrammes des films nanocomposites à différents pourcentages de nanoparticules d'or dans la matrice PE comparés au thermogramme du PE seul (Température de dégradation environ  $480^\circ\text{C}$ )

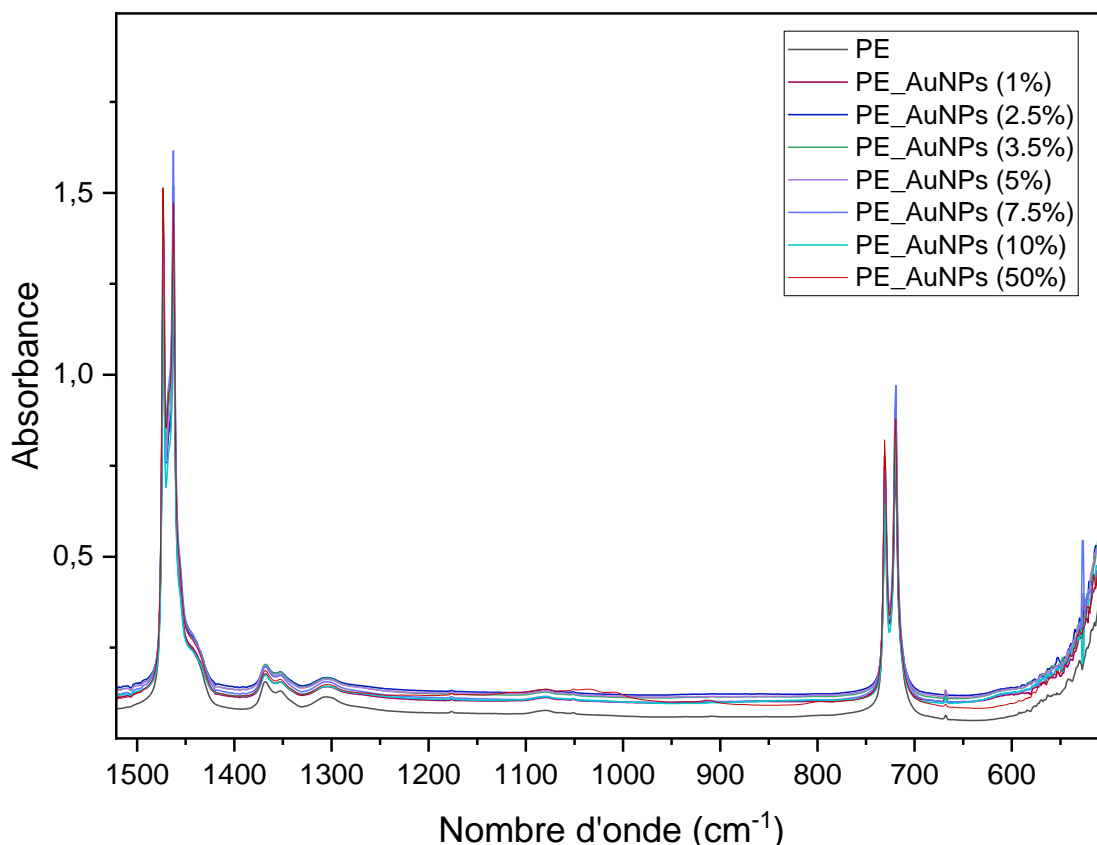
La décomposition complète de tous les échantillons à  $480^\circ\text{C}$ , température de décomposition de PE [108], pourrait être attribuée à la sensibilité limitée de la technique d'analyse.

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

Il est essentiel de noter que l'ATG peut ne pas être suffisamment sensible pour détecter de petites quantités de matière. Cette limitation devient particulièrement apparente lorsque l'on considère les résultats de notre étude, où les pourcentages massiques des AuNPs dans le PE varient entre  $1,76 \cdot 10^{-5} \%$  et  $8,87 \cdot 10^{-4} \%$ .

### e. Caractérisation par spectroscopie IRTF

L'analyse comparative des spectres infrarouge (Figure III-44) a permis d'approfondir notre compréhension des interactions entre les AuNPs et le PE au sein des nanocomposites.



**Figure III-44 :** Spectres IRTF des nanocomposites PE\_AuNPs à différents pourcentages en AuNPs dans le PE comparé au spectre du PE seul après soustraction du spectre de l'environnement

Les attributions des pics caractéristiques du PE pur ont été synthétisées dans le Tableau III-4.

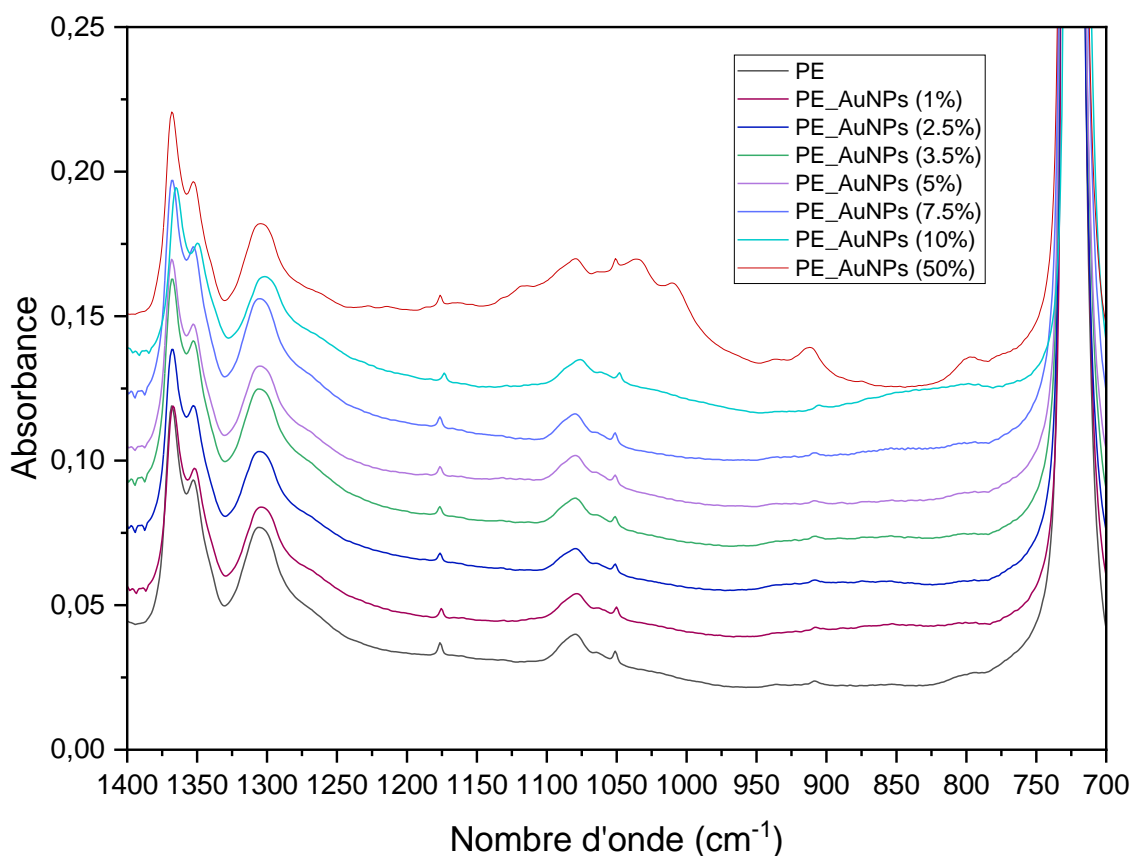
## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

Tableau III-4 : Attributions des raies d'absorption infrarouge des spectres du PE seul [109], [110], [111]

Nombre d'onde $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
4322	Combinaison de raies de l'élongation asymétrique $\nu_{As(CH)}$ et de la déformation symétrique dans le plan $\delta_{CH}$ dans $-CH_2-$
4248	Combinaison de raies de l'élongation symétrique $\nu_{S(CH)}$ et de la déformation des liaisons $\delta_{CH}$ dans $-CH_2-$
4200-4000	Combinaison de raies de l'élongation asymétrique et de la déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) dans $-CH_2-$ + Second harmonique des vibrations de déformation symétrique $\delta_{CH}$ dans $-CH_2-$
2960-2850	Élongations symétriques $\nu_S$ et antisymétriques $\nu_{As}$ dans $-CH_2-$ et $-CH_3$
2015	Combinaison des raies 1304 cm <sup>-1</sup> et 720 cm <sup>-1</sup>
1893	Combinaison des raies 1176 cm <sup>-1</sup> et 730 cm <sup>-1</sup>
1473	Déformation angulaire symétrique dans le plan $\delta_{CH}$ des liaisons $-CH_2-$ (cisaillement) : Phase cristalline
1461	Déformation angulaire symétrique dans le plan $\delta_{CH}$ des liaisons $-CH_2-$ (cisaillement) : Phase amorphe
1377	Déformation angulaire symétrique dans le plan $\delta_{S(CH)}$ des liaisons $-CH_3$
1367	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
1351	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase amorphe
1305	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase amorphe
1176	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
1081	Élongation $\nu_{C-C}$ des liaisons C-C du squelette + Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$
1050	Déformation antisymétrique hors du plan ( <i>twist</i> ) $\tau_{CH}$ des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
908	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des $=CH_2$ vinyles
887	Déformation antisymétrique dans le plan $R_{CH}$ ( <i>rock</i> ) des liaisons $-CH_3$ + Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des $=CH_2$ vinylidènes
730	Déformation antisymétrique dans le plan $R_{CH}$ ( <i>rock</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
720	Déformation antisymétrique dans le plan $R_{CH}$ ( <i>rock</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase amorphe + Phase cristalline

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

Les bandes caractéristiques du PE ont conservé leur aspect fondamental en présence des AuNPs, soulignant que l'incorporation des nanoparticules n'a pas généré de changements significatifs dans la structure chimique du polymère. Cependant, il convient de noter que le spectre de nanocomposite présentant un pourcentage de 50% en AuNPs, révèlent l'apparition de nouvelles bandes principalement vers  $800\text{ cm}^{-1}$  liée à la déformation de la liaison C-SH, vers  $780\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation de la liaison S-H, et vers  $1090\text{ cm}^{-1}$  liée à la déformation de la liaison C-S-C (Figure III-45). Ces bandes spécifiques ont été identifiées comme étant liées aux nanoparticules d'or (AuNPs) fonctionnalisées avec du 1- dodecanethiol [112].



**Figure III-45 :** Spectres IRTF des nanocomposites PE\_AuNPs à différents pourcentages en AuNPs dans le PE comparé au spectre de PE seul après soustraction du spectre de l'environnement



### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la synthèse et les propriétés de nanocomposites polymère-Au. L'optimisation des procédés de synthèse et de préparation des nanocomposites nous a permis d'obtenir des films présentant des pourcentages variables de nanoparticules d'or d'une taille homogène dans le domaine des tailles recherchées (inférieure à 3,8 nm).

Les spectres IRTF des nanocomposites PMAA-AuNPs obtenues montrent que la présence des nanoparticules influence les positions des bandes d'absorption des liaisons des acides carboxyliques et des carboxylates. Ces modifications révèlent une coordination des groupes carboxyliques et carboxylates avec les nanoparticules d'or dispersées dans la matrice PMAA. Les clichés MET ont par ailleurs permis de confirmer la dispersion homogène des AuNPs de 2 nm de diamètres dans la matrice PMAA, sans agrégation ou grossissement ultérieur.

*Tableau III-5 : Le tableau récapitulatif des échantillons des nanocomposites PMAA-AuNPs préparés pour étude de leur comportement sous rayonnement ionisant*

Pourcentages en AuNPs	0,11	0,12	0,13	0,16	0,2	0,31	0,63	1,25
% molaire (PMAA acide)	0,09	0,1	0,11	0,13	0,16	0,25	0,5	0,81
% molaire (PMAA basique)	0,91	0,9	0,89	0,87	0,84	0,75	0,5	0,19
Taille des AuNPs (nm)	Inférieure à 2							
Forme de nanocomposite avant mise en forme pour irradiation	Suspension aqueuse							
Mise en forme des films pour irradiation sous faisceaux d'électrons de 1 MeV	Films de 1 à 2 $\mu\text{m}$ d'épaisseur déposés par spin coating sur substrat de silicium							
Mise en forme des films pour irradiation sous rayons gamma	Films de 100 à 300 $\mu\text{m}$ d'épaisseur obtenus par évaporation du solvant aqueux sous vide dans des ampoules de verre scellées							

Les nanocomposites de diamètres de l'ordre de 2 nm fonctionnalisées avec du 1-dodécane-thiol, obtenus par transfert de ligand à partir de AuNPs synthétisés avec du CTAB, ont été insérés à 140°C dans du PE dissous dans du xylène. Les spectres IRTF des nanocomposites PE-AuNPs résultants, excepté celui du PE-AuNPs (50%), sont en tout point semblables à celui du PE. Cette évolution est expliquée par la formation des monocouches auto-assemblées de 1-dodécane à la surface des nanoparticules [113], [114] créant une barrière entre les nanoparticules et le PE. Contrairement à ce qui est observé dans le PMAA, la dispersion des AuNPs au sein de PE est homogène à l'échelle micrométrique, mais très hétérogène à l'échelle nanométrique. Cette hétérogénéité est confirmée par des analyses préliminaires en XPS.

## Chapitre III – C. Synthèse des nanocomposites PE-AuNPs

---

*Tableau III-6 : Le tableau récapitulatif des échantillons des nanocomposites PE-AuNPs préparés pour étude de leur comportement sous rayonnement ionisant*

Pourcentages en AuNPs	0,05	0,1	0,4	1	2,5	3,5	5	7,5	10	50
Taille des AuNPs (nm)	Inférieure à 2									
Forme de nanocomposite avant mise en forme pour irradiation	Films transparents d'épaisseur environ 50 $\mu\text{m}$									
Mise en forme des films pour irradiation sous faisceaux d'électrons de 1 MeV	Films autosupportés de 12 à 60 $\mu\text{m}$ d'épaisseur mis en forme par presse à chaud									
Mise en forme des films pour irradiation sous rayons gamma	Films autosupportés de 20 à 40 $\mu\text{m}$ d'épaisseur mis en forme par presse à chaud									

### Bibliographie

- [1] M. Brust et C. J. Kiely, « Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 202, n° 2-3, p. 175-186, 2002, doi: 10.1016/S0927-7757(01)01087-1.
- [2] C. Louis et O. Pluchery, *Gold Nanoparticles For Physics, Chemistry And Biology (Second Edition)*. World Scientific, 2017.
- [3] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, et C. Higgitt, « The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology », vol. 40, n° 4, p. 270-277, 2007, doi: 10.1007/bf03215599.
- [4] F. Antonii, *Panacea Aurea-Auro Potabile*. Bibliopolio Frobeniano: Hamburg, 1618.
- [5] A. P. Alivisatos, « Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots », *Science*, vol. 271, n° 5251, p. 933-937, févr. 1996, doi: 10.1126/science.271.5251.933.
- [6] D. M. Schaefer, A. Patil, R. P. Andres, et R. Reifengerger, « Elastic properties of individual nanometer-size supported gold clusters », *Physical Review B*, vol. 51, n° 8, p. 5322-5332, 1995, doi: 10.1103/physrevb.51.5322.
- [7] A. Safaei, « The effect of the averaged structural and energetic features on the cohesive energy of nanocrystals », *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 12, n° 3, p. 759-776, 2010, doi: 10.1007/s11051-010-9853-1.
- [8] P. Buffat et J.-P. Borel, « Size effect on the melting temperature of gold particles », *Physical Review A*, vol. 13, n° 6, p. 2287-2298, 1976, doi: 10.1103/physreva.13.2287.
- [9] A. Tiwari, A. Chugh, C. Jin, et J. Narayan, « Role of Self-assembled Gold Nanodots in Improving the Electrical and Optical Characteristics of Zinc Oxide Films », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, n° 5, p. 368-371, 2003, doi: 10.1166/jnn.2003.217.
- [10] M. Haruta, « Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> », *Journal of Catalysis*, vol. 144, n° 1, p. 175-192, 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1322.
- [11] P. Claus, A. Brückner, C. Mohr, et H. Hofmeister, « Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 46, p. 11430-11439, nov. 2000, doi: 10.1021/ja0012974.
- [12] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, et G. Martra, « Metal sols as a useful tool for heterogeneous gold catalyst preparation: reinvestigation of a liquid phase oxidation », *Catalysis Today*, vol. 61, n° 1, p. 165-172, août 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00370-9.
- [13] I. Biondi, G. Laurenczy, et P. J. Dyson, « Synthesis of Gold Nanoparticle Catalysts Based on a New Water-Soluble Ionic Polymer », *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 17, p. 8038-8045, sept. 2011, doi: 10.1021/ic200334m.
- [14] M. Suh, P. S. Bagus, S. Pak, M. P. Rosynek, et J. H. Lunsford, « Reactions of Hydroxyl Radicals on Titania, Silica, Alumina, and Gold Surfaces », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 12, p. 2736-2742, mars 2000, doi: 10.1021/jp993653e.
- [15] M. M. Maye, Y. Lou, et C.-J. Zhong, « Core-Shell Gold Nanoparticle Assembly as Novel Electrocatalyst of CO Oxidation », *Langmuir*, vol. 16, n° 19, p. 7520-7523, sept. 2000, doi: 10.1021/la000503i.
- [16] Y. Jin, P. Wang, D. Yin, J. Liu, H. Qiu, et N. Yu, « Gold nanoparticles stabilized in a novel periodic mesoporous organosilica of SBA-15 for styrene epoxidation », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, n° 1, p. 569-576, avr. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.08.036.

## Chapitre III – Bibliographie

---

- [17] C. Marsden et al., « Aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions using supported gold nanoparticle catalysts », *Green Chemistry*, vol. 10, n° 2, p. 168-170, 2008, doi: 10.1039/B712171G.
- [18] F.-Z. Su, Y.-M. Liu, L.-C. Wang, Y. Cao, H.-Y. He, et K.-N. Fan, « Ga–Al Mixed-Oxide-Supported Gold Nanoparticles with Enhanced Activity for Aerobic Alcohol Oxidation », *Angewandte Chemie*, vol. 120, n° 2, p. 340-343, 2008, doi: 10.1002/ange.200704370.
- [19] T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, et M. Haruta, « Aerobic oxidation of glucose over gold nanoparticles deposited on cellulose », *Applied Catalysis A: General*, vol. 377, n° 1, p. 42-46, avr. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.01.017.
- [20] A. Ueda et M. Haruta, « Nitric Oxide Reduction with Hydrogen, Carbon Monoxide, and Hydrocarbons over Gold Catalysts », *Gold Bull*, vol. 32, n° 1, p. 3-11, mars 1999, doi: 10.1007/BF03214783.
- [21] K. J. Klabunde, Éd., « Nanoscale Materials in Chemistry ». 2001. doi: 10.1002/0471220620.
- [22] D. H. Brown et W. E. Smith, « The chemistry of the gold drugs used in the treatment of rheumatoid arthritis », *Chemical Society Reviews*, vol. 9, n° 2, p. 217, 1980, doi: 10.1039/cs9800900217.
- [23] A. D. Hyatt et B. T. Eaton, Éd., *Immuno-Gold Electron Microscopy in Virus Diagnosis and Research*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
- [24] J. Turkevich, P. C. Stevenson, et J. Hillier, « A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold », *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, p. 55, 1951, doi: 10.1039/df9511100055.
- [25] G. FRENS, « Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions », *Nature Physical Science*, vol. 241, n° 105, p. 20-22, 1973, doi: 10.1038/physci241020a0.
- [26] H. Robenek, « Colloidal gold: Principles, methods, and applications », in preparation, vol. vols. I and II (vol. III, n° 4, p. 536, 1990, doi: 10.1002/sca.4950120410.
- [27] G. Seifert, « G », *Crystal Research and Technology*, vol. 29, n° 7, p. 546, 232, 37, 1994, doi: 10.1002/crat.2170290707.
- [28] G. Schmid, « Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state », *Chemical Reviews*, vol. 92, n° 8, p. 1709-1727, 1992, doi: 10.1021/cr00016a002.
- [29] V. Sharma, K. Park, et M. Srinivasarao, « Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 65, n° 1-3, p. 1-38, 2009, doi: 10.1016/j.mser.2009.02.002.
- [30] D. Thompson, « Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology », vol. 40, n° 4, p. 267-269, 2007, doi: 10.1007/bf03215598.
- [31] M. Faraday, « The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, n° 0, p. 145-181, 1857, doi: 10.1098/rstl.1857.0011.
- [32] L. M. Liz-Marzán, « Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles », vol. 22, n° 1, p. 32-41, 2006, doi: 10.1021/la0513353.
- [33] J. PEREZJUSTE, I. PASTORIZASANTOS, L. LIZMARZAN, et P. MULVANEY, « Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, n° 17-18, p. 1870-1901, 2005, doi: 10.1016/j.ccr.2005.01.030.
- [34] M.-C. Daniel et D. Astruc, « Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 1, p. 293-346, janv. 2004, doi: 10.1021/cr030698+.

### Chapitre III – Bibliographie

---

- [35] C. J. Murphy et al., « Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 29, p. 13857-13870, juill. 2005, doi: 10.1021/jp0516846.
- [36] R. C. Birtcher, S. E. Donnelly, et S. Schlutig, « Nanoparticle ejection from gold during ion irradiation », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 215, n° 1-2, p. 69-75, 2004, doi: 10.1016/s0168-583x(03)01789-0.
- [37] B. Tangeysh, M. Tibbetts, O. Katharine, J. H., B. B. Wayland, et R. J. Levis, « Gold Nanoparticle Synthesis Using Spatially and Temporally Shaped Femtosecond Laser Pulses: Post-Irradiation Auto-Reduction of Aqueous  $[\text{AuCl}_4]^-$  », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 36, p. 18719-18727, 2013, doi: 10.1021/jp4056494.
- [38] J.-K. Lung et al., « Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 434-435, p. 655-658, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.08.213.
- [39] M. Sakamoto, M. Fujistuka, et T. Majima, « Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism », *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 10, n° 1, p. 33-56, 2009, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002.
- [40] Y. Zhou, C. Y. Wang, Y. R. Zhu, et Z. Y. Chen, « A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature », *Chemistry of Materials*, vol. 11, n° 9, p. 2310-2312, 1999, doi: 10.1021/cm990315h.
- [41] T. J. Krinke, K. Deppert, M. H. Magnusson, F. Schmidt, et H. Fissan, « Microscopic aspects of the deposition of nanoparticles from the gas phase », *Journal of Aerosol Science*, vol. 33, n° 10, p. 1341-1359, 2002, doi: 10.1016/s0021-8502(02)00074-5.
- [42] J. E. Martin, J. P. Wilcoxon, J. Odinek, et P. Provencio, « Control of the Interparticle Spacing in Gold Nanoparticle Superlattices », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n° 40, p. 9475-9486, 2000, doi: 10.1021/jp001292t.
- [43] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, et R. Whyman, « Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system », *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, vol. 0, n° 7, p. 801-802, 1994, doi: 10.1039/c39940000801.
- [44] K. Aslan et V. H. Pérez-Luna, « Surface Modification of Colloidal Gold by Chemisorption of Alkanethiols in the Presence of a Nonionic Surfactant », *Langmuir*, vol. 18, n° 16, p. 6059-6065, 2002, doi: 10.1021/la025795x.
- [45] T. Sakai et P. Alexandridis, « Mechanism of Gold Metal Ion Reduction, Nanoparticle Growth and Size Control in Aqueous Amphiphilic Block Copolymer Solutions at Ambient Conditions », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 16, p. 7766-7777, 2005, doi: 10.1021/jp046221z.
- [46] C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardiñas-Blanco, et M. A. López-Quintela, « One-Step Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a Reducing Agent », *Langmuir*, vol. 22, n° 16, p. 7027-7034, 2006, doi: 10.1021/la060885d.
- [47] A. N. Shipway, E. Katz, et I. Willner, « Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic », *Optical, and Sensor Applications*, vol. 1, n° 1, p. 18-52, 2000, doi: 10.1002/1439-7641(20000804)1:1.
- [48] K. Yu, K. L. Kelly, N. Sakai, et T. Tatsuma, « Morphologies and Surface Plasmon Resonance Properties of Monodisperse Bumpy Gold Nanoparticles », *Langmuir*, vol. 24, n° 11, p. 5849-5854, 2008, doi: 10.1021/la703903b.

## Chapitre III – Bibliographie

---

- [49] M. J. Hostetler et al., « Alkanethiolate Gold Cluster Molecules with Core Diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and Monolayer Properties as a Function of Core Size », vol. 14, n° 1, p. 17-30, 1998, doi: 10.1021/la970588w.
- [50] M. Giersig et P. Mulvaney, « Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition », ACS Publications. Consulté le: 26 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la00036a014>
- [51] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, et C. Kiely, « Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles », *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, vol. 16, p. 1655, 1995, doi: 10.1039/c39950001655.
- [52] W. J. Sommer et M. Weck, « Facile Functionalization of Gold Nanoparticles via Microwave-Assisted 1,3 Dipolar Cycloaddition », *Langmuir*, vol. 23, n° 24, p. 11991-11995, 2007, doi: 10.1021/la7018742.
- [53] E. R. Zubarev, J. Xu, A. Sayyad, et J. D. Gibson, « Amphiphilic Gold Nanoparticles with V-Shaped Arms », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n° 15, p. 4958-4959, 2006, doi: 10.1021/ja060782h.
- [54] M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, et K. Matsuda, « Photoswitching of conductance of diarylethene-Au nanoparticle network », *Chemical Communications*, vol. 13, p. 1355, 2007, doi: 10.1039/b617246f.
- [55] J. D. Gibson, B. P. Khanal, et E. R. Zubarev, « Paclitaxel-Functionalized Gold Nanoparticles », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, n° 37, p. 11653-11661, 2007, doi: 10.1021/ja075181k.
- [56] M. Hu et al., « Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications », *Chemical Society Reviews*, vol. 35, n° 11, p. 1084, 2006, doi: 10.1039/b517615h.
- [57] S. E. Skrabalak, J. Chen, L. Au, X. Lu, X. Li, et Y. Xia, « Gold Nanocages for Biomedical Applications », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 20, p. 3177-3184, 2007, doi: 10.1002/adma.200701972.
- [58] K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, et V. M. Rotello, « Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing », *Chemical Reviews*, vol. 112, n° 5, p. 2739-2779, 2012, doi: 10.1021/cr2001178.
- [59] W. Zhou, X. Gao, D. Liu, et X. Chen, « Gold Nanoparticles for In Vitro Diagnostics », *Chemical Reviews*, p. 150626090938001-, 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00100.
- [60] S. Maldonado, D. Knapp, et N. S. Lewis, « Near-Ideal Photodiodes from Sintered Gold Nanoparticle Films on Methyl-Terminated Si(111) Surfaces », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n° 11, p. 3300-3301, 2008, doi: 10.1021/ja800603v.
- [61] H. Taha, A. Lewis, et C. Sukenik, « Controlled Deposition of Gold Nanowires on Semiconducting and Nonconducting Surfaces », *Nano Letters*, vol. 7, n° 7, p. 1883-1887, 2007, doi: 10.1021/nl070405i.
- [62] M. SANGERMANO, Y. YAGCI, et G. RIZZA, « In Situ Synthesis of Silver-Epoxy Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes », *Macromolecules*, vol. 40, n° 25, p. 8827-8829, 2007.
- [63] M. N. Nadagouda et R. S. Varma, « Preparation of Novel Metallic and Bimetallic Cross-Linked Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites under Microwave Irradiation », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 28, n° 4, p. 465-472, 2007, doi: 10.1002/marc.200600735.
- [64] E. Glogowski, R. Tangirala, T. P. Russell, et T. Emrick, « Functionalization of nanoparticles for dispersion in polymers and assembly in fluids », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, n° 17, p. 5076-5086, 2006, doi: 10.1002/pola.21598.

### Chapitre III – Bibliographie

---

- [65] O. S. Muddineti, B. Ghosh, et S. Biswas, « Current trends in using polymer coated gold nanoparticles for cancer therapy », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 484, n° 1-2, p. 252-267, avr. 2015, doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.02.038.
- [66] R. C. B. Scaravelli, R. L. Dazzi, F. C. Giacomelli, G. Machado, C. Giacomelli, et V. Schmidt, « Direct synthesis of coated gold nanoparticles mediated by polymers with amino groups », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 397, p. 114-121, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.058.
- [67] K. Mahato et al., « Gold nanoparticle surface engineering strategies and their applications in biomedicine and diagnostics », *3 Biotech*, vol. 9, n° 2, 2019, doi: 10.1007/s13205-019-1577-z.
- [68] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, et R. B. Lennox, « Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with High Grafting Densities », *Langmuir*, vol. 20, n° 7, p. 2867-2873, mars 2004, doi: 10.1021/la0355702.
- [69] Q. Huo et J. G. Worden, « Monofunctional gold nanoparticles: synthesis and applications », *J Nanopart Res*, vol. 9, n° 6, p. 1013-1025, sept. 2007, doi: 10.1007/s11051-006-9170-x.
- [70] H. Y. Zhao et X. L. Kang, « Comb-coil polymer brushes on the surface of silica nanoparticles », *Macromolecules*, vol. 38, n° 26, p. 10619-10622, 2005.
- [71] Y. Kang et T. A. Taton, « Core/Shell Gold Nanoparticles by Self-Assembly and Crosslinking of Micellar, Block-Copolymer Shells », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, n° 3, p. 409-412, 2005, doi: 10.1002/anie.200461119.
- [72] A. R. Tao, S. Habas, et P. Yang, « Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals », *Small*, vol. 4, n° 3, p. 310-325, 2008, doi: 10.1002/smll.200701295.
- [73] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, et S. E. Skrabalak, « Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, n° 1, p. 60-103, 2008, doi: 10.1002/anie.200802248.
- [74] L. V. K., « Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, p. 4847-4854, 1950.
- [75] J. Polte et al., « Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 4, p. 1296-1301, févr. 2010, doi: 10.1021/ja906506j.
- [76] C. F. Bohren et D. R. Huffman, « Absorption and Scattering of Light by Small Particles ». 1998. doi: 10.1002/9783527618156.
- [77] U. Kreibig et M. Vollmer, « Optical Properties of Metal Clusters ». in *Springer Series in Materials Science*. 1995. doi: 10.1007/978-3-662-09109-8.
- [78] E. Hutter et J. H. Fendler, « Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance », *Advanced Materials*, vol. 16, n° 19, p. 1685-1706, 2004, doi: 10.1002/adma.200400271.
- [79] S. E. Lohse et C. J. Murphy, « The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis », *Chemistry of Materials*, vol. 25, n° 8, p. 1250-1261, 2013, doi: 10.1021/cm303708p.
- [80] M. A. El-Sayed, « Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes », vol. 34, n° 4, p. 257-264, 2001, doi: 10.1021/ar960016n.
- [81] S. K. Sivaraman, S. Kumar, et V. Santhanam, « Monodisperse sub-10nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method – The role of chloroauric acid », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 361, n° 2, p. 543-547, sept. 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.06.015.

### Chapitre III – Bibliographie

---

- [82] Z. Luo et al., « From Aggregation-Induced Emission of Au(I)–Thiolate Complexes to Ultrabright Au(0)@Au(I)–Thiolate Core–Shell Nanoclusters », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 40, p. 16662-16670, oct. 2012, doi: 10.1021/ja306199p.
- [83] H. Duan et S. Nie, « Etching Colloidal Gold Nanocrystals with Hyperbranched and Multivalent Polymers: A New Route to Fluorescent and Water-Soluble Atomic Clusters », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 9, p. 2412-2413, mars 2007, doi: 10.1021/ja067727t.
- [84] N. Chavda, A. Trivedi, J. Thakarda, Y. K. Agrawal, et P. Maity, « Size Specific Activity of Polymer Stabilized Gold Nanoparticles for Transfer Hydrogenation Catalysis », *Catal Lett*, vol. 146, n° 7, p. 1331-1339, juill. 2016, doi: 10.1007/s10562-016-1760-3.
- [85] T. Ishida et R. Takamura, « ChemInform Abstract: Catalysis of Metal Oxide-Supported Gold Nanoparticles in Liquid Phase », *ChemInform*, vol. 43, févr. 2012, doi: 10.1002/chin.201207245.
- [86] I. Hussain et al., « Size-Controlled Synthesis of Near-Monodisperse Gold Nanoparticles in the 1–4 nm Range Using Polymeric Stabilizers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 47, p. 16398-16399, nov. 2005, doi: 10.1021/ja055321v.
- [87] Y.-G. Kim, S.-K. Oh, et R. M. Crooks, « Preparation and Characterization of 1–2 nm Dendrimer-Encapsulated Gold Nanoparticles Having Very Narrow Size Distributions », *Chemistry of Materials*, vol. 16, n° 1, p. 167-172, 2004, doi: 10.1021/cm034932o.
- [88] S. Weaver, D. Taylor, W. Gale, et G. Mills, « Photoinitiated Reversible Formation of Small Gold Crystallites in Polymer Gels », *Langmuir*, vol. 12, n° 20, p. 4618-4620, janv. 1996, doi: 10.1021/la960431o.
- [89] V. Sharma, K. Park, et M. Srinivasarao, « Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 65, n° 1, p. 1-38, mai 2009, doi: 10.1016/j.mser.2009.02.002.
- [90] J. Zheng, P. R. Nicovich, et R. M. Dickson, « Highly Fluorescent Noble-Metal Quantum Dots », *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, n° 1, p. 409-431, 2007, doi: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104546.
- [91] C. S., C. C., M. T., S. G., et R. N., « Biosurfactant templated quantum sized fluorescent gold nanoclusters for in vivo bioimaging in zebrafish embryos », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 143, p. 472-480, juill. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfb.2016.03.067.
- [92] S. Masuda et al., « High-resolution imaging of a cell-attached nanointerface using a gold-nanoparticle two-dimensional sheet », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, juin 2017, doi: 10.1038/s41598-017-04000-4.
- [93] G. Mountrichas, S. Pispas, et E. I. Kamitsos, « Effect of Temperature on the Direct Synthesis of Gold Nanoparticles Mediated by Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) Homopolymer », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 39, p. 22754-22759, oct. 2014, doi: 10.1021/jp505725v.
- [94] C. P. Ennis et R. I. Kaiser, « Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 45, p. 14902-14915, 2010, doi: 10.1039/C0CP01130D.
- [95] P. Tiwari et al., « Structural modification of poly (methyl methacrylate) due to electron irradiation », *Measurement*, vol. 51, p. 1-8, mai 2014, doi: 10.1016/j.measurement.2014.01.017.
- [96] N. B. Colthup, L. H. Daly, et S. E. Wiberley, « METHYL AND METHYLENE GROUPS », in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 1990, p. 215-233. doi: 10.1016/B978-0-08-091740-5.50008-9.



### Chapitre III – Bibliographie

---

- [97] R. Huszank, E. Szilágyi, Z. Szoboszlai, et Z. Szikszai, « Investigation of chemical changes in PMMA induced by 1.6 MeV He<sup>+</sup> irradiation by ion beam analytical methods (RBS-ERDA) and infrared spectroscopy (ATR-FTIR) », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 450, p. 364-368, juill. 2019, doi: 10.1016/j.nimb.2018.05.016.
- [98] D. M. Rück, J. Schulz, et N. Deusch, « Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 131, n° 1, p. 149-158, août 1997, doi: 10.1016/S0168-583X(97)00199-7.
- [99] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons, 2004.
- [100] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, et J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Elsevier, 1991.
- [101] J. R. Scott, *Handbook of Common Polymers: Fibres, Films, Plastics, and Rubbers*. CRC Press, 1971.
- [102] N. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2012.
- [103] J. Dong, N. Tsubahara, Y. Fujimoto, Y. Ozaki, et K. Nakashima, « Fourier Transform Infrared Studies of pH- and Temperature-Dependent Conformational Changes of Solid Poly(methacrylic acid) », *Appl. Spectrosc.*, AS, vol. 55, n° 12, p. 1603-1609, déc. 2001.
- [104] A. H. Pakiari et Z. Jamshidi, « Nature and Strength of M–S Bonds (M = Au, Ag, and Cu) in Binary Alloy Gold Clusters », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 34, p. 9212-9221, sept. 2010, doi: 10.1021/jp100423b.
- [105] M. Mélot, *Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et de molécules de cyclohexane isolées en matrice*. Thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2003.
- [106] F. Aldeek, M. A. H. Muhammed, G. Palui, N. Zhan, et H. Mattoussi, « Growth of Highly Fluorescent Polyethylene Glycol- and Zwitterion-Functionalized Gold Nanoclusters », *ACS Nano*, vol. 7, n° 3, p. 2509-2521, mars 2013, doi: 10.1021/nn305856t.
- [107] C. L. Beyler et M. M. Hirschler, « Thermal decomposition of polymers », *SFPE handbook of fire protection engineering*, vol. 2, n° 7, p. 111-131, 2002.
- [108] P. Paik et K. K. Kar, « Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of polyethylene particles: Effects of particle size », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 113, n° 2-3, p. 953-961, févr. 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.08.075.
- [109] « Polyethylene characterization by FTIR », *Polymer Testing*, vol. 21, n° 5, p. 557-563, janv. 2002, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00124-6.
- [110] J. Charles et R. G R, « Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy », *Asian Journal of Chemistry*, vol. 21, p. 4477-4484, juin 2009.
- [111] A. Ventura, « Polymères sous rayonnements ionisants: étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation », p. 325, 2013.
- [112] A. Sharma, B. P. Singh, et A. K. Gathania, « Synthesis and characterization of dodecanethiol-stabilized gold nanoparticles », *IJPAP Vol.52(02)* [February 2014], févr. 2014, Consulté le: 25 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/26341>
- [113] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, et G. M. Whitesides, « Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology », *Chemical Reviews*, vol. 105, n° 4, p. 1103-1170, 2005, doi: 10.1021/cr0300789.

### Chapitre III – Bibliographie

---

- [114] C. Gentilini, P. Franchi, E. Mileo, S. Polizzi, M. Lucarini, et L. Pasquato, « Formation of Patches on 3D SAMs Driven by Thiols with Immiscible Chains Observed by ESR Spectroscopy », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, n° 17, p. 3060-3064, 2009, doi: 10.1002/anie.200805321.

*IV. Chapitre IV : Comportement sous  
rayonnement ionisant des  
nanocomposites PMAA-Au*

## Chapitre IV – Sommaire

---

IV.	CHAPITRE IV : COMPORTEMENT SOUS RAYONNEMENT IONISANT DES NANOCOMPOSITES PMAA-	
AU	122	
	INTRODUCTION.....	124
A.	ANALYSE DES DÉFAUTS MACROMOLÉCULAIRES .....	125
1.	<i>Défauts macromoléculaires dans le PMAA amphotère</i> .....	125
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	129
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	130
i.	Évolution des raies consommées .....	131
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	133
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	133
ii.	Les nouveaux groupements créés dans les chaînes de polymère .....	135
d.	Discussion .....	140
e.	Conclusion partielle .....	142
2.	<i>Effet des AuNPs sur les défauts radio-induits dans le PMAA amphotère</i> .....	143
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	144
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	145
i.	Évolution des raies consommées .....	145
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	148
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	148
ii.	Les nouveaux groupements créés .....	151
d.	Discussion .....	153
e.	Conclusion partielle .....	153
3.	<i>Défauts radio-induits dans le PMAA basique</i> .....	153
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	154
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	156
i.	Évolution des raies consommées .....	156
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	158
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	158
ii.	Les nouveaux groupements créés .....	159
d.	Discussion .....	163
e.	Conclusion partielle .....	164
4.	<i>Effet de la dilution des AuNPs avec du PMAA basique sur les défauts radio-induits</i> .....	164
a.	Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption .....	164
b.	Modification de l'intensité des bandes d'absorption .....	165
i.	Évolution des raies consommées .....	165
c.	Création de nouvelles bandes d'absorption .....	170
i.	Les gaz piégés dans le film polymère .....	170
ii.	Les nouveaux groupements créés .....	171
d.	Discussion sur l'influence des AuNPs dans la formation des défauts macromoléculaires .....	172
e.	Conclusion partielle sur l'influence des AuNPs dans l'évolution du polymère .....	173
5.	<i>Conclusion sur l'analyse des défauts macromoléculaires</i> .....	173
B.	ANALYSE DE L'ÉMISSION GAZEUSE RADIO-INDUITE.....	178
1.	<i>Le PMAA amphotère</i> .....	178
2.	<i>Effet des nanoparticules sur l'émission gazeuse dans le PMAA amphotère</i> .....	179
3.	<i>Le PMAA basique</i> .....	180
4.	<i>Effet de la dilution avec le PMAA basique sur l'émission gazeuse</i> .....	181
5.	<i>Discussion des résultats de l'analyse de l'émission gazeuse</i> .....	183
	CONCLUSION.....	185
	BIBLIOGRAPHIE .....	186

### Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'explorer l'influence de l'introduction de nanoparticules d'or (AuNPs) sur le comportement sous rayonnements ionisants de l'acide polymétacrylique (PMAA). Pour atteindre cet objectif, des AuNPs en concentrations variables ont été méthodiquement intégrées dans la matrice de PMAA. Comme indiqué dans le chapitre I.A. 5. , l'obtention de différentes concentrations de nanoparticules d'or dans le PMAA nécessite l'addition d'un certain volume de PMAA basique à la solution de nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25). L'analyse des spectres infrarouge des polymères résultants a par ailleurs montré la coexistence des formes acides et basiques dans les matrices ces polymères qui seront appelées dans la suite PMAA amphotères. Les nanocomposites résultants ont ensuite été irradiés sous rayonnements ionisants à faible TEL, notamment avec les rayons  $\gamma$  et les électrons. Pour la même raison, l'évolution du PMAA basique sous irradiation a été étudiée.

Nous avons étudié deux catégories de défauts distinctes dans le cadre de cette recherche :

- Les défauts radio-induits au sein des chaînes polymères, appelés défauts macromoléculaires dans la suite.
- L'émission des gaz de radiolyse générés lors de l'irradiation du PMAA sous atmosphère inerte.

Dans ce chapitre seront présentées les évolutions, en fonction de la dose, du PMAA amphotère, du PMAA basique et des nanocomposites PMAA-AuNPs(x) tant en termes de défauts macromoléculaires qu'en termes de gaz de radiolyse. Dans les nanocomposites PMAA-AuNPs(x), x représente le pourcentage molaire en AuNPs dans la matrice PMAA.

### A. Analyse des défauts macromoléculaires

Le suivi de l'évolution des modifications de la structure chimique des films de PMAA en fonction de la dose a été réalisé au moyen de la spectroscopie IRTF en ligne, en mode transmission, par le biais du dispositif CESIR.

En raison de la rareté des informations sur le comportement sous rayonnement ionisant du PMAA, nous avons suivi de manière globale les modifications en fonction de la dose de l'irradiation. Ces modifications peuvent être classées en trois catégories distinctes :

- Les modifications dans la position des bandes d'absorption caractéristiques. Ces déplacements des positions des bandes peuvent indiquer un changement dans l'environnement des liaisons chimiques ou une variation de l'intensité des bandes d'absorption attenantes.
- La modification de l'intensité des bandes d'absorption qui peuvent indiquer une diminution ou une augmentation de la concentration des groupements dont les vibrations sont liées à ces absorptions.
- La présence de nouvelles bandes d'absorption qui indique la formation de nouvelles structures ou liaisons chimiques.

#### 1. Défauts macromoléculaires dans le PMAA amphotère

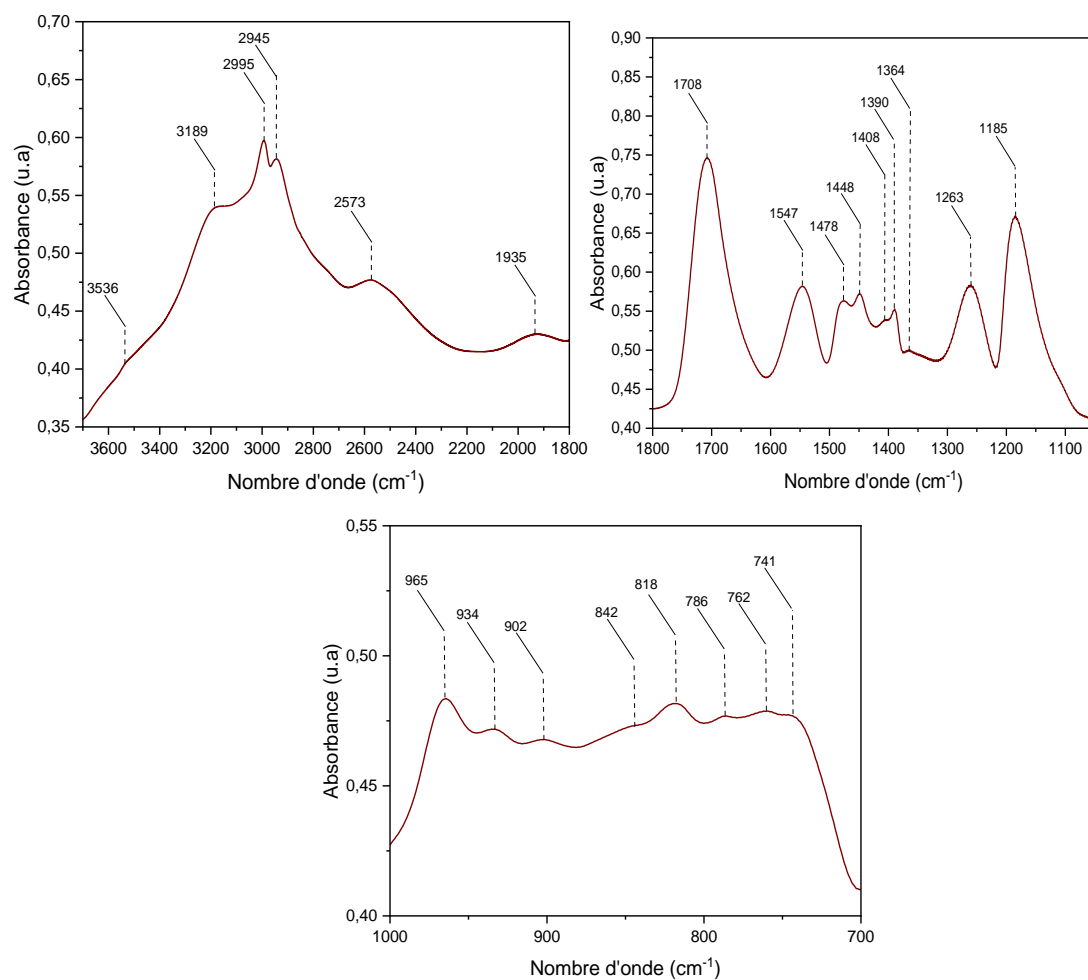
La caractérisation et la quantification des défauts macromoléculaires dans les films de PMAA amphotère ont été réalisées par spectroscopie IR au cours d'irradiations sous faisceaux électroniques, sous atmosphère d'hélium, à des doses comprises entre 0 et 4 MGy.

Les films sont obtenus par dépôt par *spin coating* d'une suspension aqueuse de PMAA amphotère sur un substrat de silicium. Ce substrat a été choisi pour sa transparence dans le domaine infrarouge. Toutefois, le spectre du substrat a été soustrait des spectres obtenus afin d'annuler les bandes liées aux vibrations –SiOH autour de  $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons ont été irradiés sous hélium avec des faisceaux d'électrons de 1MeV (TEL =  $2.10^{-3}\text{ MeV/mg/cm}^2$ ) par pas de doses successifs. L'hélium n'étant pas renouvelé après chaque pas de dose, les gaz émis par le film durant l'irradiation s'y accumulent. Par conséquent, les spectres de l'atmosphère gazeuse de l'enceinte ont été acquis et soustraits des spectres des films de PMAA afin d'isoler les signaux des molécules gazeuses potentiellement piégées dans le film.

Le spectre d'un film de PMAA amphotère dans les régions spectrales d'intérêt ainsi que les attributions des raies caractéristiques sont rappelés dans la Figure IV-1 et le Tableau IV-1, respectivement.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires



*Figure IV-1 : Spectre IRTF du PMAA $\alpha$  après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement*

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

**Tableau IV-1** : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge des films de PMAA $_{\alpha}$  [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9] <sup>a</sup> : les vibrations  $\delta_{OH}$  et  $\nu_{C=O}$  interagissent (elles ne sont pas exclusives à une unique vibration)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Groupement ou fonction
3536	Élongation des liaisons O-H : $\nu_{OH}$	Acides carboxyliques peu liés
3189 <sup>4</sup> (3400-2600)	Élongation des liaisons O-H : $\nu_{OH}$	Acides carboxyliques fortement liés
3000-2800	Élongations asymétriques et symétriques des liaisons C-H : $\nu_{ACH}$ , $\nu_{SCH}$	Méthyles et méthylènes
2573	Harmoniques et combinaison des vibrations $\nu_{CO} + \delta_{OH}$	Acides carboxyliques fortement liés ; potentiellement sous forme de dimères
1708 <sup>5</sup>	$\nu_{C=O}$	Acides carboxyliques fortement liés
1547	Élongation asymétrique des liaisons dans $CO_2^-$ : $\nu_{ASCO_2^-}$	-CO <sub>2</sub> Na PMAA forme basique
1478	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $\delta_{AS-CH_2-}$	Méthylène
1448	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>3</sub> : $\delta_{-CH_3}$	Méthyles
1408	déformation angulaire asymétrique dans le plan des OH des acides carboxyliques : $\delta_{AOH}$ + Déformation angulaire symétrique hors du plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $\omega_{-CH_2-}$	Acides carboxyliques + Méthyles
1390 – 1360 Raies convoluées	Élongation symétrique des liaisons $CO_2^-$ : $\nu_{SCO_2^-}$ En pied de la raie à 1390 cm <sup>-1</sup> : Déformation angulaire symétrique dans le plan des liaisons CH dans -CH <sub>3</sub> : $\delta_{S-CH_3}$	-CO <sub>2</sub> Na (PMAA forme basique)  Méthyles
1261 <sup>a</sup>	Déformation dans le plan de l'angle C-O-H : $\delta_{OH}$	Acides carboxyliques
1185 <sup>a</sup>	Elongation des liaisons C-O $\nu_{C=O}$	Acides carboxyliques
965	Déformation angulaire symétrique dans le plan des OH des acides carboxyliques : $\delta_{SOH}$	
934	Déformation angulaire asymétrique hors du plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $\tau_{-CH_2-}$	
902	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>3</sub> : $r_{-CH_3}$	
842	Élongation du squelette C-C : $\nu_{C-C}$	
818	Élongation du squelette C-C : $\nu_{C-C}$	
762	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons C=O des acides carboxyliques $r_{C=O}$	
741	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - : $r_{-CH_2-}$	

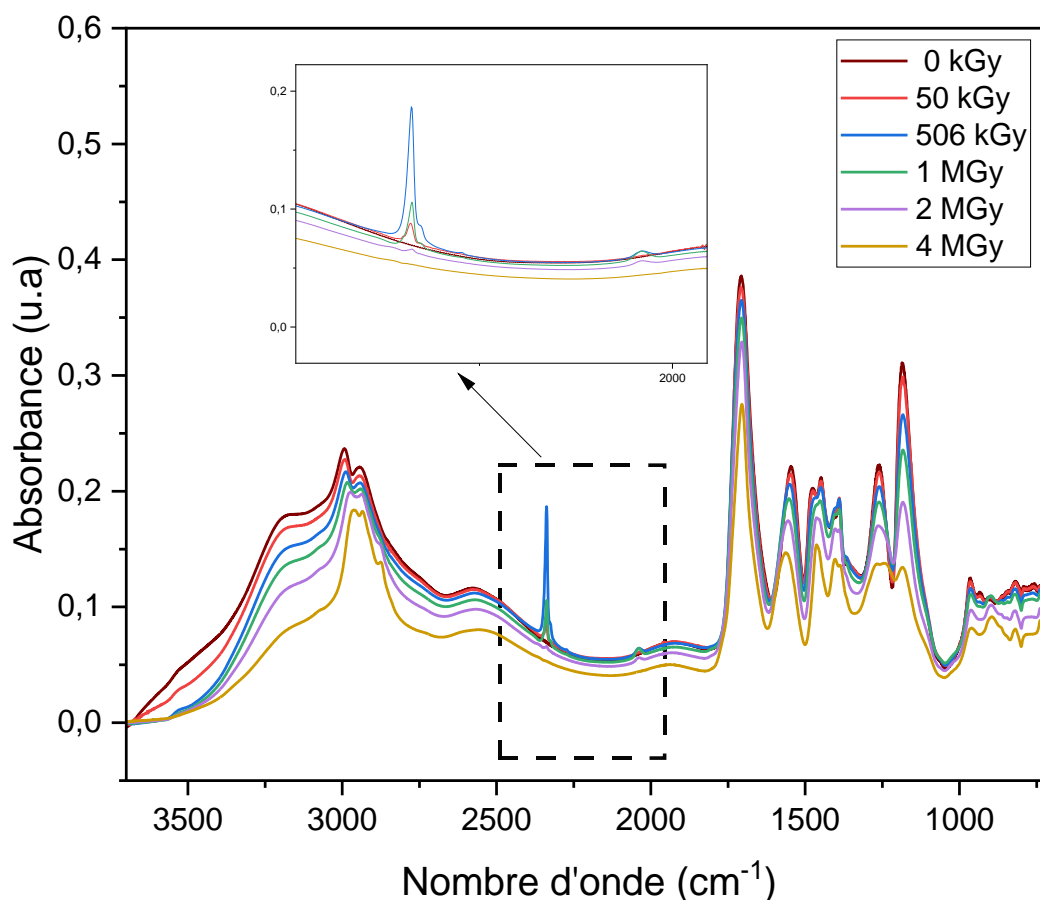
<sup>4</sup> La position du maximum de ce massif est sûrement décalée vers les nombres d'onde plus bas, mais ne peut être indiquée plus finement à cause de la superposition avec d'autres bandes d'absorbance.

<sup>5</sup> La forme de la bande indique la présence d'au moins deux bandes convoluées



## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

La Figure IV-2 présente les spectres IRTF obtenus pour un film de PMAA amphotère, avant irradiation, à 50 kGy (faible dose pour cette étude), à 506 kGy et à 1 MGy (doses moyennes) et à 2 MGy et 4 MGy (doses élevées).



*Figure IV-2 : Spectres IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère*

Les spectres IRTF du film polymère irradié montrent une diminution de l'absorbance de la majorité des raies initialement présentes dans le spectre du PMAA amphotère avant irradiation. Ces changements sont dus soit à la rupture des liaisons chimiques correspondantes, soit à des changements dans leur environnement. Dans ce dernier cas, ces variations s'accompagnent de la présence de nouvelles raies à des positions spectrales très proches des précédentes et faisant penser, pour des raies larges, à un déplacement de maxima.

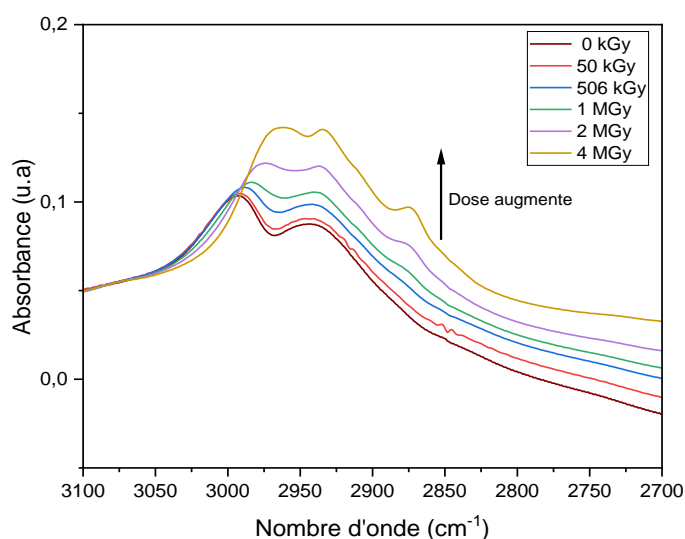
Deux raies à  $2338\text{ cm}^{-1}$  et à  $2040\text{ cm}^{-1}$  apparaissent dans les spectres IRTF du film PMAA irradié. Ces raies sont attribuées à du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CO}$  radio-induits piégés dans le film. Les absorbances de ces raies augmentent avec la dose d'irradiation jusqu'à 500 kGy, puis diminuent progressivement jusqu'à disparaître aux fortes doses. Quand l'irradiation est stoppée à faible dose, les absorbances de ces raies restent stables dans le temps (au moins sur 12 h, qui correspond au temps pendant lequel l'irradiation a été arrêtée). Ce comportement montre que la diffusion de ces gaz dans le PMAA est très faible et que ce sont les défauts créés aux plus fortes doses qui permettent de libérer les gaz accumulés en présence d'une irradiation continue. Un comportement similaire a été observé dans le PMMA irradié [10]. La position du pic associé au  $\text{CO}$  est observée vers  $2135\text{ cm}^{-1}$  dans le PMMA, une valeur supérieure à celle observée dans le PMAA. Cette différence fera l'objet d'une discussion ultérieurement dans cette section.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Par ailleurs, à la plus forte dose, la bande initialement positionnée à  $1261\text{ cm}^{-1}$  et attribuée aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  couplée aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  dans l'acide apparaît sous la forme d'un doublet.

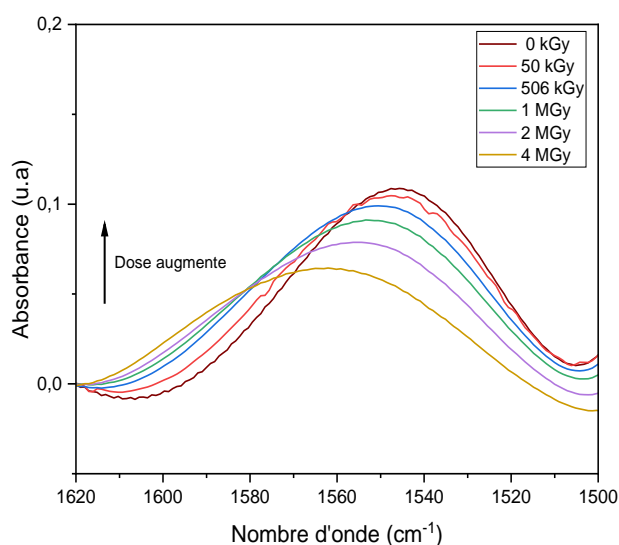
### a. Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption

L'irradiation de films de PMAA amphotère a révélé la variation de la position des maxima au sein de certains groupes de bandes d'absorption. Une diminution de la longueur d'onde a été observée pour l'élongation de la liaison C-H, comme illustré dans la Figure IV-3. Toutefois, une étude plus détaillée de ce massif montre à la plus forte dose, une réduction importante de la bande autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$  et la présence d'une bande d'absorption aux plus faibles nombres d'onde, vers  $2850\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV-3 :** Spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale  $3100 - 2700\text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère

Dans le cas de la bande d'absorption liée aux vibrations d'élongations asymétriques de  $\text{CO}_2^-$ , positionnée à  $1547\text{ cm}^{-1}$ , on assiste plutôt à un déplacement du massif vers les plus hauts nombres d'onde accompagnée de la réduction de son absorbance ; comme illustré dans la Figure IV-4.



**Figure IV-4 :** Spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale  $1620 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

### b. Modification de l'intensité des bandes d'absorption

Afin de bien visualiser les modifications apparaissant sur les spectres au cours de l'irradiation, le spectre du film vierge a été soustrait des spectres du film irradié. Ces spectres, appelés spectres de soustraction, montrent des bandes négatives correspondant aux bandes dont les absorbances diminuent (ou raies « consommées ») et des bandes positives correspondant aux bandes dont les absorbances augmentent en fonction de la dose. Ces dernières peuvent correspondre à de nouvelles bandes apparaissant sous irradiation. En raison de présence de raie large et/ou composées ou le déplacement de certaines raies, les raies créées et consommées peuvent se chevaucher (Figure IV-5).

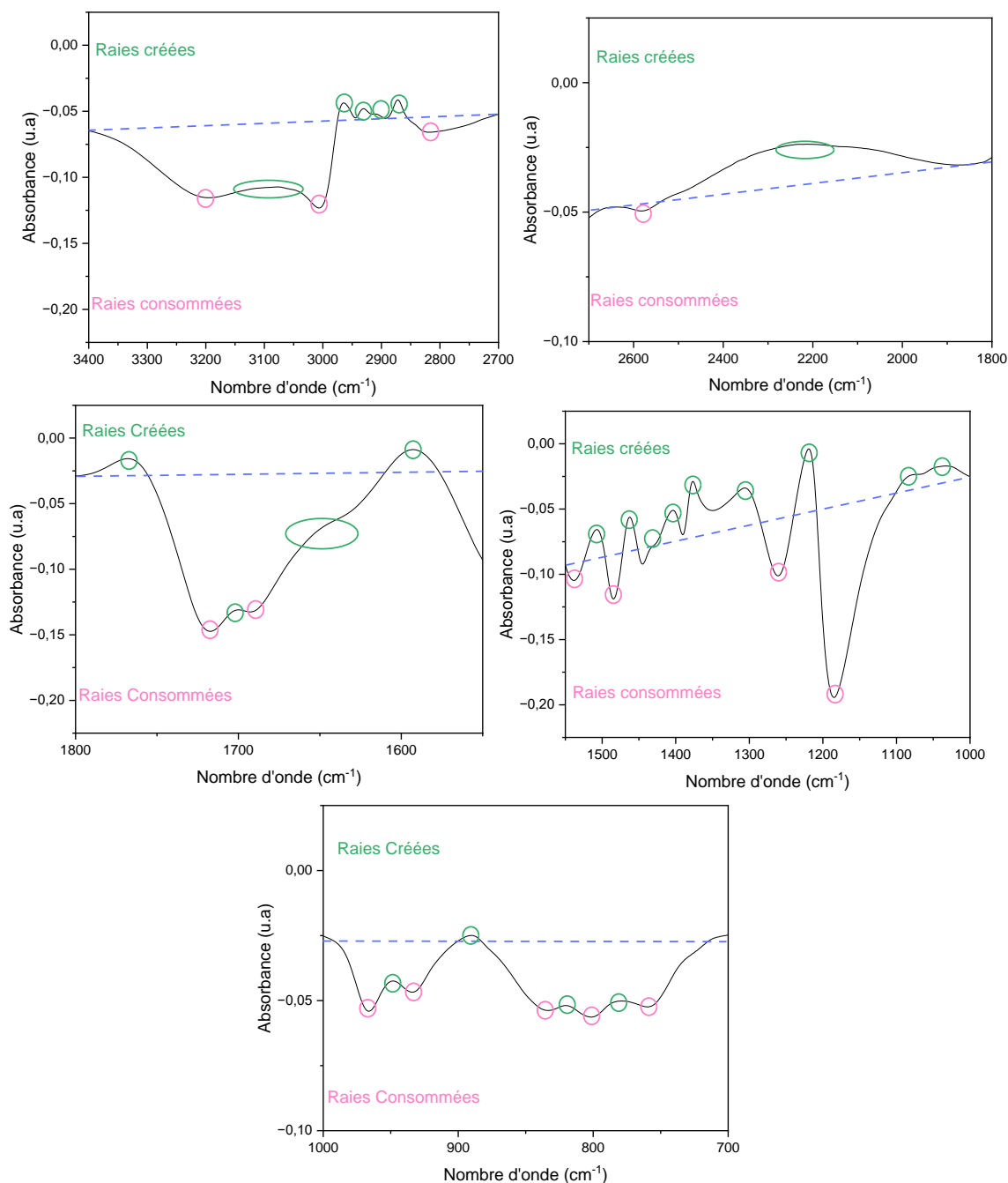


Figure IV-5 : Les différentes régions spectrales du spectre de soustraction de PMAA à la dose maximale (4 MGy) moins le spectre vierge

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

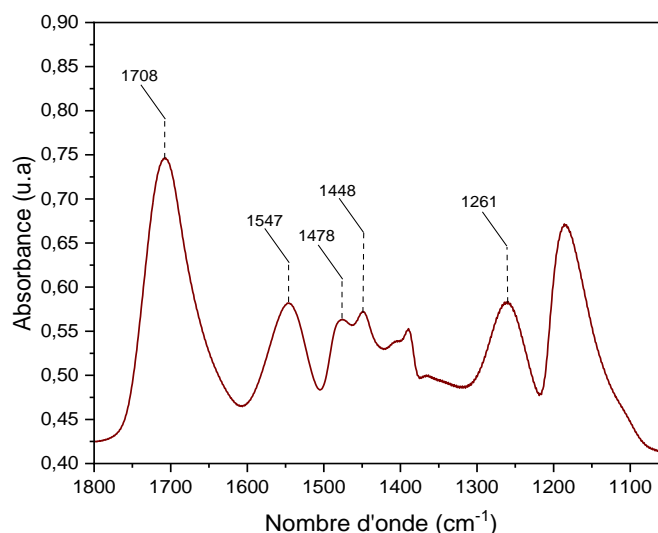
Certaines des nouvelles raies sont difficiles à observer sur les spectres consommés. Leur présence a été validée par soustraction des spectres de proche en proche : spectre une dose donnée spectre à la dose précédente.

L'observation de la région spectrale 1800-1600  $\text{cm}^{-1}$  montre une bande consommée centrée autour de 1680-1690  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, la forme dissymétrique de la raie dont le minimum est positionné à 1708  $\text{cm}^{-1}$  laisse entrevoir l'existence d'une bande d'absorption vers 1730  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuées à des vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  des acides carboxyliques établissant des liaisons hydrogène de forces différentes.

### i. Évolution des raies consommées

Dans le but de suivre les changements structuraux induits par l'irradiation dans le PMAA amphotère, nous nous sommes focalisés sur la zone spectrale allant de 1800  $\text{cm}^{-1}$  à 1050  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-6). Cette zone contient les bandes caractéristiques du PMAA, telles que la vibration d'élongation des liaisons C=O de l'acide carboxylique ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) à 1708  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation asymétrique des carboxylates  $\nu_{\text{AsCO}_2^-}$  à 1547  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration de déformation symétrique dans le plan des liaisons  $-\text{CH}_2-$  ( $\delta_{-\text{CH}_2-}$ ) à 1478  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration de déformation symétrique dans le plan des liaisons  $-\text{CH}_3$  ( $\delta_{\text{as-CH}_3}$ ) à 1448  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que la raie à 1261  $\text{cm}^{-1}$  associée aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  associées aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  dans les acides carboxyliques.

En analysant les changements d'intensités et de positions de ces bandes, nous pouvons identifier les groupes fonctionnels et les liaisons chimiques affectés par l'irradiation, et ainsi obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation du PMAA sous irradiation.



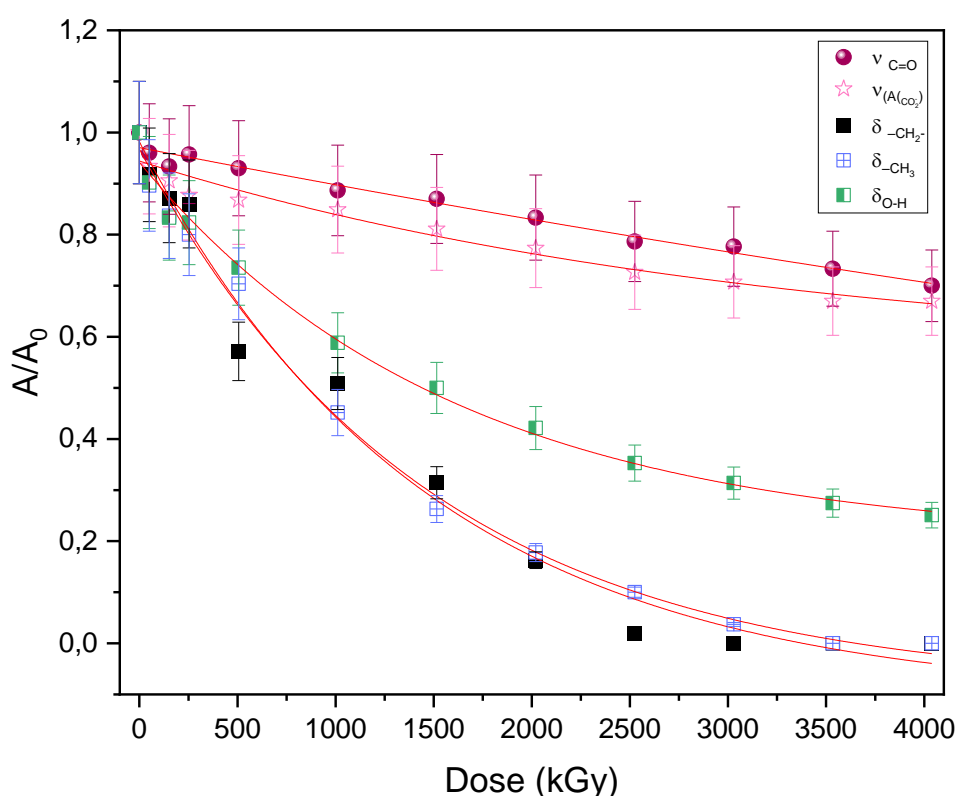
**Figure IV-6 :** Spectre IRTF du PMAA amphotère dans la région 1800 - 1050  $\text{cm}^{-1}$  après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

Afin d'estimer la modification de la structure globale, une comparaison de l'évolution de l'absorbance, normalisée à l'absorbance avant irradiation, des raies caractéristiques a été réalisée. L'évolution est présentée en Figure IV-7.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

L'évolution de l'absorbance normalisée des raies consommées en fonction de la dose suit une évolution linéaire pour les vibrations  $\nu_{C=O}$  des acides carboxyliques et  $\nu_{AsCO_2^-}$  des carboxylates (un léger décalage à la linéarité est observé) et une fonction exponentielle décroissante pour les autres raies d'absorption.

Les deux bandes correspondant aux groupements  $-CH_2-$  ( $1478\text{ cm}^{-1}$ ) et  $-CH_3$  ( $1448\text{ cm}^{-1}$ ) évoluent de la même manière et leurs absorbances s'annulent vers 4 MGy. La « consommation » de ces groupements est plus rapide que celle des liaisons  $C=O$  ( $1708\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\delta_{OH}$  associées aux vibrations  $\nu_{C-O}$  ( $1261\text{ cm}^{-1}$ ) des acides carboxyliques ainsi que celle des carboxylates ( $1547\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes liées aux vibrations  $\nu_{C=O}$  des acides carboxyliques et  $\nu_{AsCO_2^-}$  des carboxylates présentent une évolution comparable, bien que la « consommation » de cette dernière soit plus rapide.



**Figure IV-7 :** Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'acides carboxyliques (vibration d'élongation des liaisons  $C=O$  et des liaisons  $C-O$ ), vibration d'élongation symétrique des carboxylates ( $CO_2^-$ ) et vibration de déformation des liaisons  $C-H$  (déformation des liaisons- $CH_2-$  et  $-CH_3$ )

Les rendements radiochimiques de « consommation », calculés selon les équations présentées dans chapitre 2-I.A. ii. sont regroupés dans le Tableau IV-2.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

**Tableau IV-2 :** Rendements radiochimiques apparents initiaux ( $G_0$ ) des groupements caractéristiques de PMAA consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV)

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	$G_0$ ( $\cdot 10^{-7}$ mol/J)
1708	$\nu_{\text{C=O}}$ des acides carboxyliques fortement liés	9
1547	$\nu_{\text{AsCO}_2^-}$ des carboxylates dans COONa	14
1478	$\delta_{-\text{CH}_2-}$ du groupement $-\text{CH}_2-$	86
1448	$\delta_{\text{as}-\text{CH}_3}$ du groupement $-\text{CH}_3$	83
1261	$\delta_{\text{OH}}$ associées aux vibrations $\nu_{\text{C-O}}$ dans les acides carboxyliques	54

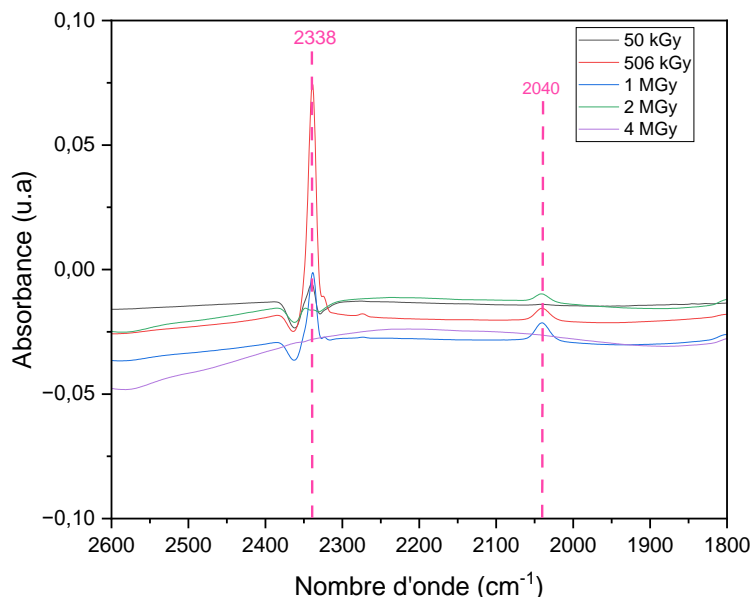
### c. Création de nouvelles bandes d'absorption

Les nouvelles bandes d'absorption créées peuvent être classées en deux catégories, à savoir les bandes associées à la présence de gaz de radiolyse piégés dans le film polymère, d'une part, et celles résultant de la formation de nouvelles liaisons chimiques dans la chaîne, d'autre part.

#### i. Les gaz piégés dans le film polymère

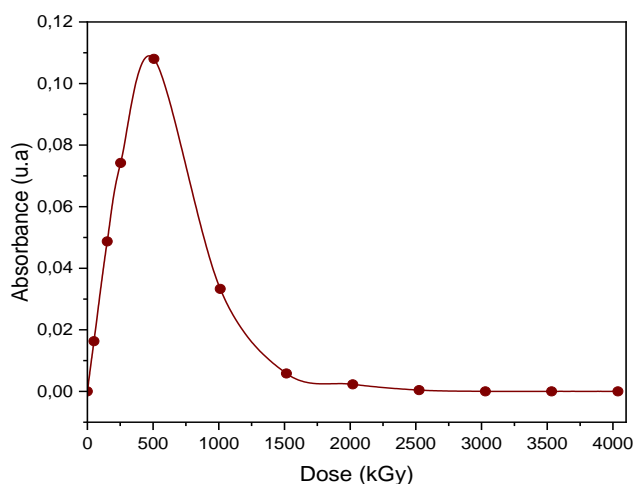
L'irradiation de films de PMAA amphotère a mis en évidence la formation de deux gaz piégés, à savoir le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) (Figure IV-8).

Il est essentiel de noter, que la raie vers  $2360 \text{ cm}^{-1}$  qui apparaît en négatif dans les spectres des films de PMAA provient de la soustraction de l'environnement.



**Figure IV-8 :** Observation des bandes créées dans le PMAA sous irradiation (dans le région spectrale  $2600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre PMAA avant irradiation et le spectre de l'atmosphère.

Le  $\text{CO}_2$  produit et piégé dans le PMAA est étudié en suivant la bande d'absorption à  $2338 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations élongations asymétriques du  $\text{CO}_2$  [11] (Figure IV-9). L'évolution de son absorbance en fonction de la dose révèle que celle-ci est significative dès la plus faible dose analysée (50 kGy). L'absorbance augmente ensuite avec la dose, atteint son maximum à 506 kGy, puis décroît progressivement lorsque la dose continue d'augmenter pour s'annuler à des doses supérieures à 1500 kGy.

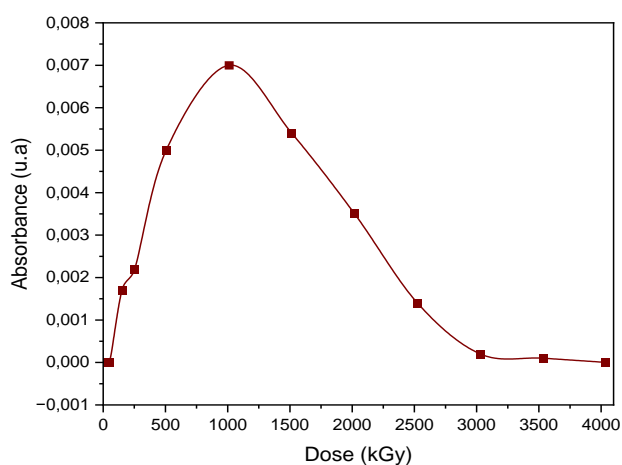


**Figure IV-9 :** Évolution de l'absorbance de la bande créée vers  $2338\text{ cm}^{-1}$  dans le PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation.

La concentration en  $\text{CO}_2$  dans le film de PMAA dépend de deux processus, d'une part sa vitesse de création et d'autre part sa vitesse de diffusion hors du film. Le piégeage du  $\text{CO}_2$  dans le film aux faibles doses indique que sa diffusion hors du film est beaucoup plus lente que sa création.

Un tel comportement a également été observé dans le PMMA soumis aux rayonnements ionisants en atmosphère inerte [12]. La réduction de la quantité de  $\text{CO}_2$  piégé dans le film aux fortes doses indiquerait une augmentation de la diffusion lorsque le niveau de dégradation du matériau augmente.

Une tendance similaire à celle de la raie à  $2338\text{ cm}^{-1}$  été observée pour la bande d'absorption à  $2040\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'absorption liée aux vibrations d'élongations du CO lié à un cation. La raie correspondante pour le CO gaz piégé dans un film polymère est attendue autour de  $2134\text{ cm}^{-1}$  [1]. La diminution du nombre d'onde de cette bande d'absorption dans le PMAA amphotère peut être expliquée par l'interaction du CO avec un cation [13]. Dans cette étude, cette interaction sera notée CO-Cation. L'absorbance de la bande augmente lorsque la dose augmente, atteint un maximum à 1 MGy, puis décroît aux plus fortes doses et finit par s'annuler autour de 3 MGy (Figure IV-10) ; soit à une dose double de celle à laquelle le  $\text{CO}_2$  piégé dans le film s'annule.



**Figure IV-10 :** Évolution de l'absorbance de la bande créée vers  $2040\text{ cm}^{-1}$  dans le du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation.

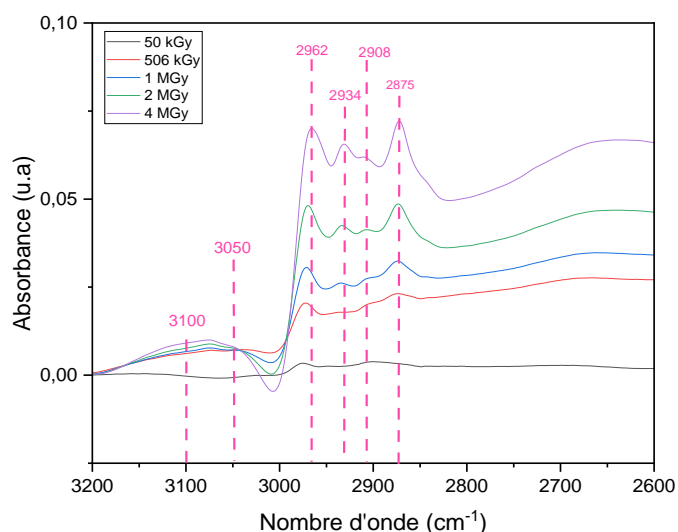
## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Par rapport au CO<sub>2</sub>, l'évolution du CO piégé dans le matériau est différente en ceci que le maximum est atteint à une dose plus élevée et la décroissance a lieu dans un domaine de doses plus large. En plus de la vitesse relative des processus de création et de diffusion évoquée pour CO<sub>2</sub>, il est important de prendre en compte les interactions entre le CO radio-induit et les ions présents dans le PMAA amphotère. Ces ions peuvent être réduits par les électrons secondaires émis lors des processus d'ionisations et, ce faisant, leur concentration dans le matériau diminuerait lorsque la dose augmente. Aux fortes doses, la décroissance en ions dans le matériau réduirait d'une part la formation de CO-Cation et d'autre part entraînerait la destruction de ceux initialement formés. Ces processus déplaceraient la dose de piégeage optimal d'une part et réduirait l'influence de la dégradation du matériau aux fortes doses sur la diffusion du CO d'autre part.

### ii. Les nouveaux groupements créés dans les chaînes de polymère

L'analyse spectrale par soustraction a révélé la présence de nouvelles bandes d'absorption. Pour faciliter leur suivi, le spectre est présenté par régions spectrales d'intérêt. Les positions et les attributions les plus probables de ces bandes sont discutées ci-après.

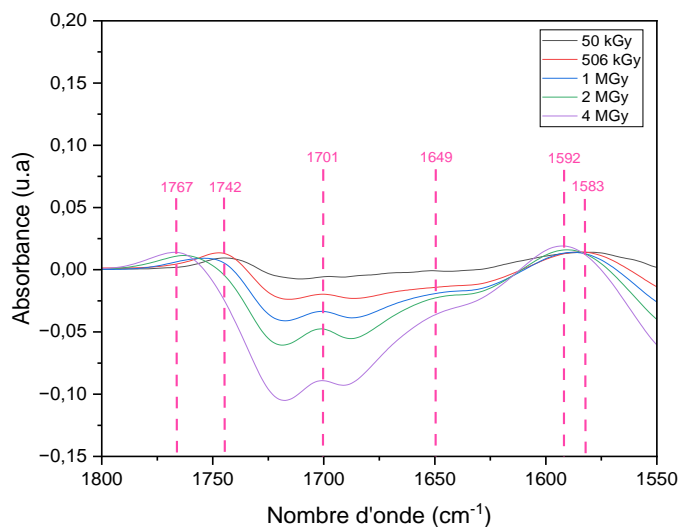
L'analyse de la région spectrale dans le domaine d'absorption liée aux vibrations d'élongations CH (Figure IV-11) révèle deux nouvelles raies à 3100 cm<sup>-1</sup> et à 3050 cm<sup>-1</sup> qui sont probablement caractéristiques de vibrations des élongations CH des alcènes [14], [15], [16]. Des bandes positives sont observées à 2962 cm<sup>-1</sup>, 2934 cm<sup>-1</sup>, 2908 cm<sup>-1</sup> et 2875 cm<sup>-1</sup>, en relation avec la bande négative autour de 3000 cm<sup>-1</sup>, suggèrent un changement d'environnement des liaisons C-H (section I.A. ).



**Figure IV-11 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale 3200 – 2600 cm<sup>-1</sup>) après soustraction du spectre vierge.

L'analyse de la région spectrale de 1800 cm<sup>-1</sup> à 1550 cm<sup>-1</sup> montre la formation de six nouvelles raies (Figure IV-12).



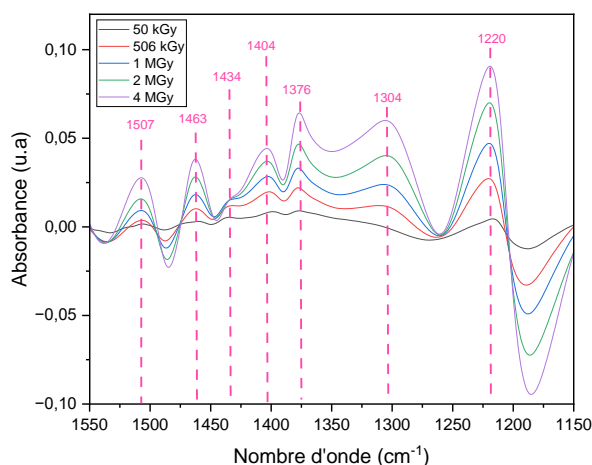


**Figure IV-12 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans le région spectrale 1800 – 1550  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge.

Les deux bandes positionnées à  $1742 \text{ cm}^{-1}$  et  $1767 \text{ cm}^{-1}$  ne sont pas formées simultanément. La première est formée aux faibles doses alors que la seconde est formée aux doses plus élevées, parallèlement à la disparition de la première. Il peut s'agir d'un unique groupement dans différents environnements ou de deux groupements différents formés l'un à partir de l'autre.

Le pic correspondant à l'absorption des vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  acides carboxyliques à  $1708 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre des films de PMAA amphotère vierge (Figure IV-1) se déplace à  $1701 \text{ cm}^{-1}$  après l'irradiation des films sous faisceaux d'électrons. Un déplacement similaire du pic C=O vers des nombres d'onde plus bas a été rapporté par Arif *et al.* [17] dans la matrice PMMA. Le déplacement de la position de ce pic vers des nombres d'onde inférieurs après irradiation est attribué à des effets de conjugaison après la formation d'une liaison C=C adjacente à un groupe carbonyle, entraînant la délocalisation des électrons  $\pi$ . Cette conjugaison augmente le caractère de liaison simple de la liaison C=O dans l'hybride de résonance, diminuant ainsi la constante de force et entraînant une diminution de la fréquence d'absorption de la double liaison. Cet effet de conjugaison est également justifié par la nouvelle raie vers  $1593 \text{ cm}^{-1}$  pouvant être attribuée à l'absorption des vibrations  $\nu_{\text{C=C}}$  dans les alcènes conjugués [18]. La raie de très faible intensité, positionnée vers  $1649 \text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à l'absorption des vibrations  $\nu_{\text{C=C}}$  des alcènes non conjugués [1], [2], [19]. La raie vers  $1593 \text{ cm}^{-1}$  peut également être attribuée aux vibrations  $\nu_{\text{as CO}_2^-}$ . En effet, en fonction de la dose d'irradiation, le maximum d'absorption de la raie à  $1583 \text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations  $\nu_{\text{as CO}_2^-}$  se déplace vers  $1592 \text{ cm}^{-1}$  suggérant un changement d'environnement chimique.

L'analyse de la région spectrale de  $1550 \text{ cm}^{-1}$  à  $1150 \text{ cm}^{-1}$  montre également la formation de six nouvelles raies (Figure IV-13).



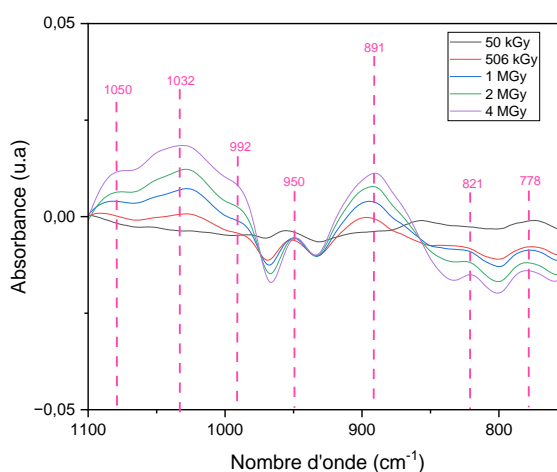
**Figure IV-13 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale 1550 – 1150  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge.

La raie vers 1507  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à  $\nu_{\text{as}} \text{CO}_2^-$  dans les carboxylates conjugués [20].

Les raies entre 1463  $\text{cm}^{-1}$  et 1376  $\text{cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations  $\delta_{\text{AS(C-H)}}$  dans  $-\text{CH}_2-$  et aux vibrations  $\delta_{\text{S(C-H)}}$  dans  $-\text{CH}_3$ , dans des environnements différents des environnements initiaux [1], [21], [22], [23]. La raie vers 1304  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation angulaire asymétrique dans le plan de  $>\text{CH}_2$  dans  $>\text{C}=\text{CH}_2$  ou aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  acides carboxyliques.

Quant au pic à 1220  $\text{cm}^{-1}$ , il est attribué aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  associées aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  dans les acides carboxyliques dans des environnements chimiques différents des environnements initiaux [1], [2], [19], [21]. En effet, la structure « en dérivée » des deux raies à 1220 et 1180  $\text{cm}^{-1}$  semble montrer que la consommation de la dernière est corrélée à la création de la première (Figure IV-13).

L'absorption dans la région infrarouge en dessous de 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-14) a été attribuée aux modes de vibrations du squelette  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ , des vibrations des déformations angulaires asymétrique dans le plan dans  $-\text{CH}_3$  ( $r_{-\text{CH}_3}$ ) et des déformation angulaire symétrique hors du plan ( $\omega_{\text{C-H}}$ ) des alcènes [6], [7], [24], [25], [26]. Les positions des bandes associées à l'absorption de ces dernières donnent des informations sur le type d'alcène.



**Figure IV-14 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA amphotère en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale 1100 – 700  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre vierge.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

---

Les bandes d'absorption à  $1767\text{ cm}^{-1}$  et  $1742$  sont présentes dans la région des absorptions liées aux vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  carbonyles. Compte tenu de leurs positions, elles peuvent être attribuées aux acides carboxyliques peu ou pas liés ou à des lactones. L'analyse du massif s'étendant de  $3600\text{ cm}^{-1}$  à  $2600\text{ cm}^{-1}$  fait apparaître des raies peu larges à  $3587$  et  $3530\text{ cm}^{-1}$  qui pourraient être attribuées à des vibrations  $\nu_{\text{OH}}$  acides peu liés. L'attribution de la raie à  $1742\text{ cm}^{-1}$  à des vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  dans les esters apparaît plausible [19] si on lui associe les raies nouvelles vers  $1220\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050$  et  $1030\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux vibrations  $\nu_{\text{C-C-O}}$ , et aux vibrations  $\nu_{\text{C-O-C}}$ .

Par ailleurs, la raie à  $1220\text{ cm}^{-1}$  apparaît liée à la bande d'absorption à  $1185\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  associées aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  dans les acides.

Par ailleurs, la raie à  $992\text{ cm}^{-1}$  peut être liée aux déformations angulaire asymétrique dans le plan dans  $\text{O-CH}_3$ .

Les attributions les plus probables pour les bandes créées au sein de PMAA amphotères sont présentées dans le Tableau IV-3.

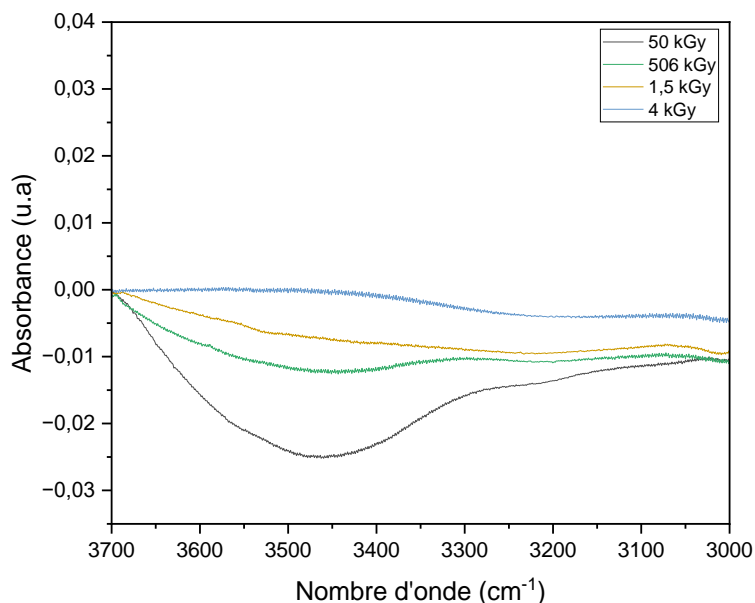
## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

**Tableau IV-3 :** Attributions probables des bandes d'absorption créées dans le spectre IRTF des films de PMAA amphotère sous irradiation par un faisceau d'électrons 1 MeV en atmosphère inerte.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution probable	Références
3100	Élongation des CH (ν <sub>C-H</sub> ) du groupement C=C-H	[14], [15], [16]
3050	Élongation des CH (ν <sub>C-H</sub> ) du groupement C=C-H	[14], [15], [16]
2962	Élongations asymétriques des CH (ν <sub>As(C-H)</sub> ) du groupement -CH <sub>3</sub>	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
2934	Élongation asymétrique des CH (ν <sub>As(C-H)</sub> ) du groupement -CH <sub>2</sub> -	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
2906	Élongation symétrique des CH (ν <sub>S(C-H)</sub> ) du groupement -CH <sub>3</sub>	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
2875	Élongation symétrique des CH (ν <sub>S(C-H)</sub> ) du groupement -CH <sub>2</sub> -	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
1767	ν <sub>C=O</sub> acides libres ou lactones, harmonique ω <sub>(C-H)</sub> vinylidène	[6], [27], [19]
1742	Élongation de C=O (ν <sub>C=O</sub> ) des esters, ν <sub>C=O</sub> acides liés, harmonique ω <sub>(C-H)</sub> vinylidène	[6], [27]
1701	Élongation de C=O (ν <sub>C=O</sub> ) des acides carboxyliques conjugués et fortement liés	[17]
1649	Élongation de C=C des alcènes (ν <sub>C=C</sub> )	[1], [2], [19]
1592	Élongation de C=C des alcènes (ν <sub>C=C</sub> ) conjugués, Élongation asymétrique (ν <sub>as CO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> )	[18]
1583	Élongation asymétrique des liaisons dans CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ν <sub>as CO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub>	[7]
1507	Élongation asymétrique des liaisons dans CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ν <sub>as CO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> ) d'un groupement carboxylate conjugué	[7]
1463	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - δ <sub>As(C-H)</sub>	[7]
1434	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - en β de C=C δ <sub>As(C-H)+</sub> Déformation angulaire asymétrique dans le plan des -CH <sub>3</sub> δ <sub>As(C-H)</sub>	[7]
1404	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons C=CH <sub>2</sub> δ <sub>As(C-H)</sub>	[7]
1376	Déformation angulaire symétrique dans le plan des -CH <sub>3</sub> δ <sub>S(C-H)</sub>	[7]
1304	Déformation angulaire asymétrique dans le plan dans C=CH <sub>2</sub> (r <sub>C=CH<sub>2</sub></sub> )	[7]
1220	Vibrations d'élongation C-O (ν <sub>C-O</sub> ) associées aux vibrations δ <sub>OH</sub> dans les acides, Élongation de C-C-O (ν <sub>C-C-O</sub> ) dans des esters.	[7], [19]
1050	Déformation angulaire asymétrique dans le plan dans -CH <sub>3</sub> (r <sub>-CH<sub>3</sub></sub> ), ν <sub>C-C</sub> du squelette dans les oléfines, Élongation de C-O-C (ν <sub>C-O-C</sub> ) dans des esters.	[6], [7], [24], [25], [26]
1032	Déformation angulaire symétrique dans le plan dans -CH <sub>3</sub> (r <sub>-CH<sub>3</sub></sub> ), ν <sub>C-C</sub> du squelette dans les oléfines, Élongation de C-O-C (ν <sub>C-O-C</sub> ) dans des esters.	[6], [7], [19], [24], [25], [26]
992	, Déformation angulaire asymétrique dans le plan dans -CH <sub>3</sub> (r <sub>-CH<sub>3</sub></sub> ) ou déformations angulaire asymétrique dans le plan dans O-CH <sub>3</sub> (r <sub>O-CH<sub>3</sub></sub> )	[6], [7], [19], [24], [25], [26]
950	Déformation hors du plan des OH dans les acides carboxyliques liés, Déformation angulaire symétrique hors du plan (ω <sub>(C-H)</sub> ) du groupement -CH <sub>2</sub> - en β de C=C	[6], [7], [24], [25], [26]
891	Déformation angulaire symétrique hors du plan (ω <sub>(C-H)</sub> ) vinylidène	[6], [7], [24], [25], [26]
821	Déformation angulaire symétrique hors du plan (ω <sub>(C-H)</sub> ) alcène tri-substitué	[6], [7], [24], [25], [26]
778	Déformation angulaire symétrique hors du plan (ω <sub>(C-H)</sub> ) alcène tri-substitué conjugué	[6], [7], [24], [25], [26]

### d. Discussion

L'analyse de proche en proche des spectres des films de PMAA amphotère irradiés, dans les régions spectrales liées aux acides carboxyliques montre l'existence de deux processus de « consommation » des acides carboxyliques (Figure IV-15). Aux faibles doses, les acides consommés sont des acides faiblement liés dont la bande d'absorption des vibrations  $\nu_{OH}$  est centrée à  $3470\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande, de forme dissymétrique contient une composante à  $3560\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations  $\nu_{OH}$  dans les acides peu très peu liés ou libres. La diminution des intensités de ces raies est associée à celle des bandes autour de  $1710\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ .



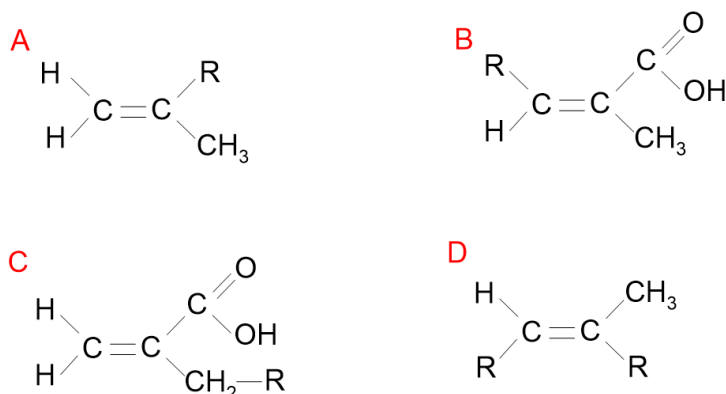
**Figure IV-15 :** Spectres de soustraction de proche en proche de PMAA amphotère dans la région spectrale des raies liées aux vibrations des elongations des OH des acides carboxyliques ( $3700\text{ cm}^{-1}$  à  $3000\text{ cm}^{-1}$ )

Le second processus commence vers 1 MGy. À cette dose, il est combiné au premier processus et consiste en la « consommation » de fonctions acides fortement liées soit dans un dimère soit dans une succession de fonctions acides liées par LH. Ce processus s'accompagne de la diminution de l'absorbance de la raie à  $1710\text{ cm}^{-1}$  et de la formation d'une bande d'absorption vers  $1777\text{ cm}^{-1}$ . En l'absence d'une raie d'absorption attribuable aux vibrations  $\nu_{OH}$  vers  $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , il apparaît difficile d'associer la bande à  $1777\text{ cm}^{-1}$  à des vibrations  $\nu_{C=O}$  acides carboxyliques recevant des liaisons hydrogène. En parallèle, les intensités des nouvelles raies dans la zone d'absorption des vibrations  $\nu_{CH}$  augmente plus rapidement. Ces nouvelles bandes ont été attribuées à des groupements méthylènes et méthyles dans des environnements différents des environnements initiaux. Or les groupements  $-\text{CH}_3$  contribuent à l'organisation des groupements acides latéraux par rapport au squelette (tacticité) à travers des répulsions hydrophobes. Les nouveaux environnements peuvent donc être liés soit à la formation de nouveaux groupements dans l'environnement des méthyles et méthylènes, soit à un changement local de conformation passant d'une organisation compacte en présence de dimères et oligomères d'acides à une organisation plus lâche après la perte de ces acides [28].

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

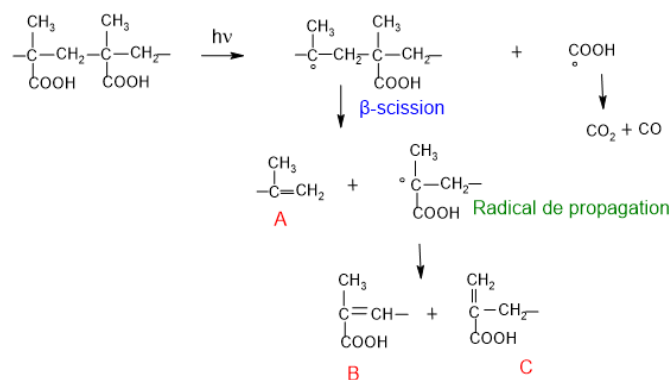
L'irradiation du PMAA amphotère conduit à la formation d'alcènes, confirmée par la présence de bandes IR spécifiques. Deux types d'alcènes ont été identifiés : des alcènes disubstitués de type vinylidène et des alcènes trisubstitués, se différenciant par les bandes d'absorption liées aux déformations symétriques hors du plan,  $\omega_{C-H}$ , positionnées à  $891\text{ cm}^{-1}$  et  $821\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ces positions peuvent changer en présence d'une conjugaison ; avec un carbonyle ou toute autre double liaison.

En se basant sur ces observations, il est possible d'identifier quatre structures distinctes d'alcènes pouvant être formées dans le PMAA amphotère (Figure IV-16).



**Figure IV-16** : Les différentes structures d'alcènes probablement formés dans le PMAA amphotère irradié avec un faisceau d'électrons 1 MeV, sous Hélium et à température ambiante

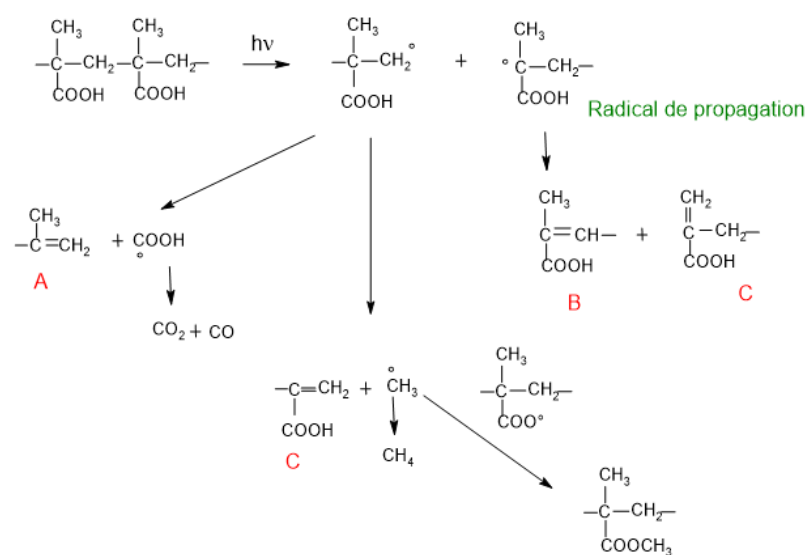
La Figure IV-17 propose un mécanisme de formation pour les structures A, B et C. D'après l'étude de Hill et. al [29]. Lors de la radiolyse du PMAA à température ambiante, les radicaux de propagation de chaîne se forment suite à des réactions de  $\beta$ -scission des radicaux carbo-centrés tertiaires de la chaîne principale, eux-mêmes produits par la perte radio-induite de groupes carboxyles.



**Figure IV-17** : Mécanisme de formation de défauts macromoléculaires dans le PMAA amphotère irradié avec un faisceau d'électrons 1 MeV, sous Hélium et à température ambiante

La structure D peut être obtenue par une scission d'un hydrogène sur la liaison  $-CH_2-$  en position  $\beta$ .

Un autre mécanisme probable est la scission de la chaîne principale (Figure IV-18).



**Figure IV-18 :** Mécanisme de formation d'alcène di-substitué, de  $\text{CH}_4$  et d'esters dans le PMAA amphotère irradié avec un faisceau d'électrons 1 MeV, sous Hélium et à température ambiante

Le mécanisme conduisant à la formation des fonctions ester nous semble actuellement difficile à proposer avec assurance. Le mécanisme qui nous apparaît le plus probable est une recombinaison entre un radical méthyle et un radical carboxy formé après rupture de la liaison O-H dans la forme acide du PMAA (Figure IV-18).

### e. Conclusion partielle

Les observations présentées dans cette section suggèrent que la radiolyse du PMAA amphotère conduit à :

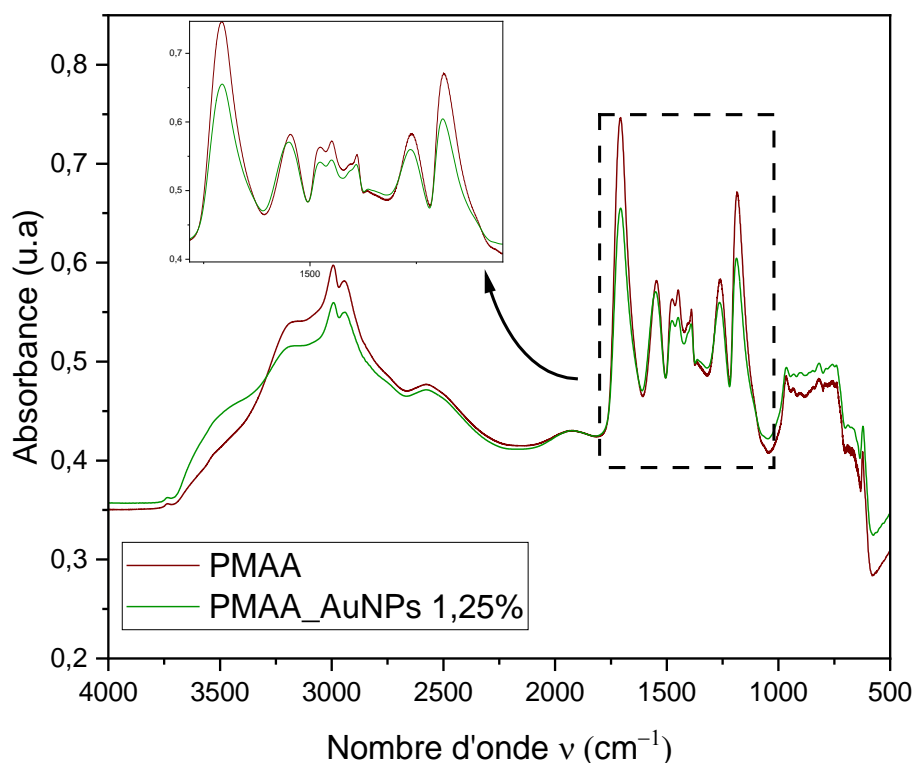
- Une scission du groupe acide carboxylique (COOH) de la chaîne latérale : diminution des absorbances des bandes caractéristiques du groupement ( $-\text{COOH}$ ) et formation de  $\text{CO}_2$  et de CO piégés dans le film.
- Puis à une  $\beta$ -scission : la formation d'alcènes conjugués.
- La formation d'un ester dont le mécanisme de formation n'est pas connu.
- La formation de nouveaux groupements carboxylates ou le changement de leur environnement

L'évolution comparable de la « consommation » des raies liées aux vibrations  $\nu_{\text{AS}(\text{CO}_2^-)}$  des carboxylates et des  $\text{C}=\text{O}$  des acides carboxyliques suggère un mécanisme similaire de scission de ce groupement latéral.

### 2. Effet des AuNPs sur les défauts radio-induits dans le PMAA amphotère

La présente section est consacrée à l'étude de l'influence de l'insertion des AuNPs sur le comportement du PMAA sous faisceaux d'électrons. Notre attention se porte particulièrement sur le nanocomposite le plus concentré en AuNPs, qui présente un pourcentage de 1,25% (mol/mol), noté PMAA-AuNP(1,25). L'évolution de ce matériau sera présentée sous la forme d'une comparaison avec l'évolution du PMAA amphotère. Cette comparaison revêt une importance particulière puisque le nanocomposite en question a été obtenu dans des conditions identiques à celles du PMAA amphotère (Chapitre 3-I.A. 5. ) qui sert alors de référence. Cette démarche permettra d'évaluer les différences dans les réponses des deux matériaux sous irradiation électronique. Cette étude comparative ouvrira sur l'influence de la concentration en AuNPs sur le comportement du PMAA dans les nanocomposites.

La comparaison des spectres IR du polymère de référence mentionné précédemment et de celui du nanocomposite PMAA-AuNP (1,25) a révélé des différences significatives. Notamment, les variations principales observées entre le spectre de PMAA de référence et celui du PMAA-AuNP (1,25) correspondent à un déplacement des positions des bandes d'absorption liées aux vibrations  $\nu_{As} CO_2^-$  ( $1547\text{ cm}^{-1}$ ) et  $\delta_{as} OH$  associées aux vibrations  $\nu_{C-O}$  ( $1261\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi qu'aux vibrations  $\delta_{as} OH$  des acides carboxyliques ( $1408\text{ cm}^{-1}$ ) vers des nombres d'onde plus élevés. Comme indiqué chapitre 3, le taux de fonctions acides établissant des liaisons H faibles est plus élevé en présence de nanoparticules.



*Figure IV-19 : Comparaison des spectres IRTF de PMAA<sub>α</sub> et de PMAA\_AuNPs 1,25% après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement*



## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Une comparaison de l'évolution des raies d'absorption, liées aux vibrations des liaisons caractéristiques, entre le PMAA amphotère et le PMAA-AuNPs (1,25) a été réalisée dans le but d'identifier les changements susceptibles de se produire en présence des AuNPs lors de la dégradation du polymère.

Dans le cadre de cette comparaison, nous étudions l'effet des AuNPs sur la base des modifications ayant été identifiées dans le PMAA amphotère.

### a. Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption

Une comparaison de l'évolution en fonction de la dose des positions des bandes d'absorption entre le PMAA amphotère et le nanocomposite PMAA-AuNPs (1,25) a été réalisée. Les évolutions des déplacements des raies d'absorption associées aux vibrations  $\nu_{C-H}$  des groupements  $-CH_3$  ( $2995\text{ cm}^{-1}$ ) et  $-CH_2-$  ( $2945\text{ cm}^{-1}$ ) en présence et en absence de nanoparticules sont présentées Figure IV-20 et Figure IV-21.

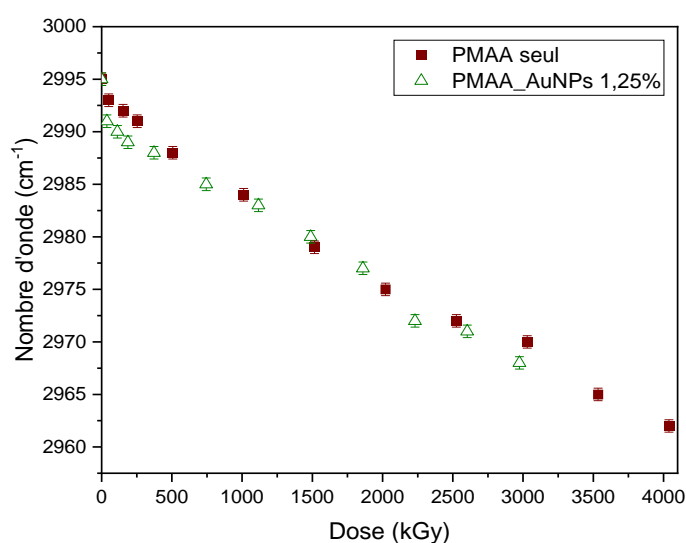


Figure IV-20 : Comparaison du déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H du groupement  $-CH_3$  entre le PMAA amphotère et PMAA\_AuNPs 1,25% (Barre d'erreur  $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ ).

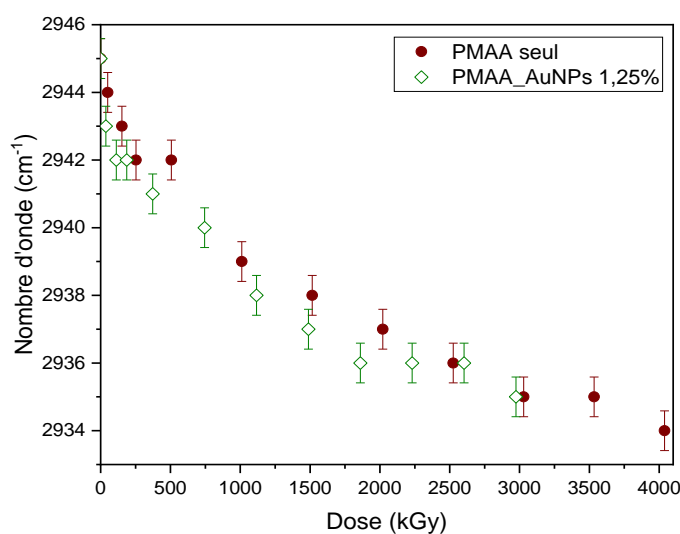


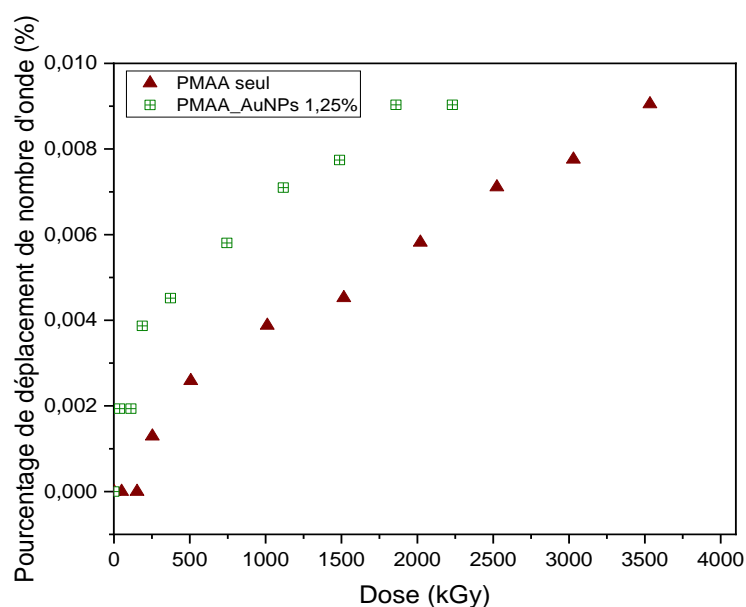
Figure IV-21 : Comparaison du déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H du groupement  $-CH_2-$  entre le PMAA amphotère et PMAA\_AuNPs 1,25% (Barre d'erreur  $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ ).

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Les déplacements des positions des raies associées aux vibrations  $\nu_{C-H}$   $-CH_3$  et  $-CH_2-$  du PMAA en fonction du niveau d'irradiation sont identiques en présence ou en absence de nanoparticules d'or. Cela suggère que les nanoparticules n'affectent pas directement les liaisons C-H.

Le premier effet de l'introduction de AuNPs dans le PMAA amphotère est le déplacement de la bande d'absorption associée aux vibrations d'élongation asymétrique de  $CO_2^-$  vers des nombres d'onde plus élevés suite à la coordination oxygène-Au.

Contrairement aux vibrations  $\nu_{C-H}$ , le déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations d'élongations asymétriques des liaisons  $CO_2^-$  est nettement plus rapide en présence des nanoparticules, sur tout le domaine des doses étudié (Figure IV-22). En raison du décalage du nombre d'onde initial de la bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $CO_2^-$ , induit par la présence des AuNPs, une comparaison plus précise a été effectuée en calculant un pourcentage de déplacement par rapport au nombre d'onde initial. Ce choix permet de comparer le déplacement de la bande par rapport au PMAA amphotère, en tenant compte de l'influence initiale des AuNPs.



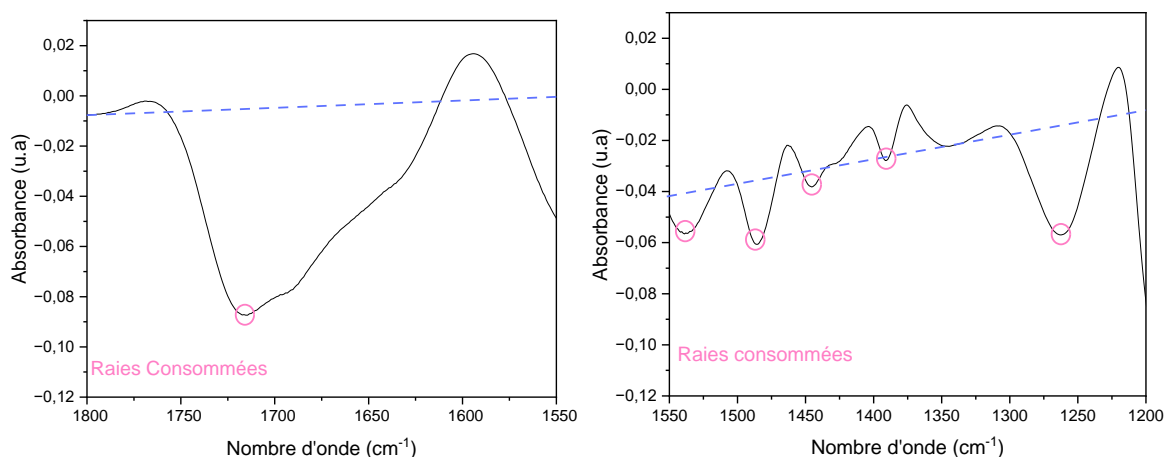
*Figure IV-22 : Comparaison déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique des liaisons  $CO_2^-$  entre le PMAA amphotère et PMAA\_AuNPs 1,25%.*

### b. Modification de l'intensité des bandes d'absorption

#### i. Évolution des raies consommées

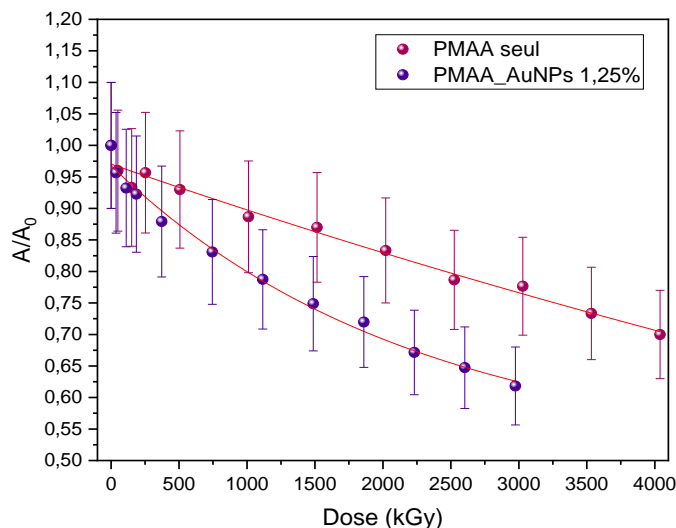
Afin d'évaluer l'effet des AuNPs sur le comportement du PMAA amphotère sous faisceaux d'électrons, une analyse comparative des spectres a été réalisée. Cette analyse est basée sur le suivi des bandes d'absorption étudiées dans les spectres de films de PMAA amphotère seul, tel que décrit dans la section IV.i. .

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

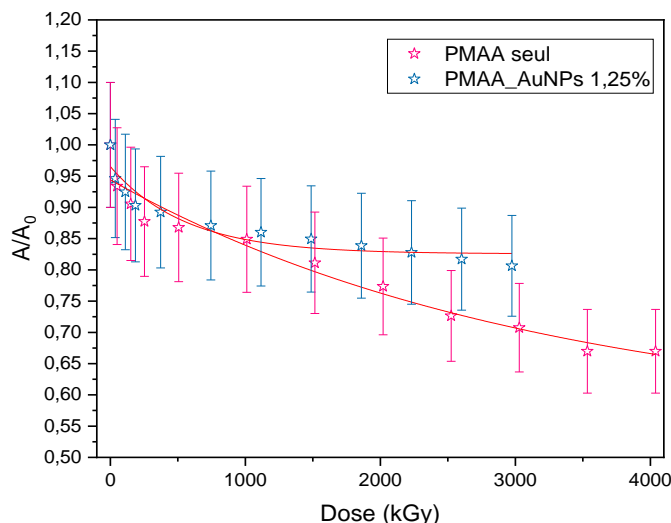


**Figure IV-23 :** Spectre de soustraction de nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25) à la dose maximale (3 MGy) moins le spectre vierge dans la région spectrale de 1800  $\text{cm}^{-1}$  à 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

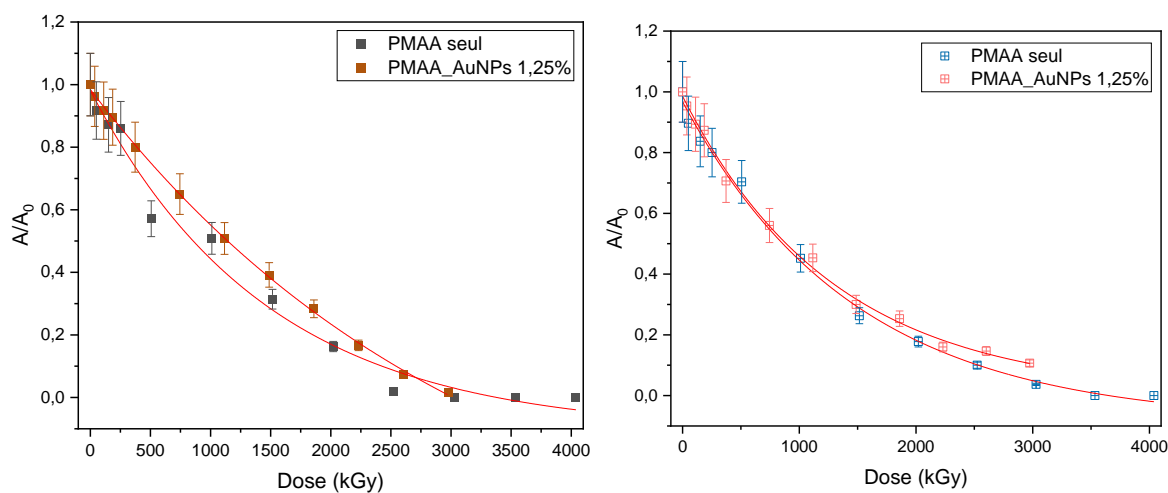
Les Figure IV-24 et Figure IV-25 montrent une évolution plus rapide des bandes d'absorption liées aux vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$  des acides carboxyliques (1708  $\text{cm}^{-1}$ ), et aux vibrations des carboxylates  $\nu_{\text{AsCO}_2^-}$  (1547  $\text{cm}^{-1}$ ) en présence de nanoparticules. Les évolutions des deux bandes d'absorption liées aux vibrations  $\delta_{\text{as-CH}_3}$  à 1448  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-26) et aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  d associées aux vibrations  $\nu_{\text{C-O}}$  dans les fonctions acides carboxyliques à 1265  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-27) dans le nanocomposite sont identiques à celles observées dans le PMAA amphotère (valeurs de  $G_0$  quasiment identiques). L'évolution en fonction de la dose de la bande d'absorption liée aux vibrations  $\delta_{\text{-CH}_2-}$  à 1478  $\text{cm}^{-1}$  (Figure IV-26) est quant à elle moins rapide en présence des AuNPs (Le  $G_0$  est inférieur à celui obtenu dans le de PMAA amphotère).



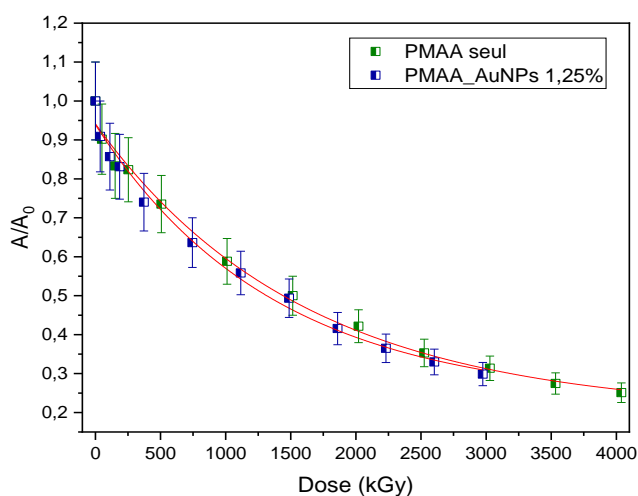
**Figure IV-24 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation des liaisons C=O d'acide carboxylique pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% (raie à 1708  $\text{cm}^{-1}$ )



**Figure IV-25 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2^-$  pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% (raie à  $1551 \text{ cm}^{-1}$ )



**Figure IV-26 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration de déformation des liaisons C-H (déformation des liaisons  $-\text{CH}_2-$  (figure à gauche, raie à  $1478 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $-\text{CH}_3$  (figure à droite, raie à  $1448 \text{ cm}^{-1}$ )) pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25%



**Figure IV-27 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée des bandes associées aux vibrations d'élongation des liaisons C-O  $\nu_{c-o}$  pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25% (raie à  $1265 \text{ cm}^{-1}$ )

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

La présence des AuNPs dans le PMAA amphotère accélère la « consommation » des acides carboxyliques et des carboxylates sous irradiation. Une hypothèse plausible pour expliquer ce comportement est que les AuNPs, à travers l'émission d'électrons secondaires, augmentent localement la dose déposée sur les groupements chimiques qui les entourent.

Les rendements radiochimiques de « consommation » des groupements, dont les évolutions en fonction de la dose des absorbances des bandes IR ont été suivies, sont reportés dans le Tableau IV-4 ci-après.

**Tableau IV-4 :** Rendements radiochimiques apparents initiaux ( $G_0$ ) des groupements caractéristiques de PMAA\_AuNPs consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	$G_0$ (-10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA amphotère	$G_0$ (-10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA-AuNPs(1,25)
1708	$\nu_{C=O}$ des acides carboxyliques fortement liés	8,7	24
1551	$\nu_{AsCO_2^-}$ des carboxylates dans COONa	14,1	29
1478	$\delta_{-CH_2-}$ du groupement -CH <sub>2</sub> -	85,7	58
1448	$\delta_{as-CH_3}$ du groupement -CH <sub>3</sub>	83,0	87
1265	$\delta_{OH}$ associées aux $\nu_{C-O}$ acides carboxyliques	53,7	60

### c. Création de nouvelles bandes d'absorption

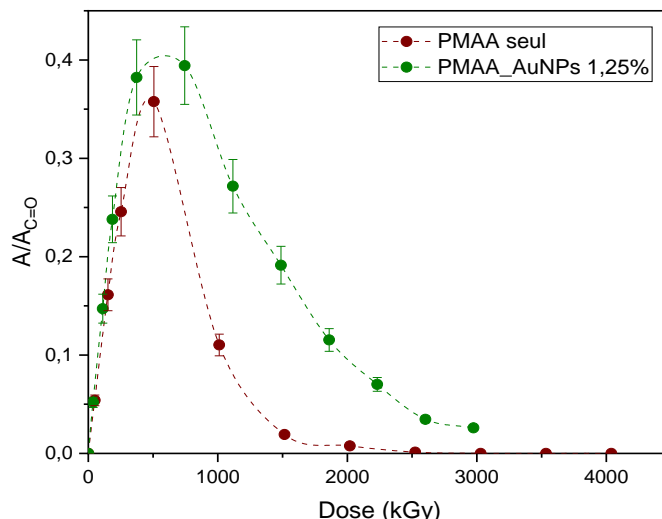
Les nouvelles bandes d'absorption créées peuvent être classées en deux catégories distinctes. À savoir les bandes associées à la présence de gaz radio-induits piégés dans le film polymère, d'une part, et celles résultant de la formation de nouvelles liaisons chimiques, d'autre part.

Afin de comparer les intensités des raies d'absorption créées dans les différents échantillons, dans toute cette section, les absorbances sont normalisées au taux de polymère dans le composite. Pour ce faire, les absorbances sont divisées par celle de la raie  $\nu_{C=O}$  (noté  $A_{C=O}$ ) dans les spectres vierges. Cette normalisation permet de compenser les variations d'épaisseurs entre les échantillons et de se focaliser sur l'effet des AuNPs sur les raies d'absorption créées.

#### i. Les gaz piégés dans le film polymère

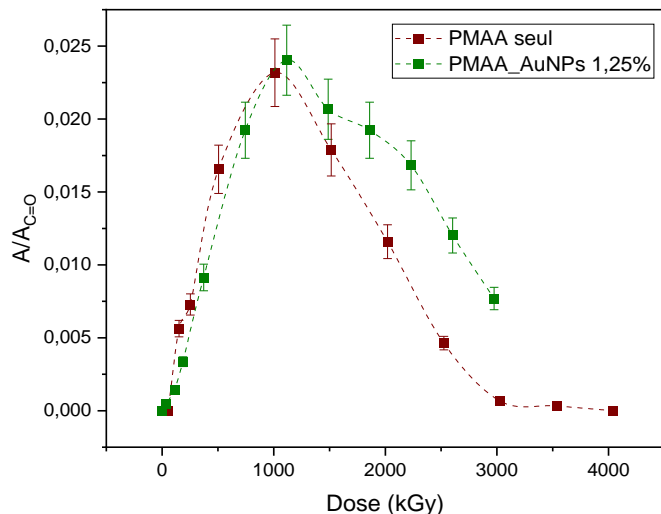
Une analyse comparative de l'évolution de la rétention des gaz dans les films a été effectuée entre le PMAA amphotère seul et le nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25). Les résultats révèlent que, bien que le maximum de rétention des gaz ait lieu à des doses proches, les temps de rétention sont plus longs dans le nanocomposite. En effet, à la fin de l'irradiation (3 MGy), il apparaît que, par rapport au maximum d'absorption, environ 7 % de CO<sub>2</sub> (voir Figure IV-28) ainsi que 32% de CO-Cation (voir Figure IV-29) sont encore retenus au sein du film de nanocomposite.

Le calcul du ratio des aires sous les courbes d'absorption confirme que le nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25) piège 1,75 fois plus de CO<sub>2</sub> que le PMAA amphotère. Cette quantification renforce l'observation qualitative d'une rétention accrue de CO<sub>2</sub> dans le nanocomposite.



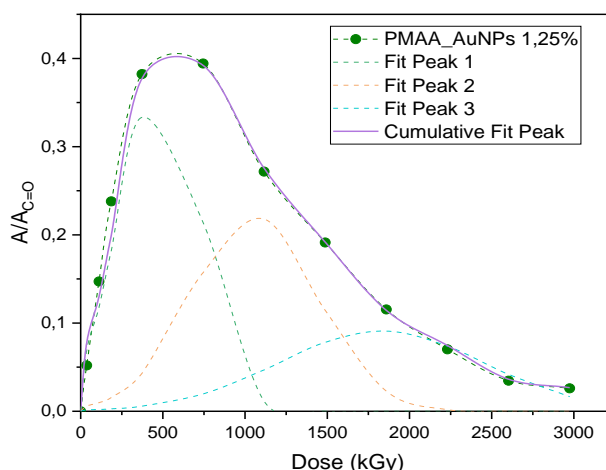
**Figure IV-28 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de  $\text{CO}_2$  formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25%

Contrairement à l'évolution observée pour le  $\text{CO}_2$  dans le PMAA-AuNPs(1,25), à la dose maximale appliquée, la courbe présentant l'évolution de la raie associée aux vibrations du CO n'a pas atteint la stabilisation et son absorbance reste positive. Il reste du CO dans le film et par conséquent la quantification précise du ratio des aires sous les courbes d'absorption pour CO n'est pas envisageable dans ce cas.



**Figure IV-29 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration d'élongation asymétrique de CO-Cation formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25%.

Les formes des courbes d'évolution de  $\text{CO}_2$  et CO en fonction de la dose montrent la présence de différentes composantes. Afin de les extraire, une déconvolution de ces courbes a été effectuée (Figure IV-30 et Figure IV-31).

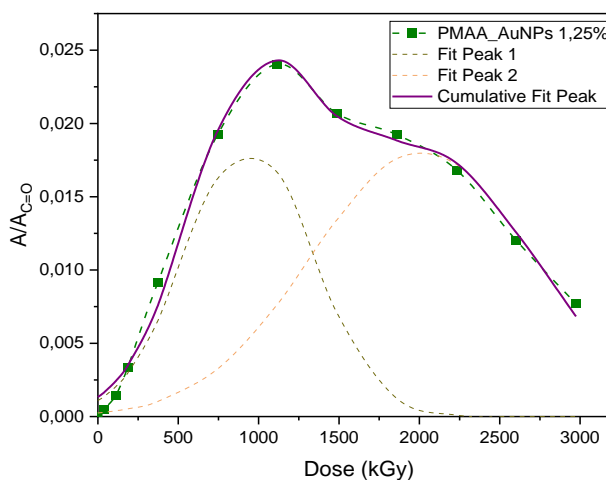


**Figure IV-30** : Déconvolution de la courbe représentant de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de  $\text{CO}_2$  formé dans le film polymère pour le PMAA\_AuNPs 1,25%

L'absorption du  $\text{CO}_2$  dans le nanocomposite PMAA-AuNPs (1,25) peut être décomposée en trois composantes. La première composante correspond au comportement attendu du  $\text{CO}_2$  dans le PMAA amphotère seul. La présence des AuNPs augmente le maximum d'absorption de  $\text{CO}_2$  piégé dans le film. Cette observation est cohérente avec l'augmentation du rendement radiochimique de « consommation » de la raie liée aux vibrations  $\nu_{\text{C=O}}$ .

L'introduction des AuNPs dans le PMAA induit deux modifications principales dans le comportement du  $\text{CO}_2$ , représentées par les deuxième et troisième composantes de la courbe d'absorption. La deuxième composante traduit probablement un phénomène s'opposant à la diffusion du gaz [30]. La troisième composante peut être liée à l'adsorption de gaz à la surface des AuNPs, ce qui prolonge son confinement dans le film polymère.

De même, la déconvolution de la courbe illustrant l'évolution de l'absorbance du pic relatif au CO-Cation en fonction de la dose révèle deux composantes distinctes (Figure IV-31). Cette observation met en évidence un deuxième phénomène qui entrave la diffusion du CO hors du film polymère une fois la liaison CO-Cation rompue. Ce phénomène peut être attribué à la fois à un ralentissement de la diffusion en présence des AuNPs et à une adsorption du gaz à la surface des AuNPs.



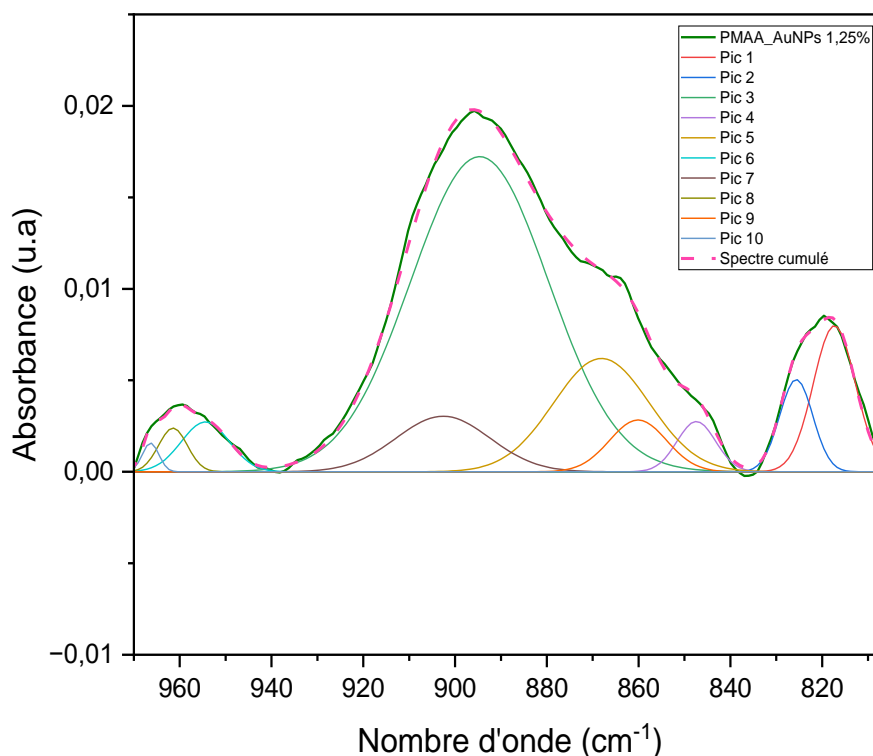
**Figure IV-31** : Déconvolution de la courbe représentant de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de CO-Cation formé dans le film polymère pour le PMAA-AuNPs (1,25)

### ii. Les nouveaux groupements créés

L'irradiation de films de PMAA amphotère par un faisceau d'électrons de 1 MeV a révélé principalement la création de deux types d'alcènes : les alcènes disubstitués de type vinylidène et les alcènes trisubstitués (section I.A. 1. d. ).

La présente section se concentre principalement sur la comparaison des bandes d'absorption créées dans le PMAA amphotère et celles créées dans le nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25). L'accent sera particulièrement mis sur les bandes caractéristiques de ces deux types d'alcènes.

Dans le but de quantifier les groupements dont les vibrations sont liées aux raies d'absorption créées, il est nécessaire de déconvoluer les zones spectrales correspondantes. Cependant, en raison de la masse importante de spectres analysés, une déconvolution systématique n'a pas été entreprise. Néanmoins, il convient de souligner qu'une déconvolution spécifique a été réalisée pour une région spectrale particulière, à savoir celle des vibrations  $\omega_{C-H}$  des alcènes, se situant entre 800 et 1000  $cm^{-1}$  (Figure IV-32).

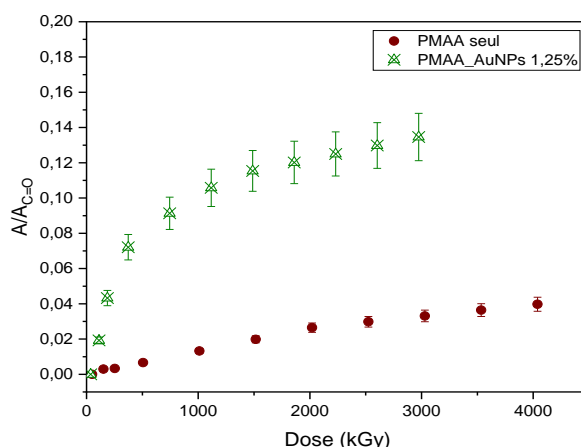


**Figure IV-32** : Déconvolution des bandes créées dans le spectre IRTF du nanocomposite PMAA\_AuNPs 1,25% à 3MGy (dans la région spectrale 1000 – 800  $cm^{-1}$ ). Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, sous Hélium, température ambiante.

L'analyse comparative de l'évolution des absorbances des deux bandes à 890  $cm^{-1}$  (Figure IV-33) et 821  $cm^{-1}$  (Figure IV-34) attribuées respectivement aux absorbances liées aux vibrations  $\omega_{C-H}$  des alcènes disubstitués et trisubstitués montre que la présence des AuNPs accélère la formation des insaturations.

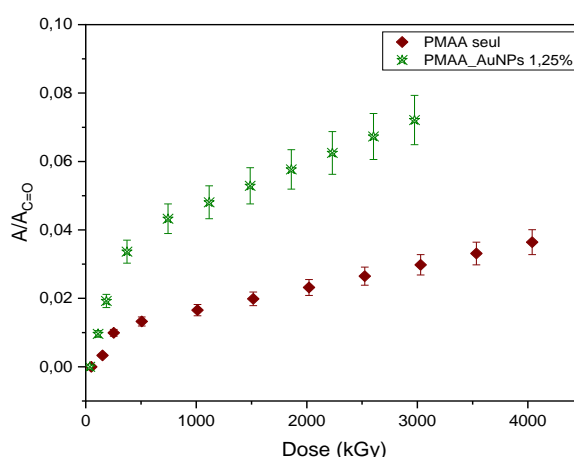
Par ailleurs, les courbes présentant l'évolution des absorbances associées aux vibrations  $\omega_{CH}$  dans les vinylidènes présentent des évolutions différentes en présence et en absence de nanoparticules. Dans le nanocomposite, l'évolution présente une tendance à la saturation aux fortes doses montrant une diminution du rendement radiochimique quand la dose augmente. Dans le PMAA amphotère, l'évolution reste linéaire dans tout le domaine des doses.





**Figure IV-33 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande de vibration de CH wag des alcènes disubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25%

Les courbes présentant l'évolution des  $\omega_{CH}$  dans les alcènes trisubstitués en fonction de la dose présentent une évolution similaire dans le PMAA amphotère et le nanocomposite : elles apparaissent comme formées par deux tendances linéaires.



**Figure IV-34 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande de vibration de CH wag des alcènes trisubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA\_AuNPs 1,25%

L'épaisseur des films n'étant pas connue, l'évaluation directe du rendement radiochimique initial de création des groupements responsables des bandes d'absorption à  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 150\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et  $821\text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon = 25\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) [31] n'est pas possible. Cependant, une comparaison relative entre le nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25) et le PMAA amphotère a été effectuée en utilisant l'absorbance normalisée. Le rapport des rendements radiochimiques initiaux entre le nanocomposite et le PMAA amphotère est de 15 pour la création des vinylidènes et de 5 pour la création des alcènes trisubstitués. Ces résultats indiquent une augmentation notable du rendement radiochimique initial de création d'alcènes en présence de AuNPs. La présence de AuNPs favorise donc la formation d'alcènes dans le PMAA.

### d. Discussion

La présence des AuNPs dans le PMAA amphotère accélère la « consommation » des liaisons C=O des acides carboxyliques et des liaisons  $\nu_{AS\ CO_2}$  des carboxylates sous irradiation. Cette « consommation » plus importante s'accompagne d'une augmentation du CO<sub>2</sub> piégé dans le film en présence des AuNPs. Par ailleurs, en raison de leur rapport d'aspect important, un phénomène d'adsorption de gaz est attendu en présence de AuNPs. Ce qui résulte en une rémanence de gaz piégé dans le nanocomposite aux fortes doses, contrairement à ce qui est observé dans le PMAA amphotère.

La présence de nanoparticules d'or augmente la dégradation du matériau sous rayonnements ionisants de faible TEL en atmosphère inerte. Leur action peut s'opérer soit par émission d'électrons secondaires après absorption du rayonnement primaire, soit par action catalytique pendant la phase chimique de l'irradiation lors de la recombinaison des radicaux. Si on considère le premier effet, les électrons secondaires, surtout ceux de faibles énergies, qui sont les plus nombreux, vont déposer de l'énergie supplémentaire sur les groupements environnants ; augmentant ainsi l'effet du rayonnement initial. Nous devons admettre qu'il nous est difficile à ce niveau de l'étude de discriminer une potentielle action catalytique.

L'évolution en fonction de la dose de la bande d'absorption à 1265 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux vibrations  $\delta_{OH}$  associées aux vibrations  $\nu_{C-O}$  dans les acides carboxyliques est identique dans le PMAA amphotère et dans le PMAA-AuNPs(1,25).

Elle est par ailleurs décorrelée de l'évolution des bandes d'absorption liées aux vibrations  $\nu_{C=O}$  acides carboxyliques. Malheureusement, la forte dépendance des absorbances et des largeurs des bandes d'absorption relatives aux vibrations  $\nu_{OH}$  avec le nombre et la force des liaisons hydrogène ne permet pas de croiser les évolutions des bandes d'absorption associées aux groupements hydroxyles ; au niveau d'avancement de ce travail.

### e. Conclusion partielle

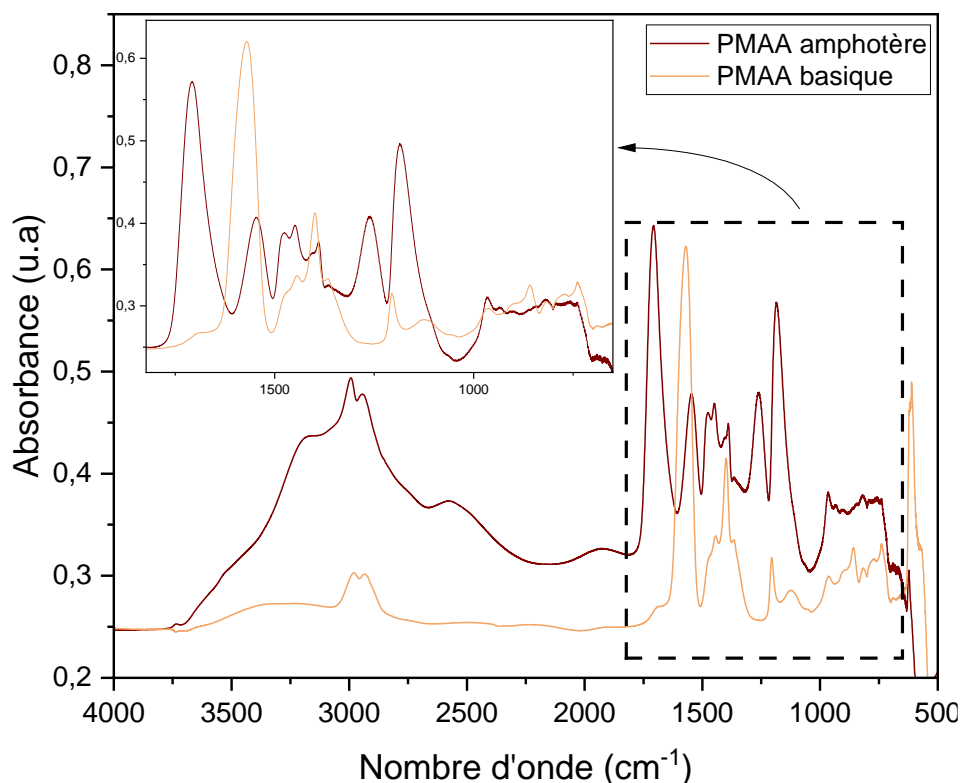
Les résultats montrent que les AuNPs accélèrent la rupture des groupements latéraux et la formation de liaisons C=C. Ce phénomène est attribué à un mécanisme de transfert d'énergie à travers les électrons secondaires émis après absorption initiale de l'énergie par les AuNPs.

En ce qui concerne le confinement des gaz piégés dans le PMAA, les AuNPs ont un effet exhausteur. Elles ralentissent la diffusion du CO<sub>2</sub> et du CO-Cation hors du film de polymère. Ce qui peut être attribué à la fois à un ralentissement de la diffusion en présence des AuNPs et à l'adsorption du gaz à la surface des AuNPs.

## 3. Défauts radio-induits dans le PMAA basique

Étant donné que la dilution de la suspension de nanocomposite PMAA-AuNPs a été réalisée par l'ajout de PMAA basique dans la solution aqueuse de PMAA-AuNPs(1,25), une étude de l'effet de l'irradiation sur le PMAA basique sans AuNPs est nécessaire pour pouvoir évaluer l'effet de la dilution.

Afin de faciliter l'analyse, le spectre d'un film de PMAA basique est illustré dans la Figure IV-35.



**Figure IV-35 :** Comparaison des spectres IRTF de PMAA<sub>α</sub> et de PMAA<sub>β</sub> après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement

L'analyse comparative des spectres IRTF, préalablement abordée dans le chapitre 3-III.iii. , met en évidence des différences significatives entre les films de PMAA amphotère (PMAA<sub>α</sub>) et de PMAA basique (PMAA<sub>β</sub>). L'augmentation du rapport  $A(1571\text{ cm}^{-1})/A(1700\text{ cm}^{-1})$  des intensités des pics à  $1571\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  dans le PMAA<sub>β</sub> confirme l'augmentation anticipée des groupements carboxylates dans la forme basique. De même, les absorbances très réduites voir absentes des raies à  $1261\text{ cm}^{-1}$  et  $1180\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations  $\delta\text{OH}$  et  $\nu\text{C-O}$  couplées dans les acides carboxyliques confirment également la faible proportion de la forme acide. Enfin, l'absence de la raie à  $2575\text{ cm}^{-1}$  dans le PMAA<sub>β</sub> indique l'absence de dimères d'acides ou d'acides établissant des LH via les liaisons OH et les liaisons C=O. Toutes ces observations permettent de valider la prédominance de la forme carboxylate du PMAA dans le PMAA<sub>β</sub>. Le PMAA<sub>β</sub> ne contient que 2% de sa structure sous forme acide, tandis que le PMAA<sub>α</sub> en contient 81%.

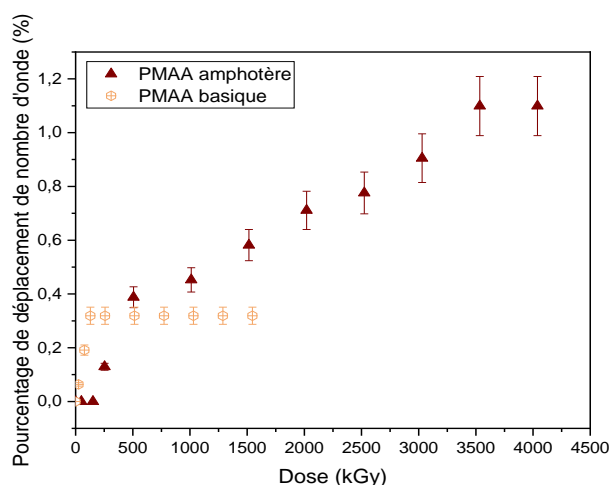
### a. Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption

Dans le cas du PMAA basique, l'irradiation a entraîné le déplacement vers les bas nombres d'onde de la bande d'absorption liée aux vibrations  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$  à  $2980\text{ cm}^{-1}$ , tandis que la position de la bande d'absorption liée aux vibrations  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$  reste inchangée. La position de la bande d'absorption liée aux vibrations  $\nu_{\text{as}}\text{CO}_2^-$  à  $1568\text{ cm}^{-1}$  est quant à elle déplacée vers les hauts nombres d'onde.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

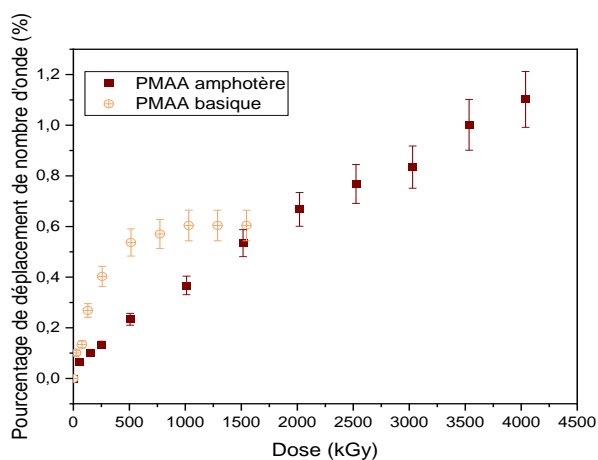
Une étude comparative du déplacement des bandes de vibration entre le PMAA amphotère et le PMAA basique a été réalisée. La comparaison directe des spectres ayant montré des différences dans les positions des bandes d'absorptions entre les deux formes dans les spectres des films vierges, la comparaison est faite non pas à partir des positions mais en suivant les pourcentages de déplacements. Cette approche permet de comparer les déplacements des bandes indépendamment de leurs positions initiales, en tenant compte de l'influence de la forme du PMAA.

Le déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations  $\nu_{as(C-H)}$  est plus rapide pour le PMAA basique (Figure IV-36). La position de cette bande dans le cas de PMAA basique se stabilise au-delà de 1 MGy. Le nombre d'onde atteint à la fin de l'irradiation pour les deux formes de PMAA pour cette bande est de  $2962\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV-36 :** Comparaison du déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison  $\nu_{as(C-H)}$  du groupement  $-CH_3$  entre le PMAA amphotère et PMAA basique.

Le déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations  $\nu_{as CO_2^-}$  est plus rapide pour le PMAA basique jusqu'à 250 kGy (Figure IV-37). Dose à laquelle sa position se stabilise Le nombre d'onde atteint à la fin de l'irradiation est de  $1573\text{ cm}^{-1}$  pour le PMAA basique, une valeur supérieure à celle atteinte pour le PMAA amphotère ( $1564\text{ cm}^{-1}$ ).



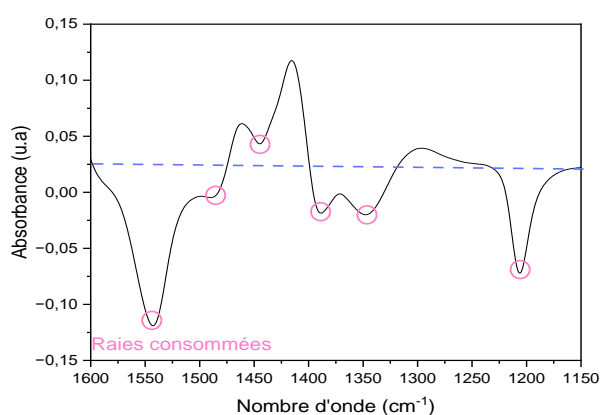
**Figure IV-37 :** Comparaison déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique des liaisons  $CO_2^-$  entre le PMAA amphotère et PMAA basique.

### b. Modification de l'intensité des bandes d'absorption

Afin d'évaluer le comportement du PMAA basique sous faisceaux d'électrons, une analyse comparative, basée sur le suivi des bandes d'absorption caractéristiques présentes dans les formes basiques et amphotères a été réalisée.

#### i. Évolution des raies consommées

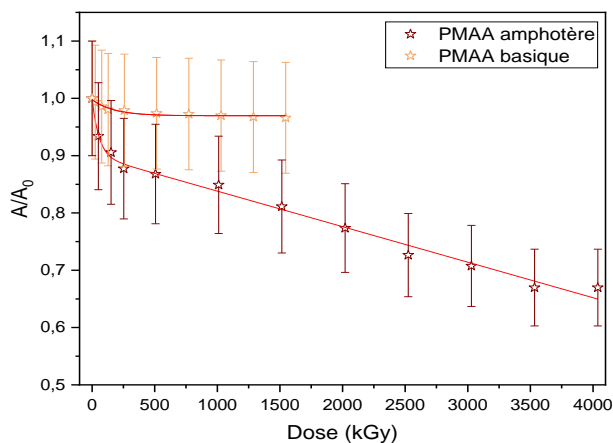
Les bandes d'absorption caractéristiques du PMAA comprennent la vibration d'élongation asymétrique des carboxylates  $\nu_{AsCO_2^-}$  à  $1568\text{ cm}^{-1}$ , la vibration de déformation symétrique dans le plan des liaisons  $-CH_2-$  ( $\delta_{-CH_2-}$ ) à  $1478\text{ cm}^{-1}$ , la vibration de déformation symétrique dans le plan des liaisons  $-CH_3$  ( $\delta_{as-CH_3}$ ) à  $1445\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la raie à  $1205\text{ cm}^{-1}$  liée aux vibrations  $\delta_{OH}$  et  $\nu_{C-O}$  des acides carboxyliques dans la forme basique. Le spectre de soustraction, obtenu à la dose maximale montrant les bandes « consommées » dans la zone spectrale d'intérêt est présenté dans la Figure IV-38.



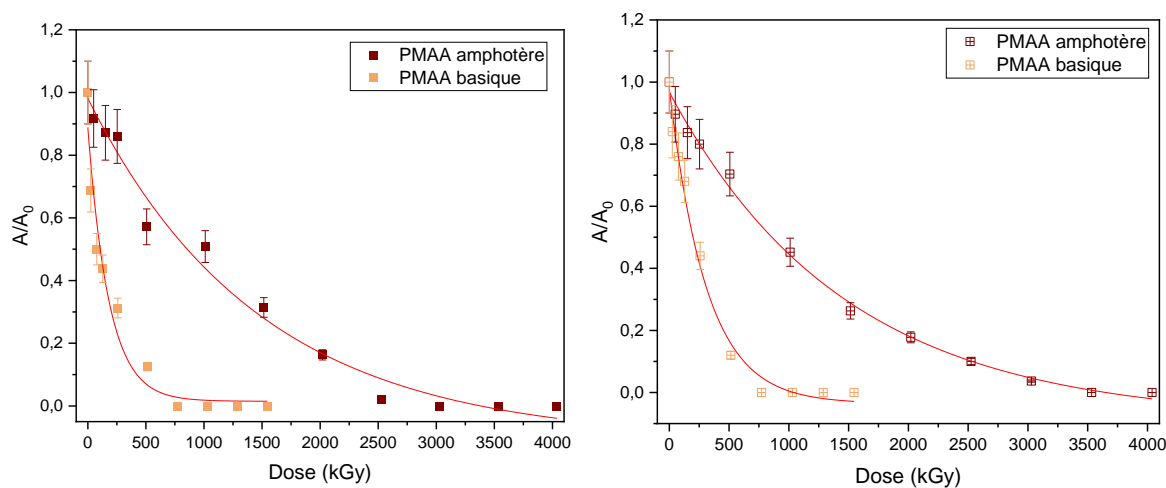
**Figure IV-38 :** Spectre de soustraction de PMAAb à la dose maximale (1,5 MGy) moins le spectre vierge dans la région spectrale de  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

L'analyse des spectres IR révèle plusieurs différences entre les spectres de soustraction des films de PMAA basique et PMAA amphotère. Les bandes d'absorption attribuées aux vibrations de déformation  $\delta_{(C-H)}$  des groupements méthyle ( $-CH_3$ ) et méthylène ( $-CH_2-$ ) « sont consommées » plus rapidement dans le PMAA basique que dans le PMAA amphotère ; comme le montre la Figure IV-40. La valeur de ( $G_0$  est triplée pour les vibrations  $\delta_{(C-H)}$  des groupements  $-CH_3$  et doublée pour celles des groupements  $-CH_2-$ ). De même, la Figure IV-41 montre que la bande d'absorption liée aux vibrations d'élongations  $\nu_{C-O}$  évolue plus rapidement dans le PMAA basique ( $G_0$  multiplié par huit).

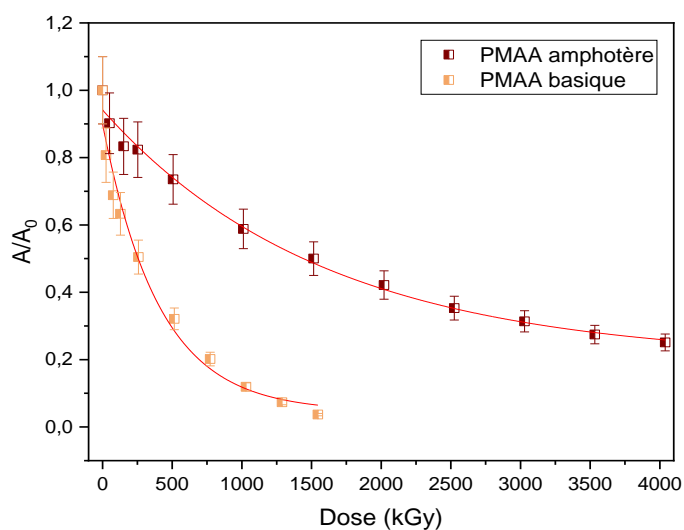
L'évolution de la bande liée aux vibrations  $\nu_{AsCO_2^-}$  à  $1568\text{ cm}^{-1}$  est faible. En effet, la consommation de cette bande n'est que de 4% à la fin de l'irradiation (1,5 MGy).



**Figure IV-39 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2^-$  pour le PMAA amphotère et le PMAA basique (raie à  $1568 \text{ cm}^{-1}$ )



**Figure IV-40 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration de déformation des liaisons C-H (déformation des liaisons  $-\text{CH}_2-$  (figure à gauche) et  $-\text{CH}_3$  (figure à droite)) pour le PMAA amphotère et le PMAA basique.



**Figure IV-41 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration d'élongation des liaisons  $\delta_{\text{OH}}$  associées aux  $\nu_{\text{C=O}}$  acides carboxyliques pour le PMAA amphotère et le PMAA basique.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Les valeurs des rendements radiochimiques sont reportées dans le Tableau IV-5 ci-après.

**Tableau IV-5 :** Rendements radiochimiques apparents initiaux ( $G_0$ ) des groupements caractéristiques de PMAA basique consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV)

Nombre d'onde (cm-1)	Attribution	$G_0$ ( $-10^{-7}$ mol/J) PMAA amphotère	$G_0$ ( $x -10^{-7}$ mol/J) PMAA Basique
1568	$\nu_{AsCO_2^-}$ des carboxylates dans COONa	14,1	10
1478	$\delta_{-CH_2-}$ du groupement $-CH_2-$	85,7	195
1445	$\delta_{as-CH_3}$ du groupement $-CH_3$	83,0	303
1205	$\delta_{OH}$ associées aux $\nu_{C-O}$ acides carboxyliques	53,7	446

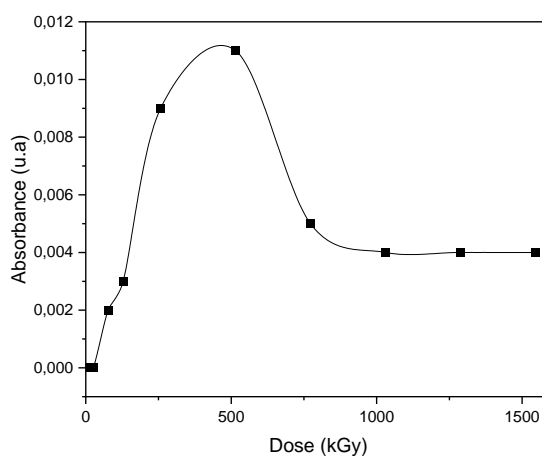
### c. Création de nouvelles bandes d'absorption

Afin de comparer, de manière fiable, les intensités des nouvelles raies d'absorption créées dans les différents échantillons, les absorbances sont normalisées par le taux de polymère dans toute cette section. Cette normalisation est effectuée en divisant chaque absorbance par l'absorbance de l'aire totale des deux raies  $\nu_{(C-H)}$  dans les spectres vierges. Ces raies sont choisies car elles sont insensibles aux variations de la forme acide ou basique du polymère. Cette normalisation permet de compenser la variation d'épaisseur entre les échantillons, ce qui est important pour une comparaison directe des intensités des raies d'absorption.

### i. Les gaz piégés dans le film polymère

L'irradiation du PMAA basique a permis de mettre en évidence la production d'un seul gaz piégé, à savoir le dioxyde de carbone. Le  $CO_2$  piégé dans le PMAA basique est suivi grâce à la bande d'absorption à  $2338\text{ cm}^{-1}$ , associée à ses vibrations d'élongation asymétriques.

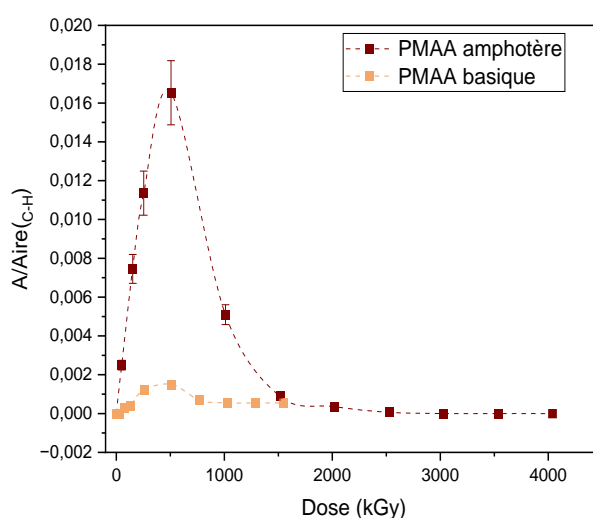
L'évolution de l'absorbance en fonction de la dose révèle que l'absorbance est significative à 165 kGy et que sa valeur maximale est atteinte autour de 500 kGy. Dose après laquelle elle diminue progressivement avant de se stabiliser à une valeur constante, non nulle, correspondant au tiers de la valeur au maximum de rétention (Figure IV-42)



**Figure IV-42 :** Évolution de l'absorbance de la bande de vibration d'élongation asymétrique de  $CO_2$  formé dans le film PMAA basique.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Une étude comparative de la rétention de CO<sub>2</sub> dans des films de PMAA amphotère et basique a révélé des différences significatives tant au niveau de la concentration maximale piégée qu'au niveau de l'évolution de la concentration piégée en fonction avec la dose (Figure IV-43). Le CO<sub>2</sub> piégé dans le PMAA basique est négligeable comparé à celui piégé dans le PMAA amphotère ; avec un ratio des maxima d'absorbance de 10. Cette différence peut s'expliquer par une formation moins importante du CO<sub>2</sub>, une diffusion plus importante du CO<sub>2</sub>, ou une combinaison des deux processus dans le PMAA basique. À ce stade, la détermination de l'hypothèse la plus probable est difficile, car la présence d'autres échantillons dans la cellule d'irradiation complique le suivi de l'évolution du CO<sub>2</sub> gazeux et masque la contribution individuelle de chaque échantillon.



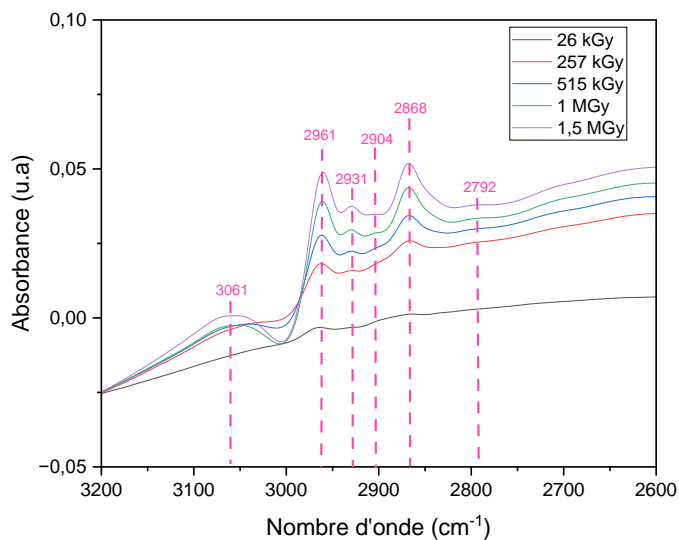
**Figure IV-43 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de CO<sub>2</sub> formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA basique.

Une autre différence entre les deux formes est l'absence de CO piégé dans le film de PMAA basique irradié. Cette observation est cohérente avec le rapport des maxima d'intensité observés dans le PMAA amphotère, où le la bande du CO<sub>2</sub> est 16 fois plus intense que celle du CO. En extrapolant, le maximum de CO dans le PMAA basique devrait être d'environ  $7 \cdot 10^{-4}$ , une absorbance trop faible pour être détectée par spectroscopie IR.

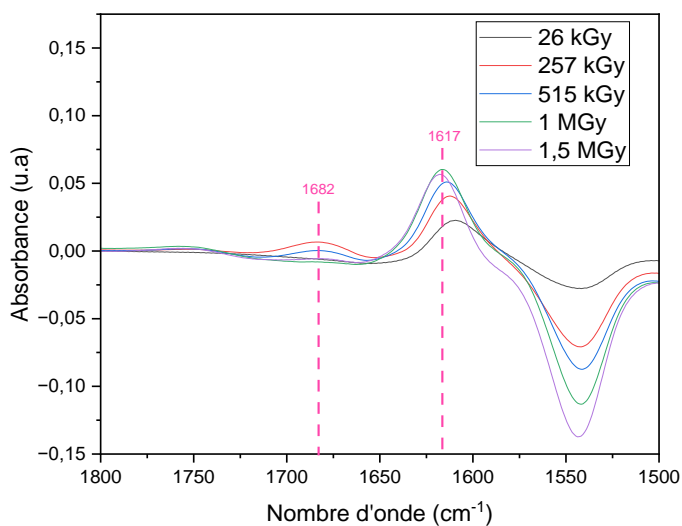
### ii. Les nouveaux groupements créés

De même qu'observé dans la section I.A. 1. d. , l'irradiation du PMAA basique sous faisceaux d'électrons conduit à la formation d'alcènes. Les attributions les plus vraisemblables des bandes générées dans le polymère sont résumées dans le Tableau IV-6.

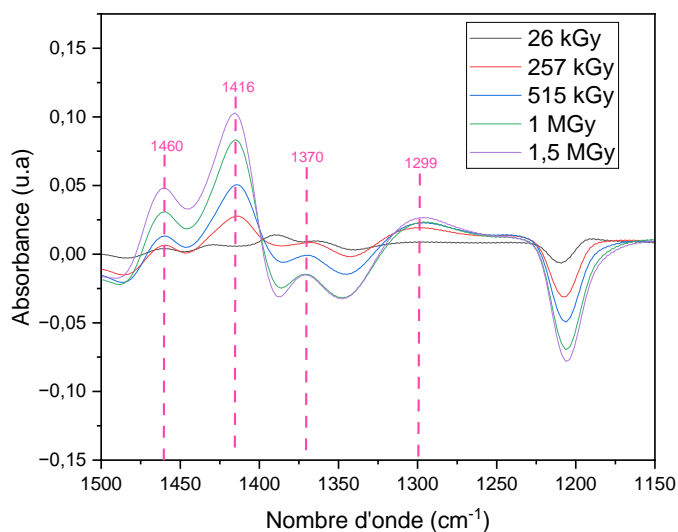




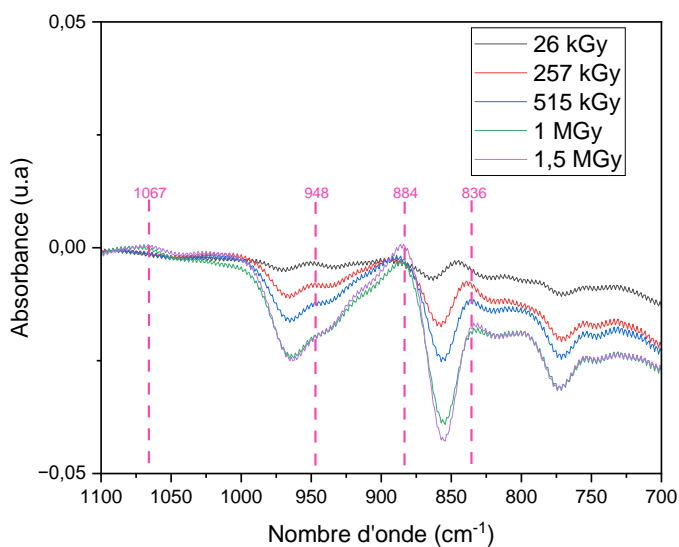
**Figure IV-44 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale 3200 – 2600  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'environnement



**Figure IV-45 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale 1800 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction des spectres du substrat de silicium, de l'atmosphère, et de l'échantillon vierge



**Figure IV-46 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale 1500 – 1150  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère



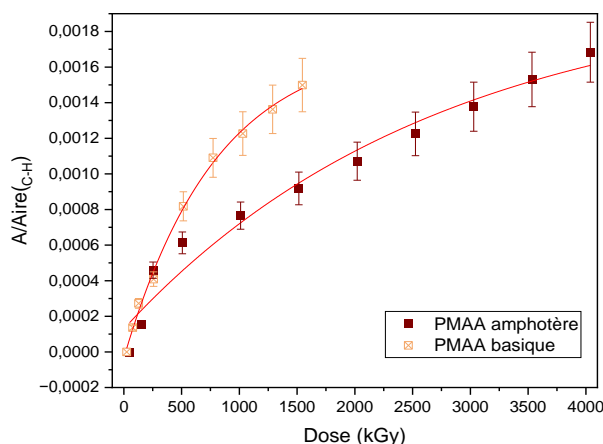
**Figure IV-47 :** Bandes créées dans le spectre IRTF du PMAA basique en fonction de la dose d'irradiation (dans la région spectrale 1100 – 700  $\text{cm}^{-1}$ ) après soustraction du spectre du substrat de silicium et de l'atmosphère

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

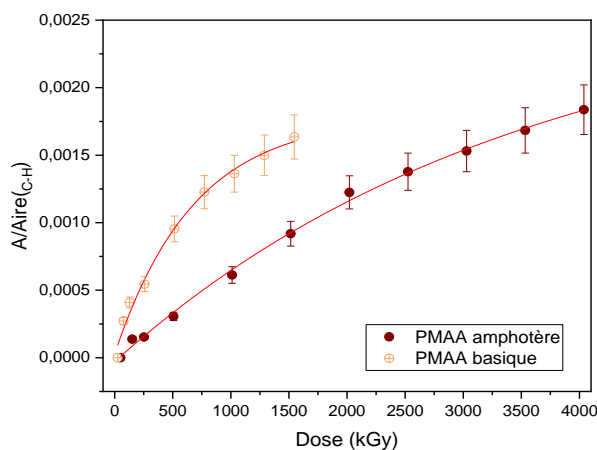
**Tableau IV-6 :** Attribution probable des bandes créées dans le spectre IRTF de PMAA basique sous irradiation par un faisceau d'électrons 1 MeV

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution probable	Références
3061	Élongation des CH ( $\nu_{C-H}$ ) du groupement C=C-H	[14], [15], [16]
2961	Élongations asymétriques des liaisons CH ( $\nu_{As(C-H)}$ ) du groupement -CH <sub>3</sub>	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
2931	Élongation asymétrique des CH ( $\nu_{As(C-H)}$ ) du groupement -CH <sub>2</sub> -	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
2904	Élongation symétrique des CH ( $\nu_{S(C-H)}$ ) du groupement -CH <sub>3</sub>	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
2868	Élongation symétrique des CH ( $\nu_{S(C-H)}$ ) du groupement -CH <sub>2</sub> -	[1], [2], [3], [4], [5], [6]
1755	Élongation de C=O ( $\nu_{C=O}$ ) des esters, $\nu_{C=O}$ acides liés, harmonique $\omega_{(C-H)}$ vinylidène	[6], [19], [27]
1682	Élongation de C=C des alcènes $\nu_{C=C}$	[27]
1617	Élongation de C=C des alcènes ( $\nu_{C=C}$ ) conjugués	[27]
1460	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons -CH <sub>2</sub> - $\delta_{As(C-H)}$	[7]
1416	Déformation angulaire asymétrique dans le plan des liaisons C=CH <sub>2</sub> $\delta_{As(C-H)}$	[7]
1370	Déformation angulaire symétrique dans le plan des -CH <sub>3</sub> $\delta_{S(C-H)}$	[7]
1299	Déformation angulaire asymétrique dans le plan dans C=CH <sub>2</sub> ( $r_{C=CH_2}$ )	[7]
1067	Déformation angulaire asymétrique dans le plan dans -CH <sub>3</sub> ( $r_{-CH_3}$ ) + $\nu_{C-C}$ de squelette des oléfines	[6], [7], [24], [25], [26]
948	Déformation angulaire symétrique hors du plan ( $\omega_{(C-H)}$ ) du groupement -CH <sub>2</sub> - en $\beta$ de C=C	[6], [7], [24], [25], [26]
884	Déformation angulaire symétrique hors du plan ( $\omega_{(C-H)}$ ) vinylidène	[6], [7], [24], [25], [26]
836	Déformation angulaire symétrique hors du plan ( $\omega_{(C-H)}$ ) alcène tri-substitué	[6], [7], [24], [25], [26]

L'analyse comparative de l'évolution de bandes d'absorbance liées aux vibrations  $\omega_{(C-H)}$  des alcènes disubstitués (Figure IV-48) et trisubstitués (Figure IV-49) montre que la création des insaturations est accélérée dans le PMAA basique. Le rapport des rendements radiochimiques initiaux de création de ces insaturations entre le PMAA basique et le PMAA amphotère est de 3.



**Figure IV-48 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande de vibration de  $\omega_{CH}$  des alcènes disubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA basique.



**Figure IV-49 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance de la bande associée aux vibrations CH wag des alcènes trisubstitués formé dans le film polymère pour le PMAA amphotère et le PMAA basique.

### d. Discussion

L'irradiation du PMAA, qu'il soit amphotère ou basique, génère des structures d'alcènes similaires. Cependant, des différences proviennent de l'absence de certaines raies les spectres de films de PMAA basique irradiés.

Certaines des nouvelles raies sont liées à la proportion de la fonction acide dans le PMAA<sub>b</sub>, qui représente 2% de sa structure, notamment la raie liée à la vibration d'élongation de C=O ( $\nu_{C=O}$ ) des acides carboxyliques conjugués et fortement liés à  $1701\text{ cm}^{-1}$  et celle liée aux vibrations  $\nu_{C-O}$  à  $1220\text{ cm}^{-1}$ . D'autres raies, notamment celles liées à la vibration d'élongation asymétrique ( $\nu_{as} CO_2^-$ ) des carboxylates dans un autre environnement chimique à  $1583\text{ cm}^{-1}$  et  $1507\text{ cm}^{-1}$  et celles liées à la vibration de déformation angulaire asymétrique dans le plan dans  $-CH_3$  ( $r_{-CH_3}$ ) sont absentes.

L'absence du premier groupe de raies manquantes est attribuée au fait que la création des groupements ou liaisons associées est favorisée par la forme acide. En effet, dans la forme amphotère, en présence de 81% de forme acide, ces bandes sont observées dès les faibles doses.

Il est essentiel de noter que les raies attribuées à une éventuelle présence de groupement ester ne sont pas présentes dans le PMAA basique.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

---

Cette observation est en accord avec l'hypothèse selon laquelle les fonctions esters sont formées par recombinaison d'un  $^{\circ}\text{CH}_3$  et  $\text{COO}^{\circ}$  issu de la rupture des liaisons O-H des acides carboxyliques.

Les observations montrent que dans le PMAA basique, la consommation des carboxylates est très faible. Cette observation est cohérente avec la diminution de  $\text{CO}_2$  piégé dans les films de PMAA basique.

La « consommation » des raies liées aux vibrations  $\delta_{\text{CH}}$  dans  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$  est plus importante comparée à celle observée dans le PMAA amphotère. De même, les rendements de création des alcènes sont triplés dans le PMAA basique. La stabilité remarquée des carboxylates sous rayonnements est contrecarrée par des modifications plus importantes au niveau des groupements alkyles. Dans le PMAA amphotère, les consommations des acides et des carboxylates s'accompagnent de la création d'insaturations de type alcènes alors que dans le PMAA basique, le faible ratio d'acides carboxyliques présents est entièrement consommé dès les plus faibles doses et les groupements créés dans la suite sont essentiellement des insaturations de type alcènes. Les fonctions acides carboxyliques sont des pièges à énergie sous forme d'excitations électroniques. En leur présence, les excitations créées dans le matériau y migrent, y sont piégées et induisent un point de départ de la formation des défauts ; comme visible dans les figures Figure IV-17 Figure IV-18. Ces transferts d'excitations se répartissent sur un nombre plus restreint de groupements lorsque le taux de ces derniers dans le matériau est très faible. Tout se passe alors comme si la densité d'excitation et d'ionisation locale est augmentée. Il en résulte une consommation plus importante des groupements accepteurs d'énergie [32]. En l'absence de ces capteurs d'énergie ou lorsque les concentrations deviennent telles que les sphères d'interactions deviennent faibles petites devant les distances entre les capteurs d'énergie, la migration des excitations est drastiquement réduite et les excitations réagissent près de leur lieu de création.

### e. Conclusion partielle

Les résultats obtenus indiquent que la formation d'alcènes, et donc les ruptures des liaisons CH dans  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$ , sont favorisés dans la forme basique du PMAA. Les modifications observées dans le PMAA amphotère sont essentiellement attribuées à la présence d'un taux important de la forme acide.

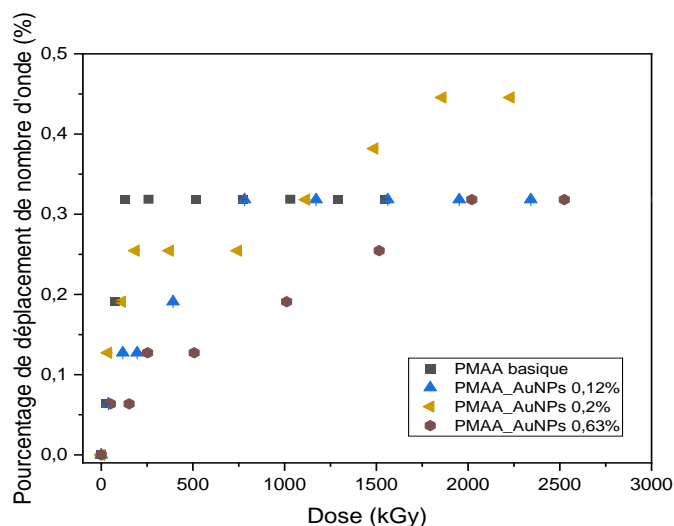
## 4. Effet de la dilution des AuNPs avec du PMAA basique sur les défauts radio-induits

Afin d'alléger la lecture des figures et d'en faciliter la compréhension, nous avons opté pour une présentation partielle des résultats dans cette partie. L'intégralité des données est accessible dans l'annexe II.

### a. Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption

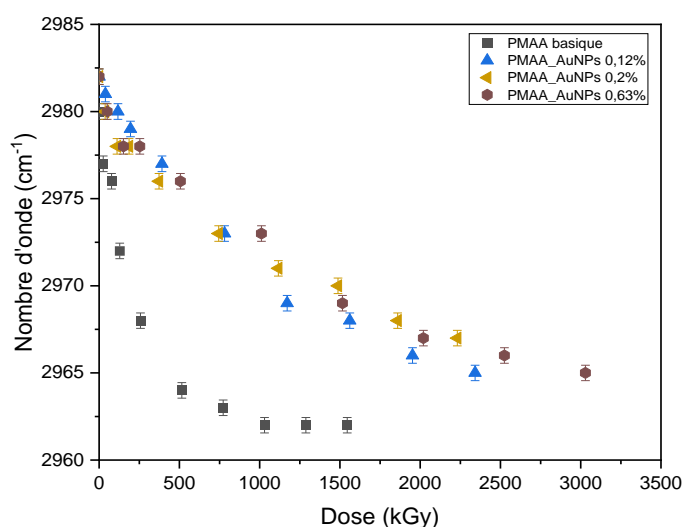
La comparaison de l'évolution de la position des bandes d'absorption entre le PMAA basique et les nanocomposites PMAA-AuNPs à différentes concentrations en AuNPs montre qu'aux faibles doses (inférieures à 250 kGy), l'évolution du nombre d'onde des bandes d'absorption est similaire. Cependant, à partir de cette dose, le PMAA basique seul un déplacement plus marqué des bandes d'absorption (Figure IV-50 et Figure IV-51).

L'analyse du déplacement de la bande d'absorption liée aux vibrations d'élongation asymétrique  $\delta_{as-\text{CH}_3}$  aux différentes concentrations en nanoparticules montre qu'il est indépendant de la concentration en nanoparticules (Figure IV-50).



**Figure IV-50** : Déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

De même, l'analyse du déplacement de la raie d'absorption relative aux élongations asymétriques dans  $CO_2^-$ , en fonction de la concentration des nanoparticules dans le polymère, montre que le déplacement est proche pour tous les nanocomposites (Figure IV-51).



**Figure IV-51** : Déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

### b. Modification de l'intensité des bandes d'absorption

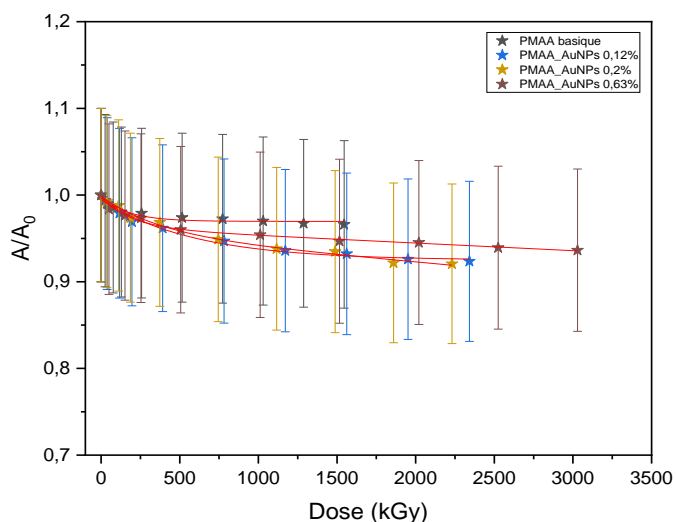
#### i. Évolution des raies consommées

La comparaison de l'évolution des absorbances des raies liées aux vibrations des liaisons caractéristiques dans le PMAA basique et dans les nanocomposites PMAA-AuNPs à différentes concentrations en AuNPs (Figure IV-52 à Figure IV-54) ne montre pas de tendance claire de l'influence de la concentration en AuNPs.

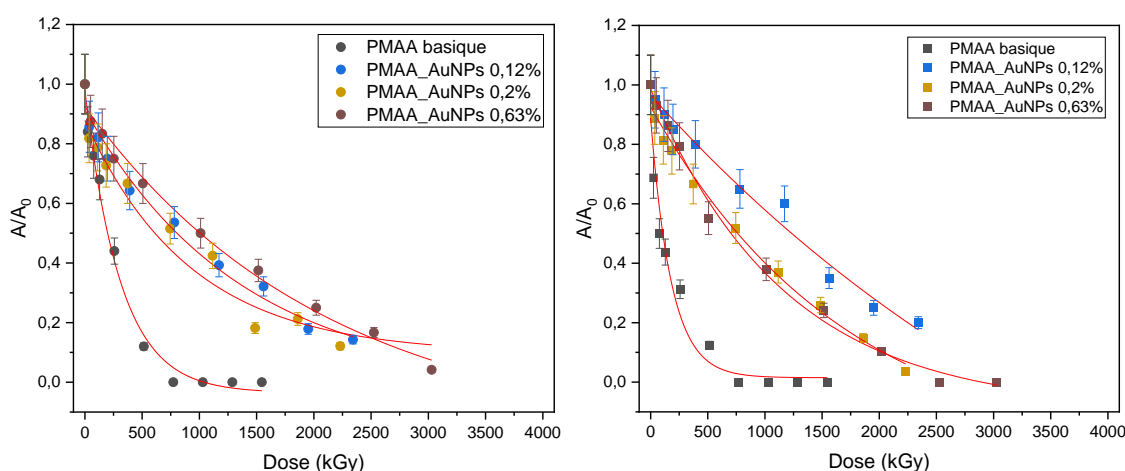
Toutefois, il apparaît que, en dehors du groupement carboxylate, les évolutions des absorbances normalisées sont plus proches de celles obtenues dans le PMAA amphotère.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

La raie vers  $1708\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'élongation des C=O dans des acides carboxyliques ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) sont faibles dans ces nanocomposites et la création d'autres raies observée dans cette zone a fait que le suivi de sa consommation est compliqué sans déconvolution.

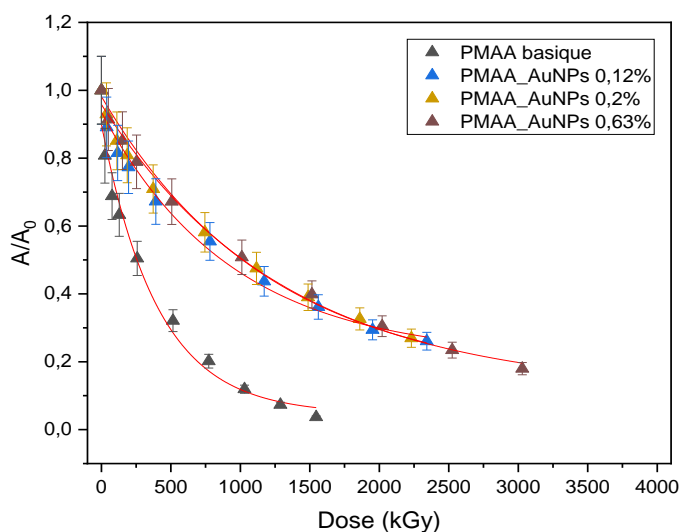


**Figure IV-52 :** Évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2^-$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.



**Figure IV-53 :** Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration liées aux déformations des liaisons C-H (déformation des liaisons- $\text{CH}_2$ - (à gauche) et  $-\text{CH}_3$  (à droite)) en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires



**Figure IV-54 :** Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration d'élongation des liaisons  $\delta_{OH}$  associées aux  $\nu_{C-O}$  acides carboxyliques en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

Un calcul des rendements radiochimiques tenant compte de la quantité de PMAA basique ajoutée par rapport au PMAA amphotère a été réalisé (Tableau IV-7).

**Tableau IV-7 :** Rendements radiochimiques apparents initiaux ( $G_0$ ) des groupements caractéristiques de nanocomposites PMAA\_AuNPs, à différentes concentrations en AuNPs, consommés durant l'irradiation avec un faisceau d'électrons (1MeV) :

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	$G_0$ (-10 <sup>-7</sup> mol/J)								
		0 %	0,11 %	0,12 %	0,13 %	0,16 %	0,2 %	0,31 %	0,63 %	1,25 %
1568	$\nu_{AsCO_2^-}$ des carboxylates dans COONa	10	23	11	14	5	9	2,9	9,7	29
1478	$\delta_{-CH_2-}$ du groupement $-CH_2-$	195	79,6	40,5	69,3	83,5	66,3	125	94,5	58
1445	$\delta_{as-CH_3}$ du groupement $-CH_3$	303	93,3	64,6	130	73,1	67,5	82,4	54,5	87
1205-1265	$\delta_{OH}$ associées aux $\nu_{C-O}$ acides carboxyliques	446	66	72,4	70,9	62,1	69,7	61,6	66,5	60

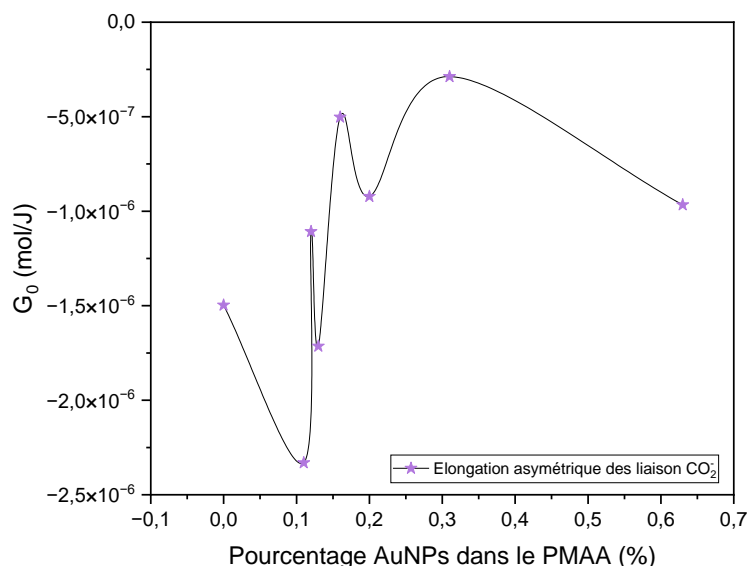
L'évolution des rendements radiochimiques de « consommation » des différents groupements considérés, en fonction de la concentration des AuNPs au sein des nanocomposites, révèle que la présence des AuNPs, indépendamment de leur concentration, diminue le rendement radiochimique de consommation des liaisons CH tant dans les méthyles que dans les méthylènes, comparé au PMAA basique (Figure IV-55 et Figure IV-58). Il en est de même pour les absorptions liées aux vibrations  $\delta_{OH}$  et  $\nu_{C-O}$  (Figure IV-58) et les carboxylates (Figure IV-55).



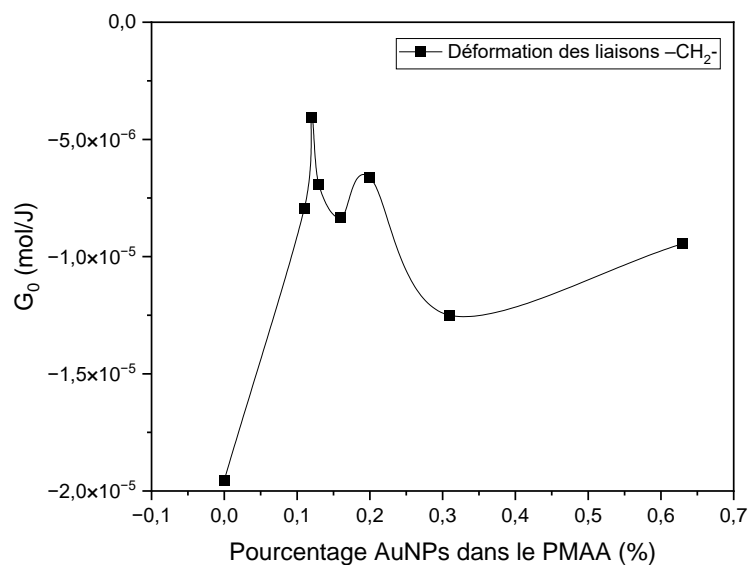
## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Si l'on se réfère aux différences en termes de défauts observées entre le PMAA amphotère et le PMAA basique, il est nécessaire pour un instant de mettre de côté la présence des AuNPs dans les nanocomposites et s'intéresser aux taux d'acides (ou de carboxylates) dans ces nanocomposites. Dans ces derniers, bien que faibles par rapport aux taux d'acides dans le PMAA amphotère, les ratios en acides carboxyliques restent supérieurs devant ceux observés dans le PMAA basique. De ce fait, comme expliqué dans la discussion relative à la section précédente, les transferts d'excitations électroniques vers les groupements carboxyliques vont réduire la formation d'insaturations et augmenter la consommation des liaisons liées aux acides carboxyliques.

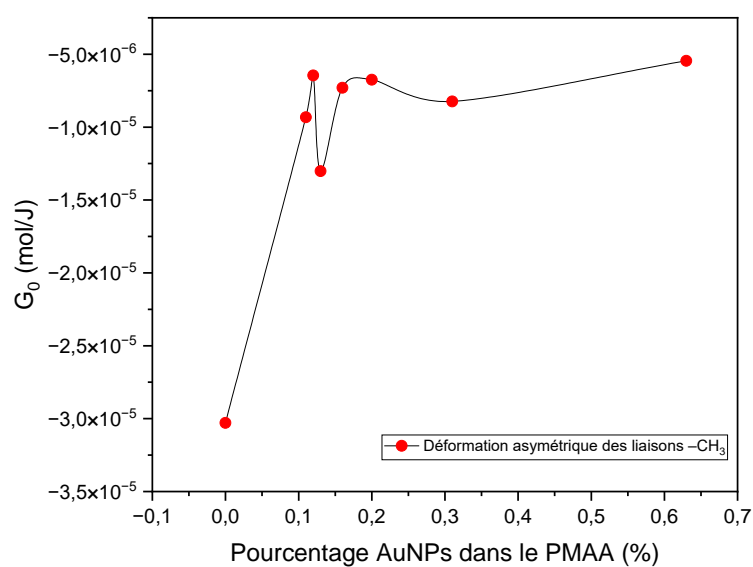
Il est difficile d'extraire l'influence de la concentration en nanoparticules sur l'évolution du PMAA car les rendements radiochimiques en défauts en fonction de cette concentration ne suivent aucune tendance claire. Si l'on considère les trois nanocomposites PMAA-AuNPs(0,11), PMAA-AuNPs(0,12) et PMAA-AuNPs(0,13), les valeurs des rendements devraient être très proches voire identiques compte tenu des pourcentages très proches en AuNPs. Or, des variations très importantes existent sur toutes les raies, à l'exception de celle à  $1206\text{ cm}^{-1}$ . Ces variations donnent soit une indication sur l'erreur faite sur les valeurs si la répartition des AuNPs est considérée homogène en volume, soit sur l'homogénéité de la répartition volumique des AuNPs. Afin de contextualiser davantage ces observations, il est nécessaire de déterminer la concentration réelle des AuNPs dans les films de PMAA et leur répartition volumique. Si la microscopie électronique en transmission (MET) montre une dispersion homogène des AuNPs dans le PMAA en solution aqueuse, le dépôt par spin coating peut induire une différence entre la concentration théorique et la concentration réelle dans le film irradié. L'absence des résultats de l'analyse XPS à la date de rédaction du manuscrit ne permet pas de confirmer la concentration réelle des AuNPs et laisse donc ce point en suspens



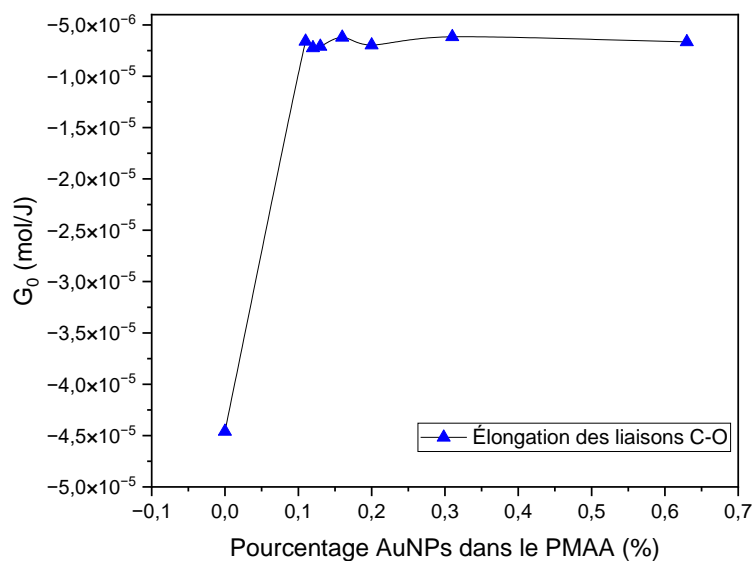
**Figure IV-55 :** Évolution du rendement radiochimique initial de la bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2^-$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.



**Figure IV-56 :** Évolution du rendement radiochimique initial de la bande de vibration de déformation des liaisons  $-CH_2-$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.



**Figure IV-57 :** Évolution du rendement radiochimique initial de la bande de vibration de déformation des liaisons  $-CH_3$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA basique.

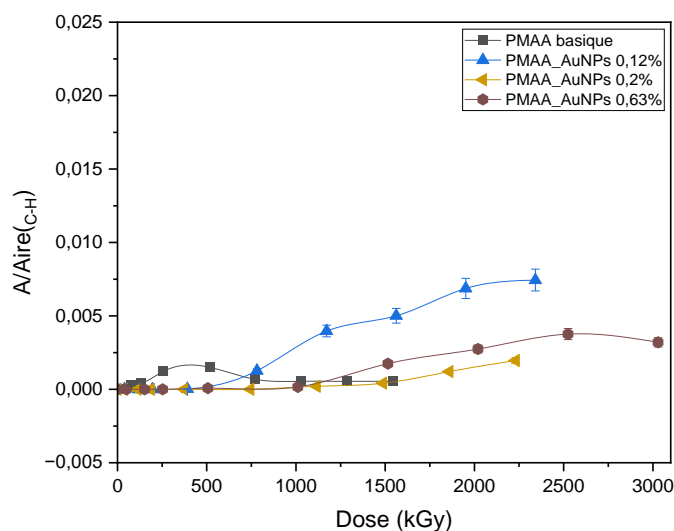


**Figure IV-58 :** Évolution du rendement radiochimique initial des bandes de vibration d'élongation des  $\delta_{OH}$  associées aux  $\nu_{C=O}$  acides carboxyliques en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA basique.

### c. Création de nouvelles bandes d'absorption

#### i. Les gaz piégés dans le film polymère

L'évolution de l'absorbance de la bande liée aux vibrations d'élongations asymétriques du  $CO_2$  piégé dans le film polymère en fonction de la concentration en AuNPs au sein des nanocomposites ne révèle pas de tendance claire (Figure IV-59).

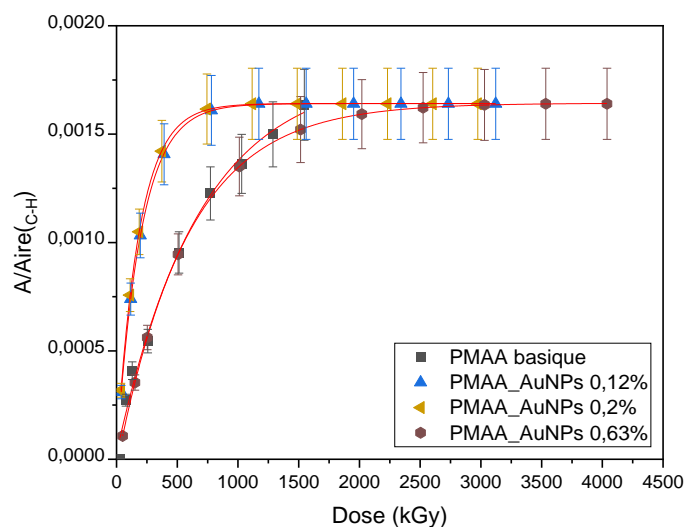


**Figure IV-59 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de  $CO_2$  formé dans le film polymère en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

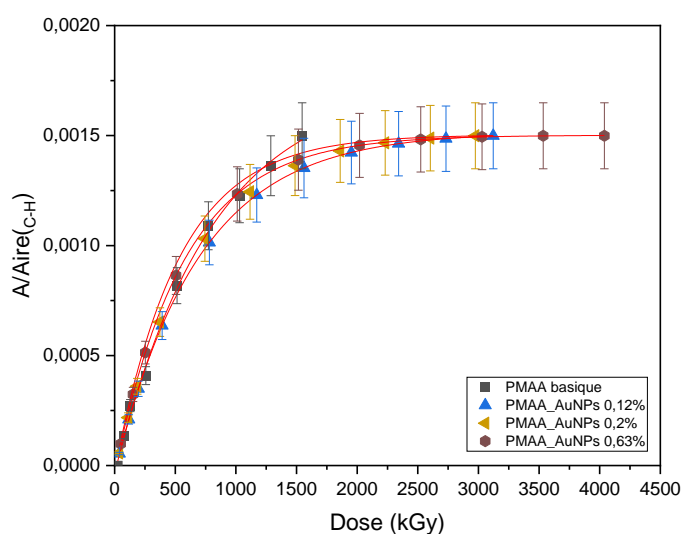
Le pic de CO est absent en présence de nanoparticules, même si le PMAA présent dans ces nanocomposites contient des acides carboxyliques. Dans ces nanocomposites, la forme basique domine largement, et en relation avec les résultats obtenus dans le PMAA basique, l'absorbance de la bande liée aux vibrations du CO dans les nanocomposites est trop faible pour être détecté.

### ii. Les nouveaux groupements créés

Dans le but d'étudier l'influence des AuNPs sur la création des liaisons  $>C=C<$ , une analyse comparative de l'évolution de bandes liées aux vibrations  $\omega_{(C-H)}$  des alcènes disubstitués (Figure IV-60) et trisubstitués (Figure IV-61) en fonction de la dose a été réalisée.



**Figure IV-60 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes disubstitués formé dans les nanocomposites PMAA\_AuNPs ayant différentes concentrations molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique.



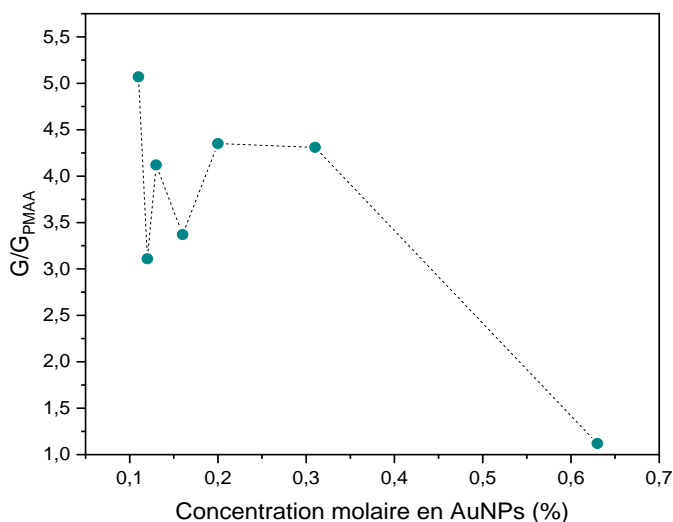
**Figure IV-61 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes trisubstitués formé dans les nanocomposites PMAA-AuNPs ayant différents pourcentages molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique seul.

La Figure IV-61 met en évidence que l'évolution de l'absorbance de la bande liée aux vibrations  $\omega_{(C-H)}$  des alcènes trisubstitués, en fonction de la dose, est indépendante de la concentration en nanoparticules dans le PMAA basique. En effet, les courbes se superposent à celles obtenues avec le PMAA basique.

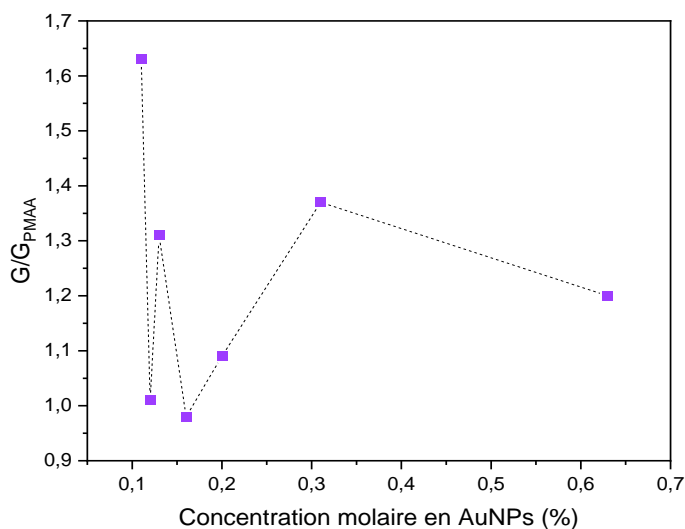
Les rapports des rendements radiochimiques de la formation des alcènes par rapport à celui du PMAA basique montrent une légère augmentation en présence des AuNPs (voir Figure IV-62 et Figure IV-63).

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Cette augmentation est particulièrement notable pour les CH wag des alcènes disubstitués (Figure IV-62). Cependant, il n'est pas possible de dégager une tendance claire en fonction de la concentration des AuNPs dans tous les cas. Cette observation pourrait être attribuée à d'éventuelles erreurs expérimentales, que ce soit lors des mesures d'absorbance ou dans l'estimation des pourcentages réels des AuNPs dans le film de PMAA irradié.



**Figure IV-62 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C des alcènes disubstitués en fonction de la concentration molaire en AuNPs dans un film PMAA-AuNPs. Rapport entre le  $G_0$  des nanocomposite et le  $G_0$  PMAA basique.



**Figure IV-63 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C des alcènes trisubstitués en fonction de la concentration molaire en AuNPs dans un film PMAA-AuNPs. Rapport entre le  $G_0$  des nanocomposite et le  $G_0$  PMAA basique.

### d. Discussion sur l'influence des AuNPs dans la formation des défauts macromoléculaires

L'irradiation du PMAA basique en présence des AuNPs révèle des effets contrastés. D'une part, une augmentation des rendements de formation des alcènes est observée pour certains, suggérant un effet radiosensibilisant des AuNPs.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

---

Cette augmentation est plus prononcée pour les alcènes disubstitués. D'autre part, les rendements de consommation des liaisons CH, C-O et carboxylates diminuent en présence des AuNPs. Comme indiqué plus haut, ces variations peuvent ne pas être directement liées aux AuNPs mais peuvent être liées à la diminution du ratio en acide du fait de la procédure d'obtention. Toutefois, la consommation moins importante des groupements CH, dont les ruptures conduisent à la formation d'alcènes reste à comprendre.

L'absence de tendance claire avec la concentration des AuNPs et les possibles erreurs expérimentales incitent à la prudence dans l'interprétation de ces résultats.

La détermination de la concentration réelle est nécessaire à la compréhension des observations et identification des mécanismes en jeu.

### e. Conclusion partielle sur l'influence des AuNPs dans l'évolution du polymère

Les résultats révèlent que l'évolution de l'effet des AuNPs sur la rupture des groupements latéraux (carboxylates ou  $-\text{CH}_3$ ) et de la chaîne principale (consommation de  $-\text{CH}_2-$ ), et la formation de liaisons C=C ne présente pas de tendance claire. Cette disparité peut être attribuée à une dispersion hétérogène des AuNPs dans les films irradiés. Une autre explication plausible pourrait être que le pourcentage réel des AuNPs dans le film irradié ne correspond pas à celui présent dans la solution initiale. La présence de taux différents de la forme acide dans les nanocomposites est également à prendre en compte.

## 5. Conclusion sur l'analyse des défauts macromoléculaires

Sous irradiations aux faibles TEL, l'un des premiers processus observés est la « consommation » de groupements OH faiblement liés ou libres dans les acides carboxyliques. Aux doses intermédiaires, la « consommation » des acides fortement liés prend le pas et se poursuit jusqu'aux doses élevées. Cette « consommation » est corrélée à celle des groupements C=O, comme observé à travers la bande d'absorption à  $1708\text{ cm}^{-1}$ . La « consommation » d'acides peut être due soit à la rupture des liaisons entre fonctions acides en groupement latéral et la chaîne principale, liée à la formation de nouveaux groupements qui peuvent être des esters ou des lactones, ou au changement d'environnement des acides suite à la formation de nouveaux groupements.

L'irradiation du PMAA amphotère conduit à la formation d'alcènes, confirmée par la présence de bandes IR spécifiques. Deux types d'alcènes ont été identifiés : des alcènes disubstitués de type vinylidène et des alcènes trisubstitués.

En se basant sur le suivi de la consommation des raies caractéristiques du polymère, deux mécanismes sont proposés. Le premier suggère que les radicaux de propagation de chaîne se forment suite à des réactions de  $\beta$ -scission des radicaux carbo-centrés tertiaires de la chaîne principale, eux-mêmes produits par la perte de groupes carboxyles radio-induits. Le deuxième mécanisme propose la scission de la chaîne principale.

Il est essentiel de noter que certaines des nouvelles raies peuvent être attribuées à la formation de carbonyles, notamment les esters et des lactones. Le mécanisme qui nous apparaît probable dans ce cas est une recombinaison entre un radical de méthyle et un radical d'oxygène formé après rupture de la liaisons O-H. La formation de lactones conduirait quant à elle à la cyclisation entre la chaîne principale et les acides latéraux.

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

---

- *Influence de la forme de PMAA*

L'irradiation du PMAA, qu'il soit amphotère ou basique, génère des structures alcènes similaires. Cependant, des différences proviennent de l'absence de certaines raies dans les spectres de films de PMAA basique irradiés. L'absence de ces raies peut être due au fait que la création des groupements correspondant est favorisée par la forme acide ou qu'ils proviennent de l'évolution de la forme acide.

Les raies attribuées à une éventuelle présence de groupements ester ne sont pas présentes dans les films de PMAA basique. Cette observation est en accord avec l'hypothèse que les groupements ester sont formés par recombinaison d'un  $^{\circ}\text{CH}_3$  et  $\text{COO}^{\circ}$  issu de la rupture des liaisons O-H des acides carboxyliques.

La concentration du  $\text{CO}_2$  piégé dans le film quelle que soit la dose déposée est moindre dans le PMAA basique. Logiquement, en parallèle avec le ratio important entre les absorbances des bandes du  $\text{CO}_2$  et du CO, ce dernier n'est pas observé sous sa forme piégé dans les films.

Alors que la consommation des raies de déformations angulaires asymétriques dans le plan des liaisons  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$  est plus importante dans le PMAA basique comparé à celle obtenue dans le PMAA amphotère. Ce qui est en accord avec le triplement des rendements radiochimiques de création des alcènes dans le PMAA basique.

La « consommation » des carboxylates est plus faible et se stabilise plus rapidement dans le PMAA basique que dans le PMAA amphotère. La présence des fonctions acides carboxyliques jouerait donc un rôle important dans la consommation de ces groupements sous rayonnements ionisants.

- *Influence des nanoparticules*

Pour le nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25), obtenu dans des conditions identiques à celles du PMAA amphotère, les rendements radiochimiques de création des alcènes sont augmentés par rapport à ceux dans le PMAA amphotère. Cette augmentation est cohérente avec la « consommation » plus importante des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  des acides carboxyliques et celle des carboxylates sous irradiation dans le nanocomposite. De plus une augmentation du maximum d'absorption de  $\text{CO}_2$  piégé dans le film en présence des AuNPs a été soulignée. Une hypothèse plausible est que les AuNPs agissent comme des sites de transfert d'énergie via la libération d'électrons secondaires. Ces électrons interagissent avec les groupements chimiques environnants, induisant un dépôt d'énergie supplémentaire. Cette hypothèse est renforcée par le déplacement des raies de vibration des acides carboxyliques et des carboxylates dans les spectres vierges de PMAA en présence des AuNPs, indiquant une modification de l'environnement électronique autour des AuNPs. La dilution de ce nanocomposite dans le PMAA basique révèle des effets contrastés sous irradiation. D'une part, une augmentation des rendements de formation des alcènes est observée, suggérant un effet radiosensibilisant des AuNPs, plus prononcée pour les alcènes disubstitués. D'autre part, les rendements de consommation des liaisons CH, C-O et carboxylates diminuent en présence des AuNPs

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

---

Les rendements radiochimiques de « consommation » de certaines raies caractéristiques de PMAA sont résumés dans le Tableau IV-8. Pour les différentes concentration en AuNPs dans le PMAA, les résultats montrent que les rendements radiochimiques de consommation des raies liées à la vibration de déformation symétrique dans le plan des liaisons  $-\text{CH}_2-$  ( $\delta_{-\text{CH}_2-}$ ) à  $1478\text{ cm}^{-1}$ , la vibration de déformation symétrique dans le plan des liaisons  $-\text{CH}_3$  ( $\delta_{as-\text{CH}_3}$ ) à  $1448\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la raie à  $1261\text{ cm}^{-1}$  associée aux vibrations  $\delta_{\text{OH}}$  et  $\nu_{\text{C-O}}$  des acides carboxyliques, bien qu'ils ne suivent pas un tendance claire, sont comparables. Seule la raie liée aux vibrations d'élongations asymétriques des carboxylates  $\nu_{As\text{CO}_2^-}$  à  $1547\text{ cm}^{-1}$  présente une évolution différente. En effet, son rendement radiochimique de « consommation » diminue lorsque du PMAA basique est rajouté à la solution PMAA-AuNPs(1,25) ; c'est-à-dire lorsque le taux de carboxylate augmente dans le nanocomposite et que le taux d'acide diminue.



## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

Tableau IV-8 : Tableau résumant des différents rendements radiochimiques initiaux de « consommation » de certaines raies caractéristiques de PMAA

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	G <sub>0</sub> (x -10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA amphotère	G <sub>0</sub> (x -10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA basique	G <sub>0</sub> (x -10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA-AuNPs							
				0,11 %	0,12 %	0,13 %	0,16 %	0,2 %	0,31 %	0,63 %	1,25%
1547 - 1568	$\nu_{AsCO_2^-}$ des carboxylates dans COONa	14,1	10	23	11	14	5	9	2,9	9,7	29
1478	$\delta_{-CH_2-}$ du groupement -CH <sub>2</sub> -	85,7	195	79,6	40,5	69,3	83,5	66,3	125	94,5	58
1445-1448	$\delta_{as-CH_3}$ du groupement -CH <sub>3</sub>	83,0	303	93,3	64,6	130	73,1	67,5	82,4	54,5	87
1265-1205	$\delta_{OH}$ associées aux $\nu_{C=O}$ acides carboxyliques	53,7	446	66	72,4	70,9	62,1	69,7	61,6	66,5	60

## Chapitre IV – A. Analyse des défauts macromoléculaires

De même, les ratios des rendements radiochimiques de création des alcènes dans les nanocomposites par rapport au PMAA amphotère augmentation de manière importante (Tableau IV-9).

**Tableau IV-9 :** Tableau Résumant les ratios des rendements radiochimiques de créations des alcènes dans les nanocomposites PMAA-AuNPs par rapport au PMAA amphotère.

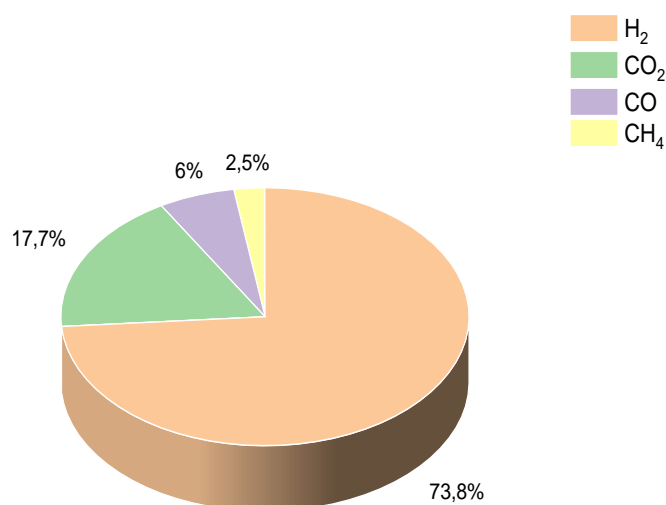
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	G <sub>0</sub> PMAA-AuNPs								
		0%	0,11 %	0,12 %	0,13 %	0,16 %	0,2 %	0,31 %	0,63 %	1,25 %
880-891	$\omega_{CH}$ des alcènes disubstitués	3	15	9	12	10	13	12	3	15
821-836	$\omega_{CH}$ des alcènes trisubstitués	3	5	3	4	3	3	4	4	5

### B. Analyse de l'émission gazeuse radio-induite

Les films polymères ont été irradiés avec des rayonnements gamma à deux doses : 25 et 50 kGy à un débit de dose de  $0,96 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ . L'irradiation a été effectuée à température ambiante et sous atmosphère d'hélium en ampoules scellées (Chapitre 2-I.A. 2. Les rendements radiochimiques des gaz produits ont été calculés pour chaque dose à partir de mesures de spectroscopie de masse haute résolution (Chapitre 2-I.2. ). Les valeurs présentées dans cette partie constituent la moyenne des deux rendements pour chaque gaz. Il est à noter qu'en l'absence de bris d'ampoules au moment du scellement, trois ampoules ont été irradiées à chaque dose.

#### 1. Le PMAA amphotère

Quatre gaz de radiolyse de polymère sous rayonnement gamma ont été identifiés : le dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ). Parmi les gaz détectés, le  $\text{H}_2$  est le gaz le plus abondant, avec un rendement radiochimique,  $G$ , égal à  $0,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$  qui correspond à environ 74% du rendement total des gaz de radiolyse mesurés (Figure IV-64). Ce rendement est comparable aux valeurs reportées pour le PMAA [29] et le PMMA [33], [34]. En revanche, les rendements en  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  sont significativement plus faibles que ceux observés pour le PMAA ou le PMMA, où ces gaz dominent [29], [33], [34]. Il faut toutefois garder en mémoire les épaisseurs importantes utilisées dans cette étude (de 100 à 300  $\mu\text{m}$ ) et le piégeage important observé pour ces gaz dans les films de très faibles épaisseurs (de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ) observé par IRTF



**Figure IV-64** : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse générés par l'irradiation du PMAA sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère d'hélium

Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) sont deux gaz émis à partir de la radiolyse des groupements latéraux (acides carboxyliques et carboxylates). Quant au méthane, il est formé à partir de la rupture du groupement méthyle latéral dans le PMAA.

### 2. Effet des nanoparticules sur l'émission gazeuse dans le PMAA amphotère

Le nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25) a également été irradié dans des conditions identiques à celles du PMAA amphotère. L'analyse de la phase gazeuse a mis en évidence la formation des mêmes gaz que ceux observés dans le PMAA amphotère. Le dihydrogène (H<sub>2</sub>) demeure le gaz le plus abondant, avec un rendement radiochimique de  $0,73 \cdot 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$ , ce qui représente environ 93 % du rendement total de gaz de radiolyse (Figure IV-65).

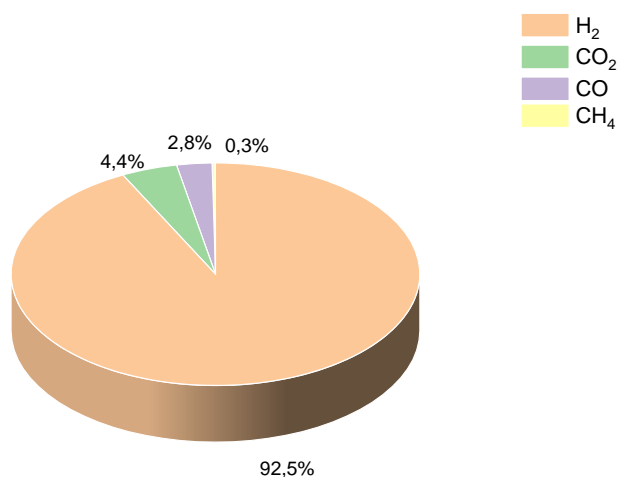


Figure IV-65 : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse du nanocomposite PMAA\_AuNPs 1,25% sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère inerte

La comparaison des rendements radiochimiques des gaz de radiolyse produits par le PMAA amphotère et le nanocomposite PMAA-AuNPs ayant une concentration en AuNPs de 1,25% est présentée en Figure IV-66.

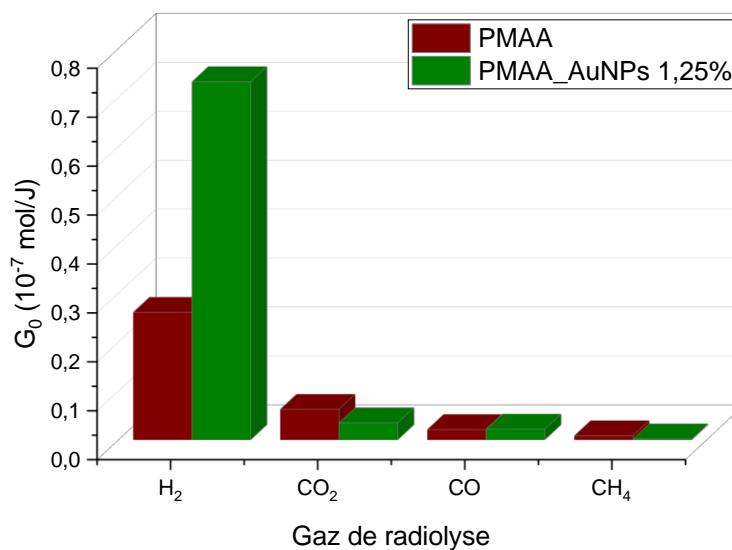


Figure IV-66 : Comparaison des rendements radiochimiques des gaz de radiolyse entre le PMAA amphotère et le nanocomposite PMAA\_AuNPs 1,25%

## Chapitre IV – B. Analyse de l'émission gazeuse radio-induite

La comparaison montre que la présence des nanoparticules a un effet significatif sur les rendements radiochimiques des gaz produits. Le rendement radiochimique de l'hydrogène ( $H_2$ ) est multiplié par trois en présence des nanoparticules, tandis que les rendements radiochimiques du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et du méthane ( $CH_4$ ) ayant diffusé dans l'atmosphère diminuent.

L'augmentation du rendement radiochimique de  $H_2$  est en accord avec l'augmentation du rendement radiochimique de création des alcènes en présence des AuNPs (section I.A. 2. d. ).

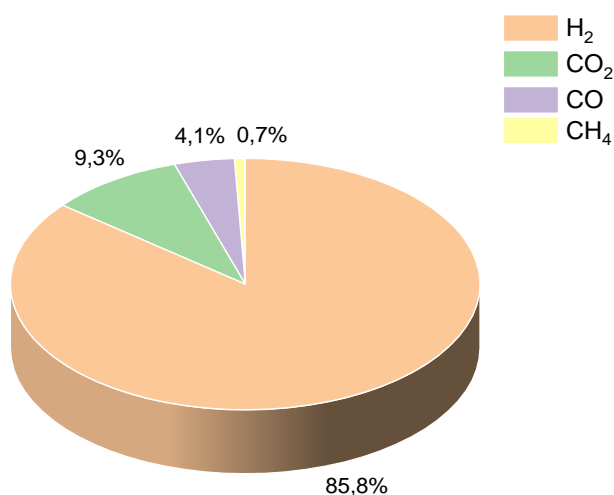
La diminution du rendement radiochimique du  $CO_2$  peut être expliquée par le fait que le gaz produit dans le film reste plus longtemps piégé en présence des AuNPs comme indiqué dans le paragraphe IV.i. . De plus, l'épaisseur des films dans les ampoules étant plus importante que celle des films étudiés en spectroscopie IR, et les doses appliquées étant faibles, il est tout à fait possible qu'une quantité non négligeable de  $CO_2$  et de  $CO$  soit restée piégée dans le matériau.

La création du méthane est liée à la scission de la liaison entre le squelette et le groupement  $CH_3$  latéral. Le rendement radiochimique initial de consommation du groupement  $-CH_3$  est légèrement moins important en présence des nanoparticules. Cependant, la différence dans les rendements radiochimiques de  $CH_4$  ne semble pas expliquée par ce seul facteur. Des difficultés d'analyse du méthane ont été rencontrées pour toutes les ampoules.

Il n'est actuellement pas possible de formuler une conclusion définitive quant au rendement radiochimique du monoxyde de carbone ( $CO$ ), car il semble ne pas être affecté par la présence de AuNPs. Cependant, il est important de noter, comme mentionné dans la section IV.i. , que la diffusion du  $CO$  hors du film polymère est ralentie en présence des AuNPs, tout comme celle de  $CO_2$ .

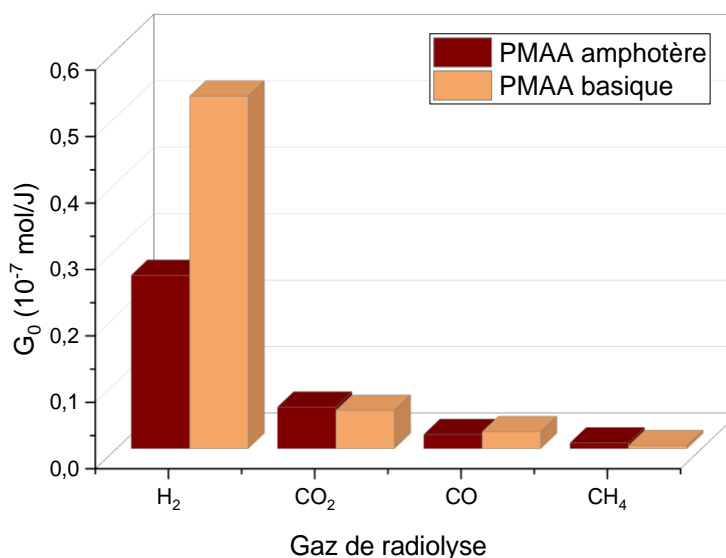
### 3. Le PMAA basique

L'étude de la radiolyse des films de PMAA basique sous rayonnement gamma a également mis en évidence la formation des mêmes gaz de radiolyse que le PMAA amphotère. Le dihydrogène ( $H_2$ ), reste majoritaire et présente un rendement radiochimique de  $0,53 \cdot 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$ , soit environ 86 % du rendement total de gaz de radiolyse (Figure IV-67).



**Figure IV-67** : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse de PMAA basique sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère inerte

Les films de PMAA basique et amphotère présentent des différences notables en termes d'émission gazeuse (Figure IV-68). Le rendement en H<sub>2</sub> est deux fois plus élevé dans la forme basique, tandis que celui de CH<sub>4</sub> est réduit de moitié. Les rendements en CO<sub>2</sub> et CO dans l'atmosphère de l'ampoule sont comparables pour les deux formes. Le rendement radiochimique plus important de H<sub>2</sub> dans la forme basique est en accord avec la formation plus importante d'alcènes.



*Figure IV-68 : Comparaison des rendements radiochimiques des gaz de radiolyse entre le PMAA amphotère et le PMAA basique*

#### 4. Effet de la dilution avec le PMAA basique sur l'émission gazeuse

Une étude comparative des rendements radiochimiques des gaz de radiolyse produits par le PMAA basique et les nanocomposites PMAA-AuNPs à différentes concentrations en AuNPs a été réalisée (Figure IV-69).

Les résultats obtenus indiquent que la présence de nanoparticules conduit à une amélioration du rendement radiochimique du H<sub>2</sub>, atteignant un maximum à un pourcentage en nanoparticules de 0,11%. Bien que le rendement diminue lorsque le pourcentage en AuNPs augmente, pour certains nanocomposites, il demeure supérieur à celui observé dans le PMAA basique seul. Comme observé pour les défauts macromoléculaires, la diminution de G(H<sub>2</sub>) présente une évolution chaotique en fonction de la concentration en AuNPs.

Le rendement de CO<sub>2</sub> diminue en présence de nanoparticules, ce qui peut être expliqué par un piégeage plus important de ce gaz dans les films de nanocomposites. Cette explication peut également être avancée pour expliquer la diminution du rendement de CO en atmosphère gazeuse.

Tout comme pour le H<sub>2</sub>, l'évolution des rendements radiochimiques de CO et de CO<sub>2</sub> en fonction de la concentration en AuNPs présente une évolution chaotique.

Le comportement du rendement radiochimique de CH<sub>4</sub> en présence de nanoparticules est moins clair et ne reflète pas le comportement des rendements radiochimiques initiaux de consommation de liaisons CH<sub>3</sub> présenté dans la section IV.i. .

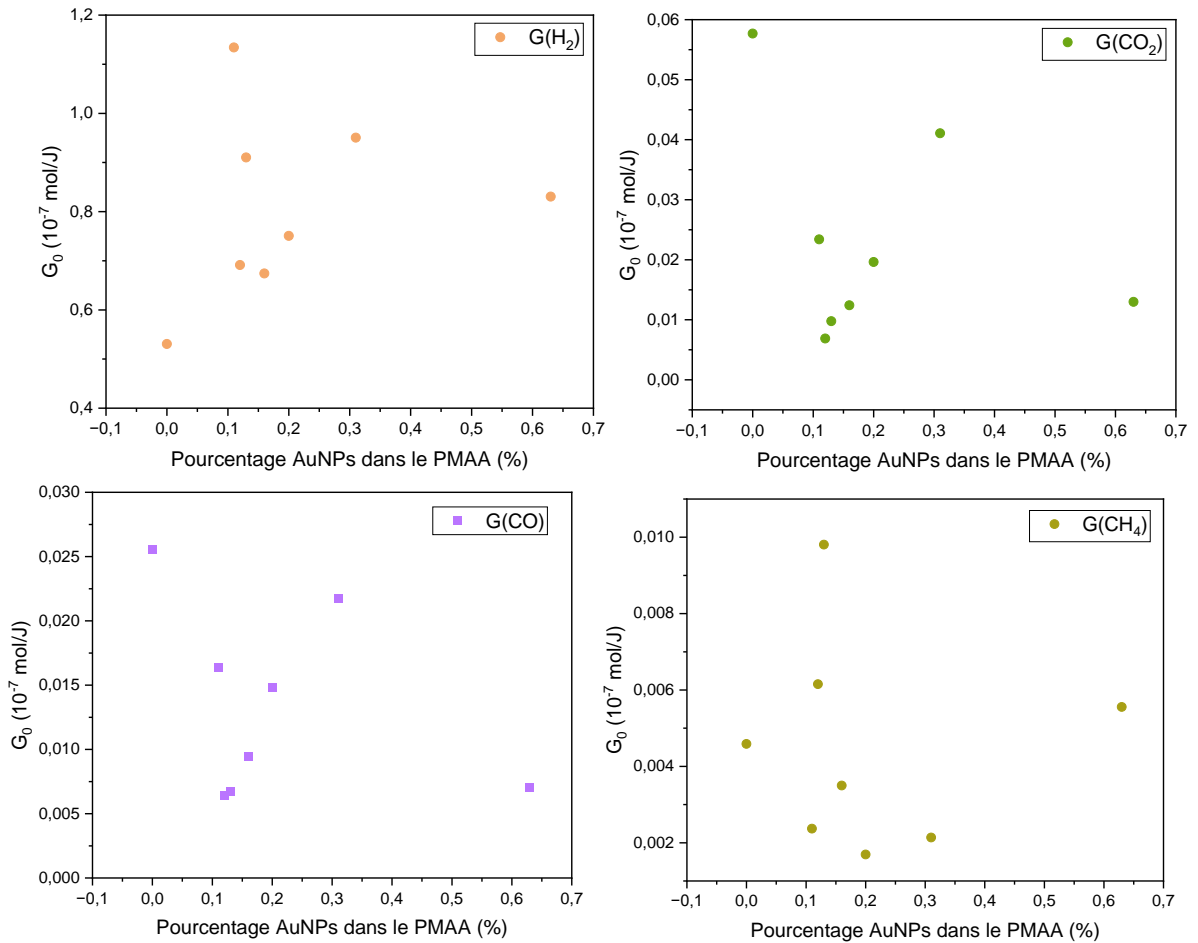


Figure IV-69 : Évolution des gaz de radiolyse en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA

La présence des AuNPs dans le PMAA basique conduit à une augmentation du gaz total de radiolyse émis. Cette augmentation ne montre pas de tendance réelle claire avec la concentration des AuNPs, mais une augmentation d'un facteur 2 est observée pour la concentration en AuNPs à 0,11%. Cette observation suggère que les AuNPs augmente la production de gaz total de radiolyse, mais la relation entre la concentration des AuNPs et le rendement radiochimique de gaz total de radiolyse n'est pas claire dans cette étude.

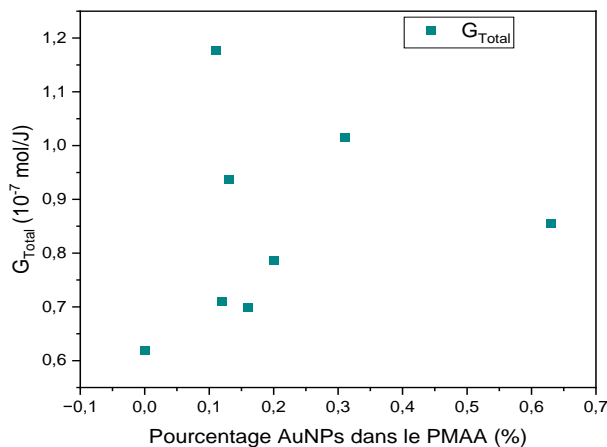


Figure IV-70 : Évolution de total des gaz de radiolyse en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA

### 5. Discussion des résultats de l'analyse de l'émission gazeuse

Les principaux gaz de radiolyse du PMAA sous rayonnement gamma ont été identifiés : le dihydrogène ( $H_2$ ), le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), le monoxyde de carbone (CO) et le méthane ( $CH_4$ ). Le gaz majoritairement formé est  $H_2$ . Les rendements obtenus sont différents de ceux présentés dans la littérature.

Le mécanisme le plus probable de la formation de ces gaz est la rupture du groupement acide carboxylique pour le  $CO_2$  et le CO et du groupement méthyl pour le  $CH_4$ . Quant au  $H_2$  sa formation est liée à la création des alcènes.

L'effet des AuNPs sur les rendements radiochimiques de ces gaz de radiolyse a été étudié.

- Le rendement radiochimique d'émission de l'hydrogène augmente de manière significative en présence de nanoparticules. Cette amélioration atteint un maximum à une concentration de 1,25% en AuNPs. La diminution subséquente du rendement avec une concentration moins élevée, quand le PMAA est majoritairement sous la forme basique, suggère la nécessité de tenir compte du ratio en carboxylates et d'obtenir les concentrations réelles en AuNPs dans les films étudiés.
- Le rendement radiochimique du  $CO_2$  en atmosphère gazeuse diminue en présence de nanoparticules lorsque le PMAA est majoritairement sous sa forme basique. Comme pour l'hydrogène, l'évolution du  $CO_2$  émis en fonction de la concentration en AuNPs est chaotique. Le piégeage accru du  $CO_2$  dans le film en présence de AuNPs doit également être pris en compte.
- Le rendement radiochimique du CO semble ne pas être significativement affecté par les nanoparticules à une concentration en AuNPs de 1,25%. Cependant, à une concentration moins élevée la diffusion du CO est ralentie en présence d'AuNPs, soulignant la nécessité d'une étude approfondie pour comprendre pleinement son comportement.
- Le comportement du rendement radiochimique de  $CH_4$  en présence de nanoparticules est moins clair.

En résumé, chaque gaz présente une réponse distincte à la présence de nanoparticules, suggérant des mécanismes d'interaction spécifiques. Les variations chaotiques dans les résultats soulignent la nécessité d'une approche prudente dans l'interprétation des données et la possibilité d'erreurs expérimentales ; du moins dans la concentration réelle en AuNPs dans les films étudiés. Les rendements radiochimiques de chaque gaz de radiolyse pour les différents matériaux sont résumés dans le Tableau IV-10. Les résultats montrent que la présence des AuNPs augmente le rendement radiochimique de  $H_2$  bien qu'aucune tendance claire en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA ne puisse être tirée. Cette observation est cohérente avec l'augmentation des rendements radiochimique de création des alcènes en présence des AuNPs.



## Chapitre IV – B. Analyse de l'émission gazeuse radio-induite

*Tableau IV-10 : Rendements radiochimiques des gaz de radiolyse pour les différents matériaux irradiés par rayons gamma*

Gaz de radiolyse	G (10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA amphotère	G (10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA basique	G (10 <sup>-7</sup> mol/J) PMAA-AuNPs							
			0,11 %	0,12 %	0,13 %	0,16 %	0,2 %	0,31 %	0,63 %	1,25 %
H <sub>2</sub>	0,26	0,53	1,13	0,69	0,91	0,67	0,75	0,95	0,83	0,73
CO <sub>2</sub>	0,06	0,06	0,02	0,007	0,01	0,01	0,002	0,04	0,03	0,04
CO	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,001	0,002	0,02	0,007	0,02
CH <sub>4</sub>	0,009	0,005	0,003	0,006	0,01	0,01	0,002	0,002	0,006	0,002
Total	0,35	0,62	1,2	0,71	0,94	0,7	0,8	1	0,86	0,8

### Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que la radiolyse du PMAA sous un rayonnement ionisant à faible TEL conduit principalement à une scission des fonctions acides carboxyliques et groupements méthyles latéraux et à la formation d'insaturations de type alcènes. L'émission de quatre principaux gaz accompagne la formation des défauts radio-induits : H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>. Contrairement à ce qui est habituellement obtenu dans le PMMA, qui est le polyester associé au PMAA, dans lequel les gaz majoritaires sont habituellement les oxydes de carbone, le dihydrogène est le gaz majoritaire dans le PMAA amphotère et le PMAA basique.

L'introduction d'un pourcentage molaire de 1,25% de AuNPs dans le PMAA amphotère contribue à accélérer la formation de défauts macromoléculaires. Cette accélération est due à l'effet radiosensibilisant des AuNPs, attribuée aux électrons secondaires émis par les AuNPs et qui déposent un supplément d'énergie dans leur environnement. Les AuNPs ont également un effet inhibiteur sur la diffusion des gaz piégés dans le PMAA. Elles ralentissent la diffusion du CO<sub>2</sub> et du CO-Cation, ce qui peut être attribué à la fois à un ralentissement de la diffusion en présence des AuNPs et à une adsorption du gaz à la surface des AuNPs.

Lors de la dilution du nanocomposite PMAA-AuNPs(1,25) avec du PMAA basique, il n'a pas été possible d'observer une tendance claire des rendements radiochimiques en fonction de la concentration en AuNPs, tant pour les défauts macromoléculaires analysés par IRTF que pour l'émission gazeuse. Nous n'avons par ailleurs pas d'explication concluante concernant cette évolution. Elle peut être due à des concentrations réelles en AuNPs différentes des concentrations théoriques, à la différence en ratio d'acides carboxyliques dans les différents nanocomposites. Pour rappel, la réaction plus importante des carboxylates observée dans le PMAA amphotère devant le PMAA basique a été attribuée à des interactions avec les groupements acides carboxyliques.

Les rendements radiochimiques des principaux gaz de radiolyse de PMAA (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>) sont également affectés par la présence des AuNPs. Le rendement radiochimique de l'hydrogène est significativement augmenté, tandis que celui du CO<sub>2</sub> est diminué. Le rendement radiochimique du CO semble ne pas être significativement affecté à une concentration en AuNPs de 1,25%, mais il est ralenti à une concentration plus faible. Le comportement du rendement radiochimique de CH<sub>4</sub> est moins clair.

Les résultats de cette étude sont préliminaires et doivent être confirmés par des études supplémentaires. Les principales limites de l'étude sont l'absence d'étude de la distribution des AuNPs dans les films irradiés et la possibilité d'erreurs expérimentales, notamment liées à la précision de la mesure des absorbances des bandes IRTF qui pour certaines convoluées et dont l'étude fine demande soit des dérivations chimiques soit des déconvolutions mathématique et la connaissance des pourcentages réels des AuNPs dans les nanocomposites étudiés. Concernant le premier point, le nombre de spectres acquis était trop important pour une déconvolution mathématique dans le temps imparti pour les travaux relatifs à cette thèse. En ce qui concerne la concentration réelle en AuNPs dans les films, les résultats de XPS ne devraient pas tarder à nous parvenir.

### Bibliographie

- [1] C. P. Ennis et R. I. Kaiser, « Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n° 45, p. 14902-14915, 2010, doi: 10.1039/C0CP01130D.
- [2] P. Tiwari et al., « Structural modification of poly (methyl methacrylate) due to electron irradiation », *Measurement*, vol. 51, p. 1-8, mai 2014, doi: 10.1016/j.measurement.2014.01.017.
- [3] N. B. Colthup, L. H. Daly, et S. E. Wiberley, « METHYL AND METHYLENE GROUPS », in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 1990, p. 215-233. doi: 10.1016/B978-0-08-091740-5.50008-9.
- [4] R. Huszank, E. Szilágyi, Z. Szoboszlai, et Z. Szikszai, « Investigation of chemical changes in PMMA induced by 1.6 MeV He<sup>+</sup> irradiation by ion beam analytical methods (RBS-ERDA) and infrared spectroscopy (ATR-FTIR) », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 450, p. 364-368, juill. 2019, doi: 10.1016/j.nimb.2018.05.016.
- [5] D. M. Rück, J. Schulz, et N. Deusch, « Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 131, n° 1, p. 149-158, août 1997, doi: 10.1016/S0168-583X(97)00199-7.
- [6] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons, 2004.
- [7] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, et J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Elsevier, 1991.
- [8] J. R. Scott, *Handbook of Common Polymers: Fibres, Films, Plastics, and Rubbers*. CRC Press, 1971.
- [9] N. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2012.
- [10] C. P. Ennis et R. I. Kaiser, « Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 45, p. 14902-14915, nov. 2010, doi: 10.1039/C0CP01130D.
- [11] M. Hesse, H. Meier, et B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2005.
- [12] A. Charlesby et M. Ross, « Breakdown of Methyl Methacrylate Polymer by High-Energy Radiation », *Nature*, vol. 171, n° 4365, Art. n° 4365, juin 1953, doi: 10.1038/1711153a0.
- [13] C. Johnston, N. Jorgensen, et C. H. Rochester, « Infrared study of ammonia and nitric oxide adsorption on silica-supported iron catalysts », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 84, n° 6, p. 2001-2012, janv. 1988, doi: 10.1039/F19888402001.
- [14] D. M. Rück, J. Schulz, et N. Deusch, « Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 131, n° 1, p. 149-158, août 1997, doi: 10.1016/S0168-583X(97)00199-7.
- [15] L. Yu. Jabbarova, I. I. Mustafaev, et R. I. Akbarov, « Post-Irradiation Effects of the Influence of Radiation on a Mixture of Hydrocarbons », *J Appl Spectrosc*, vol. 90, n° 4, p. 761-768, sept. 2023, doi: 10.1007/s10812-023-01593-9.
- [16] S. Köper et M. Stuke, « UV-excimer-laser ablation of polymethylmethacrylate at 248 nm: Characterization of incubation sites with Fourier transform IR- and UV-Spectroscopy », *Appl. Phys. A*, vol. 49, n° 2, p. 211-215, août 1989, doi: 10.1007/BF00616301.

## Chapitre IV – Bibliographie

---

- [17] S. Arif, M. S. Rafique, F. Saleemi, et R. Sagheer, « Effect of structural transformation of C<sup>+</sup>-ion implanted PMMA into quasi-continuous carbonaceous layer on its optical and electrical properties », *Optical Materials*, vol. 76, p. 147-154, févr. 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2017.12.021.
- [18] P. Singh, R. Kumar, R. Singh, A. Roychowdhury, et D. Das, « The influence of cross-linking and clustering upon the nanohole free volume of the SHI and  $\gamma$ -radiation induced polymeric material », *Applied Surface Science*, vol. 328, p. 482-490, févr. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.065.
- [19] V. N. Rai, C. Mukherjee, et B. Jain, « UV-Vis and FTIR spectroscopy of gamma irradiated polymethyl methacrylate », *IJPAP Vol.55(11)* [November 2017], nov. 2017, Consulté le: 9 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/43118>
- [20] J.-J. Max et C. Chapados, « Infrared Spectroscopy of Aqueous Carboxylic Acids: Comparison between Different Acids and Their Salts », *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, n° 16, p. 3324-3337, avr. 2004, doi: 10.1021/jp036401t.
- [21] Ismayil et al., « Optical and microstructural studies on electron irradiated PMMA: A positron annihilation study », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, n° 6, p. 1083-1091, juin 2010, doi: 10.1016/j.polyimdegstab.2010.02.031.
- [22] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [23] U. H. Hossain, V. Lima, O. Baake, D. Severin, M. Bender, et W. Ensinger, « On-line and post irradiation analysis of swift heavy ion induced modification of PMMA (polymethylmethacrylate) », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 326, p. 135-139, mai 2014, doi: 10.1016/j.nimb.2013.10.074.
- [24] S. Prasad, « Spectroscopic Investigations of Optical Bandgap and Search for Reaction Mechanism Chemistry Due to  $\gamma$ -Rays Irradiated PMMA Polymer », *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 13, avr. 2023, doi: 10.33263/BRIAC132.187.
- [25] M. Trombetta, G. Busca, S. A. Rossini, V. Piccoli, et U. Cornaro, « FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis », *Journal of Catalysis*, vol. 168, n° 2, p. 334-348, juin 1997, doi: 10.1006/jcat.1997.1642.
- [26] N. Nevins et N. L. Allinger, « Molecular mechanics (MM4) vibrational frequency calculations for alkenes and conjugated hydrocarbons », *Journal of Computational Chemistry*, vol. 17, n° 5-6, p. 730-746, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(199604)17:5/6<730::AID-JCC9>3.0.CO;2-V.
- [27] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, et J. G. Grasselli, « Alkenes », in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Elsevier, 1991, p. 73-94. doi: 10.1016/B978-0-08-057116-4.50012-2.
- [28] J. Dong, N. Tsubahara, Y. Fujimoto, Y. Ozaki, et K. Nakashima, « Fourier Transform Infrared Studies of pH- and Temperature-Dependent Conformational Changes of Solid Poly(methacrylic acid) », *Appl. Spectrosc.*, AS, vol. 55, n° 12, p. 1603-1609, déc. 2001.
- [29] D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, et C. L. Winzor, « Gamma radiolysis of poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid) », *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 39, n° 3, p. 237-241, mars 1992, doi: 10.1016/1359-0197(92)90147-8.
- [30] B. Hanson, V. Pryamitsyn, et V. Ganesan, « Computer Simulations of Gas Diffusion in Polystyrene-C60 Fullerene Nanocomposites Using Trajectory Extending Kinetic Monte Carlo Method », *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n° 1, p. 95-103, janv. 2012, doi: 10.1021/jp209294t.

## Chapitre IV – Bibliographie

---

- [31] W. Klöpffer, Introduction to Polymer Spectroscopy. Springer Science & Business Media, 2012.
- [32] M. Ferry, « Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants : transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques ». Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 2008.
- [33] Z. Chang et J. A. LaVerne, « The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly(methyl methacrylate) », Radiation Physics and Chemistry, vol. 62, n° 1, p. 19-24, juill. 2001, doi: 10.1016/S0969-806X(01)00417-0.
- [34] I. A. E. Agency, « Advanced Radiation Chemistry Research: Current Status », International Atomic Energy Agency, Text, 1996. Consulté le: 17 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.iaea.org/publications/5481/advanced-radiation-chemistry-research-current-status>

*V. Chapitre V : Comportement sous  
rayonnement ionisant des  
nanocomposites PE-Au*

## Chapitre V – Sommaire

---

### V. CHAPITRE V : COMPORTEMENT SOUS RAYONNEMENT IONISANT DES NANOCOMPOSITES PE-AU 189

INTRODUCTION.....	191
A. DÉFAUTS MACROMOLÉCULAIRES RADIO-INDUITS .....	192
1. <i>Défauts radio-induits dans le PE seul</i> .....	192
a. Les trans-vinylènes : TVs.....	194
b. Les vinyles : Vs .....	195
c. Les trans-trans-diènes : TTDs.....	196
d. Conclusion partielle .....	198
2. <i>Défauts radio-induits dans le PE-SH</i> .....	198
a. Les <i>trans</i> -vinylènes : TVs.....	199
b. Les vinyles : Vs .....	200
c. Les <i>trans-trans</i> -diènes : TTDs .....	201
d. Effet des thiols sur la cristallinité des films de PE.....	202
e. Conclusion partielle .....	204
3. <i>Défauts radio-induits dans les nanocomposites PE-Or</i> .....	204
a. Les <i>trans</i> -vinylènes : TVs.....	204
i. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieures à 1% .....	204
ii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%.....	206
iii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieures à 5%.....	207
b. Les vinyles : Vs .....	208
i. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieurs à 1% .....	208
ii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%.....	209
iii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieurs à 5%.....	210
c. Les trans-trans-diènes : TTDs.....	211
i. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieures à 1% .....	211
ii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%.....	212
iii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieures à 5%.....	213
d. Effet des AuNPs sur la cristallinité.....	215
e. Conclusion partielle et discussion .....	215
B. ÉMISSION GAZEUSE.....	218
1. <i>Rendement initial en hydrogène dans le PE seul</i> .....	218
2. <i>Rendement initial en hydrogène dans le PE-SH</i> .....	218
3. <i>Rendement initial en hydrogène dans les nanocomposites PE-Or</i> .....	218
C. DISCUSSION .....	220
CONCLUSION.....	221
BIBLIOGRAPHIE.....	222

### Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des nanoparticules d'or (AuNPs) sur le comportement sous rayonnement ionisant du polyéthylène (PE). À cette fin, des pourcentages variables d'AuNPs ont été incorporés dans le PE. Les nanocomposites ainsi obtenus ont été soumis à une irradiation par des rayonnements ionisants de faible TEL, tels que les rayons  $\gamma$  et les faisceaux d'électrons. Deux catégories de défauts ont été examinées :

- Les défauts radio-induits dans les chaînes polymères ou défauts macromoléculaires.
- L'émission de  $H_2$ , le gaz de radiolyse majoritairement émis par le PE irradié sous atmosphère inerte.

Dans cette section, nous examinerons les évolutions du polyéthylène (PE) seul, du polyéthylène contenant du dodecanethiol (PE-SH), et des nanocomposites PE-AuNPs(x), en analysant les effets de la dose sur les défauts macromoléculaires et les gaz de radiolyse. Pour les nanocomposites PE-AuNPs(x), la variable x représente le pourcentage molaire en AuNPs dans la matrice de polyéthylène.

Il est également important de souligner que, conformément aux informations présentées dans le chapitre 3, la synthèse des nanocomposites PE-AuNPs implique la préalable fonctionnalisation des AuNPs avec du dodecanethiol. En raison de cette nécessité de prétraitement, nous avons étudié l'évolution du polyéthylène contenant du dodecanethiol (PE-SH) sous irradiation.



### A. Défauts macromoléculaires radio-induits

Les principaux défauts radio-induits créés dans le polyéthylène irradié, avec des ions de faible TEL, des rayons  $\gamma$  ou des faisceaux d'électrons sous atmosphère inerte sont des insaturations C=C (*trans*-vinylènes, vinyles, *trans-trans*-diènes), les réticulations, et, dans une moindre mesure, des scissions de chaînes (voir chapitre 1-1. ). L'évolution des modifications de la structure chimique du PE en fonction de la dose a été analysée au moyen de la spectroscopie IRTF en ligne par le biais du dispositif CESIR. En raison de l'absence de signatures différenciables en IRTF, l'étude des réticulations et des scissions de chaînes s'avère complexe voire impossible par cette méthode. Ainsi, seules les insaturations C=C ont fait l'objet d'une analyse dans ce chapitre.

#### 1. Défauts radio-induits dans le PE seul

Une étude très détaillée de l'évolution du PE dépourvu d'insaturations primitives a été effectuée au cours de la thèse de Aude Ventura [1]. Cependant, le PE utilisé dans le cadre de cette étude étant différent de celui de la précédente étude, qui a montré l'influence de la concentration en insaturations sur le comportement sous R.I. du PE, il était nécessaire d'étudier l'évolution du PE qui a servi de matrice pour les nanocomposites PE-AuNPs étudiés.

Des films de PE purs ont été irradiés sous vide dynamique (environ  $10^{-7}$  mbar) avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV (TEL =  $2 \cdot 10^{-3}$  MeV/mg/cm<sup>2</sup>) par pas de dose successifs.

Le PE étudié dans cette thèse présente une concentration initiale de C=C vinyle de  $2,76 \cdot 10^{-3}$  mol.kg<sup>-1</sup>. Le spectre d'un film de PE ainsi que les attributions des raies caractéristiques sont rappelés dans la Figure V-1 et le Tableau V-1, respectivement.

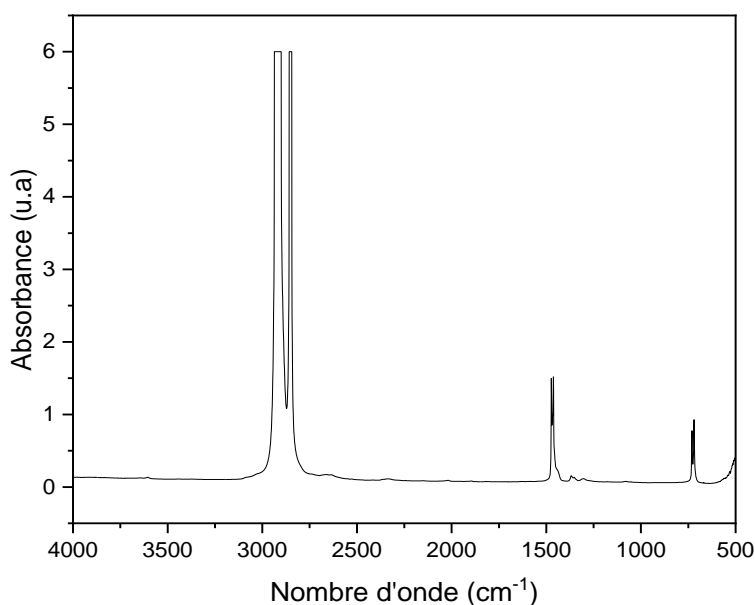


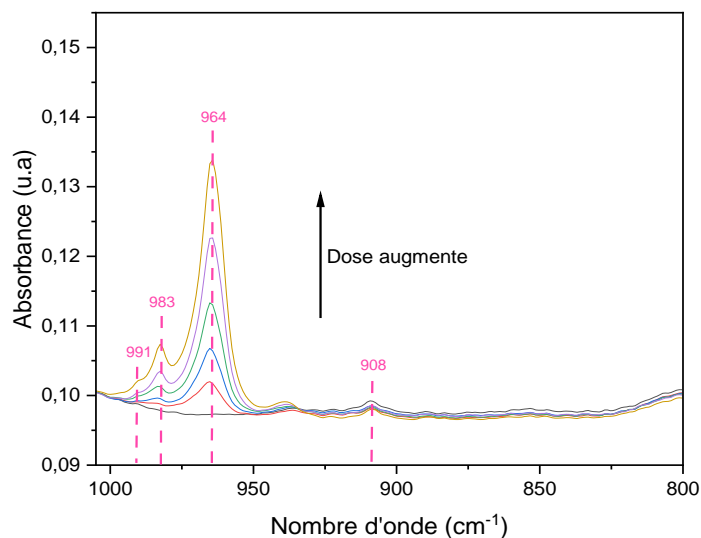
Figure V-1 : Spectre IRTF du PE seul après soustraction du spectre de l'environnement

## Chapitre V – A. Défauts macromoléculaires radio-induits

Tableau V-1 : Attributions des raies d'absorption infrarouge des spectres du PE seul [1], [2], [3]

Nombre d'onde $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
4322	Combinaison de raies de l'élongation asymétrique $\nu_{As(CH)}$ et de la déformation symétrique dans le plan $\delta_{CH}$ dans $-CH_2-$
4248	Combinaison de raies de l'élongation symétrique $\nu_{S(CH)}$ et de la déformation des liaisons $\delta_{CH}$ dans $-CH_2-$
4200-4000	Combinaison de raies de l'élongation asymétrique et de la déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) dans $-CH_2-$ + Second harmonique des vibrations de déformation symétrique $\delta_{CH}$ dans $-CH_2-$
2960-2850	Élongations symétriques $\nu_S$ et antisymétriques $\nu_{As}$ dans $-CH_2-$ et $-CH_3$
2015	Combinaison des raies 1304 cm <sup>-1</sup> et 720 cm <sup>-1</sup>
1893	Combinaison des raies 1176 cm <sup>-1</sup> et 730 cm <sup>-1</sup>
1473	Déformation angulaire symétrique dans le plan $\delta_{CH}$ des liaisons $-CH_2-$ (cisaillement) : Phase cristalline
1461	Déformation angulaire symétrique dans le plan $\delta_{CH}$ des liaisons $-CH_2-$ (cisaillement) : Phase amorphe
1377	Déformation angulaire symétrique dans le plan $\delta_{S(CH)}$ des liaisons $-CH_3$
1367	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
1351	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase amorphe
1305	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase amorphe
1176	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
1081	Élongation $\nu_{C-C}$ des liaisons C-C du squelette + Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des liaisons $-CH_2-$
1050	Déformation antisymétrique hors du plan ( <i>twist</i> ) $\tau_{CH}$ des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
908	Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des $=CH_2$ vinyles
887	Déformation antisymétrique dans le plan $R_{CH}$ ( <i>rock</i> ) des liaisons $-CH_3$ + Déformation symétrique hors du plan $\omega_{CH}$ ( <i>wag</i> ) des $=CH_2$ vinylidènes
730	Déformation antisymétrique dans le plan $R_{CH}$ ( <i>rock</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase cristalline
720	Déformation antisymétrique dans le plan $R_{CH}$ ( <i>rock</i> ) des liaisons $-CH_2-$ : Phase amorphe + Phase cristalline

La région spectrale d'intérêt pour cette étude est présentée dans la Figure V-2. Le suivi par IRTF des insaturations C=C radio-induits a été réalisé par le biais des raies d'absorption positionnées à 964 cm<sup>-1</sup> pour les *trans*-vinyliènes (TVs), 908 cm<sup>-1</sup> pour les vinyliènes (Vs) et 983 cm<sup>-1</sup> pour les *trans-trans*-diènes (TTDs).

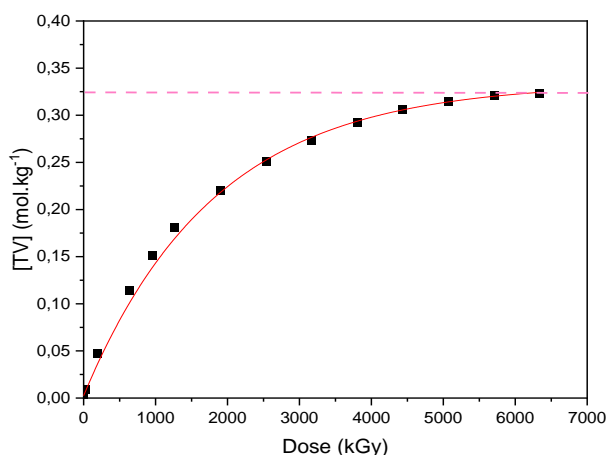


**Figure V-2 :** Spectres IRTF d'un film de PE, irradié à différentes doses. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### a. Les trans-vinylènes : TVs

Les TVs représentent les principaux défauts de type alcène créés dans le PE exposé à des rayonnements ionisants sous atmosphère inerte. Dans ce polymère, la concentration en TV, notée [TV], augmente avec la dose d'irradiation aux faibles doses et présente une tendance à la saturation aux doses plus élevées puis se stabilise à une concentration notée  $[TV]_{\text{sat,réf}}$ , au-delà de 10 MGy [1]. La valeur de  $[TV]_{\text{sat}}$  est de  $0,33 \text{ mol.kg}^{-1}$  dans le PE initialement dépourvu de toute insaturation [1].

La Figure V-3 illustre l'évolution de la concentration de [TV] en fonction de la dose. La concentration en TV augmente avec la dose d'irradiation, puis se stabilise à une valeur proche de  $[TV]_{\text{sat,réf}}$  ( $[TV] = 0,323 \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Cette valeur est considérée égale à celle obtenue dans les travaux de Aude Ventura [1]. Par ailleurs, sur la base des valeurs à saturation  $[TV]_{\text{sat}}$  obtenues par A. Ventura [1], la valeur obtenue dans nos travaux indique une concentration initiale de C=C inférieure à  $4,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Cette hypothèse est en adéquation avec la concentration primitive en C=C vinyles, qui est de  $2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ , dans le PE étudié.



**Figure V-3 :** Évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

## Chapitre V – A. Défauts macromoléculaires radio-induits

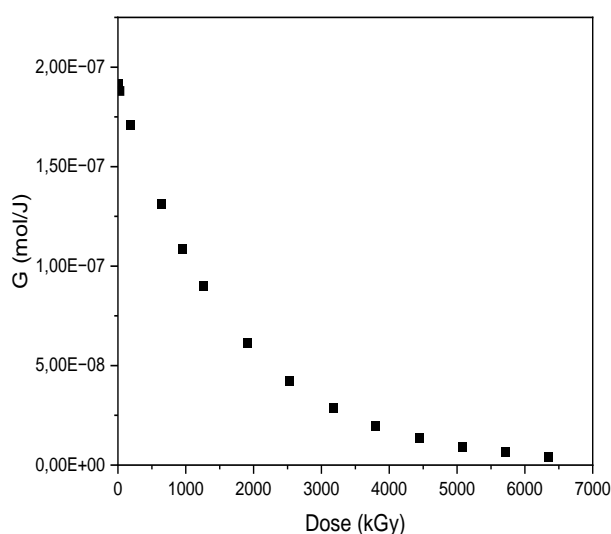
L'évolution du rendement radiochimique de création des TVs,  $G_{TV}$ , en fonction de la dose est obtenue à partir de la dérivée de la relation mathématique représentant l'évolution de  $[TV]$  en fonction de la dose (Chapitre 2).

$$G_{\text{Défaut}} = \frac{\Delta[\text{Défaut}]}{\Delta D} = \frac{\Delta[TV]}{\Delta D} \quad (\text{V-1})$$

$$\text{Avec } [TV] = [TV]_{\text{sat}} - ([TV]_{\text{sat}} - [TV]_0) e^{-kD} \quad (\text{V-2})$$

La constante  $k$  est déterminée par ajustement mathématique de la courbe  $[TV] = f(D)$

Le rendement radiochimique de création des TVs diminue lorsque la dose augmente (Figure V-4). La valeur initiale,  $G_{TV}(0)$ , est de  $1,92 \cdot 10^{-7}$  mol/J. Elle est égale à celle obtenue pour le PE hydrogéné [1]. Par conséquent, la concentration en vinyles présents dans le PE étudié dans cette thèse n'a pas d'influence sur la création des TVs.

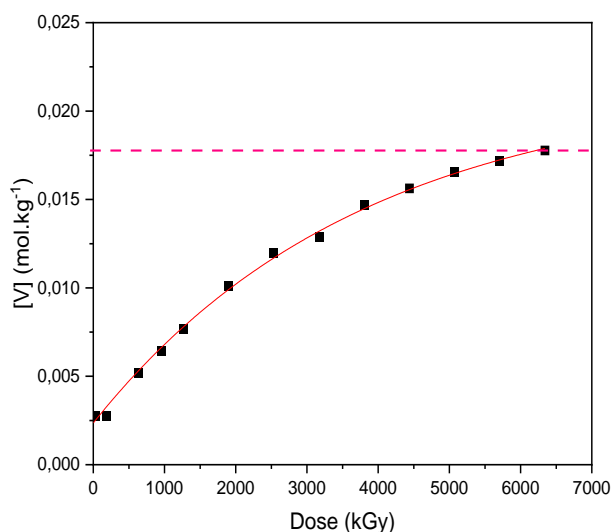


**Figure V-4 :** Évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante

### b. Les vinyles : Vs

Les défauts de type vinyle (V), caractérisés par une raie d'absorption IR à  $908 \text{ cm}^{-1}$ , se forment selon deux mécanismes distincts : d'une part, par la dismutation de deux radicaux créés suite à la scission homolytique d'une chaîne, et d'autre part, par la création d'une double liaison située à l'extrémité de la chaîne principale ou d'une chaîne latérale.

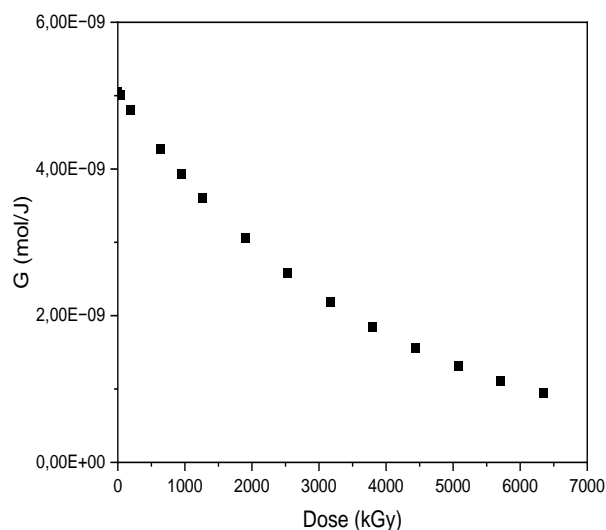
Le PE étudié contient initialement une concentration en V,  $[V]_0$ , égale à  $2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ . Cette valeur est plus faible que la concentration de saturation en vinyles dans le polyéthylène hydrogéné étudié par A. Ventura [1] ( $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Il est donc normal que la concentration en vinyle (voir Figure V-5) augmente lorsque la dose augmente. La concentration en vinyles sature aux fortes doses, à une valeur ( $[V]_{\text{sat}} = 1,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol.kg}^{-1}$ ). Bien que différente, cette valeur est proche de celle obtenue dans les études précédentes.



**Figure V-5 :** Évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

Comme pour les *trans*-vinylènes, la valeur du rendement radiochimique des Vs,  $G_V$ , en fonction de la dose est obtenue à partir de la dérivée de la relation mathématique représentant l'évolution de [V] en fonction de la dose (équations (V-1) et (V-2)).

La Figure V-6 illustre l'évolution de  $G_V$  en fonction de la dose. Le rendement radiochimique de création des vinyles diminue lorsque la dose augmente, en relation avec la tendance à la saturation observée dans courbe  $[V] = f(D)$  (Figure V-5). Le rendement radiochimique initial de création de V,  $G_V(0)$ , est de  $5,05 \cdot 10^{-9}$  mol/J. Ce rendement radiochimique est très faible devant celui des TV. ( $G_{TV}(0) \approx 38 * G_V(0)$ ) ; en accord avec les précédentes études sur le PE.



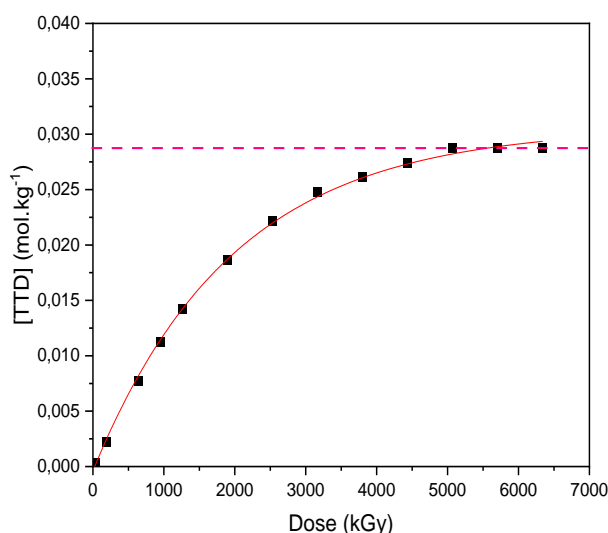
**Figure V-6 :** Évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### c. Les *trans-trans*-diènes : TTDs

Les défauts de type *trans-trans*-diène (TTD) (raie d'absorption à  $983 \text{ cm}^{-1}$ ) sont créés par la migration radicalaire d'un atome d'hydrogène entre deux positions le long de la chaîne. Ces groupements sont absents dans le PE avant irradiation.

La mesure de l'absorbance de la raie des *trans-trans*-diènes (TTDs) présente des défis significatifs. En effet, les bandes d'absorption attribuées à ce groupement sont positionnées à  $983\text{ cm}^{-1}$  et se chevauchent avec celles attribuées aux *trans*-vinylènes (TVs) à  $964\text{ cm}^{-1}$  (Figure V-2) induisant ainsi une incertitude dans la mesure de l'absorbance de la raie à  $983\text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière est également affectée par le pic à  $991\text{ cm}^{-1}$ , associé aux vibrations de *trans*-CH wag dans les vinyles. Dans ce cas, la déconvolution peut être nécessaire pour obtenir des résultats plus précis et une meilleure interprétation des données spectrales. Cependant, en raison du grand nombre de spectres à traiter, la déconvolution des spectres n'a pas été réalisée. L'erreur estimée dans ce cas est de l'ordre de 10 % de l'absorbance du pic [4].

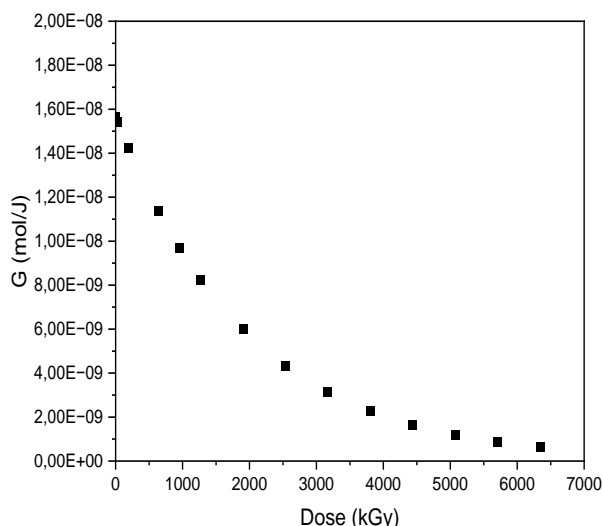
Tout comme les *trans*-vinylènes et les vinyles, évolution de la concentration des *trans-trans*-diènes en fonction de la dose présente une tendance à la saturation (Figure V-7). La création de ce type de défaut est nettement moins prononcée par rapport à celle des défauts de type TV. En effet, la concentration à saturation s'élève à seulement  $2,87 \times 10^{-2}\text{ mol.kg}^{-1}$ , ce qui représente environ le onzième de celle des liaisons C=C de type TV.



**Figure V-7 :** Évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

Comme pour les *trans*-vinylènes et les vinyles, le rendement radiochimique des *trans-trans*-diènes (TTD),  $G_{\text{TTD}}$ , en fonction de la dose est obtenu à partir de la dérivée de la relation mathématique représentant l'évolution de [TTD] en fonction de la dose (équations (V-1) et (V-2)).

La Figure V-8 illustre l'évolution de  $G_{\text{TTD}}$  en fonction de la dose. Le rendement radiochimique de création des *trans-trans*-diènes diminue lorsque la dose augmente. Le rendement radiochimique initial de création de TTD,  $G_{\text{TTD}}(0)$ , est de  $1,57 \cdot 10^{-8}\text{ mol/J}$ . Ce rendement radiochimique est plus faible que celui de création de TV ( $G_{\text{TV}}(0) \approx 12 * G_{\text{TTD}}(0)$ ) comme indiqué également par Dole et. al [5].



**Figure V-8 :** Évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation : Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### d. Conclusion partielle

Dans le polyéthylène étudié, les insaturations *trans*-vinylènes et *trans-trans*-diènes, initialement absents du polymère vierge, sont créés sous irradiations et atteignent une concentration à saturation aux fortes doses (à partir de 6 MGy). Les valeurs des rendements radiochimiques de création des défauts macromoléculaires décroissent et tendent vers zéro lorsque la dose augmente.

La présence d'une concentration native d'insaturations de type vinyle dans le PE étudié ( $[V]_0 = 2,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol/kg}$ ), inférieure à la concentration à saturation des vinyles dans le PE hydrogéné, n'a pas d'influence sur l'évolution des insaturations *trans*-vinylènes et *trans-trans*-diènes. Une petite différence est observée sur l'évolution des défauts de type Vinyle. Leur rendement radiochimique initial de création,  $G_V(0)$ , est comparable à celui du PE hydrogéné mais la concentration à saturation est plutôt proche de celle obtenue dans le PE contenant une concentration initiale en C=C de type TV plus élevée ( $[TV]_0 = 4,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$ ) [1]. Ce comportement est en accord avec les résultats précédents qui montrent une augmentation de la concentration à saturation des vinyles en présence de piège à énergie dans le matériau initial.

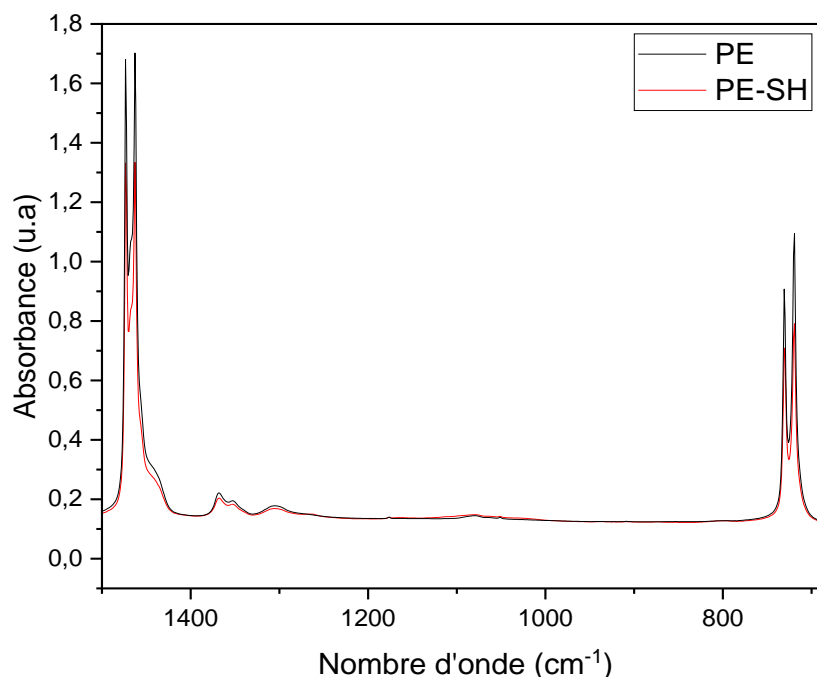
## 2. Défauts radio-induits dans le PE-SH

La démarche adoptée pour la synthèse des nanocomposites PE-AuNPs repose sur la synthèse indirecte. Dans le contexte de cette étude, il a été nécessaire de procéder à la fonctionnalisation des nanoparticules d'or au moyen de molécules de 1-dodécane-thiol avant de les introduire dans la matrice polymère, comme détaillé dans le chapitre 3. Afin d'appréhender de manière approfondie le comportement des nanocomposites PE-AuNPs, il s'avère essentiel de conduire une analyse détaillée de l'influence des thiols sur le comportement du polyéthylène (PE) sous rayonnement ionisant.

Dans cette perspective, une étude comparative est réalisée, mettant en lumière l'effet de la présence des thiols sur la formation de défauts dans le PE sous faisceau d'électrons, comme explicité dans la présente section.

Des films de PE, noté (PE-SH), contenant une concentration théorique<sup>6</sup> en 1-dodecanethiol de 0,417 mol/kg de PE ont été soumis à des irradiations sous vide dynamique, avec une pression d'environ  $10^{-7}$  mbar. Ces irradiations ont été réalisées à l'aide de faisceaux d'électrons d'une énergie de 1 MeV, avec un TEL de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  MeV/mg/cm<sup>2</sup>, par incréments successifs de dose.

L'analyse comparative des spectres IR du film PE-SH et du PE pur (Figure V-9) met en évidence une forte ressemblance entre les deux, ce qui rend difficile l'identification précise des bandes spécifiques aux groupes thiols dans le PE-SH.



**Figure V-9 :** Comparaison des spectres IRTF dans la zone spectrale (1500-600) cm<sup>-1</sup> du film PE-SH et PE seul après soustraction du spectre de l'environnement

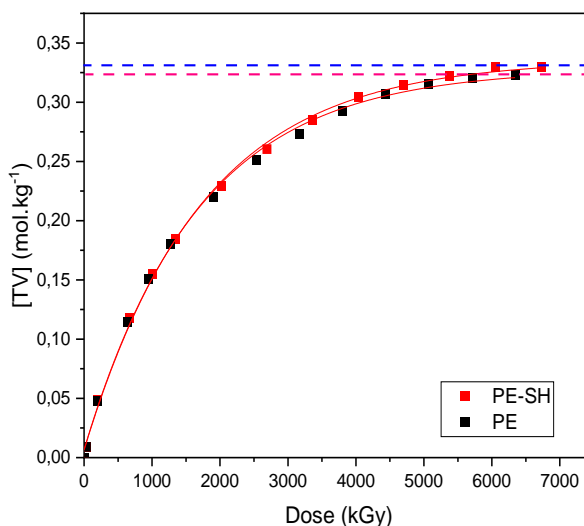
Cette section consiste à suivre les mêmes défauts que ceux étudiés dans la section 1. .

### a. Les *trans*-vinylènes : TVs

La présence des thiols dans le PE ne change pas significativement l'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes en fonction de la dose (Figure V-10). Cette observation suggère que la concentration de groupement SH n'est pas assez importante pour qu'un effet de radioprotection soit visible. Si nous considérons un pouvoir protecteur identique entre les C=C et les -SH, par analogie avec les travaux de A. Ventura sur l'effet radioprotecteur des [TV]<sub>0</sub>, la concentration réelle de thiol dans le PE-SH est inférieure à  $4,05 \cdot 10^{-2}$  mol/kg.

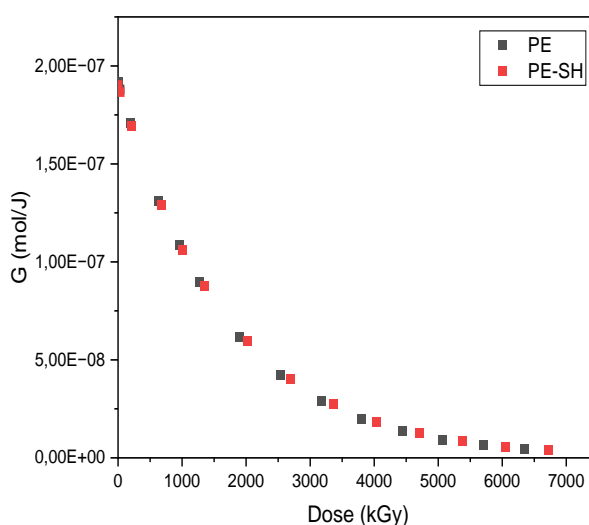
<sup>6</sup> Un volume de 10 µL de 1-dodecanethiol (4,17 mol. L<sup>-1</sup>) est ajouté à la solution de PE dans du xylène. La concentration réelle de DDT qui reste dans le film PE-SH après séchage et mise en forme par presse à chaud est donc inconnue





**Figure V-10 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans un film de PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

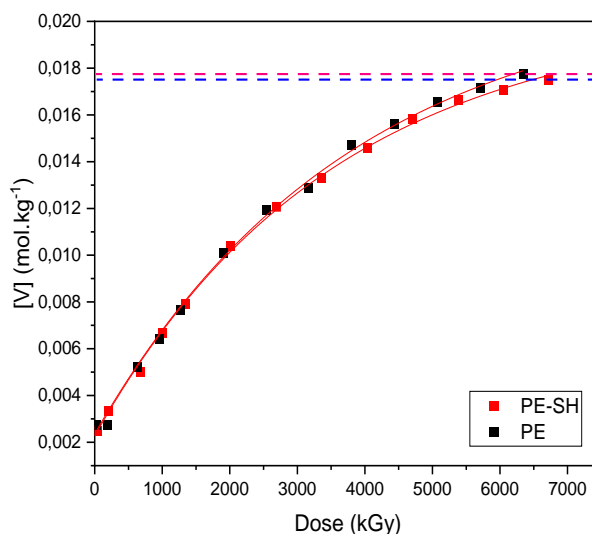
Ainsi, le rendement radiochimique, calculé à partir de la dérivée de cette courbe, demeure également inchangé en présence des thiols (Figure V-11). Cette observation confirme que la concentration en SH réelle est trop faible pour avoir un effet notable sur le rendement radiochimique de création des TVs.



**Figure V-11 :** Comparaison de l'évolution du rendement radiochimique de création de C=C de type TV en fonction de la dose dans un film PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

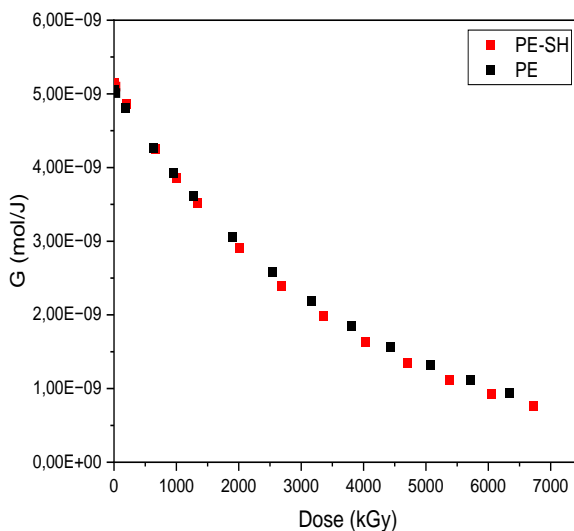
### b. Les vinyles : Vs

L'ajout de thiols au PE n'affecte pas significativement la concentration en vinyle créée (Figure V-12), quelle que soit la dose. Ce comportement est similaire à celui observé pour les *trans*-vinyliènes en présence des thiols.



**Figure V-12 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans un film de PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

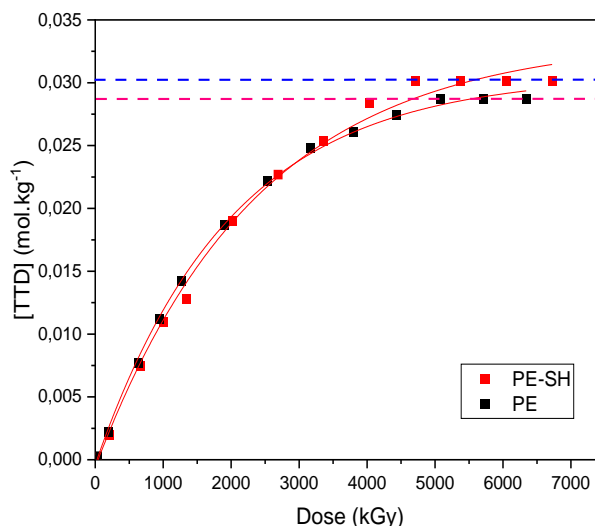
Le rendement radiochimique, calculé à partir de la dérivée de l'évolution de [V] en fonction de la dose, ne montre aucune variation en présence de thiols (Figure V-13). Cette absence d'effet suggère que les thiols, comme les [TV]<sub>0</sub> [1], n'interfèrent pas de manière linéaire avec les mécanismes de création du vinyle dans le PE.



**Figure V-13 :** Comparaison de l'évolution du rendement radiochimique de création de C=C de type V en fonction de la dose dans un film PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

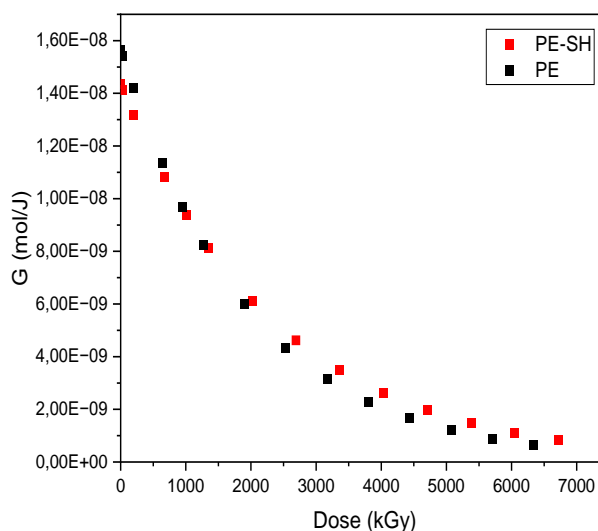
### c. Les *trans-trans*-diènes : TTDs

En présence de thiols, l'évolution de la concentration des *trans-trans*-diènes, tout comme celle des *trans*-vinylènes, ne semble pas être modifiée (Figure V-14). Cependant, pour les PE-SH, la concentration à saturation aux fortes doses a augmenté de 5 %. Cette variation reste légère et concorde avec l'effet observé sur les TV, qui était lui-même faible.



**Figure V-14 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans un film de PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

Dans la même perspective, le rendement radiochimique reste également inchangé en présence des thiols (Figure V-15). Néanmoins, le rendement radiochimique initial de création de ce défaut a diminué de 8 % en présence des thiols. L'influence de la présence des thiols sur la création des *trans-trans*-diènes est donc négligeable.

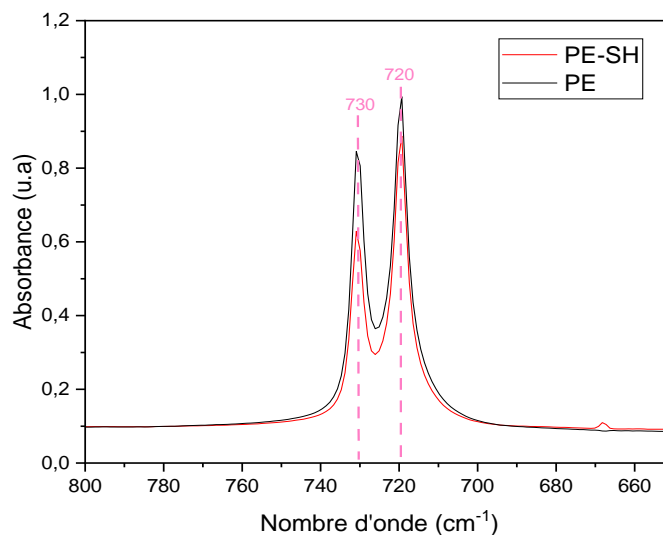


**Figure V-15 :** Comparaison de l'évolution de rendement radiochimique de création de C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans un film PE-SH par rapport au PE seul. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### d. Effet des thiols sur la cristallinité des films de PE

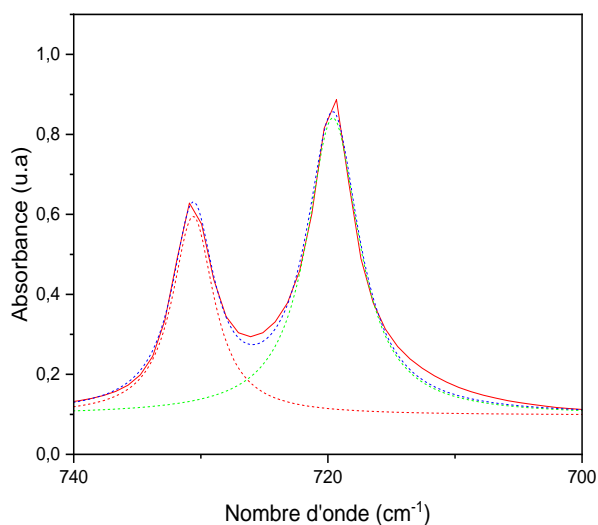
Notre étude comporte un volet supplémentaire qui vise à évaluer l'effet des thiols sur la cristallinité du polyéthylène (PE). Cette mesure est motivée par la sensibilité des défauts précédemment évoqués aux variations du degré de cristallinité, tel que documenté dans la littérature [6].

Une estimation relative de la cristallinité est obtenue en analysant les deux raies infrarouge attribuées aux vibrations  $-\text{CH}_2-$  rock, l'une dans la phase cristalline à  $730\text{ cm}^{-1}$  et l'autre dans les phases cristallines et amorphes à  $720\text{ cm}^{-1}$  (Figure V-16). Le taux de cristallinité est obtenu en calculant le rapport entre l'aire du pic de la fraction cristalline et l'aire totale des deux fractions. Cette approche suppose implicitement que les coefficients d'extinction molaire restent constants entre la phase amorphe et la phase cristalline.



**Figure V-16 :** Spectres IRTF avant irradiation de deux films de PE et de PE-SH dans la région spectrale ( $650 - 800\text{ cm}^{-1}$ ).

Une déconvolution est nécessaire pour calculer l'aire des raies (Figure V-17). Par spectroscopie IRTF, la cristallinité de PE seul est estimée à environ 65 %. En présence des thiols, la cristallinité a diminué de 18% soit un taux de cristallinité de 55% pour le PE-SH. Cette réduction de cristallinité suggère que la présence des thiols influence la microstructure du polyéthylène. Les groupements SH constitueraient des défauts qui empêcheraient une organisation régulière des chaînes de PE et modifieraient ainsi le taux de cristallinité du matériau.



**Figure V-17 :** Déconvolution du spectres IRTF avant irradiation de film de PE-SH dans la région spectrale ( $700 - 740\text{ cm}^{-1}$ ).

### e. Conclusion partielle

Aucune influence de la présence des thiols n'est observée sur le comportement du PE sous rayonnements ionisants.

L'absence d'effet significatif des thiols sur le comportement du PE a été observée dans la présente étude. Cependant, des études antérieures [7] ont montré que l'ajout d'un pourcentage molaire de 0,75% de CH<sub>3</sub>SH soit  $16 \cdot 10^{-2}$  mol/kg de PE (phase amorphe) peut inhiber la réticulation et la formation de *trans*-vinylènes dans le PE. Cette disparité suggère que la concentration réelle en thiol dans notre étude était inférieure à  $4,05 \cdot 10^{-2}$  mol/kg. En effet, des études sur la radioprotection des [TV]<sub>0</sub> [1] ont suggéré que des concentrations plus élevées pourraient être nécessaires pour observer un effet radioprotecteur notable.

### 3. Défauts radio-induits dans les nanocomposites PE-Or

Des films de nanocomposites PE-Au de différents pourcentages molaires, allant de 0,05% à 50% en AuNPs d'environ 2 nm de diamètre obtenus selon le protocole détaillé dans le chapitre 3, ont été irradiés sous faisceaux d'électrons d'une énergie de 1 MeV, avec un TEL de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  MeV/mg/cm<sup>2</sup>, par incréments successifs de dose en environnement inerte.

Comme indiqué dans le Chapitre 3, l'insertion des AuNPs dans le PE n'affecte pas significativement la structure du polymère, comme le confirme l'analyse IRTF. Cependant, le nanocomposite PE-AuNPs(50) présente des bandes spécifiques à 800 cm<sup>-1</sup>, 780 cm<sup>-1</sup> et 1090 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques des interactions entre les AuNPs et les groupes thiols du 1-dodecanethiol utilisé pour leur fonctionnalisation [8].

Pour une meilleure compréhension de l'effet des AuNPs sur le comportement du PE sous rayonnement ionisant, les résultats de l'irradiation seront comparés à ceux obtenus dans les films de PE-SH pour les raisons détaillées dans la section 2. .

Les résultats présentés dans la continuité de cette section seront organisés en fonction du pourcentage molaire des AuNPs en trois intervalles : inférieure à 1%, compris entre 1% et 5% et supérieure à 5%.

#### a. Les *trans*-vinylènes : TVs

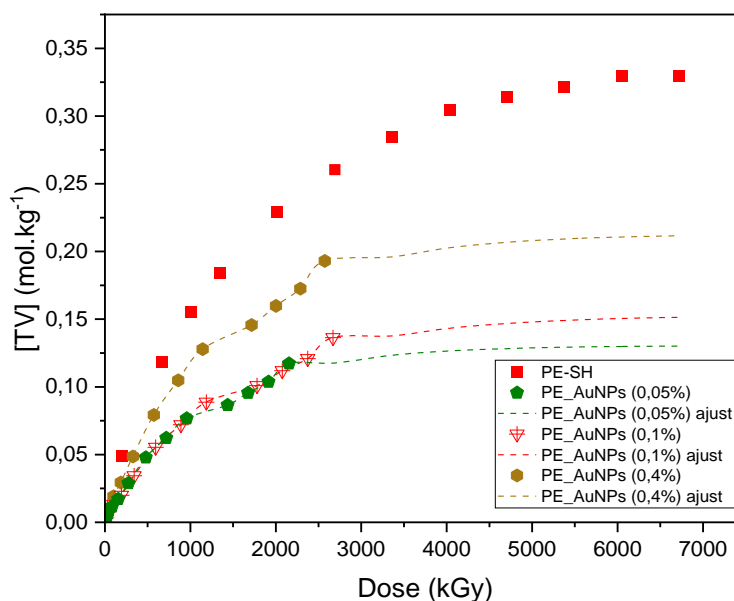
##### i. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieures à 1%

La Figure V-18 illustre l'évolution de la concentration en *trans*-vinylènes au sein des nanocomposites PE-Au ayant des pourcentages molaires faibles (inférieures à 1% ), en fonction de la dose d'irradiation. L'influence de l'introduction des AuNPs dans la matrice est visible dans tout le domaine de doses. Les courbes conservent la tendance à la saturation mais tant les rendements radiochimiques à dose nulle que la concentration à saturation diminuent en présence de AuNPs. L'incorporation de AuNPs dans le PE réduit donc l'efficacité de formation de *trans*-vinylène. Cette diminution est fonction du pourcentage en AuNPs présents dans le PE.

L'évolution de la concentration en TV semble être identique pour les nanocomposites PE-AuNPs(0,1) et PE-AuNPs (0,05).

Pour cette section, la dose n'est pas suffisamment élevée pour les nanocomposites pour atteindre expérimentalement la dose à saturation. Seule la portion de courbe initiale est disponible. Pour connaître l'évolution de [TV] aux fortes doses pour les différents nanocomposites, des ajustements mathématiques des paramètres [TV]<sub>sat</sub>, [TV]<sub>0</sub> et k de l'équation (V-3) ont été réalisés.

$$[TV] = [TV]_{sat} - ([TV]_{sat} - [TV]_0) e^{-kD} \quad (V-3)$$



**Figure V-18 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante (Ajustement mathématique aux fortes doses ligne pointillée).

La comparaison des valeurs des rendements radiochimiques initiaux de création des *trans*-vinylène,  $G_{TV}(0)$ , en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans le PE (Tableau V-2), montre la réduction de moitié du rendement à un pourcentage de 0,1% en AuNPs. Le rapport  $G_{TV}(0, PE-AuNPs(x))/G_{TV}(0, PE-SH)$  augmente par la suite, atteignant une valeur de 0,8 avec un pourcentage de 0,4% en AuNPs.

Il est important de souligner que la différence de 10% observée entre les rapports des  $G_{TV}(0)$  des nanocomposites PE-AuNPs(0,05) et PE-AuNPs(0,1) peut être attribuée à des erreurs expérimentales.

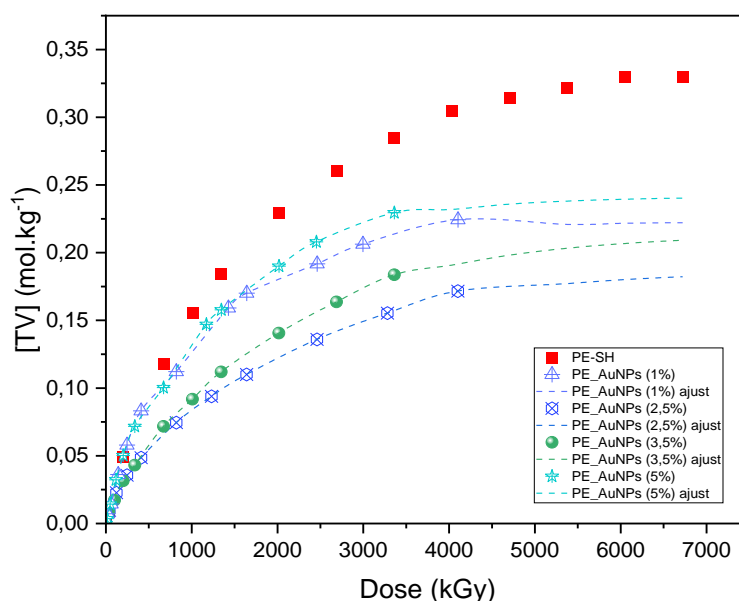
**Tableau V-2 :** Paramètres de l'ajustement mathématique de l'évolution de [TV] dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1%)

	$[TV]_{sat}$	k	$G_{TV}(0)$ mol/J
PE-SH	0,33	5,77E-04	$1,90 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(0,05)	0,13	8,55E-04	$1,10 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(0,1)	0,15	6,81E-04	$1,02 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(0,4)	0,21	7,50E-04	$1,58 \cdot 10^{-7}$

La constante de destruction des [TV], k, augmente en présence des AuNPs, même si augmentation ne suit pas une tendance claire en fonction de la concentration en AuNPs. De plus, une diminution de  $[TV]_{sat}$  est observée en présence d'AuNPs, et cette diminution est fonction du pourcentage en AuNPs.

ii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%

Comme constaté pour les pourcentages inférieures à 1% mol, la concentration de *trans*-vinylène augmente lorsque la dose augmente et sature aux fortes doses (Figure V-19). L'influence de l'addition des AuNPs est identique à celle observée dans le domaine des très basses concentrations. La valeur de  $[TV]_{sat}$  diminue en présence de nanoparticules. L'influence du pourcentage en AuNPs est surtout visible sur la valeur de  $G_{TV}(0)$ . À l'exception de la valeur déterminée dans le PE-AuNPs(1%), le rapport  $G_{TV}(0, PE-AuNPs(x))/G_{TV}(0, PE-SH)$ , augmente lorsque le pourcentage en AuNPs augmente ; pour les pourcentages supérieurs à 0,1%. L'évolution du PE-AuNPs(1) ne semble pas suivre cette tendance. En effet, les concentrations en *trans*-vinylène y sont nettement supérieures à celles créées dans les nanocomposites PE-AuNPs(2,5) et PE-AuNPs(3,5).



**Figure V-19 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante (Ajustement mathématique aux fortes doses ligne pointillée).

Le Tableau V-3 montre un rendement identique à celui de PE-SH pour les nanocomposites PE-AuNPs(5) et PE-AuNPs(1). La réduction de moitié du rendement radiochimique initial de création de TV pour les pourcentages de 2,5% et 3,5% en AuNPs pourrait indiquer une possible surestimation du pourcentage réel des AuNPs utiles dans ces films, c'est-à-dire du pourcentage en nanoparticules réellement actives ou bien une erreur expérimentale pour le film contenant 1% en AuNPs.

**Tableau V-3 :** Paramètres de l'ajustement mathématique de l'évolution de  $[TV]$  dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5%)

	$[TV]_{sat}$	k	$G_{TV}(0)$ mol/J
PE-SH	0,33	5,77E-04	$1,90 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(1)	0,22	8,82E-04	$1,90 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(2,5)	0,19	5,42E-04	$1,0 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(3,5)	0,21	5,35E-04	$1,12 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(5)	0,24	7,95E-04	$1,9 \cdot 10^{-7}$

La constante de destruction des [TV],  $k$ , en présence des AuNPs, ne suit pas une tendance claire dans cet intervalle de pourcentage en AuNPs, mais les valeurs restent proches.

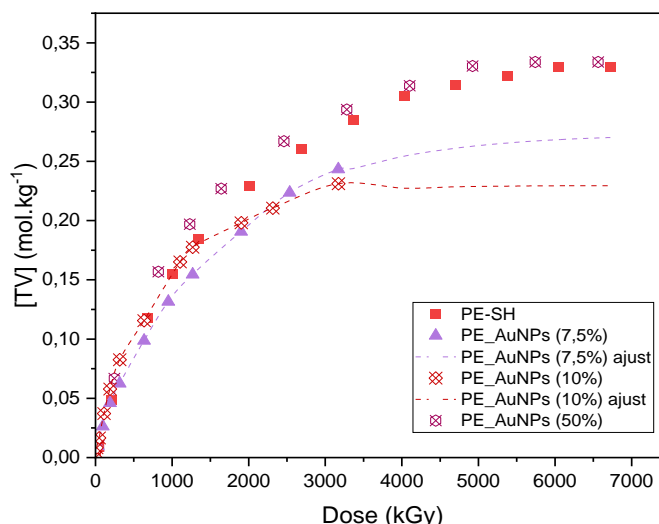
Une diminution de  $[TV]_{sat}$  est observée en présence des AuNPs, et cette diminution est fonction du pourcentage en AuNPs. Le nanocomposite PE-AuNPs(2,5) présente une diminution de  $[TV]_{sat}$  de 45%, tandis que le nanocomposite PE-AuNPs(1) présente un comportement atypique.

### iii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieures à 5%

#### 5%

Pour des pourcentages supérieures à 5% en AuNPs, la concentration en TVs créés, à la dose maximale continue à augmenter avec le pourcentage molaire en AuNPs jusqu'à dépasser celle dans PE-SH (Figure V-20).

Dans le film contenant 50% en AuNPs, la concentration en TVs est comparable à celle obtenue dans le film PE-SH, indépendamment de la dose appliquée. Pour une concentration de 10% en AuNPs, la concentration en TVs est identique à celle dans le PE-SH, pour des doses inférieures à 1 MGy. À partir de cette dose, la concentration en TVs devient inférieure à celle du PE-SH



**Figure V-20 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TV en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieures à 5%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante (Ajustement mathématique aux fortes doses ligne pointillée).

Les nanocomposites PE-AuNPs(50) et PE-AuNPs(10) ont montré une augmentation significative du rendement radiochimique initial de création de TV de 20% et 34% respectivement (Tableau V-4). Toutefois, le comportement aux fortes doses de PE-AuNPs(10) soulève des questions car tout se passe comme si la destruction sous rayonnements s'accélère dans un intervalle de dose très réduit<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> La saturation aux fortes doses correspond à une équivalence entre la formation et la destruction.



## Chapitre V – A. Défauts macromoléculaires radio-induits

**Tableau V-4 :** Paramètres de l'ajustement mathématique de l'évolution de  $[TV]$  dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieurs à 5%)

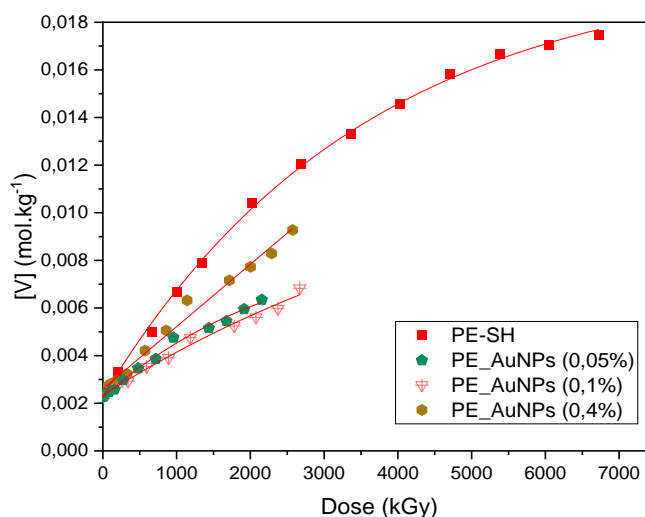
Polymère	$[TV]_{sat}$	k	$G_{TV}(0)$ mol/J
PE-SH	0,33	5,77E-04	$1,90 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(7,5)	0,27	6,55E-04	$1,74 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(10)	0,23	1,14E-03	$2,54 \cdot 10^{-7}$
PE-AuNPs(50)	0,34	6,92E-04	$2,28 \cdot 10^{-7}$

La constante de destruction de TV, k, ne semble pas suivre une tendance claire.

### b. Les vinyles : Vs

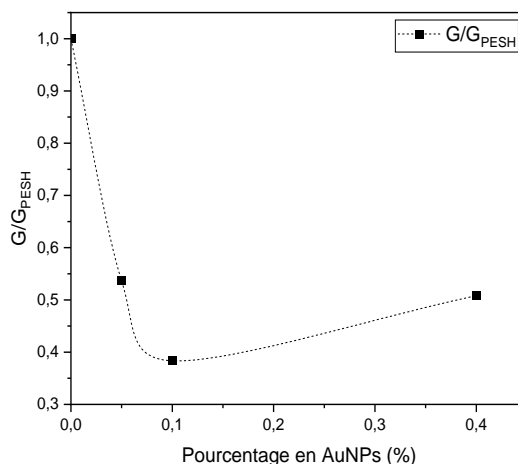
#### i. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieurs à 1%

Lorsqu'ils sont présents à des pourcentages inférieurs à 1% , les AuNps réduisent l'efficacité de formation des défauts vinyles dans la matrice PE (Figure V-21). Ce phénomène est similaire à l'effet observé sur les défauts de type TV.



**Figure V-21 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

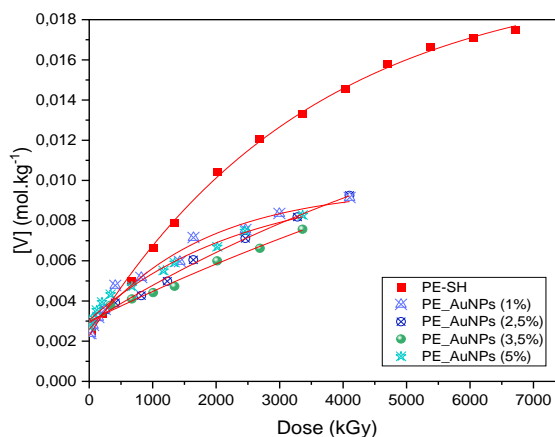
La Figure V-22 met en évidence une relation entre le pourcentage en AuNPs et le rendement radiochimique initial de création de vinyle dans les nanocomposites PE-AuNPs. On observe une diminution de 60% du rendement initial pour le nanocomposite PE-AuNPs(0,1) par rapport au PE-SH. Dans le nanocomposite PE-AuNPs(0,4), le rendement augmente et représente 50% de celui du PE-SH. Le nanocomposite PE-AuNPs(0,05) présente une évolution similaire à celui de PE-AuNPs(0,1), bien que les différences observées sur les valeurs de  $G_V(0)$  entre ces nanocomposites pourraient être dues à des erreurs expérimentales.



**Figure V-22 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de  $C=C$  de type  $V$  en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage inférieur à 1%). Rapport entre le  $G$  des nanocomposite et le  $G$  PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

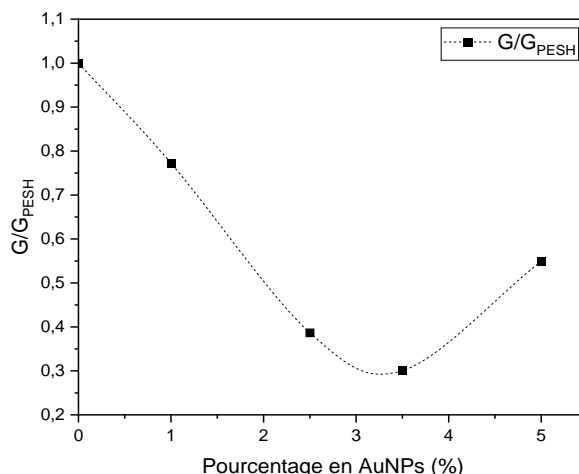
### ii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%

Les constatations précédemment faites, aux faibles doses, pour les pourcentages en AuNPs inférieurs à 1% sont également applicables aux nanocomposites présentant des pourcentages en AuNPs compris entre 1% et 5% (Figure V-23). Néanmoins, il est important de noter qu'il n'est pas possible de dégager une tendance claire et définitive concernant la diminution de l'efficacité de création de vinyle en fonction du pourcentage en AuNPs.



**Figure V-23 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en  $C=C$  de type  $V$  en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

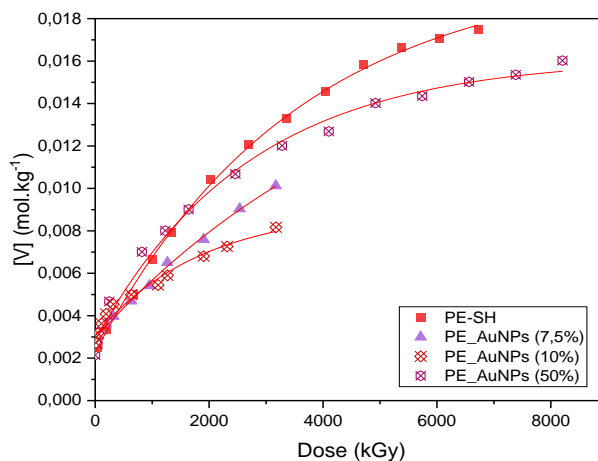
Les observations (Figure V-24) de l'évolution du rendement radiochimique initial de création de vinyles montrent une diminution de 70%, par rapport au PE-SH, pour un pourcentage en AuNPs de 3,5%. Le comportement du nanocomposite PE-AuNPs(1) semble atypique et suggère une possible erreur dans l'estimation du pourcentage réel (ou utile) d'AuNPs présents dans les films irradiés.



**Figure V-24 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type V en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage entre 1% et 5%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### iii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieurs à 5%

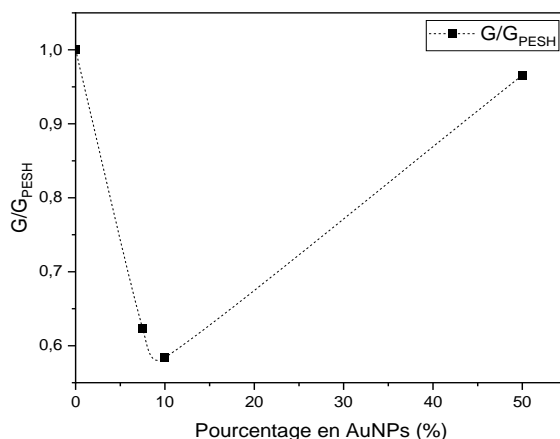
Les observations précédemment mises en évidence pour les nanocomposites présentant des pourcentages en AuNPs inférieures ou égales à 5% sont également valables pour les pourcentages plus élevées, à savoir 7,5% et 10% (Figure V-25). Cependant, une distinction notable se manifeste lorsqu'on atteint un pourcentage de 50% en AuNPs, où l'évolution de la concentration en groupes vinyles suit la même évolution que celle observée pour le PE-SH (jusqu'à 2 MGy), puis s'en dissocie. La vitesse de destruction sous irradiation des vinyles préalablement créés apparaît donc plus importante aux fortes doses dans le PE-AuNPs(50).



**Figure V-25 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type V en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieures à 5%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

La Figure V-26 montre que le rendement radiochimique initial de création des défauts de type vinyles pour ce nanocomposite est comparable à celui de PE-SH ( $5 \cdot 10^{-9}$  mol/J).

Une réduction du rendement radiochimique de 40 % a été observée pour le nanocomposite PE-AuNPs(7,5). Les rendements radiochimiques des nanocomposites PE-AuNPs(7,5) et PE-AuNPs(10) semblent similaires. Cette observation suggère que les différences observées dans l'évolution de la création de vinyle entre ces deux derniers nanocomposites pourraient représenter l'erreur globale faite sur les valeurs des rendements radiochimiques.

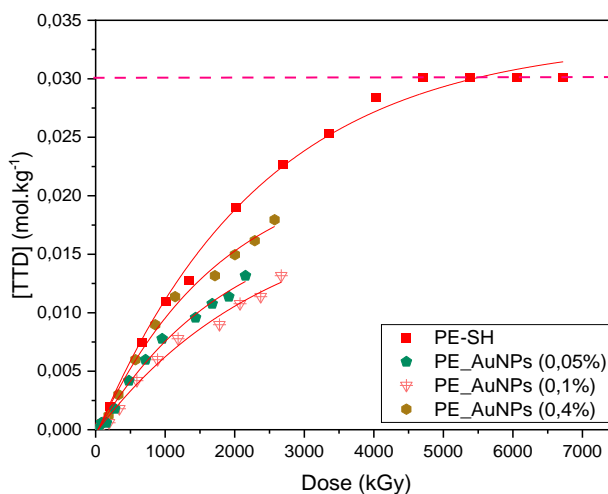


**Figure V-26 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de  $C=C$  de type V en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage supérieur à 5%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### c. Les trans-trans-diènes : TTDs

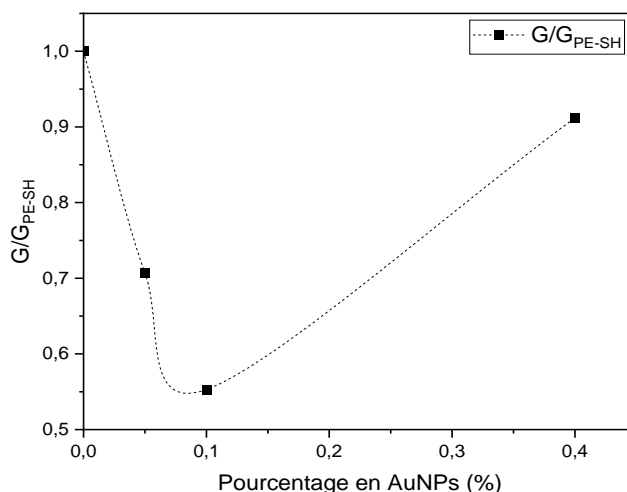
#### i. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs inférieures à 1%

Les observations détaillées précédemment pour les nanocomposites PE-AuNPs ayant des pourcentages en AuNPs inférieurs à 1% (i.) sont également pertinentes pour les TTDs. En effet, la Figure V-27, qui illustre la variation de la concentration des TTDs en fonction de la dose d'irradiation, montre une corrélation directe avec le pourcentage d'AuNPs dans le PE. La tendance générale de la diminution de la concentration de saturation suite à l'introduction des AuNPs, est confirmée pour les TTDs.



**Figure V-27 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en  $C=C$  de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires inférieures à 1%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

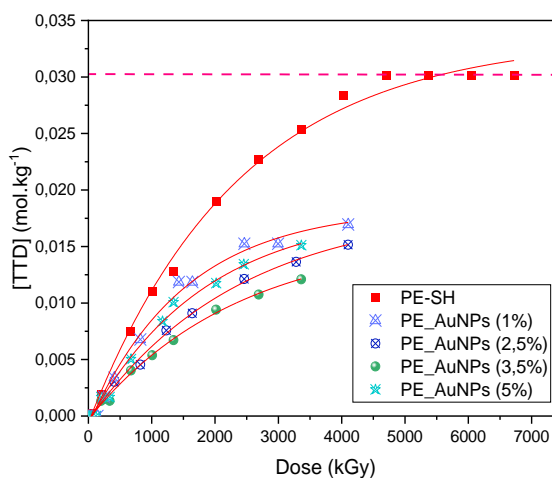
Les rapports des rendements radiochimiques initiaux de création de *trans-trans*-diène,  $G_{TTD}(0)$ , en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans le PE, par rapport à  $G_{TTD}(0)$  dans PE-SH, ont également été calculés. L'évolution de ces rapports en fonction du pourcentage molaire en AuNPs (Figure V-28) révèle une réduction de 50% du rendement à un pourcentage de 0,1% en AuNPs. Le rapport  $G_{TTD}(0)/G_{TTD}(0, PE-SH)$  augmente progressivement avec le pourcentage, atteignant 0,9 au pourcentage de 0,4% en AuNPs.



**Figure V-28 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de  $C=C$  de type TTD en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage inférieure à 1%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### ii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 1% et 5%

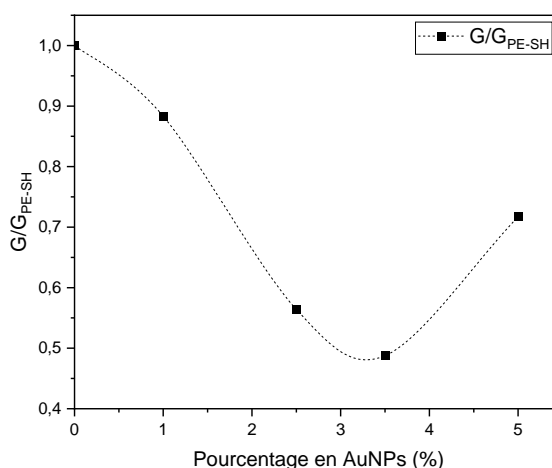
Contrairement aux observations précédentes pour les nanocomposites contenant des AuNPs de pourcentages inférieures à 1% (i. ), et à l'évolution des TVs pour des PE-AuNPs dont les pourcentages sont compris entre 1% et 5% (ii. ), la création des TTDs diminue lorsque le pourcentage en AuNPs augmente (Figure V-29), à l'exception du nanocomposite PE-AuNPs(5).



**Figure V-29 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en  $C=C$  de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires entre 1% et 5%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

La radioprotection des TTDs dans cette gamme de pourcentage se manifeste par une diminution significative du rapport des rendements radiochimiques  $G_{TTD(0)}/G_{TTD(0), PE-SH}$ , passant de 90% pour un pourcentage de 1% en AuNPs à 50% pour 3,5% en AuNPs (Figure V-30). Toutefois, le comportement du PE-AuNPs(5) demeure différent de celui des autres nanocomposites dans le même intervalle de pourcentage en AuNPs. En effet, le rapport  $\frac{G_{TTD(0)5\%}}{G_{TTD(0)PE-SH}}$  augmente de nouveau pour atteindre une valeur de 70% alors qu'il avait atteint une valeur basse de 50% pour le PE-AuNPs(3,5)

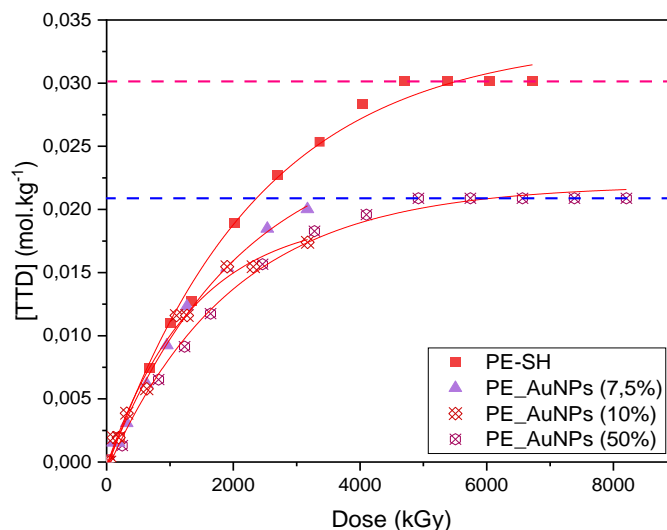
Ces variations soulignent l'impact complexe du pourcentage en AuNPs sur le comportement sous rayonnements ionisants des AuNPs et la création des TTDs dans cette gamme spécifique de pourcentages.



**Figure V-30 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type TTD en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage entre 1% et 5%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

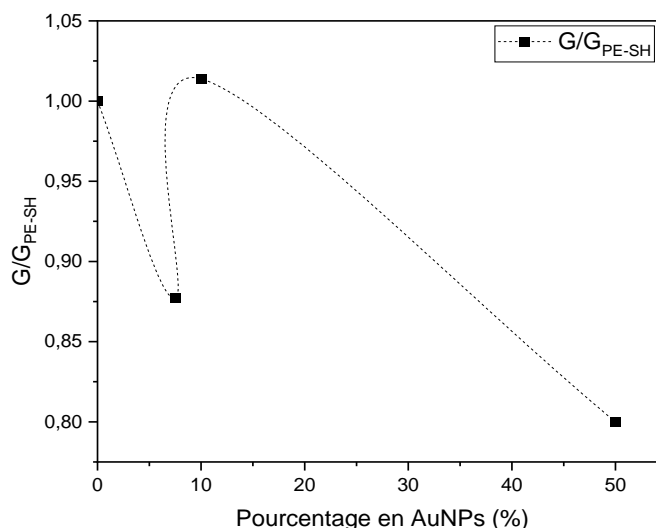
### iii. Nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs supérieures à 5%

Contrairement aux observations faites pour les TVs dans cette gamme de pourcentage (iii.), la concentration à saturation des TTDs diminue considérablement dans le nanocomposite comportant 50% en AuNPs (Figure V-31). Le nanocomposite contenant 10% en AuNPs présente une concentration en TTDs légèrement supérieure à celle de PE-SH à des doses inférieures à 500 kGy. Cependant, à partir de cette dose, la concentration en TTDs pour ce nanocomposite diminue jusqu'à atteindre une concentration similaire à celle obtenue avec 50% en AuNPs, à partir de 2 MGy. Par ailleurs, bien qu'elle demeure inférieure à celle dans PE-SH, la concentration à saturation des TTD dans le nanocomposite à 7,5% en AuNPs est supérieure à celle obtenue pour les deux autres nanocomposites.



**Figure V-31 :** Comparaison de l'évolution de la concentration en C=C de type TTD en fonction de la dose d'irradiation dans des films de PE-AuNPs (pourcentages molaires supérieures à 5%) par rapport au PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

L'évolution du rapport des rendements radiochimiques initiaux en fonction du pourcentage molaire en AuNPs (Figure V-32) révèle une augmentation notable du rapport  $\frac{G_{TTD(0)PE-AuNPs}}{G_{TTD(0)PE-SH}}$ , passant de 0,87 pour le PE-AuNPs(7,5) à environ 1 pour le PE-AuNPs(10). Cependant, ce rapport diminue de nouveau pour s'établir à 0,8 pour le PE-AuNPs(50), un rapport supérieur à celui obtenu pour le PE-AuNPs(5) mais qui reste inférieur à ceux obtenus avec les nanocomposites à 0,4% et 1% en AuNPs. Ces variations mettent encore une fois la difficulté d'établir une relation directe entre le pourcentage en AuNPs dans la matrice de PE et les rendements radiochimiques initiaux des TTDs dans le PE.



**Figure V-32 :** Évolution de rendement radiochimique initial de création de C=C de type TTD en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs (Pourcentage supérieure 5%). Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : faisceaux d'électrons 1 MeV, vide dynamique, température ambiante.

### d. Effet des AuNPs sur la cristallinité

Étant donné que les défauts mentionnés précédemment sont sensibles aux variations du taux de cristallinité dans la mesure où ils peuvent ne pas se créer avec la même efficacité en phase amorphe et cristalline [6], une estimation de la cristallinité a été nécessaire. Pour ce faire, la même approche que celle utilisée pour le PE-SH (voir section 2. d.) a été appliquée.

L'insertion des AuNPs a pour effet d'augmenter le taux de cristallinité du PE par rapport à celui obtenu dans le PE-SH. Cependant, il faut noter que le taux de cristallinité des nanocomposites ayant des pourcentages en AuNPs entre 2,5% et 10% reste inférieur à celui du PE seul. L'évolution de la cristallinité en fonction du pourcentage en AuNPs (Figure V-33) ne montre aucune tendance régulière, soulignant la complexité de la compréhension de l'effet des AuNPs sur la cristallinité du PE avec cette méthode de caractérisation. Ces observations suggèrent une inhomogénéité de la dispersion des AuNPs dans la matrice polymère. En accord avec les clichés MET (Chapitre 3) qui ont clairement mis en évidence la tendance des nanoparticules à se positionner le long des interfaces ou à l'intérieur des zones cristallines du PE.

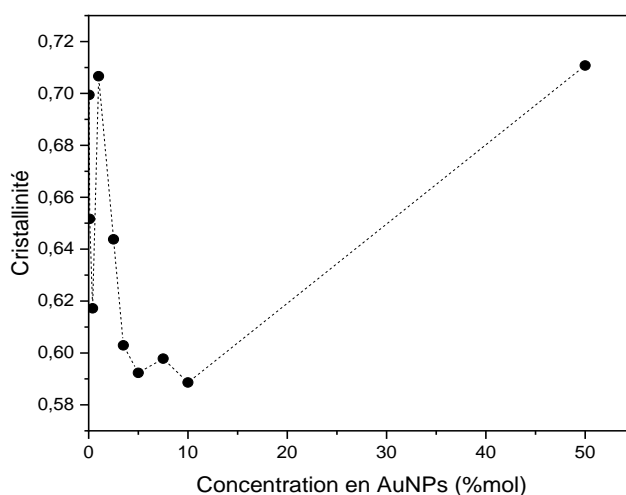


Figure V-33 : Effet du pourcentage des AuNPs sur la cristallinité de PE-SH.

### e. Conclusion partielle et discussion

Les résultats présentés dans les sections précédentes montrent que la présence des AuNPs radioprotègent la matrice PE ; même si aucune relation stricte n'a pu être établie en fonction de la concentration en AuNPs dans le nanocomposite.

Les résultats obtenus à partir de l'irradiation des films de nanocomposites PE-AuNPs avec des pourcentages molaires en AuNPs variant de 0,05% à 50% ont révélé une évolution complexe en fonction du pourcentage en AuNPs dans le PE. Le Tableau V-5 résume les résultats obtenues pour les rendements radiochimiques initiaux de chaque défaut suivi en fonction du pourcentage en AuNPs.



## Chapitre V – A. Défauts macromoléculaires radio-induits

**Tableau V-5 :** Résumé de l'effet des différents pourcentages molaires en AuNPs dans le PE sur les rendements macromoléculaires initiaux de création des défauts liés aux insaturations C=C

Polymères	G <sub>TV(0)</sub>	G <sub>V(0)</sub>	G <sub>TTD(0)</sub>
PE pur	1,92 .10 <sup>-7</sup>	5,05 .10 <sup>-9</sup>	1,57 .10 <sup>-8</sup>
PE-SH	1,90 .10 <sup>-7</sup>	5,15 .10 <sup>-9</sup>	1,43 .10 <sup>-8</sup>
PE-AuNPs(0,05)	1,10 .10 <sup>-7</sup>	2,76 .10 <sup>-9</sup>	1,01 .10 <sup>-8</sup>
PE-AuNPs(0,1)	1,02 .10 <sup>-7</sup>	1,97 .10 <sup>-9</sup>	7,93 .10 <sup>-9</sup>
PE-AuNPs(0,4)	1,58 .10 <sup>-7</sup>	2,62 .10 <sup>-9</sup>	1,31 .10 <sup>-8</sup>
PE-AuNPs(1)	1,90 .10 <sup>-7</sup>	3,98 .10 <sup>-9</sup>	1,27 .10 <sup>-8</sup>
PE-AuNPs(2,5)	9,68 .10 <sup>-8</sup>	1,99 .10 <sup>-9</sup>	8,09 .10 <sup>-9</sup>
PE-AuNPs(3,5)	1,12 .10 <sup>-7</sup>	1,55 .10 <sup>-9</sup>	6,99 .10 <sup>-9</sup>
PE-AuNPs(5)	1,86 .10 <sup>-7</sup>	2,83 .10 <sup>-9</sup>	1,03 .10 <sup>-8</sup>
PE-AuNPs(7,5)	1,74 .10 <sup>-7</sup>	3,21 .10 <sup>-9</sup>	1,26 .10 <sup>-8</sup>
P10-AuNPs(10)	2,54 .10 <sup>-7</sup>	3,01 .10 <sup>-9</sup>	1,45 .10 <sup>-8</sup>
PE-AuNPs(50)	2,28 .10 <sup>-7</sup>	4,97 .10 <sup>-9</sup>	1,15 .10 <sup>-8</sup>

La présence des AuNPs semble réduire l'efficacité de création de défauts macromoléculaires, analysables par IRTF, dans le PE sous faisceau d'électrons 1 MeV. Seuls les nanocomposites PE-AuNPs(10) et PE-AuNPs(50) présentent des valeurs de rendement radiochimiques initiaux de création de TV et V comparables, voire légèrement supérieures à ceux obtenus dans le PE pur.

Des ajustements mathématiques sur l'évolution de [TV] en fonction de la dose montrent une dépendance entre le pourcentage en AuNPs et [TV]<sub>sat</sub>. Les nanocomposites PE-AuNPs(2,5), PE-AuNPs(3,5) et PE-AuNPs(10) ne suivent toutefois pas la tendance établie par les autres nanocomposites : une diminution de l'efficacité de création jusqu'au point bas pour des concentrations en AuNPs de l'ordre de l'unité, suivie d'une augmentation pour se rapprocher des valeurs obtenues dans le PE-SH.

**Tableau V-6 :** Résumé de l'effet des différents pourcentages molaires en AuNPs dans le PE sur [TV]<sub>sat</sub>

Polymère	[TV] <sub>sat</sub>	Taux de cristallinité
PE		0,65
PE-SH	0,33	0,55
PE-AuNPs(0,05)	0,13	0,70
PE-AuNPs(0,1)	0,15	0,65
PE-AuNPs(0,4)	0,21	0,62
PE-AuNPs(1)	0,22	0,71
PE-AuNPs(2,5)	0,19	0,64
PE-AuNPs(3,5)	0,21	0,60
PE-AuNPs(5)	0,24	0,59
PE-AuNPs(7,5)	0,27	0,60
PE-AuNPs(10)	0,23	0,59
PE-AuNPs(50)	0,34	0,71

## Chapitre V – A. Défauts macromoléculaires radio-induits

---

Le calcul du taux de cristallinité à partir des raies caractéristiques des spectres IR montre une augmentation générale du taux de cristallinité par rapport au PE-SH et une diminution par rapport au PE seul. L'observation d'une distribution préférentielle des nanoparticules d'or (AuNPs) aux interfaces et dans les zones cristallines par MET révèle une répartition hétérogène des AuNPs entre les zones amorphes, les zones cristallines et les interfaces. Ces clichés ont également montré la préférence des AuNPs pour une insertion en « chapelet ». Les AuNPs sont concentrées dans un volume restreint et, leur action ne pouvant pas dépasser les distances de transferts des excitons du polymère vers les fonctions thiols, ni le parcours des électrons secondaires émis, la masse de polymère réellement soumise à l'action des AuNPs est réduite. De part cette organisation en « chapelet », le taux de nanoparticules réellement actives (transfert d'excitons vers les -SH et effet des électrons secondaires) est potentiellement très différent de celui des particules présentes dans le nanocomposite.

### B. Émission gazeuse

Au cours de cette étude, nous nous sommes particulièrement concentrées sur l'évolution du rendement initial d'émission de l'hydrogène sous rayonnements gamma, en fonction du pourcentage en AuNPs dans le PE. L'objectif fondamental de cette étude était de mieux appréhender les mécanismes sous-jacents à la formation de défauts dans le polyéthylène en présence de ces AuNPs.

#### 1. Rendement initial en hydrogène dans le PE seul

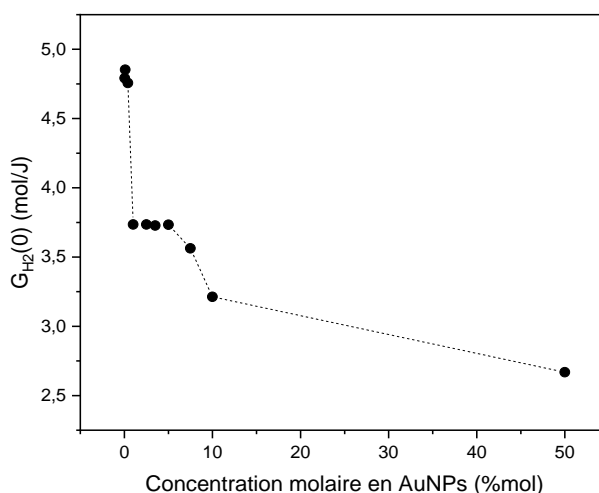
Les films de PE seul ont été soumis à des irradiations par des rayonnements gamma, à température ambiante, dans une atmosphère d'hélium, à deux doses distinctes : 25 kGy et 50 kGy. Les gaz émis ont été analysés ex-situ par spectromètre de masse haute sensibilité. La détermination du rendement initial de création d'hydrogène a été effectuée en prenant la moyenne des valeurs obtenues à 25 kGy et à 50 kGy, ce qui a conduit à une valeur égale à  $4,76 \cdot 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$ . Ce rendement est comparable à celui trouvé pour des concentrations initiales en C=C proches de celle des vinyles dans le PE étudié [1].

#### 2. Rendement initial en hydrogène dans le PE-SH

La présence des thiols dans le PE a entraîné une diminution de 16% du rendement initial en hydrogène, équivalant à une valeur de  $3,98 \cdot 10^{-7} \text{ mol. J}^{-1}$ . Ce phénomène est attribué à l'effet radioprotecteur des groupements SH agissant essentiellement comme des pièges d'excitons. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus pour des concentrations équivalentes en doubles liaisons C=C natives dans le PE, qui sont également connues pour avoir un effet radioprotecteur [1].

#### 3. Rendement initial en hydrogène dans les nanocomposites PE-Or

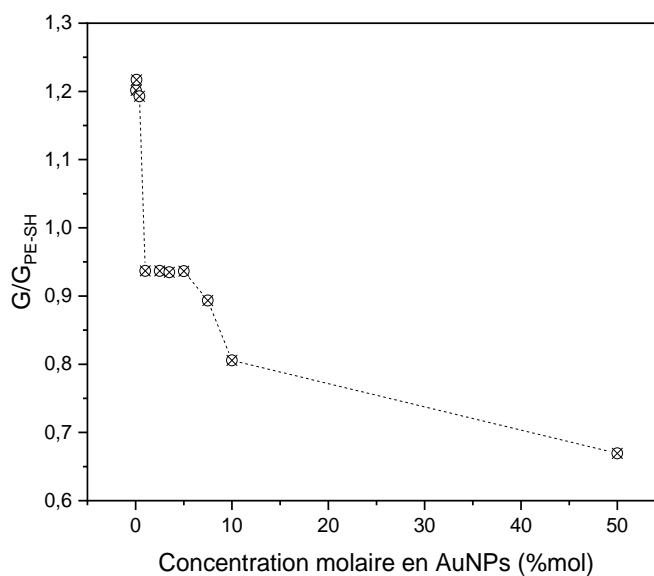
La Figure V-34 met en évidence une diminution du rendement radiochimique initial en hydrogène avec l'augmentation du pourcentage en AuNPs.



**Figure V-34 :** Évolution du rendement initial d'émission de  $H_2$ ,  $G_{H_2}(0)$ , en fonction du pourcentage de AuNPs dans le PE sous rayonnement gamma à température ambiante et sous atmosphère d'Hélium (moyennes des valeurs obtenues à 25kGy et 50kGy).

## Chapitre V – B. Émission gazeuse

Le rapport des rendements radiochimiques initiaux en  $H_2$  pour les différents nanocomposites par rapport à celui obtenu dans le PE-SH a été calculé (Figure V-35). Les nanocomposites présentant un pourcentage en AuNPs inférieure à 1% montrent une augmentation d'environ 20% du rendement radiochimique initial en  $H_2$  par rapport à celui de PE-SH, bien qu'ils restent inférieurs à celui obtenu dans le PE seul.



**Figure V-35 :** Évolution de rendement radiochimique initial d'émission de  $H_2$  en fonction du pourcentage molaire en AuNPs dans un film PE-AuNPs. Rapport entre le G des nanocomposite et le G PE-SH. Conditions d'irradiation : rayonnement gamma, température ambiante, sous atmosphère d'Hélium (moyennes des valeurs obtenues à 25kGy et 50kGy)

### C. Discussion

L'introduction des AuNps dans la matrice PE, à des pourcentages en AuNps supérieurs à 1%, diminue l'efficacité d'émission du dihydrogène à partir de la matrice PE, lorsque la présence des SH est prise en compte (comparaison avec PE-SH au lieu de PE seul).

L'influence de la concentration en AuNps peut intervenir à plusieurs niveaux : l'apport en fonctions thiols qui sont greffées sur les AuNps, l'émission des électrons secondaires à partir des AuNps, une action catalytique des AuNps. L'action réelle de cette dernière est très difficile à déterminer mais est attendue faible dans l'émission de H<sub>2</sub> dans le PE. En effet, la seconde étape de création de H<sub>2</sub>, qui consiste en l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur un méthylène de la chaîne par un radical H<sup>o</sup>, est très rapide et a lieu par effet tunnel. Ce comportement indique une réaction rapide et dans un environnement proche. Tant que le réservoir en hydrogène est peu changé, et donc que le pourcentage en AuNps reste faible dans le volume considéré, la barrière énergétique à franchir devrait peu changer et la réaction d'abstraction de proton ne devrait non plus l'être. Par conséquent, aux faibles pourcentages de AuNps, aucune action catalytique n'est attendue pour la formation de H<sub>2</sub> dans le PE.

Les deux autres processus possèdent des effets antagonistes évoluant de la même façon en fonction de l'organisation volumique des nanoparticules : radioprotecteur pour les –SH et radiosensibilisant pour les AuNps. Ces processus sont d'autant plus efficaces que les particules sont dispersées de manière homogène dans le volume du polymère. Ils diffèrent par contre sur la distance optimale d'action.

Les transferts d'excitons dans le PE sont optimaux dans un rayon de l'ordre de 4 unités éthylène [9] alors que la distance parcourue par les électrons secondaires est fonction de leur énergie, la plus grande proportion étant formée par des électrons de quelques dizaines eV, dont les parcours sont compris autour de 5 nm. [10], [11]

Par conséquent, aux très faibles concentrations, en conditions d'insertion homogène, les électrons secondaires émis par les nanoparticules ont une grande accessibilité à la matrice polymère, favorisant la production d'hydrogène. Par contre, aux fortes concentrations, les AuNps s'organisent en « chapelets », ce qui conduit à réduire la distance entre les AuNps et la masse de polymère « accessible » par les électrons secondaires. Il s'en suit par ailleurs une augmentation de la probabilité d'absorption des électrons secondaires par les AuNps voisins. En effet, dans le PE-AuNps (50), la distance moyenne inter-nanoparticules a été évaluée à une valeur de 3,6 nm ± 1,0 nm par MET.

Par ailleurs, de par la distance d'action réduite à travers les transferts d'excitons, l'organisation des AuNps dans le PE aura moins d'effet sur l'action radioprotectrice des –SH greffées à leur surface.

En résumé, les résultats observés sur l'influence des AuNps sur l'émission de dihydrogène et les alcènes indiquent que :

- 1) Lorsque les AuNps sont répartis de manière homogène dans la matrice, l'influence des électrons secondaires est majoritaire devant l'action des transferts d'excitations électroniques vers les pièges
- 2) L'action des électrons secondaires n'est effective que si la distance entre les AuNps est très grande devant le parcours des électrons secondaires les plus nombreux ; ceux de faibles énergies.

### Conclusion

L'irradiation des nanocomposites PE-AuNPs avec des pourcentages molaires en AuNPs variant de 0,05% à 50% a révélé une évolution complexe des défauts radio-induits en fonction du pourcentage en AuNPs.

- *Effet des AuNPs sur la création de défauts macromoléculaires :*

Une diminution dans l'efficacité de création de défauts dans le PE sous faisceaux d'électrons de 1 MeV a été observée. L'évolution en fonction du pourcentage en AuNPs n'est toutefois pas continue. Plusieurs nanocomposites (PE-AuNPs(2,5), PE-AuNPs(3,5) et PE-AuNPs(10)) présentent un comportement particulier.

- *Effet des AuNPs sur la cristallinité :*

Une augmentation générale de la cristallinité par rapport au PE-SH a été constatée. Cependant, l'analyse approfondie des résultats révèle une hétérogénéité dans la dispersion en volume des AuNPs dans la matrice polymère. Les clichés MET ont clairement mis en évidence la tendance des nanoparticules à se positionner le long des interfaces ou à l'intérieur des zones cristallines du PE. L'évolution irrégulière du taux de cristallinité avec le pourcentage en AuNPs apparaît comme une conséquence de cette distribution.

- *Effet des AuNPs sur l'émission d'hydrogène :*

Le rendement radiochimique d'émission d'hydrogène diminue quand le pourcentage en AuNPs augmente. Ce phénomène est une conséquence de l'organisation en « chapelets » des AuNPs lorsque leur pourcentage dans la matrice augmente. Aux faibles pourcentages en AuNPs, la distribution homogène permet une distance inter-particules importante d'une part devant la distance de transfert des excitations électroniques et d'autre part devant le parcours des électrons secondaires de basses énergies, les plus nombreux. Les électrons secondaires émis par les nanoparticules ont une meilleure accessibilité à la matrice polymère, favorisant la production d'hydrogène. Aux pourcentages élevés en AuNPs, la distance inter-particules devient très faible devant le parcours des électrons secondaires et la masse de matrice accessible est moins importante. Par contre, elle est suffisante pour que les transferts d'excitons vers les groupes -SH, dont la teneur augmente avec le pourcentage en AuNPs, reste importants.

### Bibliographie

- [1] A. Ventura, « Polymères sous rayonnements ionisants: étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation », p. 325.
- [2] « Polyethylene characterization by FTIR », *Polymer Testing*, vol. 21, n° 5, p. 557-563, janv. 2002, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00124-6.
- [3] J. Charles et R. G R, « Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy », *Asian Journal of Chemistry*, vol. 21, p. 4477-4484, juin 2009.
- [4] M. Ferry, Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants: transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques. thèse Université de Caen Basse-Normandie, 2008.
- [5] M. Dole, D. C. Milner, et T. F. Williams, « Irradiation of polyethylene. II. Kinetics of unsaturation effects », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, p. 1580-1588, 1958.
- [6] G. Ungar, « Radiation effects in polyethylene and normal-alkanes », *J. Mater. Sci.*, vol. 16, p. 2635-2656, 1981.
- [7] F. J. Zoepel et J. Silverman, « The effect of methanethiol on the radiation chemistry of low-density polyethylene », *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, n° 6, p. 1763-1771, juin 1983, doi: 10.1002/pol.1983.170210618.
- [8] A. Sharma, B. P. Singh, et A. K. Gathania, « Synthesis and characterization of dodecanethiol-stabilized gold nanoparticles », *IJPAP Vol.52(02)* [February 2014], févr. 2014, Consulté le: 25 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/26341>
- [9] A. Ventura et al., « Hydrogen Emission and Macromolecular Radiation-Induced Defects in Polyethylene Irradiated under an Inert Atmosphere: The Role of Energy Transfers toward trans-Vinylene Unsaturation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, n° 39, p. 10367-10380, oct. 2016, doi: 10.1021/acs.jpccb.6b04503.
- [10] J. C. Ashley, « Inelastic Interactions of Low-Energy Electrons with Organic Solids: Simple Formulae for Mean Free Paths and Stopping Powers », *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 27, n° 6, p. 1453-1458, déc. 1980, doi: 10.1109/TNS.1980.4331050.
- [11] J. C. Ashley, « Energy Losses and Inelastic Mean Free Paths of Low-Energy Electrons in Polyethylene », *Radiation Research*, vol. 90, n° 2, p. 433-436, 1982, doi: 10.2307/3575717.

### Conclusion générale

Ce travail de recherche a été initié dans le cadre du programme FOCUSDEM avec le but ultime de développer de nouveaux dosimètres miniatures, passifs, à lecture en temps réel et à longue distance. L'angle choisi était de miniaturiser le dosimètre à réservoir d'hydrogène en développant un matériau fortement émetteur sous rayonnements ionisants. Des essais effectués par le LAAS (Toulouse), associé à ce projet, ayant montré des limitations en terme de reproductibilités, dues à la présence d'impuretés de synthèse et à la limitation de l'émission gazeuse. L'angle duquel le projet a été abordé était d'augmenter l'émission de H<sub>2</sub> dans le polyéthylène en y insérant des nanoparticules métalliques d'éléments de Z élevé. Sur le plan fondamental, nous nous intéressons à la compréhension de l'influence des nanoparticules métalliques dans le comportement des polymères sous rayonnements ionisants en atmosphère inerte.

Les nanoparticules métalliques peuvent influencer le comportement des polymères à différents niveaux à savoir 1) l'augmentation de l'effet de la dose à travers les électrons secondaires émis par les nanoparticules, 2) un potentiel effet catalytique pendant l'étape chimique de l'interaction rayonnement ionisant-polymère ; grâce au facteur de forme de ces nanoparticules.

Les propriétés des nanoparticules proviennent essentiellement de leurs facteurs de forme. Dans la recherche d'un rapport surface/volume optimal et afin d'éviter une réabsorption des électrons secondaires émis par les nanoparticules, la taille de ces dernières a été choisie inférieure à 4 nm. Les objectifs de ce travail de thèse étaient :

- D'obtenir par synthèse directe, ou par modifications chimiques, des polymères (PE et PMAA) contenant des inclusions nanométriques d'or homodisperses en taille, réparties de manière homogène dans le volume du polymère, et à différentes concentrations.
- De déterminer le domaine de concentration d'intérêt pour les nanoparticules d'or afin d'optimiser l'utilisation par le polymère des électrons secondaires émis par les AuNPs et d'éviter l'auto-absorption par les nanoparticules.
- D'étudier leur comportement sous rayonnement ionisant afin d'améliorer la compréhension des interactions métal/polymère sous atmosphère inerte en fonction de la concentration en nanoparticules. Le domaine de taille optimale des nanoparticules d'or est inférieur à 4 nm. À ces tailles, le processus des transferts des électrons secondaires est optimisé et l'auto-absorption par les nanoparticules est minimisée tout en présentant une activité catalytique plus élevée par rapport aux nanoparticules plus grandes [1], [2].

Nous avons utilisé deux approches distinctes, adaptées à la structure chimique du polymère, pour la synthèse des nanocomposites : la synthèse directe et la post-modification.

Les nanocomposites à matrice PMAA ont été obtenus par synthèse directe. Cette méthode permet une incorporation efficace des AuNPs en tirant partie de l'affinité des nanoparticules d'or avec les groupements polaires contenus dans le polymère. L'étude des spectres IRTF des nanocomposites PMAA-AuNPs a montré que la présence des nanoparticules influence les positions des bandes d'absorption des liaisons des acides carboxyliques et des carboxylates. Ces modifications révèlent une coordination des groupes carboxyliques et carboxylates avec les nanoparticules d'or dispersées dans la matrice PMAA.

Les analyses par spectroscopie UV ont montré l'absence du pic d'absorption lié à la résonance plasmonique. En parallèle, l'insolation de ces particules avec une lampe UV à



## Conclusion générale

---

395 nm a montré l'existence d'une fluorescence ; qui indique leur faible diamètre, établi à 2 nm par microscopie électronique à transmission. Cette méthode a par ailleurs confirmé la dispersion spatiale homogène de AuNPs homodisperses en taille dans le PMAA.

Les nanocomposites à matrice PE ont été obtenus par post-modification. Ce polymère étant caractérisé par l'absence de groupements possédant de l'affinité avec les nanoparticules d'or, de tels groupements devaient être insérés au préalable. Dans cette perspective, des AuNPs fonctionnalisées avec des thiols ont été synthétisées avant d'être insérées dans le PE. Cela montre que les AuNPs sont insérés dans le PE par des liaisons principalement physiques. Cette stratégie permet d'introduire les AuNPs de manière contrôlée dans la matrice du PE, en permettant une modification ciblée des sites de liaison sans altérer les propriétés fondamentales du polymère. Comme pour le PMAA, les nanoparticules introduites dans le PE possèdent un diamètre de 2 nm et sont homodisperses en taille. Malheureusement, bien que la dispersion des AuNPs au sein de PE soit homogène à l'échelle micrométrique, elle est hétérogène à l'échelle nanométrique ; surtout à des concentrations élevées. Les spectres IRTF des films de nanocomposites PE-AuNPs ne présentent aucune différence avec ceux des films de PE. Ce résultat est normal car les nanoparticules sont portées par l'extrémité polaire du 1-dodecanethiol alors que l'autre extrémité assure la compatibilisation avec le PE.

L'optimisation des procédés de synthèse de nanocomposites et de préparation des échantillons nous a permis d'obtenir des films fins comportant des pourcentages molaires variables, compris entre 0,11% et 1,25% pour le PMMA et entre 0,05% et 50% pour le PE, en nanoparticules d'or d'un diamètre homogène d'environ 2 nm pour les deux matrices polymériques.

Le comportement sous rayonnements ionisants des nanocomposites synthétisés a été étudié sous atmosphère inerte et tant les défauts macromoléculaires que l'émission gazeuse ont été caractérisés et, dans certains cas, quantifiés en fonction de la dose déposée.

### 1- *Nanocomposites PMAA\_AuNPs sous rayonnements ionisants en atmosphère inerte*

La radiolyse du PMAA sous rayonnements  $\gamma$  et faisceaux d'électrons conduit, comme attendu pour un polymère comportant des atomes de carbone quaternaires, principalement à la scission prédominante du squelette. Elle s'accompagne de la scission des groupements latéraux (acides carboxyliques, carboxylates et méthyles) qui évoluent vers la formation de gaz. Dans le PMAA, le squelette évolue par la suite à travers la formation de liaisons C=C de type vinylidène et alcènes trisubstitués. Les quatre principaux gaz formés sont : H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO et CH<sub>4</sub>. Le gaz majoritaire étant le dihydrogène. L'influence de la présence des nanoparticules sur l'évolution de la matrice PMAA est observée tant sur les défauts macromoléculaires étudiés que sur l'émission gazeuse.

L'introduction des AuNPs dans le PMAA amphotère accélère le processus de scission de chaînes. Cette accélération est due à l'effet radiosensibilisant des AuNPs, qui peut être attribué à un éventuel mécanisme de transfert d'énergie à travers les électrons secondaires émis par les AuNPs. L'action des AuNPs est également observée sur l'émission gazeuse en ceci qu'ils augmentent la quantité d'oxydes de carbone piégés dans le polymère à travers la réduction de leur temps de diffusion hors du film et augmente le dihydrogène émis. Le rendement radiochimique de ce gaz est triplé pour le PMAA-AuNPs(1,25). L'influence de la concentration en AuNPs dans le PMAA, pour les concentrations plus faibles en AuNPs obtenus par addition de PMAA basique, n'a cependant pas été facile à déterminer de manière certaine dans la mesure

## Conclusion générale

---

où l'évolution des rendements radiochimiques de formation de défauts est assez chaotique. La présence des AuNPs dans le PMAA augmente sa sensibilité sous rayonnements ionisants sous atmosphère inerte mais il est difficile d'expliciter de manière certaine l'influence de la concentration des AuNPs.

Une excursion vers le comportement des liquides ioniques sous rayonnements ionisants est en cours pour mieux comprendre l'influence des carboxylates.

### 2- *Le comportement des nanocomposites PE\_AuNPs*

Le polyéthylène est un polymère majoritairement susceptible aux réticulations sous irradiation en atmosphère inerte. En parallèle, des insaturations de type alcènes, dont les majoritaires sont les groupes *trans*-vinylène, sont créés. Ces deux principaux défauts constituent la contrepartie macromoléculaire du dihydrogène qui constitue le gaz de radiolyse majoritaire dans le PE irradié sous atmosphère inerte [3]. Dans cette étude seuls les défauts macromoléculaires de type insaturations C=C ont été suivis par IRTF par le biais des raies d'absorption infrarouge positionnées à  $964\text{ cm}^{-1}$  pour les *trans*-vinylènes (TVs),  $908\text{ cm}^{-1}$  pour les vinyles (Vs) et  $983\text{ cm}^{-1}$  pour les *trans-trans*-diènes (TTDs). Comme indiqué plus haut, les nanoparticules ont été fonctionnalisées avec du 1-dodécane-thiol pour permettre leur insertion dans le PE. Il a par conséquent été nécessaire d'étudier l'influence préalable de la présence du groupe sulfhydryle dans la réponse du PE à l'irradiation en insérant du 1-dodécane-thiol dans du PE en solution. La présence de thiol dans le polymère réduit l'émission de  $\text{H}_2$  : les thiols radioprotègent le PE. L'effet radioprotecteur des thiols (F. J. Zoepel et J. Silverman [4]) peut être attribué soit à des transferts d'excitation électroniques du PE vers le groupement sulfhydryle du fait de son énergie d'excitation plus faible, soit à leur capacité à piéger les radicaux libres générés par la radiolyse du PE [5].

Dans les nanocomposites PE-AuNPs, deux processus s'opposent, la radioprotection apportée par les thiols et la radiosensibilisation apportée par les nanoparticules. L'irradiation des nanocomposites PE-AuNPs, avec des variations de pourcentages molaires en AuNPs allant de 0,05% à 50%, a révélé une évolution complexe des défauts radio-induits en fonction de la concentration en AuNPs. En examinant spécifiquement les effets des AuNPs sur la création de défauts macromoléculaires, nous avons observé une diminution de l'efficacité de la formation de défauts dans le PE sous des faisceaux d'électrons de 1 MeV. Cependant, l'évolution en fonction du pourcentage en AuNPs n'est pas uniforme, avec plusieurs nanocomposites (PE-AuNPs(2,5), PE-AuNPs(3,5) et PE-AuNPs(10)) présentant des comportements particuliers.

En ce qui concerne l'impact des AuNPs sur la cristallinité, une augmentation générale a été constatée par rapport au PE-SH. Néanmoins, une analyse approfondie des résultats a révélé une hétérogénéité dans la dispersion en volume des AuNPs dans la matrice polymère. Les images MET ont clairement indiqué la tendance des nanoparticules à se positionner le long des interfaces ou à l'intérieur des zones cristallines du PE. L'évolution irrégulière du taux de cristallinité en fonction du pourcentage en AuNPs semble découler de cette distribution non homogène.

En ce qui concerne l'effet des AuNPs sur l'émission d'hydrogène, on observe une diminution du rendement radiochimique d'émission d'hydrogène à mesure que le pourcentage en AuNPs augmente. Ce phénomène est attribuable à l'organisation en "chapelets" des AuNPs, notamment à des pourcentages élevés dans la matrice. À de faibles pourcentages en AuNPs, la distribution homogène favorise une distance inter-particules significative, tant par rapport à la distance de transfert des excitations électroniques que par rapport au parcours des électrons secondaires de basses énergies, les plus abondants.

## Conclusion générale

---

Les électrons secondaires émis par les nanoparticules ont ainsi une meilleure accessibilité à la matrice polymère, ce qui favorise la production d'hydrogène. Cependant, à des pourcentages élevés en AuNPs, la distance inter-particules devient très faible par rapport au parcours des électrons secondaires, réduisant l'accessibilité à la matrice. Cette distance reste toutefois suffisante pour que les transferts d'excitations vers les groupes -SH, dont la concentration augmente avec le pourcentage en AuNPs, demeurent significatifs.

### 3 – *Vers une meilleure compréhension des processus en action*

L'étude préliminaire a montré des résultats encourageants, mais son interprétation complète est limitée par un manque d'informations sur la distribution et la concentration réelle des AuNPs. Pour lever ces incertitudes et affiner notre compréhension de leur effet sur la radiolyse du polymère, des analyses complémentaires sont indispensables.

En particulier, la connaissance de la distribution des AuNPs est cruciale pour comprendre l'émission d'électrons secondaires dans les films à matrice PE. La technique de diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) offre une meilleure sensibilité pour détecter la présence et la cartographie de ces nanoparticules, indépendamment de la phase du PE (cristalline ou amorphe).

De plus, la concentration réelle des AuNPs, via la XPS, permettra d'approfondir la compréhension de leur effet sur la radiolyse du polymère. Cette information sera également essentielle pour établir une relation avec l'effet radiosensibilisateur observé dans le PMAA et contrer l'effet radioprotecteur des groupes -SH présents dans le PE.

Enfin, la précision sur les valeurs des rendements radiochimiques doit être améliorée afin de minimiser l'impact d'erreurs expérimentales sur les résultats. Deux voies sont prévues, d'une part les dérivations chimiques lorsqu'elles sont possibles, et d'autre part les déconvolutions mathématiques. Un point important dans le cas du PMAA est de s'affranchir de l'influence du pH dans les nanocomposites à faibles pourcentages de AuNPs en les synthétisant, non pas par dilution de du PMAA-AuNPs(1,25), mais de manière directe afin de garder un ratio identique PMAA(acide)/PMAA basique quelle que soit le pourcentage en AuNPs.

### Bibliographie

- [1] N. Chavda, A. Trivedi, J. Thakarda, Y. K. Agrawal, et P. Maity, « Size Specific Activity of Polymer Stabilized Gold Nanoparticles for Transfer Hydrogenation Catalysis », *Catal Lett*, vol. 146, n° 7, p. 1331-1339, juill. 2016, doi: 10.1007/s10562-016-1760-3.
- [2] T. Ishida et R. Takamura, « ChemInform Abstract: Catalysis of Metal Oxide-Supported Gold Nanoparticles in Liquid Phase », *ChemInform*, vol. 43, févr. 2012, doi: 10.1002/chin.201207245.
- [3] A. Ventura, « Polymères sous rayonnements ionisants: étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation », p. 325, 2013.
- [4] F. J. Zoepel et J. Silverman, « The effect of methanethiol on the radiation chemistry of low-density polyethylene », *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, n° 6, p. 1763-1771, juin 1983, doi: 10.1002/pol.1983.170210618.
- [5] C. J. Koch, « The Mechanisms of Radiation Protection by Non-Protein Sulfhydryls: Glutathione, Cysteine, and Cysteamine », in *Radioprotectors*, CRC Press, 1997.

# *I. Annexe I : Techniques d'analyse*

## **A. Techniques spectroscopiques**

### **1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

#### **a. Principe**

La spectroscopie infrarouge est une méthode non-destructrice basée sur l'absorption d'ondes électromagnétiques, dans le domaine infrarouge, par une molécule. Elle permet d'analyser les fonctions chimiques dans un matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons qui le constituent. Les longueurs d'onde utilisées au cours de cette thèse correspondent à l'infrarouge moyen et sont associées au domaine des vibrations des liaisons covalentes des molécules.

Lorsqu'un faisceau d'ondes électromagnétiques polychromatiques est transmis traverse un matériau, une partie de son énergie est y absorbée ; de manière discrète. Les longueurs d'onde absorbées correspondent exactement à celles nécessaires pour assurer la transition de l'état vibrationnel fondamental à un des états vibrationnels excités du matériau : c'est le critère de résonance.

La résonance est une condition nécessaire mais non suffisante pour que la vibration considérée soit active en infrarouge. Pour qu'une vibration soit active en IR, la vibration doit s'accompagner de la variation du moment dipolaire de la liaison ou du groupement correspondant. Pour cette raison, les molécules diatomiques symétriques telles que H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, sont inactives en infrarouge : les spectres infrarouge correspondants ne présentent aucune bande d'absorption.

Il existe deux modes de vibrations dans le domaine de l'IR moyen : des vibrations d'élongation et des vibrations de déformation (dans et hors du plan). Ces vibrations peuvent être symétriques ou antisymétriques. Le nombre de modes normaux dépend du nombre d'atomes N dans la molécule et de son caractère linéaire ou non. Une telle molécule possède  $3N-5$  modes normaux si elle est linéaire et  $3N-6$  modes normaux si elle est non linéaire.

À titre d'exemple, le groupement méthylène -CH<sub>2</sub>- présente six modes de vibrations actifs en infrarouge moyen qui sont regroupés sur la Figure I-1.

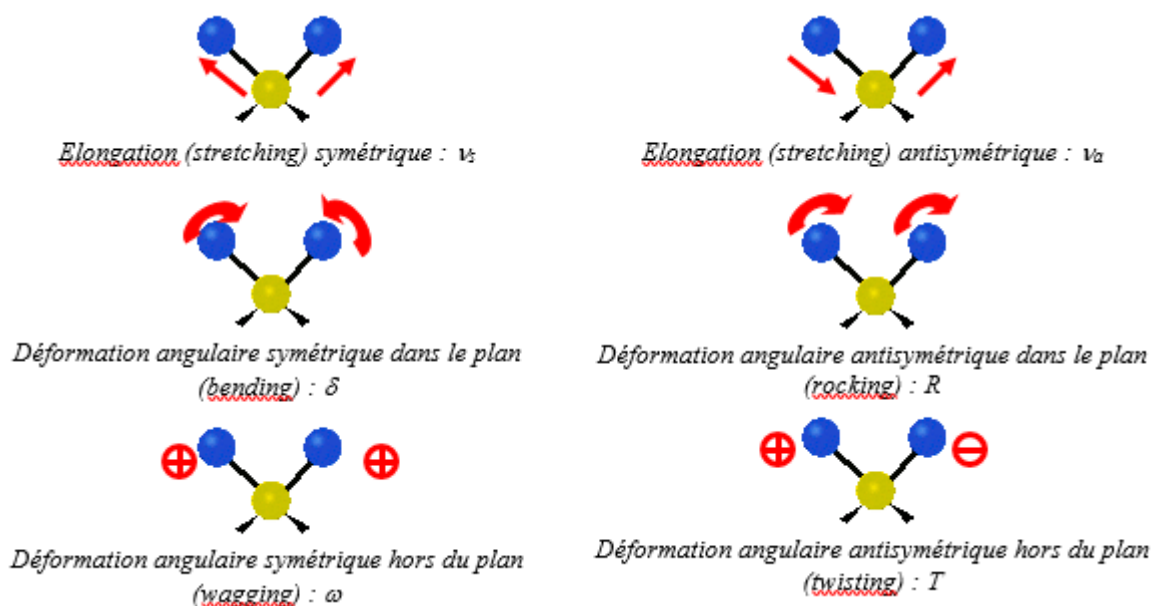


Figure I-1 : Modes de vibration des liaisons -CH<sub>2</sub>- en spectroscopie infrarouge [1].

Dans le domaine de linéarité du détecteur, la concentration  $C$  en vibrateurs et l'absorbance  $A$  de la bande correspondante sont reliées, à une longueur d'onde donnée, par la loi de Beer-Lambert (I-1) :

$$A = \varepsilon l C \quad (\text{I-1})$$

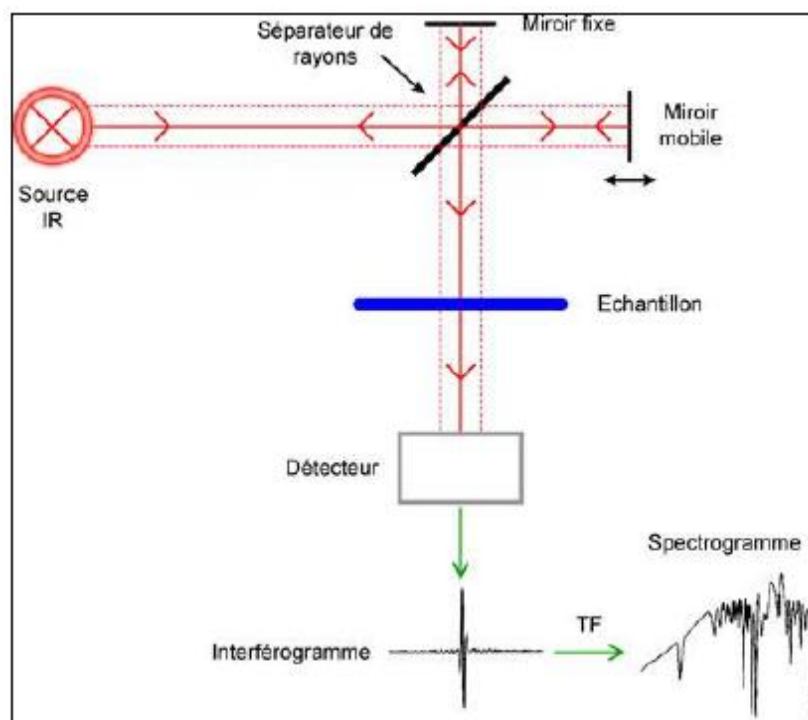
Dans cette équation,  $A$  est l'absorbance,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon (ou le trajet optique) en  $\text{cm}$  et  $C$  est la concentration du vibrateur en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  est caractéristique de la vibration étudiée, de l'environnement du groupement, et de la température d'observation.

La loi de Beer-Lambert ne s'applique qu'aux échantillons homogènes, c'est-à-dire aux échantillons dont la concentration de l'espèce chimique absorbante est uniforme dans tout l'échantillon.

### b. Appareillage

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier comprend une source polychromatique de rayonnements infrarouge, un interféromètre de Michelson, un compartiment échantillon et un détecteur. Comparé à un spectromètre dispersif, il présente l'avantage de réduire considérablement la durée d'acquisition des spectres car toutes les longueurs d'onde infrarouge sont balayées simultanément.

L'interféromètre de Michelson est constitué d'une séparatrice, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile dont la position est gérée par un laser He/Ne (Figure I-2). Le faisceau infrarouge polychromatique est divisé en deux parties d'égale intensité, l'une envoyée vers le miroir fixe, l'autre vers le miroir mobile. Le déplacement du miroir mobile induit une différence de marche entre les deux faisceaux, fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau obtenu après recombinaison traverse l'échantillon et arrive sur le détecteur, créant ainsi un interférogramme dont la transformée de Fourier inverse donne le spectre infrarouge.



*Figure I-2 : Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission.*

Il existe deux grands types de détecteurs utilisables avec les spectromètres infrarouge à transformée de Fourier : les détecteurs thermiques et les détecteurs sélectifs. Les détecteurs les plus courants en Infrarouge moyen sont le détecteur DTGS et le détecteur MCT.

Le détecteur DTGS est de type pyroélectrique et fonctionne à température ambiante. Sa température dépend de l'intensité du rayonnement infrarouge reçu. Les variations de température entre les deux faces du cristal induisent des champs électriques qui sont traités par le logiciel d'acquisition des spectres.

Le détecteur MCT, de type photoconducteur, est constitué d'un semi-conducteur ternaire (HgCdTe) et fonctionne mieux à la température de l'azote liquide (77 K) pour éviter le bruit thermique. Les photons arrivant avec une énergie suffisante sur le détecteur excitent les électrons de valence vers la bande de conduction, créant ainsi une variation de la conductivité du matériau. Ce détecteur est rapide et très sensible.

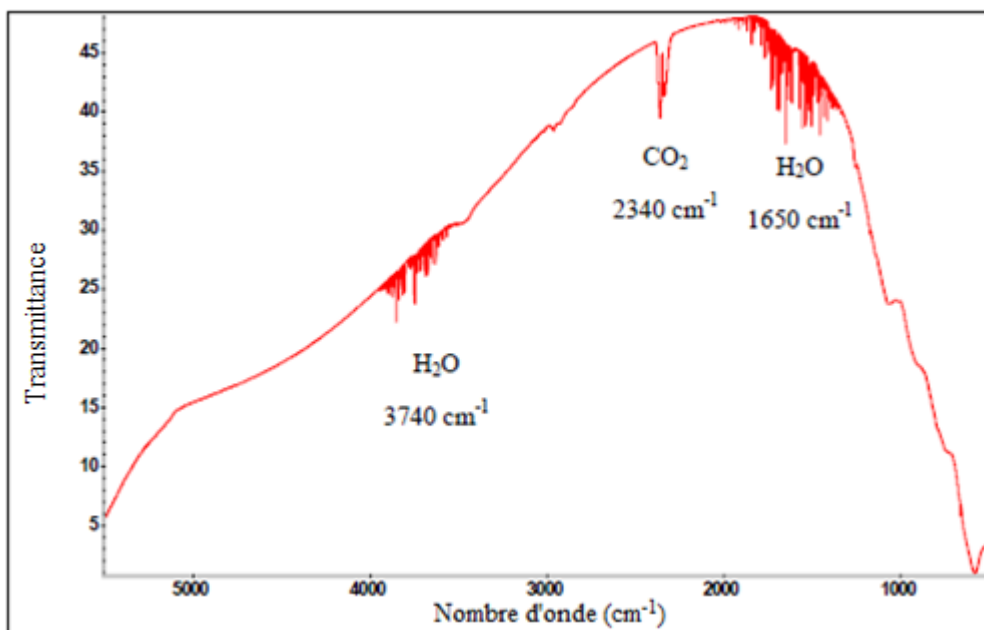
### **c. Acquisition des spectres**

Le dispositif de spectroscopie infrarouge utilisé dans cette étude est le spectromètre à transformée de Fourier Nicolet Magna 6700 de la marque Nicolet®. Il est équipé d'une source ETC EverGlo, chauffée à une température de 1140°C, qui émet un rayonnement polychromatique de haute stabilité dans le proche et le moyen infrarouge (400 - 6 000  $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres ont été acquis en mode transmission ; mode où le rayonnement infrarouge traverse l'échantillon. Le détecteur utilisé est le MCT, plus sensible dans la plage spectrale de 500 – 6 000  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres ont été acquis à température ambiante.

Avant d'acquérir les spectres des échantillons, un spectre de référence du trajet optique sans échantillon, appelé background, a été enregistré.

## Annexe I - Techniques d'analyse

Ce background permet de contrôler la présence d'impuretés sous forme de gaz, notamment H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, et d'obtenir une ligne de base plane sur les spectres des échantillons. La Figure I-3 présente un exemple de background acquis dans une atmosphère contenant des traces de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>.



**Figure I-3 :** Spectre de la cellule sans échantillon, affiché en transmittance. Attributions des raies : 2340 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>) : vibration d'élongation antisymétrique ; 3740 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) : vibration d'élongation antisymétrique ; 1650 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O) : vibration de déformation symétrique dans le plan.

L'obtention du spectre caractéristique d'un échantillon nécessite le calcul du logarithme décimal du rapport entre les intensités des spectres avec et sans échantillon, conformément à la formule (I-2) :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{I-2})$$

Où  $I$  représente l'intensité du rayonnement avec échantillon à une longueur d'onde donnée et  $I_0$  représente l'intensité sans échantillon.

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres sont enregistrés après plusieurs balayages, et moyennés pour obtenir le spectre final. Un balayage correspond à un cycle de déplacement du miroir mobile. Pour cette thèse, les spectres ont été obtenus après 128 balayages : le spectre final est donc la moyenne de 128 spectres. Dans ce cas, le bruit est en moyenne de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  U.A et le temps d'acquisition est de l'ordre de 2 minutes.

Le choix de la résolution d'un spectromètre dépend de la largeur des bandes infrarouge étudiées qui elle-même dépend de la température et de la phase dans laquelle se présentent les vibrateurs. Pour assurer une séparation des bandes, une résolution de 2 cm<sup>-1</sup> a été choisie pour les polymères étudiés. La vitesse de miroir mobile est de 1,8988 m. s<sup>-1</sup>.

### 2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse repose sur la séparation des ions atomiques ou moléculaires en fonction de leur rapport masse/charge.

Les molécules à analyser sont d'abord ionisées par impact électronique par des électrons émis par un filament chauffé, et accélérés à travers la zone d'ionisation.



## Annexe I - Techniques d'analyse

Seuls quelques-uns de ces électrons entrent en collision avec les molécules du gaz, le reste étant capturé par une électrode positive. La probabilité d'ionisation des molécules gazeuses est proportionnelle à leur section efficace d'ionisation, qui augmente avec l'énergie cinétique des électrons jusqu'à atteindre un maximum puis diminue. Les électrons de 70 eV sont généralement utilisés car leur section efficace d'ionisation est maximale et indépendante des fluctuations de courant. Le nombre d'ions créés est proportionnel à la section efficace d'ionisation et au nombre de molécules gazeuses dans la chambre d'ionisation. Les ions sont ensuite dirigés vers le quadripôle, à travers une électrode positive de répulsion, où ils sont accélérés et focalisés par des champs électriques radiofréquence sinusoïdaux.

Un quadripôle (Figure I-4) est un dispositif électrique passif qui comporte quatre bornes de connexion ou électrodes. Les électrodes sont disposées parallèles les unes aux autres et ont une section hyperbolique ou cylindrique. Les deux électrodes opposées, qui sont espacées de  $2r_0$ , sont reliées et soumises à un même potentiel. Les deux électrodes adjacentes ont des potentiels égaux mais de signes opposés, ce qui crée une différence de potentiel de  $\varphi_0$  entre elles. Cette différence de potentiel  $\varphi_0$  est générée par la combinaison de deux tensions : une tension continue (U) et une tension alternative (V) de haute fréquence (f). Plus précisément, cette différence de potentiel est donnée par l'équation (I-3) :

$$\varphi_0 = U - V * \cos(\omega t) \quad (I-3)$$

Où  $\omega$  est la pulsation de la tension alternative V qui représente la vitesse angulaire de l'oscillation sinusoïdale. Elle est liée à la fréquence f par la relation (I-4):

$$\omega = 2\pi f \quad (I-4)$$

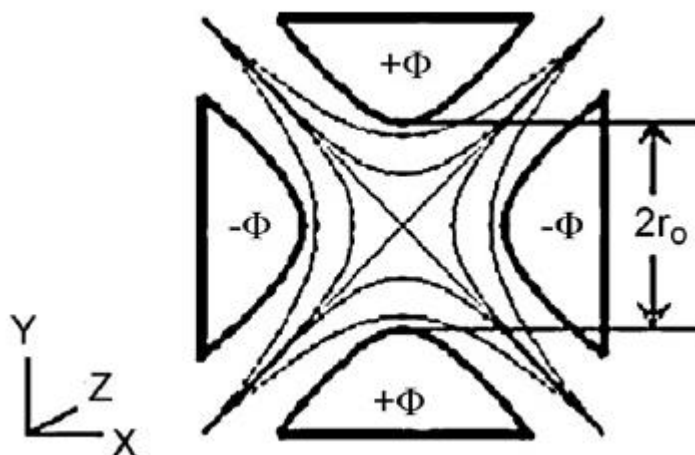


Figure I-4 : Schéma d'un quadripôle [2]

Les ions sont supposés avoir une énergie de translation le long de l'axe Z et leur trajectoire est gouvernée par les équations de Mathieu [3] qui établissent les conditions de stabilité ou d'instabilité des oscillations, dans les directions X et Y. Ces conditions d'instabilité sont utilisées pour identifier les ions moléculaires. En effet, les ions instables sont plus susceptibles de se désintégrer en fragments, ce qui produit des pics dans le spectre de masse.

Pour une valeur particulière de tension, seuls les ions ayant un rapport m/z donné passent à travers le filtre quadripolaire, tandis que les autres ions sont perdus en s'écrasant sur les barres où ils se déchargent ou en passant ces barres.

## Annexe I - Techniques d'analyse

Les ions sont soumis à un champ électrique oscillant dans les directions X et Y. La fréquence de ce champ électrique est déterminée par la valeur de la tension.

Pour une valeur particulière de tension, la fréquence du champ électrique est égale à la fréquence de résonance des ions ayant un rapport  $m/z$  donné. Ces ions sont donc capables de traverser le filtre quadripolaire sans se désintégrer. Les autres ions, dont la fréquence de résonance ne correspond pas à la fréquence du champ électrique, sont plus susceptibles de se désintégrer. Ces ions sont donc incapables de traverser le filtre quadripolaire.

Le pouvoir de résolution du filtre quadripolaire augmente avec la masse des ions. Les ions transmis atteignent le détecteur, qui peut être une cage de Faraday ou un Channeltron.

Le multiplicateur d'électrons monocanal (Channeltron) est un détecteur permettant la mesure de courants ioniques très faibles. Le signal détecté est amplifié électroniquement par un amplificateur opérationnel. Un amplificateur opérationnel est un type d'amplificateur analogique à gain élevé qui est souvent utilisé dans les instruments électroniques. L'amplificateur opérationnel est généralement alimenté par une tension continue de 12 V ou 24 V. La tension d'alimentation détermine le gain de l'amplificateur.

Les signaux peuvent dériver au fil du temps en raison de facteurs tels que la température et les fluctuations de tension. Les fluctuations du courant d'émission des électrons sont considérées comme négligeables (Figure I-5).

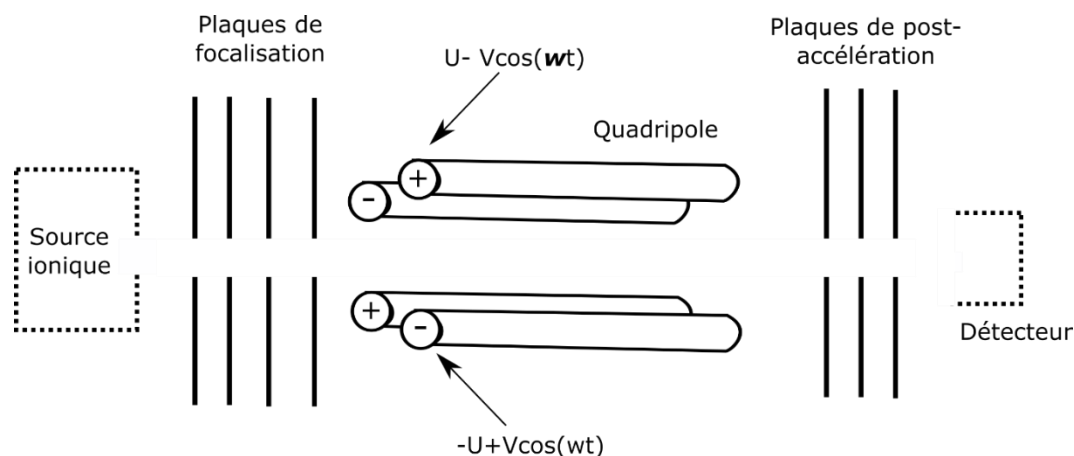


Figure I-5 : Schéma de principe d'un analyseur quadripolaire

L'analyse *ex-situ* des gaz de radiolyse des échantillons soumis aux rayons  $\gamma$  été effectuée à l'aide du spectromètre de masse haute résolution MAT 271 Thermoscientific®, disponible au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (CEA/ISAS/LRMO). La pression d'injection plus élevée (0,25 Torr) dans ce spectromètre permet d'analyser des gaz présents en très faible concentration, de l'ordre de 100 ppm.

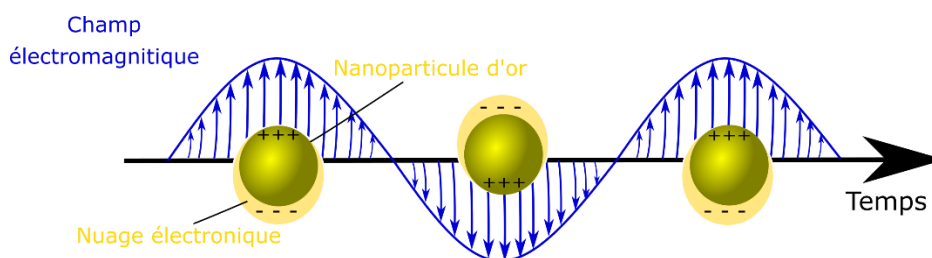
Le spectromètre MAT 271 est équipé de trois cages de Faraday (Far I, Far II et Far III) et d'un multiplicateur d'électrons, ayant chacun une résolution et une sensibilité spécifiques. La résolution est le rapport entre la masse d'un ion et la différence de masse avec un autre ion de masse très proche, comme CO et N<sub>2</sub>, par exemple. Bien que la cage de Faraday Far II soit très sensible et permette une analyse quantitative des gaz, sa résolution de 1 400 ne permet pas de séparer des molécules ayant des masses très proches telles que CO et N<sub>2</sub>. En revanche, grâce à sa résolution supérieure de 2 800, la cage de Faraday Far III permet de les distinguer. Dans le cadre de cette étude, les cages de Faraday Far II et Far III ont été utilisées pour les analyses.

### 3. Spectrométrie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques intéressantes des nanoparticules d'or, se reflètent dans leurs couleurs vives et intenses, grâce à leur interaction unique avec la lumière.

L'origine de la couleur est attribuée à l'oscillation collective des électrons de conduction induite par un champ électromagnétique interactif, connue sous le nom de résonance plasmonique de surface (SPR pour *Surface plasmonic Resonance*) [4], [5], [6], [7].

En effet, dans les métaux, les électrons sont quasiment libres. Ils peuvent par conséquent se déplacer librement dans la structure cristalline du métal, conduisant à sa conductivité élevée et à sa haute réflectivité optique. L'oscillation mécanique de ces charges électroniques peut se coupler aux oscillations du champ électrique de l'onde électromagnétique et donner naissance aux ondes plasmoniques [4], [5], [8]. En général, l'excitation par les photons incidents provoque la mise en place d'une bande d'absorption forte appelée bande plasmonique de surface. Pour les nanoparticules métalliques, le mouvement des électrons est confiné à une distance courte. Lorsqu'ils sont exposés à la lumière, les électrons oscillent de manière cohérente en raison de la polarisation induite. Lorsque la fréquence de la lumière entre en résonance avec ce mouvement, une forte absorption se produit, appelée résonance plasmonique localisée (LSPR) (Figure I-6).



**Figure I-6 :** Oscillation collective des électrons à la surface d'une nanoparticule d'or sphérique, sous l'effet d'un champ électromagnétique [9]

Les spectres de diffusion et d'absorption de particules sphériques de tailles variables ont été modélisés théoriquement par les travaux de G. Mie en 1908 [8] qui a présenté une solution simple et exacte des équations de Maxwell pour une onde lumineuse électromagnétique interagissant avec une petite sphère.

L'absorption plasmonique des nanoparticules d'or (AuNPs) dépend fortement de leur forme, de leur taille, et de la constante diélectrique du milieu environnant. [10]

Ainsi, les AuNPs présentent généralement des pics d'absorption entre 500 et 550 nm, qui se décalent vers le rouge lorsque la taille des particules augmente. Les solutions aqueuses de nanoparticules de diamètres inférieures à 90 nm sont de couleur rouge alors que celles contenant des AuNPs de diamètres supérieurs sont de couleur violette ou bleue [107] –[110].

## Annexe I - Techniques d'analyse

De par l'association de la résonance plasmonique de surface avec le spectre d'absorption dans le domaine UV-visible, et la dépendance de la position des bandes d'absorption avec la taille, la forme et l'agrégation des AuNPs, la spectroscopie UV-vis est une technique très utile pour estimer la taille, la concentration et le niveau d'agrégation des nanoparticules d'or. Elle est basée sur l'absorption des photons de longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 900 nm (1400 nm pour certains équipements allant jusqu'au proche infrarouge) et les transitions électroniques subséquentes dans les matériaux analysés. Le principe fondamental réside dans le fait que les électrons des nanoparticules d'or absorbent la lumière à des longueurs d'onde spécifiques, provoquant des transitions électroniques et générant des bandes d'absorption caractéristiques. Ainsi, en analysant ces bandes d'absorption, il est possible d'obtenir des informations cruciales sur la taille, la concentration et l'agrégation des nanoparticules, offrant ainsi une approche précieuse pour caractériser ces matériaux à l'échelle nanométrique.

Les spectres sont formés de bandes d'absorption dont la position et l'intensité (ou l'absorbance) sont fonction de la longueur d'onde (plus particulièrement de la transition électronique).

L'absorbance d'une bande donnée peut être reliée, dans le domaine de linéarité du détecteur à la relation de Beer-Lambert déjà présentée en spectroscopie IRTF, à la transmittance ( $I/I_0$ ) de l'échantillon, au trajet optique  $l$  (en cm), à la concentration molaire  $C$  de l'absorbeur (en mol/l) et au coefficient d'extension molaire  $\varepsilon$  de l'absorbeur (relation (I-5)).

Dans le cadre de la présente thèse, les nanoparticules d'or étudiées sont de taille inférieure à 50 nm. Par conséquent, le signal de diffusion peut être négligé devant le signal d'absorption [15].

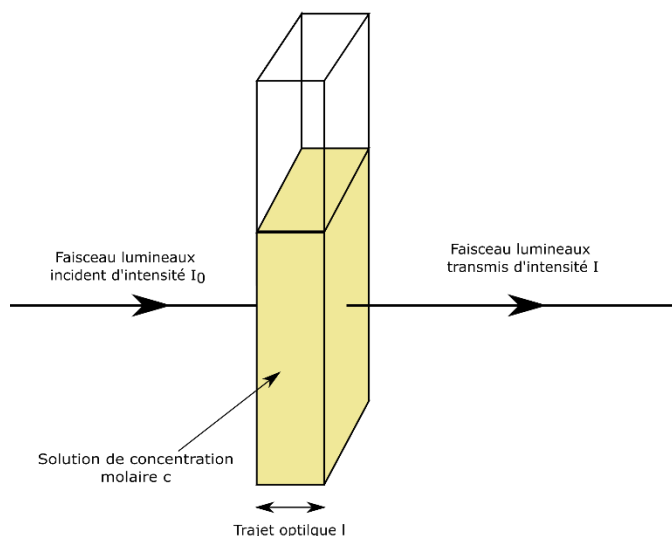


Figure I-7 : Principe de la spectroscopie UV-Visible

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = C \cdot l \cdot \varepsilon \quad (\text{I-5})$$

L'équipement utilisé pour l'analyse de suspensions de nanoparticules d'or est le spectromètre Varian Cary 300. Les spectres ont été acquis sur la gamme de longueurs d'ondes allant de 200 à 900 nm avec une résolution de 2 nm. Des cuves en quartz avec un trajet optique de 10 mm ont été utilisées pour les mesures et des blancs ont été réalisés en fonction du solvant utilisé.

### 4. Spectrométrie XPS

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) permet de mesurer les spectres des électrons émis (photoélectrons) après absorption de photons X par le matériau, dans le but de caractériser sa composition chimique. En effet, chaque élément possède un spectre de photoélectrons unique qui peut être utilisé pour identifier précisément sa présence dans un matériau donné. Des analyses semi-quantitatives peuvent également être réalisées, à partir des spectres normalisés, en utilisant la hauteur des pics et l'aire sous les pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut également être obtenue grâce à la mesure précise de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

La méthode consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau de rayons X et à détecter les électrons émis. La spectroscopie de photoélectrons s'intéresse principalement aux électrons directement éjectés de l'échantillon ; sans interaction supplémentaire avec celui-ci.

Cette technique permet de détecter les électrons provenant des différentes couches électroniques de l'atome et ayant par conséquent des énergies bien précises, qui varient d'un élément à l'autre. Bien que le parcours des rayons X incidents dans la matière soit important, la spectroscopie de photoélectrons X est un moyen de caractérisation de la composition chimique de la surface extrême d'un matériau sur une profondeur comprise entre 3 à 10 nm [16] car les électrons émis ont un libre parcours moyen limité dans la matière.

Dans cette étude, les analyses XPS des échantillons ont été réalisées au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (CEA/ISAS/LRMO) à l'aide d'un spectromètre Thermofisher Escalab 250 XI utilisant une source monochromatique de rayons X Al K $\alpha$ .

### 5. Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode non destructive de caractérisation des matériaux. Cette technique consiste à exciter les électrons des molécules d'une solution à l'aide d'un faisceau de longueur d'onde définie, généralement dans l'ultra-violet et à analyser le rayonnement électromagnétique émis au cours de la désexcitation qui s'en suit.

La photoluminescence des nanoparticules de petite taille (taille inférieure à 3 nm) est due au confinement quantique des électrons dans le volume restreint des nanoparticules. En effet, lorsque le diamètre des nanoparticules devient plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton, on assiste à une quantification de l'énergie en niveaux. Ainsi, plus les nanoparticules sont petites, plus il faut d'énergie pour confiner l'exciton, ce qui augmente l'énergie du photon émis et raccourcit la longueur d'onde d'émission.

Dans notre étude, nous avons utilisé cette technique pour déterminer la distribution des AuNPs dans le PMAA en solution aqueuse.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante en utilisant une diode UV à 266 nm d'une puissance de 14 mW. L'émission a été sélectionnée au-dessus de 500 nm à l'aide d'un filtre FEL500 de Thorlabs. Un hacheur de 17 Hz a été utilisé pour limiter le bruit sur les spectres obtenus. La largeur des fentes en entrée et en sortie du monochromateur a été sélectionnée à 2 mm pour nos expériences.

Pour l'acquisition des spectres un réseau de 600 traits/mm et un pas d'acquisition de 2 nm ont été utilisés.

### B. Techniques microscopiques

Les structures des nanocomposites synthétisés ont été analysées par deux techniques de microscopie électronique : la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la Microscopie Électronique en Transmission (MET).

#### 1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), également connue sous le nom de *Scanning Electron Microscopy* (SEM) en anglais, est une technique avancée de microscopie qui permet l'analyse de matériaux à l'échelle nanométrique avec une résolution allant jusqu'à 20 nm.

Cette méthode se base sur les interactions électrons-matière et implique le balayage de la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons primaires, qui génère des électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi qu'une variété d'autres particules ou rayonnements tels que les électrons Auger, les photons X, visibles, UV et IR, qui fournissent des informations sur la matière constituant l'échantillon.

Le microscope électronique à balayage est équipé de deux types de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les électrons émis par l'échantillon : un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur d'électrons secondaires, qui permettent respectivement d'obtenir des informations sur la composition et la topographie des échantillons analysés. En effet, les signaux en électrons secondaires sont principalement sensibles au relief de la surface de l'échantillon, tandis que les signaux en électrons rétrodiffusés sont plutôt sensibles aux différences de numéros atomiques entre différentes phases.

Le faisceau est balayé sur la surface de l'échantillon et l'intensité du signal d'intérêt est mesurée en chaque point pour former une image à haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le microscope électronique à balayage est composé d'un canon à électrons, d'une colonne électronique, d'une platine porte-objet et de détecteurs, ainsi qu'un système de pompes à vide permettant de maintenir l'échantillon dans des conditions de vide adéquates.

Dans la plupart des cas, les microscopes électroniques à balayage sont équipés d'un dispositif appelé *Energy Dispersive Xray Spectroscopy* (EDX), qui permet l'analyse élémentaire d'un point ou d'une zone spécifique de l'échantillon en excitant celui-ci avec le faisceau d'électrons et en mesurant l'énergie des rayons X émis. Cette technique peut également être utilisée pour cartographier les éléments présents dans l'échantillon.

Les clichés présentés dans cette étude ont été obtenus à l'aide d'un microscope Helios Nanolab 600 (*Focalized Ion Beam from FEI*) équipé d'une sonde d'analyse élémentaire, avec une résolution électronique suffisante pour visualiser des objets de dimensions d'environ 10 nm.

Dans ce travail, les images MEB sont utilisées pour détecter la présence d'éventuels gros agrégats visibles à l'échelle microscopique.

#### 2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET), également connue sous le nom de *Transmission Electron Microscopy* (TEM) en anglais, est une technique d'imagerie permettant d'observer des objets avec une résolution théorique de l'ordre de l'angström.

## Annexe I - Techniques d'analyse

---

Elle se fonde sur la transmission des électrons à travers un échantillon déposé sur une grille spécialement conçue pour obtenir une image des objets en présence. Un filament chauffé produit un faisceau d'électrons qui est ensuite accéléré par une tension élevée d'environ 100 kV, avant de traverser la colonne du microscope qui guide et focalise les électrons grâce à des lentilles et des diaphragmes. L'ensemble est maintenu sous un vide poussé d'environ  $10^{-5}$  Pa.

Le mode MET classique utilise un faisceau d'électrons large qui irradie l'échantillon. Il est également possible de balayer l'échantillon avec un faisceau focalisé pour mesurer les signaux en chaque point de balayage, en utilisant le mode MET en balayage ou *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM).

Dans le mode MET, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons traverse une série de lentilles condenseur qui permettent de régler la taille et l'angle d'incidence du faisceau. Le faisceau atteint ensuite l'échantillon, où une première image est produite par la lentille « objectif ».

La lentille intermédiaire peut former une deuxième image ou un cliché de diffraction de la même zone en modifiant la valeur de la distance focale. Les lentilles projectrices agrandissent l'image ou le cliché de diffraction et le projettent sur un détecteur pour l'observation.

Dans le mode STEM, un faisceau focalisé balaye l'échantillon et mesure les signaux en chaque point de balayage, qui sont ensuite utilisés pour former une image séquentielle. Le mode STEM est particulièrement adapté à l'analyse spatiale chimique car l'un des signaux détectés en chaque point peut être un signal spectroscopique.

L'échantillon mince, généralement de quelques nanomètres d'épaisseur, est déposé sur une grille en cuivre recouverte d'une fine couche de carbone, puis séché pendant une nuit pour évaporer le solvant avant d'être placé sous le faisceau d'électrons. La détection des électrons transmis à travers l'échantillon permet de produire une image des objets en présence. Le contraste de l'image est induit par les diverses espèces constitutives de l'échantillon, grâce à l'absorption des électrons, qui dépend de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur, la nature chimique ou la densité des éléments constituant l'échantillon.

Au cours de cette étude, les clichés ont été obtenus à l'aide d'un microscope JEOL JEM-F200.

### C. Analyses thermiques

#### 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition d'un échantillon en le soumettant à une augmentation de température progressive. Cette technique repose sur le suivi des changements de masse (perte ou gain) induits par la dégradation thermique ou les transformations physico-chimiques du matériau. En mesurant la masse de l'échantillon en fonction de la température, il est possible d'identifier les différentes étapes de dégradation ou de transformation, caractérisées par des paliers de perte ou de gain de masse. Ces paliers renseignent sur la nature des composants chimiques (ou groupements chimiques) présents dans l'échantillon et sur leur stabilité thermique.

En pratique, lors d'une ATG, l'échantillon est placé dans un four et chauffé progressivement jusqu'à une température maximale déterminée au préalable. Pendant la montée en température, la masse de l'échantillon est mesurée en continu. Chaque palier correspond à une perte de masse caractéristique, qui peut être associée à la dégradation d'une ou plusieurs composantes ou groupements chimiques du matériau.

## Annexe I - Techniques d'analyse

Dans cette étude, l'ATG a été utilisée dans le but de déterminer le pourcentage réel des nanoparticules d'or présentes dans les échantillons irradiés. Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sous atmosphère contrôlée à l'aide d'un appareil Mettler Toledo TGA/atmo3+ STAR<sup>e</sup>. Le protocole expérimental consiste à chauffer les échantillons de 35°C à 600°C à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> sous un flux d'hélium de 10 mL.min<sup>-1</sup>, suivi d'une seconde étape de chauffage de 600°C à 800°C à une vitesse de 10°C.min<sup>-1</sup> sous un flux d'oxygène de 10 mL.min<sup>-1</sup>.

Lorsque la température est augmentée sous hélium, le polymère se décompose, ce qui produit du carbone graphite qui se dépose au fond du creuset en plus des nanoparticules d'or. Cependant, lorsque la température est augmentée sous oxygène, une réaction de combustion se produit entre le carbone et l'oxygène, produisant du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Ainsi, à la fin de l'expérience complète, il ne reste que les nanoparticules d'or, ce qui permet une analyse précise de leur masse dans l'échantillon.

### D. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X repose sur l'interférence constructive des rayons X monochromatiques et d'un échantillon cristallin. Ces rayons X sont générés par un tube à rayons cathodiques, filtrés pour produire un rayonnement monochromatique, collimatés pour être concentrés, puis dirigés vers l'échantillon.

Lorsqu'un rayon X monochromatique est envoyé sur un cristal, les électrons atomiques du cristal entrent en vibration à la fréquence du rayonnement incident et sont accélérés. Ces électrons accélérés émettent ensuite un rayonnement de même fréquence que les rayons X incidents dans toutes les directions.

Si la longueur d'onde du rayonnement incident est grande par rapport aux dimensions du cristal, alors les rayons X émis sont en phase les uns avec les autres. Mais, les dimensions atomiques étant presque égales à la longueur d'onde des rayons X, les rayonnements émis par les électrons sont déphasés les uns par rapport aux autres. Ces rayonnements peuvent interférer de manière constructive ou destructive, produisant un motif de diffraction (c'est-à-dire des maxima et des minima) dans certaines directions.

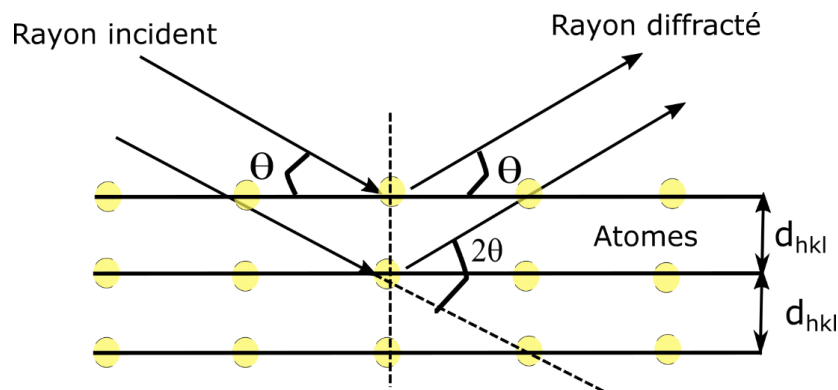


Figure I-8 : Schéma représentatif du principe de la DRX

Pour expliquer la diffraction des rayons X, W.L. Bragg a considéré la diffraction des rayons X d'un cristal comme un problème de réflexion des rayons X à partir des plans atomiques du cristal conformément aux lois de la réflexion (équation (I-6)).

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (\text{I-6})$$



## **Annexe I - Techniques d'analyse**

---

Considérons un ensemble de plans atomiques parallèles d'un cristal avec des indices de Miller  $[hkl]$  et une distance interplanaire  $d$ . Un faisceau parallèle de rayons X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  est incident sur le cristal sous un angle d'incidence  $\theta$  tel que les rayons incidents et diffractés soient dans le plan du papier.

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la cristallinité du PE en présence des AuNPs. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker Discover D8, à température ambiante. L'anode du diffractomètre était constituée de cuivre, dont la longueur d'onde de rayonnement  $K\alpha_1$  est de 0,1540nm.

### Bibliographie

- [1] A. Ventura, « Polymères sous rayonnements ionisants: étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation », p. 325, 2013.
- [2] F. Kashanian, S. a, S. Seddighi Chaharborj, et M. Abu Bakar, « Distribution into the quadrupole mass filter with round rods », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 303, juin 2011, doi: 10.1016/j.ijms.2011.02.001.
- [3] R. E. March, « An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry », *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 32, no 4, p. 351-369, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1096-9888(199704)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y.
- [4] C. F. Bohren et D. R. Huffman, « Absorption and Scattering of Light by Small Particles ». 1998. doi: 10.1002/9783527618156.
- [5] U. Kreibig et M. Vollmer, « Optical Properties of Metal Clusters ». in *Springer Series in Materials Science*. 1995. doi: 10.1007/978-3-662-09109-8.
- [6] E. Hutter et J. H. Fendler, « Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance », *Advanced Materials*, vol. 16, no 19, p. 1685-1706, 2004, doi: 10.1002/adma.200400271.
- [7] S. E. Lohse et C. J. Murphy, « The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis », *Chemistry of Materials*, vol. 25, no 8, p. 1250-1261, 2013, doi: 10.1021/cm303708p.
- [8] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen Der Physik*, vol. 330, no 3, p. 377-445, 1908, doi: 10.1002/andp.19083300302.
- [9] J.-M. Park, H. E. Choi, D. Kudaibergen, J.-H. Kim, et K. S. Kim, « Recent Advances in Hollow Gold Nanostructures for Biomedical Applications », *Front Chem*, vol. 9, p. 699284, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.699284.
- [10] M. A. El-Sayed, « Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes », vol. 34, no 4, p. 257-264, 2001, doi: 10.1021/ar960016n.
- [11] A. Henglein et D. Meisel, « Radiolytic Control of the Size of Colloidal Gold Nanoparticles », *Langmuir*, vol. 14, no 26, p. 7392-7396, 1998, doi: 10.1021/la981278w.
- [12] S. Link et M. A. El-Sayed, « Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no 21, p. 4212-4217, 1999, doi: 10.1021/jp984796o.
- [13] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, F. J. Abajo, et L. M. Liz-Marzán, « Seeded Growth of Submicron Au Colloids with Quadrupole Plasmon Resonance Modes », *Langmuir*, vol. 22, no 16, p. 7007-7010, 2006, doi: 10.1021/la060990n.
- [14] P. N. Njoki et al., « Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no 40, p. 14664-14669, 2007, doi: 10.1021/jp074902z.
- [15] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, et M. A. El-Sayed, « Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no 14, p. 7238-7248, 2006, doi: 10.1021/jp057170o.
- [16] D. N. G. Krishna et J. Philip, « Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges », *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, p. 100332, déc. 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100332.

## II. Annexe II : Effet de la dilution des AuNPs dans le PMAA basique sur les défauts radio-induits

### A. Décalage en nombre d'onde des bandes d'absorption

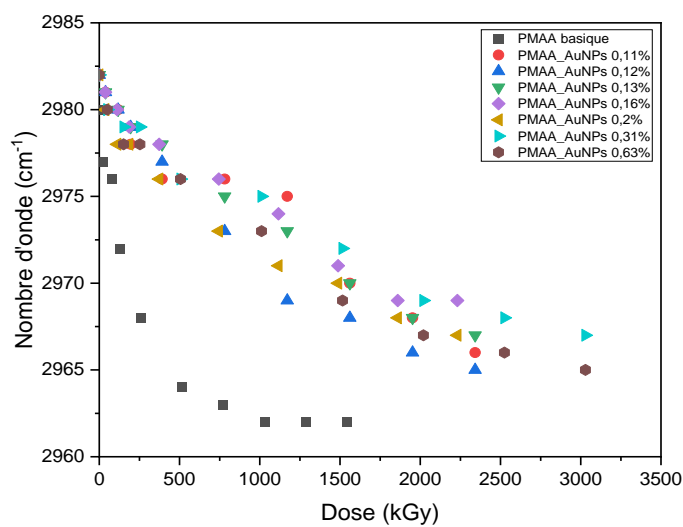


Figure II-1 : Déplacement de raie de vibration de l'élongation asymétrique de la liaison C-H en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

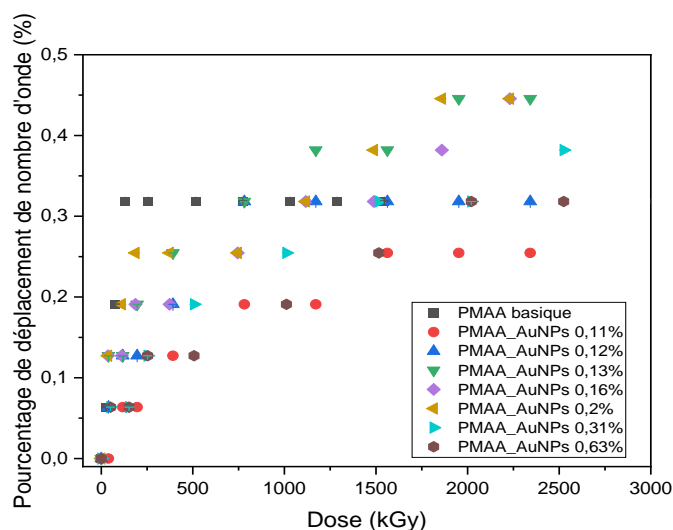


Figure II-2 : Déplacement de la raie de vibration de l'élongation asymétrique des liaisons CO<sub>2</sub><sup>-</sup> en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

## B. Modification de l'intensité des bandes d'absorption

### 1. Évolution des raies consommées

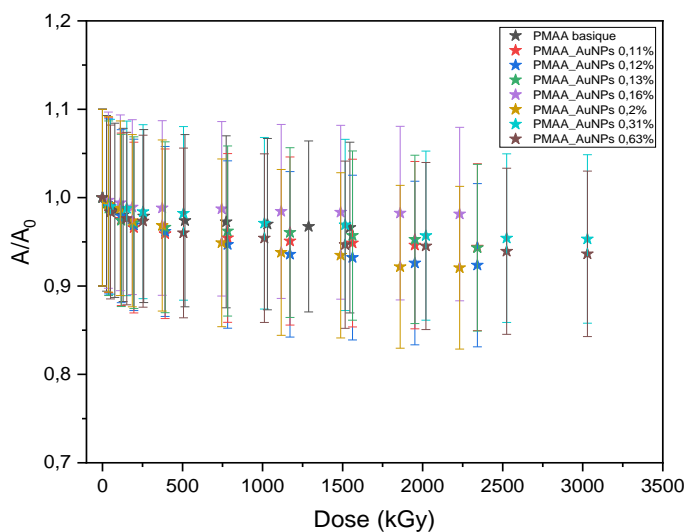


Figure II-3 : Évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\text{CO}_2^-$  en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

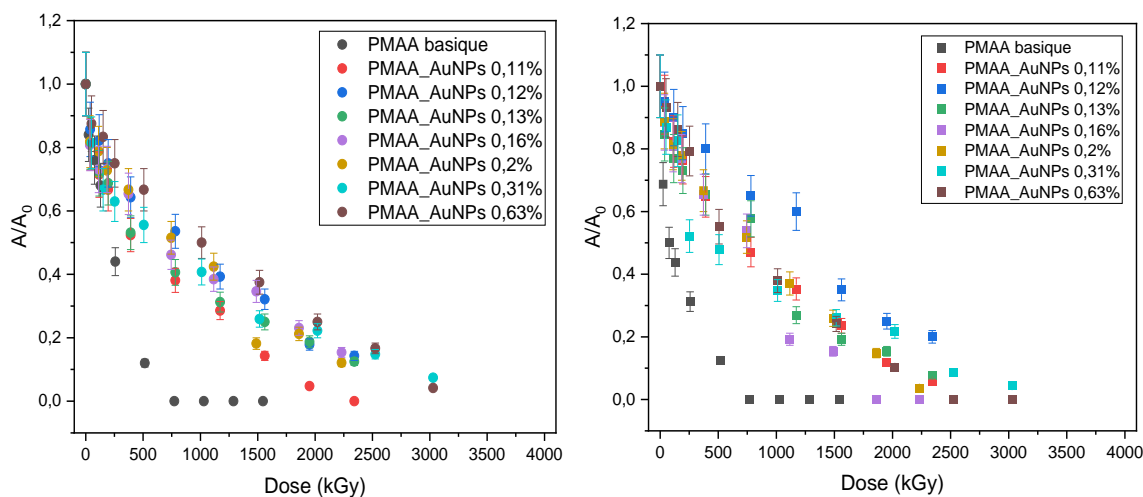


Figure II-4 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration de déformation des liaisons C-H (déformation des liaisons- $\text{CH}_2$ - et  $-\text{CH}_3$ ) en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

## Annexe II - Effet de la dilution des AuNPs dans le PMAA basique sur les défauts radio-induits

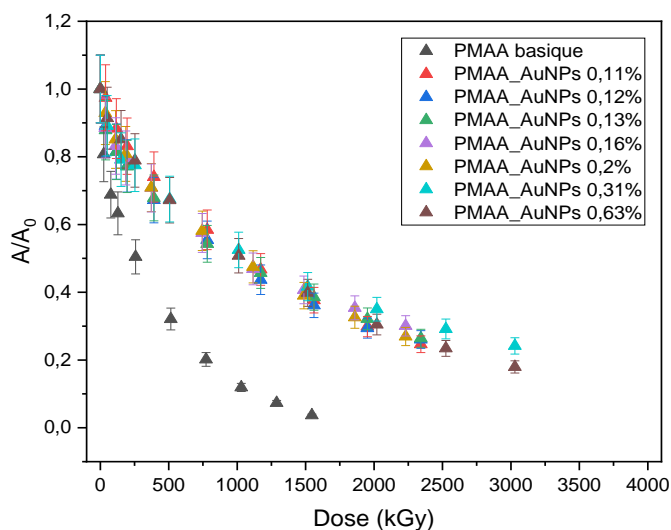


Figure II-5 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-O en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

### 2. Création de nouvelles bandes d'absorption

#### a. Les gaz piégés dans le film polymère

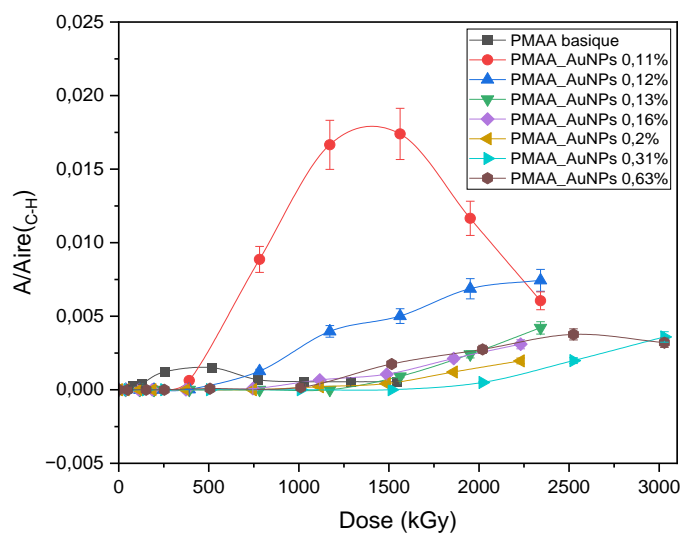
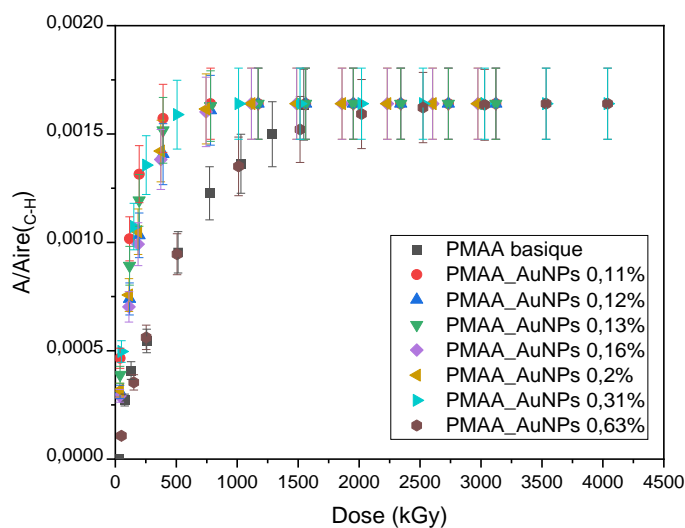


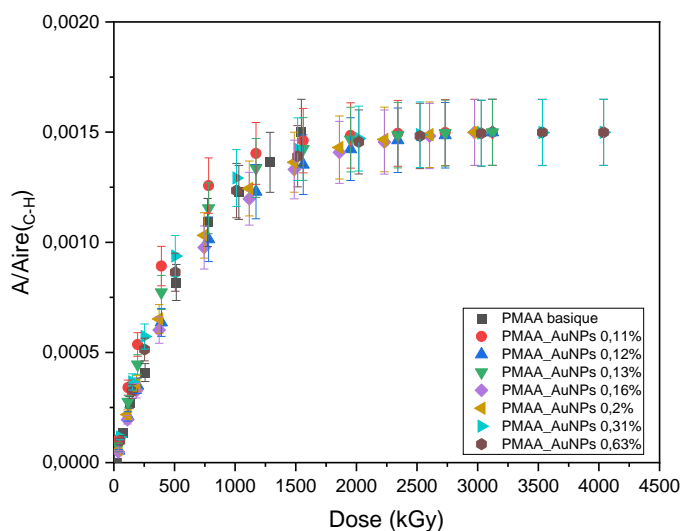
Figure II-6 : Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de bande de vibration d'élongation asymétrique de  $CO_2$  formé dans le film polymère en fonction de la concentration des AuNPs dans le PMAA.

## Annexe II - Effet de la dilution des AuNPs dans le PMAA basique sur les défauts radio-induits

### b. Les nouveaux groupements créés



**Figure II-7 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes disubstitués formé dans les nanocomposites PMAA\_AuNPs ayant différentes concentrations molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique.



**Figure II-8 :** Comparaison de l'évolution de l'absorbance normalisée de la bande de vibration de CH wag des alcènes trisubstitués formé dans les nanocomposites PMAA-AuNPs ayant différents pourcentages molaires en AuNPs par rapport au PMAA basique seul.