



# Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de dioxygène

Nicolas Dély

► **To cite this version:**

Nicolas Dély. Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes : mesure et modélisation de la consommation de dioxygène. Physique [physics]. Université de Caen, 2005. Français. <tel-00011471>

**HAL Id: tel-00011471**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011471>**

Submitted on 26 Jan 2006

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

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

# **UNIVERSITE de CAEN/BASSE-NORMANDIE**

U.F.R. des Sciences  
ECOLE DOCTORALE SIMEM

## **THESE**

présentée par

**Nicolas Dély**

et soutenue

**le 5 Octobre 2005**

en vue de l'obtention du

## **DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN**

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux  
(Arrêté du 25 Avril 2002)

### **Titre :**

**Radio-oxydation d'un élastomère de type EPDM  
lors d'irradiations faiblement ou fortement ionisantes :  
mesure et modélisation de la consommation de dioxygène**

### **MEMBRES du JURY**

E. Balanzat, Directeur de Recherche CNRS, CIRIL, Caen	(Directeur de thèse)
J.-M. Jung, Professeur des Universités, IReS, Strasbourg	(rapporteur)
M.-F. Vallat, Chargée de Recherche CNRS, ICSI, Mulhouse	(rapporteur)
S. Esnouf, Ingénieur au CEA, LSI, Ecole Polytechnique, Palaiseau	
Y. Ngonon-Ravache, Ingénieur au CEA, CIRIL, Caen	
J. Verdu, Professeur des Universités, LTVP, ENSAM CER, Paris	



*A Sophie et Alan,*

*A mes parents, mon frère et Claire,*

*En souvenir de cette croisière magique sur Beg Melen du Groupe Morbihannais de Croisière (merci à Papa, Pierre Rousseau et Jean-Claude Martin) entre La Trinité-sur-Mer - La chaussée des Beniget - Ster Wen - Le Palais - Sauzon - Houat - Hoëdic ...*



## Remerciements

Je tiens à remercier, tout d'abord, les directions successives composées de Jean-Pierre Grandin/Serge Bouffard et Serge Bouffard/Emmanuel Balanzat de m'avoir accueilli au CIRIL et permis d'effectuer mes travaux de thèse dans d'excellentes conditions.

Je remercie le Commissariat à l'Energie Atomique et le Conseil Régional de Basse-Normandie d'avoir cofinancé mes travaux de thèse. J'adresse un remerciement particulier à Claire André pour sa gentillesse.

Je remercie Marie-France Vallat et Jean-Marc Jung d'avoir rédigé un rapport sur mon travail de thèse (bien que le délai demandé était court). Je remercie Stéphane Esnouf d'avoir été examinateur et Jacques Verdu d'avoir présidé le jury de ma soutenance de thèse. Enfin, je remercie Valéry Prunier d'avoir accepté de participer à ce jury en tant que "membre invité".

J'ai éprouvé un réel plaisir à travailler avec Emmanuel Balanzat qui a dirigé ma thèse avec beaucoup de sérieux, de rigueur et d'efficacité. Emmanuel, je te remercie de m'avoir proposé un sujet de thèse original et passionnant, pour la confiance que tu m'as accordée, pour ta disponibilité, ta modestie, tes qualités humaines, tes compétences scientifiques et pédagogiques indéniables, pour la patience dont tu as si souvent fait preuve (mon exigence de compréhension présentant parfois, je le reconnais, un caractère "pitbullien"), de m'avoir encouragé et soutenu sur un plan personnel.

Je remercie vivement Yvette Ngonu-Ravache qui m'a encadré avec dynamisme et un investissement conséquent lors de mes premiers pas dans cette thèse. Yvette, je te remercie pour ta rigueur, ton sourire, ta bonne humeur permanente et ta disponibilité. Tu as su me mettre sur de bons rails pour rendre ces travaux de thèse fructueux. Merci également d'avoir été à mon écoute sur un plan personnel.

Je remercie également Benoît Gervais qui nous a été d'une aide précieuse.

Les résultats expérimentaux de cette thèse ne seraient pas ce qu'ils sont sans Jean-Marc Ramillon qui a conçu et dessiné notre dispositif expérimental CIGALE avec un sérieux et une rigueur irréprochables. Je lui suis reconnaissant d'avoir eu la patience de répondre à mes nombreuses (tu me pardonneras j'espère !) questions.

Je remercie également Patrick Guinement qui a participé à la mise en œuvre de CIGALE et qui s'est montré toujours disponible. Merci aussi pour les nombreux fous rires.

Je n'oublie pas de remercier les autres membres de l'équipe technique et informatique ainsi que Sylviane, Linda, Christiane et Chantal.

Je remercie Stéphane Esnouf et Jürgen von Bardeleben qui nous ont permis d'effectuer toutes les irradiations aux électrons de cette thèse.

Je me souviendrai longtemps des deux victoires consécutives remportées dans le tournoi pétanque du GANIL aux côtés, la première année, de Jean-Marc Ramillon et Mickaël Mélot, et la deuxième année, de Jean-Marc Ramillon à nouveau et Patrick Guinement.

Je souhaite une bonne continuation à tous les collègues permanents, thésards, post-doctorants, stagiaires, voisins de bureau (en particulier merci à Philippe Boduch qui m'a supporté dans deux bureaux différents et qui m'a fait découvrir la faune marine au large de Luc infestée de bars et de ... tourteaux ...), aux copains du foot du jeudi soir (en particulier Djelali, Laurent Ménager et Laurent Protin), au personnel d'Eurest, à Madame Fafin, Stéphane Alexandre, que j'ai côtoyés durant ces années de thèse.

Lolo, les footing du mercredi midi me manqueront.

Je suis très reconnaissant envers Lamri Adoui et Otavio Gil qui ont pris le temps de m'écouter et qui m'ont donné des conseils précieux et avisés à des moments clé de ma thèse.

Je remercie en particulier quelques personnes qui m'ont soutenu chacune à sa manière durant mon cursus lycéen et universitaire et avec qui je continue, pour certaines, à passer d'agréables moments : Bert', Madame VADES IZARD, Salah (j'espère qu'on se reverra ...), Isabelle Bébin et Monsieur Foury, Delphine Simoneau, Joseph Guillevic, Lolo Blanchard, Mickaël Echelard, Seb' Héno, Fred' et Valérie, Estelle et Wilhelm (un grand merci à eux pour les 6 hamburgers ...).

J'adresse un remerciement appuyé à Bertrand et Pascale qui m'ont fait l'honneur de venir assister à ma soutenance.

Cette thèse est l'aboutissement de longues années d'études durant lesquelles mes parents m'ont toujours soutenu. Je leur en suis profondément reconnaissant.

Je tiens à remercier Sophie, mon frère et Claire (c'est à ton tour de soutenir désormais !), Josiane et Daniel, Estelle et Seb', Anthony et Sophie L., Noëlla et Phiphi, pour leur soutien constant durant ces années. Encore merci à Sophie et Alan qui ont trouvé la rédaction un peu (!) longue ...

<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>I - La radio-oxydation des polymères.....</b>	<b>17</b>
<b>A - Interaction rayonnements ionisants - matière.....</b>	<b>21</b>
1 - Le dépôt d'énergie.....	22
a - Le pouvoir d'arrêt.....	22
b - Flux et fluence.....	23
c - La dose D et le débit de dose I.....	24
d - Parcours des ions dans la matière.....	24
e - Rendement radiochimique.....	24
2 - Interaction Ions Lourds – Matière.....	25
a - Expressions du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident.....	26
a.1 - Domaine des hautes vitesses.....	26
a.2 - Domaine des vitesses intermédiaires.....	27
a.3 - Domaine des basses vitesses.....	27
b - Distribution des excitations-ionisations induits par le passage d'ions lourds.....	28
3 - Interaction Electrons – Matière.....	31
a - Collisions inélastiques avec les électrons d'atomes de la cible.....	32
b - Collisions nucléaires.....	33
c - Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung).....	34
d - Rayonnement Cerenkov.....	34
4 - Interaction Photons – Matière.....	35
a - L'effet photoélectrique.....	35
b - L'effet Compton.....	35
c - Production de paires électron-positon.....	35
d - Conclusion.....	36
5 - Ordres de grandeur des pouvoirs d'arrêt.....	36
<b>B - Cinétique de radio-oxydation.....</b>	<b>38</b>
1 - Création des radicaux.....	38
2 - La radio-oxydation des polymères.....	38
a - Etat stationnaire.....	38
a.1 - Solution numérique pour les valeurs au stationnaire.....	43
a.2 - Frontière entre le régime $P^\circ + P^\circ$ et $P^\circ + POO^\circ$ : frontière "basse" $[O_2]_b$ .....	44
a.3 - Frontière entre le régime $P^\circ + POO^\circ$ et $POO^\circ + POO^\circ$ : frontière "haute" $[O_2]_h$ .....	46
a.4 - Domaine de prépondérance des différentes réactions de terminaison en fonction de $[O_2]$ et $r_i$ .....	47
(i) - Frontière entre les domaines de prépondérance des réactions $P^\circ + P^\circ$ et $P^\circ + POO^\circ$ .....	47
(ii) - Frontière entre les domaines de prépondérance des réactions $P^\circ + POO^\circ$ et $POO^\circ + POO^\circ$ .....	48
(iii) - Diagramme de prépondérance des réactions de recombinaison.....	48
a.5 - Les trois régimes prépondérants de recombinaison bimoléculaire en fonction de $P(O_2)$ .....	49
(i) - Domaine des pressions $P(O_2)$ élevées.....	50
(ii) - Domaine des pressions $P(O_2)$ "intermédiaires".....	50
(iii) - Domaine des pressions $P(O_2)$ basses.....	52
(iv) - Récapitulatif des expressions de $\alpha$ et $\beta$ en fonction de la pression $P(O_2)$ .....	53
(v) - Commentaires sur la validité des "droites de Decker et Mayo".....	53
a.6 - Longueur de chaîne cinétique.....	55
b - Evolution temporelle des concentrations des radicaux.....	56
b.1 - Approche du stationnaire.....	56
b.2 - Arrêts de flux.....	64
c - Hétérogénéité de l'oxydation.....	65
<b>C - Effet physique du débit de dose.....</b>	<b>67</b>
1 - Contexte du problème.....	67
a - Les variables réduites.....	69
2 - Résolution de l'équation différentielle.....	70
3 - Calcul de la fonction $v(u)$ .....	72
4 - Représentation des profils $u(X)$ et $v(X)$ .....	74
5 - Calcul du rendement de consommation d'oxygène dans le cas d'un profil d'oxydation.....	77
<b>D - Produits d'oxydation.....</b>	<b>79</b>
1 - Les hydroperoxydes.....	80
2 - Les cétones.....	81



3 - Les alcools.....	83
4 - Les acides carboxyliques.....	84
5 - Les esters.....	86
6 - Le dioxyde de carbone.....	86
7 - Le monoxyde de carbone.....	87
8 - L'eau.....	88
9 - L'oxygène.....	89
10 - Modifications au niveau macromoléculaire et des propriétés du matériau.....	90
<b>E - La mesure de la radio-oxydation.....</b>	<b>92</b>
1 - Mesure par Résonance Paramagnétique Electronique.....	92
2 - Mesure des rendements de production de produits d'oxydation et de la vitesse de consommation d'oxygène..	93
a - Dosage des produits d'oxydation incorporés dans le polymère.....	94
a.1 - Effet de la dose sur le rendement de formation des produits d'oxydation.....	96
a.2 - Effet de la pression P(O <sub>2</sub> ) sur le rendement de formation des produits d'oxydation.....	101
a.3 - Effet du débit de dose sur le rendement de formation des produits d'oxydation.....	104
a.4 - Estimation de la consommation d'oxygène à partir du dosage des produits oxydés.....	107
b - Mesure de la vitesse de consommation d'oxygène.....	107
c - Formation de gaz.....	113
<b>F - Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<b>II - Techniques expérimentales.....</b>	<b>117</b>
<b>A - Conditions expérimentales et contraintes.....</b>	<b>122</b>
1 - Conditions expérimentales.....	122
a - Variation relative de pression P(O <sub>2</sub> ) durant une irradiation.....	122
b - Reproductibilité de la mesure de G(-O <sub>2</sub> ).....	122
2 - Contraintes expérimentales.....	123
a - Taille du faisceau.....	123
b - Parcours des ions dans le matériau.....	123
c - Limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène.....	123
d - Evolution de G(-O <sub>2</sub> ) avec la pression P(O <sub>2</sub> ).....	124
e - Dérive du signal absolu dans le temps.....	124
Conclusion.....	124
<b>B - Dispositif CIGALE (Chambre d'Irradiations pour les Gaz Analysés en Ligne).....</b>	<b>125</b>
1 - Présentation et conception du dispositif.....	125
a - Présentation du dispositif.....	125
b - Conception du dispositif.....	129
b.1 - Volume de la cellule.....	129
b.2 - La méthode du vase d'expansion.....	130
c - Appareillage.....	130
d - Description du dispositif CIGALE.....	132
e - Principe de la mesure.....	132
e.1 - Argon : étalon interne.....	132
e.2 - Cas d'un étalonnage.....	133
e.3 - Cas d'une irradiation.....	134
2 - Analyse des résultats.....	135
a - Evolution des courants ioniques au voisinage de M/q=32 et 40 en fonction de la durée d'injection.....	135
b - Injection : évolution du rapport I(32)/I(40) en fonction du temps et exploitation.....	137
c - Injection : évolution du rapport I(2,00)/I(40) en fonction du temps et exploitation.....	142
3 - Validation du dispositif.....	144
a - Détermination du volume de la cellule C et du "volume mort".....	145
a.1 - Procédure de mesure.....	145
a.2 - Résultats.....	147
b - Linéarité du rapport I(32)/I(40) en fonction de P(O <sub>2</sub> ) <sub>inj</sub> .....	148
c - Influence de la pression dans la cellule P(O <sub>2</sub> ) sur le rapport I(32)/I(40).....	150
4 - Influence de la pression d'injection P <sub>inj</sub> sur le rapport I(32)/I(40).....	152
5 - Influence de la présence de H <sub>2</sub> sur le rapport I(32)/I(40).....	152
<b>C - Matériau étudié.....</b>	<b>155</b>
1 - Présentation.....	155
2 - Mise en forme pour les irradiations.....	156
<b>D - Les moyens d'irradiations.....</b>	<b>157</b>

1 - La ligne moyenne énergie du GANIL .....	157
2 - Van de Graaff : accélérateur d'électrons .....	158
3 - Dosimétrie pour les irradiations aux électrons et aux ions .....	159
a - Dosimétrie pour les irradiations aux ions .....	159
b - Dosimétrie pour les irradiations aux électrons .....	160
<b>E - Mesure du rendement de consommation d'oxygène G(-O<sub>2</sub>) .....</b>	<b>162</b>
1 - Etalonnage .....	162
2 - Irradiation .....	162
3 - Détermination de G(-O <sub>2</sub> ) .....	163
<b>F - Mesure des rendements de gaz de radiolyse : H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>168</b>
<b>G - Conclusion .....</b>	<b>172</b>
<b>III - Résultats expérimentaux .....</b>	<b>173</b>
<b>A - Influence de l'épaisseur sur la consommation d'oxygène dans l'EPDM .....</b>	<b>177</b>
<b>B - Influence de la dose sur le rendement de consommation d'oxygène G(-O<sub>2</sub>) .....</b>	<b>184</b>
1 - Présentation et procédure d'obtention des résultats des deux études "référence" de G(-O <sub>2</sub> )=f(dose) .....	184
2 - Analyse des études "référence" de G(-O <sub>2</sub> )=f(dose cumulée) .....	186
3 - Procédure d'analyse pour les autres conditions expérimentales .....	189
<b>C - Effet du débit de dose sur le rendement G(-O<sub>2</sub>) de consommation d'oxygène .....</b>	<b>191</b>
1 - Irradiations aux électrons .....	191
2 - Irradiations aux ions .....	194
<b>D - Influence de la pression P(O<sub>2</sub>) sur le rendement et la vitesse de consommation d'oxygène : G(-O<sub>2</sub>) et V<sub>ox</sub> .....</b>	<b>195</b>
1 - Résultats bruts .....	195
2 - Résultats corrigés de la limitation par la perméation de l'oxygène .....	197
a.1 - Méthode de correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène .....	198
a.2 - Résultats .....	200
3 - Correction liée aux variations de quantité d'oxygène dans la cellule, observée lors d'irradiations sans échantillon .....	202
4 - Résultats finaux .....	204
<b>E - Gaz de radiolyse .....</b>	<b>209</b>
1 - L'hydrogène .....	209
a - Influence de la dose, du débit de dose et de P(O <sub>2</sub> ) sur le rendement G(H <sub>2</sub> ) .....	209
b - Influence du pouvoir d'arrêt sur le rendement G(H <sub>2</sub> ) .....	213
2 - L'eau .....	214
3 - Le dioxyde de carbone .....	214
a - Evolution du rendement G(CO <sub>2</sub> ) avec la dose .....	214
b - Procédure d'exploitation pour les autres conditions d'irradiations .....	216
c - Résultats .....	218
4 - Le monoxyde de carbone .....	220
a - Evolution du rendement G(CO) avec la dose .....	220
b - Résultats .....	222
5 - Discussion sur la formation de CO et CO <sub>2</sub> .....	223
<b>F - Conclusion .....</b>	<b>225</b>
<b>IV - Discussion .....</b>	<b>227</b>
<b>A - Effet de la dose sur le rendement de consommation d'oxygène .....</b>	<b>230</b>
1 - Etat non stationnaire .....	230
a - Attaque radicalaire des hydroperoxydes .....	231
b - Décomposition des hydroperoxydes .....	232
c - Attaque radicalaire et décomposition des hydroperoxydes .....	234
2 - Antioxydants .....	235
3 - Destruction et formation d'insaturations .....	236
4 - Destruction d'espèces oxydées .....	237
<b>B - Extraction des constantes cinétiques .....</b>	<b>238</b>
1 - Le rendement de production G(P°) .....	238
2 - La constante cinétique k <sub>2</sub> .....	239
3 - La constante cinétique k <sub>6</sub> .....	239
4 - Les autres constantes cinétiques .....	240

a - Détermination de la constante $k_3[\text{PH}]$ ( $\text{P}(\text{O}_2)$ élevées) .....	240
a.1 - Relargage d'oxygène dans le domaine des pressions $\text{P}(\text{O}_2)$ élevées .....	241
a.2 - Source supplémentaire de radicaux $\text{P}^\circ$ .....	241
a.3 - Prise en compte du relargage d'oxygène et de la formation supplémentaire de radicaux $\text{P}^\circ$ .....	241
b - Détermination des constantes $k_4$ et $k_5$ ( $\text{P}(\text{O}_2)$ "intermédiaires") .....	244
<b>C - Comparaison des irradiations aux ions et aux électrons</b> .....	<b>249</b>
<b>D - Perspectives</b> .....	<b>251</b>
<b>E - Conclusion</b> .....	<b>253</b>
<b>V - Conclusion générale</b> .....	<b>255</b>
<b>VI - Bibliographie</b> .....	<b>261</b>
<b>VII - Annexes</b> .....	<b>269</b>
A - Modèle cinétique homogène stationnaire simplifié .....	271
B - Procédure de résolution de l'équation différentielle .....	275
C - Evolution de $G(-\text{O}_2)_{\text{exp}}$ avec l'épaisseur : comparaison entre les valeurs du calcul complet et le modèle créneau .....	277
D - Détermination des conditions de limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans un matériau .....	279
1 - 1 <sup>er</sup> cas .....	280
2 - 2 <sup>nd</sup> cas .....	280
3 - Conclusion générale .....	282
E - Configuration électronique de la molécule de dioxygène .....	287
F - Détermination du volume de la cellule et du volume mort .....	289
1 - Détermination du "volume" $v$ .....	289
2 - Etude de la variation du volume de la cellule avec la pression .....	289
3 - Détermination des expressions de $C(\text{P})$ et de $M$ .....	291
G - Tableaux bilan des résultats .....	295
H - Spectrométrie de masse .....	309

## Introduction générale



Dans l'immense majorité des cas, les matériaux polymères soumis à des rayonnements ionisants sont irradiés en présence d'air et donc d'oxygène. Ils subissent alors un processus de modification appelé radio-oxydation. C'est clairement les problèmes posés dans l'industrie électronucléaire qui sont à l'origine de notre intérêt pour la radio-oxydation. Mais les problèmes soulevés par la radio-oxydation sont souvent très proches de ceux qui se posent dans le vieillissement des polymères exposés à l'air et à la température (vieillessement thermique) et/ou à la lumière (photo-dégradation). Tout progrès dans une de ces disciplines bénéficie aux autres.

L'industrie électronucléaire fait appel à de nombreux polymères. Ils peuvent être utilisés pour des fonctions d'étanchéité dynamique (joints), statique (revêtement de peinture), d'isolation électrique (gaine interne des câbles) ou de tenue mécanique (gaine externe des câbles). Dans des conditions normales de fonctionnement, les câbles sont exposés durant plusieurs dizaines d'années à des rayonnements de type  $\gamma$ . La radio-oxydation est un phénomène limitant la durée des matériaux polymères sous rayonnement ionisant. Il est donc nécessaire de faire des prédictions à long terme qui supposent d'effectuer des essais accélérés et de disposer de modèles cinétique capables de prédire de manière fiable l'effet du débit de dose.

Nous avons mené une recherche à caractère essentiellement académique ; donc sur un polymère modèle. Nous avons choisi un terpolymère éthylène-propylène-1,4 hexadiène (EPDM). C'est le système sur lequel nous avons le plus de données préalables à cette étude. Au laboratoire, D. Corbin avait étudié sa radio-oxydation par spectroscopie infrarouge. Avec des techniques similaires, S. Cambon a fait une étude sur un EPDM très proche, car ne différant que par la nature du groupement insaturé. Enfin, l'élastomère que nous avons choisi pour cette thèse constitue aussi la matrice isolante des câbles dits de contrôle-commande K1, présents en particulier dans le bloc réacteur d'une centrale nucléaire à eau pressurisée.

La radio-oxydation est classiquement décrite par un processus en trois étapes : l'étape de radio-amorçage durant laquelle sont créés les radicaux  $P^\circ$  qui, lors de l'étape suivante, réagissent avec  $O_2$  dissous dans le polymère pour donner des radicaux peroxyde  $POO^\circ$  qui attaquent le polymère pour donner un hydroperoxyde  $POOH$  et un nouveau radical  $P^\circ$  (propagation). Le phénomène de radiooxydation est en fait limité par les étapes de recombinaison  $P^\circ+P^\circ$ ,  $P^\circ+POO^\circ$  et  $POO^\circ+POO^\circ$ . Naturellement, ce schéma se transcrit sous forme d'équations de cinétique chimique qui, classiquement, sont résolues à l'état stationnaire.

Dans ce travail, nous nous focaliserons sur la confrontation des résultats expérimentaux avec les prédictions des modèles cinétiques. Il nous a fallu pour cela définir, d'une part le polymère et la technique de mesure les plus appropriés et, d'autre part, choisir les paramètres expérimentaux que nous ferions varier.

L'EPDM a l'attrait important d'être essentiellement amorphe. C'est aussi le cas des copolymères éthylène propylène (EPR), mais nous possédions moins de résultats publiés sur l'EPR. Ceci nous a fait choisir l'EPDM.

Nous avons décidé d'utiliser la vitesse de consommation d'oxygène pour quantifier la radio-oxydation. La consommation d'oxygène est très directement reliée aux grandeurs primaires du schéma cinétique. Dans sa version la plus simple, elle est directement proportionnelle à la concentration stationnaire de  $P^\circ$ . Dans des versions un peu plus élaborées, elle peut faire intervenir la recombinaison bimoléculaire des  $POO^\circ$ . Pour suivre la radio-oxydation, de nombreux auteurs ont utilisé la quantification des produits d'oxydation restant dans le polymère par spectroscopie infra-rouge. Hormis les hydroperoxydes, tous les produits dosés proviennent de réactions secondaires pas toujours bien comprises. De plus, les valeurs absolues des concentrations sont sujettes à une incertitude importante. Par contre, si l'on s'en donne les moyens, la mesure de la consommation d'oxygène est très précise. A ces deux avantages, relation directe avec les modèles cinétiques et valeurs absolues précises, nous en ajouterons trois autres. i) La mesure de consommation d'oxygène peut se faire quasiment en ligne avec l'irradiation. On évite ainsi des effets de post-irradiation. ii) C'est une mesure universelle, absolument applicable à tous les polymères, chargés ou pas. Ce n'est pas du tout le cas des techniques FTIR. iii) Le fait de mesurer la consommation d'oxygène permet de calculer rigoureusement le profil d'oxydation et de corriger les rendements, si nécessaire.

Le débit de dose est un paramètre que de nombreux auteurs ont fait varier. Cela est naturel compte tenu de la nécessité, déjà mentionnée plus haut, d'accélérer les essais. L'effet du débit de dose se doit d'être reproduit par le modèle cinétique. Faute de temps, nous n'avons pas fait de mesures systématiques de l'effet du débit de dose. Nous en avons néanmoins réalisées à une pression d'oxygène dans un domaine relativement étroit de débit de dose. Par contre, nous avons fait varier la pression d'oxygène dans une large gamme. Ce type de mesure, rarement mené, permet de changer de régime de recombinaison bimoléculaire et est très instructif du point de vue cinétique. Enfin, et c'est un des points les plus originaux de ce travail, nous avons fait varier l'hétérogénéité du dépôt d'énergie. Les rayonnements ionisants n'induisent jamais une distribution spatialement homogène de radicaux. Peut-on malgré cela utiliser une cinétique homogène ? Pour éclairer ce problème, nous utiliserons des irradiations aux ions carbone dans le but d'exacerber notablement l'hétérogénéité du dépôt d'énergie à l'échelle nanométrique et de comparer les résultats à ceux obtenus lors d'irradiations aux électrons qui sont des rayonnements bien moins ionisants.

Le travail que nous présentons est avant tout un développement instrumental. Nous nous sommes proposés de concevoir et réaliser un appareillage capable de donner des valeurs absolues précises des rendements de consommation d'oxygène et ceci dans des situations très différentes et

difficiles : mesures en ligne avec des irradiations par des rayonnements peu pénétrants et dans une très large gamme de pression d'oxygène. Notre dispositif CIGALE (Chambre d'Irradiation pour les Gaz Analysés en LignE) nous a donné totale satisfaction, excepté dans le domaine des très basses pressions où des améliorations sont à envisager. La technique la plus couramment utilisée est la chromatographie en phase gazeuse. Nous avons opté pour une technique non séparative, l'analyse par spectrométrie de masse avec, pour l'injection, une technique de vase d'expansion à volume variable. Comme avec tout instrument faisant une analyse sélective des gaz, nous pouvons mesurer simultanément les gaz produits par la radiolyse du polymère. Nous avons mené une étude complète sur la production d'hydrogène et moins fouillée pour les autres gaz.

Le premier chapitre s'attache à fixer le cadre de notre étude. Il présente à la fois une revue de la littérature et des développements plus originaux que nous avons faits. L'interaction rayonnement-matière est abordée sommairement. La cinétique de radio-oxydation est ensuite détaillée avec notamment la présentation et l'utilisation du modèle cinétique homogène stationnaire général. Nous y proposons une méthode efficace de calcul des valeurs des concentrations stationnaires des radicaux. Nous abordons aussi l'étude de l'évolution temporelle des radicaux. L'effet physique du débit de dose est décrit. Nous montrons que dans notre cas, l'équation différentielle qui découle de ce phénomène a une solution numérique simple. Une liste non exhaustive des réactions amenant à la formation des principaux produits d'oxydations est fournie. Enfin, une revue bibliographique est destinée à faire l'état de l'art des travaux réalisés sur la radio-oxydation des polymères, de polyoléfines plus particulièrement.

Le deuxième chapitre est principalement destiné à présenter les différentes techniques et outils expérimentaux mis en œuvre pour déterminer le rendement de consommation d'oxygène. La démarche adoptée pour concevoir le dispositif CIGALE est expliquée. Les différents outils pour optimiser la mesure des signaux délivrés par le spectromètre de masse sont exposés. La phase de validation du dispositif avant son utilisation en ligne a fait l'objet de nombreux tests. Nous expliquons brièvement les modes de production des faisceaux d'ions lourds et d'électrons accélérés utilisés pour les irradiations de cette thèse. La dosimétrie fait l'objet d'un paragraphe spécifique.

Le troisième chapitre expose tous les résultats que nous avons obtenus. La première étude entreprise a été de déterminer l'influence de l'épaisseur de l'échantillon ; et ceci afin de travailler ensuite dans des conditions de consommation d'oxygène le plus faiblement possible limitées par la perméation de l'oxygène. Cela nous a permis de donner la valeur de la perméation de l'oxygène dans l'EPDM. Ensuite, deux études, en parallèle avec des irradiations aux électrons et aux ions, ont permis de déterminer l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose. L'influence du débit de dose sur le rendement  $G(-O_2)$  a été étudiée lors d'irradiations aux électrons. Enfin, l'influence de la pression



d'oxygène sur le rendement  $G(-O_2)$  a été menée à la fois avec des irradiations aux ions et aux électrons dans une très large gamme de pression d'oxygène entre 1 et 200 mbar. Les résultats correspondants sont présentés en plusieurs étapes car différentes corrections sont apportées. Le chapitre se finit par la présentation des résultats concernant les gaz de radiolyse,  $H_2$ ,  $CO$  et  $CO_2$  et par une discussion succincte de la formation de ceux-ci.

Le dernier chapitre est consacré à une discussion centrée sur la comparaison de nos résultats expérimentaux avec les prédictions des modèles cinétiques. Tout d'abord, différentes explications sont apportées pour tenter d'expliquer l'évolution inattendue du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose. La partie centrale est dédiée à l'extraction des constantes cinétiques par ajustement des résultats obtenus lors d'irradiations aux électrons au modèle cinétique homogène stationnaire. La comparaison des résultats obtenus avec les irradiations aux ions et aux électrons permet d'avancer quelques perspectives pour mieux cerner le rôle de l'hétérogénéité du dépôt d'énergie.

Chapitre I :

La radio-oxydation des polymères



Ce premier chapitre a pour objet de situer le cadre de notre étude. Il présente à la fois une revue de la littérature et des développements plus originaux que nous avons faits.

La première partie (A) est consacrée à des généralités sur l'interaction rayonnement-matière. La terminologie de l'irradiation est abordée dans un premier temps. Les caractéristiques principales de plusieurs rayonnements ionisants sont ensuite présentées. Concernant la structure spatiale et la nature du dépôt d'énergie du rayonnement incident, une comparaison est faite entre les différents rayonnements ionisants.

La partie suivante (B) traite le phénomène de radio-oxydation des polymères aliphatiques sur le plan de la cinétique. Nous y présentons le modèle cinétique classique de radio-oxydation (modèle général). Ce modèle est souvent utilisé en faisant une hypothèse simplificatrice sur la valeur de la constante cinétique des recombinaisons entre les radicaux alkyle et peroxyde (modèle simplifié). Cette hypothèse a l'avantage de donner une solution analytique pour les concentrations de radicaux au stationnaire. Elle présente le grave inconvénient de n'avoir aucune justification physique. Donc, pour le modèle général, nous avons développé une méthode simple de résolution numérique de l'état stationnaire implémentée sur le tableur "EXCEL". Dans de nombreuses situations expérimentales, la terminaison est gouvernée par une seule recombinaison moléculaire. Dans ce cas, il existe toujours une solution analytique. Quand il est utile d'utiliser des solutions analytiques, il nous semble bien plus pertinent, de déterminer le régime de recombinaison prépondérant, au lieu d'utiliser le modèle simplifié. Nous nous sommes donc attachés à définir rigoureusement les frontières entre les différents régimes. L'évolution des différents rendements radiochimiques avec le débit de dose est souvent reportée en fonction de l'inverse de la racine carrée du débit de dose. Quand l'évolution est linéaire, on parle alors de "droites de Decker et Mayo". Pour chaque domaine de recombinaison, au stationnaire, nous avons déterminé rigoureusement quand le modèle cinétique prévoit des "droites de Decker et Mayo". Nous avons étudié avec soin l'approche au stationnaire. Ce point est rarement présenté en détail dans la littérature. En nous appuyant sur la solution numérique exacte des équations différentielles, nous avons pu définir différents domaines temporels pour lesquels des équations simplifiées ayant des solutions analytiques sont appropriées. Nous avons pu donc donner des formules simples pour les différents temps caractéristiques et les principales fonctions mathématiques qui décrivent l'évolution temporelle des radicaux. Nous nous sommes aussi intéressés à l'évolution des radicaux à l'arrêt du flux. Ceci nous sera utile pour calculer la constante cinétique de recombinaison des radicaux peroxyde. Enfin, nous discutons très brièvement l'hypothèse d'homogénéité des réactions d'oxydation.

La vitesse d'oxydation au cœur d'un échantillon peut être limitée par la perméation de l'oxygène (partie C). Ceci induit des profils d'oxydation. Le calcul du profil demande de connaître l'évolution de la vitesse d'oxydation avec la concentration d'oxygène. Nous montrons que le modèle cinétique général prévoit une évolution qui peut être ajustée par la somme de deux hyperboles. Ceci nous a permis de proposer une méthode simple, avec un tableur "EXCEL", pour calculer les profils d'oxydation.

Durant l'irradiation en présence d'oxygène, il se forme dans les matériaux organiques de nombreuses espèces oxydées. La partie D est donc consacrée au recensement des divers produits d'oxydation ainsi qu'aux réactions responsables de leur formation.

Enfin, les différentes méthodes pour quantifier la présence de ces divers produits oxydés restant dans l'échantillon de polymère ou bien s'en échappant sont décrites dans une dernière partie (E). Nous présentons aussi une revue synthétique des principaux résultats obtenus dans les polyoléfines. Nous décrivons plus précisément les effets de la dose, du débit de dose et de la pression d'oxygène. La consommation d'oxygène durant l'irradiation, qui constitue le thème central de cette thèse, fait l'objet d'une revue plus exhaustive.

## **A - Interaction rayonnements ionisants - matière**

Ce paragraphe se propose de traiter sommairement l'interaction rayonnement-matière dans le cas des rayonnements ionisants plus particulièrement.

Un rayonnement est défini comme un mode de propagation de l'énergie dans l'espace vide ou matériel. Les particules le composant peuvent être chargées (ions, électrons) ou pas (neutrons, photons X,  $\gamma$ ). Elles sont de nature corpusculaire (ions, électrons, neutrons) ou bien électromagnétique (photons). Les mécanismes d'interaction avec le matériau cible (en opposition aux projectiles incidents constituant le rayonnement) dépendent essentiellement de l'énergie et de la nature du projectile. Dans tous les cas de figures, lorsque le projectile pénètre dans le matériau, il va interagir soit avec les noyaux, soit avec le cortège électronique des atomes constituant la cible. En général, un des deux modes de perte d'énergie sera prépondérant.

Les rayonnements sont dits ionisants lorsqu'ils sont suffisamment énergétiques pour provoquer l'ionisation des atomes de la cible sur leur passage dans le matériau. A ce titre, les photons UV ne sont pas des rayonnements ionisants puisqu'ils n'induisent que des excitations : il s'agit alors du domaine de la photochimie. Selon J. FOOS [1], les rayonnements sont ionisants à partir d'un certain seuil fixé à 12,4 eV. Les ions et les électrons accélérés utilisés dans cette thèse sont des rayonnements ionisants de haute énergie (140 MeV pour les ions et 1 MeV pour les électrons). Leur mode de production est détaillé au II - D - page 157.

Que ce soit dans le cas des ions ou des électrons, le projectile perd de l'énergie, après avoir pénétré dans le matériau cible, suivant deux mécanismes principaux. Les collisions sont dites élastiques lorsque le projectile rencontre les noyaux des atomes de la cible (collisions nucléaires) : l'énergie cinétique totale est conservée et la trajectoire du projectile peut être modifiée. Les excitations électroniques, quant à elles, résultent de collisions inélastiques entre le projectile et les électrons de la cible : les partenaires de collisions sont alors ionisés et/ou excités. Le pouvoir d'arrêt du projectile est alors une donnée incontournable pour quantifier le dépôt d'énergie dans le matériau.

Cette notion de pouvoir d'arrêt va être développée dans un premier temps. L'interaction des ions, des électrons puis des photons avec la matière sera ensuite abordée. Enfin, quelques comparaisons seront faites en terme de pouvoir d'arrêt pour ces différents rayonnements.

## 1 - Le dépôt d'énergie

### a - Le pouvoir d'arrêt

Le pouvoir d'arrêt représente la quantité d'énergie perdue par le projectile incident par unité de longueur parcourue dans le matériau cible considéré.

Les considérations suivantes [2] sont générales dans le sens où elles peuvent s'appliquer, d'une part, à toute particule perdant de l'énergie en interagissant avec la matière par une succession de collisions binaires, et d'autre part, à des collisions élastiques et inélastiques.

Soit un faisceau de particules supposé monocinétique. Considérons une faible tranche d'épaisseur  $\Delta x$  du matériau cible dans laquelle la particule incidente perd l'énergie  $\Delta E$  en raison des nombreuses interactions avec les atomes. Lors d'une seule collision, la particule transmet l'énergie  $T$  ( $T_{\min} < T < T_{\max}$ ) à un noyau ou un électron de la cible. L'énergie moyenne transférée en une interaction est :

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_{\text{tot}}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma_{(E,T)}$$

$\sigma_{\text{tot}}$  correspond à la section efficace totale.

$d\sigma_{(E,T)}$  est la section efficace différentielle de transfert d'énergie (c'est-à-dire la probabilité que la particule transfère l'énergie comprise dans l'intervalle  $[T; T+dT]$  à un atome de la cible).

Soit  $\bar{N}$  le nombre moyen d'interactions induites par la particule incidente sur l'épaisseur  $\Delta x$

:

$$\bar{N} = N_A * \Delta x * \sigma_{\text{tot}}$$

$N_A$  est la densité volumique de centre diffuseurs

La perte moyenne d'énergie  $\overline{\Delta E}$  sur l'épaisseur  $\Delta x$  s'exprime ainsi :

$$\overline{\Delta E} = \bar{N} * \bar{T} = N_A * \Delta x * \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma_{(E,T)}$$

Le pouvoir d'arrêt est défini comme la perte d'énergie de la particule incidente par unité de parcours dans le matériau cible :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta x} = N_A * \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma_{(E,T)}$$

Le pouvoir d'arrêt total de la particule est la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire (n) (collisions élastique avec les noyaux de la cible) et du pouvoir d'arrêt électronique (e) (collisions inélastiques avec le cortège électronique d'atomes de la cible) :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{total}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e$$

Les valeurs des pouvoirs d'arrêt calculés pour les irradiations aux ions de cette thèse ont été déterminées d'après le logiciel PIM (Parcours des Ions dans la Matière), développé au CIRIL par Serge Bouffard et basé sur les estimations de Ziegler et al. [3]. La valeur des pouvoirs d'arrêt retenue pour les irradiations de cette thèse correspond à une valeur moyenne sur toute l'épaisseur de l'échantillon que traverse la particule incidente.

Le pouvoir d'arrêt linéique s'exprime en keV.µm<sup>-1</sup>. Il est plus courant d'utiliser le pouvoir d'arrêt massique exprimé en MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup> : il s'agit du pouvoir d'arrêt divisé par la densité du matériau cible.

Pour une cible polyatomique, il est admis, en première approximation, que le pouvoir d'arrêt de la particule est égal à la somme, pondérée par la fraction massique, des pouvoirs d'arrêts massiques relatifs à chaque constituant (monoatomique) : il s'agit de la règle de Bragg.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^n N_k \times A_k \times \left(-\frac{dE}{dx}\right)_k$$

k est relatif à chaque constituant de la cible polyatomique.

N<sub>k</sub> et A<sub>k</sub> représentent respectivement la concentration et la masse molaire de chaque constituant.

M est la masse molaire moyenne de la cible

### **b - Flux et fluence**

Le flux Φ est le nombre de particules incidentes bombardant une cible par unité de temps et de surface d'échantillon. L'unité de flux est donc (un nombre de particules).cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

La fluence correspond à l'intégration sur la durée t de l'irradiation du flux (F = Φt). Elle s'exprime donc en (un nombre de particules).cm<sup>-2</sup>.



### **c - La dose D et le débit de dose I**

La dose absorbée D par un échantillon de matière irradiée correspond à la quantité d'énergie déposée par la particule incidente par unité de masse de cet échantillon. L'unité de la dose est, depuis 1986, le Gray (1 Gy = 1 J.kg<sup>-1</sup>).

Quand une cible est traversée par un flux constant de particules égal à celui envoyé par l'accélérateur, ce qui est toujours le cas avec les ions lourds de grande énergie, alors la dose (exprimée en MGy) peut s'écrire comme suit :

$$D = 1,602 * 10^{-13} * \Phi * t * \left( -\frac{dE}{dx} \right) \quad (1)$$

Le pouvoir d'arrêt doit être exprimé en MeV.cm<sup>2</sup>.mg<sup>-1</sup> dans la relation (1).

Le débit de dose est ce que le flux est à la fluence. Il correspond à la quantité d'énergie déposée par la particule incidente par unité de masse de matière et de temps. Le débit de dose s'exprime en Gy.s<sup>-1</sup> (soit en J. kg<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) en unité SI. Nous avons choisi de l'exprimer en kGy.h<sup>-1</sup> dans ce manuscrit.

### **d - Parcours des ions dans la matière**

Le parcours R des ions dans la matière est la distance que parcourt la particule avant de s'implanter dans le matériau. Il dépend du numéro atomique et de l'énergie du projectile, ainsi que de la composition atomique et de la densité du solide irradié :

$$R = \int_0^E \left( -\frac{dE}{dx} \right)^{-1} * dE$$

La trajectoire de la particule incidente n'est jamais vraiment rectiligne. Elle peut être même très tortueuse pour certaines particules chargées légères comme les électrons.

Il est alors plus réaliste de parler de parcours projeté R<sub>p</sub>. Il s'agit de la distance entre la position d'entrée de la particule incidente dans la cible et sa position finale d'implantation.

### **e - Rendement radiochimique**

Le passage d'un rayonnement ionisant dans un matériau engendre un endommagement à l'origine de la création de défauts, de la disparition ou de l'apparition de certaines espèces ioniques, radicalaires, moléculaires ...

Le rendement radiochimique s'exprime en  $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$  en unité SI. Dans le passé, l'unité utilisée était en  $(100 \text{ eV})^{-1}$  (c'est-à-dire en nombre d'évènements créés pour une énergie de 100 eV absorbée).

$$G_{(\text{mol}\cdot\text{J}^{-1})} = 9,6 \cdot 10^6 * G_{(100\text{eV})^{-1}}$$

## 2 - Interaction Ions Lourds – Matière

Un ion lourd rapide est une particule chargée qui possède une énergie supérieure au  $\text{MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  (MeV par nucléon ou MeV par unité de masse atomique).

Les ions lourds utilisés lors de nos campagnes d'irradiations présentent une énergie de l'ordre de  $10 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ . Pour ce domaine d'énergie, la figure I-1 [4].montre que la perte d'énergie par collisions nucléaires est négligeable par rapport à celle occasionnée par les chocs inélastiques avec les électrons des atomes de la cible. C'est pour cette raison que seules les collisions inélastiques sont décrites plus précisément dans les lignes qui suivent.

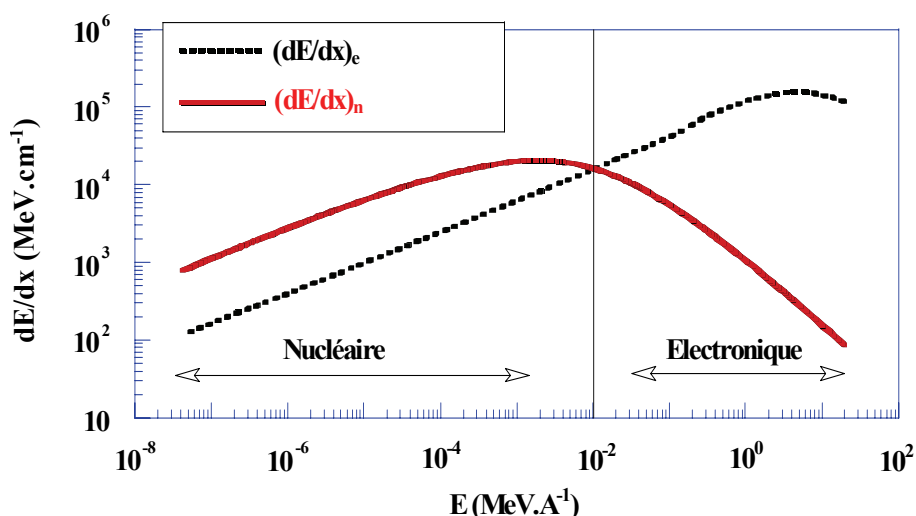


Fig. I-1 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire avec l'énergie du projectile : exemple d'un ion Au dans une cible de polyéthylène. L'énergie de l'ion incident est donnée en MeV par nucléon. D'après [4].

Le dépôt d'énergie inélastique dépend, entre autre, de la vitesse  $v_1$  de l'ion incident. Il est alors nécessaire de définir plusieurs domaines de vitesse pour lesquels la vitesse  $v_1$  est comparée à la quantité  $Z_1^{2/3} * v_0$  :

$Z_1$  : numéro atomique de l'ion incident animé de la vitesse  $v_1$

$$v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} * \frac{e^2}{h} = \frac{c}{137} \quad : \text{vitesse orbitale de l'électron de la couche 1s de l'atome d'hydrogène,}$$

c'est-à-dire de la vitesse de Bohr (c : vitesse de la lumière).

**a - Expressions du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident**

**a.1 - Domaine des hautes vitesses**

Ce domaine concerne les vitesses  $v_1 \gg Z_1^{2/3} * v_0$ . Lorsque l'ion pénètre dans la cible, il est rapidement dépouillé de ses électrons ; sa charge devient alors égale à  $Z_1e$ . L'approximation la plus simple consiste alors à considérer que l'ion incident, privé de ses électrons, interagit avec les électrons de la cible dans un potentiel Coulombien pur (Rutherford). L'énergie transférée T par l'ion s'écrit [5] :

$$T = \frac{2Z_1^2 e^4}{m_e * v_1^2} * \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2} \quad (2)$$

$m_e$  : masse de l'électron

b : paramètre d'impact

$r_m^0$  est le diamètre de collision :  $r_m^0 = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{M v_1^2}$  avec  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

Pour une cible de numéro atomique  $Z_2$  et de densité atomique  $n_2$ , en tenant compte des phénomènes d'ionisation et d'excitation des électrons des atomes cibles, la perte d'énergie par interaction électronique d'un ion animé d'une vitesse  $v_1$  est alors [6,7,8] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} n_2 Z_2 * \ln\left(\frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle}\right) \quad (3)$$

$\langle I \rangle$  : potentiel moyen d'ionisation, relatif aux propriétés de la cible ( $\langle I \rangle$ (eV)  $\sim 10 * Z_2$ )

Il est à noter que l'expression de Bethe (3) montre que le pouvoir d'arrêt électronique ne dépend pas de l'énergie de l'ion mais de sa vitesse (en fait, il est proportionnel à  $\frac{1}{v_1^2}$  et à  $Z_2$  au terme  $\ln(\sim 10Z_2)$  près).

**a.2 - Domaine des vitesses intermédiaires**

Dans ce domaine, la vitesse des ions est de l'ordre de  $Z_1^{2/3} * v_0$ . Lors de son parcours dans la cible, l'ion se "rhabille" en capturant des électrons d'atomes de la cible. Son état de charge diminue progressivement. La charge réelle de l'ion projectile résulte d'une compétition entre le processus de capture et d'ionisation. Il faut alors remplacer, dans l'expression de Bethe (3), la charge  $Z_1 e$  de l'ion par la charge effective  $Z_1^* e$  ( $Z_1^* < Z_1$ ). L'évolution du pouvoir d'arrêt électronique avec l'énergie s'écarte alors de la loi en  $1/v_1^2$ . L'évolution du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de la vitesse de l'ion passe alors par un maximum (pic de Bragg). Il décroît ensuite au fur et à mesure que la vitesse de l'ion diminue. L'ion crée de moins en moins d'ionisations. Dans ce domaine de vitesse, il n'existe pas de formulation simple du pouvoir d'arrêt électronique.

**a.3 - Domaine des basses vitesses**

Ce domaine est atteint lorsque  $v_1 \ll Z_1^{2/3} v_0$ . L'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Lors de la collision entre l'ion et un atome cible, les nuages électroniques se recouvrent. Il se forme alors une quasi molécule possédant ses propres états moléculaires. Ce qui complique la détermination du potentiel d'interaction. Toutefois, deux auteurs, Lindhard [10] et Firsov [9], se sont plus particulièrement intéressés à la détermination de l'expression du pouvoir d'arrêt électronique dans ce domaine de vitesse :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A * 5,15 * (Z_1 + Z_2) * 10^{-15} * \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{exprimé en eV.cm}^{-1} ; \text{Firsov [9]}) \quad (4)$$

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A Z_1^{1/6} * 8\pi e^2 r_B * \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} * \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{Lindhard [10]}) \quad (5)$$

$r_B$  : rayon de Bohr (0,53 Å)

Il faut donc retenir que le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion dans le domaine des basses vitesses.

Il est à noter que les expressions (4) et (5) fournissent des valeurs de pouvoirs d'arrêt électronique relativement éloignées des valeurs expérimentales.

Cette considération ne concerne que les ions dont les vitesses sont comprises dans le domaine des basses vitesses. Les vitesses des ions carbone utilisés pour cette thèse se situent entre le domaine des hautes vitesses et celui des vitesses intermédiaires.

### **b - Distribution des excitations-ionisations induits par le passage d'ions lourds**

Dans le domaine de vitesses des ions utilisés dans cette thèse, l'essentiel de la perte d'énergie se produit par collisions inélastiques entre l'ion incident et le cortège électronique des atomes de la cible. Il y a alors deux types d'ionisations. Les ionisations primaires résultent de l'éjection d'électrons de la cible par l'ion incident. Si ces électrons éjectés sont suffisamment énergétiques, ils provoquent des ionisations secondaires sur leur parcours dans le matériau.

Les ions ont une masse très largement supérieure à celle des électrons avec lesquels ils interagissent dans la cible. La perte d'énergie suite à une collision avec ces électrons est donc faible. Ainsi, l'ion lourd subit un freinage progressif et continu lors de son parcours dans le matériau.

L'écart entre les masses des deux partenaires de la collision induit également très peu de transfert de moment. C'est pourquoi les ions sont très peu déviés et que leur trajectoire peut être considérée linéaire.

Les ions lourds ont la particularité de posséder un très fort pouvoir d'arrêt électronique. Ils génèrent ainsi le long de leur parcours une importante densité d'ionisations. Les électrons secondaires vont alors déposer de l'énergie tout le long du parcours de l'ion dans le matériau. Le dépôt d'énergie est donc radial autour de ce parcours. Leur trajectoire étant linéaire, leur passage induit une zone cylindrique dont la géométrie est anisotrope. Cette zone se compose, d'une part, du cœur et, d'autre part, du halo (ou pénombre). Le rayon du cœur varie avec l'énergie de l'ion incident ; il est de l'ordre du nanomètre tandis que le halo peut s'étendre jusqu'à une distance de l'ordre de  $2\ \mu\text{m}$  pour des ions d'énergie  $10\ \text{MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ . Le dépôt d'énergie dû aux électrons secondaires varie de façon inversement proportionnelle au carré de la distance à la trajectoire de l'ion. Des calculs [11] (cf. figure I-2), pour deux ions différents soufre et oxygène de pouvoir d'arrêt 11,2 et  $13,6\ \text{MeV}\cdot\text{A}^{-1}$  respectivement, montrent que la moitié de la dose totale est déposée dans un rayon de 10 nm seulement. L'autre moitié est déposée par les électrons secondaires les plus rapides qui parviennent à atteindre des distances radiales de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ .

Il faut donc retenir que le dépôt d'énergie de l'ion dans la cible est réparti spatialement de manière très hétérogène.

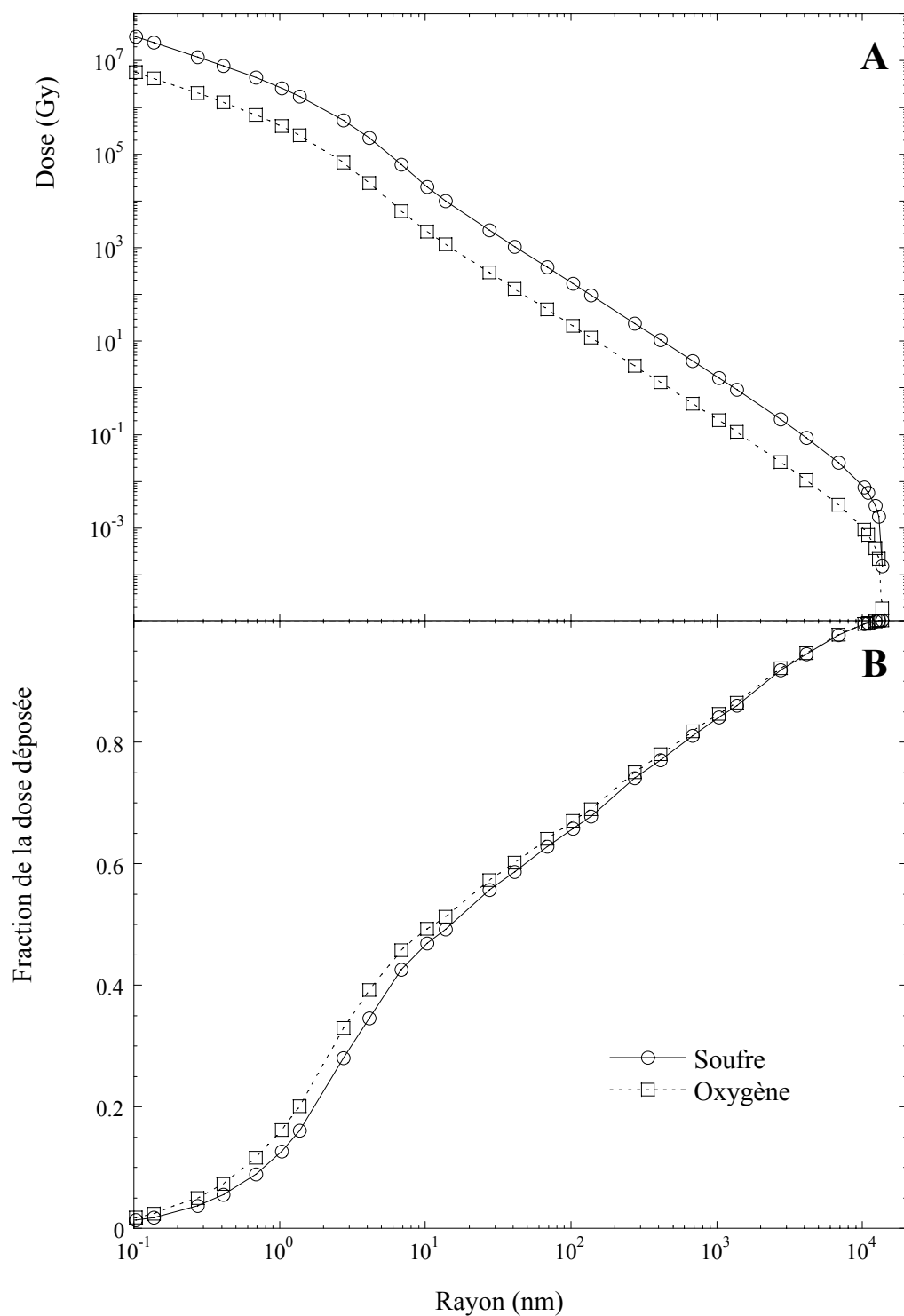


Fig. I-2 : Evolution de la dose et de la fraction de dose déposée en fonction du rayon autour du passage de l'ion pour deux ions de pouvoir d'arrêt  $11,2 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$  (soufre) et  $13,6 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$  (oxygène). D'après [11].

Le pouvoir d'arrêt électronique est une valeur moyenne de l'énergie déposée dans le matériau par unité de longueur. Ce n'est pas un paramètre suffisant pour décrire l'interaction ion-matière. La vitesse de l'ion incident et son état de charge sont des paramètres indispensables pour

caractériser le dépôt d'énergie de l'ion incident. En effet, il est possible d'obtenir le même pouvoir d'arrêt pour un même ion en ajustant le couple de paramètres précédents. Des simulations Monte-Carlo (cf. figures I-3 et I-4), pour des ions krypton possédant le même pouvoir d'arrêt ( $4 \text{ keV.nm}^{-1}$ ) bien que possédant des états de charge différents et des vitesses très différentes, montrent une différence significative concernant l'extension radiale du dépôt d'énergie. Dans le cas des ions les plus rapides, l'énergie transférée aux électrons éjectés dits secondaires est plus importante et leur parcours est donc plus long. Ainsi, pour une même dose déposée, la densité d'ionisation peut être très différente autour de la trace pour des ions présentant un pouvoir d'arrêt électronique identique.

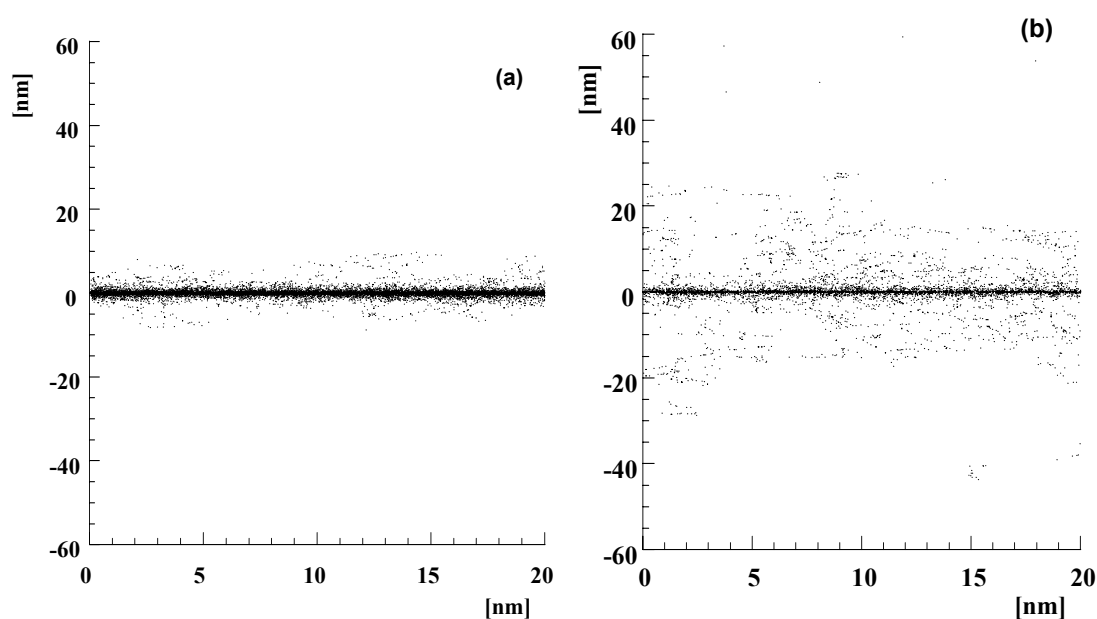


Fig. I-3 : Représentation dans le plan des ionisations induites, dans du polyéthylène, par des deux ions krypton, possédant des états de charge et des vitesses différents, mais ayant le même pouvoir d'arrêt ( $4 \text{ keV.nm}^{-1}$ ) (simulations Monte-Carlo) : (a) ion krypton d'énergie  $0,21 \text{ MeV.A}^{-1}$  (b) ion krypton d'énergie  $10 \text{ MeV.A}^{-1}$ . D'après [12,13].

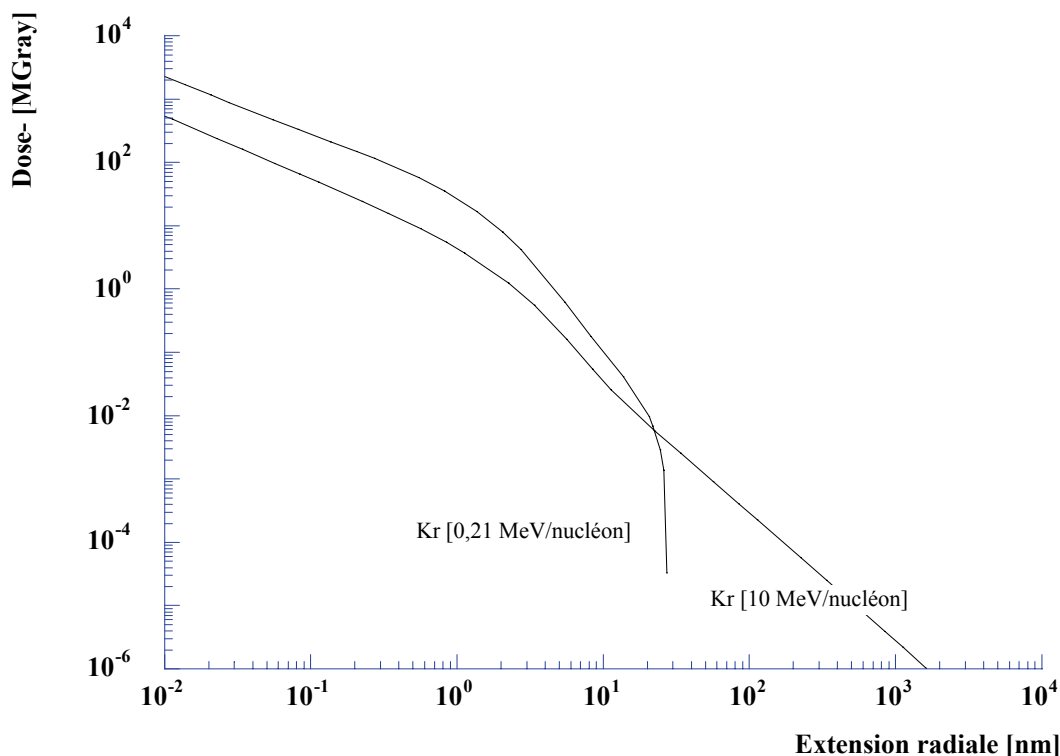


Fig. I-4 : Distribution radiale de dose pour deux ions krypton de même pouvoir d'arrêt électronique ( $4 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) mais ayant des vitesses et des états de charge différents [12,13].

### 3 - Interaction Electrons – Matière

Contrairement aux particules lourdes chargées, les électrons présentent une masse bien plus faible et se distinguent par la constance de leur charge unitaire tout le long de leur parcours dans la cible. De plus, les électrons sont des particules relativistes dès lors que l'énergie dépasse 50 keV alors qu'une particule  $\alpha$  n'est relativiste qu'à partir d'une énergie de 350 MeV.

Il existe plusieurs modes de perte d'énergie de l'électron lors de son interaction avec la matière.

Les électrons peuvent entrer en collision de manière inélastique avec les électrons du cortège d'atomes de la cible et provoquer des ionisations et/ou des excitations de l'atome cible.

La collision entre l'électron incident et le noyau peut être élastique.

Pour des électrons très énergétiques, les électrons peuvent être ralentis par la cible et produire un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) ou bien générer, dans certains cas, un rayonnement dit "Cerenkov".



**a - Collisions inélastiques avec les électrons d'atomes de la cible**

C'est le mécanisme prédominant de perte d'énergie des électrons le long de leur parcours dans les polymères dans le cas d'électrons ayant des énergies inférieures à 2 MeV. L'électron incident ou primaire est alors dévié de sa trajectoire et l'électron du cortège électronique d'un atome de la cible peut passer sur une orbitale de plus haute énergie : il s'agit de l'excitation. Si l'électron primaire transfère suffisamment d'énergie à l'électron de la cible pour l'éjecter de son atome, il y a création d'un ion chargé positivement. L'électron éjecté est alors appelé électron secondaire. Ces électrons secondaires peuvent induire, suivant l'énergie transférée, des dépôts de plus ou moins grande densité d'ionisations le long de leur parcours dans le matériau. La figure I-5 illustre la distribution des sites d'ionisations le long du parcours d'un électron primaire et des électrons secondaires. Ces sites s'apparentent à des grappes d'ionisations dont la forme et les dimensions géométriques dépendent de l'énergie des électrons secondaires.

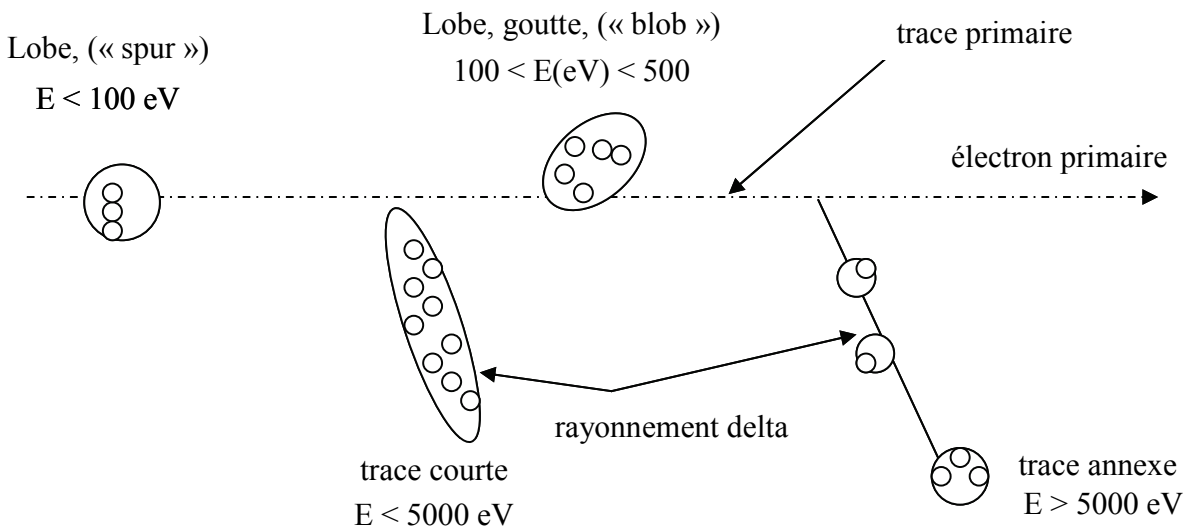


Fig. I-5 : Distribution des sites d'ionisations dans la trace d'un électron selon la classification de Mozunder et Magee [14]. E représente l'énergie déposée par l'électron secondaire.

Si l'énergie déposée est inférieure à 100 eV, le lobe ne contient que quelques sites d'ionisations. Sa forme reste approximativement sphérique et son rayon ne dépasse pas 2 nm (c'est un "spur" en anglais).

Les lobes pour lesquels l'énergie déposée est comprise entre 100 et 500 eV prennent la forme de gouttes dont la longueur est de l'ordre de 10 nm (c'est un "blob" en anglais). Ils donnent lieu alors à une certaine hétérogénéité spatiale du dépôt d'énergie puisque la densité d'ionisations est alors significative.

Lorsque l'énergie déposée est comprise entre 500 et 5000 eV, il se forme des traces courtes de densité d'ionisation encore plus élevée.

Les électrons secondaires encore plus rapides, appelés aussi électrons "delta" se comportent comme des électrons primaires en générant à nouveau des électrons secondaires qui induiront, suivant leur énergie, des lobes, des gouttes ou des traces.

Pour des électrons d'énergie comprise entre 0,5 et 2 MeV (ce qui est représentatif de la gamme d'énergie des électrons délivrés par les accélérateurs), la proportion des lobes contenant quelques sites d'ionisations avoisine 65% alors que les traces courtes représentent 25% de l'ensemble des sites d'ionisations créés. Les 10% restant correspondent aux sites en forme de gouttes [15].

Les énergies des électrons utilisés pour les irradiations de cette thèse sont des particules relativistes puisque leur énergie est de 1 MeV. L'expression du pouvoir d'arrêt inélastique devient alors très complexe si les effets relativistes doivent être pris en compte. L'expression (6) simplifiée de Bethe-Bloch [16], valable dans le cas non relativiste, fournit des valeurs de pouvoir d'arrêt qui demeurent de bonnes approximations.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{k\rho Z_2}{Av_1^2} * \ln\left[\frac{2m_0v_1^2}{E_1}\right] \quad (6)$$

k étant une constante,  $\rho$  la masse volumique du matériau, A le nombre de masse des atomes cibles,  $m_0$  la masse au repos de l'électron et  $E_1$  l'énergie d'ionisation des atomes cibles.

Pour des électrons d'énergie E inférieure à 400 keV, le pouvoir d'arrêt varie approximativement en 1/E. Le pouvoir d'arrêt est minimal pour des électrons ayant des énergies de l'ordre du MeV puis augmente lentement avec E pour des énergies supérieures.

### **b - Collisions nucléaires**

A cause de sa faible masse, l'électron ne perd quasiment pas d'énergie lors de collision avec les noyaux de la cible. En revanche, ce sont ces noyaux qui sont à l'origine, par l'intermédiaire d'interactions coulombiennes, de l'importante déviation des électrons. C'est pourquoi les trajectoires des électrons, à l'opposé de celles des ions lourds précédemment décrites, présentent un caractère tortueux (cf. figure I-6 à droite). Au fur et à mesure que l'électron pénètre le matériau cible, sa vitesse diminue (perte d'énergie par collisions inélastiques) et la trajectoire devient de plus en plus sinueuse. Il est alors plus adéquat, dans le cas d'électrons, de parler de parcours projeté  $R_p$  (ou portée (cf. figure I-6 à gauche), distance entre le point d'entrée dans le matériau et le point d'arrêt,

étant donnée la sinuosité de son parcours. Tant que l'énergie des électrons est supérieure à ~10 keV, le parcours projeté est approximativement égal à  $0,7 \cdot R$  [17].

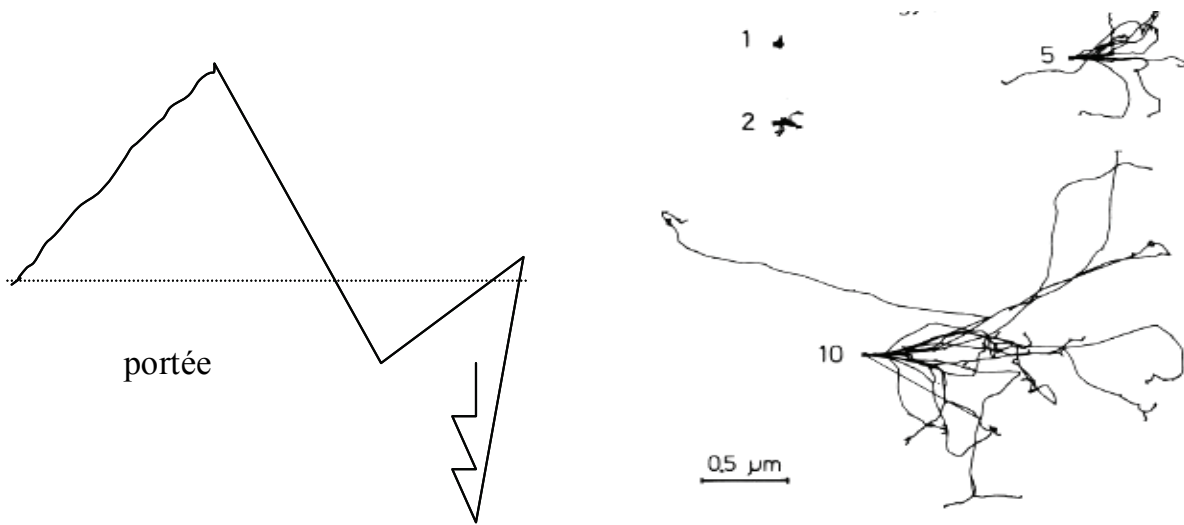


Fig. I-6 : A gauche : schématisation de la notion de portée pour un électron incident. A droite : simulations Monte Carlo d'électrons incidents de 1 à 10 keV dans une feuille d'aluminium (les chiffres 1, 2, 5 et 10 indiquent l'énergie en keV). D'après [29].

### c - Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)

Le rayonnement Bremsstrahlung est un rayonnement électromagnétique de type X ou  $\gamma$  produit au cours de la décélération de l'électron lorsqu'il interagit avec un atome sur son parcours. Cette perte d'énergie dépend du numéro atomique  $Z_2$  des atomes de la cible. Elle est proportionnelle à  $Z_2^2 \cdot E_1$  ( $E_1$  : énergie de l'électron incident). Le rayonnement émis est continu dans le domaine d'énergie compris entre 0 et  $E_1$ .

Ce rayonnement contribue de façon négligeable à la perte d'énergie de l'électron lorsque l'énergie  $E_1$  est de l'ordre du MeV.

### d - Rayonnement Cerenkov

Le rayonnement Cerenkov se produit lorsqu'une particule chargée se déplace à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans ce milieu ( $v = \frac{c}{n}$ ). Il se produit alors une onde électromagnétique. Dans notre cas, ce type d'émission est négligeable devant tous les autres modes d'interaction des électrons primaires avec la cible :

$$\left( -\frac{dE}{dx} \right)_{\text{Cerenkov}} = 10^{-6} \text{ MeV} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1}$$

#### **4 - Interaction Photons – Matière**

Pour les tests de qualification des matériaux polymères de centrales nucléaires (joints, isolants, gaines de câbles électriques), ce sont les photons  $\gamma$  provenant de sources de  $^{60}\text{Co}$  (photons d'énergie 1,17 et 1,33 MeV) qui sont les plus utilisés. Ce sont donc des photons de grande énergie. Les sources de  $^{137}\text{Cs}$  produisant des photons d'énergie 0,66 MeV font également partie des sources classiques de rayonnement  $\gamma$ .

Les photons  $\gamma$  ne possèdent pas de charge électrique. Lorsqu'ils pénètrent dans un matériau, ils peuvent interagir avec les atomes de la cible suivant trois processus : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la création de paires électron-positon.

##### **a - L'effet photoélectrique**

Le photon  $\gamma$  d'énergie  $h\nu$  transmet toute son énergie à un électron situé sur une couche profonde dont l'énergie de liaison est  $E_L$ . L'électron sera éjecté avec une énergie cinétique  $E_2$  si  $h\nu > E_L$  :

$$E_2 = h\nu - E_L$$

##### **b - L'effet Compton**

Le photon incident est dévié à la suite d'une collision élastique avec un électron (quasi-libre) des couches externes d'un atome de la cible. L'électron éjecté emporte avec lui une énergie cinétique égale à celle perdue par le photon incident.

##### **c - Production de paires électron-positon**

Si le photon possède l'énergie équivalente en masse de deux électrons (c'est-à-dire  $2 \times 511 \text{ keV}$ ), il peut interagir avec un noyau ou un électron de la cible et disparaître en produisant une paire électron-positon. Le positon est généralement annihilé par un électron, ce qui génère deux photons  $\gamma$  d'annihilation d'énergie 511 keV qui se déplacent en sens opposé selon une même direction.

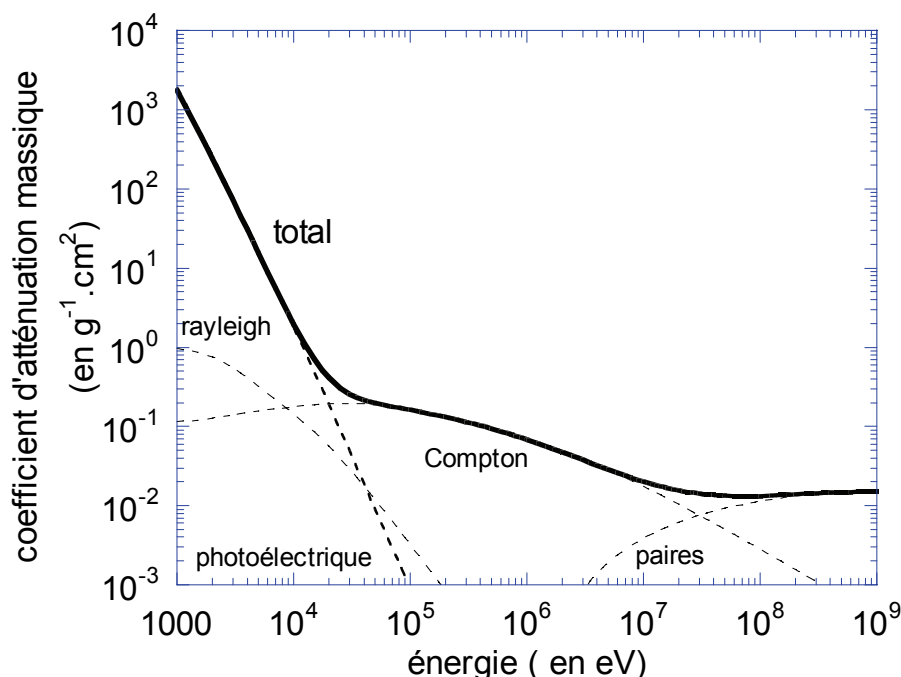


Fig. I-7 : Variation du coefficient massique d'absorption (par le matériau de densité  $\rho$ )  $\mu_i/\rho$  en fonction de l'énergie du photon. Cas du polyéthylène (simulations effectuées avec le logiciel PENELOPE). D'après [18].

#### **d - Conclusion**

Dans la gamme d'énergie des photons produits par les sources de  $^{60}\text{Co}$  classiquement utilisées, la figure I-7 montre que l'effet Compton est largement dominant. Une irradiation avec des photons  $\gamma$  peut donc se voir comme une irradiation isotrope avec des électrons internes de la cible.

#### **5 - Ordres de grandeur des pouvoirs d'arrêt**

Le tableau I-1 donne des valeurs de pouvoirs d'arrêt pour diverses radiations ionisantes. Les ions peuvent d'emblée être placés dans une catégorie bien à part puisque leur pouvoir d'arrêt est très nettement supérieur à celui des électrons, des photons  $\gamma$  ou des rayons X.

La figure I-8 présente des simulations Monte-Carlo pour des radiations ionisantes de pouvoirs d'arrêt faibles (allant de 0,27 à 2,6 keV. $\mu\text{m}^{-1}$ ). Il faut bien avoir à l'esprit que la dose déposée est identique dans les trois cas. Il s'agit du même matériau, ce qui revient à dire que le nombre d'ionisations est également le même dans les trois cas. Plus le  $(dE/dx)$  est élevé, plus la dose déposée localement (à l'échelle nanométrique) est concentrée (dans le volume). Ceci s'applique également pour les ions.

Les ions déposent donc leur énergie localement dans un volume encore bien plus restreint que les rayonnements précédents puisque leur  $(dE/dx)$  est de deux ordres de grandeur plus élevés.

Il suffit alors, par exemple, de peu d'ions  $^{13}\text{C}$  de 140 MeV pour déposer la même dose que déposeraient bien plus d'électrons de 1 MeV. Dans ce cas précis qui correspond aux énergies des ions et électrons utilisées pour les irradiations de cette thèse, le  $(dE/dx)$  varie de trois ordres de grandeur. C'est justement cette différence de  $(dE/dx)$  qui a motivé le choix des ions pour cette thèse de manière à exacerber l'hétérogénéité du dépôt d'énergie dans le matériau étudié.

PROJECTILES	ENERGIE (MeV)	$(dE/dx)$ ( $\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )
ions $^{13}\text{C}$	140	168
particules $\alpha$ (noyau de He) *	5	145
électrons	1	0.19
$\beta$ $^3\text{H}$ (électrons) *	0.0055	2.6
photons $\gamma$ $^{60}\text{Co}$ *	1.25	0.27
rayons X *	0.25	1

Tableau I-1 : Valeurs des  $(dE/dx)$  pour différents projectiles à des énergies caractéristiques (\* : [29]).

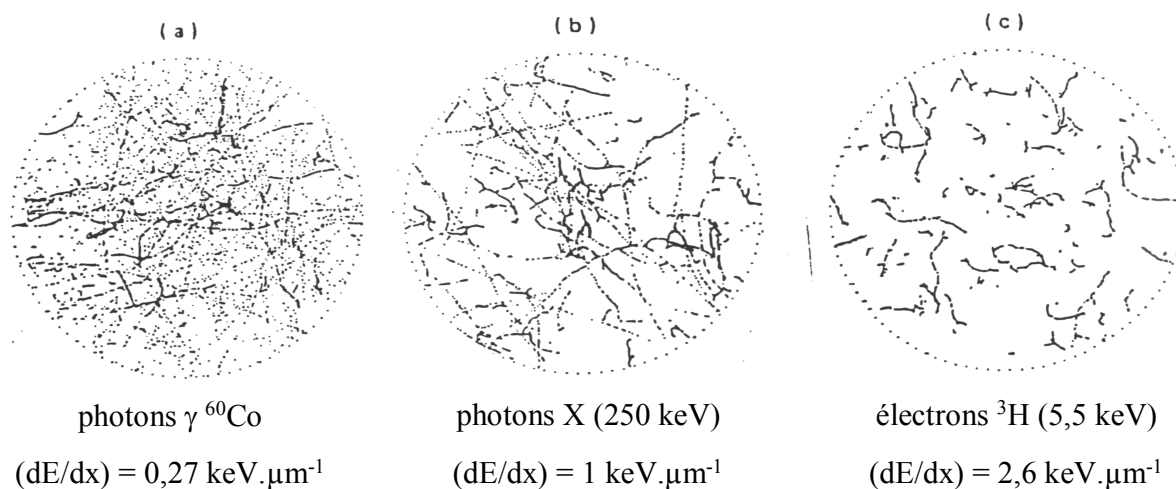


Fig. I-8 : Comparaison, à partir de simulations Monte-Carlo, des différentes densités d'ionisations induites par trois particules de  $(dE/dx)$  croissants (de gauche à droite). La dose déposée est la même dans les trois cas. Chaque point représente une ionisation.

## **B - Cinétique de radio-oxydation**

L'interaction des rayonnements ionisants avec la matière engendre, dans le cas des polymères, des excitations et ionisations qui évoluent très rapidement, pour la grande majorité d'entre elles, vers la création de radicaux. Les réactions qui en découlent sont alors fortement dominées par une chimie dite radicalaire. Le polymère subit donc de nombreuses dégradations dont la nature dépend de la substitution des carbones constituant la chaîne principale : scissions de chaînes, réticulations, formation d'insaturations... Lorsque le polymère est irradié en présence d'air et donc de dioxygène (oxygène par abus de langage), le matériau subit alors un processus radio-oxydatif. L'oxygène, dissous dans le polymère, réagit alors avec les radicaux.

Toutefois, comme cela est mentionné au I - C - (page 67) faisant état de l'effet physique de débit de dose, l'échantillon de polymère peut, sous certaines conditions durant l'irradiation, présenter des zones internes dépourvues d'oxygène. Il s'agit de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans le matériau. Dans ce cas, il y a donc une hétérogénéité de l'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. L'échantillon présente des zones oxydées près de la surface et non oxydées en profondeur. Néanmoins, une de nos priorités durant toutes les irradiations de cette thèse était de se placer dans des conditions permettant une oxydation de s'affranchir le plus possible de cette limitation de l'oxydation.

### **1 - Création des radicaux**

Comme cela a été mentionné au I - A - (page 21), la majorité des électrons dits secondaires, extraits du cortège électronique des atomes cibles suite au passage des rayonnements ionisants, ont une énergie inférieure à 100 eV. Leur parcours n'excède pas 5 nm dans ce cas. Ils sont alors recapturés par leur atome d'origine (devenu ion) par interaction coulombienne. Il se crée alors des molécules fortement excitées. Cet état hautement instable évolue très rapidement vers la création de radicaux par rupture homolytique d'une liaison des molécules excitées. Cette étape ne s'étale que sur une durée de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-9}$  s.

### **2 - La radio-oxydation des polymères**

#### **a - Etat stationnaire**

La molécule  $O_2$  est une molécule paramagnétique. Elle possède des électrons non appariés comme les radicaux (cf. annexes page 287). C'est pour cela que les radicaux sont extrêmement

réactifs vis-à-vis de l'oxygène. L'irradiation de polymère en présence d'oxygène (qui se retrouve dissous dans le polymère) engendre un phénomène de radio-oxydation.

Les mécanismes généraux de radio-oxydation dans les polymères sont connus depuis les travaux de Bolland et al. [30]. Le processus est alors décrit comme un mécanisme en chaîne en trois étapes (radio-amorçage, propagation, terminaison) :

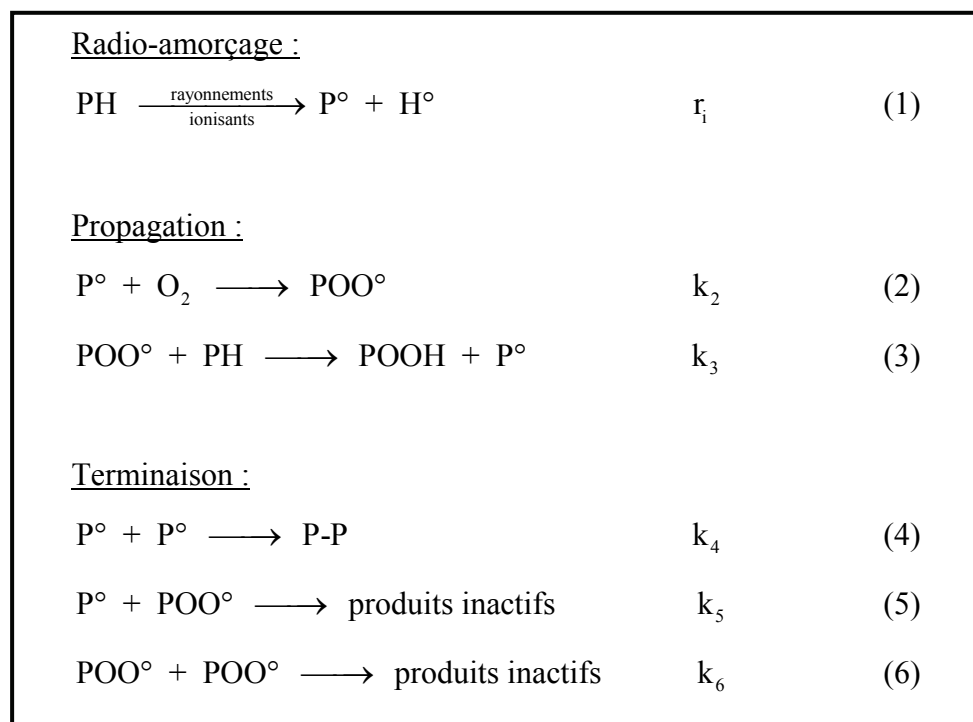


Schéma I-1 : Schéma standard (couramment admis) des réactions d'oxydation en chaîne lors d'irradiation de polymère.

PH : chaîne macromoléculaire

$\text{P}^\circ$  : macroradical

$\text{POO}^\circ$  : radical peroxyde

POOH : hydroperoxyde

$r_i$  : nombre de macroradicaux  $\text{P}^\circ$  créés par unité de volume de polymère et de temps ;  $r_i$  sera exprimé en  $\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$  qui est l'unité SI.

Nous retiendrons, comme de nombreux autres auteurs, une seule espèce de macroradicaux  $\text{P}^\circ$ . Ceci n'est évidemment pas la réalité puisque, dans notre copolymère que nous allons étudier (cf. II - C - page 155), coexistent nécessairement plusieurs types de  $\text{P}^\circ$  et donc de  $\text{POO}^\circ$ . Introduire plusieurs espèces radicalaires  $\text{P}^\circ$  et  $\text{POO}^\circ$  interdirait toute analyse cinétique de la radio-oxydation ; c'est ce qui justifie l'hypothèse majeure de prendre un macroradical effectif censé représenter une espèce "moyenne".



Les constantes cinétiques des réactions (2), (3), (4), (5) et (6) sont respectivement  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  et  $k_6$ . Elles seront exprimées en  $\text{mol}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ . Remarquons toutefois que beaucoup d'auteurs utilisent les unités  $\text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$  au lieu de l'unité SI ( $\text{mol}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ ).

La vitesse de l'étape de radio-amorçage  $r_i$  présente la particularité d'être directement proportionnelle au débit de dose  $I$  ( $\text{Gy}.\text{s}^{-1}$ ) :

$$r_i = G(\text{P}^\circ) \cdot I \quad (\text{avec } r_i \text{ exprimé en } \text{mol}.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1})$$

$G(\text{P}^\circ)$  : rendement de création des macroradicaux ( $\text{mol}.\text{J}^{-1}$ ) lors de l'étape de radio-amorçage

Comme le suggèrent les réactions (3), (5) et (6) du schéma I-1, l'oxygène est consommé durant le processus de radio-oxydation. Il se retrouve alors "incorporé" dans le polymère (cétones, acides carboxyliques, peroxydes, hydroperoxydes, alcools, aldéhydes ...) ou bien sous forme gazeuse ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ...). Les mécanismes responsables de la formation de ces produits d'oxydation sont décrits dans la partie I - D - (page 79).

Notre objectif est de mesurer la vitesse de consommation d'oxygène en fonction de la concentration  $[\text{O}_2]$  d'oxygène dissous dans le polymère. Cette vitesse est aussi appelée vitesse d'oxydation  $V_{\text{ox}}$ .

Si l'étape de terminaison n'existait pas, un seul macroradical  $\text{P}^\circ$  pourrait en théorie propager la réaction en chaîne à l'infini, c'est-à-dire jusqu'à consommation totale de l'oxygène ou du polymère. Les recombinaisons bimoléculaires sont donc responsables de la limitation de la vitesse d'oxydation.

D'après le schéma I-1, en négligeant la formation éventuelle d'oxygène à l'issue de la réaction (6) que nous discuterons aux paragraphes IV - B - 4 - a.1 - et IV - B - 4 - a.3 - (pages 241 et 241 respectivement), l'expression de  $V_{\text{ox}}$  est par définition :

$$V_{\text{ox}} = V(-\text{O}_2) = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{P}^\circ][\text{O}_2]$$

Il est donc nécessaire de connaître l'expression de  $[\text{P}^\circ]$ .

Or, la cinétique de radio-oxydation peut être décrite par le système d'équations différentielles couplées suivant :

$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = r_i - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 \quad (8)$$

L'écriture des relations (7) et (8) suppose une répartition des radicaux spatialement homogène dans tout le volume de l'échantillon irradié. C'est l'hypothèse d'une cinétique homogène.

D'autres hypothèses sont généralement faites :

- hypothèse de l'état stationnaire :  $\frac{d[P^\circ]}{dt} = 0$  et  $\frac{d[POO^\circ]}{dt} = 0$  (9)

ce qui entraîne  $r_i = 2(k_4[P^\circ]^2 + k_5[P^\circ][POO^\circ] + k_6[POO^\circ]^2)$

- hypothèse de Smoluchowsky :

Il est possible de déterminer les constantes de réaction entre deux espèces grâce à la théorie de Smoluchowsky. Cette théorie repose sur les probabilités de réactions entre deux espèces A et B et définit un rayon de réaction  $R_{ab}$  (cf. relation (10)) :

$$R_{ab} = \frac{k_{ab}}{4\pi(D_A + D_B)N} \quad (10)$$

N étant le nombre d'Avogadro,  $k_{ab}$  la constante cinétique associée à la réaction entre A et B,  $D_A$  et  $D_B$  les coefficients de diffusion de A et B respectivement.

Pour des espèces A ou B seules réagissant entre elles :

$$R_{aa} = R_a = \frac{k_a}{8\pi D_A N} \quad (11) \quad \text{et} \quad R_b = \frac{k_b}{8\pi D_B N} \quad (12)$$

En faisant l'hypothèse que  $R_{ab} = \frac{R_a + R_b}{2}$ , la constante  $k_{ab}$  vaut alors :

$$\frac{k_{ab}}{4\pi(D_A + D_B)N} = \frac{1}{2} \left[ \frac{k_a}{8\pi D_A N} + \frac{k_b}{8\pi D_B N} \right]$$

$$\text{soit } k_{ab} = \frac{1}{4} [D_A + D_B] \left[ \frac{k_a}{D_A} + \frac{k_b}{D_B} \right]$$

D'après (11) et (12) :

$$\begin{aligned} k_{ab} &= \frac{1}{4} (D_A + D_B) (8\pi N (R_a + R_b)) = \frac{1}{4} (8\pi N D_A + 8\pi N D_B) (R_a + R_b) \\ &= \frac{1}{4} \left( \frac{k_a}{R_a} + \frac{k_b}{R_b} \right) (R_a + R_b) \\ &= \frac{1}{4} \left( k_a + k_b \frac{R_a}{R_b} \right) \left( 1 + \frac{R_b}{R_a} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Si } R_a = R_b, \text{ alors : } k_{ab} = \frac{k_a + k_b}{2} \quad (13)$$

Avec les hypothèses de cinétique homogène stationnaire et  $k_{ab}$  donnée par la relation de Smoluchowsky, le système d'équations (7) et (8) n'a pas de solution analytique.

- hypothèse simplificatrice :  $k_5 = 2 * \sqrt{k_4 * k_6}$  (14)

Cette hypothèse (cf. relation (14)) n'a pas d'autre justification que de permettre une résolution analytique du système d'équations à l'état stationnaire. Cela se confirme expérimentalement puisqu'elle aboutit en effet à des valeurs de constantes cinétiques qui ne sont pas physiquement acceptables [29]. Ce modèle cinétique homogène stationnaire simplifié par la relation  $k_5 = 2 * \sqrt{k_4 * k_6}$  est présenté dans l'annexe VII - A - page 271. Il prévoit une loi hyperbolique pour l'évolution de la vitesse  $V_{ox}$  avec la pression  $P(O_2)$ .

Il est donc nécessaire de travailler dans le cadre du modèle cinétique homogène stationnaire général. Or, le nombre d'inconnues est élevé :  $r_i, k_2, k_3, k_4, k_5$  et  $k_6$ . Toutefois, en se plaçant dans des conditions particulières de pression d'oxygène, il est raisonnable de négliger pour chaque domaine de  $P(O_2)$  deux des trois réactions de recombinaison bimoléculaire des radicaux. Cela permet de réduire considérablement le nombre d'inconnues. Il est alors utile de définir les "frontières" (c'est-à-dire les valeurs de concentration  $[O_2]$ ) qui séparent ces trois domaines de pressions  $P(O_2)$ . La concentration d'oxygène dissous dans le polymère est directement liée à la  $P(O_2)$  par la loi de Henry :  $[O_2] = S * P(O_2)$ . Pour déterminer les valeurs des concentrations  $[O_2]$  "frontières" qui séparent deux domaines, il est d'abord nécessaire de négliger une des trois recombinaisons bimoléculaires. Ensuite, il suffit de déterminer la concentration  $[O_2]$  pour laquelle les vitesses de terminaison sont égales. Le choix s'est porté sur les vitesses de réaction mais le fait de prendre la vitesse de disparition de chacun des réactifs est également possible. Tout dépend de la façon dont est définie cette frontière. De toute façon, la valeur de la concentration "frontière" reste du même ordre de grandeur.

Lorsque la pression  $P(O_2)$  est élevée, le régime prépondérant de recombinaison bimoléculaire est  $POO^\circ + POO^\circ$ . Lorsque la pression  $P(O_2)$  diminue, ce sont successivement les réactions  $P^\circ + POO^\circ$  puis  $P^\circ + P^\circ$  qui dominent le régime de terminaison.

**a.1 - Solution numérique pour les valeurs au stationnaire**

Si l'on ne se place pas dans un domaine où une réaction de recombinaison domine, il n'y a pas, au stationnaire, de solution analytique aux équations (7) et (8) page 40. Il y a une vingtaine d'années, K. T Gillen et al. [64] ont obtenu des équations transcendantes pour les valeurs stationnaires de  $[P^\circ]$  et  $[POO^\circ]$ . Nous proposons ici une approche similaire conduisant toutefois à des équations un peu plus lisibles. De plus, nous avons complexifié légèrement le schéma cinétique en incluant une production de  $P^\circ$  lors de la recombinaison bimoléculaire des  $POO^\circ$ . Ceci est imposé par l'analyse que nous avons faite de nos résultats, comme nous le verrons au IV - B - 4 - a.2 - (page 241). Cette production de  $P^\circ$  conduit à rajouter à l'équation (7) un terme  $k_7 [POO^\circ]^2$ . Nous considérerons par la suite que  $k_7 = \delta * k_6$ .

Les équations (7) et (8) page 40 deviennent, au stationnaire :

$$0 = r_i - k_2 [O_2] [P^\circ] + k_3 [PH] [POO^\circ] - 2k_4 [P^\circ]^2 - k_5 [P^\circ] [POO^\circ] + k_7 [POO^\circ]^2 \quad (15)$$

$$0 = k_2 [O_2] [P^\circ] - k_3 [PH] [POO^\circ] - k_5 [P^\circ] [POO^\circ] - 2k_6 [POO^\circ]^2 \quad (16)$$

Ces équations peuvent se réécrire comme :

$$0 = a - b [P^\circ] + c [POO^\circ] - d [P^\circ] [POO^\circ] - [P^\circ]^2 + f [POO^\circ]^2 \quad (17)$$

$$0 = b [P^\circ] - c [POO^\circ] - d [P^\circ] [POO^\circ] - g [POO^\circ]^2 \quad (18)$$

Avec :  $a = r_i / (2k_4)$ ,  $b = k_2 [O_2] / (2k_4)$ ,  $c = k_3 [PH] / (2k_4)$ ,  $d = k_5 / (2k_4)$ ,  $f = k_7 / (2k_4)$ ,  $g = k_6 / k_4$ , ces cinq constantes étant toutes positives.

Résoudre les équations algébriques (17) et (18) revient à trouver les intersections entre deux coniques dans le plan ( $[P^\circ], [POO^\circ]$ ). L'analyse de ces courbes montre qu'il n'y a qu'une seule solution physique, c'est-à-dire donnant des valeurs positives pour les deux concentrations de radicaux.

De l'équation (18), on déduit que

$$[P^\circ] = [POO^\circ] \frac{c + g [POO^\circ]}{b - d [POO^\circ]} \quad (19)$$

et que  $[POO^\circ] \in [0, b/d]$

En remplaçant, dans l'équation (17),  $[P^\circ]$  par son expression donnée en (19), on obtient une équation du second degré pour  $[P^\circ]$  dont la solution est

$$[P^\circ] = -\frac{1}{2} \left\{ (b + d [POO^\circ]) \pm \sqrt{(b + d [POO^\circ])^2 + 4(a + c [POO^\circ] + f [POO^\circ]^2)} \right\} \quad (20)$$

La solution à retenir est celle avec le signe négatif, et  $[P^\circ] \in [[P^\circ]_1, [P^\circ]_2]$  avec

$$[P^\circ]_1 = \frac{1}{2} (\sqrt{b^2 + 4a} - b) \quad \text{et} \quad [P^\circ]_2 = \left( \sqrt{b^2 + a + \frac{bc}{d} + \frac{fb^2}{d^2}} - b \right)$$

Les équations (19) et (20) conduisent à

$$0 = [POO^\circ] \frac{c + g [POO^\circ]}{b - d [POO^\circ]} + \frac{1}{2} \left\{ (b + d [POO^\circ]) - \sqrt{(b + d [POO^\circ])^2 + 4(a + c [POO^\circ] + f [POO^\circ]^2)} \right\}$$

Qui peut se réécrire comme

$$0 = [POO^\circ]^2 (c + g [POO^\circ])^2 + [POO^\circ] (c + g [POO^\circ]) (b + d [POO^\circ]) (b - d [POO^\circ]) - (a + c [POO^\circ] + f [POO^\circ]^2) (b - d [POO^\circ])^2$$

Cette équation de degré quatre est transcendante mais peut être résolue numériquement grâce à une procédure de minimisation. Nous avons pour cela utilisé l'outil "SOLVER" du logiciel EXCEL. La valeur stationnaire de  $[POO^\circ]$  trouvée,  $[P^\circ]$  est calculée en utilisant l'équation (19). Nous avons donc, sur un logiciel disponible sur tous les ordinateurs personnels, développé un moyen efficace, avec une interface graphique conviviale, d'obtenir les valeurs stationnaires des concentrations radicalaires et les rendements radiochimiques des différentes espèces en fonction de n'importe quel paramètre du schéma cinétique.

### **a.2 - Frontière entre le régime $P^\circ+P^\circ$ et $P^\circ+POO^\circ$ : frontière "basse" $[O_2]_b$**

La réaction  $POO^\circ+POO^\circ$  est négligeable dans ce domaine de pression. Dans ce cas le schéma I-1 se réduit au schéma suivant :

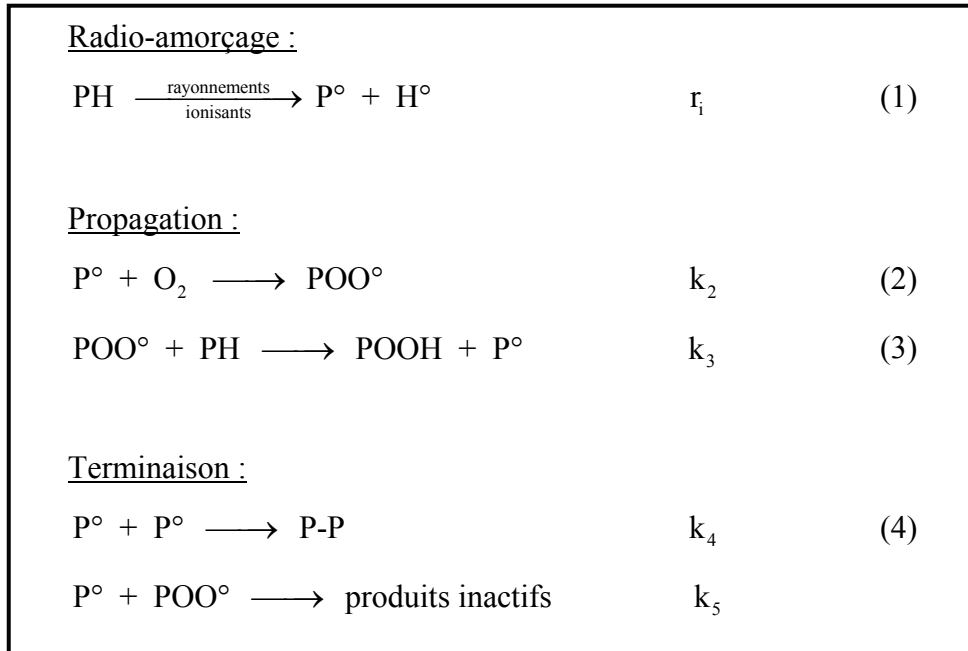


Schéma I-2 : Schéma cinétique réduit de radio-oxydation valable en dehors du domaine des pressions "élevées" (réaction  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$  négligée).

Hypothèse de l'état stationnaire :

$$\bullet \quad r_1 - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] = 0 \quad (21)$$

$$\bullet \quad k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] = 0 \quad (22)$$

soit :

$$r_1 = 2(k_4[\text{P}^\circ]^2 + k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ]) \quad (23)$$

Les vitesses des réactions de terminaison (4) et (5) sont, par définition :

$$v_4 = k_4[\text{P}^\circ]^2$$

$$v_5 = k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ]$$

$$\text{Si } v_4 = v_5, \text{ alors : } k_4[\text{P}^\circ]^2 = k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \quad \text{soit} \quad k_4[\text{P}^\circ] = k_5[\text{POO}^\circ] \quad (24)$$

$$\text{Ce qui entraîne, d'après (23) : } r_1 = 4k_4[\text{P}^\circ]^2 \quad (25)$$

Si on injecte (24) dans (22) :

$$k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] = 0$$

$$\text{soit} \quad k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}] \frac{k_4[\text{P}^\circ]}{k_5} - k_4[\text{P}^\circ]^2 = 0$$

$$\text{soit} \quad k_2[\text{O}_2] - k_3[\text{PH}] \frac{k_4}{k_5} - k_4[\text{P}^\circ] = 0 \quad \text{car } [\text{P}^\circ] \neq 0$$

Et donc d'après (25) :

$$[O_2]_b = \frac{k_4 k_3 [PH]}{k_2 k_5} + \frac{\sqrt{r_i k_4}}{2k_2} \quad (26)$$

Le régime de recombinaison prépondérant sera  $P^\circ + P^\circ$  pour  $[O_2] < [O_2]_b$  et  $P^\circ + POO^\circ$  pour  $[O_2] > [O_2]_b$ .

**a.3 - Frontière entre le régime  $P^\circ + POO^\circ$  et  $POO^\circ + POO^\circ$  :**  
**frontière "haute"  $[O_2]_h$**

La réaction  $P^\circ + P^\circ$  est négligeable dans ce domaine de pression. Dans ce cas, le schéma I-1 se réduit au schéma suivant :

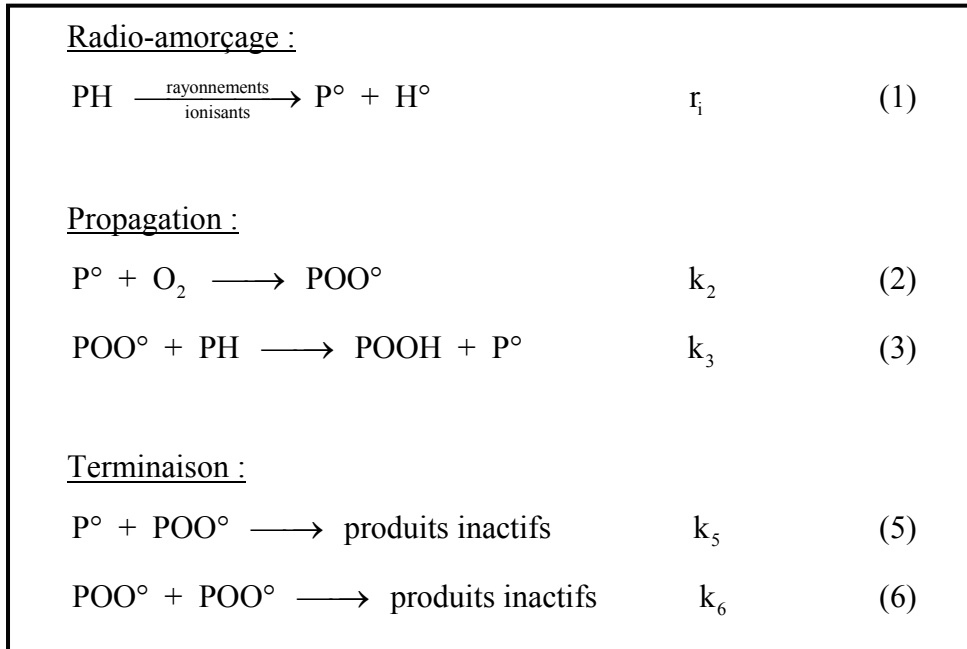


Schéma I-3 : Schéma cinétique réduit de radio-oxydation valable en dehors du domaine des pressions "basses" (réaction  $P^\circ + P^\circ$  négligée).

Hypothèse de l'état stationnaire :

- $r_i - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[PH][POO^\circ] - k_5[P^\circ][POO^\circ] = 0$  (27)

- $k_2[P^\circ][O_2] - k_3[PH][POO^\circ] - k_5[P^\circ][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 = 0$  (28)

soit :

$$r_i = 2(k_5[P^\circ][POO^\circ] + k_6[POO^\circ]^2) \quad (29)$$

Les vitesses des réactions de terminaison (5) et (6) sont, par définition :

$$v_5 = k_5 [P^\circ][POO^\circ]$$

$$v_6 = k_6 [POO^\circ]^2$$

$$\text{Si } v_5 = v_6, \text{ alors : } k_5 [P^\circ][POO^\circ] = k_6 [POO^\circ]^2 \quad \text{soit} \quad k_5 [P^\circ] = k_6 [POO^\circ] \quad (30)$$

$$\text{Ce qui entraîne, d'après (29) : } r_i = 4k_6 [POO^\circ]^2$$

(31)

En injectant (30) dans (28), cela donne :

$$k_2 [P^\circ][O_2] - k_3 [PH][POO^\circ] - k_5 [P^\circ][POO^\circ] - 2k_5 [P^\circ][POO^\circ] = 0$$

$$\text{soit, d'après (30) et (31) } k_2 [P^\circ][O_2] - k_3 [PH] \frac{k_5 [P^\circ]}{k_6} - 3k_5 [P^\circ] \sqrt{\frac{r_i}{4k_6}} = 0$$

$$\text{d'où } k_2 [O_2] - \frac{k_5}{k_6} k_3 [PH] - \frac{3k_5}{2} \sqrt{\frac{r_i}{k_6}} = 0 \quad \text{car } [P^\circ] \neq 0$$

$$\text{et donc finalement } \boxed{[O_2]_h = \frac{k_5 k_3 [PH]}{k_2 k_6} + \frac{3k_5}{2k_2} \sqrt{\frac{r_i}{k_6}}} \quad (32)$$

Le régime de recombinaison prépondérant sera  $P^\circ + POO^\circ$  pour  $[O_2] < [O_2]_h$  et  $POO^\circ + POO^\circ$  pour  $[O_2] > [O_2]_h$ .

#### **a.4 - Domaine de prépondérance des différentes réactions de terminaison en fonction de $[O_2]$ et $r_i$**

A partir des expressions (26) et (32) des concentrations  $[O_2]_b$  et  $[O_2]_h$  respectivement, il est possible de définir des domaines de prépondérance de chacune des réactions de terminaison en fonction de la concentration  $[O_2]$  (plus exactement  $k_2 [O_2]$ ) et de la valeur de  $r_i$  (plus exactement  $\sqrt{r_i}$ ).

##### **(i) - Frontière entre les domaines de prépondérance des réactions $P^\circ + P^\circ$ et $P^\circ + POO^\circ$**

D'après l'expression (26), la réaction  $P^\circ + P^\circ$  sera prépondérante si :

$$[O_2] < \frac{k_4 k_3 [PH]}{k_2 k_5} + \frac{\sqrt{r_i} k_4}{2k_2}$$

$$\text{soit } \sqrt{r_i} > \frac{2}{\sqrt{k_4}} k_2 [O_2] - \frac{2\sqrt{k_4}}{k_5} k_3 [PH]$$



**(ii) - Frontière entre les domaines de prépondérance des réactions P°+POO° et POO°+POO°**

D'après l'expression (32), la réaction POO°+POO° sera prépondérante si :

$$[O_2] > \frac{k_5 k_3 [PH]}{k_2 k_6} + \frac{3k_5}{2k_2} \sqrt{\frac{r_i}{k_6}}$$

soit

$$\sqrt{r_i} < \frac{2\sqrt{k_6}}{3k_5} k_2 [O_2] - \frac{2}{3\sqrt{k_6}} k_3 [PH]$$

**(iii) - Diagramme de prépondérance des réactions de recombinaison**

Il est possible de définir les domaines de prépondérance des réactions de recombinaison en fonction du couple de paramètres  $(\sqrt{r_i}, k_2 [O_2])$ .

D'après les paragraphes (i) - et (ii) - ,

- La réaction P°+P° est prépondérante si :  $\sqrt{r_i} > \frac{2}{\sqrt{k_4}} k_2 [O_2] - \frac{2\sqrt{k_4}}{k_5} k_3 [PH]$

- La réaction P°+POO° est prépondérante si :

$$\frac{2\sqrt{k_6}}{3k_5} k_2 [O_2] - \frac{2}{3\sqrt{k_6}} k_3 [PH] < \sqrt{r_i} < \frac{2}{\sqrt{k_4}} k_2 [O_2] - \frac{2\sqrt{k_4}}{k_5} k_3 [PH]$$

- La réaction POO°+POO° est prépondérante si :  $\sqrt{r_i} < \frac{2\sqrt{k_6}}{3k_5} k_2 [O_2] - \frac{2}{3\sqrt{k_6}} k_3 [PH]$

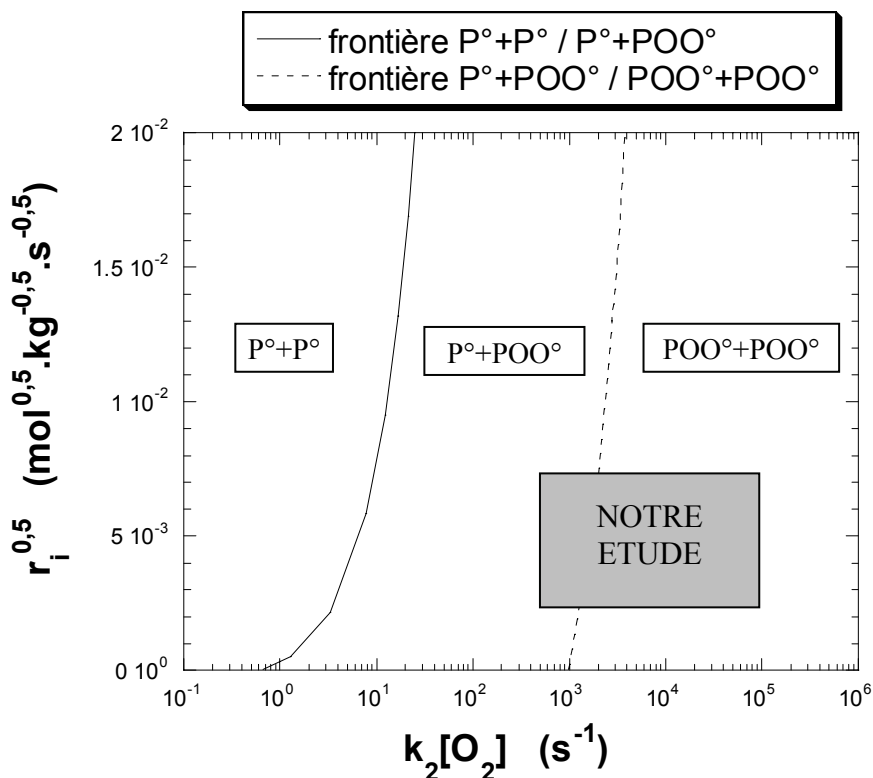


Fig. I-9 : Domaine de prépondérance des différents régimes de recombinaison bimoléculaire en fonction de  $\sqrt{r_i}$  et  $k_2[\text{O}_2]$  (échelle logarithmique pour l'axe des abscisses). La zone grise correspond à la zone dans laquelle ont eu lieu toutes les irradiations de cette thèse : ( $P_{\min}=1 \text{ mbar}$  ;  $I_{\min}=35 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$  ;  $P_{\max}=200 \text{ mbar}$  ;  $I_{\max}=300 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Pour l'échelle des abscisses et des ordonnées,  $k_2[\text{O}_2]=10^6 \text{ s}^{-1}$  et  $r_i^{0,5}=2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{0,5} \cdot \text{kg}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-0,5}$  correspondent à  $P(\text{O}_2) \sim 2 \text{ bar}$  et à  $I \sim 1 \text{ MGy} \cdot \text{h}^{-1}$  respectivement.

La figure I-9 montre les domaines dans lesquels chacune des trois réactions de recombinaison est prépondérante en fonction de  $\sqrt{r_i}$  et  $k_2[\text{O}_2]$ . Notre zone de travail (cf. rectangle gris sur la figure I-9) se trouve répartie sur deux domaines de réaction prépondérante : POO°+POO° pour la majorité des irradiations effectuées et P°+POO° pour le reste.

#### **a.5 - Les trois régimes prépondérants de recombinaison bimoléculaire en fonction de $P(\text{O}_2)$**

Lorsque l'évolution du rendement  $G(-\text{O}_2)$  est linéaire avec  $I^{-0,5}$ , on parle alors de "droite de Decker et Mayo" caractérisée par les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  :

$$G(-\text{O}_2) = \alpha + \beta \cdot I^{-0,5}$$

**(i) - Domaine des pressions P(O<sub>2</sub>) élevées**

Lorsque la pression P(O<sub>2</sub>) est élevée, le régime prépondérant de recombinaison bimoléculaire est POO°+POO°. Les réactions P°+P° et P°+POO° sont alors négligées. Dans ce cas, le schéma I-1 se réduit au schéma suivant (cf. schéma I-4).

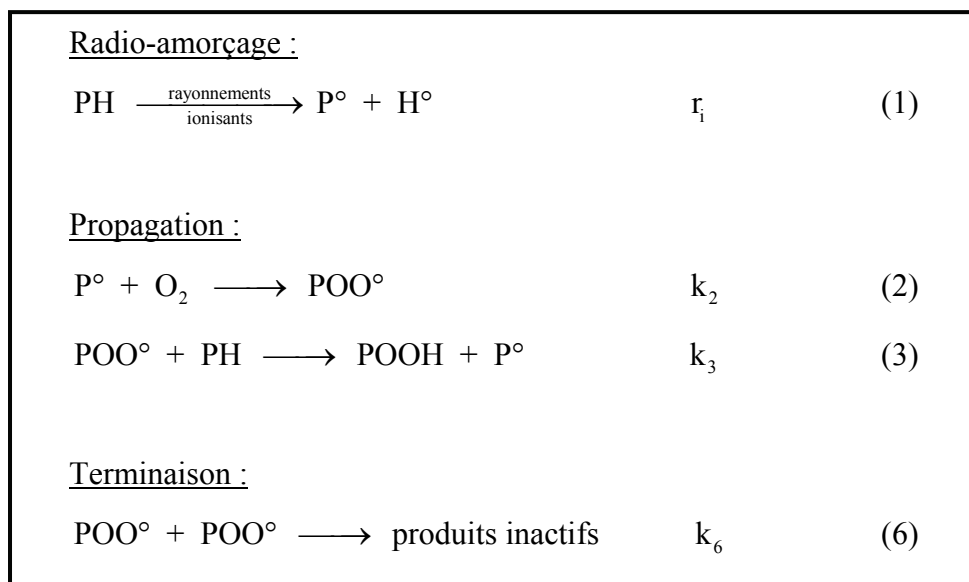


Schéma I-4 : Schéma cinétique de radio-oxydation dans le cas du régime POO°+POO° prépondérant.

Hypothèse de l'état stationnaire :

$$\bullet \quad r_i - k_2[P^\circ][O_2] + k_3[PH][POO^\circ] = 0 \quad (33)$$

$$\bullet \quad k_2[P^\circ][O_2] - k_3[PH][POO^\circ] - 2k_6[POO^\circ]^2 = 0 \quad (34)$$

$$\text{Soit : } r_i = 2k_6[POO^\circ]^2 \quad (35)$$

$$\text{Comme } V_{ox} = k_2[P^\circ][O_2] \quad (36), \quad \text{alors} \quad V_{ox} = r_i + k_3[PH] \sqrt{\frac{r_i}{2k_6}} \quad (37)$$

Comme  $r_i = G(P^\circ) \cdot I$  avec  $G(P^\circ)$  : rendement de création des macroradicaux P°

$$V_{ox} = G(-O_2) \cdot I, \quad \text{d'où} \quad G(-O_2) = G(P^\circ) + \left[ \frac{k_3[PH]}{\sqrt{2k_6}} \sqrt{G(P^\circ)} \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{I}} \quad (38)$$

Lorsque la pression P(O<sub>2</sub>) est élevée, la vitesse V<sub>ox</sub> ou le rendement G(-O<sub>2</sub>) ne dépend que de trois variables : G(P°), k<sub>3</sub> et k<sub>6</sub>.

**(ii) - Domaine des pressions P(O<sub>2</sub>) "intermédiaires"**

Lorsque la pression P(O<sub>2</sub>) diminue, le régime prépondérant de recombinaison bimoléculaire est P°+POO°. Les réactions P°+P° et POO°+POO° sont alors négligées. Dans ce cas, le schéma I-1 se réduit au schéma suivant (cf. schéma I-5).

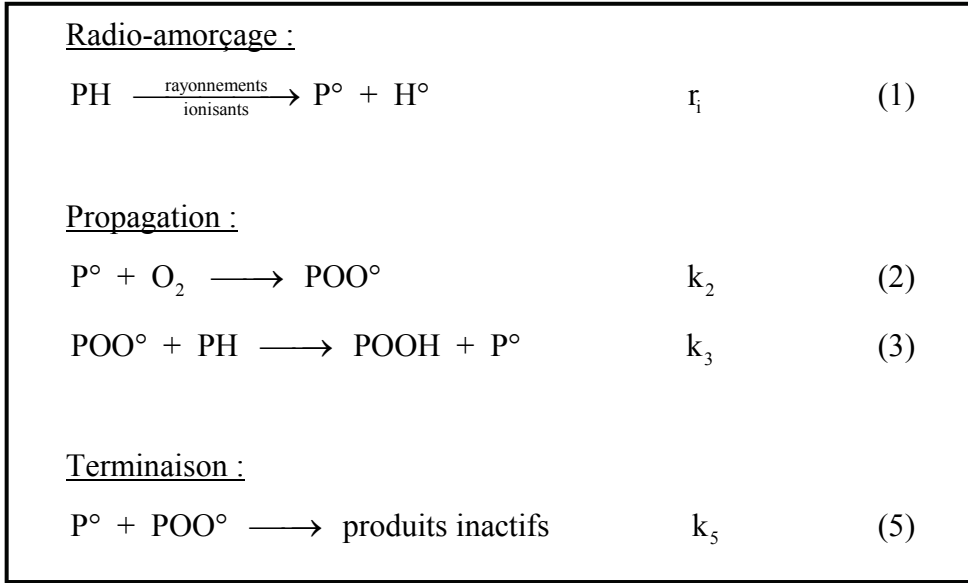


Schéma I-5 : Schéma cinétique de radio-oxydation dans le cas du régime  $\text{P}^\circ + \text{POO}^\circ$  prépondérant.

Hypothèse de l'état stationnaire :

$$\bullet \quad r_i - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] = 0 \quad (39)$$

$$\bullet \quad k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] = 0 \quad (40)$$

$$\text{Soit : } r_i = 2k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \quad (41)$$

En injectant (41) dans (40), cela donne :

$$k_2 \frac{r_i}{2k_5[\text{POO}^\circ]} [\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - \frac{r_i}{2} = 0$$

$$\text{soit } k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ]^2 + \frac{r_i}{2} [\text{POO}^\circ] - \frac{r_i k_2 [\text{O}_2]}{2k_5} = 0 \quad (42)$$

Cette équation du second degré admet deux solutions. Une d'entre elles n'est pas physiquement acceptable puisqu'elle aboutit à une valeur négative de  $[\text{POO}^\circ]$ . L'unique solution est alors :

$$[\text{POO}^\circ] = \frac{-\frac{r_i}{4} + \sqrt{\left(\frac{r_i}{4}\right)^2 + \frac{r_i k_2 [\text{O}_2]}{2k_5} k_3 [\text{PH}]}}{k_3 [\text{PH}]} \quad (43)$$

En injectant (43) dans (40), cela donne :

$$\boxed{V_{\text{ox}} = k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] = \frac{r_i}{4} + \sqrt{\left(\frac{r_i}{4}\right)^2 + \frac{r_i k_2 [\text{O}_2]}{2k_5} k_3 [\text{PH}]}} \quad (44)$$

Il n'est donc pas possible, sans faire d'approximation, d'obtenir une relation de linéarité entre  $G(-\text{O}_2)$  et  $I^{0.5}$  comme cela peut se faire dans les domaines de hautes et basses pressions  $P(\text{O}_2)$ .

Avec nos valeurs de constantes cinétiques, il se trouve que le terme  $\frac{r_i k_2 [O_2]}{2k_5} k_3 [PH]$  est toujours supérieur au minimum de deux ordres de grandeur au terme  $\left(\frac{r_i}{4}\right)^2$  quelles que soient les valeurs de débit de dose et de pressions  $P(O_2)$  se trouvant dans la zone grise de la figure I-9 (page 49). Par conséquent, il est justifié d'écrire :

$$V_{ox} \sim \frac{r_i}{4} + \sqrt{\frac{r_i k_2 [O_2]}{2k_5} k_3 [PH]}$$

$$\text{D'où } G(-O_2) \sim \frac{G(P^\circ)}{4} + \left[ \sqrt{\frac{G(P^\circ) k_2 [O_2] k_3 [PH]}{2k_5}} \right] * \frac{1}{\sqrt{I}}$$

**(iii) - Domaine des pressions  $P(O_2)$  basses**

Lorsque la pression  $P(O_2)$  est encore plus faible, le régime prépondérant de recombinaison bimoléculaire est  $P^\circ + P^\circ$ . Les réactions  $P^\circ + POO^\circ$  et  $POO^\circ + POO^\circ$  sont alors négligées. Dans ce cas, le schéma I-1 se réduit au schéma suivant (cf. schéma I-6).

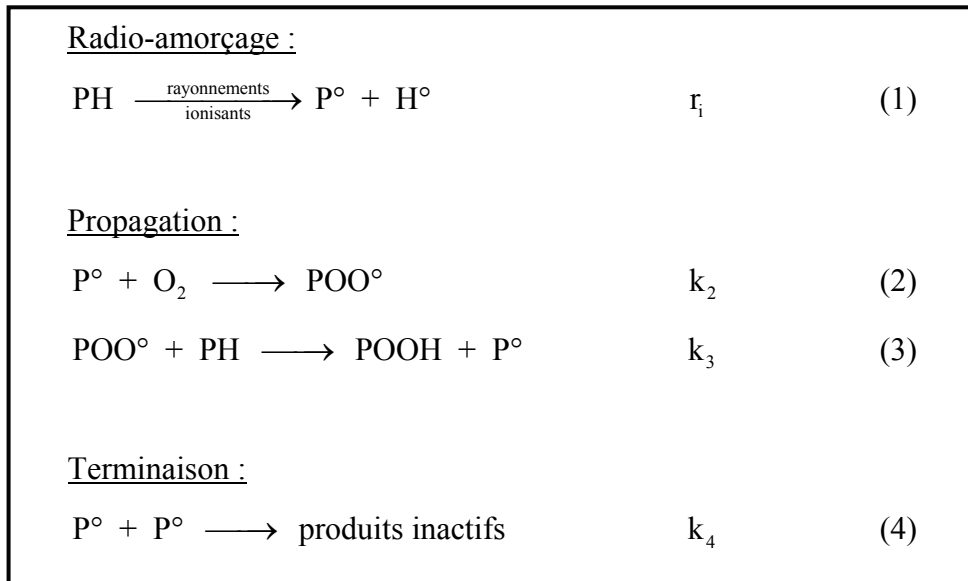


Schéma I-6 : Schéma cinétique de radio-oxydation dans le cas du régime  $P^\circ + P^\circ$  prépondérant.

Hypothèse de l'état stationnaire :

- $r_i - k_2 [P^\circ][O_2] + k_3 [PH][POO^\circ] - 2k_4 [P^\circ]^2 = 0$  (45)

- $k_2 [P^\circ][O_2] - k_3 [PH][POO^\circ] = 0$  (46)

Dans ce cas, la solution est :  $V_{ox} = \frac{k_2 [O_2]}{\sqrt{k_4}} \sqrt{r_i}$

$$\text{Soit } G(-O_2) = \left[ \frac{k_2 [O_2]}{\sqrt{k_4}} \sqrt{G(P^\circ)} \right] * \frac{1}{\sqrt{I}}$$

**(iv) - Récapitulatif des expressions de  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de la pression  $P(O_2)$**

		$\alpha$	$\beta$
$P^\circ + P^\circ$	$G(-O_2)$	0	$\frac{k_2 [O_2]}{\sqrt{k_4}} \sqrt{G(P^\circ)}$
	$G(POOH)$	0	$\frac{k_2 [O_2]}{\sqrt{k_4}} \sqrt{G(P^\circ)}$
	$G(P-P)$	$G(P^\circ)/2$	0
$P^\circ + POO^\circ$	$G(-O_2)$	$G(P^\circ)/4$	$\sqrt{\frac{k_2 [O_2] k_3 [PH]}{2 k_5}} \sqrt{G(P^\circ)} (*)$
	$G(POOH)$	$-G(P^\circ)/4$	$\sqrt{\frac{k_2 [O_2] k_3 [PH]}{2 k_5}} \sqrt{G(P^\circ)} (*)$
	$G(POOP)$	$G(P^\circ)/2$	0
$POO^\circ + POO^\circ$	$G(-O_2)$	$G(P^\circ)$	$\frac{k_3 [PH]}{\sqrt{k_6}} \sqrt{G(P^\circ)}$
	$G(POOH)$	0	$\frac{k_3 [PH]}{\sqrt{k_6}} \sqrt{G(P^\circ)}$
	$G(POOP)$	$G(P^\circ)/2$	0

Tableau I-2 : Valeurs des constantes  $\alpha$  et  $\beta$  des "graphes de Decker et Mayo" pour les différents rendements radiochimiques dans les trois domaines de prépondérances de recombinaison bimoléculaire :  $P^\circ+P^\circ$ ,  $P^\circ+POO^\circ$  et  $POO^\circ+POO^\circ$ . (\*) : pour le régime  $P^\circ+POO^\circ$ , les expressions de  $\beta$  pour les espèces  $O_2$  et  $POOH$  ne sont vraies que si

$$\frac{r_1 k_2 [O_2]}{2 k_5} k_3 [PH] \gg \left( \frac{r_1}{4} \right)^2 \quad (\text{cf. relation (44)}).$$

**(v) - Commentaires sur la validité des "droites de Decker et Mayo"**

En ce qui concerne le domaine de pressions  $P(O_2)$  élevées, il n'y a plus de relation de linéarité entre  $G(-O_2)$  et  $I^{-0.5}$  lorsque le débit de dose devient trop important, c'est-à-dire pour  $I^{-0.5}$  tendant vers 0. Dans cette situation, même si le nombre de molécules d'oxygène dissoutes dans le polymère est élevé, le nombre de radicaux  $P^\circ$  créés est tellement élevé que la réaction (5) puis la

réaction (4) ne peuvent plus être négligées. Ce débit de dose à ne dépasser est celui qui est obtenu lorsque la concentration  $[O_2]$  est égale à  $[O_2]_h$ . D'après la relation (32),

$$\frac{1}{\sqrt{r_i}} = \frac{3k_5}{2k_2\sqrt{k_6}\left([O_2] - \frac{k_5k_3[PH]}{k_2k_6}\right)} \quad (47)$$

$$I = \frac{\left(2k_2\sqrt{k_6}\left([O_2] - \frac{k_5k_3[PH]}{k_2k_6}\right)\right)^2}{3k_5\sqrt{G(P^\circ)}} \quad (48)$$

Pour le domaine de pressions  $P(O_2)$  faibles, la relation entre  $G(-O_2)$  et  $I^{-0,5}$  n'est plus linéaire lorsque le débit de dose devient trop faible car dans ce cas les réactions de terminaison (5) puis (6) ne peuvent plus être négligées. En effet, même si le nombre de molécules d'oxygène dissoutes est petit, le nombre de radicaux  $P^\circ$  créés est tellement faible que la probabilité qu'un radical  $P^\circ$  interagisse avec une molécule d'oxygène devient importante par rapport à celle de la recombinaison  $P^\circ+P^\circ$ . Le débit de dose ne doit donc pas être inférieure à celui obtenu lorsque la concentration  $[O_2]$  est égale à  $[O_2]_b$ .

Dans ce cas, d'après la relation (26) :

$$\frac{1}{\sqrt{r_i}} = \frac{\sqrt{k_4}}{2k_2\left([O_2] - \frac{k_4k_3[PH]}{k_2k_5}\right)} \quad (49)$$

$$I = \frac{\left(2k_2\left([O_2] - \frac{k_4k_3[PH]}{k_2k_5}\right)\right)^2}{\sqrt{k_4}G(P^\circ)} \quad (50)$$

Pour ce qui est du domaine de pressions  $P(O_2)$  "intermédiaires", il y a une condition supplémentaire par rapport aux deux domaines précédents pour que la relation entre  $G(-O_2)$  et  $I^{-0,5}$  soit linéaire. Non seulement le débit de dose doit être compris entre les bornes précédentes

(c'est-à-dire les valeurs des expressions (48) et (50)) mais il faut également que le terme  $\frac{r_i k_2 [O_2]}{2k_5} k_3 [PH]$  soit grandement supérieur au terme  $\left(\frac{r_i}{4}\right)^2$ .

Le tableau I-3 récapitule les conditions de linéarité entre  $G(-O_2)$  et  $I^{-0,5}$  en fonction du domaine de pressions  $P(O_2)$ .

Domaines de pressions $P(O_2)$	Condition(s) de linéarité entre $G(-O_2)$ et $I^{-0,5}$
Elevées	$I < \left( \frac{2k_2 \sqrt{k_6} \left( [O_2] - \frac{k_5 k_3 [PH]}{k_2 k_6} \right)}{3k_5 \sqrt{G(P^\circ)}} \right)^2$
"Intermédiaires"	$\left( \frac{2k_2 \sqrt{k_6} \left( [O_2] - \frac{k_5 k_3 [PH]}{k_2 k_6} \right)}{3k_5 \sqrt{G(P^\circ)}} \right)^2 < I < \left( \frac{2k_2 \left( [O_2] - \frac{k_4 k_3 [PH]}{k_2 k_5} \right)}{\sqrt{k_4 G(P^\circ)}} \right)^2$ <b>ET</b> $\frac{r_i k_2 [O_2]}{2k_5} k_3 [PH] \gg \left(\frac{r_i}{4}\right)^2$
Faibles	$I > \left( \frac{2k_2 \left( [O_2] - \frac{k_4 k_3 [PH]}{k_2 k_5} \right)}{\sqrt{k_4 G(P^\circ)}} \right)^2$

Tableau I-3 : Conditions de linéarité entre  $G(-O_2)$  et  $I^{-0,5}$  en fonction du domaine de pression  $P(O_2)$ .

### a.6 - Longueur de chaîne cinétique

Il est usuel de définir la longueur de chaîne cinétique,  $l_{kc}$ , comme le rapport

$$l_{kc} = \frac{G(-O_2) - G(P^\circ)}{G(P^\circ)}$$

Cette grandeur quantifie, en quelque sorte, le degré d'utilisation des radicaux  $P^\circ$  pour consommer de l'oxygène. Si  $l_{kc}$  est positive, cela indique que le "gain d'oxydation" induit par la réaction en chaîne de propagation surcompense les pertes liées à la recombinaison bimoléculaire. Intuitivement, plus la propagation est grande ( $k_3 [PH]$  élevé), et plus les recombinaisons bimoléculaires seront faibles ( $k_4, k_5$  et/ou  $r_i$  petits), plus  $l_{kc}$  sera grande.

Nous disposons de valeurs analytiques de  $G(-O_2)$  uniquement quand une terminaison bimoléculaire est prépondérante. Nous donnons dans le tableau I-4 les expressions littérales de  $l_{kc}$  correspondant aux trois cas de recombinaison prépondérante.



Régime de recombinaison prépondérant	$l_{kc}$
$POO^\circ + POO^\circ$	$\frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6 r_i}}$
$P^\circ + POO^\circ$	$\sqrt{\frac{1}{16} + \frac{k_2 [O_2] k_3 [PH]}{2r_i k_5}} - \frac{3}{4}$
$P^\circ + P^\circ$	$\frac{k_2 [O_2]}{\sqrt{2k_4 r_i}} - 1$

Tableau I-4 : Expressions littérales de la longueur cinétique  $l_{kc}$  suivant le régime de recombinaison prépondérant.

Dans le cas des recombinaisons  $POO^\circ + POO^\circ$ ,  $l_{kc}$  est toujours positive, c'est-à-dire qu'il y a toujours un bilan positif des réactions en chaîne. Ce n'est pas nécessairement le cas dans les autres situations de recombinaison.

### **b - Evolution temporelle des concentrations des radicaux**

Nous avons fait, jusqu'à maintenant, l'hypothèse de l'état stationnaire. Il est important de s'intéresser aux évolutions temporelles pour au moins deux raisons. La première est de pouvoir assurer que les expériences que nous avons menées sont en régime stationnaire. La seconde est de permettre d'exploiter des expériences résolues dans le temps.

De manière surprenante, à notre connaissance, la littérature ne fait pas référence à une étude sérieuse sur ce sujet. C'est pourquoi nous avons effectué une étude détaillée des conditions non-stationnaires.

#### **b.1 - Approche du stationnaire**

Les équations différentielles (7) et (8) (page 40) peuvent être résolues en fonction du temps par des techniques numériques. Pour cela, nous utilisons le logiciel MINICHEM [31]. Les figures I-10 et I-11 donnent l'évolution temporelle des concentrations  $[P^\circ]$  et  $[POO^\circ]$ , respectivement. Pour ce calcul nous nous sommes placés à  $P(O_2) = 200$  mbar,  $I = 50$  kGy.h<sup>-1</sup> et avons utilisé un jeu de constantes cinétiques très proche de celui que nous avons utilisé pour analyser nos résultats aux

électrons, comme nous le verrons au chapitre IV. Les valeurs numériques des constantes sont reportées sur la légende de la figure.

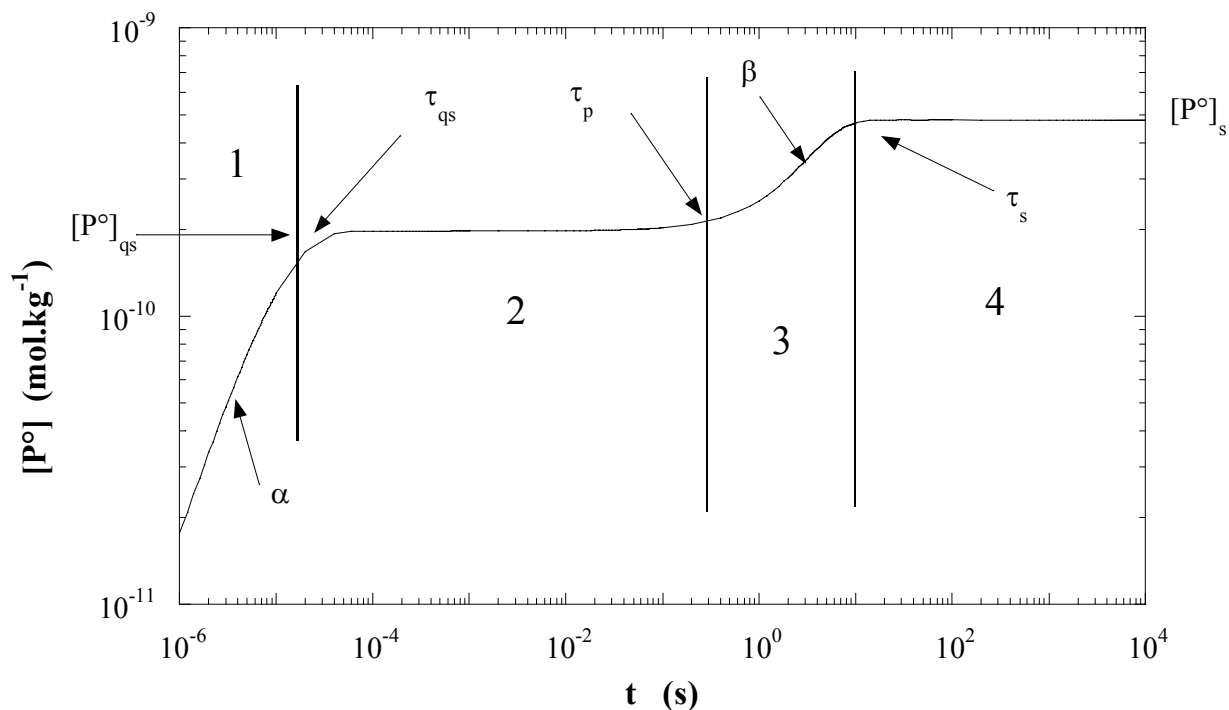


Fig. I-10 : Evolution temporelle de la concentration des radicaux  $P^\circ$ . Le plateau aux temps longs correspond à l'état stationnaire. Les paramètres pris sont  $G(P^\circ)=6,4.10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>,  $k_2=10^8$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_3[PH]=0,28$  s<sup>-1</sup>,  $k_4=6.10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_5=3.10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup> et  $k_6=10^3$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>. L'échelle est logarithmique pour les deux axes.

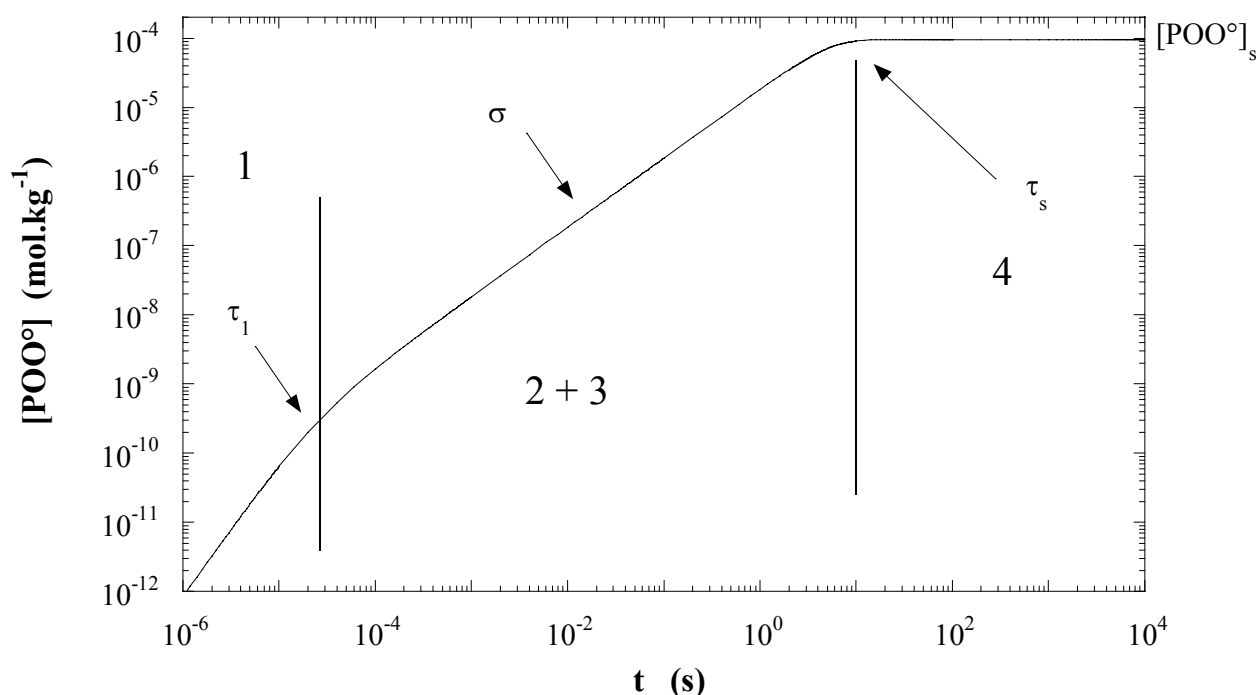


Fig. I-11 : Evolution temporelle de la concentration des radicaux  $\text{POO}^\circ$ . Le plateau aux temps longs correspond à l'état stationnaire. Les paramètres pris sont les mêmes que ceux de la figure I-10. L'échelle est logarithmique pour les deux axes.

Quatre domaines temporels, notés de 1 à 4 sur la figure I-10, caractérisent l'évolution de la concentration des  $\text{P}^\circ$  notée  $[\text{P}^\circ]$ . Au tout début de la mise sous flux, la concentration  $[\text{P}^\circ]$  croît linéairement avec la dose (région 1) avec une pente  $\alpha$ , elle atteint ensuite une valeur constante durant une période donnée (région 2). Nous dirons que c'est le plateau quasi-stationnaire. Ce régime s'étend temporellement entre deux temps que nous notons  $\tau_{\text{qs}}$  et  $\tau_{\text{p}}$ . La concentration au quasi stationnaire est notée  $[\text{P}^\circ]_{\text{qs}}$ . Au delà du temps  $\tau_{\text{p}}$ , la concentration de  $\text{P}^\circ$  croît à nouveau linéairement avec la dose (région 3) avec une pente  $\beta$ , avant d'atteindre sa concentration stationnaire  $[\text{P}^\circ]_{\text{s}}$  au temps  $\tau_{\text{s}}$  (région 4).

L'évolution de la concentration  $[\text{POO}^\circ]$  est un peu plus simple. Il n'y a pas de changement décelable dans l'évolution temporelle de la concentration quand l'on passe de la région 2 à 3 : dans ces deux régions,  $[\text{POO}^\circ]$  évolue linéairement avec une pente constante égale à  $\sigma$ . Dans la région 1,  $[\text{POO}^\circ]$  évolue comme le carré du temps. Le passage à la région 2+3 se fait à un temps  $\tau_1$  qui est du même ordre de grandeur que  $\tau_{\text{qs}}$ . Nous maintiendrons la notation  $\tau_{\text{s}}$  (en spécifiant le radical considéré) pour noter le temps caractéristique d'atteinte du stationnaire. Les figures I-10 et I-11 montrent que, dans notre calcul, ce temps est du même ordre de grandeur pour les deux radicaux  $\text{P}^\circ$  et  $\text{POO}^\circ$ .

Pour expliquer l'évolution de  $[P^\circ]$  dans les domaines 1 et 2, il suffit de ne considérer que la réaction de  $P^\circ$  avec  $O_2$  :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = r_i - k_2 [O_2][P^\circ]$$

d'où

$$[P^\circ] = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} (1 - \exp(-k_2 [O_2] t)) \quad (51)$$

Le développement limité de l'expression (51) aux temps courts donne la pente  $\alpha$

$$\alpha = r_i \quad (52)$$

La limite aux temps longs donne  $[P^\circ]_{qs}$

$$[P^\circ]_{qs} = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \quad (53)$$

Le temps  $\tau_{qs}$  se déduit de l'intersection de la droite initiale avec le niveau quasi-stationnaire

$$r_i \tau_{qs} = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\tau_{qs} = \frac{1}{k_2 [O_2]}} \quad (54)$$

La région 3 correspond à une création de  $P^\circ$  supplémentaire qui ne peut venir que de la propagation. Pour que la région 3 existe, il faut que  $[P^\circ]_s \gg [P^\circ]_{qs}$ . Si cette inégalité n'est pas respectée, l'analyse temporelle que nous effectuons ne sera plus adaptée.

Dans le régime où la recombinaison  $POO^\circ + POO^\circ$  est prépondérante, comme , d'après (36) et (37) (page 50),

$$[P^\circ]_s = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \left( 1 + \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6 r_i}} \right),$$

$$\text{alors} \quad \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \left( 1 + \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6 r_i}} \right) \gg \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \quad (55)$$

$$\text{soit} \quad \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6 r_i}} \gg 1 \quad \text{soit} \quad l_{kc} \gg 1 \quad (56)$$

En fait, dans ce régime de recombinaison, le rapport entre les niveaux  $[P^\circ]$  au stationnaire et au quasi-stationnaire est exactement la longueur de chaîne cinétique.

La propagation donne une contribution supplémentaire à  $[P^\circ]$  qui s'écrit :

$$\left(\frac{d[P^\circ]}{dt}\right)_p = k_3 [PH][POO^\circ] \quad (57)$$

Il est donc nécessaire de connaître l'évolution temporelle de  $[POO^\circ]$  pour pouvoir intégrer l'équation (57).

L'évolution de  $[POO^\circ]$  dans les intervalles 1 et 2 se déduit directement de l'évolution de  $P^\circ$  puisque

$$\frac{d[POO^\circ]}{dt} = k_2 [O_2][P^\circ] \text{ d'où, d'après (51)}$$

$$\boxed{[POO^\circ] = r_i t + \frac{r_i}{k_2 [O_2]} (\exp(-k_2 [O_2] t) - 1)} \quad (58)$$

Le développement au 2<sup>ème</sup> ordre de l'exponentielle donne l'évolution aux temps courts (région 1) :

$$[POO^\circ] = \frac{1}{2} k_2 [O_2] t^2 \quad (59)$$

La limite aux temps longs est  $[POO^\circ] = r_i t - \frac{r_i}{k_2 [O_2]}$ , soit  $[POO^\circ] = r_i (t - \tau_{qs})$ , donc la pente  $\sigma$  d'évolution dans la région 2 est  $r_i$  ( $\sigma = r_i$ )

$$(60)$$

Le passage de la région 1 à la région 2 peut être défini par un temps  $\tau_1$  pour lequel l'évolution quadratique du régime 1 et l'évolution linéaire du régime 2 donnent la même valeur de  $[POO^\circ]$ . Pour le régime linéaire, nous supposons  $t \gg \tau_{qs}$ .

$$\frac{1}{2} k_2 [O_2] \tau_1^2 = r_i \tau_1 \quad \text{soit} \quad \tau_1 = \frac{2}{k_2 [O_2]} \quad (61)$$

$$\text{Donc } \boxed{\tau_1 = 2 \tau_{qs}} \quad (62)$$

Le fait que  $\sigma$  se maintienne constante dans la région 3 montre que, dans ce domaine temporel, la propagation ne joue aucun rôle dans l'évolution temporelle de  $[POO^\circ]$ . Deux effets antagonistes caractérisent la propagation : une disparition de  $POO^\circ$  pour donner  $P^\circ$  suivie de l'oxydation de  $P^\circ$  pour donner  $POO^\circ$ . Dans ce domaine temporel, ceci conduit manifestement à un bilan nul. On peut donc étendre à la région 3 l'évolution  $[POO^\circ] = r_i t$ .

Cela permet, d'après (57), de calculer l'évolution de  $[P^\circ]$  dans les régions 1, 2 et 3 :

$$\frac{d[P^\circ]}{dt} = r_i + k_2 [O_2][P^\circ] + k_3 [PH] r_i t \quad (63)$$

Cette équation différentielle du premier ordre peut être intégrée avec la méthode dite la variation de constante.

Ce qui donne :

$$\boxed{[P^\circ] = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} (1 - \exp(-k_2 [O_2] t)) - \frac{k_3 [PH] r_i}{(k_2 [O_2])^2} (\exp(-k_2 [O_2] t) - (1 - k_2 [O_2] t))} \quad (64)$$

On peut vérifier que, aux temps courts, cette équation donne bien une évolution linéaire avec le temps avec  $\alpha = r_i$  (cf. relation (52))

Aux temps longs, c'est à dire si  $t \gg 1/k_2 [O_2]$ , soit si  $t \gg \tau_{qs}$ , l'équation (64) peut se réécrire comme

$$[P^\circ] = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} + \frac{k_3 [PH] r_i}{(k_2 [O_2])^2} t = \beta_0 + \beta t. \quad (65)$$

Qui est bien l'évolution linéaire de la région 3

Le temps  $\tau_p$  se déduit de l'intersection de la droite aux temps longs,  $\beta t \gg \beta_0$ , avec le niveau quasi-stationnaire :

$$\beta \tau_p = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \quad \text{soit} \quad \boxed{\tau_p = \frac{1}{k_3 [PH]}} \quad (66)$$

On constate donc que la condition pour avoir un plateau quasi-stationnaire pour  $[P^\circ]$  est que  $k_2 [O_2] \gg k_3 [PH]$  (67)

A très faible pression  $P(O_2)$ , cette inégalité ne sera plus respectée et l'analyse temporelle que nous effectuons ne sera plus adaptée.

Pour obtenir le temps d'atteinte au stationnaire,  $\tau_s$ , que cela soit pour  $[P^\circ]$  ou  $[POO^\circ]$ , il faut calculer l'intersection de la droite aux temps longs avec le niveau stationnaire. Hors, dans le cas général, il n'y a pas de solution analytique donnant les niveaux stationnaires. Les valeurs de  $\tau_s$  ne peuvent être calculées qu'en considérant un régime de recombinaison bimoléculaire prépondérant. Pour ne pas alourdir le texte, nous ne donnerons les valeurs de  $\tau_s$  que pour le cas où la recombinaison  $POO^\circ + POO^\circ$  domine. Les valeurs de  $\tau_s$ , dans le cas où la recombinaison est dominée par  $P^\circ + POO^\circ$  ou par  $P^\circ + P^\circ$ , se déduisent de manière identique.

- Pour  $P^\circ$  :

$$\beta_0 + \beta \tau_s = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} + \frac{k_3 [PH] r_i}{k_2 [O_2]^2} \tau_s = \frac{r_i}{k_2 [O_2]} \left( 1 + \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6 r_i}} \right)$$

d'où

$$\tau_s = \frac{1}{\sqrt{2k_6 r_i}} \quad (68)$$

- De manière équivalente pour  $\text{POO}^\circ$  :

$$\sigma \tau_s = r_i \tau_s = \sqrt{r_i / 2k_6} \quad (69)$$

$$\tau_s = \frac{1}{\sqrt{2k_6 r_i}} \quad (70)$$

On remarque donc que les deux populations de radicaux atteignent simultanément le régime stationnaire.

Les figures I-12 et I-13 montrent la comparaison de l'évolution pré-stationnaire, prévue par les équations (64) et (58) respectivement, avec le calcul sans approximations réalisé par MINICHEM. L'accord est total, ce qui indique que les hypothèses faites pour obtenir une solution analytique sont justifiées. Le tableau I-5 regroupe les équations qui gouvernent l'évolution temporelle des radicaux.

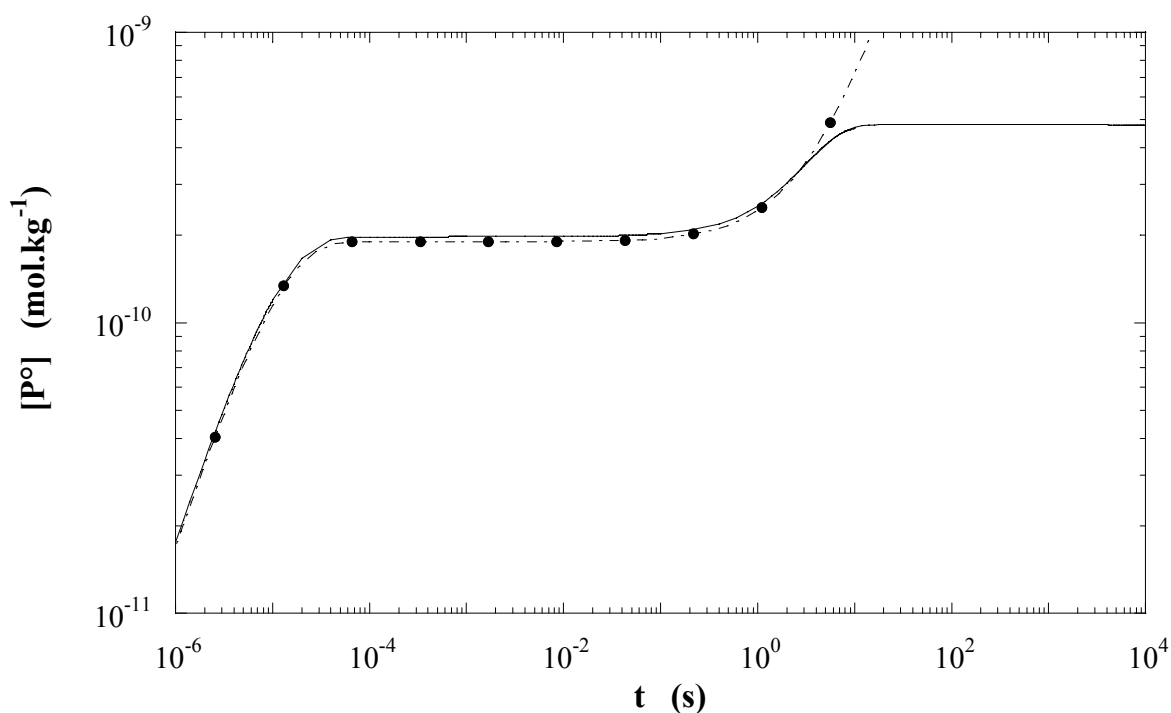


Fig. I-12 : Comparaison de l'évolution pré-stationnaire prévue par l'équation (64) (ronds pleins) avec le calcul sans approximation réalisé par MINICHEM (trait plein). Les paramètres pris sont les mêmes que ceux de la figure I-10.

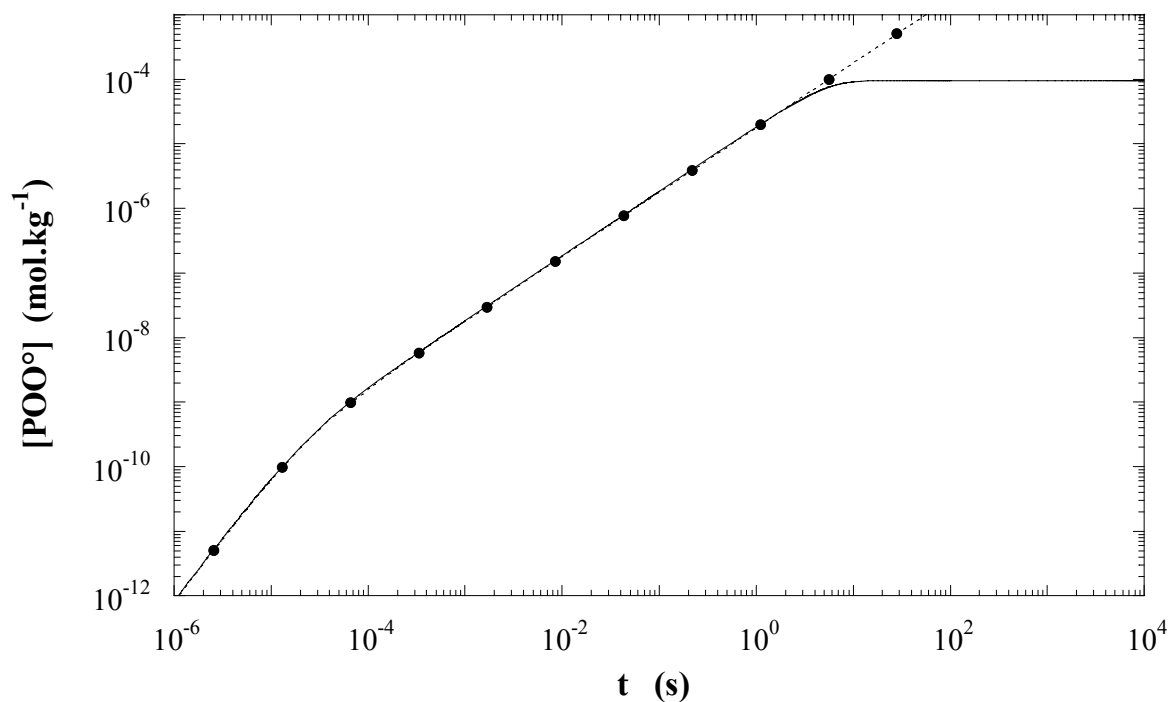


Fig. I-13 : Comparaison de l'évolution pré-stationnaire prévue par l'équation (58) (ronds pleins) avec le calcul sans approximation réalisé par MINICHEM (trait plein). Les paramètres pris sont les mêmes que ceux de la figure I-10.

<b>P°</b>	
$\alpha$	$r_i$
$\tau_{qs}$	$1/(k_2 [O_2])$
$[P^\circ]_{qs}$	$r_i/(k_2 [O_2])$
$\tau_p$	$1/(k_3 [PH])$
$\beta$	$k_3 [PH] r_i/(k_2 [O_2])$
$\tau_s$	$1/\sqrt{2k_6 r_i}$
<b>POO°</b>	
Région 1	$0,5 * k_2 [O_2] t^2$
$\tau_1$	$2/(k_2 [O_2])$
$\sigma$	$k_3 [PH] r_i/(k_2 [O_2])$
$\tau_s$	$1/\sqrt{2k_6 r_i}$

Tableau I-5 : Récapitulatif des équations gouvernant l'évolution temporelle des radicaux P° et POO°.



**b.2 - Arrêts de flux**

Le suivi de l'évolution temporelle des espèces radicalaires ou stables à l'arrêt du flux est une méthode puissante pour extraire des valeurs de constantes cinétiques. Cette approche classique dans d'autres domaines, n'a été que très peu utilisée dans le cas de la radio-oxydation. On peut, soit réaliser des irradiations courtes, c'est-à-dire avant d'atteindre la concentration stationnaire (radiolyse pulsée), soit effectuer un arrêt de flux au stationnaire. C'est uniquement cette dernière situation que nous analyserons car c'est la seule pour laquelle il y a des résultats nous concernant.

Nous analyserons le cas où l'irradiation est menée sous une pression P(O<sub>2</sub>) importante : dans ce cas [POO°]>>[P°]. A l'arrêt de flux, deux réactions sont à considérer, la recombinaison biomoléculaire POO°+POO° et la propagation POO° + PH → POOH + P°. Si la propagation est négligée, l'évolution de [POO°] avec le temps est donnée par l'équation différentielle très simple suivante :

$$\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = -2k_6 [\text{POO}^\circ]^2$$

D'où

$$[\text{POO}^\circ] = \frac{1}{1/[\text{POO}^\circ]_{\text{st}} + 2k_6 t} \text{ soit } \frac{[\text{POO}^\circ]}{[\text{POO}^\circ]_{\text{st}}} = \frac{1}{1+t'} \text{ avec } t' = [\text{POO}^\circ]_{\text{st}} 2k_6 t \text{ et } [\text{POO}^\circ]_{\text{st}}$$

la concentration initiale au moment de l'arrêt de flux qui, dans le cas analysé, est la concentration au stationnaire.

Nous avons comparé l'évolution temporelle attendue pour le cas d'une recombinaison bimoléculaire pure avec les calculs sans approximation faits avec le logiciel MINICHEM. Nous avons choisi le même jeu de constantes cinétiques que précédemment, P(O<sub>2</sub>)=200 mbar et I=50 kGy.h<sup>-1</sup>. Le seul paramètre libre est donc le débit de dose. Nous avons mené une analyse paramétrique en faisant varier le débit de dose sur quatre ordres de grandeur, ce qui revient à faire varier [POO°]<sub>st</sub> sur environ deux ordres de grandeur. La figure I-14 montre l'évolution temporelle de [POO°] après l'arrêt de flux, obtenue par MINICHEM et en faisant l'hypothèse d'une recombinaison biomoléculaire pure. Aucune différence n'est observée. Ceci permet de conclure que, dans notre système et pour notre situation expérimentale, il est justifié de négliger la propagation.

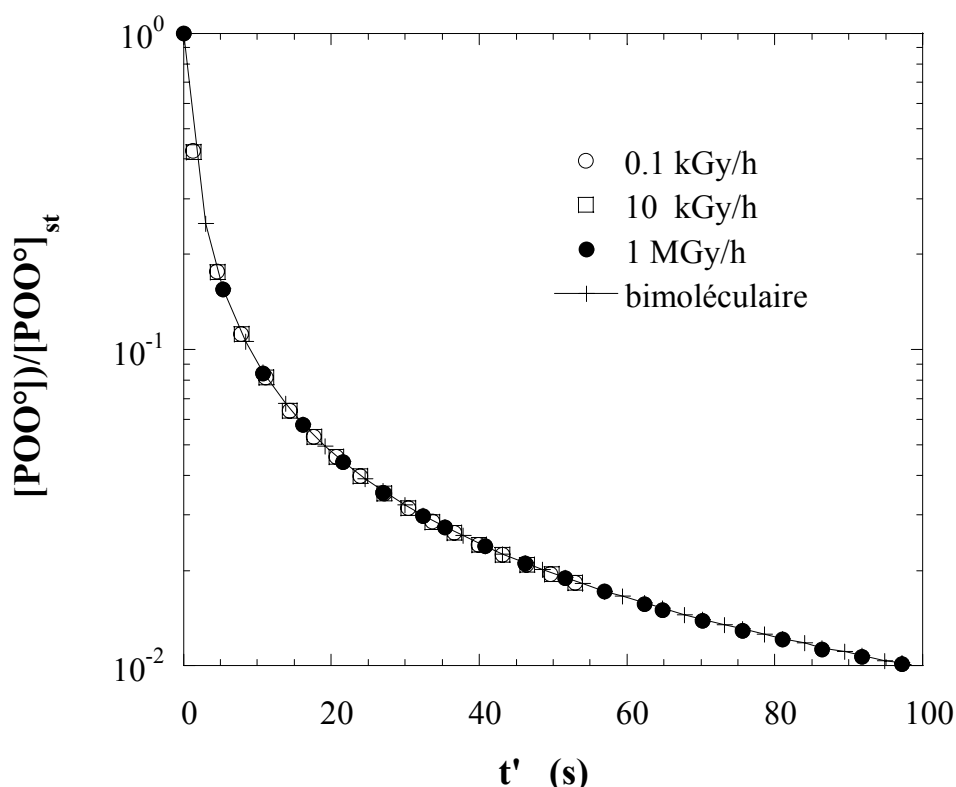


Fig. I-14 : Evolution temporelle, après l'arrêt de flux au stationnaire, de la concentration  $[POO^\circ]$  normée à la valeur au stationnaire pour  $P(O_2)=200$  mbar. Le débit de dose est variable (ronds et carrés) : calculs sans approximation (MINICHEM). Trait plein : recombinaison bimoléculaire pure pour  $I=50$   $kGy.h^{-1}$ . Les paramètres pris sont les mêmes que ceux de la figure I-10.

### c - Hétérogénéité de l'oxydation

Les rayonnements ionisants ne déposent pas l'énergie de manière homogène (cf. fig. I-8 page 37). Lors de leur création, les radicaux  $P^\circ$  seront, à l'échelle nanométrique, distribués de manière très hétérogène. Y. Tabata [32] a analysé en détail cet aspect essentiellement dans des alcanes de petite taille, mais aussi dans un copolymère éthylène propylène. B. Ranby et J. F. Rabek [23] recensent les expériences de RPE qui montrent que les radicaux  $P^\circ$  ne sont pas isolés mais se retrouvent souvent sous forme de paires. Ceci peut être une conséquence d'événements d'ionisations proches (grappes de radicaux) mais aussi de l'abstraction de  $H^\circ$  par un radical  $H^\circ$  pour former  $H_2$ , très près de son site de formation.

En conclusion, il n'y a aucune raison de penser que la concentration de radicaux  $P^\circ$  induits par l'irradiation est homogène. Hors, c'est ce que supposent les modèles cinétiques que nous avons présentés précédemment. Il est plus difficile d'être affirmatif sur les conséquences réelles de cette hétérogénéité sur les cinétiques de radio-oxydation, en particulier dans le cas des rayonnements peu ionisants comme les électrons ou gamma. Contrairement au cas de la radiolyse de l'eau, où des

modèles de cinétique chimique hétérogène ont été développés depuis de très nombreuses années et où l'influence de l'hétérogénéité est bien connue [33,34], à notre connaissance, il n'y a pas eu de développement équivalent pour la radio-oxydation des polymères.

Très qualitativement, ce problème a été soulevé par D. Corbin [29] et par Decker et Mayo [53]. Decker et Mayo proposent de décomposer les réactions en réactions dans la cage, insensibles au débit de dose et donc contribuant à la constante  $\alpha$  des "droites de Decker et Mayo" ( $G = \alpha + \beta/\sqrt{I}$ ), et en réactions homogènes, contribuant donc au terme  $\beta$ .

De manière très simplifiée, cela revient à considérer un  $G(P^\circ)_{\text{cage}}$ , qui donnerait approximativement une contribution à  $G(-O_2) = G(P^\circ)_{\text{cage}}$ , et un  $G(P^\circ)_{\text{homo}}$  qui est celui à considérer dans les modèles cinétiques comme  $G(P^\circ)$ , avec  $G(P^\circ) = G(P^\circ)_{\text{cage}} + G(P^\circ)_{\text{homo}}$ . Prenons, à titre d'exemple, le cas de recombinaisons prépondérantes  $POO^\circ + POO^\circ$ . On a pour le modèle stationnaire homogène :

$$G(-O_2) = G(P^\circ) + \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6}} \frac{\sqrt{G(P^\circ)}}{\sqrt{I}}$$

Soit, en considérant une partie hétérogène et l'autre homogène :

$$G(-O_2) = (G(P^\circ)_{\text{cage}} + G(P^\circ)_{\text{homo}}) + \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6}} \frac{\sqrt{G(P^\circ)_{\text{homo}}}}{\sqrt{I}} = G(P^\circ) + \frac{k_3 [PH]}{\sqrt{2k_6}} \frac{\sqrt{G(P^\circ)_{\text{homo}}}}{\sqrt{I}}$$

On remarque que, à moins d'avoir une détermination indépendante du modèle pour  $k_3 [PH]/\sqrt{2k_6}$  et la certitude que le modèle général est suffisant (ce qui n'est hélas pas le cas), il semble difficile de déterminer l'influence de l'hétérogénéité sur la consommation d'oxygène par une simple analyse des constantes  $\alpha$  et  $\beta$ .

## C - Effet physique du débit de dose

### 1 - Contexte du problème

Considérons un échantillon de polymère plan semi-infini, d'épaisseur  $L$  (cf. fig. I-15). Il est placé dans une enceinte à l'intérieur de laquelle règne une pression d'oxygène  $P(O_2)$ . L'oxygène diffuse donc à partir de chaque surface opposée vers le cœur de l'échantillon. La diffusion est unidimensionnelle suivant la direction perpendiculaire (axe des  $x$  sur la figure I-15) aux surfaces.

Cet échantillon est irradié par des rayonnements ionisants qui le traversent totalement. Le débit de dose  $I$  est considéré constant dans l'épaisseur de l'échantillon.

Cette configuration est proche de celle rencontrée dans toutes les irradiations de cette thèse.

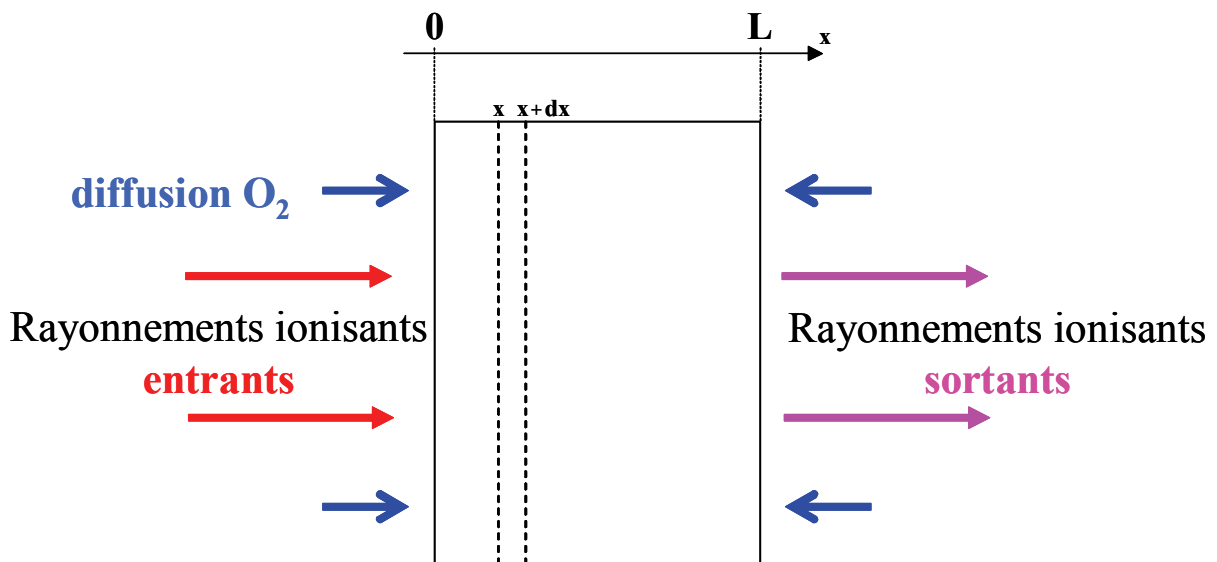


Fig. I-15 : Echantillon sous irradiation en présence d'oxygène. Le débit de dose est supposé constant.

Considérons alors une couche élémentaire d'épaisseur  $dx$  entre les plans d'abscisse  $x$  et  $x+dx$  (cas où  $x < 0.5 * L$ ). Cette couche reçoit un flux d'oxygène noté  $\varphi(x, t)$  :

$$\varphi(x, t) = \varphi_D(x, t) - \varphi_C(x, t)$$

$\varphi_D(x, t)$  : flux lié au phénomène physique de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon.

$\varphi_C(x, t)$  : flux d'oxygène consommé sous irradiation (radio-oxydation) par le polymère.

Le flux d'oxygène  $\varphi(x, t)$  dépend à la fois de la vitesse à laquelle l'oxygène est consommé (lié au rendement de consommation  $G(-O_2)$  et au débit de dose  $I$ ) et également de la profondeur  $x$  dans l'échantillon. Selon les valeurs de  $G(-O_2)$ ,  $I$  et  $x$ , le flux  $\varphi_D(x, t)$  peut être nul à une certaine

profondeur  $x$ . Dans ce cas, la quantité d'oxygène provenant de l'enceinte est entièrement consommée par le polymère à la profondeur  $x$ . Ainsi, dans les couches plus profondes ( $x$  plus grand dans le cas où  $x < 0,5 * L$ ) de l'échantillon, l'oxygène n'arrive plus. Il y a alors une zone de l'échantillon non oxydée : c'est la manifestation de l'effet physique de débit de dose.

Déterminons désormais l'équation différentielle à laquelle obéit la concentration d'oxygène  $[O_2(x, t)]$ .

Le volume d'une couche élémentaire d'épaisseur  $dx$  et de surface  $S$  est  $S * dx$ . Le bilan de matière pour ce volume est donc :

$$\frac{\partial}{\partial t}([O_2(x, t)] * S dx) = [\varphi_D(x, t)] * S - [\varphi_D(x + dx, t)] * S - [\varphi_C(x, t)] * S$$

avec  $\varphi_C(x, t) = [V_{ox}(x, t)] * dx$

$V_{ox}(x, t)$  représente la vitesse de consommation d'oxygène à la distance  $x$  de la surface et à l'instant  $t$ .

d'où 
$$\frac{\partial}{\partial t}[O_2(x, t)] = -\frac{\partial}{\partial x}[\varphi_D(x, t)] - V_{ox}(x, t)$$

Or, d'après la loi de Fick, en supposant le coefficient de diffusion  $D$  de l'oxygène constant :

$$\varphi_D(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x}[O_2(x, t)]$$

La concentration  $[O_2(x, t)]$  de l'oxygène obéit donc à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}[O_2(x, t)] = D \frac{\partial^2}{\partial x^2}[O_2(x, t)] - V_{ox}(x, t)$$

Or, en régime stationnaire :

$$\frac{\partial}{\partial t}[O_2(x)] = 0 \quad \text{soit} \quad [O_2(x, t)] = [O_2(x)]$$

$V_{ox}(x, t)$  ne dépend pas du temps. De plus,  $V_{ox}$  dépend de la pression d'oxygène  $P(O_2)$  et donc de  $[O_2(x)]$ , d'où :

$$V_{ox}(x, t) = V_{ox}([O_2(x)])$$

Ainsi 
$$D \frac{d^2}{dx^2}[O_2(x)] - V_{ox}([O_2(x)]) = 0$$

$$\text{Soit } \boxed{\frac{d^2}{dx^2} [O_2(x)] = \frac{1}{D} * [V_{ox} ([O_2(x)])]} \quad (71)$$

Pour résoudre cette équation différentielle, il est nécessaire de connaître le profil de  $V_{ox}$  en épaisseur c'est-à-dire l'expression  $V_{ox}(u)$ . Or ce profil est a priori inconnu. Il doit être anticipé.

Rappelons que l'oxygène est considéré comme dissous dans le polymère selon la loi de Henry. Sa concentration  $[O_2]$  est reliée à la pression  $P(O_2)$  selon l'expression :

$$[O_2] = S * P(O_2) \quad (72)$$

S étant la solubilité de l'oxygène dans le matériau considéré.

### a - Les variables réduites

Pour des raisons de simplification lors de la résolution de l'équation différentielle, les grandeurs  $x$ ,  $[O_2(x)]$  et  $V_{ox}$  sont transformées en variables réduites.

$$\text{Soit } X \text{ l'épaisseur réduite de l'échantillon définie tel que : } X = \frac{x}{L} \quad (73)$$

$$\text{Soit } u \text{ la concentration réduite en oxygène : } \boxed{u(x) = \frac{[O_2(x)]}{[O_2]_{\text{surface}}}} \quad (74)$$

Avec  $[O_2]_{\text{surface}} = [O_2(X=0)] = [O_2(X=1)]$  soit désormais  $[u(X=0)] = [u(X=1)] = 1$ , puisque l'oxygène diffuse dans le polymère par les deux faces opposées vers le cœur de l'échantillon. De cette manière, il y a symétrie par rapport au centre de l'échantillon ( $x = 0.5 * L$  soit  $X = 0,5$ ).

Soit  $v$  la vitesse réduite de consommation d'oxygène :

$$\boxed{v(u(x)) = v(u) = \frac{V_{ox} ([O_2(x)])}{V_{ox} ([O_2]_{\text{surface}})}} \quad (75)$$

$$\text{Pour la suite : } \boxed{(V_{ox})_{\text{surface}} = V_{ox} ([O_2]_{\text{surface}})}$$

$$\text{Comme } u = \frac{[O_2(x)]}{[O_2]_{\text{surface}}}, \text{ alors } \frac{d^2}{dx^2} [O_2(x)] = [O_2]_{\text{surface}} * \frac{d^2 u}{dx^2}$$

$$\text{Or } \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left( \frac{du}{dx} \right) = \frac{d}{dX} \left( \frac{du}{dx} \right) \frac{dX}{dx} = \frac{d}{dX} \left( \frac{du}{dX} \frac{dX}{dx} \right) \frac{dX}{dx}$$

Alors, d'après (73) :

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{1}{L^2} * \frac{d^2u}{dX^2}$$

$$\text{Et donc : } \boxed{\frac{d^2}{dx^2} [O_2(x)] = \frac{[O_2]_{\text{surface}}}{L^2} * \frac{d^2u}{dX^2}} \quad (76)$$

D'après les relations (75) et (76), l'équation différentielle (71) devient :

$$\frac{[O_2]_{\text{surface}}}{L^2} * \frac{d^2u}{dX^2} = \frac{1}{D} * (V_{\text{ox}})_{\text{surface}} * v(u)$$

soit

$$\frac{d^2u}{dX^2} = \frac{L^2 * (V_{\text{ox}})_{\text{surface}}}{[O_2]_s * D} * v(u) \quad (77)$$

Soulignons que  $(V_{\text{ox}})_{\text{surface}}$  et  $[O_2]_{\text{surface}}$  sont des valeurs relatives à la pression étudiée  $P(O_2)$ . Cette pression intervient donc implicitement dans l'expression (77).

D'après (72) :

$$[O_2]_{\text{surface}} * D = S * P(O_2) * D = p * P(O_2) \quad , p \text{ étant la perméation } (p = D * S)$$

Après ces changements de variables, l'équation (71) devient donc

$$\boxed{\frac{d^2u}{dX^2} = K * v(u)} \quad (78) \quad \text{avec} \quad \boxed{K = \frac{L^2 * (V_{\text{ox}})_{\text{surface}}}{p * P(O_2)}}$$

La résolution de cette équation différentielle donne  $u(X)$ , ce qui permet ensuite d'en déduire celle de  $v(X)$  d'après l'expression de  $v(u)$ .

## 2 - Résolution de l'équation différentielle

L'intégration de cette équation différentielle (78) dépend de la nature de la fonction  $v(u)$ . Si cette fonction est intégrable analytiquement, la résolution de l'équation (78) en est simplifiée. Dans tout notre travail, nous utiliserons pour  $v(u)$  la prédiction du modèle cinétique homogène stationnaire général (relations (7) et (8) page 40). Ces équations sont résolues numériquement. Nous n'avons donc qu'un tableau de valeurs pour  $v(u)$ . Néanmoins, pour les jeux de constantes cinétiques que nous utiliserons,  $v(u)$  est très correctement ajustée par une somme de deux fonctions hyperboliques

(cf. figure I-16 page 73). Ceci nous a permis de développer une technique de résolution suffisamment simple qui n'utilise que le tableur "EXCEL" disponible sur tous les ordinateurs personnels.

Comme cela a été mentionné précédemment, les profils  $u(X)$  et  $v(X)$  sont symétriques par rapport au centre de l'échantillon (c'est-à-dire au plan d'abscisse  $X=0.5$ ) d'où

$$\left[ \frac{du}{dX} \right]_{X=0,5} = 0 \quad (79)$$

Il est donc suffisant de travailler sur une moitié d'échantillon :  $X \in [0 ; 0,5]$

En multipliant chacun de ses membres par  $2 * \frac{du}{dX}$ , la relation (78) devient :

$$2 * \frac{du}{dX} * \frac{d^2u}{dX^2} = 2 * \frac{du}{dX} * K * v(u)$$

$$\text{soit} \quad \frac{d}{dX} \left( \left( \frac{du}{dX} \right)^2 \right) = 2K * \frac{du}{dX} * v(u)$$

$$\text{soit} \quad \int \left[ \frac{d}{dX} \left( \left( \frac{du}{dX} \right)^2 \right) \right] dX = 2K \int \left[ \frac{du}{dX} * v(u) \right] dX = 2K \int v(u) du$$

Si  $v(u)$  est une fonction intégrable analytiquement, alors

$$\left( \frac{du}{dX} \right)^2 = 2K * [F(u) + C] \quad \text{avec } F(u) : \text{fonction primitive de } v(u)$$

C est la constante d'intégration

$$\text{Comme} \quad \left[ \frac{du}{dX} \right]_{X=0,5} = 0 \quad , \text{ alors} \quad 2K * [F(u(X=0,5)) + C] = 0$$

$$\text{soit} \quad \boxed{C = -F(u(0,5))}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{du}{dX} = -\sqrt{2K * [F(u) + C]} \quad (80) \quad \text{pour } X \in [0 ; 0,5]$$

Sur l'intervalle  $X \in [0 ; 0,5]$ ,  $u(X)$  est une fonction monotone décroissante et  $u(0) = 1$ .



En revanche, la valeur de  $u(0,5)$  n'est pas connue. Hors,  $u(0,5)$  donne la valeur de  $C$ . La procédure consiste alors à proposer une valeur  $p$  pour  $u(0,5)$  avec  $p \in [0; 1]$  et d'intégrer numériquement l'équation (80), ce qui va générer numériquement une fonction paramétrée  $g_p(X)$ . La fonction  $g_p(X)$  sera considérée comme étant la solution de l'équation différentielle (78) et donc identifiable à  $u(X)$  seulement pour une certaine valeur de  $p$  appelée  $p_{sol}$  tel que :  $g_{p_{sol}}(0) = 1$  puisque  $u(0)$  doit être égal à 1.

Les détails de la procédure permettant de trouver  $p_{sol}$  avec la précision voulue sont donnés en annexe VII - B - (page 275).

Une fois la solution  $u(X)$  déterminée, il reste à déterminer la fonction  $v(X)$ . Cette dernière se déduit directement de  $u(X)$  :

$$v(X) = v(u(X))$$

### **3 - Calcul de la fonction v(u)**

Nous avons déjà mentionné que nous utiliserons pour  $v(u)$  des prédictions du modèle cinétique général stationnaire (relations (7) et (8) page 40) et que, pour que la fonction  $v(u)$  soit intégrable analytiquement, nous ajustons  $v(u)$  par une somme de deux fonctions hyperboliques. Nous avons fait des prédictions de  $v(u)$  pour les cinq situations que nous avons étudiées (irradiations aux ions avec deux débits de dose et aux électrons avec trois débits de dose (cf. tableau III-5 page 200)). Le modèle cinétique nous donne  $V_{ox}$  dans tout le domaine de  $P(O_2)$  donc de  $[O_2]$ . Nous partons donc de ces résultats, en nous normant par rapport à la pression maximale utilisée ( $P(O_2)_{max} \sim 200$  mbar), c'est à dire en fonction de la variable de concentration réduite  $u'$ . Puis, nous procédons à l'ajustement par la fonction :

$$V_{ox}(u') = \frac{m_0 * u'}{1 + m_1 * u'} + \frac{m_2 * u'}{1 + m_3 * u'} \quad (81) \quad (m_0, m_1, m_2 \text{ et } m_3 \text{ étant des constantes})$$

A titre d'exemple, la figure I-16 compare une des fonctions  $V_{ox}(u')$  issue du modèle cinétique avec celle ajustée par la relation (81). L'accord est très bon.

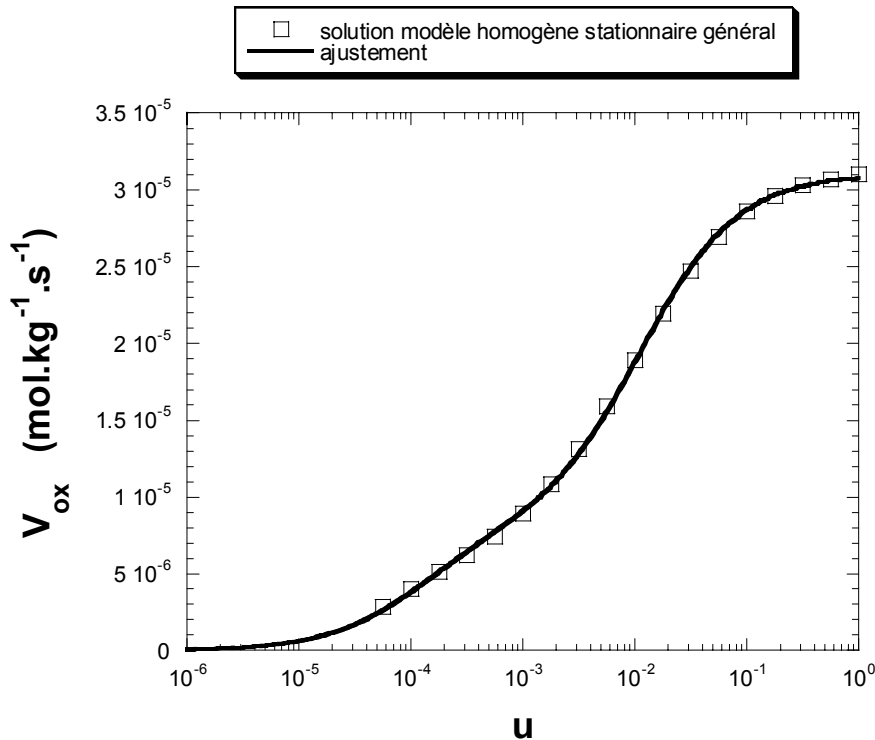


Fig. I-16 : Profil de  $V_{ox}(u)$  utilisé pour résoudre l'équation différentielle concernant la diffusion de l'oxygène dans le polymère sous irradiation ( $P(O_2)_{max} \sim 200$  mbar). Exemple pour les électrons avec  $I \sim 50$  kGy.h<sup>-1</sup>. L'expression de  $V_{ox}$  en fonction de  $u$  est la suivante :  $V_{ox}(u) = \frac{m_0 * u^1}{1+m_1 * u^1} + \frac{m_2 * u^1}{1+m_3 * u^1}$ . Les valeurs des paramètres  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  sont respectivement  $2,03 \cdot 10^{-3}$ ,  $8,87 \cdot 10^1$ ,  $6,49 \cdot 10^{-2}$  et  $8,01 \cdot 10^3$ .

Pour chaque pression  $P(O_2)$  étudiée,  $v(u)$  et  $u(X)$  sont différents puisque que ce sont des grandeurs réduites.

Pour des raisons pratiques, le profil  $v(u)$  n'a pas été ajusté pour chaque  $P(O_2)$ , c'est-à-dire dans l'intervalle de pressions  $[0; P(O_2)]$  ou de concentrations  $[0; [O_2]_{surface}]$ . Quelle que soit la valeur de  $P(O_2)$ , l'expression de  $v(u)$  peut être déterminée.

Il est convenu de définir les notations utilisées pour la suite.

$u$  est par définition une valeur normée par rapport à la valeur en surface  $[O_2]_{surface} = S * P(O_2)$  à une pression donnée  $P(O_2)$ .

De même,  $v(u)$  est une grandeur normée par rapport à  $(V_{ox})_{surface}$  :  $v(u) = \frac{V_{ox}(u)}{(V_{ox})_{surface}}$  (82)

Cherchons à exprimer le changement de variables pour passer de  $u'$  à  $u$  :

$$u' = \frac{[O_2]}{[O_2]_{\max}} = \frac{[O_2]}{[O_2]_{\text{surface}}} * \frac{[O_2]_{\text{surface}}}{[O_2]_{\max}} = \frac{[O_2]}{[O_2]_{\text{surface}}} * \frac{S * P(O_2)}{S * P(O_2)_{\max}} = u * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}} \quad (83)$$

D'après (82) et (83), l'expression (81) s'écrit alors :

$$v(u) = \frac{1}{(V_{\text{ox}})_{\text{surface}}} * \left( \frac{m_0 * u * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}}}{1 + m_1 * u * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}}} + \frac{m_2 * u * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}}}{1 + m_3 * u * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}}} \right)$$

Pour rappel, le but est d'obtenir une expression de  $v(u)$  de la même forme que celle de  $V_{\text{ox}}(u)$  :

$$v(u) = \frac{m_0^\delta * u}{1 + m_1^\delta * u} + \frac{m_2^\delta * u}{1 + m_3^\delta * u} \quad (84)$$

Il reste donc à déterminer les coefficients  $m_0^\delta, m_1^\delta, m_2^\delta$  et  $m_3^\delta$ . Et finalement

$$v(u) = \sum_{j=0}^1 \frac{m_{2j}^\delta * u}{1 + m_{2j+1}^\delta * u}$$

avec

- $m_{2j}^\delta = m_{2j} * \frac{1}{(V_{\text{ox}})_{\text{surface}}} * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}}$

- $m_{2j+1}^\delta = m_{2j+1} * \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{\max}}$

#### 4 - Représentation des profils $u(X)$ et $v(X)$

Pour illustrer le paragraphe précédent, quelques profils de concentration d'oxygène,  $u$ , et de vitesse de consommation d'oxygène,  $v$ , en fonction de la distance par rapport à la surface de l'échantillon de matériau irradié, sont représentés sur la figure I-17 pour différentes valeurs du coefficient  $K$  (cf. relation (78)). Le coefficient  $K$  varie de trois ordres de grandeur. Le profil choisi pour la vitesse d'oxydation en fonction de la concentration  $u$  est le suivant :

$$V_{\text{ox}}(u) = \frac{2,3 \cdot 10^{-3} * u}{1 + 8,8 \cdot 10^1 * u} + \frac{8,9 \cdot 10^{-2} * u}{1 + 9,3 \cdot 10^3 * u}$$

L	K	N	K normé (par rapport à 0.37)	L normé (par rapport à 11.5)
( $\mu\text{m}$ )				
11.5	0.37	0.996	1	1.0
23.0	1.47	0.982	4	2.0
40.0	4.44	0.932	12	3.5
55.0	8.40	0.828	23	4.8
63.0	11.02	0.757	30	5.5
80.0	17.76	0.610	48	7.0
94.2	24.65	0.517	67	8.2
126	43.82	0.390	119	10.9
188	98.59	0.259	269	16.4
340	320.85	0.146	874	29.6

Tableau I-6 : Tableau récapitulatif des valeurs des paramètres L et K pour la détermination des profils  $v(X)$  et  $u(X)$ . N représente la valeur de l'intégrale de  $v(X)$  entre  $X=0$  et  $X=1$ .

Naturellement, lorsque K augmente, l'oxydation devient plus hétérogène. Le coefficient K augmente lorsque l'épaisseur du film augmente et/ou la valeur de la vitesse d'oxydation en surface augmente et aussi quand la perméation de l'oxygène dans le matériau diminue et/ou la pression  $P(\text{O}_2)$  diminue.

Soulignons que, lorsque le débit de dose I augmente, la vitesse d'oxydation augmente et donc l'oxydation est d'autant plus hétérogène macroscopiquement.

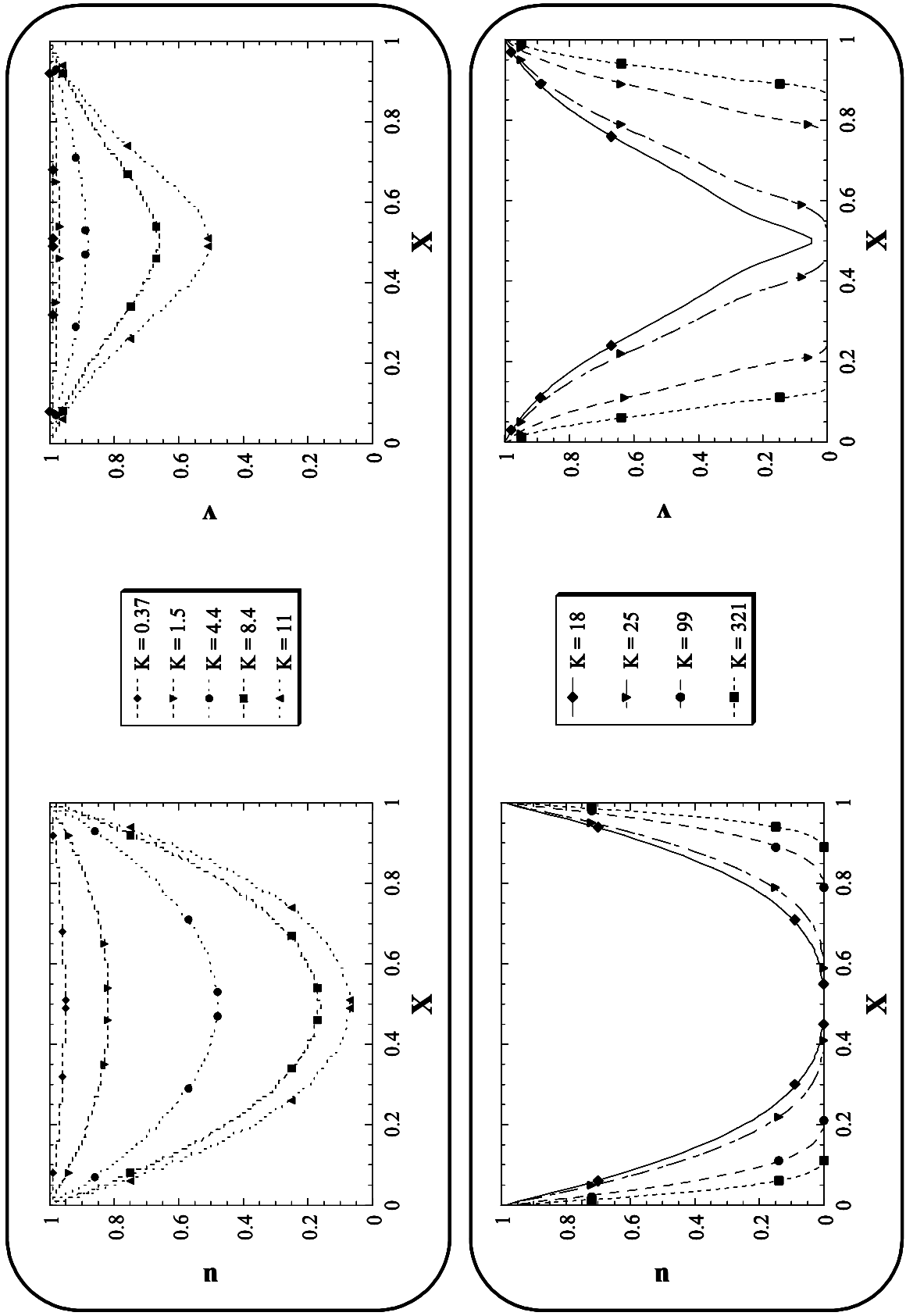


Fig. I-17 : Profil d'oxydation dans l'épaisseur réduite  $X$  du matériau pour la concentration réduite en oxygène  $u$  et pour la vitesse  $v$  de consommation d'oxygène pour différentes valeurs de  $K$ .

**5 - Calcul du rendement de consommation d'oxygène dans le cas d'un profil d'oxydation**

L'effet physique de débit de dose implique nécessairement un profil de  $V_{ox}$  dans l'échantillon. Cela a pour conséquence pratique que la valeur mesurée du rendement de consommation d'oxygène,  $G(-O_2)_{exp}$ , est une valeur moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon. Or, quand on veut se comparer aux modèles cinétiques, il faut considérer  $G(-O_2)$  à une concentration d'oxygène donnée. Il faut donc calculer  $G(-O_2)$  correspondant à  $P(O_2)$  c'est-à-dire  $[G(-O_2)]_s$ .

Reprenons le schéma de la figure I-15 (page 67). L'énergie totale reçue par l'échantillon est :

$$E_{tot} = D * m \quad \text{avec } D \text{ (dose) et } m \text{ (masse irradiée)}$$

En considérant que le dépôt d'énergie est indépendant de l'épaisseur d'échantillon traversée  $x$ , il est alors possible de définir l'énergie déposée par unité d'épaisseur (densité d'énergie "linéique" suivant la direction  $x$ ) :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{E_{tot}}{L} = \frac{D * m}{L}$$

$L$  : épaisseur de l'échantillon

Chaque tranche d'épaisseur reçoit donc la quantité d'énergie :  $dE = \frac{D * m}{L} dx$

Le rendement de consommation d'oxygène à la distance  $x$  est  $[G(-O_2)](x)$ .

Le nombre de moles d'oxygène consommées pour une tranche d'épaisseur  $dx$  à la profondeur  $x$  est donc :

$$d[n(O_2)] = [G(-O_2)]_x * dE = [G(-O_2)]_x * \frac{D * m}{L} dx$$

Le nombre total de moles d'oxygène consommées par la masse  $m$  irradiée est donc :

$$[n(-O_2)]_{tot} = \int_{x=0}^{x=L} d[n(O_2)] = \int_{x=0}^{x=L} [G(-O_2)]_x * \frac{D * m}{L} dx = \frac{D * m}{L} \int_{x=0}^{x=L} [G(-O_2)]_x dx = \frac{D * m}{L} \int_{x=0}^{x=L} [G(-O_2)]_{surface} * \frac{[G(-O_2)]_x}{[G(-O_2)]_{surface}} dx$$

$$\text{Soit } [n(-O_2)]_{tot} = \frac{D * m}{L} * [G(-O_2)]_{surface} \int_{x=0}^{x=L} \frac{[G(-O_2)]_x}{[G(-O_2)]_{surface}} dx$$

Comme  $V_{ox} = G(-O_2) * I$  et comme nécessairement  $I$  est indépendant de  $x$  puisque nous avons considéré que  $(dE/dx)$  est indépendant de  $x$ , alors :

$$\frac{(V_{ox})_x}{(V_{ox})_{surface}} = \frac{[G(-O_2)]_x}{[G(-O_2)]_{surface}}$$

$$\text{d'où } [n(-O_2)]_{tot} = \frac{D^*m}{L} * [G(-O_2)]_{surface} \int_{x=0}^{x=L} \frac{(V_{ox})_x}{(V_{ox})_{surface}} dx = \frac{D^*m}{L} * [G(-O_2)]_{surface} \int_{x=0}^{x=L} v(X) dx$$

$$\text{d'où } [n(-O_2)]_{tot} = \frac{D^*m}{L} * [G(-O_2)]_{surface} \int_{X=0}^{X=1} v(X) * L dx = D^*m * [G(-O_2)]_{surface} \int_{X=0}^{X=1} v(X) dx$$

$[n(-O_2)]_{tot}$  est la seule grandeur fournie par l'expérience.

$$[G(-O_2)]_{exp} = \frac{[n(-O_2)]_{tot}}{D^*m}$$

et donc finalement

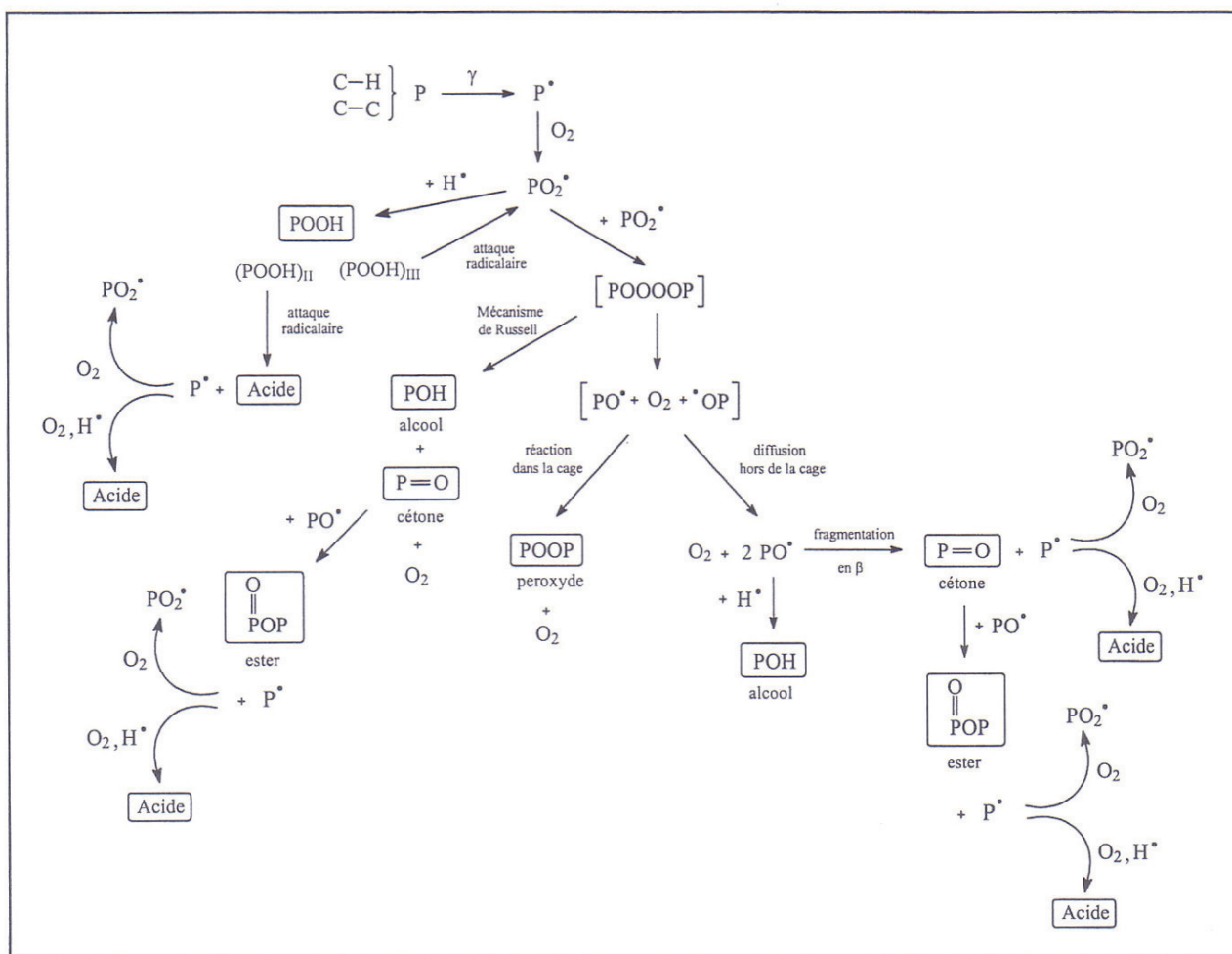
$$\boxed{\frac{[G(-O_2)]_{exp}}{[G(-O_2)]_{surface}} = \int_{X=0}^{X=1} v(X) dX} \quad (85)$$

Pour rappel,  $[G(-O_2)]_{surface}$  est la valeur du rendement  $G(-O_2)$  en surface d'échantillon. C'est justement cette valeur qui est recherchée puisqu'elle ne dépend pas de l'épaisseur d'échantillon. Elle ne dépend pas non plus de la valeur de la perméation, ni du débit de dose.

$[G(-O_2)]_{surface}$  se déduit donc de  $[G(-O_2)]_{exp}$  à une pression  $P(O_2)$  :

$$\boxed{[G(-O_2)]_{surface} = \frac{[G(-O_2)]_{exp}}{\left( \int_{X=0}^{X=1} v(X) dX \right)}} \quad (86)$$

## D - Produits d'oxydation



Mécanisme I-1 : Mécanisme général de radio-oxydation de l'EPDM à température ambiante. D'après [19].

Cette partie fait état des principaux produits d'oxydation formés durant la radio-oxydation de l'EPDM et même plus largement dans le cas de polyoléfines. Tous les mécanismes présentés proviennent de Cambon (cf. mécanisme I-1) [19] ainsi que Rabek [21] mais cette liste ne se veut pas exhaustive.

Le mécanisme I-1 montre que les radicaux peroxyde  $\text{POO}^\circ$  (ou  $\text{PO}_2^\circ$ ), formés en très large majorité durant l'étape de propagation (cf. mécanisme standard en trois étapes de radio-oxydation), sont à l'origine de la formation de nombreuses espèces oxydées.

Les espèces hydroperoxyde sont produits en très quantité lors de cette même étape de propagation par attaque radicalaire des radicaux peroxyde sur une chaîne de polymère voisine. Ils peuvent se décomposer par attaque radicalaire pour aboutir à un acide carboxylique ; ce mécanisme sera détaillé ultérieurement.



Lorsque l'irradiation du polymère a lieu à une pression d'oxygène  $P(O_2)$  élevée, comme cela est le cas dans la majorité des études de radio-oxydation réalisées jusqu'à présent, la recombinaison bimoléculaire prépondérante lors de l'étape dite de terminaison est  $POO^\circ + POO^\circ$ . Cette recombinaison débouche sur la formation d'un intermédiaire dit tétroxyde P-O-O-O-P [19]. Cette espèce intermédiaire évolue alors vers le mécanisme de Russell (formation de cétone, d'alcool et d'oxygène) ou bien vers la création de radicaux alkoxy  $PO^\circ$  et d'oxygène. Les radicaux  $PO^\circ$  peuvent se recombiner dans la cage (zone à proximité de la création de ces radicaux) en formant des peroxydes POOP ou bien s'en échapper et ainsi donner lieu à la création de nombreuses espèces oxydées : cétones, alcools, esters, acides carboxyliques, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, eau.

D'autres espèces oxydées (peresters, peracides, gamma-lactones, aldéhydes) se forment aussi mais, en proportion bien moindre. Il ne sera pas proposé de mécanisme pour la formation de ces espèces.

Pour rappel, le matériau EPDM (copolymère d'éthylène, de propylène et de 1,4 hexadiène) renferme notamment des unités de type éthylène et de type propylène. Cette considération sera à prendre en compte lors des mécanismes proposés par la suite.

Comme cela a été mentionné, parmi les nombreux produits de réaction proposés, l'oxygène peut être produit ou plutôt "relargué". Cette considération est d'importance puisqu'elle a pour conséquence de modifier la cinétique de radio-oxydation.

Un autre point à retenir est la production de nouveaux macroradicaux  $P^\circ$  par exemple lors de la fragmentation en  $\beta$  des radicaux alkoxy  $PO^\circ$  ou encore lors de l'attaque radicalaire soit d'hydroperoxydes, soit de cétones, par des radicaux alkoxy.

Dans cette étude, les produits de radio-oxydation qui nous intéressent sont l'oxygène ("relargué"), les macroradicaux  $P^\circ$  puis les gaz  $CO$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ .

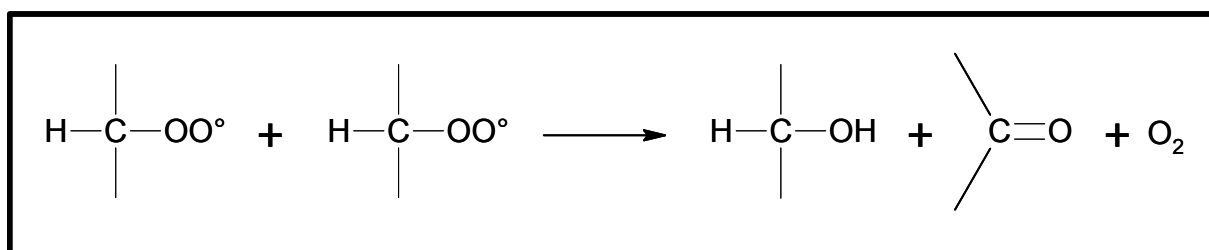
## **1 - Les hydroperoxydes**

Les radicaux peroxy  $POO^\circ$  peuvent se recombiner de manière bimoléculaire mais ils peuvent également arracher un H d'une chaîne hydrocarbonée voisine et donner lieu à la création d'un hydroperoxyde (cf. étape de propagation du mécanisme standard en trois étapes de radio-oxydation).

## 2 - Les cétones

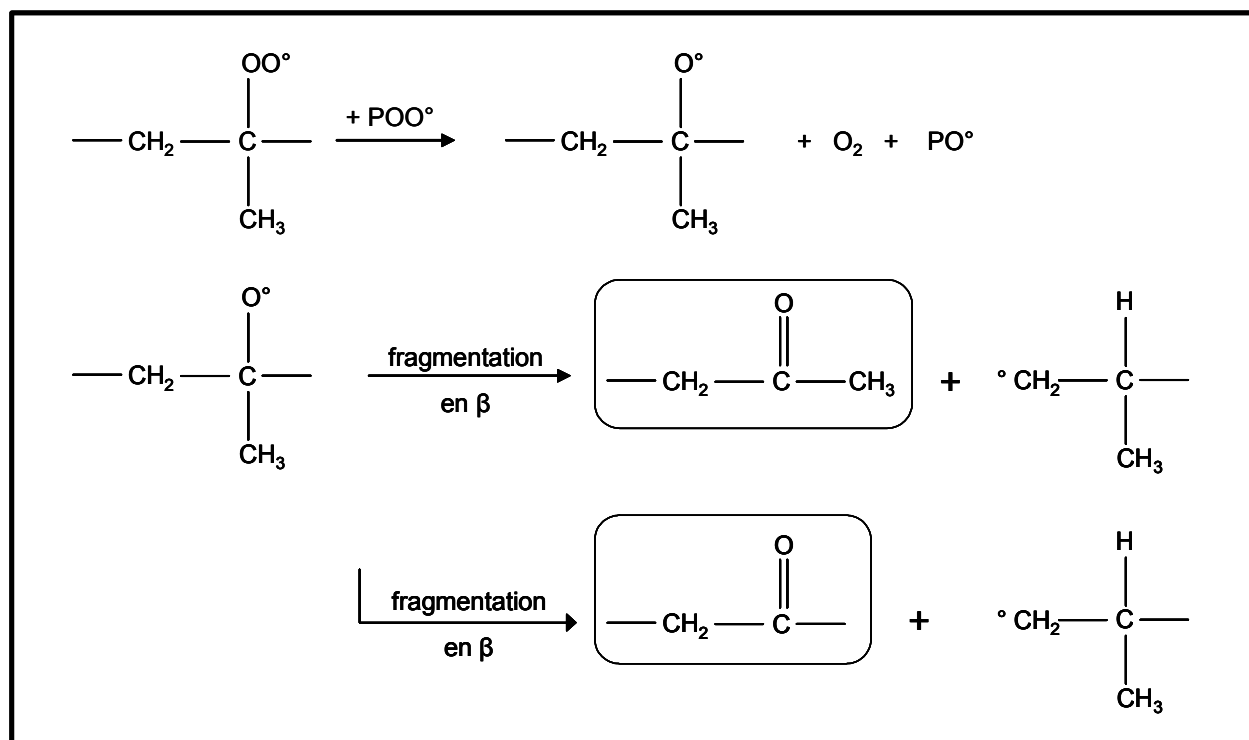
Différentes voies sont envisagées pour expliquer la formation des cétones.

Le mécanisme de Russell [19] (cf. mécanisme I-2), résultant de la recombinaison bimoléculaire  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$ , conduit à la formation d'une cétone, d'un alcool et d'une molécule d'oxygène. Ce mécanisme n'est possible qu'avec des radicaux peroxyde primaires (dont la proportion est négligeable par rapport au total des radicaux peroxyde secondaires et tertiaires [19]) ou secondaires car il requiert la présence d'atome d'hydrogène sur le carbone portant la fonction peroxyde ( $\text{OO}^\circ$ ). Par conséquent, ce mécanisme se produit sur les unités de type éthylène de l'EPDM.



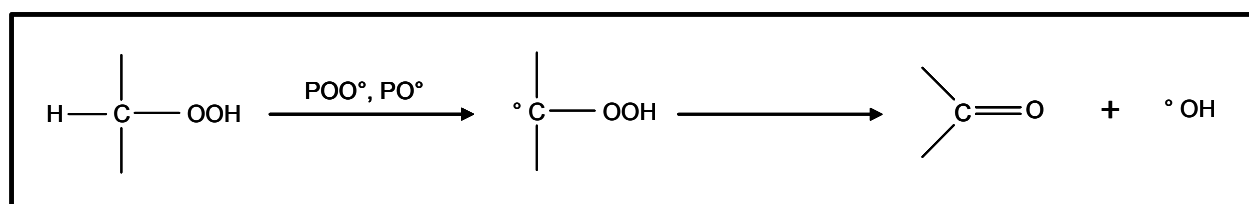
Mécanisme I-2 : Recombinaison bimoléculaire des radicaux peroxyde primaires ou secondaires (unité de type éthylène de l'EPDM). D'après [19].

Pour les radicaux peroxyde tertiaires, portant un groupement méthyle et donc provenant de la rupture d'une liaison d'une unité propylène, le mécanisme est différent. La recombinaison bimoléculaire  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$  aboutit à la création de radicaux alkoxyde  $\text{PO}^\circ$  et d'oxygène. Si ces derniers parviennent à diffuser en dehors de la cage, ils peuvent subir une fragmentation  $\beta$  donnant lieu à la formation de cétones (cf. mécanisme I-3) [19]. Comme il y a deux possibilités de fragmentation  $\beta$ , le groupement fonctionnel cétone sera placée à l'intérieur d'une chaîne ou bien en bout de chaîne (un des groupements alkyle, de part et d'autre de la fonction cétone, étant le groupement méthyle).



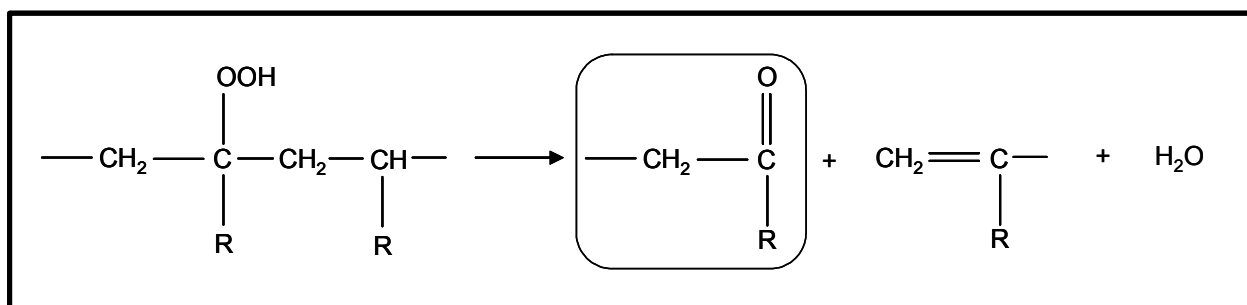
Mécanisme I-3 : Recombinaison de radicaux peroxyde tertiaires (unité de type propylène de l'EPDM). D'après [19].

Les hydroperoxydes secondaires (ou primaires) sont susceptibles d'être attaqués par des radicaux peroxyde ou alkoxyde pour former un radical sur le carbone portant le groupement fonctionnel hydroperoxyde. Ce radical peut alors évoluer vers une cétone et un radical HO<sup>°</sup> (cf. mécanisme I-4) [20].



Mécanisme I-4 : Formation de cétones par décomposition induite d'hydroperoxydes secondaires (ou primaires). D'après [20].

Une autre voie de formation des cétones est envisagée par Rabek [21]. Elle suppose une décomposition d'hydroperoxydes tertiaires. Les produits de cette réaction sont alors une cétone, un trans-vinylène et une molécule d'eau (cf. mécanisme I-5).

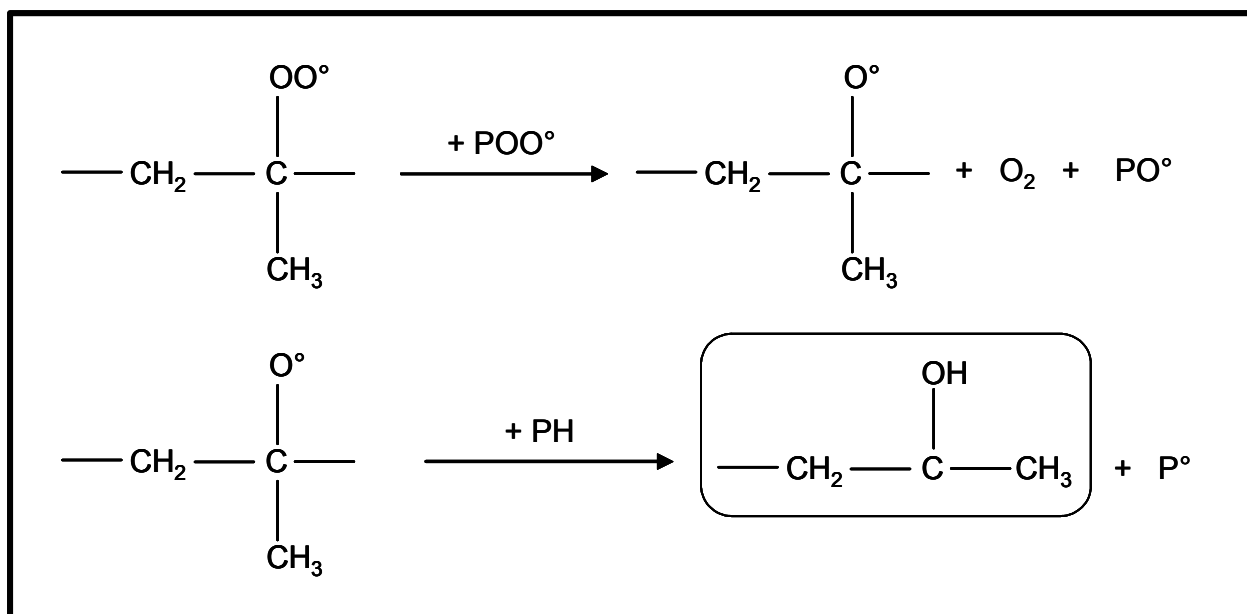


Mécanisme I-5 : Formation des cétones à partir de la décomposition d'hydroperoxydes tertiaires. D'après [21].

### 3 - Les alcools

Le mécanisme de Russell (cf. mécanisme I-2) prévoit la formation d'alcools à partir de recombinaisons bimoléculaires  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$ .

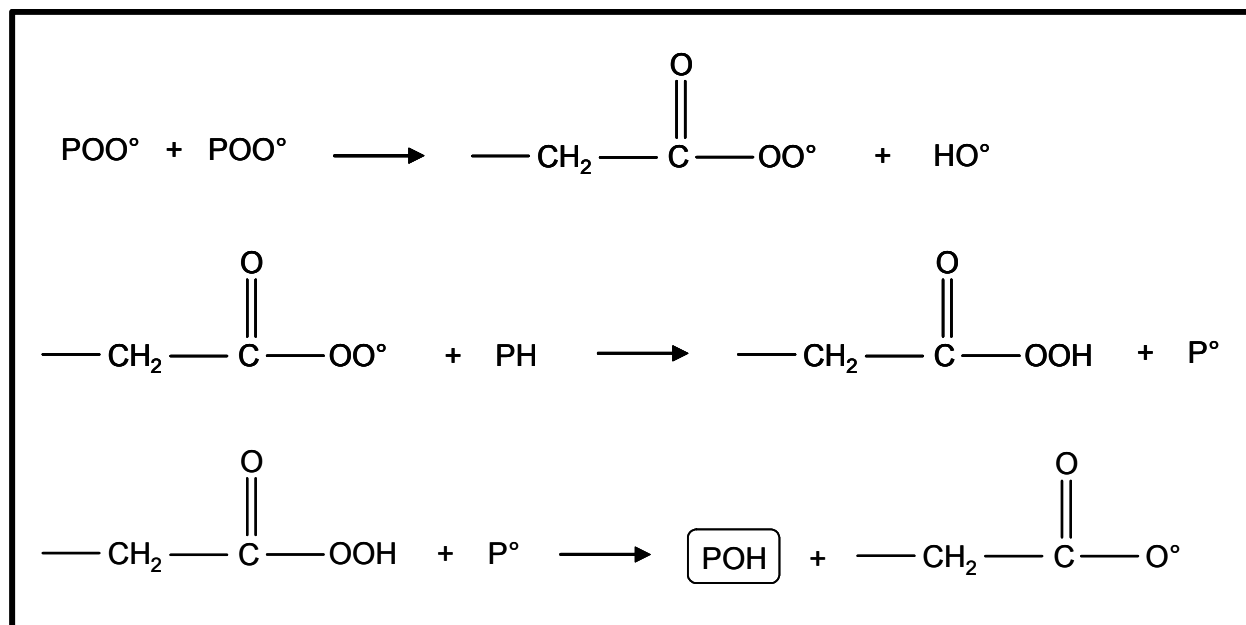
D'autre part, comme cela a été évoqué dans la formation de cétones (cf. étape initiale du mécanisme I-3), la recombinaison de radicaux tertiaires peut donner lieu à la formation de radicaux alkoxy  $\text{PO}^\circ$ . Si ces derniers arrachent un atome d'hydrogène d'une chaîne de polymère  $\text{PH}$ , il y a création d'un alcool (cf. mécanisme I-6) .



Mécanisme I-6 : Formation d'alcool à partir de radicaux peroxy tertiaires (unité propylène de l'EPDM). D'après [19].

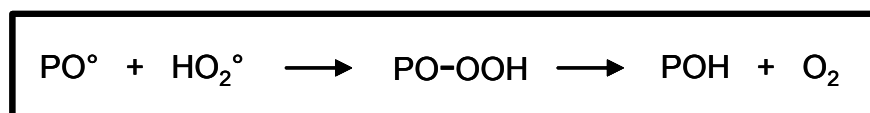
Il est également envisagé la formation d'alcool à partir de la recombinaison dans la cage de radicaux peroxy débouchant sur les espèces radicalaires peracycle  $\text{P-COOO}^\circ$  et hydroperoxy  $\text{HO}_2^\circ$  (cf. mécanisme I-7) [21]. Le radical peracycle arrache un H d'une chaîne de polymère pour donner un peracide qui réagit alors avec un macroradical  $\text{P}^\circ$  pour donner un alcool et un radical

carboxyle. A noter que ce mécanisme suppose la présence de macroradicaux P° (avant qu'ils n'aient réagi avec l'oxygène).



Mécanisme I-7 : Formation d'alcools par recombinaison de radicaux peroxyde. D'après [21].

Deux autres mécanismes [21] sont susceptibles de produire des alcools par recombinaison de radicaux alkoxyde et hydroperoxyde (cf. mécanisme I-8) et de radicaux peroxyde et hydroxyle (cf. mécanisme I-9).



Mécanisme I-8 : Formation d'alcool par recombinaison de radicaux alkoxyde et hydroperoxyde. D'après [21].

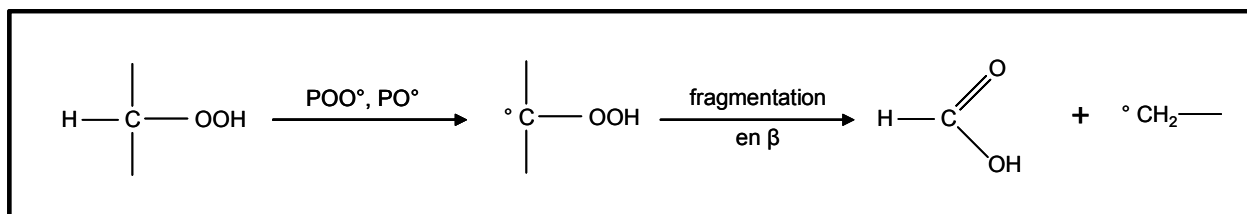


Mécanisme I-9 : Formation d'alcool par recombinaison de radicaux peroxyde et hydroxyle. D'après [21].

#### 4 - Les acides carboxyliques

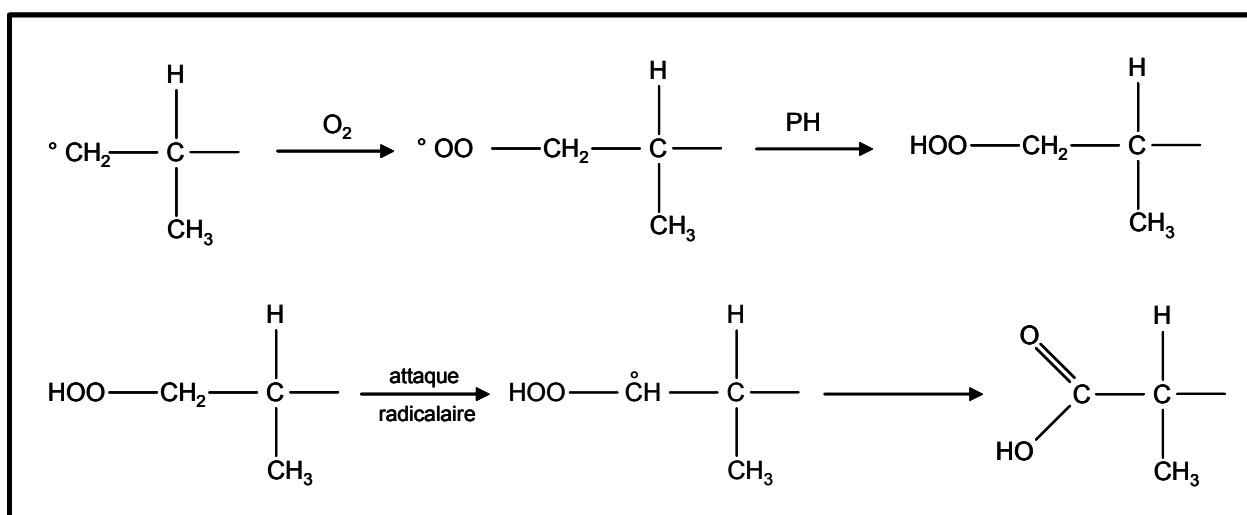
La formation d'acide carboxylique peut se produire par l'attaque radicalaire d'hydroperoxydes secondaires (c'est-à-dire au niveau des unités de type éthylène de l'EPDM) (cf. mécanisme I-10) [19]. L'atome d'hydrogène en α du groupement hydroperoxyde est arraché par

un radical peroxyde ou alkoxyde. Il s'agit donc d'une décomposition induite d'hydroperoxydes secondaires.



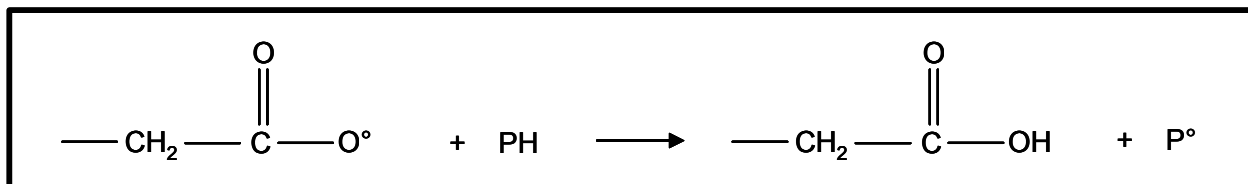
Mécanisme I-10 : Formation d'acides carboxyliques à partir d'hydroperoxydes secondaires. D'après [19].

Dans le cas d'hydroperoxydes tertiaires (unité propylène de l'EPDM), c'est le H du groupement fonctionnel hydroperoxyde qui est arraché par attaque radicalaire de  $\text{PO}^\bullet$  ou  $\text{POO}^\bullet$ . Ce qui débouche sur la création de radicaux peroxyde tertiaires. A noter que ces radicaux peuvent provenir directement de la première étape de propagation (cf. mécanisme standard en trois étapes de radio-oxydation) qui correspond, entre autres, à la formation des radicaux peroxyde. La fragmentation en  $\beta$  de ces radicaux peroxyde tertiaires donne lieu à la formation d'une cétone et surtout d'un macroradical primaire. Ce dernier peut réagir alors avec l'oxygène dissous dans le polymère pour donner un radical peroxyde primaire qui peut arracher un H d'une chaîne de polymère pour donner un hydroperoxyde primaire (cf. mécanisme I-11). Ce dernier peut évoluer vers un acide carboxylique [19].



Mécanisme I-11 : Suggestion de formation d'acide carboxylique. D'après [19].

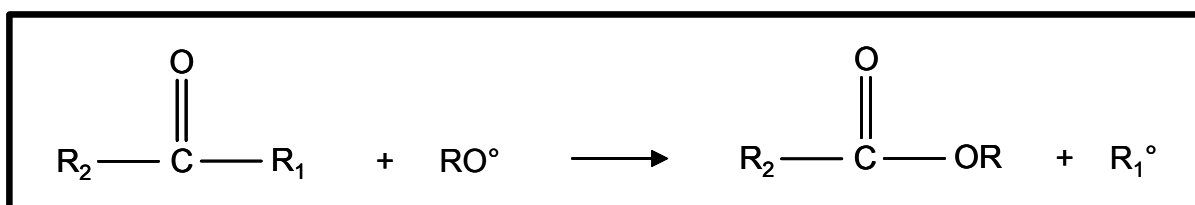
Les acides carboxyliques peuvent également provenir de la réaction des radicaux carboxyle issus du mécanisme I-7 avec une chaîne de polymère (cf. mécanisme I-12) [21].



Mécanisme I-12 : Formation d'acides carboxyliques à partir de radicaux carboxyle. D'après [21].

### 5 - Les esters

La formation d'esters requiert au préalable la présence de cétones (cf. mécanismes I-2, I-3, I-4, I-5) qui sont attaquées par des radicaux alkoxyde  $\text{RO}^\bullet$  (cf. mécanisme I-13) [19].

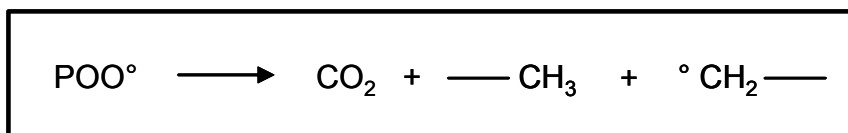


Mécanisme I-13 : Mécanisme de formation d'ester à partir de cétone (par substitution radicalaire). D'après [19].

### 6 - Le dioxyde de carbone

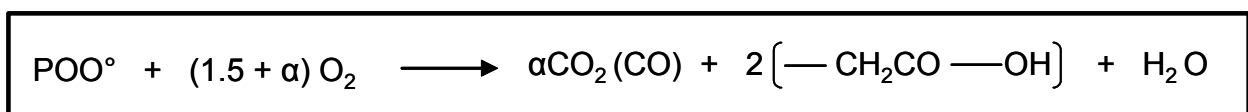
Divers auteurs proposent des mécanismes de formation du  $\text{CO}_2$ .

Matsuo et Dole [26] proposent un mécanisme dans lequel un radical peroxyde secondaire subirait une scission de chaîne pour donner une molécule de  $\text{CO}_2$  (cf. mécanisme I-14).



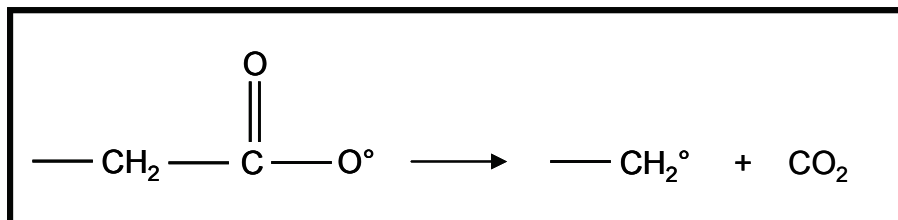
Mécanisme I-14 : Formation de dioxyde de carbone à partir de radicaux peroxyde secondaires. D'après [26].

Arakawa et al. [40] proposent une réaction entre un radical peroxyde et une certaine quantité d'oxygène (cf. mécanisme I-15). Les produits sont du  $\text{CO}_2$  (éventuellement du monoxyde de carbone  $\text{CO}$ ), de l'eau et un acide carboxylique.



Mécanisme I-15 : Formation de dioxyde de carbone à partir de radicaux peroxyde et d'oxygène. D'après [40].

Rabek [21] envisage que le radical carboxyle évolue vers une molécule de  $\text{CO}_2$  (cf. mécanisme I-16). Ce radical pourrait être produit par le mécanisme I-7 ou bien par décomposition, sous rayonnement, d'un acide carboxylique ou d'un ester [22].



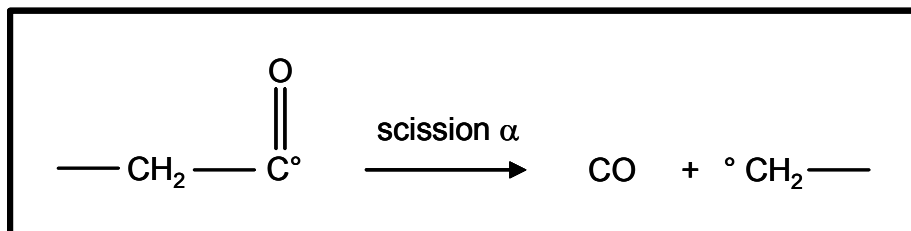
Mécanisme I-16 : Formation de dioxyde de carbone à partir d'un radical carboxyle. D'après [21].

### 7 - Le monoxyde de carbone

Il existe peu de mécanismes expliquant la formation de monoxyde de carbone au cours de la radio-oxydation de polymères aliphatiques.

Le mécanisme I-15 prévoit la formation de CO lors de la radio-oxydation (rayonnements  $\gamma$ ) de polyéthylène, d'éthylène-propylène et d'éthylène-butène. Cependant, il n'est pas fourni beaucoup d'explications quant au mécanisme proprement dit.

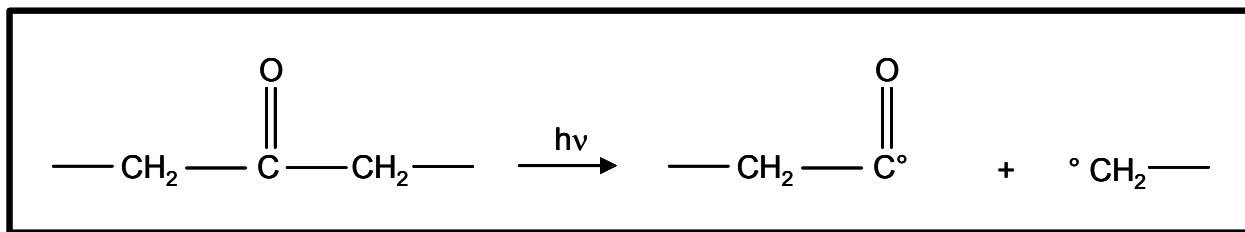
D'autres mécanismes requièrent la formation de radicaux acyle qui, par scission  $\alpha$ , donne du monoxyde de carbone (cf. mécanisme I-17).



Mécanisme I-17 : Formation de monoxyde de carbone à partir de radicaux acyle, par scission  $\alpha$ .

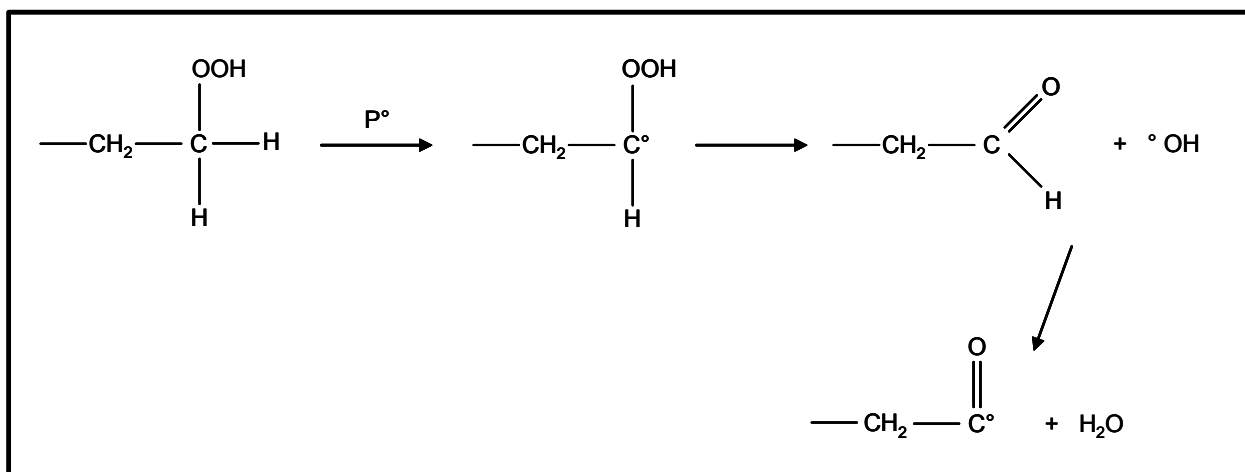
Le mécanisme de type Norrish I [21], à partir de cétones (scission en  $\alpha$ ), prévoit la formation de radicaux acyle. Toutefois, il s'agit d'une réaction photochimiquement induite. L'irradiation par des rayonnements ionisants peut évidemment induire une excitation électronique du groupement carbonyle comparable à celle induite par la lumière soit directement soit par transfert d'excitation à partir de groupements voisins.



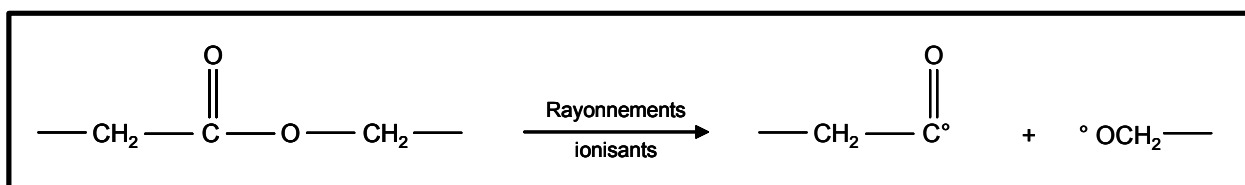


Mécanisme I-18 : Formation du radical acyle d'après la réaction de type Norrish I. D'après [21].

Le radical acyle peut également provenir soit d'un aldéhyde (provenant d'un hydroperoxyde primaire) par attaque radicalaire de l'hydrogène du groupement aldéhyde par le radical hydroxyle (cf. mécanisme I-19), soit de la dégradation d'un ester par rupture, sous rayonnement, de la liaison C-O du groupement ester [22] (cf. mécanisme I-20).



Mécanisme I-19 : Formation du radical acyle à partir d'hydroperoxyde primaire.



Mécanisme I-20 : Formation, sous rayonnement, du radical acyle à partir d'ester.

## 8 - L'eau

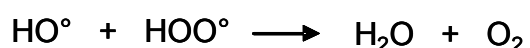
L'eau est un des produits obtenus lors des mécanismes I-5, I-15, I-19.

L'eau peut aussi se former par attaque du radical hydroxyle (formé par exemple lors du mécanisme I-4) sur une chaîne de polymère (cf. mécanisme I-21) [21].



Mécanisme I-21 : Formation d'eau par attaque d'une chaîne de polymère par une radical hydroxyle. D'après [21].

Les radicaux hydroxyle (formé lors du mécanisme I-4) et hydroperoxyde (formé lors du mécanisme I-7) peuvent se recombiner pour donner de l'eau et de l'oxygène.(cf. mécanisme I-22) [21].



Mécanisme I-22 : Formation d'eau par recombinaison de radicaux hydroxyle et hydroperoxyde. D'après [21].

Il peut également se former de l'eau lors de l'attaque d'un hydroperoxyde par un radical hydroxyle (cf. mécanisme I-23) [21].



Mécanisme I-23 : Formation d'eau par attaque d'un hydroperoxyde par un radical hydroxyle. D'après [21].

## 9 - L'oxygène

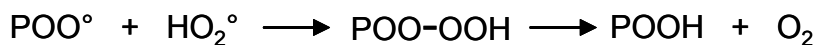
Certains mécanismes aboutissant à la création d'espèces oxydées font apparaître la production d'oxygène qui est donc régénéré (cf. mécanismes I-2, I-3, I-6, I-8, I-9, I-22). Les mécanismes I-3 et I-6 correspondent à des réactions de branchement.

En revanche, les radicaux peroxyde peuvent se recombiner dans la cage. Dans ce cas, il y a également production d'oxygène, l'autre produit de réaction étant un peroxyde POOP (cf. mécanisme I-24) [19]. Il s'agit, dans ce cas, d'une réaction de terminaison, l'espèce peroxyde étant inactive par la suite.



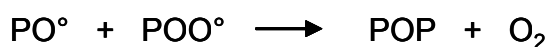
Mécanisme I-24 : Formation d'oxygène et de peroxyde par recombinaison bimoléculaire de radicaux peroxyde. D'après [19].

La recombinaison de radicaux peroxy et hydroperoxy donne également lieu à la production d'oxygène (cf. mécanisme I-25) [21].



Mécanisme I-25 : Formation d'oxygène par recombinaison de radicaux peroxy et hydroperoxy.

La recombinaison des radicaux alkoxy et peroxy peut déboucher sur la formation d'oxygène (cf. mécanisme I-26) [21].



Mécanisme I-26 : Recombinaison des radicaux alkoxy et peroxy. D'après [21].

Par conséquent, nombreuses sont les réactions susceptibles de régénérer de l'oxygène. Le bilan cinétique des diverses espèces du schéma radio-oxydatif (cf. mécanisme standard en trois étapes de radio-oxydation) devra donc prendre en compte cette donnée incontournable.

### **10 - Modifications au niveau macromoléculaire et des propriétés du matériau**

Il y a trois principaux mécanismes de dégradation sous rayonnements ionisants : réticulation, scission de chaîne, formation d'insaturations.

La réticulation a lieu lorsque deux chaînes proches ont perdu un groupement latéral (cela peut être un simple atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée). Il se forme alors un pont entre ces deux chaînes par recombinaison radicalaire.

Lorsqu'une liaison entre deux atomes de carbone de la chaîne principale rompt, il y a scission de chaîne.

La formation d'une insaturation a lieu lorsque deux atomes d'hydrogène (ou éventuellement un groupement latéral et un atome d'hydrogène), reliés chacun à deux atomes de carbone liés entre eux, partent. La recombinaison entre ces radicaux crée une liaison supplémentaire entre les atomes de carbone.

L'importance de chacun de ces trois processus est donc liée à la position de la rupture de liaison sur la chaîne polymère. Il est difficile de prédire quelle liaison chimique sera préférentiellement rompue. En anoxie, la règle empirique prévoit que les polymères possédant des

carbones secondaires réticulent tandis que ceux possédant des carbones tertiaires voire quaternaires scissionnent. Notre matériau, l'EPDM, contient à la fois des carbones secondaires (provenant des unités éthylène et propylène) et tertiaires (propylène). Par conséquent, sous irradiation en absence d'oxygène, les phénomènes de réticulation et de scission de chaînes coexistent au sein du matériau EPDM.

En présence d'oxygène, suite aux différentes réactions que nous avons présentées, la modification principale observée est la scission de chaîne. La réticulation et la formation d'insaturations sont marginales.

Ces modifications chimiques ont des conséquences en particulier sur les propriétés mécaniques du polymère (cf. tableau I-7) [17]. A titre d'exemple, la réticulation a pour conséquence de lier les chaînes entre elles, ce qui augmente la dureté du matériau alors que c'est le contraire pour les scissions de chaînes.

<b>Paramètres physiques</b>	<b>Scissions de chaînes</b>	<b>Réticulation</b>
module d'Young	diminue	augmente
fluage visqueux	favorisé	empêché
limite élastique	diminue	augmente
allongement à la rupture	diminue	diminue
dureté	diminue	augmente
solubilité	augmente	diminue jusqu'à disparaître
effritement	possible	généralement observé
allongement élastique	diminue	diminue

Tableau I-7 : Tendances générales de l'effet de la dégradation et de la réticulation sur quelques propriétés des polymères. D'après [17].

## **E - La mesure de la radio-oxydation**

### **1 - Mesure par Résonance Paramagnétique Electronique**

La Résonance Electronique Paramagnétique, RPE, est la technique de choix pour l'étude des radicaux dans les polymères [23]. Dans le domaine de l'oxydation des polymères [24], de nombreuses études ont clairement identifié, dans toute une série de polymères, les spectres des différents radicaux créés (alkyle, hydroxyle, oxyle, peroxy). Les études ayant conduit à la détermination de constantes cinétiques sont plus rares. Comme la mesure RPE ne se fait généralement pas en ligne avec l'irradiation, seule la mesure de radicaux relativement stables peut être, a priori, envisagée. S. Esnouf [25] a contourné cette difficulté en effectuant des expériences de trempes dans l'azote liquide. Les échantillons sont irradiés sous air et, à un temps choisi après l'arrêt du flux, on laisse tomber, par gravité, l'échantillon et son support dans un Dewar rempli d'azote liquide. L'échantillon est ensuite transféré dans un spectromètre RPE fonctionnant à 77 K sans réchauffement.

La figure I-18 montre, pour un EDPM-1,4 hexadiène, l'évolution de la concentration des radicaux peroxy en fonction du temps après un arrêt de flux à l'état stationnaire. Nous avons vu (cf. I - B - 2 - b.2 - page 64) que, à l'arrêt de flux, l'évolution de  $[POO^\circ]$  correspond à une recombinaison bimoléculaire pure donnant une évolution de type hyperbolique avec le temps :  $[POO^\circ] = (1/[POO^\circ]_{st} + 2k_6 t)^{-1}$ . Ce n'est pas ce qui est observé sur la figure I-18. Les données ont été interprétées en supposant un système biphasé (zones cristallines et zones amorphes) d'où  $[POO^\circ] = (1/[POO^\circ]_{st,a} + 2k_{6,a} t)^{-1} + (1/[POO^\circ]_{st,x} + 2k_{6,x} t)^{-1}$ , les indices a et x correspondent aux zones cristallines et amorphes, respectivement. La composante la plus rapide est naturellement associée à la composante amorphe et le rapport  $[POO^\circ]_{st,a} / [POO^\circ]_{st,x}$  indique que, à l'état stationnaire, 70% des radicaux peroxy sont dans la phase amorphe. Dans la suite, nous ne considérerons que la phase majoritaire (amorphe). La valeur de  $k_6$  correspondante est  $10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ .

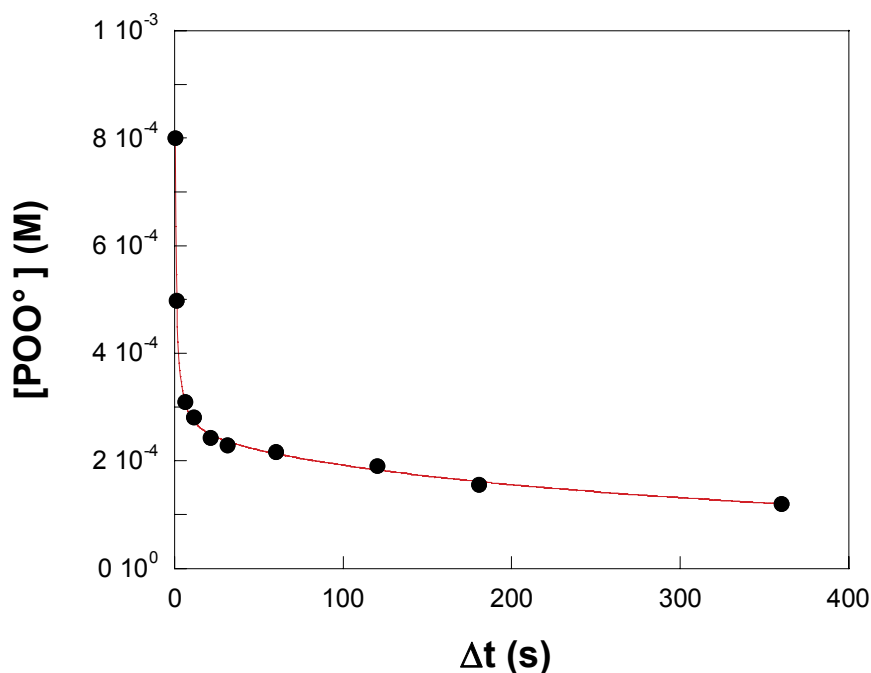


Fig. I-18 : Evolution temporelle de la concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) des radicaux peroxyde  $\text{POO}^\circ$  après un arrêt de flux au stationnaire lors d'irradiations aux électrons du polymère EPDM-1,4 hexadiène. L'ajustement des points expérimentaux est :  $y = m_1/(1+m_2 \cdot m_0) + m_3/(1+m_4 \cdot m_0)$  avec  $m_1=7,9 \cdot 10^{-4}$ ,  $m_2=1,6 \cdot 10^0$ ,  $m_3=2,4 \cdot 10^{-4}$  et  $m_4=2,8 \cdot 10^{-3}$ . D'après [25].

## **2 - Mesure des rendements de production de produits d'oxydation et de la vitesse de consommation d'oxygène.**

La partie D - fait état du nombre important de produits issus de la radio-oxydation de polyoléfinés aliphatiques et de l'EPDM en particulier.

Il existe diverses méthodes pour doser ces espèces oxydées. Il convient avant tout de classer ces espèces en deux catégories distinctes : les espèces oxydées restant dans le film car étant liées de manière covalente au réseau macromoléculaire et des petites molécules pouvant diffuser hors du film.

Pour les produits oxydés formés sur les chaînes polymères (peroxydes, produits hydroxylés et carbonylés), la technique de dosage la plus utilisée est la spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). De récents travaux [28] ont montré l'analyse d'espèces oxydées en présence d'oxygène  $^{17}\text{O}$  par Résonance Magnétique Nucléaire. Pour ce qui est des espèces volatiles ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ...), le mélange gazeux formé dans l'enceinte d'irradiation est fréquemment analysé par des techniques séparatives en phase gazeuse telle la chromatographie en phase gazeuse. Nous avons pratiqué une analyse directe par spectrométrie de masse qui permet de détecter certains des gaz parents.

### **a - Dosage des produits d'oxydation incorporés dans le polymère**

La spectroscopie IRTF est une technique basée sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Les groupements chimiques sont irradiés par des photons dont la fréquence varie dans une large gamme. Pour chaque type de groupement, une vibration et/ou une rotation a lieu à une fréquence caractéristique. Pour qu'il y ait absorption infra-rouge, la vibration doit induire une variation de moment dipolaire. Les molécules comme H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ne possèdent pas ce type de vibration.

Dans le cas de la radio-oxydation de l'EPDM, les produits oxydés absorbent principalement dans deux régions distinctes. Le premier massif (3100-3600 cm<sup>-1</sup>) correspond aux espèces possédant le groupement hydroxyle. Cette large bande comprend à la fois les hydroperoxydes et alcools. La formation de liaison hydrogène conduit à un étalement très important des fréquences de vibration, ce qui ne permet en aucune manière de distinguer les contributions au massif des hydroperoxydes et des alcools.

Pour ce qui est du massif des espèces carbonyle, la bande est moins large mais elle est la résultante de très nombreuses bandes correspondant aux cétones, esters, acides carboxyliques, aldéhydes... Il subsiste donc, également pour ce cas, de réelles difficultés de dosage.

Pour contourner ces difficultés, il existe de nombreuses méthodes de dérivation chimiques. Elles consistent à faire réagir l'échantillon de polymère avec un produit approprié au groupement chimique à doser. La fonctionnalité de ce groupement est alors modifiée et l'absorption correspondante se produit à une fréquence différente. Il est alors possible de comparer les spectres avant et après traitement chimique de dérivation pour se rendre compte de l'évolution de l'intensité des pics d'absorption qui ont disparu et les nouveaux qui sont apparus.

La spectroscopie IRTF offre l'avantage de pouvoir réaliser des spectres en ligne. En revanche, le recours à des traitements chimiques de dérivation ne peut se faire qu'une fois les échantillons retirés de la chambre d'irradiation. Le phénomène de post-irradiation entre alors en jeu. D'une part, les macroradicaux P<sup>o</sup> piégés dans des zones cristallines exemptes de la présence d'oxygène migrent très lentement pour rejoindre les zones amorphes et ainsi former de nouveaux radicaux peroxydes pouvant être à l'origine d'une nouvelle réaction en chaîne (comme l'atteste la figure I-19 (graphique de gauche) pour le débit de dose 62 kGy.h<sup>-1</sup>, la quantité de groupements carbonyle a doublé entre la fin de l'irradiation et le traitement chimique avec NO effectué plusieurs jours après). D'autre part, des espèces du massif des hydroxydes peuvent, à l'inverse, se décomposer après l'irradiation (cf. figure I-19 : graphique de droite).

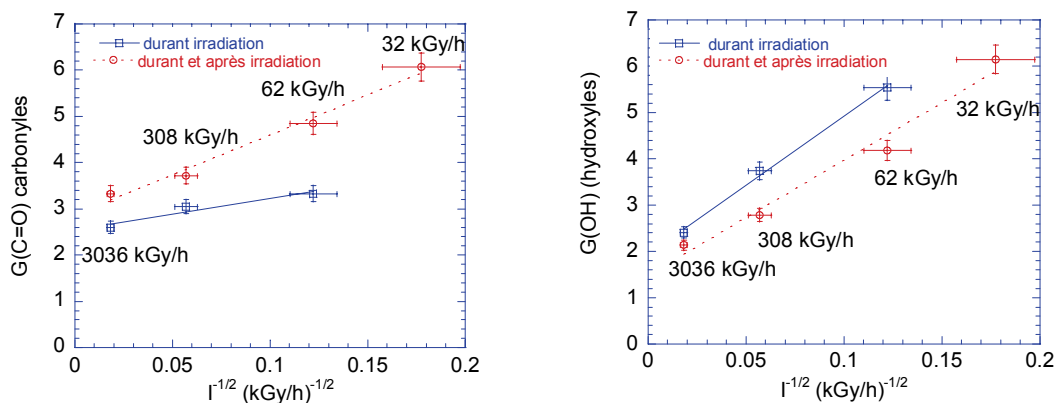


Fig. I-19 : Evolution en fonction du débit de dose  $I$  du rendement de formation des carbonyles et des hydroxyles lors d'irradiations aux électrons ( $E=1$  MeV). Pour les symboles carrés, la mesure des rendements radiochimiques  $G$  a été effectuée durant l'irradiation (spectroscopie IRTF en ligne). Pour les symboles ronds, les valeurs de  $G$  ont été mesurées après l'irradiation (c'est-à-dire après le traitement chimique par NO pour les hydroxyles). D'après [29]. Les valeurs des rendements sont exprimées en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en  $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ , il faut, à quelques pourcents près, multiplier par  $10^{-7}$ .

Voici maintenant une revue des principaux traitements chimiques de dérivation utilisés pour doser sélectivement certains groupements chimiques issus de la radio-oxydation.

Le tétrafluorure de soufre  $\text{SF}_4$  est utilisé pour transformer les acides carboxyliques en fluorures d'acyle. La fréquence d'absorption de ces derniers dépend du degré de substitution de l'atome de carbone situé en  $\alpha$  du groupement fonctionnel carbonyle ainsi que de la nature du polymère [19]. A titre d'exemple, un acide carboxylique saturé absorbe à une fréquence de l'ordre de  $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  alors que le fluorure d'acyle correspondant absorbe vers  $1840\text{ cm}^{-1}$ .

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  réagit à la fois avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium (l'absorption passe alors de  $1710\text{-}1720$  à  $1540\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ) et avec les esters pour former des amides.

L'utilisation du monoxyde d'azote NO est une technique destinée à doser les alcools et les hydroperoxydes qui sont transformés respectivement en nitrites et nitrates. Ce traitement permet de se sortir de l'impasse de la déconvolution impossible du massif des vibrations des espèces hydroxylées (vibrations  $\nu_{\text{O-H}}$ ). De plus, il est possible de distinguer les espèces secondaires et tertiaires. Toutefois, une réaction parasite due à la présence fréquente de  $\text{NO}_2$  dans les bouteilles de NO peut compliquer l'analyse [29]. En effet, dans le cas de l'EPDM,  $\text{NO}_2$  est susceptible de réagir avec les insaturations provenant des doubles liaisons (diène) natives ou avec celles créées durant l'irradiation. Une partie des dérivés correspondants absorbent dans la même zone spectrale que des dérivés d'hydroperoxydes. L'astuce consiste alors à doser l'échantillon de polymère en ayant, au préalable, fait disparaître les hydroperoxydes. Ceci est possible par thermolyse sous vide de



l'échantillon. En effet, les hydroperoxydes sont plus instables que les alcools et se décomposent vers 100°C.

Le réactif 2,4 DNPH est susceptible de réagir avec les aldéhydes et les cétones. Ce traitement requiert, au préalable, d'éliminer du polymère les produits de faible masse molaire dans l'acétonitrile [19].

Enfin, les hydroperoxydes et les peroxydes peuvent être dosés en même temps par iodométrie [19]. Les ions iodure  $I^-$  réagissent avec ces deux groupements pour donner, entre autres, de l'iode  $I_2$  qui réagit avec les ions  $I^-$  en excès pour former des ions triiodure  $I_3^-$  (non volatils contrairement à  $I_2$ ). La quantité d'ions triiodure  $I_3^-$  formés est mesurée par spectrophotométrie UV-visible [19].

Les hydroperoxydes peuvent être dosés sans utiliser la spectroscopie IRTF. Decker [36] utilise la méthode de Pobiner en solution aqueuse (ions  $Ti^{4+}$  dans de l'acide sulfurique).

#### **a.1 - Effet de la dose sur le rendement de formation des produits d'oxydation**

S. Cambon [19] a effectué récemment une étude très complète de l'évolution des différents produits d'oxydation pour un EPDM-norbornène en fonction de la dose dans le cadre d'irradiations  $\gamma$  sous flux dynamique d'oxygène. Les principaux produits (hydroperoxydes, cétones, acides carboxyliques, alcools, peroxydes) ont été dosés grâce à des réactions de dérivation, suivies d'analyse par spectroscopie IRTF. Les réactifs utilisés pour les réactions de dérivations sont indiqués dans le tableau I-8.

La figure I-20 [19] montre l'évolution des concentrations des principaux produits d'oxydation en fonction de la dose. Il apparaît clairement un effet de dose pour tous ces produits. Le rendement, qui correspond à la pente de la courbe pour une dose cumulée donnée, diminue fortement entre 0 et 200 kGy. Il tend à se stabiliser par la suite voire être très faible pour les alcools, acides carboxyliques, peroxydes. Quant aux hydroperoxydes et aux cétones, leur rendement reste plus élevé que celui des autres produits d'oxydation pour les doses comprises entre 200 et 500 kGy. Les hydroperoxydes et les cétones sont les deux espèces qui s'accumulent dans les plus grandes proportions dans le polymère lors de l'irradiation.

Pour tous ces produits, il est important de retenir pour la suite que, dans le cas présenté sur la figure I-20 [19], le rendement de création des principaux produits d'oxydation diminue avec la dose.

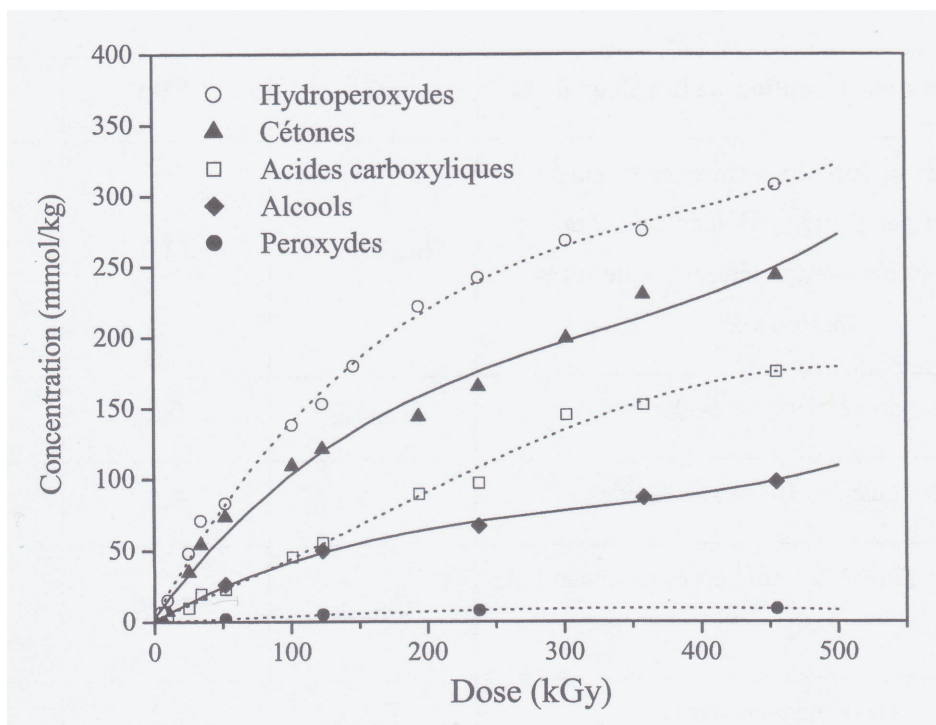


Fig. I-20 : Evolution de la concentration, en fonction de la dose, des principaux produits d'oxydation formés au cours de la radio-oxydation d'EPDM norbornène sous rayonnement  $\gamma$  ( $I \sim 1 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) sous flux dynamique d'oxygène. D'après [19].

Les rendements reportés dans le tableau I-8 sont les valeurs des pentes à l'origine des courbes présentes sur la figure I-20.

Méthode de détermination de la valeur de G	G	EPDM	EPR
Calcul de la différence entre les valeurs déterminées par dosage iodométrique et celles déterminées par dosage iodométrique après thermolyse	$G_{\text{Hydroperoxydes}}$	13,0	6,0
Dosage iodométrique après thermolyse	$G_{\text{Peroxydes}}$	0,3	0,2
Absorbance des fluorures d'acides	$G_{\text{Acides}}$	4,4	2,0
Absorbance à $1718-1721 \text{ cm}^{-1}$ après traitement par $\text{SF}_4$	$G_{\text{Cétones}}$	13,9	3,0
Traitement par NO	$G_{\text{Alcools}}$	4,1	2,0

Tableau I-8 : Tableau récapitulatif des valeurs des rendements radiochimiques de formation des principaux produits d'oxydation formés au cours de la radio-oxydation sous flux dynamique d'oxygène (rayonnement  $\gamma$  provenant de source  $^{60}\text{Co}$ ) de l'EPDM. D'après [19]. Les valeurs des rendements sont exprimées en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en  $\text{mol.J}^{-1}$ , il faut, à quelques pourcents près, multiplier par  $10^{-7}$ .

Des effets de dose ont également été montrés expérimentalement sur des échantillons d'EPDM-1,4 hexadiène par Corbin [29]. Ces résultats (cf. figure I-21) ont été obtenus sous faisceau d'électrons (graphique de gauche) et d'ions (graphique de droite) à des débits de dose différents et à des pressions  $P(O_2)$  différentes. D. Corbin a analysé les courbes de la figure I-21 en considérant une évolution linéaire avec la dose. Néanmoins, une analyse soignée des courbes de la figure I-21 (cf. discussion dans la partie IV - C - page 249) montre que les rendements radiochimiques sont plus faibles en début d'irradiation puis augmentent et atteignent une valeur constante à dose plus élevée. C'est le comportement contraire de celui observé sur la figure I-20. Ceci est surprenant car les deux expériences portent sur des polymères très proches (EPDM-norbornène et EPDM-1,4 hexadiène), un domaine de dose identique et des irradiations avec des projectiles équivalents en terme de dépôt d'énergie (une irradiation  $\gamma$  et une irradiation aux électrons sont extrêmement semblables). Seuls diffèrent la nature de l'insaturation, la valeur du débit de dose et le traitement préalable (extraction) des échantillons.

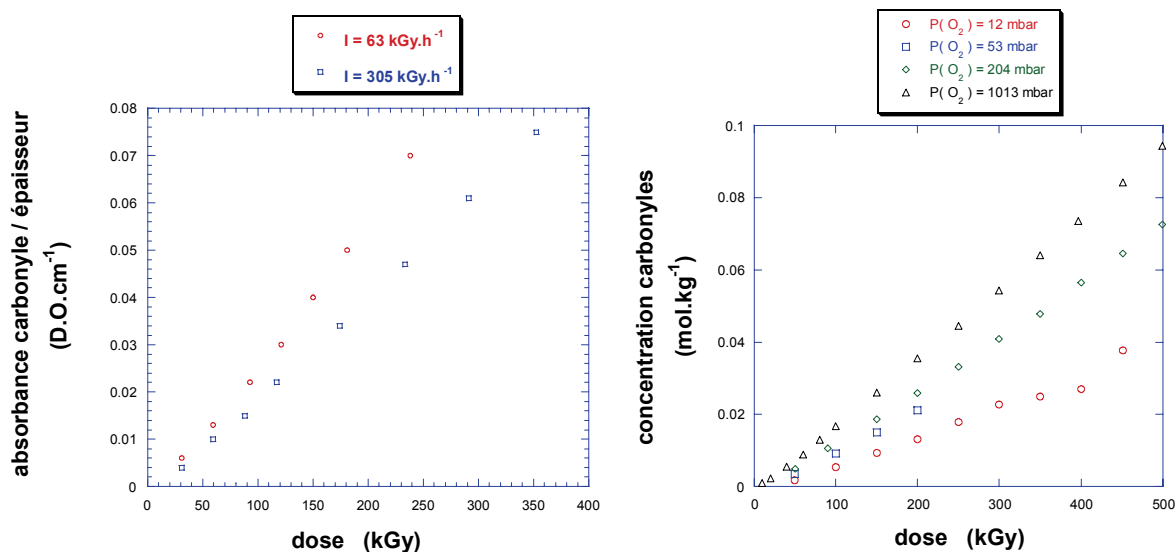


Fig. I-21 : Graphique à gauche : Evolution de l'absorbance des carbonyles normalisée à l'épaisseur avec la dose pour deux débits de dose dans des échantillons d'EPDM-1,4 hexadiène sous faisceau d'électrons ( $E=750$  keV) et  $P(O_2)=1000$  mbar. Les valeurs proviennent d'analyse de spectres IRTF. D'après [29]. Graphique à droite : Evolution de la concentration en carbonyles avec la dose dans des échantillons d'EPDM-1,4 hexadiène pour différentes pressions d'oxygène. L'ion incident est l'ion  $^{13}C$  d'énergie  $9,9$  MeV. $A^{-1}$ , le débit de dose est constant ( $I=310$  kGy.h<sup>-1</sup>). Les valeurs proviennent d'analyse de spectres IRTF. Les valeurs des rapports  $G_{sat}/G_0$  sont 0,20, 0,21 et 0,55 pour  $P(O_2)=12, 50$  et  $200$  mbar respectivement. D'après [29].

L'effet de dose sur l'absorbance des carbonyles a également été étudié sur des échantillons fins ( $22$   $\mu m$ ) de polyéthylène basse densité, sous rayonnement  $\gamma$ , avec  $I=2,5$  kGy.h<sup>-1</sup> par Papet et al. [20] (cf. figure I-22). Le rendement de création de ces espèces augmente avec la dose, comme ce qui a été constaté par Corbin et al.

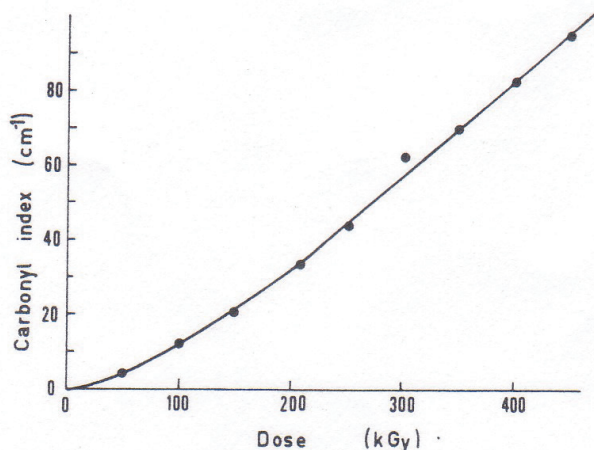


Fig. I-22 : Evolution de l'absorbance (mesurée par spectroscopie IRTF) des carbonyles avec la dose dans des échantillons de polyéthylène basse densité (épaisseur=22  $\mu\text{m}$ ), sous rayonnement  $\gamma$ , dans l'air, avec  $I=2,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ . D'après [20].

Decker [35,36,53] s'est également intéressé à l'effet de dose sur les différents produits d'oxydation formés lors d'irradiations  $\gamma$  dans du polypropylène atactique à 22°C (cf. figures I-23 et I-24), dans du PEO (cf. figures I-25) et dans du PVC (cf. figure I-26). Le domaine de dose cumulée s'étend au maximum jusqu'à des doses de l'ordre de 120 kGy. Quel que soit le matériau étudié, l'évolution de la concentration massique des produits d'oxydation avec la dose ne présente pas d'écart à la linéarité, y compris pour des doses cumulées finales de l'ordre de 40 kGy. Le rendement de création de ces espèces est donc constant avec la dose dans les domaines de dose précités.

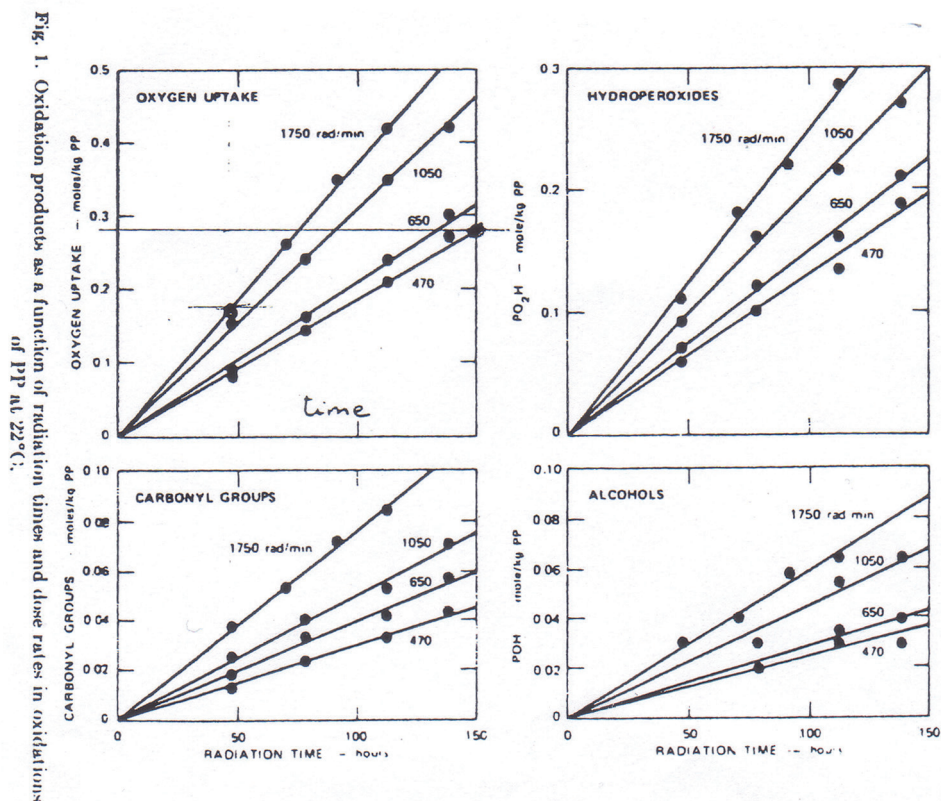


Fig. I-23 : Evolution de la concentration massique des produits d'oxydation (carbonyles, hydroperoxydes, alcools) avec la durée d'irradiation pour différents débits de dose dans du polypropylène atactique. Les débits de dose 470, 650, 1050 et 1750 rad.(minute)<sup>-1</sup> correspondent respectivement à 0,28, 0,39, 0,63 et 1,05 kGy.h<sup>-1</sup> ; à titre d'exemple, les doses cumulées pour 100 heures d'irradiation sont pour chacun de ces débits de dose 28, 39, 63 et 105 kGy respectivement. D'après [53].

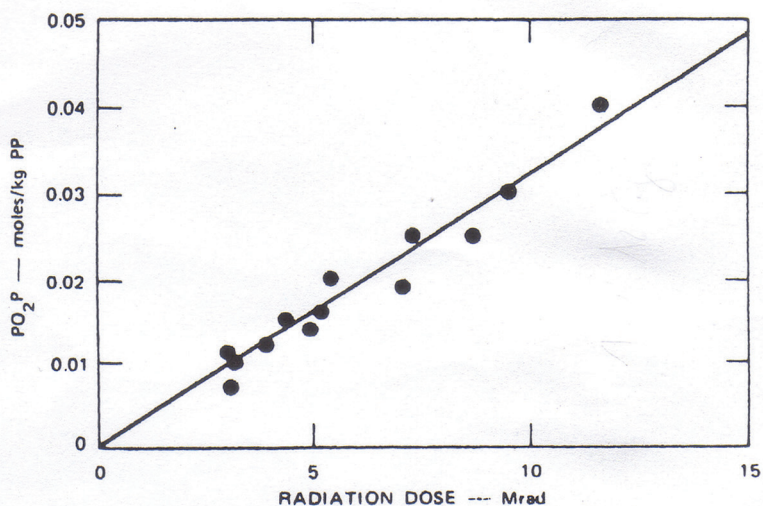


Fig. 2. Formation of dialkyl peroxides in oxidations of PP at 22°C.

Fig. I-24 : Evolution de la concentration massique des peroxydes avec la dose dans du polypropylène atactique. La dose la plus élevée est de l'ordre de 120 kGy. D'après [53].

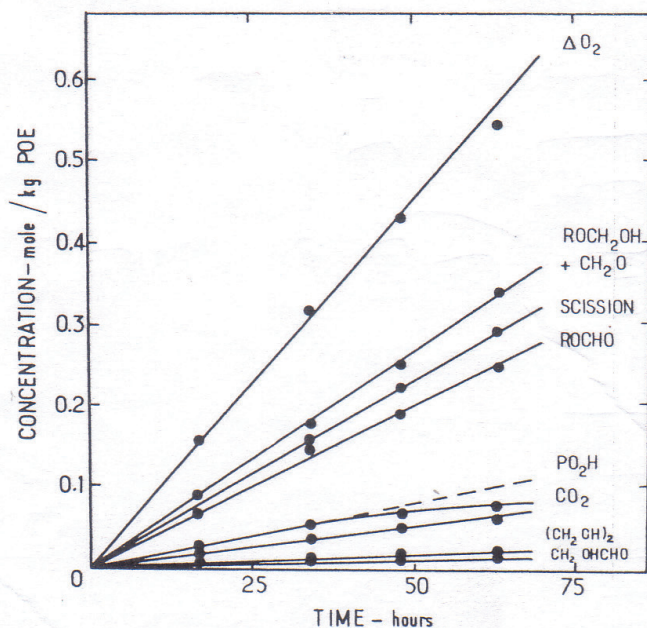


Fig. 3. Oxidation products as a function of irradiation time in oxidations of PEO at 25°C. Dose rate, 775 rad/min.

Fig. I-25 : Evolution de la concentration de diverses espèces au cours de la radio-oxydation du PEO sous rayonnement  $\gamma$  ( $I \sim 0,45 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) entre 8 et 30 kGy. D'après [36].

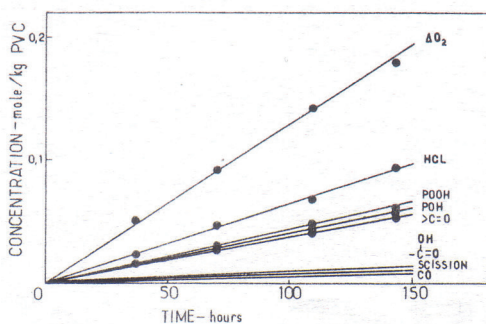


Fig. 1. Oxygen uptake and oxidation products as a function of irradiation time in oxidations of PVC at 25°C. Dose rate = 435 rad/min.

Fig. I-26 : Evolution de la concentration massique de produits d'oxydation avec la durée d'irradiation avec  $I=0,26 \text{ kGy.h}^{-1}$ . La dose maximale atteinte est d'environ 37 kGy. D'après [35].

**a.2 - Effet de la pression  $P(O_2)$  sur le rendement de formation des produits d'oxydation**

Peu d'auteurs ont regardé l'effet de la pression  $P(O_2)$  sur le rendement de formation de produits d'oxydation restant incorporés dans le polymère.

Papet [20] s'est particulièrement intéressé aux espèces carbonyle créées sous rayonnement  $\gamma$ . Les résultats de cette étude se trouvent sur la figure I-27. Ils montrent que la quantité de carbonyles accumulés augmente de 20% lorsque  $P(O_2)$  passe de 10 à 200 mbar.

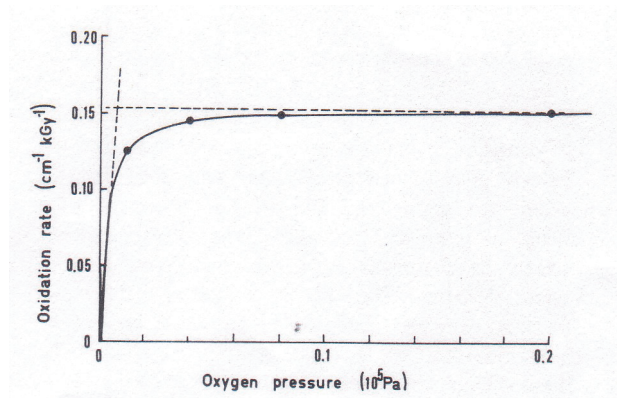


Fig. I-27 : Evolution de la concentration des espèces carbonyle, par unité d'épaisseur et de dose, avec la pression d'oxygène dans des échantillons de polyéthylène basse densité (épaisseur=22 $\mu\text{m}$ ), sous rayonnement  $\gamma$ , avec  $I=2,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ . D'après [20].

D. Corbin [29] a aussi étudié l'effet de  $P(O_2)$  sur les vitesses de formation des carbonyles et hydroxyles pour de l'EPDM-1,4 hexadiène irradié aux électrons d'énergie 1 MeV (cf. figure I-28). Les irradiations ont été menées à 10, 25 et 1000 mbar. Pour déterminer ces vitesses de formation, D. Corbin a considéré que le rendement de formation des espèces (pente de la courbe de l'évolution de l'absorbance avec la dose) était constant (cf. figure I-21 page 98). Il ressort que la vitesse de formation de ces deux espèces augmente significativement entre les deux pressions  $P(O_2)$  extrêmes.

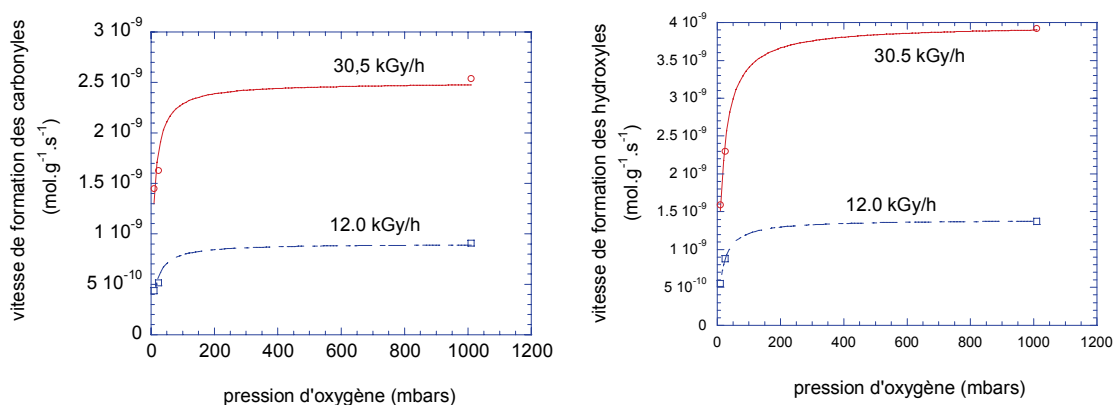


Fig. I-28 : Evolution des vitesses de formation des espèces carbonyle (à gauche) et hydroxyle (à droite) avec la pression d'oxygène dans des échantillons d'EPDM-1,4 hexadiène sous faisceau d'électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ) pour deux débits de dose. La dose totale est de 60 kGy. Les valeurs proviennent d'analyses de spectres IRTF après traitement chimique par NO. D'après [29].

D'autre part, la figure I-21 (partie droite), obtenue lors d'irradiations aux ions [29], illustre également le fait que les espèces carbonyle s'accroissent plus rapidement avec la dose lorsque la pression d'oxygène augmente.

De même, les rendements radiochimiques de formation des espèces hydroxyle, carbonyle, hydroperoxyde et alcool en fonction de la pression d'oxygène ont été déterminés lors d'irradiations aux ions carbone d'énergie  $9,9 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$  (cf. figure I-29) [29]. Les valeurs pour les hydroperoxydes et les alcools ont été obtenues après traitement chimique par NO. Pour chacune de ces espèces, le rendement de formation varie significativement avec la pression d'oxygène. Pour les espèces hydroxyle et carbonyle, le rendement est multiplié par une valeur comprise entre 2,5 et 3 lorsque  $P(\text{O}_2)$  passe de 12 à 1013 mbar. Les valeurs de rendements sont déduites, en particulier pour ces espèces carbonyle, des pentes des courbes de la figure I-21 (partie droite) qui ont été considérées comme des fonctions linéaires (donc avec un coefficient directeur constant quelle que soit la dose).

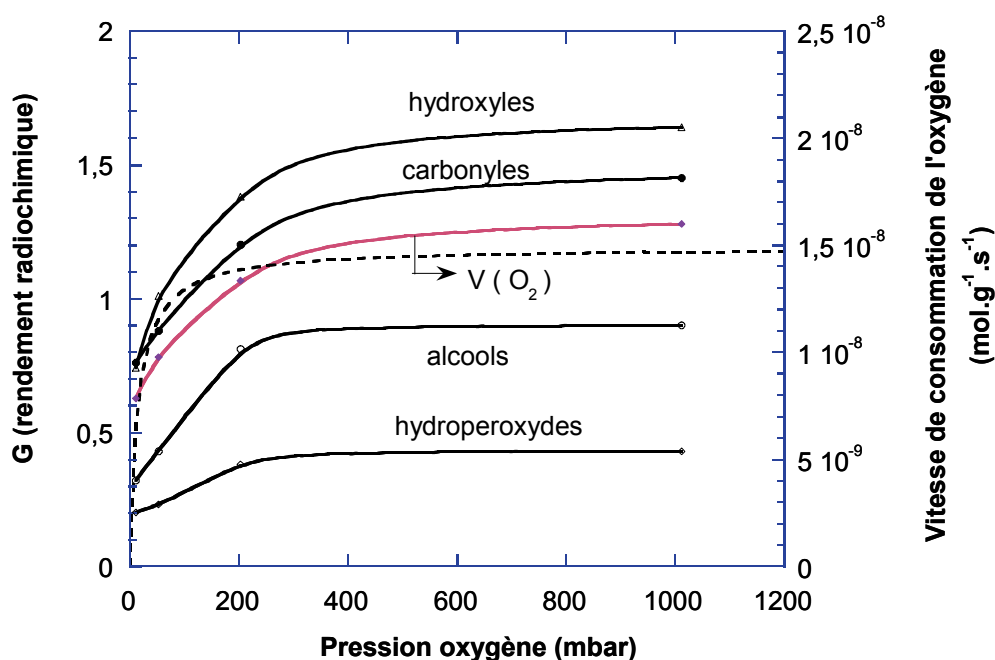


Fig. I-29 : Evolution des rendements radiochimiques des hydroxydes, carbonyles, alcools et hydroperoxydes en fonction de la pression d'oxygène dans des échantillons d'EPDM-1,4 hexadiène. L'ion incident est l'ion  $^{13}\text{C}$  d'énergie  $9,9 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ , le débit de dose est constant ( $I \sim 10 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ ). La vitesse de consommation d'oxygène déduite de la mesure des espèces oxydées est aussi reportée (axe des ordonnées de droite). D'après [29]. Les valeurs des rendements sont exprimées en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en  $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ , il faut, à quelques pourcents près, multiplier par  $10^{-7}$ .

Sur la figure I-29, D. Corbin [29] a aussi reporté une estimation de  $V_{\text{ox}}$  calculée selon la méthode décrite au paragraphe I - E - 2 - a.4 - (page 107).



### **a.3 - Effet du débit de dose sur le rendement de formation des produits d'oxydation**

Nous avons mentionné au paragraphe I - B - 2 - a.5 - (page 49) que les valeurs stationnaires des concentrations des radicaux  $P^\circ$  et  $POO^\circ$  dépendent du débit de dose. Il en est donc de même pour les rendements radiochimiques des différents produits d'oxydation. L'étude de l'influence du débit de dose est donc essentielle pour tester la validité des modèles cinétiques. Dans un cadre plus appliqué, l'étude de l'influence du débit de dose est aussi incontournable. En effet, dans la plupart des cas, le vieillissement en condition réelle n'est pas envisageable car la durée d'utilisation des matériels peut s'étendre sur des dizaines d'années. Il faut donc avoir recours à des vieillissements accélérés et ainsi maîtriser l'effet du débit de dose. Il est d'usage de représenter l'effet du débit de dose en fonction de  $I^{-0,5}$ . Quand l'évolution observée peut s'approcher par une évolution linéaire en fonction de  $I^{-0,5}$  ( $G = \alpha + \beta \cdot I^{-0,5}$ ), on a une représentation dite de "Decker et Mayo". Nous avons vu au paragraphe I - B - 2 - a.5 - (page 49) que dans le cadre du modèle standard, cette évolution est prédite dans des larges domaines de débit de dose quelle que soit  $P(O_2)$ .

Les figures I-30 montrent les résultats obtenus par C. Decker et al. [53,54] dans différents polypropylènes (PP) et polyéthylènes (PE) ainsi que dans différents copolymères éthylène-propylène (EP). On remarque que les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  sont très différentes en fonction du produit considéré.

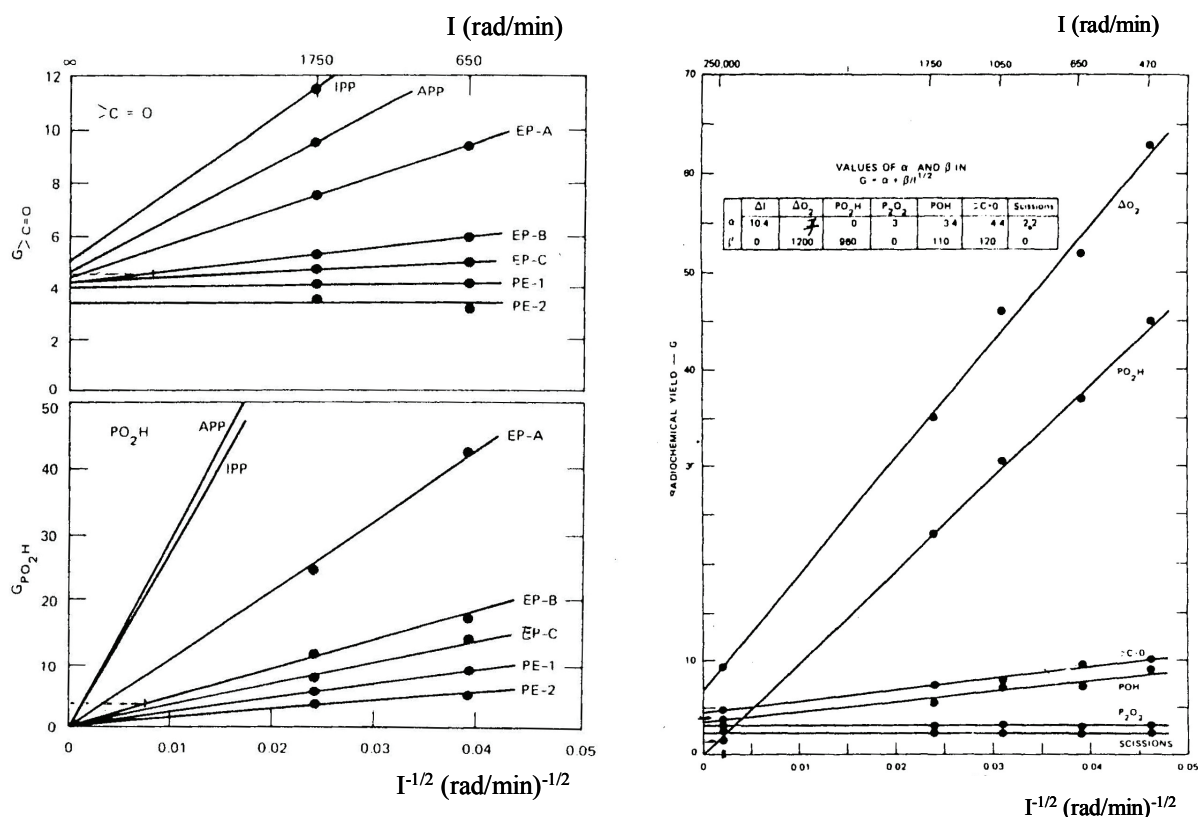


Fig. I-30 : Evolution des rendements de consommation d'oxygène et de production d'espèces oxydées en fonction de  $I^{-0.5}$  lors d'irradiations  $\gamma$ . Graphiques de gauche : rendement de production des carbonyles et hydroperoxydes pour deux débits de dose 0,4 et 1,1  $kGy.h^{-1}$  dans du polypropylène isotactique (IPP) et atactique (APP) et des copolymères éthylène-propylène (EP) à  $45^\circ C$ . D'après [54]. Graphique de droite : rendement de consommation d'oxygène et de production d'espèces oxydées dans du polypropylène à  $22^\circ C$ . D'après [53]. Les valeurs des rendements sont exprimées en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en  $mol.J^{-1}$ , il faut, à quelques pourcents près, multiplier par  $10^{-7}$ . Les valeurs des débits de dose sont exprimées en  $rad.(min)^{-1}$  ; pour convertir en  $kGy.h^{-1}$ , il faut multiplier par 0,6.

D. Corbin a fait une analyse similaire pour un EPDM-1,4 hexadiène (cf. figure I-19 page 95) pour des irradiations aux électrons et aux ions C. L'analyse a été réalisée à partir de mesures effectuées, soit en ligne (hydroxyles et carbonyles), soit après irradiation (hydroperoxydes et alcools). Dans ce dernier cas, les mesures ont été faites avant et après traitement par NO. Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  correspondantes sont données dans les tableaux I-9 et I-10.

	$\alpha$ (durant irradiation)	$\alpha$ (durant et après irradiation)	$\beta$ (durant irradiation) (kGy/h) <sup>1/2</sup>	$\beta$ (durant et après irradiation) (kGy/h) <sup>1/2</sup>
carbonyles	2.55	2.86	6.74	17.38
hydroxyles	1.93	1.48	29.83	24.89
acides carboxyliques	×	0.69	×	22.21
alcools	×	1.46	×	8.15
hydroperoxydes	×	0.64	×	9.09
oxygène	×	2.83	×	21.40

Tableau I-9 : Valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  des "graphes de Decker et Mayo" pour chaque produit oxydé et suivant les deux conditions expérimentales de leur détermination : durant irradiation par des électrons ( $E=1$  MeV) et après traitement chimique par NO. La pression  $P(O_2)$  initiale est 1000 mbar. Les valeurs pour la consommation d'oxygène ont été obtenues avec les hypothèses indiquées au paragraphe suivant. D'après [29]. Les rendements calculés à partir des valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  de ce tableau s'expriment en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en mol.J<sup>-1</sup>, il faut, à quelques pourcents près, multiplier par 10<sup>-7</sup>.

	$\alpha$ (durant irradiation)	$\alpha$ (durant et après irradiation)	$\beta$ (durant irradiation) (kGy/h) <sup>1/2</sup>	$\beta$ (durant et après irradiation) (kGy/h) <sup>1/2</sup>
carbonyles	1.14	1.39	9.54	14.60
hydroxyles	0.78	0.96	20.08	19.37
acides carboxyliques	×	0.65	×	7.17
alcools	×	0.63	×	4.56
hydroperoxydes	×	0.13	×	5.50
oxygène	×	1.13	×	15.2

Tableau I-10 : Valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  des "graphes de Decker et Mayo" pour chaque produit oxydé et suivant les deux conditions expérimentales de leur détermination : durant irradiation par des ions <sup>13</sup>C ( $E=9,9$  MeV.A<sup>-1</sup>) et après traitement chimique par NO. La pression  $P(O_2)$  initiale est 1000 mbar. Les valeurs pour la consommation d'oxygène ont été obtenues avec les hypothèses indiquées au paragraphe suivant. D'après [29]. Les rendements calculés à partir des valeurs des coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  de ce tableau s'expriment en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en mol.J<sup>-1</sup>, il faut, à quelques pourcents près, multiplier par 10<sup>-7</sup>.

#### **a.4 - Estimation de la consommation d'oxygène à partir du dosage des produits oxydés**

Si l'on arrive à doser la totalité des produits d'oxydation, on peut évidemment calculer  $G(-O_2)$ . Cela suppose bien entendu de considérer aussi bien les produits formés sur les chaînes polymères que les produits volatils. Strictement, cela n'est jamais le cas dans les études publiées dans la littérature. Outre l'omission éventuelle de certains produits formés, il faut souligner que le dosage de produits "incorporés" n'est pas très précis. Ces dosages sont, en général, faits par spectroscopie IRTF, technique qui présente l'inconvénient majeur de devoir utiliser des valeurs de coefficients d'absorption molaires qui ne sont pas bien connues. Ces coefficients dépendent en effet de l'environnement du groupement étudié.

Néanmoins il est intéressant de donner une estimation de  $G(-O_2)$  à partir du dosage des produits oxydés et de la comparer à des mesures directes [53]. Si l'on se base sur les résultats de S. Cambon [19] (cf. tableau I-8 page 97) en considérant le nombre d'atomes d'oxygène de chaque groupement, on déduit une valeur de  $G(-O_2) = 26,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . D. Corbin [29] a fait une analyse moins détaillée des produits d'oxydation et a supposé

$$V_{\text{ox}} = V(-O_2) = \frac{1}{2} V(\text{carbonyles}) + \frac{1}{2} V(\text{alcools}) + V(\text{hydroperoxydes}) \quad (87)$$

Ceci a permis de donner les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  des tableaux I-9 et I-10 et les données de la figure I-29 page 103 (axes des ordonnées de droite).

#### **b - Mesure de la vitesse de consommation d'oxygène**

Quelques travaux publiés font état de mesures directes de consommation d'oxygène. La grande majorité des analyses des mélanges gazeux issus d'irradiation se fait par chromatographie en phase gazeuse [37, 44]. Le mélange gazeux à analyser est entraîné par un gaz porteur dans une colonne dont la longueur se situe entre 5 et 10 mètres. Les différents constituants de ce mélange n'avancent pas à la même vitesse, essentiellement du fait de leur différence de masse et d'interactions différentes avec les parois de la colonne. Ils n'arrivent donc pas en sortie de colonne au même instant : ils présentent des temps d'élution différents. Ils sont ainsi séparés. Pour la détection des produits, on peut soit utiliser la spectrométrie de masse [38,39,40,41,42,44] soit un détecteur de conductivité thermique [39,40]. Dans les deux cas, l'échantillon de polymère (sous forme de poudre ou de film) est irradié dans un tube scellé rempli au préalable d'une certaine quantité d'oxygène. Après l'irradiation, le mélange gazeux est analysé, dans la plupart des cas, par un chromatographe phase gaz à deux colonnes : une pour les gaz dits légers ( $O_2$  est considéré

comme léger) et une autre pour les gaz plus lourds. Le mélange gazeux peut au préalable avoir été refroidi de façon à condenser certains gaz (bain de méthanol à -78 °C pour séparer l'eau [40]).

C. Decker [35,36] a été un des premiers à mesurer la vitesse de consommation d'oxygène. Il a pour cela utilisé des simples mesures de pression totale avec des étapes de condensation et de réactions chimiques qui conduisent indirectement à des mesures de pressions partielles. L'échantillon de polymère est placé dans un tube en pyrex puis vidangé jusqu'à une pression de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar à la température ambiante. Une certaine quantité d'oxygène pur, mesurée avec une burette à gaz, est ensuite introduite dans le tube. Cette pression de gaz est alors considérée comme la pression initiale avant irradiation. Le tube est ensuite scellé pour être irradié. Après l'irradiation, le tube est refroidi à une température de -196 °C dans le but de condenser certains gaz du mélange issu de l'irradiation. Le tube est alors ouvert. Les gaz non condensables comme  $O_2$ ,  $H_2$  et CO sont aspirés par une pompe Toeppler. La pression totale de ce mélange gazeux est mesurée grâce à une burette à gaz. Le mélange est ensuite introduit dans un four Cu-CuO pour brûler l'oxygène. Il se trouve que les gaz résiduels  $H_2$  et CO après cette opération sont présents en quantité négligeable. L'auteur en déduit que la pression du mélange gazeux final est approximativement celle de l'oxygène présent dans le tube à la fin de l'irradiation.

Comme pour la mesure des produits d'oxydation formés sur les chaînes polymères, les différentes équipes se sont intéressées aux effets de la dose, du débit de dose et de  $P(O_2)$ . Nous présenterons les résultats un peu différemment que ce que nous avons fait précédemment pour les produits d'oxydation en regroupant les résultats par équipes de recherche. Trois équipes ont principalement obtenu des résultats sur la consommation d'oxygène : l'équipe Decker et Mayo (Centre de recherche sur les macromolécules à Strasbourg et Stanford USA) ; l'équipe de T. Seguchi et al. à Takasaki – JAERI Japon et l'équipe de R. L. Clough et al. à Sandia National Laboratory USA.

#### Stanford et Centre de recherche sur les macromolécules

La figure I-31 montre l'évolution de la vitesse de consommation d'oxygène avec la pression d'oxygène pour des échantillons de PEO irradiés par des photons  $\gamma$  à un débit de dose de  $0,465 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$  (C. Decker [36]). La vitesse  $V_{ox}$  varie significativement entre les pressions extrêmes 30 et 750 mbar. Elle augmente dans un premier temps puis atteint un plateau à partir de  $P(O_2) \sim 450$  mbar. D'autre part, la figure I-25 montre que le rendement de consommation d'oxydation (pente de la courbe concentration=f(dose)) est quasiment constant entre 8 et 30 kGy (il semble y avoir une erreur dans la publication [36] par rapport à la figure I-25 puisque les doses écrites sont comprises entre 5 et 80 kGy), ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet de dose dans ce domaine de dose.

Dans la figure I-32, nous reportons l'effet du débit de dose sur  $G(-O_2)$  pour différentes polyoléfines. Les valeurs de  $\alpha$  se situent entre  $5 \cdot 10^{-7}$  et  $10 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

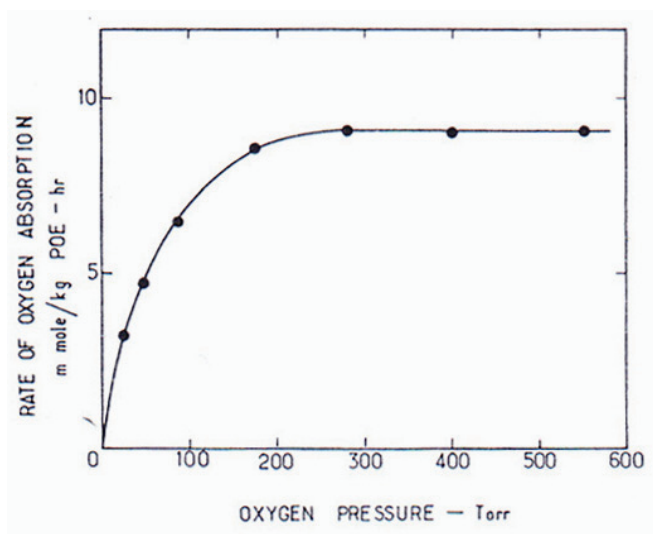


Fig. I-31 : Evolution de la vitesse de consommation d'oxygène avec la pression d'oxygène (entre  $\sim 30$  et  $\sim 730$  mbar) pour des échantillons de PEO irradiés par des rayonnements  $\gamma$  ( $I=0,465 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ ). D'après [36].

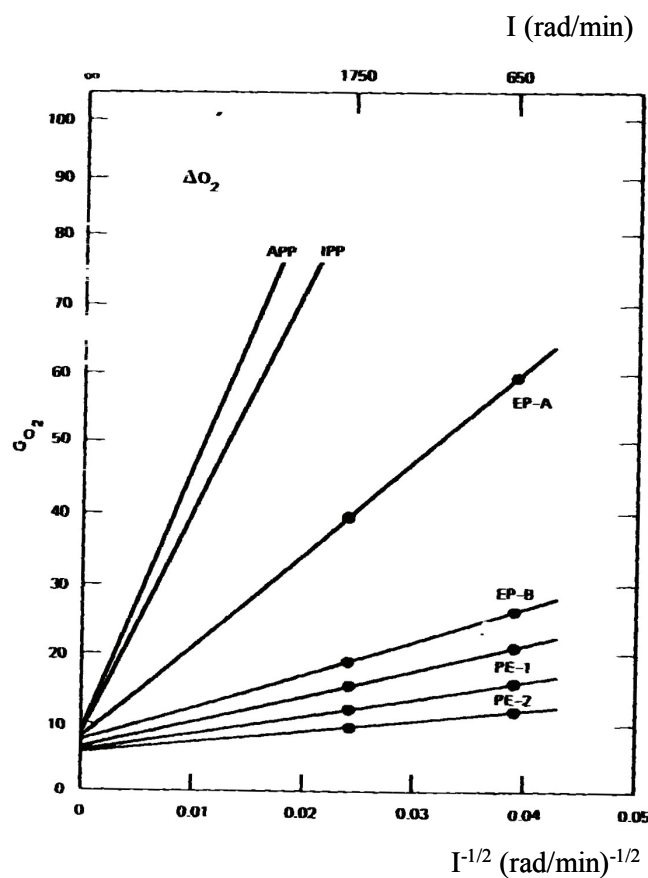


Fig. I-32 : Evolution du rendement  $G(-O_2)$  avec le débit de dose (échelle des abscisses du haut) pour différentes polyoléfines : polypropylène atactique (APP), isotactique (IPP) et copolymère éthylène propylène (EP). D'après [54]. Les valeurs des rendements sont exprimées en nombres de molécules créées ou consommées pour 100 eV absorbés ; pour convertir en  $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ , il faut, à quelques pourcents près, multiplier par  $10^{-7}$ . Les valeurs des débits de dose sont exprimées en  $\text{rad} \cdot (\text{min})^{-1}$  ; pour convertir en  $\text{kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ , il faut multiplier par 0,6.

*Takasaki – JAERI*

L'équipe de Takasaki (Arakawa et al. [40]) s'est intéressée à la consommation d'oxygène, sous rayonnement  $\gamma$ , par plusieurs types de polyéthylène (la densité, la masse molaire en poids, la cristallinité étant différents d'un type de PE à l'autre) ainsi que par un copolymère d'éthylène-butène (EB) et d'éthylène-propylène (EP). Les échantillons utilisés pour les expériences ne contiennent pas d'additifs ; ils ont été purifiés s'ils en contenaient. Lors de cette étude, Arakawa et al. ont fait varier la pression  $P(O_2)$  initiale entre 100 et 700 mbar. Leur procédure a consisté à introduire une certaine quantité d'oxygène initiale dans le tube contenant l'échantillon de polymère sous forme de poudre et d'irradier l'ensemble toujours avec la même dose (200 kGy). Ils ont ensuite mesuré la quantité d'oxygène résiduel. Ils remarquent alors, pour les cinq types de PE, qu'il reste de l'oxygène en fin d'irradiation lorsque la quantité d'oxygène initiale dépasse un certain seuil (cf. figure I-33). En deçà de ce seuil, tout l'oxygène est consommé durant l'irradiation. Pour des quantités d'oxygène initialement introduites supérieures à ce seuil, la différence entre les quantités d'oxygène initiale et finale est constante. Ils concluent alors que la consommation d'oxygène ne dépend quasiment pas de la pression d'oxygène pour des pressions supérieures à la valeur seuil. Cette dernière remarque n'a pas de sens puisque pour la plupart des irradiations, la variation relative de pression dans la cellule dépasse largement 50%, elle atteint même 100% lorsque toute l'oxygène est consommé. Ce qui signifie que la consommation d'oxygène s'effectue dans des conditions de pressions d'oxygène radicalement différentes entre le début et la fin de l'irradiation. Il aurait évidemment fallu adapter la masse d'échantillon à la quantité d'oxygène initiale pour éviter de consommer trop voire tout l'oxygène présent initialement. Une telle erreur méthodologique semble incompréhensible.

Pour les irradiations pour lesquelles il reste de l'oxygène en fin d'irradiation (au minimum de l'ordre de  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$  soit environ 40 mbar), il apparaît que le rendement de consommation d'oxygène ne dépend pas de la pression d'oxygène. En revanche, les irradiations pour lesquelles tout l'oxygène a été consommé sont inexploitable car il est impossible de connaître la dose qui a servi à consommer tout l'oxygène.

Cette étude permet seulement de montrer que la consommation d'oxygène par des échantillons de diverses sortes de polyéthylène sous rayonnement  $\gamma$  semble constante dans le domaine de pression d'oxygène [50-700 mbar]. Les valeurs des rendements  $G(-O_2)$  varient entre 13 et  $18 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Pour les polymères EP et EB, les valeurs de  $G(-O_2)$  (déterminées de la même manière que pour le PE), dans le domaine de pression  $P(O_2)$  [50-700 mbar], sont de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-7}$  et  $12 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  respectivement.

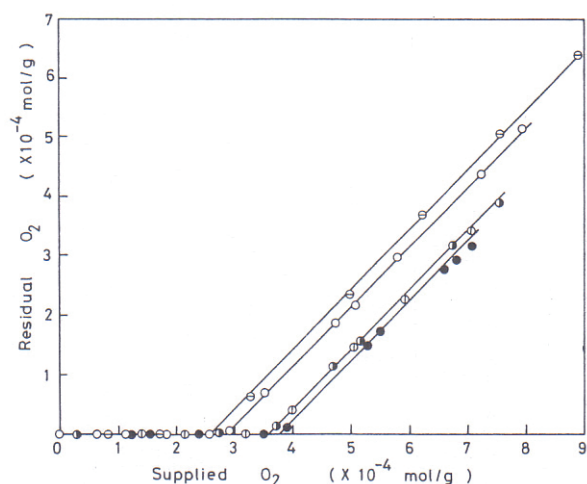


Fig. I-33 : Relation entre les quantités d'oxygène résiduelle et initialement introduite dans le tube ( $40 \text{ cm}^3$ ). La pression maximale introduite est 667 mbar, la masse des échantillons vaut  $\sim 1 \text{ g}$ , ce qui correspond à  $[\text{O}_2] \sim 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ . Les échantillons de polyéthylène (Takathene P-24, Sumikathene G804, Sholex 6050, AC #1220, Hizex million) ont été irradiés avec des photons  $\gamma$  avec un débit de dose de  $10 \text{ kGy.h}^{-1}$ . La dose reçue est la même pour tous les échantillons ( $200 \text{ kGy}$ ). D'après [40].

Hegazy et al. [38] ont mesuré l'évolution du rendement de consommation  $G(-\text{O}_2)$  avec la dose pour des échantillons de polypropylène isotactique durant des irradiations sous rayonnement  $\gamma$  à une pression de 667 mbar. Pour certaines irradiations, faites sur des poudres, on retrouve le problème méthodologique mentionné, puisque la variation relative de pression d'oxygène durant l'irradiation atteint jusqu'à 90%. Les résultats sont inexploitable. En revanche, pour les irradiations de films, cette variation ne dépasse pas 40%. Le rendement  $G(-\text{O}_2)$  présente une évolution non linéaire avec la dose. Pour des irradiations entre 100 et 500 kGy avec des pas de doses identiques de 100 kGy, les valeurs de rendement  $G(-\text{O}_2)$  sont successivement  $17.10^{-7}$ ,  $12.10^{-7}$ ,  $8.10^{-7}$ ,  $6.10^{-7}$  et  $6.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Le rendement de consommation d'oxygène diminue donc avec la dose de manière très importante.

Arakawa et al. [39] se sont intéressés à l'évolution, sous rayonnement  $\gamma$ , du rendement  $G(-\text{O}_2)$  avec la teneur en doubles liaisons (présent dans le groupement ENB) sur des échantillons de copolymère d'éthylène-propylène-diène d'épaisseur 0,5 mm, à un débit de dose de  $2 \text{ kGy.h}^{-1}$  et ayant reçu une dose égale à 500 kGy. Avant tout, brièvement et sans donner les résultats, les auteurs mentionnent que le rendement  $G(-\text{O}_2)$  ne dépend pas de la pression dans le domaine de pressions  $P(\text{O}_2)$  étudié ([40-120 mbar]). La figure I-34 montre que le rendement  $G(-\text{O}_2)$  augmente significativement avec la teneur en groupement diène. Ils estiment que le site de la double liaison est environ 150 fois plus réactifs que le reste du squelette hydrocarboné d'éthylène-propylène. Les auteurs ne mentionnent pas la consommation d'oxygène durant leur analyse. Compte tenu des graves problèmes méthodologiques déjà mentionnés, ces résultats restent à confirmer.



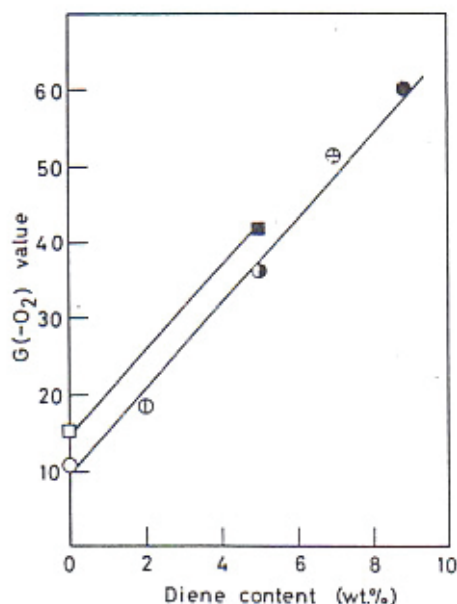


Fig. I-34 : Evolution, sous rayonnement  $\gamma$ , du rendement de consommation  $G(-O_2)$  avec la teneur en double liaison dans des films de copolymère d'éthylène-propylène-(norbornène ENB) d'épaisseur 0,5 mm, à un débit de dose de  $2 \text{ kGy.h}^{-1}$  et ayant reçu une dose égale à 500 kGy. La pression initiale  $P(O_2)$  est comprise, selon la teneur en doubles liaisons, entre 400 et 1200 mbar. Les symboles carré correspondent à des polymères renfermant moitié moins de propylène que les autres échantillons. Les valeurs des rendements sont exprimées en nombres de molécules consommées pour 100 eV absorbés. Pour convertir en  $\text{mol.J}^{-1}$ , il faut, à quelques pourcents près, multiplier par  $10^{-7}$ . D'après [39].

Hegazy et al. [41] ont montré que la consommation d'oxygène lors de l'irradiation de poudre de PVC pur sous rayonnements  $\gamma$  ( $I=10 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) était linéaire avec la dose entre 0 et 300 kGy puis quasiment nulle jusqu'à 600 kGy. Le rendement de consommation  $G(-O_2)$  chute brutalement à partir de 300 kGy. Arakawa et al. [42] ont montré que la consommation d'oxygène lors de l'irradiation de PVC (pur et formulé) sous rayonnements  $\gamma$  était linéaire avec la dose entre 0 et 400 kGy (les valeurs des pressions  $P(O_2)$  initiale et finale ne sont pas données).

#### Sandia National Laboratory

Wise et al. [44] ainsi que Celina et al. [45] ont mesuré des vitesses de consommation d'oxygène par des polymères (néoprène et élastomères azotés) en thermo-oxydation en prenant soin de respecter la limite supérieure de 40% pour la variation relative de pression  $P(O_2)$  dans l'ampoule (ou tube) entre le début et la fin de l'expérience. Gillen et Clough [46] ont mesuré des vitesses de consommation d'oxygène par des échantillons d'EPDM-1,4 hexadiène sous rayonnements  $\gamma$  (à différents débit de dose) et à  $T=70^\circ\text{C}$ . Tous ces auteurs ont fait en sorte que la valeur moyenne de  $P(O_2)$  durant l'irradiation corresponde à la pression partielle d'oxygène atmosphérique. Dans des élastomères fluorés (Viton), Wise et al. [47] ont mesuré la consommation d'oxygène sous rayonnements  $\gamma$  à  $T=70^\circ\text{C}$  en fonction de :

- a) la dose (0-1,1 MGy) à  $1,85 \text{ kGy.h}^{-1}$  et à  $P(\text{O}_2)=176 \text{ mbar}$
  - b) le débit de dose ( $1,85$  et  $0,185 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) à  $P(\text{O}_2)=176 \text{ mbar}$  et  $0 < D < 42 \text{ kGy}$
  - c) la pression d'oxygène (200 et 40 mbar) à  $I = 0,185 \text{ kGy.h}^{-1}$  et  $0 < D < 42 \text{ kGy}$
- Ils n'ont observé aucun effet marqué de chacun de ces paramètres.

### c - Formation de gaz

La technique la plus utilisée pour doser les gaz est la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse ou un détecteur de conductivité thermique. Ce sont les constituants (autres que l'oxygène) du mélange gazeux issus d'irradiations en tubes scellés (même expériences que dans le paragraphe précédent) qui sont analysés. Dans la plupart des cas, ce sont les gaz  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  qui sont analysés.

Commençons par Decker [36] qui a décelé la présence de  $\text{CO}$  lors de l'irradiation sous rayonnement  $\gamma$  de PVC. Ce gaz a été dosé une fois dissous dans l'eau après que le mélange gazeux issu d'irradiation ait été condensé à  $77 \text{ K}$  puis l'oxygène éliminé dans un four  $\text{Cu-CuO}$ . Il n'y avait pas de quantité significative de  $\text{CO}$ .

Par chromatographie en phase gazeuse, Wise et al. [44] ainsi que Celina et al. [45] ont repéré la présence de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  lors de l'irradiation sous rayonnement  $\gamma$  d'échantillons de néoprène et d'élastomère azoté.

Rappelons que Arakawa et al. [40] ont irradié avec la même dose (200 kGy) des ampoules scellées contenant des quantités d'oxygène initiales différentes. Leurs expériences ont montré, pour des échantillons de polyéthylène, d'éthylène-propylène et d'éthylène-butène la formation d'eau, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Le rendement de formation de ces trois gaz semble constant lorsque la pression  $P(\text{O}_2)$  varie entre 50 et 500 mbar environ. A titre d'exemple pour les échantillons de copolymère d'éthylène-propylène, les valeurs fournies pour le rendement radiochimique de ces gaz sont  $G(\text{H}_2\text{O}) \sim 2.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ,  $G(\text{CO}_2) \sim 0,6.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  et  $G(\text{CO}) \sim 0,1.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Les auteurs ont omis de mentionner le domaine de pressions d'oxygène dans lequel ces valeurs de rendements ont été trouvées. Les rendements de formation de différents gaz en fonction de la pression d'oxygène initialement présent avant l'irradiation présentent des évolutions multiples et difficilement interprétables. On ne peut que rappeler les problèmes méthodologiques déjà mentionnés.

Hegazy et al. [38] ont irradié des films de polypropylène isotactique. Ils ont regardé l'effet de la dose pour une pression moyenne lors de l'irradiation de l'ordre de 400 à 450 Torr (soit entre 530 et 600 mbar). La dose varie entre 100 et 500 kGy. Les rendements radiochimiques de création de  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  sont à peu près constants en fonction de la dose :  $0,2.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  et  $0,5.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$

respectivement. De même, ils se sont intéressés à l'influence de la pression d'oxygène sur ces deux rendements entre  $P(O_2)=200$  et  $930\text{mbar}$ . Le rendement  $G(\text{CO})$  reste constant ( $\sim 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) tandis que  $G(\text{CO}_2)$  augmente avec la pression  $P(O_2)$  en passant de  $0,21 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  à  $0,47 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ .

Hegazy et al. [41] ont réalisé la même étude sur un autre polymère. Ils ont irradié des échantillons de PVC contenant des plastifiants. Il n'y a quasiment pas d'effet de dose sur les rendements  $G(\text{CO})$  et  $G(\text{CO}_2)$ . Pour ce qui est de l'influence de la pression  $P(O_2)$ , le rendement  $G(\text{CO})$  reste constant ( $\sim 0,20 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ) tandis que  $G(\text{CO}_2)$  augmente de  $0,24 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  à  $0,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  entre  $P(O_2)=200$  et  $930 \text{ mbar}$ . Il n' y a donc quasiment pas de différence concernant les quantités de gaz CO et  $\text{CO}_2$  émis lors de l'irradiation de polypropylène et de PVC.

Arakawa et al. [42] ont irradié des échantillons de PVC avec des rayonnements  $\gamma$ . Ils mentionnent que les gaz CO et  $\text{CO}_2$  constituent des produits minoritaires de la radio-oxydation.

Cambon [19] a irradié des échantillons d'EPDM dans des tubes en verre rempli d'oxygène pur (la valeur de la pression d'oxygène initiale n'est pas donnée). La dose d'irradiation est de  $198 \text{ kGy}$ . L'extrémité du tube a été refroidie à la température de l'azote liquide afin de condenser les produits présents dans le mélange gazeux issu de l'irradiation. A cette basse température, les gaz non condensés comme l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés. Une remontée progressive en température permet ensuite de vaporiser sélectivement les gaz condensés. La présence de  $\text{CO}_2$  ainsi que celle de  $\text{H}_2\text{O}$  est décelée mais non quantifiée.

## **F - Conclusion**

Ce chapitre a permis de situer le cadre de notre travail. La notion de pouvoir d'arrêt a été introduite et revêt une importance toute particulière pour la suite. Les pouvoirs d'arrêt des rayonnements ionisants utilisés pour cette thèse, les ions et les électrons, diffèrent par trois ordres de grandeur. Les ions lourds déposent leur énergie de manière bien plus hétérogène à l'échelle nanométrique que les électrons.

Le schéma standard de radiooxydation a été présenté. Une méthode simple est proposée pour la résolution numérique de l'état stationnaire dans le cadre du modèle cinétique homogène général. Des solutions analytiques existent toujours lorsqu'un régime de recombinaison est prépondérant. C'est pourquoi des frontières ont été déterminées afin de connaître la solution analytique en fonction du domaine de pressions  $P(O_2)$ . L'approche de l'état stationnaire a également été traitée. Les différentes étapes de l'évolution temporelle des espèces radicalaires ont été déterminées, ce qui avait été peu traité auparavant.

L'influence de l'effet physique du débit de dose a fait l'objet d'une attention toute particulière puisque la consommation d'oxygène peut être limitée par la perméation de l'oxygène dans le cœur de l'échantillon. Nous avons développé une méthode de résolution numérique, grâce au logiciel EXCEL, permettant de déterminer le profil d'oxydation en fonction des conditions expérimentales. L'avantage notoire est que la limitation de l'oxydation, si tel est le cas, est parfaitement quantifiée.

Une liste non exhaustive des produits d'oxydation et des principaux mécanismes responsables de leur formation a été dressée.

Enfin, l'état de l'art sur la radio-oxydation des polyoléfinés met en évidence que peu d'auteurs ont mesuré directement la vitesse de consommation d'oxygène. C'est ce qui nous conduit au chapitre suivant qui fait principalement état des techniques expérimentales développées pour mesurer directement et précisément  $V_{ox}$ .



Chapitre II :  
Techniques expérimentales



Sous l'effet de rayonnements ionisants en présence d'oxygène, les polymères de la famille des polyoléfines consomment de l'oxygène et libèrent de nombreux gaz dont le majoritaire est l'hydrogène. En se plaçant dans le contexte d'irradiation de polymère en enceinte isolée remplie uniquement d'oxygène avant l'irradiation, la mesure des variations de la quantité de ces deux gaz revient à mesurer la variation des pressions respectives entre le début et la fin de l'irradiation. Toutefois, la situation est radicalement différente entre ces deux gaz puisque, pour l'hydrogène, la quantité initiale est négligeable en début d'irradiation (un vide secondaire poussé ayant été effectué dans l'enceinte avant d'introduire l'oxygène) contrairement à l'oxygène. La mesure du rendement de consommation d'oxygène consistera en la mesure d'une variation relative petite d'une valeur importante. Pour l'hydrogène, c'est une variation relative grande d'une valeur faible. Mesurer le rendement de consommation d'oxygène engendre de nombreuses contraintes expérimentales. Il s'agit bien d'une mesure de pression partielle d'oxygène.

Il existe diverses méthodes pour mesurer les pressions partielles de gaz au sein de mélanges gazeux. A commencer par la chromatographie en phase gazeuse. C'est une technique qui est, par définition, séparative. Elle consiste à séparer les molécules gazeuses suivant leur masse et leur polarité (sauf si elles présentent des polarités différentes). Cette technique est moins sélective pour des masses moléculaires proches. Lorsque cette sélectivité n'est pas suffisante, il faut envisager un couplage avec un spectromètre de masse, qui, comme il sera mentionné plus tard, permet une sélectivité bien meilleure.

Une autre méthode utilisée est la spectroscopie infra-rouge qui n'est pas une technique séparative. Elle offre l'avantage d'être très sélective pour les petites molécules. En revanche, elle ne permet pas de quantifier la présence des molécules telles que l'oxygène et l'hydrogène qui ne donnent pas de signal infra-rouge.

La spectrométrie de masse quant à elle est une technique en principe sélective. Les espèces gazeuses, après avoir été ionisées, sont triées suivant leur rapport  $M/q$ ,  $M$  étant la masse et  $q$  la charge de l'ion. Dans la pratique, cette technique pose des problèmes de sélectivité car les molécules peuvent se dissocier lors de l'étape d'ionisation par impact électronique. Il peut alors résulter une multitude de fragments dits "ions fils" pouvant présenter le même rapport  $M/q$  que certaines molécules gazeuses ne s'étant pas fragmentées ou des fragments de molécules autres que la molécule mère d'intérêt. Il y a alors possibilité de recouvrement pour certains pics centrés sur le rapport  $M/q$ , ce qui complique fortement l'analyse ultérieure des résultats. Toutefois, en ce qui nous concerne, pour le rapport  $M/q=32$  (ion moléculaire oxygène mono chargé), il n'y a pas de recouvrement possible. Dans notre mélange gazeux, nous n'avons que des molécules contenant C, O



et/ou H donc des ions de la forme  $C_xO_yH_z^+$ . Si l'on exclut les isotopes  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ , les seuls ions donnant une masse de  $32 \text{ g.mol}^{-1}$  sont  $\text{COH}_4^+$  et  $\text{C}_2\text{H}_8^+$  qui évidemment ne peuvent exister.

La difficulté principale liée à l'analyse d'un mélange gazeux par spectrométrie de masse est l'introduction d'un échantillon gazeux d'une pression proche de l'atmosphère jusqu'à la pression de la chambre d'ionisation (inférieure à  $10^{-5}$  mbar).

Finalement, nous avons opté pour un dispositif d'analyse par spectrométrie de masse puisque le CIRIL possède une grande expérience concernant cette technique. Comme il sera expliqué ultérieurement, le volume de la cellule est faible, ce qui impose un système d'introduction en discontinu.

Le principe de ce dispositif repose sur une cellule, renfermant l'échantillon de polymère et remplie d'oxygène avant irradiation. Le volume de la cellule subit une expansion à la fin de chaque irradiation. Cette détente a lieu grâce à un piston à position modulable. L'injection du mélange gazeux détendu s'effectue ensuite au travers d'un orifice (micro trou placé sur une paroi mince) dont l'ouverture est fixe. L'objectif de ce dispositif est de déterminer le rendement de consommation d'oxygène  $G(-\text{O}_2)$  avec une précision ne dépassant pas 10%, dans une très large gamme de pressions d'oxygène  $P(\text{O}_2)$ , c'est-à-dire entre 1 et 200 mbar.

Ce chapitre propose de présenter les techniques expérimentales utilisées pour mesurer les rendements de consommation d'oxygène  $G(-\text{O}_2)$  et de production des gaz de radiolyse.

La première partie (A) fixe les objectifs et les contraintes expérimentales rencontrées lors de la conception du dispositif CIGALE (Chambre d'Irradiation pour les Gaz Analysés en Ligne).

Tout d'abord, les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir la précision espérée sur  $G(-\text{O}_2)$  sont présentées. D'une part, la variation relative de pression  $P(\text{O}_2)$  durant l'irradiation ne doit pas dépasser une certaine valeur de façon à considérer que la consommation d'oxygène a lieu dans des conditions de  $P(\text{O}_2)$  peu différentes. D'autre part, comme nous le verrons, les conditions d'injection peuvent être significativement différentes entre les étalonnages et les mélanges issus d'irradiation.

Les contraintes expérimentales incontournables sont ensuite énumérées. La taille du faisceau est limitée à quelques  $\text{cm}^2$ , ce qui réduit la surface de matériau irradié. L'épaisseur des échantillons ne doit pas dépasser une valeur qui est fonction de la valeur du pouvoir d'arrêt ( $dE/dx$ ) de la particule incidente, faute de quoi la variation de ( $dE/dx$ ) est trop importante pour pouvoir la considérer faible. Les conséquences de l'effet physique du débit de dose déjà abordé dans la partie I - C - (page 67) se traduisent par l'utilisation d'échantillons dont l'épaisseur choisie doit dépendre des conditions d'irradiation. L'influence de la pression  $P(\text{O}_2)$  sur le rendement de  $G(-\text{O}_2)$  est présentée

d'après l'étude de D. Corbin [29]. Enfin, des mesures de début de thèse ont mis en relief une dérive temporelle incontournable du signal du spectromètre de masse. Ce qui nous a conduit à utiliser l'argon, gaz inerte et de masse  $40 \text{ g.mol}^{-1}$  proche de celle de  $\text{O}_2$ , dans un mélange  $\text{O}_2\text{-Ar}$ . C'est pourquoi nous observons alors l'évolution temporelle lors de l'injection du rapport des signaux relatifs aux pics  $M/q=32$  et  $40$ , c'est-à-dire  $I(32)/I(40)$ .

Le dispositif CIGALE est donc le résultat d'un compromis prenant en compte l'ensemble de ces conditions expérimentales afin de remplir les objectifs fixés. Nous avons donc conçu ce dispositif original. La deuxième partie (B) de ce chapitre est donc destinée à présenter ce dispositif, le décrire, exposer le principe de la mesure (avec l'utilisation d'un étalon interne : l'argon) des signaux relatifs à  $\text{O}_2$  et au gaz de radiolyse. Le principe de l'analyse des résultats est détaillé. Les évolutions temporelles des signaux du spectromètre de masse lors d'une injection ont dû être ajustées par une fonction adéquate de façon à se référer à un critère commun entre les différentes injections. Une phase de tests concernant l'influence de la pression d'injection a permis ensuite de valider le dispositif. Enfin, l'influence de la pression d'injection d'une part, et de celle de la présence de  $\text{H}_2$  d'autre part, sur le rapport  $I(32)/I(40)$ , ont été finement étudiées.

La troisième partie (C) présente le matériau étudié. Il s'agit d'un terpolymère d'éthylène, de propylène et de 1-4 hexadiène. Le mode de mise en forme des échantillons destinés aux irradiations est détaillé.

La quatrième partie (D) traite les moyens d'irradiations aux ions et aux électrons. Une partie importante est consacrée à la dosimétrie. Pour les ions, c'est bien moins compliqué que les électrons car ces derniers sont rétrodiffusés dans une large proportion sur les parois internes du dispositif. Comme nous le verrons, le rendement de production  $G(\text{H}_2)$  ne dépend quasiment pas de la pression  $P(\text{O}_2)$ , de la dose, du débit de dose, du pouvoir d'arrêt. La quantité de  $\text{H}_2$  produite sous irradiation sert alors, pour les irradiations aux électrons, de dosimètre interne.

La cinquième partie (E) est dédiée à la méthode de détermination du rendement de consommation d'oxygène  $G(-\text{O}_2)$  à partir des données issues de l'étalonnage et de l'irradiation.

La dernière partie (F) traite la méthode de détermination des rendements de production des gaz de radiolyse :  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

## **A - Conditions expérimentales et contraintes**

### **1 - Conditions expérimentales**

#### **a - Variation relative de pression $P(O_2)$ durant une irradiation**

En premier lieu, il est tout a fait indispensable que se produise une variation significative de la pression d'oxygène dans la cellule au cours de l'irradiation. En effet, cela permet d'optimiser la qualité de la mesure de  $G(-O_2)$  puisque, comme mentionné dans l'introduction, la précision sur la valeur de  $G(-O_2)$  est intimement liée à la variation de pression d'oxygène durant l'irradiation. L'erreur absolue sur le signal relatif à l'oxygène est une donnée incontournable. Ainsi la précision sur la mesure de  $G(-O_2)$  sera d'autant meilleure que la variation de la pression  $P(O_2)$  lors de l'irradiation sera grande.

#### **b - Reproductibilité de la mesure de $G(-O_2)$**

Comme il a été mentionné précédemment, en plus de la consommation d'oxygène par le polymère sous irradiation, des gaz sont produits et celui qui se forme en large majorité est l'hydrogène.

Pour l'étude du rendement  $G(-O_2)$  à une pression donnée  $P(O_2)$ , plusieurs irradiations peuvent être effectuées. Les doses ne sont pas nécessairement identiques pour chaque irradiation. D'autres paramètres sont également susceptibles d'évoluer entre les irradiations. La production d'hydrogène, en particulier, n'est donc pas la même d'une irradiation à l'autre puisqu'elle est proportionnelle à l'énergie déposée par le rayonnement incident le long de son parcours dans le matériau, c'est-à-dire la dose. Le mélange issu d'irradiation ne présente alors pas la même composition d'une irradiation à l'autre.

D'autre part, l'étude de  $G(-O_2)$  s'étale sur un très large domaine de pression  $P(O_2)$ . Par conséquent, la pression totale dans la cellule est très différente selon la pression  $P(O_2)$  étudiée. Des étalonnages sont bien sûr effectués pour chaque  $P(O_2)$  abordée. Toutefois, les conditions expérimentales précédant l'analyse sont très distinctes d'une pression à une autre.

La teneur en  $H_2$  ainsi que la pression totale dans la cellule font varier les conditions expérimentales précédant l'injection du mélange gazeux vers le spectromètre de masse.

L'objectif était donc de faire en sorte que ces variations de conditions expérimentales affectent le moins possible la réponse du spectromètre de masse en terme de signal relatif à l'oxygène plus particulièrement.

Il sera expliqué par la suite ce qui a été mis en œuvre pour prendre en compte ces conditions. Cependant, il existe des contraintes expérimentales auxquelles il est fait allusion dans les lignes qui suivent.

## **2 - Contraintes expérimentales**

### **a - Taille du faisceau**

D'abord, les faisceaux d'ions et d'électrons sont tous les deux limités en ce qui concerne leur section. La surface des échantillons à irradier ne doit donc pas dépasser une certaine valeur, typiquement quelques  $\text{cm}^2$ .

### **b - Parcours des ions dans le matériau**

Il y a également une limitation au niveau du parcours des ions dans le matériau. A titre d'exemple, les ions  $^{13}\text{C}$  d'énergie  $10,75 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$  qui ont été utilisés au cours de cette thèse ont un parcours dans la matière de  $550 \mu\text{m}$ . Cette contrainte sera à prendre en compte notamment pour des irradiations requérant une masse et à fortiori une épaisseur importante de polymère. L'épaisseur de chaque échantillon devra en fait, dans certaines conditions de pressions  $P(\text{O}_2)$ , être bien inférieure à cette valeur de parcours de façon à ne pas engendrer un gradient de dose déposée trop important le long du parcours de l'ion dans le matériau.

### **c - Limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène**

Il s'agit ici de l'effet physique du débit de dose (cf. I - C - page 67). L'objectif est donc de s'affranchir le plus possible de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans notre matériau. Pour cela, les échantillons doivent présenter une épaisseur suffisamment faible. Cette valeur dépend de la pression  $P(\text{O}_2)$ , du débit de dose  $I$ , de la perméation de l'oxygène dans l'EPDM, du rendement  $G(-\text{O}_2)$  à cette pression et du profil d'oxydation  $V_{\text{ox}}(u)$ . Les trois dernières grandeurs sont a priori inconnues.

#### **d - Evolution de $G(-O_2)$ avec la pression $P(O_2)$**

Comme cela a été montré, notamment par Corbin [29] et Decker [36], le rendement  $G(-O_2)$  dépend de la pression  $P(O_2)$ . Durant l'irradiation, la quantité d'oxygène ne reste pas constante dans la cellule puisqu'une partie est consommée par le polymère. En conséquence, la variation de  $P(O_2)$  ne doit pas être trop importante entre le début et la fin de l'irradiation.

#### **e - Dérive du signal absolu dans le temps**

Il s'est rapidement avéré en début de thèse que le signal du spectromètre de masse dérivait considérablement dans le temps. Pour l'injection d'un contenu identique de cellule, même constitué d'un seul gaz, l'intensité de courant ionique relative à chaque gaz peut décroître en quelques jours de 70%. Ce sont des dérives inévitables de certains composants du spectromètre de masse (cf. annexes page 309). Le recours à un étalon interne présent en même temps que l'oxygène est la seule solution pour s'affranchir de ces dérives, encore faut-il que le choix de ce gaz étalon soit adéquat. Notre choix pour l'argon sera justifié ultérieurement (cf. II - B - 1 - e.1 - page 132).

### **Conclusion**

Les conditions expérimentales et certaines de ces contraintes ne vont pas dans le même sens. Des compromis ont donc dû être trouvés afin de concevoir un dispositif adapté à notre étude.

## **B - Dispositif CIGALE (Chambre d'Irradiations pour les Gaz Analysés en LignE)**

### **1 - Présentation et conception du dispositif**

#### **a - Présentation du dispositif**

La figure II-1 est une photographie du dispositif CIGALE installé en ligne sur la Sortie Moyenne Energie du GANIL.

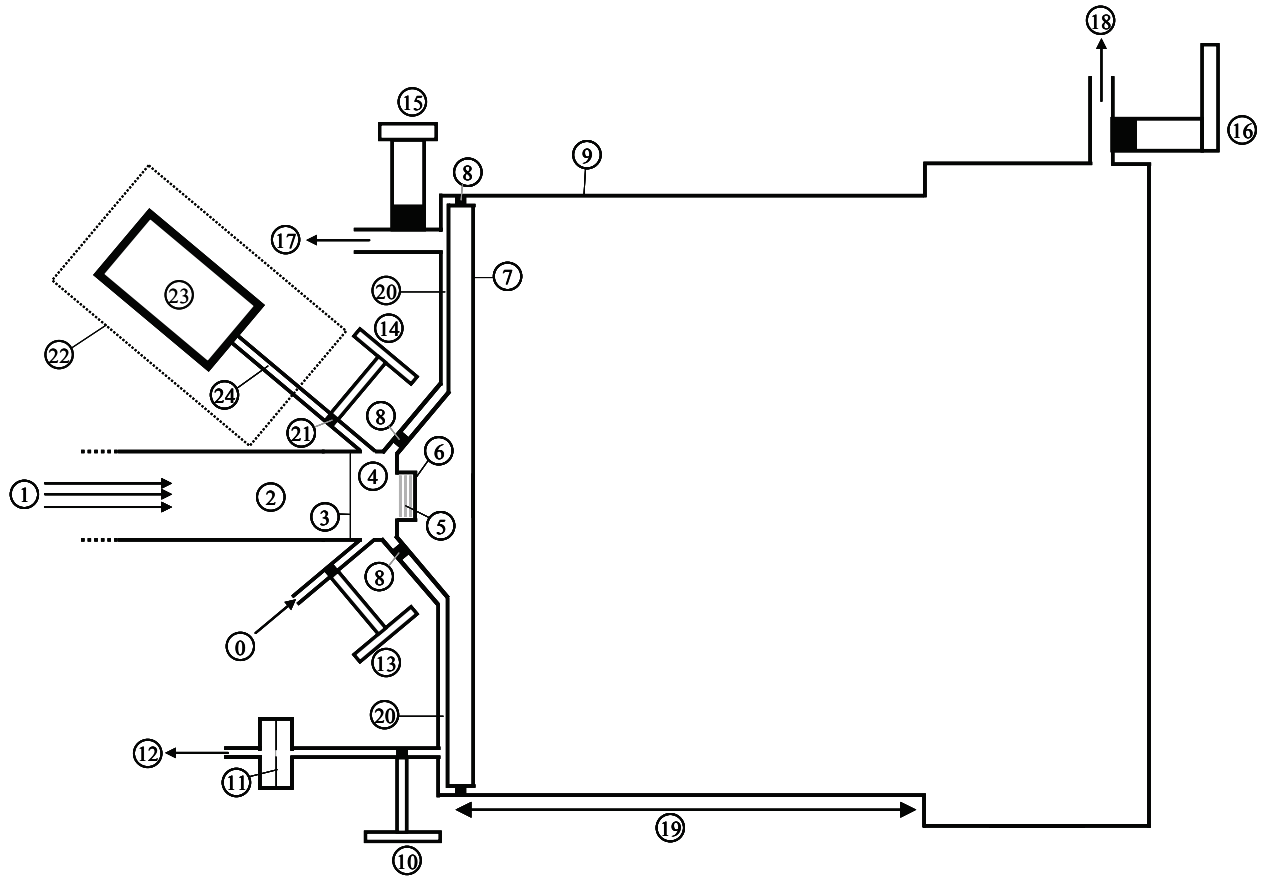
La figure II-2 présente le schéma du dispositif CIGALE lorsque le piston (7) est amené en butée sur la bride solidaire du port fenêtre de façon à obtenir la configuration dans laquelle a lieu l'irradiation. La vanne (15) est ouverte de façon à pomper en vide secondaire le volume mort (20).

La figure II-3 correspond à la situation d'après irradiation juste avant l'injection. La vanne (15) a été au préalable fermée. Le piston (7) a été translaté afin de détendre le mélange issu de l'irradiation. Pour injecter le mélange vers le spectromètre de masse, il suffit alors d'ouvrir la vanne (10).

La figure II-4 représente la configuration obtenue une fois l'injection terminée. Pour vidanger entièrement le dispositif, le piston est sorti de la chemise et les gaz restant s'évacuent par la vanne (16) grâce au pompage turbo moléculaire (18).



Fig. II-1 : Dispositif CIGALE installé en ligne sur la Sortie Moyenne Energie du GANIL.



- 0. Mélange provenant de la rampe d'étalonnage
- 1. Faisceau (ions ou électrons)
- 2. Vide de la ligne ( $\sim 10^{-6}$  mbar)
- 3. Feuille d'Havar (ions) ou d'Inox (e<sup>-</sup>)
- 4. Cellule d'irradiation (volume C(P))
- 5. Échantillon(s) (3 au maximum dans des coupelles)
- 6. Porte échantillons
- 7. Piston solidaire du porte échantillon
- 8. Joint Viton (étanchéité)
- 9. Chemise (cylindre creux)
- 10. Vanne d'injection
- 11. Paroi mince (micro trou au centre)
- 12. Pompage vers le spectromètre de masse

- 13. Vanne d'isolation droite
- 14. Vanne d'isolation gauche
- 15. Vanne d'isolation du volume mort (M)
- 16. Vanne quart de tour (toujours ouverte en principe lors d'expérience)
- 17. Pompage turbo moléculaire du volume mort (M)
- 18. Pompage turbo moléculaire du mélange qui a été injecté par sortie du piston:  $x > x_{\max}$ )
- 19. Course maximum du piston ( $x_{\max}$ )
- 20. Volume mort (M)
- 21. Volume v
- 22. Partie ajoutée uniquement pour le calcul du volume de la cellule:
- 23. Jauge de pression absolue: Barocell 0-1000 Torr
- 24. Volume B

Fig. II-2 : Dispositif CIGALE dans la configuration d'irradiation c'est-à-dire "cellule isolée".



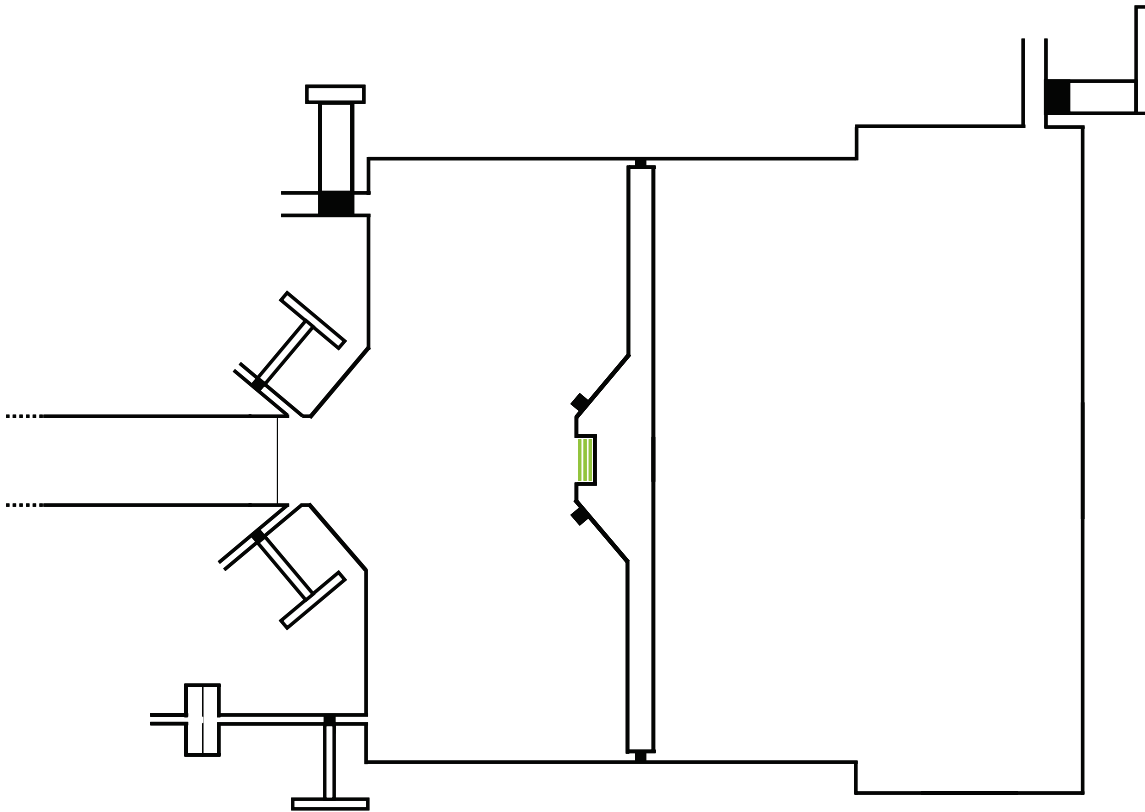


Fig. II-3 : Configuration de la cellule après une expansion  $x$  du volume de la cellule par translation du piston (7).

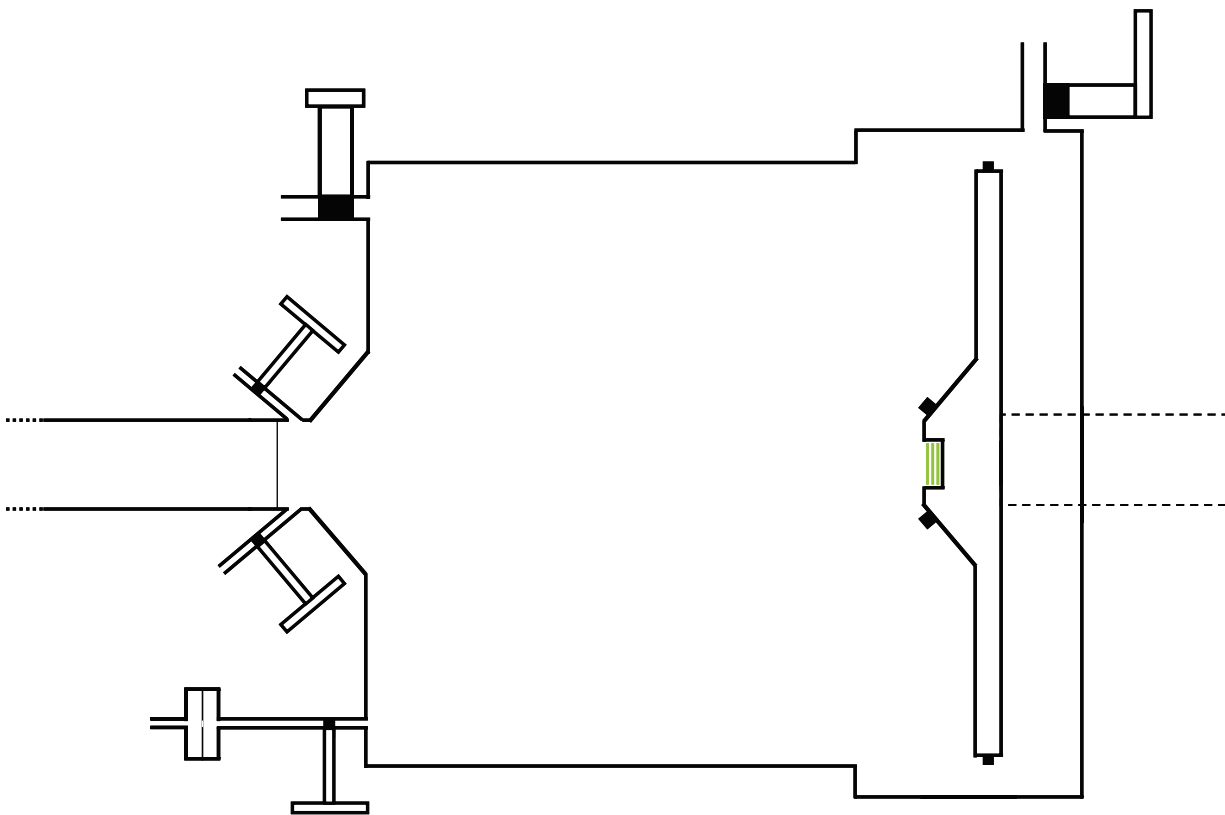


Fig. II-4 : Configuration du dispositif lors de la vidange de la cellule après l'injection. Le piston (7) est sortie de la chemise ( $x > x_{max}$ ).

## **b - Conception du dispositif**

C'est la détermination de la valeur du volume de la cellule qui a été le plus délicat puisque le compromis résulte de la prise en compte de nombreuses tendances antagonistes.

Tout d'abord, il était prioritaire de fixer la valeur optimale de la variation de  $P(O_2)$  entre le début et la fin de l'irradiation. Rappelons qu'elle doit être significative dans le but de minimiser l'erreur sur le rendement  $G(-O_2)$ , mais pas de trop puisque ce dernier dépend de  $P(O_2)$ . La valeur a été finalement arrêtée à environ 25-30%. Cette valeur sera confirmée par la suite grâce aux tests ayant permis de définir les potentialités réelles de CIGALE (cf. II - B - 3 - page 144).

La taille du faisceau des particules fixe d'emblée la surface maximale de polymère à irradier. Les échantillons auront un diamètre de 20 mm et seront irradiés sur une surface de 19 mm car placés dans une coupelle.

### **b.1 - Volume de la cellule**

D'abord, pour augmenter la variation relative de  $P(O_2)$  entre le début et la fin de l'irradiation pour une masse donnée d'EPDM, à dose égale, il faut diminuer le volume de la cellule. De même, à variation égale de  $P(O_2)$  durant l'irradiation, plus les pas de doses sont faibles pour une même masse d'échantillon, plus le volume de la cellule doit être petit.

Pour que la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans le polymère soit faible à une pression  $P(O_2)$  donnée, il est nécessaire d'utiliser plusieurs échantillons si la masse de polymère voulue pour satisfaire la valeur de variation relative de  $P(O_2)$  ne peut être contenue dans un seul échantillon. Ces échantillons doivent être séparés physiquement pour ne pas se coller les uns aux autres. Ceci va donc dans le sens d'une augmentation du volume de la cellule. Comme  $G(-O_2)$  augmente avec  $P(O_2)$  entre 1 et 200 mbar [29,36], c'est dans la situation de  $P(O_2)$  maximale, c'est-à-dire à 200 mbar, que la masse de polymère doit être la plus importante pour qu'il y ait 25-30 % de variation relative de  $P(O_2)$  au cours de l'irradiation.

C'est donc en se plaçant dans les conditions extrêmes du domaine de pressions  $P(O_2)$  étudiées qu'un compromis a été trouvé concernant le volume de la cellule de notre dispositif. Il y a finalement eu convergence vers un volume d'environ  $3,3 \text{ cm}^3$ . La détermination précise de cette valeur sera détaillée ultérieurement (cf. II - B - 3 - a - page 145).

### **b.2 - La méthode du vase d'expansion**

Rappelons que lors de l'étude du rendement  $G(-O_2)$  à une pression  $P(O_2)$  donnée, les teneurs en oxygène et hydrogène dans le mélange issu de l'irradiation ne sont pas conservées d'une irradiation à une autre. De même, la pression totale du mélange est très différente selon la pression  $P(O_2)$  étudiée.

La pression totale en fin d'irradiation est très différente selon les conditions expérimentales. Cependant, afin de préserver le vide dans la chambre d'ionisation du spectromètre, le flux gazeux injecté doit être plus ou moins le même. Il y a alors deux possibilités. Soit le volume de la cellule est constant et l'injection s'effectue au travers d'un diaphragme à ouverture réglable, soit le volume de la cellule est variable et l'ouverture du diaphragme est fixe. La première possibilité a été testée en début de thèse. La vanne pointeau utilisée n'a cependant pas apporté satisfaction quant à la reproductibilité du signal délivré par le spectromètre de masse. C'est donc la solution d'un diaphragme d'ouverture fixe qui a été retenue. Pour assurer une pression d'injection fixe, le volume de la cellule doit donc subir une expansion variable lorsque l'irradiation est terminée. Concrètement, le piston (7) est déplacé de la distance voulue (cf. figure II-3 page 128). En même temps, cette baisse de pression permet de se rapprocher d'un écoulement en régime moléculaire lors de l'injection en raison de la diminution des interactions entre les molécules gazeuses. C'est donc la technique du type "vase d'expansion" qui a été retenue pour notre dispositif. Elle lui confère donc une certaine originalité.

Pendant l'irradiation, la cellule est dans sa configuration isolée, c'est-à-dire que le piston (7) est amené en butée dans le sens inverse de celui des rayonnements incidents (flèche n°1). Le volume de la cellule est alors au minimum de sa valeur ( $\sim 3,3 \text{ cm}^3$ ). A la fin de l'irradiation, le piston (7) est déplacé par translation de façon à engendrer une expansion du volume de la cellule. Le dispositif permet de dilater le volume de la cellule sur une distance comprise entre 1 et 134 mm. L'expansion est ajustée à la pression étudiée et est maximale pour les pressions les plus élevées.

Finalement, le facteur d'expansion atteint au maximum 600 et le diamètre du micro trou est de  $30 \mu\text{m}$ . Etant données l'étendue du domaine de  $P(O_2)$  étudiées et la course maximum du piston (7), deux domaines de pressions d'oxygène [1-25 mbar] et [25-200 mbar] ont été définis avec pour chacun une pression d'injection associée :  $4,5 \cdot 10^{-2}$  mbar et  $3,6 \cdot 10^{-1}$  mbar respectivement.

### **c - Appareillage**

La spectrométrie de masse est la technique utilisée dans notre dispositif pour analyser quantitativement le mélange gazeux contenu dans la cellule.

Le spectromètre utilisé est un QMS 200, de type Prisma de Balzers. L'analyseur qui sert à trier les ions selon leur rapport  $M/q$  est un quadripôle. Le principe de fonctionnement de ce type de spectromètre est décrit en annexe (cf. annexes page 309).

Pour l'analyse du mélange gazeux de la cellule, les molécules gazeuses s'écoulent de la cellule à travers la micro fuite (11) et arrivent dans la zone d'ionisation du spectromètre de masse. L'énergie des électrons incidents responsables de cette ionisation a été fixée à 70 eV. Les molécules ionisées par impact électronique sont ensuite dirigées vers le quadripôle. En faisant varier les tensions continues et alternatives du quadripôle, seuls les ions présentant le rapport  $M/q$  parviennent à l'entrée du détecteur. Le spectromètre utilisé possède deux détecteurs : une cage de Faraday et un Channeltron. Ce dernier est dédié à la mesure de courants ioniques plus faibles, ce qui est le cas dans notre étude. C'est donc uniquement le Channeltron qui a servi pour toutes nos expériences.

L'interaction de chaque ion avec la paroi interne du Channeltron produit des électrons secondaires qui à leur tour, produisent d'autres électrons secondaires. Tous ces électrons sont recueillis par le collecteur. Le courant est ensuite amplifié (gain d'amplification  $A$ ).

Le logiciel d'exploitation du spectromètre de masse (QUADSTAR) permet de choisir une valeur de  $A$  automatique ou bien fixe (c'est à l'utilisateur, dans ce cas, de rentrer une valeur constante). Il a été décidé de travailler en gain fixe. Cela permet de s'affranchir du décalage entre le nombre d'électrons récoltés au niveau du collecteur et le courant ionique final amplifié lors d'un changement de gamme. Ceci impose que le courant ionique évolue à l'intérieur d'une seule décade d'intensité. Cette valeur n'est pas la même pour les gaz  $O_2$  et Ar.

Notons que les courants ioniques absolus évoluent dans le temps. Ainsi, il est nécessaire de s'assurer à l'avance, c'est-à-dire avant de lancer une irradiation, que les courants ioniques relatifs aux rapports  $M/q=32$  et  $40$  évoluent dans leur décade respective. Il est important que chacun de ces deux signaux, durant l'injection, qui peut durer jusqu'à trois heures, ne décroisse pas jusqu'au point de passer en deçà de la limite inférieure de la décade. C'est pour cela qu'une injection du mélange  $O_2$ -Ar est effectuée avant de commencer l'étude du rendement  $G(-O_2)$  à une nouvelle pression : la pression  $P(O_2$ -Ar) introduite est celle correspondant à la pression introduite dans la cellule avant chaque irradiation. L'idéal est de se placer dans la partie haute des décades à l'intérieur desquelles évoluent les intensités ioniques des gaz dont les rapports  $M/q$  sont  $32$  et  $40$  de façon à optimiser la précision des valeurs correspondantes. C'est le changement de la valeur de la tension du Channeltron  $U_{SEM}$  qui permet cet ajustement. Un compromis doit être trouvé dans chaque cas car les courants ioniques  $I(32)$  et  $I(40)$  n'évoluent pas dans la même décade.

### **d - Description du dispositif CIGALE**

Comme nous l'avons précédemment expliqué, le dispositif CIGALE comprend une cellule dans laquelle est injecté l'oxygène avant chaque irradiation par ouverture de la vanne d'isolation droite (13) (cf. figure II-2 page 127). La cellule a été préalablement isolée en amenant le piston (7) en butée.

A la fin de chaque irradiation, le volume de la cellule est dilaté par translation du piston (7) sur les parois internes de la chemise (9). L'expansion est variable et dépend de la pression  $P(O_2)$  initiale introduite avant l'irradiation. La course maximum  $x_{max}$  du piston est d'environ 134 mm soit un volume maximum d'environ 1,9 L.

A la fin de chaque irradiation, le piston (7) quitte la chemise et le mélange gazeux restant est pompé par l'intermédiaire d'une pompe turbomoléculaire VARIAN Turbo-V 70 LP Macro Torr. Le refoulement est assuré par une pompe à membrane VARIAN 949-9412.

Lors de l'injection, le mélange gazeux détendu s'écoule à travers un diaphragme de diamètre 30  $\mu\text{m}$  puis dans une manchette de section 40 mm. Il arrive alors dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse pour être quantitativement analysé. L'écoulement a lieu grâce au pompage turbo moléculaire assuré par une pompe BALZERS TMU 260 avec, au refoulement, une pompe à membrane VARIAN 949-9412. Le vide au niveau de la chambre d'ionisation est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar lorsque la vanne d'injection (10) est fermée. Lors de l'injection, cette pression dépend de la pression du mélange détendu. Elle est typiquement de l'ordre de  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  mbar.

Une partie du dispositif expérimental est dédiée spécifiquement aux étalonnages. Il s'agit de la rampe dite "d'étalonnage" (cf. figure II-5 page 133). Elle sert à effectuer les mélanges des gaz  $O_2$ -Ar et  $H_2$  pour les étalonnages. Elle est reliée à la cellule par l'intermédiaire d'un tombac puis de la tubulure de liaison solidaire de la vanne d'isolation droite (13).

### **e - Principe de la mesure**

#### **e.1 - Argon : étalon interne**

Rappelons que le recours à un gaz étalon découle de l'observation de dérives dans le temps des signaux délivrés par le spectromètre de masse.

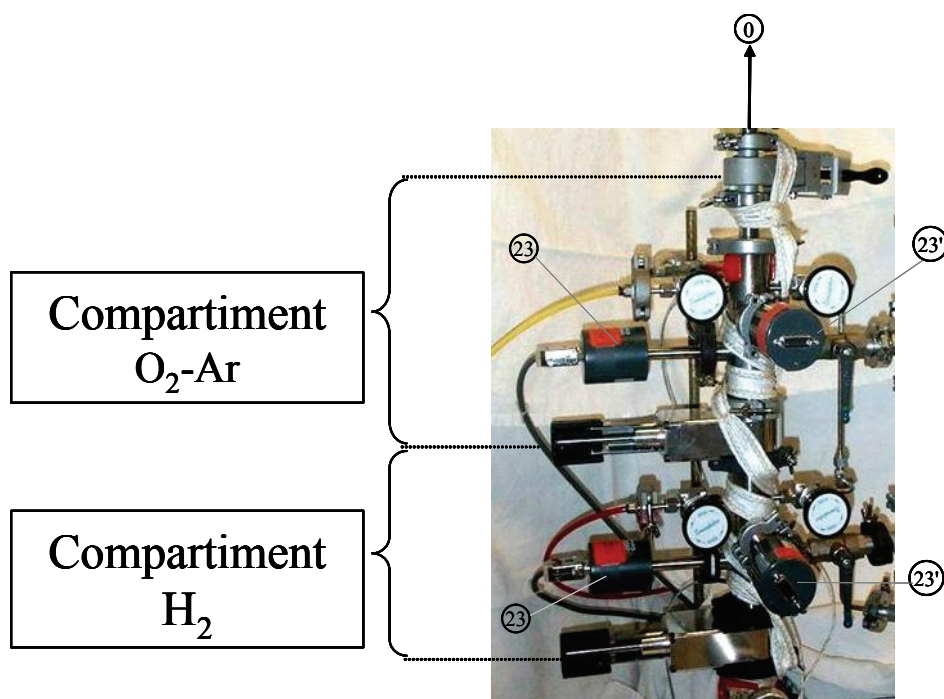
Cet étalon est un gaz introduit en même temps que l'oxygène dans la cellule, contenant le polymère, avant l'irradiation. Sa quantité ne doit pas varier entre le début et la fin de l'irradiation. Il doit donc être inerte chimiquement.

Les dérives, affectant toutes les masses du même coefficient, ne posent pas de problème pour le choix de la masse du gaz inerte. Ce n'est pas le cas pour les dérives dues, par exemple, aux distorsions dans le temps des barres du quadripôle. Ce qui impose alors de sélectionner un gaz étalon dont la masse est proche de celle du gaz étudié, en l'occurrence l'oxygène de masse  $32 \text{ g.mol}^{-1}$ . Le gaz le plus proche en masse est l'azote  $\text{N}_2$  de masse  $28 \text{ g.mol}^{-1}$ . Mais ce gaz présente l'inconvénient d'être une molécule donc pouvant se fragmenter en interagissant avec le faisceau de rayonnements incidents. Il est aussi assez présent dans le vide résiduel et  $\text{CO}^+$  qui est produit par irradiation possède également un rapport  $M/q$  de 28. L'alternative est alors l'argon, gaz inerte chimiquement et de masse ( $40 \text{ g.mol}^{-1}$ ) relativement proche de 32. Ce gaz utilisé en tant qu'étalon interne doit naturellement être présent en faible quantité.

Le mélange  $\text{O}_2\text{-Ar}$  contient finalement 2% d'argon (en terme de pression partielle). C'est un mélange fourni par Air Liquide.

Par conséquent, la grandeur mesurée est le rapport des courants ioniques  $I(32)/I(40)$ . Ce sont donc l'ion moléculaire et l'ion atomique monochargés que nous mesurons.

### e.2 - Cas d'un étalonnage



0. Mélange provenant de la rampe d'étalonnage

23. Jauge de pression absolue : Barocell (0-10 Torr)

23'. Jauge de pression absolue : Barocell (0-1000 Torr)

Fig. II-5 : Rampe d'étalonnage avec ses deux compartiments.

Pour réaliser un étalonnage, les gaz O<sub>2</sub>-Ar et H<sub>2</sub> sont introduits dans leur compartiment respectif. Les pressions sont mesurées grâce à des capteurs capacitifs absolus de pression Barocell - Ceramicell (modèle VCM-11DTA pour les jauges dédiées au domaine 0 -10 Torr et VCM-13DTA pour les jauges 0-1000 Torr) La durée de mélange des gaz O<sub>2</sub>-Ar et H<sub>2</sub> dépend surtout de la pression P(O<sub>2</sub>-Ar). Une étude de F. Gaucher [43] a montré que les mélanges sont homogènes en composition au bout de 20 minutes lorsque P(O<sub>2</sub>)=200 mbar et 10 minutes pour les pressions inférieures.

Après homogénéisation (10 ou 20 minutes), le mélange est introduit dans la rampe entière c'est-à-dire dans les deux compartiments et le tombac qui relie la rampe à la vanne d'isolation droite (vanne (13) sur la figure II-2 page 127) située juste en amont de la tubulure de liaison à l'entrée de la cellule. Cette vanne est donc fermée jusqu'à cette étape. Il est à noter que la cellule ainsi que la paroi interne de la chemise sont continuellement en pompage turbo moléculaire jusqu'à ce moment. Le mélange relaxe alors durant 5 minutes. La cellule est ensuite isolée par avancée du piston (7) en butée (x=0) et fermeture de la vanne d'isolation droite (13). Le mélange relaxe à nouveau 5 minutes. C'est à l'issue de cette relaxation qu'a lieu l'expansion du volume de la cellule par déplacement du piston (7). Cette détente brutale nécessite une relaxation du mélange durant 10 minutes. A l'issue de cette étape, le mélange est injecté vers le spectromètre de masse par ouverture de la vanne dite d'injection (10).

### **e.3 - Cas d'une irradiation**

Les étapes sont quasiment identiques à celle d'un étalonnage excepté celles correspondant à l'introduction des gaz dans leur compartiment respectif.

En effet, il n'y a pas de H<sub>2</sub> à introduire. Cependant, le mélange O<sub>2</sub>-Ar est quand même introduit dans son compartiment isolé, celui dédié à H<sub>2</sub> restant vide. Il a été vidangé par pompage turbomoléculaire puis isolé au préalable. Ceci a pour but de se mettre dans les mêmes conditions que l'étalonnage notamment en ce qui concerne le dégazage des parois de la rampe.

Le mélange O<sub>2</sub>-Ar est ensuite mis en relation avec le compartiment vide pendant 10 ou 20 minutes (c'est la même durée que durant l'étalonnage). Ce mélange est introduit dans la rampe entière puis jusqu'à la cellule. La cellule est isolée. L'irradiation est lancée. A la fin de l'irradiation, il y a expansion du volume de la cellule (expansion identique à celle effectuée pour l'étalonnage correspondant), relaxation du mélange gazeux puis injection.

## 2 - Analyse des résultats

Le spectromètre de masse délivre notamment des courants ioniques relatifs aux gaz s'écoulant lors de l'injection. Or, les courants ioniques détectés juste avant l'injection ne sont pas nuls même si le vide est bon. Par conséquent, il convient de soustraire la moyenne de ces valeurs à toutes les valeurs obtenues lors de l'injection.

### a - Evolution des courants ioniques au voisinage de M/q=32 et 40 en fonction de la durée d'injection

La démarche consiste à disposer de valeurs les plus précises possible sur les courants ioniques  $I(32,00)$  et  $I(40,00)$ , c'est-à-dire pour les gaz  $O_2$  et Ar (en supposant que les ions correspondants sont monochargés). En théorie, le courant ionique est rigoureusement centré sur les rapports M/q entiers. En pratique, ce n'est pas le cas.

La valeur qui nous intéresse correspond à la valeur maximum  $[I(M/q)]_{\max}$  de ce pic. Typiquement, des résultats expérimentaux ont montré que les fluctuations en abscisse M/q étaient de l'ordre du pourcent. Une étude fine a montré qu'une variation de l'ordre du pourcent sur M/q induit un écart d'environ 1% pour ce qui est de l'intensité  $[I(M/q)]_{\max}$ . Ce qui induit une variation pour  $I(32,00)$  de l'ordre du pourcent. Les conclusions sont les mêmes pour  $I(40,00)$ . Or c'est le rapport  $I(32,00)/I(40,00)$  qui est intéressant. Dès lors, la précision sur  $I(32,00)$  et  $I(40,00)$  n'était pas suffisante.

Un développement de logiciel a alors été réalisé pour déterminer le maximum  $[I(M/q)]_{\max}$ , c'est-à-dire le "sommet" du pic pour  $I(32)$  et  $I(40)$ , c'est-à-dire pour  $O_2$  et Ar respectivement. Pour cela, huit canaux supplémentaires ont été créés : il s'agit de recueillir les courants ioniques pour les rapports M/q de part et d'autre de M/q=32,00 et 40,00. Les canaux ainsi créés sont :  $I(M/q-0,15)$ ,  $I(M/q-0,05)$ ,  $I(M/q+0,05)$  et  $I(M/q+0,15)$ .

Le but est alors de trouver une courbe théorique qui passe au plus près de ces points. Il s'agit de minimiser l'écart entre les points expérimentaux et la courbe arbitraire en effectuant une régression linéaire (méthode des moindres carrés à l'aide de la fonction "solveur" du logiciel EXCEL).

Nous avons choisi une forme de pic gaussienne :

$$I(M/q) = A * e^{\left( -\frac{((M/q) - (M/q)_0)^2}{\sigma^2} \right)}$$



$$(M/q)_0 \text{ est l'abscisse sur laquelle le pic est centré : } I[(M/q)_0] = [I(M/q)]_{\max} = A \quad (88)$$

Voici, sur la figure II-6, un exemple avec l'argon :

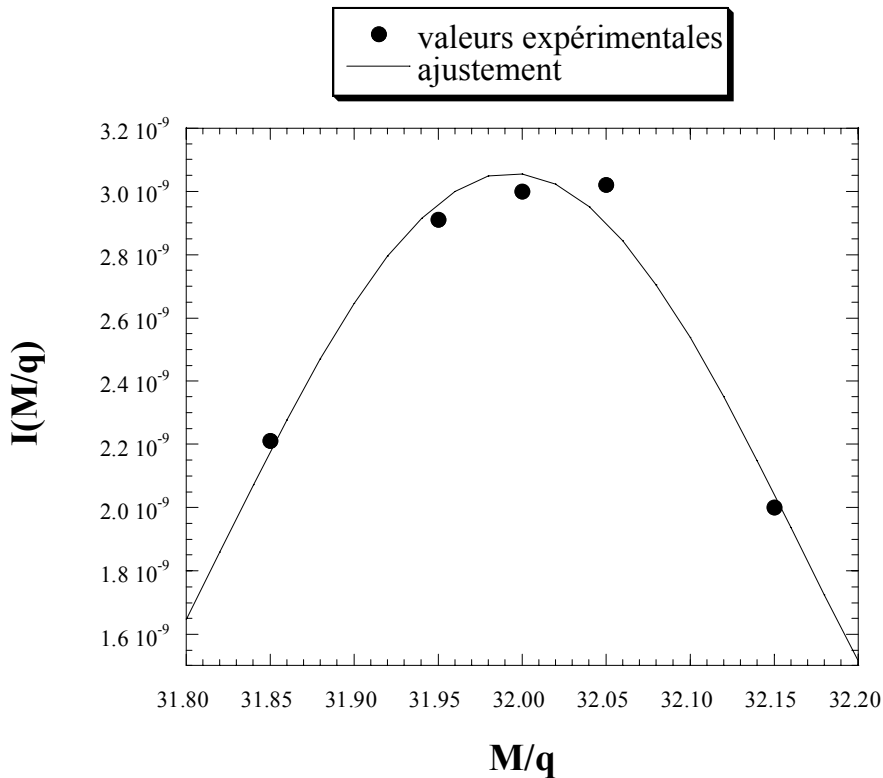


Fig. II-6 : Evolution du courant ionique pour des rapport M/q de part et d'autres de M/q=32.

Dans cet exemple (cf. figure II-6), au lieu d'être centré sur  $(M/q)_0=32,0000$ , le pic est centré sur 31,9946, soit une correction d'environ 5 pour mille.

Le paramètre le plus important est A puisqu'il correspond au sommet du pic et donc à la valeur du courant ionique recherché (cf. relation (88)). Désormais,  $I(40.00)$  et  $I(32.00)$  seront appelés  $I(40)$  et  $I(32)$ .

Toutes les 20 secondes environ, deux séries de 5 valeurs pour les courant ioniques relatifs aux rapports M/q de part et d'autre de M/q=32 et 40 sont enregistrées. Pour chaque série, un tableur fournit automatiquement les valeurs de  $I(32)$  et  $I(40)$  en fonction du temps t. Par conséquent, tous les rapports  $I(32)/I(40)$  reportés en fonction du temps sont des valeurs corrigées.

**b - Injection : évolution du rapport I(32)/I(40) en fonction du temps et exploitation**

Lors de l'injection, le rapport  $I(32)/I(40)$  évolue de manière complexe en fonction du temps quelle que soit  $P(O_2)$ . Les figures II-7, II-8, II-9 et II-10 en sont une illustration :

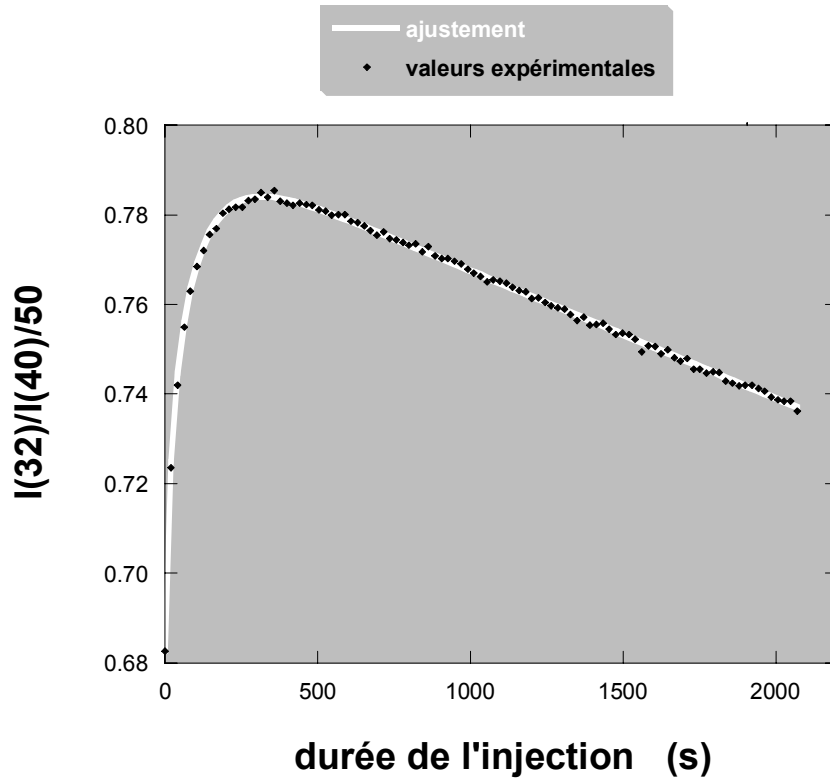


Fig. II-7 : Evolution du rapport  $I(32)/I(40)$  (normé à la composition nominale du mélange  $O_2$ -Ar dont le rapport des pressions partielles est 50/1) en fonction de la durée d'injection.  $P(O_2)_{init}=17,5$  mbar – (fraction  $O_2$  consommée)=25% -  $P(O_2)_{inj}\sim 0,22$  mbar.

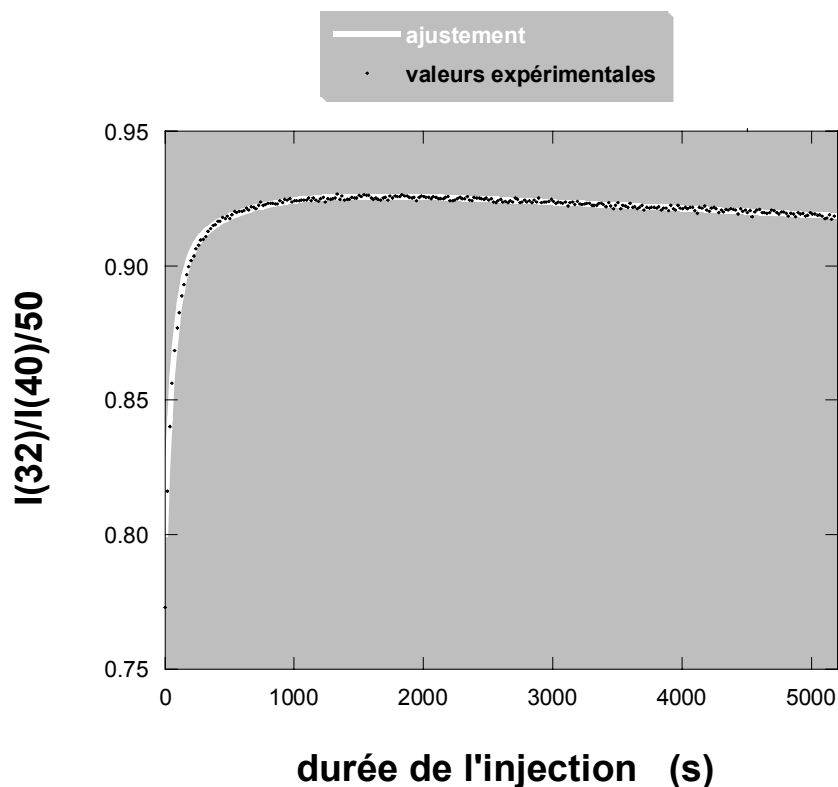


Fig. II-8 : Evolution du rapport  $I(32)/I(40)$  (normé à la composition nominale du mélange  $O_2$ -Ar dont le rapport des pressions partielles est 50/1) en fonction de la durée d'injection.  $P(O_2)_{init}=200$  mbar – (fraction  $O_2$  consommée)=25% -  $P(O_2)_{inj}\sim 0,27$  mbar.

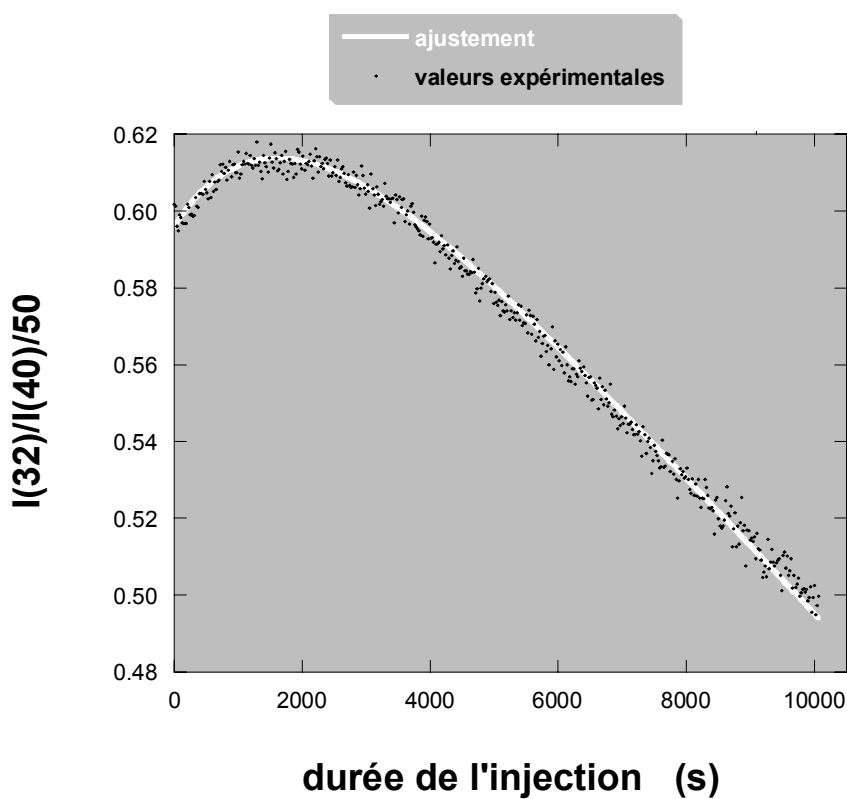


Fig. II-9 : Evolution du rapport  $I(32)/I(40)$  (normé à la composition nominale du mélange  $O_2$ -Ar dont le rapport des pressions partielles est 50/1) en fonction de la durée d'injection.  $P(O_2)_{init}=1$  mbar – (fraction  $O_2$  consommée)=25% -  $P(O_2)_{inj}\sim 0,01$  mbar.

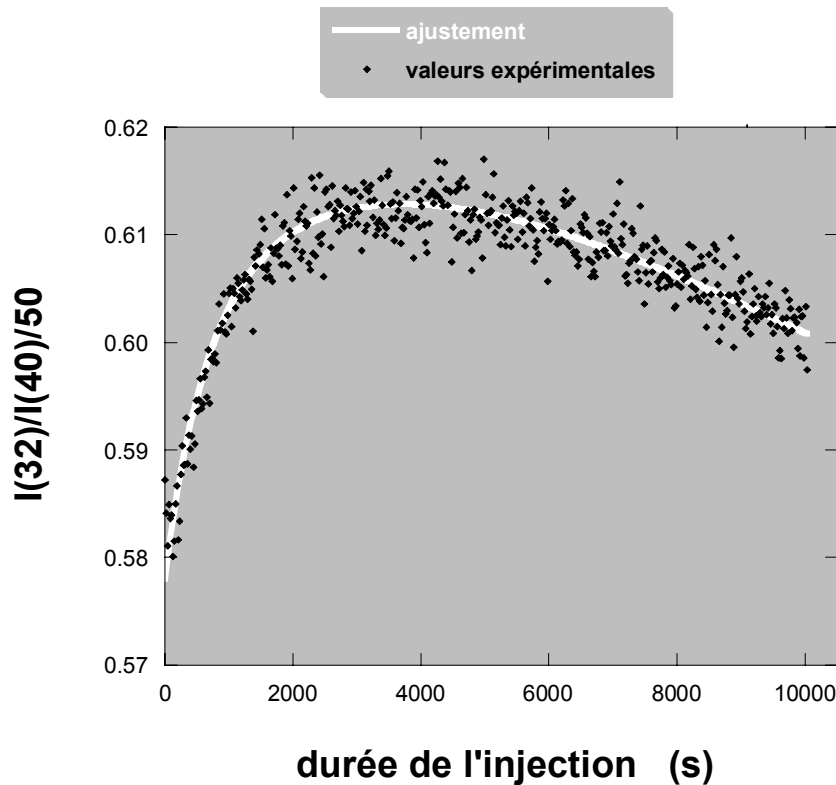


Fig. II-10 : Evolution du rapport  $I(32)/I(40)$  (normé à la composition nominale du mélange  $O_2$ -Ar dont le rapport des pressions partielles est 50/1) en fonction de la durée d'injection.  $P(O_2)_{init}=5$  mbar – (fraction  $O_2$  consommée)=25% -  $P(O_2)_{inj}\sim 0,01$  mbar.

Quelle que soit la valeur de pression d'injection, le rapport  $I(32)/I(40)$  évolue toujours de la même manière. Il croît, dans un premier temps, jusqu'à atteindre un maximum. Ensuite, la décroissance est linéaire, en tout cas, aux échelles de temps auxquelles nous nous intéressons.

Dans ces conditions d'injection, l'écoulement se fait par effusion, c'est-à-dire que le gaz le plus léger s'écoule plus rapidement. Dans notre situation, c'est l'oxygène qui s'écoule plus vite que l'argon. En conséquence, le mélange restant dans la cellule dilatée s'appauvrit en oxygène par rapport à l'argon en fonction du temps. Ce qui explique la diminution du rapport  $I(32)/I(40)$  dans le temps.

En partant de ce constat, la courbe  $I(32)/I(40)$  en fonction du temps ne devrait pas connaître de croissance en théorie du moins dans les premiers temps après le début de l'injection. Or l'écoulement ne se stabilise jamais avant 300 secondes soit 5 minutes quelle que soit la pression  $P(O_2)$  régnant dans la cellule avant expansion. L'origine de la durée de cette étape transitoire vient probablement d'interactions entre les molécules s'écoulant de la cellule ( $O_2$  et Ar) et celles adsorbées sur les parois. Cette constante de temps peut atteindre plusieurs heures pour les plus fortes expansions, ce qui reste incompris jusqu'à présent.

A pression d'injection identique, d'après les figures II-7, II-8, II-9 et II-10, cette constante de temps est d'autant plus grande que la pression d'oxygène dans la cellule isolée  $P(O_2)$  durant

l'irradiation est grande. Autrement dit, la constante de temps dépend du nombre de moles présentes dans la cellule dilatée.

Empiriquement, cette courbe, qui présente une allure identique quelles que soient les conditions d'irradiation et la pression d'injection  $P_{inj}$ , est la somme d'une fonction de type  $B*[1-\exp(t/\tau)]$  et d'une décroissance linéaire. Ces deux contributions sont chacune prédominante dans les deux phases de l'évolution temporelle de  $I(32)/I(40)$ .

La durée nécessaire pour atteindre la maximum de la courbe n'est pas une donnée reproductible. Le maximum de la courbe de  $I(32)/I(40)=f(t)$  n'est donc pas une donnée fiable. D'autant plus que la valeur du coefficient directeur de la partie linéaire n'est pas non plus reproductible par observation.

Il était alors nécessaire de trouver un critère qui reflétait la composition du mélange dans la cellule avant ouverture de la vanne d'injection. Autrement dit, il s'agit d'extrapoler l'évolution temporelle aux temps longs de  $I(32)/I(40)$  à l'instant  $t=0$  (soit l'instant où la vanne (10) est ouverte) :  $[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}$ . Ceci n'est possible que si la courbe expérimentale  $I(32)/I(40)=f(t)$  est la somme de courbes théoriques dont les paramètres ne sont pas trop nombreux à ajuster.

La procédure naturelle est de minimiser l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe somme des fonctions théoriques grâce à un ajustement par la technique des moindres carrés. Cette démarche n'a pas donné de bons résultats. La meilleure alternative était d'ajuster les paramètres "à la main".

Le compromis semblait difficile à trouver dans un premier temps car, pour les grandes expansions, il existait plusieurs ensembles de valeurs de paramètres "solution" pour la même courbe. Ceci n'était pas acceptable. Ce problème a été résolu en observant plus précisément chaque courbe expérimentale. La difficulté reposait sur le fait que la décroissance ne se faisait que très lentement. La position du maximum de la courbe était donc difficile à définir. Au final, après une observation fine, il existe bien un seul ensemble de valeurs de paramètres "solution" et donc une unique valeur de  $[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}$  pour chaque courbe.

La première partie de la courbe dont la croissance est celle d'une fonction de type  $S(t) = B*[1-e^{-(t/\tau)}]$  doit en fait être décomposée en deux fonctions pour que la courbe expérimentale soit ajustée correctement. Chacune de ces fonctions a une constante de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  différentes et des amplitudes  $B_1$  et  $B_2$  distinctes :

$$S_1(t) = B_1 * \left[ 1 - e^{-(t/\tau_1)} \right]$$

$$S_2(t) = B_2 * \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} \right]$$

Le plus difficile est de trouver le compromis entre les couples de paramètres  $(B_1, \tau_1)$ ,  $(B_2, \tau_2)$  et C car ils sont en quelque sorte corrélés.

La décroissance linéaire s'exprime comme suit :

$$S_3(t) = C * t + D$$

Finalement, les évolutions expérimentales de  $I(32)/I(40)$  en fonction du temps sont ajustées par la fonction somme  $S(t)$  suivante :

$$S(t) = S_1(t) + S_2(t) + S_3(t).$$

Soit 
$$S(t) = B_1 * \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} \right] + B_2 * \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} \right] + C * t + D$$

La valeur qui nous intéresse est donc la somme des valeurs des courbes  $S_1(t) + S_2(t)$  aux temps longs ( $t \rightarrow \infty$ ) et de la valeur de  $S_3(t)$  à  $t=0$  (avant que le phénomène d'effusion modifie les compositions relatives des différents constituants du mélange gazeux et notamment pour l'oxygène et l'argon), soit:

$$S_{t(\infty \rightarrow 0)} = B_1 + B_2 + D$$

soit 
$$\left[ I(32)/I(40) \right]_{t(\infty \rightarrow 0)} = B_1 + B_2 + D$$

Sur la figure II-11, ce sont les fonctions  $D + B_1 * \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)} \right]$  et  $D + B_2 * \left[ 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)} \right]$  qui ont été représentées par souci de commodité.

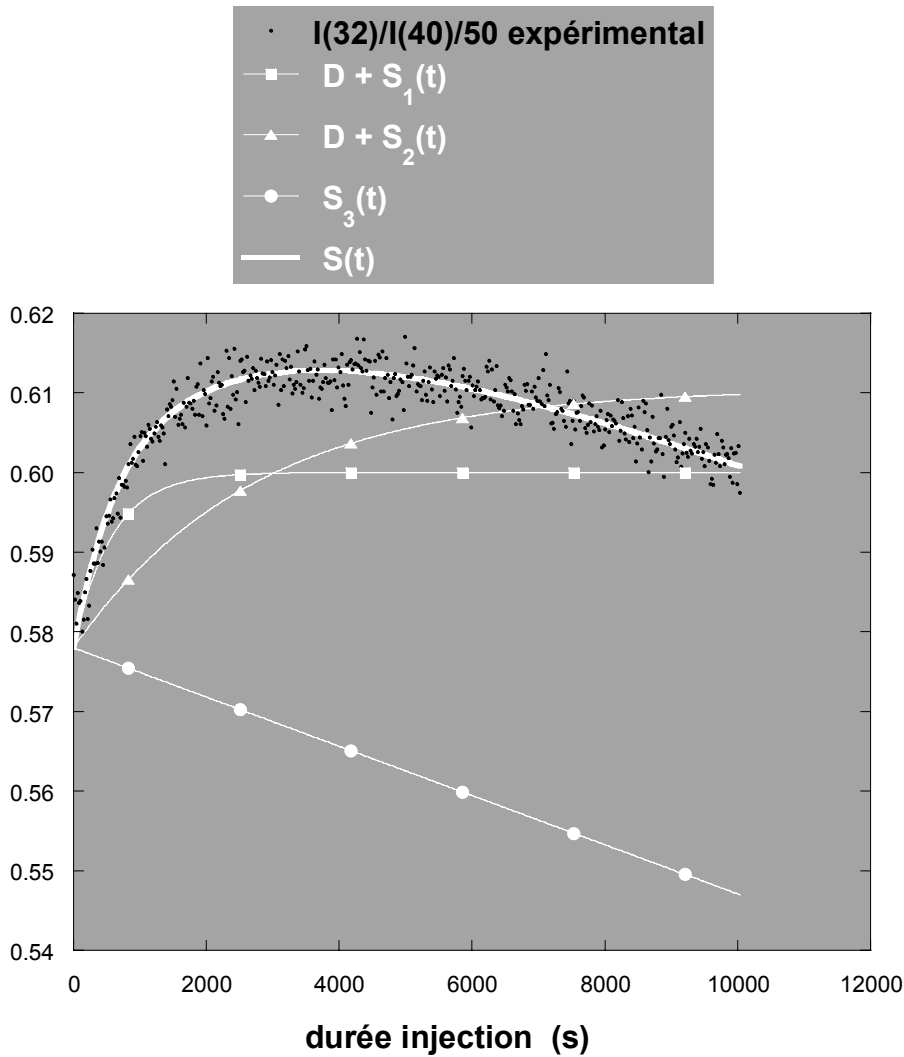


Fig. II-11 : Evolution du rapport I(32)/I(40)/50 et des différentes fonctions servant à ajuster la courbe expérimentale en fonction de la durée d'injection.  $S_1(t) = B_1 * [1 - \exp(-t/\tau_1)]$  ;  $S_2(t) = B_2 * [1 - \exp(-t/\tau_2)]$  ;  $S_3(t) = C * t + D$  ;  $S(t) = S_1(t) + S_2(t) + S_3(t)$ .

Ceci dit, pour les injections avec un faible nombre de moles initial, il n'est pas utile d'ajuster

avec les deux fonctions  $B_1 * \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)}\right]$  et  $B_2 * \left[1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)}\right]$ . Une seule de ces deux fonctions suffit.

**c - Injection : évolution du rapport I(2,00)/I(40) en fonction du temps et exploitation**

De la même façon que pour O<sub>2</sub>, les évolutions temporelles du rapport I(2,00)/I(40) sont ajustées par une somme de fonction exponentielle du type  $B * [1 - \exp(-t/\tau)]$  et d'une décroissance linéaire. Dans tous les cas de figures, l'ajustement se fait très facilement avec une seule partie exponentielle pour laquelle l'atteinte du stationnaire s'effectue beaucoup plus rapidement et

franchement que dans le cas de  $O_2$ . Les figures II-12 et II-13 montrent l'évolution temporelle du rapport  $I(2,00)/I(40)$  lors de l'injection de mélanges gazeux issus d'irradiation pour deux pressions d'injection (0,01 et 0,27 mbar).

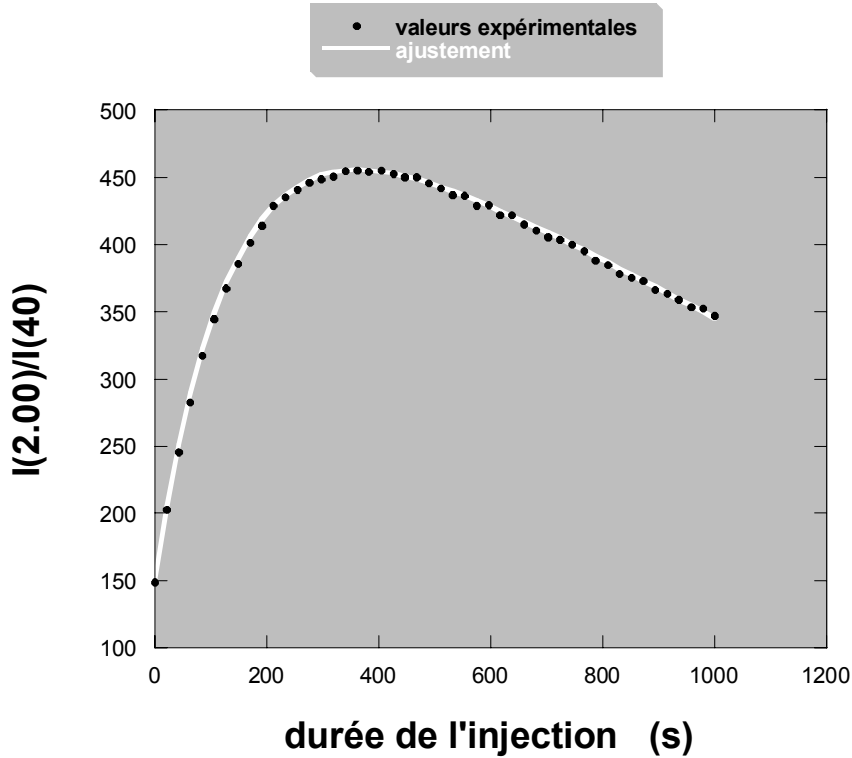


Fig. II-12 : Evolution du rapport  $I(2,00)/I(40)$  en fonction de la durée d'injection.  $P(O_2)_{init}=1$  mbar – (fraction  $O_2$  consommée)=25% -  $P(O_2)_{inj}\sim 0,01$  mbar.



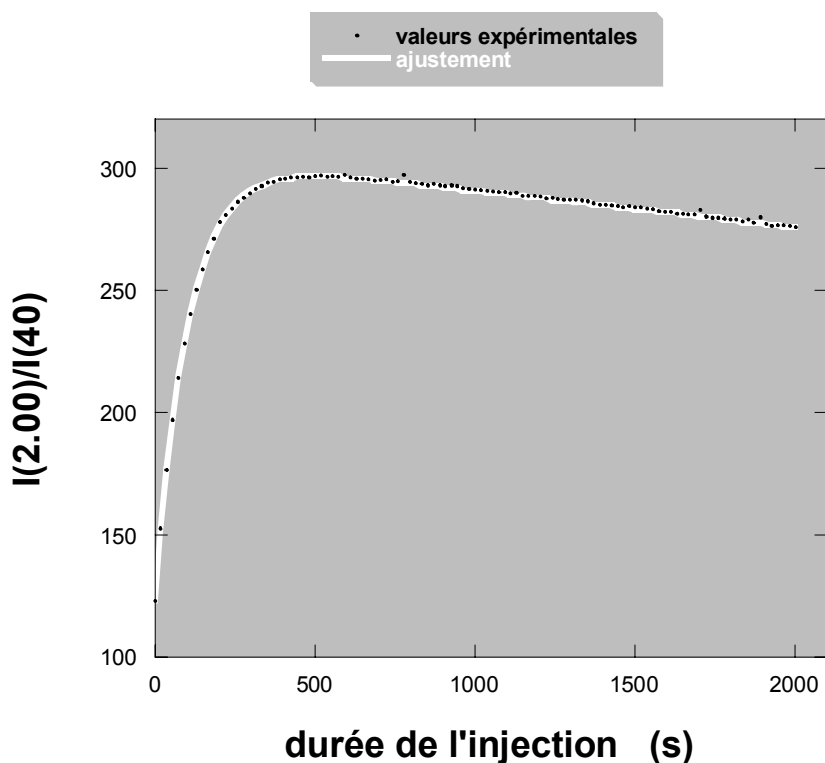


Fig. II-13 : Evolution du rapport  $I(2,00)/I(40)$  en fonction de la durée d'injection.  $P(O_2)_{mit}=200$  mbar – (fraction  $O_2$  consommée)=25% -  $P(O_2)_{inj}\sim 0,27$  mbar.

### 3 - Validation du dispositif

Comme l'oxygène est consommé durant l'irradiation, l'injection du mélange issu de l'irradiation ne se fait pas à la même pression d'injection partielle d'oxygène  $P(O_2)_{inj}$ . Il était donc indispensable de vérifier, dans un premier temps, la linéarité du rapport  $I(32)/I(40)$  en fonction de  $P(O_2)_{inj}$ .

D'autres études étaient également indispensables notamment l'influence de la pression dans la cellule isolée  $P(O_2)$ , celle de la pression partielle d'oxygène  $P(O_2)_{inj}$  juste avant l'injection et celle de la pression partielle d'hydrogène  $P(H_2)$  sur le rapport  $I(32)/I(40)$ . Elles ont toutes été réalisées avec le plus grand soin car elles reflètent les potentialités réelles du dispositif et conditionnent la qualité des résultats obtenus par la suite.

Pour autant, la détermination de la valeur du volume de la cellule a été la première de nos préoccupations.

### a - Détermination du volume de la cellule C et du "volume mort"

Il faut mentionner qu'il subsiste un volume mort, M (n°20 sur la figure II-2 page 127), lorsque la cellule est isolée par avancement du piston (7). Ce volume est situé entre le piston solidaire du porte-échantillon(s) et la bride solidaire du porte-fenêtre. Son origine est due à l'épaisseur du joint VITON (élastomère) qui assure l'étanchéité de la cellule dans sa configuration isolée. La connaissance de ce volume, certes limité à la dizaine de cm<sup>3</sup>, est utile avant tout pour les irradiations nécessitant une faible expansion.

Concernant la cellule proprement dite, il faut savoir que son volume varie très légèrement en fonction de la pression introduite. En effet, s'agissant des irradiations aux ions, une fenêtre d'Havar (alliage de composition : Co[42,5%]-Cr[20%]-Ni[13%]-Fe-W-Mo-Mn ; épaisseur = 4,45 μm) constitue la séparation entre le vide (~10<sup>-6</sup> mbar) (n°2 sur la figure II-2 page 127) de la ligne d'ions lourds <sup>13</sup>C<sup>5+</sup> et la cellule. Cette feuille se déforme en fonction de la pression. Du côté de la ligne de faisceau, le vide est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> mbar alors qu'en aval, la pression varie entre 1 et 200 mbar.

La fenêtre de la cellule utilisée aux électrons est, quant à elle, constituée d'inox (épaisseur : ~10 μm). La valeur du volume de la cellule dans cette configuration n'a pas pu, faute de temps, faire l'objet d'une étude approfondie sur la déformation de la fenêtre en fonction de la pression. Cette fenêtre se déforme aussi sous l'effet de la pression mais certainement dans une moindre mesure que celle en Havar car elle est plus épaisse (10 au lieu de 4,45 μm).

Il a été fixé arbitrairement de prendre comme valeur de volume de cellule avec la fenêtre en inox celle trouvée avec la fenêtre en Havar à la pression P(O<sub>2</sub>)=10 mbar. En effet, l'essentiel des pressions étudiées aux électrons se situe dans cette zone de pression. Cette valeur sera donc constante quelle que soit P(O<sub>2</sub>).

#### a.1 - Procédure de mesure

A priori, le volume de la cellule, C, et le volume mort, M, pourraient être déterminés géométriquement par les plans de construction. Mais les pièces sont raccordées à des vannes et des tubulures soudées de géométries mal définies, ce qui nous a dissuadé d'opter pour cette approche. Nous avons développé une autre approche basée sur des mesures de pression. L'idée de base est de mesurer la variation de pression quand on met en communication un volume inconnu V<sub>x</sub> avec un volume connu V<sub>c</sub>. En se basant sur la conservation de la matière et en considérant un gaz parfait, on a :

$$P_i V_x = P_f (V_x + V_c)$$

avec  $P_i$  et  $P_f$  les pressions avant et après mise en communication. Ce qui permet de déterminer  $V_x$ . Dans notre dispositif CIGALE, nous avons un volume mécaniquement bien connu qui est le volume généré par le déplacement du piston (7) :  $V_c = S x$  où  $x$  est le déplacement et  $S$  la surface du piston ( $143,1 \text{ cm}^2$ ).

La réalité est un peu plus complexe puisqu'il y a un volume mort et que nous devons introduire un capteur de pression pour faire la mesure. Pour ce faire, une jauge de pression absolue Barocell (23) (cf. figure II-2 page 127) a été installée en amont de la vanne d'isolation gauche (14). Evidemment, un nouveau volume inconnu est introduit, à savoir celui de la tubulure gauche et du Barocell que nous noterons volume B (24). Donc, nous avons trois volumes inconnus : C, M et B. Deux types d'expériences ont été menés. Le premier type consiste à mesurer le rapport entre C et B. Une pression choisie,  $P_1$ , est introduite dans le volume B qui est ensuite isolé par la fermeture de la vanne (14) d'isolation ; le vide est fait dans la cellule ; la cellule est isolée par la fermeture de la vanne (13) d'isolation. Puis, les volumes C et B sont mis communication et la pression  $P_2$  est relevée. On a alors :

$$P_1 B = P_2 (C + B) \quad \text{soit} \quad \frac{P_1}{P_2} - 1 = Q = \frac{C}{B}$$

Le second type de mesure consiste à introduire une pression  $P_1$  dans le volume (B + C) puis à tirer le piston d'une distance  $x$  et à relever la pression  $P_x$ . On a alors

$$P_1 (C + B) = P_x (C + B + M + x S) \quad \text{soit} :$$

$$\frac{P_1}{P_x} - 1 = \frac{M}{(B + C)} + \frac{1}{(B + C)} x S \quad \text{qui est de la forme}$$

$$y = \lambda + \alpha (S x) \quad (89)$$

$$\text{avec } y = (P_1/P_x - 1) ; \lambda = M/(B+C) \text{ et } \alpha = 1/(B+C)$$

Donc, si l'on reporte  $(P_1/P_x - 1)$  en fonction de  $xS$ , on obtient une droite de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $\lambda$ . Le volume de la cellule et le volume mort sont alors

$$C = 1/\left[\alpha(1 + Q^{-1})\right]$$

$$M = \lambda/\alpha$$

Deux autres perfectionnements ont été apportés à la procédure que nous venons de développer :

a) Quand la vanne (14) est ouverte ou fermée, le volume (B + C) est légèrement différent. Nous avons donc introduit un nouveau volume inconnu,  $v$ . Donc l'ensemble "cellule & Barocell" a : soit, vanne fermée, un volume (B + C), soit, vanne ouverte, (B + v + C). Une série de mesures, dont

le détail est donné dans l'annexe VII - F - page 289, nous a permis de calculer un rapport  $R = v/(B + C)$ .

b) Comme nous l'avons déjà mentionné, la fenêtre se déforme en fonction de la pression  $P$  dans la cellule. En conséquence, pour le volume de la cellule, nous avons considéré une fonction  $C(P)$  au lieu de la constante  $C$ . Cette fonction, ou plus précisément la fonction  $(v + C(P))/B$ , a été mesurée et ajustée par une loi puissance  $kP^y$ . Les détails sont donnés dans l'annexe VII - F - (page 289). Nous montrons, dans cette même annexe, que, formellement, si l'on considère le volume  $v$  et la variation de  $C$  avec  $P$ , on peut obtenir une équation linéaire du type de la relation (89). On déduit donc, par un ajustement aux moindres carrés,  $M$  et  $C(P)$ . Pour avoir une meilleure sensibilité sur l'ajustement, nous avons considéré, de manière itérative, des valeurs grandes de  $S_x$  qui donnent un approximant de la pente de la droite et des expansions petites qui donnent un approximant de l'ordonnée à l'origine.

### a.2 - Résultats

Toutes les mesures ont été faites avec de l'azote.

L'expression de  $C(P)$  en  $\text{cm}^3$  est la suivante, avec la pression  $P$  exprimée en mbar :

$$C(P) = 6,423 * (0,5488 * P^{0.0049} - 0,0285)$$

Le domaine d'étude de  $G(-O_2)$  en fonction de la pression  $P(O_2)$  est [1 – 200 mbar] d'où les valeurs extrêmes du volume de la cellule données dans le tableau II-14. La variation du volume de la cellule est donc d'environ 3% entre les extrema du domaine d'étude de pression.

P (mbar)	C(P) ( $\text{cm}^3$ )
1	3.34
200	3.43

Fig. II-14 : Valeurs du volume de la cellule en fonction de la pression totale pour les pressions extrema du domaine [1-200 mbar].

La figure II-15 présente l'évolution relative du volume de la cellule en fonction de la pression.

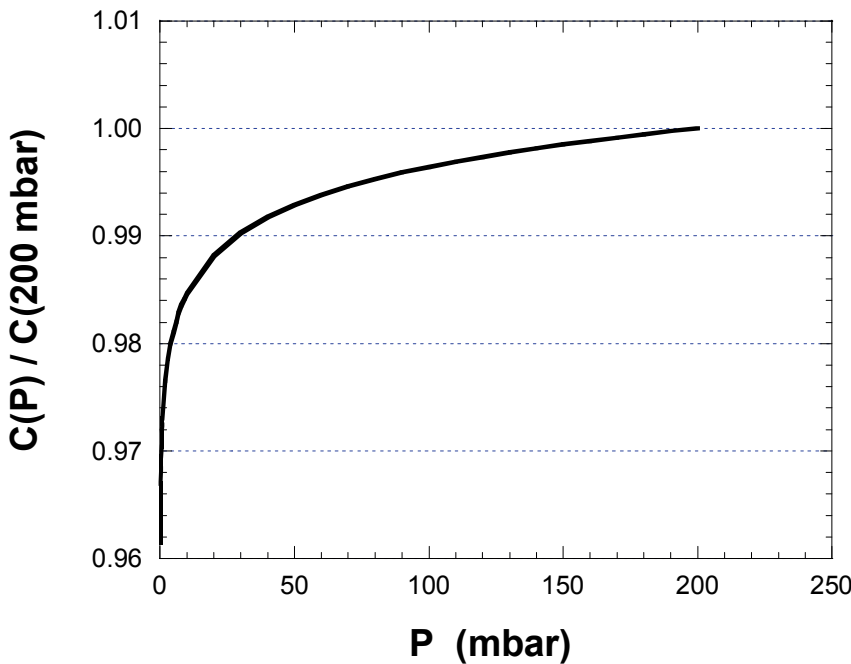


Fig. II-15 : Evolution du volume de la cellule C [normé à C(200 mbar)] avec la pression P entre 1 et 200 mbar.

Le volume mort a pour valeur :  $M = 12,05 \text{ cm}^3$

**b - Linéarité du rapport I(32)/I(40) en fonction de P(O<sub>2</sub>)<sub>inj</sub>**

Le but est de simuler la consommation d'oxygène qui se déroule durant une irradiation pour vérifier que la relation de proportionnalité entre le signal I(32) et le nombre de moles d'oxygène n'est pas affectée par des changements de pressions partielles P(O<sub>2</sub>).

La pression partielle d'argon P(Ar) reste constante durant l'irradiation. Ce qui se traduit par une diminution du rapport des pressions P(O<sub>2</sub>)/P(Ar). Par souci de reproductibilité, l'injection du mélange issu de l'irradiation subit la même expansion de volume que celui de l'étalonnage. La pression partielle d'injection d'oxygène est donc différente dans ces deux situations.

Il s'agit donc, ici, de vérifier que le rapport I(32)/I(40) reste proportionnel à la quantité d'oxygène bien que P(O<sub>2</sub>)<sub>inj</sub> varie. La pression choisie est P(O<sub>2</sub>-Ar)=25,5 mbar de façon à ce que P(O<sub>2</sub>)=25 mbar. Le choix de cette pression est motivé par le fait que, dans ces conditions, l'injection est courte, environ 30 minutes, puisque la décroissance du rapport I(32)/I(40) est atteinte rapidement. En effet, étant donnée la pression d'injection choisie (P<sub>inj</sub>=0,27 mbar), l'expansion est faible (~24 mm alors que les plus fortes expansions atteignent 134 mm).

En pratique, il est difficile de simuler une consommation de l'oxygène. En effet, cela revient à devoir réaliser des mélanges dans lesquels la proportion d'oxygène est plus faible que celle de

l'argon au regard de la composition initiale du mélange O<sub>2</sub>-Ar de la bouteille. Or, il faut partir de ce mélange. En somme, faire diminuer le rapport des pressions P(32)/P(40) se traduit par ajouter de l'argon au mélange O<sub>2</sub>-Ar. La proportion d'argon dans le mélange O<sub>2</sub>-Ar (Air Liquide) est de 2%. Pour simuler une consommation de 30% par exemple, il faudrait ajouter 0,6% de 25 mbar soit P(Ar)=0,15 mbar à un mélange P(O<sub>2</sub>-Ar)~25 mbar. Or, ce n'est pas raisonnable de mesurer une si faible pression avec les jauges de pressions que nous possédons.

La solution est alors de simuler une production : nous ajoutons de l'oxygène pur au mélange O<sub>2</sub>-Ar. En reprenant l'exemple ci-dessus, une production de 30% d'oxygène revient à ajouter 7,5 mbar d'oxygène pur, ce qui est mesurable avec une grande précision, cette fois-ci.

Simuler une production de 30 % en partant d'un mélange initial O<sub>2</sub>-Ar (P(O<sub>2</sub>)=25 mbar) pour arriver à un mélange dont P(O<sub>2</sub>)=32,5mbar, peut être "vu dans l'autre sens". En effet, en considérant les mélanges initial et final comme ayant respectivement P(O<sub>2</sub>)=32,5 mbar et 25 mbar, cela revient à une consommation d'oxygène (non pas de 30% certes, mais de 23%). Il réside, malgré tout, une différence entre ces deux manières de considérer l'évolution de P(O<sub>2</sub>), à savoir que le mélange initial O<sub>2</sub>-Ar ne possède pas la composition du mélange de la bouteille d'Air Liquide dans l'hypothèse de la consommation.

Le test simule les productions de 10, 20 et 30% d'oxygène.

Pour cela, quatre mélanges (O<sub>2</sub>-Ar)+(O<sub>2</sub> pur) ont été effectués (cf. tableau II-1), le mélange initial (ce qui revient à une production de 0%) étant la référence.

P(O <sub>2</sub> ) (mélange O <sub>2</sub> -Ar) (mbar)	P(O <sub>2</sub> ) pur ajouté (mbar)	P(O <sub>2</sub> ) ajouté [normée à P(O <sub>2</sub> ) initiale du mélange O <sub>2</sub> -Ar]	[I(32)/I(40)] [normée à la valeur pour production=0%]	Ecart expérimental/théorie
25.00	7.48	1.299	1.307	0.006
25.00	0.00	1.000	1.000	
24.98	5.00	1.200	1.208	0.007
24.98	2.49	1.100	1.105	0.005

Tableau II-1 : Tableau récapitulatif des tests de simulation de production d'oxygène durant une irradiation.

Il ressort de cette étude que le signal relatif à l'oxygène reste bien proportionnel à la quantité d'oxygène présent dans la cellule même lorsque la teneur en oxygène varie de 25-30%. L'écart à la linéarité est toujours inférieur à 1% (cf. tableau II-1). La relation de proportionnalité entre le signal I(32) et le nombre de moles d'oxygène n'est donc pas affectée par des changements de pressions partielles P(O<sub>2</sub>).

**c - Influence de la pression dans la cellule  $P(O_2)$  sur le rapport  $I(32)/I(40)$**

Le but est ici de connaître, à pression d'injection fixe, l'influence de la pression dans la cellule avant expansion sur le rapport  $I(32)/I(40)$ . Pour cela, de nombreuses injections ont été effectuées à partir du mélange  $O_2$ -Ar provenant de la bouteille d'Air Liquide. Le mélange dans la cellule a donc toujours la même composition quelles que soient les injections de cette étude.

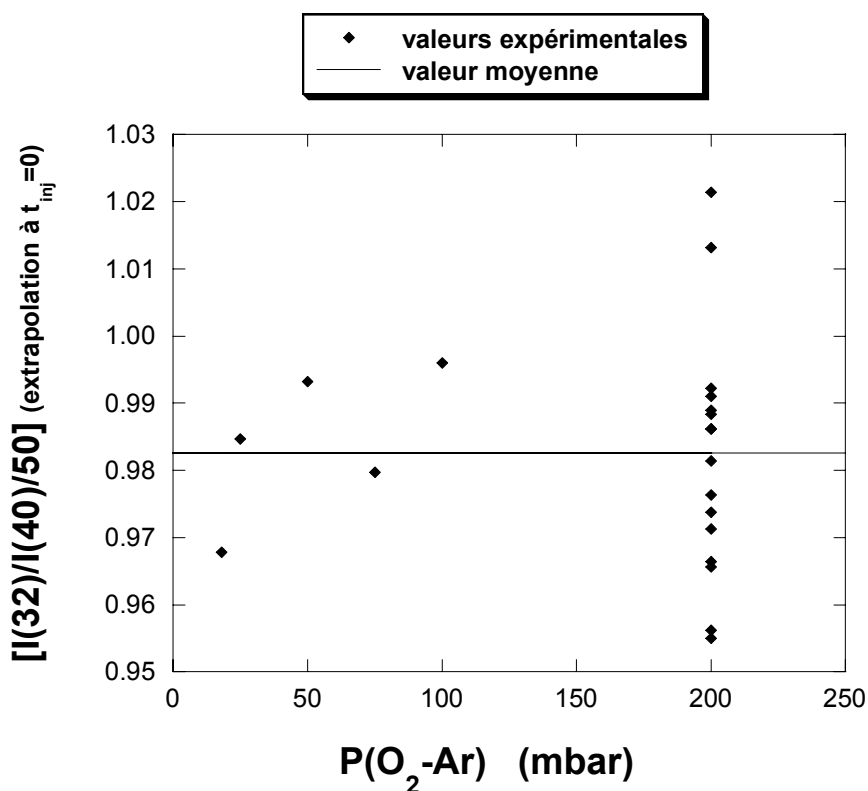


Fig. II-16 : La pression d'injection est fixe (0,28 mbar). Valeurs du rapport  $I(32)/I(40)/50$  (normé à la composition nominale du mélange  $O_2$ -Ar dont le rapport des pressions partielles est 50/1) en fonction de la pression d'oxygène introduite dans la cellule avant expansion. La dispersion relative par rapport à la droite moyenne (trait plein) est 1,7 %.

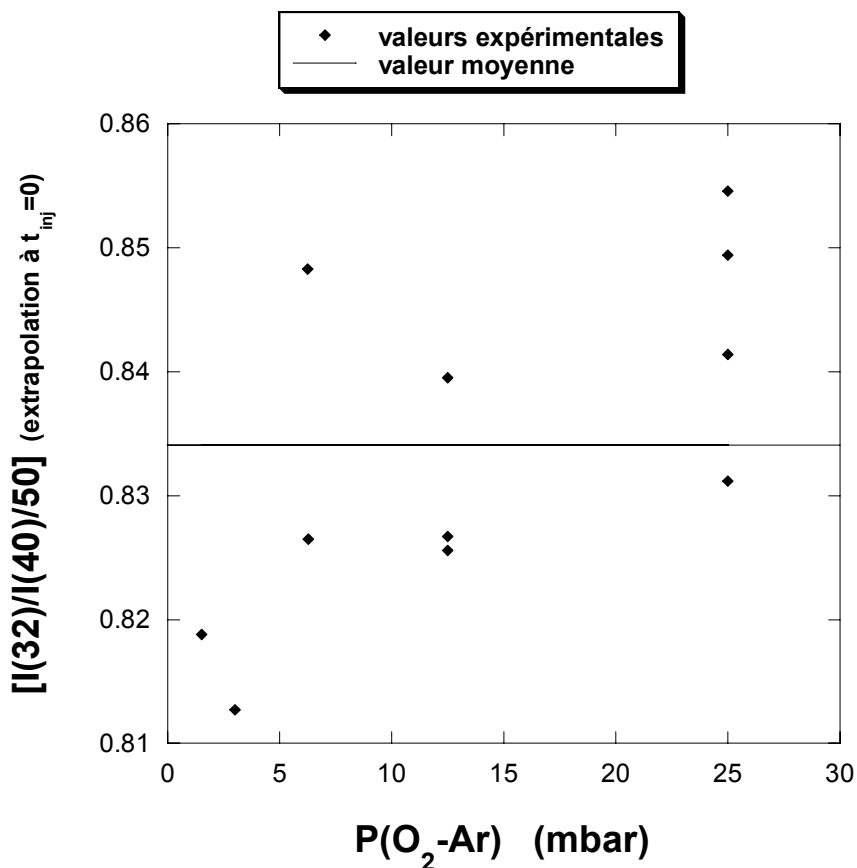


Fig. II-17 : La pression d'injection est fixe (0,035 mbar). Valeurs du rapport  $I(32)/I(40)$  en fonction de la pression d'oxygène introduite dans la cellule avant expansion. La dispersion relative par rapport à la droite moyenne (trait plein) est 1,6 %.

Pour les deux domaines de pression d'injection, la dispersion relative par rapport à la droite moyenne ne dépasse pas 1,7 % (cf. figures II-16 et II-17). Les nombreuses précautions prises pour gagner en précision sur les valeurs des courants ioniques  $I(32)$  et  $I(40)$  n'ont pas permis de descendre en deçà de cette valeur de dispersion.

Ces tests n'ont donc pas révélé une influence systématique de la pression dans la cellule avant expansion sur notre signal. Les écarts semblent simplement liés à des fluctuations statistiques dont l'origine n'a pas pu être déterminée.

Typiquement, une dispersion de 1,7 % pour une variation relative de pression de 17 % au cours d'une irradiation permet d'atteindre une précision de l'ordre de 10 % sur la valeur de la quantité de gaz  $\text{O}_2$  consommé. Ceci est vrai s'il n'y a aucune autre source d'incertitude, ce qui n'est pas nécessairement le cas en réalité.

En conséquence, l'objectif pour chaque irradiation est d'avoir une variation relative de pression supérieure à 20%. L'idéal est donc que cette variation soit de l'ordre de 25-30 % afin que la précision sur  $G(-\text{O}_2)$  soit inférieure à 10%.



#### **4 - Influence de la pression d'injection $P_{inj}$ sur le rapport I(32)/I(40)**

D'après la paragraphe précédent, les valeurs moyennes de I(32)/I(40)/50 (rapport I(32)/I(40) normé à la composition nominale du mélange O<sub>2</sub>-Ar) pour les domaines de pressions d'oxygène [25 - 200 mbar] et [1 - 25 mbar] sont respectivement 0,983 et 0,834, soit une diminution de 15 % alors que la pression d'injection diminue de 90 %.

L'influence de la pression totale d'injection est significative et indique un changement dans les régimes d'écoulement lorsque la pression d'injection  $P_{inj}$  varie. L'écoulement du mélange entre le micro trou et la chambre d'ionisation du spectromètre de masse ne se fait donc pas en régime parfaitement moléculaire.

#### **5 - Influence de la présence de H<sub>2</sub> sur le rapport I(32)/I(40)**

La consommation d'oxygène par l'EPDM durant l'irradiation s'accompagne de la production de plusieurs gaz. L'hydrogène est le gaz majoritairement créé. Lors de l'injection, l'écoulement de ce mélange ternaire doit certainement être différent de celui du mélange binaire étudié jusqu'à présent. Il était donc nécessaire de déterminer l'influence de la présence et de la pression de H<sub>2</sub> sur le rapport I(32)/I(40).

Comme  $G(H_2)$  ne dépend pas de  $P(O_2)$ , le rapport  $P(H_2)/P(O_2-Ar+H_2)$  est d'autant plus important que  $P(O_2)$  est faible. C'est pour cela qu'il a été choisi d'étudier l'influence de H<sub>2</sub> pour les cas les plus sensibles.

Différents mélanges ternaires O<sub>2</sub>-Ar-H<sub>2</sub> ont été réalisés toujours à partir du mélange O<sub>2</sub>-Ar d'Air Liquide.

Une première série de mélanges contient une pression partielle  $P(O_2-Ar)$  constante et égale à 25 mbar. C'est la pression partielle  $P(H_2)$  qui varie. La pression d'injection est donc différente pour tous les mélanges. Toutefois, elle reste de l'ordre de grandeur de la pression d'injection du domaine [25 - 200 mbar] puisqu'elle varie entre 0,28 et 0,50 mbar. La figure II-18 illustre cette première série de mesures.

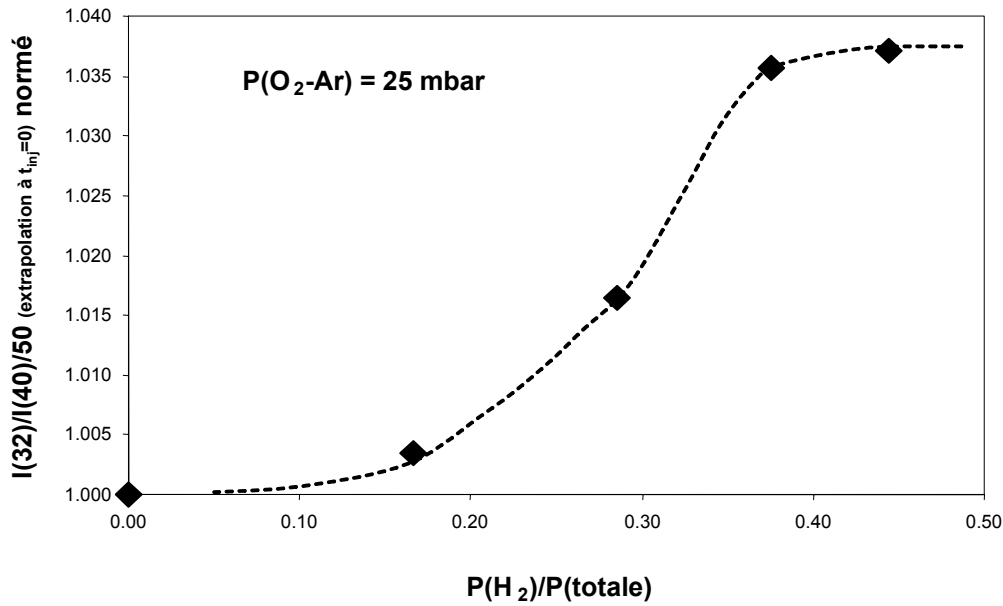


Fig. II-18 : Evolution du rapport  $I(32)/I(40)/50$  en fonction de la teneur en  $H_2$  du mélange ternaire pour le domaine de pressions d'injection [0,28-0,50 mbar]. Tous les mélanges contiennent une pression partielle  $P(O_2-Ar)$  identique : 25 mbar.

L'autre série de mesure s'intéresse à des mélanges dont la pression d'injection est de l'ordre de grandeur de celle du domaine de pression  $P(O_2)$  [1 - 25 mbar]. Elle varie entre 0,035 et 0,081 mbar. Les valeurs sont reportées sur la figure II-19.

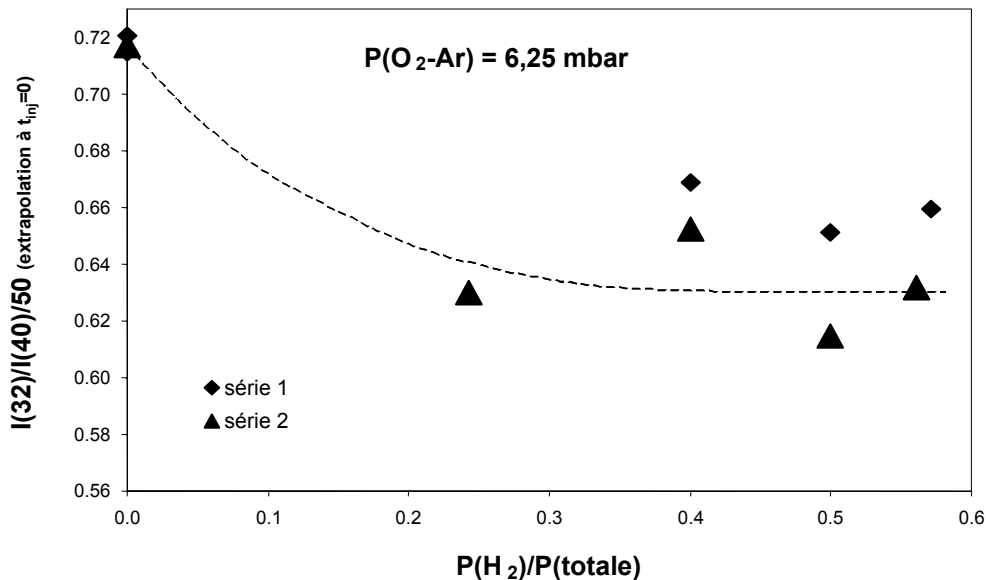


Fig. II-19 : Evolution du rapport  $I(32)/I(40)/50$  en fonction de la teneur en  $H_2$  du mélange ternaire pour le domaine de pressions d'injection [0,035-0,081 mbar]. Tous les mélanges contiennent une pression partielle  $P(O_2-Ar)$  identique : 6,25 mbar. Deux séries de mesures ont été effectuées à huit jours d'intervalle.

Pour la première série de mesures (cf. figure II-18), la proportion de  $H_2$  par rapport à la pression totale a atteint au maximum environ 50%. Bien que les compositions des mélanges ternaires varient beaucoup (entre 20 et 50 % environ) et engendrent ainsi des conditions d'injection nettement différentes, le rapport  $I(32)/I(40)$  varie peu, c'est-à-dire dans des proportions limitées à quelques pourcents. Ceci indique que les injections appartenant à chaque domaine se déroulent dans des régimes d'écoulement peu différents.

Pour ce qui est du domaine des pressions d'injection "basses" [0,035 - 0,081 mbar] (cf. figure II-19), l'influence de la présence de  $H_2$  est claire, contrairement au domaine des pressions d'injection "hautes" (cf. figure II-18).

L'influence de la présence de  $H_2$  n'est pas la même en fonction du domaine de pression d'injection. Le rapport  $I(32)/I(40)$  augmente avec la pression  $P(H_2)$  dans le premier cas (cf. figure II-18) et diminue dans le second (cf. figure II-19). Ces deux évolutions sont surprenantes et restent incomprises.

De toute façon, comme il s'est avéré que  $G(H_2)$  ne varie pas avec  $P(O_2)$ , il est très facile d'effectuer un étalonnage avec une teneur en  $H_2$  très proche de celle produite sous irradiation. La présence d'un mélange tertiaire n'induit pas d'erreur supplémentaire.

## C - Matériau étudié

### 1 - Présentation

Le matériau étudié est un copolymère constituant la matrice isolante des câbles de contrôle-commande K1 présents en ambiance nucléaire. Cet élastomère est l'EPDM-1,4 hexadiène (Éthylène-Propylène-Diène-Monomère). Il est obtenu par terpolymérisation du copolymère éthylène-propylène par le monomère 1,4 hexadiène. Il en résulte la présence d'insaturations (cf. figure II-20) constituant les sites de vulcanisation. Son nom commercial est le NORDEL 2722. Il a été fourni par la société Pirelli et est fabriqué par DUPONT DE NEMOURS.

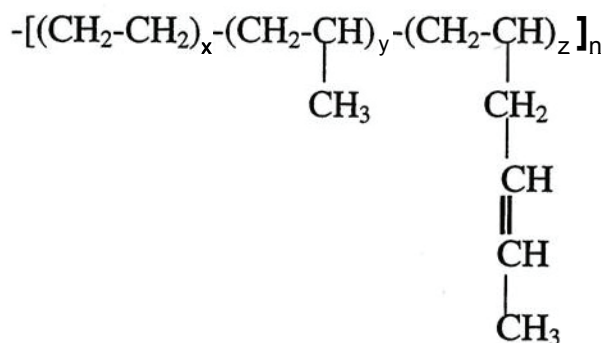


Fig. II-20 : Formule semi-développée de l'EPDM. Les teneurs relatives massiques x, y et z déterminées par Résonance Paramagnétique Nucléaire [49], valent respectivement 75%, 19% et 6%.

Les teneurs relatives massiques x, y et z (cf. figure II-20), déterminées par Résonance Paramagnétique Nucléaire [49], valent respectivement 75%, 19% et 6%.

Une analyse enthalpique de ce polymère [50] a permis de mesurer la température de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité. La température de transition vitreuse  $T_g$  correspondant au point d'inflexion du thermogramme est  $T_g = (-47 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Il est également observé une large transition endothermique due à la fusion des cristallites. L'enthalpie de fusion est obtenue par intégration du pic par rapport à la ligne de base :  $\Delta H = 59,5 \text{ J.g}^{-1}$  et la comparaison avec l'enthalpie de fusion du polyéthylène (PE) 100 % cristallin, qui est  $\Delta H_{\text{PE}} = 287 \text{ J.g}^{-1}$ , permet d'en déduire un taux de cristallinité d'environ 20 % pour l'EPDM NORDEL 2722.

La température de fusion  $T_f$ , prise au maximum, du pic est  $T_f = 46^\circ\text{C}$ . Cette valeur relativement faible suggère que seules les séquences polyméthyléniques courtes sont impliquées dans la formation de microcristallites. La taille de ces microcristallites est vraisemblablement très faible, de l'ordre du nanomètre, d'où leur faible point de fusion.

Une analyse en chromatographie d'exclusion stérique [51] dans l'orthodichlorobenzène à 140 °C a notamment permis de déterminer les paramètres moléculaires de l'EPDM NORDEL 2722 :

$$\langle M_n \rangle = 36\,000 \text{ g.mol}^{-1}, \langle M_w \rangle = 254\,000 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } IP = 7$$

$\langle M_n \rangle$  étant la masse molaire moléculaire en nombre,  $\langle M_w \rangle$  la masse molaire moléculaire en poids et IP l'indice de polydispersité.

La masse volumique est de  $\rho=0,87 \text{ g.cm}^{-3}$ .

## **2 - Mise en forme pour les irradiations**

Le matériau se présente au départ sous la forme d'une épaisse feuille d'EPDM d'environ 1 mm. Or, pour certaines pressions  $P(\text{O}_2)$ , l'épaisseur des échantillons doit être d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est obtenue par pressage à chaud en deux étapes.

Le premier pressage consiste à écraser une quantité importante d'EPDM brut entre deux disques d'acier poli de 100 mm de diamètre. Entre le polymère et chaque surface métallique, il y a une feuille de PET (polyéthylène téréphtalate) qui n'adhère pas à l'échantillon d'EPDM une fois fondu. Le PET présente l'avantage de ne relarguer aucun produit à la température utilisée (nous avons pris soin de le vérifier par spectroscopie infra-rouge). Le morceau brut d'EPDM est placé dans la presse. Les plaques chauffantes de la presse sont mises au contact des disques d'acier entre lesquelles se trouve le "sandwich" d'EPDM entouré des films de PET. Durant 5 minutes, l'ensemble est porté à 100 °C afin que la température s'homogénéise. Aucune pression n'est encore appliquée. A l'issue des 5 minutes, une pression de  $2,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  est appliquée durant 1 minute. Le morceau de polymère pressé est ensuite rapidement refroidi pour limiter la cristallisation.

Suivant l'épaisseur voulue, une certaine masse de polymère issu du premier pressage est à nouveau pressée entre 2 disques de PET à 100 °C pendant 1 minute sous une pression, cette fois-ci, de  $1,25 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  (la force de pression s'applique sur une surface de diamètre 75 mm). Des anneaux ainsi que des disques d'aluminium commerciaux sont utilisés pour ajuster l'épaisseur finale de l'échantillon. Le morceau d'EPDM est ensuite refroidi rapidement et découpé à l'emporte-pièce avec un diamètre de 20 mm. Connaissant la densité de l'EPDM ( $d=0,87$ ), l'épaisseur est déduite par pesée, avec une micro-balance, du disque d'EPDM supposé constant en épaisseur.

Les épaisseurs d'échantillons utilisés pour les irradiations vont de 20 à 130  $\mu\text{m}$ .

Nous n'avons pas extrait les échantillons. Cela n'avait pas été fait lors de la thèse de D. Corbin et nous voulions effectuer une étude comparative.

## **D - Les moyens d'irradiations**

Deux types de rayonnements ionisants aux pouvoirs d'arrêts nettement différents ont été utilisés pour irradier nos échantillons d'EPDM : des faisceaux d'ions carbone ((dE/dx) élevé) et d'électrons.

Les irradiations aux ions lourds ont été effectuées au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à CAEN sur la ligne moyenne énergie SME (Sortie Moyenne Energie). En ce qui concerne les électrons, les expériences ont eu lieu à l'Institut des NanoSciences de Paris à Jussieu (Université Paris 6).

### **1 - La ligne moyenne énergie du GANIL**

Le GANIL est un accélérateur avant tout dédié à la physique nucléaire. Les ions sont fortement accélérés à l'issue de leur passage dans deux cyclotrons à secteurs séparés CSS1 et CSS2. Ils acquièrent ainsi une énergie pouvant aller jusqu'à la centaine de MeV.A<sup>-1</sup>.

La ligne Sortie Moyenne Energie est, quant à elle, essentiellement dédiée à la physique du solide. L'énergie des ions est comprise entre 4 et 13 MeV.A<sup>-1</sup>. Ces ions n'ont alors subi qu'une seule accélération dans CSS1.

Nos irradiations ont toutes été réalisées avec des ions <sup>13</sup>C d'énergie 10,75 MeV.A<sup>-1</sup>. Le dispositif CIGALE est installé en bout de ligne (cf. figure II-21).

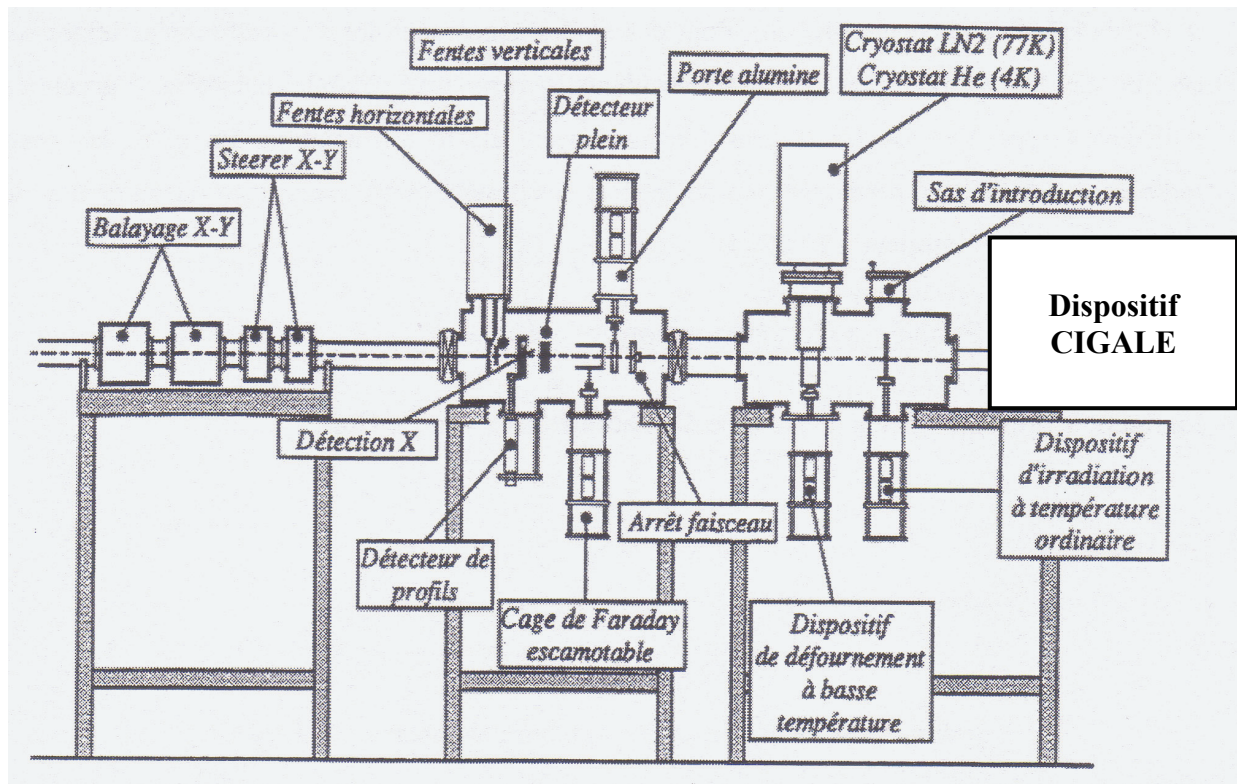


Fig. II-21 : Une partie de la ligne moyenne énergie du GANIL.

## 2 - Van de Graaff : accélérateur d'électrons

L'accélérateur Van de Graaff (cf. figure II-22) utilisé est un instrument qui permet de délivrer des faisceaux d'électrons ayant des énergies jusqu'à 2,5 MeV.

Nos irradiations ont toutes été effectuées avec des électrons d'énergie 1 MeV.

L'accélérateur Van de Graaff est un accélérateur électrostatique. A l'aide d'une haute tension de 50 kV, un premier peigne dépose des charges positives sur une courroie isolante. Un moteur entraîne ces charges qui sont alors collectées par un autre peigne. Les charges s'accablent et engendrent alors une différence de potentiel. Des électrons sont émis par chauffage d'un filament, focalisés et accélérés par cette différence de potentiel. Pour repousser le seuil de tension de claquage, l'ensemble de l'appareil est enfermé dans une enceinte remplie d'un mélange de gaz  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  sous une pression de 20 bars.

Comme dans le cas des irradiations aux ions, le faisceau est focalisé par des quadripôles et balayé par un jeu de dipôles.

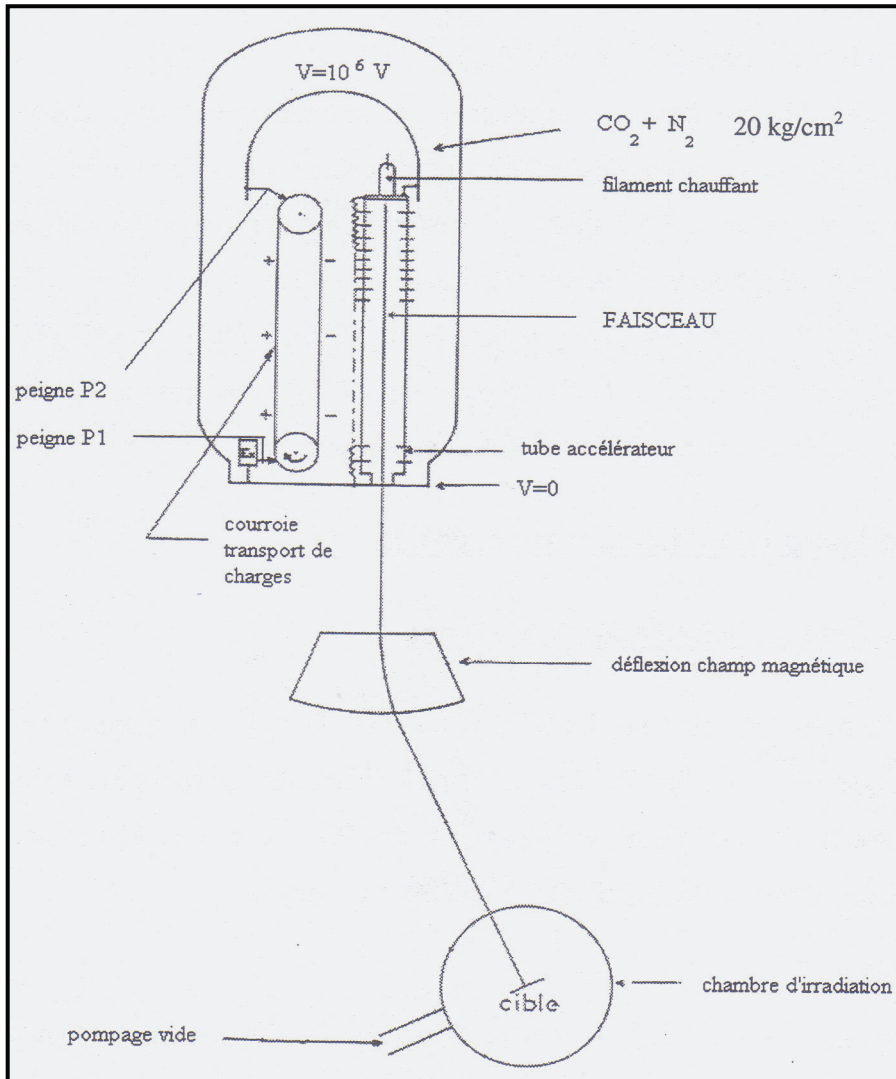


Fig. II-22 : Schéma d'un accélérateur Van de Graaff d'électrons.

### 3 - Dosimétrie pour les irradiations aux électrons et aux ions

#### a - Dosimétrie pour les irradiations aux ions

En pratique, le faisceau d'ions arrive sur l'échantillon d'EPDM après avoir été focalisé par des quadripôles (cf. steerers sur figure II-21). Un dispositif de balayage par des dipôles permet d'irradier la totalité de l'échantillon de façon homogène. Le flux est mesuré grâce à un dispositif basé sur la mesure de l'émission électronique secondaire.

La surface irradiée est définie par un jeu de quatre fentes Elle est calculée géométriquement en se basant sur la position des fentes, de l'échantillon et des aimants de balayage. Une feuille mince est interposée en permanence entre les fentes et l'échantillon. Le courant d'électrons secondaires,  $I_d$ , émis par cette feuille est mesuré en permanence et sert au suivi de l'intensité du faisceau, et de la charge reçue par l'échantillon. La procédure nécessite au préalable de mesurer le



rapport,  $k$ , entre l'intensité du faisceau,  $I_f$  et  $I_d$  :  $k = I_f / I_d$ . L'interposition d'une cage de Faraday permet la mesure de  $I_f$  correspondant à  $I_d$ . La fluence s'exprime alors comme  $F = (Q_d k) / (e q S)$ . La charge  $Q_d$  étant obtenue par intégration de  $I_d$ , le produit  $(e q)$  est la charge de l'ion et  $S$  la surface irradiée.

Une fois la fluence mesurée, la dose est déterminée d'après la relation (1) (page 24) à partir de la valeur calculée du pouvoir d'arrêt massique moyen.

### **b - Dosimétrie pour les irradiations aux électrons**

Etant donnée la différence entre les masses de l'électron primaire et celle du noyau des atomes de la cible, la perte d'énergie par collisions nucléaires est négligeable. De même, pour des électrons possédant une énergie de l'ordre du MeV, les rayonnements Bremsstrahlung et Cerenkov sont encore plus négligeables.

Par conséquent, les collisions inélastiques avec le cortège électronique des atomes de la cible constituent la voie principale de perte d'énergie des électrons primaires.

Le calcul de la dose déposée par des électrons projectiles dans un matériau est très difficile. D'une part, l'électron a un parcours sinueux, contrairement aux ions lourds de grande énergie. Il parcourt donc une distance supérieure à l'épaisseur du matériau. D'autre part, lorsque l'électron a traversé le matériau, il peut être rétrodiffusé par les parois internes de la cellule dans laquelle se trouve l'échantillon. Auquel cas l'électron traverse deux fois l'échantillon. De plus, ce deuxième passage induit un dépôt d'énergie plus important que lors de la première traversée puisque l'électron a perdu de l'énergie entre temps.

Pour suivre les trajectoires des électrons, il existe des logiciels de calcul du type Monte-Carlo. PENELOPE (PENetration and Energy LOSS of Positrons and Electrons in matter) en est un. Il permet de calculer les dépôts d'énergie dans la matière par les électrons par simulation numérique. Il permet, entre autre, de définir analytiquement la géométrie de la configuration expérimentale dans laquelle se trouvent la cellule et l'échantillon. La géométrie de nos échantillons est simple. C'est un cylindre de très faible épaisseur comparativement à son diamètre. En revanche, la géométrie de la cellule et notamment le porte-échantillon(s) est beaucoup plus difficile à modéliser. C'est pourquoi une autre méthode a été utilisée. Il s'agit d'utiliser la production de  $H_2$  comme dosimètre. L'hypothèse qui est faite est de supposer que ce rendement  $G(H_2)$  est constant quel que soit le flux, le rayonnement ionisant incident et la pression d'oxygène en particulier. Ceci est justifié, comme nous le verrons dans la partie III - E - 1 - (page 209). La mesure du nombre de

moles de H<sub>2</sub> produit donne donc la dose reçue. Mais cette mesure est faite a posteriori, et nous avons besoin d'une mesure durant l'irradiation nous donnant une bonne estimation de la dose.

Notre montage dispose d'un diaphragme de diamètre connu qui intercepte la partie extérieure du faisceau balayé. Le courant lu par ce diaphragme sert au suivi du flux. Dans un premier temps, nous avons installé une cage de Faraday, à la place du piston solidaire du porte-échantillon(s), de façon à intercepter le faisceau en aval de la fenêtre et du diaphragme de la ligne de propagation des électrons accélérés. Les courants mesurés sont appelés  $I_f$  et  $I_{dia}$ . La relation entre ces deux grandeurs est une relation de proportionnalité :  $I_f/I_{dia} = \text{constante} = k$ . Cela permet de calculer le flux, et par intégration du courant, la fluence avec le même principe que celui décrit pour les irradiations aux ions. Une irradiation d'une masse  $m$  de polymère est alors effectuée sous vide afin de mesurer la quantité du gaz H<sub>2</sub> créé pour une certaine fluence d'électrons incidents. La dose est d'abord calculée en supposant que les électrons ont une trajectoire parfaitement linéaire (et perpendiculaire aux faces de l'échantillon) et en ne considérant pas de rétrodiffusion, ce qui n'est pas vrai dans la réalité bien sûr. La valeur du pouvoir d'arrêt qui est prise est une valeur tabulée calculée par le logiciel ESTAR. La dose qui en découle, d'après la relation (1) (page 24), permet alors de calculer le rendement de création  $G(H_2)$ . Le  $(dE/dx)$  considéré précédemment est alors corrigé de sorte que le rendement  $G(H_2)$  expérimental soit égal à la valeur cible de  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  (que nous justifierons dans la partie III - E - 1 - (page 209). La correction apportée est de l'ordre de 1,3. Ce facteur correspond très approximativement au coefficient de rétrodiffusion des électrons par les parois internes de la cellule. Ceci est approximatif car, comme nous l'avons déjà mentionné, le pouvoir d'arrêt des électrons rétrodiffusés n'est pas celui des électrons incidents.

## **E - Mesure du rendement de consommation d'oxygène G(-O<sub>2</sub>)**

### **1 - Étalonnage**

Lorsque l'étude de G(-O<sub>2</sub>) est entreprise à une nouvelle P(O<sub>2</sub>), un étalonnage est effectué avant la série d'irradiations. Si le nombre de pas de dose est important, c'est-à-dire au delà de trois, un deuxième étalonnage a lieu.

Comme cela a déjà été mentionné, la quantité de H<sub>2</sub> introduit pour réaliser le mélange d'étalonnage avec O<sub>2</sub>-Ar est fonction des irradiations planifiées, c'est-à-dire en fonction de la masse de polymère et de la dose.

L'analyse du mélange gazeux d'étalonnage fournit alors les valeurs des courbes d'ajustement I(32)/I(40)/50 et I(2,00)/I(40) extrapolées à t=0 (cf. II - B - 2 - b - page 137) :

$\left[ \frac{I(32)}{I(40)} \right]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}}$  pour une certaine valeur P(O<sub>2</sub>) introduite

$\left[ \frac{I(2.00)}{I(40)} \right]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}}$  pour une certaine valeur P(H<sub>2</sub>) introduite

### **2 - Irradiation**

Rappelons que la consommation relative d'oxygène, entre le début et la fin de l'irradiation, doit avoisiner les 25-30 %.

Or, le rendement de G(-O<sub>2</sub>) varie avec la pression P(O<sub>2</sub>) [35,20,29]. Par conséquent, la valeur de ce rendement n'est pas connue à l'avance. Il faut donc anticiper approximativement sa valeur.

Le profil V<sub>ox</sub>(u) doit également être anticipé de façon à déterminer la valeur de l'épaisseur de l'échantillon par résolution de l'équation de diffusion de Fick.

Exceptée l'étude fine du rendement G(-O<sub>2</sub>) en fonction de la dose, les pas de doses sont, dans l'ensemble, peu différents et avoisinent les 100 kGy. La variation de P(O<sub>2</sub>) devant toujours avoisiner les 25-30 %, la quantité de polymère en découle. L'épaisseur choisie et la masse nécessaire déterminent le nombre d'échantillons. Les échantillons sont éventuellement découpés pour ajuster la masse. Ils sont ensuite placés dans des coupelles de façon à ce qu'ils soient séparés physiquement les uns des autres. Ces coupelles sont ensuite mises dans le porte échantillon(s).

Le mélange O<sub>2</sub>-Ar est introduit dans la cellule qui est ensuite isolée. L'irradiation est lancée. Le mélange gazeux est enfin injecté vers le spectromètre de masse.

L'exploitation des résultats d'analyse du mélange gazeux issu d'irradiation apportent les valeurs suivantes :

$$\left[ \frac{I(32)}{I(40)} \right]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi}}$$

$$\left[ \frac{I(2.00)}{I(40)} \right]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi}}$$

Une fois le rendement expérimental  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  déterminé, sa valeur est comparée à celle qui avait été prédite :  $G(-O_2)_{\text{pred}}$ .

Si  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  est très voisin de  $G(-O_2)_{\text{pred}}$ , cela signifie que l'oxydation est relativement homogène dans l'épaisseur du matériau.

Si  $G(-O_2)_{\text{exp}} < G(-O_2)_{\text{pred}}$ , cela ne pose pas de problème non plus car, dans ce cas, la limitation due à la perméation de l'oxygène est plus faible que celle prédite.

En revanche, si  $G(-O_2)_{\text{exp}} > G(-O_2)_{\text{pred}}$ , il faut calculer la limitation de l'oxydation en résolvant l'équation différentielle (78) (page 70) à partir de la valeur expérimentale trouvée  $G(-O_2)_{\text{exp}}$ . Si la limitation est importante, le(s) échantillons sont remplacés par des échantillons d'épaisseur plus faible. Une nouvelle série d'irradiations commence dans ce cas.

### 3 - Détermination de $G(-O_2)$

Pour la suite, les gaz sont supposés parfaits. La loi des gaz parfaits est donc appliquée dans toutes les situations.

La consommation d'oxygène requiert à la fois la connaissance de la quantité d'oxygène présent en début d'irradiation et celle en fin de l'irradiation.

Le nombre de moles consommées durant l'irradiation est donc :

$$n(-O_2)_{\text{irrad}} = n(O_2)_{\text{avant irradi}} - n(O_2)_{\text{fin irradi}}$$

Des irradiations ont été effectuées sans échantillon, c'est-à-dire des "BLANCS". Pour ces blancs, toute la procédure d'introduction de gaz  $O_2$ -Ar et des différentes relaxations dans les différentes parties du dispositif s'est effectuée dans les mêmes conditions qu'une irradiation habituelle. La seule différence est éventuellement la valeur de la dose car toutes les irradiations ne se font pas avec le même pas de dose.

La consommation d'oxygène durant un blanc est supposée proportionnelle uniquement à la dose.

Par conséquent, le nombre de moles réel consommé durant une irradiation est :

$$n(-O_2) = n(-O_2)_{\text{irrad}} - \left[ \frac{D_{\text{irrad}}}{D_{\text{irrad BLANC}}} \right] * n(-O_2)_{\text{irrad BLANC}} \quad \text{avec } n(-O_2) > 0$$

soit

$$n(-O_2) = \left[ n(O_2)_{\text{avant irradi}} - n(O_2)_{\text{fin irradi}} \right] - \left[ \frac{D_{\text{irrad}}}{D_{\text{irrad BLANC}}} \right] * \left[ n(O_2)_{\text{avant irradi BLANC}} - n(O_2)_{\text{fin irradi BLANC}} \right]$$

avec

$$n(O_2)_{\text{avant irradi}} = \frac{\left[ P(O_2)_{\text{avant irradi}} \right] * C \left( P(O_2 - Ar)_{\text{avant irradi}} \right)}{R * T_{\text{avant irradi}}}$$

$$n(O_2)_{\text{fin irradi}} = \frac{\left[ P(O_2)_{\text{fin irradi}} \right] * C \left( P(O_2 - Ar)_{\text{fin irradi}} \right)}{R * T_{\text{fin irradi}}}$$

$$n(O_2)_{\text{avant irradi BLANC}} = \frac{\left[ P(O_2)_{\text{avant irradi BLANC}} \right] * C \left( P(O_2 - Ar)_{\text{avant irradi BLANC}} \right)}{R * T_{\text{avant irradi BLANC}}}$$

$$n(O_2)_{\text{fin irradi BLANC}} = \frac{\left[ P(O_2)_{\text{fin irradi BLANC}} \right] * C \left( P(O_2 - Ar)_{\text{fin irradi BLANC}} \right)}{R * T_{\text{fin irradi BLANC}}}$$

Le spectromètre de masse délivre les courants ioniques I(32) et I(40). C'est le rapport I(32)/I(40) qui nous intéresse et plus particulièrement la valeur  $\left[ I(32)/I(40) \right]_{t(\infty \rightarrow 0)}$ . Cette valeur est proportionnelle à la quantité d'oxygène et inversement proportionnelle à celle d'argon. Rappelons que la quantité d'argon ne varie pas durant l'irradiation. Ainsi, à la fin de l'irradiation, la quantité est celle qui a été introduite dans la cellule avant le début de l'irradiation, c'est-à-dire  $n(Ar)_{\text{intr irradi}}$  soit :

$$n(Ar)_{\text{intr irradi}} = \frac{\left[ P(Ar)_{\text{intr irradi}} \right] * C \left( P(O_2 - Ar)_{\text{intr irradi}} \right)}{R * T_{\text{intr irradi}}}$$

La pression P(O<sub>2</sub>) présente dans la cellule à la fin de l'irradiation est déduite de l'étalonnage (étal) comme suit :

$$\begin{aligned}
 P(O_2)_{\text{fin irradi}} &= P(O_2)_{\text{étal}} * \frac{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi}} * n(\text{Ar})_{\text{intr irradi}}}{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * n(\text{Ar})_{\text{étal}}} \\
 &= P(O_2)_{\text{étal}} * \frac{\left\{ [I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi}} * \frac{P(\text{Ar})_{\text{intr irradi}} * C(P(O_2 - \text{Ar}))_{\text{intr irradi}}}{R * T_{\text{intr irradi}}} \right\}}{\left\{ [I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * \frac{P(\text{Ar})_{\text{étal}} * C(P(O_2 - \text{Ar}))_{\text{étal}}}{R * T_{\text{intr étal}}} \right\}}
 \end{aligned}$$

après simplification,

$$P(O_2)_{\text{fin irradi}} = P(O_2)_{\text{étal}} * \frac{\left[ [I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi}} * \frac{P(\text{Ar})_{\text{intr irradi}} * C(P(O_2 - \text{Ar}))_{\text{intr irradi}}}{T_{\text{intr irradi}}} \right]}{\left[ [I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * \frac{P(\text{Ar})_{\text{étal}} * C(P(O_2 - \text{Ar}))_{\text{étal}}}{T_{\text{intr étal}}} \right]}$$

La pression  $P(O_2)$  présente dans la cellule à la fin de l'irradiation du BLANC est :

$$P(O_2)_{\text{fin irradi BLANC}} = P(O_2)_{\text{étal}} * \frac{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi BLANC}} * n(\text{Ar})_{\text{intr irradi BLANC}}}{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * n(\text{Ar})_{\text{étal}}}$$

Il est utile de préciser que ces formules ne tiennent pas compte du dégazage des parois internes du dispositif, notamment celles de la rampe d'étalonnage, de la cellule et de la chemise. En fait, après vérification de données expérimentales, ce dégazage est négligeable pour  $O_2$ , de même que pour  $H_2$ . Le rendement de consommation d'oxygène  $G(-O_2)$  exprimé en  $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  se déduit de  $n(-O_2)$  (mol), de la dose  $D$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et de la masse d'échantillon  $m$  (kg) de la façon suivante :

$$G(-O_2) = \frac{n(-O_2)}{D * m} \quad \text{d'où la formule récapitulative suivante :}$$

$$G(-O_2) = \frac{1}{D^*m^*R} \left( \frac{[P(O_2)_{\text{avant irrad}}] * C(P(O_2 - Ar)_{\text{avant irrad}})}{T_{\text{avant irrad}}} - \left\{ \frac{[P(O_2)_{\text{étal}}] * C(P(O_2 - Ar)_{\text{étal}})}{T_{\text{étal}}} * \left[ \frac{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irrad}} * n(Ar)_{\text{intr irrad}}}{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * n(Ar)_{\text{étal}}} \right] - \dots \right. \right.$$

$$\left. \left[ \frac{D_{\text{irrad}}}{D_{\text{irrad BLANC}}} \right] * \left\{ \frac{[P(O_2)_{\text{avant irrad BLANC}}] * C(P(O_2 - Ar)_{\text{avant irrad BLANC}})}{T_{\text{avant irrad BLANC}}} - \left[ \frac{[P(O_2)_{\text{étal}}] * C(P(O_2 - Ar)_{\text{étal}})}{T_{\text{étal}}} * \left[ \frac{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irrad BLANC}} * n(Ar)_{\text{intr irrad BLANC}}}{[I(32)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * n(Ar)_{\text{étal}}} \right] \right\} \right\}$$

Pour passer à la vitesse de consommation d'oxygène  $V(-O_2)$  ou vitesse d'oxydation  $V_{ox}$ , il est nécessaire de connaître une grandeur supplémentaire, à savoir le débit de dose  $I$  puisque  $V_{ox} = G(-O_2) * I$ .

Le débit de dose  $I$  est proportionnel au flux de particules et au pouvoir d'arrêt du rayonnement ionisant dans l'EPDM. Ce pouvoir d'arrêt est connu. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, de connaître le flux moyen de particules durant l'irradiation. Ce flux est dit moyen car il n'est pas constant tout au long de l'irradiation surtout dans le cas d'irradiations aux ions. Le faisceau n'est pas toujours très stable. Il est nécessaire de le surveiller en permanence et il faut parfois quelques minutes de réglages avant de revenir à une valeur stable.

La moyenne du flux que nous avons prise n'est pas une moyenne temporelle. En effet, une très longue période avec un flux très faible abaisserait significativement la valeur du flux moyen alors que la fluence et donc la dose déposée durant cette période de flux faible serait très faible. Il est alors nécessaire d'effectuer une moyenne pondérée par la dose entre chaque valeur de fluence relevée à  $t_i$ . La figure II-23 représente le cas typique d'une irradiation durant laquelle le faisceau n'était pas stable.

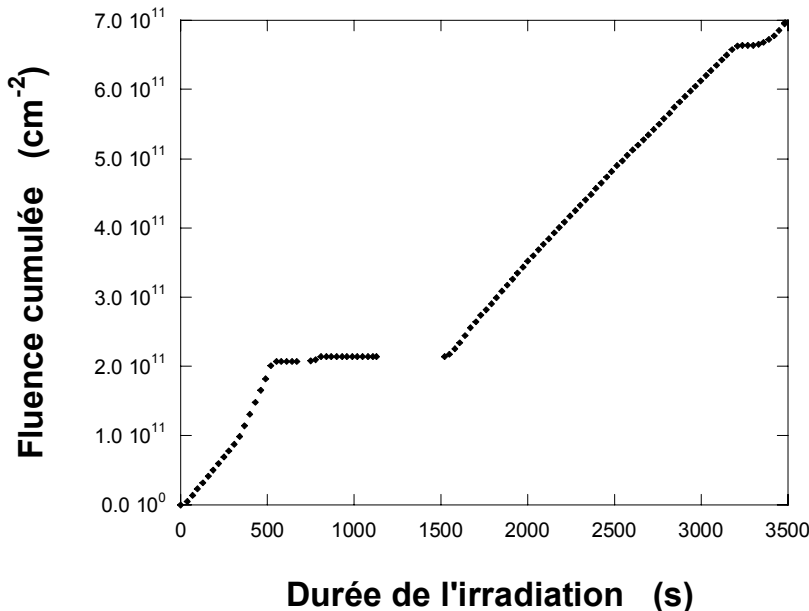


Fig. II-23 : Exemple d'évolution de la fluence cumulée en fonction du temps durant une irradiation.

L'expression du flux moyen est la suivante :

$$\text{Flux}_{\text{moyen}} = \sum_i \left\{ \frac{1}{(\text{fluence totale})} * \left[ \frac{1}{(D_{i+1} - D_i)} * \frac{[\text{fluence}(t_{i+1}) - \text{fluence}(t_i)]}{t_{i+1} - t_i} \right] \right\}$$



## **F - Mesure des rendements de gaz de radiolyse : H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub>**

L'intérêt du dispositif CIGALE est que les pressions partielles de tous les gaz, présents en quantité suffisante dans la cellule à la fin de l'irradiation, dont le rapport M/q est contenu dans l'intervalle [1-200], peuvent en principe être quantifiées.

Dans notre cas, l'irradiation d'EPDM en présence d'oxygène induit, en plus de l'hydrogène déjà mentionné, des molécules hydrocarbonées gazeuses [55], de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Nous n'avons fait des étalonnages que pour le cas de H<sub>2</sub>. C'est-à-dire que, faute de temps, nous n'avons jamais effectué des mélanges ternaires (O<sub>2</sub>-Ar + H<sub>2</sub>O), (O<sub>2</sub>-Ar + CO<sub>2</sub>) et (O<sub>2</sub>-Ar + CO).

### Hydrogène

En ce qui concerne H<sub>2</sub>, il est utile de mentionner que des étalonnages ont été faits pour chaque irradiation et que, en conséquence, le rendement de création d'hydrogène H<sub>2</sub> est calculé systématiquement. Si pour le cas de l'ion O<sub>2</sub><sup>+</sup>, on peut exclure toute interférence d'un autre ion de M/q=32, il est moins évident d'affirmer que le signal à M/q=2 provient exclusivement de H<sub>2</sub>. La fragmentation d'hydrocarbures conduit toujours à un peu de H<sub>2</sub>. V. Picq [55] a analysé, en anoxie, la production de molécules hydrocarbonées dans de l'EPDM-1,4 hexadiène. La seule molécule produite de manière significative est le méthane avec  $G(\text{CH}_4) = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ , soit avec un rendement 60 fois plus petit que celui de H<sub>2</sub>. Nous ne voyons aucun mécanisme susceptible de diminuer dramatiquement ce rapport quand l'irradiation est conduite en présence d'oxygène. De plus, le signal à M/q = 2 pour le méthane ne représente que 6% du signal du pic de base (CH<sub>4</sub><sup>+</sup>) [59]. Dans le cas d'irradiations aux ions carbone, nous ne possédons pas de valeur de rendement de méthane, mais des expériences menées sur d'autres polyoléfines (polyéthylène, polypropylène et poly 1-butène) ne montrent pas d'effet significatif du (dE/dx) pour la production de méthane, quand on passe d'une irradiation aux électrons à une irradiation aux ions carbone. Assurément, nous pouvons négliger toute contribution parasite d'hydrocarbures produits sous irradiation. L'autre contribution parasite possible au signal à M/q = 2 pourrait venir de H<sub>2</sub>O. Mais, nous verrons par la suite (cf. III - E - 2 - page 214) que nous ne détectons pas de production mesurable d'eau sous irradiation. Par ailleurs, comme il a été mentionné précédemment, le dégazage des molécules de H<sub>2</sub> des parois internes du dispositif est négligeable au regard de la quantité de

H<sub>2</sub> produite durant l'irradiation. Enfin, contrairement à O<sub>2</sub>, il n'y a pas de H<sub>2</sub> dans la cellule en début d'irradiation d'où l'expression suivante :

$$G(H_2) = \frac{1}{D \cdot m \cdot R} \left\{ \left[ \frac{[P(H_2)_{\text{étal}}] \cdot C(P(O_2 - Ar)_{\text{étal}})}{T_{\text{étal}}} * \frac{[I(2.00)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{fin irradi}} * n(Ar)_{\text{intr irradi}}}{[I(2.00)/I(40)]_{t(\infty \rightarrow 0)}^{\text{étal}} * n(Ar)_{\text{étal}}} \right] - \dots \right.$$

$$\left. \dots \left[ \frac{D_{\text{irrad}}}{D_{\text{irrad BLANC}}} \right] * \left\{ \frac{[P(H_2)_{\text{étal}}] \cdot C(P(O_2 - Ar)_{\text{étal}})}{T_{\text{étal}}} * \frac{[I(2.00)/I(40)]_{t_{inj}=0}^{\text{fin irradi BLANC}} * n(Ar)_{\text{intr irradi BLANC}}}{[I(2.00)/I(40)]_{t_{inj}=0}^{\text{étal}} * n(Ar)_{\text{étal}}} \right\} \right\}$$

Eau, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone

L'eau est détectée en suivant le signal de son ion moléculaire à M/q = 18. Comme pour le cas de M/q = 32, il n'y a pas, dans notre situation expérimentale, d'ion autre que H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, ayant un rapport M/q = 18.

Le dioxyde de carbone, est détecté en suivant le signal M/q = 44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>). Deux ions, provenant de molécules hypothétiquement présentes dans le mélange gazeux créé par l'irradiation, ont un rapport M/q = 44. Il s'agit de l'ion moléculaire acétaldéhyde (C<sub>2</sub>OH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et de l'ion moléculaire propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>). Ce sont des molécules assez grosses qui ne devraient pas être formées avec des rendements radiochimiques importants. Sans pouvoir être absolument affirmatifs, nous pensons que le signal M/q = 44 du CO<sub>2</sub> ne doit pas être significativement pollué par des contributions d'autres molécules.

Le cas du monoxyde de carbone est plus délicat. Cette molécule est détectée en suivant le signal de son ion moléculaire CO<sup>+</sup> dont le rapport M/q=28. Comme CO<sub>2</sub> est produit par irradiation et que sa fragmentation dans le spectromètre de masse donne CO<sup>+</sup>, une partie du signal de CO<sup>+</sup> provient de CO<sub>2</sub>. Pour connaître cette proportion de fragmentation, du CO<sub>2</sub> pur a été injecté dans le spectromètre de masse dans les mêmes conditions que lors des analyses des mélanges gazeux issus d'irradiation. Le suivi des signaux relatifs aux rapports M/q=28 et 44 pour respectivement les ions CO<sup>+</sup> et CO<sub>2</sub><sup>+</sup> a montré qu'il n'y avait que 10% de fragmentation. Quelles que soient les conditions d'irradiation, les valeurs absolues relatives aux rapports M/q=28 et 44 se sont toujours révélées être du même ordre de grandeur. Ceci prouve donc que le signal relatif au rapport M/q=28 provient essentiellement du gaz CO présent dans le mélange gazeux issu d'irradiation. L'ion moléculaire de l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>) a

un rapport  $M/q=28$ . C'est une pollution, sans doute négligeable, mais que nous ne pouvons rigoureusement exclure. Enfin,  $N_2^+$  a aussi un rapport  $M/q=28$ . C'est toujours une composante du vide résiduel qui doit être soustraite.

La production sous irradiation de l'eau, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone est faible. D'où l'importance de soustraire les courants ioniques de dégazage (l'étalonnage, ou le mélange d'irradiation sans échantillon, fait "office" de dégazage pour ces gaz) puisque ces gaz désorbent continuellement des parois internes du dispositif expérimental durant l'injection également. Par ailleurs, l'analyse est rendue plus délicate car l'évolution des rapports  $M/q = 18, 28$  et  $44$ , en fonction de la durée d'injection, ne peut pas être ajustée par des fonctions simples, comme cela était le cas pour  $O_2$  et  $H_2$ . Il convient alors de s'intéresser à l'évolution du courant ionique absolu  $[I(M/q)_{\text{dégaz}}]$  en fonction du temps et de l'ajuster par une fonction appropriée. Le plus simple est d'utiliser un polynôme. Cette fonction est ensuite soustraite point par point à la courbe  $[I(M/q)_{\text{irrad}}]=f(t)$  sur une durée n'excédant pas celle de l'étalonnage car un polynôme peut diverger très rapidement. Cependant, il ne faut pas oublier que l'étalonnage (ou l'irradiation sans échantillon) et l'irradiation n'ont pas eu lieu au même moment. Comme il s'agit de signaux absolus, il faut prendre en compte la dérive  $D(t)$  de ceux-ci dans le temps (cf. II - A - 2 - e - page 124). Elle se déduit de l'évolution du courant ionique de l'argon soit :

$$D(t) = \frac{\left\{ [I(40)]_{(t)}^{\text{irrad}} * \frac{P(\text{Ar})_{\text{intr irrad}} * C(P(O_2 - \text{Ar})_{\text{intr irrad}})}{R * T_{\text{intr irrad}}} \right\}}{\left\{ [I(40)]_{(t)}^{\text{dégaz}} * \frac{P(\text{Ar})_{\text{intr dégaz}} * C(P(O_2 - \text{Ar})_{\text{intr dégaz}})}{R * T_{\text{intr dégaz}}} \right\}}$$

L'expression finale du rendement de production pour  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  est :

$$G(\text{gaz}) = \frac{1}{D \cdot m} * \frac{P(\text{gaz})_{\text{étal}} * C(P(\text{O}_2 - \text{Ar})_{\text{étal}})}{R * T_{\text{étal}}} \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{[I(M/q)]_{(t)}^{\text{irrad}} - [I(M/q)]_{(t)}^{\text{dégaz}} * \frac{[I(40)]_{(t)}^{\text{irrad}} * n(\text{Ar})_{\text{intr irrad}}}{[I(40)]_{(t)}^{\text{dégaz}} * n(\text{Ar})_{\text{intr dégaz}}}}{[I(40)]_{(t)}^{\text{irrad}}} \right]_{t(\infty \rightarrow 0)} * n(\text{Ar})_{\text{intr irrad}} \\ \left[ \frac{[I(M/q)]_{(t)}^{\text{étal}} - [I(M/q)]_{(t)}^{\text{dégaz}} * \frac{[I(40)]_{(t)}^{\text{étal}} * n(\text{Ar})_{\text{intr étal}}}{[I(40)]_{(t)}^{\text{dégaz}} * n(\text{Ar})_{\text{intr dégaz}}}}{[I(40)]_{(t)}^{\text{étal}}} \right]_{t(\infty \rightarrow 0)} * n(\text{Ar})_{\text{intr étal}} \end{array} \right.$$

## **G - Conclusion**

Ce chapitre a été consacré à la présentation du lourd développement expérimental mis en œuvre pour concevoir et maîtriser le dispositif CIGALE.

Divers tests ont montré que le dispositif peut mesurer précisément de très faibles consommations d'oxygène dans une très large gamme de pressions d'oxygène, entre 1 et 200 mbar. La spectrométrie de masse, utilisée pour analyser quantitativement la composition de nos mélanges gazeux s'est révélée être une technique appropriée à notre mesure.

Ceci a été rendu possible grâce à plusieurs solutions originales. Le volume du vase d'expansion est variable, ce qui confère une grande versatilité à notre dispositif. D'autre part, pour s'affranchir des dérives inévitables de certains composants du spectromètre de masse, un gaz étalon interne, l'argon, est présent en faible quantité dans tous les mélanges analysés. Des outils développés à partir du logiciel EXCEL ont permis, d'une part, d'optimiser les valeurs des signaux recueillis par le spectromètre de masse, et d'autre part, de mettre au point une méthode fiable pour déterminer un critère commun représentatif de chaque injection de mélange gazeux.

Des tests ont montré que la présence de H<sub>2</sub> produit en quantité importante lors de l'irradiation ne posait finalement pas de problème, à condition de réaliser les étalonnages adéquats.

Simultanément, avec la mesure de la consommation d'oxygène, nous pouvons mesurer les rendements de formation des différents gaz de radiolyse. La quantification de H<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub> ne pose pas de problème instrumental.

Enfin, il est important de souligner le fait que notre dispositif permet de mesurer *in situ* la consommation d'oxygène. Cela permet donc de s'affranchir des effets de post-irradiation.

Chapitre III :  
Résultats expérimentaux



Le dispositif expérimental a été présenté dans le chapitre précédent ainsi que les diverses techniques permettant de mesurer le plus précisément possible les signaux provenant du spectromètre de masse. Nous y avons montré que notre dispositif est à même de mesurer des rendements de consommation d'oxygène avec une précision de l'ordre de 10%.

Nous voulions nécessairement nous placer dans des conditions d'oxydation sous irradiation la moins limitée possible par la perméation de l'oxygène dans l'épaisseur des échantillons. C'est pourquoi les irradiations ont été réalisées avec des échantillons très fins (jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ ). Pour pouvoir au préalable déterminer au mieux l'épaisseur de l'échantillon et pour éventuellement corriger a posteriori les rendements de consommation d'oxygène quand un léger profil d'oxydation existait, nous avons fait une étude de la consommation d'oxygène en fonction de l'épaisseur des échantillons. Cela nous a permis de calculer le coefficient de perméation de l'oxygène dans notre EPDM (partie A).

Les premières irradiations, aussi bien aux ions qu'aux électrons, ont montré des effets significatifs de non linéarité concernant l'évolution du rendement de consommation d'oxygène avec la dose. Nous avons donc étudié cet effet en détail, au moins pour une pression d'oxygène (15 mbar). Cela nous a permis de fixer notre méthode d'analyse des résultats quand nous faisons varier la pression d'oxygène ou le débit de dose (partie B).

Faute de temps, nous n'avons pas systématiquement étudié les effets du débit de dose. Pour les irradiations aux électrons, nous avons mesuré un effet clair du débit de dose à une pression d'oxygène (15 mbar). Nous n'avons pas observé d'effet du débit de dose pour les irradiations aux ions, mais nos données sont très fractionnaires (partie C).

L'essentiel de notre effort a porté sur l'effet de la pression d'oxygène (partie D). Les irradiations ont eu lieu dans un large domaine de  $P(\text{O}_2)$ , compris entre 1 et 200 mbar. Nous présentons les résultats bruts et nous détaillerons les différentes corrections que nous y avons apportées. D'une part, nous montrons que, partant d'une mesure expérimentale de la vitesse d'oxydation, il est toujours possible, par une méthode itérative de corriger la mesure de l'effet physique du débit de dose, le seul pré requis étant la connaissance de la variation relative de la vitesse d'oxydation avec la concentration d'oxygène. D'autre part, des irradiations sans échantillon ont montré une diminution de la quantité d'oxygène dans la cellule entre le début et la fin de l'irradiation. Ceci a imposé une correction qui s'est révélée significative pour les faibles  $P(\text{O}_2)$ .

Enfin les mesures du rendement de formation des gaz de radiolyse  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  sont présentées dans la partie E. Pour l'hydrogène, les résultats sont nombreux et quantitatifs. D'ailleurs, nous avons besoin de ces résultats pour calibrer précisément la consommation



d'oxygène. Quant à CO et CO<sub>2</sub>, il n'y a pas eu d'étalonnage. Nous ne pouvons pas fournir des valeurs absolues mais nous analyserons les effets de la dose, de P(O<sub>2</sub>), et de la nature de l'irradiation (électrons - ions) sur le rendement de ces gaz. Nous discuterons aussi dans cette partie nos résultats sur les gaz de radiolyse. En effet, nous réservons le chapitre suivant à l'analyse cinétique de la consommation d'oxygène.

Les conditions dans lesquelles se sont effectués tous les étalonnages et toutes les irradiations de cette thèse, ainsi que les résultats correspondants, sont récapitulés en détail sous forme de tableaux "bilan" dans l'annexe VII - G - (page 295).

## **A - Influence de l'épaisseur sur la consommation d'oxygène dans l'EPDM**

Il a été montré dans la partie I - C - (page 67) que l'oxydation pouvait ne pas être homogène dans l'épaisseur de l'échantillon. C'est l'effet physique du débit de dose. L'hétérogénéité, à une pression  $P(O_2)$  donnée, pour un échantillon d'épaisseur donnée, dépend du rendement en surface  $G(-O_2)_{\text{surface}}$ , du débit de dose, de l'évolution de  $G(-O_2)$  avec  $[O_2]$  et de la valeur de la perméation de l'oxygène dans le matériau considéré.

Notre approche dans ce travail a été d'anticiper la forme de l'évolution de  $V_{\text{ox}}$  en fonction de  $[O_2]$  (soit  $V_{\text{ox}}(u)$  (cf. figure I-16 page 73)). Pour pouvoir estimer l'hétérogénéité de l'oxydation dans chaque situation expérimentale, il nous manque donc la valeur du coefficient de perméation. Des valeurs existent dans la littérature [48] mais il nous a semblé préférable d'extraire cette grandeur en réalisant une étude en fonction de l'épaisseur.

La mesure expérimentale ne fournit qu'une valeur moyenne de la consommation d'oxygène par l'échantillon :  $G(-O_2)_{\text{exp}}$ . Plus l'échantillon est fin, plus la valeur de  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  se rapproche de celle de  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  (cf. figure III-2) et ainsi moins l'oxydation est limitée par la perméation de l'oxygène. L'intégrale normée du profil de  $G(-O_2)$  sur toute l'épaisseur de l'échantillon est égale au rapport  $G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$ . C'est justement cette égalité qui est exploitée par la suite.

En effet, la démarche adoptée pour l'étude qui va suivre est d'ajuster la valeur de la perméation de telle sorte que l'intégrale normée correspondante égale le rapport des valeurs expérimentales  $G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$  pour chaque échantillon de cette étude. Cette démarche présuppose donc la connaissance de la valeur du rendement en surface  $G(-O_2)_{\text{surface}}$ .

Quatre échantillons d'épaisseurs 24, 50, 240 et 251  $\mu\text{m}$  ont été irradiés aux ions dans les mêmes conditions :  $P(O_2)_{\text{initiale}}=10$  mbar,  $I\sim 300$   $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $D\sim 250$   $\text{kGy}$  (cf. tableau III-1 pour les conditions expérimentales). Le rendement  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  a été mesuré pour les quatre épaisseurs. Pour cette étude où seule l'épaisseur de l'échantillon varie, il nous a semblé plus précis de calculer la dose non pas à partir de la fluence et du pouvoir d'arrêt massique moyen mais à partir de la quantité de  $H_2$  produite et du rendement radiochimique de production de  $H_2$ . La valeur de  $G(H_2)$  prise ( $\sim 3,2 \cdot 10^{-7}$   $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ ) est celle correspondant à la valeur moyenne des valeurs des rendements  $G(H_2)$  déterminées lors des irradiations sous faisceaux d'ions aux autres pressions  $P(O_2)$  étudiées (cf. partie III - E - 1 - page 209).

Les données relatives à cette étude sont regroupées dans le tableau suivant :

épaisseur MOYENNE	P(O <sub>2</sub> ) moyen durant irradiation	consommation moyenne	G(-O <sub>2</sub> ) <sub>exp</sub>	incertitude sur G(O <sub>2</sub> )	G(-O <sub>2</sub> ) <sub>exp</sub> / G(-O <sub>2</sub> ) <sub>surface</sub>	perméation (ajustement)
( $\mu\text{m}$ )	(mbar)		( $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ )			( $\text{m}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ )
24.3	8.57	0.286	2.78E-07	7%	1.000	
251.3	9.68	0.064	6.31E-08	31%	0.227	1.47E-17
50.0	8.91	0.218	2.44E-07	9%	0.878	1.13E-17
239.5	8.70	0.261	5.79E-08	8%	0.208	1.25E-17

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif de l'étude du rendement  $G(-\text{O}_2)_{\text{exp}}$  en fonction de l'épaisseur des échantillons. Les différentes valeurs de perméation ajustées sont également présentées.

Il apparaît que la valeur de  $G(-\text{O}_2)$  pour l'échantillon de 50  $\mu\text{m}$  est très proche de celle de l'échantillon de 24  $\mu\text{m}$ . De ce fait, la valeur de  $G(-\text{O}_2)$  pour l'échantillon de 24  $\mu\text{m}$  peut être considérée comme étant la valeur en surface  $G(-\text{O}_2)_{\text{surface}}$ . La valeur du rapport  $G(-\text{O}_2)_{\text{exp}}/G(-\text{O}_2)_{\text{surface}}$  pour cet échantillon est donc posée comme étant égale à 1. La valeur de la perméation est donc ajustée pour les échantillons de 50, 240 et 251  $\mu\text{m}$ . Les valeurs résultant de cet ajustement se trouvent dans le tableau III-1.

Lors de l'irradiation de chaque échantillon, la consommation relative d'oxygène est différente. Par conséquent, les valeurs de  $G(-\text{O}_2)_{\text{exp}}$  n'ont pas été obtenues avec la même précision. La valeur finale de la perméation que nous avons obtenue est la moyenne de ces trois valeurs de  $G(-\text{O}_2)_{\text{exp}}$  pondérées par l'inverse de leur incertitude relative respective. Finalement, la valeur de  $p$  est  $(1,23\pm 0,14)\cdot 10^{-17} \text{ m}^2\cdot\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ .

La perméation correspond au produit de la solubilité du gaz dans le matériau étudié par le coefficient de diffusion de ce gaz :  $p=D\cdot S$ .

Seguchi et al. [48] ont travaillé sur des échantillons d'EPR (qui ne contient donc pas d'insaturation comme l'EPDM) sous rayonnements  $\gamma$ . Ils ont mesuré la solubilité et le coefficient de diffusion de l'oxygène dans leur matériau en fonction de la dose et de la température (cf. fig. III-1). Seul le coefficient de diffusion de l'oxygène varie avec les paramètres précédents, la solubilité restant quasiment constante. L'évolution de la perméation avec la dose, pour des température comprises entre 22°C et 28°C, fait apparaître une chute de l'ordre de 20 % lorsque la dose varie entre 0 et 450 kGy. Sur cette même figure, nous avons reporté la valeur de  $p$  retenue de nos expériences. Elle est sensiblement supérieure à la valeur donnée par Seguchi. Cette différence peut s'expliquer par la nature et la morphologie du matériau (le matériau peut, en effet, présenter une cristallinité différente en fonction de l'histoire thermique lors du pressage à chaud et du refroidissement).

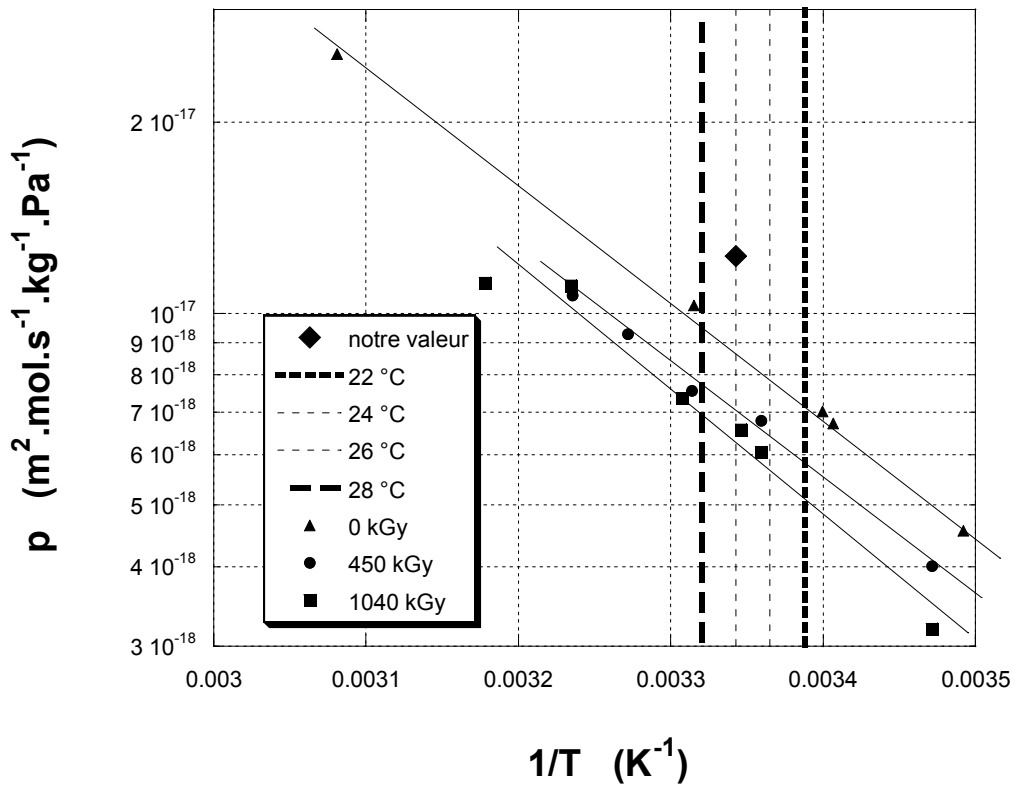


Fig. III-1 : Evolution de la perméation avec la température pour diverses doses cumulées (0, 450 et 1040 kGy). Exceptée notre valeur déterminée expérimentalement, les valeurs proviennent de la littérature [48].

Nos expériences n'ont pas toujours été menées à la même température (cf. annexes page VII - G - 295). En général, la température lors des irradiations aux ions était supérieure à celle lors des irradiations aux électrons. Nous n'avons pas tenu compte de cette variation et considéré un seul coefficient de perméation, à savoir  $(1,23 \pm 0,14) \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ .

La figure III-2 montre l'évolution théorique de  $G(-\text{O}_2)_{\text{exp}}/G(-\text{O}_2)_{\text{surface}}$  en fonction de l'épaisseur d'échantillon d'EPDM dans les conditions d'irradiation se rapprochant de celles de l'étude précédemment décrite. La seule différence réside dans la valeur de la consommation relative d'oxygène durant une irradiation, à savoir  $\sim 20\%$  (valeur correspondant à la moyenne des 4 valeurs trouvées pour les 4 échantillons de 24, 50, 240 et 251  $\mu\text{m}$ ).

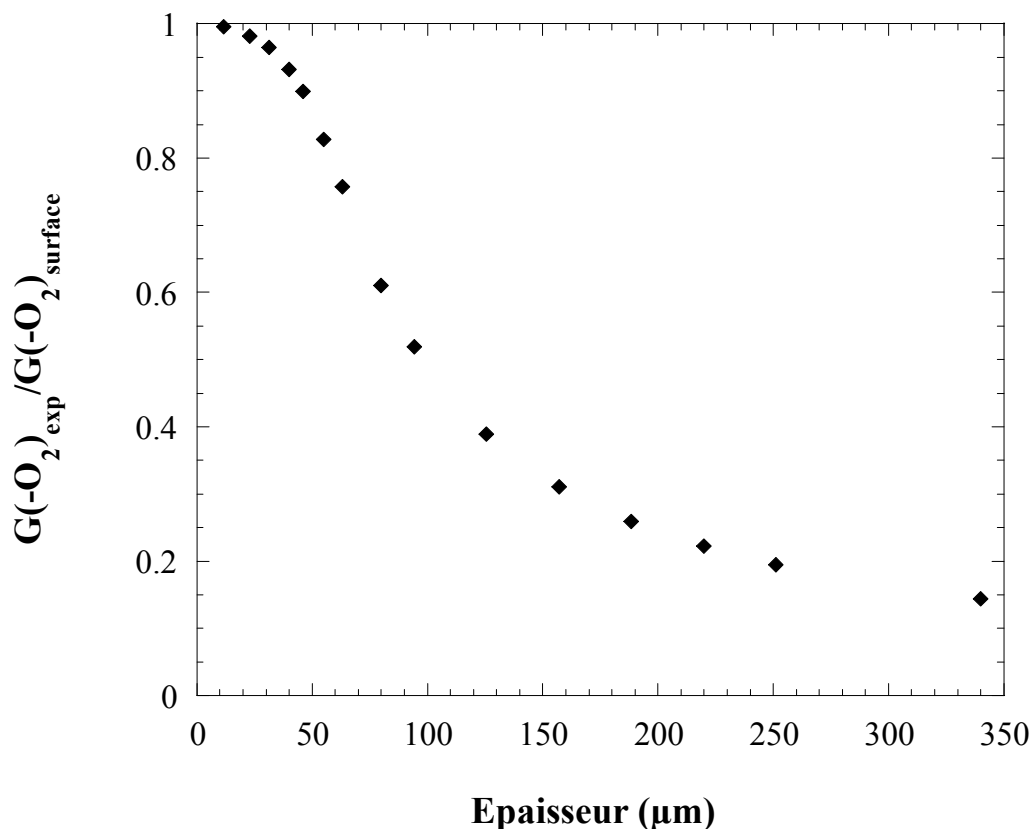


Fig. III-2 : Calcul de  $G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$  en fonction de l'épaisseur d'échantillon d'EPDM avec  $P(O_2) \sim 9$  mbar et  $p = 1,23 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Rigoureusement, dans le cadre de ce graphique,  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  correspond à la valeur de  $G(-O_2)$  qui serait mesurée en prenant le profil  $V_{\text{ox}}(u)$  choisi et la valeur de la perméation précitée.

La figure III-2 montre que la valeur de  $G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$  pour l'épaisseur  $L \sim 25 \mu\text{m}$  (soit l'épaisseur de l'échantillon le plus fin utilisé) est très peu différente de 1 (supérieure à 0,98). Cela signifie que notre hypothèse selon laquelle  $[G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}] = 1$  pour l'échantillon de  $24 \mu\text{m}$  est justifiée.

Pour estimer l'effet physique du débit de dose, on définit usuellement la notion d'épaisseur critique introduite par Gillen et Clough [66], épaisseur pour laquelle la consommation moyenne d'oxygène correspond à 90% de la consommation qui aurait eu lieu si le rendement  $G(-O_2)$  avait été constant et égal à celui en surface quelle que soit la profondeur dans l'échantillon (situation théorique qui n'existe, en fait, que pour une épaisseur nulle d'échantillon :  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  tend vers  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  lorsque l'épaisseur tend vers 0). L'épaisseur critique dans les conditions d'irradiation précitées (rappel dans le tableau III-2) notamment au débit de dose de  $300 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ , a été déterminée en ajustant l'épaisseur dans le cadre de la résolution de l'équation de diffusion de l'oxygène de telle manière que l'intégrale normée du profil de  $G(-O_2)$  sur toute l'épaisseur de l'échantillon soit égale à 0,9. Dans ces conditions, la valeur de l'épaisseur critique est  $L_c = 46 \mu\text{m}$ .

débit de dose	$P(O_2)$	perméation	$G(-O_2)_{\text{exp}} / G(-O_2)_s$	$L_c$
(kGy.h <sup>-1</sup> )	(mbar)	(m <sup>2</sup> .mol.s <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )		(μm)
~300	8.96	1.23E-17	0.9	46.0

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif des conditions dans lesquelles a été déterminée l'épaisseur critique  $L_c$ .

Il est intéressant de comparer les prédictions pour  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  en fonction de l'épaisseur obtenue en faisant le calcul complet (tel que nous l'avons effectué précédemment) et en utilisant un modèle très simplifié dit modèle créneau (cf. figure III-3). Ce modèle suppose que l'oxydation se produit de manière homogène sur chaque face de l'échantillon uniquement sur une épaisseur de  $0,5*L_c$ . L'écart relatif entre les deux courbes présentées sur la figure III-3 est représenté en annexe VII - C - (cf. figure VII-1 page 277). Dans cette même annexe, la figure VII-2 montre que l'ajustement des valeurs expérimentales par le modèle créneau fournit des valeurs proches de la valeur de la perméation trouvée dans le cadre du calcul complet.

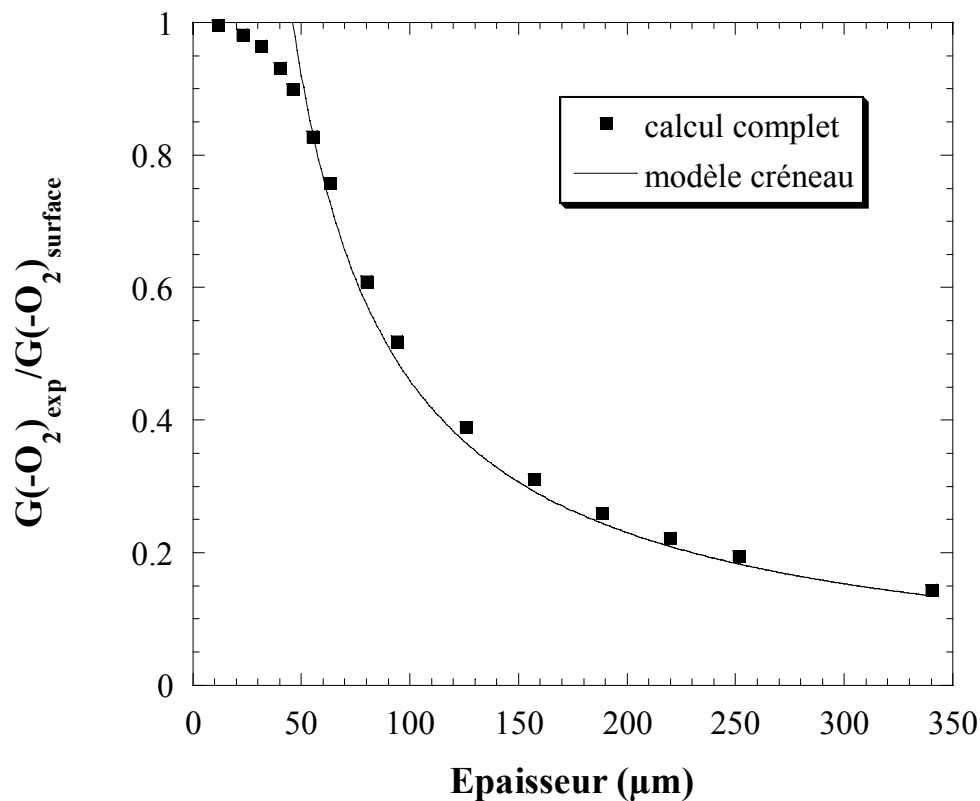


Fig. III-3 : Evolution du rapport  $G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$  en fonction de l'épaisseur d'échantillon avec  $P(O_2) \sim 9$  mbar pour deux cas. Symboles carrés : calcul complet. Trait plein : modèle créneau avec une épaisseur critique  $L_c = 46 \mu\text{m}$  déterminée par le calcul complet.

Dans le cadre du modèle de cinétique homogène stationnaire simplifié par l'expression  $k_5 = 2 * \sqrt{k_4 * k_6}$ , la valeur de l'épaisseur critique en fonction de la pression  $P(O_2)$  est donnée par l'expression ci-après [52] :

$$L_c = \sqrt{\frac{\alpha_c * p * P(O_2)}{\beta + 1 * [G(-O_2)_{surface}] * I}} \quad (90)$$

qui peut s'écrire :

$$L_c = \sqrt{\frac{X * p * P(O_2)}{[G(-O_2)_{surface}] * I}} \quad (91)$$

avec  $X = \frac{\alpha_c}{\beta + 1}$

$\beta$  est une grandeur proportionnelle à  $P(O_2)$  : 
$$\beta = \frac{P(O_2)}{[P(O_2)]_{0,5}}$$

où  $[P(O_2)]_{0,5}$  est la valeur pour laquelle la vitesse d'oxydation est égale à la moitié de la valeur à saturation obtenue aux pressions les plus élevées.

En calculant le profil d'oxydation dans le cadre du modèle général simplifié, Gillen et Clough [66] calculent les valeurs de  $L_c$  en fonction de  $\beta$ . Ceci leur a permis de donner l'évolution de  $\alpha_c$  en fonction de  $\beta$ . Ces résultats sont reportés sur la figure III-4 (en fait, c'est  $[\alpha_c/(\beta+1)]=X$  qui a été tracé ; l'expression (90) est transformée en (91)). Nous considérons une fonction  $v(u)$  différente de celle prédite par le modèle général simplifié. Il est donc intéressant de comparer les épaisseurs critiques. Nous pouvons calculer  $L_c$  en fonction de  $P(O_2)$  et celle-ci peut s'écrire sous la même forme que l'équation (91). Dans notre cas,  $[P(O_2)]_{0,5} = 0,94$  mbar. Nous reportons sur la figure III-4 l'évolution de  $X$  trouvée en fonction de  $\beta$ .

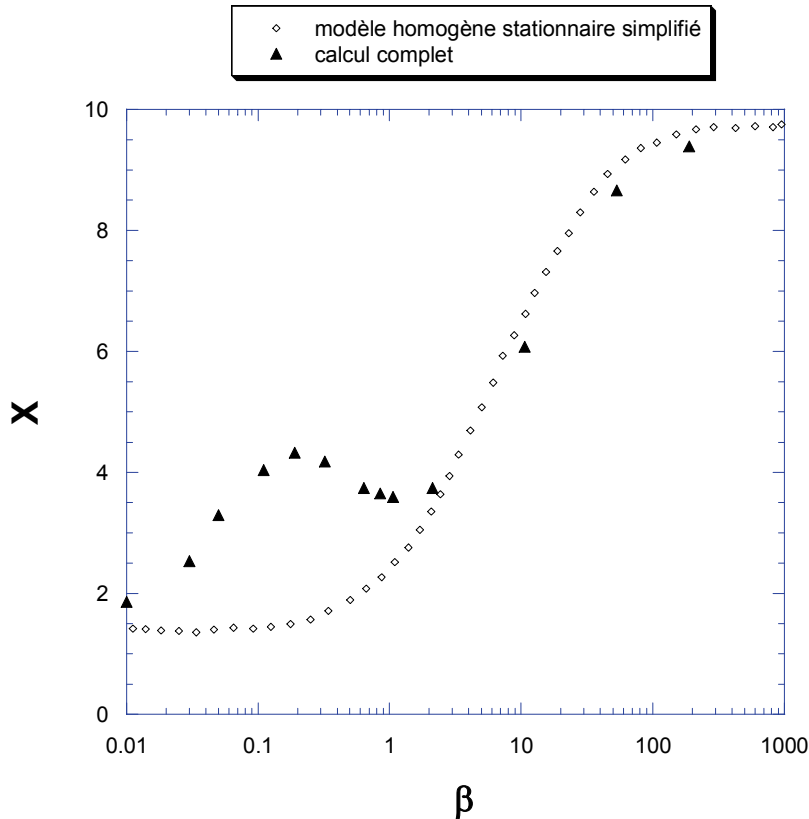


Fig. III-4 : Evolution de X avec  $\beta$ . Losanges vides : modèle cinétique homogène stationnaire simplifié. Triangles pleins : résultats obtenus à partir de l'évolution de  $V_{ox}$  avec  $[O_2]$  présentée sur la figure I-16 (page 73).

Les deux courbes de la figure III-4 représentant l'évolution de X avec  $\beta$  présentent des évolutions proches de 200 mbar jusqu'à 2 mbar. L'écart significatif pour les pressions inférieures à 2 mbar s'explique par la forme du profil de  $V_{ox}=f(P(O_2))$ . En effet, dans le cadre du modèle cinétique homogène stationnaire simplifié,  $V_{ox}$  chute brutalement en passant d'un régime de recombinaisons  $POO^\circ+POO^\circ$  prédominantes à celui des recombinaisons  $P^\circ+P^\circ$ . Ce qui n'est pas le cas dans le cadre du modèle cinétique homogène stationnaire général puisqu'il n'admet pas la simplification  $k_5 = 2 * \sqrt{k_4 * k_6}$ .

Toutefois, les deux courbes se rejoignent à nouveau pour des pressions de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar. Il est à noter que notre courbe  $X=f(P(O_2))$  n'a été déterminée que pour un seul débit de dose ( $300 \text{ kGy.h}^{-1}$ ).

A posteriori, nous montrons dans l'annexe VII - D - (page 279) qu'il est possible de déterminer, avec une approximation inférieure à 10%, la valeur de l'épaisseur critique pour des conditions d'irradiations données, sans connaître la valeur du rendement  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  dans ces conditions. Il est néanmoins nécessaire de connaître la valeur de la perméation et de poser certaines hypothèses, ce qui est détaillé dans cette annexe.



## **B - Influence de la dose sur le rendement de consommation d'oxygène** **G(-O<sub>2</sub>)**

Faute de temps, une étude complète avec la dose n'a pu être systématiquement effectuée pour toutes nos conditions d'irradiation. Dans la plupart des cas, deux à trois mesures ont été faites. En revanche, pour  $P(O_2) \sim 15$  mbar, deux études complètes dites études "référence", de l'effet de dose ont été effectuées lors d'irradiations aux ions et aux électrons.

Jusqu'à présent, la valeur mesurée de  $G(-O_2)$  a été notée  $G(-O_2)_{exp}$ . Elle représentait une moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon. Comme nous le verrons par la suite, la valeur mesurée représente aussi une moyenne sur le pas de dose. Nous aurions pu garder la notation  $G(-O_2)_{exp}$  puisque c'est bien la valeur mesurée. Nous avons préféré noter  $G(-O_2)_{moy}$  pour indiquer la moyenne sur la dose.

### **1 - Présentation et procédure d'obtention des résultats des** **deux études "référence" de $G(-O_2)=f(dose)$**

La figure III-5 représente l'évolution avec la dose du rendement  $G(-O_2)_{moy}$ , normé à la valeur obtenue à la plus forte dose  $G(-O_2)_{sat}$  lors d'irradiations aux ions et aux électrons, au même débit de dose ( $100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) et pour  $P(O_2)_{initiale}=17,5$  mbar (soit  $P(O_2)_{moyen} \sim 15$  mbar durant chaque pas de dose). La valeur  $G(-O_2)_{moy}$  correspond à une valeur du rendement moyennée sur le pas de dose effectué et la dose cumulée correspond à une dose "milieu", comme cela est détaillé au III - B - 2 - page 186.

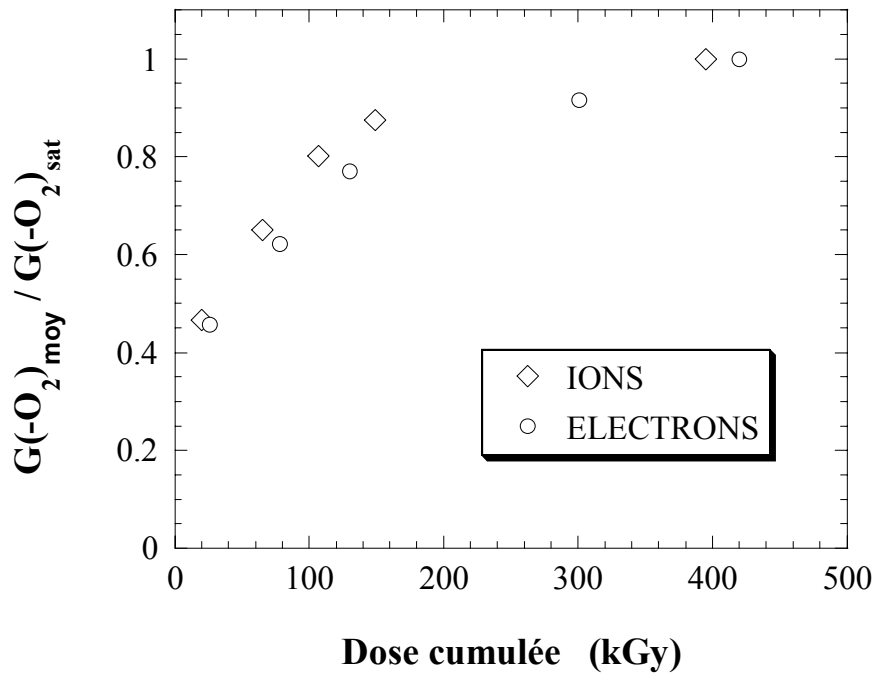


Fig. III-5 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{moy}}/G(-O_2)_{\text{sat}}$  avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux ions C et aux électrons ;  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$  et  $P(O_2)\sim 15 \text{ mbar}$ .

Que ce soit aux électrons ou aux ions, le rendement  $G(-O_2)$  n'est pas indépendant de la dose cumulée. Le rendement  $G(-O_2)$  croît significativement entre 0 et 200 kGy pour tendre ensuite vers la saturation. Pour les deux rayonnements ionisants,  $G(-O_2)_{\text{sat}}$  (noté  $G_{\text{sat}}$ ) est environ trois fois plus élevé que le rendement initial  $G(-O_2)_0$  (noté  $G_0$ ).

Pour parvenir à ces résultats (cf. figure III-5), deux objectifs devaient être remplis. D'une part, de faibles pas de dose (de l'ordre de 40 kGy) étaient nécessaires dans le domaine des faibles doses pour connaître précisément l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose cumulée. D'autre part, il était indispensable d'atteindre la saturation de cette courbe  $G(-O_2)=f(\text{dose cumulée})$ , c'est-à-dire effectuer des irradiations jusqu'à atteindre une dose cumulée de l'ordre de 400-500 kGy.

Or, ces deux objectifs ne sont pas compatibles. En effet, plusieurs conditions doivent être respectées lors de chacune des irradiations à une pression  $P(O_2)$  donnée. Tout d'abord, la masse d'EPDM est fixe pour toutes les irradiations. Ensuite, la variation relative de quantité d'oxygène doit être constante. Elle doit avoisiner les 25-30 % de façon à obtenir une mesure de  $G(-O_2)$  suffisamment précise.

Réaliser une étude complète jusqu'à 400-500 kGy en respectant une variation de pression d'oxygène raisonnable conduit à effectuer des pas de dose relativement constants, à la variation de  $G(-O_2)$  près. Pour avoir plusieurs points dans le domaine des faibles doses, il

est donc nécessaire d'effectuer un nombre important de mesures, ce qui n'était pas envisageable, faute de temps. Il a alors été décidé de faire des irradiations longues, sans mesure, à pression  $P(O_2)$  constante, intercalées entre des irradiations courtes pour lesquelles la mesure de  $G(-O_2)$  est possible.

## 2 - Analyse des études "référence" de $G(-O_2)=f(\text{dose cumulée})$

Les rendements  $G(-O_2)_{\text{moy}}$  issus des études "références" de  $G(-O_2)=f(\text{dose cumulée})$  (cf. fig. III-5) ne sont pas des rendements instantanés à une dose cumulée donnée. Ils correspondent à des valeurs moyennes de rendement de consommation d'oxygène obtenues lors d'irradiations dont la dose initiale est  $D_i$  et la dose finale  $D_{i+1}$ . Durant un pas de dose, l'échantillon de polymère reçoit donc la dose  $D_{i+1}-D_i$ .

Le rendement moyen de consommation  $G(-O_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}}$  se calcule comme suit :

$$G(-O_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{n(-O_2)}{(D_{i+1} - D_i) * m} \quad (92)$$

Les rendements  $G(-O_2)_{\text{moy}}$ , sur la figure III-5, ne sont pas représentés en fonction de la dose cumulée instantanée mais de la dose cumulée "milieu" :  $D_i + \frac{1}{2}(D_{i+1} - D_i)$ . Par exemple, pour un pas dose de 200 kGy effectué entre  $D_i=300$  kGy et  $D_{i+1}=500$  kGy, le rendement  $G(-O_2)_{300-500 \text{ kGy}}$  sera représenté graphiquement à la dose cumulée "milieu" 400 kGy.

Les points expérimentaux  $G(-O_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = f\left(D_i + \frac{1}{2}(D_{i+1} - D_i)\right)$  ont été ajustés par la fonction suivante (cf. relation (93)) :

$$G(-O_2) = G_{\text{sat}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{G_0}{G_{\text{sat}}} \right) e^{-\frac{D}{D_{\text{sat}}}} \right] \quad (93)$$

Le rendement  $G_{\text{sat}}$  correspond à la dernière valeur de  $G(-O_2)$  mesurée, c'est-à-dire celle obtenue pour la dose la plus forte.

La relation (93) donne la valeur instantanée du rendement  $G(-O_2)$  à une dose cumulée donnée  $D$ . Or, comme cela a été mentionné précédemment, les valeurs de rendement de consommation d'oxygène reportées sur la figure III-5, ne sont pas des valeurs instantanées. Ainsi, leur expression est la suivante :

$$G(-O_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{n(-O_2)}{(D_{i+1} - D_i) * m} = \frac{1}{(D_{i+1} - D_i)} * \int_{D=D_i}^{D=D_{i+1}} [G(-O_2)] dD \quad (94)$$

$$\text{soit } G(-O_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{1}{(D_{i+1} - D_i)} * \int_{D_i}^{D_{i+1}} G_{\text{sat}} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{G_0}{G_{\text{sat}}} \right) e^{-\frac{D}{D_{\text{sat}}}} \right] dD \quad (95)$$

L'ajustement des valeurs expérimentales a été réalisé pour les deux études références (cf. figures III-6 et III-7). L'écart entre les valeurs expérimentales et celles provenant de la fonction d'ajustement (95) est récapitulé sous forme de tableaux (cf. tableaux III-3 et III-4 : colonne "écart valeur ajustée / expérimentale").

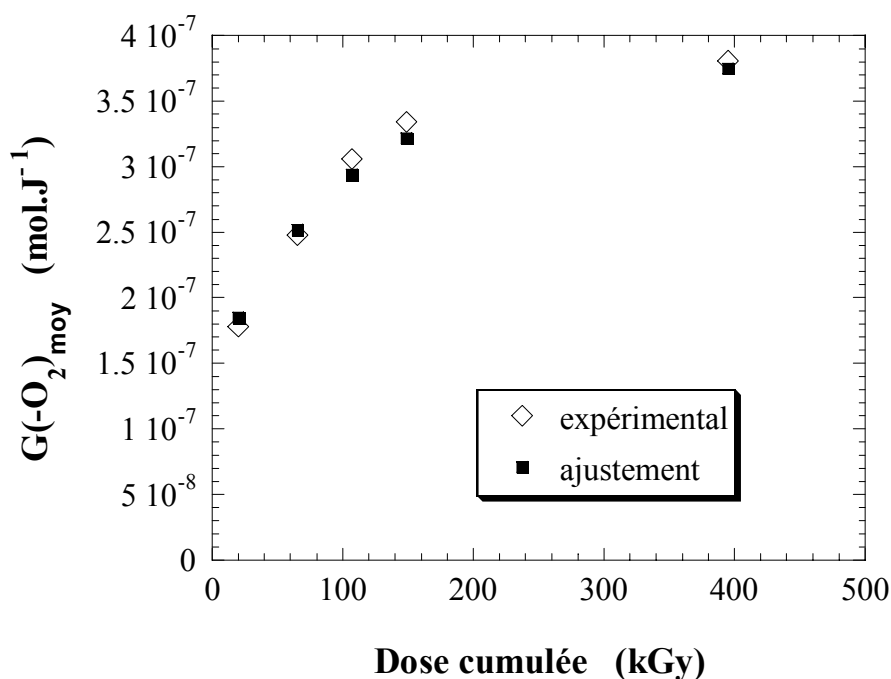


Fig. III-6 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{moy}}$  avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$  et  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ).

n° irradiation	pas de dose (kGy)	dose initiale $D_i$ (kGy)	dose finale $D_{i+1}$ (kGy)	dose "milieu" (kGy)	$G(-O_2)_{\text{exp}}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	$G(-O_2)_{\text{exp}}$ NORME	$G(-O_2)_{\text{ajusté}}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	écart valeur ajustée/expérimentale
1	40	0	40	20	1.78E-07	0.47	1.85E-07	3.9%
2	50	40	90	65	2.48E-07	0.65	2.52E-07	1.5%
3	33	90	123	107	3.06E-07	0.80	2.94E-07	-4.0%
4	50	123	174	149	3.34E-07	0.88	3.22E-07	-3.7%
5	201	174	374					
6	40	374	415	395	3.81E-07	1.00	3.75E-07	-1.6%

Tableau III-3 : Tableau présentant les caractéristiques principales de l'étude "référence" de l'évolution de  $G(-O_2)$  avec la dose aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$  et  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ). La dernière colonne indique les écarts entre les valeurs de la fonction d'ajustement et les valeurs expérimentales pour chaque pas de dose.

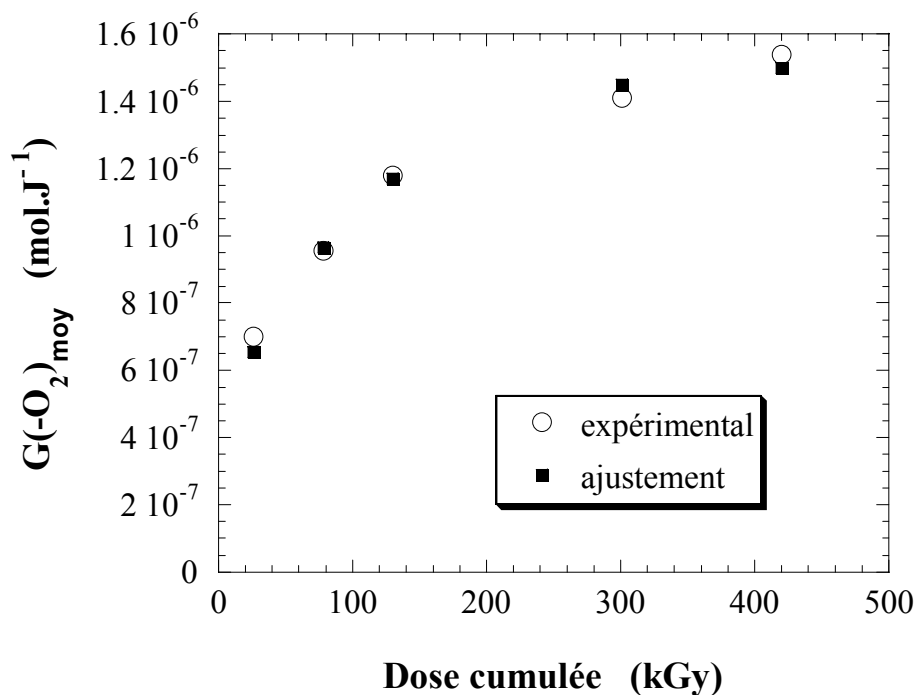


Fig. III-7 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{moy}}$  avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$  et  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ).

n° irradiation	pas de dose (kGy)	dose initiale $D_i$ (kGy)	dose finale $D_{i+1}$ (kGy)	dose "milieu" (kGy)	$G(-O_2)_{\text{exp}}$ (mol.J <sup>-1</sup> )	$G(-O_2)_{\text{exp}}$ NORME	$G(-O_2)$ ajusté (mol.J <sup>-1</sup> )	écart valeur ajustée/expérimentale
1	52	0	49	25	7.00E-07	0.46	6.55E-07	-6.5%
2	52	49	101	75	9.56E-07	0.62	9.65E-07	0.9%
3	52	101	153	127	1.18E-06	0.77	1.17E-06	-1.5%
4	124	153	277	215				
5	42	277	319	298	1.41E-06	0.92	1.45E-06	2.8%
6	83	319	402	360				
7	31	402	433	418	1.54E-06	1.00	1.50E-06	-2.1%

Tableau III-4 : Caractéristiques principales de l'étude "référence" de l'évolution de  $G(-O_2)$  avec la dose aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$  et  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ). La dernière colonne indique les écarts entre les valeurs de la fonction d'ajustement et les valeurs expérimentales pour chaque pas de dose.

### Evolution de la concentration massique cumulée avec la dose cumulée

La concentration massique cumulée  $c(-O_2)$  représente la quantité d'oxygène consommé cumulée par unité de masse de polymère. Elle s'exprime en  $\text{mol.kg}^{-1}$  :

$$c(-O_2) = \frac{n(-O_2)}{m}$$

La fonction  $G(-O_2)=f(D)$  correspond donc à la fonction dérivée de  $c(-O_2)=f(D)$  par rapport à la dose  $D$ , soit :

$$G(-O_2) = \frac{d[c(-O_2)]}{dD}$$

$$\text{soit } c(-O_2) = \int_0^D G(-O_2) dD$$

L'expression de  $c(-O_2)=f(D)$  est donc la suivante (cf. relation (96)) :

$$c(-O_2) = G_{\text{sat}} \left[ D + D_{\text{sat}} \left( 1 - \frac{G_0}{G_{\text{sat}}} \right) \left( e^{-\frac{D}{D_{\text{sat}}}} - 1 \right) \right] \quad (96)$$

A titre d'exemple, la figure III-8 montre l'évolution prédite par la fonction (96) avec les paramètres suivants obtenus lors d'irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  pour  $P(\text{O}_2)=50$  mbar et  $I=300$  kGy.h $^{-1}$  :  $G_0/G_{\text{sat}}=0,38$ ,  $D_{\text{sat}}=108$  kGy et  $G_{\text{sat}}=3,9.10^{-7}$  mol.J $^{-1}$ .

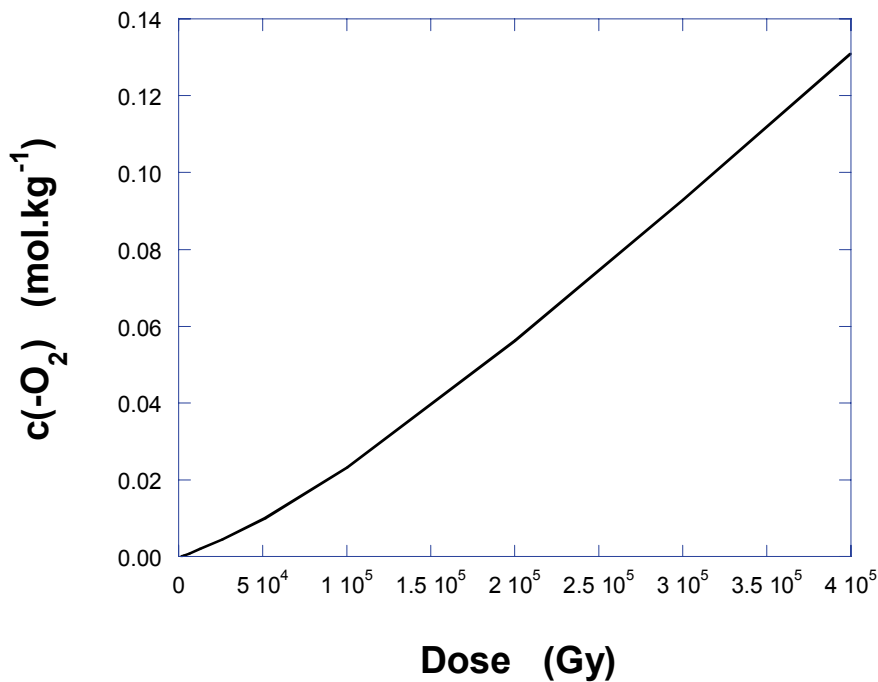


Fig. III-8 : Evolution de  $c(-O_2)$  avec la dose cumulée. Les valeurs de  $G_0/G_{\text{sat}}$  (0,38),  $D_{\text{sat}}$  (108 kGy) et  $G_{\text{sat}}$  ( $3,9.10^{-7}$  mol.J $^{-1}$ ) correspondent à celles obtenues lors d'irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  pour  $P(\text{O}_2)=50$  mbar et  $I=300$  kGy.h $^{-1}$ .

### **3 - Procédure d'analyse pour les autres conditions expérimentales**

Comme cela a déjà été mentionné, contrairement aux études références, pour une condition expérimentale donnée, il n'a été effectué que quelques mesures en fonction de la dose.

Dans toute notre étude, les rendements de consommation d'oxygène ont été obtenus en faisant l'hypothèse suivante :  $D_{\text{sat}}$  et  $G_{\text{sat}}/G_0$  ne dépendent ni du débit de dose, ni de  $P(\text{O}_2)$ . Pour une situation expérimentale particulière, les quelques mesures de  $G(-\text{O}_2)_{\text{moy}}$  en fonction de la dose sont ajustées par la fonction (95) avec comme seul paramètre libre  $G_{\text{sat}}$  (ou  $G_0$ ). Le choix de ces hypothèses s'est avéré pertinent en pratique. En effet, nous avons presque toujours observé un écart faible entre les valeurs expérimentales et celles des courbes d'ajustement (cf. annexes page 295) dans les colonnes "écart  $c(-\text{O}_2)$  fit/exp" et "écart  $G(-\text{O}_2)$  fit/exp").

Exceptée la situation où une irradiation sans mesure a été effectuée, il est possible d'ajuster à la fois les courbes du rendement  $G(-\text{O}_2)=f(\text{dose cumulée})$  et celle de la concentration massique cumulée  $c(-\text{O}_2)=f(\text{dose cumulée})$ . Les conditions d'ajustement n'étant pas identiques, la procédure de minimisation ne donne jamais exactement le même minimum. Les écarts entre les valeurs issues de l'exploitation des valeurs expérimentales de  $G(-\text{O}_2)$  et  $c(-\text{O}_2)$  sont toutefois très faibles. La valeur retenue est la moyenne de ces valeurs.

Enfin, dans le cas des irradiations aux ions, une moyenne implicite sur la dose est faite. En effet, le pouvoir d'arrêt n'est pas strictement constant dans l'échantillon et a fortiori entre les divers échantillons d'un empilement. Il y a donc un gradient de dose inévitable. Comme  $G(-\text{O}_2)$  dépend de la dose, prendre une valeur moyenne de dose dans l'échantillon n'est pas strictement justifié. Cet effet a été estimé, et comme il est en général très faible, il n'a pas été effectué de correction. Nous considérerons uniquement la valeur moyenne de la dose. Pour les irradiations aux électrons, le gradient de dose est bien plus faible qu'aux ions.

## **C - Effet du débit de dose sur le rendement G(-O<sub>2</sub>) de consommation d'oxygène**

### **1 - Irradiations aux électrons**

Comme cela a été mentionné pour la valeur moyenne de la dose, le gradient de pouvoir d'arrêt (dE/dx) dans l'épaisseur de l'échantillon (irradiations aux ions) induit bien évidemment un gradient de débit de dose. Le débit de dose que nous utiliserons est la valeur moyenne.

L'étude présentée dans ce paragraphe a été réalisée avec des irradiations sous faisceaux d'électrons (E=1 MeV) à la pression  $P(O_2)_{init}=17,5$  mbar. Les valeurs de rendement G(-O<sub>2</sub>) reportées sont des valeurs de rendement à saturation  $G_{sat}$ . Les résultats des différentes irradiations pour chacun des débits de dose se trouvent dans l'annexe VII - G - (page 295).

L'influence du débit de dose sur le rendement G(-O<sub>2</sub>) est souvent présentée selon le "graphe de Decker et Mayo" c'est-à-dire de la forme  $G(-O_2)=f(I^{-0,5})$ . C'est ce qui a été fait sur la figure III-9. Un ajustement du type  $G(-O_2)=\alpha + \beta \cdot I^{-0,5}$  est également présenté. Cette fonction traduit bien l'évolution de G(-O<sub>2</sub>) avec  $I^{-0,5}$ . Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  trouvées sont  $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  et  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-0,5} \cdot \text{kg}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-0,5}$  respectivement.



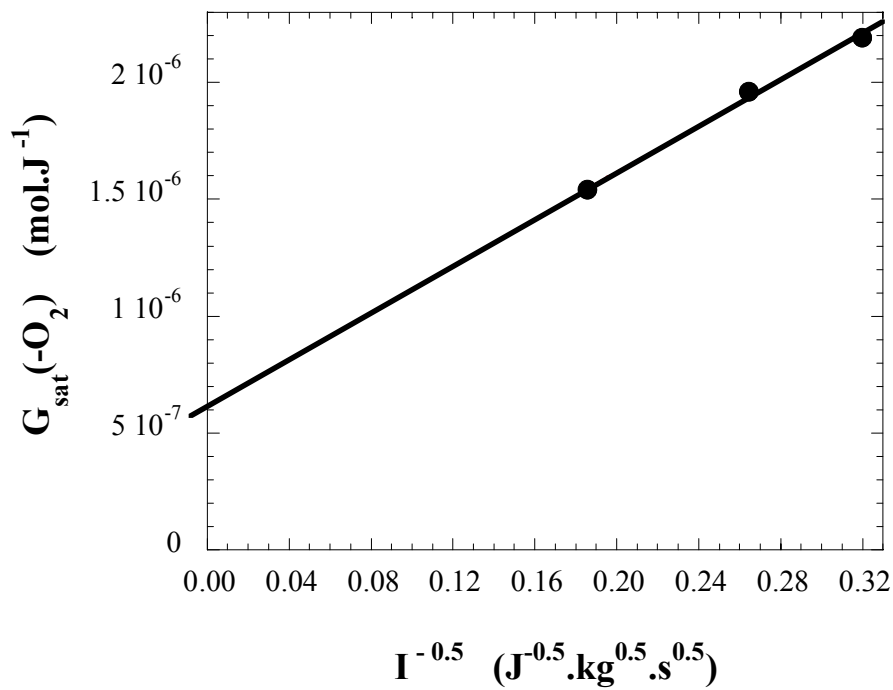


Fig. III-9 : Evolution de  $G_{\text{sat}}(-\text{O}_2)$  avec  $I^{-0.5}$  pour trois débits de dose : 104, 51 et 35 kGy.h<sup>-1</sup>. La courbe en trait plein est l'ajustement avec une "loi de Decker et Mayo"  $G(-\text{O}_2) = \alpha + \beta \cdot I^{-0.5}$ . Les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  trouvées sont  $6,4 \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup> et  $4,9 \cdot 10^{-6}$  mol.J<sup>-0,5</sup>.kg<sup>-0,5</sup>.s<sup>-0,5</sup> respectivement.

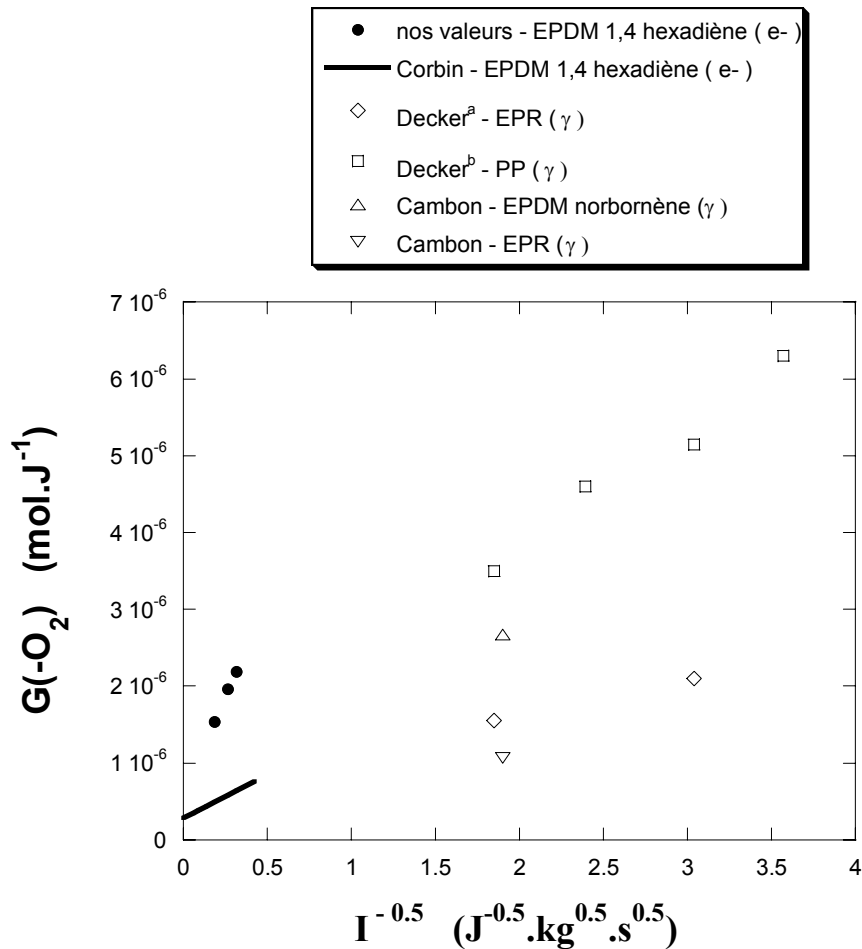


Fig. III-10 : Evolution du rendement de consommation d'oxygène avec  $I^{-0.5}$ . Ronds pleins : nos valeurs expérimentales obtenues lors d'irradiations aux électrons d'EPDM-1,4 hexadiène avec  $P(O_2)=15$  mbar (cf. figure III-9). Trait plein : "droite de Decker et Mayo" obtenue par Corbin [29] lors d'irradiations aux électrons d'EPDM-1,4 hexadiène entre  $I=32$  kGy.h<sup>-1</sup> et 4800 kGy.h<sup>-1</sup> avec  $P(O_2)=1000$  mbar. Losanges vides : valeurs obtenues par Decker<sup>a</sup> [54] lors d'irradiations  $\gamma$  de copolymère éthylène (86%)-propylène pour  $I=0,39$  et 1,05 kGy.h<sup>-1</sup> avec  $P(O_2)=870$  mbar. Carrés vides : valeurs obtenues par Decker<sup>b</sup> [53] lors d'irradiations  $\gamma$  de polypropylène pour  $I=0,28, 0,39, 0,63$  et 1,05 kGy.h<sup>-1</sup> avec  $P(O_2)=830$  mbar. Triangle droit vide : valeur obtenue par Cambon [19] lors d'irradiations  $\gamma$  d'EPDM norbornène (teneurs massiques : éthylène (71%), propylène (26,5%), 5-éthylidène 2-norbornène (2,5%)) sous flux dynamique d'oxygène pour  $I=1$  kGy.h<sup>-1</sup>. Triangle renversé vide : valeur obtenue par Cambon [19] lors d'irradiations  $\gamma$  d'EPR (teneurs massiques : éthylène (68,6%), propylène (31,4%)) sous flux dynamique d'oxygène pour  $I=1$  kGy.h<sup>-1</sup>.

La figure III-10 présente l'évolution du rendement de consommation d'oxygène avec  $I^{-0.5}$  en comparant nos résultats à ceux trouvés dans la littérature. Nous y avons reporté des points obtenus avec des polymères parfois différents donc a priori peu comparables entre eux.

Les résultats de Corbin [29] ont été obtenus lors d'irradiations aux électrons d'un EPDM identique au nôtre par une méthode indirecte qui, comme nous l'avons déjà mentionné au I - E - 2 - a.4 - (page 107), ne peut pas prendre en compte tous les produits d'oxydation. De plus, les valeurs de coefficients d'absorption molaire sont probablement imprécises. Il n'est pas surprenant que les valeurs absolues soient différentes des nôtres. Mais il est assez

surprenant que la valeur de  $\beta$  (coefficient directeur de la "droite de Decker et Mayo") diffère de manière aussi marquée. Nous n'avons pas d'explication à ce sujet.

Concernant les résultats obtenus par Corbin et Cambon, les produits d'oxydation sont dosés, dans les deux cas, par spectroscopie IRTF après traitements chimiques. Cambon a dosé, en plus des cétones, des alcools et des hydroperoxydes, les peroxydes et les acides carboxyliques. En ce qui concerne les deux matériaux EPDM (qui ne diffèrent que par la nature et la teneur du groupement porteur des insaturations ainsi que par la teneur en éthylène), l'accord est bon si la "droite de Decker et Mayo" des résultats de Corbin est extrapolée. Pour ce qui est de l'EPR, la valeur est logiquement inférieure puisque le groupement diène absent dans ce polymère est connu pour augmenter la consommation d'oxygène [39].

Les résultats de Decker [53,54] ont été obtenus avec des polymères très différents. Toutefois, en se restreignant aux échantillons d'EPR, la valeur au plus bas débit de dose est très proche de celle de Cambon.

Malgré un domaine de débit de dose extrêmement étendu et des différences importantes entre les polymères présentés, l'ensemble des valeurs des rendements de  $G(-O_2)$  varie au maximum d'un facteur 2 voire 3.

## **2 - Irradiations aux ions**

Concernant les irradiations aux ions, deux débits de dose ont été utilisés (100 et 300  $kGy.h^{-1}$ ). Il n'en ressort pas d'effet significatif de débit de dose comme l'atteste la figure III-19 page 205 (graphique de droite). Pour le même polymère lors d'irradiations aux ions dans des conditions similaires, Corbin [29] avait observé un effet du débit de dose, certes moindre que lors d'irradiations aux électrons, mais clairement visible (cf. tableau I-10). En appliquant les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  de Corbin à notre situation expérimentale, le rendement  $G(-O_2)$  augmenterait de 30% en passant de  $I=300$  à  $100 kGy.h^{-1}$ .

Il faut souligner le fait que nos résultats sont très fractionnaires et de plus dans un domaine de débits de dose trop peu étendu. De toute façon, il est très difficile d'étudier l'influence du débit de dose lors d'irradiations aux ions puisque le faisceau est parfois très instable.

## **D - Influence de la pression $P(O_2)$ sur le rendement et la vitesse de consommation d'oxygène : $G(-O_2)$ et $V_{ox}$**

Les diverses campagnes d'irradiations menées durant cette thèse ont permis de déterminer l'évolution du rendement de  $G(-O_2)$  avec la pression  $P(O_2)$  dans une large gamme de pression allant de 1 mbar à 200 mbar. Ces irradiations ont été réalisées à la fois sous faisceaux d'ions carbone  $^{13}C$  ( $E=10,75 \text{ MeV} \cdot A^{-1}$ ) et d'électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ), à différents débits de dose (allant de 30 à 300  $\text{kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ ) en utilisant des échantillons d'épaisseurs allant de 20 à 250  $\mu\text{m}$  (cette dernière valeur correspond en fait à l'épaisseur totale dans la situation où plusieurs échantillons épais ont dû être utilisés).

La mesure expérimentale de la consommation d'oxygène par l'échantillon d'EPDM ne peut fournir qu'une valeur moyenne du rendement  $G(-O_2)$ . En effet, comme il a été expliqué précédemment, l'oxydation est limitée par la perméation de l'oxygène dans le matériau, ce qui induit un profil d'oxydation. Durant toutes les expériences, l'épaisseur des échantillons a été choisie de manière à ce que la limitation de l'oxydation par la perméation soit la plus faible possible. Afin de s'assurer de la validité de nos résultats, cet effet a été quantifié pour toutes les irradiations. Dans la majorité des cas, le profil d'oxydation est très peu marqué. Toutefois, des petites corrections ont dû être apportées pour certains échantillons.

D'autre part, des irradiations sans échantillon et en présence d'oxygène (appelées "blancs") ont été réalisées à différentes pressions d'oxygène  $P(O_2)$  balayant le domaine d'étude 1–200 mbar. Il apparaît une variation non négligeable pour certaines pressions ( $P(O_2) \leq 5 \text{ mbar}$ ), ce qui implique de retrancher cette quantité d'oxygène à celle consommée en présence d'échantillon. Cette éventuelle correction est dite "correction de blanc".

Les résultats obtenus seront alors présentés par étape : dans un premier temps les résultats bruts c'est-à-dire sans aucune correction, puis les résultats corrigés de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans l'EPDM, et enfin les résultats prenant en compte toutes les corrections (correction de blanc et de limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène).

### **1 - Résultats bruts**

La figure III-11, utilisant l'échelle logarithmique sur les deux axes, présente l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la pression  $P(O_2)$  moyenne dans la cellule durant l'irradiation, pour des irradiations aux ions et aux électrons. Il s'agit de la valeur du rendement à saturation

$G(-O_2)_{\text{sat}}$  issue de l'ajustement des valeurs expérimentales de  $G(-O_2)$  en fonction de la dose. Les résultats sont bruts dans le sens où aucune correction n'a été apportée pour chaque  $G(-O_2)_{\text{moyen}}$  déterminé pour chaque dose cumulée, à une pression donnée. Il est à noter que les rendements  $G(-O_2)$  ont été obtenus à plusieurs débits de dose à la fois pour les irradiations aux ions et celles aux électrons.

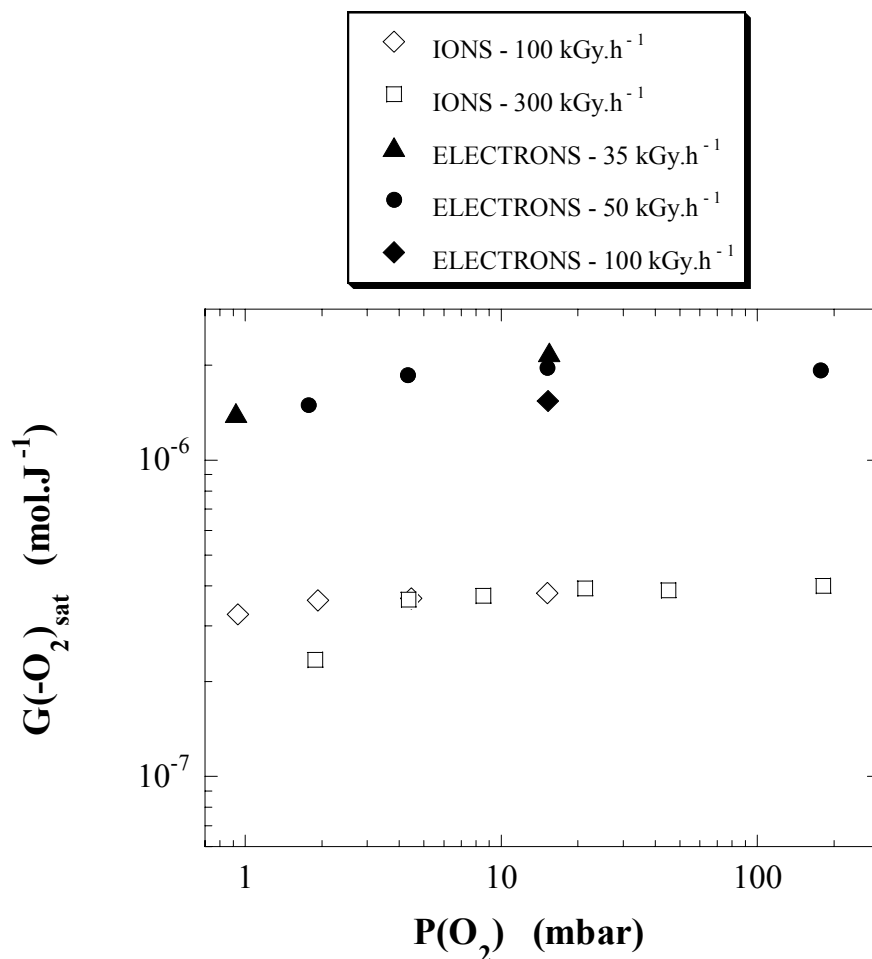


Fig. III-11 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{sat}}$  avec la pression moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ ) et aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ).

Rappelons que la vitesse de consommation d'oxygène est obtenue par la relation :

$$V_{\text{ox}} = G(-O_2) \cdot I$$

L'évolution de la vitesse de consommation d'oxygène avec la pression  $P(O_2)$ , aux ions et aux électrons, à différents de débits de dose, est présentée sur la figure suivante (cf. figure III-12) :

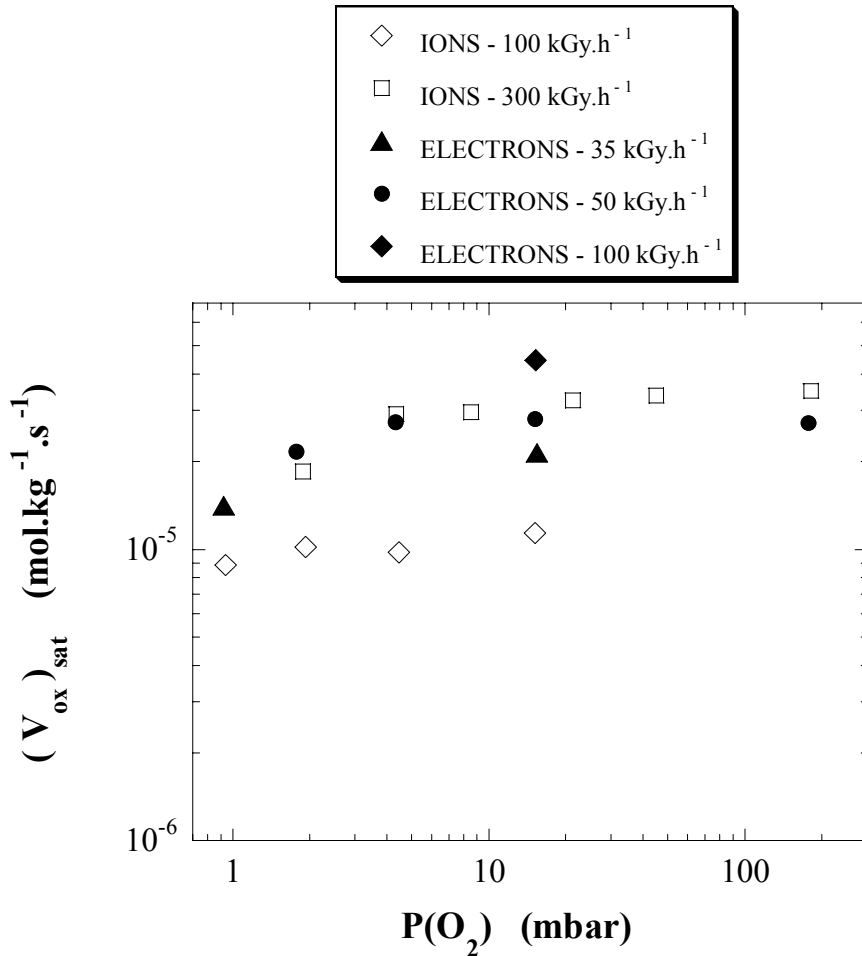


Fig. III-12 : Evolution de  $(V_{ox})_{sat}$  avec la pression  $P(\text{O}_2)$  moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$ ) et aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ).

## 2 - Résultats corrigés de la limitation par la perméation de l'oxygène

Les résultats présentés dans ce paragraphe correspondent aux résultats bruts corrigés de la limitation de l'oxydation dans l'épaisseur du matériau par la perméation de l'oxygène.

Rappelons que cette correction fait appel à la résolution de l'équation différentielle résultant de l'application du phénomène de diffusion de l'oxygène dans notre matériau durant une irradiation. Or, cette résolution implique la connaissance du profil de la vitesse de consommation d'oxygène en fonction de la pression  $P(\text{O}_2)$  qui est, justement, a priori inconnu. Ce profil a alors dû être anticipé aux ions, aux électrons et pour chaque débit de dose.

Les valeurs expérimentales du rendement  $G(-\text{O}_2)$  sont des valeurs moyennes. Le but ici est de connaître la valeur de  $G(-\text{O}_2)$  dans des conditions d'oxydation non limitées par la perméation de l'oxygène, c'est-à-dire la valeur du rendement à la surface du matériau

$G(-O_2)_{\text{surface}}$ . Toutefois, quand l'oxydation est très faiblement limitée (quelques pourcents) par ce phénomène, il ne nous a pas semblé utile de faire cette correction.

**a.1 - Méthode de correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène**

La grandeur recherchée est le rendement de consommation d'oxygène en surface  $G(-O_2)_{\text{surface}}$ . La valeur mesurée expérimentalement est une valeur moyenne notée  $G(-O_2)_{\text{moy}}$ .

Rappelons que le rapport des valeurs de rendements expérimental et en surface est égal à l'intégrale, entre  $X=0$  et 1 (pour rappel,  $X$  est défini d'après la relation (73) page 69), du profil de consommation réduite d'oxygène :

$$\frac{G(-O_2)_{\text{moy}}}{G(-O_2)_{\text{surface}}} = \int_{X=0}^{X=1} v(X) dX$$

Posons 
$$N = \int_{X=0}^{X=1} v(X) dX$$

Alors 
$$G(-O_2)_{\text{moy}} = G(-O_2)_{\text{surface}} * N$$

Si  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  est connu, il est facile de calculer  $G(-O_2)_{\text{moy}}$ . Le problème inverse est plus délicat puisque pour calculer  $N$ , il est nécessaire de connaître  $v(X)$  qui demande de connaître  $G(-O_2)_{\text{surface}}$ .

A titre d'exemple, sur la figure III-13, nous avons porté, pour un échantillon d'épaisseur donnée (100  $\mu\text{m}$ ), l'évolution du produit  $G(-O_2)_{\text{surface}} * N$  lorsque  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  varie. Quand  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  est petit, l'évolution est linéaire :  $N \sim 1$ . Puis  $N$  devient inférieur à 1 et asymptotiquement varie comme  $\left[ G(-O_2)_{\text{surface}} \right]^{-0,5}$ . Naturellement  $N < 1$  (la valeur moyenne est toujours inférieure à la valeur en surface). La courbe obtenue est monotone. Ce qui permet d'obtenir  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  par une technique "d'essai/erreur".

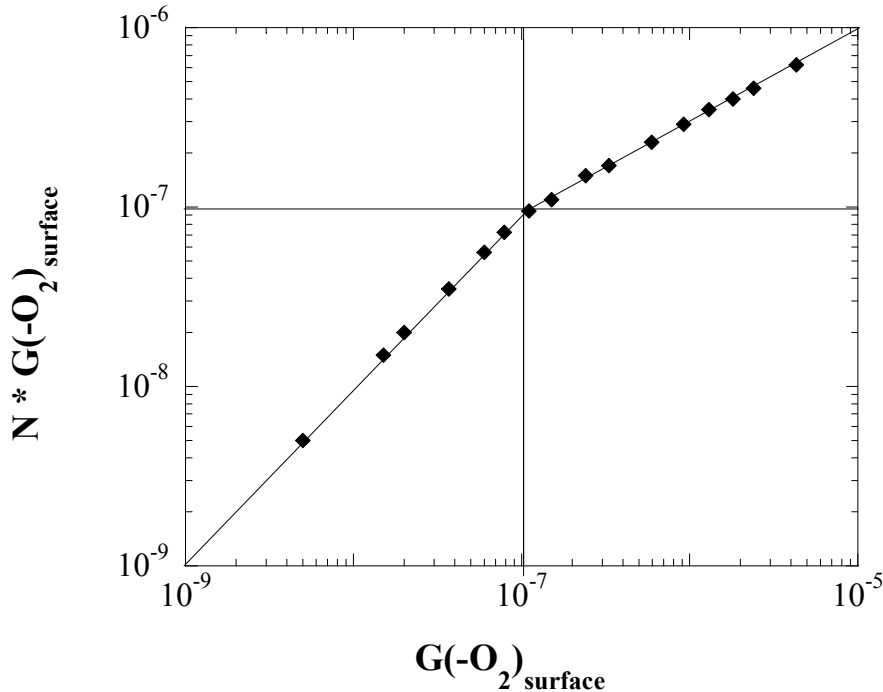


Fig. III-13 : Evolution du rendement  $[G(-O_2)]_s$  en fonction de  $[G(-O_2)]_s * N$ . Concernant les paramètres entrant dans l'expression de  $K$ , seul le rendement  $[G(-O_2)]_s$  varie. Les autres paramètres sont constants :  $L=100 \mu\text{m}$  (valeur arbitraire),  $I=293 \text{ kGy.h}^{-1}$ ,  $p=1,23 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{mol.s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $[P(O_2)]=8,96 \text{ mbar}$ .

La démarche consiste à encadrer la valeur expérimentale par deux valeurs proches :

$$\left[ [G(-O_2)]_{\text{surface}} \right]_1 * N_1 < [G(-O_2)]_{\text{moy}} < \left[ [G(-O_2)]_{\text{surface}} \right]_2 * N_2$$

Lorsque les deux valeurs  $\left[ [G(-O_2)]_{\text{surface}} \right]_1 * N_1$  et  $\left[ [G(-O_2)]_{\text{surface}} \right]_2 * N_2$  sont proches, il est alors justifié d'approximer l'évolution du produit  $G(-O_2)_{\text{surface}} * N$  en fonction de  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  par une droite :

$$\left[ G(-O_2)_{\text{surface}} * N \right] \sim a * \left( G(-O_2)_{\text{surface}} \right) + b \quad , \text{ a et b étant des constantes.}$$

Ainsi,  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  recherché se détermine comme suit :

$$G(-O_2)_{\text{surface}} = \frac{\left( G(-O_2)_{\text{moy}} - b \right)}{a}$$

Pour tous les échantillons, la valeur de  $N$  a été déterminée (cf. annexes page 295). Elle reflète ainsi le degré d'hétérogénéité de l'oxydation. Toutefois, un seuil a été fixé pour la correction. Lorsque la correction à apporter ne dépasse pas 2,5%, aucune correction n'est appliquée, la correction étant inférieure à la précision de nos mesures. Comme  $G(-O_2)$  dépend de la dose, chaque vérification commence par le dernier pas de dose, c'est-à-dire par la plus forte valeur de rendement  $G(-O_2)$  (cas le plus limitant pour l'oxydation). Si pour ce dernier pas



de dose, la valeur de rendement n'implique pas de correction, il n'y a pas besoin, a fortiori, de faire de vérification pour les pas de dose antérieurs.

Le calcul de  $v(X)$  demande de connaître le profil  $V_{ox}(u)$  (cf. I - C - 3 - page 72). Rappelons que nous avons choisi un profil qui s'exprime mathématiquement comme la somme de deux hyperboles :

$$V_{ox}(u) = \frac{m_0 * u}{1+m_1 * u} + \frac{m_2 * u}{1+m_3 * u} \quad (97)$$

Pour les irradiations aux électrons, les paramètres  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$  résultent de l'ajustement par la fonction (97) de nos résultats obtenus en utilisant le modèle cinétique présenté au I - B - 2 - a - (page 38) avec un jeu unique de constantes  $G(P^\circ)$ ,  $k_2$ ,  $k_3[PH]$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_6$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ . Pour les irradiations aux ions, le modèle cinétique ne peut reproduire les résultats expérimentaux (cf. partie IV - C - page 249). Pour chaque débit de dose lors d'irradiations aux ions, nous avons malgré tout utilisé les résultats du modèle cinétique en faisant varier de manière arbitraire  $G(P^\circ)$  et, dans une moindre mesure,  $k_3[PH]$  de manière à ce que les valeurs de  $G(-O_2)$  issues du modèle cinétique s'ajustent au mieux aux valeurs expérimentales. Les coefficients de la fonction (97) utilisés pour les différentes conditions d'irradiations aux ions et aux électrons sont regroupés dans le tableau III-5.

	IONS		ELECTRONS		
I (kGy.h <sup>-1</sup> )	~100	~300	~35	~50	~100
$m_0$	7.45E-04	1.50E-03	1.76E-03	2.03E-03	2.58E-03
$m_1$	7.46E+01	5.70E+01	9.40E+01	8.87E+01	7.72E+01
$m_2$	2.33E-02	7.20E-02	4.96E-02	6.49E-02	1.05E-01
$m_3$	9.30E+03	7.90E+03	8.10E+03	8.01E+03	7.43E+03

Tableau III-5 : Valeurs des paramètres de la fonction (97) pour les différentes conditions d'irradiation aux ions et aux électrons de cette thèse.

### a.2 - Résultats

La figure III-14 présente l'évolution avec la pression  $P(O_2)$ , pour des irradiations aux ions et aux électrons, du rendement  $G(-O_2)_{sat}$ , corrigé de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène, avec la pression  $P(O_2)$ . L'évolution de la vitesse de consommation d'oxygène avec la pression  $P(O_2)$  est présentée sur la figure III-15.

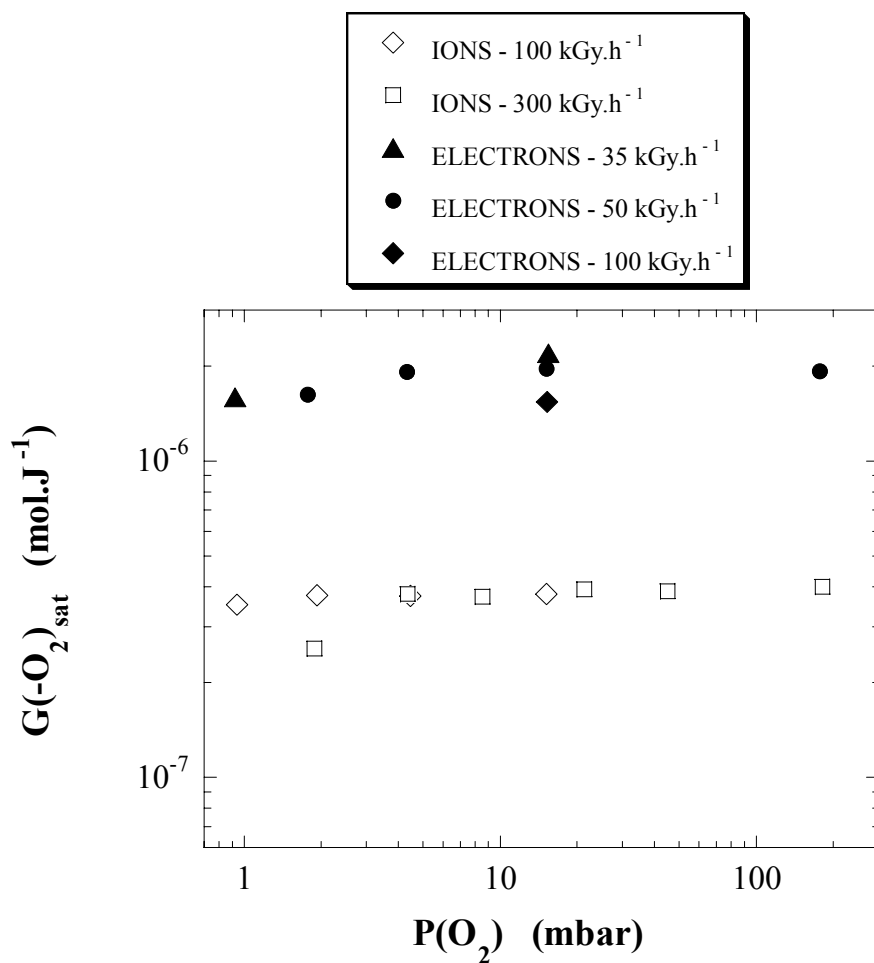


Fig. III-14 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{sat}}$  (corrige de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans le matériau) avec la pression moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$ ) et aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ).

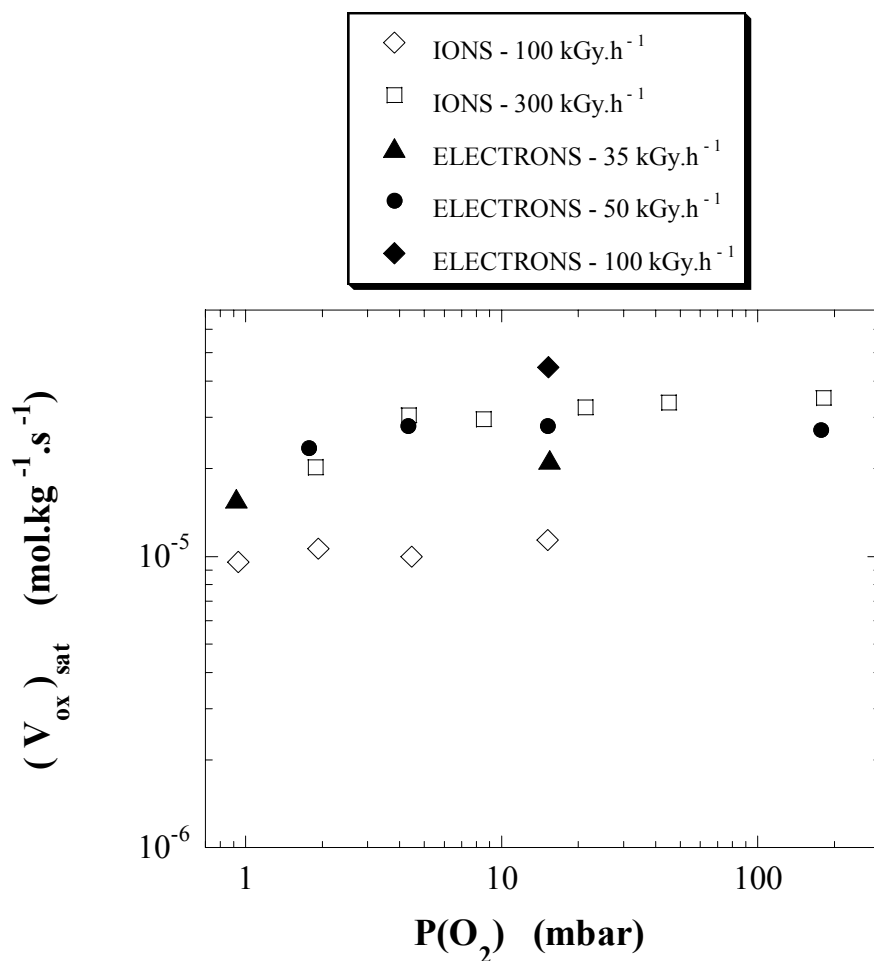


Fig. III-15 : Evolution de  $(V_{ox})_{sat}$  (correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans le matériau) avec la pression  $P(O_2)$  moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiations aux ions  $^{13}C$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$ ) et aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ).

### **3 - Correction liée aux variations de quantité d'oxygène dans la cellule, observée lors d'irradiations sans échantillon**

Il était évidemment nécessaire d'estimer quel pouvait être l'effet de l'irradiation de la cellule sans échantillon sur la pression partielle d'oxygène. Le faisceau ne traversant que des parties métalliques en aciers inoxydables, on peut imaginer qu'une variation éventuelle de  $P(O_2)$  ne peut provenir que du phénomène d'adsorption/désorption des surfaces et/ou de formation d'ozone. On pourrait éventuellement s'attendre à une augmentation ou à une diminution de  $P(O_2)$ . Comme nous le verrons ci-dessous, soit aucune modification n'a été observée, soit une diminution s'est produite. Donc, nous parlerons, peut-être abusivement, de consommation d'oxygène.

L'étude de la consommation d'oxygène sous irradiation sans échantillon a été menée à la fois lors d'irradiations aux ions et aux électrons dans des domaines de pressions  $P(O_2)$  respectifs. Pour les ions, les pressions  $P(O_2)$  étudiées sont 10, 50 et 200 mbar tandis qu'il s'agit

du domaine des basses pressions 5, 2 et 1 mbar pour les électrons. Nous ferons l'hypothèse que la consommation d'oxygène ne dépend pas de la nature de l'irradiation. Nous appliquerons aux électrons les résultats "fortes pressions" des ions et aux ions les résultats "basses pressions" des électrons.

Pour les pressions  $P(O_2)$  supérieures à 10 mbar, les expériences n'ont pas montré de consommation d'oxygène durant le blanc. Aucune correction n'est apportée aux points expérimentaux correspondants.

En revanche, dans le domaine des basses pressions aux électrons, la consommation relative par rapport à la pression  $P(O_2)$  initialement introduite dans la cellule avant l'irradiation est significative (cf. figure III-16).

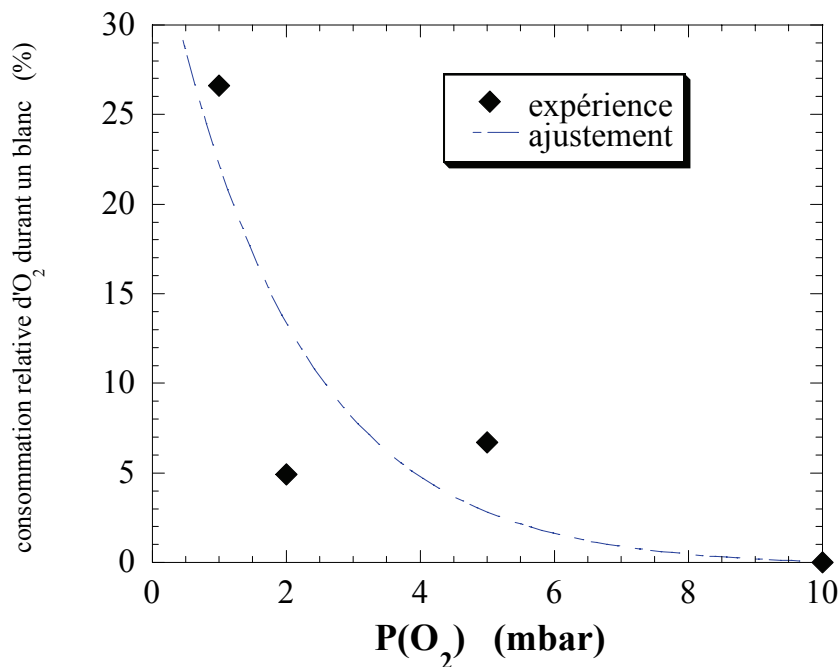


Fig. III-16 : Evolution de la consommation relative d'oxygène durant l'irradiation sans échantillon. Les points expérimentaux ont été ajustés pour être exploités aux ions.

Les résultats montrent une tendance à la diminution de la variation relative quand  $P(O_2)$  augmente, avec toutefois des fluctuations importantes (la variation pour 5 mbar est légèrement supérieure à celle de 2 mbar). Lors des irradiations aux électrons, nous avons utilisé les données de la figure III-16. Pour les ions, nous avons préféré considérer l'évolution moyenne tracée en pointillés sur la courbe.

La correction de blanc changeant  $G(-O_2)$ , cela change légèrement la correction éventuelle liée à la limitation d'oxydation par la perméation de l'oxygène. Cette correction a été refaite après soustraction du blanc.

#### 4 - Résultats finaux

Voici successivement aux ions (cf. figure III-17), puis aux électrons (cf. figure III-18), l'évolution du rendement  $G(-O_2)_{\text{sat}}$ , doublement corrigé (correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène et correction de blanc), avec la pression  $P(O_2)$ . Ces résultats sont regroupés sur un même graphique (cf. graphique de droite sur la figure III-19). Enfin, l'évolution de la vitesse de consommation d'oxygène avec la pression  $P(O_2)$  est présentée sur la figure III-20.

En ce qui concerne les irradiations aux ions et aux électrons, 50% et 43% (respectivement) des résultats ont été corrigés de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène. Cette correction est au maximum de 10% pour les irradiations aux ions et de 15% pour celles aux électrons.

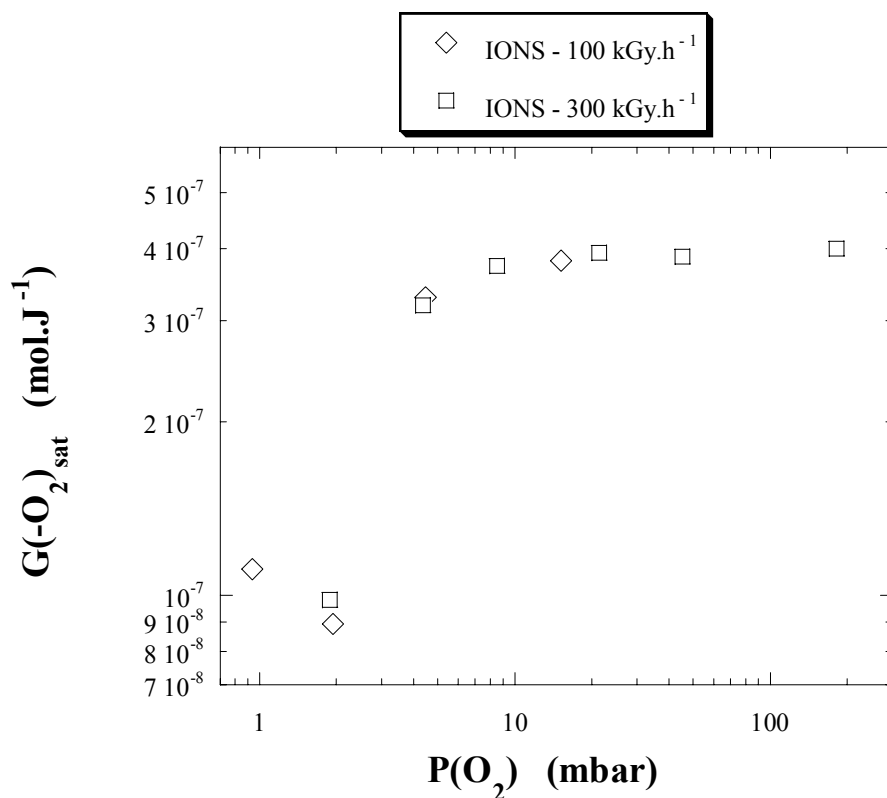


Fig. III-17 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{sat}}$  (correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène et correction de blanc) avec la pression moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiations aux ions <sup>13</sup>C ( $E=10,75 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ ) aux deux débits de dose :  $I \sim 100$  et  $\sim 300 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ .

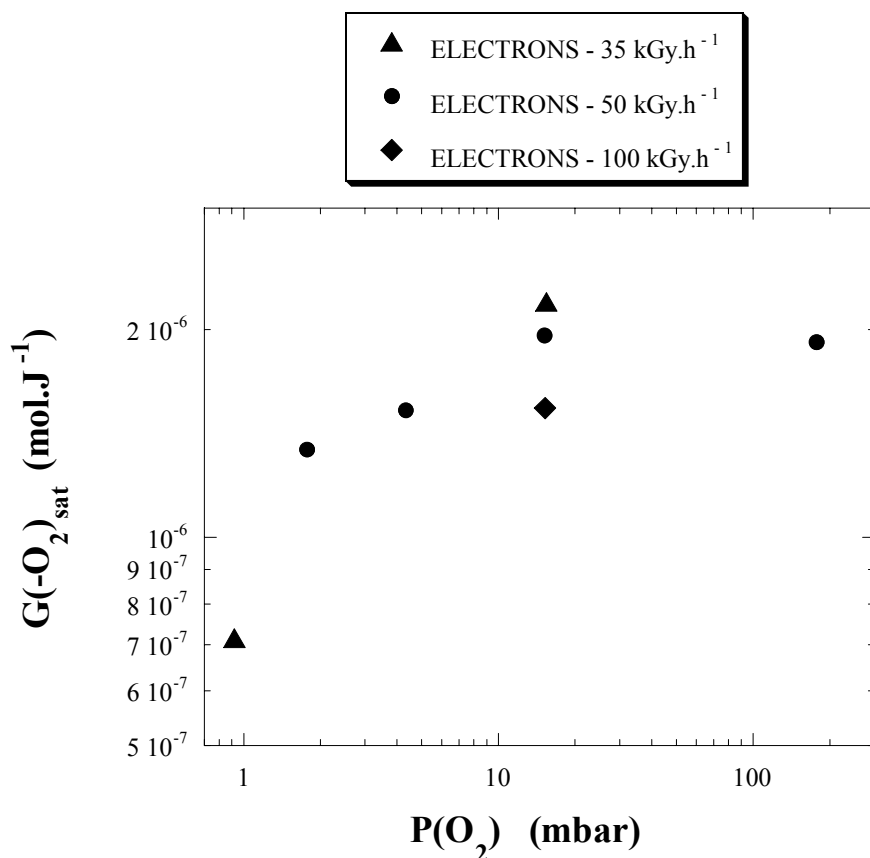


Fig. III-18 : Evolution de  $G(-O_2)_{sat}$  (correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène et correction de blanc) avec la pression moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiations aux électrons ( $E=1$  MeV) aux trois débits de dose : I~35, ~50 et ~100 kGy.h<sup>-1</sup>.

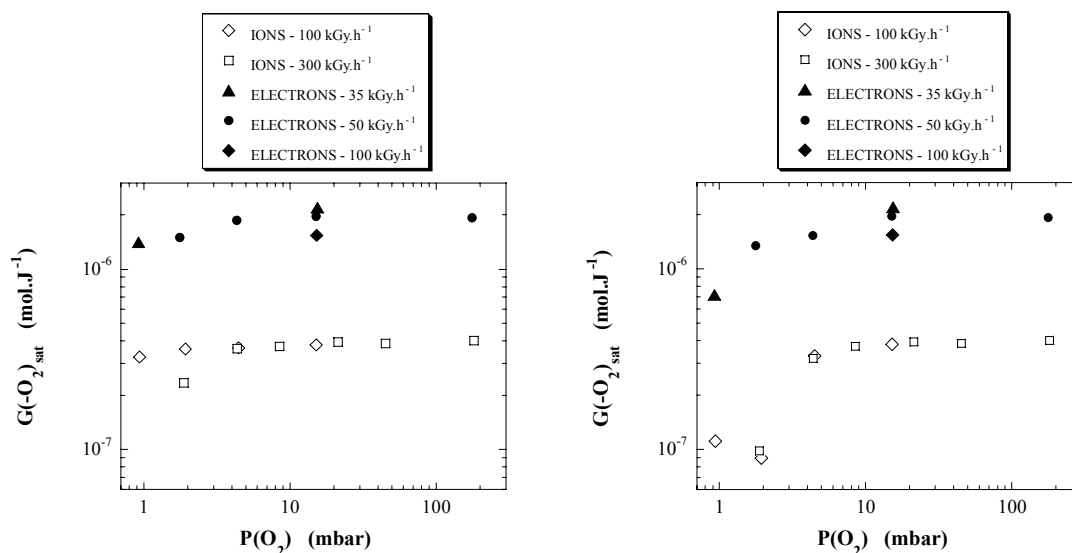


Fig. III-19 : Evolution de  $G(-O_2)_{sat}$  avec la pression moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiation aux ions  $^{13}C$  ( $E=10,75$  MeV.A<sup>-1</sup>) et aux électrons ( $E=1$  MeV). Graphique de gauche : Les valeurs sont brutes c'est-à-dire sans aucune correction. Graphique de droite : les valeurs de  $G(-O_2)$  ont été doublement corrigées : correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène et correction de blanc.

D'après la figure III-19, le rendement  $G(-O_2)$  est environ 4 fois plus élevé pour les irradiations avec les électrons comparées à celles avec les ions dans le vaste domaine de pression  $P(O_2)$  étudiées. D'autre part, que ce soit dans le cas des ions ou des électrons, le rendement  $G(-O_2)$  reste quasiment constant entre  $P(O_2)=200$  et 5 mbar. Ce n'est qu'en deçà de cette pression que la chute de  $G(-O_2)$  apparaît.

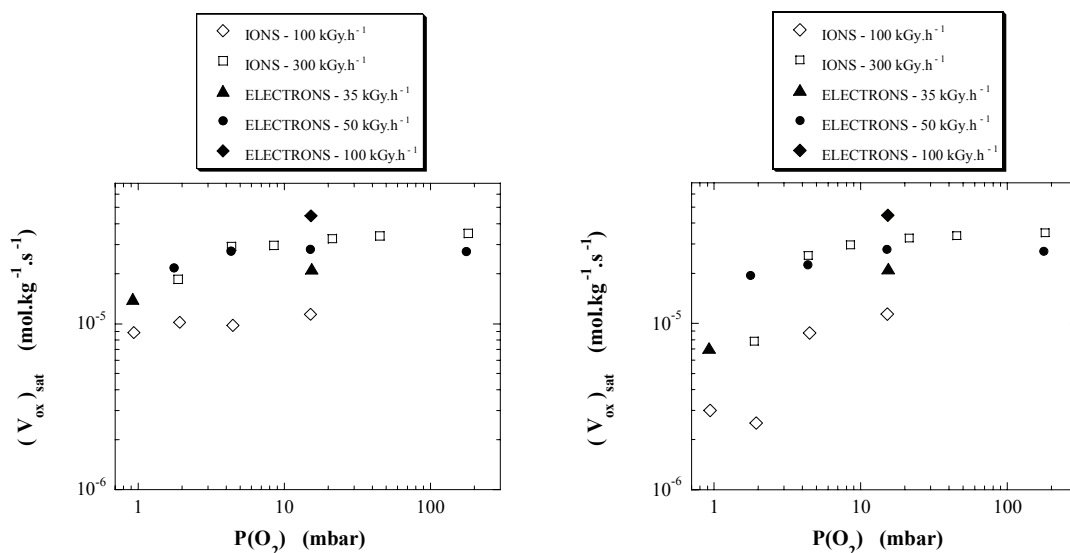


Fig. III-20 : Evolution de  $(V_{ox})_{sat}$  avec la pression moyenne régnant dans la cellule durant l'irradiation pour des irradiation aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$ ) et aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ). Graphique de gauche : Les valeurs sont brutes c'est-à-dire sans aucune correction. Graphique de droite : les valeurs de  $G(-O_2)$  ont été doublement corrigées : correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène et correction de blanc.

La correction apportée à la valeur de  $G(-O_2)$  obtenue lors d'irradiations aux électrons à  $P(O_2)=1$  mbar est très importante. La consommation d'oxygène sans échantillon représente en effet 55% de la consommation totale d'oxygène durant l'irradiation. Il est donc nécessaire d'être prudent avec cette valeur. Pour les irradiations aux ions, la prudence est également de mise pour les pressions 1 et 2 mbar d'autant plus que ce sont les valeurs des blancs aux électrons qui ont été utilisées. Ce sont donc les problèmes rencontrés avec les blancs qui ont rendu impossible l'exploration des pressions  $P(O_2)$  encore plus basses que 1 mbar.

Nous avons supposé qu'avec un volume de cellule plus grand et donc avec une masse de polymère plus importante, l'effet relatif de ces blancs serait moindre. Ceci reste à démontrer. Nous avons réalisé la modification nécessaire mais nous n'avons pas eu le temps de l'utiliser. Par ailleurs, aux faibles pressions, les masses utilisées avec la cellule actuelle sont très petites, ce qui génère une erreur significative sur la valeur de la pesée des échantillons. Augmenter le volume de la cellule donnerait des conditions plus confortables de mesure.

Comparaison des évolutions de  $G(-O_2)$  avec la pression  $P(O_2)$  avec les données de la littérature

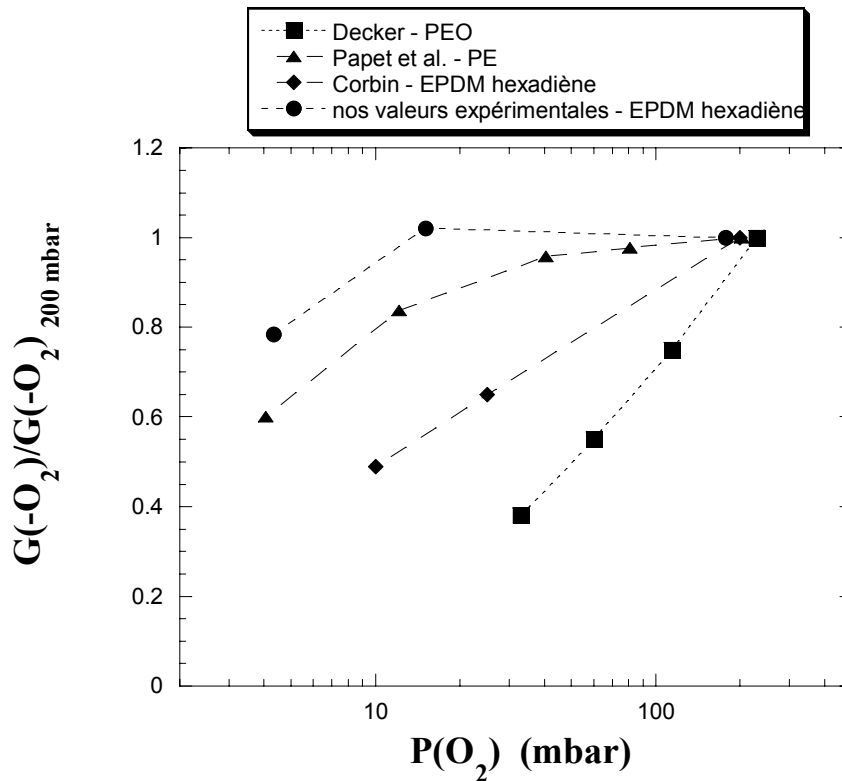


Fig. III-21 : Evolution avec la pression  $P(O_2)$  du rendement de consommation  $G(-O_2)$  normé à la valeur pour  $P(O_2)=200$  mbar. Ronds : nos valeurs expérimentales obtenues lors d'irradiations aux électrons d'EPDM-1,4 hexadiène avec  $I=100$  kGy.h<sup>-1</sup>. Triangles : résultats obtenus par Papet [20] lors d'irradiations  $\gamma$  de PE (épaisseur=22  $\mu$ m) avec  $I= 2,5$  kGy.h<sup>-1</sup>. Losanges : résultats obtenus par Corbin [29] lors d'irradiations aux électrons d'EPDM-1,4 hexadiène avec  $I=30,5$  kGy.h<sup>-1</sup>. Carrés : résultats obtenus par Decker [36] lors d'irradiations  $\gamma$  de PEO (Poly-Éthylène-Oxyde) en poudre avec  $I=0,47$  kGy.h<sup>-1</sup>.

Il convient de préciser que les matériaux présentés sur la figure III-21 sont très différents les uns des autres (PE et PEO par exemple) excepté l'EPDM-1,4 hexadiène qui est identique pour Corbin et nous.

D'après la figure III-21, nos résultats expérimentaux présentent une décroissance relative de  $G(-O_2)$  (normée à la valeur pour  $P(O_2)=200$  mbar), lorsque  $P(O_2)$  passe de 200 à 5 mbar, beaucoup moins significative que celle de Corbin [29] et Decker [36] en particulier.

Pour Corbin [29], la vitesse de consommation est estimée à partir de la relation (98) qui s'inspire de la relation (87) (page 107) :

$$V_{ox} = V(-O_2) = \frac{1}{2} V(\text{carbonyles}) + \frac{3}{4} V(\text{hydroxyles}) \quad (98)$$

La différence entre nos valeurs expérimentales et celles de Corbin pourrait s'expliquer par le caractère approximatif de la formule (98) puisqu'elle ne prend pas en compte les gaz



s'échappant du polymère et certains produits d'oxydation non détectables par spectroscopie IRTF en ligne.

Decker [36] a calculé directement la consommation d'oxygène par une méthode originale (cf. partie I - E - 2 - b - page 107). Il écrit toutefois dans sa publication que, pour les pressions  $P(O_2) < 330$  mbar, ce qui est le cas des résultats présentés, l'oxydation du matériau PEO est limitée par la perméation de l'oxygène. Il n'est pas donc possible de comparer ces résultats aux nôtres même de manière qualitative car la limitation n'est certainement pas la même pour les différentes valeurs présentées.

Pour Papet [20], il ne s'agit pas rigoureusement de l'évolution avec la pression  $P(O_2)$  du rendement (normé) de consommation d'oxygène mais de la quantité (normée) de groupements carbonyle déterminée par spectroscopie infra-rouge. Les espèces hydroxyle ne sont donc pas prises en compte. Toutefois, d'après l'étude de D. Corbin [29], la formation des carbonyles et des hydroxyles semble présenter une évolution avec la pression  $P(O_2)$  similaire. La différence avec nos résultats pourrait provenir du matériau PE cristallin qui ne contient pas de polypropylène et d'insaturations.

## **E - Gaz de radiolyse**

Lors de l'irradiation du polymère, de nombreux gaz sont émis dont  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  en particulier. L'hydrogène est, de loin, le gaz produit en plus grande quantité. Il est donc présent en quantité significative dans le mélange  $O_2-H_2$  dans la cellule à la fin de l'irradiation. C'est pourquoi le rendement de production  $G(H_2)$  a fait l'objet d'une attention toute particulière. Nous avons systématiquement procédé à des étalonnages avec des mélanges  $O_2-Ar+H_2$ , ce qui nous a permis de calculer  $G(H_2)$ . Ces étalonnages étaient d'ailleurs indispensables pour mesurer  $G(-O_2)$  (cf. partie II - B - 5 - page 152) car l'écoulement du mélange  $O_2-Ar+H_2$  est sensiblement conditionné par la pression partielle de  $H_2$  (cf. II-18 et II-19 page 153).

En ce qui concerne les autres gaz cités, ils sont produits dans des proportions bien plus faibles. Etant donné qu'il n'y a pas eu d'étalonnage réalisé pour ces gaz, nous ne pouvons pas donner de valeur de rendement radiochimique mais nous analyserons les évolutions relatives en fonction de la dose, de  $P(O_2)$ , du débit de dose et du type d'irradiation (électron, ion).

### **1 - L'hydrogène**

#### **a - Influence de la dose, du débit de dose et de $P(O_2)$ sur le rendement $G(H_2)$**

Que ce soit pour les irradiations aux ions C ou aux électrons, la production de  $H_2$  s'est montrée très peu sensible à la dose, au débit de dose et à  $P(O_2)$ . C'est pour cela que, sur les figures III-22, III-23, III-24 et III-25, dans un souci de lisibilité, nous présentons les résultats normés à la valeur moyenne prise sur les points de la figure correspondante.

Le rendement de production de  $G(H_2)$  semble présenter une très légère diminution avec la dose (cf. figures III-22 et III-24 pour respectivement les irradiations aux ions C et aux électrons) qu'il est difficile de quantifier car cette diminution, si tant est qu'elle existe, est de l'ordre de l'erreur de mesure de  $G(H_2)$ . L'ordre de grandeur de cette diminution hypothétique est de quelques pourcents. La diminution de  $G(H_2)$  avec la dose est un fait abondamment reporté dans la littérature [57]. Une des raisons évoquées de cette diminution est simplement la déhydrogénation du polymère. En anticipant la valeur  $G(H_2) = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  (cf. paragraphe suivant) et en se plaçant à 400 kGy, la perte correspondante de  $H_2$  est de  $0,13 \text{ mol.kg}^{-1}$ , soit une perte relative de 0,4%, donc une perte négligeable. Il se pourrait alors

que les phénomènes d'oxydation soient responsables d'une diminution éventuelle de la production de  $H_2$  en rendant les hydrogènes moins labiles. Evidemment, des irradiations à plus forte dose sont indispensables pour pouvoir se prononcer sur un quelconque effet de dose ; ce n'était pas l'objectif de ce travail.

Les figures III-23, pour les irradiations aux ions C, et III-25, pour les irradiations aux électrons, montrent que, dans nos conditions d'expérience, l'oxygène n'influence pas, ou très peu, la production de  $H_2$ . Aucun effet n'est observé pour les irradiations aux ions C. Pour les irradiations aux électrons, on ne peut exclure une petite diminution de  $G(H_2)$ , de l'ordre de 10%, entre 1 et 200 mbar de pression d'oxygène. Nous reviendrons au IV - B - 1 - (page 238) sur cette indépendance vis-à-vis de  $P(O_2)$ .

Sur les figures III-23 et III-25, on observe aussi que le débit de dose n'influence pas, ou extrêmement peu  $G(H_2)$ . Toutefois, pour les irradiations aux électrons, une très légère diminution (5%) semble se produire quand I passe de 35 à 100  $kGy.h^{-1}$ . Dans les polyoléfines, en anoxie, il n'y a pas d'effet du débit de dose démontré sur aucune modification des polymères. L'effet du débit de dose est lié à l'oxydation. Très schématiquement, sur la base de la figure III-25, on pourrait s'attendre à un effet inverse de celui observé. Car à fort débit de dose, le polymère est moins oxydé et, comme  $G(H_2)$  semble diminuer avec  $P(O_2)$ , on pourrait s'attendre à une émission de  $H_2$  plus forte qu'à faible débit de dose. Il est évident que des résultats supplémentaires, obtenus avec une variation bien plus large du débit de dose, sont nécessaires pour se prononcer sur un quelconque effet du débit de dose. A nouveau, ce n'était pas l'objectif de ce travail.

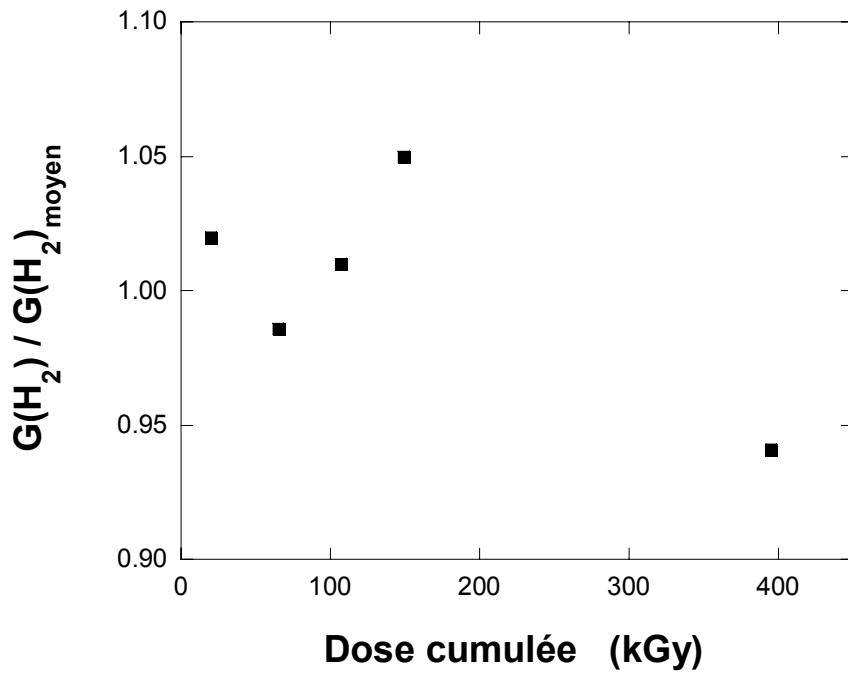


Fig. III-22 : Evolution avec la dose du rendement de production  $G(\text{H}_2)$  normé à la valeur moyenne des points sur la figure lors d'irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ ) pour  $P(\text{O}_2)_{\text{init}}=17,5 \text{ mbar}$  et  $I=100 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$ .

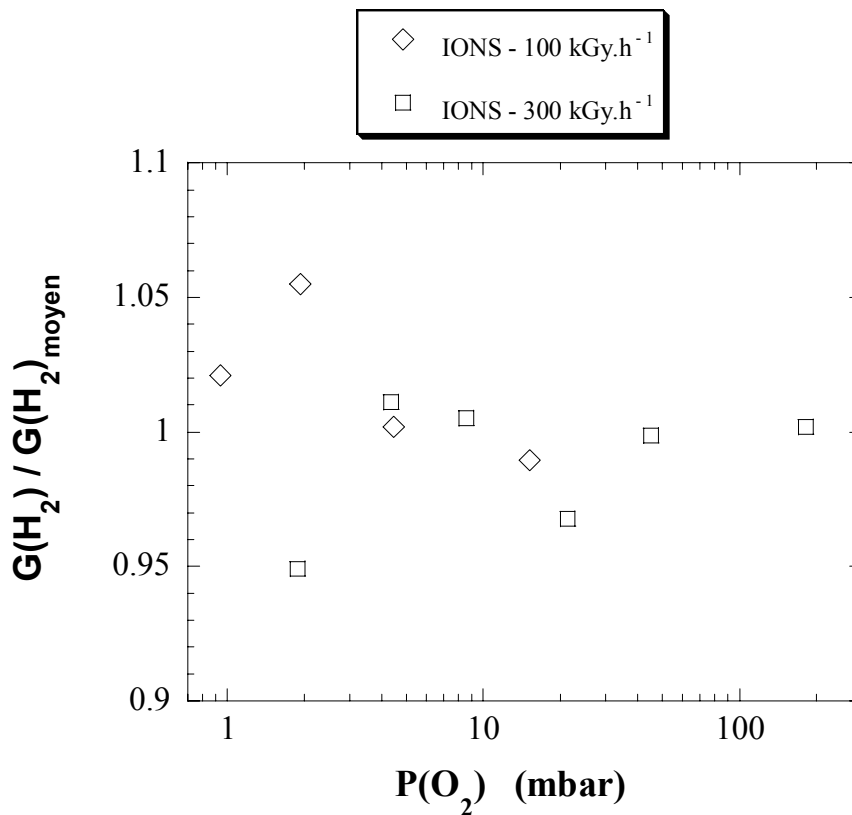


Fig. III-23 : Evolution avec la pression  $P(\text{O}_2)$  du rendement de production  $G(\text{H}_2)$  normé à la valeur moyenne des points sur la figure lors d'irradiations aux ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ ) aux débits de dose 100 et 300  $\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$  dont les symboles sont respectivement les losanges et les carrés.

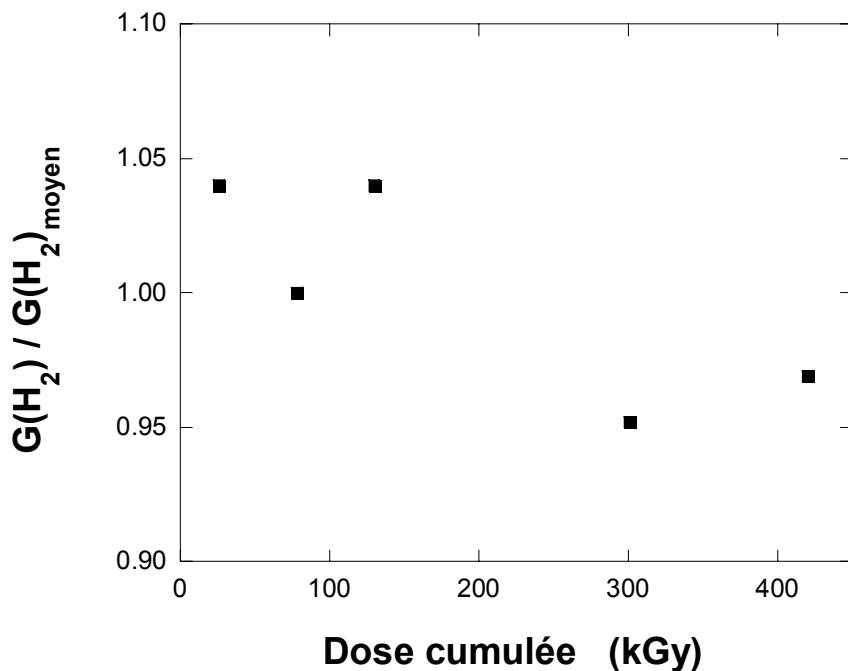


Fig. III-24 : Evolution avec la dose du rendement de production  $G(H_2)$  normé à la valeur moyenne des points sur la figure lors d'irradiations aux électrons ( $E=1$  MeV) pour  $P(O_2)_{\text{init}}=17,5$  mbar et  $I=100$   $kGy.h^{-1}$ .

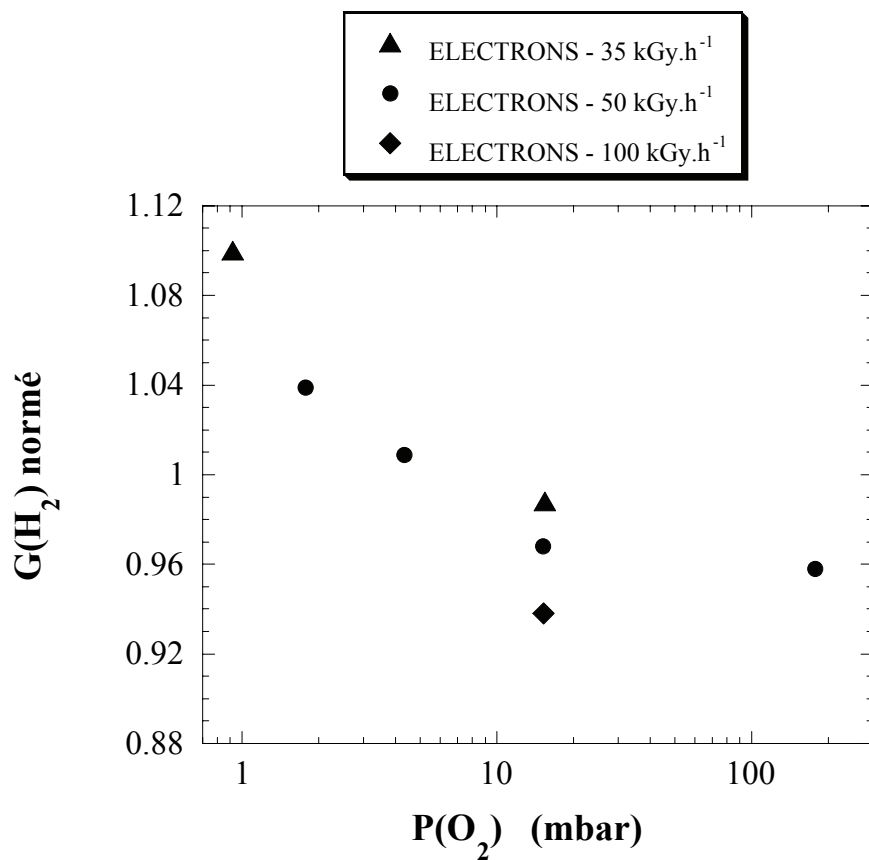


Fig. III-25 : Evolution avec la pression  $P(O_2)$  de  $G(O_2)_{\text{sat}}$  normé à la valeur moyenne des valeurs trouvées à trois débits de dose différents : 35, 50 et 100  $kGy.h^{-1}$ .

### **b - Influence du pouvoir d'arrêt sur le rendement $G(H_2)$**

Pour les irradiations aux ions, nous sommes suffisamment confiants en notre dosimétrie, pour donner une valeur absolue de  $G(H_2)$ . La valeur moyenne de  $G(H_2)$  est  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ .

Pour du polyéthylène irradié à faible ( $dE/dx$ ), il y a un relatif consensus dans la littérature sur une valeur de  $G(H_2) \sim 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$  ; dans des alcanes, c'est la même valeur qui est trouvée (cf. II.3.2.b de la thèse de V. Picq [55]).

En ce qui concerne l'effet du pouvoir d'arrêt dans le polyéthylène, les résultats de la littérature sont relativement confus (cf. II.3.4.b de la thèse de V. Picq [55]), mais n'indiquent jamais des effets très importants. Probablement, ceci traduit plus des problèmes de quantification de  $G(H_2)$  qu'une influence complexe de ( $dE/dx$ ) sur  $G(H_2)$ . Ce sont les expériences en anoxie, aux  $\gamma$ , H et He, de J. A. LaVerne et al. [56] et Z. Chang et J A. LaVerne [58], qui se rapprochent le plus, en termes d'énergie et ( $dE/dx$ ), des nôtres. De plus, elles ont l'avantage de donner, à faible ( $dE/dx$ ), des valeurs réalistes de rendement (c'est-à-dire compatibles avec celles obtenues lors d'irradiations aux électrons ou  $\gamma$ ), ce qui n'est pas le cas d'autres auteurs. Hélas, pour leurs irradiations  $\alpha$ , ils ont utilisé des échantillons épais dans lesquels les ions sont implantés. Donc, les échantillons intègrent une variation importante du pouvoir d'arrêt dont le maximum (pic de Bragg) est à un ( $dE/dx$ ) bien plus élevé que celui de nos échantillons, 260 pour  $168 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , respectivement. Pour des irradiations  $\gamma$ , protons et  $\alpha$  de grande énergie ( $5 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ ), ils trouvent la même valeur :  $G(H_2) = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Pour une irradiation à  $2,5 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ ,  $G(H_2)$  augmenterait de 10%, par rapport à la valeur pour une irradiation aux  $\gamma$ . L'augmentation serait plus sensible pour une irradiation à  $1,25 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$  (40%). Cette dernière irradiation correspond à un pouvoir d'arrêt moyen équivalent au nôtre, mais représente en fait des densités d'énergie bien supérieures aux nôtres car, d'une part, l'irradiation intègre le pic de Bragg et, d'autre part, la vitesse des projectiles est bien plus faible (cf. figures I-3 et I-4). En conclusion, au moins dans le polyéthylène, nous n'attendons pas de différence entre  $G(H_2)$  aux électrons et aux ions C d'énergie  $10,75 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ .

Nous avons extrapolé cette conclusion à l'EPDM-1,4 hexadiène, ce qui conduit à affirmer que  $G(H_2)$  lors d'irradiations aux électrons est égal à  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Nous avons donc considéré que, en faisant cette extrapolation, nous commettons moins d'erreur qu'en estimant un coefficient de rétrodiffusion pour les électrons (cf. II - D - 3 - b - page 160).

## 2 - L'eau

Les données expérimentales n'ont pas permis de quantifier une quelconque production d'eau lors de l'irradiation d'EPDM sous atmosphère d'oxygène. La quantité d'eau présente en fin d'irradiation est très proche de celle du mélange d'étalonnage O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. La précision de la technique d'analyse utilisée ne permet pas de quantifier ce faible écart. L'eau est, même en ultravide, toujours assez présente dans le spectromètre de masse.

Le rendement de production d'eau sous irradiation d'EPDM en présence d'oxygène est donc certainement très faible.

## 3 - Le dioxyde de carbone

### a - Evolution du rendement G(CO<sub>2</sub>) avec la dose

Les figures III-26 et III-27 présentent l'évolution du rendement de production de dioxyde de carbone G(CO<sub>2</sub>) avec la dose lors d'irradiations aux ions et aux électrons dans les mêmes conditions de pressions d'oxygène et débit de dose : P(O<sub>2</sub>)<sub>init</sub>=17,5 mbar (soit P(O<sub>2</sub>)<sub>moyen</sub>~15 mbar durant chaque pas de dose) et I=100 kGy.h<sup>-1</sup>.

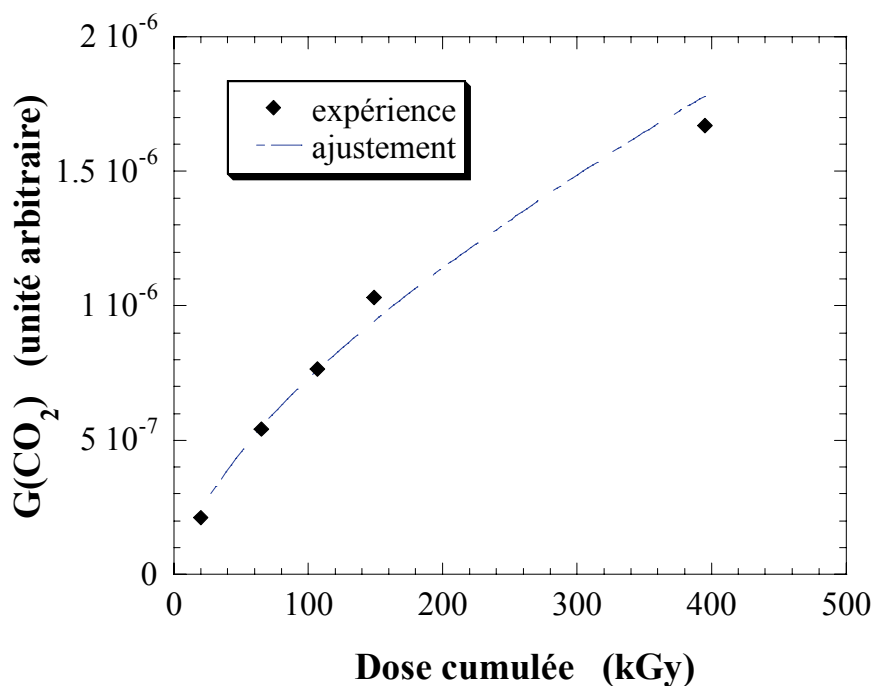


Fig. III-26 : Evolution de G(CO<sub>2</sub>)<sub>moy</sub> (unité arbitraire) avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux ions <sup>13</sup>C (E=10,75 MeV.A<sup>-1</sup>) dans les conditions : P(O<sub>2</sub>)<sub>init</sub>=17,5 mbar, I=100 kGy.h<sup>-1</sup>.

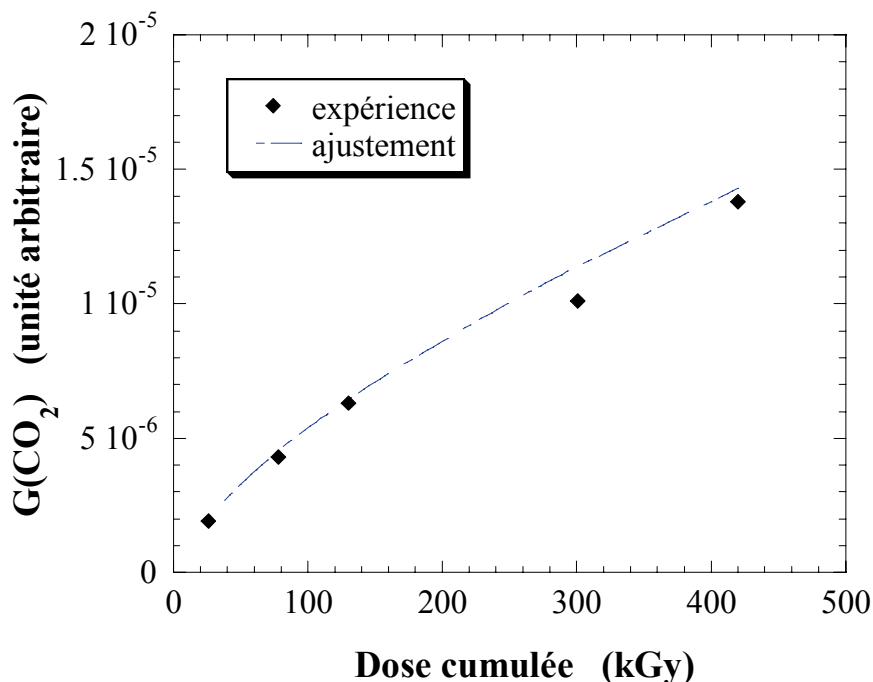


Fig. III-27 : Evolution de  $G(\text{CO}_2)_{\text{moy}}$  (unité arbitraire) avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux électrons ( $E=1$  MeV) dans les conditions :  $P(\text{O}_2)_{\text{init}}=17,5$  mbar,  $I=100$  kGy.h<sup>-1</sup>.

Que ce soit aux ions ou aux électrons,  $G(\text{CO}_2)$  augmente avec la dose cumulée. Cette augmentation ne semble pas saturer avec la dose. Elle est très importante : il y a un facteur 7-8 entre le premier et le dernier pas de dose. Rappelons que pour  $G(-\text{O}_2)$ , cet écart était d'environ 2,5.

De la même manière que pour l'évolution du rendement  $G(-\text{O}_2)$  avec la dose, les valeurs expérimentales obtenues lors de l'étude "référence" ont été ajustées avec une fonction adéquate. La fonction la mieux adaptée pour l'évolution du rendement  $G(\text{CO}_2)$  avec la dose est une fonction puissance :

$$G(\text{CO}_2)=a \cdot D^b \quad (99)$$

Il n'y a donc que deux paramètres à ajuster : a et b.

Or, tout comme pour l'évolution du rendement  $G(-\text{O}_2)$  avec la dose, les rendements expérimentaux, présentés sur les figures III-26 et III-27, ne sont pas des rendements instantanés à une dose cumulée donnée. Ils correspondent à des valeurs moyennes de rendement  $G(\text{CO}_2)$  obtenues lors d'irradiations dont la dose initiale est  $D_i$  et la dose finale  $D_{i+1}$ . Ces valeurs moyennes tiennent compte de la quantité de gaz  $\text{CO}_2$  qui désorbe continuellement des parois internes du dispositif et de la dérive du signal absolu  $I(44,00)$  (cf. II - F - page 168). Durant un pas de dose, l'échantillon de polymère reçoit donc la dose  $D_{i+1}-D_i$ .



Rappelons que le rendement expérimental de production  $G(\text{CO}_2)$  se calcule comme suit :

$$G(\text{CO}_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{n(\text{CO}_2)}{(D_{i+1} - D_i) * m}$$

$n(\text{CO}_2)$  étant le nombre total de moles de molécules de dioxyde de carbone produites durant le pas de dose  $D_{i+1} - D_i$ .

Comme 
$$G(\text{CO}_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{n(\text{CO}_2)}{(D_{i+1} - D_i) * m} = \frac{1}{(D_{i+1} - D_i)} * \int_{D=D_i}^{D=D_{i+1}} [G(\text{CO}_2)] dD$$

Alors, d'après (99) :

$$G(\text{CO}_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{1}{(D_{i+1} - D_i)} * \int_{D=D_i}^{D=D_{i+1}} a * D^b dD$$

soit

$$G(\text{CO}_2)_{D_i \rightarrow D_{i+1}} = \frac{a * (D_{i+1}^{b+1} - D_i^{b+1})}{(b+1) * (D_{i+1} - D_i)}$$

L'ajustement (courbe en pointillé sur les figures III-26 et III-27) de l'évolution du rendement  $G(\text{CO}_2)$  avec la dose a été réalisé pour les deux études références aux ions et aux électrons.

Les valeurs des paramètres a et b pour les ions et les électrons sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (cf. tableau III-6).

	IONS	ELECTRONS
a	4.1E-10	2.2E-09
b	0.65	0.68

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres a et b pour les ajustements des courbes représentant l'évolution du rendement  $G(\text{CO}_2)_{\text{exp}}$  avec la dose aux ions et aux électrons.

### **b - Procédure d'exploitation pour les autres conditions d'irradiations**

Tout comme pour le rendement  $G(-\text{O}_2)$ , pour les autres conditions d'irradiations, le nombre de pas de dose est moins important que lors des études "références".

Il s'est avéré que l'ajustement de l'évolution de  $G(\text{CO}_2)$  avec la dose par une loi en puissance donnait de bons résultats quels que soient la pression  $P(\text{O}_2)$  et le débit de dose. En effet, les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales et celles d'ajustement sont, pour la grande majorité des irradiations, inférieurs à 10% (cf. annexes page 295). Il en résulte que c'est le paramètre  $b$ , représentatif de la "courbure" de la courbe  $G(\text{CO}_2)=f(\text{dose cumulée})$ , qui doit être conservé. Par conséquent, seul le paramètre  $a$  est ajusté.

Finalement, les rendements  $G(\text{CO}_2)$  déterminés pour chaque pression évoluent avec la dose suivant la loi :

$$G(\text{CO}_2)=a_k * D^b$$

$a_k$  dépend de chaque pression  $P(\text{O}_2)$

Par conséquent, pour comparer les rendements  $G(\text{CO}_2)$  à différentes pressions  $P(\text{O}_2)$  et aussi les résultats des ions à ceux des électrons, il suffit de se placer à une dose  $D$  donnée et chaque rendement est proportionnel à sa valeur respective  $a_k$  :

$$\frac{\left[ [G(\text{CO}_2)]_{P(\text{O}_2)} \right] (D)}{\left[ [G(\text{CO}_2)]_{P(\text{O}_2)_{\text{max}}} \right] (D)} = \frac{a_k * D^b}{a_{k_{\text{max}}} * D^b} = \frac{a_k}{a_{k_{\text{max}}}}$$

Comme les valeurs des rendements déterminés ne sont pas absolues, il est plus pratique de les présenter en tant que valeurs normées. Ainsi, la norme correspond à la valeur de  $a$  obtenue aux électrons pour la pression la plus haute ( $P(\text{O}_2)_{\text{moyen}}=177,6 \text{ mbar}$  et  $I=50 \text{ kGy.h}^{-1}$ ).

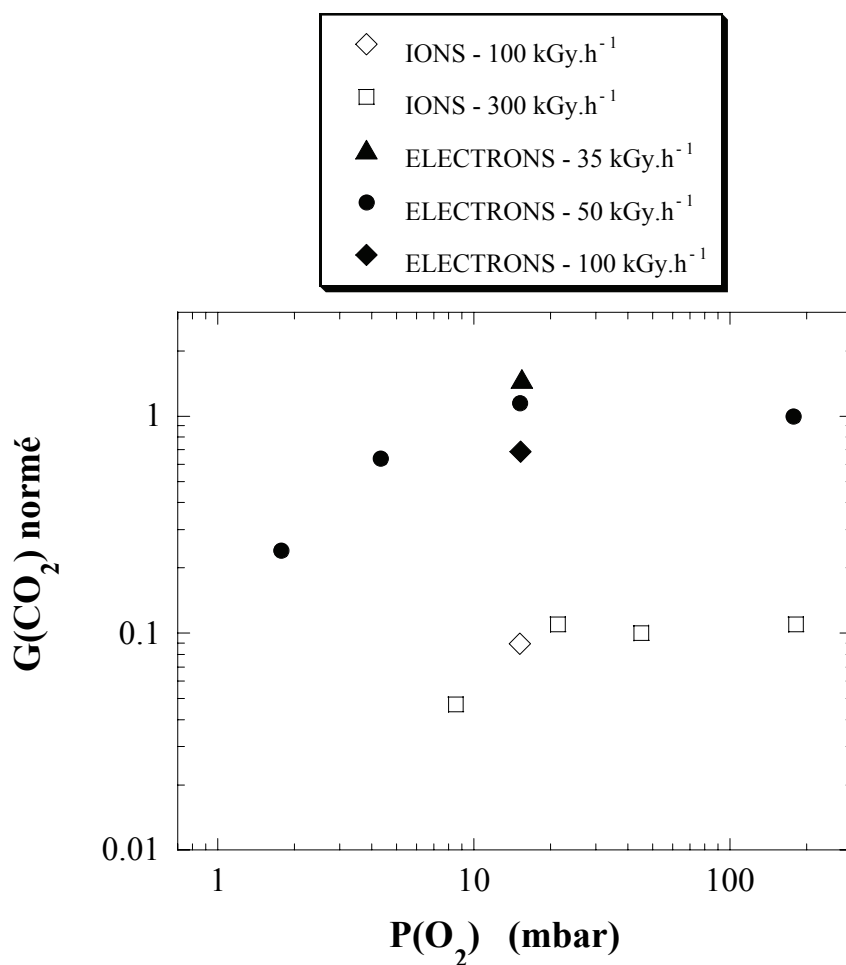
c - **Résultats**

Fig. III-28 : Evolution du rendement de production  $G(CO_2)$  (normé) avec la pression  $P(O_2)$ , à une dose  $D$  quelconque, pour les irradiations aux ions et aux électrons. Le rendement  $G(CO_2)$  est normé à la valeur de  $a$  trouvée aux électrons pour  $P(O_2) \sim 180$  mbar.

L'évolution avec la pression  $P(O_2)$  du rendement de création  $G(CO_2)$  normé à la valeur obtenue aux électrons à  $P(O_2) \sim 180$  mbar est représentée sur la figure III-28.

Il n'a pas été possible de déterminer le rendement de production  $G(CO_2)$  pour certaines pressions, notamment dans le domaine des basses pressions  $P(O_2)$  lors d'irradiations aux ions. En effet, les quantités de  $CO_2$  produites sous irradiation durant les blancs (cf. figure III-29) ont été retranchées aux quantités trouvées dans le mélange issu de l'irradiation de l'échantillon et dans certains cas, il se trouve que la quantité trouvée est négative. Etant donné que les quantités de  $CO_2$  produites sont faibles au regard de la quantité de  $CO_2$  qui dégaze continuellement des parois de la cellule, la mesure est alors d'autant plus difficile. D'autre part, les blancs pour les basses pressions (inférieures à 10 mbar) n'ont été réalisés que lors d'irradiations aux électrons. Or, ce sont ces valeurs qui ont été utilisées pour l'exploitation des résultats obtenus lors d'irradiations aux ions. La quantité de  $CO_2$  provenant du dégazage

dépend beaucoup de la durée de pompage en vide secondaire lors des vidanges et de la température des parois du dispositif expérimental. Il se peut que ces conditions aient été bien différentes lors des campagnes d'irradiations aux ions et aux électrons. Par conséquent, il ne faut pas conclure hâtivement à des valeurs nulles de rendement  $G(\text{CO}_2)$  aux ions pour les pressions 1, 2 et 5 mbar.

Pour certaines pressions, l'évolution du rapport  $I(44)/I(40)$  avec le temps lors de l'injection présentait des anomalies qui ont empêché l'exploitation des données. Ce rapport doit augmenter dans le temps puisque le mélange s'appauvrit en argon, gaz le plus léger (effusion). Lorsque ce rapport diminuait dans le temps, le rendement  $G(\text{CO}_2)$  n'a pas été déterminé.

Que ce soit aux ions ou aux électrons, le rendement  $G(\text{CO}_2)$  apparaît constant entre 200 et 20 mbar. Il ne diminue que pour les pressions plus basses. D'autre part, la production aux électrons est 10 fois plus élevée qu'aux ions. Cet effet est plus important que celui observé pour  $G(-\text{O}_2)$ . Donc, à degré d'oxydation comparable, la production de  $\text{CO}_2$  est  $\sim 2,5$  fois plus faible aux ions qu'aux électrons.

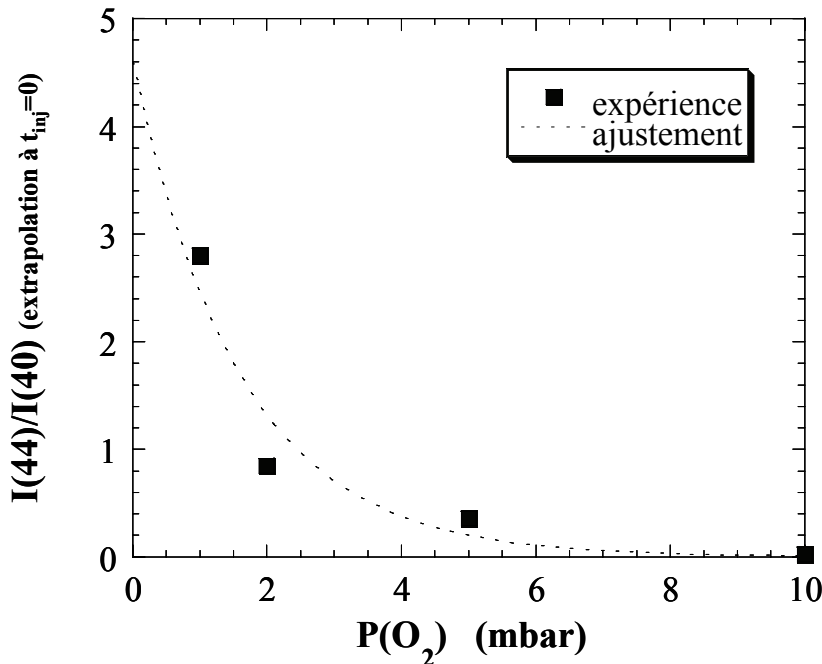


Fig. III-29 : Evolution de l'intensité ionique de dioxyde de carbone ("produit" durant les blancs aux électrons) normée à l'intensité ionique de l'argon, pour une dose de 100 kGy.  $I \sim 35 \text{ kGy.h}^{-1}$  pour  $P(\text{O}_2)=1\text{mbar}$  et  $I \sim 50 \text{ kGy.h}^{-1}$  pour  $P(\text{O}_2)=2$  et 5 mbar Les valeurs ont été ajustées pour être utilisées lors de l'exploitation des résultats obtenus avec des irradiations aux ions.

#### 4 - Le monoxyde de carbone

##### a - Evolution du rendement G(CO) avec la dose

Les figures III-30 et III-31 présentent l'évolution du rendement de production de dioxyde de carbone G(CO) avec la dose aux ions et aux électrons dans les mêmes conditions de pressions d'oxygène et débit de dose :  $P(O_2)_{init}=17,5$  mbar (soit  $P(O_2)_{moyen}\sim 15$  mbar durant chaque pas de dose) et  $I=100$  kGy.h<sup>-1</sup>.

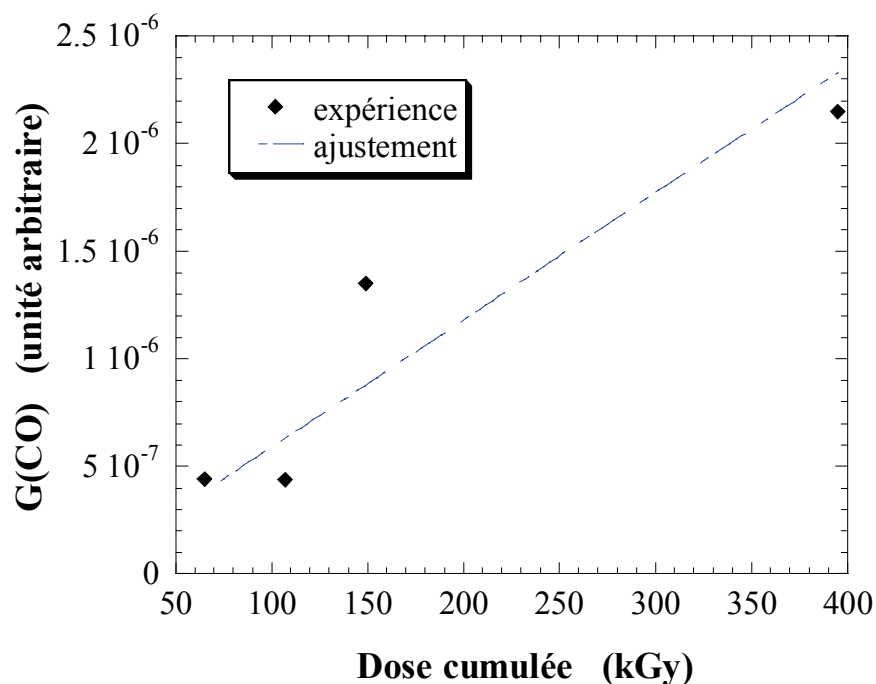


Fig. III-30 : Evolution de  $G(CO)_{moy}$  (unité arbitraire) avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux ions <sup>13</sup>C ( $E=10,75$  MeV.A<sup>-1</sup>) dans les conditions :  $P(O_2)_{init}=17,5$  mbar,  $I=100$  kGy.h<sup>-1</sup>.

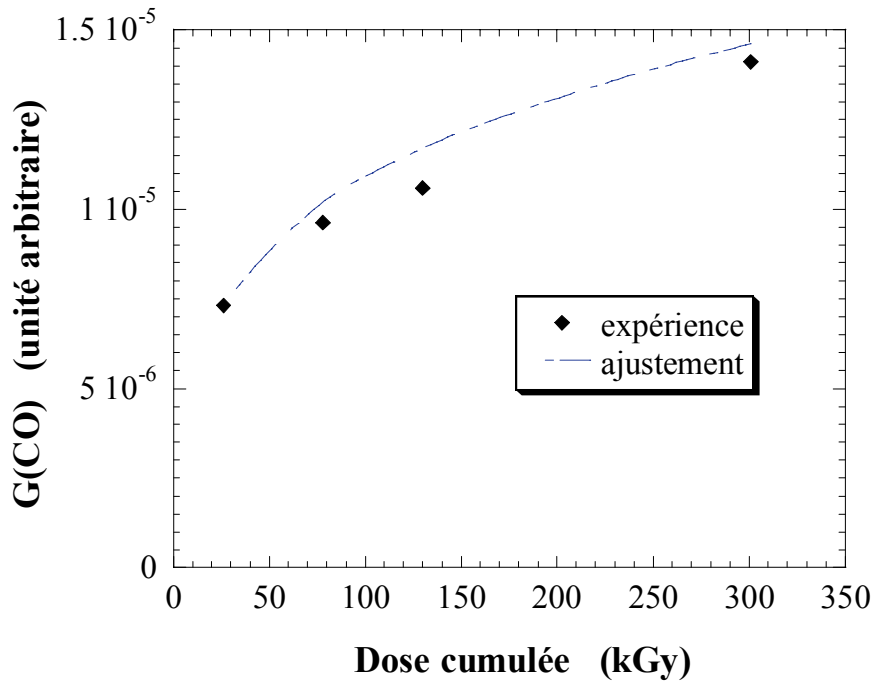


Fig. III-31 : Evolution de  $G(\text{CO})_{\text{moy}}$  (unité arbitraire) avec la dose cumulée "milieu" pour les irradiations aux électrons ( $E=1$  MeV) dans les conditions :  $P(\text{O}_2)_{\text{init}}=17,5$  mbar,  $I=100$  kGy.h<sup>-1</sup>.

L'évolution du rendement de production  $G(\text{CO})$  avec la dose est similaire à celle observée pour le rendement  $G(\text{CO}_2)$  avec une augmentation d'environ 6,5 et 3 pour les irradiations aux ions et aux électrons, respectivement.

De la même manière que pour l'évolution de  $G(\text{CO}_2)$  avec la dose, les courbes des études "références" ont été ajustées avec une fonction puissance :

$$G(\text{CO})=m_k * D^n$$

L'ajustement (courbes en pointillés sur les figures III-30 et III-31) de l'évolution du rendement  $G(\text{CO})$  avec la dose a été réalisé pour les deux études "références" aux ions et aux électrons.

Les valeurs des paramètres  $m$  et  $n$  pour les ions et les électrons sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (cf. tableau III-7).

	IONS	ELECTRONS
m	5.9E-12	5.5E-07
n	1.00	0.26

Tableau III-7 : Valeurs des paramètres  $m$  et  $n$  pour les ajustements des courbes représentant l'évolution du rendement  $G(\text{CO})_{\text{exp}}$  avec la dose aux ions et aux électrons.

**b - Résultats**

Comme pour le rendement  $G(\text{CO}_2)$ , seul le paramètre  $n$  est conservé pour les autres conditions d'irradiations.

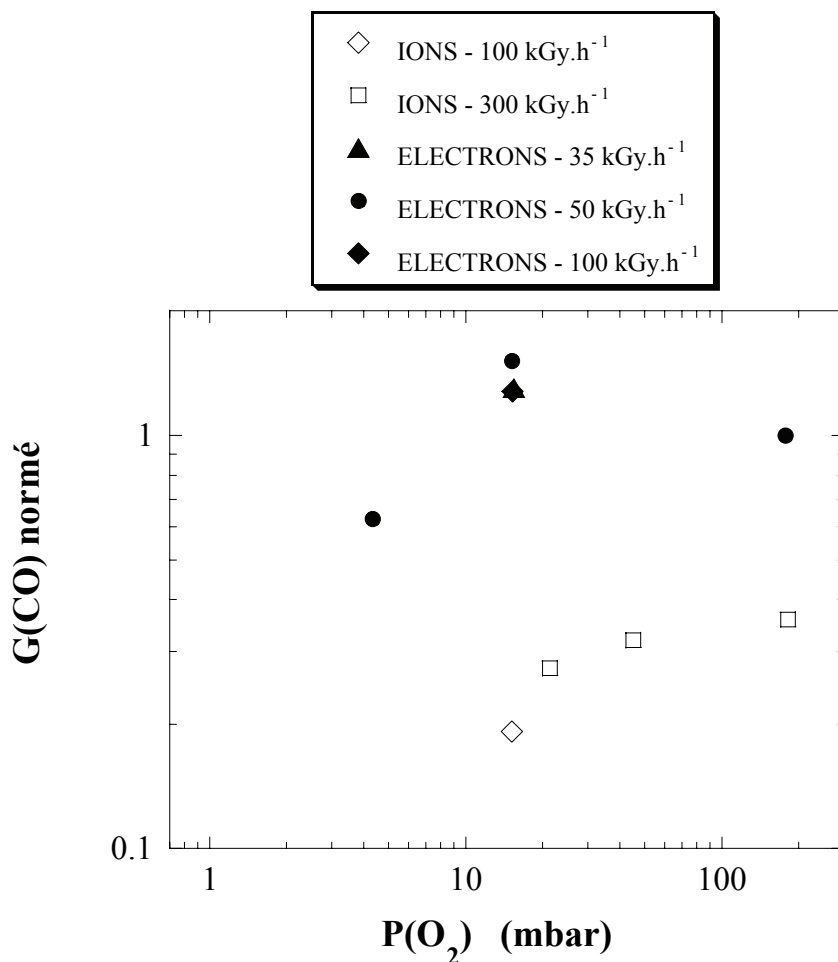


Fig. III-32 : Evolution du rendement de production  $G(\text{CO})$  (normé) avec la pression  $P(\text{O}_2)$ , à une dose  $D$  quelconque, pour les irradiations aux ions et aux électrons. Le rendement  $G(\text{CO}_2)$  est normé à la valeur de  $m$  trouvée aux électrons pour  $P(\text{O}_2) \sim 180$  mbar.

Tout comme pour l'exploitation des résultats pour  $\text{CO}_2$ , il n'a pas été possible; pour les mêmes raisons, de déterminer le rendement de production  $G(\text{CO})$  pour certaines pressions, notamment dans le domaine des basses pressions  $P(\text{O}_2)$ . L'évolution; avec la pression  $P(\text{O}_2)$ , de la quantité de CO produit durant les blancs est présentée sur la figure III-33.

L'évolution du rendement  $G(\text{CO})$  avec la pression  $P(\text{O}_2)$  (cf. figure III-32) semble chuter en deçà de 15-20 mbar. D'autre part, il se forme environ trois fois plus de monoxyde de carbone aux électrons qu'aux ions. A degré d'oxydation identique, la production de CO est semblable lors des irradiations aux ions et aux électrons.

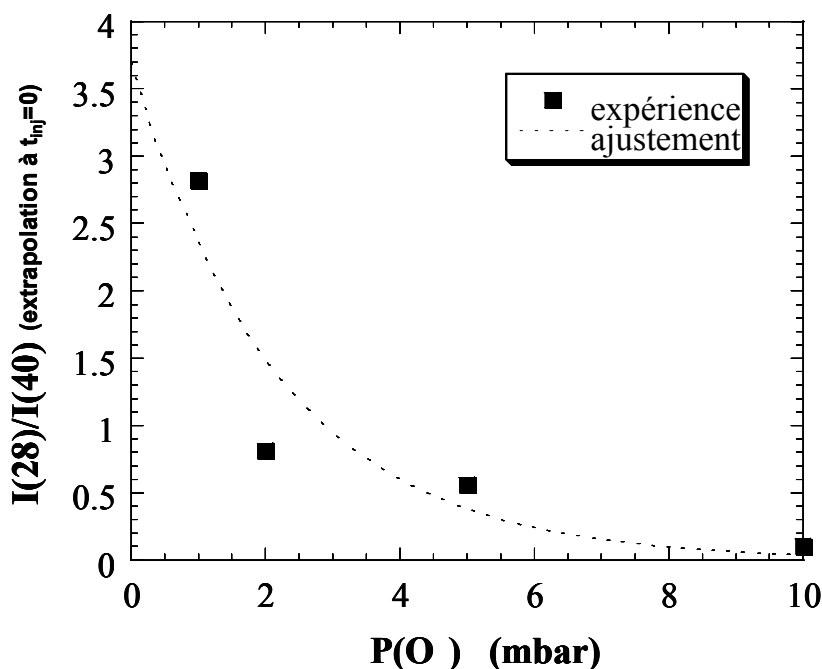


Fig. III-33 : Evolution de l'intensité ionique de monoxyde de carbone ("produit" durant les blancs aux électrons) normée à l'intensité ionique de l'argon, pour une dose de 100 kGy.  $I \sim 35 \text{ kGy.h}^{-1}$  pour  $P(\text{O}_2)=1\text{mbar}$  et  $I \sim 50 \text{ kGy.h}^{-1}$  pour  $P(\text{O}_2)=2$  et 5 mbar Les valeurs ont été ajustées pour être utilisées lors de l'exploitation des résultats obtenus avec des irradiations aux ions.

### 5 - Discussion sur la formation de CO et CO<sub>2</sub>

Dans le paragraphe I - D - (page 79), nous avons détaillé les mécanismes hypothétiques de formation de CO et de CO<sub>2</sub>. Le monoxyde de carbone est vraisemblablement produit à partir de radicaux acyle produit à partir de cétones, d'hydroperoxydes primaires et d'esters. La formation de CO<sub>2</sub> est plus obscure. Retenons qu'il peut se former à partir de radicaux carboxyle (cf. mécanisme I-16 page 87).

Le profil de leur évolution avec la dose montre clairement que ces deux gaz sont produits par des réactions secondaires à partir de groupements qui s'accumulent dans le polymère.

Quand  $P(\text{O}_2)$  diminue, les rendements de formation diminuent pour ces deux gaz. Ceci semble indiquer que les molécules précurseur résultent soit d'hydroperoxydes soit de produits issus de recombinaisons  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$ . Si les molécules précurseur étaient issues de recombinaisons  $\text{POO}^\circ + \text{P}^\circ$ , on devrait voir le rendement augmenter quand  $P(\text{O}_2)$  diminue. La diminution des rendements quand  $P(\text{O}_2)$  diminue semble se produire à  $P(\text{O}_2)$  plus élevée que pour la consommation d'oxygène. La sensibilité de ces deux gaz à  $P(\text{O}_2)$ , et donc celle de leurs molécules précurseurs serait plus importante. Ce résultat reste toutefois à confirmer. Il n'est pas facile d'interpréter un effet de ce type dans le cadre de la cinétique homogène stationnaire. Une diminution plus précoce, quand  $P(\text{O}_2)$  diminue, indiquerait que le passage



du régime de recombinaison prépondérante  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$  au régime  $\text{P}^\circ + \text{POO}^\circ$  se fait à une pression  $\text{P}(\text{O}_2)$  plus haute. Or, la transition entre régimes ne dépend que des constantes cinétiques et du débit de dose et pas du produit formé.

Le résultat le plus marquant est la sensibilité de  $\text{CO}_2$  au pouvoir d'arrêt. A degré d'oxydation identique, la production de  $\text{CO}$  ne dépend pas du pouvoir d'arrêt. En effet,  $G(-\text{O}_2)$  et  $G(\text{CO})$  varient de façon identique avec le pouvoir d'arrêt (dans les deux cas, un facteur 4 entre une irradiation aux électrons et aux ions). Par contre, toujours à degré d'oxydation identique, la production de  $\text{CO}_2$  est environ 2,5 fois plus faible aux ions qu'aux électrons. Le produit ou les produits précurseurs de  $\text{CO}_2$  doivent être, en relatif, formés en plus faible quantité à fort  $(dE/dx)$ .

D. Corbin [29] a analysé certains produits d'oxydation, dans le même EPDM et dans les mêmes conditions d'irradiation que les nôtres. Le débit de dose le plus près de ceux que nous avons utilisés et pour lequel il existe des données pour les deux types d'irradiations est  $\approx 300 \text{ kGy.h}^{-1}$  (cf. tableau III-8). L'analyse est rendue un peu compliquée par les effets de post-irradiation. Pour des mesures en ligne, donc comparables aux nôtres, seuls les groupements hydroxyle et carbonyle ont été dosés. Le rapport  $G_{\text{électrons}} / G_{\text{ions}}$  est pour les deux groupements sensiblement le même. Il n'y a pas un produit plus sensible au  $(dE/dx)$  que l'autre. Après irradiation, ces rapports changent légèrement car l'effet de post-irradiation dépend du  $(dE/dx)$ . Mais cela ne bouleverse pas les résultats. Les traitements chimiques par  $\text{NO}$  montrent que c'est uniquement sur les hydroperoxydes qu'il y a un effet très fort du  $(dE/dx)$ . A fort  $(dE/dx)$ , ils sont, en relatif, deux fois moins formés que les autres produits. Ceci peut facilement s'expliquer par une longueur de chaîne cinétique plus courte à fort  $(dE/dx)$ . Cela laisse à penser que les hydroperoxydes ont un rôle bien plus important de précurseur pour  $\text{CO}_2$  que pour  $\text{CO}$ .

rendement de production	$G_{\text{ions C}}$	$G_{\text{électrons}}$	$G_{\text{électrons}} / G_{\text{ions C}}$
hydroxyles en ligne	1.90	3.80	2.00
carbonyles en ligne	1.65	3.00	1.82
hydroxyles hors ligne	2.00	2.80	1.40
carbonyles hors ligne	2.20	3.70	1.68
acides en ligne	1.10	1.90	1.73
alcools en ligne	0.90	1.80	2.00
hydroperoxydes en ligne	0.42	1.30	3.10

Tableau III-8 : Valeurs de rendement radiochimique de produits d'oxydation (en nombre d'espèces créées pour 100 eV absorbés) et du rapport  $G_{\text{électrons}} / G_{\text{ions}}$ . D'après [29].

## F - Conclusion

Le chapitre III présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse.

La détermination de la valeur de la perméation de l'oxygène dans notre EPDM a fait l'objet d'une étude spécifique. En effet, cette valeur conditionne le choix de l'épaisseur des échantillons et permet d'apporter des corrections éventuelles sur les rendements de consommation d'oxygène dans le cas d'une oxydation hétérogène. Ceci permet d'être certain de la valeur des rendements  $G(-O_2)$  réels.

L'effet de débit de dose sur  $G(-O_2)$  a été observé aux électrons dans un domaine étroit de débit de dose. L'évolution de  $G(-O_2)$  avec l'inverse de la racine carrée du débit de dose est linéaire. Contrairement aux irradiations aux électrons, les irradiations aux ions n'ont pas révélé d'effet significatif du débit de dose sur  $G(-O_2)$  mais nous disposons de résultats trop fractionnaires pour conclure.

Notre dispositif permet de mesurer, en plus de la consommation d'oxygène, la production des gaz de radiolyse. Le gaz majoritairement produit sous irradiations est  $H_2$ . Le rendement  $G(H_2)$  a été systématiquement déterminé pour toutes les irradiations. Pour les irradiations aux ions et aux électrons,  $G(H_2)$  est constant quels que soient la pression  $P(O_2)$ , le débit de dose et la dose. Lors d'irradiations aux ions, la valeur moyenne trouvée est  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Nous avons extrapolé à notre EPDM les résultats obtenus dans la littérature pour du PE montrant que le rendement  $G(H_2)$  n'est pas sensible au pouvoir d'arrêt. Ainsi, la quantité de  $H_2$  formée lors d'irradiations aux électrons a servi de dosimètre interne.

La production d'eau sous irradiation s'est avérée trop faible pour être quantifiée. En revanche, les rendements de création  $G(CO)$  et  $G(CO_2)$  ont pu être mesurés dans un large domaine de pression  $P(O_2)$  excepté aux basses pressions, et pour des doses et des débits de dose différents. Ces rendements ne sont pas quantitatifs puisque, faute de temps, des étalonnages n'ont pas pu être effectués. Toutefois, il est possible de comparer les résultats obtenus lors d'irradiations aux ions et aux électrons. Il apparaît clairement que  $G(CO)$  et  $G(CO_2)$  sont sensibles, comme  $G(-O_2)$ , au pouvoir d'arrêt des rayonnements ionisants : il se forme 4 et 10 fois plus de  $CO$  et  $CO_2$  respectivement lors d'irradiations aux électrons comparativement aux ions. A degré d'oxydation identique, le rendement  $G(CO)$  n'est pas sensible au pouvoir d'arrêt alors que pour  $G(CO_2)$ , la production est 2,5 fois plus importante aux électrons.

L'évolution de  $G(-O_2)$  avec la dose a fait apparaître une évolution inattendue quels que soient le pouvoir d'arrêt, le débit de dose, la pression  $P(O_2)$  :  $G(-O_2)$  croît puis tend à la saturation dès 300 kGy. Nous avons alors mis au point une méthode efficace pour analyser les résultats dans les autres situations expérimentales.

L'influence de la pression  $P(O_2)$  sur le rendement  $G(-O_2)$  a été étudiée en détail dans un domaine très étendu : entre 1 et 200 mbar. Toutefois, les résultats aux très basses pressions (1 mbar pour les électrons ; 1 et 2 mbar pour les ions) sont à prendre avec précaution car la correction liée à la consommation d'oxygène durant les blancs nous paraît excessive. Nous avons proposé d'augmenter le volume de la cellule pour les mesures à très faibles pressions  $P(O_2)$ . L'efficacité de cette modification reste à démontrer.

Que ce soit lors d'irradiations aux électrons ou aux ions, le rendement  $G(-O_2)$  reste quasiment constant entre  $P(O_2)=200$  et 5 mbar. Il est environ quatre fois moins élevé pour les irradiations aux ions, ce qui montre qu'il est significativement sensible au pouvoir d'arrêt et donc à l'hétérogénéité du dépôt d'énergie.

Chapitre IV :

Discussion



Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'analyse et la discussion des résultats concernant la consommation d'oxygène dans l'EPDM-1,4 hexadiène. La question centrale de ce chapitre est de déterminer dans quelle mesure nos résultats permettent de mieux préciser le schéma cinétique et d'en définir les constantes de vitesse. C'est pour cela que, maintenant, nous aborderons uniquement la consommation d'oxygène et que nous avons intégré la discussion sur les gaz de radiolyse dans le chapitre précédent. En effet, l'analyse des gaz de radiolyse donne des informations mécanistiques valables mais ne nous est d'aucun secours en ce qui concerne les schémas cinétiques.

Nous n'avons pas encore développé des codes de calculs de cinétique hétérogène qui intègrent la structure spatiale du dépôt d'énergie. Donc, pour obtenir des informations cinétiques, il faut se placer dans des conditions où celle-ci est la plus faible possible : des irradiations aux électrons. C'est sur ce type d'irradiation que portera l'essentiel de la discussion.

La première partie (A) portera sur l'analyse des effets de dose. Nous envisagerons une attaque radicalaire des hydroperoxydes, une décomposition des hydroperoxydes, le rôle des antioxydants, la destruction et formation d'insaturations et la destruction d'espèces oxydées. Nous ferons une analyse semi quantitative de tous ces effets, mais hélas nous ne pourrions conclure de manière formelle sur l'origine de cet effet de dose.

La seconde partie (B) abordera le problème de la détermination du modèle cinétique. Pour cela, compte tenu des effets de dose présentés dans la partie A, nous sommes dans l'obligation de faire l'hypothèse que la valeur à saturation de  $G(-O_2)$  est représentative de la valeur au stationnaire. Nous considérerons en détail l'effet de la recombinaison bimoléculaire des  $POO^\circ$ , comme source d'oxygène et comme source de  $P^\circ$ . Nous avons, en fait, un problème à six inconnues mais nous montrerons que, en se basant sur des considérations physiques et sur des données de la littérature, il se réduit à deux inconnues. Ces deux constantes seront déterminées en ajustant le modèle à nos résultats expérimentaux.

L'hypothèse majeure que nous faisons pour analyser les résultats aux électrons est de négliger la structure spatiale du dépôt d'énergie. Nous ne pouvons ni valider ni infirmer cette hypothèse sur la base de nos résultats expérimentaux, mais nous pourrions affirmer que cette hypothèse n'est plus valable pour une irradiation aux ions ayant un  $(dE/dx)$  de  $168 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ . Pour conclure, nous donnons quelques pistes théoriques et expérimentales à suivre dans le futur pour répondre sur le rôle de la structure spatiale du dépôt d'énergie.

## A - Effet de la dose sur le rendement de consommation d'oxygène

Comme le montre la figure III-5 (page 185), le rendement de consommation d'oxygène augmente significativement avec la dose avant de tendre à la saturation. Cet état stationnaire est atteint pour une dose d'environ 300 kGy quels que soient le débit de dose et le pouvoir d'arrêt du rayonnement incident (ions ou électrons). Le rapport  $G_{\text{sat}}/G_0$  vaut environ 3.

Cette évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose a déjà été observée lors d'irradiations  $\gamma$  de polyéthylène par Papet [20] (cf. figure I-22 page 99) puis lors d'irradiations d'EPDM-1,4 hexadiène avec les électrons et les ions carbone par Corbin [29] (cf. figure I-21 page 98). En revanche, les résultats de Cambon concernant l'irradiation  $\gamma$  d'échantillons d'EPDM norbornène [19] (cf. figure I-20 page 97) font apparaître une évolution contraire. Plusieurs hypothèses sont alors présentées et discutées : état non stationnaire, présence d'antioxydants, destruction et formation d'insaturations sous irradiation, destruction d'espèces oxydées.

### 1 - Etat non stationnaire

En se plaçant dans l'hypothèse du schéma I-1 page 39 (pas de relargage d'oxygène), la vitesse de consommation est directement proportionnelle, à une pression  $P(O_2)$  donnée, à la concentration des radicaux  $P^\circ$  :

$$V_{\text{ox}} = k_2 [P^\circ][O_2]$$

Comme cela a été mentionné au I - B - 2 - b.1 - (page 56), l'approche de l'état stationnaire pour les radicaux  $P^\circ$  s'effectue en deux temps. Il y a d'abord une évolution linéaire avec le temps pour atteindre un état quasi stationnaire. Cette première étape dure une dizaine de microsecondes. Ensuite, l'état stationnaire est atteint en 10 secondes environ. Or, nos résultats montrent que l'état stationnaire pour  $V_{\text{ox}}$  est atteint pour une dose de 300 kGy. Cela représente au minimum une durée d'une heure pour nos irradiations puisque le débit de dose le plus élevé est  $300 \text{ kGy.h}^{-1}$ . Dans le schéma cinétique standard, l'évolution temporelle des radicaux ne peut en aucun cas expliquer l'effet de dose observé.

Il se produit alors peut-être des réactions supplémentaires susceptibles de modifier la cinétique des radicaux  $P^\circ$  et ainsi retarder l'atteinte de l'état stationnaire. Nous avons vérifié qu'en considérant le relargage d'oxygène et la production supplémentaire de  $P^\circ$ , le temps pour atteindre l'état stationnaire est inchangé.

Deux mécanismes sont possibles pour tenter d'apporter une explication concernant l'évolution de  $G(-O_2)$  avec la dose : une attaque radicalaire des hydroperoxydes POOH par les radicaux  $P^\circ$  et une décomposition unimoléculaire des POOH.

### a - Attaque radicalaire des hydroperoxydes

L'attaque radicalaire des hydroperoxydes a été étudiée par Cambon [19]. Pour cela, elle a irradié avec des rayons  $\gamma$  sous vide et en atmosphère inerte des échantillons d'EPDM norbornène pré-radioxydés avec une dose de 52 kGy. Elle a montré que tous les hydroperoxydes étaient détruits à partir d'une dose de 200 kGy.

L'attaque radicalaire des hydroperoxydes peut s'écrire par la réaction de transfert suivante :



Une autre voie d'attaque des hydroperoxydes est également envisageable par cassure de la liaison O-O de l'hydroperoxyde pour déboucher sur la formation d'un radical alkoxyde et d'un alcool. Nous ne l'avons pas considéré ici.

Des simulations, pour  $P(O_2)=200$  mbar, ont été effectuées grâce au logiciel Minichem dans l'hypothèse d'une cinétique homogène en prenant en compte cette réaction supplémentaire (100) en plus de celles du schéma standard (cf. schéma I-1 page 39). Les résultats de ces simulations se trouvent sur la figure IV-1.

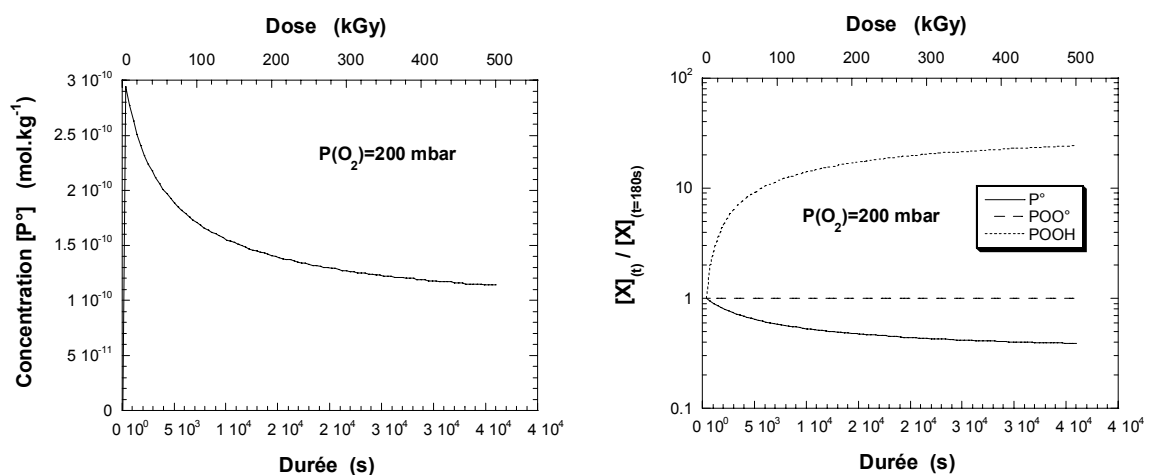


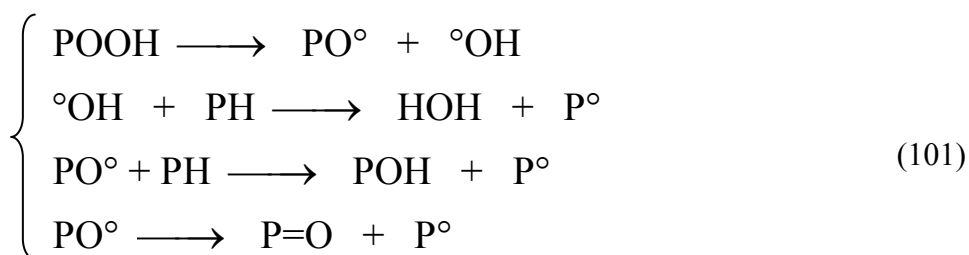
Fig. IV-1 : Simulations (Minichem) dans le cadre du schéma standard de radio-oxydation avec une réaction supplémentaire d'attaque radicalaire des hydroperoxydes (hypothèse de cinétique homogène) pour  $P(O_2)=200$  mbar et  $I=50$  kGy.h<sup>-1</sup> avec  $G(P^\circ)=6,4 \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>,  $k_2=10^8$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_3[PH]=0,3$  s<sup>-1</sup>,  $k_4=2 \cdot 10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_5=10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_6=10^3$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup> et  $k_7=10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>. Graphique de gauche : Evolution de la concentration  $[P^\circ]$  dans le temps. Graphique de droite : Evolution dans le temps des concentrations des  $P^\circ$ ,  $POO^\circ$  et  $POOH$  normées à leur concentration à  $t=180$  s (échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées).



La figure IV-1 montre que les radicaux  $P^\circ$  n'atteignent pas d'état stationnaire avant 500 kGy au moins. Après une production extrêmement rapide des radicaux  $P^\circ$ , leur concentration ne cesse de décroître sur l'échelle de temps présentée. De toute façon, la concentration  $[P^\circ]$  varie en fonction du temps dans le sens inverse d'une augmentation de  $V_{ox}$ . Sur le graphique de droite, les hydroperoxydes s'accroissent tandis que la concentration des radicaux  $POO^\circ$  reste stationnaire.

### **b - Décomposition des hydroperoxydes**

La réaction de décomposition unimoléculaire des POOH s'écrit comme suit [29] :



Le mécanisme (101) peut se résumer par la réaction bilan suivante :



Des simulations, pour  $P(O_2)=200$  mbar, ont été effectuées grâce au logiciel Minichem dans l'hypothèse d'une cinétique homogène en prenant en compte cette réaction supplémentaire (102) en plus de celles du schéma standard (cf. schéma I-1 page 39). Les résultats de ces simulations se trouvent sur la figure IV-2.

Pour le logiciel Minichem, un artifice est utile pour écrire la réaction de décomposition unimoléculaire. Pour cela, POOH réagit avec une espèce quelconque nommée PX supposée en quantité constante durant l'irradiation.



La constante cinétique  $k_9$  est la suivante :

$$k_9 = k_8 [PX]$$

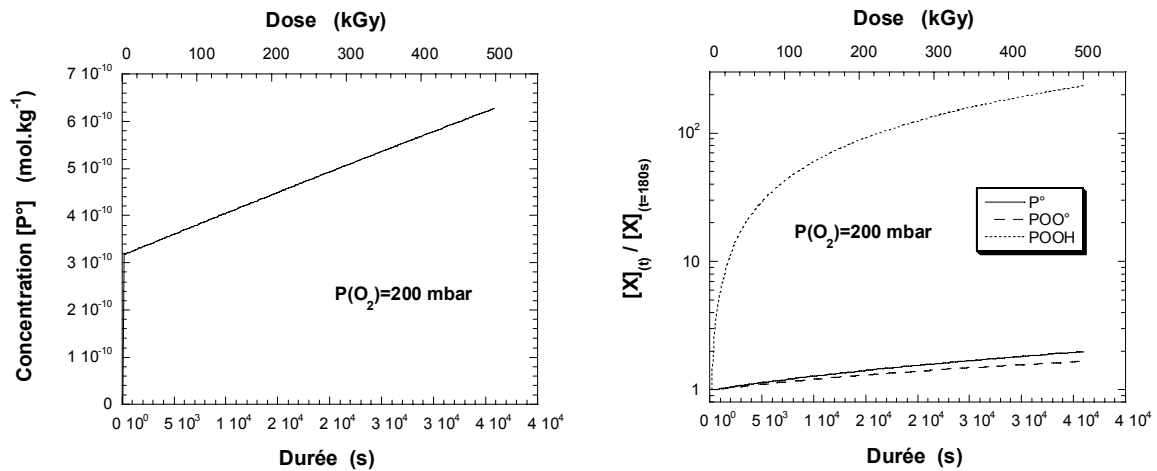


Fig. IV-2 : Simulations (Minichem) dans le cadre du schéma standard de radio-oxydation avec une réaction supplémentaire de décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes (hypothèse de cinétique homogène) pour  $P(O_2)=200$  mbar et  $I=50$  kGy.h<sup>-1</sup> avec  $G(P^\circ)=6,4.10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>,  $k_2=10^8$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_3[PH]=0,3$  s<sup>-1</sup>,  $k_4=2.10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_5=10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_6=10^3$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup> et  $k_8=10^7$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>. Graphique de gauche : Evolution de la concentration  $[P^\circ]$  dans le temps. Graphique de droite : Evolution dans le temps des concentrations des  $P^\circ$ ,  $POO^\circ$  et  $POOH$  normées à leur concentration à  $t=180$  s (échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées).

La valeur de  $k_8$  a été choisie arbitrairement, dans un premier temps, de sorte que la valeur du rendement de création de radicaux  $P^\circ$  lors de la réaction (102) soit du même ordre de grandeur que le rendement  $G(P^\circ)$  de l'étape de radio-amorçage.

La figure IV-2 montre une augmentation de la concentration  $[P^\circ]$  quelle que soit la valeur de  $k_8$ . Ceci va dans le bon sens d'autant plus que l'augmentation d'un facteur 2 de  $[P^\circ]$  est du même ordre de grandeur que celle du rapport  $G_{sat}/G_0$ . Toutefois, il n'y a pas d'état stationnaire pour les radicaux  $P^\circ$ .

Au lieu de considérer une décomposition unimoléculaire, certains auteurs ont considéré une décomposition bimoléculaire. Un effet de forte concentration locale d'hydroperoxydes  $POOH$  a été mis en évidence par Kamiya et al. [60]. Dans ces conditions, les hydroperoxydes se décomposeraient pour donner des radicaux  $PO^\circ$ ,  $P^\circ$  et de l'eau. La concentration seuil nécessaire au déclenchement de cette réaction est estimée à 1,9 mol.kg<sup>-1</sup>. Les valeurs du rapport  $G(POOH)/G(-O_2)$  déterminées par Corbin [29] sont 12% et 23% pour les irradiations aux électrons et aux ions respectivement. La plus forte valeur de  $G(POOH)$  de cette thèse est obtenue pour les irradiations aux électrons car  $G(-O_2)$  est quatre fois plus élevé aux électrons qu'aux ions. Comme  $G(-O_2) \sim 2.10^{-6}$  mol.J<sup>-1</sup>, cela implique  $G(POOH) \sim 2.10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>. En supposant une répartition homogène des espèces hydroperoxydes créées avec ce rendement, la concentration seuil 1,9 mol.kg<sup>-1</sup> serait atteinte pour une dose d'environ 10 MGy. La concentration des  $POOH$  n'est jamais vraiment homogène. Elle est localement plus forte dans certaines zones du polymère. Or, l'évolution de

$G(-O_2)$  avec la dose est similaire lors d'irradiations aux ions et aux électrons alors que le dépôt d'énergie est localement beaucoup plus fort aux ions. En conséquence, l'effet de forte concentration de POOH ne semble pas une hypothèse recevable.

### c - Attaque radicalaire et décomposition des hydroperoxydes

Dans le cas de l'attaque radicalaire des hydroperoxydes, la concentration  $[P^\circ]$  décroît dans le temps. L'évolution est contraire en ce qui concerne la décomposition des hydroperoxydes. Il nous a alors semblé judicieux d'associer les deux réactions dans le but de trouver un jeu de constantes cinétiques permettant d'obtenir un état stationnaire. La constante  $k_8$  a été ajustée de façon à obtenir non seulement un état quasi stationnaire mais aussi un rapport entre les concentrations  $[P^\circ]$  finale et initiale de l'ordre de 2. Rappelons que le rapport  $G_{sat}/G_0$  est de l'ordre de 3, ce qui est assez proche de la valeur de la simulation. La simulation a été effectuée pour  $P(O_2)=200$  mbar (cf. figure IV-3).

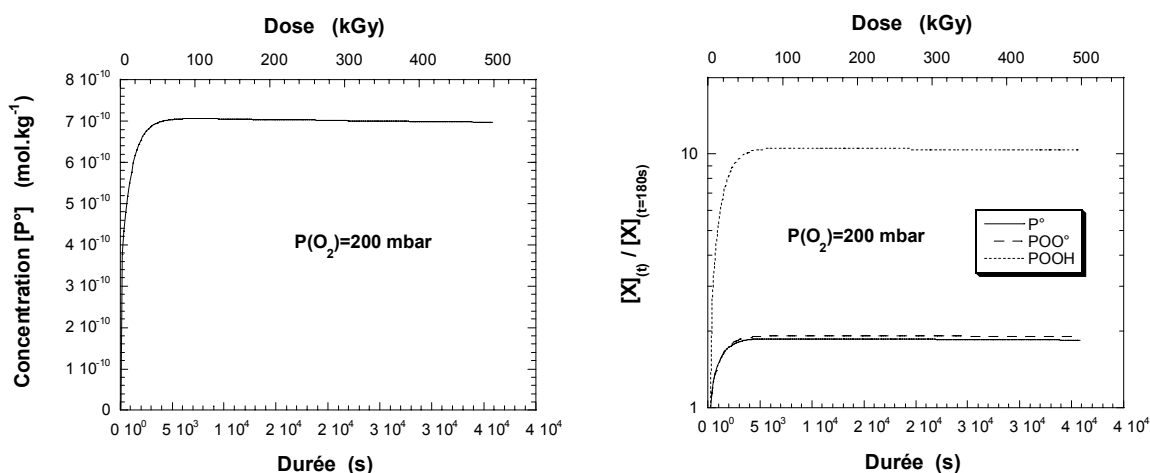


Fig. IV-3 : Simulations (Minichem) dans le cadre du schéma standard de radio-oxydation avec deux réactions supplémentaires (hypothèse de cinétique homogène) pour  $P(O_2)=200$  mbar et  $I=50$  kGy.h<sup>-1</sup> avec  $G(P^\circ)=6,4 \cdot 10^{-7}$  mol.J<sup>-1</sup>,  $k_2=10^8$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_3[PH]=0,3$  s<sup>-1</sup>,  $k_4=2 \cdot 10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_5=10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_6=10^3$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>,  $k_7=10^6$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup> et  $k_8=5 \cdot 10^8$  mol<sup>-1</sup>.kg.s<sup>-1</sup>. Graphique de gauche : Evolution de la concentration  $[P^\circ]$  dans le temps. Graphique de droite : Evolution dans le temps des concentrations des  $P^\circ$ ,  $POO^\circ$  et  $POOH$  normées à leur concentration à  $t=180$  s (échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées).

Le même jeu de constantes cinétiques utilisé pour la simulation à  $P(O_2)=200$  mbar a été testé pour  $P(O_2)=17$  mbar (cf. figure IV-4). La figure IV-4 montre, malgré le fait qu'un état stationnaire soit atteint, qu'il y a d'abord une diminution de la concentration  $[P^\circ]$ . Ceci ne va donc pas dans le bon sens. Il paraît donc très difficile de trouver une valeur de  $k_8$  permettant de décrire l'évolution expérimentale de  $G(-O_2)$  avec la dose quelle que soit la

pression  $P(O_2)$ . Il semble donc que l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose ne soit pas liée à ces réactions supplémentaires.

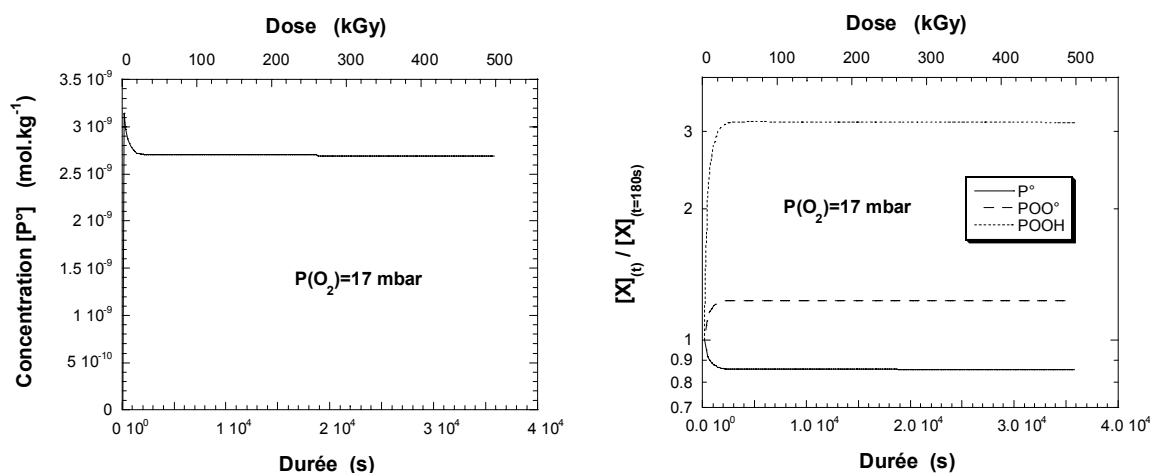
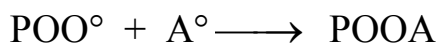
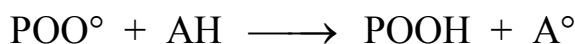
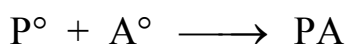
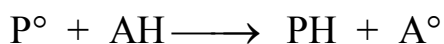


Fig. IV-4 : Simulations (Minichem) dans le cadre du schéma standard de radio-oxydation avec deux réactions supplémentaires (hypothèse de cinétique homogène) pour  $P(O_2)=17$  mbar avec  $G(P^\circ)=6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ,  $k_2=10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_3[PH]=0,3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4=2 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_5=10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_6=10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_7=10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_8=5 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ . Echelle logarithmique pour l'axe des ordonnées du graphique de droite.

## 2 - Antioxydants

La croissance du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose pourrait s'expliquer par la consommation d'antioxydants présents initialement dans le polymère, d'autant plus que l'évolution est la même pour les irradiations du même matériau aux ions et aux électrons. Les antioxydants sont des espèces qui réagissent avec les macroradicaux  $P^\circ$  et les radicaux  $POO^\circ$  selon le mécanisme suivant IV-1 [29] :



Mécanisme IV-1 : Consommation d'antioxydants lors de la radio-oxydation de polyoléfines. D'après [29].

Le mécanisme IV-1 montre une consommation, avec la dose, des radicaux  $P^\circ$  et  $POO^\circ$ . Tant que l'antioxydant AH est présent dans le polymère, la consommation d'oxygène est très faible car la réaction de propagation (cf. 3<sup>ème</sup> étape du schéma de radio-oxydation page 39) ne peut avoir lieu.

Des travaux réalisés par Decker [53] montrent l'évolution de la consommation d'oxygène avec le temps (à débit de dose constant) pour des échantillons de polypropylène contenant des teneurs variables en antioxydants (cf. figure IV-5).

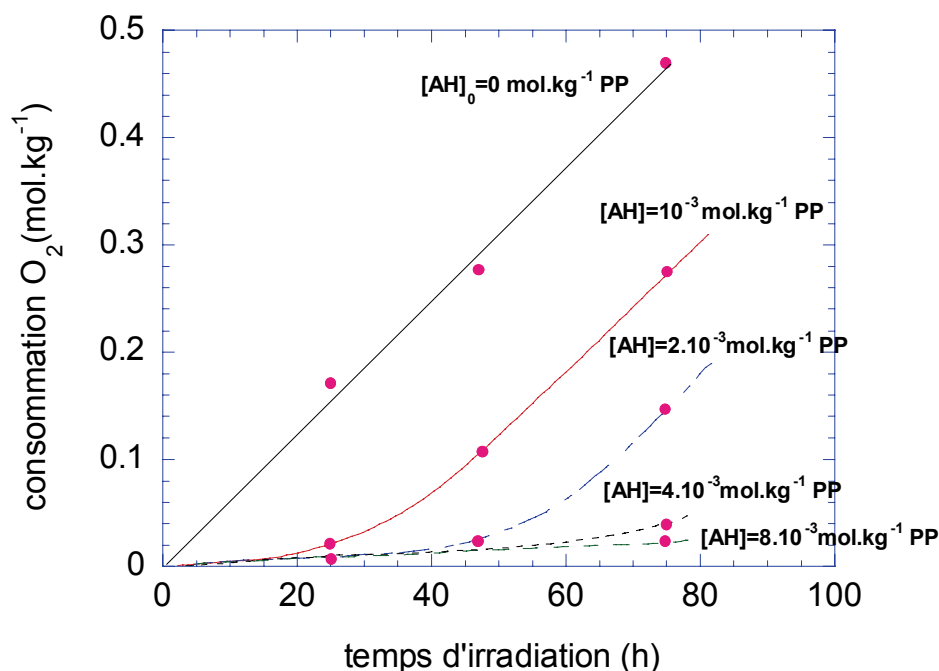


Fig. IV-5 : Consommation d'oxygène en fonction du temps dans un polypropylène atactique avec différentes concentrations d'antioxydants (noté AH). La température d'irradiation est de 45°C et  $I=0,39 \text{ kGy.h}^{-1}$ . D'après [53].

Nos échantillons mis en forme n'ont pas subi d'extraction avec du méthanol ou de l'acétone puisque le polymère EPDM-1,4 hexadiène utilisé pour cette thèse est supposé être exempt d'antioxydant. De plus, comme cela a déjà été mentionné, nous souhaitons faire une étude comparative avec les travaux de Corbin qui avait utilisé, sans extraction préalable, exactement le même matériau que nous.

Pour avoir une période d'incubation de l'ordre de 300 kGy, cela supposerait, d'après la figure IV-5, que nos échantillons contiennent une quantité d'antioxydants bien plus importante que les traces qu'ils sont censés renfermer.

### **3 - Destruction et formation d'insaturations**

Une autre source d'explication qui induirait une telle évolution avec la dose est la variation du taux d'insaturations. Sous irradiation, l'EPDM subit très probablement à la fois la destruction des insaturations présentes initialement et, en même temps, la création et la

destruction de groupements vinyle et vinylidène. Des travaux récents [19] ont montré que le polymère EPR (ne contenant pas d'insaturation avant irradiation) s'oxyde moins que l'EPDM norbornène (groupeportant les doubles liaisons). De même, Arakawa et al. [39] ont constaté que la consommation d'oxygène augmente linéairement avec la teneur initiale en unité diène dans des échantillons d'éthylène-propylène. De ce fait, l'évolution observée sur la figure I-34 (page 112) impliquerait une importante formation de doubles liaisons lors de l'irradiation, ce qui ne semble pas réaliste. La destruction des insaturations des séquences de hexa-ène l'emporte à faible dose. D'autre part, le rendement de formation de doubles liaisons dépend du  $(dE/dx)$  [55]. Or, l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose est quasiment identique pour les ions et les électrons qui présentent des  $(dE/dx)$  qui diffèrent de trois ordres de grandeurs (cf. tableau I-1 page 37).

#### **4 - Destruction d'espèces oxydées**

L'évolution de  $G(-O_2)$  avec la dose pourrait s'expliquer par la destruction d'espèces oxydées, autres que les hydroperoxydes, formées sous irradiation et débouchant sur la formation de radicaux  $P^\circ$ . Ce qui serait à l'origine d'une consommation supplémentaire d'oxygène. Pour l'instant, il n'y a pas de mécanisme élaboré.

En conclusion, si qualitativement l'augmentation de  $G(-O_2)$  avec la dose peut se concevoir facilement, on peut évoquer plusieurs mécanismes possibles. Quantitativement, ou même semi quantitativement, nous n'avons pas réussi à expliquer nos résultats expérimentaux. Dans la suite, nous considérerons que la valeur à saturation est celle à utiliser dans le modèle cinétique standard. Ce qui est cohérent avec une destruction d'anti-oxydants.

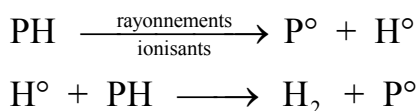
## **B - Extraction des constantes cinétiques**

Le mécanisme standard de radio-oxydation en trois étapes (cf. schéma I-1 page 39) fait apparaître six équations avec six inconnues :  $r_i$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  et  $k_6$ . L'objectif est de déterminer la valeur de ces inconnues. Pour certaines d'entre elles ( $r_i$ ,  $k_2$  et  $k_6$ ), leur valeur ne sera pas déduite de l'exploitation des valeurs de rendements  $G(-O_2)$  déterminés expérimentalement. En revanche, pour les constantes  $k_3$ ,  $k_4$  et  $k_5$ , il est nécessaire d'utiliser le modèle cinétique homogène stationnaire général afin d'extraire leur valeur à partir des résultats expérimentaux obtenus lors d'irradiations avec les électrons.

### **1 - Le rendement de production $G(P^\circ)$**

Rappelons que le rendement  $G(P^\circ)$  correspond au nombre de macroradicaux  $P^\circ$  créés par unité d'énergie déposée lors de l'étape de radio-amorçage du mécanisme de radio-oxydation standard en trois étapes. La grandeur  $r_i$  ( $\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) est liée au rendement  $G(P^\circ)$  et au débit de dose  $I$  :

$$r_i = G(P^\circ) * I \quad (103)$$



Mécanisme IV-2 : Mécanisme de formation de  $\text{H}_2$  sous irradiation.

Le mécanisme IV-2 est issu d'analyses de diverses expériences. Tout d'abord, des irradiations de polyéthylène à basse température [61] ont montré l'absence de signaux de RPE pour les radicaux  $\text{H}^\circ$  à 1,5 K. D'autre part, nos résultats de début de thèse ont montré que le rendement de création  $G(\text{H}_2)$  ne dépendait pas de la pression  $P(\text{O}_2)$  lors d'irradiations aux ions comme aux électrons. Ces résultats tendent à prouver que les radicaux  $\text{H}^\circ$  ne sortent pas de la cage. Si c'était le cas, ils réagiraient avec  $\text{O}_2$  dissous dans le polymère, ce qui influencerait  $G(\text{H}_2)$ . Au vu de ces résultats, il apparaît que l'abstraction d'un hydrogène d'une chaîne voisine ou de la même chaîne est la voie retenue pour expliquer la formation de  $\text{H}_2$ .

Par ailleurs, d'après le mécanisme IV-2, il y aurait création de deux radicaux  $\text{P}^\circ$  pour une molécule de  $\text{H}_2$  créée. Ceci revient à négliger toute recombinaison bimoléculaire des radicaux  $\text{P}^\circ$  avant que ceux-ci ne réagissent avec l'oxygène. Cette recombinaison donnerait

alors des réticulations ou des insaturations. Ces recombinaisons bimoléculaires éventuelles doivent nécessairement se produire dans la cage car, dès que les radicaux quittent cette zone, ils ont une probabilité très grande de réagir avec l'oxygène extrêmement mobile et réactif. Dans le polyéthylène, des expériences à basse température [63] ont montré que la formation de trans-vinylène intra-cage est de l'ordre de  $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ . Toujours dans le PE, des expériences de recuit après irradiation à basse température [63] montrent que la réticulation ne se produit vraisemblablement que au-dessus de la température de transition vitreuse quand les chaînes sont mobiles et donc pas dans la cage. Donc, elle ne doit pas venir en concurrence avec la création de  $\text{P}^\circ$ .

En négligeant ces recombinaisons bimoléculaires, le rendement de création des radicaux  $\text{P}^\circ$  s'écrit comme suit :

$$G(\text{P}^\circ) = 2 * G(\text{H}_2) \quad (104)$$

La valeur de  $G(\text{P}^\circ)$  se déduit donc de la mesure du rendement de création  $G(\text{H}_2)$  (cf. relation (104)).

Comme l'EPDM contient des insaturations natives, l'équation (104) fait l'hypothèse implicite que l'ouverture de la double liaison par l'irradiation n'est pas une source importante de  $\text{P}^\circ$ . Négliger la formation dans la cage d'insaturations surestime  $G(\text{P}^\circ)$ , négliger la destruction d'insaturations natives sous-estime  $G(\text{P}^\circ)$ .

## **2 - La constante cinétique $k_2$**

De par sa taille, la molécule d'oxygène diffuse beaucoup plus rapidement que la chaîne macromoléculaire radicalaire  $\text{P}^\circ$ . Par conséquent, il est justifié de considérer que :  $D(\text{O}_2) \gg D(\text{P}^\circ)$ . L'oxygène  $\text{O}_2$  est une molécule stable dont le coefficient de diffusion est bien connu. Dans le cadre de la théorie de Smoluchowsky (cf. I - B - 1 - page 38), en prenant un rayon de réaction  $r=1 \text{ nm}$  et  $D(\text{O}_2)=1,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , le calcul donne  $k_2$  de l'ordre de  $10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur est compatible avec celle de la littérature [62].

## **3 - La constante cinétique $k_6$**

La constante  $k_6$ , relative à la recombinaison bimoléculaire  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$ , a été déterminée par RPE lors d'irradiation d'EPDM-1,4 hexadiène en suivant la décroissance des radicaux  $\text{POO}^\circ$  dans le temps [25]. Les valeurs expérimentales correspondantes sont présentées sur la figure I-18 (page 93). La valeur de  $k_6$  est estimée à  $10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ .



#### 4 - Les autres constantes cinétiques

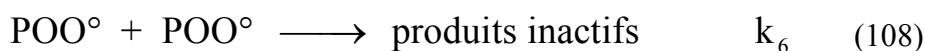
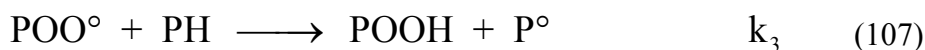
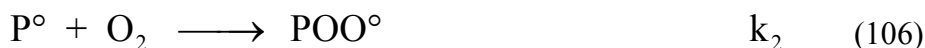
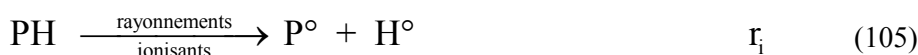
Afin de déterminer les autres constantes cinétiques, il est nécessaire d'exploiter les résultats obtenus lors d'irradiations aux électrons en se plaçant dans le cadre du modèle cinétique homogène stationnaire général. De part leur pouvoir d'arrêt, les électrons de 1 MeV utilisés pour les irradiations de cette thèse déposent leur énergie de manière bien plus homogène, à l'échelle nanométrique, que les ions. C'est pourquoi le modèle cinétique homogène est celui qui se rapproche le plus des irradiations avec les électrons.

Il est alors utile de se placer dans différents domaines de pression  $P(O_2)$  afin de réduire le nombre de constantes cinétiques.

##### a - Détermination de la constante $k_3[PH]$ ( $P(O_2)$ élevées)

Pour de fortes pressions  $P(O_2)$ , le régime prépondérant de recombinaison bimoléculaire est  $POO^\circ + POO^\circ$  (cf. I - B - 2 - a.5 - (i) - page 50). A ce titre, le schéma cinétique se réduit à quatre réactions puisque les réactions  $P^\circ + P^\circ$  et  $P^\circ + POO^\circ$  sont négligées (cf. mécanisme IV-3).

Rappelons que dans cette situation, le modèle cinétique homogène stationnaire général prévoit une évolution linéaire du rendement  $G(-O_2)$  en fonction de l'inverse de la racine carrée du débit de dose (cf. relation (110)). D'autre part, pour un débit de dose donné, la vitesse d'oxydation  $V_{ox}$  est indépendante de la pression  $P(O_2)$  (cf. relation (109)).



Mécanisme IV-3 : Schéma cinétique de radio-oxydation dans le cas du régime  $POO^\circ + POO^\circ$  prépondérant.

$$V_{ox} = r_i + k_3[PH] \sqrt{\frac{r_i}{2k_6}} \quad (109)$$

$$G(-O_2) = G(P^\circ) + \left[ \frac{k_3[PH]}{\sqrt{2k_6}} \sqrt{G(P^\circ)} \right] * \frac{1}{\sqrt{I}} \quad (110)$$

**a.1 - Relargage d'oxygène dans le domaine des pressions P(O<sub>2</sub>) élevées**

Le mécanisme I-1 (page 79) fait apparaître la formation d'oxygène dans toutes les réactions qui ont pour point de départ la réaction de recombinaison bimoléculaire POO°+POO°. Il nous a donc semblé indispensable de prendre en compte ce relargage d'oxygène dans la mesure où V<sub>ox</sub> est notre observable.

En considérant le relargage de  $\gamma$  molécules d'oxygène, la réaction (108) devient alors :



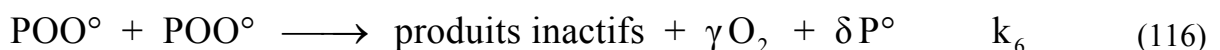
**a.2 - Source supplémentaire de radicaux P°**

Le mécanisme I-1 (page 79) montre que la recombinaison bimoléculaire POO°+POO° peut déboucher sur la formation de macroradicaux P°. Or, ces radicaux sont à l'origine de la consommation d'oxygène lors de la formation des radicaux peroxy POO°. En considérant la formation de  $\delta$  radicaux P°, la réaction (111), prenant en compte le relargage d'oxygène, devient :



**a.3 - Prise en compte du relargage d'oxygène et de la formation supplémentaire de radicaux P°**

Lorsque le relargage d'oxygène ainsi que la formation supplémentaire de radicaux P° sont pris en compte, le mécanisme standard de radio-oxydation dans le domaine des pressions P(O<sub>2</sub>) élevées devient :



Dans ces conditions, les relations (109) et (110) deviennent alors :

$$V_{\text{ox}} = \left( \frac{2-\gamma}{2-\delta} \right) r_i + k_3[\text{PH}] \sqrt{\frac{r_i}{(2-\delta)k_6}} \quad (117)$$

$$G(-\text{O}_2) = \left( \frac{2-\gamma}{2-\delta} \right) G(\text{P}^\circ) + \left[ \frac{k_3[\text{PH}]}{\sqrt{(2-\delta)k_6}} \sqrt{G(\text{P}^\circ)} \right] * \frac{1}{\sqrt{I}} \quad (118)$$

Le mécanisme I-1 (page 79), bien que n'étant pas véritablement quantitatif, fait apparaître le relargage d'une seule molécule d'oxygène à l'issue de la réaction  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$  quelles que soient les réactions considérées, soit  $\gamma=1$ .

Dans ce cas, les relations (117) et (118) deviennent :

$$V_{\text{ox}} = \left( \frac{1}{2-\delta} \right) r_i + k_3[\text{PH}] \sqrt{\frac{r_i}{(2-\delta)k_6}} \quad (119)$$

$$G(-\text{O}_2) = \left( \frac{1}{2-\delta} \right) G(\text{P}^\circ) + \left[ \frac{k_3[\text{PH}]}{\sqrt{(2-\delta)k_6}} \sqrt{G(\text{P}^\circ)} \right] * \frac{1}{\sqrt{I}} \quad (120)$$

Des irradiations avec des électrons ont été menées à différents débits de dose I à une même pression  $P(\text{O}_2) \sim 15$  mbar (cf. figure III-9 page 192). Rappelons que dans le domaine de pressions  $P(\text{O}_2)$  élevées, la vitesse  $V_{\text{ox}}$  est constante quelle que soit  $P(\text{O}_2)$  à un débit de dose donné. Nos valeurs expérimentales sont très proches pour  $P(\text{O}_2)=15$  et 200 mbar. Ce qui permet de justifier le fait que la réaction  $\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$  est encore prépondérante à  $P(\text{O}_2)=15$  mbar. Il se trouve que nos trois points expérimentaux sont très bien alignés comme le montre la figure IV-6. Ces points ont alors été ajustés par la relation (120) pour différents couples  $(\delta; k_3[\text{PH}])$ .

L'ajustement obtenu par une méthode de minimisation donne le couple (0,98;0,2) correspondant à une ordonnée à l'origine  $\alpha_1=6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  (rappelons que  $\alpha$  est la notation prise pour les "droites de Decker et Mayo"). Les deux autres couples (0;0,35) correspondant à  $\alpha_0=3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  et (0,5;0,28) correspondant à  $\alpha_{0,5}=4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$  permettent de définir l'autre cas extrême ( $\delta=0$ ) et le cas intermédiaire ( $\delta=0,5$ ) respectivement.

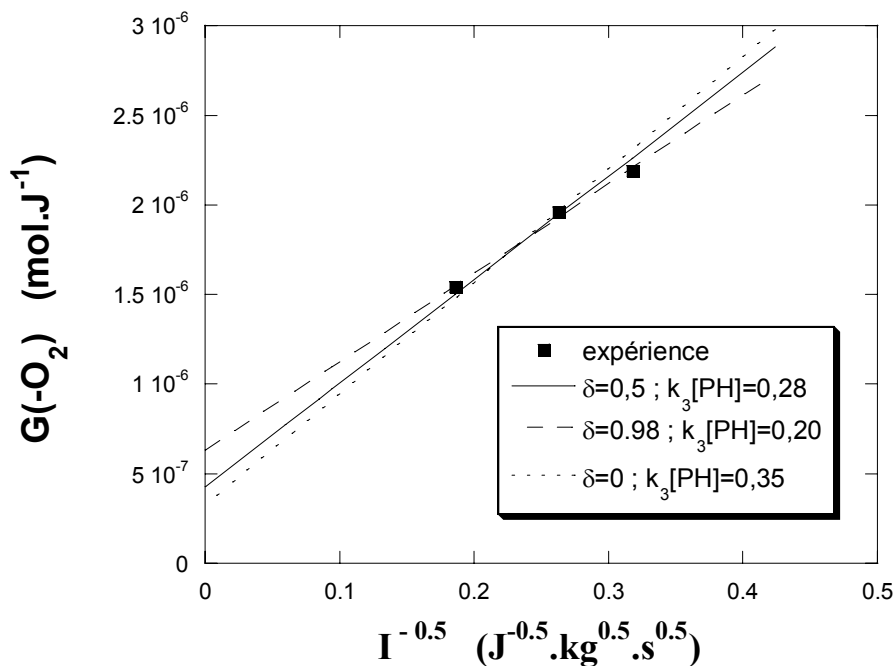


Fig. IV-6 : Evolution de  $G_{sat}(-O_2)$  avec  $I^{-0.5}$  (inverse de la racine carrée du débit de dose) pour trois débits de dose : 104, 51 et 35  $kGy \cdot h^{-1}$ . Les valeurs de  $G(-O_2)$  sont des valeurs qui ont été doublement corrigées. Les droites en traits plein et pointillés correspondent à différents couples  $(\delta; k_3[PH])$ .

Rappelons qu'en négligeant les insaturations formées dans la cage, le rendement  $G(P^\circ)$  se déduit du rendement de production  $G(H_2)$  comme suit :

$$G(P^\circ) = 2 * G(H_2)$$

Or, la valeur du rendement  $G(H_2)$  mesurée expérimentalement est de  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot J^{-1}$ . Par conséquent, la valeur de  $G(P^\circ)$  est de  $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot J^{-1}$ .

Si la formation de  $P^\circ$ , par recombinaison bimoléculaire  $POO^\circ + POO^\circ$ , n'était pas prise en compte (soit  $\delta=0$ ), la valeur de  $\alpha$  serait de  $G(P^\circ)/2$  soit  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot J^{-1}$ .

Pour obtenir l'égalité  $\alpha=G(P^\circ)$ , la valeur de  $\delta$  doit être égale à 1. D'après le mécanisme général I-1 (page 79), la réaction  $POO^\circ + POO^\circ$  débouche soit sur le mécanisme de Russell, soit sur la production de deux radicaux alkoxyde  $PO^\circ$  qui diffusent ou non hors de la cage. S'ils ne diffusent pas, il se forme des peroxydes. Or, d'après la figure I-20 (page 97), Cambon a montré que les peroxydes se forment en quantité négligeable par rapport aux autres espèces oxydées restant dans le film. Si on néglige la formation dans la cage de POOP, la valeur de  $\delta$  est déterminée d'une part, par l'importance (fraction  $f_R$ ) du mécanisme de Russel (mécanisme  $M_1$ ) et d'autre part, pour la fraction restante  $1-f_R$ , par l'importance des deux autres mécanismes en compétition :

i) la fragmentation  $\beta$  débouchant sur une cétone (mécanisme  $M_2$  avec une probabilité  $(1-f_R) * f_\beta$ )

ii) la formation d'un alcool par recombinaison avec  $H^\circ$  (mécanisme  $M_3$  avec une probabilité  $(1-f_R)*(1-f_\beta)$ ).

C'est la présence d'un carbone tertiaire qui favorise la fragmentation  $\beta$  (cf. mécanisme I-3 page 82). Ce processus est donc attendu dans les groupements polypropylène qui sont minoritaires dans notre copolymère (cf. fig. II-20 page 155). A priori,  $\delta$  est compris entre 0 et 2 ; la valeur 2 correspond au cas tout à fait irréaliste du point de vue mécanistique :  $f_R=0\%$ ,  $f_\beta=100\%$ . De plus, dans le régime de fortes pressions  $P(O_2)$ , il n'y aurait plus de terminaison. Ceci conduirait à une divergence de  $G(-O_2)$  comme le montre l'expression (120). Une valeur de  $\delta=1$  pourrait correspondre à, par exemple : a)  $f_R=50\%$ ,  $f_\beta=100\%$  ; b)  $f_R=25\%$ ,  $f_\beta=66,7\%$ . Donc  $\delta \geq 1$  revient à donner une importance qui nous apparaît excessive au mécanisme  $M_2$ . Dans ces conditions, la valeur de  $\delta$  a été fixée, quelque peu arbitrairement, à 0,5. La valeur de  $k_3[PH]$  retenue est donc  $0,28 \text{ s}^{-1}$  (cf. figure IV-6).

Il est à noter qu'il aurait été préférable de réaliser plus de trois points expérimentaux pour déterminer plus précisément la valeur de  $\alpha$ .

Jusqu'à présent,  $r_1$  et les constantes  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_6$  ont été déterminés. Il ne reste donc plus qu'à déterminer les constantes  $k_4$  et  $k_5$ .

### **b - Détermination des constantes $k_4$ et $k_5$ ( $P(O_2)$ "intermédiaires")**

La constante  $k_5$  peut être estimée en faisant l'analyse suivante : lorsque la pression  $P(O_2)$  baisse, le régime prépondérant de recombinaison est  $P^\circ+POO^\circ$ . Concrètement, pour  $P(O_2)=2 \text{ mbar}$ , la chute de  $V_{ox}$  est de 30 % par rapport à la valeur pour  $P(O_2)=15 \text{ mbar}$ . Dans ces conditions, rappelons que  $V_{ox}$  ne dépend que de  $r_1$ ,  $k_2[O_2]$ ,  $k_3[PH]$  et  $k_5$  (cf. I - B - 2 - a.5 - (ii) - page 50) :

$$V_{ox} = k_2[P^\circ][O_2] = \frac{r_1}{4} + \sqrt{\left(\frac{r_1}{4}\right)^2 + \frac{r_1 k_2 [O_2]}{2k_5} k_3 [PH]}$$

Après ajustement de  $k_5$  pour retrouver notre valeur expérimentale de  $V_{ox}$  (pour  $P(O_2)=2 \text{ mbar}$ ) dans le cadre du modèle de cinétique homogène stationnaire général (cas de la recombinaison  $P^\circ+POO^\circ$  prépondérante), la valeur trouvée est  $k_5 \sim 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette valeur reste approximative puisqu'elle a été déterminée à une seule pression  $P(O_2)$ . Toutefois, la connaissance de son ordre de grandeur est importante pour la suite.

Seule la constante  $k_4$  reste désormais inconnue. Il est important de souligner le fait que les valeurs expérimentales pour les pressions  $P(O_2) \sim 1$  et 5 mbar n'ont pas encore été testées avec le modèle cinétique homogène stationnaire général.

Rappelons que la théorie de Smoluchowsky permet d'écrire pour deux espèces réactives A et B (cf. relation (13) page 41) :

$$k_{ab} = \frac{k_a + k_b}{2} \quad \text{en supposant que les rayons de réaction } R_a \text{ et } R_b \text{ sont égaux.}$$

Par conséquent, en supposant l'égalité des rayons de réaction  $R_4$  et  $R_6$  des radicaux  $P^\circ$  et  $POO^\circ$  respectivement, la valeur de la constante  $k_5$  s'exprime comme suit :

$$k_5 = \frac{k_4 + k_6}{2} \quad \text{soit} \quad k_4 = 2 * k_5 - k_6$$

Pour rappel, les valeurs des constantes  $k_5$  et  $k_6$  sont :

$$k_5 \sim 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_6 = 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Il ressort que  $k_6$  est négligeable devant  $k_5$ , ce qui engendre :

$$k_4 \sim 2 * k_5$$

La simple connaissance de l'ordre de grandeur de  $k_5$  permet d'obtenir une relation simple entre  $k_4$  et  $k_5$ .

Ainsi, toutes les valeurs expérimentales peuvent être maintenant exploitées et testées. Cela permet en outre d'ajuster plus finement  $k_5$ .

La chute de la vitesse  $V_{ox}$  quand la pression  $P(O_2)$  diminue est d'abord due à la constante  $k_5$  puis  $k_4$  à plus basse pression. Or, cette chute est en partie due à la prise en compte de la diminution de pression  $P(O_2)$  durant les irradiations sans échantillons dits "blancs" pour  $P(O_2) \leq 5$  mbar. Cette diminution est de l'ordre de 20% de la consommation brute d'oxygène pour  $P(O_2) = 5$  et 2 mbar mais peut atteindre jusqu'à 55% pour  $P(O_2) = 1$  mbar. Il est donc préférable d'ajuster  $k_5$  d'une part, pour les valeurs de  $G(-O_2)$  brutes corrigées seulement de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène, et d'autre part, pour les valeurs doublement corrigées (c'est-à-dire avec la prise en compte en plus de la consommation d'oxygène sans échantillon) dans le cadre du modèle cinétique homogène stationnaire général.

En ce qui concerne les résultats qui n'ont subi que la correction de la limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène (cf. valeurs avec les électrons de la figure III-15 page 202), la valeur de  $k_5$  ajustée est :

$$k_5 = 1,5 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{d'où} \quad k_4 = 3 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le résultat de cet ajustement se trouve sur la figure IV-7.

La valeur de  $k_5$  pour les résultats qui ont été doublement corrigés (cf. graphique de droite de la figure III-20 page 206) est :

$$k_5 = 3 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{d'où} \quad k_4 = 6 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Le résultat de cet ajustement se trouve sur la figure IV-8.

Il y a donc un facteur 2 au niveau de la constantes  $k_5$  entre les situations où la variation de  $P(\text{O}_2)$  durant les irradiations sans échantillon est prise en compte et où elle ne l'est pas.

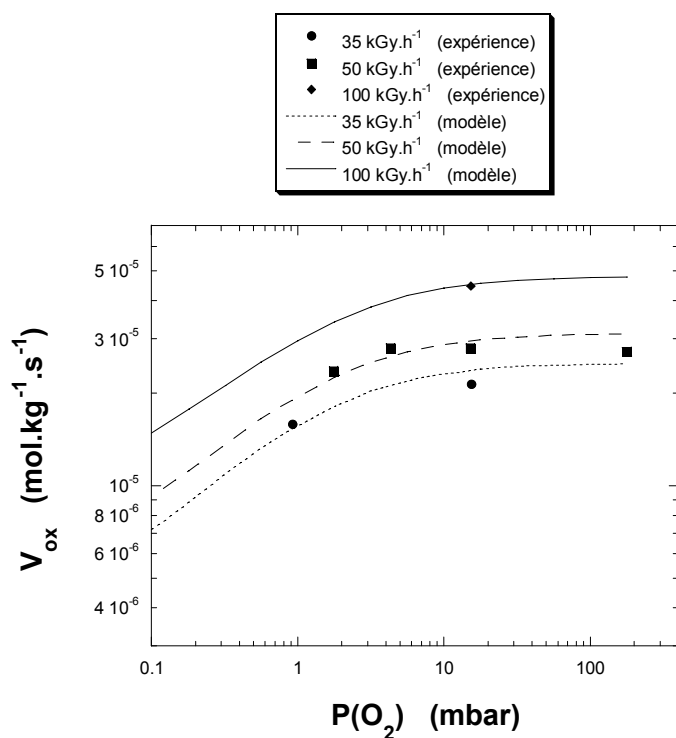


Fig. IV-7 : Ajustement des valeurs expérimentales de  $V_{\text{ox}}$  (correction de blanc non prise en compte) pour les irradiations aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ) à trois débits de dose différents par le modèle cinétique homogène stationnaire général ( $G(\text{P}^\circ)=6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ;  $k_2=10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_3[\text{PH}]=0,32 \text{ s}^{-1}$ ;  $\gamma=1$ ;  $\delta=0,5$ ;  $k_4=3 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_5=1,5 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_6=10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

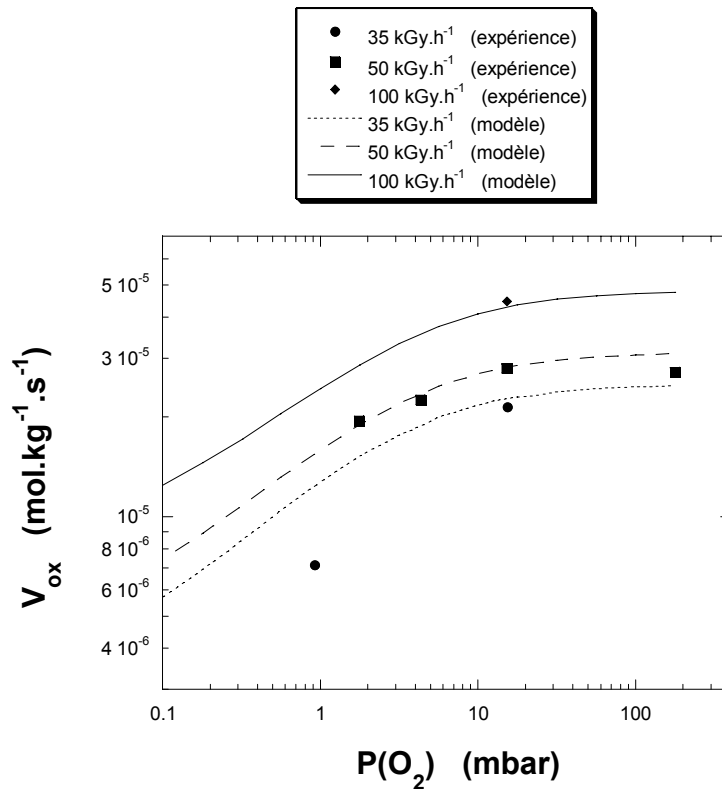


Fig. IV-8 : Ajustement des valeurs expérimentales de  $V_{ox}$  (double correction) pour les irradiations aux électrons ( $E=1$  MeV) à trois débits de dose différents par le modèle cinétique homogène stationnaire général ( $G(P^o)=6,4.10^{-7}$  mol.J $^{-1}$ ;  $k_2=10^8$  mol $^{-1}$ .kg.s $^{-1}$ ;  $k_3[PH]=0,32$  s $^{-1}$ ;  $\gamma=1$ ;  $\delta=0,5$ ;  $k_4=6.10^6$  mol $^{-1}$ .kg.s $^{-1}$ ;  $k_5=3.10^6$  mol $^{-1}$ .kg.s $^{-1}$  et  $k_6=10^3$  mol $^{-1}$ .kg.s $^{-1}$ ). Seule change la valeur de  $k_4$  (et  $k_5$ ) par rapport à la figure IV-7.



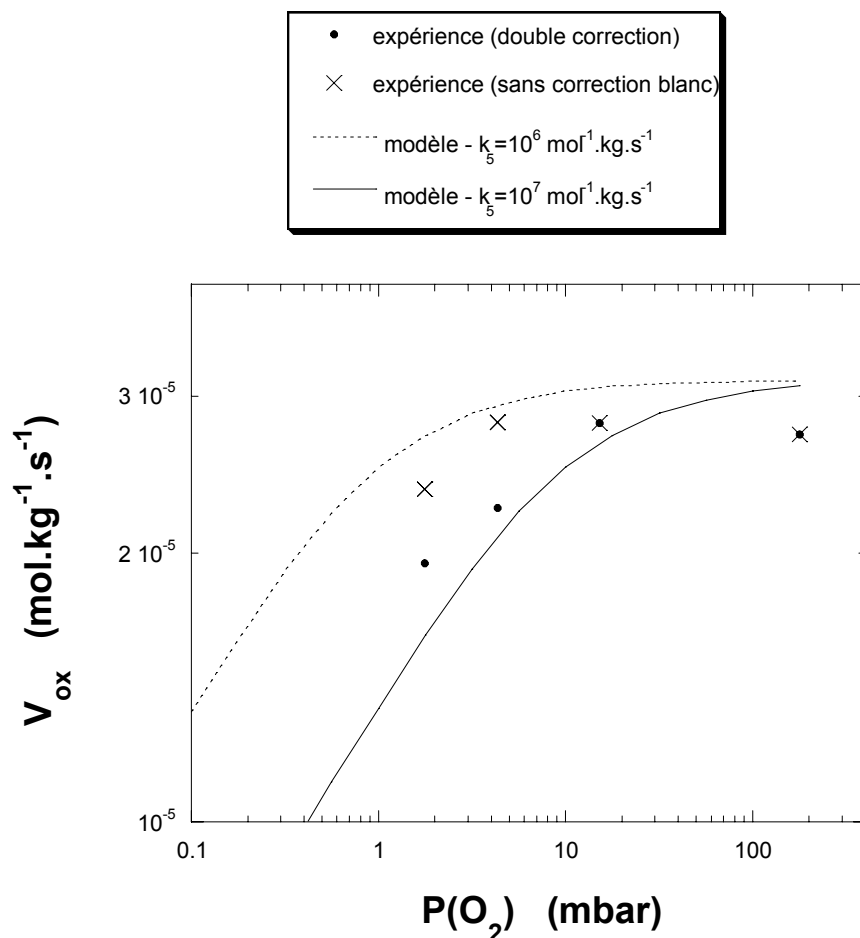


Fig. IV-9 : Encadrement des valeurs expérimentales  $V_{ox}$  obtenues pour  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$  lors d'irradiations aux électrons ( $E=1 \text{ MeV}$ ) par deux courbes paramétrées avec  $k_5$ . Hormis  $k_5$ , les valeurs des paramètres cinétiques pour les deux courbes solution du modèle cinétique homogène stationnaire général sont :  $G(\text{P}^\circ)=6,4.10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ ,  $k_2=10^8 \text{ mol}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ ,  $k_3[\text{PH}]=0,32 \text{ s}^{-1}$ ,  $\gamma=1$ ,  $\delta=0,5$ ,  $k_4=2*k_5$  et  $k_6=10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ .

Pour mieux appréhender la qualité de notre prédiction de  $k_5$ , la figure IV-9 propose un encadrement des valeurs expérimentales (corrigées ou pas du blanc et pour  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) quand  $k_5$  varie d'un ordre de grandeur. Il ne fait aucun doute que  $k_5$  se situe bien entre  $10^6$  et  $10^7 \text{ mol}^{-1}.\text{kg}.\text{s}^{-1}$ .

## **C - Comparaison des irradiations aux ions et aux électrons**

La figure III-20 page 206 (cf. partie droite avec la double correction) montre que pour le débit de dose  $100 \text{ kGy.h}^{-1}$ , la vitesse  $V_{\text{ox}}$  est quatre fois plus importante aux électrons par rapport aux ions.

En ce qui concerne les irradiations avec les ions  $^{13}\text{C}$ , le modèle cinétique homogène stationnaire général ne peut pas être appliqué puisque le dépôt d'énergie est localement beaucoup plus hétérogène qu'avec les électrons. En effet, le pouvoir d'arrêt des ions  $^{13}\text{C}$  ( $E=10,75 \text{ MeV.A}^{-1}$ ) est de trois ordres de grandeur plus élevé que celui des électrons de 1 MeV. Pour cette raison, la densité de radicaux  $\text{P}^\circ$  créés dans la trace de l'ion, zone extrêmement proche de la trajectoire de celui-ci, est très forte. De ce fait, les radicaux  $\text{P}^\circ$  peuvent se recombiner entre eux. Ce sont alors autant de radicaux  $\text{P}^\circ$  qui ne réagissent pas avec l'oxygène. La consommation d'oxygène s'en trouve donc réduite. L'hétérogénéité du dépôt d'énergie se traduit par une diminution de la vitesse d'oxydation.

Pour ce qui est de la chute de  $V_{\text{ox}}$  lors des irradiations avec les ions lorsque la pression  $\text{P}(\text{O}_2)$  diminue, elle semble intervenir à partir de  $\text{P}(\text{O}_2)=5 \text{ mbar}$ . Ce n'est pas vraiment différent des irradiations avec les électrons. Néanmoins, dans le cas des ions, la chute de  $V_{\text{ox}}$  est uniquement due à la prise en compte de la consommation d'oxygène durant les blancs. Or, ces blancs n'ont été réalisés qu'aux électrons. Leur validité pour les ions peut être discutée. En effet, le phénomène d'interaction des ions incidents avec les molécules gazeuses d'oxygène n'est peut-être pas le même que celui avec des électrons incidents.

Il est intéressant de comparer nos résultats de rendement de consommation d'oxygène trouvés par la mesure directe à ceux déterminés de manière indirecte par Corbin [29]. Pour les irradiations aux électrons, nos résultats ont été déterminés à  $\text{P}(\text{O}_2)=15 \text{ mbar}$  et la valeur de  $\alpha$  est  $6,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Pour Corbin, l'étude de l'effet de débit de dose a été effectuée à  $\text{P}(\text{O}_2)=1000 \text{ mbar}$  et la valeur de  $\alpha$  est environ  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$ . Le rapport entre nos valeurs et celles de Corbin est donc d'environ 2. La mesure directe de  $G(-\text{O}_2)$  donne donc des valeurs systématiquement plus élevées. Cela peut provenir, soit de valeurs imprécises de certains des coefficients molaires d'absorption utilisés pour quantifier les résultats d'infrarouge, soit de la présence de groupements non détectés en spectroscopie infrarouge.

Le rapport entre les valeurs de rendement  $G(-\text{O}_2)$  trouvés lors d'irradiation aux ions et aux électrons est d'environ 3 pour Corbin alors que pour nos résultats la valeur est 4 (pour  $\text{P}(\text{O}_2)=15 \text{ mbar}$  et  $I=100 \text{ kGy.h}^{-1}$ ). Il est relativement difficile de comparer ces deux valeurs

dans la mesure où la mesure indirecte de  $G(-O_2)$  par spectroscopie infra-rouge manque de précision. Néanmoins, ces deux valeurs de rapport sont proches.

La valeur du rapport  $G_0/G_{\text{sat}}$  que nous avons trouvée ( $\sim 0,4$  quelles que soient les conditions d'irradiation) est relativement proche des valeurs trouvées par Corbin [29] lors d'irradiations aux ions : 0,2, 0,21 et 0,55 pour  $P(O_2)=12, 50$  et  $200$  mbar respectivement (cf. figure I-21 page 98). Les résultats de Corbin ont été réexploités et ajustés avec la même méthode que celle utilisée pour les résultats de  $G(-O_2)$  en fonction de la dose. Dans les deux cas, il s'agit du même matériau qui a été mis en forme dans des conditions similaires.

## **D - Perspectives**

Nous résumons, ici, les différents développements que notre travail appelle.

Dans le futur, sur le plan instrumental, l'effort doit se porter sur la diminution de la correction de la consommation d'oxygène durant les blancs à très faible  $P(O_2)$ . Nous proposons pour cela d'augmenter le volume de la cellule d'irradiation.

Lors d'irradiations aux électrons, il serait utile de mesurer, en relatif, le rendement de production de  $H_2$  dans le polyéthylène et l'EPDM. Cela permettrait de valider l'utilisation de la formation de  $H_2$  comme dosimètre.

Pour mieux comprendre l'effet de dose sur  $G(-O_2)$ , il sera important d'étudier des EPDM extraits. Pour éventuellement écarter le rôle des insaturations, des irradiations d'EPR semblent s'imposer.

Pour écarter un effet de la cristallinité résiduelle des élastomères, des irradiations à température un peu plus élevée ( $\sim 70^\circ C$ ) pourraient être envisagées. Nous n'avons pas encore évalué la faisabilité de ces mesures avec notre instrument.

Pour les irradiations aux électrons, dans le cadre du modèle cinétique que nous avons retenu,  $G(-O_2)$  au stationnaire est régi par six constantes :  $r_i$ ,  $k_2$ ,  $k_3[PH]$ ,  $\delta$ ,  $k_5$  et  $k_6$ . Des mesures de  $G(-O_2)$  dans un domaine plus étendu de débit de dose seraient très utiles, en particulier pour déterminer  $\delta$ . La qualité de la prédiction de  $k_5$  est liée à des mesures à des pressions inférieures ou de l'ordre du mbar. Ceci repose sur les améliorations instrumentales mentionnées plus haut. A plus long terme, nous avons montré au chapitre I que des mesures dans l'état pré stationnaire peuvent grandement aider à déterminer les constantes cinétiques. En effet, plusieurs temps caractéristiques et niveaux de concentration sont déterminés par une ou deux constantes uniquement.

En ce qui concerne les conséquences de l'hétérogénéité du dépôt d'énergie à l'échelle nanométrique, il est nécessaire de développer des modèles numériques de chimie hétérogène. Nos constantes cinétiques pourront alors être un point de départ pour ces modèles. L'objectif sera de voir si, partant de nos résultats pour les constantes cinétiques (qui font l'hypothèse que l'hétérogénéité du dépôt d'énergie à l'échelle nanométrique n'a pas d'influence pour les irradiations aux électrons), on arrive à estimer quantitativement la chute de  $G(-O_2)$ , quand on passe d'une irradiation aux électrons à une irradiation aux ions. Une voie parallèle est,

toujours en partant de nos valeurs, de vérifier qu'un calcul de cinétique hétérogène pour les irradiations aux électrons ne montre pas d'effet important de l'hétérogénéité.

Enfin, la mesure de la consommation d'oxygène peut se faire sur n'importe quel matériau. Nous pouvons donc nous intéresser à des matériaux plus fonctionnels que notre système modèle. L'étude de l'influence des charges sur  $G(-O_2)$  nous semble être une priorité.

## **E - Conclusion**

Ce chapitre de discussion est d'abord consacré à l'évolution du rendement de consommation d'oxygène vis-à-vis de la dose. En se plaçant dans le cadre du schéma cinétique standard, le rendement  $G(-O_2)$  est directement proportionnel à la concentration des radicaux  $P^\circ$ ,  $[P^\circ]$ . Des simulations ont alors montré que le schéma cinétique standard ne pouvait absolument pas expliquer l'évolution temporelle du rendement  $G(-O_2)$  avant l'atteinte du stationnaire. Nous avons alors envisagé des réactions supplémentaires : attaque radicalaire des hydroperoxydes POOH ou bien leur décomposition unimoléculaire (destruction d'espèces oxydées). Dans chacun de ces cas, il n'y pas d'état stationnaire mais les évolutions temporelles sont contraires. La prise en compte de ces deux réactions s'est montrée concluante pour  $P(O_2)=200$  mbar mais pas pour 17 mbar.

L'hypothèse la plus plausible pour expliquer l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec la dose demeure jusqu'à présent la consommation d'antioxydants présents initialement.

En négligeant la formation d'insaturations dans la cage et la destruction des insaturations natives, le rendement de production des radicaux  $P^\circ$  lors de l'étape de radio-amorçage vaut :  $G(P^\circ)=2*G(H_2)$ . Le rendement  $G(P^\circ)$  se déduit donc de la valeur de  $G(H_2)$  que nous avons déterminée expérimentalement.

Toute la suite de la discussion s'est focalisée sur l'extraction des constantes cinétiques dans le cadre du modèle cinétique homogène stationnaire général à partir des résultats obtenus lors d'irradiations aux électrons. Le modèle cinétique que nous avons élaboré prévoit, en plus du schéma standard, la production d'oxygène et de radicaux  $P^\circ$  supplémentaires lors de la recombinaison bimoléculaire  $POO^\circ+POO^\circ$ . Le modèle cinétique est alors régi par six variables :  $r_i$ ,  $k_2$ ,  $k_3[PH]$ ,  $\delta$ ,  $k_5$  et  $k_6$ . Le paramètre  $r_i$  se déduit de la valeur de  $G(H_2)$ . La molécule  $O_2$  est une molécule stable dont le coefficient de diffusion est bien connu, ce qui, en estimant un rayon de réaction et en considérant le modèle de Smoluchowsky, donne  $k_2$ . Enfin, la valeur de la constante cinétique  $k_6$  découle d'expériences RPE. Il n'y a donc plus que trois inconnues :  $k_3[PH]$ ,  $\delta$ , et  $k_5$ . Le modèle cinétique admet une solution analytique dès lors qu'une seule recombinaison bimoléculaire est envisagée. C'est sur ce principe qu'ont été déterminées les constantes  $k_3[PH]$  et  $\delta$  à partir de l'évolution du rendement  $G(-O_2)$  avec le débit de dose. L'ajustement de la constante  $k_5$  a été possible grâce au développement d'une méthode simple de résolution numérique au stationnaire du modèle cinétique homogène général. Toutefois, la constante  $k_5$  pourrait être déterminée avec plus de précision si les

résultats à très basses pressions étaient plus nombreux et plus fiables. Ce qui mérite d'être tenté avec un volume de cellule plus important.

Conclusion générale





Le travail présenté dans cette thèse est, avant tout, un développement instrumental. Nous avons conçu un dispositif (CIGALE) qui s'est montré très performant. La technique choisie, la spectrométrie de masse, s'est également montrée tout à fait adaptée à notre étude.

La vitesse de consommation d'oxygène a été mesurée en fonction de la pression d'oxygène  $P(O_2)$  dans une très large gamme de pressions, entre 1 et 200 mbar. Excepté aux très faibles pressions (1 mbar) nous avons, sans difficulté, pu mesurer le rendement radiochimique de consommation d'oxygène  $G(-O_2)$  avec une très bonne précision. Les très faibles pressions ont posé plus de difficultés. D'une part, la vitesse de consommation d'oxygène reste très élevée, ce qui diminue beaucoup l'épaisseur critique, d'autre part, la variation de  $P(O_2)$  durant les blancs devient relativement importante. L'augmentation du volume de la cellule d'irradiation pourrait être une solution à ce dernier problème. Par ailleurs, notre instrument permet de pouvoir travailler avec des masses très faibles et donc avec des rayonnements ionisants peu pénétrants. Les résultats ont été obtenus lors d'irradiations à la fois aux électrons et aux ions carbone.

Pour l'analyse de nos données, nous avons développé une panoplie d'outils à partir du logiciel EXCEL. Un de ces outils a permis d'exploiter finement les données expérimentales relatives aux signaux recueillis par le spectromètre de masse. En particulier, tous les signaux relatifs aux rapports  $M/q=32$  et  $40$  ont été corrigés systématiquement pour fournir la valeur correspondante la plus précise possible. D'autre part, nous avons mis au point une méthode simple permettant de résoudre numériquement l'équation différentielle résultant de l'équation de diffusion de Fick. Ceci a été possible car nous avons montré que la vitesse d'oxydation en fonction de  $P(O_2)$  pouvait s'ajuster par une fonction intégrable (la somme de deux hyperboles). Une mesure de la consommation d'oxygène en fonction de l'épaisseur de l'échantillon nous a permis d'extraire le coefficient de perméation de l'oxygène dans l'EPDM. Dans le cas d'un gradient d'oxydation, nous avons donc pu corriger les valeurs de  $G(-O_2)$ . Cette correction est rigoureuse et auto-consistante car nous mesurons directement  $G(-O_2)$ , sa variation avec  $P(O_2)$  et le coefficient de perméation de l'oxygène. Donc, nous sommes absolument certains que les valeurs de  $G(-O_2)$  données sont représentatives des valeurs réelles.

En parallèle de la mesure de consommation d'oxygène, nous pouvons mesurer la production des gaz de radiolyse. Nous montrons que le rendement  $G(H_2)$  est indépendant de la dose, du débit de dose  $I$  et de  $P(O_2)$ . Cela est cohérent avec les mesures menées à très basse température, reportées dans la littérature, qui montrent que la réaction tunnel d'abstraction de  $H^\circ$  par un radical  $H^\circ$  est très efficace. En conséquence, nous proposons d'utiliser pour le

rendement de production de macroradicaux  $P^\circ$ ,  $G(P^\circ)$ , la relation :  $G(P^\circ) = 2 \cdot G(H_2)$ . Implicitement, cette suggestion néglige la formation destruction d'insaturations.

La création d'eau par irradiation s'est avérée trop faible pour pouvoir être mesurée, ce qui n'est pas le cas de CO et CO<sub>2</sub>, excepté aux plus basses  $P(O_2)$ . Nous ne donnons pas de valeurs absolues des rendements de production  $G(CO)$  et  $G(CO_2)$  puisque, faute de temps, les étalonnages n'ont pas pu être réalisés. Nous donnons les variations relatives avec la dose, le débit de dose, la pression d'oxygène et le pouvoir d'arrêt. L'évolution avec la dose montre clairement que ces deux gaz sont produits par des réactions secondaires à partir de groupements qui s'accumulent dans le polymère. Quand  $P(O_2)$  diminue, les rapports  $G(CO)/G(-O_2)$  et  $G(CO_2)/G(-O_2)$  semblent diminuer. La sensibilité de ces deux gaz à  $P(O_2)$ , et donc celle de leurs molécules précurseurs est plus importante. Il apparaît que la production de ces deux gaz est, tout comme  $G(-O_2)$ , sensible au pouvoir d'arrêt des rayonnements ionisants et donc à l'hétérogénéité du dépôt d'énergie. Les rendements  $G(CO_2)$  et  $G(CO)$  sont plus élevés lors d'irradiations aux électrons par rapport aux ions d'un facteur 10 et 4 respectivement. A degré d'oxydation identique, la production de CO ne dépend pas du pouvoir d'arrêt. Par contre, toujours à degré d'oxydation identique, la production de CO<sub>2</sub> est environ 2,5 fois plus faible lors d'irradiations aux ions comparés aux électrons. Le mécanisme de formation de CO<sub>2</sub> est fort mal établi ; nos expériences montrent que, à fort pouvoir d'arrêt, sa molécule précurseur est bien moins créée.

Une étude de l'influence du débit de dose a été réalisée lors d'irradiations aux électrons. Elle a montré que l'évolution du rendement de consommation  $G(-O_2)$  variait linéairement avec l'inverse de la racine carrée du débit de dose. Ceci est prédit par le modèle cinétique homogène stationnaire général lorsque le régime de recombinaison prépondérant est  $POO^\circ + POO^\circ$ , ce qui est le cas dans nos conditions de mesure. En restant dans le cadre de ce modèle, et si, comme tous les schémas mécanistiques le montrent, la recombinaison bimoléculaire des  $POO^\circ$  produit une molécule d'oxygène, nous montrons qu'il faut alors considérer la production de  $P^\circ$  par cette recombinaison. Toutefois, à l'avenir, et pour une meilleure détermination des constantes cinétiques, il serait préférable d'étudier un domaine bien plus étendu de débit de dose. Enfin, étudier l'effet du débit de dose dans le domaine des très basses pressions, où la terminaison est contrôlée par la recombinaison  $P^\circ + POO^\circ$ , reste à faire.

Que ce soit lors d'irradiations aux électrons ou aux ions carbone, la vitesse de consommation d'oxygène ne varie quasiment pas entre  $P(O_2)=200$  et 5 mbar. Ceci signifie que le régime de recombinaison prépondérant est encore  $POO^\circ + POO^\circ$  à 5 mbar. En effet, le

modèle homogène stationnaire général prévoit pour le domaine de pressions "élevées" une indépendance de  $G(-O_2)$  vis-à-vis de la pression  $P(O_2)$ . La chute de  $G(-O_2)$  en deçà de  $P(O_2)=5\text{mbar}$  est fortement conditionnée par la prise en compte de la consommation d'oxygène durant l'irradiation de la cellule ne contenant pas d'échantillon. Améliorer la qualité de la mesure dans le domaine des très basses pressions est donc une priorité pour le futur. La valeur de la constante  $k_5$  de recombinaison  $P^\circ+POO^\circ$  serait alors déterminée encore plus précisément.

Pour les irradiations aux électrons, nous nous sommes placés dans le cadre d'un modèle cinétique homogène stationnaire général régi par 6 variables :  $r_i$ ,  $k_2$ ,  $k_3[PH]$ ,  $\delta$ ,  $k_5$  et  $k_6$ . En partant de la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène, d'expériences RPE à l'arrêt de flux et de notre mesure de  $G(H_2)$ , nous avons estimé trois d'entre elles :  $k_2$ ,  $r_i$ , et  $k_6$ , respectivement. Les trois autres ont été déduites par ajustement de nos valeurs de  $G(-O_2)$  en fonction de  $I$  et de  $P(O_2)$ . Pour cela, nous avons développé, sur le logiciel EXCEL, une méthode numérique efficace de résolution de l'état stationnaire.

La comparaison entre les résultats obtenus lors d'irradiations aux ions et aux électrons fait apparaître un facteur environ quatre pour  $G(-O_2)$ . La consommation d'oxygène est significativement moindre lors des irradiations aux ions carbone. La radiooxydation est donc sensible au pouvoir d'arrêt de la particule incidente et donc à l'hétérogénéité du dépôt d'énergie à l'échelle nanométrique. En effet, il subsiste, après le passage de la particule, des zones à très fortes concentrations de radicaux. Ces derniers sont temporairement très proches les uns des autres et une partie d'entre eux se recombine. Ce sont alors autant de radicaux qui ne migrent pas hors de ces zones pour réagir avec  $O_2$ . La limitation de l'oxydation induite par ces réactions de recombinaison est donc d'autant plus importante que le dépôt d'énergie est hétérogène. Cet effet existe-t-il déjà pour les irradiations aux électrons ? Nous ne pouvons ni l'affirmer ni l'infirmer. Pour aller plus loin, deux voies devront être suivies. Développer des calculs de cinétique hétérogène et des mesures résolues dans le temps.

Il n'existe pas encore de code de calcul de cinétique hétérogène qui prennent en compte la structure spatiale du dépôt d'énergie. Néanmoins, les constantes cinétiques que nous avons trouvées seront précieuses pour ajuster nos résultats trouvés lors d'irradiations aux ions au futur modèle cinétique hétérogène.



# Bibliographie



- [1] J. Foos, Manuel de radioactivité à l'usage des utilisateurs (Tome 2), Formascience, (1994)
- [2] A l'Hoir, Processus de création de défauts sous irradiation, Ecole "Comprendre et utiliser les irradiations", La Londes Les Maures, (24-30 Mai 2000)
- [3] J. F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, Transport of ions in matter – The stopping power and range of ions in solids, Pergamon Press, New York, (1985)
- [4] C. Gaté, Polymères aliphatiques sous irradiation par des ions lourds, Thèse de l'Université de Caen, (1997)
- [5] E. Balanzat, S. Bouffard, Basic Phenomena of the particle-matter interaction, in : Materials under irradiation, A. Dunlop, R. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas (Eds.), Solid State Phenomena, Vol. 30 & 31, p. 7-74, (1993)
- [6] H. Bethe, Ann-Physik, 5, p. 325, (1930)
- [7] H. Bethe, J. Askin, The Passage of Heavy Particle through Matter, "Passage of Radiation Through Matter Experimental", Nuclear Physics, E. Segré (Ed.), Vol. 1, p. 166-252, (1953)
- [8] H. Bethe, R. W. Jackwin, Intermediate quantum mechanics (WA Benjamin Inc, New York and Amsterdam), p 302, (1968)
- [9] O.B. Firsov, Sov. Phys. JETP, 9, p. 1076, (1959)
- [10] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, Range concept and heavy ion range, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 33., (1963)
- [11] M. R. P. Waligorski, R. N. Hamm and R. Katz, Nucl. Track. Rad. Meas., 11, 309, (1986)
- [12] B. Gervais, Etude du dépôt d'énergie des ions lourds rapides dans les solides par simulation Monte-Carlo, Thèse de l'université de CAEN, (1993)



- [13] B.Gervais, S. Bouffard, Nucl.Instr. and Methods B88, 355, (1994)
- [14] B. Hickel, "La radiolyse de l'eau", Ecole "Comprendre et utiliser les irradiations", La Londe Les Maures, (24-30 Mai 2000)
- [15] A.Mozunder, A.L Magee, Radiation Research, 20, 203-214, (1966)
- [16] D.W Clegg, A. A. Collyer, Irradiation effects on polymers, Elsevier Applied Science, (1991)
- [17] F. Rullier-Albenque, Note technique SESI n° 126, Vieillissement des polymères sous irradiation, (1993).
- [18] J. Baro, J. Sempau, J. M. Fernandez-Varea, F. Salvat, PENELOPE an algorithm for Monte-Carlo simulation of the penetration and energy loss of electrons and positrons in matter, Nucl. Instr. and Methods B100, 31, (1995)
- [19] S. Cambon, Etude du mécanisme de dégradation radiochimique d'un élastomère de type EPDM, Thèse de l'Université de Clermont-Ferrand, (2001)
- [20] G. Papet, Etude cinétique du vieillissement radiochimique du polyéthylène, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (1987)
- [21] J. F. Rabek, Photodegradation of Polymers, Physical Characteristics and Applications, Springer, pp. 60-79, (1996)
- [22] A. Faucitano, Degradation, Stabilisation and Reactive Modification of Polymers, October 19-23, Turin, Italy, (1998)
- [23] B. Ranby et J. F. Rabek, ESR Spectroscopy in Polymer Resarch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1977)
- [24] B. Ranby et J. F. Rabek, ESR Spectroscopy in Polymer Resarch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Chapitre 7, (1977)

- [25] S. Esnouf, Communication personnelle
- [26] H. Matsuo and M. Dole, *J. Phys. Chem.*, 63, 837, (1959)
- [27] K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe and N. Hayakawa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol.20, 2681-2692 (1982)
- [28] T. M. Alam, M. Celina, R. A. Assink, R. L. Clough, K. T. Gillen, D. R. Wheeler, *Macromolecules* 33, 1181, (2000)
- [29] D. CORBIN, Etude de l'oxydation et de la tenue d'élastomères irradiés : conséquences sur l'intégrité des câbles électriques lors d'une situation accidentelle d'un réacteur à eau pressurisée, Thèse de l'Université de CAEN, (2001), consultable en ligne : <http://tel.ccsd.cnrs.fr/documents/archives0/00/00/34/30/tel-00003430-00/tel-00003430.pdf>
- [30] J. L. Bolland, G. Gee, Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials, II : The kinetics of oxidation of unconjugated olefins, *Trans Faraday Soc.* ;42, 236, (1946)
- [31] RISOE, <http://www.risoe.dk>
- [32] Y. Tabata, Heterogeneous Nature of Radiation Effect on Polymers ; Chapitre 3 de *Irradiation of Polymeric Materials* ; E. Reichmanis, C. W. Frank, J. H. O'Donnell, Eds. ; ACS Symposium Series 527 (1993))
- [33] G. R. Freeman J. Willey and Sons , *Kinetics of Nonhomogeneous Processes*, (1987)
- [34] Farhataziz et M. A. J. Rodgers , *Radiation chemistry, principles and applications*, Eds VCH Publishers Inc., (1987)
- [35] C. Decker, Oxidative Degradation of Poly(vinyl Chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, VOL. 20, 3321-3336, (1976)
- [36] C. Decker, Radiation-Induced Oxidation of Solid Poly(ethylene Oxide). I. Experimental Results, *J. Polym. Sci.*, VOL. 15, 781-798, (1977)

- [37] K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, N. Hayakawa, I. Kuriyama, S. Machi, Dose Rate Effect on radiation-Induced Oxidation of Polyethylene and Ethylene-Propylene Copolymer, *J. Polym. Sc. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 19, 2123-2125, (1981)
- [38] E. A. Hegazy, T. Seguchi, K. Arakawa, and S. Machi, Radiation-Induced Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 26, 1361-1372, (1981)
- [39] K. Arakawa, Oxygen Consumption and Gas Evolution by Radiation-Induced Oxidation in Ethylene-Propylene-Diene Terpolymers, *J. Polym. Sci. (Part A : Polymer Chemistry)*, Vol. 25, 1713-1716, (1987)
- [40] K. Arakawa, T. Seguchi, Y. Watanabe, and N. Hayakawa, Radiation-Induced Oxidation of Polyethylene, Ethylene-Butene Copolymer, and Ethylene-Propylene Copolymer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 20, 2681-2692, (1982)
- [41] E. A. Hegazy, T. Seguchi, K. Arakawa, and S. Machi, Radiation-Induced Oxidative Degradation of Poly(vinyl Chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 26, 2947-2957, (1981)
- [42] K. Arakawa, T. Seguchi and K. Yoshida, Radiation-induced gas evolution in chlorine-containing polymer. Poly(vinyl Chloride), Chloroprene Rubber, and Chlorosulfonated-Polyethylene), *Rad. Phys. Chem.* Vol. 27 No. 2, pp. 157-163, (1986)
- [43] F. Gaucher, Etude par spectrométrie de masse des gaz désorbés par les polymères sous irradiation, publication interne, CIRIL, (2002)
- [44] J. Wise, K. T. Gillen & R. L. Clough, An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers, *Polym. Deg. Stab.* 49, 403-418, (1995)
- [45] M. Celina, J. Wise, D. K. Ottesen, K.T. Gillen, R. L. Clough, Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene, *Polym. Deg. Stab.* 68, 171-184, (2000)
- [46] K. T. Gillen and R. L. Clough, Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation, *POLYMER*, Vol. 33, Number 20, (1992)

- [47] J. Wise, K. T. Gillen et R. L. Clough, Time development of diffusion-limited oxidation profiles in a radiation environment, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 49, pp. 565-573, (1997)
- [48] T. Seguchi, Y. Yamamoto, Diffusion and solubility of oxygen in  $\gamma$ -ray irradiated polymer insulation materials, rapport JAERI 1299, (1986)
- [49] P. Palmas, Communication personnelle
- [50] V. Gueguen, Vieillissement d'élastomères utilisés comme isolants électriques en ambiance nucléaire, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métier, (1992)
- [51] J.-F. Chaillan, Contribution des spectrométries mécanique et diélectrique à l'étude du vieillissement d'élastomères en ambiance nucléaire, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I, (1993)
- [52] D. W. Clegg, A. A. Collyer, *Irradiation effects on polymers*, Elsevier applied science, (1991)
- [53] C. Decker, F. R. Mayo, Aging and degradation of polyolefins II :  $\gamma$ -initiated oxidations of atactic polypropylene, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 11, 2847-2877, (1973)
- [54] C. Decker, F.R.Mayo, and H Richardson, III. Polyethylene and Ethylene-Propylene Copolymers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol. 11, 2879-2898, (1973)
- [55] V. Picq, L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation : effet du pouvoir d'arrêt électronique, Thèse de l'Université de CAEN, (2000)
- [56] J. A. LaVerne, Z. Chang, M. S. Araos, Heavy ion radiolysis of organic materials, *Rad. Phys. And Chem.*, 60, 253-257, (2001)

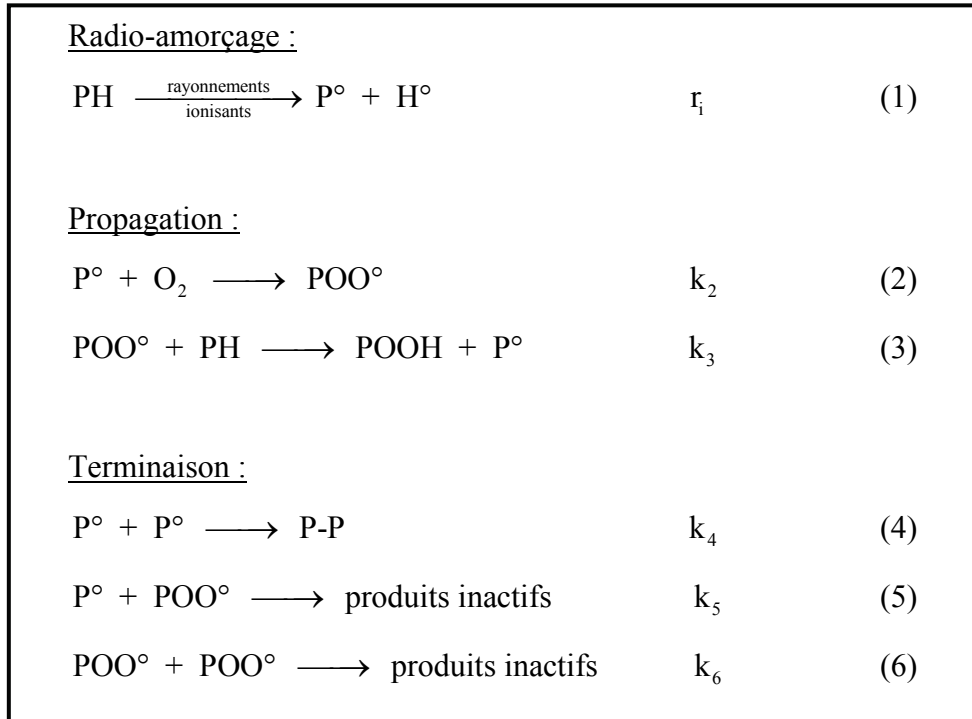
- [57] V. Quillet, Interaction de faisceaux d'ions avec des polymères – Application de méthodes nucléaires à l'analyse de films polymères. Modification de polymères par faisceaux d'ions.,Thèse de l'Université de Paris 7, (1993)
- [58] Z. Chang, J. A. LaVerne, Hydrogen Production in  $\gamma$ -Ray, and Helium-Ion Radiolysis of Polyethylene, Polypropylene, Poly(methyl-methacrylate), and Polystyrene, Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 38, 1656-1661, (2000)
- [59] C. Delavenne, Etude par spectrométrie de masse de produits volatils créés lors de l'irradiation de polymère, publication interne, CIRIL, (1996)
- [60] Y. Kamiya, E. Niki, Oxidative degradation : Aspects of degradation and stabilization of Polymers, Ed. Jellinek, Elsevier, Amsterdam Oxford New York, (1978)
- [61] Nunome et al., Chem. Phys. Let., Vol. 39, 542, (1975)
- [62] J. Verdu, L. Audouin, Vieillissement des élastomères hydrocarbonés : aspects cinétiques I, Matériaux et techniques n°3-4, (1997)
- [63] M. Mélot, Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt : cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice, Thèse de l'Université de Caen, (2003)
- [64] K. T. Gillen, J. Wise & R. L. Clough, General Solution for the basic autooxidation scheme, Polym. Deg. Stab., 47, 149-161, (1995)
- [65] <http://kalee.tock.com/chem32/struct/5s.html>
- [66] K. T. Gillen and R. L. Clough, Chapitre 4 – Accelerated Aging Methods for Predicting Long-Term Mechanical Performance of Polymers, ouvrage "Irradiations Effects on Polymers"- D.W. Clegg & A. A. Collyer, (1991)

# Annexes



## A - Modèle cinétique homogène stationnaire simplifié

Rappelons tout d'abord le schéma standard de radio-oxydation :



Par définition :

$$\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = r_i - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] \quad (121)$$

$$\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 \quad (122)$$

Hypothèse de l'état stationnaire :  $\frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} = 0$  et  $\frac{d[\text{POO}^\circ]}{dt} = 0$  (123)

$$\bullet \quad r_i - k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] + k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - 2k_4[\text{P}^\circ]^2 - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] = 0 \quad (124)$$

$$\bullet \quad k_2[\text{P}^\circ][\text{O}_2] - k_3[\text{PH}][\text{POO}^\circ] - k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] - 2k_6[\text{POO}^\circ]^2 = 0 \quad (125)$$

D'où  $r_i = 2(k_4[\text{P}^\circ]^2 + k_5[\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + k_6[\text{POO}^\circ]^2)$  (126)

L'hypothèse simplificatrice  $k_5 = 2 * \sqrt{k_4 * k_6}$  (127) permet alors d'écrire :

$$\begin{aligned} r_i &= 2(k_4[\text{P}^\circ]^2 + 2 * \sqrt{k_4 * k_6} * [\text{P}^\circ][\text{POO}^\circ] + k_6[\text{POO}^\circ]^2) \\ &= 2(\sqrt{k_4}[\text{P}^\circ] + \sqrt{k_6}[\text{POO}^\circ])^2 \end{aligned}$$

soit  $[\text{P}^\circ] = \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} [\text{POO}^\circ]$  (128)



En remplaçant la concentration  $[P^\circ]$  par l'expression (128) dans la relation (125), on a :

$$k_2 \left[ \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} [POO^\circ] \right] [O_2] - k_3 [PH] [POO^\circ] - k_5 \left[ \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} [POO^\circ] \right] [POO^\circ] - 2k_6 [POO^\circ]^2 = 0 \quad (129)$$

soit

$$k_2 [O_2] \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - [POO^\circ] \left( k_2 [O_2] \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} + k_3 [PH] + k_5 \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - k_5 \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} [POO^\circ] + 2k_6 [POO^\circ] \right) = 0$$

$$\text{D'après (127) :} \quad k_2 [O_2] \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - [POO^\circ] \left( k_2 [O_2] \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} + k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6} \right) = 0$$

$$\text{Soit} \quad [POO^\circ] = \frac{k_2 [O_2] \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}}}{\left( k_2 [O_2] \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} + k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6} \right)} \quad (130)$$

Le but est ici de déterminer l'expression de  $V_{ox}$  en fonction de la concentration  $[O_2]$  sans considérer de relargage d'oxygène lors de la recombinaison  $POO^\circ + POO^\circ$ . Dans cette situation :

$$V_{ox} = k_2 [P^\circ] [O_2]$$

En isolant  $k_2 [P^\circ] [O_2]$  dans l'expression (125) et en remplaçant  $[P^\circ]$  par son expression (128), on trouve :

$$k_2 [P^\circ] [O_2] = k_3 [PH] [POO^\circ] + k_5 [P^\circ] [POO^\circ] + 2k_6 [POO^\circ]^2$$

$$k_2 [P^\circ] [O_2] = k_3 [PH] [POO^\circ] + (k_5 [P^\circ] + 2k_6) [POO^\circ]$$

$$k_2 [P^\circ] [O_2] = k_3 [PH] [POO^\circ] + \left( k_5 \left( \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} - \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} [POO^\circ] \right) + 2k_6 [POO^\circ] \right) [POO^\circ]$$

$$k_2 [P^\circ] [O_2] = k_3 [PH] [POO^\circ] + \left( \sqrt{\frac{4k_4 k_6 r_i}{2k_4}} - \sqrt{\frac{4k_4 k_6 k_6}{k_4}} [POO^\circ] + 2k_6 [POO^\circ] \right) [POO^\circ]$$

$$k_2 [P^\circ] [O_2] = k_3 [PH] [POO^\circ] + \left( \sqrt{2r_i k_6} - 2k_6 [POO^\circ] + 2k_6 [POO^\circ] \right) [POO^\circ]$$

soit finalement

$$k_2 [P^\circ] [O_2] = [POO^\circ] \left( k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6} \right)$$

d'où, d'après (130) :

$$k_2 [P^\circ][O_2] = \frac{k_2 [O_2] \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}}}{\left( k_2 [O_2] \sqrt{\frac{k_6}{k_4}} + k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6} \right)} (k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6}) = \frac{k_2 \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}} [O_2]}{\left( 1 + \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_6}{k_4}}}{k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6}} [O_2] \right)}$$

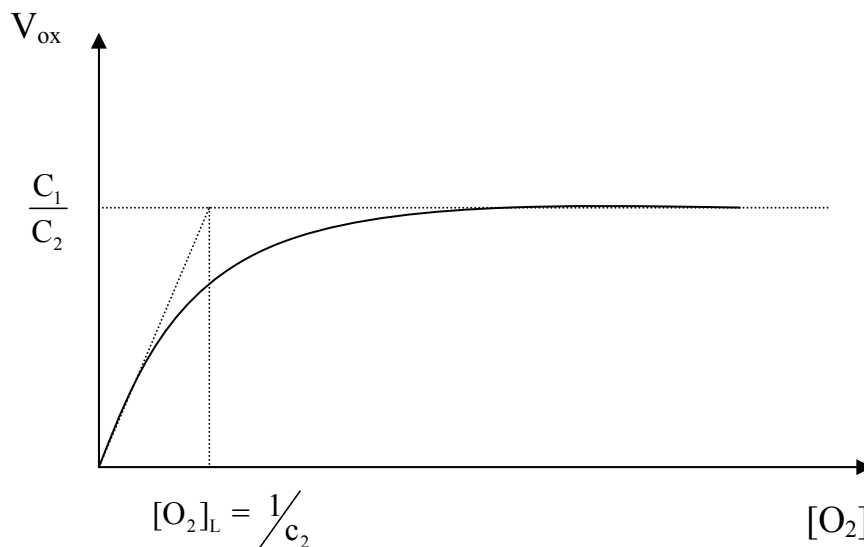
$V_{ox}$  s'exprime donc de la manière suivante :

$$V_{ox} = \frac{C_1 [O_2]}{1 + C_2 [O_2]}$$

Les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  ont pour expression :

$$C_1 = k_2 \sqrt{\frac{r_i}{2k_4}}$$

$$C_2 = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_6}{k_4}}}{k_3 [PH] + \sqrt{2r_i k_6}}$$



Le modèle cinétique homogène stationnaire simplifié par la relation  $k_5 = 2 * \sqrt{k_4 * k_6}$  prévoit donc une évolution hyperbolique de la vitesse de consommation d'oxygène avec la concentration  $[O_2]$  d'oxygène dissous dans le polymère durant l'irradiation.



## B - Procédure de résolution de l'équation différentielle

La fonction d'essai  $g_p(X)$  doit respecter les conditions établies pour  $u(X)$  établies au I - C - 2

- (page 70) :

$$\left[ \frac{dg_p}{dX} \right]_{X=0,5} = 0$$

$$\frac{dg_p}{dX} = -\sqrt{2K * [F(g_p) + C]} \quad (131)$$

$$\text{avec } C = -F(p) \quad (132)$$

D'après (131) et (132) :

$$\boxed{\frac{dg_p}{dX} = -\sqrt{2K * [F(g_p) - F(p)]}} \quad (133)$$

La fonction  $g_p(X)$  sera considérée comme étant la solution de l'équation différentielle (78)

pour une certaine valeur de  $p$  appelée  $p_{sol}$  (pour  $p_{solution}$ ) tel que :

$$\boxed{g_{p_{sol}}(X_n) = 1 \quad \text{pour } 0 < X_n < 10^{-4}} \quad (134)$$

Si la relation (134) est vérifiée, alors :  $\boxed{g_{p_s}(X) \sim u(X)}$

Voici maintenant plus en détail la manière avec laquelle la fonction  $g_p(X)$  est générée :

Soit la fonction  $g_p(X)$  dérivable en tout point de l'intervalle  $X \in [0 ; 0,5]$ . Alors :

$$g_p(X+\Delta X) = g_p(X) + \left( \frac{dg_p}{dX} \right)_X * \Delta X \quad \text{pour } \Delta X \text{ petit } (\Delta X > 0)$$

$$\text{d'où} \quad g_p(X) = g_p(X+\Delta X) - \left( \frac{dg_p}{dX} \right)_X * \Delta X$$

Alors, d'après (133),

$$\boxed{g_p(X) = g_p(X+\Delta X) + \left( \sqrt{2K * [F(g_p(X)) - F(p)]} \right) * \Delta X}$$

Soit  $\boxed{g_p(X) = g_p(X+\Delta X) + \Delta g_p}$

En fait,  $\Delta g_p$  est choisi constant (cf. explications par la suite).

Comme  $g_p(0,5) = p$ , la fonction  $g_p(X)$  va alors être générée numériquement dans le sens des

$X$  négatifs à partir de  $X = 0,5$  :

$$g_p(X_1) = g_p(0,5) + \left( \sqrt{2K^* [F(g_p(X_1)) - F(p)]} \right) * \Delta X_1 = g_p(0,5) + \Delta g_p = p + \Delta g_p$$

$$\text{avec } X_1 = 0,5 - \Delta X_1$$

$$g_p(X_2) = g_p(X_1) + \left( \sqrt{2K^* [F(g_p(X_2)) - F(p)]} \right) * \Delta X_2 = g_p(X_1) + \Delta g_p = g_p(0,5) + 2 * \Delta g_p = p + 2 * \Delta g_p$$

$$\text{avec } X_2 = X_1 - \Delta X_2$$

.....

$$g_p(X_j) = g_p(X_{j-1}) + \left( \sqrt{2K^* [F(g_p(X_j)) - F(p)]} \right) * \Delta X_j = g_p(X_{j-1}) + \Delta g_p = g_p(0,5) + j * \Delta g_p = p + j * \Delta g_p$$

$$\text{avec } X_j = X_{j-1} - \Delta X_j$$

.....

$$g_p(X_n) = 1 = g_p(X_{n-1}) + \left( \sqrt{2K^* [F(g_p(X_n)) - F(p)]} \right) * \Delta X_n = g_p(0,5) + n * \Delta g_p = p + n * \Delta g_p$$

(135)

$$\text{avec } X_j = X_{j-1} - \Delta X_j$$

D'après la relation (135),  $p + n * \Delta g_p = 1$

$$\text{D'où } n = \frac{1-p}{\Delta g_p}$$

La fonction  $g_p(X)$  est donc générée jusqu'à ce que :  $g_p(X) = 1$  pour  $X = X_n$

La valeur de  $p$ , puis la valeur du pas  $\Delta g_p$ , sont alors ajustées jusqu'à ce que :

$$\boxed{g_p(X_n) = 1 \quad \text{pour } p=p_{\text{sol}} \quad \text{et } 0 < X_n < 10^{-4}}$$

### C - Evolution de $G(-O_2)_{exp}$ avec l'épaisseur : comparaison entre les valeurs du calcul complet et le modèle créneau

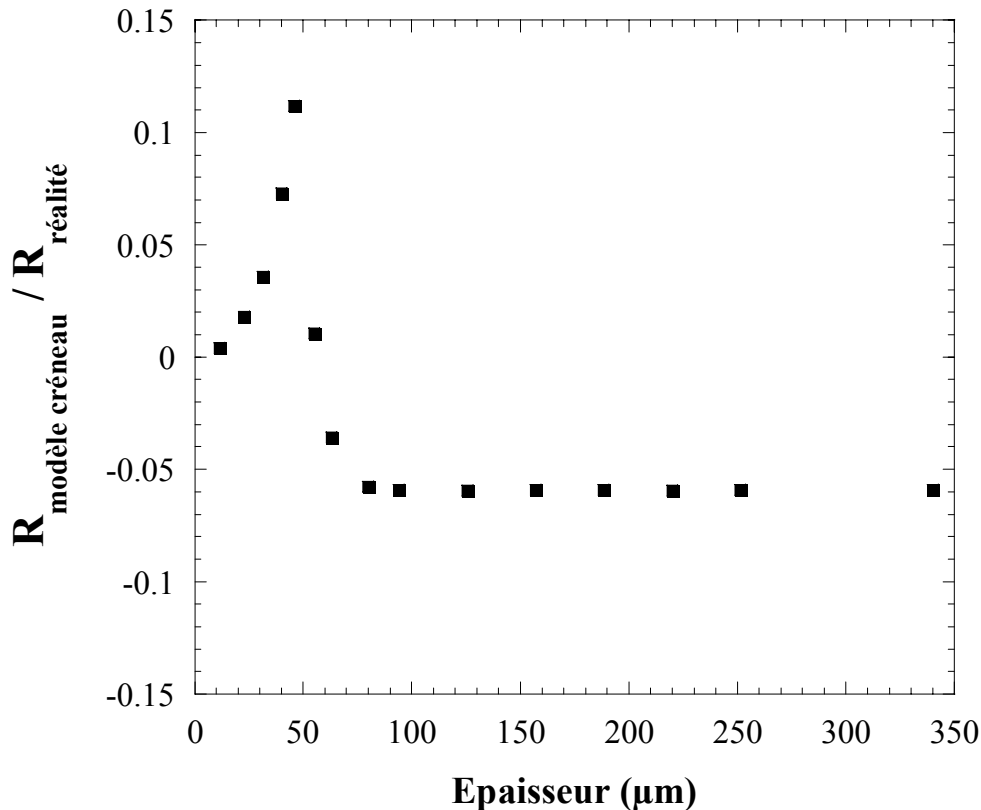


Fig. VII-1 : Comparaison entre le modèle créneau et les valeurs du calcul complet (provenant de la résolution de l'équation de diffusion de Fick) du rapport  $R=G(-O_2)_{exp}/G(-O_2)_{surface}$  en fonction de l'épaisseur d'échantillon. Pour ce graphique, l'épaisseur critique est égale à 46  $\mu\text{m}$ .

#### Commentaires

Tant que l'épaisseur n'est pas supérieure à l'épaisseur critique  $L_c$  de 50 %, le modèle créneau n'est pas le modèle le plus adapté pour décrire l'évolution de  $G(-O_2)_{exp}/G(-O_2)_{surface}$  avec l'épaisseur d'échantillon. Toutefois, l'erreur relative ne dépasse pas les 15% dans ce domaine d'épaisseur. En revanche, pour des échantillons plus épais, l'erreur relative sur ce rapport ne dépasse pas 6%, ce qui reste très acceptable.

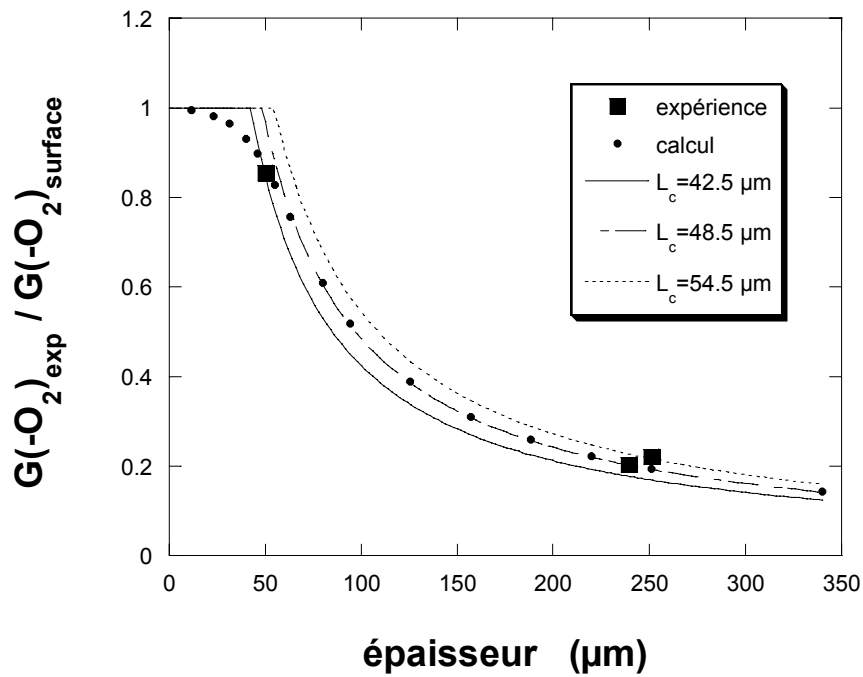


Fig. VII-2 : Evolution de  $G(-O_2)_{\text{exp}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$  avec l'épaisseur d'échantillon. Comparaison entre l'ajustement des trois points expérimentaux par le modèle créneau (défini à la valeur de l'épaisseur critique choisie près) et la courbe obtenue par la résolution de l'équation de Fick avec  $p=1,23 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,  $P(O_2)=8,7 \text{ mbar}$  et  $I=280 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ . Le profil  $v(u)$  utilisés est celui de la figure I-16 (page 73).

## **D - Détermination des conditions de limitation de l'oxydation par la perméation de l'oxygène dans un matériau**

Lorsque la valeur du rendement en surface  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  n'est pas connue à une pression  $P(O_2)$  et un débit de dose  $I$  donnés, il est possible, toutefois, de savoir si l'oxydation a lieu dans des conditions plus ou moins limitées par la perméation de l'oxygène dans le polymère. Il est alors nécessaire d'anticiper le profil  $G(-O_2)=f(P(O_2))$  et la valeur de la perméation de l'oxygène dans le matériau.

Il est à noter que, dans cette annexe, l'épaisseur est notée  $e$ .

Rappelons que l'expression donnant la valeur de l'épaisseur critique (cf. relation (91) page 182) est la suivante :

$$e_c = \sqrt{X^*p^* \frac{P(O_2)}{G(-O_2)_{\text{surface}} * I}}$$

Pour la suite, cette expression prendra la forme suivante :

$$e_c = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{\text{surface}}}} \quad \text{avec} \quad A = \sqrt{\frac{X^*p^*P(O_2)}{I}}$$

La valeur de  $X$  se déduit de la valeur de  $P(O_2)$  qui détermine la valeur de  $\beta$  (cf. fig. III-4 page 183).

Il est alors possible, moyennant ces hypothèses, de savoir si l'épaisseur de l'échantillon choisie à une pression  $P(O_2)$  et un débit de dose  $I$  est supérieure ou pas à l'épaisseur critique  $e_c$ . Autrement dit, cela permet de connaître si l'oxydation a lieu dans des conditions d'oxydation fortement ou peu limitées par la perméation de l'oxygène dans le matériau.

Raisonnons de la façon suivante en prenant les deux cas de figures suivants :

- l'épaisseur de l'échantillon irradiée est inférieure à l'épaisseur critique :  $e_{\text{éch}} < e_c$
- l'épaisseur de l'échantillon irradiée est supérieure à l'épaisseur critique :  $e_{\text{éch}} > e_c$

Dans chacun de ces deux cas, la valeur de  $G(-O_2)_{\text{exp}}$  mesurée est une valeur moyenne.

Il est alors nécessaire pour la suite de définir les notions d'épaisseur critique réelle  $e_{c_{\text{réelle}}}$  et d'épaisseur critique apparente  $e_{c_{\text{app}}}$  (déduite de la valeur de  $G(-O_2)_{\text{exp}}$ ) :



$$e_{c_{réelle}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{surface}}}$$

$$e_{c_{app}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{exp}}}$$

### **1 - 1<sup>er</sup> cas**

Cas où  $e_{éch} < e_{c_{réelle}}$  :

Par définition :

$$0,9 * G(-O_2)_{surface} < G(-O_2)_{exp} < G(-O_2)_{surface}$$

$$\text{d'où } \frac{A}{\sqrt{0,9 * G(-O_2)_{surface}}} > e_{c_{app}} > \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{surface}}} \quad (\text{puisque } A > 0)$$

$$\text{Soit } \frac{1}{\sqrt{0,9}} * e_{c_{réelle}} > e_{c_{app}} > e_{c_{réelle}}$$

$$\text{Soit } \frac{1}{\sqrt{0,9}} > \frac{e_{c_{app}}}{e_{c_{réelle}}} > 1$$

Par conséquent :  $e_{c_{app}} > e_{c_{réelle}}$  .

### **Conclusion 1 :**

Lorsque  $e_{éch} < e_{c_{réelle}}$  , alors  $e_{c_{app}} > e_{c_{réelle}}$

Finalement, lorsque  $e_{éch} < e_{c_{réelle}}$  , alors  $e_{c_{app}} > e_{éch}$

### **2 - 2<sup>nd</sup> cas**

Cas où  $e_{éch} > e_{c_{réelle}}$  :

Il doit être fait, dans ce cas, une hypothèse supplémentaire : celle du modèle créneau. Comme il est indiqué sur la figure VII-1 (page 277), l'accord est très correct, pour des épaisseurs d'échantillons supérieures à la valeur critique, entre l'évolution du rapport  $G(-O_2)_{exp}/G(-O_2)_{surface}$  avec l'épaisseur d'échantillon dans le cadre du calcul complet

(résolution de l'équation de diffusion de l'oxygène dans le matériau) et celle dans le cadre du modèle créneau. Pour rappel, le modèle créneau suppose que l'oxydation n'a lieu que sur une épaisseur égale à  $e_c$ , le reste de l'échantillon n'étant donc nullement oxydé. Il en découle donc :

Soit  $m_{\text{surface}}$  la masse de polymère oxydée "en surface" (c'est-à-dire la masse des deux couches d'épaisseurs  $0,5 * L_c$  de chaque côté de l'échantillon) :

$$m_s = \rho * V = \rho * S * e_c$$

$\rho$ ,  $V$  et  $S$  étant respectivement la masse volumique, le volume et la surface irradiée des échantillons.

Soit  $n(-O_2)$  le nombre de moles d' $O_2$  consommées durant l'irradiation.

Par définition 
$$n(-O_2) = G(-O_2)_{\text{surface}} * D * m_{\text{surface}}$$

D'où 
$$n(-O_2) = G(-O_2)_{\text{surface}} * D * \rho * S * e_{c_{\text{réelle}}}$$

D'où 
$$G(-O_2)_{\text{exp}} = \frac{n(-O_2)}{D * m_{\text{totale}}} = \frac{G(-O_2)_{\text{surface}} * D * \rho * S * e_{c_{\text{réelle}}}}{D * \rho * S * e_{\text{éch}}}$$

$m_{\text{totale}}$  étant la masse irradiée de l'échantillon.

Soit l'expression :

$$G(-O_2)_{\text{exp}} = G(-O_2)_{\text{surface}} * \frac{e_{c_{\text{réelle}}}}{e_{\text{éch}}} \quad (136)$$

Comme 
$$e_{c_{\text{app}}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{\text{exp}}}},$$

Alors 
$$\frac{e_{c_{\text{app}}}}{e_{\text{éch}}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{\text{exp}}}} * \frac{1}{e_{\text{éch}}}$$

D'après (136), 
$$\frac{e_{c_{\text{app}}}}{e_{\text{éch}}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{\text{surface}} * \frac{e_{c_{\text{réelle}}}}{e_{\text{éch}}}}} * \frac{1}{e_{\text{éch}}}$$

$$\text{Soit } \frac{e_{c_{app}}}{e_{éch}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{surface}}} * \sqrt{\frac{e_{éch}}{e_{c_{réelle}}}} * \frac{1}{e_{éch}}$$

$$\text{Soit } \frac{e_{c_{app}}}{e_{éch}} = e_{c_{réelle}} * \sqrt{\frac{e_{éch}}{e_{c_{réelle}}}} * \frac{1}{e_{éch}}$$

$$\text{Soit } \frac{e_{c_{app}}}{e_{éch}} = \sqrt{\frac{e_{c_{réelle}}}{e_{éch}}}$$

Notre hypothèse est  $e_{éch} > e_{c_{réelle}}$

$$\text{Par conséquent } \frac{e_{c_{app}}}{e_{éch}} < 1$$

Et donc  $e_{c_{app}} < e_{éch}$ .

### **Conclusion 2 :**

Finalement, lorsque  $e_{éch} > e_{c_{réelle}}$ , alors  $e_{c_{app}} < e_{éch}$

### **3 - Conclusion générale**

Il y a donc deux situations possibles :

- Si  $e_{éch} < e_{c_{réelle}}$ , alors  $e_{c_{app}} > e_{éch}$
- Si  $e_{éch} > e_{c_{réelle}}$ , alors  $e_{c_{app}} < e_{éch}$

Etant donné qu'il n'y a exclusivement que deux possibilités distinctes pour les deux situations précédentes, la réciproque est vraie dans ces deux cas, ce qui donne :

- Si  $e_{c_{app}} > e_{éch}$ , alors  $e_{éch} < e_{c_{réelle}}$
- Si  $e_{c_{app}} < e_{éch}$ , alors  $e_{éch} > e_{c_{réelle}}$

En pratique, d'après la valeur de  $G(-O_2)_{exp}$ , on en déduit la valeur de l'épaisseur critique apparente  $e_{c_{app}}$ . La comparaison entre les valeurs de  $e_{c_{app}}$  et  $e_{éch}$  permet de savoir si l'oxydation est, dans le cadre des hypothèses faites, contrôlée ou pas par la perméation de l'oxygène dans l'EPDM.

D'autre part, pour le cas  $e_{\text{éch}} > e_{c_{\text{réelle}}}$ , il est possible de remonter à la valeur de l'épaisseur critique  $e_{c_{\text{réelle}}}$  et donc également à celle de  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  :

$$\text{Comme } \frac{e_{c_{\text{app}}}}{e_{\text{éch}}} = \sqrt{\frac{e_{c_{\text{réelle}}}}{e_{\text{éch}}}}$$

$$\text{Alors } e_{c_{\text{réelle}}} = \frac{e_{c_{\text{app}}}^2}{e_{\text{éch}}}$$

$$\text{D'où } e_{c_{\text{réelle}}} = \frac{A^2}{G(-O_2)_{\text{exp}}} * \frac{1}{e_{\text{éch}}}$$

$$\text{Or } e_{c_{\text{réelle}}} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{\text{surface}}}}$$

$$\text{D'où } \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{\text{surface}}}} = \frac{A^2}{G(-O_2)_{\text{exp}}} * \frac{1}{e_{\text{éch}}}$$

$$\text{Soit } G(-O_2)_{\text{surface}} = \left( \frac{G(-O_2)_{\text{exp}} * e_{\text{éch}}}{A} \right)^2$$

L'incertitude relative sur les valeurs de  $e_{c_{\text{réelle}}}$  et de  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  est directement liée à l'écart entre l'évolution du rapport  $G(-O_2)_{\text{app}}/G(-O_2)_{\text{surface}}$  avec l'épaisseur d'échantillon dans le cadre du calcul complet (pour  $I \sim 300 \text{ kGy.h}^{-1}$ ) et celle dans le cadre du modèle créneau. En effet, dans le cas où  $e_{\text{éch}} > e_{c_{\text{réelle}}}$ , cet écart ne dépasse pas 6%.

En ce qui concerne la valeur de  $G(-O_2)_{\text{surface}}$  dans le cas, l'incertitude relative maximale est

$$\frac{1}{\sqrt{0,9}} \text{ soit environ } 5.5\%.$$

En conclusion, la comparaison entre les valeurs de  $e_{c_{app}}$  et  $e_{éch}$  permet de savoir si l'oxydation est, dans le cadre des hypothèses faites, contrôlée ou pas par la perméation de l'oxygène dans l'EPDM. Il en découle également les valeurs de  $e_{c_{réelle}}$  et de  $G(-O_2)_{surface}$  avec une précision relative aux conditions d'oxydation en épaisseur. Tout ceci est résumé dans le tableau VII-1.

$e_{c,apparent} = \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{exp}}}$	Oxydation contrôlée par la diffusion d'oxygène dans l'EPDM ?	Valeur de $e_{c,réelle}$	Valeur de $G(-O_2)_{surface}$	Incertitude relative maximale sur $e_{c,réelle}$ et $G(-O_2)_{surface}$ ( $\Delta X$ et $\Delta p$ n'étant pas pris en compte)
$e_{éch.} > e_{c,apparent}$ (modèle créneau)	OUI	$\frac{A^2}{G(-O_2)_{exp}} * \frac{1}{e_{éch.}}$	$G(-O_2)_{surface} = \left( \frac{G(-O_2)_{exp} * e_{éch.}}{A} \right)^2$	$\sim 6\%$
$e_{éch.} < e_{c,apparent}$	PEU	$\sim \frac{A}{\sqrt{G(-O_2)_{exp}}}$	$\sim G(-O_2)_{exp}$	$\sim 6\%$

Tableau VII-1 : Comparaison entre  $e_{c,app}$  et  $e_{éch}$  puis valeurs de  $e_{c,réelle}$  et  $G(-O_2)_{surface}$  correspondantes avec leur incertitude relative maximale (sans prendre en compte les incertitudes sur X et p :  $\Delta X$  et  $\Delta p$  respectivement).









## **F - Détermination du volume de la cellule et du volume mort**

### **1 - Détermination du "volume" v**

La procédure consiste à introduire, par l'intermédiaire de la vanne d'isolation droite (13) (cf. figure II-2 page 127), une certaine pression d'azote. Le piston (7) a été au préalable amené en butée (cellule dans sa configuration isolée). Cette vanne (13) est ensuite fermée. Il règne alors la pression  $P_0$  dans le volume  $B + v + C(P_0)$ . La vanne d'isolation gauche (14) est ensuite fermée doucement afin de s'assurer que la pression soit la même dans les deux "compartiments", c'est-à-dire dans les volumes  $B$  et  $C(P)$ . En effet, il n'y a pas de jauge pour mesurer la pression dans la cellule qui est alors isolée de la jauge installée. Il y a alors la pression  $P_1$  dans le volume  $B + C(P_1)$  et :

$$P_0[B + v + C(P_0)] = P_1[B + C(P_1)]$$

$$\text{puis } \frac{P_1}{P_0} = \frac{B + C(P_0)}{B + C(P_1)} - \frac{v}{B + C(P_1)}$$

$$\text{Or } P_0 \sim P_1, \quad \text{alors } C(P_0) \approx C(P_1)$$

$$\left( \text{nous verrons par la suite que cette hypothèse est vérifiée puisque } \frac{C(P_1)}{C(P_0)} \approx 1,0001 \right)$$

$$\text{donc } \frac{P_1}{P_0} - 1 = \frac{v}{B + C(P_1)} = \text{constante}$$

$$\text{Posons pour la suite : } R = \frac{v}{B + C(P_1)} \quad (137)$$

Après chaque mesure du couple de valeurs  $(P_0, P_1)$ , les volumes  $B$ ,  $v$  et  $C(P)$  sont vidangés en pompage primaire durant 2 minutes. Afin d'optimiser la qualité de la mesure de ce rapport, neuf couples de valeurs ont été retenus.

$P_0$  est de l'ordre de 640 mbar pour tous les couples de valeurs. Il était plus raisonnable de se placer à de hautes pressions au regard du domaine de mesure de la jauge pour s'affranchir le plus possible de l'erreur systématique.

### **2 - Etude de la variation du volume de la cellule avec la pression**

La procédure consiste à introduire une pression variable  $P$  dans le volume  $B + C(P)$  dans une large gamme de pression [1-600 mbar].

Une pression  $P_2$  est introduite dans le volume  $B$  qui est ensuite isolé. La vanne d'isolation "gauche" est ouverte complètement. Il y a alors la pression  $P$  dans le volume  $B + C(P)$ .

Soit  $P_2 B = P[B + v + C(P)]$

Puis  $\frac{P_2}{P} - 1 = \frac{v + C(P)}{B}$

Pour différentes valeurs  $P_2$ , la pression  $P$  a été relevée. Pour chaque valeur de  $P_2$ , trois essais ont été effectués afin de gagner en reproductibilité. La figure VII-4 illustre l'exploitation de ces données.

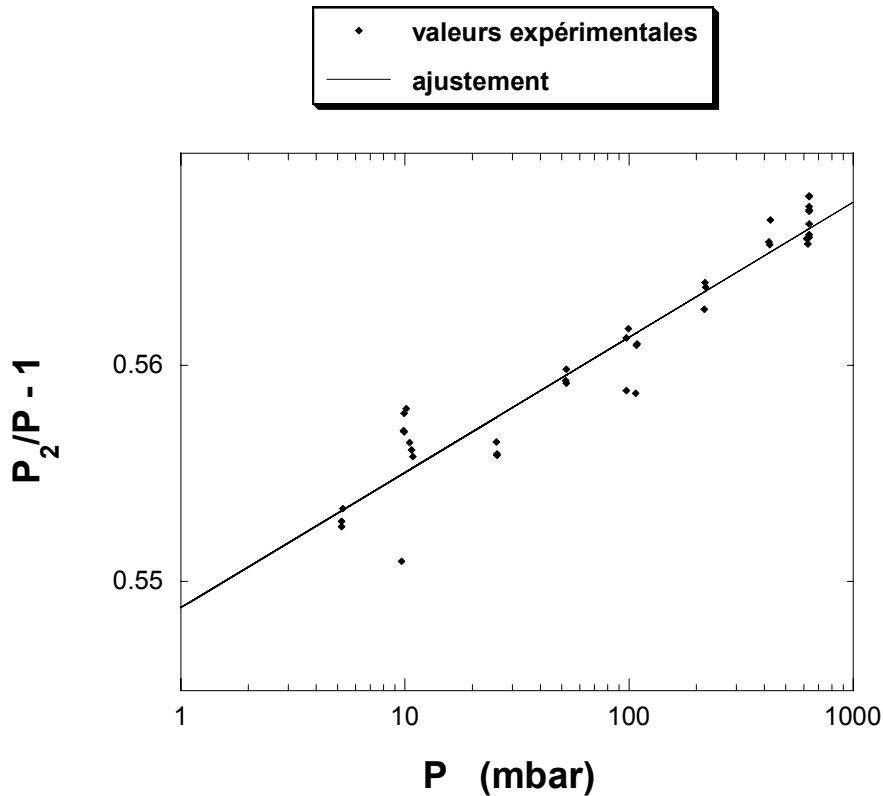


Fig. VII-4 : Evolution du rapport  $P_2/P_1 - 1$  en fonction de la pression  $P$  dans la cellule. Le résultat de l'ajustement est  $P_2/P_1 - 1 = 0,5488 * P^{0,0049}$ . Echelle logarithmique pour l'axe des abscisses.

D'où  $\frac{v + C(P)}{B} = kP^\gamma$  avec  $k = 0,5488$  et  $\gamma = 0,0049$

Soit  $C(P) = BkP^\gamma - v$

Et donc, d'après (137),  $C(P) = BkP^\gamma - R[B + C(P_1)]$

Pour  $P = P_1$ ,  $C(P_1) = BkP_1^\gamma - R[B + C(P_1)]$

Soit  $C(P_1) = B \frac{(kP_1^\gamma - R)}{(1 + R)}$

$$\text{Soit } C(P) = BkP^\gamma - R \left[ B + B \frac{(kP_1^\gamma - R)}{(1+R)} \right]$$

$$\text{En posant } \delta = R \left[ 1 + \frac{(kP_1^\gamma - R)}{(1+R)} \right],$$

$$C(P) = B \left( kP^\gamma - \delta \right) \quad (138)$$

$k, \gamma$  et  $\delta$  sont désormais connus. Il ne reste qu'à déterminer la valeur de  $B$  pour connaître l'expression de  $C(P)$ .

### **3 - Détermination des expressions de $C(P)$ et de $M$**

Que ce soit pour déterminer la relation  $C(P)$  ou la valeur du volume mort  $M$ , le principe est le même.

La pression  $P_3$  est introduite dans le volume  $B + v + C(P_3)$ .

Le volume de la cellule subit ensuite une expansion sur la distance  $x$ . La section du piston est notée  $S$ . Il règne alors la pression  $P$  dans le volume  $B + v + C(P) + M + xS$ .

$$\text{Soit } P_3[B + v + C(P_3)] = P[B + v + C(P) + M + xS]$$

Quelle que soit la valeur de  $x > 0$ , le volume  $v$  est négligeable devant le volume  $M + xS$

$$\text{Soit } P_3[B + v + C(P_3)] = P[B + C(P) + M + xS]$$

Donc, d'après les relations (137) et (138),

$$P_3 \left[ B + R \left[ B + C(P_1) \right] + B \left( kP_3^\gamma - \delta \right) \right] = P \left[ B + B \left( kP^\gamma - \delta \right) + M + xS \right]$$

$$\text{Soit } P_3 \left\{ B + R \left[ B + B \left( kP_1^\gamma - \delta \right) \right] + B \left( kP_3^\gamma - \delta \right) \right\} = P \left\{ B + B \left( kP^\gamma - \delta \right) + M + xS \right\}$$

$$\text{Soit } \frac{P_3}{P} = \frac{\left\{ B + B(kP^\gamma - \delta) + M + xS \right\}}{\left\{ B + R \left[ B + B(kP_1^\gamma - \delta) \right] + B(kP_3^\gamma - \delta) \right\}}$$

$$\text{Soit } \frac{P_3}{P} \frac{\left\{ 1 + (kP^\gamma - \delta) \right\}}{\left\{ 1 + R \left( 1 + kP_1^\gamma - \delta \right) + (kP_3^\gamma - \delta) \right\}} = \frac{xS + M}{B \left\{ 1 + R \left( 1 + kP_1^\gamma - \delta \right) + (kP_3^\gamma - \delta) \right\}}$$

Appelons  $f(xS)$  la fonction suivante :

$$f(xS) = \frac{P_3}{P} \frac{\left\{ 1 + (kP^\gamma - \delta) \right\}}{\left\{ 1 + R \left( 1 + kP_1^\gamma - \delta \right) + (kP_3^\gamma - \delta) \right\}}$$

Par conséquent, la fonction  $f$  peut s'écrire sous la forme :

$$f(xS) = \alpha * (xS) + \lambda \quad \text{avec}$$

$$\alpha = \frac{1}{B \left[ 1 + R \left( 1 + kP_1^\gamma - \delta \right) + (kP_3^\gamma - \delta) \right]}$$

$$\text{alors } \lambda = \alpha * M \quad \text{d'où } \boxed{M = \frac{\lambda}{\alpha}}$$

Le volume  $B$  entre le barocell et la vanne d'isolation gauche s'exprime ainsi :

$$B = \frac{1}{\alpha \left\{ 1 + R \left( 1 + kP_1^\gamma - \delta \right) + (kP_3^\gamma - \delta) \right\}}$$

Alors, d'après (138),

$$\boxed{C(P) = \frac{(kP^\gamma - \delta)}{\alpha \left\{ 1 + R \left( 1 + kP_1^\gamma - \delta \right) + (kP_3^\gamma - \delta) \right\}}}$$

L'expansion du volume de la cellule s'est faite en deux principales étapes.

Tout d'abord, l'expansion s'est faite par de très petits pas, au nombre de 18, entre 0,5 et 5,4 mm. Ceci représente les "petites" expansions.

Ensuite, le piston a été amené à la position  $x=126,5$  mm. Etant donné que la course maximale du piston est d'environ 134,5 mm, de petits pas, au nombre de 23, ont été effectués jusqu'à l'expansion  $x=133,9$  mm. Ceci constitue les "grandes" expansions.

Ces deux domaines d'expansion, par des pas de très faible amplitude de l'ordre de 0,3 mm en moyenne, sont complémentaires quant aux informations qu'ils fournissent. L'ajustement de la fonction  $f$  dans le domaine des "petites" expansions permet d'obtenir une grande précision sur la valeur de l'ordonnée à l'origine  $\lambda$ . A l'inverse, le "poids" est mis sur le coefficient directeur  $\alpha$  pour ce qui est du domaine des "grandes" expansions.

Lorsque la première valeur de  $\lambda$ , soit  $\lambda_1$ , a été déterminé aux "petites" expansions, elle est injectée dans la nouvelle fonction :

$$g(xS) = f(xS) - \lambda_1 = \alpha * (xS)$$

Avec une régression linéaire, dans le domaine des "grandes" expansions, qui "force" la fonction  $g$  à passer par (0;0) puisqu'en théorie c'est le cas, une première valeur  $\alpha_1$  est livrée.

L'objectif est désormais de gagner en précision sur  $\alpha$  et  $\lambda$  avec pour finalité de faire converger B et M.

La connaissance de la valeur de B reste la priorité puisqu'elle permet d'accéder à l'expression du volume de la cellule  $C(P)$ .

Pour accéder à  $\lambda_2$ , la méthode est la suivante :

$$\lambda_2 \text{ étant une variable, il s'agit de minimiser } \sum_{x=0,5}^{5,4} \left\{ [f(xS) - \alpha_1 * (xS) - \lambda_2]^2 \right\}.$$

Cette étude a bien lieu aux "petites" expansions  $x \in [0,5 - 5,4\text{mm}]$ .

La nouvelle valeur  $\lambda_2$  est "injectée" alors dans l'expression suivante :

$g(xS) = f(xS) - \lambda_2 = \alpha * (xS)$ . A nouveau, la fonction  $g$  est "forcée" à passer par (0;0) aux grandes expansions.

Il en ressort une nouvelle valeur  $\alpha_2$  qui permet alors d'accéder à  $\lambda_3$  et ainsi de suite. Le processus est réitéré jusqu'à ce que  $\alpha$  ne varie quasiment plus, c'est-à-dire quand  $\frac{\alpha_{n+1} - \alpha_n}{\alpha_n} < 0,001$

si  $\alpha_{n+1} > \alpha_n$  ou bien  $\frac{\alpha_n - \alpha_{n+1}}{\alpha_n} < 0,001$  si  $\alpha_n > \alpha_{n+1}$ . Cette condition est remplie à l'issue de quatre itérations.



## **G - Tableaux bilan des résultats**



# Etalonnages

particule-P(O <sub>2</sub> )-P(H <sub>2</sub> )	n° étalonnage	date & heure	T (°C)	P(O <sub>2</sub> ) (mbar)	P(H <sub>2</sub> ) (mbar)	proportion P(H <sub>2</sub> )/P(totale)	nombre ENTER de tours	P (mbar)	P(O <sub>2</sub> ) <sub>injection</sub> (mbar)	P(H <sub>2</sub> ) <sub>injection</sub> (mbar)	duree injection (heures)	(132)/(140)/50 (12)/(140)	
													nombre DEGRES
C-1-0.39	1	03.12.03 - 10h42	24.5	1.00	0.39	0.28	3	011	2.5E-02	1.8E-02	0.97	9.12E-01	4.95E+02
C-1.96-0.7	2	02.12.03 - 11h27	26.0	1.96	0.70	0.26	6	122	2.4E-02	1.7E-02	1.58	8.53E-01	4.48E+02
C-4.9-1.52	3	04.12.03 - 13h03	23.5	4.90	1.52	0.24	16	103	2.3E-02	1.7E-02	2.81	8.63E-01	3.96E+02
C-17.49-4.9	4	08.12.03 - 09h23	22.0	17.49	4.90	0.22	3	81	3.8E-01	2.9E-01	0.58	1.09E+00	3.60E+02
C-1.96-1.3	5	28.11.03 - 09h17	26.0	1.96	1.30	0.40	6	125	2.9E-02	1.7E-02	1.22	8.96E-01	9.26E+02
C-1.96-0.71	6	28.11.03 - 20h39	26.0	1.96	0.71	0.27	6	122	2.4E-02	1.7E-02	2.17	9.29E-01	5.25E+02
C-4.91-1.56	7	01.12.03 - 10h00	26.0	4.91	1.56	0.24	16	104	2.3E-02	1.7E-02	2.11	9.12E-01	4.03E+02
C-9.98-3.22	8	25.11.03 - 16h12	26.5	9.98	3.22	0.24	32	302	2.3E-02	1.8E-02	1.47	8.69E-01	4.55E+02
C-10.03-0	Etal-Blanc1	16.07.03 - 14h52	27.0	10.03	0.00	0.00	13	14	4.4E-02	4.4E-02	1.92	9.01E-01	-
C-10.04-0	Etal-Blanc2	17.07.03 - 02h10	27.0	10.04	0.00	0.00	13	16	4.4E-02	4.4E-02	2.44	9.27E-01	-
C-24.98-6.71	11	29.11.03 - 12h17	26.0	24.98	6.71	0.21	4	265	3.7E-01	2.9E-01	0.53	1.11E+00	3.48E+02
C-25-6.28	12	29.11.03 - 20h40	26.0	25.00	6.28	0.20	4	265	3.7E-01	2.9E-01	0.53	1.12E+00	3.53E+02
C-50.01-9.89	13	30.11.03 - 12h21	26.0	50.01	9.89	0.17	9	267	3.5E-01	2.9E-01	0.53	1.11E+00	2.55E+02
C-50.13-6.51	14	30.11.03 - 21h25	26.0	50.13	6.51	0.11	9	268	3.3E-01	2.9E-01	0.58	1.11E+00	1.73E+02
C-50.24-0	Etal-Blanc3	11.07.03 - 10h45	27.0	50.24	0.00	0.00	8	10	3.5E-01	3.5E-01	2.00	1.08E+00	-
C-50.07-0	Etal-Blanc4	11.07.03 - 20h44	27.0	50.07	0.00	0.00	8	9	3.5E-01	3.5E-01	0.89	1.09E+00	-
C-199.71-40.52	15	17.07.03 - 19h25	27.0	199.71	40.52	0.17	32	353	4.2E-01	3.5E-01	1.81	1.10E+00	3.48E+02
C-199.75-35.64	16	18.07.03 - 08h33	27.0	199.75	35.64	0.15	32	357	4.1E-01	3.5E-01	1.81	1.11E+00	3.05E+02
C-199.71-0	Etal-Blanc5	10.07.03 - 11h13	27.0	199.71	0.00	0.00	32	355	3.5E-01	3.5E-01	2.25	1.06E+00	-
C-199.67-0	Etal-Blanc6	11.07.03 - 01h05	27.0	199.67	0.00	0.00	32	356	3.5E-01	3.5E-01	1.42	1.07E+00	-
e-1.01-0.14	17	09.03.04 - 21h39	21.5	1.01	0.14	0.12	3	22	2.0E-02	1.8E-02	1.39	8.78E-01	1.12E+02
e-1.01-0	Etal-E-Blanc1	11.03.04 - 15h50	21.5	1.01	0.00	0.00	3	26	1.8E-02	1.8E-02	0.92	9.10E-01	-
e-17.54-0.97	18	12.03.04 - 07h23	22.0	17.54	0.97	0.05	3	88	3.1E-01	2.9E-01	0.81	1.08E+00	4.51E+01
e-2.02-0.18	19	05.03.04 - 12h16	21.5	2.02	0.18	0.08	6	122	1.9E-02	1.8E-02	1.06	8.64E-01	6.98E+01
e-2.02-0	Etal- E-Blanc2	11.03.04 - 21h04	22.0	2.02	0.00	0.00	6	125	1.8E-02	1.8E-02	1.11	9.16E-01	-
e-5.05-0.49	20	04.03.04 - 16h32	22.0	5.05	0.49	0.09	16	103	2.0E-02	1.8E-02	1.31	8.97E-01	7.69E+01
e-5.04-0	Etal-E-Blanc3	11.03.04 - 13h45	22.0	5.04	0.00	0.00	16	099	1.8E-02	1.8E-02	1.50	9.25E-01	-
e-17.57-1.05	21	08.03.04 - 12h57	21.5	17.57	1.05	0.06	3	080	3.1E-01	2.9E-01	0.64	1.09E+00	5.07E+01
e-201.44-10.85	22	09.03.04 - 09h15	22.0	201.44	10.85	0.05	32	359	3.7E-01	3.5E-01	1.67	1.11E+00	4.68E+01
e-17.54-1.37	23	03.03.04 - 15h20	22.0	17.54	1.37	0.07	3	87	3.2E-01	2.9E-01	0.53	1.09E+00	6.10E+01
e-17.55-1.06	24	04.03.04 - 09h38	22.0	17.55	1.06	0.06	3	85	3.1E-01	2.9E-01	0.42	1.08E+00	4.48E+01

### Conditions d'irradiation aux IONS <sup>13</sup>C (10,75 MeV.A<sup>-1</sup>)

particule (O <sub>2</sub> )-H-dn-étal	montage (a ou c)	irradiation	épaisseur échantillon (µm)	n° irradi	date & heure (fin irradiation)	T (°C)	P(O <sub>2</sub> ) initiale (mbar)	masse irradiée (mg)	DE/dx sortie échantillon (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	écart de dix sortie/entrée (MeV.cm <sup>2</sup> .mg <sup>-1</sup> )	I moyen par irradi (Kr. h <sup>-1</sup> )	pas de dose ΔD (Kgy)	D initiale (Kgy)	D finale (Kgy)	nombre ENTIER de jours	nombre DEGRÉS	durée injection (heures(s))		
C-1-98											98								
C-1-98-85-1	b	ions C	21	irrad1	03.12.03 - 13h14	24.5	1.00	2.13	1.694	1.726	0.019	97	-	85	0	85	3	10	2.81
C-1-98-100-1	b	ions C	21	irrad2	03.12.03 - 21h35	24.0	1.00	2.13	1.694	1.726	0.019	98	-	100	85	185	3	11	1.75
C-2-102											102								
C-2-102-150-2	b	ions C	21	irrad1	02.12.03 - 18h15	24.5	1.96	1.97	1.694	1.726	0.019	102	-	150	0	150	6	125	1.83
C-5-98											98								
C-5-98-101-3	b	ions C	30	irrad1	04.12.03 - 18h45	23.5	4.90	6.55	1.694	1.739	0.027	94	-	101	0	101	16	105	2.81
C-5-98-85-3	b	ions C	30	irrad2	04.12.03 - 23h59	23.5	4.90	6.55	1.694	1.739	0.027	98	-	85	101	186	16	104	2.81
C-17.5-108											108								
C-17.5-108-40-4	b	ions C	45+47+44+46+60	irrad1	08.12.03 - 11h39	22.0	17.5	52.6	1.694	2.204	0.301	109	-	40	0	40	3	86	0.58
C-17.5-108-50-4	b	ions C	45+47+44+46+60	irrad2	08.12.03 - 13h39	22.0	17.5	52.6	1.694	2.204	0.301	108	-	50	40	90	3	83	0.58
C-17.5-108-33-4	b	ions C	45+47+44+46+60	irrad3	08.12.03 - 19h29	22.0	17.5	52.6	1.694	2.204	0.301	107	-	33	90	124	3	80	0.58
C-17.5-108-50-4	b	ions C	45+47+44+46+60	irrad4	08.12.03 - 19h14	22.0	17.5	52.6	1.694	2.204	0.301	108	-	50	124	174	3	85	0.06
C-17.5-108-201-4	b	ions C	45+47+44+46+60	irrad5	08.12.03 - 22h46	22.0	17.5	52.6	1.694	2.204	0.301	107	-	201	174	375	-	-	-
C-17.5-108-40-4	b	ions C	45+47+44+46+60	irrad6	09.12.03 - 00h17	22.0	17.5	52.6	1.694	2.204	0.301	107	-	40	375	415	3	84	0.44
C-2-286											286								
C-2-286-201-moy(6&6)	b	ions C	20	irrad1	28.11.03 - 12h27	26.0	1.96	3.06	1.694	1.724	0.018	284	-	201	0	201	6	122	1.42
C-2-286-118-moy(6&6)	b	ions C	20	irrad2	28.11.03 - 19h10	26.0	1.96	3.06	1.694	1.724	0.018	281	-	118	201	319	6	123	1.56
C-2-286-99-moy(6&6)	b	ions C	20	irrad3	28.11.03 - 17h59	26.0	1.96	3.06	1.694	1.724	0.018	283	-	99	319	417	6	127	1.94
C-5-288											288								
C-5-288-151-7	b	ions C	21	irrad1	01.12.03 - 14h07	26.0	4.90	4.51	1.694	1.726	0.019	277	-	151	0	151	16	100	2.39
C-5-288-150-7	b	ions C	21	irrad2	01.12.03 - 19h25	26.0	4.91	4.51	1.694	1.726	0.019	289	-	150	151	301	16	99	3.00
C-10-285											285								
C-10-285-258-8	b	ions C	25	irrad1	25.11.03 - 21h31	26.5	9.98	5.39	1.694	1.732	0.022	285	-	258	0	258	32	302	1.97
C-10-285-262_IB1_Etal+Blanc1	a	ions C	-	irrad blanc 1	16.07.03 - 20h19	27.0	10.0	-	-	-	319	-	262	-	-	13	14	1.69	
C-10-285-206_IB2_Etal+Blanc2	a	ions C	-	irrad blanc 2	16.07.03 - 23h42	27.0	10.0	-	-	-	334	-	208	-	-	13	12	1.61	
C-25-297											297								
C-25-297-201-moy(11&12)	b	ions C	40+24	irrad1	29.11.03 - 19h08	26.0	25.0	14.1	1.694	1.791	0.057	306	-	201	0	201	4	164	0.50
C-25-297-223-moy(11&12)	b	ions C	40+24	irrad2	29.11.03 - 17h20	26.0	25.0	14.1	1.694	1.791	0.057	290	-	223	201	424	4	266	0.47
C-25-297-188-moy(11&12)	b	ions C	40+24	irrad3	29.11.03 - 19h18	26.0	25.0	14.1	1.694	1.791	0.057	295	-	188	424	612	4	265	0.56
C-50-313											313								
C-50-313-100-moy(13&14)	b	ions C	62+61+66	irrad1	30.11.03 - 14h25	26.0	50.0	42.0	1.694	2.070	0.222	320	-	100	0	100	9	268	0.78
C-50-313-125-moy(13&14)	b	ions C	62+61+66	irrad2	30.11.03 - 16h23	26.0	49.9	42.0	1.694	2.070	0.222	308	-	125	100	226	9	266	0.78
C-50-313-125-moy(13&14)	b	ions C	62+61+66	irrad3	30.11.03 - 19h25	25.0	50.1	42.0	1.694	2.070	0.222	315	-	125	226	351	9	265	0.56
C-50-313-150-moy(13&14)	b	ions C	62+61+66	irrad4	30.11.03 - 20h20	25.0	50.1	42.0	1.694	2.070	0.222	310	-	150	351	502	9	268	0.50
C-50-313-215_IB1_Etal+Blanc3	a	ions C	-	irrad blanc 1	11.07.03 - 19h15	27.0	49.9	-	-	-	360	-	215	-	-	8	15	1.17	
C-50-313-215_IB2_Etal+Blanc4	a	ions C	-	irrad blanc 2	11.07.03 - 19h10	27.0	50.1	-	-	-	326	-	215	-	-	8	14	0.83	
C-200-315											315								
C-200-315-199-moy(15&16)	b	ions C	111+111+111	irrad1	18.07.03 - 09h08	27.0	200	73.6	1.694	2.589	0.528	312	-	199	0	199	32	356	1.44
C-200-315-218-moy(15&16)	b	ions C	111+111+111	irrad2	18.07.03 - 5h19	27.0	200	73.6	1.694	2.589	0.528	318	-	218	199	417	32	356	1.64
C-200-315-231_IB1_Etal+Blanc5	a	ions C	-	irrad blanc 1	10.07.03 - 22h35	27.0	200	-	-	-	370	-	231	-	-	32	353	2.25	
C-200-315-231_IB2_Etal+Blanc6	a	ions C	-	irrad blanc 2	11.07.03 - 05h15	27.0	200	-	-	-	342	-	231	-	-	32	352	1.42	

## Conditions d'irradiation aux ELECTRONS (1 MeV)

particule-P(O <sub>2</sub> )-H-DD-n'étal	montage (a, b ou c)	irradiation	épaisseur échantillon (µm)	n° irradi	date & heure (fin irradiation)	T (°C)	P(O <sub>2</sub> ) initiale (mbar)	masse irradiée (mg)	I moyen par irradi (Kc h <sup>-1</sup> )	I moyen / pas de dose ΔD (Kgy <sup>-1</sup> )	D initiale (Kgy)	D finale (Kgy)	nombre ENTIER de tours	nombre DEGRES	durée injection (heures(s))	
e-1-36									36							
e-1-36-83-17	c	Electrons	20	irrad1	10.03.04 - 11h54	21.5	1.01	0.78	35	-	83	0	83	3	20	1.22
e-1-36-52-17	c	Electrons	20	irrad2	10.03.04 - 15h16	21.5	1.01	0.78	36	-	52	83	135	-	-	-
e-1-36-52-17	c	Electrons	20	irrad3	10.03.04 - 17h38	21.5	1.01	0.78	36	-	52	135	187	3	26	1.39
e-1-36-52_IB1_Etal-E-Blanc1	c	Electrons	-	irrad blanc 1	10.03.04 - 21h50	21.5	1.01	-	36	-	52	187	239	3	20	1.39
e-17-5-35									35							
e-17-5-35-104-18	c	Electrons	27	irrad1	12.03.04 - 11h50	21.5	17.54	4.26	36	-	104	0	104	3	95	0.83
e-17-5-35-83-18	c	Electrons	27	irrad2	12.03.04 - 16h14	21.5	17.60	4.26	34	-	83	104	187	3	99	0.83
e-2-53									53							
e-2-53-83-19	c	Electrons	21	irrad1	05.03.04 - 15h50	21.5	2.02	0.96	53	-	83	0	83	6	123	1.11
e-2-53-83-19	c	Electrons	21	irrad2	05.03.04 - 19h17	22.5	2.06	0.96	53	-	83	83	166	6	122	1.03
e-2-53-83_IB1_Etal-E-Blanc2	c	Electrons	-	irrad blanc 1	11.03.04 - 19h22	21.5	2.02	-	55	-	83	166	249	6	127	1.17
e-5-53									53							
e-5-53-104-20	c	Electrons	21	irrad1	04.03.04 - 20h37	22.0	5.04	2.06	52	-	104	0	104	16	101	2.86
e-5-53-83-20	c	Electrons	21	irrad2	05.03.04 - 08h44	22.0	5.05	2.06	54	-	83	104	187	16	102	1.53
e-5-53-104_IB1_Etal-E-Blanc3	c	Electrons	-	irrad blanc 1	11.03.04 - 11h34	22.0	5.04	-	57	-	104	187	291	16	97	1.58
e-17-5-51									51							
e-17-5-51-114-21	c	Electrons	29	irrad1	08.03.04 - 16h48	21.5	17.6	4.63	53	-	114	0	114	3	79	0.75
e-17-5-51-101-21	c	Electrons	29	irrad2	08.03.04 - 20h37	21.5	17.6	4.63	50	-	101	114	215	3	80	0.61
e-200-51									51							
e-200-51-104-22	c	Electrons	125+128	irrad1	09.03.04 - 13h41	21.5	201	55.9	51	-	104	0	104	32	354	1.50
e-200-51-83-22	c	Electrons	125+128	irrad2	09.03.04 - 17h34	21.5	201	55.9	51	-	83	104	187	32	346	1.89
e-17-5-104									104							
e-17-5-104-52-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad1	03.03.04 - 11h54	21.5	17.5	12.1	104	-	52	0	52	3	82	0.42
e-17-5-104-52-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad2	03.03.04 - 13h37	22.0	17.5	12.1	104	-	52	52	104	3	87	0.92
e-17-5-104-52-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad3	03.03.04 - 17h13	22.0	17.6	12.1	101	-	52	104	156	3	81	0.33
e-17-5-104-124-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad4	03.03.04 - 19h03	22.0	17.5	12.1	99	-	124	156	280	-	-	-
e-17-5-104-42-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad5	04.03.04 - 11h18	22.0	17.6	12.1	104	-	42	280	322	3	84	0.42
e-17-5-104-83-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad6	04.03.04 - 12h49	22.0	17.6	12.1	114	-	83	322	405	-	-	-
e-17-5-104-31-moy(23&24)	c	Electrons	27.5+26.9	irrad7	04.03.04 - 13h47	22.0	17.6	12.1	104	-	31	405	436	3	86	0.42









**IONS: résultats bruts + correction "Fick"**

Particule-P(C)-AD-n	Intégrale normalisée N de V(X) entre X=0 et 1		facteur correction		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) cumulée (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) "c" (mol.J <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) moyenn (mol.J <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) moyenn (mol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) "G" (mol.J <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) "G" (mol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) fluxexp (mol.J <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) fluxexp (mol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) (mol.J <sup>-1</sup> )		G <sup>cal</sup> (O <sub>2</sub> ) (mol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )			
	98.3%	1.017	4.58E-03	-	0.14	5.39E-08	5.24E-06	1.14E-07	4.24E-08	1.11E-07	1.08E-05	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-1-98-85-1	98.3%	1.017	4.58E-03	-	0.14	5.39E-08	5.24E-06	1.14E-07	4.24E-08	1.11E-07	1.08E-05	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-1-98-100-1	96.3%	1.039	1.64E-02	-	-0.14	1.18E-07	1.15E-05	-	-	-	-	-0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-102					8.93E-08			8.93E-08			8.93E-08		3.42E-08		8.93E-08		9.08E-06									
C-2-102-150-2	99.1%	1.009	8.92E-03	-	0.00	5.95E-08	6.08E-06	-	-	-	-	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-96					3.24E-07			3.24E-07			3.24E-07		1.26E-07		3.29E-07		3.16E-05									
C-5-96-101-3	98.3%	1.018	1.87E-02	-	0.04	1.87E-07	1.76E-05	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-96-85-3	97.1%	1.030	4.43E-02	-	-0.04	2.99E-07	2.93E-05	-	-	-	-	-0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108								3.81E-07			3.81E-07		1.46E-07		3.81E-07		4.11E-05									
C-17.5-108-40-4	-	-	-	-	-	1.78E-07	1.94E-05	-	-0.04	-	-	-0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-50-4	-	-	-	-	-	2.48E-07	2.68E-05	-	-0.01	-	-	-0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-33-4	-	-	-	-	-	3.06E-07	3.28E-05	-	0.04	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-50-4	-	-	-	-	-	3.34E-07	3.61E-05	-	0.04	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-201-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-40-4	97.6%	1.025	-	-	-	3.81E-07	4.08E-05	-	0.02	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-286					9.70E-08			9.95E-08			9.95E-08		3.76E-08		9.83E-08		2.81E-05									
C-2-286-201-moy(5&6)	97.5%	1.026	1.34E-02	-	0.04	6.69E-08	1.90E-05	-	0.07	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-286-118-moy(5&6)	96.4%	1.037	2.48E-02	-	0.00	9.69E-08	2.72E-05	-	-0.03	-	-	-0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-286-98-moy(5&6)	96.1%	1.041	3.48E-02	-	-0.02	1.00E-07	2.94E-05	-	-0.03	-	-	-0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-288					3.16E-07			3.23E-07			3.23E-07		1.22E-07		3.19E-07		9.20E-05									
C-5-288-151-7	97.2%	1.029	3.06E-02	-	0.04	2.03E-07	5.63E-05	-	0.06	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-288-150-7	95.1%	1.051	7.79E-02	-	-0.03	3.15E-07	9.42E-05	-	-0.06	-	-	-0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-10-285					3.73E-07			3.73E-07			3.73E-07		1.43E-07		3.73E-07		1.06E-04									
C-10-285-258-8	97.8%	1.022	7.19E-02	-	0.03	2.78E-07	7.94E-05	-	0.03	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-25-297					3.93E-07			3.94E-07			3.94E-07		1.51E-07		3.94E-07		1.17E-04									
C-25-297-201-moy(11&12)	-	-	5.67E-02	-	0.00	2.82E-07	8.63E-05	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-25-297-223-moy(11&12)	-	-	1.42E-01	-	0.00	3.81E-07	1.11E-04	-	-0.01	-	-	-0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-25-297-188-moy(11&12)	97.9%	1.021	2.23E-01	-	-0.04	4.34E-07	1.28E-04	-	-0.10	-	-	-0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313					3.91E-07			3.83E-07			3.83E-07		1.48E-07		3.87E-07		1.21E-04									
C-50-313-100-moy(13&14)	-	-	2.36E-02	-	0.00	2.35E-07	7.51E-05	-	-0.02	-	-	-0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313-125-moy(13&14)	-	-	6.19E-02	-	0.06	3.05E-07	9.40E-05	-	0.08	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313-125-moy(13&14)	-	-	1.05E-01	-	0.07	3.44E-07	1.09E-04	-	0.06	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313-150-moy(13&14)	98.7%	1.013	1.61E-01	-	0.06	3.72E-07	1.15E-04	-	0.02	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-200-315					4.05E-07			3.96E-07			3.96E-07		1.53E-07		4.00E-07		1.26E-04									
C-200-315-199-moy(15&16)	-	-	5.96E-02	-	-0.03	2.99E-07	9.33E-05	-	-0.05	-	-	-0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-200-315-218-moy(15&16)	99.8%	1.002	1.38E-01	-	0.03	3.62E-07	1.15E-04	-	0.05	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-



# ELECTRONS: résultats bruts + correction "Fick"

particule-P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> -ADR- étalonnage	Intégrale nommée N de V(X) entre X=0 et 1	facteur correction	d(O <sub>2</sub> ) cumulée (mol.kg <sup>-1</sup> )	G <sup>sat</sup> (O <sub>2</sub> ) "c" (mol.J <sup>-1</sup> )	écart d(O <sub>2</sub> ) "c" (mol.J <sup>-1</sup> )	G(O <sub>2</sub> ) moyen (mol.J <sup>-1</sup> )	V <sup>ok</sup> moyen (mol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	G(O <sub>2</sub> ) "G" (mol.J <sup>-1</sup> )	écart G(O <sub>2</sub> ) fil/exp (mol.J <sup>-1</sup> )	G <sup>0</sup> (mol.J <sup>-1</sup> )	G <sup>0</sup> (mol.J <sup>-1</sup> )	V <sup>ok</sup> (mol.J <sup>-1</sup> )	N <sup>ok</sup> (mol.J <sup>-1</sup> )
e-1-36	-	-	-	-	-	7.15E-07	-	0.11	-	-	-	-	-
e-1-36-83-17	96.6%	1.035	-	3.15E-07	1.11E-05	-	-	-	-	-	-	-	-
e-1-36-52-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e-1-36-52-17	92.9%	1.077	-	6.52E-07	2.35E-05	-	-	-0.11	-	-	-	-	-
e-17.5-35	-	-	2.18E-06	-	-	2.20E-06	-	-	6.41E-07	2.19E-06	-	7.70E-05	-
e-17.5-35-104-18	-	-	1.18E-01	0.01	1.15E-06	4.14E-05	-	0.01	-	-	-	-	-
e-17.5-35-83-18	99.5%	1.005	2.64E-01	-0.01	1.71E-06	5.86E-05	-	0.01	-	-	-	-	-
e-2-53	-	-	1.34E-06	-	-	1.33E-06	-	-	3.92E-07	1.34E-06	-	7.03E-05	-
e-2-53-83-19	94.5%	1.058	5.50E-02	-0.01	6.61E-07	3.48E-05	-	-0.01	-	-	-	-	-
e-2-53-83-19	91.7%	1.090	1.37E-01	0.01	9.81E-07	5.15E-05	-	0.01	-	-	-	-	-
e-5-53	-	-	1.54E-06	-	-	1.53E-06	-	-	4.50E-07	1.53E-06	-	8.11E-05	-
e-5-53-104-20	98.3%	1.018	8.42E-02	0.00	8.10E-07	4.19E-05	-	0.00	-	-	-	-	-
e-5-53-83-20	97.3%	1.028	1.84E-01	0.00	1.20E-06	6.50E-05	-	0.00	-	-	-	-	-
e-17.5-51	-	-	1.95E-06	-	-	1.97E-06	-	-	5.75E-07	1.96E-06	-	1.01E-04	-
e-17.5-51-114-21	-	-	1.19E-01	0.02	1.04E-06	5.51E-05	-	0.03	-	-	-	-	-
e-17.5-51-101-21	99.2%	1.008	2.86E-01	-0.02	1.66E-06	8.30E-05	-	-0.03	-	-	-	-	-
e-200-51	-	-	1.93E-06	-	-	1.91E-06	-	-	5.63E-07	1.92E-06	-	9.80E-05	-
e-200-51-104-22	-	-	1.08E-01	-0.02	1.04E-06	5.32E-05	-	-0.03	-	-	-	-	-
e-200-51-83-22	99.9%	1.001	2.28E-01	0.02	1.45E-06	7.36E-05	-	0.03	-	-	-	-	-
e-17.5-104	-	-	-	-	-	1.54E-06	-	-	4.51E-07	1.54E-06	-	1.60E-04	-
e-17.5-104-52-moy(23&24)	-	-	-	-	7.00E-07	7.31E-05	-	0.07	-	-	-	-	-
e-17.5-104-52-moy(23&24)	-	-	-	-	9.56E-07	9.93E-05	-	-0.01	-	-	-	-	-
e-17.5-104-52-moy(23&24)	-	-	-	-	1.18E-06	1.19E-04	-	0.02	-	-	-	-	-
e-17.5-104-124-moy(23&24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e-17.5-104-42-moy(23&24)	-	-	-	-	1.41E-06	1.46E-04	-	-0.03	-	-	-	-	-
e-17.5-104-83-moy(23&24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e-17.5-104-31-moy(23&24)	98.4%	1.016	-	-	1.54E-06	1.60E-04	-	0.02	-	-	-	-	-

**IONS: résultats bruts + DOUBLE correction ("blanc" + "Fick")**

Particule-P(C)-AD-n étalonnage	Intégrale normale N de V(X) entre X=0 et 1		facteur correction		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) cumulée (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) "c" (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) "G" (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) "G" (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) "G" (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) "G" (mol.kg <sup>-1</sup> )		G <sup>nat</sup> (O <sup>2-</sup> ) "G" (mol.kg <sup>-1</sup> )		
	93.6%	1.068	1.76E-02	-0.02	2.07E-07	2.01E-05	3.50E-07	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05
C-1-98	93.6%	1.068	1.76E-02	-0.02	2.07E-07	2.01E-05	3.50E-07	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05	1.35E-07	3.52E-07	3.44E-05
C-1-98-95-1	91.4%	1.094	4.54E-02	0.02	2.78E-07	2.72E-05	3.76E-07	1.44E-07	3.76E-07	3.82E-05	1.44E-07	3.76E-07	3.82E-05	1.44E-07	3.76E-07	3.82E-05	1.44E-07	3.76E-07	3.82E-05
C-2-102	96.2%	1.039	3.75E-02	0.00	2.50E-07	2.54E-05	3.78E-07	1.43E-07	3.74E-07	3.60E-05	1.43E-07	3.74E-07	3.60E-05	1.43E-07	3.74E-07	3.60E-05	1.43E-07	3.74E-07	3.60E-05
C-2-102-150-2	98.0%	1.021	2.17E-02	0.03	2.16E-07	2.04E-05	3.81E-07	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05
C-5-96-101-3	96.7%	1.034	4.99E-02	-0.03	3.30E-07	3.23E-05	3.81E-07	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05
C-5-96-95-3	98.0%	1.021	2.17E-02	0.03	2.16E-07	2.04E-05	3.81E-07	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05	1.48E-07	3.81E-07	4.11E-05
C-17.5-108	-	-	-	-	1.78E-07	1.94E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-40-4	-	-	-	-	2.48E-07	2.68E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-50-4	-	-	-	-	3.06E-07	3.28E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-33-4	-	-	-	-	3.34E-07	3.61E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-50-4	-	-	-	-	3.81E-07	4.08E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-201-4	97.6%	1.025	-	-	3.81E-07	4.08E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-40-4	92.6%	1.080	3.92E-02	-0.04	1.96E-07	5.58E-05	2.48E-07	9.74E-08	2.55E-07	7.28E-05	9.74E-08	2.55E-07	7.28E-05	9.74E-08	2.55E-07	7.28E-05	9.74E-08	2.55E-07	7.28E-05
C-2-286-201-moy(5&6)	91.5%	1.093	6.62E-02	0.01	2.29E-07	6.42E-05	3.82E-07	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04
C-2-286-118-moy(5&6)	91.5%	1.093	8.92E-02	0.03	2.32E-07	6.80E-05	3.82E-07	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04
C-2-286-99-moy(5&6)	91.5%	1.093	8.92E-02	0.03	2.32E-07	6.80E-05	3.82E-07	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04
C-5-288	96.5%	1.036	3.72E-02	0.02	2.47E-07	6.86E-05	3.82E-07	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04	1.45E-07	3.80E-07	1.09E-04
C-5-288-151-7	94.4%	1.060	9.15E-02	-0.02	3.61E-07	1.08E-04	3.73E-07	1.43E-07	3.73E-07	1.06E-04	1.43E-07	3.73E-07	1.06E-04	1.43E-07	3.73E-07	1.06E-04	1.43E-07	3.73E-07	1.06E-04
C-5-288-150-7	97.8%	1.022	7.19E-02	0.03	2.78E-07	7.94E-05	3.94E-07	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04
C-10-285	97.8%	1.022	7.19E-02	0.03	2.78E-07	7.94E-05	3.94E-07	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04	1.51E-07	3.94E-07	1.17E-04
C-10-285-258-8	-	-	-	-	2.82E-07	8.63E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-25-297	-	-	5.67E-02	0.00	3.81E-07	1.11E-04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-25-297-201-moy(11&12)	-	-	1.42E-01	0.00	4.34E-07	1.28E-04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-25-297-223-moy(11&12)	97.9%	1.021	2.23E-01	-0.04	4.34E-07	1.28E-04	3.83E-07	1.48E-07	3.87E-07	1.21E-04	1.48E-07	3.87E-07	1.21E-04	1.48E-07	3.87E-07	1.21E-04	1.48E-07	3.87E-07	1.21E-04
C-25-297-188-moy(11&12)	-	-	-	0.00	2.35E-07	7.51E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313	-	-	2.36E-02	0.06	3.05E-07	9.40E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313-100-moy(13&14)	-	-	6.19E-02	0.06	3.44E-07	1.09E-04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313-125-moy(13&14)	-	-	1.05E-01	0.07	3.72E-07	1.15E-04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-50-313-125-moy(13&14)	98.7%	1.013	1.61E-01	0.06	3.72E-07	1.15E-04	3.96E-07	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04
C-50-313-150-moy(13&14)	-	-	4.05E-07	-	2.99E-07	9.33E-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-200-315	-	-	5.96E-02	-0.03	3.62E-07	1.15E-04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-200-315-199-moy(15&16)	99.8%	1.002	1.38E-01	0.03	3.62E-07	1.15E-04	3.96E-07	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04	1.53E-07	4.00E-07	1.26E-04
C-200-315-218-moy(15&16)	-	-	-	0.03	3.62E-07	1.15E-04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**ELECTRONS: résultats bruts + DOUBLE correction ("blanc" + "Fick")**

particule-P(C)-HAD <sup>n</sup> étalonnage	intégrale normée N de V(X) entre X=0 et 1	facteur correction	G <sup>sat</sup> (-O <sup>-2</sup> ) cumulée (mol.kg <sup>-1</sup> )	écart (-O <sup>-2</sup> ) "c" (mol.j <sup>-1</sup> )	écart (-O <sup>-2</sup> ) Fickexp (mol.j <sup>-1</sup> )	G(-O <sup>-2</sup> ) moyen (mol.j <sup>-1</sup> )	V <sub>ox</sub> moyen (mol.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	G(-O <sup>-2</sup> ) "G" (mol.j <sup>-1</sup> )	écart G(-O <sup>-2</sup> ) Fickexp (mol.j <sup>-1</sup> )	G <sub>0</sub> (mol.j <sup>-1</sup> )	G <sub>0</sub> (mol.j <sup>-1</sup> )	G <sup>sat</sup> (mol.j <sup>-1</sup> )	V <sup>sat</sup> (mol.j <sup>-1</sup> )
e-1-36	-	-	-	-	-	1.59E-06	-	2.33E-07	7.95E-07	2.85E-05	-	-	-
e-1-36-83-17	91.1%	1.098	-	-	8.31E-07	2.94E-05	-	-0.06	-	-	-	-	-
e-1-36-52-17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e-1-36-52-17	86.9%	1.151	-	-	1.22E-06	4.38E-05	-	0.06	-	-	-	-	-
e-17.5-35	-	-	2.18E-06	-	-	2.20E-06	-	6.41E-07	2.19E-06	7.70E-05	-	-	-
e-17.5-35-104-18	-	-	1.18E-01	0.01	1.15E-06	4.14E-05	-	0.01	-	-	-	-	-
e-17.5-35-83-18	99.5%	1.005	2.64E-01	-0.01	1.71E-06	5.86E-05	-	0.01	-	-	-	-	-
e-2-53	-	-	1.63E-06	-	-	1.60E-06	-	4.74E-07	1.62E-06	8.49E-05	-	-	-
e-2-53-83-19	93.1%	1.074	6.80E-02	-0.02	8.18E-07	4.31E-05	-	-0.04	-	-	-	-	-
e-2-53-83-19	90.3%	1.107	1.63E-01	0.02	1.15E-06	6.03E-05	-	0.04	-	-	-	-	-
e-5-53	-	-	1.93E-06	-	-	1.89E-06	-	5.59E-07	1.91E-06	1.01E-04	-	-	-
e-5-53-104-20	97.8%	1.023	1.08E-01	-0.02	1.03E-06	5.35E-05	-	-0.04	-	-	-	-	-
e-5-53-83-20	96.7%	1.034	2.26E-01	0.02	1.43E-06	7.75E-05	-	0.04	-	-	-	-	-
e-17.5-51	-	-	1.95E-06	-	-	1.97E-06	-	5.75E-07	1.96E-06	1.01E-04	-	-	-
e-17.5-51-114-21	-	-	1.19E-01	0.02	1.04E-06	5.51E-05	-	0.03	-	-	-	-	-
e-17.5-51-101-21	99.2%	1.008	2.86E-01	-0.02	1.66E-06	8.30E-05	-	-0.03	-	-	-	-	-
e-200-51	-	-	1.93E-06	-	-	1.91E-06	-	5.63E-07	1.92E-06	9.80E-05	-	-	-
e-200-51-104-22	-	-	1.08E-01	-0.02	1.04E-06	5.32E-05	-	-0.03	-	-	-	-	-
e-200-51-83-22	99.9%	1.001	2.28E-01	0.02	1.45E-06	7.36E-05	-	0.03	-	-	-	-	-
e-17.5-104	-	-	-	-	-	1.54E-06	-	4.51E-07	1.54E-06	1.60E-04	-	-	-
e-17.5-104-52-moy(23&24)	-	-	-	-	7.00E-07	7.31E-05	-	0.07	-	-	-	-	-
e-17.5-104-52-moy(23&24)	-	-	-	-	9.56E-07	9.93E-05	-	-0.01	-	-	-	-	-
e-17.5-104-52-moy(23&24)	-	-	-	-	1.18E-06	1.19E-04	-	0.02	-	-	-	-	-
e-17.5-104-124-moy(23&24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e-17.5-104-42-moy(23&24)	-	-	-	-	1.41E-06	1.46E-04	-	-0.03	-	-	-	-	-
e-17.5-104-83-moy(23&24)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
e-17.5-104-31-moy(23&24)	98.4%	1.016	-	-	1.54E-06	1.60E-04	-	0.02	-	-	-	-	-

## IONS: gaz de radiolyse

particule-P(O) <sub>2</sub> -1-AD-n'étal	coefficient a (G(CO) <sub>2</sub> =a*D <sub>0</sub> )		coefficient b (G(CO) <sub>2</sub> =a*D <sub>0</sub> )		coefficient m (G(CO) <sub>2</sub> =m*D <sub>0</sub> )		coefficient k (G(CO) <sub>2</sub> =m*D <sub>0</sub> )	
	écart (G(CO) <sub>2</sub> )	exp(kt)	écart (G(CO) <sub>2</sub> )	exp(kt)	écart (G(CO) <sub>2</sub> )	exp(kt)	écart (G(CO) <sub>2</sub> )	exp(kt)
C-1-98	-	-	-	-	-	-	-	-
C-1-98-85-1	-	-	-	-	-	-	-	-
C-1-98-100-1	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-102	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-102-150-2	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-96	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-96-101-3	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-96-85-3	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108	5.90E-12	1.00	4.10E-10	0.65	-	-	-	-
C-17.5-108-40-4	-	-	-	-	-	-	0.15	-
C-17.5-108-50-4	-	-	-0.13	-	-	-	0.02	-
C-17.5-108-33-4	-	-	0.44	-	-	-	0.00	-
C-17.5-108-50-4	-	-	-0.35	-	-	-	-0.08	-
C-17.5-108-201-4	-	-	-	-	-	-	-	-
C-17.5-108-40-4	-	-	0.08	-	-	-	0.07	-
C-2-286	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-286-201-moy(5&6)	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-286-118-moy(5&6)	-	-	-	-	-	-	-	-
C-2-286-99-moy(5&6)	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-288	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-288-151-7	-	-	-	-	-	-	-	-
C-5-288-150-7	-	-	-	-	-	-	-	-
C-10-285	-	-	-	-	2.17E-10	0.65	-	-
C-10-285-258-8	-	-	-	-	-	-	-	0.05
C-25-297	8.40E-12	1.00	5.05E-10	0.65	-	-	-	-
C-25-297-201-moy(11&12)	-	-	-0.14	-	-	-	-0.10	-
C-25-297-223-moy(11&12)	-	-	-0.14	-	-	-	0.02	-
C-25-297-188-moy(11&12)	-	-	0.13	-	-	-	0.06	-
C-50-313	9.80E-12	1.00	4.60E-10	0.65	-	-	-	-
C-50-313-100-moy(13&14)	-	-	-0.38	-	-	-	0.01	-
C-50-313-125-moy(13&14)	-	-	-0.16	-	-	-	-0.03	-
C-50-313-125-moy(13&14)	-	-	-0.05	-	-	-	0.00	-
C-50-313-150-moy(13&14)	-	-	0.16	-	-	-	0.02	-
C-200-315	1.10E-11	1.00	5.05E-10	0.65	-	-	-	-
C-200-315-198-moy(15&16)	-	-	-0.36	-	-	-	-0.07	-
C-200-315-218-moy(15&16)	-	-	0.37	-	-	-	0.08	-



## **H - Spectrométrie de masse**

Le premier spectromètre de masse quadripolaire a été développé par Paul et al. dans les années 60. Il offre de nombreux avantages. Il ne possède pas d'aimant et est donc très compact. Il ne nécessite pas un potentiel très élevé pour la source d'ionisation. Le temps de balayage de la plage de masses peut être très rapide. Pour le tri des ions, il n'y a pas besoin de fentes, ce qui confère à ce type de spectromètre un très haut niveau de transmission des ions. En revanche, comparé à un spectromètre magnétique, sa plage de masse est plus réduite. Ce dernier point ne nous a pas posé de problème car les molécules étudiées dans cette thèse ont une masse au maximum de  $44 \text{ g.mol}^{-1}$  (dioxyde de carbone).

### *Principe de fonctionnement*

Les molécules du mélange gazeux à analyser sont, dans un premier temps, ionisées par impact électronique.

Les électrons sont émis par un filament chauffé. Ils sont ensuite accélérés par un potentiel ajustable et introduits dans la région d'ionisation. Seule une faible fraction d'entre eux entre en collision avec les molécules gazeuses du mélange à analyser, le reste des électrons est capté par une électrode chargée positivement. L'émission des électrons est régulée via un circuit interne.

La probabilité d'interaction des électrons avec les molécules gazeuses conduisant à l'ionisation est proportionnelle à la section efficace d'ionisation. Il s'avère que la section efficace d'ionisation augmente avec l'énergie cinétique des électrons pour atteindre un plateau vers  $E(e^-) = 70 \text{ eV}$  puis décroît ensuite. Autour de cette valeur, la section efficace est maximale et surtout indépendante des fluctuations éventuelles de courant. C'est une des raisons qui nous a amené à travailler avec cette énergie d'électrons.

Le nombre d'ions créés  $N_{\text{ions}}$  est proportionnel au rendement d'ionisation  $R_i$ , lui-même relié à la section efficace d'ionisation :

$$N_{\text{ions}} = R_i * N$$

$N$  étant le nombre de molécules gazeuses arrivant dans la chambre d'ionisation.

Les ions ainsi créés se dirigent vers le quadripôle grâce à l'action d'une électrode positive dite "repousseur". Ils sont accélérés et focalisés avec des champs électrostatiques qui jouent le rôle de lentilles de focalisation.

Les ions arrivent alors à l'entrée du filtre quadripolaire dans lequel un champ électrique quadripolaire est créé par un potentiel électrique appliqué à quatre barres métalliques parallèles. Les paires de barres opposées sont connectées électriquement. D'une part, une paire de barres est maintenue à la tension continue +U, l'autre à -U. D'autre part, un générateur de radiofréquences fournit à chacune des paires de barres une tension alternative : -Vcos(ωt) à la première paire et +Vcos(ωt) à la seconde. Ces informations sont regroupées sur la figure VII-5.

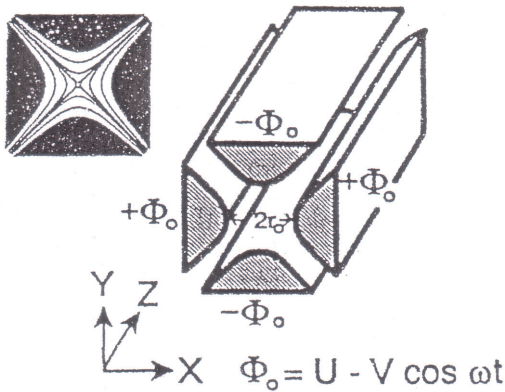


Fig. VII-5 : Présentation schématique de l'analyseur quadripolaire.

Les ions sont supposés être animés uniquement d'une énergie de translation le long de l'axe Z. Leur trajectoire, de forme oscillante, est régie par les équations de Mathieu qui représentent le mouvement des ions, caractérisés par le rapport M/q, le long des axes X et Y, perpendiculaires à la direction Z de déplacement de l'ion :

$$\frac{d^2X}{dt^2} + (a + 2b\cos(\omega t))X = 0$$

$$\frac{d^2Y}{dt^2} - (a + 2b\cos(\omega t))Y = 0$$

avec  $a = \frac{8qU}{Mr_0^2\omega^2}$  et  $b = \frac{4qV}{Mr_0^2\omega^2}$

Pour des ions d'une masse donnée, certaines valeurs de a et de b conduisent à des oscillations stables dans les directions X et Y. Pour les autres ions, les oscillations sont instables dans ces directions et les ions se perdent en s'écrasant sur les barres ou en passant entre elles.

Autrement dit, pour des valeurs de tensions  $U$  et  $V$  particulières, seuls les ions présentant une valeur de  $M/q$  s'étalant sur une petite plage ont un chemin stable et passent à travers le filtre quadripolaire tandis que les autres ne sont pas transmis.

Le pouvoir de résolution de ce filtre augmente avec la masse des ions. En effet, les ions plus lourds, à énergie égale, ont une vitesse plus faible. Ils restent alors osciller plus longtemps dans l'analyseur.

Le nombre d'ion transmis, caractérisés par  $M/q$ , s'exprime ainsi :  $N_T = T \cdot N_{\text{ions}}$

Les ions transmis arrivent dans le Channeltron qui est un multiplicateur d'électrons. Il a la forme d'un pavillon qui se recourbe lorsque sa section diminue. Une différence de potentiel est appliqué entre ses deux extrémités :  $U_{\text{SEM}}$  (SEM : Secondary Electrons Multiplier). Les ions frappent la paroi recouverte d'un matériau très résistif et émissif d'électrons. Il s'ensuit un effet d'avalanche, les électrons émis produisant chacun à nouveau d'autres électrons. Tous ces électrons sont au final recueillis par le détecteur. Le courant induit  $I$  est proportionnel au nombre d'ions transmis. Le coefficient de proportionnalité est un gain "physique" appelé  $G_{\text{SEM}}$ . Il varie, entre autre, à la puissance 4 de la tension  $U_{\text{SEM}}$ .

$$I = G_{\text{SEM}} \cdot N_T$$

Ce signal est enfin amplifié via un circuit électronique.

$$I_{\text{lu}} = A \cdot I$$

avec  $A$  : gain d'amplification électronique.

### Dérives possibles dans le temps

Les dérives temporelles du signal délivré par le spectromètre de masse de type quadripolaire ont plusieurs origines.

Les fluctuations éventuelles du courant d'émission des électrons servant à ioniser les molécules gazeuses peuvent être considérées comme négligeables.

En revanche, les barres du quadripôle peuvent se distordre dans le temps. C'est un phénomène physique qui n'affecte pas toutes les masses de la même manière. Le coefficient de transmission  $T$  dépend donc du rapport  $M/q$ .

De même, certains composants électroniques sont susceptibles de subir des dérives inévitables dans le temps notamment au niveau du circuit d'amplification du courant ionique collecté. La dérive du coefficient  $A$  est donc indépendante de  $M/q$ .





## **Résumé**

Les polymères soumis à des rayonnements ionisants sont généralement irradiés en présence d'air et donc d'oxygène. Il se produit alors un phénomène de radio-oxydation conduisant à une consommation d'oxygène.

Le matériau étudié est un élastomère modèle de type EPDM (éthylène-propylène-1,4 hexadiène) constituant la matrice isolante de câbles de contrôle-commande K1 présents dans les centrales nucléaires à eau pressurisée (REP).

Un dispositif spécifique a été conçu et élaboré durant cette thèse afin de mesurer de très faibles consommations d'oxygène avec une précision d'environ 10%.

Les rayonnements ionisants utilisés sont des électrons d'énergie 1 MeV et des ions carbone d'énergie 11 MeV par nucléon. Que ce soit lors d'irradiations aux électrons ou aux ions, l'influence de la pression d'oxygène sur la consommation d'oxygène a été étudiée dans un domaine très étendu : entre 1 et 200 mbar. Dans les deux cas, le rendement de consommation d'oxygène demeure constant entre 200 et 5 mbar puis diminue sensiblement pour les pressions plus basses. D'autre part, la consommation d'oxygène lors d'irradiations aux ions est quatre fois moindre qu'aux électrons. Ceci met en évidence le rôle de l'hétérogénéité du dépôt d'énergie à l'échelle nanométrique.

L'ajustement des résultats expérimentaux obtenus lors d'irradiations aux électrons avec le modèle cinétique homogène stationnaire général a permis d'extraire toutes les valeurs des paramètres cinétiques du mécanisme choisi de radio-oxydation. La connaissance de ces valeurs permettra à l'avenir de confronter nos résultats obtenus lors d'irradiations aux ions avec un modèle cinétique hétérogène pas encore développé jusqu'à présent.

## **Title**

Radio-oxidation of an EPDM elastomer under weak or strong ionising radiations : measurement and modelling of dioxygen consumption

## **Abstract**

Usually, the irradiation of polymers under ionising radiations occurs in air that is in the presence of oxygen. This leads to a radio-oxidation process and to oxygen consumption.

Our material is an EPDM elastomer (ethylene-propylene-1,4 hexadiene) used as insulator in control-command cables in nuclear plants (Pressurised Water Reactor).

A specific device has been conceived and built up during this PhD work for measuring very small oxygen consumptions with an accuracy of around 10%.

Ionising radiations used are electrons at 1 MeV and carbon ions at 11 MeV per nucleon. Under both electron and ion irradiations, the influence of oxygen pressure on oxygen consumption has been studied in a very large range : between 1 and 200 mbar. In both cases, the yield of oxygen consumption is constant in-between 200 and 5 mbar. Then, at lower pressures, it decreases appreciably. On the other hand, the oxygen consumption during ion irradiation is four times smaller than during electron irradiation. This emphasizes the role of the heterogeneity of the energy deposition at a nanometric scale.

The adjustment of the experimental results obtained during electron irradiation with the general homogeneous steady-state kinetic model has allowed extracting all the values of the kinetic parameters for the chosen mechanism of radio-oxidation. The knowledge of these numbers will allow us to face our results obtained during ion irradiation with a heterogeneous kinetic model under development.

**Mots-clés** : bombardement ionique / faisceau électronique / polymère / élastomère

**Discipline** : Milieux Denses et Matériaux

## **Laboratoire**

Centre Interdisciplinaire de Recherches Ions Lasers - UMR 6637 CEA/CNRS/ENSICAEN/Université de Caen  
Rue C. Bloch - BP 5133 - 14070 CAEN cedex 5