



# Comportement des polymères sous rayonnements ionisants : Influence de la température d'irradiation

Effets des basses températures

**Yvette Ngono-Ravache**

CIMAP (UMR 6252) CAEN

[ngono@ganil.fr](mailto:ngono@ganil.fr)

0231454751





# Plan

## ➤ Introduction

- Qu'est ce qu'un polymère?
- Que se passe-t-il lorsqu'un polymère est soumis aux R.I?

## ➤ Pourquoi étudier les polymères à basse température?

- Recherche fondamentale
- Applications
- Intérêt des basses températures

## ➤ Apport du CIRIL/CIMAP

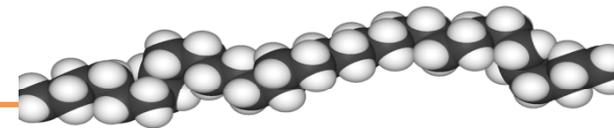


# Qu'est-ce qu'un polymère?

**Polymère = Macromolécule :**

❖ Chaînes longues formées par la répétition d'une unité chimique via des liaisons covalentes

- ✓ Linéaires
- ✓ Ramifiées
- ✓ Réseaux tridimensionnels



PUR



Polyéthylène  
réticulé



$-(CH_2)_n-$   
Polyéthylène





# Pourquoi étudier les polymères irradiés aux basses températures?

lap

Contraintes d'utilisation : applications spatiales

## **Contraintes**

- Rayonnements variés et d'énergies variées
- Cyclage thermique ( $-180^{\circ}\text{ C} \rightarrow +200^{\circ}\text{ C}$ )
- Vide
- Oxygène atomique

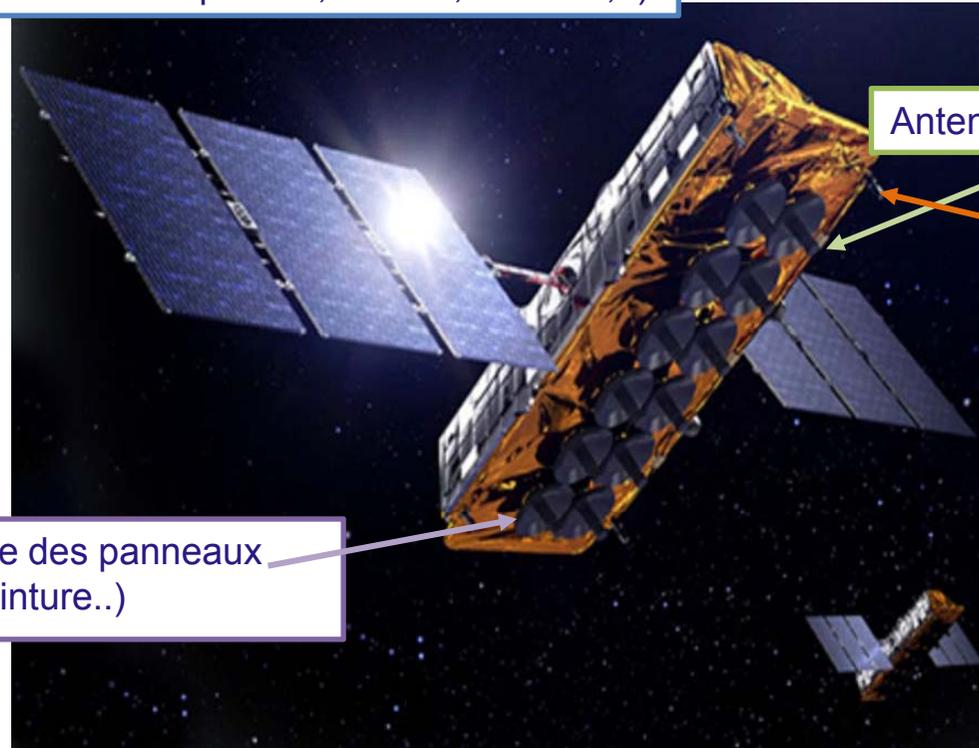
## **Éléments concernés**

- ✓ Structures : CFRP matrice époxy
- ✓ Collage : adhésifs époxy, silicone, acryliques
- ✓ Câblage : gaines
- ✓ Couvertures thermiques des satellites



## Contraintes d'utilisation : applications spatiales

Panneaux solaires (Panneaux composites, Câbles, Cellules,..)



Antenne (peintures, adhésifs,....)

Lentilles

Matériaux à la surface des panneaux  
(OSR, peinture..)

Thalès ©

# Pourquoi étudier les polymères irradiés aux basses températures?

Recherche fondamentale

Compréhension et quantification du vieillissement radio-induit des polymères

Où et Comment se forment les défauts macromoléculaires?

Irradier à BT = *réduire l'occurrence des réactions chimiques*

- ✓ Figer la migration des radicaux
- ✓ Figer la mobilité des molécules et segments de molécules

## BT = réduction des mobilités : lesquelles ?

Polymère = macromolécule = chaînes longues formées par la répétition d'une unité chimique via des liaisons covalentes

Plusieurs échelles  
d'organisation



- Moléculaire
- Macromoléculaire
- « Supramacromoléculaire »

Matériau semi-cristallin



Cristallites dans matrice amorphe

- Différents niveaux de mobilité
  - ✓ Molécules
  - ✓ Radicaux
  - ✓ Segments de chaînes
- Différentes températures de relaxation et transitions

R.H. Boyd (Rev),  
Polymer 1985,  
Vol. 26



## Compréhension et quantification du vieillissement radio-induit des polymères

### Zoom sur quelques travaux du CIRIL/CIMAP

#### *Mots clés :*

- Ions lourds
- Electrons
- Analyse en ligne par spectrométrie IRTF

date

réunion





## Etude des mécanismes de formation des défauts

### Objectifs :

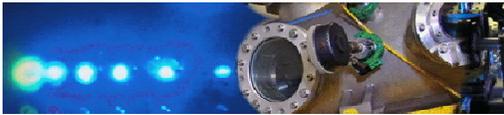
- Compléter informations existantes pour les irradiations sous  $\beta$ ,  $\gamma$
- Spécifier les mécanismes de création des défauts spécifiques des ions lourds

### Méthodologie :

- Irradiations basses températures
- Recuit après irradiation
- Variation TEL

Utiliser les différents niveaux de mobilité  
⇒ favoriser certaines réactions

8 K  $\ll$   $T_g$  < 298 K



# La procédure

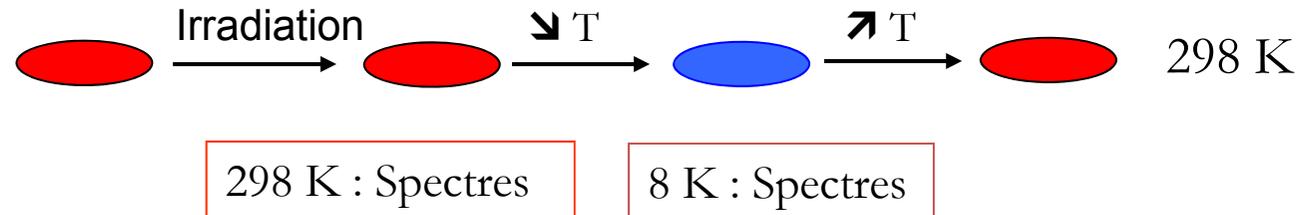


CiMap

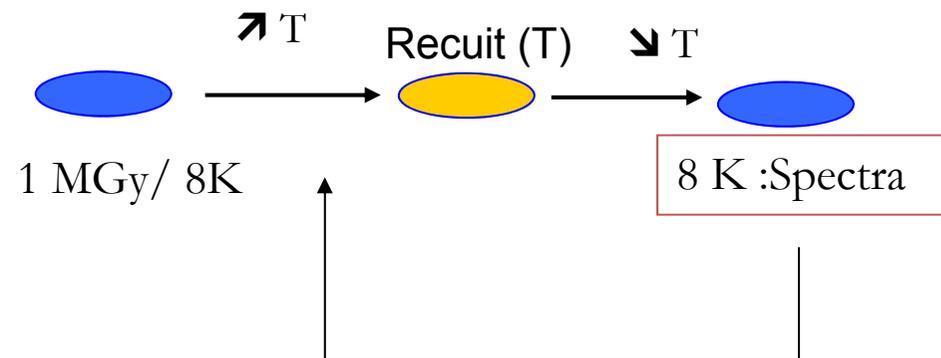
8 K

Irradiation + spectres 8 K

298 K



Recuit



## Irradiation : Radicaux et défauts stables

8 K

Migration radicalaire  
**figée**

- ✓ Création : processus dans la cage
- ✓ Destruction : effets directs  
(excitations et ionisations)

298 K

Migration radicalaire  
**effective**

- ✓ Création: processus dans la cage  
+ recombinaison
- ✓ Destruction : directe + attaques  
radicalaires

# Fondamentaux de l'étude?

Map

## Irradiation : Radicaux et défauts stables

8 K

Migration radicalaire **figée**

- ✓ Création : processus dans la cage
- ✓ Destruction : effets directs (excitations et ionisations)

298 K

Migration radicalaire **effective**

- ✓ Création: processus dans la cage + recombinaison
- ✓ Destruction : directe + attaques radicalaires

## Recuits : radicaux + groupements stables

- ✓Création = recombinaison
- ✓Destruction = attaques radicalaires

# Le montage expérimental

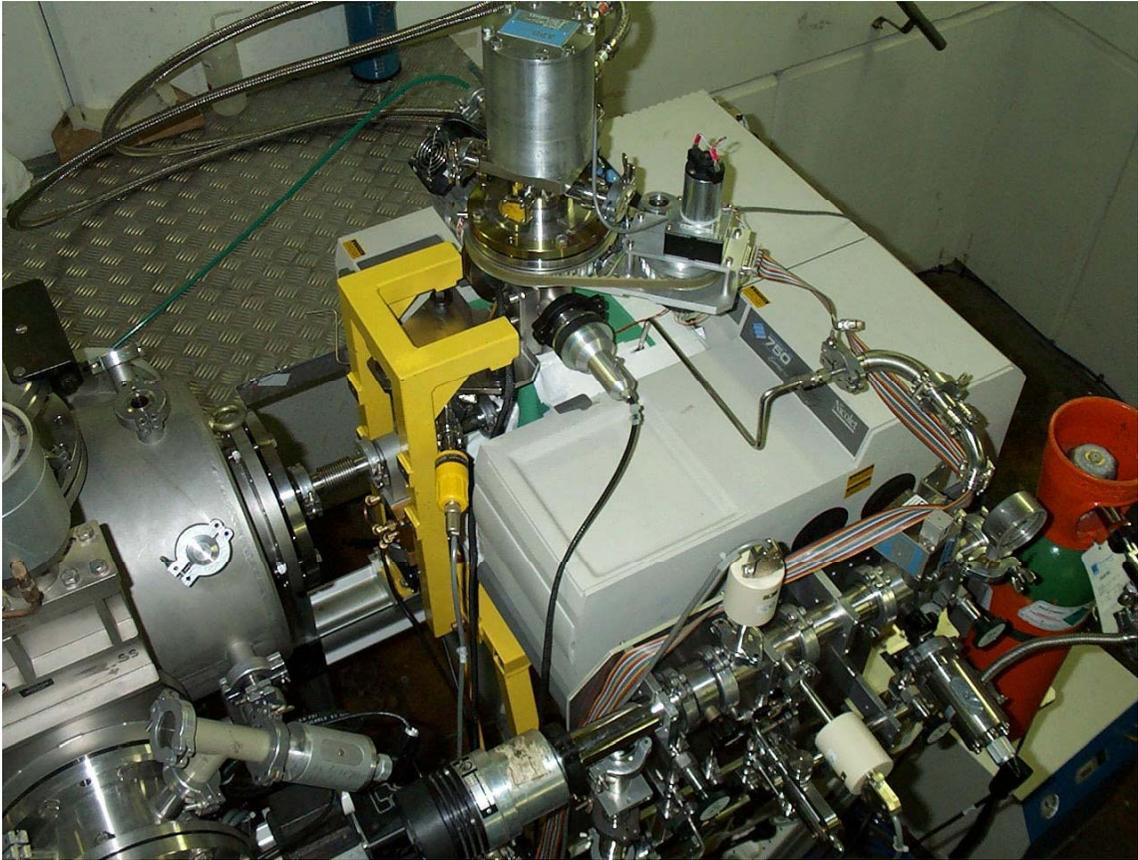
CASIMIR



- Compact
- Pratique
- Versatile

# Le montage expérimental

CASIMIR

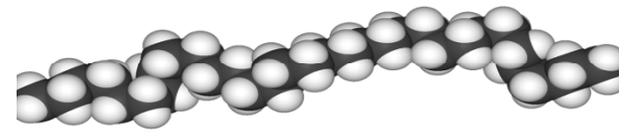


- Compact
- Pratique
- Versatile

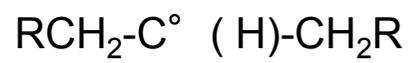
Irradiation + recuit + analyse FTIR et UV



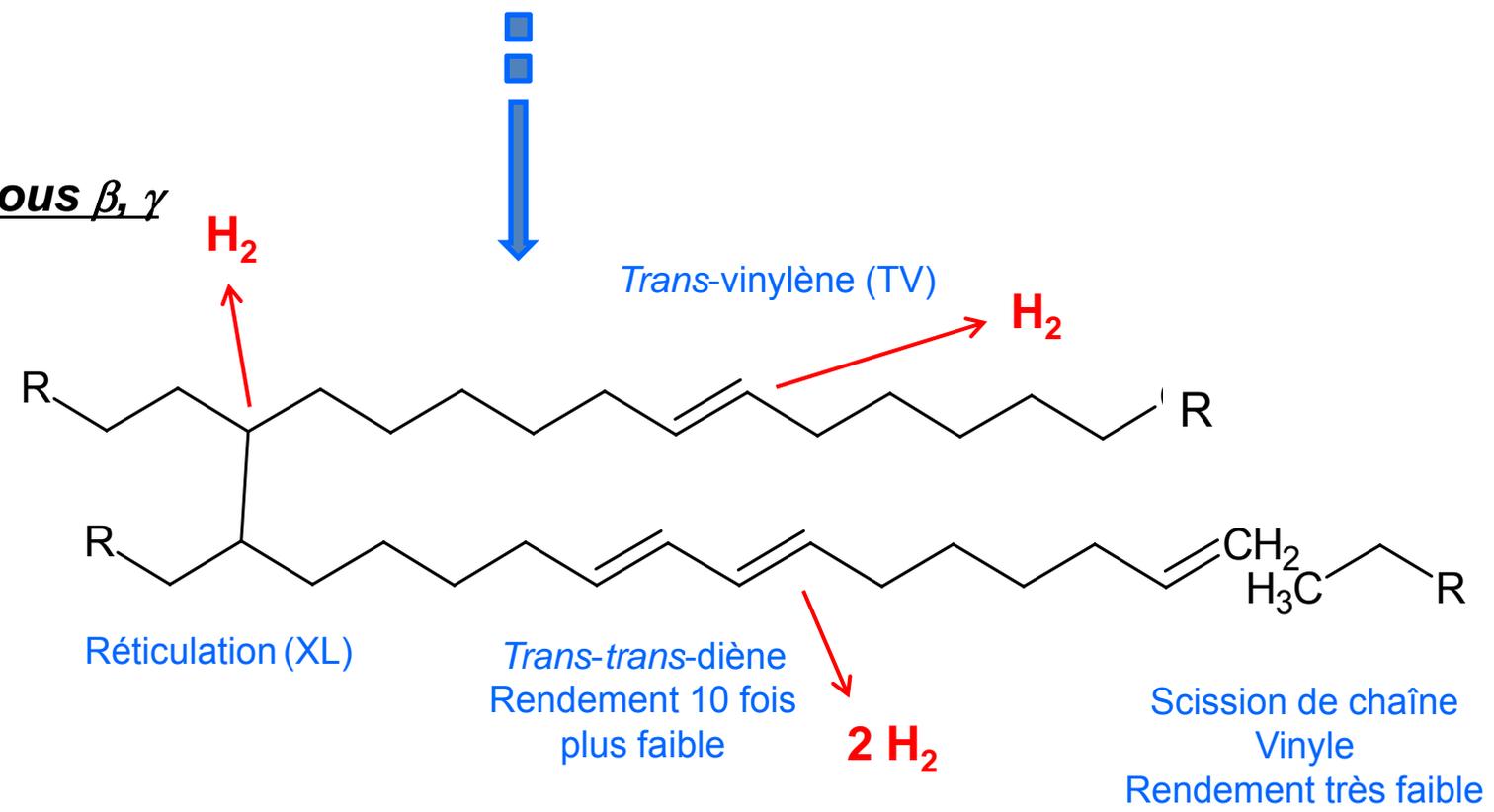
Application au Polyéthylène :  $-(CH_2)_n-$



Radicaux alkyles



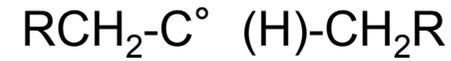
Sous  $\beta, \gamma$



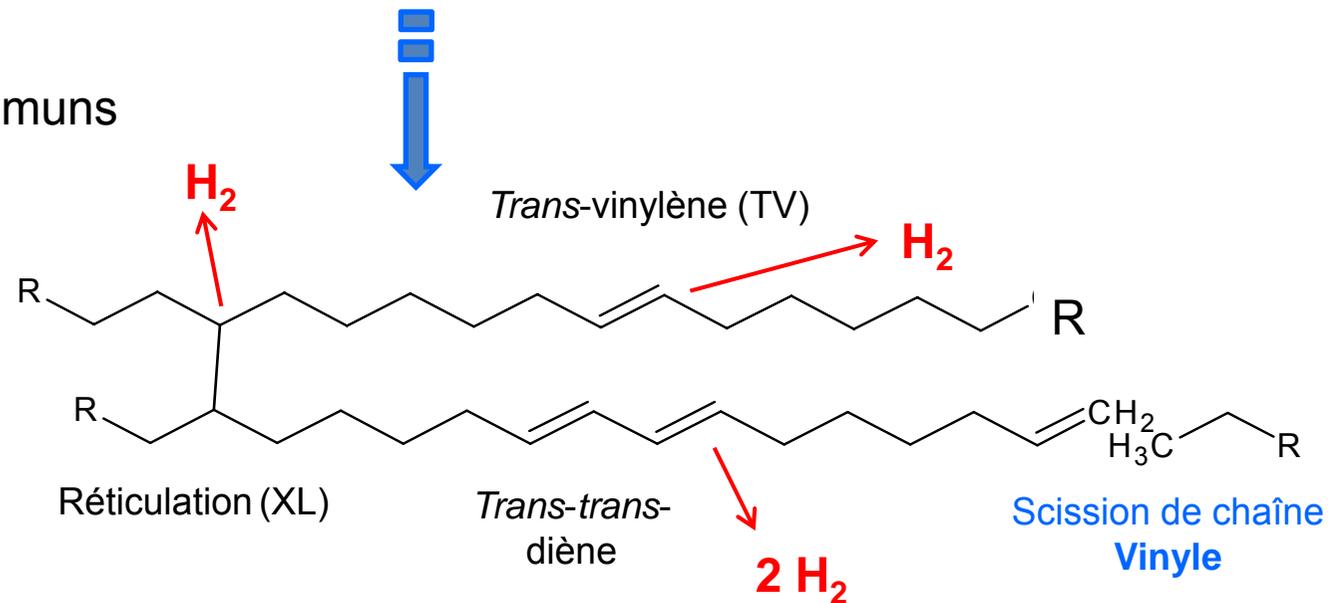
M. Dole, Academic press 1972

## Sous fortes densités d'ionisation

Radicaux alkyles



Défauts communs



## Défauts spécifiques

Alcyne



Cumulènes



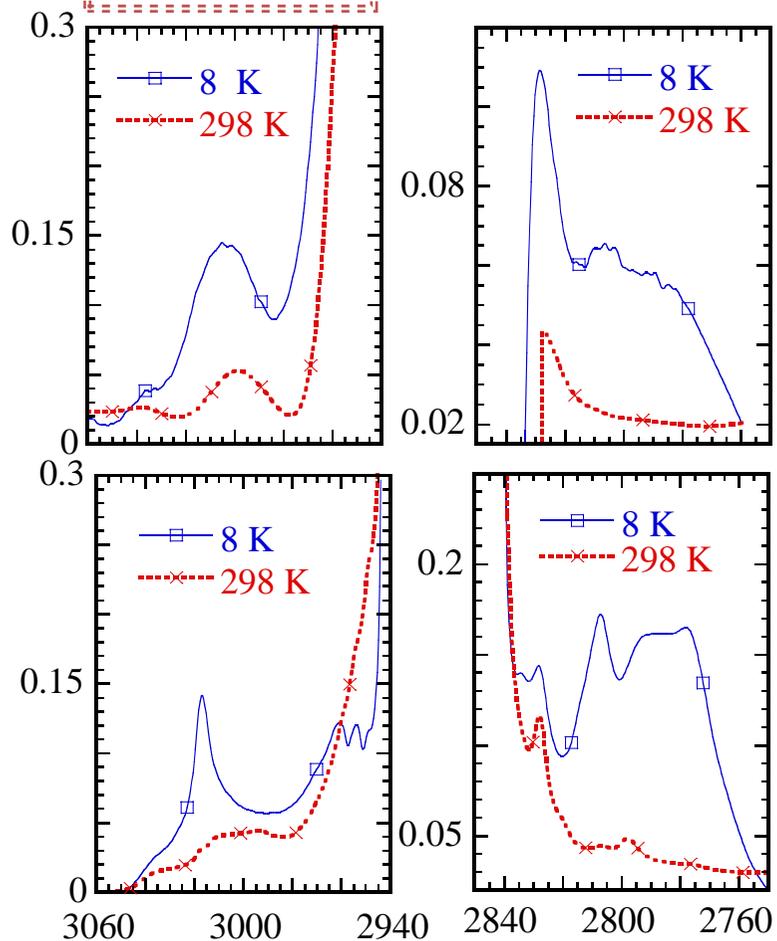
TEL seuil

G ↗ quand TEL ↗

G ↗ quand TEL ↗

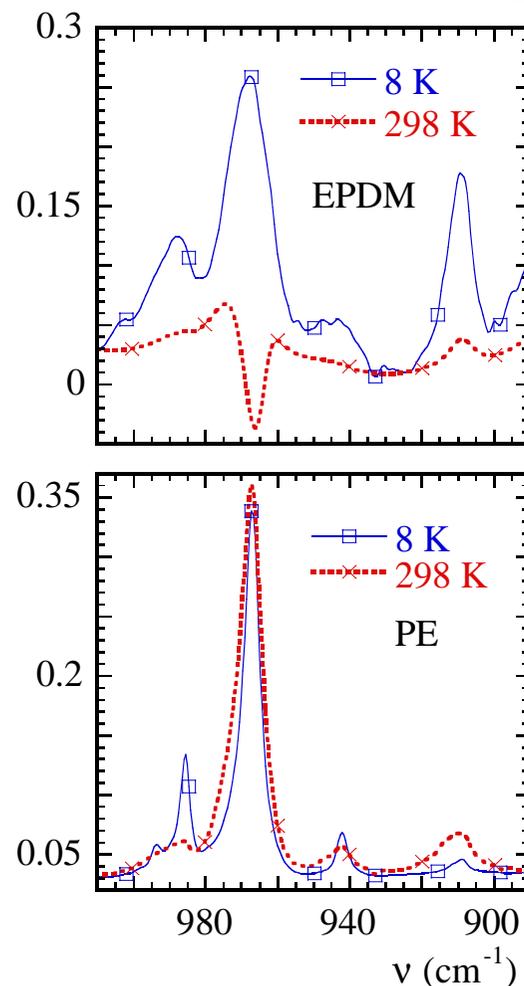
E. Balanzat et al. NIMB, 1994,  
vol 105 + vol 91

## Radicaux



-C° H-CH-CH-CH-  
3017  $\text{cm}^{-1}$

## Défauts stables



RHC=CH<sub>2</sub> 909  $\text{cm}^{-1}$

-HC=CH- 967  $\text{cm}^{-1}$

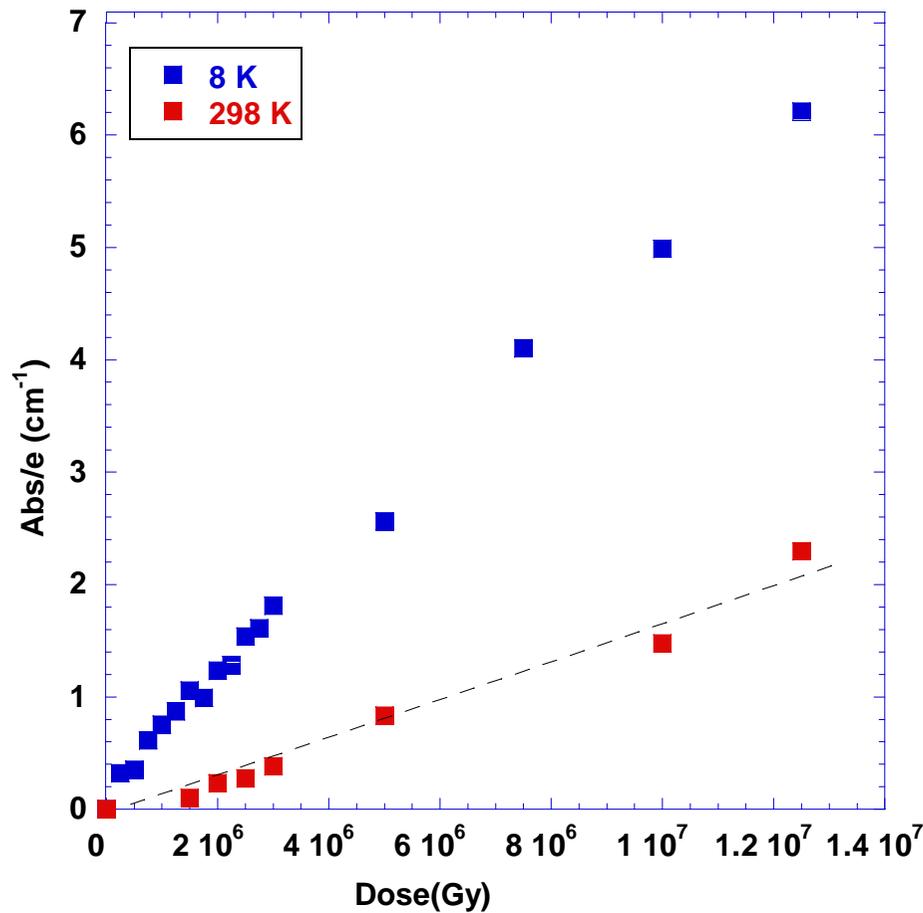
-HC=CH-CH=CH-  
987  $\text{cm}^{-1}$

-C° H-CH=CH-CH-  
940 + 948  $\text{cm}^{-1}$



## Défauts spécifiques forts TEL : les alcynes

G (mol/J) = moles  
défauts /unité E



$$G_{8K}(\text{alcynes}) \approx 3 G_{RT}(\text{alcynes})$$

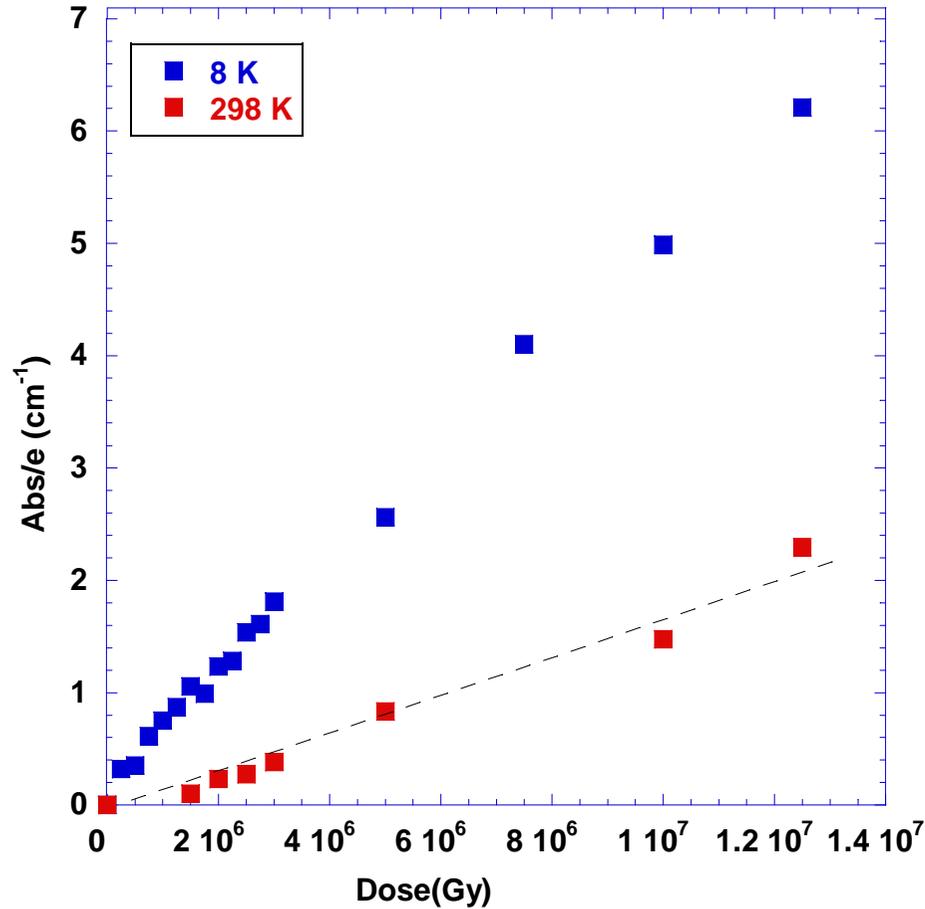
↗ Migration radicalaire  
⇒  
↘ Efficacité création

Pas d'évolution sous recuit

Mélot et al. NIMB 2003, Vol 208  
Y. Ngonon-Ravache et al. J.Phys. Chem;  
2007, vol 111-11



## Défauts spécifiques forts TEL : les alcynes



$$G_{8K}(\text{alcynes}) \approx 3 G_{RT}(\text{alcynes})$$

↗ Migration radicalaire



↘ Efficacité création

Pas d'évolution sous recuit

~~Mécanisme concerté~~

Création séquentielle

Temps caractéristiques  $\approx$  ns

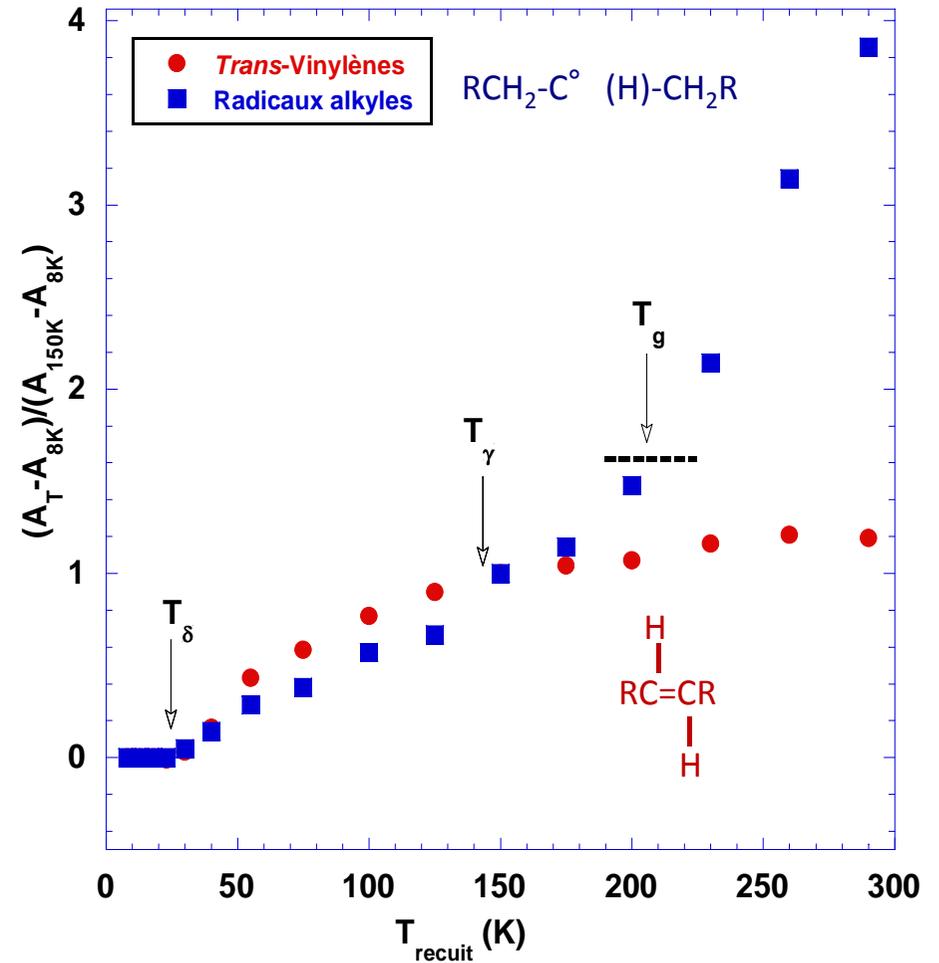
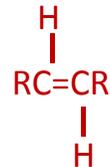


## Défauts communs

### Radicaux alkyles

T < 150 K

Trans-vinylènes



Peu d'effet de la densité d'ionisation sur ce phénomène



## Défauts communs

Mélot et al. NIMB 2003, Vol 208

Y. Ngonon-Ravache HDR,  
univ Caen, 2016

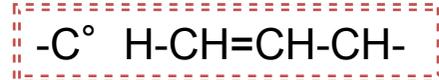
### Radicaux alkyles

T < 150 K

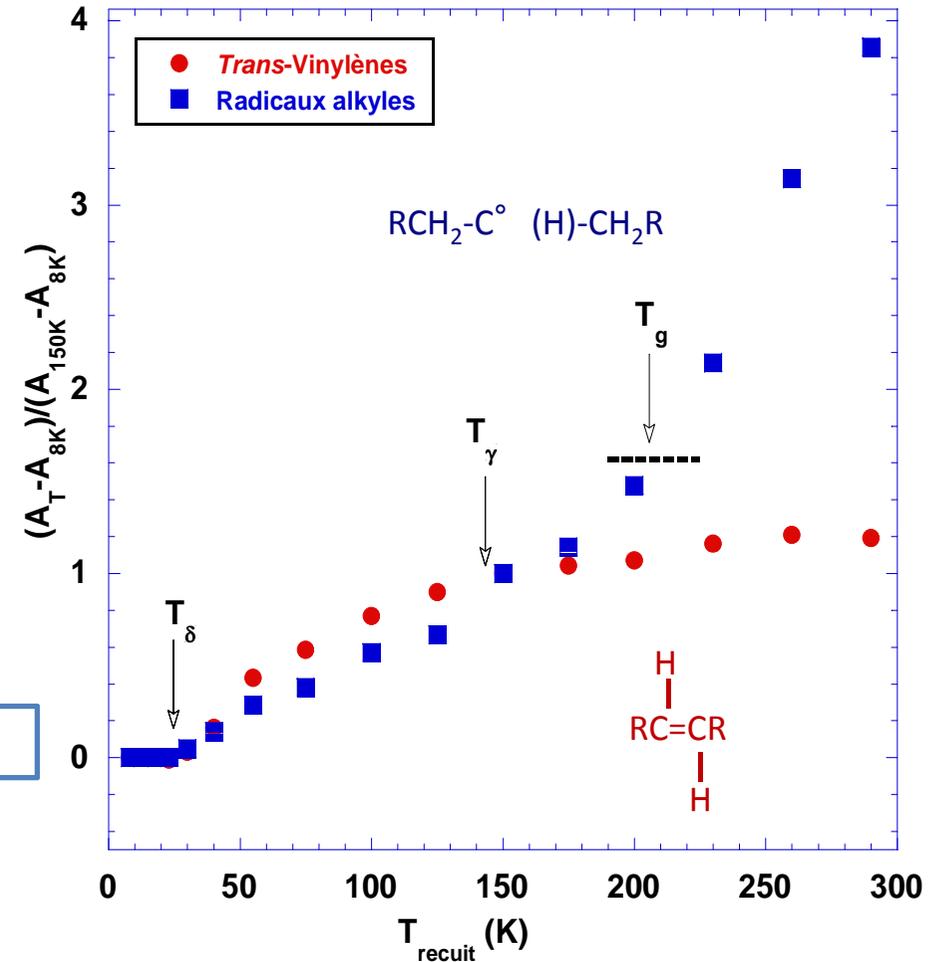
Trans-vinylènes

T > 150 K

✓ Radicaux allyles



✓ Trans-trans-diènes





## Défauts communs

Radicaux alkyles

---

T < 150 K

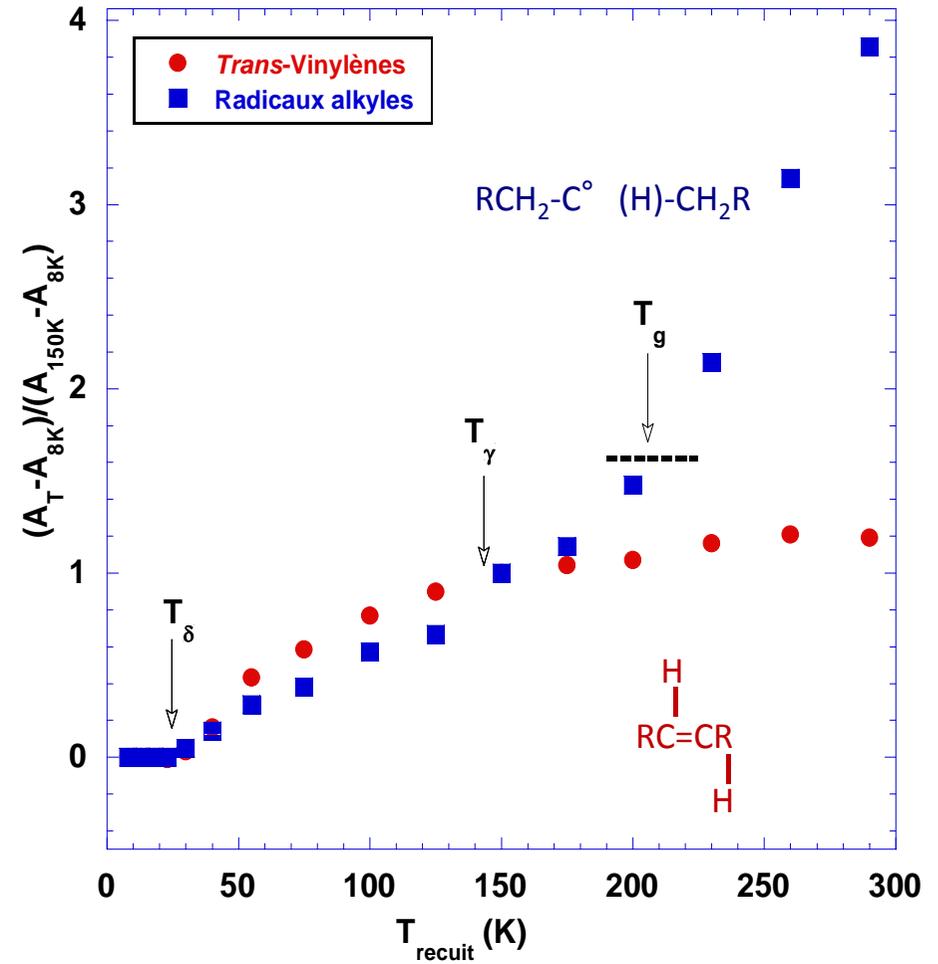
Trans-vinylènes

T > 150 K

- ✓ Radicaux allyles
- ✓ *Trans-trans*-diènes

T → T<sub>g</sub>

Réticulations



## Défauts communs

### Migration radicalaire :

- ✓ Importante pour tous les défauts
- ✓ Indispensable pour TTD + réticulations

#### PE irradié à $T > T_g$

##### ➤ *Trans-vinylènes*

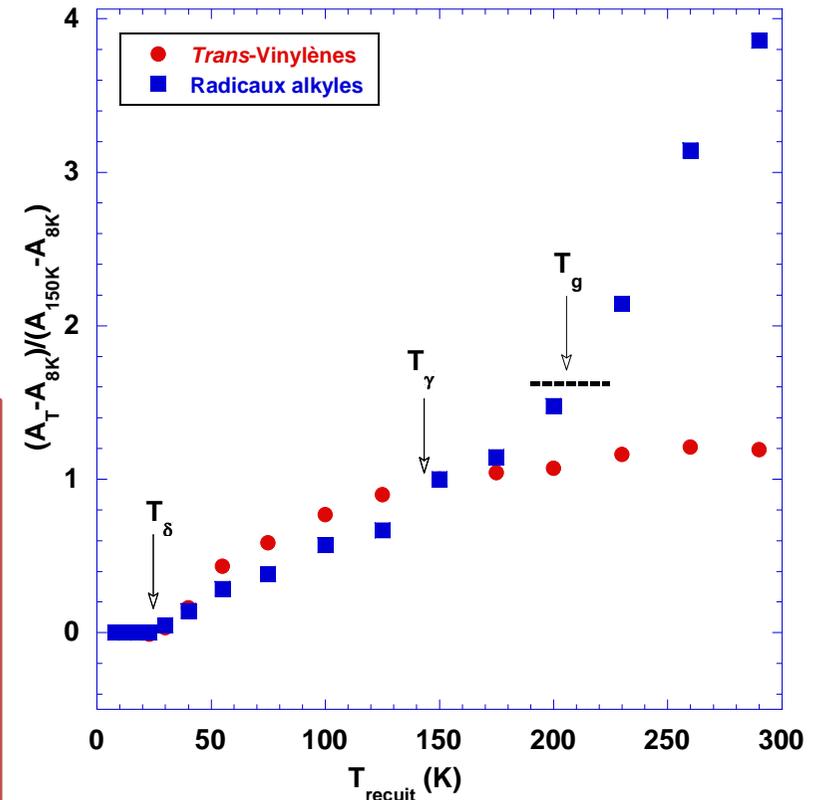
- ✓ 1/2 Cage
- ✓ 1/2 « proche » Cage

##### ➤ *Trans-trans-diènes*

- ✓ Hors cage

##### ➤ *Réticulations*

- ✓ Migrations radicalaires longues distances indispensables
- ✓ Hors cage



M. Mélot; thèse  
Univ Caen 2003

Mouvements de  
segments longs  
nécessaires





## Positionnement par rapport à la littérature

Réticulations

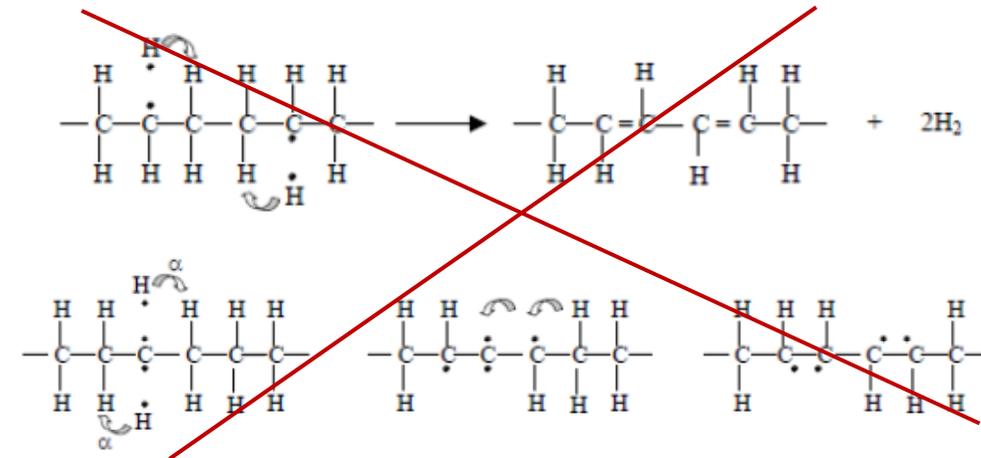
Confirme création des XL en phase amorphe

Mais

*Trans*-vinylènes

Les TV pas créés majoritairement en zone cristalline

*Trans-trans*-diènes



Patel 1975  
Dole 1972  
Dole / Waterman  
Partridge

TTD créées à partir de radicaux initialement éloignés  
Passage par allyles?

# Comportement des polymères sous rayonnements ionisants : Influence de la température d'irradiation

## Conclusions

- Méthodologie éprouvée au CIMAP
- Plusieurs thèses
- Compréhension des mécanismes de création des défauts :
  - ✓ Ions lourds
  - ✓ Electrons
- Discrimination des différents transferts d'énergie sous R.I.
- Discrimination de la localisation d'un groupement chimique (cristal/amorphe)
- Evolution vers étude des glaces astrophysiques

M. Ferry, Univ  
Caen 2008

Chr. Gaté,  
Univ Caen  
1997



## Comportement des polymères sous rayonnements ionisants : Influence de la température d'irradiation

### CIRIL/ CIMAP : Thésards et post-docs

✓Chr. Gaté

✓M. Mélot

✓N. Dély

✓M. Ferry

✓A. Ventura

### CIRIL/ CIMAP : Permanents

✓S. Bouffard

✓E. Balanzat

✓Y. Ngonon-Ravache





**Comportement des polymères sous rayonnements ionisants : Influence de la température d'irradiation**

**Merci pour votre attention**

