



HAL
open science

L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation : effet du pouvoir d'arrêt électronique

Virginie Picq

► **To cite this version:**

Virginie Picq. L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation : effet du pouvoir d'arrêt électronique. Physique [physics]. Université de Caen, 2000. Français. NNT : . tel-00003432

HAL Id: tel-00003432

<https://theses.hal.science/tel-00003432>

Submitted on 29 Sep 2003

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

THESE DE DOCTORAT

présentée à *l'UFR des Sciences*

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CAEN

Spécialité Milieux denses et Matériaux
(arrêté du 30 mars 1992)

par

Virginie PICQ

L'émission gazeuse des polymères aliphatiques sous irradiation : effet du pouvoir d'arrêt électronique.

Soutenue le 4 juillet 2000

Jury :

G. Marletta, Rapporteur, Professeur à l'Université de Catane.

J.P. Thomas, Rapporteur, Directeur de Recherche, CNRS.

E. Balanzat, Directeur de thèse, Directeur de Recherche, CNRS.

E. Ferain, Chercheur à l'Université Catholique de Louvain.

P.J. Madec, Professeur à l'Université de Caen.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à évoquer les personnes qui ont permis à ce travail de voir le jour : J.P. Grandin, Directeur du CIRIL, qui m'a accueillie au sein de son équipe pour mener à bien ce projet cofinancé par la Région Basse Normandie et le CNRS ; et E. Balanzat, Directeur de thèse, qui m'a fourni un sujet tout à fait original et captivant.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui ont étudié avec intérêt ce travail, et plus particulièrement G. Marletta et J.P. Thomas qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Merci également à J.M. Ramillon, D. Lelièvre, V. Mouton, F. Lévesque pour leur soutien « matériel », à S. Lamotte pour son soutien moral, et à toutes les « filles » du laboratoire pour leur bonne humeur.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I. L'interaction ion-matière.

I.1. Introduction.....	5
I.2. Le pouvoir d'arrêt et autres paramètres utilisés pour définir une irradiation.....	7
I.2.1. <u>Le pouvoir d'arrêt.....</u>	7
I.2.2. <u>Autres paramètres.....</u>	8
I.3. Perte d'énergie par collisions élastiques.....	9
I.3.1. <u>Energie transmise au cours d'une collision élastique.....</u>	10
I.3.2. <u>Potentiel d'interaction et pouvoir d'arrêt.....</u>	10
I.4. Perte d'énergie par collisions inélastiques.....	12
I.4.1. <u>Domaine des hautes vitesses.....</u>	12
I.4.2. <u>Domaines des moyennes et basses vitesses.....</u>	13
I.5. Défauts induits par irradiation aux ions lourds.....	14
I.5.1. <u>Défauts créés par chocs nucléaires.....</u>	14
I.5.2. <u>Défauts créés par chocs électroniques.....</u>	16
I.5.2.a. Faible $(dE/dx)_e$	16
I.5.2.b. Fort $(dE/dx)_e$	17
Bibliographie du chapitre I.....	19

CHAPITRE II. Modifications des polymères sous irradiation.

II.1. Introduction.....	21
II.2. Effets des irradiations sur les polymères.....	23
II.2.1. <u>Généralités.....</u>	23
II.2.2. <u>Spécificité des ions.....</u>	25
II.2.2.a. Nature des défauts induits dans le film.....	25
II.2.2.b. L'émission moléculaire.....	26
II.3. Comportement du polyéthylène sous irradiation.....	28
II.3.1. <u>Les radicaux.....</u>	28
II.3.2. <u>Effets des irradiations aux électrons et γ.....</u>	29
II.3.2.a. Nature des défauts induits dans le film.....	29
II.3.2.b. L'émission moléculaire.....	31
II.3.3. <u>Comparaison entre le comportement des n-alcanes et du polyéthylène.....</u>	31
II.3.4. <u>Effets spécifiques des irradiations aux ions.....</u>	33
II.3.4.a. Nature des défauts induits dans le film.....	33
II.3.4.b. L'émission moléculaire.....	35
II.4. Comportement du polypropylène, du polybutène et du polystyrène sous irradiation.....	36
II.4.1. <u>Le polypropylène.....</u>	37
II.4.1.a. Les radicaux.....	37
II.4.1.b. Nature des défauts induits dans le film.....	37
II.4.1.c. L'émission moléculaire.....	39
II.4.2. <u>Le polybutène.....</u>	39
II.4.2.a. Irradiation aux électrons.....	39
II.4.2.b. Irradiation aux ions.....	40
II.4.3. <u>Le polystyrène.....</u>	40
II.4.3.a. Nature des défauts induits sous irradiation aux électrons.....	40
II.4.3.b. Nature des défauts induits sous irradiation aux ions.....	41
II.4.3.c. L'émission moléculaire.....	43
 Bibliographie du chapitre II.....	 46

CHAPITRE III. Techniques expérimentales.

III.1. Introduction.....	49
III.2. Spectrométrie de masse.....	50
III.2.1. <u>Appareillage.....</u>	51
III.2.2. <u>Analyse des mélanges gazeux émis de films polymère irradiés aux ions lourds.....</u>	52
III.2.2.a. Dispositif expérimental.....	52
III.2.2.b. Analyse des spectres expérimentaux, principe général.....	53
III.2.2.c. Procédure d'analyse et exemple.....	55
III.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	60
III.3.1. <u>Principe de la spectroscopie infrarouge.....</u>	60
III.3.1.a. Spectre de vibration.....	60
III.3.1.b. Spectre de rotation.....	61
III.3.1.c. Spectre de vibration-rotation.....	62
III.3.1.d. Appareillage.....	64
III.3.2. <u>Analyse des mélanges gazeux émis de films polymère irradiés aux ions lourds.....</u>	65
III.3.2.a. Dispositif expérimental.....	65
III.3.2.b. Principe de l'analyse par FTIR.....	66
III.3.2.c. Procédure d'analyse et exemples.....	71
III.4. Polymères étudiés.....	76
III.5. Conditions d'irradiation.....	78
III.5.1. <u>Spectrométrie de masse.....</u>	78
III.5.2. <u>Spectroscopie infrarouge.....</u>	79
III.5.2.a. Irradiations aux ions.....	79
III.5.2.b. Irradiations aux électrons.....	82
 Bibliographie du chapitre III.....	 84

CHAPITRE IV. Résultats obtenus par spectrométrie de masse.

IV.1. Introduction.....	85
IV.2. Aspects cinétiques.....	86
IV.2.1. <u>Les cinétiques d'évolution des intensités ioniques.....</u>	88
IV.2.1.a. Evolution de I(2) en fonction du temps.....	88
IV.2.1.b. Evolution de I(16) en fonction du temps.....	89
IV.2.1.c. Evolution de I(42) en fonction du temps.....	90
IV.2.1.d. Evolution de I(29) en fonction du temps, comparaison avec l'évolution de I(24).....	90
IV.2.2. <u>Influence de la nature du polymère sur les coefficients de diffusion.....</u>	92
IV.2.3. <u>Effet du $(dE/dx)_e$ sur les coefficients de diffusion.....</u>	94
IV.3. Fraction relative des gaz émis.....	95
IV.3.1. <u>Exemples d'analyse de spectres de masse.....</u>	96
IV.3.1.a. Spectre de masse relatif au polyéthylène.....	96
IV.3.1.b. Spectre de masse relatif au polypropylène.....	98
IV.3.2. <u>Proportions relatives des différents gaz émis.....</u>	99
IV.3.2.a. Polyéthylène.....	99
IV.3.2.b. Polypropylène.....	99
IV.3.2.c. Polybutène.....	101
Bibliographie du chapitre IV.....	103

CHAPITRE V. Résultats obtenus par analyse infrarouge.

V.1. Introduction.....	105
V.2. Rendements totaux des gaz émis.....	109
V.2.1. <u>Irradiation aux électrons.....</u>	109
V.2.2. <u>Irradiation aux ions.....</u>	111

V.3. Rendements partiels des molécules en C1, C2 et C3.....	111
V.3.1. <u>Irradiation aux électrons</u>	111
V.3.2. <u>Irradiation aux ions</u>	114
V.4. Rendements des molécules saturées et insaturées.....	116
V.4.1. <u>Irradiation aux électrons</u>	116
V.4.2. <u>Irradiation aux ions</u>	118
V.5. Rendements des différents gaz émis.....	120
V.5.1. <u>Irradiation aux électrons</u>	122
V.5.2. <u>Irradiation aux ions</u>	123
V.6. Effets du vieillissement sur l'émission gazeuse.....	127
V.6.1. <u>Vieillissement du polyéthylène</u>	127
V.6.2. <u>Vieillissement du polypropylène</u>	128
V.6.3. <u>Comparaison entre les comportements du polyéthylène et du polypropylène</u>	130
V.7. Irradiation de polymères insaturés.....	131
V.7.1. <u>Rendements totaux des gaz émis</u>	132
V.7.2. <u>Rendements partiels de l'EPDM</u>	133
V.7.2.a. Rendements des molécules en C1, C2 et C3.....	133
V.7.2.b. Rendements des molécules saturées et insaturées.....	135
V.7.2.c. Rendements des différents gaz émis.....	136
V.7.3. <u>Rendements partiels du polystyrène</u>	139
V.7.3.a. Rendements des molécules en C1, C2 et C3.....	139
V.7.3.b. Rendements des molécules saturées et insaturées.....	141
V.7.3.c. Rendements des différents gaz émis.....	143
 Bibliographie du chapitre V.....	 145

CHAPITRE VI. Discussion.

VI.1. Introduction.....	147
VI.2. Apports et comparaison des techniques d'analyse utilisées.....	148
VI.2.1. <u>Apports de la spectrométrie de masse.....</u>	148
VI.2.2. <u>Apports de la spectroscopie infrarouge.....</u>	150
VI.2.3. <u>Comparaison entre les résultats obtenus par spectrométrie de masse et par spectroscopie infrarouge.....</u>	151
VI.3. Mécanismes de formation des molécules émises.....	156
VI.3.1. <u>Départ du groupe latéral, polypropylène et polybutène.....</u>	159
VI.3.1.a. Faible (dE/dx) _e	159
VI.3.1.b. Fort (dE/dx) _e	161
VI.3.2. <u>Rupture de la liaison C-C du groupement éthyle, polybutène.....</u>	163
VI.3.2.a. Faible (dE/dx) _e	163
VI.3.2.b. Fort (dE/dx) _e	164
VI.3.3. <u>Fragmentation de la chaîne principale.....</u>	164
VI.3.3.a. Polyéthylène.....	165
VI.3.3.b. Polypropylène.....	169
VI.3.3.c. Polybutène.....	172
VI.3.4. <u>Addition ou abstraction d'atomes d'hydrogène.....</u>	174
VI.3.4.a. Degré d'insaturation des molécules en C2.....	175
VI.3.4.b. Degré d'insaturation des molécules en C3.....	176
VI.3.5. <u>Emission gazeuse et trace latente.....</u>	177
 Bibliographie du chapitre VI.....	 179
 CONCLUSION.....	 181
 Annexe 1. Calibration du spectromètre de masse.....	 185
Annexe 2. Matrice de référence.....	195
Annexe 3. Spectroscopie infrarouge, paramètres des irradiations.....	197

Introduction

Les effets des irradiations sur les polymères, en anoxie, ont été beaucoup étudiés. Les irradiations ont essentiellement été réalisées avec des particules de faible pouvoir ionisant et les études ont principalement porté sur l'analyse des défauts induits dans le film polymère. Aux faibles pouvoirs d'arrêt électronique $(dE/dx)_e$, les processus d'endommagement des polymères sont donc bien connus : réticulation du polymère, création d'insaturations (vinyle, trans-vinylène, etc.).

Depuis l'avènement des accélérateurs d'ions lourds de grandes vitesses, la communauté scientifique a pu aborder le problème des irradiations à fort $(dE/dx)_e$. On passe alors d'un domaine où les ionisations induites dans le polymère sont isolées (cas des électrons) à un domaine où les ionisations sont proches l'une de l'autre : il y a création d'une trace après le passage de l'ion dans laquelle la densité d'énergie déposée est très importante. Le changement de $(dE/dx)_e$ entraîne un changement des rendements radiochimiques des défauts créés à faible $(dE/dx)_e$ et l'apparition de nouveaux défauts spécifiques aux forts $(dE/dx)_e$. Dans des polymères aliphatiques d'hydrocarbures, les effets du pouvoir d'arrêt sur la nature et les rendements radiochimiques des défauts produits, ont été en particulier étudiés au laboratoire par C. Gaté. En plus des défauts observés sous irradiation aux électrons, il y a création de liaisons fortement insaturées de type alcyne et allène, au-delà d'un seuil en $(dE/dx)_e$. La formation de tels défauts s'explique par l'importance de la densité d'énergie déposée après le passage de l'ion, qui entraîne des ionisations multiples et simultanées sur des atomes proches.

Le sujet de cette thèse se situe dans la continuité des études menées au laboratoire sur les films polymère. Nous abordons ici un observable différent : l'émission gazeuse. Celle-ci accompagne toujours la création de défauts dans le film. Nous nous attendons donc à retrouver certaines caractéristiques des irradiations par les ions lourds, mises en évidence au laboratoire ; notamment, l'évolution importante avec le $(dE/dx)_e$, des rendements radiochimiques de certaines modifications, et l'existence de valeurs de $(dE/dx)_e$ seuil, au-dessus desquelles des modifications spécifiques aux ions lourds apparaissent.

L'émission moléculaire des polymères irradiés aux ions lourds, est encore relativement peu étudiée. On sait que l'hydrogène moléculaire (H_2) est largement produit sous irradiation, mais on sait très peu de chose sur la nature des molécules hydrocarbonées émises. D'une manière générale, la masse des échantillons irradiés est faible, et par conséquent la quantité de gaz émis est limitée. L'analyse du gaz résiduel contenu dans la chambre d'irradiation avec un spectromètre de masse quadripolaire est tout à fait adaptée à ce genre d'étude. Cette technique a été largement employée dans ce domaine, surtout lors d'irradiations avec des ions de basses vitesses. Nous l'avons également utilisée pour l'analyse de l'émission moléculaire des polymères suivant : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polybutène (PB) et polystyrène (PS).

La spectrométrie de masse ne nous a pas permis d'identifier sans ambiguïté la nature de tous les gaz émis. De plus, l'obtention de rendements radiochimiques absolus est difficile. Nous avons alors conçu un nouveau dispositif d'analyse en ligne utilisant la spectroscopie infrarouge gaz. Le dispositif expérimental, placé sous vide statique, permet de mesurer un spectre infrarouge du mélange gazeux produit par l'irradiation d'un film polymère. L'identification des principaux gaz est facilitée, car généralement ceux-ci ont des bandes d'absorption très caractéristiques. Cette technique d'analyse permet également une quantification assez précise des gaz majoritairement émis, hormis H_2 .

Le premier chapitre est un rappel général sur l'interaction ion-matière. Les ions produits par le GANIL perdent essentiellement leur énergie de manière inélastique via des excitations électroniques ; les chocs nucléaires, correspondant à des pertes d'énergie élastique, n'interviennent pas dans l'endommagement du matériau irradié par des ions de grandes vitesses. Nous détaillons les dommages causés par ces deux types d'interaction.

Le chapitre II est une synthèse bibliographique des modifications observées après irradiation des polymères, aux électrons et aux ions. Dans un premier temps, nous traitons d'une manière générale des effets des irradiations sur les polymères. L'énergie transférée au polymère a pour effet de rompre certaines liaisons covalentes. Les macro radicaux créés sont à l'origine des transformations chimiques observées : réticulation, insaturations, émission de H_2 et de petites molécules hydrocarbonées. La prédominance d'un type de défaut dépend beaucoup de la structure du polymère. Nous verrons que le PE est un polymère qui réticule et son émission gazeuse, à faible $(dE/dx)_e$, est principalement constituée de H_2 . Les polymères

aliphatiques substitués, tels que le PP et le PB, réticulent mais se dégradent aussi sous irradiation. Les gaz émis, à faible $(dE/dx)_e$, sont essentiellement H_2 et des molécules issues du détachement du groupe latéral, comme par exemple le méthane (CH_4) dans le cas du PP. Le comportement du PS est plus original dans le sens où la présence du groupement aromatique lui confère une radiorésistance importante, celle-ci s'estompe avec l'augmentation du $(dE/dx)_e$ de la particule incidente. Le PS réticule mais ne se dégrade pas sous irradiation aux électrons ; il y a émission de H_2 , et sous irradiation aux ions, on observe également la présence d'acétylène (C_2H_2) et de benzène (C_6H_6).

Le troisième chapitre présente les deux techniques d'analyse utilisées : spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge gaz. La procédure d'analyse des spectres expérimentaux est également expliquée au travers d'exemples. Nous présentons ensuite les caractéristiques des cinq polymères étudiés : PE, PP, PB, PS, auxquels s'ajoute l'EPDM, ter-polymère d'éthylène-propylène-1,4-hexadiène ; et les conditions des irradiations : projectiles, énergies, $(dE/dx)_e$, etc. Six projectiles différents, de $(dE/dx)_e$ croissant, ont été utilisés pour les études en infrarouge : électrons, ^{13}C , ^{17}O , ^{14}N , ^{36}Ar , ^{58}Ni . Les études par spectrométrie de masse ont été réalisées avec les ions ^{15}N et ^{58}Ni . Les irradiations aux ions ont été réalisées sur la sortie moyenne énergie (SME) du GANIL.

Les chapitres IV et V synthétisent l'ensemble des résultats obtenus par spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge, respectivement. Nous verrons comment la spectrométrie de masse nous donne accès aux cinétiques de diffusion, hors du film polymère, des molécules produites par l'irradiation. Les proportions relatives des gaz émis par le PE, le PP et le PB ont pu être obtenues pour les deux $(dE/dx)_e$ étudiés (^{15}N et ^{58}Ni). Les analyses par spectroscopie infrarouge ont fourni davantage de résultats. Pour chaque polymère, nous analysons les évolutions, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements obtenus. Nous étudions également quels sont les effets éventuels du vieillissement sur l'émission gazeuse de films de PE et PP. Enfin, les rendements gazeux obtenus pour les polymères insaturés (PS et EPDM) sont analysés et comparés à ceux obtenus pour les polymères aliphatiques.

Pour terminer, le chapitre VI discute l'ensemble des résultats. Nous comparons d'abord les deux techniques d'analyse employées, en considérant notamment les apports de chacune. Ensuite, les mécanismes éventuels de formation des molécules émises par chaque polymère sont analysés. Nous considèrerons trois processus : le départ du groupe latéral dans les polymères aliphatiques substitués (PP et PB) ; la rupture de la liaison C-C du groupement éthyle du PB ; et la fragmentation de la chaîne principale. Le degré d'insaturation des molécules produites est déterminé par les processus d'addition et d'abstraction d'atomes d'hydrogène sur les radicaux. Enfin, l'influence de la structure de la trace est analysée.

CHAPITRE I. L'interaction ion-matière.

I.1. Introduction.

Quand un ion chargé rapide pénètre dans un solide, il cède progressivement son énergie au milieu traversé via deux processus d'interaction différents avec les éléments de la cible (cf. figure I.1). Ces processus de perte d'énergie dépendent essentiellement de la vitesse (v_1) de la particule incidente et de sa nature. Afin de pouvoir relier directement les énergies cinétiques des ions avec leur vitesse, nous exprimerons l'énergie cinétique en $\text{MeV}\cdot\text{A}^{-1}$. L'énergie cinétique est ainsi la même pour des ions ayant la même vitesse.

Le ralentissement de l'ion résulte des deux processus suivants :

- des *collisions élastiques* sur les atomes de la cible. L'énergie cinétique totale est conservée et la trajectoire de l'ion est modifiée.
- des *collisions inélastiques*. Elles font intervenir les électrons de l'ion incident, ainsi que ceux de la cible ; et ont pour effets l'ionisation et/ou l'excitation des partenaires de collision.

A grande vitesse, les collisions élastiques ne contribuent pas de façon prépondérante à la perte d'énergie de l'ion, par contre, pour des vitesses faibles, ces collisions ne sont plus négligeables (cf. figure I.2).

Si le solide irradié possède une épaisseur suffisante, l'ion est arrêté dans le solide ; il s'agit de l'implantation ionique. Dans tous les cas, le passage de l'ion entraîne la création d'un certain nombre de défauts dans le matériau irradié. Ces défauts sont issus des chocs nucléaires entre l'ion et les atomes cibles. Ils résultent notamment des cascades de collisions. Les processus de création de défauts par chocs inélastiques sont plus complexes. On distingue alors deux types de matériau : ceux qui sont sensibles à la radiolyse dès les faibles pouvoirs d'arrêt (cf. §I.2.1), quand seules des ionisations isolées sont créées (eau, composés organiques, ioniques, certains oxydes) ; et ceux qui ne s'endommagent par excitation électronique qu'au-delà d'un certain pouvoir d'arrêt, et pour lesquels il y a alors création de traces latentes (cf. §I.5.2).

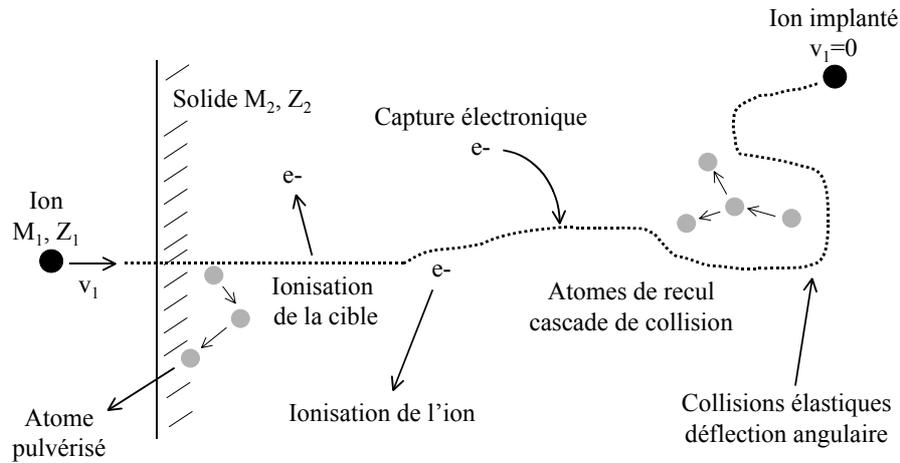


Figure I.1 : Les différents processus d'interaction d'un ion dans un solide. L'ion est défini par sa masse M_1 , son numéro atomique Z_1 et sa vitesse v_1 . Le solide est défini par sa masse M_2 et son numéro atomique Z_2 .

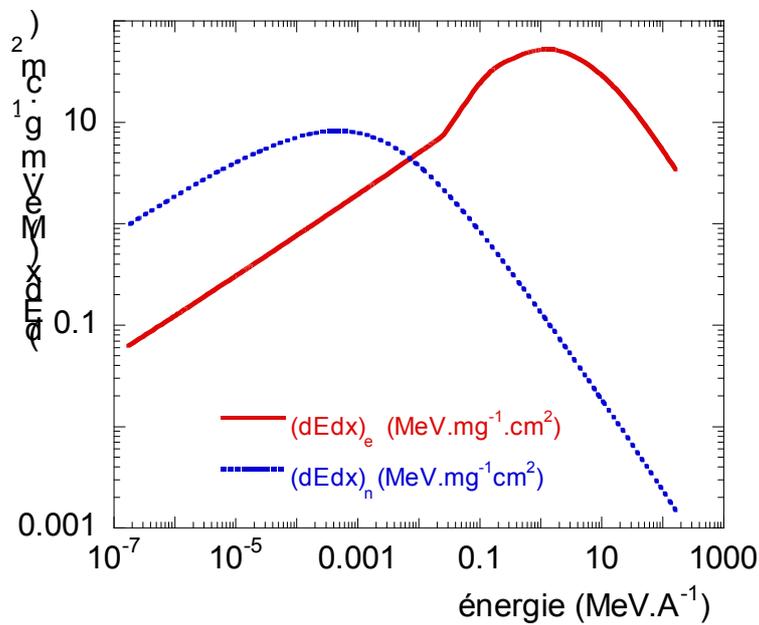


Figure I.2 : Pertes d'énergie par chocs électroniques et nucléaires en fonction de l'énergie : cas d'un ion ^{58}Ni dans une cible de polyéthylène.

I.2. Le pouvoir d'arrêt et autres paramètres utilisés pour définir une irradiation.

I.2.1. Le pouvoir d'arrêt.

Ce paramètre est très important. Il traduit la *quantité d'énergie transférée à la cible par unité de longueur parcourue* dans celle-ci. Le pouvoir d'arrêt, $-(dE/dx)$, se définit plus précisément ainsi : au cours d'une collision, si la particule incidente peut transmettre une énergie T (comprise entre deux bornes, $T_{\min} < T < T_{\max}$) au noyau ou à un électron de la cible, alors l'énergie moyenne du transfert d'énergie, \bar{T} , en une interaction dans la cible est [LHO.99] :

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

où $d\sigma_{(E,T)}$ est la section efficace différentielle de transfert d'énergie (soit la probabilité de transférer une énergie $T \pm dT$ à la cible) et σ_{tot} est la section efficace totale.

L'énergie moyenne perdue, $\overline{\Delta E}$, par une particule sur une épaisseur Δx est donc égale à $\overline{\Delta E} = \bar{N} \times \bar{T}$, où \bar{N} est le nombre d'interactions induites par la particule incidente sur Δx ($\bar{N} = N_A \times \Delta x \times \sigma_{\text{tot}}$, N_A étant le nombre d'Avogadro). On en déduit :

$$\overline{\Delta E} = N_A \times \Delta x \times \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \times d\sigma_{(E,T)} \quad (2)$$

La formule (2) tient compte des processus élastiques (indice n) et inélastiques (indice e), lesquels coexistent toujours, on a donc : $\overline{\Delta E} = \overline{\Delta E}_n + \overline{\Delta E}_e$

Le pouvoir d'arrêt de la particule étant défini comme la perte d'énergie par unité de parcours, il s'écrit :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta x} = N_A \times \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \times d\sigma_{(E,T)} \quad (3)$$

Le pouvoir d'arrêt total de la particule est la somme du pouvoir d'arrêt nucléaire (choc élastique) et du pouvoir d'arrêt électronique (choc inélastique) :

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

L'unité pour le pouvoir d'arrêt est une énergie divisée par une longueur ($\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ par exemple). Le pouvoir d'arrêt, dans les solides, pour les ions peut être inférieur à $1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ (cas des protons avec $E > 10 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$) et atteindre $10 \text{ keV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ (cas des ions uranium dans des matériaux lourds au maximum de pouvoir d'arrêt, $E \approx 10 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$). Dans notre cas, nous utiliserons les pouvoirs d'arrêt massiques en divisant (dE/dx) par la densité du matériau. L'unité utilisée sera donc la suivante : $\text{MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Différentes formules permettant de calculer les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire existent, elles varient selon le domaine de vitesse considéré et le processus de perte d'énergie de l'ion (cf. §I.3 et §I.4). Un programme de calcul (développé au CIRIL par S. Bouffard) dénommé PIM (Parcours des Ions dans la Matière) permet d'accéder rapidement au pouvoir d'arrêt pour un couple ion-atome cible donné. Dans ce programme, le pouvoir d'arrêt des ions est déduit d'expressions ajustant les pouvoirs d'arrêt expérimentaux des protons corrigés de la vitesse et de la charge effective de l'ion.

Dans le cas d'une cible polyatomique, il y a additivité des pouvoirs d'arrêt massiques (règle de Bragg) :

$$\left(\frac{dE}{dx} \right) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^n N_k \times A_k \times \left(\frac{dE}{dx} \right)_k \quad (4)$$

où k est relatif à un atome, n est le nombre de constituants, N_k est la densité atomique de l'atome k , A_k est la masse molaire de l'atome k , et M est la masse molaire de la cible ($M = \sum_{k=1}^n N_k \times A_k$).

I.2.2. Autres paramètres.

Les paramètres importants permettant de définir une irradiation sont multiples, nous considérerons essentiellement :

- *le flux* (ϕ) est le nombre de particules incidentes envoyées sur la cible, par unité de surface et par unité de temps ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

- *la fluence* (F) correspond au nombre total de particules reçues par la cible par unité de surface (cm⁻²) : $F = \phi \times t$, t étant le temps total de l'irradiation exprimé en seconde.
- *la dose* (D) est l'énergie absorbée par la matière par unité de masse. Elle s'exprime généralement en Gray (Gy) (1Gy=1 J.kg⁻¹) et se calcule à partir de la fluence et du pouvoir d'arrêt électronique :

$$D = 1,602 \times 10^{-13} \times F \times \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (5)$$

où D est en MGy, F est en cm⁻² et $(dE/dx)_e$ est exprimé en MeV.cm².mg⁻¹. Dans le cas des ions rapides, le pouvoir d'arrêt nucléaire, $(dE/dx)_n$, est négligeable devant le pouvoir d'arrêt électronique, $(dE/dx)_e$, l'énergie étant essentiellement transférée à la cible via des collisions inélastiques. Dans les calculs, nous utilisons une valeur du $(dE/dx)_e$ correspondant à la moyenne entre la valeur du $(dE/dx)_e$ à l'entrée de la cible et celle à la sortie.

I.3. Perte d'énergie par collisions élastiques.

Lorsque l'ion (masse, M_1 , numéro atomique, Z_1 , vitesse, v_1 dans le repère du laboratoire) passe au voisinage d'un atome de la cible (M_2 , Z_2 , v_2), il existe entre ces deux espèces une certaine énergie potentielle d'interaction $U(R)$, qui dépend de la distance R entre les deux noyaux.

Remarque : on considère que v_2 est négligeable devant v_1 , car v_2 est d'origine thermique soit : $v_2 = \sqrt{K_B T} \ll 1/2 M_1 v_1^2$, où K_B est la constante de Boltzmann ($K_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) et T la température (K).

Au cours de la collision, l'ion incident, dont l'énergie cinétique initiale (E_{ci}) est E, déplace l'atome cible de son site et lui communique une certaine énergie cinétique T. Il y a conservation de l'énergie cinétique totale (E_c) du système :

$$E_c = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + 0 = (E - T) + T$$

L'ion est ralenti puisqu'il perd la quantité d'énergie T. Il est aussi dévié de sa trajectoire initiale d'un angle ϕ (cf. figure I.3).

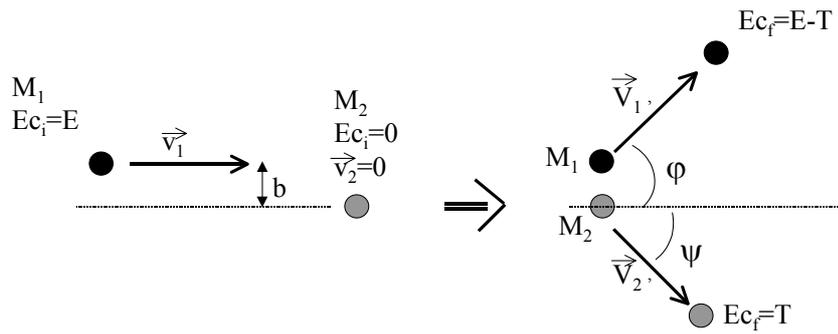


Figure I.3 : Schéma d'une collision élastique (repère du laboratoire) entre un ion de masse M_1 , de vitesse v_1 et d'énergie cinétique $Ec_i=E$, et un atome cible de masse M_2 et d'énergie cinétique nulle. Les angles φ et ψ sont respectivement les angles de déflexion de l'ion et de l'atome cible. Le paramètre b est le paramètre d'impact (distance d'approche entre les noyaux du projectile et de la cible). Les énergies Ec_i et Ec_f sont respectivement les énergies cinétiques initiales et finales des deux partenaires de collision.

I.3.1. Energie transmise au cours d'une collision élastique.

L'énergie cinétique transmise T , à l'atome cible a pour expression : $T = T_{\max} \times \cos^2 \psi$ (6), où ψ est l'angle de déflexion de l'atome cible, et T_{\max} est l'énergie maximale pouvant être transmise. L'énergie cinétique maximale T_{\max} , est transmise à un atome cible quand le choc est frontal ($\psi=0$), elle a alors pour expression [LHO.99] :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \times E \quad (7)$$

T_{\max} est indépendant du potentiel d'interaction. Pour $M_1=M_2$, on a simplement $T_{\max}=E$.

I.3.2. Potentiel d'interaction et pouvoir d'arrêt.

Le calcul du potentiel d'interaction $U(R)$ se base généralement sur le modèle statistique de Thomas-Fermi de l'atome. Dans ce modèle, les électrons situés à une distance R du noyau se comportent comme un gaz de Fermi (de densité électronique $\rho(R)$), et l'énergie totale du système est minimisée. Selon la distance d'approche des deux noyaux ion-atome cible, on

utilisera un potentiel écranté ou non. La connaissance du potentiel d'interaction permet ensuite de déterminer l'expression du pouvoir d'arrêt nucléaire.

La forme générale d'un potentiel Coulombien écranté est la suivante :

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \times \phi(x) \quad (8)$$

où e est la charge de l'électron et $\phi(x)$ est une fonction d'écran, avec $x=R/a$, a étant le rayon d'écran. Le premier terme de l'expression (8) correspond à l'interaction entre les charges des noyaux et le second à l'écrantage dû aux nuages électroniques. La fonction d'écran $\phi(x)$ dépend a priori de la vitesse de l'ion (car l'écrantage dépend de l'état de charge de l'ion et des atomes cibles). De nombreuses expressions du rayon d'écran existent, toutes donnent des valeurs très comparables (Bohr [BOH.40], Firsov [FIR.57], Lindhard [LIN.61]). Nous retiendrons la formule de Bohr [BOH.40] :

$$a = \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}}, \text{ avec } a_0 = 0,529 \times 10^{-8} \text{ cm.} \quad (9)$$

A partir du potentiel écranté de Thomas-Fermi, Biersack [BIE.68] donne l'expression analytique du pouvoir d'arrêt nucléaire :

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

avec $\varepsilon = \frac{a}{r_m^0} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \times \frac{E \times a}{Z_1 Z_2 e^2}$, où r_m^0 est le diamètre de collision, $r_m^0 = \frac{2Z_1 Z_2 e^2}{M \times v_1^2}$ et

$$M = \frac{M_1 \times M_2}{M_1 + M_2}$$

Quand la distance minimale d'approche des noyaux est très petite à l'échelle atomique (très petit paramètre d'impact, b), les collisions élastiques sont bien décrites par un potentiel purement Coulombien, et le pouvoir d'arrêt nucléaire prend alors la forme [BAL.93] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N_A \times \frac{4\pi Z_1^2 Z_2^2 e^4}{M_2 \times v_1^2} \times \ln \left[\frac{2 \times \sqrt{a^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2}}{r_m^0} \right] \quad (11)$$

I.4. Perte d'énergie par collisions inélastiques.

La description des interactions inélastiques ion-atome cible est beaucoup plus complexe que celle des interactions élastiques. La charge du projectile intervient directement et il faut considérer un calcul quantique des sections efficaces d'ionisation, d'excitation et de capture. L'ion passe par divers états de charge : à son entrée dans le matériau l'ion est épluché (perte de ses électrons) ; en se ralentissant l'ion capture des électrons des atomes cibles, et au final atteint sa charge d'équilibre. Ces différents états de l'ion ont lieu au cours de son ralentissement dans le matériau. La valeur maximale de l'énergie (T) transférée aux électrons de la cible, reste très inférieure à E, énergie initiale de l'ion. Mais les électrons secondaires émis (électrons δ) suite à l'ionisation de la cible après passage de l'ion, peuvent être suffisamment énergétiques pour générer une cascade électronique.

Le dépôt d'énergie inélastique dépend de la vitesse v_1 de l'ion projectile. On distingue trois domaines de vitesse différents, définis par rapport à la quantité $Z_1^{2/3} \times v_0$, où v_0 est la vitesse orbitale de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène, c'est à dire la vitesse de Bohr :

$$v_0 = \frac{e^2}{\hbar} = 2,2 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}.$$

I.4.1. Domaines des hautes vitesses.

Ce domaine correspond à : $v_1 \gg Z_1^{2/3} \times v_0$. Le projectile est d'abord épluché et il interagit à travers un potentiel Coulombien (Rutherford) avec les électrons de la cible. L'énergie transférée T, par l'ion de charge $Z_1 e$ s'écrit [BAL.93] :

$$T = \frac{2Z_1^2 e^4}{m_e \times v_1^2} \times \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2} \quad (12)$$

où m_e est la masse de l'électron.

Le calcul permettant de déterminer la perte d'énergie moyenne par interaction inélastique, tient compte des phénomènes d'ionisation et d'excitation des électrons de l'atome cible. Le résultat est la formule de Bethe [BET.30] [BET.53], qui s'écrit :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{4\pi \times Z_1^2 e^4}{m_e \times v_1^2} \times N_A \times Z_2 \times \ln\left(\frac{2m_e \times v_1^2}{I}\right) \quad (13)$$

où I est un potentiel moyen d'ionisation ($I/Z_2 \approx 10$ eV).

Cependant, pour être valide, la formule de Bethe n'est applicable que si :

- l'ion est nu dans la matière, sa vitesse v_1 doit donc être supérieure à la vitesse de ses propres électrons ($v_1 \gg Z_1^{2/3} \times v_0$)
- la vitesse de l'ion est supérieure à la vitesse des électrons de la cible, $v_1 \gg Z_2^{2/3} \times v_0$
- on suppose valable l'hypothèse de collisions binaires sur les atomes et une interaction Coulombienne entre le noyau de l'ion et l'électron d'un atome cible.

I.4.2. Domaines des moyennes et basses vitesses.

◆ $v_1 \approx Z_1^{2/3} \times v_0$, *domaine des vitesses intermédiaires.*

Dans ce domaine de vitesse, l'ion se "rhabille" : il capture des électrons de la cible et son état de charge diminue. Le dépôt d'énergie passe par un maximum puis diminue, il y a donc de moins en moins d'ionisation des atomes cibles. Il n'existe pas de formulation simple du pouvoir d'arrêt électronique dans ce domaine de vitesse.

◆ $v_1 \ll Z_1^{2/3} \times v_0$, *domaine des basses vitesses.*

A faible vitesse, l'ion possède la plus grande partie de ses électrons. Au cours de la collision entre l'ion et un atome cible, les nuages électroniques des deux partenaires se recouvrent et il y a formation d'une quasi-molécule possédant ses propres états moléculaires. Le calcul du potentiel d'interaction devient alors beaucoup plus compliqué. Néanmoins, des approches simples ont permis de montrer que le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion dans ce domaine de vitesse. Lindhard [LIN.63] et Firsov [FIR.59] ont chacun proposé une expression du $(dE/dx)_e$ à faible vitesse. Ces expressions donnent cependant une valeur du pouvoir d'arrêt électronique assez éloignée des résultats expérimentaux.

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A \times 5,15 \times (Z_1 + Z_2) \times 10^{-15} \times \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{Firsov, exprimé en eV.cm}^{-1}) \quad (14)$$

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A Z_1^{1/6} \times 8\pi e^2 r_B \times \frac{Z_1 Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \times \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{Lindhard}) \quad (15)$$

où r_B est le rayon de Bohr, $r_B=0,53 \text{ \AA}$.

I.5. Défauts induits par irradiation aux ions lourds.

I.5.1. Défauts créés par chocs nucléaires.

Si l'énergie transférée par un ion incident à un atome cible est suffisamment grande, l'atome peut être déplacé de son site. L'énergie transmise doit alors être supérieure à l'énergie de seuil de déplacement (T_s) qui se définit comme l'énergie minimale nécessaire pour déplacer de manière définitive un atome cible de son site. Si l'énergie acquise par le primaire (premier atome choqué) est suffisante, il va engendrer à son tour d'autres déplacements atomiques. Au contraire, si le primaire n'a pas suffisamment d'énergie pour créer d'autres déplacements atomiques, il va se placer en position d'interstitiel, laissant ainsi derrière lui une lacune ; ce défaut ponctuel interstitiel-lacune constitue une paire de Frenkel. La probabilité, v_T , pour qu'un atome primaire ayant acquis une énergie T , soit déplacé de son site, est la suivante : $v_T=0$ si $T < T_s$, et $v_T=1$ si $T \geq T_s$.

Des expériences ont montré que l'énergie de seuil de déplacement dépendait de la direction de déplacement par rapport aux axes cristallographiques. Dans les métaux et les composés ioniques, la formation d'une paire de Frenkel (de 5 à 6 eV) représente en fait seulement 10 à 20% de l'énergie de seuil de déplacement. La plus grande partie de l'énergie transférée à l'atome primaire est absorbée par les vibrations du réseau. La formation d'une paire de Frenkel est un processus extrêmement rapide : il nécessite moins d'un dixième de pico seconde ($<10^{-13} \text{ s}$), ce qui suggère que le déplacement a lieu alors que les atomes voisins sont figés. A la fin de sa trajectoire, l'interstitiel atteint son état d'équilibre, et l'énergie est relaxée via les vibrations du réseau.

La cascade de déplacements atomiques.

Lors d'une irradiation aux ions, l'énergie transférée par chocs nucléaires aux atomes primaires est généralement très élevée ($T \gg T_s$). Les primaires transmettent alors leur énergie à d'autres atomes, et il s'ensuit une succession de collisions atomiques tant que l'énergie

reçue par un atome est supérieure à T_s . De sorte qu'un atome de recul d'énergie assez grande devant T_s peut induire tout un ensemble de déplacements atomiques, formant ainsi une cascade de collisions.

Pour évaluer le nombre de déplacements atomiques, induits par un primaire d'énergie E_0 , nous considérerons que les collisions s'effectuent entre sphères dures (la distance minimale d'approche, b_{\min} , étant grande devant le rayon d'écrantage des électrons). Le nombre maximal de déplacement, $n_{\max}=E_0/T_s$, est obtenu quand l'atome primaire transfère une énergie strictement égale à T_s au cours des collisions. Le nombre minimal de déplacement correspond au seul déplacement de l'atome primaire, $n_{\min}=1$. Le nombre moyen de déplacement ($\overline{n_{(E_0)}}$), selon un potentiel de sphères dures, s'écrit donc (modèle de Kinchin et Pease)[KIN.55] :

$$\begin{aligned}\overline{n_{(E_0)}} &= 0 \quad \text{si } E_0 < T_s \\ \overline{n_{(E_0)}} &= 1 \quad \text{si } T_s \leq E_0 < 2T_s \\ \overline{n_{(E_0)}} &= \frac{E_0}{2T_s} \quad \text{si } 2T_s \leq E_0\end{aligned}$$

Dans le calcul précédent, nous ne tenons pas compte du ralentissement des atomes en mouvement, dû aux collisions inélastiques, ni de l'écrantage. Les atomes perdent effectivement de l'énergie par chocs électroniques. L'énergie réellement disponible pour induire d'autres déplacements est donc inférieure à E_0 . Nous obtenons alors l'énergie effectivement disponible aux atomes : $\hat{E}=E_0-E_{in}$, où E_{in} est l'énergie transmise par chocs électroniques. Ainsi, dans le modèle de Kinchin et Pease corrigé, le nombre moyen de déplacements créés par un primaire est donné par :

$$\begin{aligned}\overline{n_{(E_0)}} &= 0 \quad \text{si } E_0 < T_s \\ \overline{n_{(E_0)}} &= 1 \quad \text{si } T_s \leq E_0 < 2,5 \times T_s \\ \overline{n_{(E_0)}} &= \frac{\alpha \times \hat{E}}{2T_s} \quad \text{si } E_0 \geq 2,5 \times T_s\end{aligned}$$

où α dépend du potentiel utilisé : $\alpha=1$ pour des chocs entre sphères dures, $\alpha=0,8$ pour un potentiel de type Thomas-Fermi.

Ces calculs ne permettent cependant pas de déterminer le nombre des défauts créés. En effet, le nombre de défauts mesurés au début de l'irradiation est souvent inférieur au nombre de déplacements calculés, la différence entre les deux pouvant atteindre un facteur 5 à 10. Cette différence est principalement due aux mécanismes complexes de recombinaison, induits par les fortes densités de défauts au cœur de la cascade.

I.5.2. Défauts créés par chocs électroniques.

Les défauts induits par collisions élastiques sont créés par des mécanismes directs et il est possible de les dénombrer assez précisément. Au contraire, les défauts créés par chocs inélastiques, i.e. avec les électrons de la cible, font intervenir des processus complexes et indirects. La notion de déplacement n'est plus utilisée, et l'on se réfère directement à des concentrations en défaut. Le nombre des défauts dépend de la quantité d'énergie absorbée par la cible sous forme d'excitation électronique et d'ionisation atomique.

I.5.2.a. Faible $(dE/dx)_e$.

Pour étudier la radiolyse, le rendement radiochimique (G) est souvent utilisé. Ce rendement correspond au nombre de défauts, N_d , créés pour 100 eV d'énergie absorbée (ΔE , exprimée en eV) par le matériau :

$$N_d = G \times \frac{\Delta E}{100}$$

Cependant, le rendement G s'exprime officiellement en $\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ (G_{si}), la relation entre les deux unités étant la suivante : $G_{\text{si}} = \frac{G}{9,63 \times 10^6}$.

Le rendement G caractérise une réaction chimique ou un type de défaut particulier. Dans les problèmes d'irradiation des polymères, G représente souvent un type de défaut créé dans le polymère (trans-vinylène, diène, alcyne, scission de chaîne et réticulation) ou le rendement d'un gaz émis par le film sous irradiation.

Le matériau détermine la nature des dommages produits plus que ne le fait l'irradiation. Le rendement en défaut dépend de la dose déposée et, a priori, pas de la nature du projectile.

Les impuretés peuvent jouer un rôle important dans le taux de production de défauts. Le rendement radiochimique n'est pas directement relié à l'efficacité d'un seul événement, comme l'énergie de seuil de déplacement, mais il est moyenné sur de nombreux événements induisant un défaut.

La structure des matériaux organiques étant complexe, elle permet de nombreux réarrangements et de nombreuses réactions chimiques. Les dommages issus de la radiolyse font intervenir deux processus distincts. Le premier événement correspond à la production d'espèces excitées ou ionisées et à la rupture de liaisons chimiques. Ces espèces primaires (ioniques ou radicalaires) sont capables de migrer et de réagir, ou de se recombiner via de nombreux processus. Les dommages induits dans les polymères sont traités en détail au chapitre II.

I.5.2.b. Fort $(dE/dx)_e$.

Quand, dans un matériau sensible à la radiolyse à faible $(dE/dx)_e$, on augmente le $(dE/dx)_e$, l'augmentation de la densité d'excitations-ionisations créées peut modifier le rendement radiochimique. Donc, de manière générale, G est une fonction du $(dE/dx)_e$. De plus, nous verrons au chapitre II que certains défauts n'apparaissent qu'au-dessus d'une valeur seuil de $(dE/dx)_e$.

Lorsqu'un ion traverse un matériau, l'énergie cédée par celui-ci est très localisée le long de son parcours. Il se crée alors un défaut continu correspondant à une zone fortement endommagée : la trace latente. Une trace, notamment dans les composés sensibles à la radiolyse, est un cylindre composé d'un cœur où le matériau est fortement altéré, et d'un halo qui s'étend sur un rayon beaucoup plus grand que celui du cœur. Le halo résulte de la radiolyse induite par les électrons secondaires (rayonnement δ) issus de l'ionisation des atomes cibles. Ces électrons transfèrent leur énergie à l'intérieur d'un rayon dont la taille dépend de leur énergie cinétique : 5 à 10 Å pour des électrons dont $E_c < 100$ eV, 50 à 100 Å pour des électrons dont $E_c > 100$ eV [VEN.87].

Dans le cas des isolants insensibles à la radiolyse à faible $(dE/dx)_e$, pour expliquer les défauts créés au cœur de la trace, il existe deux modèles : l'explosion Coulombienne et la pointe thermique.

L'explosion Coulombienne.

Ce modèle proposé par Fleischer [FLE.65] en 1965, est basé sur le fait qu'après le passage de l'ion, les atomes cibles sont fortement ionisés et ont donc des états de charge très élevés. La forte densité de charges positives entraîne une forte répulsion électrostatique entre les atomes. Si le nombre d'ionisations créées par atome est suffisamment stable dans le temps et s'il est tel que la force de répulsion dépasse le seuil énergétique de déplacement des atomes, il y a alors explosion Coulombienne, induisant des déplacements atomiques. La désorganisation des atomes crée une structure amorphe constituant la trace.

La pointe thermique.

Dans ce modèle, l'énergie déposée au cours de la collision est convertie en chaleur suivant deux étapes :

- l'énergie est d'abord transmise aux électrons, formant ainsi un gaz d'électrons chauds.
- le gaz d'électrons chauds transmet ensuite son énergie au réseau atomique via des interactions électron-phonon.

L'élévation de température est donc brutale et très localisée. Dans certains cas, la température dépasse la température de fusion du matériau, la transition solide/liquide s'effectue en un temps très court. La fusion est suivie d'une hyper-trempe, et le liquide se trouve figé dans son état désordonné. La dissipation isotrope de la chaleur induit des défauts colonnaires dans lesquels le matériau se trouve dans un état amorphe.

Bibliographie du chapitre I.

- [BAL.93] E. Balanzat, S. Bouffard, Basic Phenomena of the particle-matter interaction, dans : Materials under Irradiation, A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas (Eds.), Solid State Phenomena, (1993), Vol. 30 & 31.
- [BET.30] H. Bethe, Ann-Physik, (1930), 5, p. 325.
- [BET.53] H. Bethe, J. Askin, The Passage of Heavy Particle through Matter, dans : Passage of Radiation Through Matter Experimental, Nuclear Physics, E. Segré (Ed.), (1953), Vol. 1, pp. 166-252.
- [BIE.68] J.P. Biersack, Z. Phys., (1968), 211, p. 495.
- [BOH.40] N. Bohr, Phys. Rev., (1940), 58, p. 654.
- [FIR.57] O.B. Firsov, Zh. Eksp. Teor. Fiz., (1957), 32, p. 1464.
- [FIR.59] O.B. Firsov, Sov. Phys. JETP, (1959), 9, p. 1076.
- [FLE.65] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, J. Applied Physics, (1965), 36, p. 3645.
- [KIN.55] G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Prog. Phys., (1955), 18, p. 1.
- [LHO.99] A. L'Hoir, Processus de création de défauts sous irradiation, Ecole « Comprendre et Utiliser les Irradiations », La Londe Les Maures, (1999).
- [LIN.61] J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev., (1961), 124, p. 128.
- [LIN.63] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, Range concept and heavy ion range, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, (1963), 33.
- [VEN.87] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti, dans : Ion Beam Modification of Insulators, P. Mazzoldi & G. Arnold (Eds.), Elsevier, Amsterdam, (1987), p. 301.

CHAPITRE II. Modifications des polymères sous irradiation.

II.1. Introduction.

Les effets des particules peu ionisantes (rayons X, électrons, rayonnement γ) sur les substances organiques et plus particulièrement sur les polymères ont été largement étudiés. Il existe un grand nombre de références relatives à ces travaux [CHA.91] [CHA.87] [REI.93] [ODO.91]. Ces études ont commencé il y a plusieurs dizaines d'années, notamment avec Charlesby [CHA.60] et Dole [DOL.72]. Les premières études portaient essentiellement sur le polyéthylène, polymère linéaire de structure la plus simple.

Les événements initiaux sont l'ionisation et/ou l'excitation des atomes cibles. Il en résulte des cassures de liaisons chimiques et la formation de macro radicaux et de radicaux libres [GUI.85] [WIL.72] [KIE.90] [TAB.91]. Tous ces effets sont définis en terme de modifications chimiques fondamentales :

- formation de liaisons covalentes entre les chaînes : c'est la réticulation du polymère.
- formation ou disparition de liaisons insaturées dans la structure moléculaire.
- émission d'hydrogène moléculaire.
- rupture de liaisons C-C à l'intérieur de la macromolécule. Quand les ruptures sont multiples (dans le cas de fortes densités d'ionisation), il y a scission des chaînes avec émission de petites molécules hydrocarbonées.

Si la réticulation est importante, il peut y avoir formation d'un réseau tridimensionnel. Quand la réticulation domine, la masse moléculaire augmente jusqu'à ce qu'une dose ("dose gel") critique soit atteinte, au-dessus de laquelle un gel insoluble de polymère réticulé se forme. La méthode la plus utilisée pour déterminer quantitativement le taux de réticulation, est la mesure de la dose requise pour la formation d'un gel insoluble ("point de gel"). Cette technique suppose cependant que la réticulation est homogène dans tout le matériau, ce qui est vrai dans le cas des irradiations aux électrons. Lors des irradiations aux ions, la

réticulation étant hétérogène, la chromatographie est préférentiellement employée pour estimer le taux de réticulation.

En ce qui concerne les modifications à l'échelle moléculaire, la spectroscopie infrarouge [KLO.84] est l'outil le plus utilisé.

Différentes techniques sont utilisées pour mesurer l'émission gazeuse du polymère : i) l'irradiation en ampoule scellée avec analyse des gaz émis par chromatographie en phase gazeuse (technique utilisée principalement lors des irradiations γ) [BAB.97], ii) analyse du vide résiduel (RGA, Residual Gas Analysis) de la chambre d'irradiation par spectrométrie de masse (SM) ; c'est une approche très usuelle lors d'irradiations aux ions [LEW.91] [TOR.98a] [TOR.98b].

La création des défauts dépend des paramètres physiques de l'irradiation et en particulier du pouvoir d'arrêt de la particule incidente. Depuis plus d'une dizaine d'années déjà, l'étude des effets induits dans les polymères par les ions lourds s'est considérablement développée. L'intérêt de ces études est double : i) pour les effets non conventionnels dus aux ions (par rapport aux effets conventionnels et bien connus des photons, électrons, X, γ) et ii) pour de potentielles applications technologiques : lithographie par faisceau d'ions, synthèse de films inorganiques [VEN.85].

La première partie de ce chapitre est consacrée aux généralités concernant les effets des particules ionisantes sur les polymères, et nous traiterons le cas spécifique des ions. Il s'agit ensuite d'établir une revue non exhaustive des comportements observés sous irradiation aux électrons et aux ions, pour différents polymères. Nous nous intéresserons plus particulièrement au polyéthylène (PE), pour lequel les effets de l'irradiation sont désormais bien connus. Puis nous présenterons, de manière moins détaillée, le comportement général sous irradiation du polypropylène (PP), du polybutène (PB) et du polystyrène (PS).

II.2. Effets des irradiations sur les polymères.

Nous traiterons dans ce paragraphe des effets des irradiations en anoxie, i.e. en l'absence d'oxygène, nos études ayant été réalisées sous vide. Les irradiations de polymères sous oxygène (ou air) diffèrent sensiblement des irradiations en anoxie à cause de réactions en chaîne d'oxydation du polymère [CLO.91] [GIL.91]. D'un point de vue général, l'irradiation en présence d'oxygène réduit considérablement la radiorésistance du polymère.

II.2.1. Généralités.

Sous irradiation, l'énergie transférée au polymère se traduit en terme d'ionisation et/ou d'excitation des atomes. Suite à ces événements primaires [GUI.85], des liaisons covalentes du polymère sont rompues, et il y a création de paires de radicaux de type : R^{\bullet}/R^{\bullet} et R^{\bullet}/H^{\bullet} , où R^{\bullet} représente un macro radical [TAB.91] [SCH.78]. L'étude des macro radicaux dans les polymères est quasiment toujours faite par RPE [KLO.84]. En ce qui concerne les radicaux d'une manière générale, on peut se référer au livre de J. Fossey [FOS.93].

Il est impossible de prévoir les liaisons qui seront détruites, l'énergie perdue dans les processus d'ionisation (≈ 20 eV) étant largement supérieure aux énergies de liaison rencontrées dans le polymère ($H-CH=4,3$ eV et $CH_3-CH_3=3,7$ eV). Cependant, les nombreuses études réalisées ont montré que les scissions ne se font pas complètement au hasard. Les défauts créés indiquent qu'il existe des règles de sélectivité, qui ne suivent pas seulement les énergies de liaison.

La rupture des liaisons R-H est beaucoup plus fréquente que celle des liaisons R-R, où R représente une chaîne hydrocarbonée. Le radical H^{\bullet} formé est à la base de nombreuses réactions. Il peut arracher un atome d'hydrogène à une chaîne voisine et former ainsi une molécule d'hydrogène (H_2) et un macro radical R^{\bullet} ; le radical H^{\bullet} peut aussi arracher un atome d'hydrogène à un macro radical R^{\bullet} , formant ainsi une molécule de H_2 et une liaison insaturée. Une des principales réactions du macro radical R^{\bullet} est sa recombinaison avec un autre macro radical R^{\bullet} voisin, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes, c'est la réticulation.

Les macro radicaux R^\bullet peuvent également subir une réaction de dismutation, selon le schéma suivant :



Les macro radicaux, après réaction (entre eux et/ou sur la chaîne) [GUI.85] [CLO.91] [DOL.72], sont donc à l'origine des transformations chimiques observées dans le polymère : réticulation, formation d'insaturations (trans-vinylènes, vinyles, diènes), formation de H_2 et de petites molécules hydrocarbonées volatiles, issues des multiples scissions sur la chaîne. Les mécanismes de formation de ces défauts sont très bien expliqués dans le cas du PE [GUI.85] [CHA.88].

La prédominance d'un type de défaut dépend beaucoup de la structure du polymère. Par exemple, le poly(métacrylate) de méthyle (PMMA) subit essentiellement des scissions de chaîne à cause du carbone tétra substitué qui forme des radicaux stables ; le PE est un polymère qui tend principalement à se réticuler sous irradiation ; le PP présente les deux types d'évolution : il se réticule mais aussi se dégrade dans les mêmes proportions. La structure de ces polymères montre que la tendance à se dégrader croît quand le polymère possède plus de groupements latéraux et donc de carbones substitués [GUI.85]. La présence de carbones tertiaires, et surtout de carbones quaternaires, affaiblit la chaîne vis à vis de l'irradiation. Dans ces cas là, le polymère se dégrade plus qu'il ne réticule. Au contraire, la présence de noyaux aromatiques confère au polymère une radiorésistance élevée [BAL.96] [CLO.91].

Quel que soit le polymère, toute irradiation s'accompagne d'une production de petites molécules gazeuses. La nature du gaz émis reflète généralement la nature chimique du polymère [CHA.88]. Le tableau II.1 illustre cet effet : il présente les gaz observés pour différents polymères irradiés par des électrons. On peut constater que pour des pouvoirs d'arrêt faibles, le mélange de gaz est essentiellement constitué de H_2 , mais aussi de molécules issues du détachement du groupe latéral.

Polymère	Monomère	Gaz formés
polyéthylène (PE)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	H_2
polypropylène (PP)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	H_2, CH_4
polyisobutylène (PIB)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	CH_4
polyacrylate de méthyle (PMA)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$
poly(métacrylate) de méthyle (PMMA)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4$
polychlorure de vinyle (PVC)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	HCl

Tableau II.1 : Liste des gaz émis par différents polymères irradiés aux électrons [CHA.88].

II.2.2. Spécificité des ions.

II.2.2.a. Nature des défauts induits dans le film.

L'interaction ion-polymère présente de grandes différences par rapport à l'interaction avec d'autres particules (électrons, rayons X, γ) à cause de l'importance des pouvoirs d'arrêt électroniques, $(dE/dx)_e$. La distribution spatiale en énergie est hétérogène dans le cas des ions, car l'énergie est déposée dans un petit volume cylindrique le long du parcours de l'ion [DAV.93].

Les processus de dépôt d'énergie des ions rapides dans les polymères diffèrent des processus de dépôt d'énergie des électrons sur au moins deux points particuliers : i) les ions produisent une plus forte densité d'ionisation et d'électrons secondaires dans le polymère ; ii) la section efficace de collision des ions avec les atomes du polymère (laquelle a pour effet de déplacer les atomes de leur site) est beaucoup plus grande. Une augmentation de la densité d'ionisation accroît la probabilité que deux molécules ionisées soient proches l'une de l'autre

et qu'elles réagissent entre elles. Néanmoins, les espèces intermédiaires créées : molécules excitées, molécules ionisées et radicaux, peuvent réagir à l'intérieur d'un volume généralement plus grand que celui de la trace. Ce phénomène est dû à la diffusion des espèces réactives ou à la propagation du site radicalaire le long de la chaîne du polymère.

Les modifications spécifiques induites par les ions lourds rapides ont été étudiées au laboratoire dans le cas notamment du PE et du PS [GAT.97] [BAL.94] [BAL.95] [BOU.97] [STE.97]. L'augmentation de $(dE/dx)_e$ entraîne un changement des rendements radiochimiques des défauts créés à faible $(dE/dx)_e$ et l'apparition de nouveaux défauts spécifiques aux forts $(dE/dx)_e$. Il y a, au-delà d'un seuil en $(dE/dx)_e$, création de liaisons fortement insaturées de type alcyne et allène.

En comparant la destruction globale du polymère, les polymères aliphatiques et les polymères aromatiques se comportent différemment quand le $(dE/dx)_e$ augmente. Les polymères aliphatiques sont facilement endommagés par des particules peu ionisantes (électrons, photons), et accroître le $(dE/dx)_e$ change peu le rendement de destruction total. Les polymères aromatiques sont difficilement endommagés par les particules peu ionisantes et un accroissement du $(dE/dx)_e$ provoque une augmentation du rendement d'endommagement [BAL.96] [BOU.97].

II.2.2.b. L'émission moléculaire.

Sous irradiation aux ions, l'émission moléculaire est toujours constituée de H_2 et de molécules issues de la chaîne latérale, mais on observe également l'émission d'acétylène (C_2H_2) et ce quelle que soit la nature du polymère : C_2H_2 est produit par le PE [LEW.92], le kapton [LEW.91] [LEW.92], le PS [LEW.93] [LEW.94]. Dans un polymère comme le téflon (PTFE), l'irradiation a pour effet de rompre de nombreuses liaisons sur la chaîne, et il y a alors émission de fragments tels que CF_2 , CF_4 et C_2F_6 le long de la trace [CAL.92].

Brown [BRO.89] a étudié l'émission moléculaire du PMMA sous irradiation par différents ions et à différentes fluences. L'auteur observe, en fonction du temps d'irradiation, d'abord une augmentation de l'émission moléculaire suivie d'une décroissance. L'émission moléculaire tend vers zéro aux temps longs. Ce comportement est caractéristique

d'expériences menées à très forts débits de dose et à très fortes doses. Par exemple, le débit de dose utilisé pour l'irradiation avec des ions He^+ à 2 MeV, est de 1700 MGy.h^{-1} . L'émission moléculaire est suivie dans un domaine de dose allant jusqu'à environ 200 MGy. Dans ce domaine de dose, le polymère est fortement modifié et tend vers un composé carboné, ce qui explique l'extinction de l'émission gazeuse pour des temps longs d'irradiation. Brown observe que le rendement d'émission gazeuse augmente quand le $(dE/dx)_e$ augmente. Ces expériences se comparent difficilement aux nôtres qui ont un débit de dose égal à $\approx 1,5 \text{ MGy.h}^{-1}$ et une dose maximum utilisée inférieure à 1 MGy (cf. §III.5.1). Lewis et Lee [LEW.92] [LEW.93] [LEW.91] [LEW.94] ont étudié par RGA-SM les gaz émis de films tels que le PE, le PS, le PTFE et le kapton. Ils ont également utilisé des débits de dose très élevés, entre 300 et 3000 MGy.h^{-1} , et observent en conséquence une décroissance du signal avec le temps d'exposition, qui traduit l'endommagement massif du polymère. Ils montrent que les rendements gazeux dépendent de plusieurs facteurs : du pouvoir d'arrêt de l'ion, du processus dominant de perte d'énergie (électronique ou nucléaire), du numéro atomique de l'ion et de son énergie. D'une manière générale, les courbes présentant l'évolution du rendement gazeux en fonction du pouvoir d'arrêt de l'ion, ont une forme en « S ». Pour expliquer la forme en « S », Lewis et Lee se basent sur la partition de l'énergie de l'ion en énergie d'ionisation et en énergie de déplacements atomiques [LEW.92]. L'augmentation rapide du rendement gazeux vers $150\text{--}200 \text{ eV.nm}^{-1}$ (He^+ à 200 keV et B^+ à 200 keV) pour le PE et le kapton, serait le résultat direct d'une augmentation des pertes d'énergie par chocs nucléaires.

Certains auteurs ont utilisé des conditions expérimentales plus proches des nôtres. Torrisi [TOR.98a] a irradié du PMMA avec des ions He^+ de 200 keV, à des débits de dose proche de 50 MGy.h^{-1} et avec des temps d'exposition courts, n'entraînant pas de modification significative de la cible.

II.3. Comportement du polyéthylène sous irradiation.

Le PE est classé dans le groupe des polymères qui réticulent sous irradiation. Effectivement, les rendements de réticulation ($G(X)$) relevés dans la littérature sont largement supérieurs aux rendements de scission de chaîne ($G(S)$).

Certaines modifications structurales observées sous irradiation apparaissent quel que soit le $(dE/dx)_e$ de la particule. D'autres sont spécifiques aux forts $(dE/dx)_e$ et n'apparaissent que sous irradiation aux ions. Nous allons d'abord détailler la nature des radicaux formés suite à l'irradiation, puis nous comparerons le comportement du PE à celui des composés saturés à longue chaîne (n-alcanes). Nous traiterons ensuite des effets des irradiations aux électrons, et des effets spécifiques des ions de forts $(dE/dx)_e$.

II.3.1. Les radicaux.

Dans le PE irradié sous vide, trois types de macro radicaux ont été identifiés : alkyle ($-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$), allyle ($-\dot{C}H-CH=CH-$) et polyényle ($-\dot{C}H-(CH=CH)_n-$).

Les macro radicaux polyényles ne sont observés que pour de très fortes doses [UNG.81] [DOL.72]. Les macro radicaux observés après irradiation à basse température (77 K) [UNG.81] correspondent au départ d'un atome d'hydrogène (macro radical alkyle). Leur rendement est relativement élevé, $G(\text{alkyle}) \approx 3,0$, comparé au rendement des macro radicaux allyles, $G(\text{allyle}) = 0,3$. A température ambiante, on observe les macro radicaux alkyle et allyle. L'irradiation du PE à une température supérieure à 47°C, produit seulement des macro radicaux allyle et polyényle. Les macro radicaux alkyles disparaissent quand la température augmente, selon l'un des trois processus suivant :

- (a) recombinaison pour former des réticulations,
- (b) dismutation pour former une double liaison et un groupement saturé,
- (c) migration du groupement alkyle vers une double liaison pour former un radical allyle.

La concentration en macro radicaux est plus importante en phase amorphe. Les réactions entre macro radicaux sont résumées par Guillet [GUI.85] ; elles expliquent les défauts observés dans le PE sous irradiation.

Selon Partridge [PAR.72] [PAR.70] dans les alcanes linéaires, les excitations se divisent en deux : les unes sont localisées dans des paires de liaison C-H et donnent lieu à de fortes probabilités de scission ; les autres sont transférées très rapidement ($\approx 10^{-16}$ s) d'une liaison C-C à une autre le long de la chaîne principale. On s'attend alors à de faibles rendements de rupture sur la chaîne principale. Cette situation se rencontre notamment dans le cas du PE. Dans les polymères ramifiés (PP, PB), les scissions de chaîne sont fréquentes, probablement à cause d'une localisation préférentielle de l'excitation aux branchements.

II.3.2. Effets des irradiations aux électrons et γ .

II.3.2.a. Nature des défauts induits dans le film.

Le PE a été largement étudié sous irradiation aux électrons. Les défauts induits dans le film ont été étudiés par spectroscopie infrarouge, et sont maintenant bien connus. Néanmoins, les valeurs numériques des rendements publiés dans la littérature sont relativement dispersées. Une des raisons possibles de cette dispersion est le fait que les polymères peuvent présenter des caractéristiques variables (poids moléculaire, taux de cristallinité, taux de branchement, insaturations natives etc.).

- Réticulation du polymère. Les rendements de réticulation mentionnés dans la littérature sont généralement très proches de 2. Ils diffèrent quelque peu selon les auteurs : 1,8 pour un PE cristallin irradié à 130°C [MAN.72] ; 1,7 pour une irradiation aux γ [GUI.85] et 1,4 [DOL.72]. Ungar [UNG.81] donne un rendement plus faible de 1, et selon lui $G(X)$ augmente avec la dose.
- Formation de liaisons insaturées.

♣ *Liaison trans-vinylène.* L'étude de cette liaison a été effectuée d'après la raie de vibration de "wagging" de la liaison C-H située à 967 cm^{-1} , avec un coefficient d'absorption molaire égal à $169\text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [LYO.67]. Les études ont montré que pour des irradiations γ ou aux électrons, l'évolution de ce groupement obéissait à une croissance d'ordre 0 et à une destruction d'ordre 1 [LYO.93]. On peut exprimer cette

évolution par la loi : $[\text{trans-V}] = [\text{trans-V}]_{\infty} \times (1 - e^{-K_1 \times D})$, où $[\text{trans-V}]_{\infty}$ est la concentration en trans-vinylène à saturation (dose infinie), K_1 est la constante d'élimination du premier ordre et D est la dose. Les rendements initiaux de création de trans-vinylène se situent typiquement entre 1 et 2, et leur concentration à saturation est environ de 10^{-4} mol.g⁻¹. Les valeurs de rendements proposées par Mandelkern [MAN.72] et Ungar [UNG.81] sont : $G(\text{trans-V})=2,0$ (PE cristallin à 25°C) et $G(\text{trans-V})=2,4$, respectivement. Guillet [GUI.85] donne un rendement proche de 1, $G(\text{trans-V})=0,8$, pour une irradiation aux γ . Au laboratoire, le rendement initial de formation de trans-vinylène a pour valeur 1,0.

♣ *Liaison trans trans diènes*. La vibration de "wagging" de la liaison C-H dans les diènes donne une raie intense à 986 cm⁻¹, pour la conformation trans trans. Le coefficient d'absorption molaire est pris égal à 360 l.mol⁻¹.cm⁻¹ [AHL.53]. Sous irradiation aux électrons, on retrouve les mêmes effets que ceux observés pour la liaison trans-vinylène ; pour ces deux types de défauts, l'évolution de la concentration est bien décrite par une loi similaire.

Bouquerel [BOU.94] calcule un rendement initial de 0,09 et une concentration à saturation voisine de $1,1 \times 10^{-4}$ mol.g⁻¹. Mandelkern [MAN.72] a également observé la formation de diènes dans un film de PE à l'état cristallin (à température ambiante et à 120°C).

♣ *Liaison vinyle*. Les vibrations de déformation du groupement CH₂=CH- sont les plus intenses. Les concentrations en défaut sont calculées à partir de la bande de « wagging » de CH₂ à 909 cm⁻¹, avec un coefficient d'absorption molaire égal à 153 l.mol⁻¹.cm⁻¹ [BUD.71]. Bouquerel [BOU.94] a étudié l'évolution de ce groupement avec la dose. La concentration en vinyle évolue de façon linéaire avec la dose jusqu'à 50 MGy. Le phénomène de saturation est moins marqué. Le rendement initial de formation est de $\approx 1,5 \times 10^{-2}$. Plutôt que sa formation, Ungar [UNG.81] observe, à faible dose, la destruction de ce groupement quand il est présent comme défaut natif dans le PE.

- La destruction des méthylènes (-CH₂-). Ce phénomène s'observe grâce à la diminution des bandes d'absorption entre 1460-1470 cm⁻¹ et 720-730 cm⁻¹, et signe la destruction du polymère.
- Scission. Les rendements de scission sont faibles dans le PE, car, comme nous l'avons vu auparavant, le PE est un polymère qui dégrade peu. Les scissions de liaisons C-C correspondent à la création d'un méthyle (fin de chaîne saturée) ou d'un vinyle (fin de chaîne insaturée). On associe souvent le rendement de scission à celui de la création des méthyles (-CH₃). Les rendements de scission énoncés dans la littérature varie de 0,2 [GUI.85] à 0,4 [BOU.94]. On retient en général la valeur moyenne de 0,3 [BAL.95].

II.3.2.b. L'émission moléculaire.

L'émission gazeuse du PE est essentiellement composée de H₂. Son rendement est égal à ≈3,3 [GUI.85], pour une irradiation aux γ . L'émission de H₂ est directement associée à la formation d'insaturations et de réticulations.

La relation suivante permet d'évaluer le rendement de H₂ d'après les rendements des défauts produits dans le film polymère : $G(H_2)=G(\text{trans-V})+2\times G(\text{diène})+G(X)$. Les résultats obtenus par Guillet [GUI.85] suite à une irradiation aux γ , vérifient relativement bien cette relation : $G(H_2)=3,3$; $G(X)=1,7$; $G(\text{trans-V})=0,8$ et $2\times G(\text{diène})=0,5$. Ungar [UNG.81] a également vérifié cette relation, d'après les valeurs de Kang [KAN.67] obtenues à 308 K : $G(X)=1,0$; $G(\text{trans-V})=2,4$; $2\times G(\text{diène})=0,5$ et $G(H_2)=3,7$.

II.3.3. Comparaison entre le comportement des n-alcanes et du polyéthylène.

Les études menées par Ungar [UNG.81], Mandelkern [MAN.72] ou bien encore Tabata [TAB.93] permettent de comparer les rendements des défauts mesurés dans le PE, à ceux mesurés dans le cas d'alcanes linéaires à longue chaîne (n-alcanes). Tilquin [TIL.91a] [TIL.91b] [FON.84] présente également de nombreux résultats concernant la radiolyse des

n-alcanes. Les mécanismes chimiques de la radiolyse des n-alcanes permettent de mieux comprendre les transformations subies dans les polymères aliphatiques ; toute extrapolation est toutefois limitée par la différence de poids moléculaire.

Tabata [TAB.93] a particulièrement étudié les mécanismes de réticulation. Les rendements $G(X)$ obtenus à 25°C (électrons et γ) et pour des alcanes à l'état cristallin sont proches de ceux obtenus dans le cas du PE ; en effet, le rendement croît avec la longueur de chaîne : $G(X)=1,15$ pour $C_{20}H_{42}$ et $G(X)=1,6$ pour $C_{30}H_{62}$ (dans le PE, $G(X)=1,7$). Les rendements proposés par Mandelkern [MAN.72] sont également comparables à ceux obtenus dans le PE : dans le cas du composé n- $C_{35}H_{72}$, de structure orthorhombique, $G(X)=1,5$. Il est cependant difficile de comparer les résultats de Mandelkern à ceux de Tabata, les conditions d'irradiation n'étant pas précisées.

Seul Ungar [UNG.81] a déterminé des rendements de scission dans les alcanes linéaires ; ils semblent croître avec la longueur de chaîne : $G(S)=2,5 \times 10^{-1}$ pour n- $C_{16}H_{34}$ et $G(S)=2,8 \times 10^{-1}$ pour $C_{32}H_{66}$ (dans le PE, $G(S) \approx 3,0 \times 10^{-1}$).

Les rendements de formation de H_2 et de liaisons trans-vinylène ont également été mesurés. Ici encore, les rendements proposés par Tabata [TAB.93] sont proches de ceux obtenus dans le PE : $G(H_2)=2,26$ pour n- $C_{20}H_{42}$ et $G(H_2)=3,27$ pour n- $C_{30}H_{62}$. Dans le cas du PE, les valeurs retenues sont souvent supérieures ou égales à 3,3. Les valeurs citées par Mandelkern [MAN.72] restent comparables à celles mentionnées précédemment : $G(H_2)=3,8$ pour n- $C_{28}H_{58}$. Quant aux liaisons trans-vinylène formées dans les n-alcanes, Mandelkern [MAN.72] propose une valeur limite $G(\text{trans-V})=2,0$ (étude faite sur des composés allant de C_6H_{14} à $C_{16}H_{34}$, à l'état liquide). Tabata [TAB.93] propose des rendements qui augmentent avec la longueur de la chaîne : $G(\text{trans-V})=1,1$ pour n- $C_{20}H_{42}$ et $G(\text{trans-V}) \approx 1,7$ pour n- $C_{30}H_{62}$ (liquide). Les rendements en trans-vinylène du PE varient selon la littérature ; ils sont généralement proches de 1,0.

II.3.4. Effets spécifiques des irradiations aux ions.

II.3.4.a. Nature des défauts induits dans le film.

- Réticulation du polymère. Les rendements de réticulation ont été peu mesurés sous irradiation aux ions.
- Formation de liaisons insaturées.

♣ *Liaison trans-vinylène.* Gaté [GAT.97] a observé la formation de ce type de liaison pour des irradiations allant des électrons ($(dE/dx)_e=2\times 10^{-3}$ MeV.mg⁻¹.cm²) aux ions Sn ($(dE/dx)_e=85$ MeV.mg⁻¹.cm²). La concentration à saturation de cette liaison est égale à $\approx 10^{-3}$ mol.g⁻¹, elle est donc 10 fois plus importante que sous irradiation aux électrons. Les rendements de formation se situent tous autour de 1,0 quel que soit le $(dE/dx)_e$ de l'ion.

♣ *Liaison trans trans diène.* Aux ions, le comportement de ce type de liaison est le même que celui observé aux électrons, notamment en ce qui concerne l'évolution de la concentration décrite par une loi de type exponentielle. Gaté [GAT.97] donne les rendements mesurés pour des irradiations allant des ions C ($(dE/dx)_e=4$ MeV.mg⁻¹.cm²) aux ions Sn ($(dE/dx)_e=85$ MeV.mg⁻¹.cm²), ils oscillent entre 0,08 et 0,16. La concentration à saturation varie également : entre 10^{-4} et $2,9\times 10^{-4}$ mol.g⁻¹. On remarquera que les rendements en trans trans diène sont environ 10 fois plus faibles que ceux en trans-vinylène.

♣ *Liaison vinyle.* Lors des irradiations aux ions de $(dE/dx)_e$ croissant (de 4 MeV.mg⁻¹.cm² à 169 MeV.mg⁻¹.cm²), le rendement de formation des vinyles augmente fortement : de $9,0\times 10^{-2}$ à $\approx 3,0\times 10^{-1}$ [GAT.97]. Comme dans le cas des électrons, la concentration en défaut augmente linéairement avec la dose (entre 0 et 10 MGy), et on observe un phénomène de saturation lié à la destruction du groupement, uniquement pour les très fortes doses.

♣ *Liaison de type alcyne (-C≡CH)*. Elle est mise en évidence par la bande d'absorption à 3313 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison $\equiv\text{C-H}$. Pour le calcul des concentrations, le coefficient d'absorption molaire est pris égal à $160 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [SAU.76]. L'évolution de la concentration en alcyne, pour un $(dE/dx)_e$ donné, est linéaire dans le domaine de dose 0-50 MGy et il n'apparaît pas de phénomène de saturation [BOU.94]. Il existe une valeur seuil au-dessous de laquelle les alcynes ne sont pas créés. Bouquerel [BOU.94] a obtenu une valeur seuil située entre $4,2 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$ et $5,9 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Les rendements de création des alcynes augmentent fortement avec le $(dE/dx)_e$ de la particule : de $G(\text{alcyne})=9,0 \times 10^{-3}$ à $6 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$, à $G(\text{alcyne})=8,0 \times 10^{-2}$ à $85 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Les travaux faits au laboratoire [BAL.95] montrent l'effet très important du $(dE/dx)_e$: en déposant 105 MGy aux électrons aucun alcyne n'est détecté alors qu'à 10 MGy aux ions Ar, la présence d'alcyne est indiscutable.

♣ *Liaison de type diène cumulé (ou allène)*. Elle est identifiée par les bandes d'absorption à 1950 cm^{-1} et à 845 cm^{-1} . L'évolution de la concentration en allène avec la dose semble très analogue à celle des alcynes. Les rendements de création des diènes sont du même ordre de grandeur que ceux des alcynes. Bouquerel [BOU.94] a montré l'existence d'un seuil de formation situé vers $4,7 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire n'étant pas bien connues, les calculs de rendements sont très approximatifs : de $G(\text{diène})=2,0 \times 10^{-3}$ - $3,0 \times 10^{-3}$ à $6 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$, à $G(\text{diène})=1,2 \times 10^{-2}$ - $2,2 \times 10^{-2}$ à $169 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$.

La création des groupements alcyne et allène requière une forte réorganisation des liaisons moléculaires. Au moins quatre liaisons doivent être rompues, dont une le long de la chaîne principale. La simultanéité de ces ruptures est nécessaire pour qu'il y ait formation d'alcyne. Cette situation n'est atteinte que dans le cas des irradiations aux ions. Ces défauts nécessitent donc des densités de dépôt d'énergie extrêmement élevées. Les mécanismes de réaction ont été décrits par Bouquerel [BOU.94] et Gaté [GAT.97].

II.3.4.b. L'émission moléculaire.

Comme dans le cas des électrons, le PE émet principalement H₂. Les rendements énoncés sont généralement proche de 2,0 (cf. tableau II.2).

Energie des ions	(dE/dx) _e MeV.mg ⁻¹ .cm ²	(dE/dx) _n MeV.mg ⁻¹ .cm ²	G(H ₂)	Référence
H, He, Ne, Ar : 100 à 400 keV	8,5×10 ⁻¹ à 4,1	7,7×10 ⁻¹ à 2,3	2,0	CAL.92
0,1 MeV (H ⁺) / 0,2 MeV (He ⁺) 0,2 MeV (B ⁺) / 1 MeV (Ar ⁺)	8,5×10 ⁻¹ à 6,0	0 à 2,0	1,5 à 4,0	LEW.92
1,5 MeV (H ⁺) / 1,5 MeV (He ⁺)	2,0×10 ⁻¹ / 2,4	≈0	1,9	LIC.90
100 keV (He ⁺)	2,0	≈0	4,8	VEN.87
0,2 MeV (He ⁺)	1,5	≈0	1,3	LEW.96
1 MeV (Ar ⁺)	6,0	2,0	3,4	LEW.96
100 keV (Ar ⁺)	2,3	4,7	2,8	VEN.87

Tableau II.2 : Rendements en hydrogène moléculaire, G(H₂), obtenus pour des films de PE irradiés aux ions.

Lewis [LEW.96] a également défini un modèle théorique pour calculer l'évolution des radicaux H[•] dans la trace. Les processus de réaction des radicaux H[•] sont décrits par une série d'équations de cinétique chimique. Ces équations permettent alors d'estimer G(H₂). Cet auteur montre également que le rendement de H₂ est plus important dans le PE que dans le PS, car le PE possède initialement une plus grande densité de liaison C-H, et l'absence d'insaturation native évite toute ré-absorption des radicaux H[•] par ces insaturations.

Les autres molécules émises sous irradiation aux ions sont principalement l'acétylène (C₂H₂) et le méthane (CH₄) [LEW.92] [CAL.92]. La spectrométrie de masse permet

d'identifier la présence de fragments plus lourds, et notamment C_3H_5 [VEN.87]. Venkatesan [VEN.87] donne les rendements mesurés par spectrométrie de masse pour du PE irradié aux ions He^+ et Ar^+ (cf. tableau II.3). Lewis [LEW.96] pense que la formation de C_2H_2 est à l'origine d'une autre source de formation de H_2 , notamment via des réactions unimoléculaires de fragments excités ($C_2H_4^* \rightarrow C_2H_2 + H_2$), et via des réactions bimoléculaires entre radicaux ($\bullet CH_2 + \bullet CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$; $\bullet C + CH_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$).

	100 keV (He^+)	100 keV (Ar^+)
$(dE/dx)_e \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$	2,0	2,3
$(dE/dx)_n \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$	≈ 0	4,7
H_2	4,8	2,8
CH_4	≈ 0	$6,4 \times 10^{-2}$
C_2H_2	$1,5 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$
C_3H_5	$1,4 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-2}$

Tableau II.3 : Rendements des différentes molécules émises d'un film de PE irradié aux ions [VEN.87]. Il existe une ambiguïté concernant la valeur de l'énergie de l'ion Ar^+ , nous prenons la valeur mentionnée dans la légende : 100 keV.

II.4. Comportement du polypropylène, du polybutène et du polystyrène sous irradiation.

Ces trois polymères, synthétisés à partir d'un monomère de type vinylique, diffèrent par la nature de leur groupe latéral. Il s'agit d'un méthyle ($-CH_3$) dans le cas du PP, d'un éthyle ($-C_2H_5$) dans le cas du PB, et d'un phényle ($-C_6H_5$) dans le cas du PS. La présence de cette chaîne latérale influence l'arrangement stéréochimique du polymère et donc son état cristallin. Dans notre étude, nous travaillons avec du PP et du PB isotactique et par conséquent semi-cristallin ; notre PS est atactique et donc dans un état amorphe (cf. §III.4).

Le PP et le PB ont été beaucoup moins étudiés que le PE sous irradiation. Les données concernant le PS sont un peu plus nombreuses, mais traitent essentiellement des problèmes de réticulation.

II.4.1. Le polypropylène.

II.4.1.a. Les radicaux.

Les macro radicaux à l'origine des modifications observées sont aussi bien formés dans la phase amorphe que dans la phase cristalline du PP. D'après des irradiations aux γ à température ambiante, le macro radical alkyle domine ($-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$), mais sous vide, il évolue lentement vers le macro radical allyle ($-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-$) [WIL.91]. Geymer [GEY.73] évoque également la formation des macro radicaux ($-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$) et ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2^\bullet)-\text{CH}_2-$) à basse température (-196°C). Après élévation de la température à l'ambiante (ou si l'irradiation est réalisée à température ambiante), deux autres macro radicaux de type allyle apparaissent : $-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ et $-\text{CH}_2-\text{C}^\bullet(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$.

II.4.1.b. Nature des défauts induits dans le film.

Irradiation aux électrons.

Un des intérêts du PP vient du fait que son comportement sous irradiation est intermédiaire entre celui du PE, qui réticule, et celui du polyisobutylène (PIB) qui se dégrade [GEY.73]. Le PP dégrade et réticule dans les mêmes proportions. En effet, Geymer [GEY.73] donne les rendements de réticulation et de scission suivants : $G(X)=5,0 \times 10^{-1}$ et $G(S)=6,2 \times 10^{-1}$ pour du PP isotactique ; et $G(X)=4,1 \times 10^{-1}$ et $G(S)=3,0 \times 10^{-1}$ pour du PP atactique. Guillet [GUI.85] propose des valeurs similaires, avec $G(X)=5,0 \times 10^{-1}$ et $G(S)=6,0 \times 10^{-1}$. D'autres auteurs proposent des valeurs différentes, avec $G(X)=2,6 \times 10^{-1}$ et $G(S)=2,9 \times 10^{-1}$ [CLO.91], mais le rapport entre les deux rendements est conservé. Les phénomènes de scission sont beaucoup plus importants que dans le PE, notamment à cause de la présence d'un carbone tertiaire. La scission pourrait s'expliquer par une rupture directe d'une liaison C-C, suivie de l'abstraction d'un atome d'hydrogène pour éviter la recombinaison des macro radicaux $\bullet\text{C}$

II.4.1.c. L'émission moléculaire.

Irradiation aux électrons.

Le PP émet essentiellement H₂. L'émission de H₂ est liée à la création des mêmes types de défauts que dans le cas du PE, mais le rendement en H₂ est inférieur à celui du PE. Geymer [GEY.73] propose des valeurs entre 2,8 et 2,6 pour du PP isotactique et 2,3 pour du PP atactique. Il y a également émission de CH₄ dont le rendement, sous irradiation aux électrons, est G(CH₄)≈0,1 [GEY.73].

Irradiation aux ions.

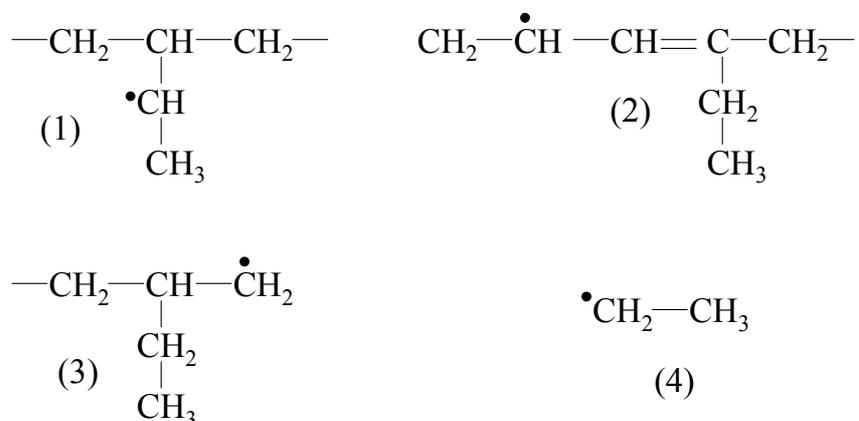
A notre connaissance, aucun auteur n'a traité de l'émission moléculaire du PP sous irradiation aux ions.

II.4.2. Le polybutène.

II.4.2.a. Irradiation aux électrons.

La littérature concernant ce polymère est beaucoup plus réduite. Son comportement aux γ a été étudié par Busfield [BUS.96]. Le PB est un polymère qui dégrade, en effet G(S)=3,2 et G(X)=1,0 [BUS.96].

Rånby [RAN.77] identifie les macro radicaux suivants :



Les macro radicaux (1) et (2) ont été observés après irradiation aux γ , à 77 K et à 208 K, respectivement. Le macro radical (3) se forme, dans le cas d'échantillons amorphes, à une température supérieure à 203 K. Le radical (4) a été observé après irradiation aux UV. Le radical éthyle (4) indique que l'émission de H_2 s'accompagne sans doute d'autres molécules hydrocarbonées, comme l'éthane (ou/et ses équivalents insaturés).

II.4.2.b. Irradiation aux ions.

Les défauts induits dans le film, sous irradiation aux ions, ont été étudiés au laboratoire par Gaté [GAT.97]. Comme précédemment, on observe la formation d'insaturations : trans-vinylène, vinyle, vinylidène et alcyne. Les rendements pour des irradiations allant des ions C ($(dE/dx)_e=2,8 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$) aux ions Kr ($(dE/dx)_e=48 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$) sont les suivants : $G(\text{vinyle})=2,4 \times 10^{-1}$ à $3,4 \times 10^{-1}$; $G(\text{trans-V})=1,3 \times 10^{-1}$ à $2,7 \times 10^{-1}$; $G(\text{vinylidène})=1,4 \times 10^{-2}$ à $1,6 \times 10^{-1}$.

II.4.3. Le polystyrène.

II.4.3.a. Nature des défauts induits sous irradiation aux électrons.

Réticulation et scission.

Quand du PS est irradié sous vide aux électrons ou aux γ , sa masse moléculaire augmente. Le PS est donc un polymère qui réticule. Cependant, la présence d'un groupement aromatique confère à ce polymère une grande radiorésistance face aux radiations peu ionisantes. Si l'on compare les rendements de réticulation, $G(X)$, à ceux obtenus pour le PE, on constate que le rendement de réticulation du PS est environ 20 fois plus faible. Quant aux phénomènes de scission, ils sont pratiquement nuls dans la majorité des cas. Les valeurs des rendements de réticulation et de scission mentionnés dans la littérature sont généralement en bon accord (cf. tableau II.4).

Particule incidente	G(X)	G(S)	Référence
γ / électrons	$4,0 \times 10^{-2}$	0	[DAV.93] [CAL.92] [BRO.89]
γ / électrons	$5,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	[CLO.91]
γ	$5,0 \times 10^{-2}$		[PAR.73]

Tableau II.4 : Rendements de réticulation, $G(X)$, et de scission, $G(S)$, obtenus pour du PS irradié aux électrons et γ .

Notons cependant les valeurs surprenantes mentionnées par Guillet [GUI.85], pour lequel : $G(X)=2,0 \times 10^{-2}$ et $G(S)=4,0 \times 10^{-2}$, alors qu'il est admis que le PS est un polymère qui réticule et non qui scissionne.

Autres défauts.

Aux électrons, une bande à 825 cm^{-1} révèle la présence d'un cycle cyclohexadiène [PAR.73] ; une étude par spectroscopie UV indique la présence de groupements insaturés conjugués [PAR.73].

II.4.3.b. Nature des défauts induits sous irradiation aux ions.

Réticulation et scission.

La réticulation est un processus beaucoup plus efficace sous irradiation aux ions. Les scissions de chaîne semblent également davantage favorisées : par chromatographie, Calcagno [CAL.91] détecte des fragments de faible masse moléculaire.

Les rendements de réticulation augmentent avec le $(dE/dx)_e$ de l'ion. Calcagno [CAL.91] a déterminé un grand nombre de rendements $G(X)$, pour des irradiations allant des électrons ($2 \times 10^{-2} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) aux ions de fort $(dE/dx)_e$ ($\approx 5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). Le tableau II.5 résume quelques résultats obtenus dans la littérature. Les rendements $G(X)$ ont des valeurs assez dispersées, les différences proviennent sans doute des techniques de mesure utilisées (méthode de la dose gel ou mesure des distributions en poids moléculaire).

Klaumünzer [KLA.96] a relevé les évolutions de $G(X)$ et de $G(H_2)$ en fonction du pouvoir d'arrêt, d'après les données obtenues par Lewis [LEW.93]. Le rendement $G(X)$ est proportionnel au rendement $G(H_2)$, une telle attitude suggère des mécanismes communs de formation.

ions	$(dE/dx)_e$ MeV.mg ⁻¹ .cm ²	$(dE/dx)_n$ MeV.mg ⁻¹ .cm ²	$G(X)$	Référence
20 keV (électron) à 1,5 MeV (O)	$2,0 \times 10^{-2}$ à ≈ 5	0 à $\approx 3,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-2}$ à $3,0 \times 10^{-1}$	[CAL.91]
400 keV (Ar ⁺) / 200 keV (Ne ⁺) / 100 keV (He ⁺)	4,8/2,8/1,4	$1,9/7,5 \times 10^{-1}/0$	$3,0 \times 10^{-1}$	[BRO.89]
2,5 MeV (H ⁺)	$2,0 \times 10^{-1}$	≈ 0	$1,3 \times 10^{-1}$	[BOU.97]
118 MeV (C)	1,8	≈ 0	$4,1 \times 10^{-1}$	[BOU.97]
0,3 MeV (H), 68 eV.nm ⁻¹	$6,5 \times 10^{-1}$	≈ 0	$5,1 \times 10^{-2}$	[KLA.96]
0,4 MeV (Ar), 540 eV.nm ⁻¹	5,0	1,7	$3,0 \times 10^{-1}$	[KLA.96]
1,5 MeV (O), 970 eV.nm ⁻¹	9,0	≈ 0	$1,5 \times 10^{-1}$	[KLA.96]
6,5 MeV (Ar), 2550 eV.nm ⁻¹	24	$2,4 \times 10^{-1}$	$4,5 \times 10^{-2}$	[KLA.96]

Tableau II.5 : Rendements de réticulation, $G(X)$, obtenus pour du PS irradié aux ions.

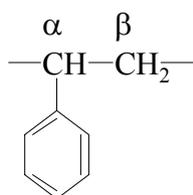
Autres défauts.

En ce qui concerne les défauts produits dans le PS irradié aux ions, on observe globalement les mêmes défauts que dans le cas du PE. Au laboratoire, Balanzat [BAL.96] a étudié les défauts induits dans un film de PS amorphe irradié aux ions Sn à $6,6 \text{ MeV} \cdot \text{Å}^{-1}$ ($(dE/dx)_e = 75 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). Par spectroscopie infrarouge, il observe une décroissance homogène de toutes les bandes de vibration du PS. Il y a formation d'alcyne avec un rendement approximatif de 1,0, de diènes (1950 cm^{-1}), de trans-vinylène (966 cm^{-1}), de vinylidènes (894 cm^{-1}) et de vinyles (991 cm^{-1}).

II.4.3.c. L'émission moléculaire.

Irradiation aux électrons.

Le principal gaz émis est H₂, mais son rendement de production est faible aux électrons et aux γ : $G(\text{H}_2)=3,0 \times 10^{-2}$ [CLO.91] et $G(\text{H}_2)=2,7 \times 10^{-2}$ [GUI.85]. Parkinson [PAR.73] propose un résumé des différents rendements $G(\text{H}_2)$ déterminés par différents auteurs sous irradiation aux γ : en moyenne $G(\text{H}_2) \approx 2,2 \times 10^{-2} - 2,6 \times 10^{-2}$. Une étude menée par Wall [WAL.57] sur du PS partiellement deutéré irradié aux γ , a montré que le rendement $G(\text{H}_2)$ était plus faible que dans le cas du PS non deutéré. Ceci implique donc un effet d'isotope. Après analyse du contenu en deutérium des gaz émis, en fonction de l'emplacement des atomes de deutérium dans le polymère, Wall a pu en déduire que 22,3% de H₂ émis provenait de la position α , 39,2% de la position β et 38,5% du cycle benzénique.



Parkinson [PAR.73] décrit également les effets de température sur $G(\text{H}_2)$. Pour une irradiation aux γ , $G(\text{H}_2)$ croît linéairement de $2,3 \times 10^{-2}$ (à -196°C) à $4,0 \times 10^{-2}$ (à 65°C) ; alors que dans ce domaine de température, $G(\text{X})$ est indépendant de la température. Pour de fortes températures, $G(\text{H}_2)$ diminue : $G(\text{H}_2)=3,1 \times 10^{-2}$ à 130°C .

En plus de l'émission de H₂, Keyser [KEY.64] a détecté par chromatographie en phase gaz, de très faibles quantités de benzène (C₆H₆) et de CH₄, pour du PS irradié aux γ : $G(\text{C}_6\text{H}_6)=8,0 \times 10^{-3}$ et $G(\text{CH}_4) \approx 10^{-5}$.

Irradiation aux ions.

Les rendements augmentent lors d'irradiations aux ions. Selon Parkinson [PAR.73], une augmentation du pouvoir d'arrêt (des γ à $2 \times 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, aux neutrons à $3,0 \times 10^{-1} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) accroît le rendement en H₂, celui-ci passe de $2,2 \times 10^{-2}$ à $1,4 \times 10^{-1}$. Il en va de même pour $G(\text{C}_6\text{H}_6)$ et $G(\text{CH}_4)$: $G(\text{C}_6\text{H}_6)=8,0 \times 10^{-3}$ (γ) et $G(\text{C}_6\text{H}_6)=2,7 \times 10^{-2}$ (neutrons) ; $G(\text{CH}_4)=10^{-5}$ (γ) et $G(\text{CH}_4)=3,5 \times 10^{-4}$ (neutrons).

Calcagno [CAL.92] présente l'évolution de $G(H_2)$ en fonction de l'énergie déposée par des ions : $G(H_2)$ passe de $4,0 \times 10^{-2}$ à $5,0 \times 10^{-1}$ quand l'énergie déposée passe de $9,5 \times 10^{-1} \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$ à plus de $1,9 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$; le seuil entre ces deux valeurs se situant vers $1,4-1,9 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Ces auteurs observent également l'émission de C_2H_2 . Le même phénomène de dépendance des rendements $G(H_2)$ et $G(C_2H_2)$ vis à vis du $(dE/dx)_e$ de l'ion a été observé par Venkatesan [VEN.87]. Les résultats obtenus montrent qu'effectivement les rendements augmentent lentement jusqu'à $1,9 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$ et présentent une forte hausse autour de $1,9 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Les études réalisées par Lewis et al fournissent de nombreuses autres valeurs de $G(H_2)$ (cf. tableau II.6).

ions	$(dE/dx)_e$ $\text{MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$	$(dE/dx)_n$ $\text{MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$	$G(H_2)$	Référence
1 MeV (Ar)	5,5	1,8	$9,0 \times 10^{-1}$	[LEW.96]
500 keV (Ar)	4,0	2,5	$7,0 \times 10^{-1}$	[LEW.93]
200 keV (Ar)	2,8	3,5	$8,0 \times 10^{-1}$	[LEW.93]
0,35 MeV (B)	2,5	$2,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-1}$	[LEW.96]
0,2 MeV (He) / 0,4 MeV (He)	1,3 et 1,6	≈ 0	$1,9 \times 10^{-1}$ / $2,2 \times 10^{-1}$	[LEW.96]

Tableau II.6 : Rendements en hydrogène moléculaire, $G(H_2)$, produit par des films de PS irradiés aux ions.

Lewis [LEW.93] a mesuré quantitativement les gaz émis de cibles de PS (naturel et deutéré) irradiées par des ions Ar^+ . Les gaz ont été analysés par RGA-SM, ce sont essentiellement H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_4 et C_6H_6 (et leur forme deutérée dans le cas du PS deutéré). Le tableau II.7 permet de comparer les rendements obtenus par Lewis à ceux obtenus par Venkatesan [VEN.87]. Ces résultats montrent que les rendements gazeux sont fortement dépendants du pouvoir d'arrêt de l'ion incident.

Selon Lewis [LEW.93], la molécule CH_4 provient de scissions sur la chaîne du polymère. Les masses $m=40$ (C_3H_4) et $m=50$ (C_4H_2) présentent une forte intensité sur le spectre de masse expérimental. Elles correspondent probablement à des hydrocarbures insaturés :

propyne et butadiyne. Le spectre de masse indique que ces gaz suivent généralement le même comportement que celui de l'acétylène, ils proviennent donc probablement tous du groupement aromatique. Quant au gaz C₆H₆, il vient directement du groupement aromatique.

PS	100 keV (He ⁺)	200 keV (Ar ⁺)	200 keV (Ar ⁺)	500 keV (Ar ⁺)	1 MeV (Ar ⁺)
(dE/dx) _e MeV.mg ⁻¹ .cm ²	1,8	2,8	2,8	4,0	5,5
(dE/dx) _n MeV.mg ⁻¹ .cm ²	≈0	3,5	3,5	2,5	1,8
référence	[VEN.87]	[VEN.87]	[LEW.93]	[LEW.93]	[LEW.93]
H ₂	3,0×10 ⁻¹	1,15	8,0×10 ⁻¹	7,0×10 ⁻¹	9,0×10 ⁻¹
CH ₄	≈0	1,2×10 ⁻²	3,0×10 ⁻²	2,0×10 ⁻²	3,0×10 ⁻²
C ₂ H ₂	2,0×10 ⁻²	6,1×10 ⁻¹	3,3×10 ⁻¹	2,5×10 ⁻¹	3,0×10 ⁻¹
C ₃ H ₅	≈0	4×10 ⁻³			
C ₆ H ₆	4,0×10 ⁻²	1,5×10 ⁻²	4,0×10 ⁻²	3,0×10 ⁻²	3,0×10 ⁻²
C ₈ H ₈	0	1,1×10 ⁻²			

Tableau II.7 : Rendements de différents gaz, émis de films de PS irradiés aux ions.

Bibliographie du chapitre II.

- [AHL.53] N.H.E. Ahlers, R.A. Brett, N.G. Mc Taggart, J. Appl. Chemistry, (1953), pp. 433-443.
- [BAB.97] A. Babanaldandi, D.J.T. Hill, A.K. Whittaker, Pol. Degradation and Stability, (1997), 58, p. 203.
- [BAL.94] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Le Moël, N. Betz, Nucl. Instr. and Meth. B 91, (1994), pp. 140-145.
- [BAL.95] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, Nucl. Instr. and Meth. B 105, (1995), pp. 46-54.
- [BAL.96] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Bouquerel, J. Devy, Chr. Gaté, Nucl. Instr. and Meth. B 116, (1996), pp. 159-163.
- [BOU.97] S. Bouffard, E. Balanzat, C. Leroy, J.P. Busnel, G. Guevelou, Nucl. Instr. and Meth. B 131, (1997), pp. 79-84.
- [BOU.94] A. Bouquerel, rapport de stage, CIRIL, 1994.
- [BRO.89] W.L. Brown, Nucl. Instr. and Meth. B 37/38, (1989), pp. 270-274.
- [BUD.71] M. Budzol, M. Dole, Journal of Physical Chemistry, (1971), Vol. 75, 11, pp. 1671-1676.
- [BUS.96] W.K. Busfield, G.S. Watson, dans : Irradiation of Polymers, Fundamentals and Technological Applications, R.L. Clough & S.W. Shalaby (Eds.), ACS Symposium Series 620, (1996), Chap. 5.
- [CAL.91] L. Calcagno, G. Foti, Nucl. Instr. and Meth. B 59/60, (1991), pp. 1153-1158.
- [CAL.92] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, Nucl. Instr. and Meth. B 65, (1992), pp. 413-422.
- [CHA.60] A. Charlesby, Atomic Radiation and Polymers, Pergamon, London, (1960).
- [CHA.87] A. Charlesby, dans : Radiation Chemistry, Principles and Applications, Farhataziz & Michael A.J. Rodgers (Eds.), VCH, (1987), Chap. 15.
- [CHA.88] A. Chapiro, Nucl. Instr. and Meth. B 32, (1988), pp. 111-114.
- [CHA.91] A. Charlesby, dans : Irradiation Effects on Polymers, D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, (1991), Chap. 2.
- [CLO.91] R.L. Clough, K.T. Gillen, dans : Irradiation Effects on Polymers, D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, (1991), Chap. 3.
- [DAV.93] J. Davenas, Solid State Phenomena, (1993), Vol. 30 & 31, pp. 317-354.
- [DOL.72] M. Dole, dans : M. Dole, The Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press, (1972), Vol. I, Chap. 14.

- [FON.84] L.M. Fontaine, P. Claes, B. Tilquin, Radiation Effects, (1984), Vol. 83, pp. 99-112.
- [FOS.93] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, Les Radicaux Libres en Chimie Organique, Masson, (1993).
- [GAT.97] C. Gaté, thèse de l'université de Caen, (1997).
- [GEY.73] D.O Geymer, dans : The Radiation Chemistry of Macromolecules, M. Dole (Ed.), Academic Press, (1973), Vol. II.
- [GIL.91] K.T. Gillen, R.L. Clough, dans : Irradiation Effects on Polymers, D.W. Clegg & A.A. Collyer (Eds.), Elsevier, (1991), Chap. 4.
- [GUI.85] J. Guillet, dans : Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, (1985), Chap. 14.
- [KAN.67] Y. Kang, O. Saito, M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., (1967), 89, p. 1980.
- [KEY.64] R.M. Keyser, W.K. Kirkland, W.W. Parkinson, Oak Ridge Nat. Lab. Reactor Chem. Div. Ann. Progr. Rep., ORNL-3591, (1964), p. 224.
- [KIE.90] J. Kiefer, Biological Radiation Effects, Springer-Verlag, (1990).
- [KLA.96] S. Klaumünzer, Q.Q. Zhu, W. Schnabel, G. Schumacher, Nucl. Instr. and Meth. B 116, (1996), pp. 154-158.
- [KLO.84] W. Klöpffer, Introduction to Polymer Spectroscopy, Springer-Verlag, (1984).
- [LEW.91] M.B. Lewis, E.H. Lee, Nucl. Instr. and Meth. B 61, (1991), pp. 457-465.
- [LEW.92] M.B. Lewis, E.H. Lee, Nucl. Instr. and Meth. B 69, (1992), pp. 341-348.
- [LEW.93] M.B. Lewis, E. H. Lee, Journal of Nuclear Materials 203, (1993), pp. 224-232.
- [LEW.94] M.B. Lewis, E.H. Lee, G.R. Rao, Journal of Nuclear Materials 211, (1994), pp. 46-51.
- [LEW.96] M.B. Lewis, W.A. Coghlan, Journal of Nuclear Materials 228, (1996), pp. 302-317.
- [LIC.90] A. Licciardello, O. Puglisi, L. Calcagno, G. Foti, Nucl. Instr. and Meth. B 46, (1990), p. 338.
- [LYO.67] B.J. Lyons, Polymer Prepr. Amer. Chem., (1967), 8, p. 672.
- [LYO.93] B.J. Lyons, W.C. Johnson, dans : Irradiation of Polymeric Materials, E. Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell (Eds.), ACS Symposium Series 527, (1993), Chap.5.
- [MAN.72] L. Mandelkern, dans : M. Dole, The Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press, (1972), Vol. I, Chap. 13.
- [ODO.91] J.H. O'Donnell, dans : Radiation Effects on Polymers, R.L. Clough & S.W. Shalaby (Eds.), ACS Symposium Series 475, (1991), Chap. 24.

- [PAR.70] R.H. Partridge, *J. Chem. Phys.*, (1970), 52, pp. 1277, 2485, 2491, 2501.
- [PAR.72] R.H. Partridge, dans : M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, (1972), Vol. I, Chap. 3.
- [PAR.73] W.W. Parkinson, R.M. Keyser, dans : *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, M. Dole (Ed.), (1973), Vol. II, Chap. 5.
- [RAN.77] B. Rånby, J.F. Rabek, *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1977), p. 193.
- [REI.93] E. Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell, David J.T. Hill, dans : *Irradiation of Polymeric Materials*, E. Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell (Eds.), ACS Symposium Series 527, (1993), Chap.1.
- [SAU.76] Saussey, Lamotte, Lavalley, *Spectrochimica Acta*, (1976), Vol. 32A, pp. 763-775.
- [SCH.78] W. Schnabel, dans : *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H.H.G. Jellinek (Ed.), Elsevier, (1978), Chap. 4.
- [STE.97] T. Steckenreiter, E. Balanzat, H. Fuess, C. Trautmann, *Nucl. Instr. and Meth. B* 131, (1997), pp. 159-166.
- [TAB.91] Y. Tabata, dans : *Radiation Effects on Polymers*, R.L. Clough & S.W. Shalaby (Eds.), ACS Symposium Series 475, (1991), Chap. 2.
- [TAB.93] Y. Tabata, dans : *Irradiation of Polymeric Materials*, E. Reichmanis, C.W. Frank, J.H. O'Donnell (Eds.), ACS Symposium Series 527, (1993), Chap. 3.
- [TIL.91a] B. Tilquin, *J. Chim. Phys.*, (1991), 88, p. 1209.
- [TIL.91b] B. Tilquin, J. de Doncker, *J. Chim. Phys.*, (1991), 88, pp. 1195-1207.
- [TOR.98a] L. Torrasi, *Radiation Effects & Defects in solids*, (1998), Vol. 145, p. 285.
- [TOR.98b] L. Torrasi, *Radiation Effects & Defects in solids*, (1998), Vol. 145, p. 271.
- [UNG.81] G. Ungar, *Journal of Material Science*, (1981), 16, pp. 2635-2656.
- [VEN.85] T. Venkatesan, *Nucl. Instr. and Meth. B*7/8, (1985), pp. 461-467.
- [VEN.87] T. Venkatesan, L. Calcagno, B.S. Elman, G. Foti, dans : *Ion Beam Modification of Insulators*, P. Mazzoldi & G. Arnold (Eds.), Elsevier, Amsterdam, (1987), Chap. 8, p. 301.
- [WAL.57] L.A. Wall, D.W. Brown, *The Journal of Physical Chemistry*, (1957), Vol. 61, number 2, p 129.
- [WIL.72] F. Williams, dans : M. Dole, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, (1972), Vol I, Chap. 2.
- [WIL.91] J.L. Williams, dans : *Radiation Effects on Polymers*, R.L. Clough & S.W. Shalaby (Eds.), ACS Symposium Series 475, (1991), Chap. 35.

CHAPITRE III. Techniques expérimentales.

III.1. Introduction.

La spectrométrie de masse, grâce à sa grande flexibilité, à sa rapidité d'analyse et à sa sensibilité, est tout à fait indiquée pour l'analyse de mélanges gazeux. Elle se trouve parfois couplée à une technique de séparation (chromatographie). Le couplage de ces deux méthodes et leur mise en ligne sont compliqués à mettre en œuvre. De plus dans notre cas, les molécules à identifier sont a priori connues ; en effet, d'après la structure de nos polymères, nous avons établi une liste des molécules hydrocarbonées étant susceptibles de se former suite aux différentes ruptures de liaisons possibles dans le polymère. Nos polymères ne contenant pas d'hétéroatomes, nous n'attendons pas de composés isobares. Nos hypothèses se basent donc essentiellement sur l'absence de composés cycliques, et nous considérerons que seules les molécules stables sont détectées. L'utilisation du spectromètre de masse seul nous a donc paru envisageable pour identifier les molécules produites. C'est d'ailleurs la configuration généralement utilisée dans les études d'émission moléculaire induite par l'irradiation avec des ions de basse vitesse. La fragmentation des molécules lors de l'ionisation, par impact électronique, dans l'analyseur est la réelle difficulté de cette approche sans séparation chromatographique. Un même ion peut être un fragment commun de nombreuses molécules mères présentes dans le mélange. Nous avons essayé de minimiser ce phénomène en diminuant l'énergie des électrons produisant l'ionisation et nous avons établi une méthode d'ajustement des spectres expérimentaux à partir de spectres de gaz purs obtenus au laboratoire. Ceci nous a permis d'estimer les proportions relatives des différents gaz dans le mélange émis sous irradiation. Notre montage expérimental en ligne ne nous permettait pas l'obtention de rendements gazeux absolus.

Nous avons mis en œuvre une technique d'analyse plus originale de l'émission gazeuse : la spectroscopie infrarouge gaz. Pour cela nous avons dû concevoir une cellule d'irradiation permettant l'analyse en ligne des gaz émis. La spectroscopie infrarouge s'est avéré être une technique d'analyse très concluante en ce sens qu'elle permet une identification directe des gaz émis, et leur quantification au sein du mélange est beaucoup plus facile. L'analyse des gaz est faite par comparaison à une bibliothèque de spectres de gaz purs obtenue au laboratoire.

Dans un premier temps, nous expliquerons ce qu'est la spectrométrie de masse, en considérant l'appareillage utilisé. Le principe de l'analyse gazeuse par spectrométrie de masse est illustré en traitant l'exemple d'un film de polybutène irradié aux ions ^{58}Ni . La théorie relative à la spectroscopie infrarouge est ensuite traitée. Le dispositif expérimental conçu pour l'analyse des gaz par infrarouge est présenté en détail. La procédure d'analyse des gaz émis est également expliquée au travers d'exemples. La fin de ce chapitre détaille l'ensemble des polymères étudiés et les conditions des irradiations.

III.2. Spectrométrie de masse.

Le spectromètre de masse permet de mesurer le rapport masse/charge (m/q) d'un ion et de déterminer son abondance. Lorsqu'une molécule polyatomique est introduite dans l'appareil, son ionisation produit généralement plusieurs types de fragments ioniques de masses différentes. Le relevé des abondances de ces ions en fonction de leur rapport m/q constitue le spectre de masse. D'un point de vue analytique, un tel spectre permet de caractériser et de doser la substance contenue dans l'échantillon, de déterminer sa masse moléculaire, et d'identifier certains éléments structuraux.

Le pic le plus intense du spectre de masse est le pic de base ; celui correspondant au rapport $(m_0/q)=m_0$ (si $q=+1$) est le pic parent ou pic moléculaire, car il correspond à la masse molaire m_0 de la molécule non fragmentée. Un pic fragment résulte d'une cassure de la molécule et apparaît toujours à une masse $m < m_0$. Il existe aussi des pics isotopiques. Ils résultent de la présence d'un isotope d'un des éléments présents dans la molécule (^{13}C , D).

De manière générale, les abondances relatives des différents pics sont exprimées par rapport au pic de base auquel on attribue la valeur 100 (ou 1). Les intensités des différents pics sont donc exprimées en pourcentage (ou fraction) du pic de base.

III.2.1. Appareillage.

Un spectromètre de masse détecte des ions produits à partir de la substance à analyser, en l'occurrence un gaz dans notre cas. Il les trie au moyen de combinaisons variées de champs électriques et magnétiques, en fonction de leur rapport m/q . L'appareil en lui-même est très simple : il est constitué d'une source d'ions, d'un analyseur et d'un détecteur. Dans notre cas, le spectromètre de masse est un QMS 200, de type Prisma de Balzers, utilisant une source d'ionisation par impact électronique et un analyseur quadripolaire.

Dans les conditions classiques d'analyse, la probabilité d'ionisation est proportionnelle à la section efficace d'ionisation. La valeur de la section efficace d'ionisation croît avec l'énergie des électrons jusqu'à atteindre un maximum vers $E_e=70$ eV, puis décroît. Autour de 70 eV, l'utilisateur bénéficie d'une section efficace importante et indépendante de l'énergie des électrons. Pour l'identification de molécules inconnues, la fragmentation est importante car elle permet de reconstituer la molécule par l'identification de ses différents groupements. Dans ce type de recherche, il est donc préférable de travailler à des énergies électroniques supérieures à 70 eV.

Dans notre cas, le but étant de reconnaître la présence de certaines molécules, a priori connues, la fragmentation est à éviter. Nous recherchons essentiellement à obtenir les masses moléculaires des molécules produites sous irradiation, ceci pour une identification directe et sans ambiguïté. Pour réduire le phénomène de fragmentation, nous avons donc diminué l'énergie des électrons à 40 eV, limite de fonctionnement du spectromètre. Des calibrations faites avec des hydrocarbures et des gaz rares, montrent que le phénomène de double ionisation est négligeable à 40 eV. Cependant, la fragmentation des molécules est toujours présente, surtout pour les molécules lourdes (contenant plus de trois atomes de carbone).

Le spectromètre de masse que nous avons utilisé possède deux détecteurs différents : une cage de Faraday et un channeltron. Nous avons uniquement travaillé avec le channeltron ; il s'agit d'un multiplicateur d'électrons à électrode continue. Le channeltron présente une certaine dérive : nous avons constaté que, d'un jour sur l'autre, pour une même pression d'introduction d'un gaz donné et pour une même tension du channeltron, l'intensité mesurée pour un rapport m/q donné, varie.

Lors de l'établissement de la bibliothèque de spectres de masse de référence, nous avons donc travaillé de manière à ce que le rendement de détection du channeltron soit constant (cf. annexe 1). Par contre, lors des expériences d'irradiation, le réglage du gain à l'aide d'une fuite calibrée étant compliqué à mettre en œuvre, il n'a pas été réalisé. Nous n'avons donc pas pu faire de mesures quantitatives de pressions partielles, qui nous auraient permis de déterminer les rendements radiochimiques. Par contre, les fractions relatives des gaz émis sont exactes.

III.2.2. Analyse des mélanges gazeux émis de films polymère irradiés aux ions lourds.

III.2.2.a. Dispositif expérimental.

Les expériences ont été réalisées dans une enceinte à vide de volume ≈ 4 l (cf. figure III.1). Le vide primaire est réalisé avec une pompe à membrane sèche. L'enceinte est ensuite pompée par une pompe turbomoléculaire Balzer TMU 260, de vitesse nominale de pompage (N_2) $230 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$; le vide atteint est typiquement de 10^{-8} mbar. La chambre est isolée du vide de l'accélérateur par une fenêtre en havar de $4,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Compte tenu de la géométrie de la chambre (cf. figure III.1), la probabilité pour qu'un ion ou une molécule émis de la surface atteigne directement la source, est très faible.

La tension du channeltron est fixée à 1200 V dans le cas des irradiations aux ions ^{58}Ni , et à 1500 V lors des irradiations aux ions ^{15}N .

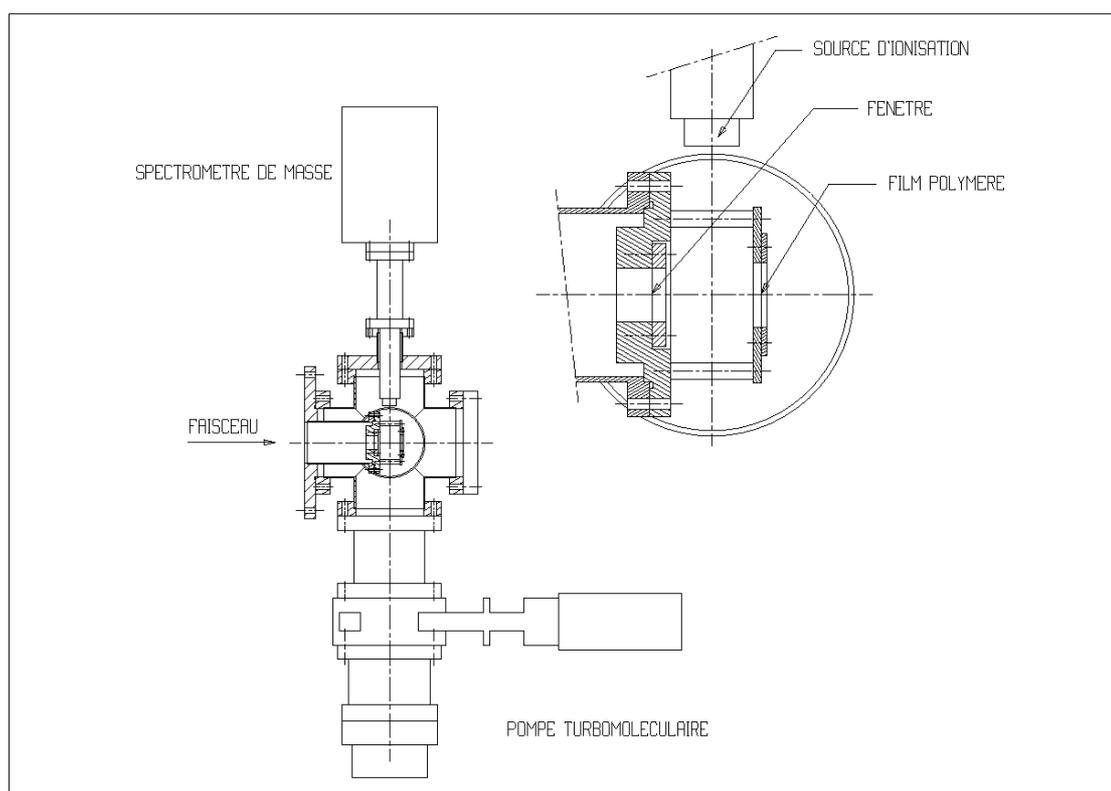


Figure III.1 : Schéma du dispositif expérimental d'analyse par spectrométrie de masse des molécules émises de films polymères sous irradiation.

III.2.2.b. Analyse des spectres expérimentaux, principe général.

L'analyse du spectre de masse du gaz résiduel contenu dans la chambre d'irradiation a été réalisée en utilisant des spectres d'hydrocarbures acycliques et purs. Ceux-ci constituent ce que l'on appelle une matrice de référence (cf. annexe 2) : elle comporte 22 colonnes, chacune d'elle correspondant à un gaz (indice i), et 37 lignes qui correspondent chacune à la masse M d'un fragment ionique donné. Les gaz de référence comprennent les alcanes, alcènes, alcynes et diènes ayant jusqu'à cinq atomes de carbone. Le tableau III.1 résume l'ensemble des composés de référence en notre possession ; la croix indique les gaz utilisés pour l'analyse en spectrométrie de masse ou en spectroscopie infrarouge. Les molécules sont regroupées selon le nombre d'atomes de carbone qu'elles comportent : C1 désigne le méthane uniquement, C2 désigne les molécules constituées de deux atomes de carbone, etc. Parmi les molécules en C3

et C4, nous avons deux diènes (deux doubles liaisons) : propadiène et 1,3-butadiène. Les molécules comprenant deux triples liaisons (butadiyne) ne sont pas encore incluses dans nos références. La bibliothèque de référence est plus importante dans le cas de la spectrométrie de masse, car nous possédons les spectres de masse de composés en C5.

La matrice de référence comprend, pour chaque gaz, toutes les intensités ioniques (I) mesurées pour chaque fragment de masse M formé. Dans cette matrice, toutes les intensités sont normées à celle du pic de base. Ces spectres de référence, mesurés par nous-mêmes, ont été obtenus par injection, à une pression connue, des gaz purs au travers d'une fuite, de conductance connue, débouchant dans une enceinte sous vide reliée à un spectromètre de masse. Le régime d'écoulement du gaz dans la fuite et dans l'enceinte est moléculaire. Le flux gazeux (qg_i) est calculé à partir de la conductance de la fuite et de la différence de pression entre les deux enceintes (cf. annexe 1).

La composition du mélange gazeux expérimental est obtenue par une procédure d'ajustement utilisant une méthode des moindres carrés, réalisée grâce au programme « solveur » du logiciel Excel. Dans cette méthode d'analyse, le spectre expérimental est considéré comme étant une combinaison linéaire de spectres de masse de gaz purs. Le programme d'ajustement recherche donc la meilleure combinaison linéaire possible entre les spectres de masse des gaz constituant la matrice de référence, pour se rapprocher au mieux du spectre expérimental. Des coefficients de pondération (a_i) sont ainsi déterminés pour chaque gaz de référence. Ces coefficients permettent de calculer la fraction relative d'un gaz donné dans le mélange expérimental.

Il est cependant difficile d'exclure toute ambiguïté du résultat obtenu par cette procédure d'ajustement. Car, dans la plupart des cas, nous avons pu éliminer certains composants, de contribution mineure, et dont la présence semblait improbable, et ceci sans diminuer la qualité du spectre ajusté. En procédant ainsi, nous espérons obtenir un résultat plus fiable.

	gaz	formule	SM	FTIR
C1	méthane	CH ₄	×	×
C2	éthane	C ₂ H ₆	×	×
	éthylène	C ₂ H ₄	×	×
	acétylène	C ₂ H ₂	×	×
C3	propane	C ₃ H ₈	×	×
	propylène	C ₃ H ₆	×	×
	propadiène	C ₃ H ₄	×	×
	propyne	C ₃ H ₄	×	×
C4	butane	C ₄ H ₁₀	×	×
	isobutane	C ₄ H ₁₀	×	×
	1-butène	C ₄ H ₈	×	×
	2-butène	C ₄ H ₈	×	×
	isobutène	C ₄ H ₈	×	×
	1-butyne	C ₄ H ₆	×	×
	2-butyne	C ₄ H ₆		×
	1,2-butadiène	C ₄ H ₆		
	1,3-butadiène	C ₄ H ₆	×	×
C5	pentane	C ₅ H ₁₂	×	
	1-pentène	C ₅ H ₁₀	×	
	2-pentène	C ₅ H ₁₀	×	
	2-méthyl butane	C ₅ H ₁₁	×	
	2-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀	×	
	2-méthyl 2-butène	C ₅ H ₁₀	×	
	3-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀	×	

Tableau III.1 : Ensemble des gaz de référence utilisés (selon la croix) pour l'analyse des spectres expérimentaux obtenus par spectrométrie de masse (SM) ou par spectroscopie infrarouge (FTIR). Seuls figurent ici les composés en C5 en notre possession, car d'autres molécules en C5 existent et nous ne pouvons pas toutes les lister.

III.2.2.c. Procédure d'analyse et exemple.

Un spectre de masse mesurant l'intensité des ions (m/q) est d'abord réalisé pendant une première irradiation très brève du film polymère. Ce spectre nous permet d'identifier les principaux pics qui apparaissent sous irradiation, c'est à dire les rapports m/q significatifs. Un exemple est représenté sur la figure III.2, dans le cas d'un film de PB irradié aux ions ⁵⁸Ni. Sur ce spectre, nous voyons très clairement apparaître des massifs de pics. Ils correspondent :

i) aux ions en C1, c'est à dire C⁺ de masse 12 à CH₄⁺ de masse 16, les masses 17 et 18 sont

respectivement dues à OH^+ et à H_2O^+ ; ii) aux ions en C2, de l'ion C_2^+ de masse 24 à l'ion C_2H_6^+ de masse 30, et ainsi de suite jusqu'aux ions composés de cinq atomes de carbone. La gamme de détection s'arrête à 130, bien que dès la masse 72 nous soyons confrontés à des composés isobares : la masse 72 correspond en effet à deux ions différents, $\text{C}_5\text{H}_{12}^+$ et C_6^+ . A partir de cette valeur, on ne peut plus donner une seule formule chimique pour certains ions. Ce balayage en m/q permet de sélectionner les ions les plus intenses parmi chaque massif.

Avant toute nouvelle irradiation, l'enceinte est pompée et un spectre de masse du vide résiduel est réalisé. La figure III.3 présente le spectre de masse du vide résiduel régnant dans l'enceinte avant irradiation d'un film de PB aux ions ^{58}Ni . Nous suivons ensuite l'évolution, en fonction du temps, de l'intensité ionique $I(m/q)$ d'un groupe d'ions donné, avant, pendant et après l'irradiation.

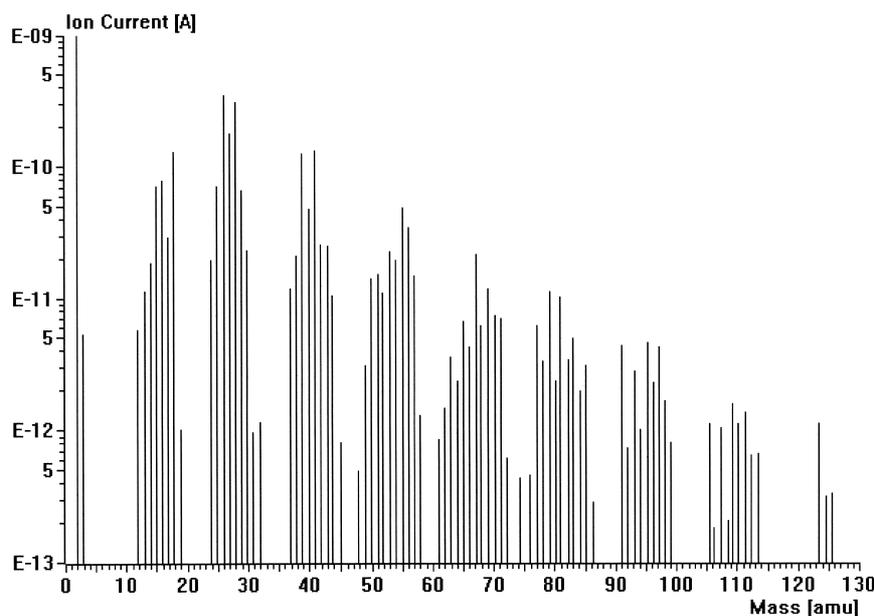


Figure III.2 : Spectre de masse obtenu suite à l'irradiation d'un film de PB aux ions ^{58}Ni .

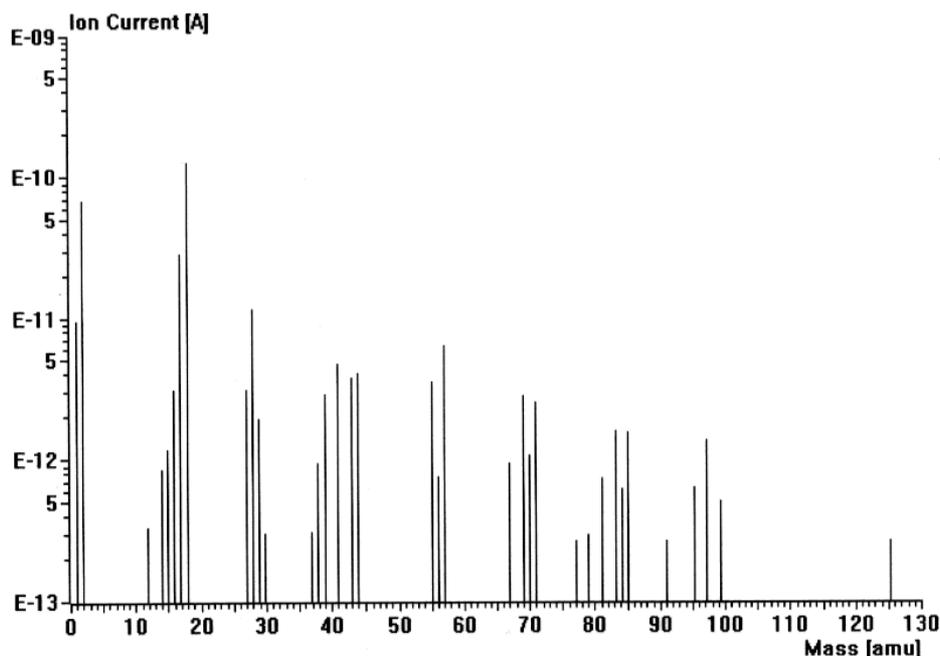


Figure III.3 : Spectre de masse du vide résiduel, avant irradiation d'un film de PB.

Les intensités de tous les ions significatifs produits pendant l'irradiation (i.e. dont l'intensité est supérieure à $\approx 10^{-12}$ A) sont mesurées 2 minutes après le début de l'irradiation, à partir des courbes $I(m/q)$ réalisées en fonction du temps. Le choix de ce temps n'est pas fait au hasard. En effet, les courbes $I(m/q)$ réalisées avant, pendant et après l'irradiation, montrent que les intensités ioniques atteignent, plus ou moins rapidement, une valeur constante sous irradiation (excepté $I(2)$). Les intensités sont donc relevées quand l'état stationnaire est atteint par tous les ions produits dans la source. Ce phénomène est décrit en détail au chapitre IV §IV.2.

Après avoir soustrait les valeurs des intensités correspondant aux ions issus du vide initial, les intensités ioniques sont normées à celle du pic de base. Le pic de base correspond ici à l'ion le plus intense après H_2^+ . En effet, l'ion H_2^+ ne présentant pas d'état stationnaire sous irradiation, nous ne le prendrons pas en compte (cf. §IV.2.1.a).

A partir de ces données, nous recréons le spectre de masse du mélange gazeux émis par chaque polymère après 2 minutes d'irradiation (cf. figure III.4). Ce spectre est alors ajusté, selon le principe décrit précédemment (cf. §III.2.2.b). Les coefficients de pondération a_i ,

obtenus par la procédure d'ajustement, permettent de calculer le flux, à une constante près, de chaque gaz constituant le mélange expérimental :

$$qg_i \left[\text{mol.s}^{-1} \right] = \frac{a_i \times I^{\text{exp}}(M^*)}{\text{coef}_i(M^*)} \times C_{\text{ch}}$$

où a_i est le coefficient de pondération d'un gaz i , déterminé par le programme d'ajustement ; $I^{\text{exp}}(M^*)$ est l'intensité correspondant au pic de base du spectre expérimental ; $\text{coef}_i(M^*)$ est un paramètre défini pour chaque gaz, et C_{ch} est une constante inconnue relative à la dérive du channeltron (pour plus de détails se référer à l'annexe 1). M^* désigne ici le rapport m/q relatif au pic de base.

Exemple : Irradiation d'un film de polybutène par des ions ^{58}Ni .

Le spectre de masse obtenu après 2 minutes d'irradiation est représenté sur la figure III.4 ; les intensités des différents fragments ont été classées dans l'ordre décroissant pour mieux distinguer le pic de base et les fragments majoritaires. Après analyse de ce spectre, nous constatons que certains gaz de référence ont un coefficient a_i égal à zéro, ils ne sont donc pas présents dans le mélange gazeux expérimental.

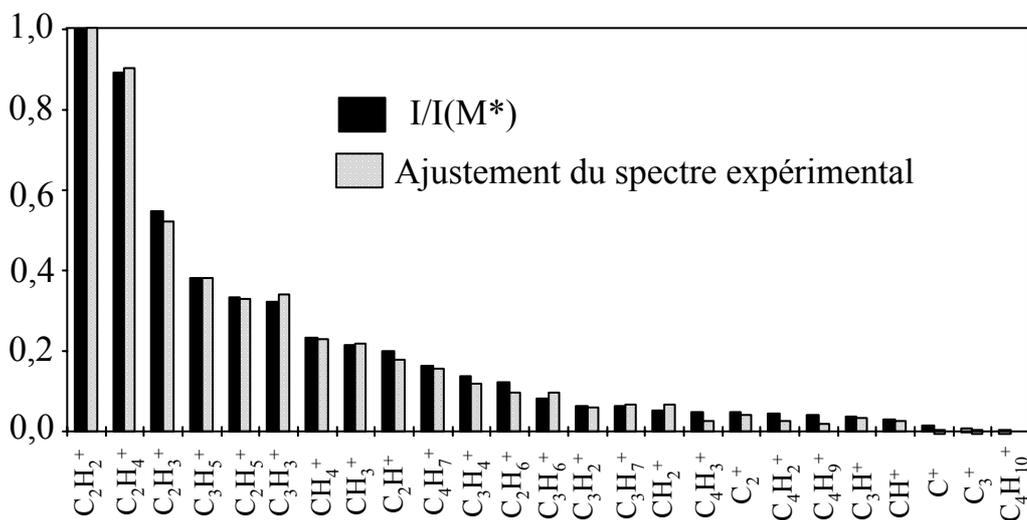


Figure III.4 : Spectre de masse du mélange gazeux émis d'un film de PB irradié aux ions ^{58}Ni , $(dE/dx)_e=39 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Les intensités ioniques expérimentales, mesurées 2 minutes après le début de l'irradiation, sont normées à l'intensité maximale ($I(\text{C}_2\text{H}_2^+)$), barres noires. Les barres en grisé correspondent au spectre d'ajustement réalisé à partir des spectres de référence. La composition du mélange gazeux est donnée dans le tableau III.2.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.2. On y a reporté les différents gaz identifiés dans le mélange gazeux produit sous irradiation, et la masse de l'ion constituant le pic de base de chaque gaz ; les coefficients a_i ; le paramètre $\text{coef}_i(M^*)$ déterminé pour chaque gaz de référence ; l'intensité mesurée expérimentalement pour l'ion correspondant au pic de base de chaque gaz de référence ; le flux du gaz considéré déterminé, à une constante près, par calcul.

Le flux qg_i permet d'estimer la proportion relative de chaque gaz dans le mélange. Il ne représente pas une valeur absolue et ne permet donc pas le calcul de rendements radiochimiques.

Gaz	Pic de base	a_i	$\text{coef}_i(M^*)$	$I^{\text{exp}}(M^*)$	qg_i	%
méthane	16 (CH_4^+)	0,214	0,89	$9,20 \times 10^{-11}$	$2,20 \times 10^{-11}$	5,3
éthane	28 (C_2H_4^+)	0,414	1,60	$3,50 \times 10^{-10}$	$9,10 \times 10^{-11}$	22
propane	29 (C_2H_5^+)	0,135	1,03	$1,30 \times 10^{-10}$	$1,70 \times 10^{-11}$	4
2-méthyl butane	43 (C_3H_7^+)	0,030	1,35	$2,50 \times 10^{-11}$	$5,60 \times 10^{-13}$	0,1
1-butène	41 (C_3H_5^+)	0,294	1,12	$1,50 \times 10^{-10}$	$3,90 \times 10^{-11}$	9,5
2-méthyl 1-butène	55 (C_4H_7^+)	0,107	1,45	$6,40 \times 10^{-11}$	$4,80 \times 10^{-12}$	1,1
éthylène	28 (C_2H_4^+)	0,230	1,09	$3,50 \times 10^{-10}$	$7,40 \times 10^{-11}$	18
butadiène	39 (C_3H_3^+)	0,016	0,82	$1,30 \times 10^{-10}$	$2,50 \times 10^{-12}$	0,6
propadiène	40 (C_3H_4^+)	0,077	1,19	$5,40 \times 10^{-11}$	$3,50 \times 10^{-12}$	0,8
acétylène	26 (C_2H_2^+)	0,728	1,77	$3,90 \times 10^{-10}$	$1,60 \times 10^{-10}$	39

Tableau III.2 : Résultats de la procédure d'ajustement du spectre de masse du mélange gazeux émis d'un film de PB irradié aux ions ^{58}Ni . La dernière colonne donne une estimation des proportions relatives de chaque gaz dans le mélange expérimental.

III.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

III.3.1. Principe de la spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière.

En spectroscopie infrarouge, les molécules sont irradiées par toute une gamme de fréquences. Elles ne sont cependant capables d'absorber que les énergies correspondant aux fréquences spécifiques de vibration-rotation de la molécule. La fréquence d'absorption dépend donc de la fréquence de vibration et/ou de rotation de la molécule, et l'intensité de l'absorption dépend de l'efficacité du transfert d'énergie entre le photon et la molécule. L'efficacité du transfert d'énergie est fonction de la variation du moment dipolaire moléculaire (μ) induit par la vibration-rotation de la molécule.

III.3.1.a. Spectre de vibration.

Le champ électrique du photon incident exerce des forces sur les charges de la molécule, et par définition, les forces sur des charges opposées s'exercent dans des directions opposées. Ces forces tendent donc à modifier l'espacement entre les charges positives et négatives de la molécule, et obligent le moment dipolaire de la molécule à osciller à la même fréquence que le photon. Ces oscillations du moment dipolaire activent alors les vibrations de la molécule.

Les niveaux vibratoires correspondent à l'infrarouge moyen (entre 400 cm^{-1} et 5000 cm^{-1}). On considère dans une première approximation qu'une molécule comportant N atomes est constituée de $3N-6$ vibreurs indépendants que l'on peut assimiler à des oscillateurs harmoniques. L'énergie de vibration s'écrit alors :

$$E_{\text{vibration}} = \sum h\nu_i \times \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

où v_i est le nombre quantique de vibration (i variant de 1 à $3N-6$), ν_i la fréquence de vibration, et h est la constante de Planck, $h=6,63 \times 10^{-34}$ J.s. La transition du niveau vibratoire $v=0$ au niveau $v=1$ est largement privilégiée car le niveau $v=0$ est le seul notablement peuplé à

température ambiante. Il est aussi possible d'avoir d'autres transitions dites harmoniques, donnant des bandes d'absorption beaucoup moins intenses, et correspondant aux transitions $v=0$ à $v=2$, $v=0$ à $v=3$ etc. Si la température est suffisamment élevée, des niveaux supérieurs peuvent être peuplés et on observe alors des transitions du type $v=1$ à $v=2$.

Chaque transition vers un état excité donne lieu à une bande d'absorption. La fréquence correspondant à cette bande caractérise un type de vibration et un type de liaison donnée.

III.3.1.b. Spectre de rotation.

Pour absorber un rayonnement infrarouge, la molécule en rotation doit avoir un moment dipolaire permanent. Pour qu'il y ait un accroissement de l'énergie de rotation de la molécule, il faut que l'énergie du photon, E_p , soit égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de rotation, ΔE_r , soit :

$$\Delta E_r = E_p = h\nu_p = hc\bar{\nu}_p \quad (2)$$

où ν_p est la fréquence du photon, $\bar{\nu}_p$ son nombre d'onde, et c est la vitesse de la lumière dans le vide ($c=3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

L'énergie d'un niveau de rotation s'écrit :

$$E_r = Bhc \times J(J+1) \quad (3)$$

où B est la constante de rotation, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b}$, I_b est le moment d'inertie de la molécule, et J représente le nombre quantique de rotation. La seule transition autorisée correspond au passage de J à $J+1$, l'espacement entre deux bandes d'absorption est alors égal à $2B$.

Un spectre de rotation pure ne peut être observé que pour les molécules possédant un moment dipolaire permanent. Dans des molécules comme C_2H_2 ou CH_4 par exemple, le moment dipolaire permanent est nul à cause de la symétrie des molécules.

III.3.1.c. Spectre de vibration-rotation.

Considérons, selon l'image classique, une molécule linéaire vibrant le long de son axe et étant également en rotation autour de son centre de gravité. Le moment dipolaire, μ , de la molécule oscille à cause de la vibration, selon :

$$\mu = a \times \cos(2\pi\nu_v t) \quad (4)$$

où a est l'amplitude de la vibration, ν_v est la fréquence de vibration et t le temps.

Supposons maintenant que l'on envoie sur cette molécule, un photon infrarouge dont le champ électrique oscille dans une direction x , cette direction étant dans le plan défini par le moment dipolaire de rotation de la molécule (cf. figure III.5). A chaque instant, l'axe de la molécule fait un angle θ avec l'axe x tel que : $\theta = 2\pi\nu_r t$, où ν_r est la fréquence de rotation de la molécule et $2\pi\nu_r$ est la vitesse angulaire.

La composante du moment dipolaire dans la direction du champ électrique du photon, μ_x , a pour expression :

$$\mu_x = \mu \times \cos \theta \quad (5)$$

En remplaçant (5) dans (4) et θ par son expression, on obtient :

$$\mu_x = a \times \cos(2\pi\nu_v t) \times \cos(2\pi\nu_r t)$$

soit
$$\mu_x = \frac{a}{2} \times \{ \cos 2\pi(\nu_v + \nu_r)t + \cos 2\pi(\nu_v - \nu_r)t \} \quad (6)$$

La composante du moment dipolaire μ_x oscille donc avec les fréquences $(\nu_v + \nu_r)$ et $(\nu_v - \nu_r)$, et peut donc interagir avec un photon ayant ces mêmes fréquences.

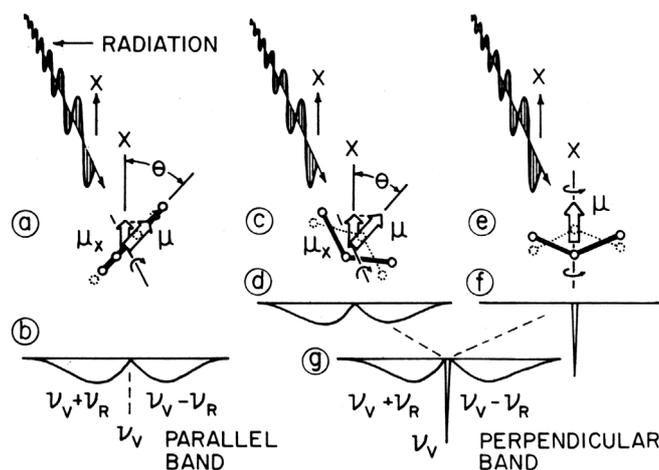


Figure III.5 : Schéma présentant l'origine des bandes parallèles et perpendiculaires dans les spectres de molécules linéaires [COL.90]

Si on considère un grand nombre de molécules identiques à l'état gazeux, toutes vibreront à la même fréquence ν_v , qui dépend des masses et des constantes de force. Cependant, la fréquence de rotation ν_r est variable, et les molécules auront diverses fréquences de rotation. Une molécule polyatomique linéaire peut avoir deux types de bandes de vibration-rotation (cf. figures III.5) : quand la rotation de la molécule change l'orientation du moment dipolaire, on observe des bandes parallèles ; quand la rotation de la molécule ne modifie pas l'orientation du moment dipolaire, on observe une bande centrale (bandes perpendiculaires).

Les bandes parallèles et perpendiculaires, dans les molécules linéaires, ont des branches P et R identiques (cf. figure III.6), avec un espacement de $2B$ entre les bandes de rotation. La bande perpendiculaire a une branche Q centrale, ce qui la distingue de la bande parallèle. La figure III.6 donne un exemple de spectre de vibration-rotation d'une molécule linéaire, l'acétylène, pour la vibration d'élongation CH à $\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$ et pour la vibration de déformation CH à 730 cm^{-1} . C'est un des spectres de notre bibliothèque de référence que nous utilisons pour analyser nos résultats.

Pour les molécules sphériques, telles que CH_4 , toutes les bandes actives en infrarouge ont la même règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. L'équation de l'énergie de rotation est la même que celle pour les molécules linéaires, les bandes de vibration-rotation ressemblent donc aux bandes perpendiculaires d'une molécule linéaire avec des branches P, Q et R (cf. figure III.6).

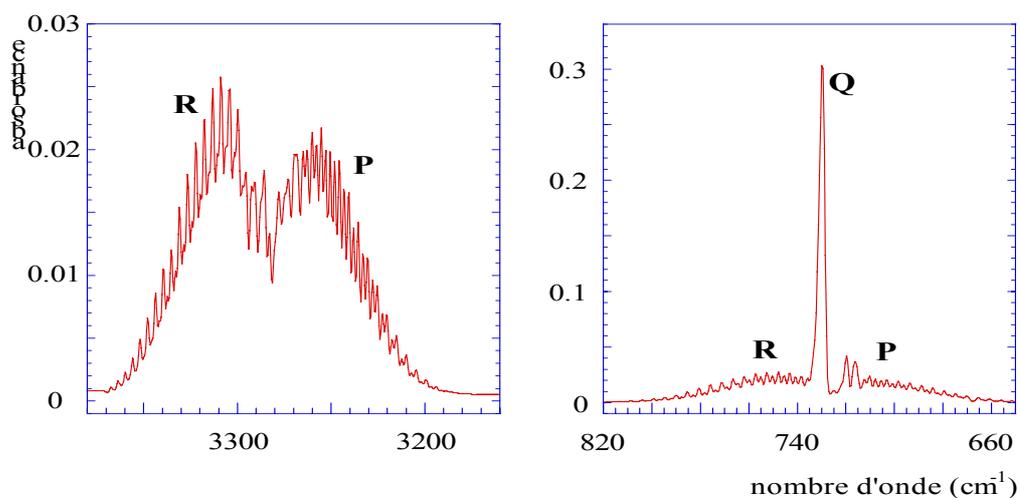


Figure III.6 : Bandes de vibration-rotation de l'acétylène. Spectre de référence.

III.3.1.d. Appareillage.

En spectroscopie optique d'absorption, tous les appareils possèdent une structure comparable : une source de rayonnement, un ensemble optique permettant l'analyse du faisceau émis, un détecteur et l'électronique associée. L'échantillon est placé soit entre la source et l'analyseur, soit entre l'analyseur et le détecteur. Les analyses du faisceau se font à l'aide d'un interféromètre de Michelson (ou de ses variantes).

Avec ce dispositif interférentiel, on recueille pour chaque position de l'interféromètre une information globale sur l'absorption par l'échantillon à toutes les longueurs d'onde contenues dans le faisceau polychromatique émis par la source. Le spectre d'absorption de l'échantillon est déduit de la courbe tracée, l'interférogramme, par calcul à l'aide d'une transformation mathématique, la transformation de Fourier.

III.3.2. Analyse des mélanges gazeux émis de films polymère irradiés aux ions lourds.

III.3.2.a. Dispositif expérimental.

Une cellule d'irradiation a été spécialement conçue pour les études par spectroscopie infrarouge. Le dispositif représenté sur la figure III.7, a été utilisé pour les irradiations aux ions et aux électrons. Il permet aux gaz émis pendant l'irradiation de passer, via un capillaire, de la chambre d'irradiation à la cellule infrarouge où les analyses ont lieu.

La chambre d'irradiation est constituée d'un piston, à l'extrémité duquel est placé le film polymère. Avant irradiation, le piston est tiré, ce qui permet de pomper tout le système efficacement. Juste avant irradiation, le piston est poussé vers l'intérieur. Le volume de la chambre est alors réduit à $\approx 3 \text{ cm}^3$ (capillaire et cellule infrarouge compris). La cellule a été conçue de façon à ce que ce volume soit le plus petit possible. En effet, étant donné la faible quantité de gaz produit par l'irradiation, il faut minimiser la fraction de gaz qui se trouve hors du trajet du faisceau infrarouge. Une fois le piston poussé, la chambre est alors sous vide statique ; le vide de la chambre étant isolé du vide de l'accélérateur par une fenêtre en acier inoxydable de $12,5 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Le vide atteint dans la chambre avant irradiation est typiquement de 10^{-6} mbar. Les gaz produits sous irradiation diffusent hors du film polymère, et ont suffisamment de temps (l'irradiation dure entre 30 et 60 minutes) pour atteindre la cellule infrarouge où ils sont analysés.

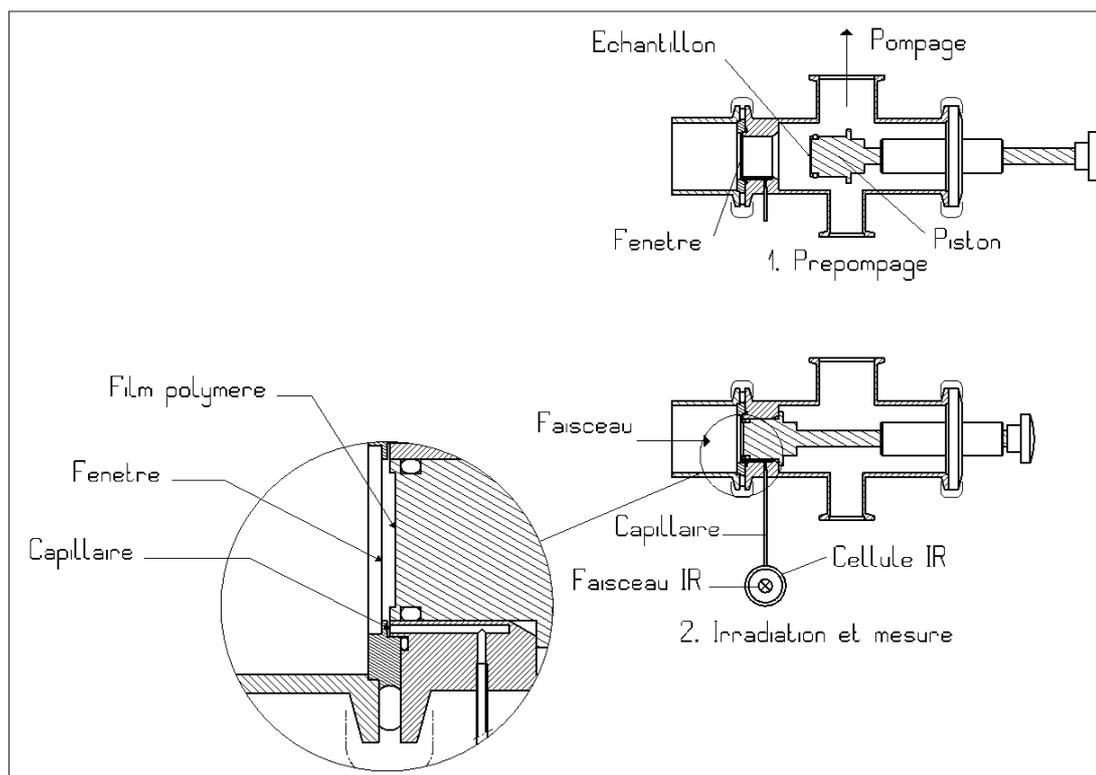


Figure III.7 : Dispositif expérimental conçu pour l'étude de l'émission moléculaire par spectroscopie infrarouge. Le film polymère est placé à l'extrémité du piston. Pour l'irradiation, le piston est poussé et la cellule est alors sous vide statique. L'espace entre le film et la fenêtre en acier inoxydable ($12,5 \mu\text{m}$) est réduit à $\approx 2 \text{ mm}$. Le capillaire, de diamètre $1,6 \text{ mm}$, a une longueur égale à $384,5 \text{ mm}$ (^{14}N , ^{58}Ni , ^{13}C), laquelle a été réduite à $348,5 \text{ mm}$ pour les irradiations aux électrons, ions ^{36}Ar et ^{17}O . La cellule infrarouge possède des fenêtres de KBr et a pour diamètre 7 mm et pour longueur 30 mm .

III.3.2.b. Principe de l'analyse par FTIR.

Le dispositif décrit précédemment permet d'enregistrer le spectre infrarouge représentant le mélange gazeux produit par le polymère pendant l'irradiation. Les bandes d'absorption de ce spectre ont pour origine les différentes molécules émises.

L'analyse du spectre infrarouge expérimental est réalisée en comparant quantitativement les bandes d'absorption du spectre à celles provenant de spectres infrarouge de référence. Ces

spectres de référence sont les spectres infrarouge de molécules gazeuses connues (comme le méthane, l'éthane etc.), réalisés au laboratoire, dans des conditions de pression connues : pour un même gaz, nous avons réalisé des spectres à différentes pressions, celles-ci allant de 0,5 mbar à 8 mbar. Notre bibliothèque de référence comprend ainsi les spectres infrarouge de 16 molécules hydrocarbonées pures et acycliques. Nous avons implicitement supposé que, pour des polymères linéaires, aucune molécule cyclique n'est produite et que la détection de radicaux est improbable (nous supposons que tous les radicaux se transforment en molécules stables par réaction à l'intérieur du polymère ou dans la phase gazeuse, avant analyse). Ces hypothèses semblent raisonnables et n'ont pas été contredites par des résultats expérimentaux. Les gaz à l'origine des spectres de référence correspondent à des composés comprenant jusqu'à quatre atomes de carbone. Ils comprennent les alcanes, alcènes et alcynes, et sont répertoriés dans le tableau III.1 p. 55.

Le tableau III.3 résume l'ensemble des gaz de référence utilisés en spectroscopie infrarouge, et les bandes infrarouge permettant de les identifier dans le spectre expérimental.

Après identification des différents gaz constituant le mélange expérimental, leurs spectres de référence respectifs sont soustraits du spectre infrarouge expérimental. Au cours des mesures des spectres infrarouge de référence, nous avons vérifié que l'intensité des bandes d'absorption était raisonnablement proportionnelle à la pression d'introduction du gaz dans la cellule. Cependant, pour minimiser les erreurs dues aux écarts à la linéarité des bandes avec la pression du gaz, nous choisissons de soustraire du spectre expérimental, le spectre de référence réalisé à la pression la plus proche de celle du gaz considéré dans le mélange expérimental. Le coefficient de pondération (β) obtenu lors de la soustraction et la connaissance de la pression à laquelle a été réalisé le spectre de référence soustrait, permettent de calculer le rendement radiochimique G du gaz considéré dans le mélange expérimental. Pour les irradiations aux ions ^{13}C , ^{14}N et ^{58}Ni , le rendement a pour expression :

$$G = \frac{\beta \times P_{\text{référence}}}{D \times m} \times 3,607 \times 10^{-6} \quad (7)$$

où β est le coefficient de pondération déterminé lors de la soustraction du spectre de référence, $P_{\text{référence}}$ est la pression (mbar) à laquelle a été mesuré le spectre de référence, D est la dose déposée dans le film (MGy), m est la masse de polymère irradié (kg), et le dernier chiffre est un coefficient faisant intervenir le volume de la chambre d'irradiation ($3,47 \text{ cm}^3$) et les parcours optiques relatifs aux expériences et à la calibration. Pour les irradiations aux

électrons et aux ions ^{36}Ar et ^{17}O , une modification du dispositif expérimental a réduit légèrement le volume total de la chambre d'irradiation à $3,39 \text{ cm}^3$. L'expression finale de G est donc modifiée :

$$G = \frac{\beta \times P_{\text{référence}}}{D \times m} \times 3,532 \times 10^{-6} \quad (8)$$

gaz	nombre d'onde (cm^{-1})
méthane	<u>3017</u> & <u>1305</u>
éthane	2954, <u>1600-1340</u> , <u>925-740</u>
propane	2967.5, <u>1471</u> , 1376, 1338
butane	2965.5, <u>1465.6</u> , 1383.7, 1294.5
isobutane	2966.5, <u>1477</u> (F), <u>1179.7</u> (f)
éthylène	2987.7, <u>1889</u> (f), 1444, <u>950</u> (F)
propylène	1442, <u>991</u> (f) & <u>912</u> (F), 576.6
1-butène	911.7, <u>633</u> (f), 551.5
2-butène	<u>667.7</u> (f)
isobutène	3085.6, 2944, 1458.4, 1381.7, <u>889.5</u> (F)
butadiène	<u>1550-1620</u> , <u>1014</u> & <u>908</u> (F), <u>524</u> (f)
propadiène	<u>1990-1920</u> (f)
acétylène	3360-3200, <u>730</u> (F)
propyne	<u>633</u> (F)
1-butyne	635 & 630.6 (f, double bande)
2-butyne	<u>2756</u> (f), 565

Tableau III.3 : Liste des gaz de référence utilisés pour l'analyse des spectres infrarouge expérimentaux. Les nombres d'onde soulignés indiquent les bandes infrarouge permettant l'identification du gaz, les autres nombres d'onde correspondent à des bandes d'absorption plus ou moins caractéristiques. La lettre F indique une bande forte, la lettre f indique une bande faible.

Nous considérons que l'intensité des bandes d'absorption expérimentales est proportionnelle à la quantité de chaque gaz émis et qu'elle reflète le rendement total des gaz produits. Différents facteurs pourraient affecter cette proportionnalité. Une partie du gaz reste

en solution dans le film, il peut y avoir absorption du gaz sur les parois de la chambre et enfin on peut envisager la rétention de gaz dans le film, par exemple sous forme de bulles, si la concentration du gaz dépasse la limite de solubilité. Nous allons analyser les deux premières hypothèses. Compte tenu des faibles débits de dose que nous utilisons, nous écarterons la troisième hypothèse. L'inspection visuelle de nos films n'a d'ailleurs jamais révélé la présence de bulles. Les différents facteurs envisageables comme source d'erreurs systématiques dans la détermination de nos rendements, tendent à diminuer les pressions partielles, nos rendements ne peuvent donc qu'éventuellement être sous estimés.

Une quantité négligeable de molécules reste en solution dans le polymère. Pour cela, calculons le rapport entre le nombre de moles de gaz en solution dans le film (N_F) et le nombre de moles de gaz présentes dans la cellule d'irradiation (N_C). Considérons à titre d'exemple, l'irradiation d'un film de PE (31 μm) aux ions ^{58}Ni .

Le nombre de moles de gaz présentes dans la cellule suite à l'irradiation est :

$$N_C = \frac{V_C}{V_m} \times \frac{P_p}{1013,25}$$

où V_C représente le volume de la cellule d'irradiation (3,4646 cm^3 aux ions ^{58}Ni), P_p la pression partielle (mbar) du gaz dans la cellule et V_m le volume molaire (24 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C).

Pour établir le nombre de moles de gaz présentes dans le film, il faut faire intervenir la solubilité (S) du gaz dans le polymère. Nous obtenons alors la relation :

$$N_F = S \times \frac{V_F}{V_m} \times \frac{P_p}{1013,25}$$

où V_F représente le volume du film irradié ($1,42 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$).

Le rapport $\frac{N_F}{N_C}$ est alors égal à : $\frac{N_F}{N_C} = S \times \frac{V_F}{V_C}$

Bixler [BIX.63] a déterminé les constantes de diffusion (D) et de perméabilité (P) pour différents gaz dans du PE (0,91 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, semi-cristallin), avant et après irradiation par des γ de 1,2 MeV. Il en déduit les constantes de solubilité (S), à 25°C. Le tableau III.4 donne les valeurs de S relatives aux gaz CH_4 et C_3H_8 . On constate que pour le polymère irradié, la solubilité des gaz est plus grande, ce qui semble s'expliquer par l'introduction de modifications chimiques dans le polymère.

	PE non irradié	PE irradié
CH ₄	0,15	0,21
C ₃ H ₈	2,5	3,4

Tableau III.4 : Constantes de solubilité, déterminées à 25°C à partir des valeurs des constantes de diffusion et de perméabilité ($P=S \times D$). La solubilité est exprimée en $\text{cm}^3 \text{ gaz.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$.

Pour le caoutchouc naturel (cis 1-4 isoprène) [GUI.85] ou le PS [VIE.91], les constantes de solubilité, à 25°C, sont du même ordre de grandeur :

$$S_{\text{CH}_4}^{\text{caoutc}} = 0,25, S_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{caoutc}} = S_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{caoutc}} = 1,5, S_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{caoutc}} = 10 [\text{cm}^3 \text{ gaz.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}].$$

$$S_{\text{CH}_4}^{\text{PS}} = 0,5 - 1 [\text{cm}^3 \text{ gaz.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}]$$

On remarque que plus la molécule est grande, plus la solubilité est importante. Une valeur de 10 [$\text{cm}^3 \text{ gaz.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$] est un cas extrême. Dans le cas du PE irradié aux ions ^{58}Ni , prenons l'exemple de CH₄. Selon Bixler [BIX.63], la solubilité de CH₄ est 0,21 [$\text{cm}^3 \text{ gaz.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$] dans le PE irradié, nous obtenons alors :

$$\frac{N_F}{N_C} = S \times \frac{V_F}{V_C} = \frac{0,21 \times 1,42 \times 10^{-2}}{3,4646} = 8,6 \times 10^{-4}$$

Seulement 0,08% de l'émission totale reste donc en solution dans le film. Dans le cas limite d'un gaz plus lourd ayant une solubilité proche de 10 [$\text{cm}^3 \text{ gaz.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$], nous obtenons $N_F/N_C = 4 \times 10^{-2}$, ce qui n'affecte pas nos résultats.

De même, nous pouvons montrer que la fraction de gaz absorbé sur les parois de la cellule d'irradiation est probablement faible. Considérons une taille moyenne des molécules de 5 Å de diamètre, chaque molécule occupe alors une superficie de $1,96 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, il y a donc 5×10^{14} molécules par cm^2 . Sachant que la superficie interne totale de notre cellule d'irradiation est de 29,3 cm^2 (^{58}Ni), pour la tapisser d'une monocouche de molécules, il faut $29,3 \times 5 \times 10^{14} = 1,5 \times 10^{16}$ molécules. Pour un rendement typique de 1 (ce qui correspond à $6,25 \times 10^{16}$ molécules.J⁻¹), une dose de 2 MGy et une masse de film irradié d'environ 10^{-5} kg, le nombre total de molécules émises (N) est : $N = 6,25 \times 10^{16} \times 2 \times 10^6 \times 10^{-5} = 1,25 \times 10^{18}$. Une monocouche représente donc 1% des molécules émises. Bien évidemment, si on considère le

cas extrême d'une molécule produite avec un rendement très faible et piégée de manière sélective sur la surface, le rendement calculé pourrait en être plus sérieusement affecté.

III.3.2.c. Procédure d'analyse et exemples.

L'identification des différents gaz constituant le mélange gazeux expérimental est assez rapide. Les bandes d'absorption les plus intenses sont souvent caractéristiques d'un gaz particulier. A titre d'exemple, une partie du spectre réalisé suite à l'irradiation d'un film de PE aux ions ^{58}Ni , est représenté sur la figure III.8. Dans cette zone de nombre d'onde, on identifie très bien deux bandes intenses à 950 cm^{-1} et à 730 cm^{-1} , qui sont respectivement dues à la présence d'éthylène et d'acétylène. Un autre exemple présenté sur la figure III.9, montre les bandes d'absorption reconnues dans le spectre infrarouge obtenu suite à l'irradiation d'un film de PP aux ions ^{58}Ni . Nous identifions très bien la bande de l'éthylène, mais aussi les bandes d'absorption du propylène à 912 cm^{-1} et 991 cm^{-1} , et les bandes de rotation du propadiène, ce dernier se reconnaît cependant le plus souvent à l'aide de sa bande large comprise entre 1990 cm^{-1} et 1920 cm^{-1} .

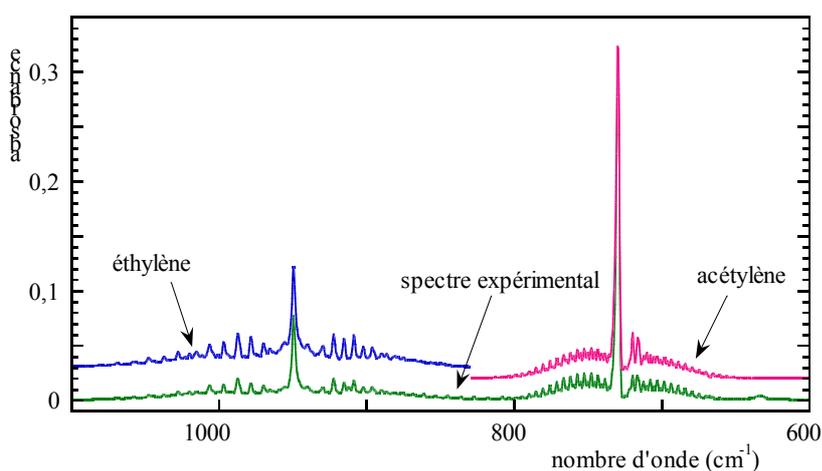


Figure III.8 : Spectre infrarouge du mélange gazeux émis d'un film de PE irradié aux ions ^{58}Ni : identification des bandes d'absorption à 950 cm^{-1} et 730 cm^{-1} , correspondant à l'éthylène et à l'acétylène respectivement.

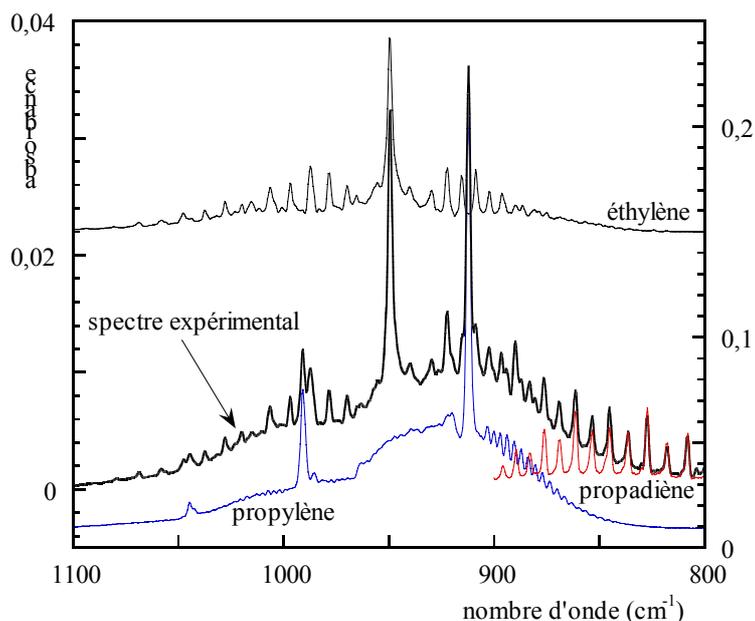


Figure III.9 : Spectre infrarouge du mélange gazeux émis d'un film de PP irradié aux ions ^{58}Ni : identification des bandes d'absorption correspondant à l'éthylène (950 cm^{-1}), au propylène (912 cm^{-1} et 991 cm^{-1}), et au propadiène.

Après identification des gaz constituant le mélange gazeux expérimental, les spectres infrarouge des gaz de référence sont soustraits du spectre expérimental. Le spectre de référence se caractérise alors par la pression à laquelle il a été mesuré et par le coefficient de pondération appliqué lors de la soustraction. Les figures III.10 et III.11 donnent des exemples de spectres infrarouge expérimentaux obtenus après soustraction du spectre d'un gaz de référence particulier.

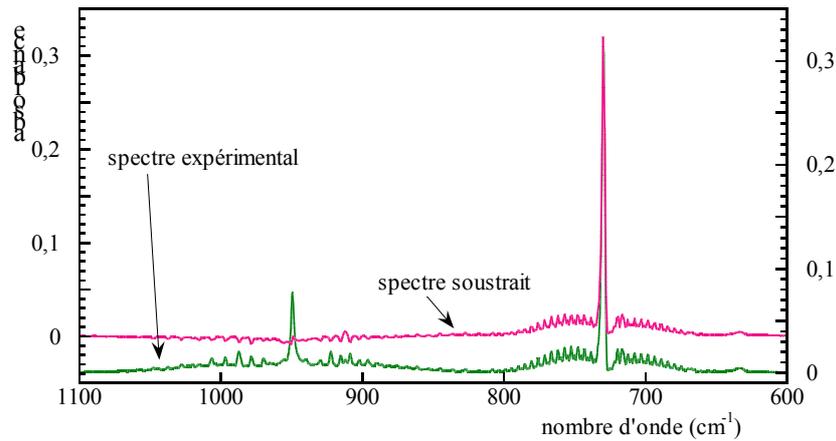


Figure III.10 : Le spectre infrarouge de l'éthylène, réalisé à 4 mbar, est soustrait du spectre infrarouge expérimental, échelle de droite, (PE irradié aux ions ^{58}Ni), avec un coefficient de pondération de 0,85. Utiliser l'échelle de gauche pour le spectre infrarouge soustrait.

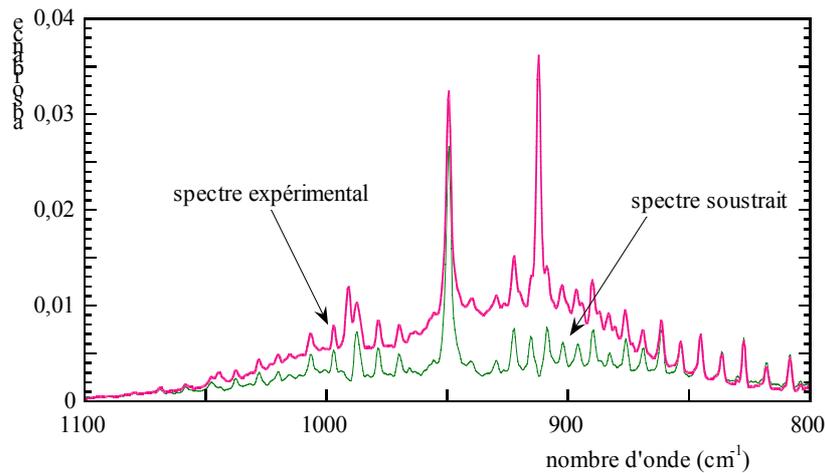


Figure III.11 : Le spectre infrarouge du propylène, réalisé à 1 mbar, est soustrait du spectre infrarouge expérimental (PP irradié aux ions ^{58}Ni), avec un coefficient de pondération de 1,25.

Une fois les principaux gaz identifiés et leurs spectres infrarouge soustraits du spectre expérimental, il reste à reconnaître les bandes d'absorption restantes, correspondant à des gaz ayant une contribution mineure. Cette partie de l'analyse est beaucoup plus délicate car les bandes infrarouge restantes sont souvent la somme de spectres infrarouge très peu caractéristiques. En effet, parmi les alcanes, les spectres du propane et du butane sont très similaires, tous les deux présentent des massifs entre 1300 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} et entre

2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . La bande à 2967 cm^{-1} du propane est légèrement décalée de celle du butane (2965 cm^{-1}), mais cette différence n'est pas suffisante pour faire la distinction entre ces deux composés ; d'autant plus que de nombreux gaz identifiés présentent des bandes d'absorption dans cette zone. Ce problème d'identification intervient également pour les alcènes, parmi lesquels, le 1-butène et le 2-butène présentent des spectres infrarouge tout à fait similaires. Tous les autres gaz de référence présentent au moins une bande d'absorption caractéristique. Cependant, dans certains cas, cette (ou ces) bande(s) d'absorption est (sont) très peu intense(s). Dans le mélange gazeux expérimental, ces bandes d'absorption sont donc "noyées" et toute identification est alors impossible.

Afin d'estimer la qualité de l'analyse, nous faisons le chemin inverse, c'est à dire que nous effectuons la somme, pondérée des coefficients β , de tous les spectres infrarouge de référence déterminés par l'analyse. Le spectre infrarouge total obtenu est comparé au spectre infrarouge expérimental. Un exemple est donné sur la figure III.12, où le spectre infrarouge « somme » est le résultat de l'addition de tous les spectres infrarouge des gaz identifiés dans le mélange émis d'un film de PE irradié aux ions ^{58}Ni . Ces gaz sont les suivants : méthane, éthane, propane, éthylène, propylène, acétylène, propyne, et propadiène.

Le spectre infrarouge expérimental est très bien reproduit par ce processus d'analyse. La seule difficulté se trouve dans le massif 2800-3000 cm^{-1} , où pratiquement tous les gaz interviennent. La reconstitution de ce massif se fait essentiellement à partir des bandes d'absorption des gaz identifiés. Néanmoins, d'autres gaz, non identifiés ou ne faisant pas partie de nos références, sont sans doute présents car la forme et l'intensité du massif reconstitué n'ajustent pas toujours celle du spectre infrarouge expérimental.

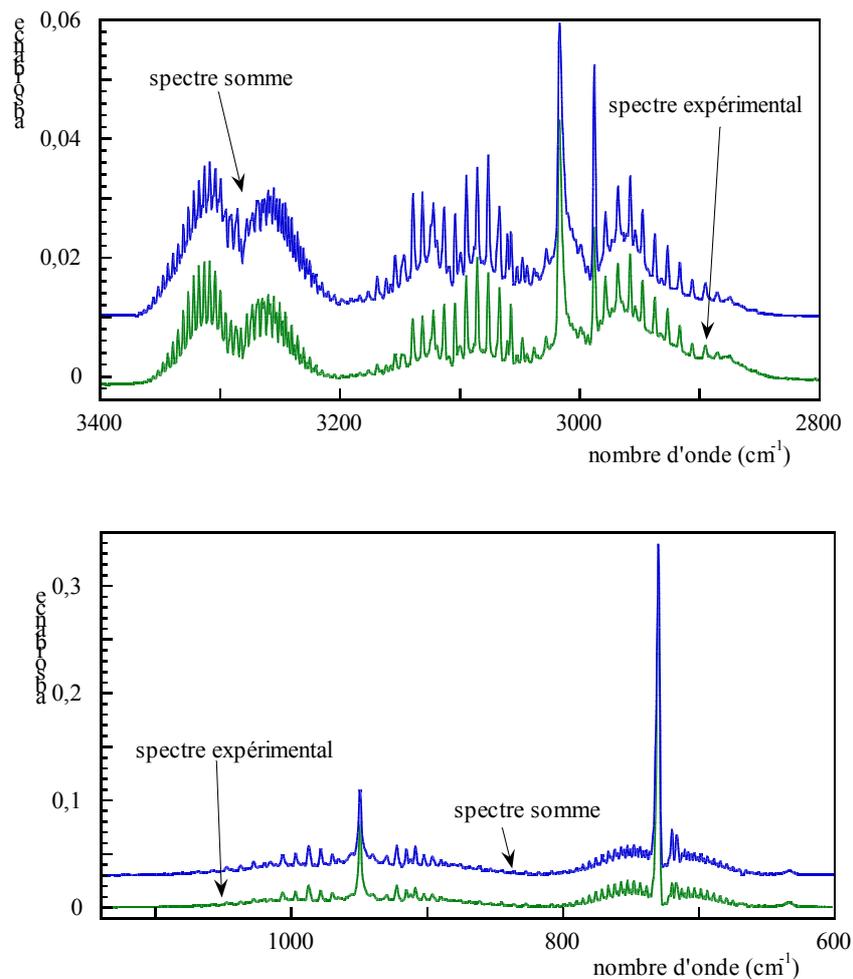


Figure III.12 : Le spectre infrarouge « somme » est la somme des spectres infrarouge des gaz de référence identifiés dans le mélange gazeux expérimental : méthane, éthane, propane, éthylène, propylène, acétylène, propyne, et propadiène. Le spectre infrarouge expérimental est celui obtenu lors de l'irradiation d'un film de PE aux ions ^{58}Ni .

III.4. Polymères étudiés.

Cinq polymères ont été irradiés aux ions lourds : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polybutène (PB), le polystyrène (PS) et l'EPDM.

Dans les expériences utilisant la spectrométrie de masse, quatre polymères ont été étudiés (PE, PP, PB et PS). Pour les expériences utilisant la spectroscopie infrarouge, les études ont surtout porté sur le PE, le PP et le PB ; pour certains ions, nous avons également irradié le PS et l'EPDM. Les études sur le PS et l'EPDM ont été très ponctuelles. L'EPDM est un ter-polymère d'éthylène-propylène-1,4-hexadiène, dont le comportement sous irradiation est supposé être proche de celui du PE et du PP ; sa structure est représentée sur la figure III.13.

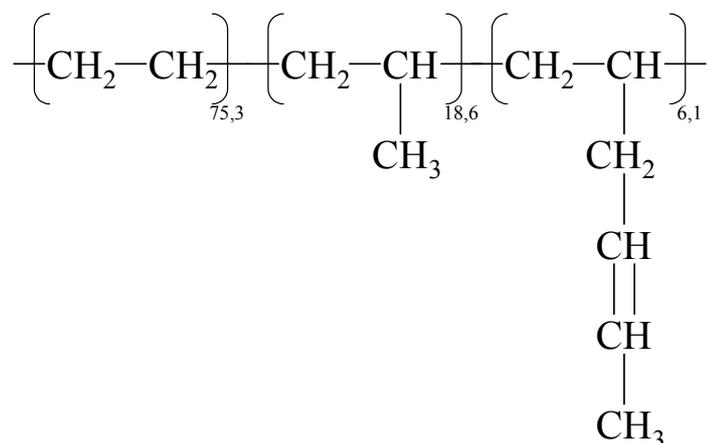


Figure III.13 : Structure chimique de l'EPDM.

Les polymères étudiés sont préparés à partir d'un monomère de type vinylique : $\text{CH}_2=\text{CHX}$, excepté le PE synthétisé par réaction d'addition sur l'éthylène. Pour les autres polymères, nous avons : $\text{X}=\text{CH}_3$ pour le PP, $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$ pour le PB, et $\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5$ pour le PS. Il existe deux arrangements stéréochimiques possibles de ces polymères. Quand tous les carbones portant le groupement X ont la même configuration, le polymère est dit isotactique. Quand seulement un carbone sur deux portant le groupement X a la même configuration, le polymère est dit syndiotactique. Quand le groupement X est disposé aléatoirement dans l'une ou l'autre configuration, le polymère est atactique. La tacticité d'un polymère est très importante car elle détermine le degré de cristallinité et la structure cristalline du polymère.

Tous nos films ont été obtenus à partir du polymère fondu, l'échantillon solide est donc au mieux semi-cristallin, il contient des zones cristallines et des zones amorphes. En effet, les polymères obtenus de cette façon ne sont jamais complètement cristallins à cause du nombre considérable de chaînes enchevêtrées qui rend impossible une réorganisation totale du polymère. Les caractéristiques générales des polymères étudiés sont résumées dans le tableau III.5.

polymère	densité (g.cm ⁻³)	unité monomère	Tg (K)	
PE	0,95	—CH ₂ —CH ₂ —	140-270	semi-cristallin
PP	0,85	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	250	semi-cristallin isotactique
PB	0,91	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	249	semi-cristallin isotactique
PS	1,05	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	373	amorphe atactique
EPDM	0,87	cf. figure III.19	225	amorphe

Tableau III.5 : Les différents polymères étudiés et leurs caractéristiques [YOU.81].

Le PE et le PS se présentent sous la forme de feuilles d'épaisseur $\approx 25 \mu\text{m}$ ou $\approx 50 \mu\text{m}$, fournies par Elf Atochem. Les échantillons à irradier sont découpés à l'emporte pièce dans ces feuilles. Les épaisseurs exactes des films sont variables et déterminées par pesée.

Les films de PP et de PB sont préparés par pression à haute température de poudres fournies par Aldrich Chemicals. Ces deux polymères sont isotactiques et par conséquent semi-cristallins. L'EPDM est un Nordel 2722 de chez Dupont, sa composition en masse est la suivante : 75,3% d'éthylène, 18,6% de propylène et 6,1% de 1,4-hexadiène ; les films sont préparés par pression à haute température de granulés. L'EPDM est quasiment amorphe, son

taux de cristallinité est inférieur à 10% et une température de fusion faible $\approx 50^\circ\text{C}$ indique que les tailles des cristallites sont très petites. Comme pour les films de PE et de PS, les épaisseurs exactes des échantillons sont déterminées par pesée.

III.5. Conditions d'irradiation.

III.5.1. Spectrométrie de masse.

Deux faisceaux d'ions, ^{15}N et ^{58}Ni ont été utilisés afin de déterminer les effets du $(dE/dx)_e$ sur l'émission moléculaire. Les caractéristiques des faisceaux et les conditions expérimentales sont résumées dans les tableaux III.6, III.7 et III.8. Les irradiations ont été réalisées en sortie de la ligne moyenne énergie (SME) du GANIL, donc dans un domaine de vitesse où le $(dE/dx)_n$ est complètement négligeable. Le parcours des ions est très supérieur à l'épaisseur du film, ce qui permet d'obtenir une irradiation du matériau quasi homogène.

ions	^{58}Ni	^{15}N
énergie ($\text{MeV}\cdot\text{A}^{-1}$)	5,95	9,24
charge	24+	6+
flux ($\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	7×10^7	1×10^9 (7×10^9)

Tableau III.6 : Caractéristiques des irradiations réalisées pour les études par spectrométrie de masse. Les valeurs des énergies sont celles à l'entrée du film polymère. La valeur de flux entre parenthèses correspond au flux appliqué dans le cas du PS.

La dose reçue en fin d'irradiation est suffisamment petite (<1 MGy) pour que les dommages produits dans le film polymère n'aient pas d'influence sur la nature de l'émission gazeuse. Le flux (cf. tableau III.6) est réglé afin d'accroître clairement le signal du pic majoritaire, sans pour autant créer un endommagement excessif du film. Sous irradiation, la pression dans la chambre augmente d'environ un ordre de grandeur.

	PE	PP	PB	PS
épaisseur (μm)	23,0	$\approx 21,0$	21,5	$\approx 37,0$
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	3,70	3,30	3,50	3,90
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)	39,3	$\approx 39,0$	39,0	37,4
fluence totale (cm^{-2})	1×10^{11}	$4,7\times 10^{10}$	5×10^{10}	$1,4\times 10^{11}$
dose (MGy)	0,63	0,29	0,31	0,84

Tableau III.7 : Données concernant l'irradiation des films polymères aux ions ^{58}Ni . Les valeurs de $(dE/dx)_e$ sont la moyenne entre la valeur du $(dE/dx)_e$ à l'entrée et à la sortie du film.

	PE	PP	PB	PS
épaisseur (μm)	27,6	21,0	16,8	29,4
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$)	0,25	0,22	0,24	0,25
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)	2,60	2,60	2,60	2,40
fluence totale (cm^{-2})	$1,20\times 10^{12}$	$1,60\times 10^{12}$	$1,0\times 10^{12}$	$6,70\times 10^{12}$
dose (MGy)	0,53	0,68	0,42	2,60

Tableau III.8 : Données concernant l'irradiation des films polymères aux ions ^{15}N . Les valeurs de $(dE/dx)_e$ sont la moyenne entre la valeur du $(dE/dx)_e$ à l'entrée et à la sortie du film.

III.5.2. Spectroscopie infrarouge.

III.5.2.a. Irradiations aux ions.

Les irradiations aux ions ont été réalisées en sortie de la ligne moyenne énergie (SME) du GANIL. Nous avons utilisé cinq faisceaux d'ions différents : ^{13}C , ^{17}O , ^{14}N , ^{36}Ar et ^{58}Ni . Les énergies incidentes des ions ^{13}C , ^{17}O , ^{14}N et ^{58}Ni , à l'arrivée sur le film polymère, avaient pour valeur : 10,2 ; 6,2 ; 2,6 ; et 6,0 $\text{MeV}\cdot\text{A}^{-1}$ respectivement. Pour l'irradiation aux ions ^{36}Ar ,

nous avons dégradé le faisceau à $11,5 \text{ MeV} \cdot \text{A}^{-1}$ à l'aide de feuilles d'aluminium. Nous avons alors obtenu trois faisceaux d' ^{36}Ar ayant les énergies suivantes : 10,2 ; 6,3 et 3,4 $\text{MeV} \cdot \text{A}^{-1}$, en utilisant des feuilles d'aluminium dont les épaisseurs étaient 20, 70 et 100 μm respectivement. A nouveau, pour ces irradiations, le $(dE/dx)_n$ est négligeable. Dans toutes les expériences, le parcours de la particule est largement supérieur à l'épaisseur du film, ce qui permet d'obtenir un dépôt d'énergie presque uniforme à travers la cible.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à la fin du temps d'irradiation, avec une résolution de 2 cm^{-1} . Nous avons utilisé deux types de détecteurs au cours de ces expériences : un détecteur DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) pour les expériences aux électrons et aux ions ^{13}C , ^{14}N , ^{58}Ni ; et un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) pour les expériences aux ions ^{17}O et ^{36}Ar . Le détecteur DTGS utilise un effet pyroélectrique, alors que le détecteur MCT est basé sur un effet photoélectrique. Ce dernier a un temps de réponse plus court que celui d'un DTGS. Ceci présente l'avantage de pouvoir déplacer le miroir mobile à une vitesse beaucoup plus grande et de diminuer en conséquence le temps de mesure d'un interférogramme. De plus, il présente une sensibilité supérieure. Le temps d'acquisition était environ de 10 minutes.

D'une manière générale, tous les films ont été irradiés jusqu'à ce qu'une dose de 2 MGy soit atteinte. Lors des irradiations aux ions ^{13}C et ^{58}Ni , la proportionnalité entre le signal et la dose a été étudiée sur le PP, en irradiant celui-ci à différentes doses (entre 0 et 7 MGy) et en prenant un spectre infrarouge du gaz émis entre chaque irradiation. Les résultats montrent que nous nous trouvons dans un domaine linéaire, où il y a proportionnalité entre le signal et la dose. Les rendements gazeux sont donc constants dans ce domaine de dose. Par exemple, le rendement de méthane mesuré pour le PP irradié aux ions ^{13}C , a pour valeur 0,14 à 1 MGy et à 7 MGy.

Des films de PP d'épaisseurs variables ont été irradiés aux ions ^{58}Ni . Le tableau III.9 résume les principaux rendements obtenus en fonction de l'épaisseur du film irradié. Dans tous les cas, la dose déposée est égale à 2 MGy. Les rendements varient très peu ($\pm 10\%$), et les écarts observés sont en grande partie dus à l'analyse elle-même. Les résultats obtenus confirment que les gaz détectés sont créés à l'intérieur du film et, comme on pouvait s'y attendre, des effets de surface comme la pulvérisation ne mettent pas en jeu un nombre de molécules suffisantes pour affecter la production gazeuse provenant du volume de

l'échantillon. Pour comparer l'émission gazeuse provenant du volume avec des effets éventuels de pulvérisation, il est bon de donner un ordre de grandeur du nombre de molécules émises par ion incident. Un ion ^{58}Ni perd $\approx 7 \times 10^7$ eV dans un échantillon de 20 μm (cf. tableau III.10). Pour un rendement radiochimique de 1, ce sont donc 7×10^5 molécules qui sont produites par chaque projectile incident.

épaisseur (μm)	méthane	acétylène	propylène	éthylène
23,2	0,82	1,20	0,25	0,18
22,9	0,82	1,20	0,25	0,17
18,5	0,78	1,20	0,26	0,17
43,7	1,05	1,00	0,19	0,18

Tableau III.9 : Rendements des principaux gaz détectés suite à l'irradiation aux ions ^{58}Ni , de films de PP d'épaisseurs variables. Les conditions d'irradiation sont similaires pour tous les films et la dose déposée est égale à 2 MGy.

Au cours des irradiations aux ions ^{17}O , nous avons étudié les effets du vieillissement sur le PE et le PP. Ces films ont dans un premier temps été irradiés à 2 MGy, et un spectre infrarouge du mélange gazeux émis a été mesuré. Ils ont ensuite reçu une dose de 20 MGy. Les gaz émis ont été pompés et une nouvelle irradiation à 2 MGy a été réalisée. Un spectre infrarouge du mélange gazeux émis a été mesuré après cette deuxième irradiation à 2 MGy ; il permet de comparer l'émission moléculaire avant et après vieillissement du polymère, pour une même dose. Les fluences totales reçues par les films de PE et PP ont pour valeur respective : $3,2 \times 10^{13}$ et $3,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Toutes les données concernant les irradiations des différents films sont regroupées en annexe 3 ; le tableau III.10 résume les caractéristiques des ions utilisés pour les irradiations.

ions	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
énergie [MeV.A ⁻¹]	10,2	6,20	2,60	10,2	6,30	3,40	6,0
charge	5+	7+	6+	17+	17+	17+	24+
flux [cm ⁻² .s ⁻¹]	2,7×10 ⁹	1,5×10 ⁹	7,0×10 ⁸	4,0×10 ⁸	3,0×10 ⁸	2,3×10 ⁸	10 ⁸
(dE/dx) _e [MeV.mg ⁻¹ .cm ²]	1,80	4,60	6,60	14,3	19,3	27,0	38,6

Tableau III.10 : Caractéristiques générales des irradiations aux ions, réalisées pour les études par spectroscopie infrarouge. Les valeurs des énergies sont celles à l'entrée du film polymère. Les valeurs des (dE/dx)_e correspondent à celle du PE ; les (dE/dx)_e du PP, du PB, du PS et de l'EPDM ont des valeurs similaires à ±5%. Pour les valeurs exactes, se référer à l'annexe 3.

III.5.2.b. Irradiations aux électrons.

Les irradiations aux électrons ont été réalisées au laboratoire des solides irradiés (LSI) de l'école Polytechnique. Elles ont porté sur l'étude par spectroscopie infrarouge, des molécules émises des films de PE, PP, PB et EPDM.

Pour toutes les expériences aux électrons, le faisceau avait pour énergie 1 MeV. La dose totale déposée est en moyenne de 1,3 MGy (cf. tableau III.11). Il y a une forte rétrodiffusion des électrons sur le piston en acier inoxydable du dispositif (cf. figure III.7). Le rapport entre la fluence et la dose n'est plus uniquement déterminé par le (dE/dx)_e des électrons de 1 MeV. Nous avons utilisé le logiciel PENELOPE pour estimer correctement la dose. La méthode expérimentale est la même que celle des irradiations aux ions

électrons	
énergie [MeV]	1,0
$(dE/dx)_e$ [MeV.mg⁻¹.cm²]	$\approx 3,50 \times 10^{-3}$
fluence totale [cm⁻²]	$\approx 2,0 \times 10^{15}$
dose [MGy]	1,30

Tableau III.11 : Caractéristiques générales de l'irradiation aux électrons. Les valeurs des $(dE/dx)_e$ correspondent à celle du PE; les $(dE/dx)_e$ du PP, du PB, du PS et de l'EPDM ont des valeurs similaires à $\pm 5\%$. Pour les valeurs exactes, se référer à l'annexe 3.

Ici aussi, nous avons vérifié que tout effet de surface était négligeable. Pour cela, des films de PP d'épaisseurs variables ont été irradiés jusqu'à 1,25 MGy. Le gaz majoritairement produit, et identifiable sans ambiguïté, est le méthane. Les rendements obtenus pour les épaisseurs 20,5 μm , 21,6 μm , 43,4 μm et 84,5 μm , ont respectivement pour valeur : 0,12, 0,13, 0,12 et 0,11. Ces rendements sont similaires à $\approx \pm 10\%$, ce qui correspond approximativement à l'erreur d'analyse du spectre expérimental.

Bibliographie du chapitre III.

Spectrométrie de masse.

[**BOT.**] R. Botter, G. Bouchoux, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, p. 2615.

Spectroscopie infrarouge.

[**COL.90**] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition, Academic Press, (1990).

[**BIX.63**] H.J. Bixler, A.S. Michaels, M. Salame, Journal of Polymer Science, Part A, (1963), Vol. I, pp. 895-919.

[**GUI.85**] J. Guillet, dans : Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).

[**VIE.91**] W.R. Vieth, Diffusion In and Through Polymers, Principles and Applications, Hanser Publishers, (1991).

[**YOU.81**] R.J. Young, Introduction to Polymers, Chapman and Hall, (1981).

CHAPITRE IV. Résultats obtenus par spectrométrie de masse.

IV.1. Introduction.

Au début de l'irradiation, pour chaque film polymère, nous effectuons un spectre de masse en balayant (m/q) de 1 à 130. Ceci nous permet d'identifier les ions majoritairement produits. Nous avons ensuite classé ces ions selon leur nombre d'atomes de carbone (C_2 , C_3 etc.), et pour chaque groupe nous avons suivi l'évolution, en fonction du temps, des intensités ioniques $I(m/q)$ avant, pendant et après l'irradiation. Ces graphiques révèlent les cinétiques de diffusion, à travers le film polymère, des molécules parentes (c'est à dire à l'origine) des ions détectés. La vitesse de diffusion est directement liée à la taille des molécules.

Les graphiques représentant l'évolution de $I(m/q)$ en fonction du temps nous ont également servis à établir le spectre de masse du mélange gazeux émis par le polymère après deux minutes d'irradiation. C'est ce dernier spectre qui, ajusté à partir des spectres de référence, fournit des indications quant à la composition du mélange gazeux. A cause de la dérive du channeltron (cf. §III.2.1.c), nous ne donnerons pas de rendements radiochimiques. Néanmoins, nous estimerons, de manière quantitative, les proportions relatives des différents gaz émis. Nous comparerons ces valeurs à celles obtenues par spectroscopie infrarouge au §VI.2.3.

Ce chapitre présente donc, dans un premier temps, les cinétiques des intensités ioniques relatives aux ions de masses 2, 16, 24, 29 et 42. Ces quatre cinétiques sont caractéristiques et observées quel que soit le polymère considéré. Nous présenterons également les résultats obtenus à partir de l'analyse par ajustement aux moindres carrés des spectres de masse. Deux exemples seront traités : celui du PE irradié aux ions ^{15}N , et celui du PP irradié aux ions ^{58}Ni . Enfin, les proportions relatives des différents gaz émis par chaque polymère (PE, PP et PB) seront résumées. Les spectres de masse présentés ne comprennent pas l'ion H_2^+ . Cet ion qui caractérise l'émission d'hydrogène (H_2), possède l'intensité la plus forte dans tous les spectres expérimentaux ; mais nous n'estimerons pas sa contribution aux mélanges gazeux. Pour

l'analyse des spectres expérimentaux, c'est donc le deuxième ion le plus intense qui est considéré comme étant le pic de base.

Nous ne traiterons pas les résultats concernant le PS. Le spectre de masse obtenu pendant l'irradiation aux ions ^{15}N comprend des ions de masses lourdes telles que 78 (C_6H_6^+) et 91 (C_7H_7^+), la masse 78 correspondant au pic de base. La matrice de référence ne comprenant que des molécules ayant jusqu'à cinq atomes de carbone, il est impossible d'ajuster le spectre de masse expérimental à partir de ces données. L'ion C_6H_6^+ indique cependant la présence de benzène parmi les molécules émises. Sous irradiation aux ions ^{58}Ni , le pic de base du spectre est l'ion C_2H_2^+ (26), qui indique la présence d'acétylène ; l'ion C_6H_6^+ représente ici moins de 1% du pic de base.

IV.2. Aspects cinétiques.

La cinétique d'évolution de l'intensité correspondant à un ion m/q donné, dépend en principe : 1) du temps d'établissement dans l'enceinte d'irradiation de la pression partielle d'équilibre de la (les) molécule(s) mère(s) de l'ion considéré, 2) du temps d'établissement du profil de concentration stationnaire, dans l'épaisseur du film, de la (les) molécule(s) mère(s) de l'ion considéré.

Le temps d'établissement de la pression partielle dans l'enceinte est relativement court, compte tenu du volume de l'enceinte ($V=4\text{ L}$), de la vitesse de pompage $q_v \approx 200\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ et de l'augmentation de la pression partielle sous irradiation qui est, en général, inférieure à deux ordres de grandeur. Le temps caractéristique, $\tau_{P_{eq}}$, de mise à l'équilibre des pressions est : $\tau_{P_{eq}} = \ln(P_{eq}/P_0) \times V / q_v$, où P_{eq} est la pression partielle d'équilibre et P_0 la pression partielle avant irradiation ; $\tau_{P_{eq}}$ est inférieur au dixième de seconde.

L'état stationnaire de l'émission moléculaire est atteint quand le nombre de molécules sortant du film égale le nombre de molécules produites par l'irradiation. La concentration de molécules dissoutes dans le film atteint alors un profil stationnaire dans le temps avec une concentration nulle en surface et maximum au milieu de l'échantillon.

Le temps d'établissement du profil de concentration stationnaire, $\tau_{c\ st.}$, dépend du coefficient de diffusion D de la molécule mère dans le film : $\tau_{c\ st.} \approx (0,5/\pi^2) \times (l^2/D)$ [VIE.91], l représente l'épaisseur du film. Les coefficients D sont très dépendants de la taille de la molécule. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature des valeurs de D pour toutes les molécules produites et dans tous les polymères étudiés ici. Quelques valeurs relevées dans le PE permettent de donner des *ordres de grandeur* de $\tau_{c\ st.}$ [GUI.85] et [BIX.63]. C'est évidemment H_2 qui diffuse le plus vite. Nous n'avons pas trouvé de valeur de D_{H_2} . Si nous supposons D_{H_2} proche de $D_{He} = 70 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, nous obtenons $\tau_{c\ st.} = 30 \text{ ms}$ pour un film épais de $20 \text{ }\mu\text{m}$. Comme $\tau_{c\ st.} \ll \tau_{P\ eq.}$, c'est donc $\tau_{P\ eq.}$ qui limiterait la cinétique et non la diffusion de l'hydrogène. Pour les hydrocarbures, les valeurs typiques de D sont : $D_{CH_4} = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{C_3H_8} = 2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{C_{10}H_{22}} = 3,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui donne les valeurs de $\tau_{c\ st.}$ suivantes : 1, 8 et 60 s, respectivement, pour un film de PE de même épaisseur. Pour tous les hydrocarbures $\tau_{c\ st.} \gg \tau_{P\ eq.}$, c'est donc la diffusion hors du film qui déterminera la cinétique d'évolution de l'intensité ionique et non le temps de mise à l'équilibre des pressions. Le temps t_m , écoulé entre deux mesures successives de l'intensité correspondant à un ion m/q donné, dépend sensiblement des paramètres de mesure choisis, il est en général d'au moins quelques secondes. On peut prévoir, pour des petites molécules hydrocarbonées, des temps d'approche au stationnaire inférieurs ou proches, aux temps de mesure. L'étude de la diffusion des molécules comme le méthane, demanderait d'accroître la vitesse d'acquisition.

A l'équilibre de la pression partielle et à l'état stationnaire de l'émission gazeuse, l'intensité du signal détecté est proportionnelle au rendement radiochimique de la (les) molécule(s) mère(s) de l'ion considéré. Seule la présence dans le film de pièges insaturables, comme la formation de bulles, pourrait affecter cette proportionnalité. Nous n'avons pas considéré cette éventualité.

Dans la suite de ce paragraphe, nous allons présenter quelques cinétiques typiques d'évolution des courants ioniques. Ensuite, nous déterminerons si la nature du polymère et le $(dE/dx)_e$ de l'ion incident ont une quelconque influence sur la diffusion des molécules gazeuses.

IV.2.1. Les cinétiques d'évolution des intensités ioniques

Pour illustrer les cinétiques, nous prendrons l'exemple d'un film de PP irradié aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e=39 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$). Nous considérerons les intensités des ions de masse égale à 2, 16, 42, 29 et 24 (la charge de l'ion étant égale à +1). L'évolution, en fonction du temps, des intensités ioniques est représentée sur la figure IV.1a ; la figure IV.1b représente ces mêmes évolutions mais l'intensité est normée à 1.

IV.2.1.a. Evolution de I(2) en fonction du temps.

L'ion $m/q=2$ correspond à l'ion H_2^+ , il est issu de la simple ionisation d'une molécule d'hydrogène. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe précédent on s'attend pour cet ion à une stabilisation très rapide du courant ionique à la mise sous flux. La figure IV.1 montre une évolution inattendue. L'intensité ionique croît effectivement très rapidement à la mise sous flux mais, par la suite, elle ne se stabilise pas et croît régulièrement : il n'y a pas d'état stationnaire. De même, à l'arrêt du flux, après une chute rapide, le vide initial n'est obtenu qu'après un temps extrêmement long. Il ne peut s'agir d'un simple temps de mise à l'équilibre des pressions. Pour expliquer le résultat de la figure IV.1, il faudrait que la vitesse de pompage pour H_2 soit inférieure de 4 ordres de grandeur à la valeur nominale pour N_2 ($\approx 200 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$). Ce qui n'est aucunement le cas. Un effet similaire est observé lors d'une introduction rapide de H_2 dans la chambre. Nous pensons à un problème lié à l'adsorption de molécules H_2 sur les parois de l'enceinte et/ou du spectromètre, ne permettant pas ainsi l'établissement d'une pression en H_2 stationnaire. Après arrêt du faisceau, la décroissance extrêmement lente de I(2) est sans doute provoquée par les molécules de H_2 se désorbant des parois de l'enceinte d'irradiation. Torrisi [TOR.98a] [TOR.98b] a mesuré l'évolution du signal de H_2^+ pendant l'irradiation de films de polyvinyle de toluène (PVT) et de poly(métacrylate) de méthyle (PMMA). Dans son cas, l'intensité I(2) atteint bien une valeur stationnaire, la réponse du signal est extrêmement rapide et suit les vitesses de mise sous et hors flux.

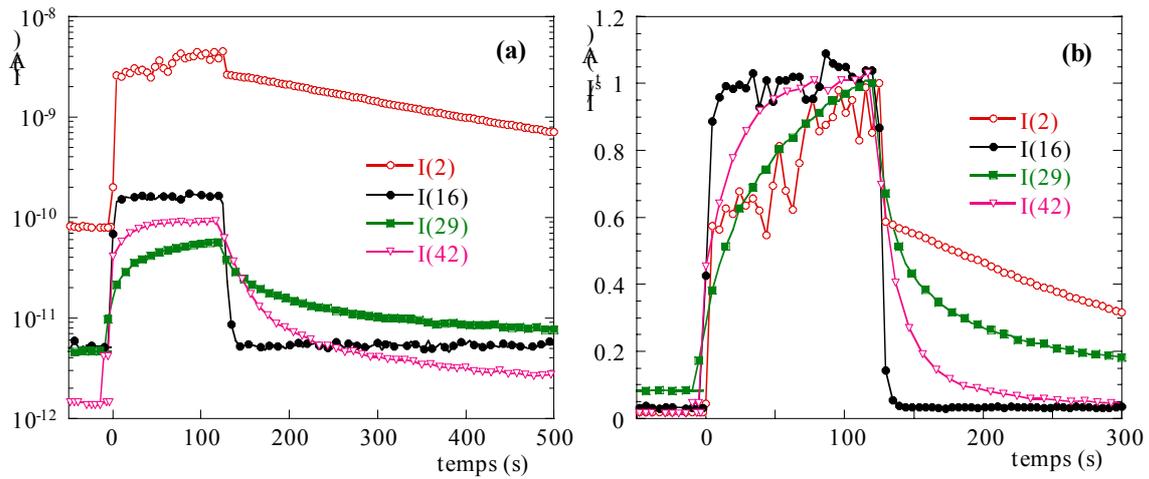


Figure IV.1 : Evolution, en fonction du temps, du courant ionique correspondant aux rapports $m/q=2$ (H_2^+), $m/q=16$ (CH_4^+), $m/q=29$ ($C_2H_5^+$) et $m/q=42$ ($C_3H_6^+$), pour l'irradiation d'un film de PP aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e=39$ MeV.mg $^{-1}$.cm 2). Pour la figure b, nous avons normé l'intensité I à la valeur correspondant à l'état stationnaire I_{st} .

IV.2.1.b. Evolution de $I(16)$ en fonction du temps.

Le fragment $m/q=16$ correspond à l'ion CH_4^+ , cet ion résulte de la simple ionisation d'une molécule de méthane, CH_4 .

Comme on pouvait le prévoir, compte tenu des valeurs du coefficient de diffusion du méthane, immédiatement après la mise sous flux, le signal de l'ion CH_4^+ augmente et le courant ionique de l'ion CH_4^+ atteint « instantanément » une valeur stationnaire. Il y a donc un parfait équilibre entre la vitesse d'émission de la molécule de méthane et la vitesse de pompage. Dès l'arrêt du faisceau, le courant ionique correspondant au vide initial est ré-établi, l'émission de CH_4 s'arrête donc instantanément. Nous avons ici un exemple typique d'évolution à profil « carré ». Il s'observe quand la molécule diffuse extrêmement rapidement hors du film polymère.

IV.2.1.c. Evolution de I(42) en fonction du temps.

Le fragment $m/q=42$ correspond à l'ion $C_3H_6^+$, cet ion est issu de molécules relativement lourdes, c'est à dire ayant au minimum trois atomes de carbone. Son comportement est différent en ce sens que I(42) présente un temps de délai avant d'atteindre l'état stationnaire et avant le retour au vide initial.

L'existence d'un temps de délai pour le fragment $C_3H_6^+$ avant d'atteindre l'état stationnaire et avant le retour au vide initial, ne peut pas s'expliquer par une réduction de l'efficacité de pompage, car les pompes turbomoléculaires sont plus efficaces pour les molécules lourdes. Ce temps de délai s'explique directement par les coefficients de diffusion des molécules parentes de l'ion $C_3H_6^+$. La procédure d'ajustement permet d'identifier les molécules parentes d'une espèce d'ion donnée. L'ion $C_3H_6^+$ est issu de différentes molécules, la plupart d'entre elles ayant de trois à cinq atomes de carbone. Les fractions relatives de ces molécules sont les suivantes : 76% de C3, 5% de C4 et 19% de C5 pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni . Ainsi, le coefficient de diffusion contrôlant la cinétique des ions $C_3H_6^+$ est en fait un mélange des coefficients de diffusion caractéristiques de molécules en C3, C4 et C5 ce qui rend l'extraction des valeurs des coefficients de diffusion extrêmement compliquée, voire illusoire.

IV.2.1.d. Evolution de I(29) en fonction du temps, comparaison avec l'évolution de I(24).

Les fragments $m/q=29$ et $m/q=24$ correspondent respectivement aux ions $C_2H_5^+$ et C_2^+ . Ces deux ions, bien qu'ayant des masses très proches, présentent deux comportements tout à fait différents (cf. figure IV.2).

L'évolution de l'intensité I(24) est similaire à celle observée pour I(16). Le fragment C_2^+ semble donc issu de molécules ayant des coefficients de diffusion élevés. Par contre, le signal de l'ion $C_2H_5^+$ présente un temps de délai élevé ; après arrêt de l'irradiation, on observe une décroissance exponentielle du signal très marquée. Nous pouvons en déduire que $C_2H_5^+$ est issu de molécules lourdes.

La procédure d'ajustement donne les contributions relatives des gaz identifiés à l'intensité de ces deux ions (cf. figure IV.3). La masse 24 est produite à 98% par l'acétylène, ce gaz possède donc un coefficient de diffusion élevé. La masse 29 est produite à partir de différentes molécules dont la plupart ont un minimum de trois atomes de carbone : 39% de propane, 20% de 1-butène, 13% de 2-méthyl butane ; ce qui explique une diffusion ralentie à travers le film polymère.

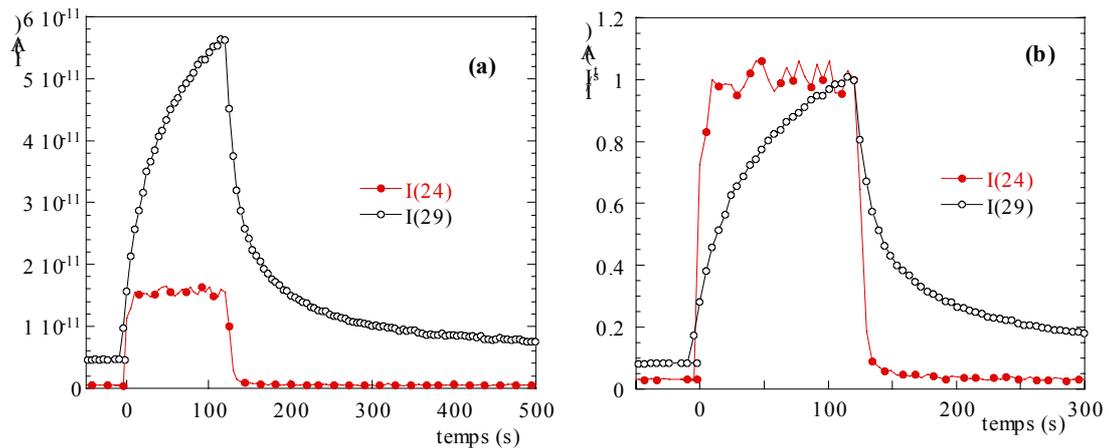


Figure IV.2 : Evolution, en fonction du temps, du courant ionique correspondant aux rapports $m/q=24$ (C_2^+) et $m/q=29$ ($C_2H_5^+$), pour l'irradiation d'un film de PP aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e=39 MeV.mg^{-1}.cm^2$). Pour la figure b, nous avons normé l'intensité I à la valeur correspondant à l'état stationnaire I_{st} .

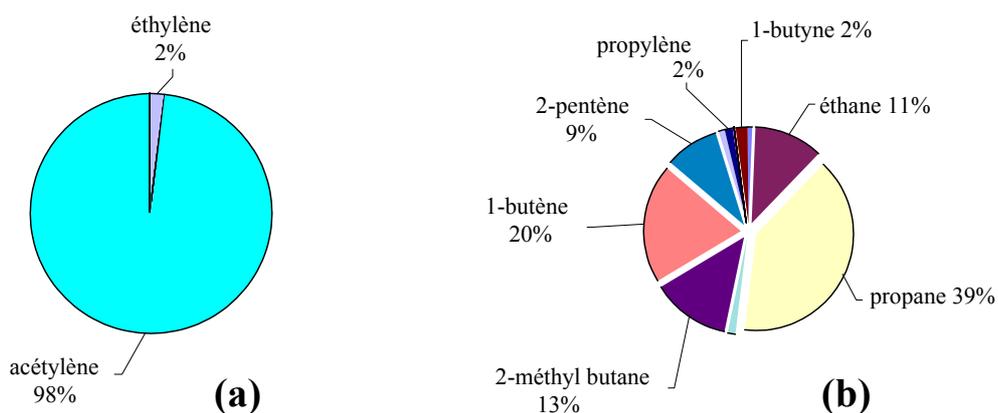


Figure IV.3 : Contributions relatives des différents gaz identifiés, à l'intensité des ions de masse 24 (a) et 29 (b), pour l'irradiation d'un film de PP aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e=39 MeV.mg^{-1}.cm^2$).

IV.2.2. Influence de la nature du polymère sur les coefficients de diffusion.

Nous considérerons ici trois films polymères, PE, PP et PB, d'épaisseur similaire ($\approx 22 \mu\text{m}$), irradiés aux ions ^{58}Ni à $\approx 0,5 \text{ MGy}$. Les figures IV.4 et IV.6 présentent respectivement les évolutions en fonction du temps des intensités $I(42)$ et $I(16)$. La figure IV.5 indique, pour les trois polymères, les contributions relatives des différents gaz identifiés, aux intensités $I(42)$.

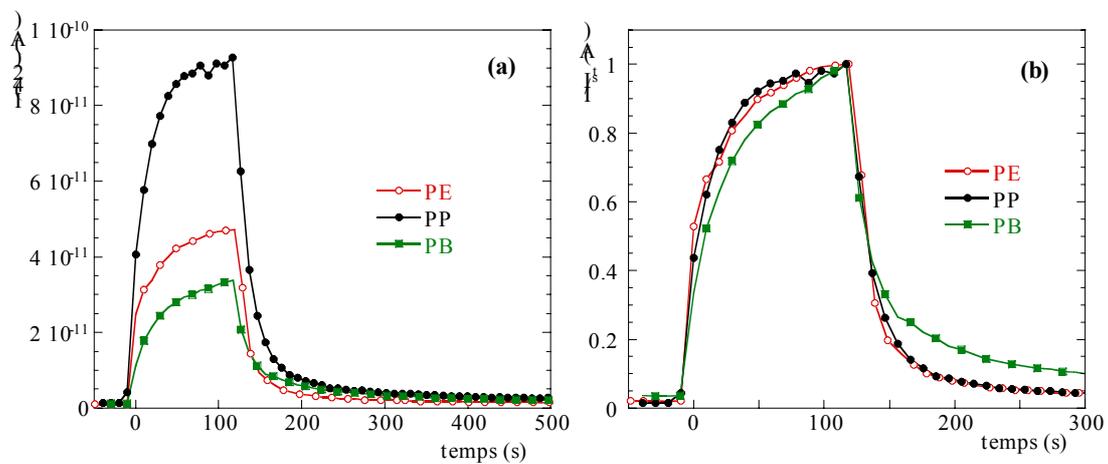


Figure IV.4 : Evolution, en fonction du temps, du courant ionique correspondant au rapport $m/q=42$ (C_3H_6^+), pour l'irradiation de films de PE, PP et PB aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e \approx 39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). Pour la figure b, nous avons normé l'intensité I à la valeur correspondant à l'état stationnaire I_{st} .

La figure IV.4 montre que les cinétiques d'évolution de $I(42)$ sont très similaires, néanmoins, la cinétique pour le PB est légèrement ralentie. Nous avons vu dans le paragraphe précédent, que l'ion C_3H_6^+ peut avoir un grand nombre de molécules parentes. Dans le cas du PE et du PP, la contribution majeure à cet ion est le propylène (58% pour le PE et 75% pour le PP, cf. figure IV.5) ; dans le cas du PB, il s'agit du 2-méthyl 1-butène (50%) et du 2-méthyl butane (32%).

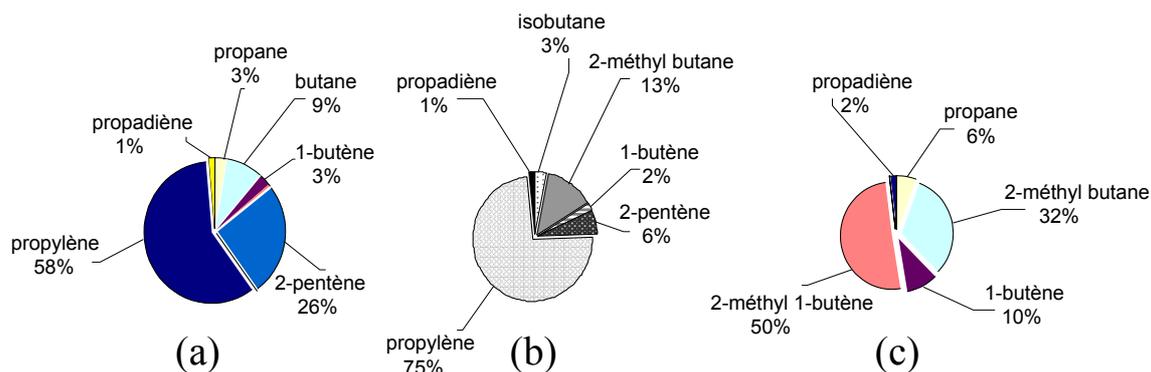


Figure IV.5 : Contributions relatives des différents gaz identifiés, à l'intensité des ions de masse 42 ($C_3H_6^+$), pour l'irradiation de films de PE (a), PP (b) et PB (c), aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e \approx 39 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$).

Dans le cas du PE et du PP, une même molécule, le propylène, impose majoritairement son coefficient de diffusion. On peut donc en déduire que la nature du polymère n'influence pas de manière significative le coefficient de diffusion de ce gaz. Par contre, pour le PB, les molécules à l'origine de $C_3H_6^+$ sont majoritairement des molécules en C4, ayant donc un coefficient de diffusion moins élevé que celui d'une molécule en C3. Nous ne pouvons donc pas conclure sur le rôle du polymère sur les coefficients de diffusion.

En ce qui concerne l'ion CH_4^+ , la figure IV.6 montre que les cinétiques de diffusion sont ici quasiment identiques. Cet ion résulte de l'ionisation du méthane à 97% pour le PP, 99% pour le PE et 94% pour le PB. Il semble donc que le coefficient de diffusion du méthane soit quasiment identique dans les trois polymères. Cependant, la cinétique d'émission du méthane est un peu rapide par rapport à notre vitesse d'acquisition. S'il n'y a vraisemblablement pas de différence notable sur les vitesses de diffusion, il nous est difficile d'être plus précis.

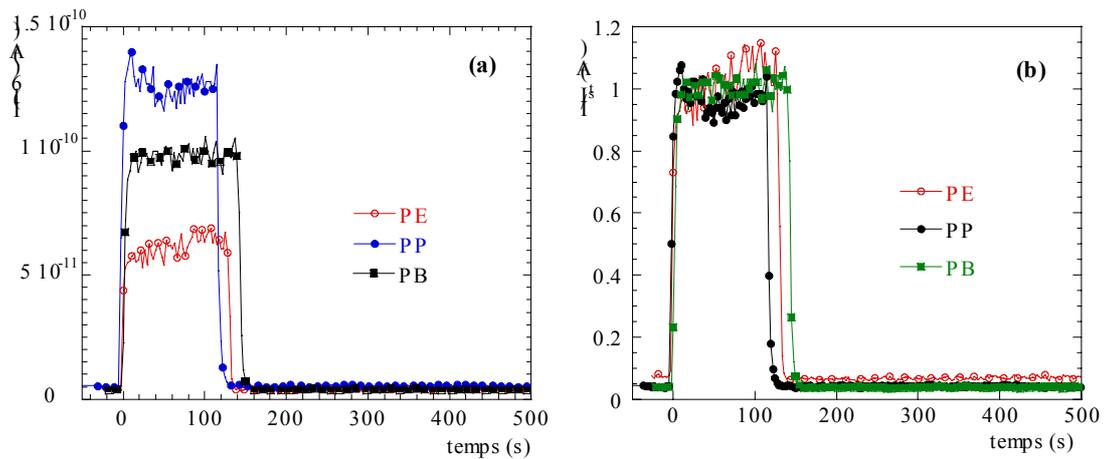


Figure IV.6 : Evolution, en fonction du temps, du courant ionique correspondant au rapport $m/q=16$ (CH_4^+), pour l'irradiation de films de PE, PP et PB aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e \approx 39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$). Pour la figure b, nous avons normé l'intensité I à la valeur correspondant à l'état stationnaire I_{st} .

IV.2.3. Effet du $(dE/dx)_e$ sur les coefficients de diffusion

Il existe plusieurs résultats dans la littérature mentionnant l'influence de l'irradiation sur les coefficients de diffusion [KAS.93] [KLE.95].

Nous remarquons d'après les cinétiques présentées sur la figure IV.7, que les coefficients de diffusion des molécules émises par le PP, ne sont pas sensibles au $(dE/dx)_e$ de l'ion incident. La figure IV.7 montre qu'il n'y a pas de différence entre les cinétiques quand on passe de $(dE/dx)_e=2,6 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (^{15}N) à $(dE/dx)_e=39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (^{58}Ni).

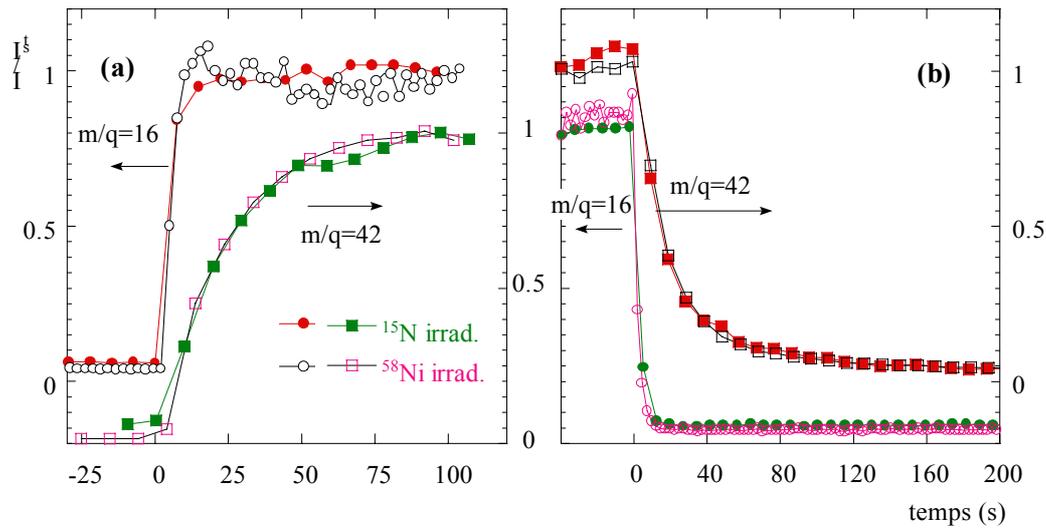


Figure IV.7 : Evolution du courant ionique (I) avec le temps, pour un film de PP : (a) avant et pendant l'irradiation ; (b) après arrêt du faisceau. Le courant ionique est normalisé à la valeur du courant à l'état stationnaire (I_{st}). Les cercles correspondent à $m/q=16$ (CH_4^+), et les carrés à $m/q=42$ (C_3H_6^+).

IV.3. Fraction relative des gaz émis

A cause de la dérive du channeltron au cours des expériences, nous ne pouvons pas, en absolu, comparer les intensités ioniques pour différents $(dE/dx)_e$ puisque ces expériences n'ont pas été réalisées le même jour. Nous ne présenterons dans ce paragraphe que des valeurs relatives des rendements d'émission des différents gaz.

De toutes les courbes $I(m/q)$ réalisées en fonction du temps, c'est l'ion H_2^+ qui présente l'intensité la plus forte sous irradiation. Ceci est vrai quel que soit le polymère considéré. Cependant, nous n'incluons pas H_2 dans la mesure des gaz émis, à cause de l'absence d'état stationnaire discutée au §IV.2.1.a. Compte tenu des constantes de temps discutées au §IV.2, c'est probablement la valeur $I(2)$, tout de suite après la mise sous flux, qui traduirait le mieux le rendement de H_2 . Malgré cela, nous ne nous sommes pas risqués à utiliser cette valeur. La figure IV.8 représente respectivement, les évolutions de $I(2)$ et de $I(16)$ mesurées pour le PP irradié aux ions ^{15}N ($(dE/dx)_e=2,6 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) et ^{58}Ni ($(dE/dx)_e=39 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$). Le changement des intensités ioniques entre les deux irradiations n'est pas significatif compte

tenu des dérives du spectromètre que nous avons précédemment mentionné. L'augmentation relative entre les deux irradiations des signaux I(2) et I(16) est, par contre, à considérer. Le signal I(2) est augmenté d'un facteur ≈ 3 alors que I(16) l'est d'un facteur $\approx 7,5$. Nous constatons donc que la production de H_2 est moins sensible que celle du méthane au changement de $(dE/dx)_e$.

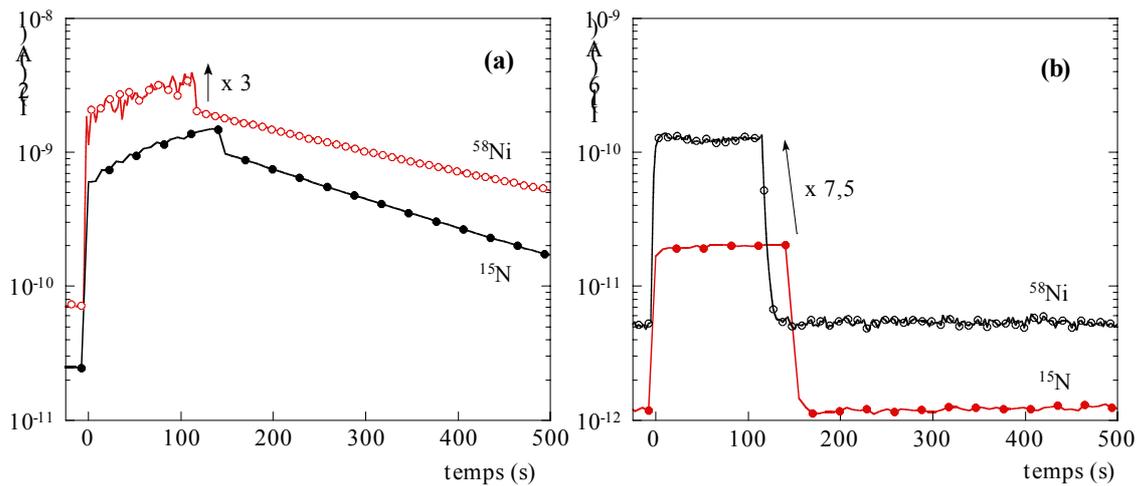


Figure IV.8 : Evolution des courants ioniques I(2) (a) et I(16) (b) avec le temps, pour un film de PP irradié aux ions ^{15}N (symboles pleins), $(dE/dx)_e=2,6 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, et ^{58}Ni (symboles creux), $(dE/dx)_e=39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

IV.3.1. Exemples d'analyse de spectres de masse.

IV.3.1.a. Spectre de masse relatif au polyéthylène.

La figure IV.9 présente le spectre de masse obtenu pendant l'irradiation aux ions ^{15}N , $(dE/dx)_e=2,6 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, d'un film de PE. Ce spectre ne peut pas être complètement reproduit à partir de notre bibliothèque de spectres de référence. Les courants relatifs aux ions $C_4H_9^+$ et $C_4H_{10}^+$ sont toujours sous estimés, bien que l'ion $C_4H_9^+$ soit une des espèces ioniques majoritaires. Ce phénomène met en évidence la possibilité que des molécules ayant plus de cinq atomes de carbone soient présentes dans le mélange gazeux. Notre bibliothèque de références est donc trop limitée. Néanmoins, si nous écartons les ions $C_4H_9^+$ et $C_4H_{10}^+$, le spectre expérimental est ajusté de manière satisfaisante. Nous obtenons alors un mélange

gazeux composé de 36% d'éthane, de 20,5% de butane, de 12,5% de propane et de 14% d'éthylène. Le courant ionique le plus intense correspond au fragment $C_2H_4^+$ ($m/q=28$). L'insert de la figure IV.9 montre que toutes les molécules émises contribuent au courant produit par ce fragment ($C_2H_4^+$). Par conséquent, la valeur $m/q=28$ présente une faible sélectivité, dans le sens où elle ne donne pas une information directe sur l'émission d'une molécule bien spécifique.

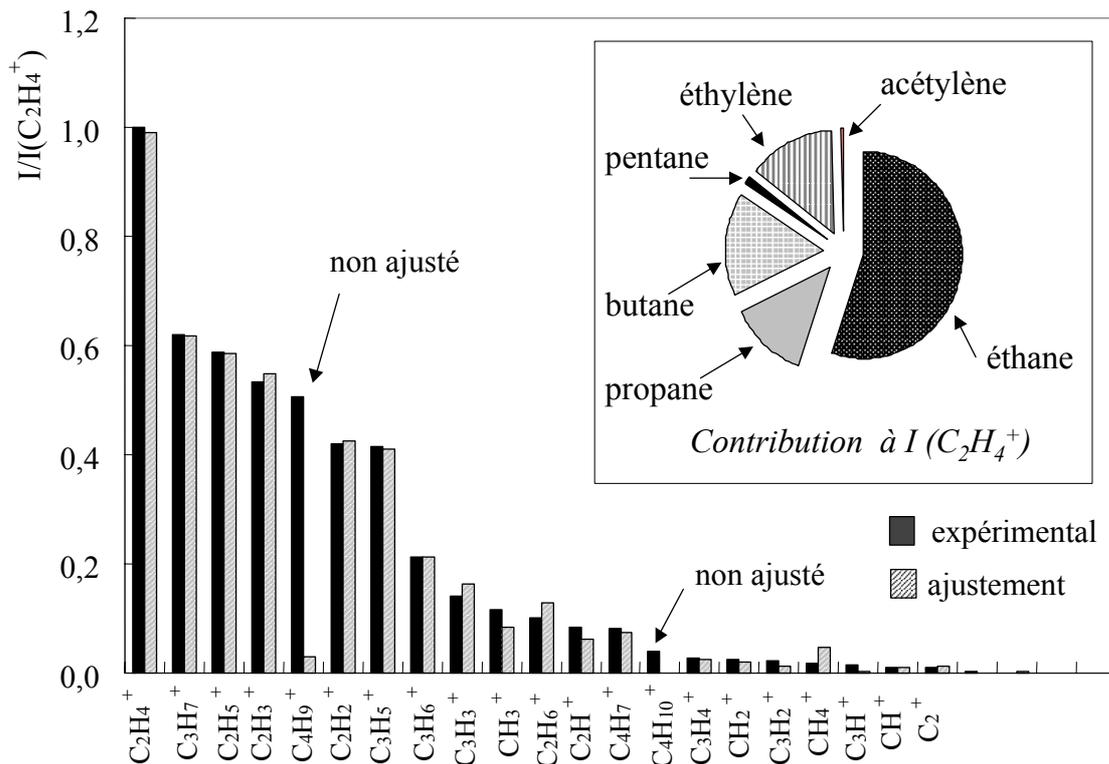


Figure IV.9 : Spectre de masse obtenu pendant l'irradiation aux ions ^{15}N ($(dE/dx)=2,6 MeV.mg^{-1}.cm^2$) d'un film de PE. Le courant ionique est normé au courant le plus intense (ici $I(C_2H_4^+)$). Les barres noires correspondent au spectre de masse expérimental, les barres en grisé correspondent au spectre de masse ajusté, réalisé à partir de nos spectres de référence. L'insert présente la contribution des gaz identifiés à l'intensité du fragment $C_2H_4^+$.

IV.3.1.b. Spectre de masse relatif au polypropylène.

La figure IV.10 présente le spectre de masse obtenu pendant l'irradiation aux ions ^{58}Ni d'un film de PP. Ce spectre est bien reproduit à partir de nos spectres de référence. Le mélange gazeux est principalement composé de 39,5% d'acétylène, 23% de propylène, 16% de méthane, 9% de 1-butène et de 4% de propadiène. Le courant ionique le plus intense correspond au fragment C_2H_2^+ . Cet ion vient presque exclusivement de la simple ionisation de la molécule d'acétylène (cf. insert de la figure IV.10). Cet ion peut donc être raisonnablement utilisé pour représenter le pourcentage d'acétylène dans le mélange. Au contraire, l'ion C_3H_3^+ , qui représente plus de 60% du pic de base, provient de la fragmentation de plusieurs molécules différentes (cf. insert de la figure IV.10). Il est donc une très mauvaise signature d'une émission moléculaire spécifique.

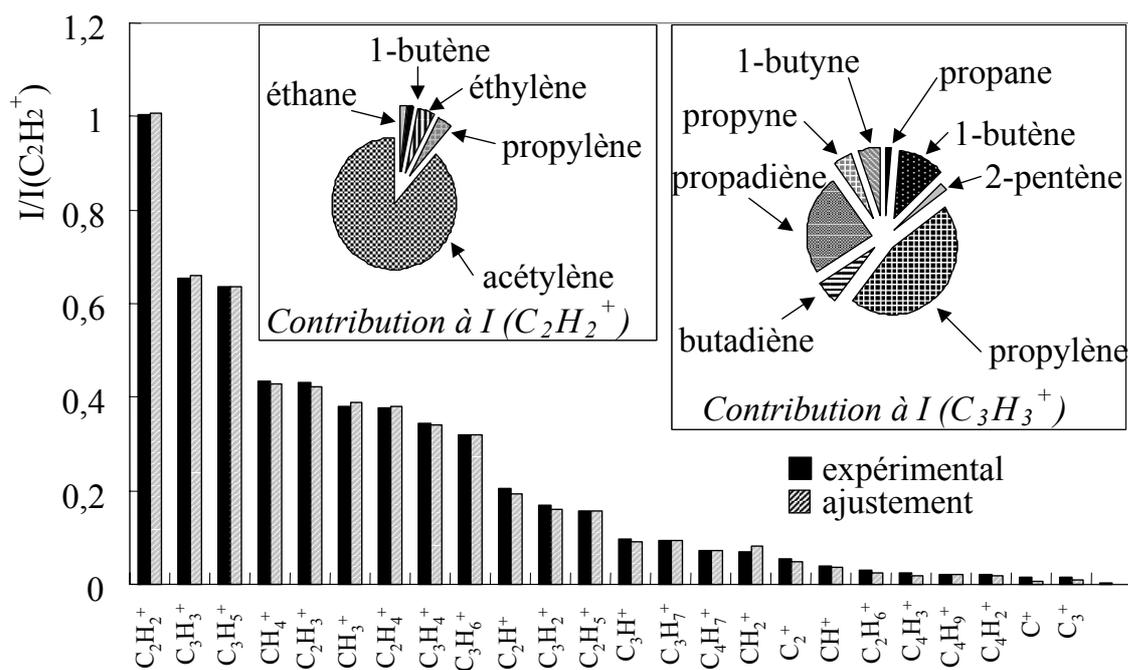


Figure IV.10 : Spectre de masse obtenu pendant l'irradiation aux ions ^{58}Ni ($(dE/dx)_e \approx 39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) d'un film de PP. Le courant ionique est normé au courant le plus intense (ici $I(\text{C}_2\text{H}_2^+)$). Les barres noires correspondent au spectre de masse expérimental, les barres en grisé correspondent au spectre de masse ajusté, réalisé à partir de nos spectres de référence. Les inserts présentent la contribution des gaz identifiés à l'intensité des fragments C_2H_2^+ et C_3H_3^+ .

IV.3.2. Proportions relatives des différents gaz émis.

Les tableaux IV.1, IV.2 et IV.3 résument l'ensemble des résultats obtenus par spectrométrie de masse. Ils regroupent tous les gaz de référence constituant la matrice ; les valeurs numériques donnent la proportion relative de chaque gaz dans le mélange expérimental, estimée à partir de la procédure d'ajustement des spectres de masse expérimentaux (cf. §III.2.2.b).

IV.3.2.a. Polyéthylène.

En ce qui concerne le PE, à faible $(dE/dx)_e$ (^{15}N), nous observons une majorité de molécules ayant deux atomes de carbone, la proportion la plus grande étant celle relative à la molécule saturée : 36% d'éthane, 14% d'éthylène et 5% d'acétylène. Notons également la présence d'alcane lourds, comme le propane (12,5%) et le butane (20,5%). Quand le $(dE/dx)_e$ augmente, les proportions des alcanes mentionnés ci-dessus baissent fortement. Par contre, les proportions de l'éthylène et de l'acétylène augmentent : 31% et 56% respectivement. Les molécules insaturées sont donc davantage produites à fort $(dE/dx)_e$. Le méthane se forme également (2%).

IV.3.2.b. Polypropylène.

A faible $(dE/dx)_e$ (^{15}N), le PP présente une forte proportion de méthane (86%). Pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni , cette proportion diminue fortement en faveur de l'acétylène (39,5%), du propylène (23%) et du propadiène (4%). Nous observons pour ce polymère, une forte proportion de molécules en C3.

	gaz	formule	¹⁵ N	⁵⁸ Ni
(dE/dx)_e (MeV.mg⁻¹.cm²)			2,6	39,5
C1	méthane	CH ₄	0	2
C2	éthane	C ₂ H ₆	36	2
	éthylène	C ₂ H ₄	14	31
	acétylène	C ₂ H ₂	5	56
C3	propane	C ₃ H ₈	12,5	1
	propylène	C ₃ H ₆		3
	propadiène	C ₃ H ₄		1
	propyne	C ₃ H ₄		
C4	butane	C ₄ H ₁₀	20,5	0,4
	isobutane	C ₄ H ₁₀		
	1-butène	C ₄ H ₈	6	2
	2-butène	C ₄ H ₈		
	isobutène	C ₄ H ₈		
	1-butyne	C ₄ H ₆		
	1,3-butadiène	C ₄ H ₆		
C5	pentane	C ₅ H ₁₂	5	0,2
	1-pentène	C ₅ H ₁₀	0,2	
	2-pentène	C ₅ H ₁₀		
	2-méthyl butane	C ₅ H ₁₁		
	2-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀		
	2-méthyl 2-butène	C ₅ H ₁₀		
	3-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀		

Tableau IV.1 : Proportions des différents gaz identifiés par spectrométrie de masse dans le mélange gazeux émis par un film de PE irradié par les ions ¹⁵N et ⁵⁸Ni.

	gaz	formule	^{15}N	^{58}Ni
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg $^{-1}$.cm 2)			2,6	39
C1	méthane	CH $_4$	86	16
C2	éthane	C $_2$ H $_6$	1	2
	éthylène	C $_2$ H $_4$		2
	acétylène	C $_2$ H $_2$	0,2	39,5
C3	propane	C $_3$ H $_8$	2	0,7
	propylène	C $_3$ H $_6$	2	23
	propadiène	C $_3$ H $_4$		4
	propyne	C $_3$ H $_4$		
C4	butane	C $_4$ H $_{10}$		
	isobutane	C $_4$ H $_{10}$	2	0,1
	1-butène	C $_4$ H $_8$		9
	2-butène	C $_4$ H $_8$	4,5	
	isobutène	C $_4$ H $_8$		
	1-butyne	C $_4$ H $_6$		
	1,3-butadiène	C $_4$ H $_6$	0,2	2
C5	pentane	C $_5$ H $_{12}$		
	1-pentène	C $_5$ H $_{10}$		
	2-pentène	C $_5$ H $_{10}$		0,1
	2-méthyl butane	C $_5$ H $_{11}$	0,2	0,2
	2-méthyl 1-butène	C $_5$ H $_{10}$	2	
	2-méthyl 2-butène	C $_5$ H $_{10}$		
	3-méthyl 1-butène	C $_5$ H $_{10}$		

Tableau IV.2 : Proportions des différents gaz identifiés par spectrométrie de masse dans le mélange gazeux émis par un film de PP irradié par les ions ^{15}N et ^{58}Ni .

IV.3.2.c. Polybutène.

L'irradiation d'un film de PB à faible $(dE/dx)_e$ (^{15}N), produit essentiellement des molécules en C2 : 73% d'éthane, 14% d'éthylène et 5,5% d'acétylène, la proportion de la molécule saturée étant la plus grande. A fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), les molécules en C2 dominent toujours les résultats, mais la proportion des molécules insaturées augmente au détriment de l'éthane : 39% d'acétylène, 18% d'éthylène et 22% d'éthane. Notons également la présence de méthane (5%).

	gaz	formule	^{15}N	^{58}Ni		
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)			2,6	39		
C1	méthane	CH ₄	0,5	5		
C2	éthane	C ₂ H ₆	73	22		
	éthylène	C ₂ H ₄	14	18		
	acétylène	C ₂ H ₂	5,5	39		
C3	propane	C ₃ H ₈	7	4		
	propylène	C ₃ H ₆				
	propadiène	C ₃ H ₄		0,8		
	propyne	C ₃ H ₄				
C4	butane	C ₄ H ₁₀	0,5	9,5		
	isobutane	C ₄ H ₁₀				
	1-butène	C ₄ H ₈				
	2-butène	C ₄ H ₈				
	isobutène	C ₄ H ₈				
	1-butyne	C ₄ H ₆				
	1,3-butadiène	C ₄ H ₆			0,6	
C5	pentane	C ₅ H ₁₂	0,1	0,1		
	1-pentène	C ₅ H ₁₀				
	2-pentène	C ₅ H ₁₀				
	2-méthyl butane	C ₅ H ₁₁			0,1	1
	2-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀			0,1	
	2-méthyl 2-butène	C ₅ H ₁₀				
	3-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀				

Tableau IV.3 : Proportions des différents gaz identifiés par spectrométrie de masse dans le mélange gazeux émis par un film de PB irradié par les ions ^{15}N et ^{58}Ni .

Bibliographie du chapitre IV.

[BIX.63] H.J. Bixler, A.S. Michaels, M. Salame, Journal of Polymer Science : Part A, (1963), Vol. 1, pp. 895-919.

[GUI.85] J. Guillet, dans : Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).

[KAS.93] J.R. Kaschny, L. Amaral, D. Fink, M. Behar, Radiat. Eff. Def. Sol. 125, (1993), p. 289.

[KLE.95] D. Klein, E. Tomasella, V. Labed, C. Meunier, Ph. Cetier, M.C. Robé, A. Chambaudet, Nucl. Instr. and Meth. B 131, (1995), p. 392.

[TOR.98a] L. Torrasi, Radiation Effects & Defects in Solids, (1998), Vol. 145, pp. 285-296.

[TOR.98b] L. Torrasi, Radiation Effects & Defects in Solids, (1998), Vol. 145, pp. 271-284.

[VIE.91] W.R. Vieth, Diffusion In and Through Polymers, Principles and Applications, Hanser Publishers, (1991).

CHAPITRE V. Résultats obtenus par analyse infrarouge.

V.1. Introduction.

Les spectres infrarouge des mélanges gazeux émis de films de PE, PP et PB après irradiation aux électrons et aux ions ^{58}Ni , sont représentés sur les figures V.1a, V.1b et V.1c. Nous avons choisi de représenter les spectres relatifs aux irradiations aux électrons et aux ions ^{58}Ni car ces deux particules possèdent les valeurs de $(dE/dx)_e$ les plus extrêmes parmi celles utilisées. Les spectres infrarouge présentés ici sont typiques et résument la tendance générale suivie par l'émission gazeuse quand le $(dE/dx)_e$ de la particule incidente augmente. Les bandes d'absorption sont beaucoup plus intenses sous irradiation aux ions ^{58}Ni , le rendement gazeux total augmente avec le $(dE/dx)_e$.

Les spectres infrarouge présentés sur la figure V.2a montrent que le comportement de chaque polymère, sous irradiation aux électrons, est complètement différent ; aucun spectre ne présente des bandes d'absorption identiques. Ces spectres soulignent notamment le rôle de la structure du polymère sur l'émission gazeuse et, plus particulièrement, celui du groupement latéral. Par contre, sous irradiation aux ions ^{58}Ni (cf. figure V.2b), les spectres obtenus pour les trois polymères sont très similaires : la grande majorité des bandes d'absorption sont communes aux trois spectres. La structure du polymère influence donc beaucoup moins l'émission gazeuse.

La faible intensité des bandes infrarouge observées sur le spectre obtenu après irradiation du PE par des électrons (cf. figure V.1a), indique que le rendement gazeux est presque négligeable. Au contraire, après une irradiation aux ions ^{58}Ni , le spectre infrarouge du mélange gazeux présente des bandes d'absorption beaucoup plus intenses, lesquelles sont caractéristiques de gaz bien connus. Nous pouvons ainsi identifier sans ambiguïté l'acétylène (730 cm^{-1} et 3280 cm^{-1}), l'éthylène (950 cm^{-1}) et le méthane (1305 cm^{-1} et 3017 cm^{-1}).

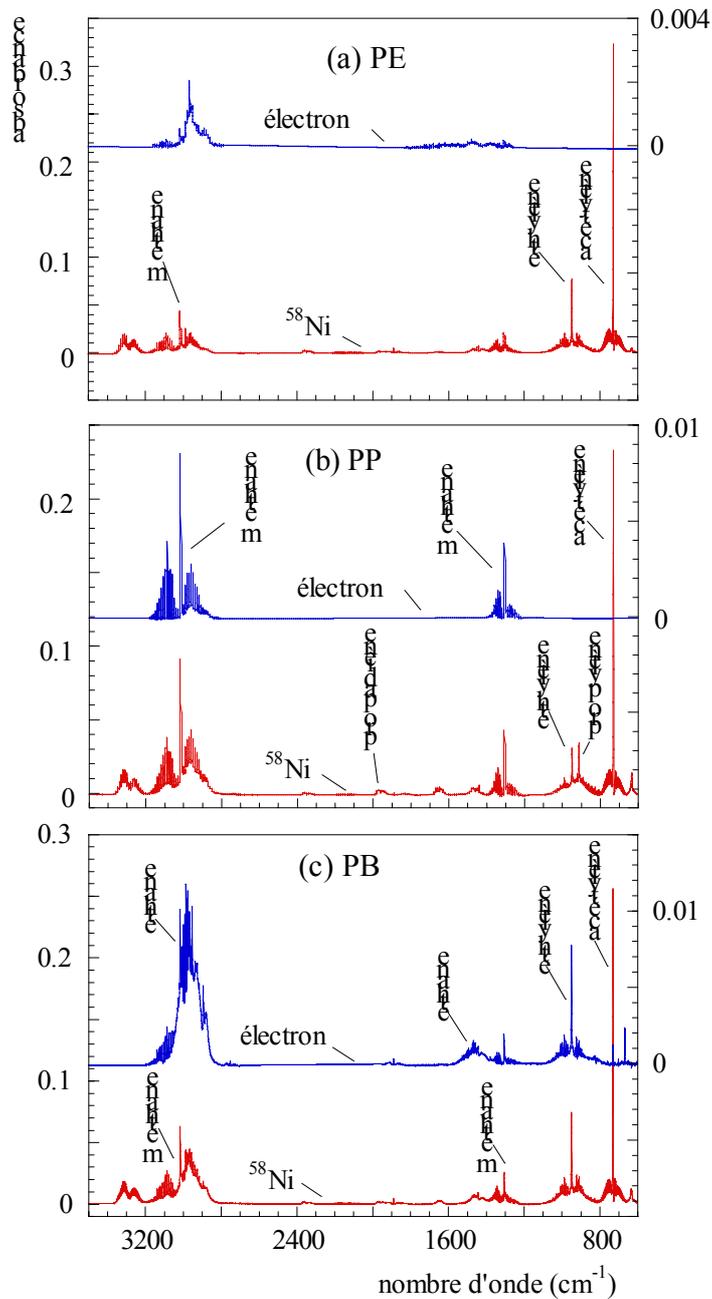


Figure V.1 : Spectres infrarouge correspondant aux mélanges gazeux émis de films de PE (a), PP (b) et PB (c) irradiés aux électrons (spectre supérieur), $(dE/dx)_e \approx 3,5 \times 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, et aux ions ^{58}Ni (spectre inférieur), $(dE/dx)_i \approx 39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Les films polymères ont une épaisseur moyenne de $25 \mu\text{m}$, et la dose déposée est $\approx 2 \text{ MGy}$ (cf. tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 de l'annexe 3).

L'irradiation aux électrons d'un film de PP produit, contrairement au cas du PE, une émission gazeuse assez significative avec une contribution majeure du méthane. Sous irradiation aux ions ^{58}Ni , l'émission gazeuse du PP est largement accrue, le rendement en méthane étant alors pratiquement d'un ordre de grandeur supérieur à celui obtenu sous irradiation aux électrons. De nombreux autres gaz, comme l'acétylène, le propadiène, le propylène et l'éthylène ont aussi d'importants rendements. Le comportement du PB est proche de celui du PP. Sous irradiation aux électrons, le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption suffisamment intenses pour permettre l'identification des gaz constituant le mélange. Nous identifions des gaz majoritaires différents de ceux émis par le PP : l'éthane et l'éthylène. Sous irradiation aux ions ^{58}Ni , le rendement gazeux augmente et d'autres gaz comme le méthane et l'acétylène s'ajoutent à ceux identifiés précédemment.

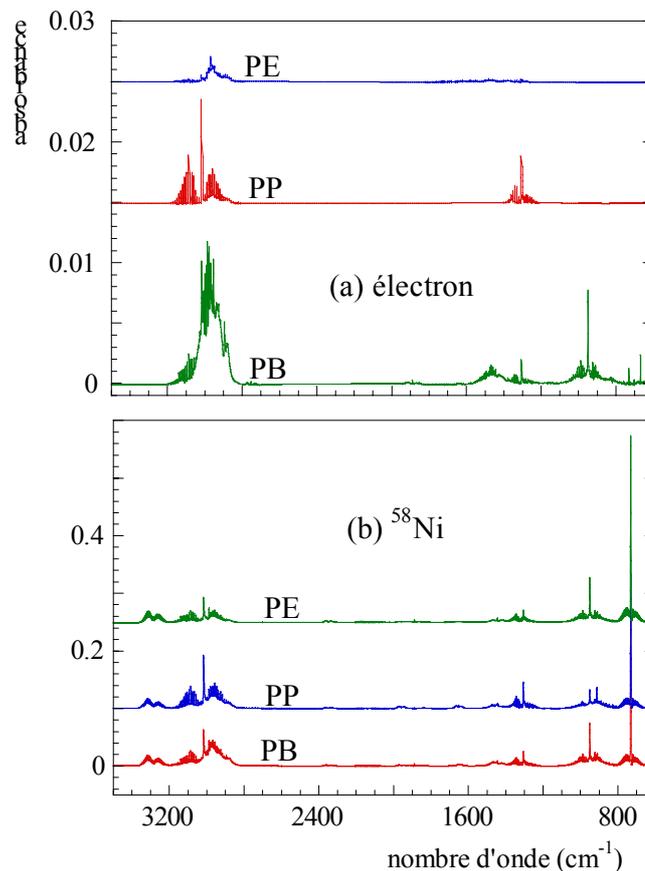


Figure V.2 : Spectres infrarouge correspondant aux mélanges gazeux émis par des films de PE, PP et PB irradiés aux électrons (a), $(dE/dx)_e \approx 3,5 \times 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, et aux ions ^{58}Ni (b), $(dE/dx)_e \approx 39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Les films polymères ont une épaisseur moyenne de 25 μm , et la dose déposée est $\approx 2 \text{ MGy}$ (cf. tableaux 3.1, 3.2 et 3.3 de l'annexe 3).

Pour chaque polymère, nous avons quantifié l'influence du $(dE/dx)_e$ sur les rendements des différentes molécules émises. Dans certains cas, et plus particulièrement à fort $(dE/dx)_e$, plus de 10 constituants ont pu être identifiés dans un même spectre infrarouge. Tous ces résultats sont donc difficilement interprétables en tant que tels. Pour éclaircir les principaux aspects de l'émission gazeuse, les résultats ont alors été regroupés de différentes façons. Nous considérerons les rendements gazeux totaux ; mais aussi les rendements partiels, relatifs au nombre d'atomes de carbone constituant la molécule émise : C1 (un atome de carbone), C2 (deux atomes de carbone) et C3 (trois atomes de carbone) ; et relatifs au degré d'insaturation des molécules : saturées (alcane) ou insaturées (alcène, alcyne et diène). Nous étudierons également l'évolution des rendements de certains gaz avec le $(dE/dx)_e$.

Un paragraphe est ensuite consacré aux effets du vieillissement sur l'émission gazeuse, pour des films de PE et PP. Pour finir, nous traiterons le cas des polymères présentant des insaturations : le PS et l'EPDM.

Pour exprimer les rendements, nous utiliserons la notation suivante : ${}^XG_Y(Z)$, où X représente le polymère, Y le gaz ou le processus étudié, et Z la particule incidente. Nous avons vérifié que les rendements que nous mesurons correspondent à des rendements de création initiaux, c'est à dire définis pour une dose nulle (cf. §III.5.2.a). Les doses déposées sont suffisamment petites pour que l'on puisse considérer qu'il n'y a pas de recouvrement des traces. Par contre, l'étude de l'émission gazeuse après vieillissement du polymère, nous amène à irradier à des doses importantes (>20 MGy). Dans ce cas particulier, les fluences atteintes étant très grandes, il y a recouvrement des traces.

Les résultats concernant l'effet du $(dE/dx)_e$ sur l'émission gazeuse du PE, PP et PB sont présentés dans ce chapitre et discutés dans le chapitre suivant. Les résultats concernant l'émission gazeuse du PS et de l'EPDM sont plus fragmentaires. Ils seront discutés dans ce chapitre-ci. Il en va de même pour les effets du vieillissement sur les films de PE et PP.

V.2. Rendements totaux des gaz émis.

L'évolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, du rendement gazeux total est représentée sur la figure V.3, pour les trois polymères. D'une manière générale, les rendements augmentent avec le $(dE/dx)_e$. Pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni , les valeurs des rendements obtenus pour les trois polymères, sont comparables. Le PE possède toujours le plus faible rendement total (cf. tableau V.1). Les évolutions des rendements du PP et du PB sont très proches, le PB ayant cependant un rendement total supérieur pour $(dE/dx)_e < 25 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Leurs rendements tendent vers les mêmes valeurs aux forts $(dE/dx)_e (> 25 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2)$.

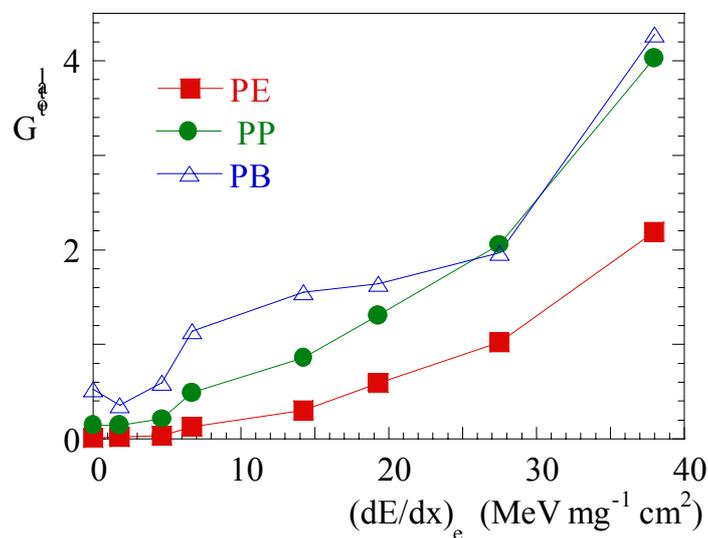


Figure V.3 : Evolution du rendement gazeux total, G_{total} , en fonction du $(dE/dx)_e$ de la particule incidente, mesuré pour le PE, le PP et le PB.

V.2.1. Irradiation aux électrons.

Le rendement gazeux total obtenu pour le PE est négligeable. Ceci souligne le fait que le PE produit essentiellement H_2 [GUI.85] lequel n'est pas détecté par analyse infrarouge. Le PB possède le plus fort rendement, ${}^{\text{PB}}G_{\text{total}}(e^-) = 0,52$, ce qui est 50 fois supérieur au rendement obtenu pour le PE. Le PP présente un rendement gazeux nettement inférieur à celui du PB, mais cependant d'un ordre de grandeur supérieur à celui du PE.

Afin de voir si les additifs des films polymères ont un rôle dans l'émission gazeuse, nous avons extrait des films de PE et de PP, que nous avons irradiés aux électrons. Pour le film de PE extrait, le rendement gazeux total est identique à celui du PE non extrait. Les molécules émises sont le méthane et l'éthane, et leurs rendements respectifs sont légèrement plus faibles pour le PE extrait. Ceci peut éventuellement être considéré comme une indication de la part jouée par les additifs du polymère sur les rendements. Mais les rendements sont si faibles que ce résultat a peu d'incidence. Compte tenu de la valeur très faible du rendement des hydrocarbures, on peut, dans le cas du PE, se poser la question du rôle joué par les défauts natifs du polymère ne pouvant être extraits : les fins de chaîne et les branchements. En ce qui concerne les films de PP extraits et non extraits, les rendements gazeux totaux sont similaires. Pour ces deux films, l'émission est dominée par le méthane et nous mesurons les mêmes rendements. Ces résultats indiquent que les additifs des films polymère n'ont aucune influence, ni sur la nature de l'émission gazeuse, ni sur les rendements.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
(dE/dx)_e (MeV.mg⁻¹.cm²)	3,37×10 ⁻³	1,80	4,67	6,80	14,3	19,4	27,6	39,5
^{PE} G _{total}	1,03×10 ⁻²	2,03×10 ⁻²	3,69×10 ⁻²	1,31×10 ⁻¹	3,09×10 ⁻¹	6,20×10 ⁻¹	1,17	2,63
^{PP} G _{total}	1,44×10 ⁻¹	1,47×10 ⁻¹	2,28×10 ⁻¹	4,89×10 ⁻¹	1,13	1,96	2,98	4,03
^{PB} G _{total}	5,23×10 ⁻¹	3,56×10 ⁻¹	5,97×10 ⁻¹	1,14	1,69	1,93	2,49	4,28

Tableau V.1 : Valeurs des rendements gazeux totaux, obtenus pour le PE, le PP et le PB, irradiés à différents (dE/dx)_e. Les valeurs des (dE/dx)_e correspondent à celles calculées dans le PE ; pour le PP et le PB, les valeurs sont similaires à ±5% (cf. tableaux 3.2 et 3.3, annexe 3).

V.2.2. Irradiation aux ions.

Pour une irradiation à fort $(dE/dx)_e$, les rendements gazeux du PP et du PB sont très similaires et du même ordre de grandeur que celui du PE. L'accroissement relatif des rendements totaux à travers toute la gamme de $(dE/dx)_e$ étudiée, est de 8 pour le PB, de 28 pour le PP et de 260 pour le PE. Comme les rendements obtenus aux forts $(dE/dx)_e$ sont comparables, la différence vient des rendements obtenus pour l'irradiation aux électrons.

Une légère baisse du rendement total est observée pour le PB quand on passe d'une irradiation aux électrons à une irradiation aux ions ^{13}C . Ce résultat mérite d'être confirmé pour s'assurer qu'il est au-delà des incertitudes expérimentales. Par conséquent, pour le PB, nous utiliserons comme référence aux conditions de faible $(dE/dx)_e$, les irradiations *aux électrons et aux ions ^{13}C* .

Enfin, les courbes du PP et du PB présentent une nette hausse du rendement total pour un $(dE/dx)_e$ proche de $5 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$. L'accroissement du rendement observé pour le PE à $\approx 5 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$ est beaucoup moins marqué. Il semblerait qu'il existe un seuil de $(dE/dx)_e$, au-delà duquel l'émission gazeuse serait nettement plus importante.

V.3. Rendements partiels des molécules en C1, C2 et C3.

Les figures V.4a, V.4b et V.4c présentent l'évolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des molécules en C1, C2 et C3 pour le PE, le PP et le PB respectivement. Les inserts indiquent les fractions relatives. Les valeurs des rendements obtenus à différents $(dE/dx)_e$ sont résumées dans les tableaux V.2a, V.2b et V.2c, pour le PE, le PP et le PB respectivement.

V.3.1. Irradiation aux électrons.

Le PE émet principalement des molécules ayant un (47%) ou deux (53%) atomes de carbone. Le PP émet essentiellement du méthane (86%), $^{PP}\text{G}_{\text{C1}}=0,12$, et le PB des molécules

composées de deux atomes de carbone (76%), $^{PB}G_{C2}=0,4$. Ce sont donc principalement des petites molécules qui sont produites sous irradiation aux électrons.

Chaque polymère possède un comportement différent. En effet, le mélange émis par le PE est homogène ($\approx 50\%$ de C1 et 50% de C2), alors que les mélanges gazeux émis par le PP et le PB ne sont constitués que d'un seul type de molécule : des C1 pour le PP et des C2 pour le PB.

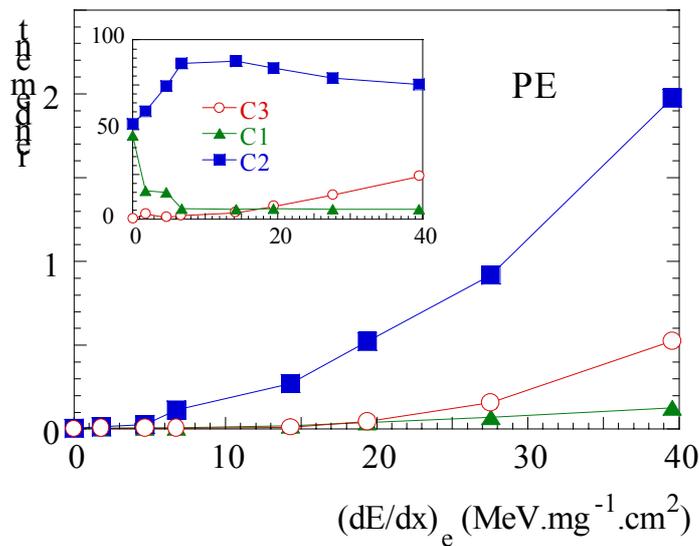


Figure V.4a : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des C1, C2 et C3 obtenus pour le PE. L'insert présente la fraction relative des C1, C2 et C3 dans le mélange gazeux.

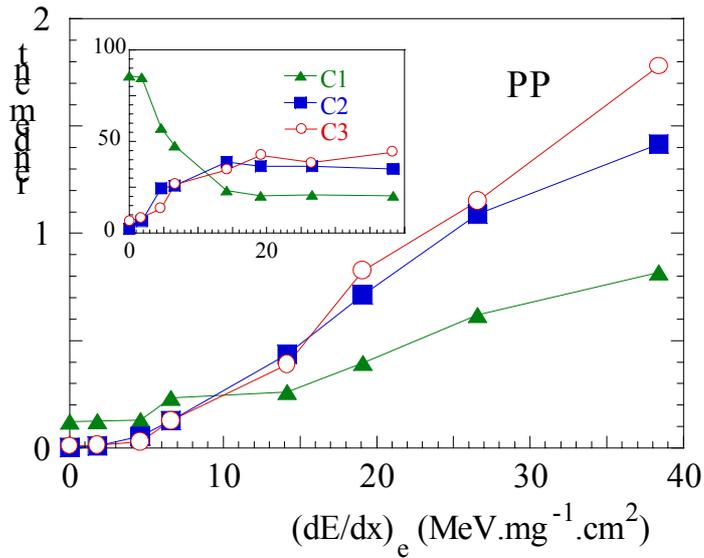


Figure V.4b : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des C1, C2 et C3 obtenus pour le PP. L'insert présente la fraction relative des C1, C2 et C3 dans le mélange gazeux.

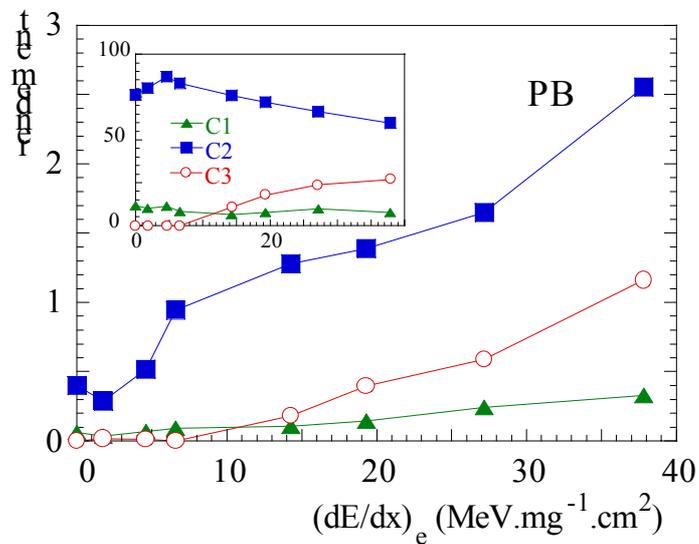


Figure V.4c : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des C1, C2 et C3 obtenus pour le PB. L'insert présente la fraction relative des C1, C2 et C3 dans le mélange gazeux.

V.3.2. Irradiation aux ions.

Les rendements des C1, C2 et C3 augmentent avec le $(dE/dx)_e$ et d'une manière générale, les rendements des C2 deviennent prédominants à fort $(dE/dx)_e$. Les rendements des C2 dépendent néanmoins de la structure du polymère. A fort $(dE/dx)_e$, le PB possède le plus fort rendement de C2, $^{PB}G_{C2}(^{58}\text{Ni})=2,55$, suivi par le PE, $^{PE}G_{C2}(^{58}\text{Ni})=1,97$. Le PP est le seul polymère pour lequel, à fort $(dE/dx)_e$, le rendement des C3 est supérieur au rendement des C2 : $^{PP}G_{C2}(^{58}\text{Ni})=1,42$ et $^{PP}G_{C3}(^{58}\text{Ni})=1,80$.

Les rendements des C1 obtenus pour le PE et le PB sont assez faibles, $^{PE}G_{C1}(^{58}\text{Ni})=0,13$ et $^{PB}G_{C1}(^{58}\text{Ni})=0,33$, comparés à celui obtenu pour le PP, $^{PP}G_{C1}(^{58}\text{Ni})=0,82$. Rappelons que les molécules en C1 regroupent uniquement le méthane.

Concernant les molécules en C3, le PP présente le plus fort rendement. Son évolution avec le $(dE/dx)_e$ est similaire à celle observée pour les C2. Dans le cas du PE et du PB, les rendements des C3 sont plus faibles mais tout de même supérieurs à ceux des C1, $^{PE}G_{C3}(^{58}\text{Ni})=0,52$ et $^{PB}G_{C3}(^{58}\text{Ni})=1,16$.

particule incidente	électron	^{13}C	^{17}O	^{14}N	^{36}Ar	^{36}Ar	^{36}Ar	^{58}Ni
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	$3,37 \times 10^{-3}$	1,80	4,67	6,80	14,3	19,4	27,6	39,5
G_{C1}	$4,84 \times 10^{-3}$	$3,24 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-2}$	$6,80 \times 10^{-2}$	$1,27 \times 10^{-1}$
G_{C2}	$5,50 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-1}$	$5,22 \times 10^{-1}$	$9,19 \times 10^{-1}$	1,97
G_{C3}	0	$2,85 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$4,40 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-1}$	$5,25 \times 10^{-1}$

Tableau V.2a : Valeurs des rendements totaux des C1, C2 et C3, dans le cas des irradiations réalisées sur le PE à différents $(dE/dx)_e$.

particule incidente	électron	^{13}C	^{17}O	^{14}N	^{36}Ar	^{36}Ar	^{36}Ar	^{58}Ni
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg $^{-1}$.cm 2)	$3,76 \times 10^{-3}$	1,80	4,63	6,60	14,2	19,1	26,6	38,5
G_{C1}	$1,24 \times 10^{-1}$	$1,25 \times 10^{-1}$	$1,31 \times 10^{-1}$	$2,33 \times 10^{-1}$	$2,61 \times 10^{-1}$	$3,96 \times 10^{-1}$	$6,19 \times 10^{-1}$	$8,19 \times 10^{-1}$
G_{C2}	$3,51 \times 10^{-3}$	$9,46 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-1}$	$4,37 \times 10^{-1}$	$7,14 \times 10^{-1}$	1,09	1,42
G_{C3}	$9,91 \times 10^{-3}$	$1,27 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-1}$	$3,90 \times 10^{-1}$	$8,26 \times 10^{-1}$	1,15	1,78

Tableau V.2b : Valeurs des rendements totaux des C1, C2 et C3, dans le cas des irradiations réalisées sur le PP à différents $(dE/dx)_e$.

particule incidente	électron	^{13}C	^{17}O	^{14}N	^{36}Ar	^{36}Ar	^{36}Ar	^{58}Ni
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg $^{-1}$.cm 2)	$3,52 \times 10^{-3}$	1,80	4,63	6,60	14,3	19,3	27,2	37,8
G_{C1}	$6,09 \times 10^{-2}$	$3,53 \times 10^{-2}$	$6,78 \times 10^{-2}$	$9,30 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$2,43 \times 10^{-1}$	$3,30 \times 10^{-1}$
G_{C2}	$3,99 \times 10^{-1}$	$2,85 \times 10^{-1}$	$5,18 \times 10^{-1}$	$9,44 \times 10^{-1}$	1,28	1,39	1,65	2,55
G_{C3}	0	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-3(1)}$	$1,80 \times 10^{-1}$	$3,98 \times 10^{-1}$	$5,90 \times 10^{-1}$	1,16

Tableau V.2c : Valeurs des rendements totaux des C1, C2 et C3, dans le cas des irradiations réalisées sur le PB à différents $(dE/dx)_e$.

A fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), le PE et le PB présentent une distribution semblable des molécules en C1, C2 et C3, où les C2 représentent la fraction majoritaire : 75% et 60% respectivement ; et les C1 la fraction minoritaire : 5% et 7,7% respectivement. La composition du mélange gazeux produit par le PP est beaucoup plus équilibrée avec 20% de C1, 35% de C2 et 44% de C3.

⁽¹⁾ Les variations des rendements $^{PB}G_{C3}$ observées entre les irradiations aux ions ^{13}C et ^{14}N ne sont probablement pas significatives. Elles résultent de la difficulté de séparer les spectres du propane et du butane.

L'évolution des courbes avec le $(dE/dx)_e$ est différente pour chaque polymère et révèle la présence de seuils plus ou moins marqués, au-dessus desquels les rendements augmentent rapidement. Dans le cas du PP et du PB, les molécules en C1 et C2 sont formées dès les plus faibles $(dE/dx)_e$; leurs rendements sont relativement constants en dessous de $5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, ils augmentent au-dessus de cette valeur. En ce qui concerne les molécules en C2, pour les trois polymères, un seuil est observé vers $5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Le seuil de formation des C3 dépend du polymère. Il se situe à environ 5, 7,5 et $15 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ pour le PP, le PB et le PE respectivement.

V.4. Rendements des molécules saturées et insaturées.

L'évolution des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes, en fonction du $(dE/dx)_e$, est représentée sur les figures V.5a, V.5b et V.5c, pour le PE, le PP et le PB respectivement. Les inserts présentent les fractions relatives. Les valeurs des rendements obtenus pour les différentes irradiations sont regroupées dans les tableaux V.3a, V.3b et V.3c.

Les alcanes et les alcènes sont représentés par des composés de formule générale : $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ et C_nH_{2n} , respectivement (n est un entier). Les alcynes et les diènes regroupent des composés ayant le même degré d'insaturation, ils ont pour formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. L'appellation diènes comprend, dans notre cas, un diène cumulé (le propadiène) et un diène conjugué (le 1,3-butadiène). Les alcynes regroupent quatre gaz : l'acétylène, le propyne, le 1-butyne et le 2-butyne.

V.4.1. Irradiation aux électrons.

Aux faibles $(dE/dx)_e$, les alcanes sont les composés majoritaires. Le PE possède la plus grande proportion d'alcanes (100%), suivi par le PP (95%) et le PB (70%). Les molécules insaturées sont donc difficilement produites. Le PP émet néanmoins des alcènes, ${}^{\text{PP}}G_{\text{alcène}}(e^-) = 6,47 \times 10^{-3}$; le PB est le polymère produisant le plus de molécules insaturées puisqu'on observe la présence d'alcènes et d'alcynes, ${}^{\text{PB}}G_{\text{alcène}}(e^-) = 0,12$ et ${}^{\text{PB}}G_{\text{alcyne}}(e^-) = 4,23 \times 10^{-2}$. Une fois de plus ces résultats montrent l'influence de la structure du

polymère sur la nature des gaz émis. Il est remarquable que, pour une densité d'ionisation identique, la production de composés insaturés soit si différente selon le polymère.

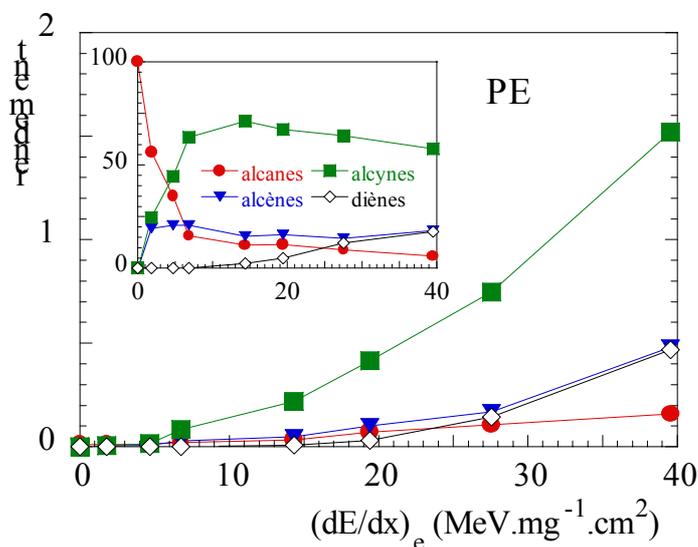


Figure V.5a : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PE. L'insert présente la fraction relative des alcanes, alcènes, alcynes et diènes, dans le mélange gazeux.

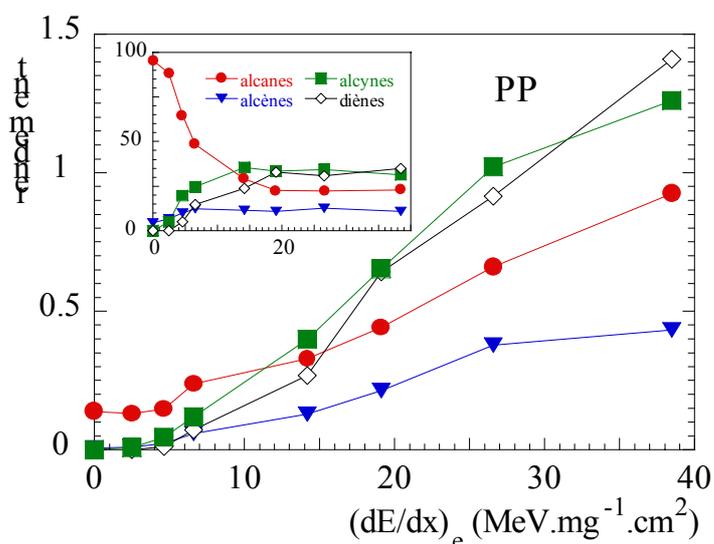


Figure V.5b : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PP. L'insert présente la fraction relative des alcanes, alcènes, alcynes et diènes, dans le mélange gazeux.

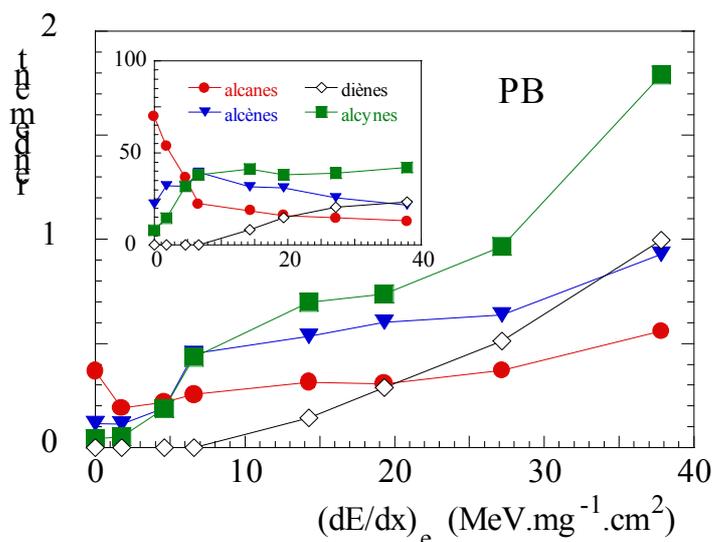


Figure V.5c : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PB. L'insert présente la fraction relative des alcanes, alcènes, alcynes et diènes, dans le mélange gazeux.

V.4.2. Irradiation aux ions.

Les molécules fortement insaturées sont favorisées à fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni). En effet, la proportion d'alcyne représente plus de 50% du mélange gazeux dans le cas du PE et plus de 30% dans le cas du PP et du PB. Cette fois-ci, la structure du polymère influence peu le rendement des alcynes.

La production d'alcanes est fonction du polymère. Au plus fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), le PP possède la plus forte proportion d'alcanes (23%), suivi par le PB avec 13% ; le PE ne produit que 6% d'alcanes. Notons également que seul le PP présente un rendement d'alcanes supérieur aux rendements des molécules insaturées, notamment des alcènes.

En considérant les fractions relatives d'alcynes, de diènes et d'alcènes, nous observons une dépendance vis à vis de la nature du polymère. Dans le cas du PP, les rendements des alcynes et des diènes sont comparables quel que soit le $(dE/dx)_e$ et sont largement supérieurs au rendement des alcènes. Pour le PE, le rendement des alcynes est nettement supérieur aux

rendements des alcènes et diènes, ces deux rendements étant pratiquement identiques au-delà de $27 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Le comportement du PB est plus compliqué, les rapports alcynes/alcènes et alcynes/diènes étant fonction de la valeur du $(dE/dx)_e$. En considérant les valeurs seuil, nous pouvons dire que la production d'alcynes est significative au-delà de $(dE/dx)_e=5 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. La production de diènes requière un seuil dont la valeur est spécifique à chaque polymère : le seuil le plus bas est observé pour le PP, suivi par le PB et le PE. La tendance observée pour les diènes est la même que celle décrite pour les molécules en C3, simplement parce que les diènes (propadiène) contribuent principalement au rendement des C3.

particule incidente	électron	^{13}C	^{17}O	^{14}N	^{36}Ar	^{36}Ar	^{36}Ar	^{58}Ni
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$)	$3,37 \times 10^{-3}$	1,80	4,67	6,80	14,3	19,4	27,6	39,5
G_{alcanes}	$1,03 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-2}$	$2,07 \times 10^{-2}$	$3,44 \times 10^{-2}$	$7,18 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,58 \times 10^{-1}$
$G_{\text{alcènes}}$	0	$3,90 \times 10^{-3}$	$7,67 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-2}$	$4,75 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-1}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$4,82 \times 10^{-1}$
G_{alcynes}	0	$4,98 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-1}$	$4,16 \times 10^{-1}$	$7,48 \times 10^{-1}$	1,52
$G_{\text{diènes}}$	0	0	0	0	$7,12 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-1}$	$4,68 \times 10^{-1}$

Tableau V.3a : Valeurs des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PE irradié à différents $(dE/dx)_e$.

particule incidente	électron	^{13}C	^{17}O	^{14}N	^{36}Ar	^{36}Ar	^{36}Ar	^{58}Ni
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$)	$3,76 \times 10^{-3}$	1,80	4,63	6,60	14,2	19,1	26,6	38,5
G_{alcanes}	$1,38 \times 10^{-1}$	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,48 \times 10^{-1}$	$2,37 \times 10^{-1}$	$3,29 \times 10^{-1}$	$4,41 \times 10^{-1}$	$6,60 \times 10^{-1}$	$9,24 \times 10^{-1}$
$G_{\text{alcènes}}$	$6,47 \times 10^{-3}$	$9,91 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-2}$	$5,96 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-1}$	$2,13 \times 10^{-1}$	$3,77 \times 10^{-1}$	$4,33 \times 10^{-1}$
G_{alcynes}	0	$7,47 \times 10^{-3}$	$4,49 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$	$3,99 \times 10^{-1}$	$6,52 \times 10^{-1}$	1,02	1,26
$G_{\text{diènes}}$	0	0	$1,15 \times 10^{-2}$	$7,21 \times 10^{-2}$	$2,69 \times 10^{-1}$	$6,42 \times 10^{-1}$	$9,15 \times 10^{-1}$	1,41

Tableau V.3b : Valeurs des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PP irradié à différents $(dE/dx)_e$.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,52×10 ⁻³	1,80	4,63	6,60	14,3	19,3	27,2	37,8
G alcanes	3,65×10 ⁻¹	1,90×10 ⁻¹	2,18×10 ⁻¹	2,55×10 ⁻¹	3,15×10 ⁻¹	3,07×10 ⁻¹	3,72×10 ⁻¹	5,60×10 ⁻¹
G alcènes	1,16×10 ⁻¹	1,14×10 ⁻¹	1,90×10 ⁻¹	4,51×10 ⁻¹	5,35×10 ⁻¹	6,01×10 ⁻¹	6,36×10 ⁻¹	9,28×10 ⁻¹
G alcynes	4,23×10 ⁻²	5,15×10 ⁻²	1,89×10 ⁻¹	4,34×10 ⁻¹	6,98×10 ⁻¹	7,37×10 ⁻¹	9,66×10 ⁻¹	1,79
G diènes	0	0	0	0	1,43×10 ⁻¹	2,88×10 ⁻¹	5,12×10 ⁻¹	9,97×10 ⁻¹

Tableau V.3c : Valeurs des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PB irradié à différents $(dE/dx)_e$.

V.5. Rendements des différents gaz émis.

Six gaz différents sont principalement émis des films irradiés : le méthane, l'éthane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène et le propadiène. La plupart de ces gaz sont communs aux trois polymères, mais certains sont caractéristiques d'un polymère donné. L'évolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements de ces six gaz est représentée sur les figures V.6a, V.6b et V.6c, pour le PE, le PP et le PB respectivement. Les inserts indiquent les proportions relatives de chaque gaz dans le mélange produit sous irradiation. D'autres gaz composent ces mélanges, mais ils représentent généralement moins de 2% du rendement total, comme le montrent les tableaux V.4a, V.4b et V.4c qui regroupent les valeurs des rendements obtenus pour chaque gaz constituant le mélange expérimental, pour le PE, le PP et le PB respectivement. Tous les gaz de référence sont mentionnés mais nombreux sont ceux dont les rendements sont nuls ou négligeables.

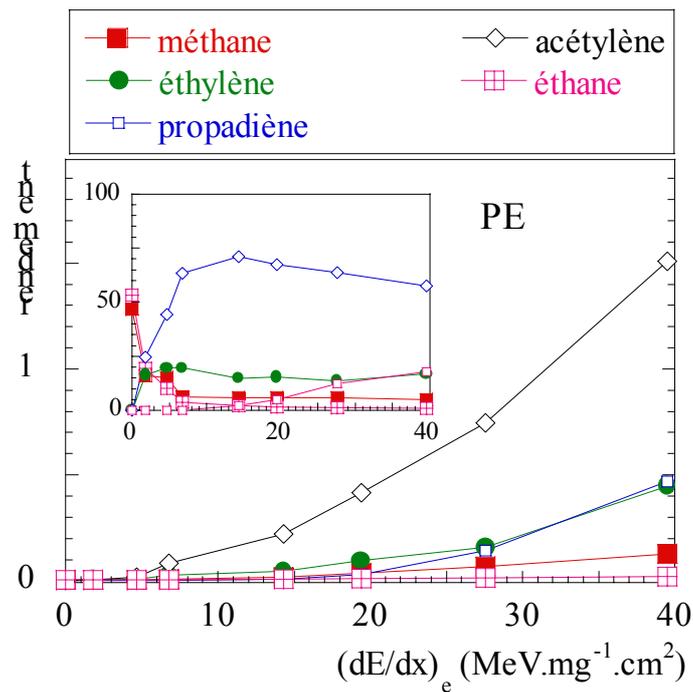


Figure V.6a : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements de plusieurs gaz significatifs produits par l'irradiation d'un film de PE. L'insert présente la fraction relative de chaque gaz dans le mélange produit sous irradiation.

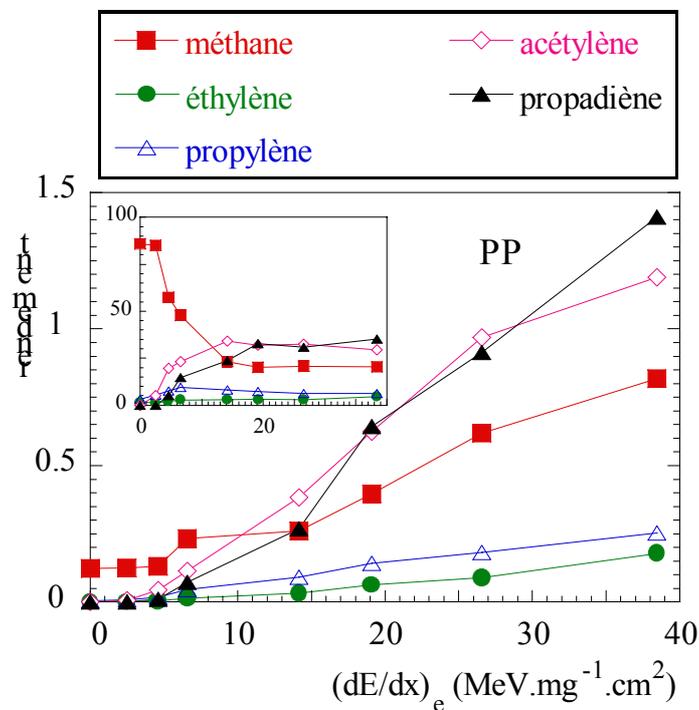


Figure V.6b : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements de plusieurs gaz significatifs produits par l'irradiation d'un film de PP. L'insert présente la fraction relative de chaque gaz dans le mélange produit sous irradiation.

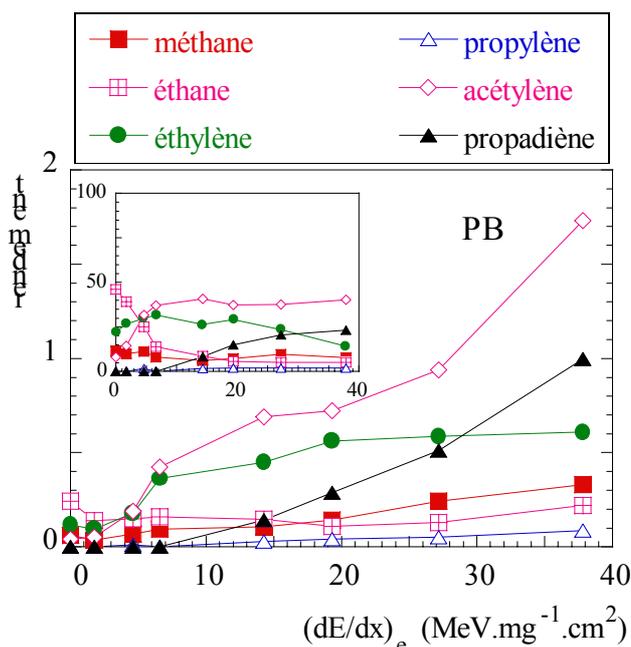


Figure V.6c : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements de plusieurs gaz significatifs produits par l'irradiation d'un film de PB. L'insert présente la fraction relative de chaque gaz dans le mélange produit sous irradiation.

V.5.1. Irradiation aux électrons.

Le PP produit essentiellement du méthane, $^{PP}G_{\text{méthane}}=0,12$. Dans le cas du PE, nous mesurons du méthane et de l'éthane, mais les rendements sont très faibles, $^{PE}G_{\text{méthane}}=4,80 \times 10^{-3}$ et $^{PE}G_{\text{éthane}}=5,50 \times 10^{-3}$. Ainsi, nous ne pouvons pas affirmer que ces deux gaz soient représentatifs de la radiolyse du PE. On ne peut pas exclure une influence importante à ces rendements des fins de chaîne. Par ailleurs, des études utilisant la spectrométrie de masse ont montré que des molécules saturées lourdes (ayant plus de trois atomes de carbone) sont aussi émises, mais leur identification par spectroscopie infrarouge est très difficile. Le mélange gazeux émis par le PB est plus compliqué et nous notons quatre contributions majeures provenant du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène.

V.5.2. Irradiation aux ions.

Tous les rendements gazeux augmentent avec le $(dE/dx)_e$ et les proportions de chaque gaz dans le mélange tendent à devenir constantes. L'acétylène devient prédominant pour les trois polymères, avec cependant une production équivalente de propadiène dans le cas du PP. L'acétylène est le seul alcyne formé avec un fort rendement. Les autres alcynes détectés (propyne et butyne) sont beaucoup moins abondants. L'évolution du rendement des alcynes suit donc l'évolution du rendement d'acétylène. L'acétylène contribue également majoritairement aux rendements des C2, dans le cas du PE et du PP ; pour le PB, le rendement des C2 est constitué d'acétylène, d'éthylène et d'éthane, dont les proportions respectives dépendent du $(dE/dx)_e$.

Les rendements de propylène du PE et du PB sont beaucoup plus faibles que les rendements de propadiène, et le propane est très peu produit. Pour ces deux polymères, le rendement de propadiène est donc équivalent au rendement des C3. Pour le PP, le rendement de propane est également faible, mais les rendements de propylène et de propadiène sont importants et le rendement des C3 est donc la somme des rendements de ces deux gaz. Pour $(dE/dx)_e < 5 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, nous avons ${}^{\text{PP}}G_{\text{propylène}} > {}^{\text{PP}}G_{\text{propadiène}}$, mais au-delà de cette valeur, nous avons ${}^{\text{PP}}G_{\text{propylène}} < {}^{\text{PP}}G_{\text{propadiène}}$, le rendement de propadiène devient alors équivalent au rendement des C3. De plus, aux forts $(dE/dx)_e$, ${}^{\text{PP}}G_{\text{C2}} \approx {}^{\text{PP}}G_{\text{acétylène}}$ et l'évolution en parallèle des rendements des C2 et C3 résulte principalement de l'évolution similaire des rendements d'acétylène et de propadiène.

Tous les gaz présentent un seuil de $(dE/dx)_e$, au-delà duquel, leurs rendements augmentent fortement. La valeur du seuil varie selon le polymère, elle se situe entre 5 et $10 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,37×10 ⁻³	1,80	4,67	6,80	14,3	19,4	27,6	39,5
G _{méthane}	4,84×10 ⁻³	3,24×10 ⁻³	5,53×10 ⁻³	8,01×10 ⁻³	1,77×10 ⁻²	3,68×10 ⁻²	6,79×10 ⁻²	1,27×10 ⁻¹
G _{éthane}	5,50×10 ⁻³	3,92×10 ⁻³	3,75×10 ⁻³	4,95×10 ⁻³	6,64×10 ⁻³	9,77×10 ⁻³	1,46×10 ⁻²	2,11×10 ⁻²
G _{propane}		2,25×10 ⁻³	3,58×10 ⁻³	1,56×10 ⁻³	2,49×10 ⁻³	8,24×10 ⁻³	1,75×10 ⁻³	9,88×10 ⁻³
G _{butane}		1,47×10 ⁻³		6,16×10 ⁻³	7,62×10 ⁻³	1,70×10 ⁻²	2,16×10 ⁻²	
G _{isobutane}		5,13×10 ⁻⁴						
G _{éthylène}		3,30×10 ⁻³	7,27×10 ⁻³	2,61×10 ⁻²	4,58×10 ⁻²	9,59×10 ⁻²	1,59×10 ⁻¹	4,48×10 ⁻¹
G _{propylène}		5,99×10 ⁻⁴	3,96×10 ⁻⁴	1,44×10 ⁻³	1,69×10 ⁻³	4,68×10 ⁻³	1,06×10 ⁻²	3,46×10 ⁻²
G _{1-butène}								
G _{2-butène}								
G _{isobutène}								
G _{acétylène}		4,98×10 ⁻³	1,64×10 ⁻²	8,33×10 ⁻²	2,20×10 ⁻¹	4,16×10 ⁻¹	7,45×10 ⁻¹	1,51
G _{propyne}							2,85×10 ⁻³	1,23×10 ⁻²
G _{2-butyne}								
G _{1-butyne}								
G _{propadiène}					7,12×10 ⁻³	3,08×10 ⁻²	1,43×10 ⁻¹	4,68×10 ⁻¹
G _{butadiène}								

Tableau V.4a : Valeurs des rendements des différents gaz produits par l'irradiation d'un film de PE à plusieurs (dE/dx)_e.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
(dE/dx)_e (MeV.mg⁻¹.cm²)	3,76×10 ⁻³	1,80	4,63	6,60	14,2	19,1	26,6	38,5
G_{méthane}	1,24×10 ⁻¹	1,25×10 ⁻¹	1,31×10 ⁻¹	2,33×10 ⁻¹	2,61×10 ⁻¹	3,96×10 ⁻¹	6,19×10 ⁻¹	8,19×10 ⁻¹
G_{éthane}	1,49×10 ⁻³		5,45×10 ⁻³		1,97×10 ⁻²	2,61×10 ⁻²	3,45×10 ⁻²	4,84×10 ⁻²
G_{propane}	5,46×10 ⁻³	4,81×10 ⁻³	1,22×10 ⁻³	3,86×10 ⁻³	1,46×10 ⁻²	1,33×10 ⁻²	9,00×10 ⁻⁴	4,16×10 ⁻²
G_{butane}	6,85×10 ⁻³		8,22×10 ⁻³		2,91×10 ⁻²			
G_{isobutane}			1,92×10 ⁻³		4,74×10 ⁻³	5,41×10 ⁻³	5,91×10 ⁻³	1,49×10 ⁻²
G_{éthylène}	2,02×10 ⁻³	1,98×10 ⁻³	5,04×10 ⁻³	1,33×10 ⁻²	3,35×10 ⁻²	6,39×10 ⁻²	8,98×10 ⁻²	1,79×10 ⁻¹
G_{propylène}	4,45×10 ⁻³	7,93×10 ⁻³	1,71×10 ⁻²	4,63×10 ⁻²	9,16×10 ⁻²	1,42×10 ⁻¹	1,82×10 ⁻¹	2,54×10 ⁻¹
G_{1-butène}							9,58×10 ⁻²	
G_{2-butène}								
G_{isobutène}			4,27×10 ⁻⁴		3,91×10 ⁻³	6,64×10 ⁻³	1,02×10 ⁻²	
G_{acétylène}		7,47×10 ⁻³	4,49×10 ⁻²	1,13×10 ⁻¹	3,84×10 ⁻¹	6,24×10 ⁻¹	9,69×10 ⁻¹	1,19
G_{propyne}				6,92×10 ⁻³	1,47×10 ⁻²	2,81×10 ⁻²	5,01×10 ⁻²	7,05×10 ⁻²
G_{2-butyne}								
G_{1-butyne}								
G_{propadiène}			1,15×10 ⁻²	7,21×10 ⁻²	2,69×10 ⁻¹	6,42×10 ⁻¹	9,15×10 ⁻¹	1,41
G_{butadiène}			1,17×10 ⁻³		3,20×10 ⁻³	7,39×10 ⁻³	6,95×10 ⁻³	

Tableau V.4b : Valeurs des rendements des différents gaz produits par l'irradiation d'un film de PP à plusieurs (dE/dx)_e.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,52×10 ⁻³	1,80	4,63	6,60	14,3	19,3	27,2	37,8
G _{méthane}	6,09×10 ⁻²	3,53×10 ⁻²	6,78×10 ⁻²	9,30×10 ⁻²	1,06×10 ⁻¹	1,43×10 ⁻¹	2,43×10 ⁻¹	3,30×10 ⁻¹
G _{éthane}	2,41×10 ⁻¹	1,39×10 ⁻¹	1,50×10 ⁻¹	1,59×10 ⁻¹	1,46×10 ⁻¹	1,09×10 ⁻¹	1,29×10 ⁻¹	2,20×10 ⁻¹
G _{propane}		1,57×10 ⁻²				5,52×10 ⁻²		1,06×10 ⁻²
G _{butane}	6,31×10 ⁻²			3,33×10 ⁻³	6,42×10 ⁻²			
G _{isobutane}								
G _{éthylène}	1,16×10 ⁻¹	9,49×10 ⁻²	1,79×10 ⁻¹	3,62×10 ⁻¹	4,48×10 ⁻¹	5,61×10 ⁻¹	5,86×10 ⁻¹	6,08×10 ⁻¹
G _{propylène}			1,09×10 ⁻²		3,00×10 ⁻²	3,97×10 ⁻²	5,01×10 ⁻²	8,73×10 ⁻²
G _{1-butène}		1,61×10 ⁻²		8,87×10 ⁻²	5,70×10 ⁻²			2,33×10 ⁻¹
G _{2-butène}								
G _{isobutène}		3,03×10 ⁻³						
G _{acétylène}	4,23×10 ⁻²	5,15×10 ⁻²	1,89×10 ⁻¹	4,23×10 ⁻¹	6,90×10 ⁻¹	7,22×10 ⁻¹	9,38×10 ⁻¹	1,73
G _{propyne}				1,95×10 ⁻³	7,48×10 ⁻³	1,50×10 ⁻²	2,86×10 ⁻²	6,89×10 ⁻²
G _{2-butyne}								
G _{1-butyne}				8,65×10 ⁻³				
G _{propadiène}					1,43×10 ⁻¹	2,88×10 ⁻¹	5,12×10 ⁻¹	9,97×10 ⁻¹
G _{butadiène}								

Tableau V.4c : Valeurs des rendements des différents gaz produits par l'irradiation d'un film de PB à plusieurs (dE/dx)_e.

V.6. Effets du vieillissement sur l'émission gazeuse.

L'étude du vieillissement des polymères a été réalisée sur le PE et le PP, au cours d'irradiations aux ions ^{17}O , $(dE/dx)_e \approx 4,6 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Ces deux polymères ont d'abord été irradiés jusqu'à 2 MGy. Un spectre infrarouge du mélange gazeux émis après cette première irradiation a été mesuré et analysé. Ces mêmes films ont ensuite reçu une dose de 20 MGy. Après cette deuxième irradiation, les gaz produits sont pompés de la cellule. Finalement, une dernière irradiation à 2 MGy a lieu et un spectre infrarouge du mélange gazeux émis est mesuré. Son analyse permet de connaître la nature des gaz émis et leurs rendements après vieillissement du polymère. Nous allons ainsi comparer les rendements gazeux obtenus avant et après vieillissement du polymère.

V.6.1. Vieillissement du polyéthylène.

L'ensemble des rendements obtenus, avant et après vieillissement, sont résumés dans le tableau V.5. Pour le PE vieilli, le rendement gazeux total augmente d'un facteur 1,5 : il passe de $3,7 \times 10^{-2}$ à $5,5 \times 10^{-2}$. De même, les rendements des molécules en C1, C2 et C3 sont multipliés par un facteur 1,5, mais les proportions des C1, C2 et C3 dans le mélange restent relativement inchangées.

En ce qui concerne les alcanes, alcènes et alcynes, leurs rendements augmentent en moyenne d'un facteur 1,5 : le rendement des alcanes est multiplié par 1,2, c'est la plus faible hausse ; celui des alcènes et alcynes est multiplié par 1,6. Avant ou après vieillissement, l'ordre d'importance de ces rendements est le même : $G_{\text{alcynes}} > G_{\text{alcanes}} > G_{\text{alcènes}}$. Les proportions relatives changent : la proportion des molécules insaturées augmente au détriment de celle des molécules saturées : 49% d'alcynes, 22% d'alcènes et 28% d'alcanes, alors qu'avant vieillissement, les alcanes représentaient 35% du mélange gazeux.

Les rendements des différents gaz émis augmentent, excepté pour certains alcanes (éthane, propane). Le rendement du propylène est multiplié par 7 après vieillissement, ce qui est considérable. Les rendements du méthane, de l'éthylène et de l'acétylène sont en moyenne

multipliés par 1,5. Les proportions de ces différents gaz dans le mélange diminuent légèrement, alors qu'elles augmentent pour le propylène (de 1% à 5% après vieillissement) et l'acétylène (de 44% à 49% après vieillissement).

	2 MGy	20 MGy + 2 MGy	rapport 24 MGy/2 MGy
G_{total}	$3,70 \times 10^{-2}$	$5,50 \times 10^{-2}$	1,50
C1	$5,50 \times 10^{-3}$	$7,60 \times 10^{-3}$	1,40
C2	$2,70 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$	1,50
C3	$4,0 \times 10^{-3}$	$4,90 \times 10^{-3}$	1,20
alcane	$1,30 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	1,20
alcène	$7,70 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-2}$	1,50
alcynes	$1,60 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	1,70
méthane	$5,50 \times 10^{-3}$	$7,60 \times 10^{-3}$	1,40
éthane	$3,70 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-3}$	1,0
propane	$3,60 \times 10^{-3}$	$2,10 \times 10^{-3}$	0,58
éthylène	$7,30 \times 10^{-3}$	$9,40 \times 10^{-3}$	1,30
propylène	$4,0 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-3}$	7,0
acétylène	$1,60 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	1,70

Tableau V.5 : Rendements obtenus, pour une dose déposée égale à 2 MGy, avant et après vieillissement d'un film de PE irradié aux ions ^{17}O , $(dE/dx)_e = 4,7 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Le vieillissement est réalisé en déposant une dose de 20 MGy.

V.6.2. Vieillissement du polypropylène.

Après vieillissement le rendement gazeux total est multiplié par 2. Cette augmentation résulte notamment de la forte augmentation des rendements des molécules en C2 et C3, ces rendements sont respectivement multipliés par les facteurs 2,7 et 3,3. Le rendement des molécules en C1 diminue légèrement. Le méthane est majoritairement produit avant vieillissement (57% du mélange gazeux) ; après vieillissement, ce sont les molécules en C2 et C3 qui forment plus de la moitié du mélange gazeux (58%). Les molécules à l'origine des

fortes proportions de C2 et C3, sont essentiellement des molécules insaturées. En effet, après vieillissement, les gaz majoritairement émis sont l'acétylène, le propadiène, le propylène et l'éthylène. Nous retrouvons bien ici, uniquement des molécules en C2 et C3 insaturées. Nous observons ainsi un accroissement des rendements en alcènes, alcynes et diènes. Les molécules insaturées représentent 57% du mélange gazeux après vieillissement (35% avant vieillissement).

	2 MGy	20 MGy + 2 MGy	rapport 24 MGy/2 MGy
G_{total}	$2,30 \times 10^{-1}$	$4,40 \times 10^{-1}$	1,90
C1	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	0,92
C2	$5,50 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-1}$	2,70
C3	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	3,30
alcane	$1,50 \times 10^{-1}$	$1,90 \times 10^{-1}$	1,30
alcènes	$2,40 \times 10^{-2}$	$7,80 \times 10^{-2}$	3,20
alcynes	$4,50 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$	2,70
diènes	$1,10 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-2}$	4,0
méthane	$1,30 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	0,92
éthane	$5,40 \times 10^{-3}$	$9,20 \times 10^{-3}$	1,70
propane	$1,20 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	1,0
éthylène	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,30 \times 10^{-2}$	4,60
propylène	$1,70 \times 10^{-2}$	$4,80 \times 10^{-2}$	2,80
acétylène	$4,50 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-1}$	2,70
propyne		$4,90 \times 10^{-3}$	
propadiène	$1,10 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-2}$	4,20

Tableau V.6 : Rendements obtenus, pour une dose déposée égale à 2 MGy, avant et après vieillissement d'un film de PP irradié aux ions ^{17}O , $(dE/dx)_e=4,6 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Le vieillissement est réalisé en déposant une dose de 20 MGy.

En ce qui concerne les différents gaz émis après vieillissement, tous les rendements augmentent, excepté celui du méthane qui reste pratiquement inchangé.

V.6.3. Comparaison entre les comportements du polyéthylène et du polypropylène.

Si on compare les résultats obtenus pour le PE et le PP, on constate que les caractéristiques générales du polymère sont conservées après vieillissement. En effet, le rendement gazeux total du PP est toujours largement supérieur à celui du PE et le fort rendement en méthane caractérise l'émission du PP, que ce soit avant ou après vieillissement. Les molécules en C2 dominent largement l'émission gazeuse après vieillissement du PE (73% de molécules en C2 dont 68% d'acétylène); c'est également vrai pour le PP, mais les rendements des C1 et C3 restent très importants. Après vieillissement, le PP émet un mélange plus homogène dans sa composition : 27% de C1, 35% de C2 et 23% de C3.

La dose d'irradiation étant ici très élevée, de nombreux défauts sont créés dans le film polymère : réticulation (en particulier dans le PE), formation d'insaturations et de groupes méthyles [GAT.97] [BOU.94] [BAL.95]. On peut alors penser qu'une partie des gaz émis est directement issue de la radiolyse de ces défauts, car à ces fortes doses il y a recouvrement des traces. Nous observons par exemple, dans le cas du PE, que le rendement de méthane augmente après vieillissement du polymère. Cette hausse résulte sans doute, en partie, des méthyles créés suite au vieillissement. Bouquerel [BOU.94] a déterminé le rendement de création des méthyles dans le PE sous irradiation aux ions : $G(\text{CH}_3) \approx 0,35$. Pour une dose de 20 MGy, ce rendement correspond à une concentration de méthyle égale à $0,69 \text{ mol.l}^{-1}$. La densité du PE étant égale à 950 g.l^{-1} et l'unité monomère correspondant à 28 g.mol^{-1} , nous obtenons ainsi une concentration en unité monomère, $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$, de 34 mol.l^{-1} . Nous en déduisons que 2% des monomères sont transformés en méthyles après dépôt d'une dose de 20 MGy. Ces valeurs peuvent donc en grande partie expliquer l'augmentation du rendement de méthane observée dans le PE.

En ce qui concerne le PP, le rendement de méthane est inchangé par le vieillissement du polymère. Avant vieillissement, toutes les molécules de méthane sont issues du détachement du groupe latéral ; on s'attend donc à ce que, après vieillissement, le rendement de méthane

diminue à cause de la destruction massive des groupements latéraux. Cependant, les macro radicaux créés par l'irradiation se réarrangent par différents mécanismes : scissions β ou dismutation, créant ainsi d'autres groupements méthyles en fin de chaîne. Le rendement de méthane obtenu semble donc indiquer qu'un équilibre s'établit entre la création et la destruction des CH_3 .

Pour ces deux polymères, les rendements de molécules insaturées augmentent après vieillissement. Comme dans le cas du méthane, ces molécules peuvent être directement issues des défauts créés dans le film. Il est connu que l'irradiation implique la formation de vinyles, de liaisons trans-vinylène et trans trans diène (cf. chap. II). La radiolyse de ces défauts peut expliquer les hausses de rendements de molécules insaturées observées pour le PE et le PP ; d'autant plus que les rendements de ces défauts sont relativement importants (cf. chap. II). Pour le PE irradié aux ions, la concentration des liaisons trans-vinylène sature à 20 MGy. Nous avons $[\text{trans-V}] = 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ [BOU.94], soit une concentration en mol.l^{-1} égale à 0,95 ; nous en déduisons qu'à 20 MGy, 3% des monomères sont transformés en groupements trans-vinylène. La présence de ce type de liaison peut augmenter les rendements d'acétylène, d'éthylène et de propylène. Les concentrations en vinyle et trans-trans diène sont extrêmement faibles, ces liaisons représentent moins de 1% des monomères. Les mécanismes de formation des molécules insaturées à partir de ces défauts impliquent moins de scissions C-C et surtout moins de scissions C-H ; l'insaturation des molécules émises étant en fait déjà formée dans le film.

V.7. Irradiation de polymères insaturés.

Les irradiations des films de PS et d'EPDM, ont été réalisées dans le but d'obtenir des informations concernant l'influence des insaturations sur les molécules émises. Le PS est intéressant à cause de la présence du cycle aromatique qui lui confère une certaine radiorésistance. L'EPDM, de par sa nature, doit avoir un comportement sous irradiation proche de celui du PE et du PP.

Les spectres infrarouge des mélanges gazeux émis sous irradiation aux ions ^{36}Ar sont représentés sur la figure V.7. L'EPDM présente un rendement gazeux plus important que le

PS, les bandes d'absorption sont plus intenses. Ces deux polymères produisent globalement les mêmes gaz : méthane, éthylène et acétylène sont majoritaires.

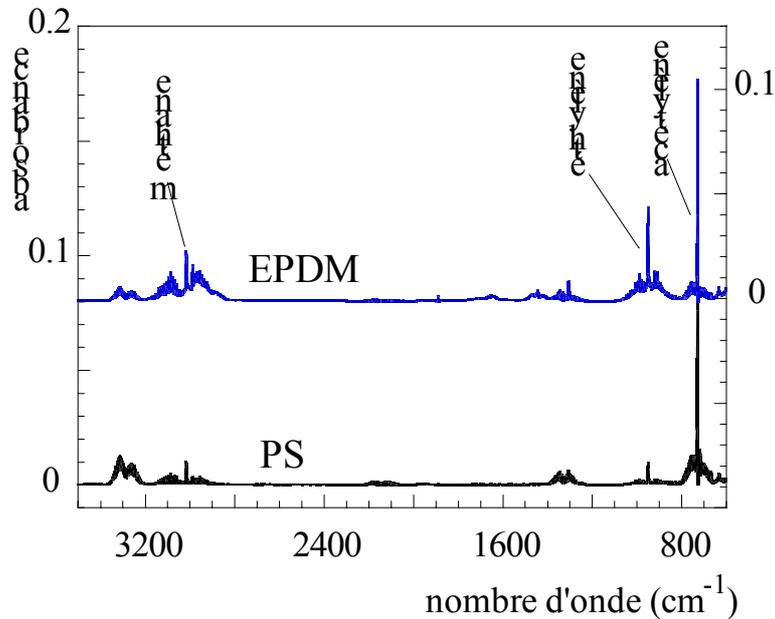


Figure V.7 : Spectres infrarouge correspondant aux mélanges gazeux émis de films de PS et d'EPDM, irradiés aux ions ^{36}Ar ; $(dE/dx)_e \approx 25 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ et $14 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ pour le PS et l'EPDM respectivement. Utiliser l'échelle de droite pour l'EPDM et celle de gauche pour le PS. En ce qui concerne les épaisseurs et les doses, se référer aux tableaux 3.4 et 3.5 de l'annexe 3.

V.7.1. Rendements totaux des gaz émis.

Les tableaux V.7 et V.10 regroupent les rendements gazeux totaux obtenus pour l'EPDM et le PS respectivement. Comme pour les autres polymères, les rendements augmentent avec le $(dE/dx)_e$ de la particule incidente. La figure V.8 permet de comparer l'évolution des rendements totaux du PS et de l'EPDM à ceux mesurés pour le PE, le PP et le PB. La courbe du PS est proche de celle du PE ; ces deux polymères ont des rendements proches. Le rendement de l'EPDM est intermédiaire entre celui du PP et celui du PB.

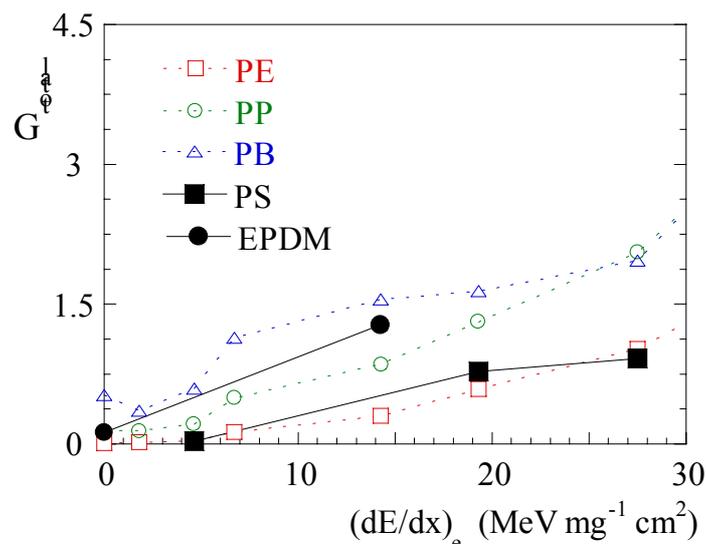


Figure V.8 : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements gazeux totaux obtenus pour tous les polymères irradiés (saturés et insaturés).

V.7.2. Rendements partiels de l'EPDM.

V.7.2.a. Rendements des molécules en C1, C2 et C3.

Le tableau V.7 donne les valeurs des rendements des molécules en C1, C2 et C3 obtenus pour l'EPDM. La figure V.9 présente l'évolution de ces rendements avec le $(dE/dx)_e$. Les molécules en C2 sont nettement majoritaires, suivi des C3 et des C1.

Afin de comparer le comportement de l'EPDM à celui du PE et du PP, et afin d'analyser le rôle du groupement hexadiène, nous rapportons les rendements obtenus aux électrons pour le PE et le PP à la teneur en éthylène et propylène de l'EPDM : ${}^{\text{PE}}G = 0,753 \times {}^{\text{PE}}G$ et ${}^{\text{PP}}G = 0,186 \times {}^{\text{PP}}G$. Nous pouvons ainsi estimer la contribution de chaque copolymère à un rendement donné. Ceci suppose que la structure semi-cristalline ou amorphe n'influe pas sur les rendements. C'est une hypothèse forte. Mentionnons par exemple que, selon O'Donnell [ODO.92], le départ des groupements méthyles est davantage favorisé dans un copolymère d'éthylène-propylène amorphe que dans du PP semi-cristallin. Dans notre cas, il est difficile de séparer le rôle de la cristallinité de celui des groupements hexadiène. Nous ferons l'analyse

du rôle du groupement insaturé surtout pour les irradiations aux électrons. Nous avons vu que, quand le $(dE/dx)_e$ augmente, le rôle de la composition chimique du polymère s'amenuise.

Pour les irradiations aux électrons, le tableau V.7 montre que les rendements de l'EPDM sont supérieurs à ceux correspondant à la somme, pondérée des fractions relatives, des rendements du PE et du PP. Nous considérerons donc que la différence représente la contribution de la fraction d'1,4-hexadiène (6,1%). Nous avons reporté, sur ce même tableau, le rendement radiochimique correspondant à l'hexadiène (ramené à 100% d'hexadiène) : $G_{\text{Hexa}} = (1/0,061) \times (G_{\text{EPDM}} - G_{\text{PE}}^{(75,3)} - G_{\text{PP}}^{(18,6)})$. On remarque une grande radiosensibilité du groupement hexadiène car $G_{\text{Hexa}}^{\text{total}} = 1,5$. Les rendements des C1 et C2 sont importants, le rendement des C3 est relativement faible.

particule incidente	électrons				³⁶ Ar
	EPDM	Hexadiène (100%)	PE (75,3%)	PP (18,6%)	EPDM
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,60×10 ⁻³		3,37×10 ⁻³	3,76×10 ⁻³	14,3
G_{C1}	5,27×10 ⁻²	0,43	3,60×10 ⁻³	2,30×10 ⁻²	7,69×10 ⁻²
G_{C2}	2,64×10 ⁻²	0,35	4,14×10 ⁻³	6,50×10 ⁻⁴	8,22×10 ⁻¹
G_{C3}	9,20×10 ⁻³	0,12	0	1,86×10 ⁻³	2,79×10 ⁻¹
G_{total}	1,25×10 ⁻¹	1,50	7,74×10 ⁻³	2,55×10 ⁻²	1,28

Tableau V.7 : Valeurs des rendements totaux des C1, C2 et C3, dans le cas des irradiations réalisées sur l'EPDM à différents $(dE/dx)_e$. Les rendements concernant le PE et le PP correspondent aux valeurs expérimentales obtenues, pour ces polymères, sous irradiation aux électrons, rapportées aux fractions d'éthylène et de propylène de l'EPDM. Le rendement donné pour l'hexadiène est déterminé par : $G_{\text{Hexa}} = (1/0,061) \times (G_{\text{EPDM}} - G_{\text{PE}}^{(75,3)} - G_{\text{PP}}^{(18,6)})$.

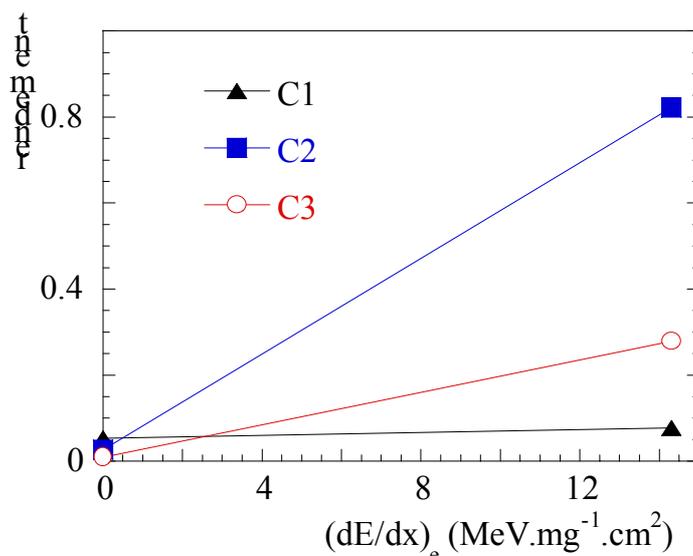


Figure V.9 : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des C1, C2 et C3 obtenus pour l'EPDM.

V.7.2.b. Rendements des molécules saturées et insaturées.

Les valeurs des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes sont regroupées dans le tableau V.8

Sous irradiation aux électrons, nous notons l'apparition d'alcynes qui ne sont présents ni dans le PP ni dans le PE. Il s'agit bien d'un effet lié au groupement insaturé hexadiène ; la structure amorphe de l'EPDM ne peut être mise en cause. Le rendement des alcènes est 26 fois plus fort que celui du PP (le PE a un rendement nul). A nouveau, c'est un effet évident du groupement insaturé. Les valeurs des rendements ramenés à de l'hexadiène pur, donnent :

$${}^{\text{Hexa}}G_{\text{alcane}} > {}^{\text{Hexa}}G_{\text{alcène}} > {}^{\text{Hexa}}G_{\text{alcyne}}.$$

Sous irradiation aux ions ^{36}Ar , le rendement en alcyne devient majoritaire et on trouve :

$${}^{\text{EPDM}}G_{\text{alcyne}} > {}^{\text{EPDM}}G_{\text{alcène}} > {}^{\text{EPDM}}G_{\text{diène}} > {}^{\text{EPDM}}G_{\text{alcane}}.$$

particule incidente	électrons				³⁶ Ar
	EPDM	Hexadiène (100%)	PE (75,3%)	PP (18,6%)	EPDM
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,60×10 ⁻³		3,37×10 ⁻³	3,76×10 ⁻³	14,3
G _{alcane}	8,20×10 ⁻²	0,80	7,50×10 ⁻³	2,60×10 ⁻²	8,40×10 ⁻²
G _{alcène}	3,16×10 ⁻²	0,50	0	1,20×10 ⁻³	2,89×10 ⁻¹
G _{alcyne}	1,17×10 ⁻²	0,19	0	0	6,00×10 ⁻¹
G _{diène}	0	0	0	0	2,15×10 ⁻¹

Tableau V.8 : Valeurs des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour l'EPDM irradié à différents (dE/dx)_e. Les rendements concernant le PE et le PP correspondent aux valeurs expérimentales obtenues, pour ces polymères, sous irradiation aux électrons, rapportées aux fractions d'éthylène et de propylène de l'EPDM. Le rendement donné pour l'hexadiène est déterminé par : $^{Hexa}G = (1/0,061) \times (^{EPDM}G - ^{PE(75,3)}G - ^{PP(18,6)}G)$.

V.7.2.c. Rendements des différents gaz émis.

Les gaz émis par l'EPDM irradié aux électrons sont principalement le méthane, l'éthylène et l'acétylène, qui représentent respectivement 42%, 12% et 9% du mélange gazeux (le butane représente 23% mais son identification est très incertaine). A fort (dE/dx)_e, l'acétylène, l'éthylène et le propadiène sont les principaux constituants du mélange (ils représentent respectivement ≈45%, ≈19% et ≈17% du mélange). Ces gaz constituent l'essentiel des rendements des molécules en C2 et C3. Les rendements obtenus pour les différents gaz identifiés sont regroupés dans le tableau V.9.

Particule incidente	électron				³⁶ Ar
	EPDM	Hexadiène (100%)	PE (75,3%)	PP (18,6%)	EPDM
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,60×10 ⁻³		3,40×10 ⁻³	3,80×10 ⁻³	14,3
G _{méthane}	5,27×10 ⁻²	0,43	3,64×10 ⁻³	2,30×10 ⁻²	7,69×10 ⁻²
G _{éthane}					3,98×10 ⁻³
G _{propane}					2,99×10 ⁻³
G _{butane}	2,93×10 ⁻²	0,48			3,38×10 ⁻²
G _{isobutane}					
G _{éthylène}	1,47×10 ⁻²	0,23	0	3,70×10 ⁻⁴	2,46×10 ⁻¹
G _{propylène}	9,20×10 ⁻³	0,13	0	8,30×10 ⁻⁴	4,32×10 ⁻²
G _{1-butène}					6,54×10 ⁻²
G _{2-butène}					
G _{isobutène}	7,71×10 ⁻³				
G _{butadiène}					
G _{acétylène}	1,17×10 ⁻²	0,19	0	0	5,72×10 ⁻¹
G _{propyne}					1,78×10 ⁻²
G _{2-butyne}					
G _{1-butyne}					
G _{propadiène}			0	0	2,15×10 ⁻¹

Tableau V.9 : Valeurs des rendements des différents gaz produits par l'irradiation d'un film d'EPDM à plusieurs (dE/dx)_e (dose ≈2 MGy). Les rendements concernant le PE et le PP correspondent aux valeurs expérimentales obtenues, pour ces polymères, sous irradiation aux électrons, rapportées aux fractions d'éthylène et de propylène de l'EPDM. Le rendement donné pour l'hexadiène est déterminé par : $^{Hexa}G = (1/0,061) \times (^{EPDM}G - ^{PE(75,3)}G - ^{PP(18,6)}G)$.

Irradiation aux électrons

Le rendement de méthane est très fort : $^{Hexa}G_{méthane}=0,43$, valeur à comparer avec les rendements obtenus pour le PP et le PB : 0,124 et 0,06 respectivement. Il est peu probable que le départ du groupement méthyle de l'hexadiène soit si favorisé. Le rendement $^{Hexa}G_{méthane}$ est probablement surestimé à cause d'une sous estimation de la contribution du PP, liée à l'utilisation de valeurs de rendement correspondant à un PP semi-cristallin.

Le rendement en éthylène est également élevé : $^{Hexa}G_{éthylène}=0,23$. Dans le PB qui possède un groupement latéral en C2 et qui est donc susceptible de produire de l'éthylène, le rendement est deux fois plus faible, $^{PB}G_{éthylène}(e^-)=0,12$. La production d'éthylène par le groupement hexadiène n'a rien de surprenant. Il faut par contre signaler l'absence d'émission d'éthane. Le rendement d'acétylène est proche du rendement d'éthylène : $^{Hexa}G_{acétylène}=0,19$; il est cinq fois plus fort que celui du PB, $^{PB}G_{acétylène}(e^-)=4,2 \times 10^{-2}$. Le schéma de formation de l'acétylène présenté sur la figure V.10 indique que la formation de ce gaz pourrait entraîner la production d'un radical $\cdot CH_3$, qui peut se stabiliser en CH_4 et contribuer au rendement de méthane qui, comme nous l'avons signalé plus haut, est très fort. Les rendements élevés d'éthylène et d'acétylène montrent clairement que la présence d'une liaison insaturée favorise beaucoup, aux faibles $(dE/dx)_e$, la formation des molécules insaturées.

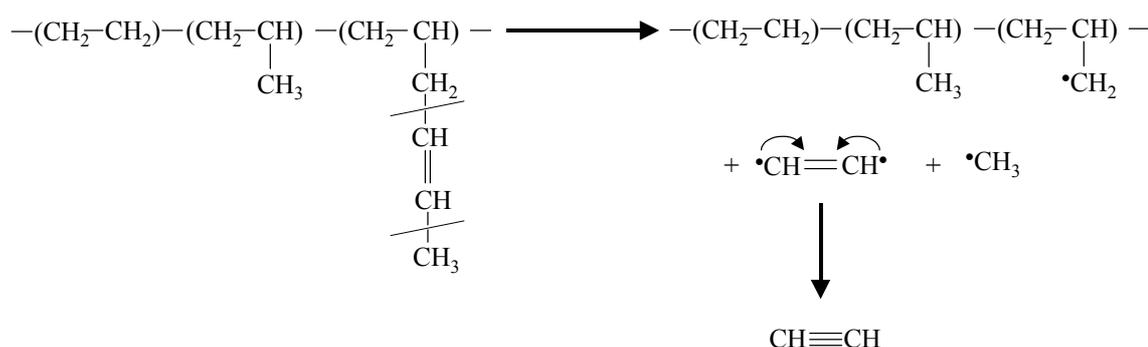


Figure V.10 : Schéma de formation de l'acétylène à partir de la chaîne latérale formée par l'1,4-hexadiène constituant l'EPDM.

Irradiation aux ions ^{36}Ar

Le propadiène ne se forme que sous irradiation aux ions ^{36}Ar , comme pour les polymères saturés, la formation de ce gaz nécessite un seuil en $(dE/dx)_e$. Le propadiène peut être issu de la fraction de propylène et/ou du groupe latéral formé par l'hexadiène. Le rendement de propadiène obtenu dans un film de PP est égal à $^{PP}G_{\text{propadiène}}(^{36}\text{Ar})=0,269$, pour une fraction de 18,6%, nous obtenons : $^{PP(18,6)}G_{\text{propadiène}}(^{36}\text{Ar})=0,05$. Ce rendement est nettement inférieur à celui de l'EPDM, $^{EPDM}G_{\text{propadiène}}(^{36}\text{Ar})=0,215$. La fraction d'éthylène contribue également à ce rendement mais sa contribution est négligeable : $^{PE(75,3)}G_{\text{propadiène}}(^{36}\text{Ar})=5,4 \times 10^{-3}$. C'est donc l'hexadiène qui semble largement contribuer à la production de propadiène avec un rendement très fort : $^{Hexa}G_{\text{propadiène}}(^{36}\text{Ar}) \approx 2,62$. Un calcul identique pour l'acétylène donne une valeur extrêmement grande : $^{Hexa}G_{\text{acétylène}}(^{36}\text{Ar}) \approx 6,6$; pour l'éthylène on a $^{Hexa}G_{\text{éthylène}}(^{36}\text{Ar}) \approx 3,4$. Ces valeurs qui, sommées, dépassent le rendement de création des radicaux soulignent les faiblesses de raisonnements basés sur les fractions pondérales des copolymères en présence. Des transferts de radicaux doivent avoir lieu entre les fractions de propylène et d'éthylène, vers l'hexadiène. Quoiqu'il en soit, la production par le groupement insaturé hexadiène de molécules insaturées en C2 et C3 est extrêmement efficace.

V.7.3. Rendements partiels du polystyrène.

V.7.3.a. Rendements des molécules en C1, C2 et C3.

Les valeurs des rendements sont regroupées dans le tableau V.10. La figure V.11 présente leur évolution en fonction du $(dE/dx)_e$.

Le PS produit moins de molécules en C1 que le PE, mais plus de molécules en C3. La formation de méthane est très peu favorisée même quand le $(dE/dx)_e$ augmente, les molécules en C1 représentent moins de 5% du mélange gazeux. Les rendements des C2 sont comparables à ceux du PE, et ces composés sont largement majoritaires. Quel que soit le $(dE/dx)_e$, les molécules en C2 représentent plus de 70% du mélange émis (94% sous ^{17}O). Leurs proportions diminuent avec l'augmentation du $(dE/dx)_e$, à cause notamment de la hausse de production des molécules en C3 (15% et 24% pour 18 et 25 MeV.mg⁻¹.cm² respectivement).

particule incidente	^{17}O	^{36}Ar	^{36}Ar
$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)	4,30	17,9	25,2
G_{C1}	$1,72\times 10^{-3}$	$2,53\times 10^{-2}$	$3,99\times 10^{-2}$
G_{C2}	$2,86\times 10^{-2}$	$6,39\times 10^{-1}$	$6,59\times 10^{-1}$
G_{C3}		$1,17\times 10^{-1}$	$2,19\times 10^{-1}$
G_{total}	$3,03\times 10^{-2}$	$7,81\times 10^{-1}$	$9,17\times 10^{-1}$

Tableau V.10 : Valeurs des rendements totaux des C1, C2 et C3, dans le cas des irradiations réalisées sur le PS à différents $(dE/dx)_e$.

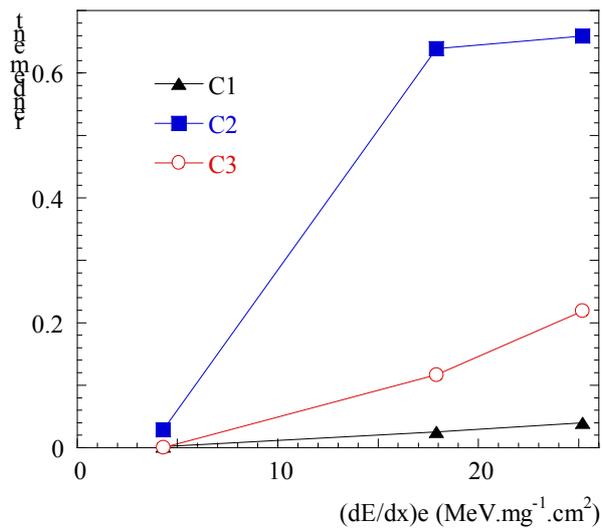


Figure V.11 : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des C1, C2 et C3 obtenus pour le PS.

V.7.3.b. Rendements des molécules saturées et insaturées.

La figure V.12 présente l'évolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes, obtenus pour le PS. Les valeurs des rendements sont regroupées dans le tableau V.11.

particule incidente	^{17}O	^{36}Ar	^{36}Ar
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	4,30	17,9	25,2
G alcanes	$2,02 \times 10^{-3}$	$2,61 \times 10^{-2}$	$4,10 \times 10^{-2}$
G alcènes	$9,05 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-2}$
G alcynes	$2,74 \times 10^{-2}$	$6,15 \times 10^{-1}$	$6,28 \times 10^{-1}$
G diènes		$1,09 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$

Tableau V.11 : Valeurs des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PS irradié à différents $(dE/dx)_e$.

Les rendements des alcanes, alcènes et diènes sont inférieurs à ceux obtenus pour l'EPDM. On s'attend surtout à ce que le rendement des alcènes soit supérieur dans le cas du PS, notamment à cause des nombreuses insaturations du cycle aromatique ; il faut sans doute faire intervenir ici la plus grande radiorésistance du cycle.

Les molécules insaturées sont largement favorisées aux forts $(dE/dx)_e$. En effet, les alcynes et diènes possèdent les rendements les plus élevés (^{36}Ar). La proportion des alcynes diminue cependant en faveur des diènes : elle passe de 79% à 18 MeV.mg⁻¹.cm² à 68,5% à 25 MeV.mg⁻¹.cm² ; alors que la proportion des diènes passe de 14% à 22%. Les alcanes et alcènes ont des rendements similaires, ils représentent moins de 5% du mélange gazeux.

$(dE/dx)_e$ ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$)	14,3	17,9	19,4	25,2	27,6
PE	11,0		11,6		9
PS		3,3		5,6	
EPDM	7				

Tableau V.12 : Pourcentage des alcanes dans le mélange gazeux. Les valeurs de 17,9 et 19,4 ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) correspondent aux valeurs de $(dE/dx)_e$ pour une irradiation aux ions ^{36}Ar à $6,3 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$, les valeurs de 25,2 et 27,6 ($\text{MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$) correspondent aux valeurs de $(dE/dx)_e$ pour une irradiation aux ions ^{36}Ar à $3,4 \text{ MeV}\cdot\text{A}^{-1}$, pour le PS et le PE respectivement.

Le tableau V.12 compare les pourcentages d'alcanes dans les mélanges gazeux émis par le PS, le PE et l'EPDM. On remarque que la fraction d'alcanes du PS est bien inférieure à celle du PE. Cet effet est attendu pour un polymère très insaturé. La comparaison à l'EPDM est moins directe. L'EPDM possède une fraction d'alcanes plus importante que le PS. La formation importante de méthane dans l'EPDM (à partir de la fraction de propylène et, éventuellement, à partir du groupement hexadiène (cf. §V.7.2.c)) influe dans le pourcentage d'alcanes et compense le rôle des groupements insaturés.

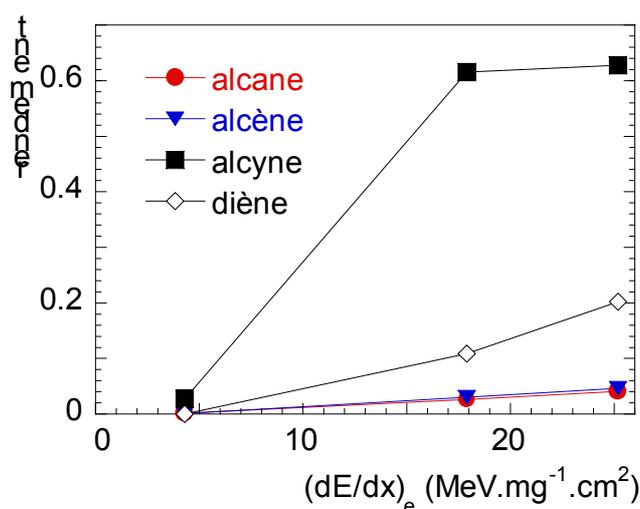


Figure V.12 : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des alcanes, alcènes, alcynes et diènes obtenus pour le PS.

V.7.3.c. Rendements des différents gaz émis.

La figure V.13 présente l'évolution des rendements des différents gaz émis par un film de PS irradié à des $(dE/dx)_e$ différents. Le tableau V.13 regroupe l'ensemble des rendements obtenus. Pour l'irradiation aux ions ^{17}O , quatre gaz sont identifiés : le méthane, l'éthane, l'éthylène et l'acétylène.

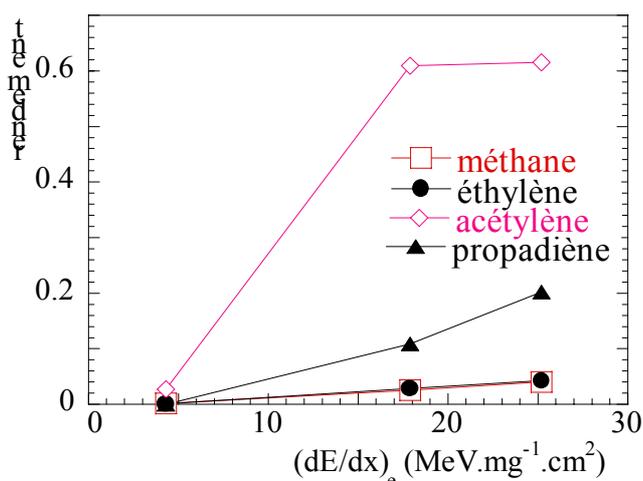


Figure V.13 : Evolution, en fonction du $(dE/dx)_e$, des rendements des gaz produits par l'irradiation d'un film de PS.

Quand le $(dE/dx)_e$ augmente, les rendements augmentent également et nous identifions trois nouveaux gaz : le propylène, le propyne et le propadiène. Tous ces gaz comportent trois atomes de carbone et les rendements les plus importants sont obtenus pour les molécules insaturées : $^{PS}G_{\text{propadiène}} > ^{PS}G_{\text{propyne}} > ^{PS}G_{\text{propylène}}$. Notons qu'avec l'augmentation du $(dE/dx)_e$, ce sont toujours les molécules les plus insaturées qui sont favorisées. En effet, l'éthane est la seule molécule saturée formée et son rendement est très faible ($\approx 10^{-3}$, soit moins de 1% du mélange). Par contre, les rendements d'acétylène et de propadiène sont très importants, $^{PS}G_{\text{acétylène}}(^{36}\text{Ar}) \approx 0,60$ et $^{PS}G_{\text{propadiène}}(^{36}\text{Ar}) = 0,20$ (soit 67% et 22% du mélange, respectivement), ils contribuent d'ailleurs majoritairement aux rendements des C2 et des C3, respectivement. Ces deux gaz représentent déjà, à eux seuls, 90% du mélange gazeux émis. Bien que la structure du PS soit différente de celle des autres polymères étudiés (à cause de la présence du cycle aromatique), la nature des gaz émis est identique. Aux forts $(dE/dx)_e$, ce

sont toujours les mêmes gaz qui sont majoritaires (acétylène, propadiène), ce qui confirme le peu d'influence de la structure du polymère sur l'émission gazeuse.

particule incidente	^{17}O	^{36}Ar	^{36}Ar
$(dE/dx)_e$ (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	4,30	17,9	25,2
$G_{\text{méthane}}$	$1,72 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-2}$	$3,99 \times 10^{-2}$
$G_{\text{éthane}}$	$3,05 \times 10^{-4}$	$7,87 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^{-3}$
G_{propane}			
G_{butane}			
$G_{\text{isobutane}}$			
$G_{\text{éthylène}}$	$9,50 \times 10^{-4}$	$2,84 \times 10^{-2}$	$4,25 \times 10^{-2}$
$G_{\text{propylène}}$		$1,93 \times 10^{-3}$	$3,45 \times 10^{-3}$
$G_{1\text{-butène}}$			
$G_{2\text{-butène}}$			
$G_{\text{isobutène}}$			
$G_{\text{butadiène}}$			
$G_{\text{acétylène}}$	$2,74 \times 10^{-2}$	$6,09 \times 10^{-1}$	$6,15 \times 10^{-1}$
G_{propyne}		$5,58 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-2}$
$G_{2\text{-butyne}}$			
$G_{1\text{-butyne}}$			
$G_{\text{propadiène}}$		$1,09 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$

Tableau V.13 : Valeurs des rendements des différents gaz produits par l'irradiation d'un film de PS à plusieurs $(dE/dx)_e$ (dose ≈ 2 MGy).

Bibliographie du chapitre V.

[BOU.94] A. Bouquerel, rapport de stage, CIRIL, (1994).

[BAL.95] E. Balanzat, N. Betz, S. Bouffard, Nucl. Instr. and Meth. B 105, (1995), pp. 46-54.

[GAT.97] C. Gaté, thèse de l'université de Caen, (1997).

[GUI.85] J. Guillet, dans : Polymer Photophysics and Photochemistry, Cambridge University Press, Cambridge, (1985).

[ODO.92] J.H. O'Donnell, A.K. Whittaker, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A29(1), (1992), pp. 1-10.

CHAPITRE VI. Discussion.

VI.1. Introduction.

Ce chapitre traite de l'analyse des résultats obtenus suite à l'irradiation de films de PE, PP et PB aux électrons et aux ions. Les polymères insaturés (PS et EPDM) n'ayant pas fait l'objet d'une étude détaillée, nous ne discuterons pas ici les résultats les concernant, ceux-ci sont analysés au chapitre V, §V.7.

Dans un premier temps, nous comparerons d'un point de vue instrumental, les deux techniques d'analyse utilisées : spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge gaz. Nous nous intéresserons également aux rendements obtenus dans chacun des cas. Puis, nous étudierons les différents mécanismes de formation des molécules gazeuses. Nous nous baserons essentiellement sur les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge qui sont plus fiables. La structure de la trace elle-même, et en particulier de la zone amorphe générée par le passage de l'ion, sera analysée dans le but d'expliquer l'évolution des rendements avec le $(dE/dx)_e$.

VI.2. Apports et comparaison des techniques d'analyse utilisées.

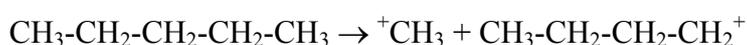
VI.2.1. Apports de la spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse nous permet de suivre, dans le temps, l'évolution du courant ionique (I) relatif à un fragment m/q . Les fragments détectés sont directement issus de l'ionisation et de la fragmentation éventuelle des molécules produites par le polymère sous irradiation. Cette technique fournit ainsi trois types d'informations essentielles :

- détection de toutes les masses sans exception, et par conséquent détection des fragments lourds.
- détection de l'hydrogène moléculaire (H_2).
- accès aux cinétiques de diffusion, hors du film, des molécules produites par l'irradiation.

La spectrométrie de masse n'est pas une technique *sélective* et toutes les molécules émises donnent un signal. Expérimentalement nous détectons des ions dont la masse varie de 1 à 100 (état de charge +1). C'est une technique plus sensible que la spectroscopie infrarouge. En effet, pour faire une analyse détaillée du mélange gazeux, la dose totale reçue est souvent bien inférieure à 1 MGy (entre 300 et 700 kGy) ; alors qu'en spectroscopie infrarouge, les doses déposées sont typiquement de 2 MGy, dans des conditions d'irradiation similaires (polymère, épaisseur, $(dE/dx)_e$, etc.).

La mesure de courants ioniques significatifs pour des valeurs de m/q grandes, indique que des *molécules lourdes sont produites* par l'irradiation des polymères. L'exemple caractéristique est celui du PE irradié aux ions ^{15}N (cf. §IV.3.1) pour lequel nous détectons le fragment $C_4H_9^+$, dont l'intensité représente $\approx 50\%$ du pic de base. Notre matrice de référence qui comprend des molécules ayant jusqu'à cinq atomes de carbone, ne permet pas d'ajuster ce pic. Nous en déduisons que ce fragment a pour origine des molécules beaucoup plus lourdes que celles en notre possession. En effet, cet ion peut provenir de nombreuses molécules ayant un minimum de quatre atomes de carbone. Le fragment ionique $C_4H_9^+$ aurait pu se former à partir du pentane selon le schéma suivant :



Or expérimentalement, ça n'est pas le cas, puisque notre matrice de référence contient ce gaz. Cet ion provient donc de molécules telles que l'hexane, l'heptane, etc., selon un schéma de fragmentation similaire.

La mesure d'un signal pour $m/q=2$ indique qu'il y a *émission de H_2* . L'intensité du signal est une indication quant à l'importance de la production de H_2 . Expérimentalement nous n'avons pas estimé la proportion relative de ce gaz dans le mélange (comme nous l'avons fait pour les autres gaz), car l'intensité de l'ion H_2^+ ne présente pas d'état stationnaire sous irradiation (cf. §IV.2.1).

Le troisième point important concernant la spectrométrie de masse, est que celle-ci permet de suivre les *cinétiques de diffusion* des molécules produites par l'irradiation. D'après les résultats expérimentaux énoncés au chapitre IV, ces cinétiques sont fonction de la masse de la molécule produite. Les petites molécules (H_2 , CH_4) diffusent très rapidement hors du film polymère, et sont ainsi détectées dès la mise sous flux. Dans le cas du fragment CH_4^+ , l'état stationnaire sous irradiation est atteint immédiatement. Par contre, nous constatons que plus la taille de la molécule augmente, plus la diffusion à travers le film s'effectue lentement. Il existe alors un temps de retard avant que le courant ionique n'atteigne un état stationnaire (cf. §IV.2.1). Des études plus approfondies permettraient, a priori, d'accéder aux coefficients de diffusion des molécules produites par l'irradiation. Mais dans la plupart des cas, la cinétique d'évolution d'un ion de masse m correspond à la somme des cinétiques d'émission de nombreuses molécules mères. En conséquence, l'extraction de leurs coefficients de diffusion respectifs est sûrement délicate.

Les courbes représentant les évolutions des courants ioniques avec le temps indiquent qu'une augmentation du $(dE/dx)_e$ n'a aucune influence sur les cinétiques de diffusion. Un résultat contraire pourrait aussi être attendu. En effet, les traces créées par les ions sont des zones de moindre densité ; on s'attend donc à ce qu'elles servent de court-circuit de diffusion aux molécules formées. Une augmentation du $(dE/dx)_e$ de la particule incidente a pour effet d'augmenter les rayons de traces ; par conséquent, les processus de diffusion des molécules devraient être, a priori, facilités. Les résultats obtenus par spectrométrie de masse montrent que ce n'est pas le cas puisque les coefficients de diffusion sont inchangés par l'augmentation du $(dE/dx)_e$. Le temps de séjour des molécules dans une trace ne semble donc pas être suffisant pour influencer la diffusion.

Les mesures effectuées par spectrométrie de masse permettent d'établir les *proportions de manière quantitative* des gaz émis, mais nous n'avons pas accès aux valeurs absolues des rendements. Il est cependant possible d'avoir des rendements quantitatifs, en introduisant une fuite calibrée dans la chambre d'irradiation. Elle permettrait ainsi de mesurer le rendement de détection de tout le système d'analyse, et de convertir le signal du quadripôle (mV) en nombre de molécules émises. Cette procédure délicate d'analyse a été mise en place lors des calibrations des gaz de référence (cf. annexe 1) ; mais, pour des raisons historiques et de simplicité de mise en œuvre, elle n'a pas été réalisée en ligne. Certains auteurs ont cependant adopté cette démarche, notamment Torrisi [TOR.98b] qui, grâce à une fuite calibrée, calcule les rendements de désorption, en fonction du $(dE/dx)_e$, de la molécule d'acétylène produite par l'irradiation de polyvinyle de toluène.

VI.2.2. Apports de la spectroscopie infrarouge.

La technique d'analyse par spectroscopie infrarouge développée au laboratoire, permet une détermination *rapide* de la nature *exacte* des gaz produits par l'irradiation. En effet, la plupart des molécules formées ont des spectres infrarouge très caractéristiques, ce qui facilite considérablement leur identification au sein du mélange gazeux. La spécificité des bandes d'absorption permet donc d'identifier certains gaz sans aucune ambiguïté.

Les molécules symétriques n'absorbent pas dans l'infrarouge, donc H₂, toujours émis sous rayonnement, ne peut pas être détecté et par conséquent quantifié. Malgré cela, cette limite ne représente pas un inconvénient majeur. En effet, nos résultats montrent que les molécules hydrocarbonées sont porteuses des principales informations concernant le comportement du polymère sous irradiation. La nature chimique de ces molécules renseigne notamment sur les processus de fragmentation qui ont lieu aux forts $(dE/dx)_e$. Seuls les alcanes lourds (C>C3) présentent des problèmes d'identification. Les spectres infrarouge de ces composés sont très similaires, et il est impossible de les identifier dans le spectre expérimental (cf. §III.3.2.c). Par cette méthode, nous détectons donc essentiellement les petites molécules hydrocarbonées (C<C4) produites par le polymère.

La *quantification des différents gaz* au sein du mélange est facilitée, et nous pouvons calculer les *rendements* des gaz émis. Les rendements calculés sont assez précis, ils permettent ainsi une étude plus détaillée des effets du $(dE/dx)_e$ sur l'émission moléculaire.

Toutefois, la spectroscopie infrarouge est moins sensible que la spectrométrie de masse. Pour mesurer un signal, il faut minimiser la fraction de molécules émises qui ne se trouvent pas sur le trajet optique du faisceau infrarouge d'analyse. C'est pourquoi une bonne conception du dispositif d'irradiation est importante.

L'irradiation est réalisée sous vide statique, et nous n'avons pas pu éliminer une radio-oxydation marginale du polymère, observable grâce aux bandes d'absorption de CO et CO₂ à 2172 & 2120 cm⁻¹, et à 2361 & 2337 cm⁻¹, respectivement. Il est peu vraisemblable que cette oxydation influe de manière notoire sur la production des molécules gazeuses hydrocarbonées. Une parade à ce problème d'oxydation du polymère aurait, peut-être, été de travailler sous une pression de gaz neutre.

VI.2.3. Comparaison entre les résultats obtenus par spectrométrie de masse et par spectroscopie infrarouge.

A faible $(dE/dx)_e$ (¹⁵N et ¹⁴N), les paramètres des irradiations sont trop différents pour permettre une comparaison quantitative des résultats obtenus par spectrométrie de masse (SM) et par spectroscopie infrarouge (FTIR). Qualitativement, les propriétés d'émission des polymères sont en bon accord quelle que soit la technique d'analyse utilisée. Par SM, nous trouvons que le méthane est le principal gaz produit par le PP (86%) ; alors que les molécules en C₂ sont préférentiellement produites par le PB (73% d'éthane, 14% d'éthylène et 5,5% d'acétylène). Les résultats obtenus par SM sur le PE confirment que les alcanes lourds ont un rôle important dans l'émission gazeuse (20% de butane, 12% de propane et 5% de pentane). La présence de molécules en C₆, et même plus, est fortement probable. L'identification de telles molécules est la principale difficulté de l'analyse par FTIR.

Seuls les résultats obtenus sous *irradiation aux ions* ⁵⁸Ni sont quantitativement comparables. C'est effectivement l'unique cas où nous disposons de résultats obtenus par SM et par FTIR, concernant des échantillons irradiés avec des ions de $(dE/dx)_e$ proches. Les

tableaux VI.1, VI.2 et VI.3 regroupent l'ensemble des proportions des différents gaz, obtenues par SM et par FTIR, pour le PP, le PE et le PB, respectivement.

A fort ($dE/dx)_e$ (^{58}Ni), les deux techniques d'analyse donnent à peu près les mêmes informations. L'acétylène est le principal produit de radiolyse, pour le PE et le PB. Quantitativement, les proportions d'acétylène obtenues par SM et FTIR sont en bon accord : $\approx 57\%$ (PE) et $\approx 40\%$ (PB). Dans le cas du PP, la SM indique que l'acétylène est le gaz majoritaire ($\approx 39\%$) ; par contre, la technique FTIR révèle que c'est le propadiène qui est produit en plus grande quantité (35%), l'acétylène étant second avec 29%. Nous retrouvons cependant bien ici la forte proportion d'acétylène caractéristique des forts ($dE/dx)_e$. Pour tous les polymères, les proportions de méthane obtenues par les deux techniques d'analyse sont comparables. L'identification de cette molécule par SM est correcte puisque seul le méthane peut fournir l'ion CH_4^+ , présent dans tous les spectres de masse expérimentaux.

Dans le PP, le problème apparaît essentiellement sur l'identification des molécules en C3 : la technique FTIR indique 35% de propadiène et seulement 6% de propylène ; selon la SM, le propylène représente 23% du mélange et le propadiène seulement 4%. Les bandes d'absorption infrarouge du propylène et du propadiène étant très caractéristiques, leur identification et leur quantification par FTIR ne sont pas mises en doute. Ceci montre la limite de notre procédure d'ajustement des spectres de masse.

Le dosage du propylène et du propadiène est un problème important car ces deux molécules présentent des degrés d'insaturation différents. Par conséquent, la présence de l'une ou l'autre de ces molécules donne une information sur les phénomènes de déshydrogénation des radicaux produits par l'irradiation. Le problème lié à l'identification du *propylène et du propadiène* par SM, vient sans doute du fait que les ions produits à partir de ces deux gaz sont très similaires. Le propylène et le propadiène ont pour pic de base les ions C_3H_5^+ et C_3H_4^+ , respectivement ; et l'ion C_3H_3^+ représente 84% et 83% du pic de base de chaque gaz respectivement.

	gaz	formule	SM	FTIR	
C1	méthane	CH ₄	16	20	
C2	éthane	C ₂ H ₆	2	1	
	éthylène	C ₂ H ₄	2	4	
	acétylène	C ₂ H ₂	39,5	29,5	
C3	propane	C ₃ H ₈	0,76	1	
	propylène	C ₃ H ₆	23	6	
	propadiène	C ₃ H ₄	4	35	
	propyne	C ₃ H ₄		2	
C4	butane	C ₄ H ₁₀	0,1	0,4	
	isobutane	C ₄ H ₁₀			
	1-butène	C ₄ H ₈	9		
	2-butène	C ₄ H ₈			
	isobutène	C ₄ H ₈			
	1-butyne	C ₄ H ₆			
	1,3-butadiène	C ₄ H ₆	2		
C5	pentane	C ₅ H ₁₂	0,1		
	1-pentène	C ₅ H ₁₀			
	2-pentène	C ₅ H ₁₀			
	2-méthyl butane	C ₅ H ₁₁			0,2
	2-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀			
	2-méthyl 2-butène	C ₅ H ₁₀			
	3-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀			

Tableau VI.1 : Proportions des différents gaz identifiés, par spectrométrie de masse (SM) et par spectroscopie infrarouge (FTIR), dans le mélange émis après irradiation d'un film de PP aux ions ⁵⁸Ni. Les valeurs indiquées sont des pourcentages calculés par rapport au rendement gazeux total.

Afin de comprendre les problèmes d'analyse concernant le propylène et le propadiène, nous avons effectué plusieurs ajustements du spectre de masse expérimental du mélange gazeux émis par le PP irradié aux ions ⁵⁸Ni. Dans chaque procédure la (ou les) contribution(s) d'un gaz particulier est mise à zéro. Nous considérons l'ajustement des pics C₃H₃⁺ et C₃H₅⁺ qui représentent tous les deux ≈65% du pic de base. Les analyses montrent que l'ajustement global du spectre expérimental est toujours meilleur quand la contribution du propylène est conservée. Dans ce cas, le propylène contribue à ≈50% à l'ajustement de l'intensité de l'ion C₃H₃⁺ (avec également ≈30% de propadiène), et à ≈60% à celle de l'ion C₃H₅⁺ (avec la contribution de molécules en C4 insaturées). Quand la contribution du propylène est supprimée, l'intensité de l'ion C₃H₃⁺ est majoritairement ajustée à partir du propadiène, et l'intensité de l'ion C₃H₅⁺ est ajustée avec les spectres du 1-butène et/ou de l'isobutène, pour

lesquels $C_3H_5^+$ est pic de base. Le propadiène sert surtout à ajuster l'intensité de $C_3H_3^+$. Les molécules en C4 insaturées contribuent essentiellement à l'ajustement de l'intensité de $C_3H_5^+$, mais aussi à plus de 20% à celle de $C_3H_3^+$. Si on supprime alors les contributions du propylène, du 1-butène et de l'isobutène, l'ajustement du spectre expérimental est très mauvais (écart 0,16 contre $\approx 10^{-3}$ pour l'ajustement retenu), et le propadiène ne représente toujours que $\approx 9\%$ du mélange gazeux émis. Le fait d'annuler la contribution du propylène n'augmente en rien celle du propadiène : dans tous les cas, c'est la fraction des molécules en C4 qui augmente, la fraction de propadiène reste toujours inférieure à 10%. En conclusion, ces différentes procédures d'analyse, nous conduisent à un mélange gazeux comprenant toujours $\approx 40\%$ d'acétylène, $\approx 18\%$ de méthane, et entre 24-34% de propylène ou $\approx 20\%$ de molécules en C4 insaturées (i.e. 1-butène et/ou isobutène, et le 1,3-butadiène quand on annule les contributions du propylène, du 1-butène et de l'isobutène).

	gaz	formule	SM	FTIR
C1	méthane	CH ₄	2	5
C2	éthane	C ₂ H ₆	2	1
	éthylène	C ₂ H ₄	31	17
	acétylène	C ₂ H ₂	56	57,5
C3	propane	C ₃ H ₈	1	0,4
	propylène	C ₃ H ₆	3	1
	propadiène	C ₃ H ₄	1	18
	propyne	C ₃ H ₄		0,5
C4	butane	C ₄ H ₁₀	0,4	
	isobutane	C ₄ H ₁₀		
	1-butène	C ₄ H ₈	2	
	2-butène	C ₄ H ₈		
	isobutène	C ₄ H ₈		
	1-butyne	C ₄ H ₆		
	1,3-butadiène	C ₄ H ₆	0,4	
C5	pentane	C ₅ H ₁₂		
	1-pentène	C ₅ H ₁₀		
	2-pentène	C ₅ H ₁₀	0,2	
	2-méthyl butane	C ₅ H ₁₁		
	2-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀		
	2-méthyl 2-butène	C ₅ H ₁₀		
	3-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀		

Tableau VI.2 : Proportions des différents gaz identifiés, par spectrométrie de masse (SM) et par spectroscopie infrarouge (FTIR), dans le mélange émis après irradiation d'un film de PE aux ions ^{58}Ni . Les valeurs indiquées sont des pourcentages calculés par rapport au rendement gazeux total.

Il est difficile de comprendre pourquoi le processus d'ajustement des spectres de masse expérimentaux ne permet pas de retrouver les résultats obtenus par FTIR. Ces analyses indiquent néanmoins que la présence de molécules lourdes (en C4 notamment) est incontestable. Mais elles influent, d'une manière qui semble incorrecte, sur l'ajustement des valeurs de m/q porteuses d'informations concernant des molécules plus petites. Ceci est regrettable car ce sont ces petites molécules qui permettent de mieux comprendre les phénomènes de fragmentation ayant lieu sous irradiation.

Dans le cas du PE et du PB, des différences importantes entre les résultats apparaissent pour les gaz autres que l'acétylène. En ce qui concerne le PE, nous obtenons 31% d'éthylène par SM, cette proportion étant réduite de moitié d'après la technique FTIR (17%). De même que dans le cas du PP, nous mesurons du propadiène (18%) par FTIR, alors que la SM ne donne quasiment pas de propadiène (0,7%) mais du propylène (3%). Nous retrouvons ici le problème d'identification du propadiène par SM.

En ce qui concerne le PB, la SM identifie principalement des molécules en C2. Les proportions en éthylène obtenues par les deux techniques sont comparables : 18% (SM) et 14% (FTIR). Par contre, la SM donne 22% d'éthane contre 5% par FTIR. A nouveau, la technique FTIR permet d'identifier le propadiène dans une proportion importante (23%) et bien supérieure à celle obtenue par SM (0,8%).

	gaz	formule	SM	FTIR
C1	méthane	CH ₄	5	8
C2	éthane	C ₂ H ₆	22	5
	éthylène	C ₂ H ₄	18	14
	acétylène	C ₂ H ₂	39	40
C3	propane	C ₃ H ₈	4	0,25
	propylène	C ₃ H ₆		2
	propadiène	C ₃ H ₄	0,8	23
	propyne	C ₃ H ₄		2
C4	butane	C ₄ H ₁₀	9,5	5
	isobutane	C ₄ H ₁₀		
	1-butène	C ₄ H ₈		
	2-butène	C ₄ H ₈		
	isobutène	C ₄ H ₈		
	1-butyne	C ₄ H ₆		
	1,3-butadiène	C ₄ H ₆	0,6	
C5	pentane	C ₅ H ₁₂	0,13	
	1-pentène	C ₅ H ₁₀		
	2-pentène	C ₅ H ₁₀		
	2-méthyl butane	C ₅ H ₁₁		
	2-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀		
	2-méthyl 2-butène	C ₅ H ₁₀		
	3-méthyl 1-butène	C ₅ H ₁₀		

Tableau VI.3 : Proportions des différents gaz identifiés, par spectrométrie de masse (SM) et par spectroscopie infrarouge (FTIR), dans le mélange émis après irradiation d'un film de PB aux ions ⁵⁸Ni. Les valeurs indiquées sont des pourcentages calculés par rapport au rendement gazeux total.

VI.3. Mécanismes de formation des molécules émises.

Ce paragraphe traite des différents mécanismes de formation des molécules hydrocarbonées ayant jusqu'à trois atomes de carbone. Nous ne considérons pas les molécules plus lourdes, car leur identification par spectroscopie infrarouge est très ambiguë (cf. §III.3.2.c). Seuls les rendements significatifs obtenus par infrarouge seront pris en compte, ce qui signifie que nous pouvons écarter la production moléculaire issue des fins de chaîne du polymère.

La figure VI.1 résume, pour les trois polymères étudiés, certaines des ruptures de liaisons possibles conduisant à l'émission de molécules en C1, C2, et C3. Bien que les schémas de la figure VI.1 soient certainement trop élémentaires, ils se sont avérés être un support utile pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Nous utiliserons dans la suite la notation de la figure VI.1, directement, sans faire appel à cette figure.

Nous supposons que les molécules émises sont formées selon un des trois processus suivants : i) départ du groupe latéral, produisant des molécules en C1 et C2 pour le PP et le PB respectivement (PP1 et PB2) ; ii) rupture de la liaison C-C du groupe latéral éthyle, produisant des molécules en C1, dans le cas du PB (PB1) ; iii) fragmentation de la chaîne principale, ce qui correspond à la scission de deux liaisons C-C proches, produisant ainsi des molécules en C1, C2 et C3 (PE1 à PE3, PP2 à PP4, PB3 à PB4). La fragmentation de la chaîne principale implique des ruptures de liaisons C-C proches, et doit donc être favorisée quand la densité d'ionisation s'accroît. Bien sûr, nous ne pouvons pas a priori rejeter la possibilité de processus plus compliqués comme, par exemple, deux ruptures de liaisons C-C sur la chaîne principale, accompagnées du départ du groupe latéral (PP5 et PB5) ou de la rupture de la liaison C-C du groupe éthyle (PB6). Nous devons aussi garder à l'esprit que, en considérant les atomes de carbone tertiaires, la rupture d'une liaison C-C sur la chaîne principale peut être le résultat d'un réarrangement faisant suite à une scission C-H (scission β).

En plus des ruptures de liaisons C-C, il faut considérer l'addition ou l'abstraction d'atome d'hydrogène, car ces deux processus déterminent le degré d'insaturation des molécules émises. La déshydrogénation des radicaux produits par l'irradiation peut être induite directement par l'irradiation elle-même ou par l'attaque d'autres radicaux présents dans le milieu.

Dans l'ensemble des mécanismes de réactions proposés, nous considérons que les ruptures de liaisons (C-C et C-H) sont homolythiques ; les réactions considérées sont donc toutes de type radicalaire. Le mouvement des électrons est indiqué par des flèches.

	C1	C2	C3
PE	PE1 $\text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH}_2\text{---}$	PE2 $\text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH}_2\text{---}$	PE3 $\text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}/\text{---}$
PP	PP1 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ PP4 $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	PP2 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH---}/\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ PP5 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH---CH}_2\text{---}/\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	PP3 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH---CH}_2\text{---}/\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
PB	PB1 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ PB4 $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_2\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	PB2 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ PB5 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH---CH}_2\text{---}/\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	PB3 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH---}/\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ PB6 $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---}/\text{---CH---CH}_2\text{---}/\text{---CH---} \\ \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Figure VI.1 : Ensemble des ruptures de liaisons C-C pouvant avoir lieu pendant l'irradiation de films de PE, PP et PB.

Dans les paragraphes qui suivent nous tenterons de calculer les rendements radiochimiques associés aux trois processus que nous avons défini. En suivant la notation du §V.1, nous noterons $^X G_{\text{latéral}}(Z)$ le rendement de départ du groupe latéral, $^{\text{PB}} G_{\text{méthyle}}(Z)$ le rendement de rupture de la liaison C-C du groupe latéral éthyle du PB et $^X G_{\text{Cn, chaîne}}(Z)$ le rendement de fragmentation de la chaîne donnant lieu à une molécule comprenant n atomes de carbone. La détermination de ces rendements n'est évidemment par directe et suppose quelques hypothèses. Parfois une estimation raisonnable du rendement peut être donnée, d'autres fois, seulement une fourchette de valeurs peut être avancée. Enfin, quelques fois, il n'est pas raisonnable d'avancer une quelconque valeur.

VI.3.1. Départ du groupe latéral, polypropylène et polybutène.

VI.3.1.a. Faible $(dE/dx)_e$.

A faible $(dE/dx)_e$, le départ du groupe latéral est à l'origine de la plupart des molécules émises. Le *PE* n'a pas de groupe latéral : il a le plus faible rendement total, $^{PE}G_{total}(e^-) = 10^{-2}$. Le *PP* possède un groupe latéral méthyle : l'émission gazeuse est principalement composée de molécules en C1, c'est à dire de méthane ($\approx 85\%$ de l'émission totale aux électrons et ^{13}C). La stabilité des radicaux tertiaires favorise la rupture de la liaison C-C du groupe latéral (PP1). Le radical méthyle $\bullet CH_3$ se stabilise par abstraction d'un atome d'hydrogène, selon le schéma de la figure VI.2. On peut imaginer que le radical $\bullet H$ provienne du réarrangement du macro radical ; il y a alors formation d'une insaturation sur la chaîne (trans-vinylène).

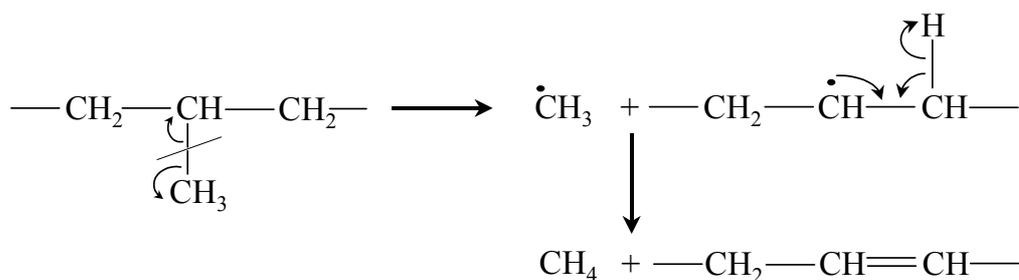


Figure VI.2 : Schéma de formation du méthane (PP1).

Le comportement du *PB* sous irradiation à faible $(dE/dx)_e$ est similaire à celui du *PP*, dans le sens où l'émission gazeuse est contrôlée par la nature du groupe latéral. Effectivement, le *PB* émet principalement des molécules en C2 ($\approx 76\%$ et $\approx 80\%$, pour les irradiations aux électrons et aux ions ^{13}C , respectivement) directement issues du détachement du groupement éthyle (PB2). Sous irradiation aux électrons, l'éthane est majoritaire (60% des C2) : le radical éthyle se stabilise donc par abstraction d'un atome d'hydrogène, créant ainsi également une liaison trans-vinylène sur la chaîne du polymère. Le schéma de réaction est ici similaire à celui de la formation de CH_4 dans le *PP*, cf. figure VI.2. La proportion des molécules en C2 insaturées est très significative même à faible $(dE/dx)_e$, puisque celle-ci représente 30% et 42% du mélange gazeux pour les irradiations aux électrons et aux ions ^{13}C respectivement. La

déshydrogénation du radical éthyle est donc très efficace dès les faibles $(dE/dx)_e$. Les mécanismes de formation de l'éthylène et de l'acétylène sont représentés sur la figure VI.3.

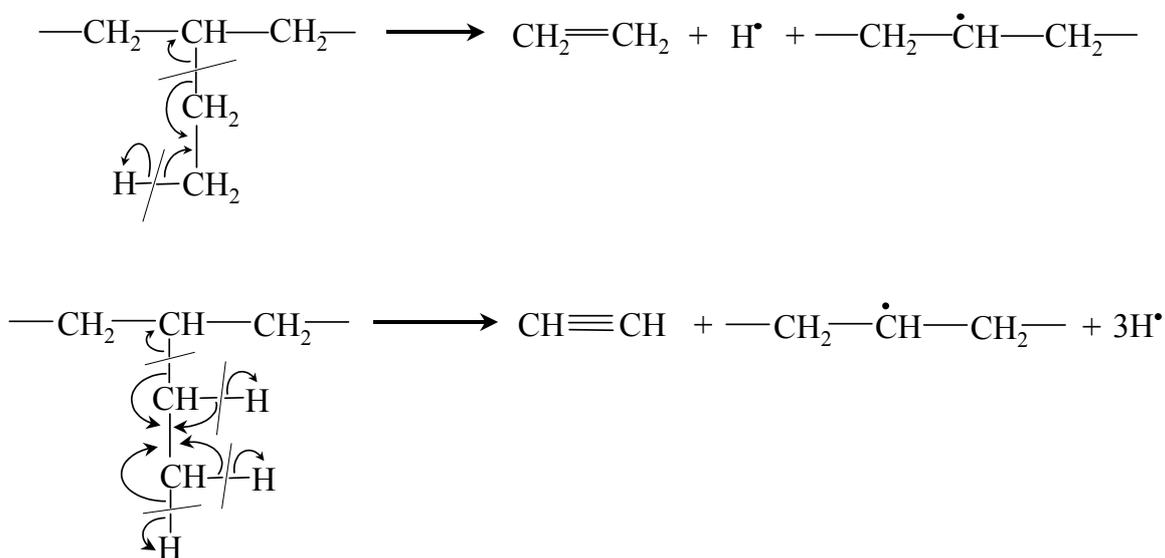


Figure VI.3 : Schéma de formation de l'éthylène et de l'acétylène (PB2).

La création d'une molécule d'éthylène engendre un radical H^\bullet et un macro radical. Deux évolutions sont possibles : le radical H^\bullet réagit avec le macro radical créant ainsi un méthylène ($-\text{CH}_2-$) ; ou alors il y a formation d'une insaturation sur la chaîne avec émission de H_2 . Le schéma de formation de l'acétylène indique qu'un macro radical et trois radicaux H^\bullet sont créés : il peut y avoir formation d'une molécule H_2 et d'un méthylène ou formation de deux molécules H_2 et d'une liaison trans-vinylène.

A faible $(dE/dx)_e$, nous pouvons considérer que le rendement relatif au départ du groupe latéral, $G_{\text{latéral}}$, est égal au rendement G_{C1} et G_{C2} pour le PP et le PB respectivement. Le rendement obtenu pour le PB, ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}$, est largement supérieur à celui obtenu pour le PP, ${}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}$, nous avons : ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}=3,3\times{}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}$ aux électrons et ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}=2,3\times{}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}$ sous irradiation aux ions ^{13}C (cf. tableau VI.4). Ce résultat peut surprendre. On pourrait s'attendre à ce qu'un radical plus petit (méthyle) s'échappe plus facilement du site de création qu'un radical plus grand (éthyle). Une des explications à cela peut provenir du fait que le radical éthyle peut aussi être stabilisé en formant des molécules insaturées (éthylène et acétylène).

Ainsi, ces nouvelles possibilités de stabilisation pourraient être une raison expliquant l'augmentation des rendements.

	$G_{\text{latéral}}$		
	électron	^{13}C	^{58}Ni
PP	0,12 ⁽¹⁾	0,13 ⁽¹⁾	0,5 ⁽³⁾ – 0,7 ⁽⁴⁾
PB	0,40 ⁽²⁾	0,29 ⁽²⁾	0,6 ⁽⁵⁾ – 1,13 ⁽⁶⁾
	$G_{\text{méthyle}}$		
PB	0,06 ⁽⁷⁾	0,035 ⁽⁷⁾	0,2 ⁽⁸⁾ – 0,33 ⁽⁷⁾

Tableau VI.4 : Estimation des rendements de départ du groupe latéral, $G_{\text{latéral}}$, pour le PP et le PB ; et des rendements de scission de la liaison C-C du groupe latéral éthyle du PB, $^{PB}G_{\text{méthyle}}$. Nous utilisons les relations suivantes : (1) $^{PP}G_{\text{latéral}} = ^{PP}G_{\text{C1}}$; (2) $^{PB}G_{\text{latéral}} = ^{PB}G_{\text{C2}}$; (3) $^{PP}G_{\text{latéral}} = ^{PP}G_{\text{C1}} - ^{PB}G_{\text{C1}}$; (4) $^{PP}G_{\text{latéral}} = ^{PP}G_{\text{C1}} - ^{PE}G_{\text{C1}}$; (5) $^{PB}G_{\text{latéral}} = ^{PB}G_{\text{C2}} - ^{PE}G_{\text{C2}}$; (6) $^{PB}G_{\text{latéral}} = ^{PB}G_{\text{C2}} - ^{PP}G_{\text{C2}}$; (7) $^{PB}G_{\text{méthyle}} = ^{PB}G_{\text{C1}}$; (8) $^{PB}G_{\text{méthyle}} = ^{PB}G_{\text{C1}} - ^{PE}G_{\text{C1}}$.

VI.3.1.b. Fort $(dE/dx)_e$.

Aux forts $(dE/dx)_e$, les spectres infrarouge dépendent beaucoup moins de la nature du polymère ; le rôle du groupe latéral dans l'émission gazeuse est nettement réduit. Ceci est certainement dû à une contribution croissante de la fragmentation de la chaîne principale. Cependant, l'influence du groupe latéral est probablement toujours présente puisque, pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni , le rendement des molécules en C1 est beaucoup plus important dans le cas du PP, et le rendement des molécules en C2 est le plus élevé dans le cas du PB.

Le rendement de départ du groupe latéral, $G_{\text{latéral}}$, est-il modifié par le $(dE/dx)_e$? La réponse à cette question n'est pas évidente, puisque $G_{\text{latéral}}$ ne peut pas être évalué directement aux forts $(dE/dx)_e$. Cependant, pour le PP, la comparaison des rendements G_{C1} entre le PP et le PE et entre le PP et le PB, donne une évaluation réaliste des rendements $G_{\text{latéral}}$ (cf. tableau VI.4). En fait, on peut considérer que la production des molécules en C1 par le PE (PE1) donne une estimation des C1 issus de la fragmentation de la chaîne (PP4). Nous pouvons alors écrire : $^{PP}G_{\text{latéral}} = ^{PP}G_{\text{C1}} - ^{PE}G_{\text{C1}}$. Pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni , nous obtenons $^{PP}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni}) = 0,7$. Cette valeur doit être comparée au rendement $^{PP}G_{\text{latéral}}(e^-) = 0,12$. Quand le

$(dE/dx)_e$ passe de $3,8 \times 10^{-3}$ à $38 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, le rendement de départ du groupe latéral augmente donc d'un facteur 6. Cette hausse serait surestimée dans le cas où la production des molécules en C1 par le PP, via fragmentation de la chaîne, est supérieure à celle du PE, par exemple à cause de la présence de carbones tertiaires dans le PP. Il semble alors plus réaliste d'estimer la contribution de la chaîne principale sur les rendements des C1, en prenant le cas du PB (PB4). Mais nous sommes alors confrontés au problème de l'estimation des molécules en C1 issus de la rupture C-C sur le groupe latéral éthyle du PB (PB1) (cf. §VI.3.2). En prenant ${}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}} = {}^{\text{PP}}G_{\text{C1}} - {}^{\text{PB}}G_{\text{C1}}$, nous sous-estimons forcément le rendement ${}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}$. Dans ce cas, nous obtenons ${}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni}) = 0,5$, soit un rapport égal à : $\frac{{}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni})}{{}^{\text{PP}}G_{\text{latéral}}(e^-)} = 5$, au lieu de 6.

Même s'il existe une incertitude sur le rendement G_{C1} issu de la fragmentation, l'augmentation du rendement $G_{\text{latéral}}$ est si importante qu'il soit possible d'affirmer qu'une augmentation du $(dE/dx)_e$ entraîne une augmentation du rendement de scission du groupe latéral. Cet effet est inattendu puisque, a priori, le départ du groupe latéral ne requière pas d'ionisations multiples. Les résultats expérimentaux montrent pourtant que, pour le PP, une augmentation du $(dE/dx)_e$ peut aussi augmenter le rendement de processus « faciles » comme le départ du groupe latéral.

La même procédure peut être appliquée au cas du PB pour estimer l'effet du $(dE/dx)_e$ sur le départ du groupe latéral éthyle. L'analyse dépend ici davantage des hypothèses faites, parce que les molécules en C2 sont le produit majoritaire de la fragmentation de la chaîne. En prenant ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}} = {}^{\text{PB}}G_{\text{C2}} - {}^{\text{PE}}G_{\text{C2}}$, nous obtenons pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni , ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni}) = 0,6$, valeur à comparer avec ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}(e^-) = 0,4$ et ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}(^{13}\text{C}) = 0,3$. Si nous utilisons les rendements obtenus pour le PP, pour estimer la contribution des C2 provenant de la fragmentation de la chaîne, nous obtenons le résultat suivant : ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni}) = {}^{\text{PB}}G_{\text{C2}} - {}^{\text{PP}}G_{\text{C2}} = 1,13$, et l'augmentation de ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}$ avec le $(dE/dx)_e$ apparaît alors plus importante. Ainsi, en acceptant l'hypothèse que le processus de fragmentation de la chaîne produisant des molécules en C2 est similaire à celui du PP et du PE, nous obtenons que le rendement ${}^{\text{PB}}G_{\text{latéral}}$ augmente aussi avec le $(dE/dx)_e$, mais avec une amplitude plus petite que celle observée pour le PP dans le cas des molécules en C1 (cf. tableau VI.4).

VI.3.2. Rupture de la liaison C-C du groupement éthyle, polybutène.

L'émission de méthane par le PB nous informe sur la stabilité de la liaison C-C d'un carbone secondaire.

VI.3.2.a. Faible $(dE/dx)_e$.

A faible $(dE/dx)_e$ (électrons, ^{13}C), il est raisonnable de considérer que le méthane vient totalement du départ du groupement méthyle appartenant à la chaîne latérale (PB1). Selon le mécanisme présenté sur la figure VI.4, on peut imaginer que l'émission de méthane s'accompagne de la formation d'une liaison vinyldène. Nous considérerons donc le rendement $^{PB}G_{\text{méthyle}}$, qui signifie que le méthane émis est issu du détachement du méthyle de la chaîne latérale, c'est à dire, à faible $(dE/dx)_e$: $^{PB}G_{\text{méthyle}} = ^{PB}G_{\text{C1}} = ^{PB}G_{\text{méthane}}$ (cf. tableau VI.4).

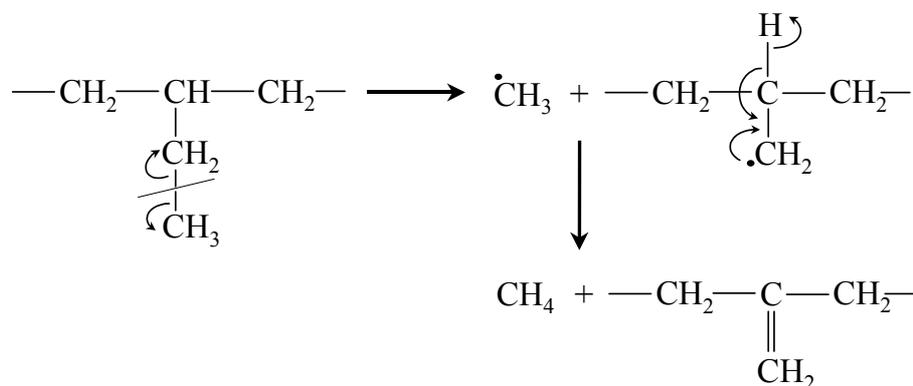


Figure VI.4 : Schéma de formation du méthane (PB1).

Le rendement $^{PB}G_{\text{méthyle}}$ est une mesure de la stabilité de la liaison C-C sur un atome de carbone secondaire. Ainsi, le rendement de méthane obtenu pour le PB peut être comparé à d'autres rendements relatifs à des gaz issus d'une rupture de liaison C-C sur un atome de carbone tertiaire. Nous pouvons alors comparer les rendements suivants entre eux :

$^{PB}G_{\text{méthyle}}$ avec $^{PB}G_{\text{latéral}}$, ou $^{PB}G_{\text{méthyle}}$ avec $^{PP}G_{\text{latéral}}$. En utilisant les valeurs du tableau VI.4,

nous obtenons : $\frac{^{PB}G_{\text{latéral}}}{^{PB}G_{\text{méthyle}}} = 7$ et 8 pour l'irradiation aux électrons et l'irradiation aux ions

^{13}C respectivement ; et $\frac{^{PP}G_{\text{latéral}}}{^{PB}G_{\text{méthyle}}} = 2$ et 3,5 pour l'irradiation aux électrons et l'irradiation aux ions ^{13}C respectivement. En prenant la valeur moyenne de ces rapports, c'est à dire $(7+8+2+3,5)/4=5,1$, nous aboutissons à la conclusion qu'une scission C-C sur un carbone tertiaire est environ 5 fois plus probable qu'une scission C-C sur le carbone secondaire du groupement éthyle.

VI.3.2.b. Fort $(dE/dx)_e$.

L'identification de ruptures C-C spécifiques est beaucoup moins facile à fort $(dE/dx)_e$. Nous pouvons négliger la fragmentation de la chaîne et considérer que $^{PB}G_{\text{méthyle}} = ^{PB}G_{\text{C1}}$, ou bien soustraire une estimation du processus de fragmentation. Pour cela, nous pouvons utiliser le rendement $^{PE}G_{\text{C1}}$ pour estimer la contribution de la fragmentation au rendement $^{PB}G_{\text{méthane}}$, dans ce cas : $^{PB}G_{\text{méthyle}} = ^{PB}G_{\text{C1}} - ^{PE}G_{\text{C1}}$. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau VI.4, pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni . Si nous comparons la valeur moyenne $^{PB}G_{\text{méthyle}}$ avec les valeurs moyennes des rendements $G_{\text{latéral}}$ donnés dans le tableau VI.4, nous obtenons les rapports suivants : $\frac{^{PB}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni})}{^{PB}G_{\text{méthyle}}(^{58}\text{Ni})} = 3,3$ et $\frac{^{PP}G_{\text{latéral}}(^{58}\text{Ni})}{^{PB}G_{\text{méthyle}}(^{58}\text{Ni})} = 2,3$.

Nous observons toujours une plus grande faiblesse de la liaison C-C d'un atome de carbone tertiaire par rapport à celle d'un atome de carbone secondaire.

VI.3.3. Fragmentation de la chaîne principale.

Ce phénomène ne se produit qu'à fort $(dE/dx)_e$, quand la probabilité d'induire deux ruptures de liaisons C-C sur des atomes de carbone proches devient significative. Le tableau VI.5 résume l'ensemble des rendements de formation des molécules en C1, C2 et C3 issues de la fragmentation.

	$G_{\text{chaîne}}(^{58}\text{Ni})$		
	$G_{C1, \text{chaîne}}$	$G_{C2, \text{chaîne}}$	$G_{C3, \text{chaîne}}$
PE ⁽¹⁾	0,13	1,97	0,52
PP	--- ⁽²⁾	1,42 ⁽³⁾	1,78 ⁽³⁾
PB	< 0,33 ⁽⁴⁾	--- ⁽²⁾	1,16 ⁽³⁾

Tableau VI.5 : Estimation des rendements de formation des molécules en C1, C2 et C3, par fragmentation de la chaîne, pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni . Nous utilisons les relations suivantes : (1) pas de groupe latéral, le seul processus effectif est celui de la fragmentation ; (2) les molécules en C1 et C2 sont issues du détachement du groupe latéral ; la contribution due à la fragmentation de la chaîne est difficilement estimable ; (3) nous supposons ici que le groupe latéral n'a pas d'influence, $G_{Cn, \text{chaîne}} = G_{Cn}$; (4) $^{PB}G_{C1, \text{chaîne}} = ^{PB}G_{C1}$ est une borne supérieure.

VI.3.3.a. Polyéthylène.

Evidemment, c'est dans le PE où, à cause de l'absence de groupe latéral, l'analyse de ce processus est le plus facile. Toutes les molécules émises requièrent deux scissions C-C ; selon la taille de la molécule formée, ces scissions se font sur des atomes de carbone plus ou moins proches (PE1 à PE3).

La formation des alcanes implique que les radicaux, issus des ruptures de liaisons C-C, prennent deux atomes d'hydrogène sur la chaîne du polymère pour former une molécule stable. La figure VI.5 présente le schéma de formation de l'éthane ; celui du méthane, du propane et des autres alcanes est similaire, seul change le nombre d'atome de carbone constituant la molécule. On peut imaginer que les atomes d'hydrogène sont pris sur la chaîne, de façon à former un groupement vinyle à partir des macro radicaux.

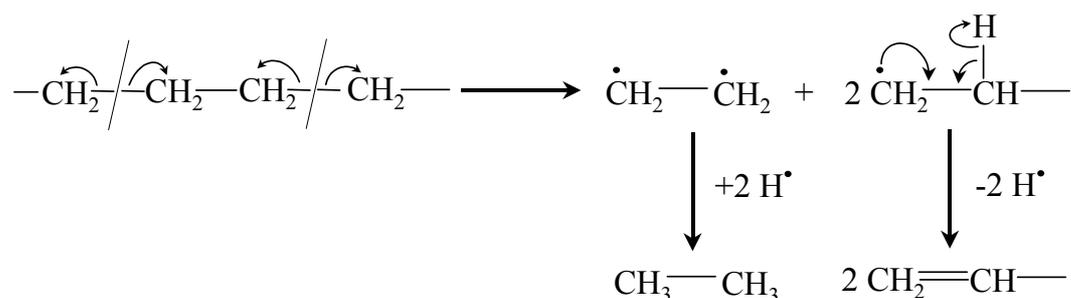


Figure VI.5 : Schéma de formation de l'éthane (PE2).

Le rendement des *molécules en C1* est très faible, même à fort $(dE/dx)_e$. Deux ruptures de liaison C-C (PE1) sur le même atome de carbone, conduisant à la formation d'un radical carbène (ou méthylène), sont certes moins probables statistiquement que des ruptures plus éloignées. Mais, l'écart extrêmement important (un facteur 15) entre $^{PE}G_{C1, \text{chaîne}}(^{58}\text{Ni})$ et $^{PE}G_{C2, \text{chaîne}}(^{58}\text{Ni})$ (cf. tableau VI.5) exclut probablement la statistique des ionisations comme seule origine du faible rendement des molécules en C1. Le radical carbène, qui statistiquement doit être produit, ne semble pas se stabiliser en méthane et des recombinaisons ont sûrement lieu rendant le schéma PE1 peu efficace.

A fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), les *molécules en C2* dominent largement l'émission gazeuse (75%), avec parmi elles un très fort rendement en acétylène (57% du rendement total, ou 77% des C2). La formation des *molécules insaturées* nécessite des mécanismes de réaction faisant intervenir simultanément des scissions C-C et, éventuellement, C-H. L'éthylène est la molécule la plus simple à former puisqu'elle ne nécessite que deux ruptures de liaisons C-C (PE2), le radical se réarrange spontanément en molécule insaturée stable. L'acétylène se forme selon le même schéma que l'éthylène, mais avec en plus déshydrogénation du radical éthyle. Les mécanismes de formation de ces deux molécules sont représentés sur la figure VI.6. Les macro radicaux formés suite au départ de ces petites molécules, peuvent se réarranger en formant des vinyles avec émission de H_2 ou en se recombinant entre eux (réticulation) ; il peut aussi y avoir dismutation de ces radicaux. Dans le cas de l'acétylène, les deux radicaux H^\bullet issus de la déshydrogénation du radical éthyle, peuvent former une molécule H_2 ou réagir avec les macro radicaux pour former des méthyles en fin de chaîne.

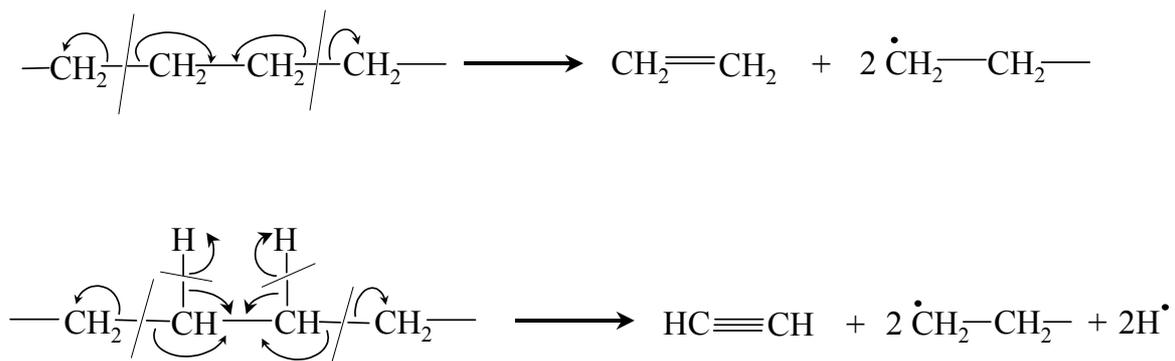


Figure VI.6 : Schéma de formation de l'éthylène et de l'acétylène (PE2).

La molécule d'éthylène, qui correspond à l'unité monomère du polymère, paraît extrêmement simple à former puisqu'elle ne nécessite que deux scissions C-C. Or, dès les faibles $(dE/dx)_e$ (^{17}O), nous constatons que son rendement est deux fois plus petit que celui de l'acétylène ; pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni , il est 3,3 fois plus faible. Ce phénomène nous montre que l'irradiation aux ions induit le plus souvent des scissions C-C et des scissions C-H (cf. §VI.3.4.a)

Les *molécules en C3* sont très peu représentées aux faibles $(dE/dx)_e$: propane et propylène ont des rendements très faibles. A partir de $15 \text{ MeV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^2$, nous observons une émission croissante de propylène et plus particulièrement de propadiène ; le rendement de propadiène est dix fois supérieur à celui du propylène (^{58}Ni). Pourquoi forme-t-on davantage de propadiène que de propylène ? La formation du propadiène nécessite deux scissions C-C (PE3) et deux scissions C-H sur le même atome de carbone. Dans le cas du propylène, il faut deux ruptures de liaisons C-C et une seule rupture C-H ; on peut imaginer que le radical $\text{H}\cdot$ libéré réagit directement avec le radical $\text{C}\cdot$ de la molécule créée. Les mécanismes de formation de ces deux molécules sont représentés sur la figure VI.7.

propadiène $\frac{{}^{\text{PE}}G_{\text{acétylène}}({}^{58}\text{Ni})}{{}^{\text{PE}}G_{\text{propadiène}}({}^{58}\text{Ni})} = 3,2$. Nous n'avons pas de réponse satisfaisante à ce fait expérimental.

VI.3.3.b. Polypropylène.

La fragmentation de la chaîne conduisant à des *molécules en C1* est difficile à calculer à cause de la production de molécules en C1 faisant suite au départ du groupe latéral (cf. tableau VI.5).

L'effet du groupe latéral sur le rendement des *molécules en C2* est probablement limité. Nous considérerons que ${}^{\text{PP}}G_{\text{C2, chaîne}} = {}^{\text{PP}}G_{\text{C2}}$ (cf. tableau VI.5). Sur toute la gamme de $(dE/dx)_e$, ${}^{\text{PP}}G_{\text{C2, chaîne}}$ est similaire à ${}^{\text{PE}}G_{\text{C2, chaîne}}$ et, cette fois-ci encore, l'acétylène domine le rendement des molécules en C2 (84% pour l'irradiation aux ions ${}^{58}\text{Ni}$). Nous pouvons conclure que la présence d'un atome de carbone tertiaire n'affecte pas énormément le rendement des molécules en C2. Celles-ci peuvent se former par différents mécanismes (PP2 et PP5) : i) via deux scissions C-C autour du même carbone tertiaire avec déshydrogénation du groupe méthyle (perte de un ou deux hydrogènes s'il y a formation d'éthylène ou d'acétylène respectivement), ii) via trois scissions C-C (dont une perte du groupe latéral) et abstraction ou perte d'un atome d'hydrogène selon que l'on forme l'éthylène ou l'acétylène respectivement. Ces deux mécanismes sont représentés sur les figures VI.8 et VI.9 pour l'éthylène et pour l'acétylène respectivement. Nous n'avons pas représenté ici l'évolution des macro radicaux, car il existe toujours plusieurs possibilités (réticulation, dismutation, création d'insaturations et de H_2 , création de méthyles en fin de chaîne). On peut penser que les mécanismes impliquant le moins de rupture C-C sont les plus favorisés. Cependant, aux forts $(dE/dx)_e$, la forte densité d'ionisation peut induire de multiples scissions C-C sur des atomes de carbone proches.

L'augmentation du rendement de méthane aux forts $(dE/dx)_e$ pourrait être directement liée à la formation de l'acétylène selon le mécanisme (2) de la figure VI.9. Effectivement, ce mécanisme libère un radical $\bullet\text{CH}_3$ qui peut réagir immédiatement avec le radical $\text{H}\bullet$ (libéré par la rupture C-H) pour former CH_4 . Quand le pouvoir d'arrêt augmente, l'augmentation du

Pour les molécules en C3, nous considèrerons, à nouveau, que le groupe latéral n'affecte pas le rendement de production de molécules en C3 par fragmentation de la chaîne : ${}^{PP}G_{C3, chaîne} = {}^{PP}G_{C3}$ (cf. tableau VI.5). Le fort rendement de *molécules en C3* est la caractéristique principale permettant d'identifier les fragmentations de chaînes dans le PP. Le propadiène est le principal produit (80% des molécules en C3 pour l'irradiation aux ions ${}^{58}\text{Ni}$). Dans toute la gamme de $(dE/dx)_e$, $({}^{PP}G_{C3, chaîne} \approx {}^{PP}G_{C2, chaîne}) \gg {}^{PE}G_{C2, chaîne}$. La présence d'un atome de carbone tertiaire sur la chaîne principale influence fortement la fragmentation à fort $(dE/dx)_e$, et conduit à la production de composés monomériques (molécules en C3) par rupture des liaisons C-C sur deux atomes de carbone consécutifs (PP3). Il est connu que la présence d'atomes de carbone tertiaires diminue l'énergie de liaison monomère-monomère, et accroît le rendement de monomère sous pyrolyse [BOV.58]. Dans la région très perturbée de la trace, cet effet est préservé, mais il est accompagné de la déshydrogénation du monomère, car le rendement de propylène est nettement inférieur à celui du propadiène, ${}^{PP}G_{\text{propylène}}({}^{58}\text{Ni})=0,25$ et ${}^{PP}G_{\text{propadiène}}({}^{58}\text{Ni})=1,4$.

On peut en fait envisager deux mécanismes conduisant à la formation de propadiène : l'un fait intervenir l'unité monomère (représenté sur la figure VI.10) ; l'autre implique le départ de deux groupes latéraux et deux scissions C-C sur la chaîne (soit 4 scissions C-C et 2 C-H). Nous favorisons le premier mécanisme qui ne nécessite que deux scissions C-C et deux scissions C-H, et qui, impliquant le départ de l'unité monomère, semble le plus favorisé. Par contre, nous observons très peu de propyne, alors que sa formation ne nécessite, par rapport à celle du propadiène, qu'une distribution différente des scissions C-H. Nous reviendrons sur les rapports propylène, propadiène, propyne au §VI.3.4.b.

La formation du propylène nécessite seulement le départ de l'unité monomère (cf. figure VI.10).

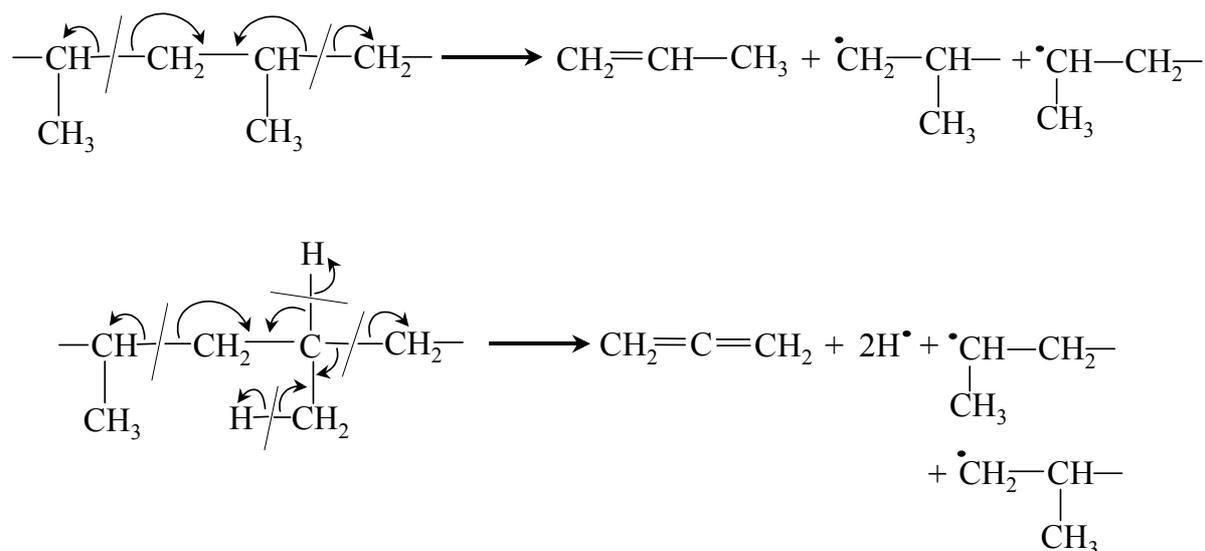


Figure VI.10 : Schéma de formation du propylène et du propadiène (PP3).

VI.3.3.c Polybutène.

Le groupe latéral peut influencer le rendement des *molécules en C1*, rendant ainsi difficile l'estimation précise des produits en C1 issus de la fragmentation de la chaîne (PB4). La limite supérieure de ce rendement correspond, en fait, au rendement total des molécules en C1 mesuré pour le PB, ${}^{\text{PB}}G_{\text{C1}}({}^{58}\text{Ni})=0,33$ qui comprend aussi les molécules en C1 provenant des ruptures C-C sur le groupe latéral (cf. tableau VI.5). La borne supérieure de ce rendement est relativement faible. Comme dans le cas du PE, la fragmentation de la chaîne produisant des molécules en C1 a un rendement faible. Nous retrouvons le problème de la stabilisation du carbène en méthane.

La fragmentation de la chaîne conduisant à des *molécules en C2* est difficile à calculer à cause de la production de molécules en C2 faisant suite au départ du groupe latéral (cf. tableau VI.5).

Le rendement des *molécules en C3*, ${}^{\text{PB}}G_{\text{C3, chaîne}}({}^{58}\text{Ni})=1,2$, est le double de celui obtenu dans le cas du PE, ${}^{\text{PE}}G_{\text{C3, chaîne}}({}^{58}\text{Ni})=0,52$, mais il reste inférieur à celui obtenu pour le PP, ${}^{\text{PP}}G_{\text{C3, chaîne}}({}^{58}\text{Ni})=1,8$, (cf. tableau VI.5). Les molécules en C3 peuvent être formées par

essentiellement deux mécanismes : l'un est la double scission sur la chaîne des liaisons C-C du carbone tertiaire (PB3) ; l'autre est la rupture de deux liaisons C-C sur deux atomes de carbone tertiaires consécutifs (clivage du monomère) suivie de la rupture de la liaison C-CH₃ du groupe latéral (PB6). Ce dernier mécanisme semble quelque peu compliqué. Ainsi, le premier mécanisme nous paraît beaucoup plus probable. Les molécules en C3 sont essentiellement représentées par le propadiène (86% des C3 aux ions ⁵⁸Ni), et la figure VI.11 présente le schéma de formation de cette molécule selon les deux mécanismes proposés (PB3 et PB6). Le mécanisme (2) libère un radical méthyle qui peut être à l'origine de la déshydrogénation du fragment en C3. Dans ce cas, l'émission d'une molécule de propadiène s'accompagnerait de l'émission d'une molécule de méthane.

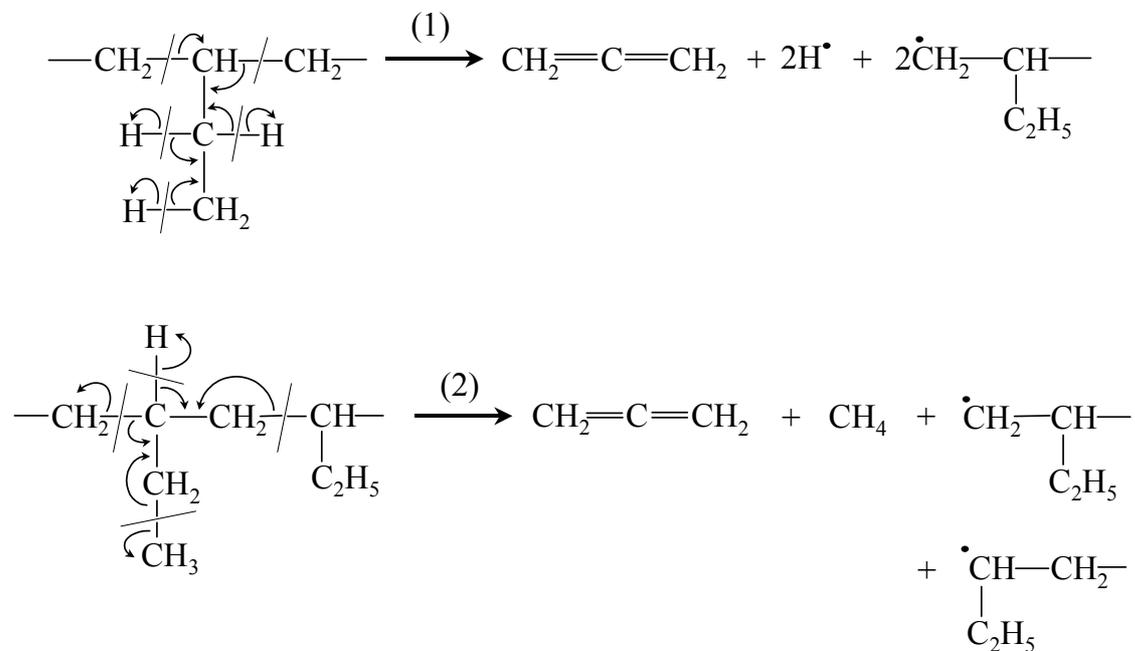


Figure VI.11 : Schéma de formation du propadiène selon deux mécanismes différents : (1) fait référence au schéma de scission PB3, (2) fait référence au schéma de scission PB6.

Le propylène ne se forme qu'au-delà de $\approx 15 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, mais son rendement est très faible (≈ 10 fois moins que le propadiène), ${}^{\text{PB}}G_{\text{propylène}}({}^{58}\text{Ni}) = 8,7 \times 10^{-2}$. Sa formation implique les mêmes scissions C-C que celles établies pour le propadiène, mais beaucoup moins de scission C-H : une seule scission C-H selon le mécanisme (1), aucune selon le mécanisme (2).

Une fois encore, les rendements montrent que la déshydrogénation massive du fragment en C3 est très favorisée.

Comme pour le PP, la fragmentation de la chaîne produisant des composés correspondant au monomère (C4) se produit probablement dans le PB, mais nous ne sommes pas capables de détecter ces molécules.

VI.3.4. Addition ou abstraction d'atomes d'hydrogène.

Quand le $(dE/dx)_e$ augmente, les molécules émises par les trois polymères sont de plus en plus insaturées. Nous avons déjà partiellement discuté dans les paragraphes précédents, polymère par polymère, le degré d'insaturation des molécules formées. Nous ferons ici une discussion plus générale, sur l'addition et l'abstraction d'atomes d'hydrogène.

A fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), le pourcentage d'alcane est le plus important pour le PP, et le plus faible pour le PE. La présence relativement élevée d'alcane dans le PP est directement liée au fort rendement de méthane, cette hausse de rendement étant due à un accroissement du départ du groupe latéral (cf. §VI.3.1.b). Il n'est pas raisonnable de penser que le méthane vient principalement du halo de la trace formé par les électrons de haute énergie s'échappant du cœur de la trace. Si c'était le cas, l'augmentation de $^{PP}G_{\text{méthane}}$ avec le $(dE/dx)_e$ ne serait pas explicable. Ceci implique donc que la majorité des radicaux méthyles est produite près du chemin parcouru par l'ion. Par conséquent, ou bien l'abstraction d'un atome d'hydrogène par les radicaux méthyles est très efficace dans la région réactive du cœur de la trace, ou bien les radicaux méthyles peuvent s'échapper du cœur de la trace pour être stabilisés en tant que méthane en dehors de la trace. A fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), le PB possède une fraction d'alcane non négligeable. Elle résulte essentiellement du méthane qui représente 60% des alcanes, les 40% restant sont constitués par l'éthane. Le faible rendement d'alcane mesuré pour le PE s'explique donc principalement par l'absence de groupe latéral.

VI.3.4.a. Degré d'insaturation des molécules en C2.

A fort $(dE/dx)_e$ (^{58}Ni), la fraction d'éthane, calculée par rapport au rendement des molécules en C2, est beaucoup plus importante pour le PB (8,6%) que pour le PP (3,4%) ou le PE (1%). Dans le PE, les molécules en C2 sont exclusivement formées par fragmentation de la chaîne. La fragmentation est un processus qui ne se produit que dans les régions de haute densité d'excitation et, dans ces conditions particulières, les résultats expérimentaux montrent que l'abstraction d'un atome d'hydrogène par les radicaux pour former une molécule saturée est peu favorisée. De plus, bien que l'éthylène puisse être considéré comme le produit « normal » issu de la fragmentation de la chaîne de PE (il ne nécessite ni addition ni abstraction d'atome d'hydrogène), c'est l'acétylène qui est en fait largement favorisé :

$$\frac{{}^{\text{PE}}G_{\text{acétylène}}(^{58}\text{Ni})}{{}^{\text{PE}}G_{\text{éthylène}}(^{58}\text{Ni})} = 3,3. \text{ Une fragmentation de la chaîne sans déshydrogénation massive ne}$$

se produit pas. Est-ce que la déshydrogénation est due à une ionisation multiple directe ou induite par l'attaque d'autres radicaux libres produits le long du parcours du projectile ? Ceci est toujours une question d'actualité.

Pour le PB, à fort $(dE/dx)_e$, une partie des molécules en C2 vient du départ du groupe latéral. Ce processus a également lieu à faible $(dE/dx)_e$, et il donne principalement de l'éthane. La présence non négligeable d'éthane à fort $(dE/dx)_e$ pour le PB, peut être expliquée en considérant le détachement du groupe latéral dans le halo de la trace. Le départ du groupe latéral qui a lieu dans le cœur de la trace donne probablement, comme dans le cas du PE, des molécules très insaturées.

Les rapports éthane/acétylène/éthylène, calculés dans le cas du PB irradié à faible $(dE/dx)_e$, sont très instructifs quant au rôle joué par le $(dE/dx)_e$ sur la déshydrogénation des fragments issus du groupe latéral. A faible $(dE/dx)_e$, la fragmentation de la chaîne ne se produit pas, et les molécules en C2 proviennent des radicaux éthyles. Pour l'irradiation aux électrons, le radical éthyle arrache un atome d'hydrogène pour former une molécule d'éthane qui représente 60% du rendement des molécules en C2 ; 30% des radicaux éthyles perdent un atome d'hydrogène pour former de l'éthylène, et 10 % d'entre eux perdent trois atomes d'hydrogène pour former de l'acétylène. La présence de molécules en C2 fortement insaturées sous irradiation aux électrons est sans doute reliée à l'existence des régions de relativement

forte densité d'excitation qui existent à la fin du parcours des électrons secondaires. Notre observation expérimentale est probablement une des preuves les plus directes de l'effet de l'hétérogénéité du dépôt de la dose sous irradiation aux électrons. Il est remarquable d'observer que le degré d'insaturation des molécules en C2 est très sensible à de petites variations du $(dE/dx)_e$: le rapport $\frac{{}^{PB}G_{\text{acétylène}}}{{}^{PB}G_{C2}}$ augmente d'un facteur deux entre une irradiation aux électrons et une irradiation aux ions ^{13}C .

VI.3.4.b. Degré d'insaturation des molécules en C3.

Pour les trois polymères, les molécules en C3 ne peuvent être formées qu'à partir de la fragmentation de la chaîne (PE3, PP3, PB3 et PB6), et par conséquent, au-dessus d'un seuil en $(dE/dx)_e$. Le rendement des molécules en C3 est le plus élevé pour le PP, à cause de la plus grande facilité à rompre des liaisons C-C autour de l'unité monomère (cf. §VI.3.3.b). Le tableau VI.6 donne la proportion des molécules en C3 ayant différents degrés d'insaturation, pour l'irradiation aux ions ^{58}Ni . Le contenu en alcane est pratiquement négligeable, et le propadiène représente entre 80% et 90% des rendements G_{C3} ; le propylène concerne entre 7% et 15% et le rendement de propyne est faible.

	PE	PP	PB
propane	2	2	1
propylène	7	14	8
propyne	2	4	6
propadiène	89	79	86
diène/yne	38	20	14

Tableau VI.6 : Proportions relatives des différentes molécules en C3. Les valeurs sont calculées par rapport au rendement total des molécules en C3, G_{C3} , et font référence à l'irradiation aux ions ^{58}Ni . La ligne « diène/yne » donne les rapports des rendements propadiène/propyne.

La fraction de propylène est la plus importante pour le PP. Ceci est peu surprenant puisque cette molécule correspond strictement au groupement monomère. Même dans ce cas favorable, le rendement en propylène est très inférieur à celui du propadiène. Nous retrouvons ici une situation analogue à celle de l'éthylène – acétylène dans le PE mentionnée au paragraphe précédent : le fragment « naturel » est défavorisé au profit d'une molécule plus insaturée.

Le propyne possède le même nombre d'atomes d'hydrogène que le propadiène, mais son rendement est plus de dix fois inférieur à celui du propadiène. Pour ces deux gaz, le fragment issu de la chaîne doit perdre deux atomes d'hydrogène, si nous considérons deux ruptures de liaisons C-C sur la chaîne principale (PE3, PP3, PB3), ou une seule, pour le PB, si nous considérons le départ de l'unité monomère suivi du départ du méthyle du groupe latéral (PB6). Il n'y a pas de raison de s'attendre, a priori, à ce que l'émission du propadiène soit si fortement favorisée et ce pour les trois polymères considérés. Il faut sans doute invoquer la plus grande stabilité de la molécule de propadiène vis à vis de celle du propyne, dans le cœur de la trace.

VI.3.5. Emission gazeuse et trace latente.

Un des résultats frappants de cette étude est l'existence de deux domaines de $(dE/dx)_e$. En dessous de $\approx 10 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, les contributions relatives des différents gaz émis varient rapidement, au-dessus de cette valeur, la composition gazeuse se stabilise (cf. figures V.4, V.5, V.6). Par contre, les rendements gazeux totaux présentent un accroissement systématique avec le $(dE/dx)_e$ (cf. figure V.3). Ces deux observations nous amènent à la description suivante : la région des faibles $(dE/dx)_e$ correspond à une zone de transition entre une émission moléculaire contrôlée par le départ du groupe latéral, et un régime de trace. Dans le régime de trace, la composition gazeuse se stabilise et le rendement gazeux total augmente. Les ions induisent donc un endommagement similaire mais dans un rayon de trace croissant avec le $(dE/dx)_e$. Ceci est une vue très simplifiée de ce qui se passe mais elle est probablement réaliste. Néanmoins, il faut modérer l'affirmation selon laquelle la composition gazeuse est constante dans le régime de trace, principalement à cause du propadiène qui apparaît, pour le PE (figure V.6a) et le PB (figure V.6c), à des valeurs de $(dE/dx)_e$ largement supérieures à $10 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Dans le régime de trace, la composition gazeuse présente de fortes similarités entre les polymères, mais aussi des différences intéressantes. L'importance de l'émission d'acétylène est commune à tous les polymères, mais la structure du polymère (le groupe latéral et l'unité monomère) influence toujours la composition du mélange gazeux émis. L'effet du groupe latéral persiste sans doute à cause de l'existence d'un halo autour de la trace. Dans le cas de l'irradiation du PB à fort $(dE/dx)_e$, la détection d'éthane est la preuve de l'existence du halo, car la scission du groupement latéral qui a lieu à cœur de trace s'accompagne préférentiellement d'une déshydrogénation (cf. §VI.3.4.a). Dans le cas du PP, une partie du méthane produit est certainement issu de la radiolyse du groupe méthyle dans le halo ; mais la forte augmentation, avec le $(dE/dx)_e$, du rendement $^{PP}G_{\text{latéral}}$ résulte principalement d'une large production de cette molécule dans le cœur de la trace (cf. §VI.3.1.b) ; il en est de même pour la molécule de propadiène, dont la production dans le cœur de la trace nécessite une valeur seuil de $(dE/dx)_e$ (cf. §VI.3.3.b).

Bibliographie du chapitre VI.

[TOR.98b] L. Torrisi, Radiation Effects & Defects in Solids, (1998), Vol. 145, pp. 271-284.

Conclusion

Cette thèse est un apport à la compréhension des mécanismes d'endommagement des polymères irradiés aux ions lourds. La recherche menée au laboratoire s'était jusqu'à présent consacrée à l'étude des défauts induits dans des films de polymères aliphatiques (polyéthylène, PE, polypropylène, PP, et polybutène, PB) : leur nature, leur dépendance vis à vis du pouvoir d'arrêt électronique, $(dE/dx)_e$, de la particule incidente, influence du groupe latéral du polymère, localisation par rapport à la trace des ions. L'étude de l'émission gazeuse, sujet de cette thèse, permet quant à elle de comprendre où ont lieu les ruptures de liaisons sous irradiation, c'est à dire quels sont les points « sensibles » du polymère. Les rendements radiochimiques gazeux obtenus sont aussi une indication de la dégradation du polymère.

Ce travail présente deux approches expérimentales différentes pour étudier l'émission gazeuse induite par l'irradiation de films polymère : la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge.

La spectrométrie de masse est une technique non sélective, et nous avons ainsi pu détecter l'émission d'hydrogène moléculaire (H_2) et de molécules lourdes. L'ajustement des spectres de masse expérimentaux, à partir de spectres de gaz de référence, nous a fourni les proportions quantitatives des molécules produites par l'irradiation de PE, PP et PB à deux $(dE/dx)_e$ différents. Nous n'avons pas essayé, par cette technique, d'estimer les rendements absolus, nous nous sommes uniquement intéressés aux rendements relatifs. La mesure de rendements absolus est délicate et aurait nécessité l'adjonction d'une fuite calibrée sur la chambre d'irradiation.

L'analyse, en fonction du temps lors de la mise sous flux et hors flux, du gaz résiduel contenu dans la chambre d'irradiation, nous apporte des informations concernant les cinétiques de diffusion, hors du film, des molécules produites par l'irradiation. La cinétique d'évolution des pressions partielles dépend de la masse de la molécule produite. Les petites molécules telles que CH_4 diffusent très rapidement hors du film et leur pression partielle atteint un état stationnaire dès la mise sous flux. Les molécules plus lourdes présentent un temps de retard avant d'atteindre une pression partielle stationnaire, car la diffusion à travers le film s'effectue plus lentement. Le cas de H_2 est atypique, probablement à cause de

phénomènes d'adsorption de ce gaz sur les parois de la chambre et de l'analyseur. Cet effet nous a empêché d'analyser la proportion de H₂ dans le mélange gazeux.

Les études réalisées avec deux ions de $(dE/dx)_e$ différents, montrent que les coefficients de diffusion sont inchangés par une augmentation du $(dE/dx)_e$. Les effets majeurs du $(dE/dx)_e$ sur l'émission gazeuse déduits des expériences en spectrométrie de masse sont les mêmes que ceux obtenus par spectroscopie infrarouge. Mais, malgré une analyse minutieuse des molécules parentes des ions détectés, les données ne sont pas assez fiables pour analyser en détail les effets du $(dE/dx)_e$ sur l'émission moléculaire. Un apport spécifique de la spectrométrie de masse est la détection de molécules lourdes (plus de quatre atomes de carbone). Ces gaz sont difficilement détectés par spectroscopie infrarouge. Dans le PE irradié à faible $(dE/dx)_e$, l'émission d'hydrocarbures lourds est relativement importante. Mais la fragmentation qui a lieu dans l'analyseur empêche l'identification précise de ces molécules.

Nous avons développé au laboratoire un nouveau dispositif d'analyse en ligne, utilisant la spectroscopie infrarouge gaz. Cette technique s'est avérée être très concluante puisqu'elle permet une identification des gaz produits très rapide et sans ambiguïté, au moins pour les hydrocarbures ayant jusqu'à trois atomes de carbone. Elle donne également des rendements radiochimiques précis de la plupart des molécules produites. A l'aide de la spectroscopie infrarouge, nous avons mesuré, dans cinq polymères différents, l'évolution avec le $(dE/dx)_e$ des rendements radiochimiques d'émission de molécules hydrocarbonées. Aux trois polymères aliphatiques, PE, PP et PB étudiés par spectrométrie de masse s'ajoutent deux polymères insaturés : le polystyrène (PS) et un copolymère d'éthylène, propylène et 1,4-hexadiène (EPDM).

Aux faibles $(dE/dx)_e$ (électrons), les molécules issues du détachement du groupe latéral des polymères aliphatiques substitués (PP et PB), composent principalement le mélange gazeux. Le PP produit essentiellement du méthane (CH₄) et le PB des molécules constituées de deux atomes de carbone. Le PE, qui n'a pas de groupe latéral, possède un rendement radiochimique gazeux très faible. La présence d'acétylène dans le mélange gazeux émis par le PB est une évidence expérimentale d'événements d'ionisation dense, en fin de parcours des électrons secondaires.

Un accroissement du $(dE/dx)_e$ induit une forte augmentation des rendements radiochimiques gazeux totaux. Cette hausse des rendements radiochimiques provient essentiellement des processus de fragmentation de la chaîne qui deviennent très efficaces. Le départ du groupe latéral peut également devenir encore plus « facile » avec l'augmentation du $(dE/dx)_e$. Nous avons effectivement montré que le rendement radiochimique de départ du groupe latéral dans le PP est multiplié par un facteur 5-6, quand le $(dE/dx)_e$ passe de $3,8 \times 10^{-3}$ à $38 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

La détection de méthane dans l'émission gazeuse du PB nous a permis de comparer les stabilités relatives des atomes de carbone tertiaires et secondaires. Nous avons estimé le rendement de rupture de la liaison C-C sur le groupe latéral éthyle. La comparaison de ce rendement avec ceux relatifs au départ du groupe latéral, correspondant à une scission C-C sur un carbone tertiaire, indique que la scission C-C sur un carbone secondaire est environ cinq fois moins probable que celle sur un carbone tertiaire.

L'étude des rendements gazeux issus de la fragmentation montre que les molécules fortement insaturées sont favorisées avec l'augmentation du $(dE/dx)_e$. La fragmentation de la chaîne ne se produit pas sans une déshydrogénation massive du fragment formé. Ce phénomène est dû à la forte densité d'ionisation au cœur de la trace et sans doute à la plus grande stabilité de ces molécules.

En ce qui concerne les polymères insaturés, nous avons observé une nette augmentation de l'émission de molécules insaturées. Le PS présente le plus faible taux d'alcane de tous les polymères étudiés. L'EPDM présente un comportement intermédiaire entre celui du PP et celui du PB, dans le sens où le mélange gazeux émis est composé principalement de méthane, de molécules composées de deux atomes de carbone, et de propadiène aux forts $(dE/dx)_e$. Le groupe hexadiène présente une radiosensibilité élevée à tout $(dE/dx)_e$.

Enfin, les études sur les effets du vieillissement sur l'émission moléculaire, montrent que les défauts créés dans le film augmentent sensiblement le rendement radiochimique total de l'émission gazeuse. L'influence des défauts sur les rendements partiels est très dépendante de la molécule considérée.

Deux régimes différents caractérisent l'évolution de l'émission gazeuse avec le $(dE/dx)_e$. Le domaine des faibles $(dE/dx)_e$ correspond à une zone de transition entre une émission gazeuse contrôlée par le départ du groupe latéral et un régime de trace. Le régime de trace est atteint vers $\approx 10 \text{ MeV.mg}^{-1}.\text{cm}^2$. Dans ce régime, la composition du mélange émis est très différente de celle du régime de bas $(dE/dx)_e$. Dans le régime de trace, quand le $(dE/dx)_e$ augmente, les proportions des différents gaz émis se stabilisent mais le rendement radiochimique total continue d'augmenter : des ions de $(dE/dx)_e$ différents induisent un endommagement similaire mais dans un rayon de trace qui augmente avec le $(dE/dx)_e$. Le domaine des forts $(dE/dx)_e$ se caractérise par l'émission de molécules fortement insaturées. L'acétylène est un produit majoritaire pour tous les polymères étudiés. L'influence de la nature du polymère diminue donc aux forts $(dE/dx)_e$, mais ne disparaît pas. En effet, les proportions des molécules composées de un et deux atomes de carbone, sont toujours les plus importantes dans le PP et le PB, respectivement, et cela provient de l'influence directe du groupe latéral. Dans le PP, le départ de l'unité monomère déshydrogénée est caractéristique de ce polymère.

Nous avons montré que l'hypothèse d'une stabilité accrue de certaines molécules (acétylène et propadiène) dans le milieu très réactif du cœur de trace, est nécessaire pour expliquer les rendements radiochimiques très forts de ces gaz. Des molécules ayant le même nombre de carbones et le même degré d'insaturation, comme le propadiène et le propyne, peuvent être produites avec des rendements très différents.

ANNEXE 1

Calibration du spectromètre de masse

1. But de cette étude.

Dans la procédure d'analyse des spectres de masse expérimentaux, nous utilisons une matrice de référence comprenant 22 colonnes, chacune d'elle correspondant à un gaz, et 37 lignes, chacune d'elle correspondant à une masse donnée M (cf. annexe 2). Cette matrice contient les intensités, normées au pic de base, de toutes les masses significatives d'un gaz donné. Ces données sont utilisées par le programme « solveur » du logiciel Excel qui, à partir des intensités mesurées pour les gaz de référence, cherche à ajuster, par une méthode des moindres carrés, le spectre de masse expérimental. Nous obtenons alors les coefficients de pondération a_i pour chaque gaz, tel que :

$$\frac{I^{\text{exp}}(M)}{I^{\text{exp}}(M^*)} = \sum_i a_i \frac{I_i^{\text{ref}}(M)}{I_i^{\text{ref}}(M^*)}$$

I est l'intensité en ampère d'une masse donnée, M représente une masse quelconque et M^* est la masse correspondant au pic de base du spectre de masse expérimental ou d'un gaz de référence; l'indice i caractérise un gaz de référence.

Les intensités $I_i^{\text{ref}}(M)$ ont été mesurées pour différentes pressions, P_1 , d'introduction du gaz de référence, et donc pour différents flux, qg_i . Pour chaque gaz de référence, le rapport $\frac{I_i^{\text{ref}}(M^*)}{qg_i^{\text{ref}}}$ est constant. Ce rapport, que nous appellerons $\text{coef}_i(M^*)$, nous permet ensuite de calculer le flux expérimental d'un gaz i émis pendant irradiation du polymère. Ce flux est défini à une constante près, C_{ch} , car au cours des expériences d'irradiation, le gain du channeltron varie. L'expression du flux expérimental d'un gaz i est la suivante :

$$qg_i = \frac{a_i \times I^{\text{exp}}(M^*)}{\text{coef}_i(M^*)} \times C_{\text{ch}}$$

qg_i est exprimé en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$, l'intensité est exprimée en ampère (A) et $\text{coef}_i(M^*)$ en $\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'expression de qg_i s'obtient à partir des deux équations suivantes :

$$(1) \quad I^{\text{exp}}(M) = \sum_i qg_i [\text{mol.s}^{-1}] \times I_i^{\text{ref}}(M) [\text{A.s.mol}^{-1}] \quad (\text{définition du spectre de masse expérimental})$$

$$(2) \quad \frac{I^{\text{exp}}(M)}{I^{\text{exp}}(M^*)} = \sum_i a_i \frac{I_i^{\text{ref}}(M)}{I_i^{\text{ref}}(M^*)}$$

$$\text{La relation (2) peut également s'écrire : } I^{\text{exp}}(M) = I^{\text{exp}}(M^*) \times \sum_i a_i \times \frac{I_i^{\text{ref}}(M)}{I_i^{\text{ref}}(M^*)} \quad (2')$$

Si on exprime $I_i^{\text{ref}}(M)$ en A.s.mol^{-1} , nous obtenons la relation :

$$I_i^{\text{ref}}(M) [\text{A.s.mol}^{-1}] = \frac{I_i^{\text{ref}}(M)}{I_i^{\text{ref}}(M^*)} \times \text{coef}_i(M^*), \quad \text{où } \text{coef}_i(M^*) = \frac{I_i^{\text{ref}}(M^*)}{qg_i^{\text{ref}}}$$

En remplaçant $I_i^{\text{ref}}(M)$ par sa nouvelle expression, l'équation (2') devient alors :

$$I^{\text{exp}}(M)[A] = I^{\text{exp}}(M^*) \times \sum_i a_i \times \frac{I_i^{\text{ref}}(M)}{\text{coef}_i(M^*)}; \quad I_i^{\text{ref}}(M) \text{ et } \text{coef}_i(M^*) \text{ étant ici exprimé en}$$

A.s.mol^{-1} .

Par identification avec (1), nous obtenons l'expression du flux d'un gaz i dans le mélange

$$\text{expérimental : } qg_i [\text{mol.s}^{-1}] = \frac{a_i \times I^{\text{exp}}(M^*)}{\text{coef}_i(M^*)}. \quad \text{N'oublions pas que, expérimentalement, ce}$$

flux est défini à une constante près (C_{ch}), il faut alors multiplier cette expression par C_{ch} pour obtenir l'équation vraie.

La détermination des flux des différents gaz produits par l'irradiation, permet d'estimer les proportions relatives de ces gaz dans le mélange.

2. Mode opératoire.

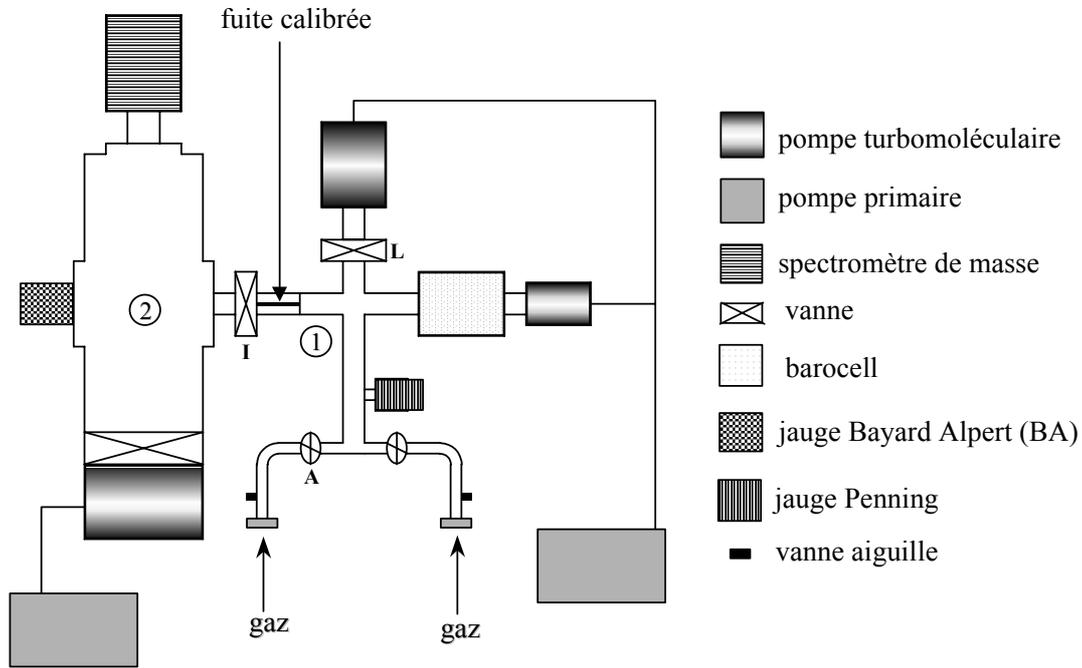


Figure 1.1: Schéma du montage expérimental réalisé pour la calibration du spectromètre de masse.

Définition des grandeurs utilisées.

- P_1 [mbar] pression d'introduction, mesurée par le barocell, d'un gaz i dans l'enceinte 1.

- P_2 [mbar] pression dans l'enceinte 2 mesurée à l'état stationnaire par la jauge BA.

- Flux gazeux Q [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$] :

$$Q = (P_1 - P_2) \times 100 \times C, \text{ C représente la conductance de la fuite calibrée, exprimée en } \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

- Flux gazeux exprimé en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$: $qg = \frac{Q}{R \times T}$, où T est la température (exprimée en Kelvin,

K) et R , la constante des gaz parfait.

- $I_{i0}^{\text{ref}}(M)$ [A] intensité d'une masse M avant introduction du gaz i dans l'enceinte 2.

- $I_i^{\text{ref}}(M)$ [A] intensité d'une masse M après introduction du gaz i dans l'enceinte 2.

- $\frac{I_i^{\text{ref}}(M^*)}{qg_i^{\text{ref}}}$ [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$] intensité mesurée pour la masse correspondant au pic de base du gaz i ,

corrigée de $I_{i0}^{\text{ref}}(M^*)$ et rapportée au flux gazeux.

Le travail a été réalisé de manière à ce que le rendement de détection du channeltron soit constant. Pour cela, la tension du channeltron est ajustée de façon à ce que l'intensité mesurée pour le pic de base de l'azote, $I(28)$, soit égale à $\approx 1,8 \times 10^{-9}$ A, pour une pression d'introduction de 6×10^{-3} torr. Le rendement de détection du channeltron est ainsi maintenu constant. Le rapport $\frac{I_i^{\text{ref}}(M^*)}{qg_i^{\text{ref}}}$ calculé pour tous les gaz de référence, est donc indépendant du gain du channeltron.

Le vide est réalisé dans les enceintes (1) et (2). Dans l'enceinte (2), la pression est de l'ordre de 10^{-9} mbar ; dans l'enceinte (1), elle est indiquée par la jauge Penning et est de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Une bouteille d'un gaz i est fixée sur une des deux entrées, et l'enceinte 1 est purgée environ trois fois. Le zéro du barocell est réglé sur les gammes correspondant aux pressions de travail, 10^{-3} et 10^{-4} torr. La vanne A est ensuite ouverte et la vanne L est fermée partiellement afin de laminer le pompage dans l'enceinte (1). Le laminage a pour but d'homogénéiser les pressions en diminuant les flux gazeux. Le gaz est alors introduit dans l'enceinte (1), la pression P_1 étant réglée à l'aide de la vanne aiguille. La mesure du spectre de masse, $I(M)$ en fonction du temps, commence ; la pression dans l'enceinte (2), avant ouverture de la vanne I, est notée P_{20} . Quand la vanne I est ouverte, le gaz passe dans l'enceinte (2). L'intensité des différentes masses mesurées augmente puis se stabilise : on atteint un état stationnaire pour lequel le flux gazeux (Q) entre les deux enceintes est quasiment constant. Une fois l'état d'équilibre atteint, la vanne I est fermée et l'enceinte (2) est ainsi remise sous pompage.

Afin de vérifier la linéarité entre l'intensité mesurée ($I_i^{\text{ref}}(M^*)$) et le flux (qg_i), pour chaque gaz i , la même opération est répétée pour plusieurs valeurs de pression d'injection P_1 . Pour chaque gaz, un spectre $I_i^{\text{ref}}(M) = f(t)$ est enregistré. Il donne accès aux valeurs de $I_{i0}^{\text{ref}}(M^*)$ et $I_i^{\text{ref}}(M^*)$.

En général, les intensités correspondant aux masses 18 (H_2O), 28 (N_2) et 2 (H_2) sont également mesurées. Ces masses sont celles du vide, elles servent de référence. La connaissance de P_1 , P_2 et de la conductance C de la fuite, permet le calcul des flux gazeux.

3. Détermination du régime d'écoulement des molécules.

Afin de pouvoir calculer correctement les conductances (et donc les flux) des différents gaz, il est important de savoir quel est le régime d'écoulement du gaz. Dans le régime laminaire, le gaz s'écoule régulièrement en filets parallèles aux parois. Il existe des frottements entre les couches de gaz, ce qui fait intervenir sa viscosité : on parle aussi de régime visqueux. Dans l'écoulement moléculaire, les molécules se meuvent indépendamment les unes des autres. Le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre de grandeur des dimensions de la tubulure ou du récipient. Les seuls chocs existant sont entre les molécules et les parois, les chocs entre molécules ayant pratiquement disparu. Le flux gazeux correspond alors à la différence entre les molécules qui vont de l'enceinte 1 vers l'enceinte 2 et celles qui vont de 2 en 1.

Dans la partie située avant la fuite, la pression P_1 qui est de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-4} mbar, est trop grande pour que le régime d'écoulement soit moléculaire. La conductance dans cette partie n'est pas prise en compte car elle est très grande et donc non limitante. Par contre, l'entrée de la fuite constitue un diaphragme, la conductance dans la fuite est donc nettement inférieure à celle régnant dans la partie 1. Il est alors nécessaire de déterminer la nature du régime d'écoulement dans la canalisation.

Calcul du libre parcours moyen λ .

Régime turbulent dans le vide primaire.
Régime laminaire $\frac{d}{\lambda} \geq 80$ (vide primaire et moyen)
Régime moléculaire $\frac{d}{\lambda} \leq 3$ (vide moyen et poussé)

d = diamètre de la canalisation, $d=1$ mm pour la fuite.

λ = libre parcours moyen des molécules.

Le libre parcours moyen d'une molécule est la distance moyenne parcourue entre deux chocs. Il ne dépend que du diamètre σ des molécules et de la concentration molaire du gaz.

Pour un gaz pur, le libre parcours moyen λ s'écrit :

$$\lambda = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}N_a\sigma^2P} \quad [\text{BIA.97}]$$

où N_a est le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ; P la pression du gaz (en Pa) et σ le diamètre de la molécule (m).

Il existe aussi une expression plus simplifiée de λ :

$$\lambda[\text{cm}] = l_m \times \frac{10^{-3}}{P[\text{mb}]}, \quad [\text{DUV.89}] \text{ où } l_m \text{ est une constante dépendante de la température } T \text{ et de}$$

la taille des molécules. Par exemple, pour l'air à 15°C , $l_m=6,2$.

Un spectromètre de masse fonctionne sous vide, le plus souvent à une pression inférieure à 10^{-5} mbar. L'échantillon gazeux doit donc passer d'une pression proche d'une atmosphère à la pression du spectromètre, sans changement de composition. Pour être dans ces conditions d'analyse, il faut que, lors de la dernière détente du gaz vers la source du spectromètre, le régime soit moléculaire. Ce problème se pose tout particulièrement dans le cas de l'analyse de mélange gazeux. Dans notre cas, il s'agit de vérifier que le régime d'écoulement des gaz dans la fuite est bien moléculaire, afin que la linéarité entre l'intensité des bandes et la pression d'introduction soit respectée.

Calculons λ lorsque la pression d'introduction des gaz est maximale, c'est à dire 10^{-2} torr (soit 1,33 Pa). Si on considère l'azote N_2 , pour lequel $\sigma = 3,74 \times 10^{-10} \text{ m}$, à température ambiante $T=298\text{K}$, on obtient $\lambda=4,98 \times 10^{-3} \text{ m}$ soit environ 5 mm. Le diamètre de la fuite étant égal à 1 mm, la relation :

$$\lambda \geq \frac{D}{3} \text{ est vérifiée. Le régime d'écoulement des gaz dans la fuite est donc bien moléculaire ;}$$

il l'est également dans l'enceinte 2, dans laquelle la pression est au maximum égale à 10^{-7} mbar.

4. Calcul des conductances.

L'impédance est une grandeur caractérisant le « freinage » des gaz dans une canalisation. On pose arbitrairement que l'impédance (ou résistance) d'une canalisation est le rapport de la chute de pression au flux gazeux traversant cette canalisation : $Z = \frac{P_1 - P_2}{Q}$. On définit de même la notion de conductance, $C = \frac{1}{Z}$, qui est équivalente dans son utilisation à celle du débit unitaire (volume de gaz débité par une canalisation lorsqu'on maintient une différence de pression unité entre les deux extrémités). De part son équation aux dimensions, la conductance s'exprime comme un débit volumétrique, mais n'en est pas un. On l'exprimera souvent en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

En régime d'écoulement moléculaire, on considérera deux types de conductance :

- cas de la fuite d'un gaz à travers un orifice en paroi mince (orifice d'entrée d'une canalisation, C_e). Il s'agit du phénomène d'effusion.

$$C[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{1}{4} v_m A = A \left(\frac{RT}{2\pi \times M} \right)^{1/2} \quad (1)$$

- cas d'une tubulure de section constante (i.e. la canalisation, dans notre cas il s'agit de la fuite, C_l).

$$C[\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] = \frac{4}{3} K \times v_m \frac{A^2}{aL} = \frac{2}{3} \pi \frac{r^3}{L} v_m \quad (2)$$

<p>A [m^2] = section de la canalisation (πr^2)</p> <p>a [m] = périmètre de la section (πd)</p> <p>L [m] = longueur du tube</p> <p>K = constante tenant compte de la forme de la canalisation pour un tube circulaire $K=1$</p> <p>v_m [m.s⁻¹] = vitesse moyenne arithmétique, obtenue en divisant la somme des vitesses de toutes les molécules, par le nombre de molécules : $v_m[\text{m.s}^{-1}] = \left(\frac{8RT}{M\pi} \right)^{1/2}$</p>
--

Pour déterminer une conductance, on la décompose en éléments de tube circulaires ou rectangulaires placés en parallèle si besoin est, ou en série ; on peut introduire des diaphragmes ou des coudes. En suivant le flux gazeux, la première conductance rencontrée est l'ouverture (elle est souvent oubliée), la deuxième est généralement un élément de tube, etc. Un rétrécissement doit être pris en compte comme un diaphragme, par compte un élargissement n'entraîne pas de conductance supplémentaire puisqu'il n'oppose pas d'obstacle aux molécules dans le sens du flux gazeux.

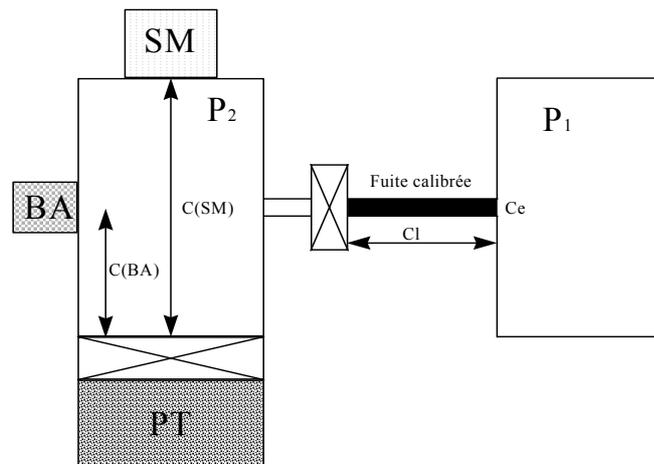


Figure 1.2 : Schéma représentant les conductances considérées dans le dispositif expérimental.

Dans l'enceinte 2, le gaz circule librement (pas de diaphragme) ; les conductances C(BA) et C(SM) (cf. figure 2) se calculent d'après la relation (2).

$C(\text{BA})$ avec $L=0,15$ m et $r=0,05$ m $C(\text{SM})$ avec $L=0,40$ m et $r=0,05$ m
--

Par contre, l'orifice d'entrée de la fuite est un diaphragme qui limite le passage des molécules de l'enceinte 1 vers la fuite. Nous avons donc la relation : $\frac{1}{C} = \frac{1}{Cl} + \frac{1}{Ce}$. La conductance limite est ici celle du cylindre Cl, car la longueur de la fuite est très grande par rapport à son diamètre ($L=25$ mm et $r=0,5$ mm, d'une manière générale, plus le tube est long, plus la conductance se rapproche de celle de la partie cylindrique et plus elle diminue). Nous considérerons donc $C=\alpha \times Cl$ où α est le facteur de Clausing. Il s'agit d'un facteur de

correction introduit en 1930 par un physicien allemand, pour calculer par une méthode purement statistique, la conductance de tubes.

Calcul du facteur de Clausing.

$$\alpha = \left\{ 1 + \frac{Cl}{C_e} \right\}^{-1}$$

La conductance Cl de la fuite se calcule d'après l'équation (2) :

$$Cl[m^3/s] = \frac{4}{3} K \times v_m \frac{A^2}{aL} = \frac{1}{6} \times \left(\frac{2RT}{M\pi} \right)^{1/2} \times \frac{d^3\pi}{L}$$

La conductance due à l'entrée de la fuite, Ce, se calcule d'après l'équation (1) :

$$C_e[m^3/s] = \frac{1}{4} v_m A = A \left(\frac{RT}{2\pi \times M} \right)^{1/2} = \frac{d^2\pi}{4} \times \left(\frac{RT}{2M\pi} \right)^{1/2}$$

On obtient alors $\frac{Cl}{C_e} = \frac{4}{3} \times \frac{d}{L} = 1,33 \times \frac{d}{L}$, d'où la formule de α : $\alpha = \left(1 + 1,33 \times \frac{d}{L} \right)^{-1}$

Le facteur de Clausing est indépendant du gaz, il ne dépend que des dimensions de la canalisation. En ce qui concerne la fuite, nous trouvons $\alpha=0,95$. La conductance réelle de la fuite est donc la conductance de la canalisation (laquelle varie suivant le gaz considéré car Cl dépend de M) multipliée par α .

5. Calcul du flux gazeux.

Dans une canalisation de diamètre D et de longueur L, dans laquelle s'écoule un gaz de la pression P_1 (section d'entrée) à la pression P_2 (section de sortie, i.e. enceinte reliée au spectromètre de masse), avec $P_1 > P_2$, le flux gazeux Q s'écrit : $Q = C \times (P_1 - P_2)$. Dans le cas des écoulements isothermes, le flux gazeux est proportionnel au débit massique ($M=V \times \rho$), il se conserve donc au cours du transfert des gaz en régime permanent. L'unité légale pour le flux gazeux est le Watt ($1W=1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Quand le régime d'écoulement du gaz est moléculaire, Q s'écrit :

$$Q = \frac{\sqrt{2}}{6} \times \pi^{1/2} \times \sqrt{\frac{RT}{M}} \times \frac{D^3}{L} \times (P_1 - P_2)$$

D : diamètre de la canalisation (m)

L : longueur de la canalisation (m)

M : masse molaire du gaz (kg.mol⁻¹)

Bibliographie de l'annexe 1.

[BIA.97] D. Bianchi, J.P. Joly, A. Perrard, « Transfert des gaz pour l'analyse quantitative par spectrométrie de masse », Le Vide n°286, octobre-novembre-décembre 1997.

[DUV.89] P. Duval, « Le vide, ses applications et son obtention », sfv, (1989).

[ROM.95] G. Rommel, « Notions de base en technique du vide », sfv, (1995).

« Les calculs de la technique du vide », J. Delafosse, G. Mongodin, édité par la société française des ingénieurs et techniciens du vide.

ANNEXE 2

Matrice de référence utilisée pour l'analyse des spectres de masse

Masses	Identification	méthane	éthane	propane	butane	isobutane	pentane	2-méthyl butane	isobutène	1-butène	2-butène	2-méthyl 1-butène
12	C ⁺	8.80E-03	7.00E-04	0.00E+00								
13	CH ⁺	4.40E-02	2.00E-03	9.80E-04	0.00E+00	4.70E-04	0.00E+00	0.00E+00	7.83E-04	8.00E-04	5.39E-04	0.00E+00
14	CH ₂ ⁺	1.10E-01	8.70E-03	6.20E-03	2.50E-03	3.30E-03	0.00E+00	0.00E+00	6.45E-03	8.75E-03	4.85E-03	0.00E+00
15	CH ₃ ⁺	8.30E-01	4.00E-02	3.80E-02	2.50E-02	3.50E-02	1.35E-02	2.90E-02	3.08E-02	3.02E-02	2.77E-02	2.70E-02
16	CH ₄ ⁺	1.00E+00	1.20E-03	2.90E-03	3.90E-03	2.90E-03	0.00E+00	0.00E+00	2.13E-03	2.53E-03	2.43E-03	0.00E+00
24	C ₂ ⁺	0.00E+00	6.30E-04	0.00E+00								
25	C ₂ H ⁺	0.00E+00	1.20E-02	1.60E-03	0.00E+00	6.30E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
26	C ₂ H ₂ ⁺	0.00E+00	1.90E-01	6.00E-02	3.50E-02	1.40E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.73E-02	6.96E-02	0.00E+00	0.00E+00
27	C ₂ H ₃ ⁺	0.00E+00	2.90E-01	4.00E-01	4.00E-01	3.30E-01	2.83E-01	3.19E-01	2.40E-01	3.29E-01	0.00E+00	2.66E-01
28	C ₂ H ₄ ⁺	5.60E-03	1.00E+00	6.20E-01	4.00E-01	2.20E-02	6.30E-02	7.25E-02	2.77E-01	4.13E-01	0.00E+00	8.75E-02
29	C ₂ H ₅ ⁺	3.20E-03	1.90E-01	1.00E+00	5.30E-01	8.00E-02	2.66E-01	4.80E-01	1.32E-01	1.56E-01	0.00E+00	4.13E-01
30	C ₂ H ₆ ⁺	0.00E+00	2.20E-01	2.10E-02	1.20E-02	1.80E-03	0.00E+00	0.00E+00	2.74E-03	3.29E-03	4.71E-03	0.00E+00
36	C ₃ ⁺	0.00E+00										
37	C ₃ H ⁺	0.00E+00	0.00E+00	6.40E-03	1.80E-03	2.40E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.11E-02	8.38E-03	7.67E-03	0.00E+00
38	C ₃ H ₂ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	2.10E-02	7.50E-03	1.00E-02	0.00E+00	0.00E+00	4.28E-02	3.02E-02	2.77E-02	0.00E+00
39	C ₃ H ₃ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	1.40E-01	1.20E-01	1.50E-01	9.50E-02	1.45E-01	5.04E-01	3.78E-01	3.96E-01	4.02E-01
40	C ₃ H ₄ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	2.40E-02	1.80E-02	2.70E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-01	7.66E-02	7.01E-02	6.50E-02
41	C ₃ H ₅ ⁺	0.00E+00	3.10E-04	1.20E-01	3.50E-01	4.70E-01	5.23E-01	8.33E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	3.68E-01
42	C ₃ H ₆ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	4.00E-02	1.50E-01	3.70E-01	6.83E-01	9.86E-01	3.42E-02	3.16E-02	3.30E-02	4.49E-01
43	C ₃ H ₇ ⁺	0.00E+00	1.40E-04	2.00E-01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	2.47E-03	2.12E-03	1.56E-02	7.87E-02
48	C ₄ ⁺	0.00E+00										
49	C ₄ H ⁺	0.00E+00										
50	C ₄ H ₂ ⁺	0.00E+00	2.21E-02	1.78E-02	2.65E-02	0.00E+00						
51	C ₄ H ₃ ⁺	0.00E+00	3.16E-02	2.65E-02	3.79E-02	0.00E+00						
52	C ₄ H ₄ ⁺	0.00E+00	1.00E-02	1.04E-02	1.49E-02	0.00E+00						
53	C ₄ H ₅ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.70E-03	4.50E-03	8.00E-03	0.00E+00	4.39E-02	4.32E-02	7.01E-02	1.09E-01
54	C ₄ H ₆ ⁺	0.00E+00	1.59E-02	1.70E-02	2.65E-02	0.00E+00						
55	C ₄ H ₇ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.50E-03	3.90E-03	2.67E-02	5.90E-02	1.39E-01	1.49E-01	1.78E-01	1.00E+00
56	C ₄ H ₈ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.70E-03	3.30E-03	2.37E-02	1.72E-01	3.63E-01	3.29E-01	3.96E-01	5.18E-02
57	C ₄ H ₉ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.00E-02	2.50E-02	1.05E-01	4.33E-01	1.88E-02	1.49E-02	2.12E-02	0.00E+00
58	C ₄ H ₁₀ ⁺	0.00E+00	3.29E-04	1.78E-03	0.00E+00							
59	C ₄ H ₁₀ ⁺ iso	0.00E+00										
67	C ₅ H ₇ ⁺	0.00E+00										
69	C ₅ H ₉ ⁺	0.00E+00										
70	C ₅ H ₁₀ ⁺	0.00E+00	2.85E-01									
71	C ₅ H ₁₁ ⁺	0.00E+00										
72	C ₅ H ₁₂ ⁺	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.00E-02	5.51E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00

ANNEXE 3.
Spectroscopie infrarouge. Paramètres des irradiations.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
épaisseur (µm)	25,3	29,8	25,1	21,6	28,8	27,7	28,1	31,4
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,37×10 ⁻³	1,80	4,67	6,80	14,3	19,4	27,6	39,5
fluence totale (cm ⁻²)	2,2×10 ¹⁵	6,8×10 ¹²	2,7×10 ¹²	2,1×10 ¹²	8,7×10 ¹¹	6,4×10 ¹¹	4,5×10 ¹¹	3,2×10 ¹¹
dose (MGy)	1,20	1,96	2,00	2,24	2,00	1,98	2,00	2,02

Tableau 3.1 : Données concernant l'irradiation des films de PE.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
épaisseur (µm)	20,5	22,2	25,1	19,4	23,6	23,3	24,0	23,2
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,76×10 ⁻³	1,80	4,63	6,60	14,2	19,1	26,6	38,5
fluence totale (cm ⁻²)	2,1×10 ¹⁵	6,5×10 ¹²	2,7×10 ¹²	2,1×10 ¹²	8,8×10 ¹¹	6,5×10 ¹¹	4,7×10 ¹¹	3,2×10 ¹¹
dose (MGy)	1,30	1,86	2,00	2,18	2,00	1,98	2,00	1,97

Tableau 3.2 : Données concernant l'irradiation des films de PP.

particule incidente	électron	¹³ C	¹⁷ O	¹⁴ N	³⁶ Ar	³⁶ Ar	³⁶ Ar	⁵⁸ Ni
épaisseur (µm)	20,4	16,3	21,2	18,0	28,6	26,1	26,9	14,5
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,52×10 ⁻³	1,80	4,63	6,60	14,3	19,3	27,2	37,8
fluence totale (cm ⁻²)	2,1×10 ¹⁵	5,1×10 ¹²	2,7×10 ¹²	2,1×10 ¹²	8,7×10 ¹¹	6,4×10 ¹¹	4,6×10 ¹¹	3,2×10 ¹¹
dose (MGy)	1,20	1,47	2,00	2,17	2,00	1,98	2,00	1,92

Tableau 3.3 : Données concernant l'irradiation des films de PB.

particule incidente	¹⁷ O	³⁶ Ar	³⁶ Ar
épaisseur (µm)	30,3	30,5	29,2
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	4,30	17,9	25,2
fluence totale (cm ⁻²)	2,5×10 ¹²	6,9×10 ¹¹	4,1×10 ¹¹
dose (MGy)	1,73	1,98	1,66

Tableau 3.4 : Données concernant l'irradiation des films de PS.

particule incidente	électron	³⁶ Ar
épaisseur (µm)	40	29,6
(dE/dx) _e (MeV.mg ⁻¹ .cm ²)	3,60×10 ⁻³	14,3
fluence totale (cm ⁻²)	1,0×10 ¹⁵	8,7×10 ¹¹
dose (MGy)	0,58	2,00

Tableau 3.5 : Données concernant l'irradiation des films d'EPDM.

Résumé.

Cette thèse est un apport à la compréhension des mécanismes d'endommagement des polymères irradiés aux ions lourds. L'étude se consacre ici exclusivement à l'influence du pouvoir d'arrêt électronique, $(dE/dx)_e$, sur l'émission moléculaire induite par l'irradiation. Les polymères étudiés sont principalement le polyéthylène, le polypropylène et le polybutène. Les particules incidentes utilisées vont des électrons, $(dE/dx)_e \approx 3,5 \times 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$, aux ions ^{58}Ni , $(dE/dx)_e \approx 39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Deux approches expérimentales différentes ont permis d'identifier la nature des gaz émis : la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge. La première technique est couramment employée pour ce genre d'étude ; elle est non sélective et permet donc la détection de H_2 et des molécules lourdes. La spectrométrie de masse fournit également des informations quant aux cinétiques de diffusion des molécules produites.

L'analyse des gaz émis par spectroscopie infrarouge est une nouvelle méthode développée au laboratoire. A l'aide de cette technique, nous avons identifié sans ambiguïté des molécules ayant jusqu'à trois atomes de carbone. L'analyse des spectres expérimentaux a été réalisée à partir de spectres de référence de gaz purs, réalisés au laboratoire ; nous avons ainsi pu quantifier précisément chaque gaz identifié. Nous avons suivi l'évolution des rendements gazeux avec l'augmentation du $(dE/dx)_e$. A partir de l'ensemble de ces observations, nous avons déterminé, à différents $(dE/dx)_e$, les rôles respectifs des différents mécanismes de formation des molécules gazeuses, comme par exemple le départ du groupe latéral et la fragmentation, à fort $(dE/dx)_e$, de la chaîne principale due à une multi-ionisation de la macromolécule.

Abstract.

This thesis contributes to a better understanding of the damaging processes, which occur in polymers under swift heavy ion irradiation. The present study is exclusively devoted to the influence of the electronic stopping power, $(dE/dx)_e$, on the molecular emission under irradiation. The irradiated polymers are polyethylene, polypropylene and polybutene. The $(dE/dx)_e$ of the projectiles used varies from $3.5 \times 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (electron) to $39 \text{ MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (^{58}Ni).

We used two different experimental approaches in order to identify the nature of the emitted gases : mass spectrometry and infrared spectroscopy. The first technique is non selective, therefore, we could detect the emission of H_2 and heavy molecules ; it also gives information on the diffusion kinetics of the molecules formed.

The use of infrared spectroscopy for this kind of analysis is new and the technique was developed at the laboratory. It enables us to identify, without any ambiguity, molecules with up to three carbon atoms. The experimental spectra are analysed by using reference spectra of pure gases, measured in our laboratory. We have quantified precisely each identified gas, and we have followed the evolution of the radiochemical yields with increasing $(dE/dx)_e$. The results, obtained at different $(dE/dx)_e$, inform us on the different mechanisms of gas molecules formation, for example the side group departure and, at high $(dE/dx)_e$, the fragmentation of the main chain which is due to multiple ionisation of the macromolecule.