



Vieillissement radiochimique d'un réseau epoxyde

Thomas Devanne

► To cite this version:

Thomas Devanne. Vieillissement radiochimique d'un réseau epoxyde. Autre. Arts et Métiers Paris-Tech, 2003. Français. NNT: . tel-00005708

HAL Id: tel-00005708

<https://pastel.hal.science/tel-00005708>

Submitted on 5 Apr 2004

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.

N° d'ordre : 2003-05

**École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Centre de Paris**

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**L' ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
D'ARTS ET MÉTIERS**

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

Thomas DEVANNE

**VIEILLISSEMENT RADIOCHIMIQUE
D'UN RESEAU EPOXYDE**

Soutenue le 16 mai 2003 à L'E.N.S.A.M. devant le Jury composé de :

MM **G. VIGIER** (Directeur de Recherche, GEMPPM, Lyon)
E. BALANZAT (Directeur de Recherche, CIRIL, Caen)
J. VERDU (Professeur, ENSAM, Paris)

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse

Mmes **C. LACABANNE** (Directeur de Recherche, LPP, Toulouse)
L. AUDOUIN (Maître de Conférences, ENSAM, Paris)

Présidente
Co-directeur de thèse

MM **F. LAVAL** (Ass. Scientifique du Directeur, CEA Le Ripault)
H. MASSON (Ass. R et D du Directeur, COGEMA)

Membre invité
Membre invité

N° d'ordre : 2003-05

**École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers
Centre de Paris**

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

de

**L' ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
D'ARTS ET MÉTIERS**

Spécialité : MÉCANIQUE et MATÉRIAUX

par

Thomas DEVANNE

**VIEILLISSEMENT RADIOCHIMIQUE
D'UN RESEAU EPOXYDE**

Soutenue le 16 mai 2003 à L'E.N.S.A.M. devant le Jury composé de :

MM **G. VIGIER** (Directeur de Recherche, GEMPPM, Lyon)
E. BALANZAT (Directeur de Recherche, CIRIL, Caen)
J. VERDU (Professeur, ENSAM, Paris)

Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse

Mmes **C. LACABANNE** (Directeur de Recherche, LPP, Toulouse)
L. AUDOUIN (Maître de Conférences, ENSAM, Paris)

Présidente
Co-directeur de thèse

MM **F. LAVAL** (Ass. Scientifique du Directeur, CEA Le Ripault)
H. MASSON (Ass. R et D du Directeur, COGEMA)

Membre invité
Membre invité

INTRODUCTION.....	4
CHAPITRE A : ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE.....	8
I INTERACTIONS MATIERE/RADIATIONS IONISANTES :	8
I.1 GENERALITES :.....	8
I.2 INTERACTIONS PHOTONS/MATIERE :	9
II INTERACTIONS POLYMERES/RAYONNEMENTS :	12
II.1 COMPORTEMENT DES POLYMERES SOUS IRRADIATION SOUS ATMOSPHERE ANAEROBIE :	14
<i>II.1.a Réticulation et coupure de chaîne :</i>	<i>14</i>
<i>II.1.b Dégagement de produits volatils :.....</i>	<i>16</i>
<i>II.1.c Destruction de cristallites :</i>	<i>18</i>
II.2 COMPORTEMENT DES POLYMERES SOUS IRRADIATION SOUS ATMOSPHERE AEROBIE :	19
<i>II.2.a Schéma standard d'oxydation :.....</i>	<i>19</i>
<i>II.2.b Estimation de la cinétique d'oxydation en régime « radio » :</i>	<i>21</i>
<i>II.2.c Estimation de la cinétique d'oxydation en régime « thermo » :</i>	<i>26</i>
<i>II.2.d Carte débit de dose/température :</i>	<i>27</i>
<i>II.2.e Effets post irradiation :</i>	<i>27</i>
III RESISTANCE DES POLYMERES AUX RAYONNEMENTS :.....	29
III.1 GROUPEMENTS CHIMIQUES ET FACTEURS DE STABILITE AUX RAYONNEMENTS :	29
III.2 GROUPEMENTS CHIMIQUES RADIOSENSIBLES :	32
III.3 FACTEURS DE SENSIBILITE A L'OXYDATION :	33
IV CHOIX BIBLIOGRAPHIQUE D'UN MATERIAU ORGANIQUE :	34
IV.1 ANALYSE DU CAHIER DES CHARGES :	35
IV.2 CRITERES DE SELECTION :	35
IV.3 EXAMEN DES DIFFERENTES FAMILLES DE RESINE :.....	36
<i>IV.3.a Résines phénoliques :</i>	<i>36</i>
<i>IV.3.b Résines polyester insaturé :</i>	<i>38</i>

IV.3.c Résines vinyl - ester :	40
IV.3.d Résines époxy :	41
IV.3.e Résines polybismaléimides :	47
IV.4 CHOIX FINAL D'UN SYSTEME MONOMERE/DURCISSEUR:	48
 CHAPITRE B: PARTIE EXPERIMENTALE	 49
 I MISE EN ŒUVRE DE LA RESINE :	 50
I.1 ANALYSE DES PRODUITS COMMERCIAUX DE BASE:	50
I.1.a Monomère Tactix 742 :	50
I.1.b Durcisseur HT-976 :	52
I.1.c Caractérisations du mélange monomère/durcisseur :	54
I.2 FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DE LA RESINE FINALE :	56
 II TECHNIQUES EXPERIMENTALES :	 60
II.1 GRAVIMETRIE :	61
II.2 EPAISSEUR DE COUCHE OXYDEE :	61
II.2.a Microscopie optique :	61
II.2.b Spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER :	62
II.3 SPECTROSCOPIE RMN :	62
II.4 SPECTROSCOPIE RPE :	63
II.5 VISCOELASTICIMETRIE :	63
II.6 PROPRIETES MECANQUES A RUPTURE :	64
II.7 TENACITE :	64
 III CARACTERISATION INITIALE DE LA RESINE :	 65
III.1.a Spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER :	65
III.1.b Résonance Magnétique Nucléaire :	66
III.1.c Résonance Paramagnétique Electronique :	68
III.1.d Température de transition vitreuse et densité de réticulation :	68
III.1.e Mesures mécaniques	74
III.1.f Tableau récapitulatif des caractéristiques initiales de la résine : ...	76
 IV CAMPAGNES DE VIEILLISSEMENT :	 76

IV.1 VIEILLISSEMENT THERMIQUE :	76
IV.2 VIEILLISSEMENT RADIOCHIMIQUE :	77
CHAPITRE C: RESULTATS ET DISCUSSION	78
I STRATEGIE DE RECHERCHE :	79
II ETUDE PRELIMINAIRE DE L'OXYDATION DE LA RESINE :	80
II.1 ETUDE DE LA THERMO-OXYDATION :	80
<i>II.1.a Evolution de la température de transition vitreuse sous atmosphère oxydante :</i>	<i>80</i>
<i>II.1.b Etude de la fragilisation de la résine :</i>	<i>81</i>
II.2 ETUDE DE L'OXYDATION SOUS RAYONNEMENT :	90
III MODELE DE LA DEGRADATION ANAEROBIE DE LA RESINE :	96
III.1 INTRODUCTION :	96
III.2 DONNEES EXPERIMENTALES :	97
<i>III.2.a Variations de la température de transition vitreuse :</i>	<i>97</i>
<i>III.2.b Spectres RMN :</i>	<i>99</i>
<i>III.2.c Spectres de RPE :</i>	<i>102</i>
III.3 SCHEMA MECANISTIQUE DE DEGRADATION:	107
<i>III.3.a Un modèle simple :</i>	<i>107</i>
<i>III.3.b Modèle non stationnaire :</i>	<i>109</i>
<i>III.3.c Validation du modèle non stationnaire à 120°C :</i>	<i>111</i>
CONCLUSION.....	115
ANNEXE A.....	118

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les champs d'utilisation des matériaux organiques s'étendent de plus en plus à des domaines où sont requises de hautes propriétés thermo-mécaniques. Depuis plusieurs années, les industries aéronautique et aérospatiale développent des solutions alternatives à l'emploi des métaux par des composites à matrice organique. Ceux-ci ont l'avantage de présenter des propriétés mécaniques parfois même supérieures aux alliages pour des masses volumiques largement inférieures. Le tout à des coûts compétitifs.

A contrario, dans le domaine de l'industrie nucléaire, l'utilisation des matériaux organiques est encore peu fréquente. Les résistances des polymères aux radiations sont souvent mal connues et parfois même sous estimées.

Dans ce contexte, le Commissariat à l'Energie Atomique, la société COGEMA du groupe AREVA et le Laboratoire de Transformation et Vieillessement des Polymères de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers se sont associés, au travers de cette thèse, pour aborder l'étude du vieillissement d'un matériau organique sous irradiation gamma.

Les résultats de ces travaux de recherche sont réunis dans ce mémoire qui se divise en trois chapitres.

Le premier chapitre commence par une description des effets de l'irradiation sur les polymères, ceci à partir des données de la littérature. Suite à cette description, le choix du matériau d'étude est justifié sur des bases bibliographiques en regard du cahier des charges qu'il doit supporter.

Le deuxième chapitre décrit les conditions de formulation et de mise en œuvre du matériau étudié. Ses caractéristiques initiales ainsi que les techniques expérimentales du suivi de la dégradation sont ensuite présentées.

Le troisième chapitre débute par les résultats expérimentaux des différentes campagnes de vieillissement. La démarche de modélisation de la dégradation anaérobie de la résine organique est alors exposée et discutée.

Le résumé de ces travaux et leurs perspectives closent ce mémoire.

CHAPITRE A : ELEMENTS DE BIBLIOGRAPHIE

I Interactions matière/radiations ionisantes :

I.1 Généralités :

Les radiations ionisantes sont définies par leur aptitude à transformer un atome ou une molécule initialement neutre en une espèce ionisée¹. La valeur de 28 à 32 eV a été proposée comme limite inférieure en énergie de ces radiations².

Il existe deux grandes catégories de radiations ionisantes. La première catégorie comprend les radiations de particules chargées : électrons, protons, particules alpha, ions lourds. La deuxième catégorie, électriquement neutre, est composée des radiations de photons et de neutrons. Les radiations de photons comprennent les rayonnements ultra-violet, X et gamma.

Pour les deux catégories, lorsque l'énergie des radiations est inférieure à 10 MeV et que le matériau irradié est formé d'atomes légers (carbone, hydrogène, oxygène, azote, soufre...), seules les interactions des radiations avec les électrons des atomes du matériau cible sont prises en compte³. Les interactions avec les noyaux sont négligées. Les deux principaux effets des radiations sont alors l'excitation des électrons orbitaux et l'ionisation des atomes ou molécules⁴.

Dans le cas des radiations de particules chargées, elles peuvent induire une ionisation directe des atomes de la cible par collision inélastique et interaction coulombienne¹. Les photons et neutrons quant à eux procèdent à une ionisation indirecte par la création préliminaire d'espèces secondaires excitées qui vont générer l'ionisation.

¹ D.W. CLEGG, A.A. COLLYER, « Irradiation effects on polymers », chapitre 1, Elsevier Applied Science, New York, 1991

² F.A. BOVEY, « The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers », Interscience Publisher, New York, p 17, 1958

³ W. SCHNABEL, « Polymer degradation, principles and practical applications », chapitre 5, Carl Hanser Verlag, Munich, 1981

⁴ O'DONNELL, "Effects of radiation on high technology polymers", chapitre 1, American Chemical Society Symposium Series, New York, 1989

Dans les deux cas, les réactions chimiques consécutives à ces interactions font appel à des espèces excitées, ioniques et radicalaires⁴. Cependant, les modifications radiochimiques sont essentiellement attribuées aux radicaux.

L'énergie déposée au sein du matériau par les radiations est appelée la dose (que nous noterons D). Son unité SI est le Gray (Gy). Elle correspond à un Joule absorbé par kilogramme de matière. Le débit d'énergie I est exprimé en Gray par seconde (Gy/s). Cependant, on utilise encore parfois les anciennes unités : le Rad pour la dose qui correspond à 10^{-2} Gy et le Rad/h pour le débit de dose.

On définit le rendement radiochimique⁵ G comme le nombre d'événements pour une énergie absorbée de $1,6 \cdot 10^{-17}$ J ou 100 eV. Ces événements peuvent être de diverses natures : nombre de coupures de chaîne noté G(S), de réticulation G(X), dégagement gazeux...

I.2 Interactions photons/matière :

Le rayonnement électromagnétique gamma est obtenu à partir de la désexcitation de noyaux hors de leur état fondamental. La gamme accessible d'énergie de ces rayonnements est comprise entre 40 keV et 4 MeV⁶. Actuellement, les sources les plus utilisées sont celles issues de la réaction nucléaire : $\text{Co}^{59} (n, \gamma) \text{Co}^{60}$. Le cobalt 60 retourne à l'état fondamental selon le schéma I-1 :

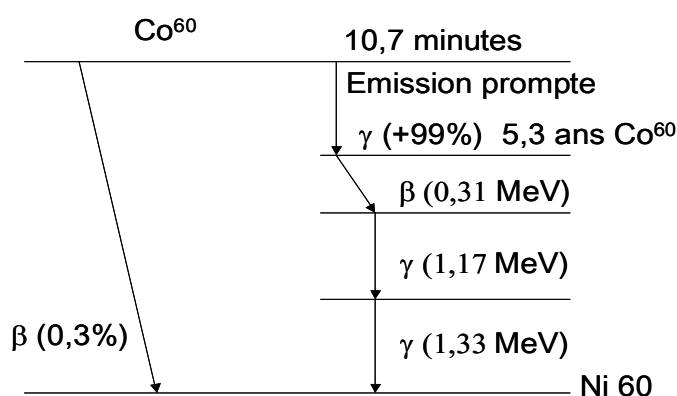


Figure I-1 Désexcitation⁷ du Co^{60}

⁵ A. CHARLESBY, "Atomic radiation and polymers", Pergamon Press, Paris, chapitre 2, 1960

⁶ E.J. HENLEY, E.R. JOHNSON, « The chemistry and physics of high energy reactions », University Press, Washington D.C., p 7, 1969

⁷ E.J. HENLEY, E.R. JOHNSON, « The chemistry and physics of high energy reactions », University Press, Washington D.C., p 10, 1969

A l'échelle de la durée de vie d'une installation nucléaire, la courte période de demi-vie du cobalt 60 (5,3 ans) est à prendre en compte lors d'irradiation pour le calcul dosimétrique. En effet, le débit de dose diminue d'environ un pour cent par mois. Les débits de dose accessibles avec ce type de source sont compris en général entre 0,01 et 6 Gy/s.

Il existe également des sources utilisant le césium 137 émettant des photons gamma d'énergie 0,66 MeV.

L'interaction des photons avec la matière est le fruit de trois effets : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création de paires électron-positron.

L'effet photoélectrique est obtenu lorsqu'un photon délivre toute son énergie à un seul électron lié. Celui-ci est alors éjecté avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie incidente du photon et l'énergie d'ionisation de l'électron. L'électron arraché possède une énergie suffisante pour à nouveau produire plusieurs ionisations dans le milieu. Il est à noter que le coefficient atomique d'absorption caractéristique de cet effet varie avec le cube de la longueur d'onde⁸. Ce qui entraîne que cet effet devient très faible pour des photons d'énergie supérieure à 0,5 MeV.

La diffusion Compton correspond à un choc entre un photon $h\nu$ et un électron de valence faiblement lié. Le photon est alors diffusé avec une énergie inférieure à son énergie incidente $h\nu'$ (avec $\nu' < \nu$). L'électron dit de recul est éjecté avec une énergie cinétique E_{cin} complémentaire de l'énergie du photon diffusé ($h\nu = h\nu' + E_{\text{cin}}$) et un angle Φ . Cet électron de recul peut provoquer des ionisations ultérieures.

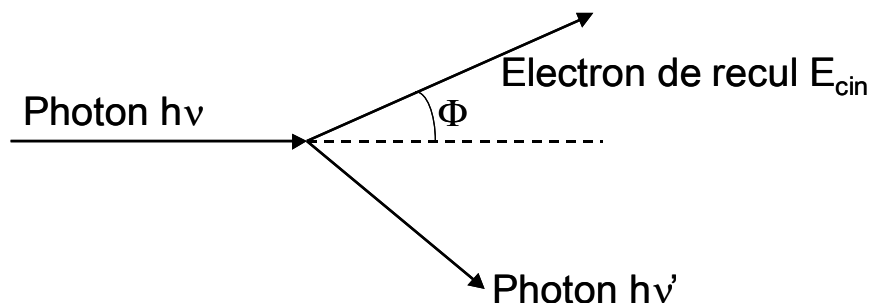


Figure I-2 Diffusion Compton

⁸ F.A. BOVEY, « The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers », Interscience Publisher, New York, p 18, 1958

L'angle de diffusion de l'électron de recul peut être calculé à l'aide de la formule⁷ :

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e \times c} \times (1 - \cos \Phi)$$

où $\Delta\lambda$ est la différence de longueur d'onde entre le photon incident et le photon diffusé, m_e est la masse de l'électron.

La diffusion Compton dépend essentiellement de la densité d'électrons au sein du matériau. Dans les matériaux organiques, c'est l'effet prédominant pour des photons ayant une énergie entre 0,5 et 5 MeV⁹.

La création d'une paire électron positron peut se produire dans le champ d'un noyau par annihilation d'un photon. Ce processus nécessite des photons ayant une énergie supérieure à 1,022 MeV¹⁰. Les entités créées perdent leur énergie cinétique en émettant des photons de freinage. En fin de parcours, un positron et un électron s'annihilent en émettant deux photons d'énergie 0,511 MeV. La probabilité de créer une paire électron positron augmente avec l'énergie des photons et le carré du numéro atomique du matériau cible.

L'importance relative de ces trois effets dans le graphite est représentée sur la figure I-3 en fonction de l'énergie incidente des photons¹⁰.

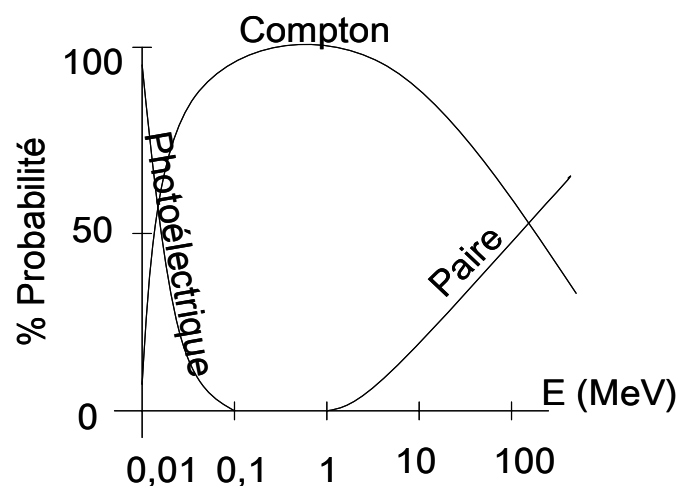


Figure I-3 Probabilité relative des trois effets dans le graphite

⁹ C. BOURGEOIS, « Interaction particule matière », Techniques de l'Ingénieur, vol AF-3530

¹⁰ D.W. CLEGG, A.A. COLLYER, « Irradiation effects on polymers », chapitre 1, Elsevier Applied Science, New York, 1991

II Interactions polymère/rayonnements :

L'acte primaire de l'interaction polymère/rayonnement est pratiquement toujours la rupture homolytique d'une liaison latérale conduisant à un macroradical du type :

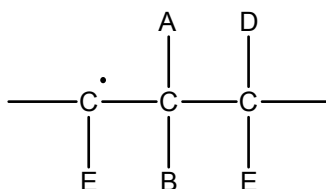


Figure II-1 Macroradical primaire

L'évolution de ce macroradical qui conditionne l'évolution des propriétés du polymère dépend fortement de l'atmosphère dans laquelle sont conduites les irradiations. En atmosphère anaérobie, deux réactions antagonistes sont en compétition, à savoir la réticulation et la coupure de chaîne. Sous atmosphère oxydante, une troisième réaction entre en jeu, l'oxydation par voie radicalaire¹¹. Cette oxydation modifie profondément la résistance des polymères non seulement durant l'irradiation mais aussi après leur exposition aux rayonnements. C'est l'effet de post irradiation.

D'un point de vue pratique, la résistance des polymères sous irradiation est donc très variable selon le type d'atmosphère comme le montre la figure II-2.

¹¹ F.A. MAKHLIS, "Radiation physics and chemistry of polymers", John Wiley and Sons, New York, chapitre 3, 1975

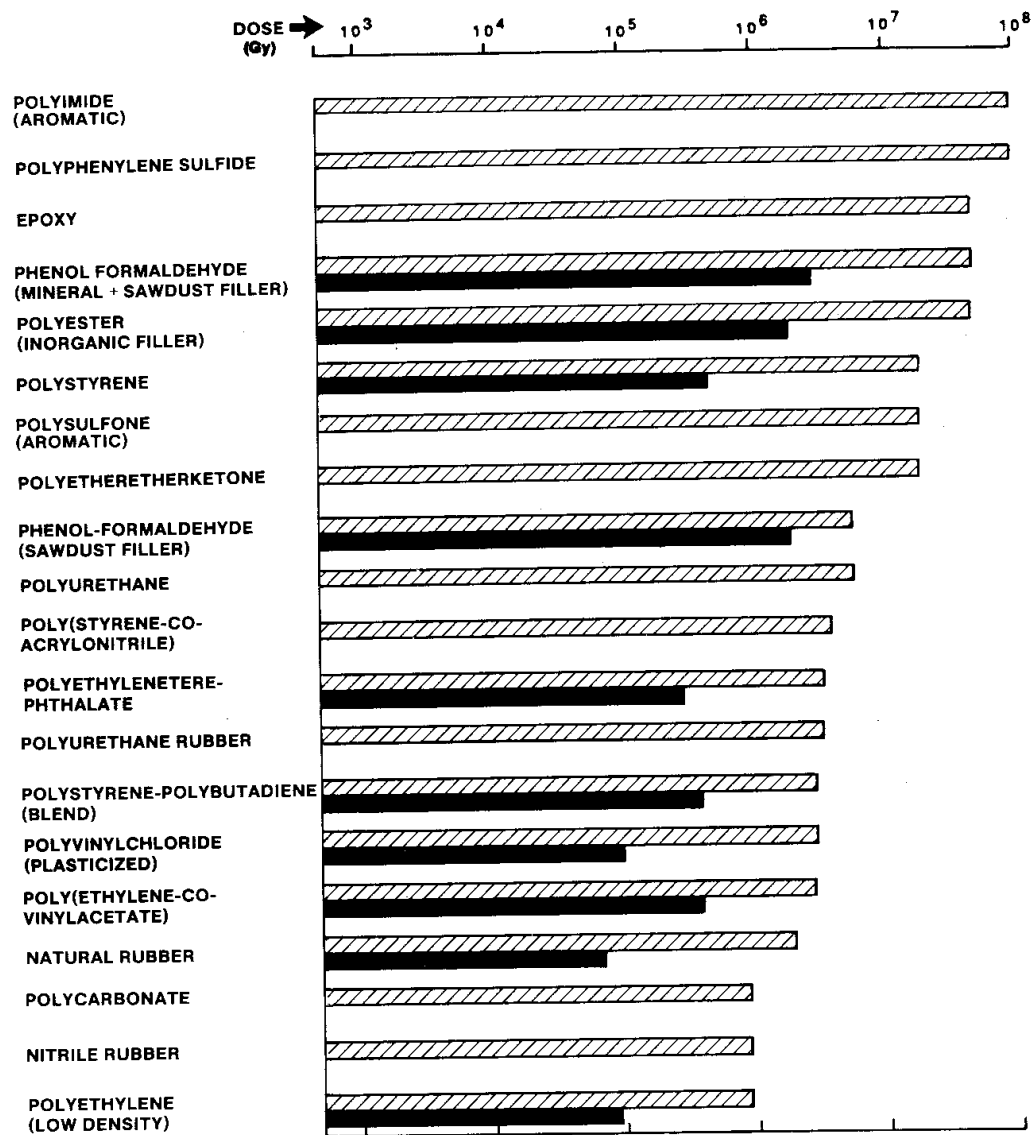


Figure II-2 Dose requise pour une diminution de 50% des propriétés mécaniques initiales sous deux types d'atmosphère : barre hachurée atmosphère peu ou non oxydante, barre noire atmosphère très oxydante¹²

¹² D.W. CLEGG, A.A. COLLYER, « Irradiation effects on polymers », page 110, Elsevier Applied Science, New York, 1991

II.1 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère anaérobie :

II.1.a Réticulation et coupure de chaîne :

Les deux types de réactions antagonistes (réticulation et coupure de chaîne) sont schématisées ci-après :

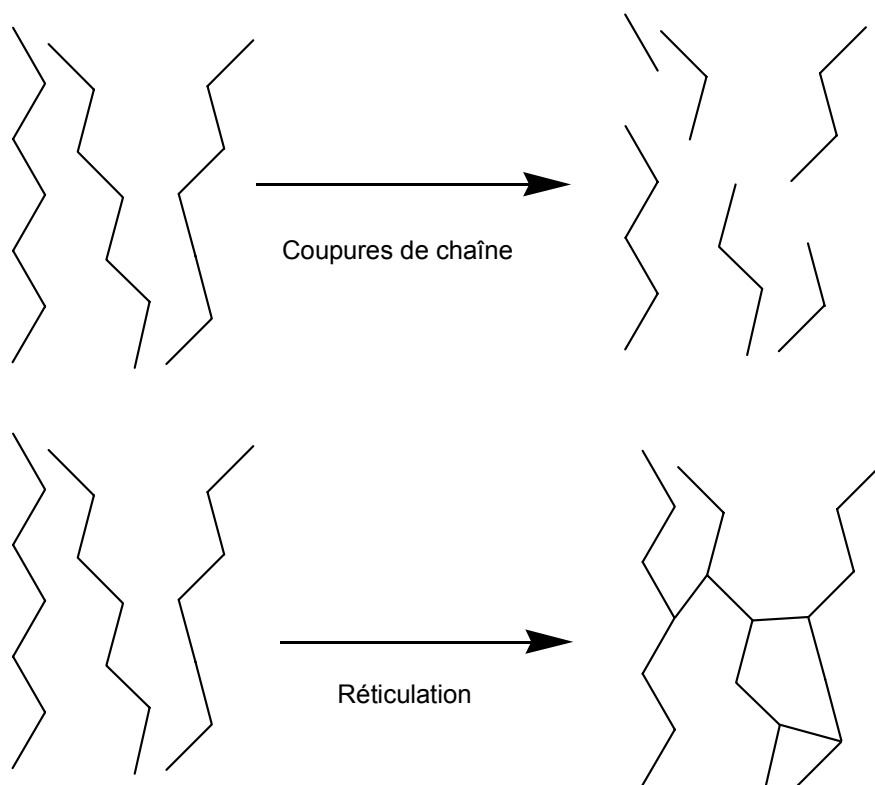


Figure II-3 Schéma coupure de chaîne, réticulation

Sous rayonnements, il est maintenant établi que la tendance des chaînes à réticuler ou à se couper dépend fortement de l'énergie de liaison entre unités monomères. L'intensité de cette liaison peut être appréciée par la chaleur de polymérisation ou par le rendement en monomères sous pyrolyse. Un rendement important en monomères sous pyrolyse est le signe d'une liaison entre unités monomères faible. BOVEY¹³ propose le tableau récapitulatif II-1 :

¹³ F.A BOVEY, « Effect of ionizing radiation on synthetic and natural polymers », Interscience Publisher, New York, p 52, 1958

Polymère	Effet dominant des radiations	Chaleur de polymérisation du monomère (kcal/mol)	Rendement en monomère sous pyrolyse (% massique)
Polyéthylène	Réticulation	22	0,025
Polypropylène	Réticulation	>16,5	2
Poly(Méthyl acrylate)	Réticulation	19	2
Poly(Acrylique acide)	Réticulation	18,5	/
Polystyrène	Réticulation	17	40
Poly(Methacrylique acide)	Coupure de chaîne	15,8	/
Poly(Isobutylène)	Coupure de chaîne	10-13	20
Poly(Méthyl méthacrylate)	Coupure de chaîne	13	100
Poly(α Méthyl styrène)	Coupure de chaîne	9	100

Tableau II-1 Corrélation entre comportement radiochimique, chaleur de polymérisation et rendement en monomère lors de la pyrolyse

Lorsque la liaison monomère – monomère est faible, le macroradical initial se stabilise par coupure β .

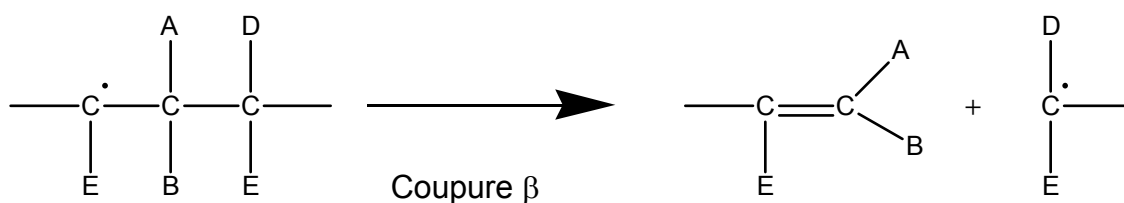
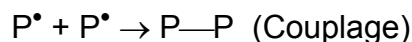
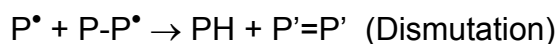


Figure II-4 Schéma de la coupure β

Lorsque la liaison monomère – monomère est forte, cette réaction est défavorisée. Le macroradical réagit alors par arrachement d'hydrogène à la chaîne :



Le site radicalaire se déplace ainsi plus ou moins rapidement au sein du polymère jusqu'à ce qu'il rencontre un autre site radicalaire. Il y aura alors terminaison. Deux voies sont possibles, la dismutation ou la recombinaison¹⁴.



Le couplage conduit à une réticulation alors que la dismutation conduit à l'apparition d'une insaturation.

Les deux phénomènes (coupure et réticulation) amènent une fragilisation du matériau mais leurs cinétiques sont très différentes.

Dans le cas de la coupure de chaîne, le franchissement d'une transition ductile–fragile intervient relativement brutalement lorsque la longueur de chaîne (polymères linéaires) ou la densité de réticulation (polymères tridimensionnels) devient inférieure à une valeur critique. On note alors une discontinuité dans l'évolution des propriétés à rupture.

Dans le cas de la réticulation, la ductilité disparaît progressivement par diminution de l'extensibilité λ , laquelle est directement liée à la masse molaire moyenne entre nœuds M_C ¹⁵:

$$\lambda \propto M_C^{1/2}$$

II.1.b Dégagement de produits volatils :

Quand une rupture de liaison libère un substituant latéral de petite taille, celui-ci va tendre à diffuser hors du polymère. Les dégagements gazeux les plus fréquemment observés concernent¹⁶ : H₂, CO, CO₂, CH₄...

Le tableau II-2 donne des valeurs des rendements gazeux pour plusieurs types de polymères aromatiques. Les irradiations sont effectuées sous vide, à 30 °C.

¹⁴ E.J. HENLEY, E.R. JOHNSON, « The chemistry and physics of high energy reactions », University Press, Washington D.C., p 159-160, 1969

¹⁵ J.P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, J. VERDU, R.J.J. WILLIAMS, « Thermosetting polymer », Marcel Decker, New York, p 313, 2002

¹⁶ Z. CHANG, J.A. LAVERNE, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 39, p 1449-1459, 2001

Le débit de dose est 10 kGy/h, la dose totale intégrée variant de 4 à 25 MGy. Les rendements gazeux sont donnés en $\text{mol.g}^{-1}.\text{MGy}^{-1}.10^{-7}$.

Gaz détectés	Kapton	Upilex-R	PEEK semicrist.	PEEK amorphe	PES	Upilex -S	U-PS	U-Polymer
Total	1,8	1,8	2,2	3,5	5,0	7,0	15	45
H ₂	0,21	0,05	0,71	1,3	0,84	2,1	3,8	6,4
CH ₄	0,09	0,01	0,02	0,03	0,01	0,05	0,84	1,1
CO	0,39	0,29	1,2	1,3	0,62	1,0	2,8	20
CO ₂	0,81	0,50	0,2	0,81	2,1	1,8	2,5	15
N ₂	0,32	0,90	-	-	-	1,0	-	-
SO ₂	-	-	-	-	1,3	-	2,6	

Kapton, Upilex-R, Upilex-S : polyimides ; PEEK : poly(aryl ether ether ketone) ; PES : poly(aryl ether sulfone) ; U-PS : bisphenol A type Udel poly(aryl sulphone) ; U-Polymer : poly(aryl ester)

Tableau II-2 Rendement gazeux pour des polymères aromatiques sous irradiation Gamma sous vide d'après SEGUCHI¹⁷

Il est à noter que les rendements gazeux sont de bons indices de résistance aux radiations. De plus, l'analyse des gaz est une technique très sensible à la dégradation des polymères par rapport à des caractérisations mécaniques¹⁸. Elle peut en plus renseigner sur la nature des processus de dégradation. En effet, les polymères ayant un fort rendement radiochimique en hydrogène ont une tendance marquée à réticuler sous l'action des radiations¹⁹.

Dans certains cas, les produits volatils résultent de l'élimination de groupements voisins sur le squelette de la chaîne. Cette élimination donne généralement naissance à une double liaison. Quand le nombre de doubles liaisons formées devient important, celles-ci finissent par être conjuguées, l'échantillon se colore²⁰.

Dans le cas des forts débits de dose, les produits volatils formés n'ont pas toujours le temps de diffuser hors du matériau. Il peut alors arriver que les

¹⁷ EI SAYED A. HEGAZY, T. SASUGA, T. SEGUCHI, Polymer, vol 33, n° 14, 2897-2903, 1992

¹⁸ C. GIORI, T. YAMAUCHI, Journal of Applied Polymer Science, vol 29, p 237-249, 1984

¹⁹ EI SAYED A. HEGAZY, T. SASUGA, T. SEGUCHI, Polymer, vol 33, n° 14, 2904-2910, 1992

²⁰ R. CLOUGH, « Radiation resistant Polymers », Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, New York, 1988

contraintes internes générées par l'accumulation des gaz provoquent l'apparition de microfissures, initiatrices de la rupture du matériau.

II.1.c Destruction de cristallites :

Quand une rupture de liaison coupe le squelette carboné au sein d'une cristallite dans un polymère semi-cristallin, le radical formé peut soit rester sur place ou migrer vers la surface du cristal par un processus diffusionnel. Mais dans un cas comme dans l'autre, le taux de cristallinité diminue ce qui a été observé expérimentalement²¹.

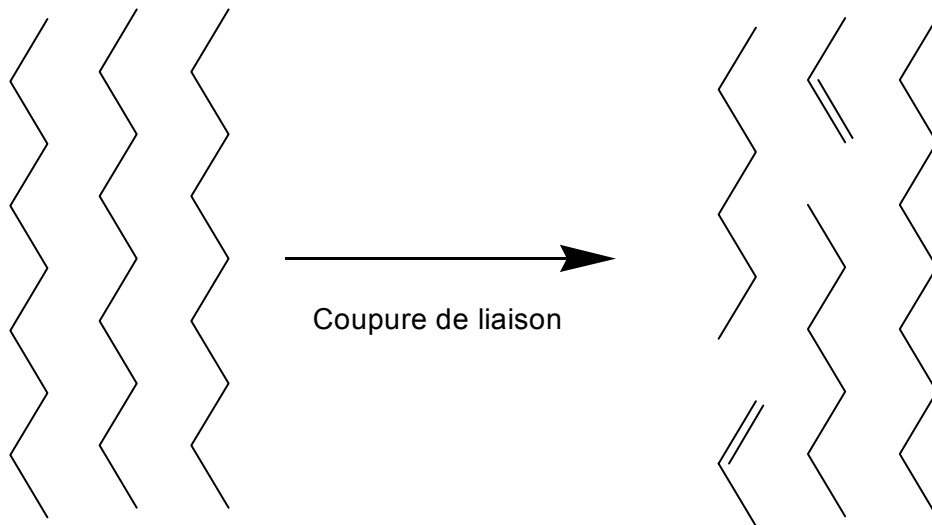


Figure II-5 Endommagement d'un cristal

Il est à noter que l'exposition d'un polymère semi-cristallin à des radiations est un des rares cas où on peut constater une dégradation de la phase cristalline au cours du temps.

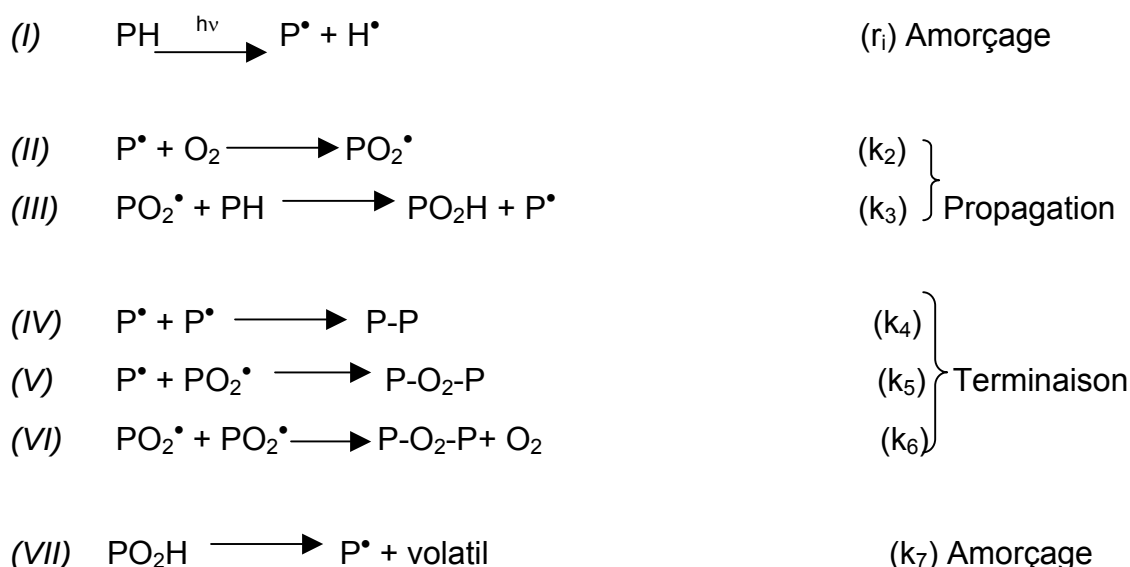
²¹ R.P KUSKY, Journal of Polymer Science, vol A1, n° 10, p 1745, 1972

II.2 Comportement des polymères sous irradiation sous atmosphère aérobie :

En présence d'oxygène lors des irradiations, la dégradation du polymère est décrite par un schéma d'oxydation radicalaire.

II.2.a Schéma standard d'oxydation :

L'oxydation d'un polymère PH est un processus radicalaire dont le schéma réactionnel type est le suivant :



où PH représente la chaîne macromoléculaire, $\text{P}^\bullet$ un macroradical, $\text{PO}_2^\bullet$ un radical peroxy, PO_2H un hydroperoxyde.

En premier lieu, on peut noter qu'en réagissant très rapidement avec les radicaux $\text{P}^\bullet$ ($k_2 \propto 10^8 - 10^9 \text{ l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)²², l'oxygène prévient partiellement ou totalement les réactions auxquelles les radicaux sont susceptibles de participer sous atmosphère anaérobie. Ainsi pour certains polymères, on peut observer une inhibition de la coupure β ou du couplage. Dans le premier cas, l'oxygène joue le rôle de stabilisant pour le polymère vis à vis de la coupure β comme dans le cas du PMMA. Dans le second cas, l'oxygène inhibe la réticulation, ce qui est le cas le plus

²² Y. KAMIYA, E. NIKI, "Aspect of degradation and stabilization of polymers", Elsevier Science, Amsterdam, 1978

général. L'oxygène joue donc un rôle prépondérant dans la mesure où il oriente la dégradation vers la coupure de chaîne et donc vers une fragilisation brutale.

Les réactions (I) à (VI) constituent le schéma réactionnel standard de BOLLAND²³. La réaction (VII) rend compte de la décomposition thermique des hydroperoxydes. Elle peut être assimilée à une réaction d'amorçage. L'ajout de cette décomposition au schéma standard conduit à un système chimique dit en boucle fermée²⁴ car la réaction génère son propre amorceur : l'hydroperoxyde.

Dans le cas d'un vieillissement purement radiochimique, la réaction (I) est l'étape d'amorçage unique. Cette réaction n'est pas chimiquement spécifique²⁵, contrairement à ce qui se passe lors d'un vieillissement thermique ou photochimique, où l'amorçage résulte de la décomposition de l'espèce la plus instable.

La vitesse d'amorçage est d'ordre zéro d'un point de vue cinétique et est liée au débit de dose par la relation²⁶ :

$$r_i = 10^{-7} \times G \times I \quad (I)$$

où G est le rendement radiochimique (en nombre d'actes pour 100eV) et I le débit de dose en Gy/s.

La cinétique chimique nous permet d'écrire le schéma complet suivant :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 2r_i - k_2 C[P^\bullet] + k_3 [PH][PO_2^\bullet] - 2k_4 [P^\bullet]^2 - k_5 [P^\bullet][PO_2^\bullet] + k_7 [POOH] \quad (II)$$

$$\frac{d[PO_2^\bullet]}{dt} = k_2 C[P^\bullet] - k_3 [PH][PO_2^\bullet] - k_5 [P^\bullet][PO_2^\bullet] - 2k_6 [PO_2^\bullet]^2 \quad (III)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_3 [PH][PO_2^\bullet] - k_7 [POOH] \quad (IV)$$

$$\frac{dC}{dt} = -[k_2 C[P^\bullet] - k_6 [PO_2^\bullet]^2] + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (V)$$

²³ J.L. BOLLAND, G. GEE, "Kinetics studies in the chemistry of rubber and related materials: II: the kinetics of oxidation of unconjugated olefins", Trans Faraday Society, 42, p 236, 1946

²⁴ X. COLIN, « Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques », thèse ENSAM, p 61, 2000

²⁵ F.A. MAKHLIS, "Radiation physics and chemistry of polymers", John Wiley and Sons, New York, p 132, 1975

²⁶ J. VERDU, L. AUDOUIN, Matériaux et Techniques, n° 3-4, p 31, 1997

où C est la concentration d'oxygène dans le polymère, D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le polymère et x la profondeur de la couche considérée dans l'épaisseur de l'échantillon (on considère, pour simplifier, le cas unidirectionnel de la diffusion).

L'équation (V) est en fait la deuxième loi de Fick à laquelle a été ajouté un terme de consommation d'oxygène. Cette équation est du type réaction/diffusion.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

à $t=0$, $[P^\bullet]=[PO_2^\bullet]=0$; $C=C_s$ pour tout x (C_s concentration d'oxygène à l'équilibre dans le matériau)

pour tout t , $C=C_s$ pour $x=+L/2$ et $x=-L/2$, L étant l'épaisseur de l'échantillon et l'origine des x étant prise au milieu de l'épaisseur

On peut distinguer deux grands régimes cinétiques limites, selon que l'amorçage est dominé par la réaction (I) ou la réaction (VII). Le premier régime sera appelé « radio » et le deuxième « thermo ».

II.2.b Estimation de la cinétique d'oxydation en régime « radio » :

En considérant que la température est assez basse et la période d'irradiation assez courte, on peut alors négliger la décomposition des hydroperoxydes (réaction (VII)). Nous avons affaire à l'ensemble des réactions (I) à (VI) qui constitue le schéma standard.

Dans les ouvrages classiques, on résout ce schéma à partir de trois hypothèses simplificatrices :

h1/ le système atteint rapidement un état stationnaire où la concentration en radicaux est constante.

h2/ $k_5^2 = 4k_4k_6$ ²⁷

h3/ la longueur de chaîne cinétique est très élevée, ce qui signifie qu'il y a beaucoup d'actes de propagation par acte de terminaison. Cela se traduit par :

$$k_3[PH](r_i/k_6)^{1/2} \gg r_i$$

²⁷ L. REICH, S. STIVALA, "Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins, kinetics and mechanisms", Marcel Decker, New York, p 31, 1969

Toutes ces hypothèses sont en fait des hypothèses ad hoc qui doivent être remises en cause lors de la mise au point finale d'un modèle cinétique. Notamment, GILLEN²⁸ contredit l'hypothèse h2. Il propose, à la place, l'inégalité suivante :

$$k_5^2 > 4k_4k_6$$

Le schéma cinétique basé sur ces trois hypothèses présente cependant l'intérêt d'avoir une solution analytique simple et d'indiquer correctement les tendances. On peut montrer que la vitesse de consommation d'oxygène est donnée par :

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{r_s r_0}{r_s + r_0} \text{ avec } r_s = k_3[PH] \left(\frac{r_i}{k_6} \right)^{1/2} \quad r_0 = k_2 C \left(\frac{r_i}{k_4} \right)^{1/2} \quad (VI)$$

$$\text{L'équation (V) peut être écrite}^{29} : r = \frac{\alpha C}{1 + \beta C} \quad (VII)$$

$$\text{avec } \alpha = k_2 \left(\frac{r_i}{k_4} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{k_3[PH]}{k_6} \left(\frac{k_6}{k_4} \right)^{1/2} \quad (VIII)$$

La vitesse de consommation d'oxygène varie donc en fonction de la concentration d'oxygène, C, selon la figure II-6 :

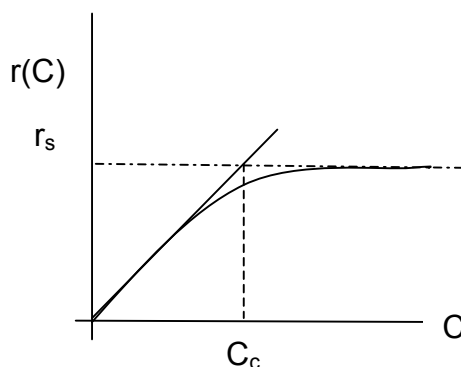


Figure II-6 Allure générale de la variation de $r(C)$ avec C dans le régime « radio »

L'allure de cette courbe a été vérifiée expérimentalement par DECKER³⁰ sur du polyoxyéthylène (POE) irradié sous forme de poudre par des photons gamma (figure II-7).

²⁸ K.T. GILLEN, J. WISE, R.L. CLOUGH, Polymer Degradation and Stabilisation, vol 47, p 149, 1995

²⁹ D.W. CLEGG, A.A. COLLYER, « Irradiation effects on polymers », page 164, Elsevier Applied Science, New York, 1991

³⁰ C. DECKER, Journal of Polymer Science, vol 15, p 781, 1977

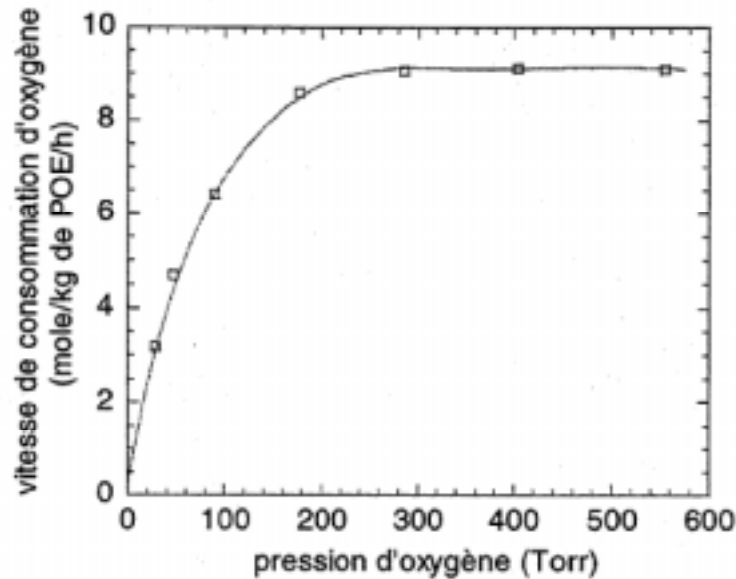


Figure II-7 évolution de $r(C)$ en fonction de la pression d'oxygène dans le POE³⁰

Cette courbe permet de définir une concentration C_c critique d'oxygène dans le matériau, séparant deux sous régimes :

pour $C < C_c$, la vitesse de consommation d'oxygène est proportionnelle à la concentration en oxygène : $r \sim \alpha C \rightarrow$ régime « radio » Contrôlé
 pour $C > C_c$, la vitesse de consommation d'oxygène est indépendante de la concentration en oxygène : $r \sim r_s = \text{constante} \rightarrow$ régime « radio » NonContrôlé

La valeur de la concentration critique d'oxygène est :

$$C_c = \beta^{-1} = \frac{k_3[PH]}{k_2} \left(\frac{k_4}{k_6} \right)^{1/2} \quad (IX)$$

On peut remarquer, par ailleurs, que la concentration d'équilibre d'oxygène, C_s , qui dépend uniquement des propriétés physiques du mélange polymère- O_2 et de la pression partielle p d'oxygène ($C_s = S \cdot p$ avec S coefficient de solubilité de O_2) peut être plus grande ou plus petite que la concentration critique C_c .

Dans le cas où C_s est supérieure à C_c alors la couche superficielle de l'échantillon est en régime « radio » NonContrôlé, c'est à dire non gouverné par la diffusion d'oxygène.

Dans le cas où C_s est inférieure à C_c alors la couche superficielle de l'échantillon est en régime « radio »Contrôlé, c'est à dire gouverné par la diffusion d'oxygène.

Ceci est important car en régime « radio »NonContrôlé, tous les radicaux P^* formés sont quasi instantanément transformés en PO_2^* : les réactions de terminaison (IV) et (V) peuvent être négligées par rapport à la réaction (VI). Si, d'autre part, des réactions importantes sur le plan pratique (par exemple, les coupures de chaînes) résultent d'un réarrangement des radicaux P^* , alors elles seront inhibées par l'oxygène comme dans le cas du PMMA.

En régime « radio »Contrôlé, par contre, il n'y a pas assez d'oxygène pour réagir avec tous les radicaux P^* formés, une partie d'entre eux donne lieu à des réactions anaérobies.

En fait, si l'échantillon est assez épais et le débit de dose assez élevé, les deux régimes vont éventuellement coexister : le régime « radio »NonContrôlé dans une couche superficielle plus ou moins épaisse et le régime « radio »Contrôlé dans les zones internes de l'échantillon.

La distribution des vitesses d'oxydation $r(C)$ va être directement déterminée par la distribution des concentrations C de l'oxygène dans l'épaisseur, laquelle va être régie par l'équation (IV) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - r(C) \quad (X) \quad \text{avec} \quad r(C) = \frac{\alpha C}{1 + \beta C}$$

Sauf coïncidence où $C_c \sim C_s$, on peut montrer que l'épaisseur de la couche oxydée (ECO) est de l'ordre de³¹ :

$$ECO = (D/k)^{1/2} \quad (XI)$$

où $k=r(C)/C$ et D est le coefficient de diffusion de l'oxygène à la température de vieillissement.

³¹ L. AUDUOIN, V. LANGLOIS, J. VERDU, J.C.M. DE BRUIJN, Journal of Materials Science, vol. 29, p 569, 1994

Dans le régime « radio » Contrôlé, on a vu que :

$$r(C) = \alpha \times C = k_2 \times \sqrt{\frac{r_i}{k_4}} \times C$$

or r_i est proportionnel au débit de dose, il vient donc que :

$$ECO = \sqrt{\frac{D}{k_2}} \times \left(\frac{k_4}{r_i} \right)^{1/4} \propto K \times I^{-1/4}$$

où K est une constante.

De même, dans le cas du régime « radio » NonContrôlé, $r(C)$ devient constante :

$$r(C) = r(s) = k_3 \times [PH] \times \sqrt{\frac{r_i}{k_6}}$$

L'épaisseur de couche oxydée peut alors être estimée par la relation :

$$ECO = \sqrt{\frac{D}{k_3 \times [PH]}} \times \left(\frac{k_6}{r_i} \right)^{1/4} \propto K' \times I^{-1/4} \quad (XII)$$

avec $K' = \text{constante}$

On constate que dans les deux régimes l'épaisseur de la couche oxydée est une fonction croissante de la diffusivité de l'oxygène et lentement décroissante du débit de dose. Ceci explique l'influence fondamentale du débit de dose sur le degré de dégradation, en atmosphère oxydante, d'un polymère. La température joue également un rôle via son influence sur le coefficient de diffusion de l'oxygène qui est thermiquement activé et sur k_3 les autres constantes de vitesse ayant une énergie d'activation faible ou nulle.

La figure II-8 illustre l'influence du débit de dose sous air sur l'évolution relative de la force à rupture pour des fibres de poly(éthylène) pour différentes doses^{32,33}.

³² H. WILSKI, Kunststoffe, vol 53, p 862, 1960

³³ H. WILSKI, Kunststoffe, vol 58, p 18, 1968

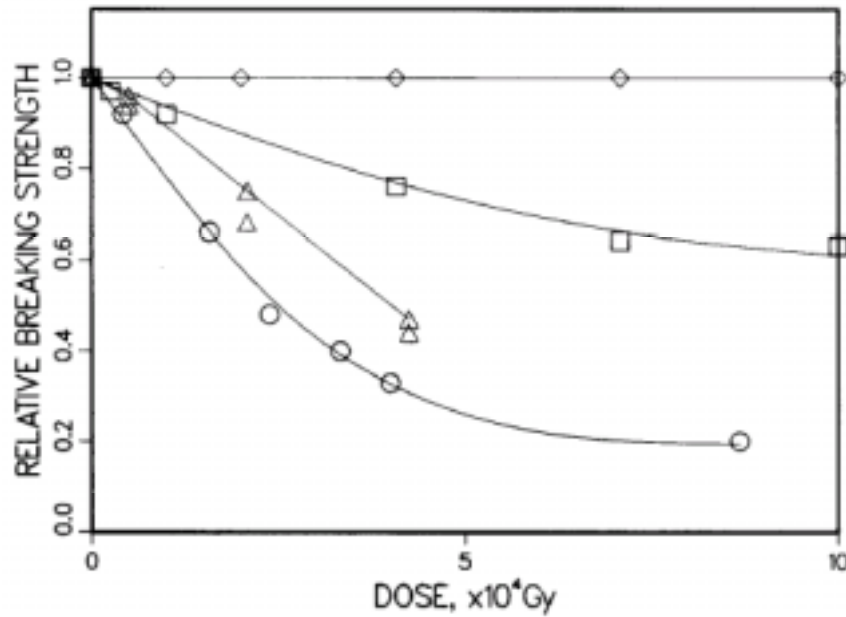


Figure II-8 Evolution de la force à rupture de fibres de PE sous irradiation sous air pour différents débits de dose (◇=10⁶ Gy/h, □=2.10³ Gy/h, Δ=44 Gy/h, ○=4 Gy/h)^{32,33}

II.2.c Estimation de la cinétique d'oxydation en régime « thermo » :

Lorsque l'exposition se produit à température relativement élevée (plus de 100°C), le polymère peut se dégrader essentiellement par thermooxydation, c'est à dire qu'après un certain temps d'induction, la réaction (VII) devient beaucoup plus importante que la réaction (I) en ce qui concerne la production de radicaux.

Dans ce cas l'hypothèse d'une longue chaîne cinétique n'est plus valable, la vitesse de consommation d'oxygène s'écrit :

$$r(C) = k_2 \times C \times [P^*] - k_6 \times [PO_2^*]^2$$

En posant les hypothèses de faible taux de conversion de [PH] et d'état stationnaire, Colin³⁴ a montré que cette vitesse prenait la forme :

$$r(C) = 2R_{r0} \times \frac{\beta C}{1 + \beta C} \times \left[1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right] \text{ où } \beta = \frac{k_2 k_6}{2k_5 k_3 [PH]} \quad R_{r0} = \frac{k_3 [PH]^2}{k_6} \quad (\text{XIII})$$

³⁴ X. COLIN, « Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques », thèse ENSAM, p 67, 2000

II.2.d Carte débit de dose/température :

Lors d'un vieillissement radiochimique, il est donc primordial de déterminer le facteur limitant dans le processus d'oxydation et de savoir quel régime gouverne la dégradation du polymère. Dans cette optique, il a été développé une méthodologie reposant sur une carte (débit de dose, température). Le but est de délimiter les domaines correspondant à un régime cinétique donné, c'est à dire l'ensemble des conditions pour lesquelles on peut appliquer la même loi cinétique. Ceci conduit à différencier les domaines où prédominent respectivement la radio-oxydation et la thermo-oxydation et, à l'intérieur de ces domaines, les sous domaines où le vieillissement est respectivement homogène et hétérogène.

Dans le cadre d'une étude de vieillissement accéléré, ces cartes permettent, d'un point de vue méthodologique, de valider les conditions d'accélération. Il faut en effet que le point des conditions naturelles et celui du vieillissement accéléré se situent dans le même domaine afin de garantir la représentativité du vieillissement accéléré. Malheureusement, ce type de validation d'un vieillissement n'est que rarement réalisé car il nécessite de réaliser de nombreux essais à plusieurs débits de dose et températures.

Ces cartes se présentent de la manière suivante (figure II-9):

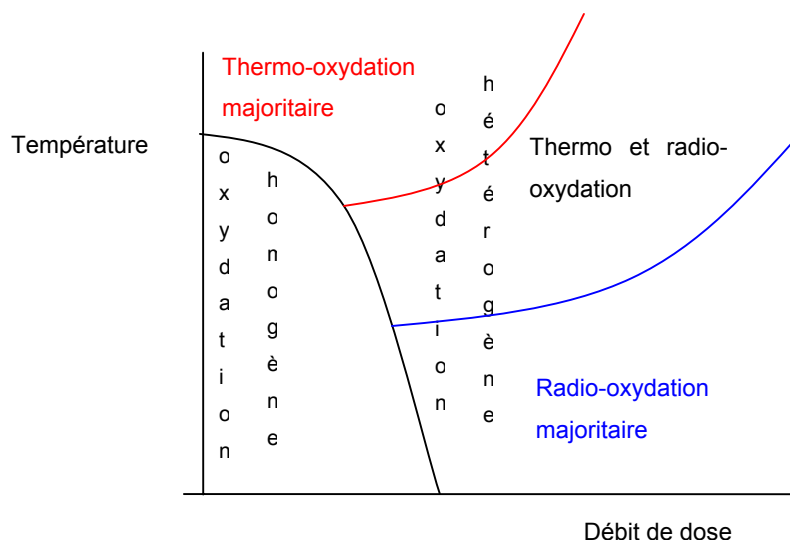


Figure II-9 Allure d'une carte (débit de dose, température)

II.2.e Effets post irradiation :

L'irradiation d'un polymère crée de nombreuses espèces réactives dont certaines peuvent avoir des durées de vie très longues. C'est notamment le cas des

radicaux libres piégés dans des zones cristallines ou de faible mobilité. Après l'arrêt des irradiations, ces espèces peuvent réagir avec l'oxygène atmosphérique diffusant au sein du matériau et amorcer une nouvelle réaction radicalaire en chaîne. Ceci a déjà été observé expérimentalement³⁵. Les hydroperoxydes accumulés pendant l'irradiation peuvent également se décomposer thermiquement et, là encore, amorcer une nouvelle oxydation du polymère.

Le graphe II-12 donne un exemple d'effet post-irradiation pour un échantillon de PVC irradié à 60 kGy avec un débit de dose de 44 Gy/h. L'évolution relative post-irradiation de l'élongation à rupture en traction a été enregistrée pour plusieurs températures. Des échantillons non irradiés exposés aux mêmes températures ne montrent pas d'évolution significative de leurs propriétés à rupture. L'effet post-irradiation a été attribué à la décomposition des hydroperoxydes formés au cours de l'irradiation³⁶.

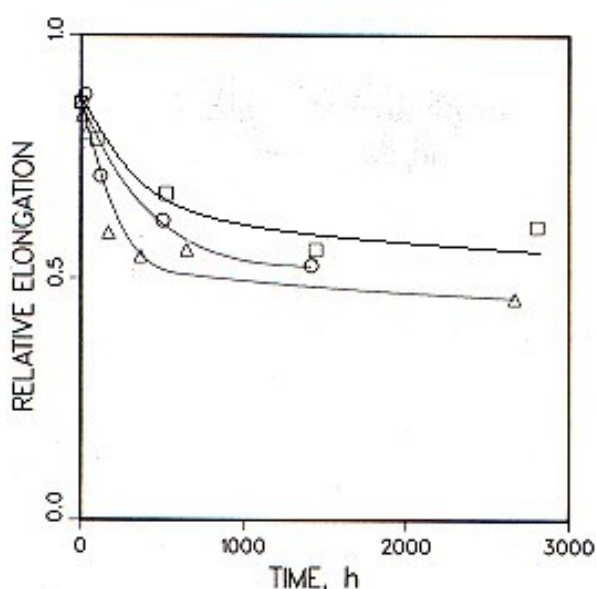


Figure II-5 Evolution post irradiation de l'élongation relative d'échantillons PVC à différentes températures³⁶ ($\square=60^{\circ}\text{C}$, $\circ=70^{\circ}\text{C}$, $\Delta=80^{\circ}\text{C}$)

³⁵ A. CHARLESBY, « Atomic radiation and polymers », Pergamon Press, Paris, chapitre 12, 1960

³⁶ R.L. CLOUGH, K.T. GILLEN, Journal of Polymer Science ; Polymer Chemistry Edition, vol 19, p 2041, 1981

III Résistance des polymères aux rayonnements :

La résistance des polymères aux rayonnements est conditionnée par la présence dans leur structure de groupements chimiques intrinsèquement résistants aux radiations et également par leur résistance à l'oxydation.

III.1 Groupements chimiques et facteurs de stabilité aux rayonnements :

La fonction chimique reconnue comme la plus stable aux radiations est le groupement aromatique. Ce groupement, après excitation, retourne à l'état fondamental avec un très faible taux de coupure de liaison. Cette propriété est attribuée à la délocalisation des électrons π qui répartissent l'énergie absorbée sur un nombre important de liaisons.

Pour estimer cet effet, il est intéressant de comparer les rendements radiochimiques du poly(styrène) et du poly(éthylène)³⁷ (tableau III-1) :

Rendement Radiochimique	Poly(styrène)	Poly(éthylène)
G(H ₂)	0,03	3,9
G(S)	0,01	0,2
G(X)	0,05	1

Tableau III-1 Rendement radiochimique du PS et du PE

Il a été constaté que les rendements gazeux des polymères aromatiques étaient cent à mille fois inférieurs à ceux des polymères aliphatiques¹⁹. SEGUCHI et SASUGA ont testé la résistance de nombreux polymères aromatiques aux radiations dans les années 1980^{17,38,39,40}. Ils retirent de leur étude le classement suivant en terme de structures chimiques radiorésistantes (figure III-1) :

³⁷ W.W. PARKINSON, R.M. KEYSER, « Radiation chemistry of macromolecules », M. DOLE Edition, Academic Press, New York, vol II, chapitre 5, 1973

³⁸ T. SASUGA, N. HAYAKAWA, K. YOSHIDA, M. HAGIWARA, Polymer, vol 26, 1039, 1985

³⁹ T. SASUGA, A. HAGIWARA, Polymer, vol 32, 402, 1990

⁴⁰ T. SASUGA, T. SEGUCHI, Journal of Material Science, vol 24, 1570, 1989

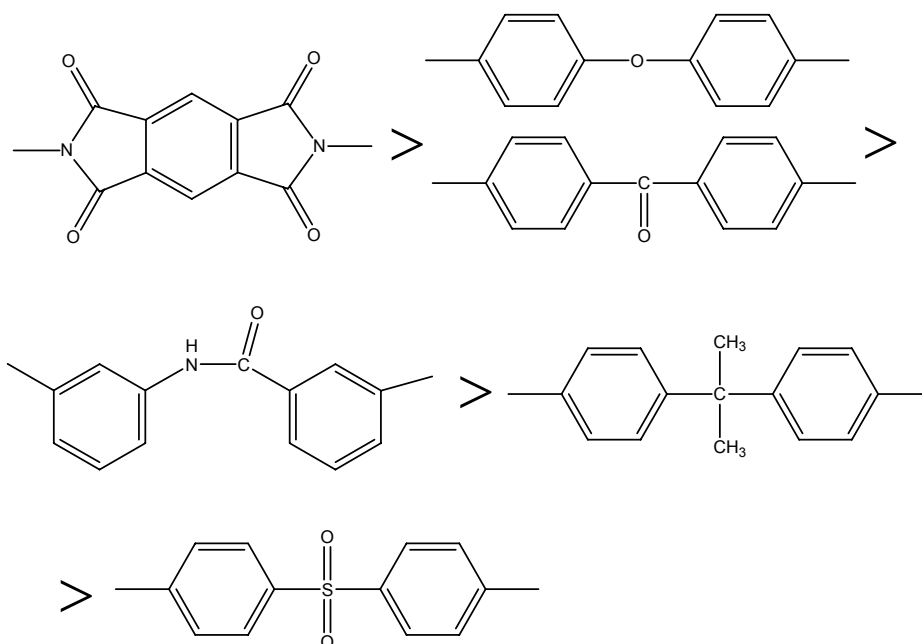


Figure III-1 Classement des structures radiorésistantes

L'effet stabilisant des groupements aromatiques a également été mis en évidence dans la famille des polymères siliconés. Le tableau III-2 donne le rendement radiochimique de réticulation lors d'irradiation électronique à température ambiante en fonction de la nature des substituants⁴¹ :

	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$	$[-\text{Si}(\text{CH}_3)\phi\text{O}-]_n$	$[-\text{Si}\phi_2\text{O}-]_n$
G(X)	2,48	0,25	0,07

Tableau III-2 G(X) en fonction de la structure chimique

Un autre paramètre qui gouverne le comportement radiochimique des polymères est l'aptitude des radicaux libres formés durant l'irradiation à participer aux mécanismes de dégradation. Toute diminution de la mobilité de ces radicaux libres entraîne une meilleure résistance aux rayonnements. Ceci inclut la rigidité des chaînes dans le cas général mais aussi la cristallinité, la taille et morphologie des sphérolites pour les polymères semi-cristallins. DOLE⁴² a estimé la fraction de radicaux libres initialement formés après irradiation à 77 K qui n'ont pas réagi pour plusieurs polymères à différentes températures (tableau III-3) :

⁴¹ A.A MILLER, « The radiation chemistry of macromolecules », M. DOLE Edition, Academic Press, New York, vol II, chapitre 10, 1973

⁴² M. DOLE, Radiation Physics and Chemistry, vol 31, p 595, vol 32, p 191, 1988

Polymère	Température (°C)	Fraction de radicaux non réagis
LLDPE Trempe	60	0,36
LLDPE Recuit	60	0,47
PP isotactique	-26	0,57
	-4	0,28
	-4	0,18 [P(H ₂)=550 Torr]
38% cis poly(butadiène)	-110	0,61 (24 kGy)
	-110	0,52 (61 kGy)
TGDDM-DDS [résine epoxy]	-120	0,41
ULTEM [poly(ether-imide)]	70	0,97
Poly(éthyl-méthacrylate)	20	0,017

Tableau III-3 Fraction de radicaux libres initiaux non réagis à différentes températures⁴²

On constate que la fraction de radicaux libres non réagis est très faible pour le Poly(éthyl-méthacrylate) amorphe. Au contraire, cette fraction est très forte pour le poly(éter-imide) très rigide. DOLE attribue cette différence de réactivité à la différence de mobilité moléculaire entre les deux polymères.

L'influence de la cristallinité sur le rendement radiochimique a été étudiée et en partie vérifiée par SEGUCHI sur le PEEK¹⁷. Les échantillons ont subi une irradiation gamma à 10 kGy/h sous vide à 30°C (tableau III-4).

Polymère	Dose (MGy)	G(Total) X10 ⁷	G(H ₂) X10 ⁷	G(CO) X10 ⁷	G(CO ₂) X10 ⁷	G(CH ₄) X10 ⁷
PEEK amorphe	0 (extrapolé)	54	14	6	24	0,31
	2,9	48	14	5,8	22	0,3
	7,4	35	12	6,5	12	0,2
	14,7	28	12	6,7	7,1	0,23
	25	21	9,3	6,6	4,6	0,16
PEEK semi cristallin	0 (extrapolé)	39	6,4	12	4,3	0,15
	3,5	33	7,5	12	6	0,18
	8,1	25	6,3	12	5,5	0,14
	15,5	20	6,2	9	3,5	0,15

Tableau III-4 Comparaison G(gaz) entre PEEK amorphe et semi-cristallin

III.2 Groupements chimiques radiosensibles :

Les liaisons carbone-chlore et carbone-fluor sont reconnues sensibles aux radiations. Ceci limite fortement l'utilisation en milieu radiatif de deux polymères industriels, le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE).

La figure III-3⁴³ donne l'évolution relative de l'allongement à rupture du PVC pour différents débits de dose. Les irradiations sont de type gamma sous air à 60°C.

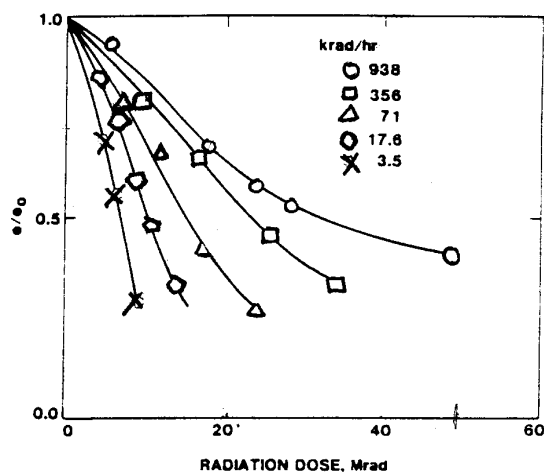


Figure III-2 Evolution relative de l'allongement à rupture du PVC pour différents débit de dose

⁴³ R.L.CLOUGH, K.T. GILLEN, Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, vol 19, 2041, 1981

On constate que l'allongement relatif à rupture est divisé par deux pour des doses inférieures à 400 kGy.

De plus, il se produit lors de la dégradation radiochimique du PVC un dégagement d'acide chlorhydrique avec un rendement radiochimique assez élevé⁴⁴ : $G(\text{HCl}) \approx 50$ à 80°C

Le PTFE quant à lui se fragilise très rapidement sous irradiation. HEDVIG⁴⁵ rapporte une diminution de l'allongement à rupture de 129% à 10% pour une dose de 100 kGy sous vide.

Dans le poly(oxyméthylène), la liaison C-O-C montre un caractère fragile avec un rendement radiochimique de coupure de chaîne élevé⁴⁶ : $G(\text{S})=11,1$. Egalement, il est établi depuis longtemps que les carbones de type quaternaire sont sensibles aux radiations. Par exemple, SEGUCHI⁴⁰, après analyse des gaz émis sous irradiation gamma ou électronique, conclut que le groupement isopropylidène est sensible aux radiations.

III.3 Facteurs de sensibilité à l'oxydation :

L'oxydabilité d'un polymère dépend essentiellement de deux facteurs. Le premier est relié à la facilité d'arracher un hydrogène de la chaîne dans la réaction de propagation du processus d'oxydation. Le deuxième facteur est lié à la vitesse de terminaison : plus celle-ci est élevée, plus la réaction d'oxydation est limitée.

L'oxydabilité peut être quantitativement traduite par le rapport :

$$\frac{k_3 \times [\text{PH}]}{\sqrt{k_t}}$$

où [PH] représente la concentration d'hydrogène arrachable.

⁴⁴ G. PALMA, M. CARENZA, Journal of Applied Polymer Science, vol 14, p 1737, 1970

⁴⁵ P. HEDVIG, Journal of Polymer Science : Part A-1, vol 7, p 1145, 1969

⁴⁶ M. DOLE, « Radiation chemistry of macromolecules », M. DOLE Edition, Academic Press, New York, vol II, p 190, 1973

La réactivité des hydrogènes donc leur vitesse d'arrachement dépend directement de l'énergie de dissociation de la liaison C-H⁴⁷. il est alors possible d'établir un classement des sites oxydables⁴⁸ (tableau III-5) :

Stabilité	Groupe	Energie de liaison (kJ/mol)
Instable	CH en α d'hétéroatome (N, O)	<377
	CH allylique	<377
	CH tertiaire	≈377-382
± Stable	CH secondaire	≈395
Stable	CH primaire	≈406-418
	CH aromatique	>450

Tableau III-5 Sensibilité des H à l'oxydation⁴⁸

Ce classement permet d'avoir une idée des sites oxydables et de leur concentration au sein du polymère.

IV Choix bibliographique d'un matériau organique :

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de notre recherche bibliographique en vue de la sélection d'une résine organique. Après l'analyse du cahier des charges et l'établissement de nos critères de sélection, nous passons en revue différentes familles de résines thermodures, en soulignant leur adéquation avec le cahier des charges retenu.

Notre volonté par rapport à cette sélection est de retenir la résine intrinsèquement la plus résistante aux rayonnements. L'idée directrice est d'obtenir un matériau polyvalent selon le type de renforts utilisés (fibres de verre, de carbone, mica...) sur la base d'une résine. Etant donné que ces renforts sont insensibles aux rayonnements, la ruine d'un matériau composite résulte de la dégradation de la matrice organique. En conséquence, le choix d'une résine très résistante assure une durée de vie accrue pour des matériaux composites.

⁴⁷ Y. KAMIYA E. NIKI, „Aspects of degradation and stabilization of polymers“, Elsevier Science, Amsterdam, 1978

⁴⁸ X. COLIN, « Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques », thèse ENSAM, p 42, 2000

IV.1 Analyse du cahier des charges :

Le cahier des charges édité pour le matériau organique spécifie une température de travail maximale de 120°C.

Les rayonnements ionisants sont de type Gamma uniquement, le flux neutronique est jugé négligeable. La dose totale sur une période de 4 ans est de l'ordre de 70 MGy. Le débit de dose est de 2 kGy/h.

L'atmosphère gazeuse est susceptible de comporter des vapeurs nitreuses et une humidité relative de l'ordre de 50%. Les propriétés diélectriques de la résine doivent être élevées et couplées à une bonne ténacité.

Le critère de fin de vie requis est une température de transition vitreuse inférieure à la température de travail.

A la vue des contraintes imposées au matériau, le choix de la résine prend en compte en premier lieu la résistance aux radiations Gamma et la tenue en température puis en second lieu la tenue chimique aux vapeurs oxydantes.

IV.2 Critères de sélection :

Comme déjà évoqué dans le paragraphe précédent, il est maintenant établi que la tenue aux irradiations est fortement liée à la présence de groupes aromatiques dans la structure moléculaire du polymère. Ces groupes sont également reconnus pour améliorer les performances mécaniques à haute température des matériaux.

Dans cette optique, un des premiers critères retenu pour le choix d'une résine est son taux d'aromaticité. Il sera exprimé en masse de groupements aromatiques pour cent grammes.

En ce qui concerne la tenue en température, le critère utilisé est la température de déflexion sous charge HDT (Heat Distorsion Temperature). Cette température, dont les conditions de mesure sont définies par des normes internationales, est la température pour laquelle un échantillon soumis à une contrainte de flexion constante atteint une flèche déterminée. Le critère est choisi de

manière à ce que la HDT soit la température de ramollissement, proche de la transition vitreuse.

Pour la résistance aux agressions chimiques (vapeur d'eau et vapeurs nitreuses), nous utiliserons les données disponibles de la littérature.

Enfin, nous avons également pris en compte dans notre choix final des critères d'approvisionnement, toxicologiques et de mise en oeuvre.

Cependant, une des difficultés rencontrées au cours de cette étude bibliographique pour comparer différents matériaux est la multiplicité des paramètres expérimentaux et des moyens de caractérisation. Dans les expériences de vieillissement radiochimique, chaque manipulateur choisit un type d'irradiation, une dose, un débit de dose, une température, une atmosphère et caractérise l'évolution de ses échantillons par des tests mécaniques, électriques, de rejet de gaz.... Il n'existe pas de consensus sur une méthodologie. D'où une grande diversité de résultats dont la comparaison directe n'est pas toujours aisée.

Notre démarche de sélection consiste à choisir une résine résistant intrinsèquement aux contraintes citées ci dessus (ou au plus grand nombre à défaut de toutes), sans avoir recours à différents types d'adjuvants, stabilisants, antirads... L'utilisation de ces composés amènerait des difficultés de formulation et rendrait très complexe la compréhension des phénomènes de dégradation.

Nos résultats sont donnés ci-dessous en passant en revue les caractéristiques de chaque famille de résines thermodures, présélectionnées en raison de leur aromaticité, à savoir les phénoliques, les polyesters insaturés, les vinyl esters, les époxy, les époxy novolaques et les polyimides.

IV.3 Examen des différentes familles de résine :

IV.3.a Résines phénoliques :

Les résines phénoliques sont obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde en milieu alcalin. Après réaction, un réseau tridimensionnel s'est formé, constitué par des ponts méthylènes. Le motif d'une résine phénol-formol est donné dans la figure IV-1.

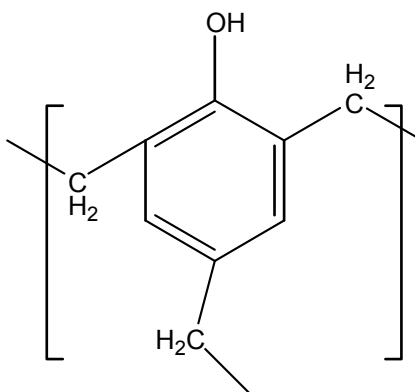


Figure IV-1 Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique

L'inconvénient de la synthèse par condensation des résines phénoliques est la production d'eau lors de la réticulation. Ce produit de réaction est très difficile à éliminer totalement. Il reste souvent des poches d'eau liquide dans le matériau. Ceci amène une hétérogénéité des propriétés d'usage, ce qui est très gênant sur un plan pratique. De plus, dans le cadre d'une étude de recherche, il se pose souvent des problèmes de répétabilité de comportement entre différentes éprouvettes.

Le taux d'aromaticité pour cent grammes de cette résine est 70,5.

En raison de cette forte valeur, les phénoliques montrent une très bonne tenue en température. Leur température de déflexion se situe aux alentours de 180°C. Elles ne se décomposent que vers 300°C.

Par contre, elles ne résistent pas aux acides oxydants, tel que l'acide nitrique⁴⁹.

Leur comportement sous irradiation a été étudié par WILSKI dans le cadre d'une étude à long terme⁵⁰. WILSKI et son équipe ont passé en revue la résistance aux radiations de la plupart des résines thermodures sur des périodes de plus de dix ans. Ils ont travaillé avec deux régimes d'irradiation. Un à très fort débit de dose sous vide (irradiation électronique, 100 MGy/h), un à très faible débit de dose (irradiation Gamma, 14 Gy/h) sous air. Les échantillons ont reçu des doses allant jusqu'à 10 MGy.

Ils retirent de leurs expériences que les résines phénoliques subissent majoritairement des coupures de chaînes sous irradiation, ce qui a pour conséquence de diminuer leur température de déflexion (cf tableau IV-1).

⁴⁹ M. CHEVALIER, « Monographie Techniques de l'ingénieur – les phénoplastes », vol 3, A3435, p10

⁵⁰ H.P GILFRISH, S. ROSINGER, H. WILSKI, Radiation Physics Chemistry, vol 38, n° 5, p 431, 1991

Dose (Gy)	Force de Flexion. (relative)	Température Déflexion.(°C)
Haut débit de dose		
0	/	170
10^5	1	160
10^6	1	147
10^7	0,83	114
Faible débit de dose		
0	/	170
10^5	1	160
10^6	0,90	147
10^7	(0,67)	(114)

Tableau IV-1 Variations radio-induites des propriétés mécaniques pour des résines phénoliques type 15-1309 chargées de fibres d'amiante d'après Wilski⁵⁵ (les valeurs entre parenthèses sont des estimations)

L'importante diminution de la température de déflexion avec la dose ainsi que la présence d'eau de condensation au cœur du matériau et la faible tenue aux acides oxydants sont des points négatifs pour le choix de ce type de résine au vu de notre approche.

IV.3.b Résines polyester insaturé :

Ces résines sont obtenues en plusieurs étapes. Un monomère polyester insaturé est synthétisé par polycondensation entre un anhydride d'acide et un diol. Ce monomère est ensuite mélangé à un monomère le plus souvent styrénique. La polymérisation finale de la résine résulte de la copolymérisation entre le monomère et les insaturations du monomère pour conduire à la formation d'un réseau tridimensionnel.

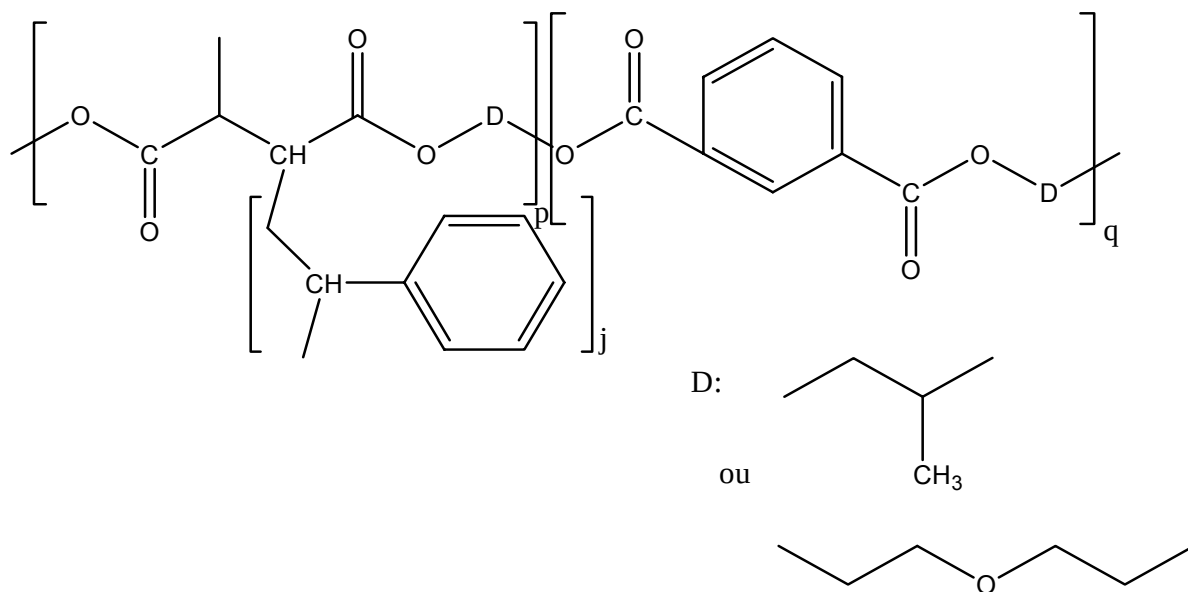


Figure IV-2 Unité constitutive de répétition d'une résine polyester insaturé

En général, le taux massique de styrène est d'environ 40%, les indices p et q sont voisins de 1, j de 3. Dans ces conditions, le taux d'aromaticité pour cent grammes de cette résine est 45,3.

D'un point de vue chimique, ces résines sont sensibles à l'hydrolyse et sont attaquées par les acides oxydants⁵¹.

Leur température maximum d'usage est de l'ordre de 130°C⁵² ou inférieure, mais comme les résines phénoliques, leur température de déflexion diminue fortement sous irradiation⁵³. Pour un polyester insaturé type 802 (produit HOECHST) avec une température de déflexion initiale de 140°C, celle ci chute à partir de 1 MGy, pour atteindre environ 100°C pour une dose de 10 MGy. Ce phénomène semble indiquer que, comme pour les résines phénoliques, les coupures de chaînes sont prépondérantes dans les polyesters insaturés. Mais, en parallèle de cette diminution de la température de déflexion, WILSKI constate une augmentation du module de flexion ainsi qu'une diminution de la fraction soluble, ce qui est souvent interprété en terme de réticulation bien que cette hypothèse soit discutable. De nouvelles études seront nécessaires pour comprendre un tel comportement.

⁵¹ P. CANARD, « Monographie Techniques de l'ingénieur – les polyesters insaturés », vol 3, A 3445, p 13

⁵² J.P. TROTIGNON, J. VERDU, A. DOBRACGINSKY, M. PIPERAUD, « Précis de matières plastiques », Afnor, Nathan, p 138, 1996

⁵³ H WILSKI, Radiation Physics Chemistry, vol 39, n° 5, pp 407, 1992

Quoiqu'il en soit, les propriétés d'usage de ces résines sont incompatibles avec les contraintes imposées dans le cahier des charges. Ces résines ne peuvent donc pas être retenues.

IV.3.c Résines vinyl - ester :

Les résines vinyl ester sont obtenues par addition d'un acide acrylique ou méthacrylique sur une résine époxy, l'ensemble étant réticulé par le styrène (figure IV-3). Leur mécanisme de polymérisation est proche de celui des résines polyester insaturé, mais leurs caractéristiques se rapprochent plutôt de celles des résines époxy.

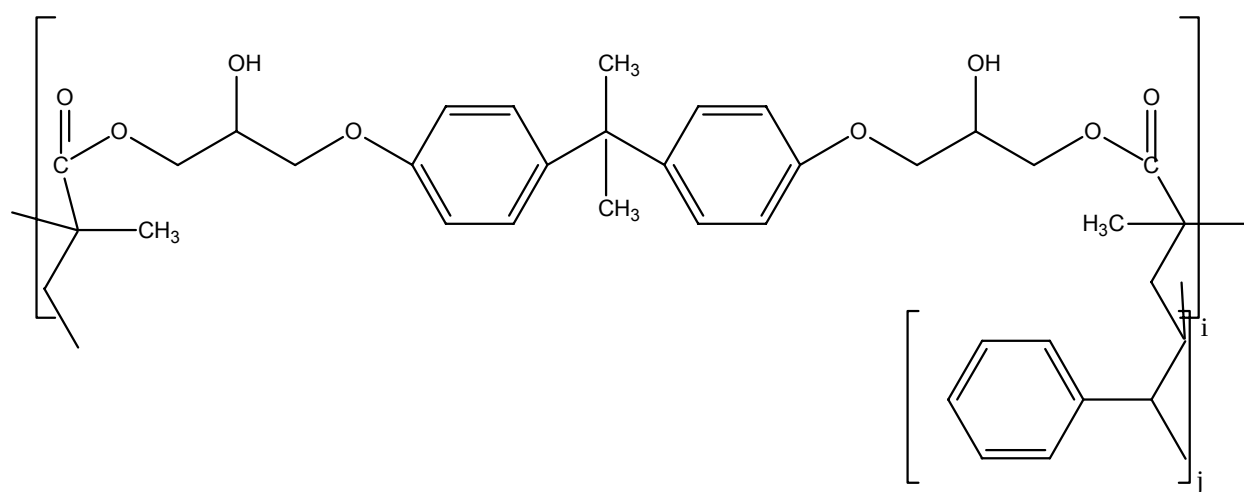


Figure IV-3 Unité constitutive de répétition d'une résine vinyl-ester

Comme pour les résines polyesters insaturés, le taux massique de styrène est de l'ordre de 40%, soit j égal à 5 pour la résine de la figure IV-3. Dans ce cas, le taux massique d'aromaticité pour cent grammes de résine est 51,8.

Ces résines ont des températures d'utilisation de l'ordre de 100 à 130°C. Cependant, bien qu'ayant une très bonne résistance aux agents chimiques, leur température maximale d'utilisation recommandée en présence de vapeurs nitreuses est de seulement 80°C⁵⁴.

Leur résistance aux radiations n'a pas été réellement étudiée mais il est reconnu que le carbone quaternaire présent dans le groupement méthacrylate est radio-sensible.

⁵⁴ G SCHNEIDER, « Monographie Techniques de l'ingénieur – les résines vinylesters », vol 3, A3450, p 9

La faible tenue en température de ces résines et la présence d'un groupement instable aux radiations au cœur de la chaîne excluent ce type de matériau de notre sélection.

IV.3.d Résines époxy :

Les résines époxy résultent d'une réaction de polyaddition entre un monomère époxydique et un durcisseur de type anhydride d'acide ou amine. Les monomères époxydiques commerciaux les plus aromatiques sont présentés ci-dessous.

Les résines novolaques sont constituées de noyaux phénoliques reliés par des ponts méthylènes, chaque noyau portant également un groupement époxy.

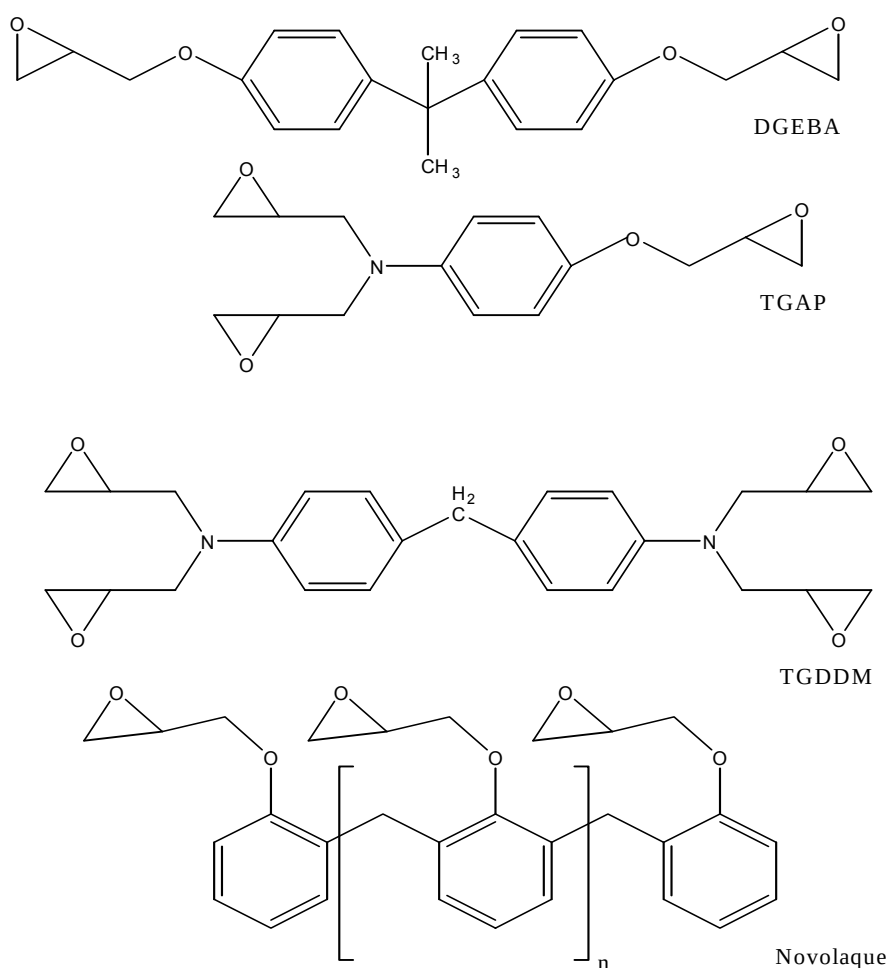


Figure IV-4 Monomères époxy courants

La réticulation fait intervenir un durcisseur anhydride ou amine.

Les durcisseurs anhydrides donnent des résines plus sensibles aux radiations⁵⁵ et à l'hydrolyse, moins performantes mécaniquement à haute température⁵⁶ que les résines époxyde-amine les plus performantes. Pour ces raisons, nous avons orienté notre choix de durcisseur vers les amines aromatiques dont les formules chimiques pour les plus courantes sont présentées figure IV-5.

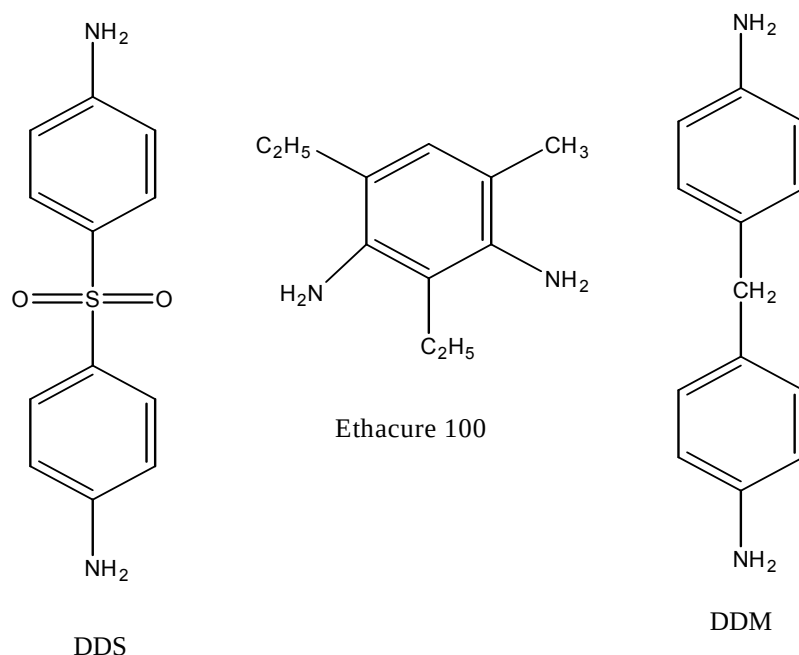


Figure IV-5 Durcisseurs amines aromatiques

Pour qu'une résine époxy présente une bonne résistance aux radiations, M. H. VAN DE VOORDE pose comme condition que la résine ait un équivalent époxy inférieure à 200⁵⁵ (l'équivalent époxy d'un monomère est le rapport entre sa masse molaire et le nombre de fonction époxy qu'il porte ; il est exprimé en g/éq). Cette condition doit être en plus couplée à un fort taux d'aromaticité.

Les résines époxy crésol novolaque ne remplissent pas ce critère, leur équivalent époxy (en g/éq) étant compris entre 200 et 250 (données CIBA pour les résines type ECN). Elles ne sont donc pas retenues pour notre sélection.

Le tableau IV-2 donne les taux d'aromaticité ainsi que les équivalents époxy des différentes résines époxy, novolaque et durcisseurs.

⁵⁵ M.H. VAN DE VOORDE, « Action des radiations ionisantes sur les résines époxydes », rapport du CERN, n° 70-10, p 72, 1970

⁵⁶ P. BARDONNET, « Monographie Techniques de l'ingénieur – les résines époxydiques », vol 3, A3465, p 6

Résine	Masse molaire (g/mol)	Fonctionnalité	Equivalent époxy (g/éq)	Taux d'aromatique pour 100g	Taux d'aliphatique pour 100g
DGEBA	340	2	170	44,7	55,3
TGAP	277	3	100	27,4	71,6
TGDDM	422	4	120	36	74
Tactix 742	460	3	160	49,6	50,4
Durcisseur					
DDS	230	4	/	66,1	33,9
Ethacure	178	4	/	41,0	59,0
DDM	198	4	/	76,8	23,2

Tableau IV-2 Caractéristiques monomères époxy et durcisseurs

Les valeurs équivalent époxy sont tirées des fiches techniques des produits commerciaux de la marque CIBA. La résine Tactix 742 est une résine époxy novolaque haute performance, haute température (T_g proche de 300°C) dont la formule chimique est donnée dans la figure IV-6.

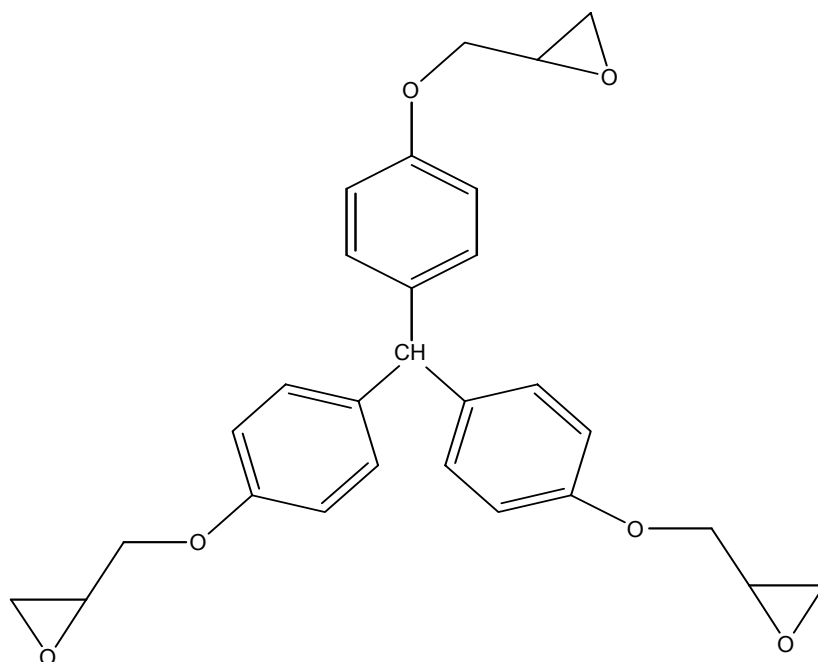


Figure IV-6 Monomère Tactix 742

Le tableau IV-3 présente les valeurs d'aromaticité pour les résines époxy réticulées avec les différents durcisseurs amines ainsi que, à titre indicatif, celles des autres types de résines.

Unité Constitutive de Répétition	Masse molaire (g/mol)	Taux d'aromatique pour 100g	Taux d'aliphatique pour 100g	Rapport aromatique/aliphatique
Durcisseur DDS				
DGEBA	1820	50,1	49,9	1
TGAP	1798	42,3	57,7	0,73
TGDDM	2608	46,6	53,4	0,87
Tactix 742	2530	54,1	45,9	1,18
Durcisseur ETHA				
DGEBA	1716	43,9	56,1	0,78
TGAP	1642	31,9	68,1	0,47
TGDDM	2400	37,5	62,5	0,6
Tactix 742	2374	47,6	52,4	0,91
Durcisseur DDM				
DGEBA	1756	51,3	48,7	1,05
TGAP	1702	44,6	55,4	0,81
TGDDM	2480	49	51	0,96
Tactix 742	2434	56,2	43,8	1,28
Autres résines				
Polyester insaturé	671	45,3	54,7	0,83
Vinyl ester	1027	51,8	48,2	1,07
Phénolique	105	70,5	29,5	2,39
Polyimide	408	54,9	45,1	1,22

Tableau IV-3 Taux d'aromaticité des différents types de résines réticulées

On peut constater, à partir de ce tableau, que les résines à base de DGEBA, Tactix et TGDDM offrent de meilleurs taux d'aromaticité par rapport aux résines à base de TGAP. Ces trois résines sont donc, a priori, les plus radio-résistantes.

Cependant, rappelons que les carbones de type quaternaire sont sensibles aux radiations. EGUSA propose même le classement suivant pour les matrices⁵⁷ : DGEBA<TGDDM. Il utilise comme critère de classement l'évolution de la contrainte à la rupture mesurée à basse température après une irradiation Gamma à température ambiante.

Ces résultats nous amènent à exclure les résines de type DGEBA de notre sélection.

NARANONG a étudié le comportement mécanique de composites TGDDM/DDM Fibres de Carbone sous irradiation Gamma et électronique sous vide⁵⁸. Il conclut que la contrainte à la rupture et le module d'Young de ce type de composite sont peu affectés pour des doses supérieures à 10 MGy.

Dans ses campagnes d'irradiation, le CERN a irradié des composites TGDDM/DDS Fibres de Carbone à des hauts débits de dose, jusqu'à 50 MGy⁵⁹. Le module de flexion, la contrainte et la déformation à la rupture restent constants même pour les doses les plus élevées.

Ce type de composite est donc extrêmement radio-résistant.

Malheureusement, les résines époxy/amine (en particulier du type TGDDM) sont connues pour absorber d'importantes quantités d'eau (jusqu'à 10% en masse) en atmosphère humide, ce qui influe énormément sur leur température de transition vitreuse. La chute estimée de Tg est de 10 Degrés centigrades par pour-cent d'eau absorbée.

⁵⁷ S. EGUSA, Radiation Physics Chemistry, vol 37, n° 1, p147, 1991

⁵⁸ R.E. FORNES, J.D. MEMORY, N. NARANONG, Journal of Applied Science Polymer, vol 26, p2061, 1981

⁵⁹ M. TAVLET, A. FONTAINE, H. SCHONBACHER, « Compilation of radiation damage test data », part II, 2nd edition : Thermoset and thermoplastic resins, composite materials, CERN 98-01 , p41, 1998

MORRIS rapporte une chute de la température de transition vitreuse de 62°C pour une résine TGDDM/DDS après une immersion de 14 jours dans de l'eau à 27°C⁶⁰. La Tg de cette résine passe de 190°C à 130°C.

Cette chute importante de température de transition vitreuse écarte les résines à base de TGDDM pour notre sélection.

Les résines type Novolaque sont classées parmi les plus résistantes aux effets des radiations. M. H. Van de Voorde les privilégie même par rapport aux autres époxy sur des critères d'émission de gaz⁶¹.

Bien qu'elles n'absorbent pas autant d'eau que les époxy, notre démarche est de sélectionner une résine très aromatique et à très haute Tg. Ceci afin que même après absorption de quelques pour-cent d'eau, la température de travail reste très inférieure à la Tg de la résine.

Dans cette optique, la résine époxy novolaque Tactix 742 associée au durcisseur diamino-diphényl sulphone (HT 976 de chez CIBA) présente toutes les qualités requises. Sa valeur en équivalent époxy (en g/éq) est inférieure à deux cents. Son taux d'aromaticité (54,1%) est le plus élevé de la série époxy/novolaque. CIBA, dans sa documentation technique, spécifie une température de transition vitreuse proche de 300°C. Après quatorze jours dans l'eau bouillante, son gain en poids est inférieur à 5%. Ce qui abaisse sa Tg aux environs de 250°C, soit plus de 100°C au delà de la température de travail spécifié dans le cahier des charges. Cette résine remplit donc tous les critères de tenue en température et aux radiations.

Concernant les durcisseurs, le plus résistant est le diamino-diphényl méthane⁶² (DDM). Mais, pour des raisons de toxicité, ce produit est appelé à être retiré du marché dans les années à venir. Notre choix s'oriente donc vers le durcisseur diamino-diphényl sulphone (DDS). Celui ci, bien que légèrement moins résistant au niveau de son motif central SO₂ par rapport au motif CH₂ du DDM,

⁶⁰ A.N. NETRAVALI, R.E FORNES, R.D GILBERT, J.D MORRIS, Journal of Applied Science Polymer, vol 29, p 311, 1984

⁶¹ M.H. VAN DE VOORDE, « Action des radiations ionisantes sur les résines époxydes », rapport du CERN, n° 70-10, p 86-87, 1970

⁶² D.W. CLEGG, A.A. COLLYER, « Irradiation effects on polymers », Elsevier Applied Science, New York, page 86, 1991

possède tout de même une très grande résistance aux radiations. Après étude sous irradiation électronique à très fort débit de dose, YAMAUCHI⁴⁹ conclut que la liaison carbone-azote dans une résine époxy/DDS est très stable aux radiations ionisantes.

Du point de vue de la résistance des résines novolaque aux agressions chimiques, nous n'avons pas de données chiffrées de la littérature. Cependant, les données collectées à propos des résines époxy font état d'une faible résistance à l'acide nitrique⁶³.

IV.3.e Résines polybismaléimides :

Ces résines sont obtenues en deux étapes. La première a pour but de synthétiser un monomère bismaléimide. Celui ci est le produit de la réaction entre l'anhydride maléique et une diamine aromatique. Dans la deuxième étape, sous l'action de la chaleur, en présence d'un excès de diamine aromatique, une réaction se produit entre les doubles liaisons du monomère et les fonctions amines qui s'additionnent pour former un réseau fortement réticulé.

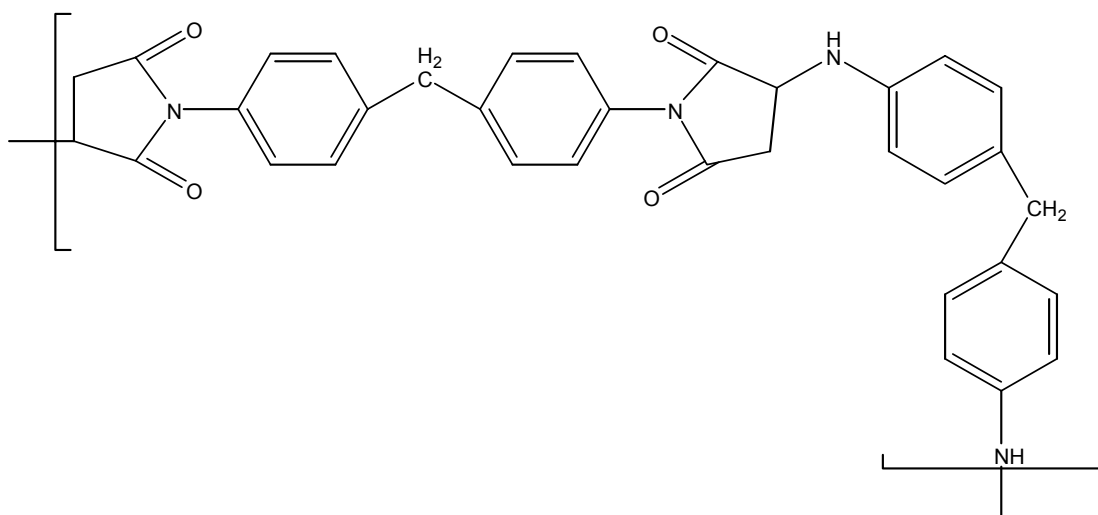


Figure IV-7 Unité constitutive de répétition d'une résine bismaléimide

Ces résines sont reconnues comme parmi les plus résistantes thermiquement et aux radiations grâce à leur concentration très élevée en noyaux aromatiques. Leur

⁶³ S. ONO, K. TSUDA, M. KUBOUCHI, T. NISHIYAMA, H. HOJO, Proceedings of ICCM-10, Whitstler, B.C, Canada, Microstructure, Degradation, and Design, vol VI, p215, 1995

taux massique d'aromaticité pour 100 g est de 54,6. Celui-ci leur procure des propriétés mécaniques exceptionnelles. A titre d'exemple, la résine Matrimid 5292 de chez CIBA a une température de déflexion de 275°C, sa Tg se situant vers 300°C.

EGUSA⁵² rapporte dans son étude comparative que les matrices polyimide sont plus résistantes aux radiations ionisantes que les époxy. NARANONG⁵³ montre que, comme les composites époxy/carbone, les polyimides/carbone ne subissent pas d'altération notable de leurs propriétés mécaniques pour des doses de 10 MGy.

Ces résines offrent également une bonne résistance aux agressions chimiques. Après sept jours dans de l'acide nitrique à 7%, la variation de masse est de 0,8%, une légère attaque superficielle est constatée⁶⁴.

L'inconvénient de ces matériaux réside dans leur difficulté de mise en œuvre.

Néanmoins, leurs excellentes propriétés thermo-mécaniques en font des candidats intéressants.

IV.4 Choix final d'un système monomère/durcisseur:

L'étude systématique de la résistance thermique, sous irradiation et chimique des matrices thermodures présélectionnées nous a permis de retenir deux familles de résines aptes à résister aux contraintes du cahier des charges :

les résines époxy novolaque

les résines polyimide

Plus précisément, notre choix s'est orienté vers la résine époxy novolaque Tactix 742. En effet, celle-ci présente, à priori, toutes les garanties de résistance thermique et radiative. De plus, sa mise en œuvre pour des pièces épaisses est plus aisée par rapport aux résines bismaléimides. Le durcisseur retenu est le diamino-diphényl sulphone, ce produit offrant une très grande résistance aux rayonnements.

Ces produits purs ont également l'avantage d'être distribués commercialement en France.

⁶⁴ M. CARREGA, « Monographie Techniques de l'ingénieur – les Polybismaléimides », vol 3, A3485, p

CHAPITRE B : PARTIE EXPERIMENTALE
--

I Mise en œuvre de la résine :

Nous avons débuté la mise en œuvre de notre matériau par l'analyse chimique de nos produits de base afin de nous assurer de leur structure et de leur pureté. A la suite de ces analyses, nous avons dû travailler sur la formulation de notre résine en vue de la mise en œuvre d'un matériau composite par voie humide. Enfin, nous avons caractérisé nos matériaux finaux chimiquement et mécaniquement.

I.1 Analyse des produits commerciaux de base:

Afin de nous assurer de la pureté des produits commerciaux livrés par CIBA, nous avons procédé à plusieurs analyses physico-chimiques. Nous avons cherché à confirmer la structure des produits et à révéler la présence éventuelle d'additifs. Les résultats de chaque analyse sont détaillés ci-dessous. Les spectres correspondants sont joints dans l'annexe A.

Le monomère Tactix 742 est le 3, 3', 3" Triglycidyl Ether Triphényl Méthane. Le durcisseur HT 976-1 est le Diamino Diphényl Sulphone (DDS).

I.1.a Monomère Tactix 742 :

Analyse enthalpique différentielle (DSC):

Les thermogrammes de nos produits ont été enregistrés à une vitesse de chauffe de 10 degrés centigrades par minute, sur un appareil METTLER TC 10A/TC15. L'enregistrement a été réalisé entre 20 et 350°C. Le produit subit une transition vitreuse à 46°C et commence à se décomposer à partir de 300°C. Aucun pic remarquable n'a été détecté.

Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier:

Le spectre a été obtenu par la méthode de la réflexion totale atténuée (ATR), en utilisant un cristal de diamant. Il a été procédé à l'accumulation de 100 enregistrements avec une résolution de 2 cm⁻¹, sur un spectromètre à Transformée de Fourier BRUKER Equinox 55.

Fonction phényl:

bandes entre 3100 et 3000 cm^{-1} vibration d'élongation des CH aromatiques

bandes à 1607 et 1506 cm^{-1} vibrations d'élongation du cycle

bande à 832 cm^{-1} vibration hors du plan des CH caractéristique de la substitution para du cycle

Fonctions éther et époxy:

bandes à 1235 et 1030 cm^{-1} vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique de la liaison CO

bande à 914 cm^{-1} vibration d'élongation du cycle oxirane

Nous retrouvons bien les bandes caractéristiques des fonctions attendues, aucune bande étrangère n'est observée.

Résonance Magnétique Nucléaire:

Pour chaque produit, nous avons enregistré des spectres en RMN du proton et du carbone 13, sur un spectromètre Bruker AVANCE 200 MHz. Le produit est passé en solution en utilisant le dichlorométhane deutérié comme solvant.

RMN du proton:

Le spectre acquis révèle plusieurs différences par rapport à celui obtenu par simulation à l'aide du logiciel ACD/XNMR. Certains massifs de pics de faible amplitude ne sont pas attribuables avec les informations disponibles.

RMN du carbone 13:

A nouveau, nous retrouvons expérimentalement en plus des pics calculés par simulation quelques pics non attribuables avec les informations disponibles.

L'analyse par RMN du monomère semble indiquer la présence d'espèces minoritaires.

Afin de lever le doute sur ces pics RMN non attribués, nous avons utilisé la chromatographie d'exclusion stérique (CES) pour préciser la nature de ces constituants minoritaires.

Chromatographie d'Exclusion Stérique:

Le chromatogramme obtenu indique la présence de deux pics, un majoritaire à la masse molaire moyenne en poids de 412 g/mol en équivalent polystyrène dû au monomère et un second, de faible intensité, à la masse molaire moyenne en poids de 984 g/mol en équivalent polystyrène. Ce deuxième pic est interprété comme étant le dimère du monomère.

Analyse chimique:

Nous avons dosé les fonctions réactives du monomère pour déterminer le nombre d'équivalents époxy par gramme. Le dosage des fonctions époxy par potentiométrie à l'aide de l'acide perchlorique conduit à une valeur en équivalent par kilogramme de 6,19, valeur proche de celle théorique du produit pur (6,52 éq/kg). Cette faible différence est compatible avec la présence de dimères, à hauteur de 8 pour-cents molaire.

A la lumière de ce nouveau résultat, nous avons repris les données RMN en simulant le spectre du dimère. Le nouveau spectre simulé rend alors compte de plusieurs pics non attribués. Il reste cependant une incertitude quant à la structure exacte de cette espèce, ce qui pourrait expliquer la présence de pics toujours non attribuables.

Nous pouvons donc conclure que le monomère est exempt d'additif. Seule une faible présence de dimères a pu être établie concernant le monomère Tactix 742.

*1.1.b Durcisseur HT-976 :**Analyse enthalpique différentielle (DSC):*

Nous avons réalisé un balayage entre 20 et 250°C. Un pic de fusion apparaît à 177°C, comme prévu dans les fiches techniques. Par contre, nous constatons la présence d'un faible pic à 85°C, qui pourrait être dû à un changement de variété allotropique.

Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier:

Le spectre du produit a été obtenu à l'aide d'une pastille KBr dosée à 0,2%, avec une accumulation de 32 enregistrements à 2 cm^{-1} , entre $4000\text{ et }400\text{ cm}^{-1}$, sur un spectrophotomètre à Transformée de FOURIER BRUKER Equinox 55.

Nous retrouvons les bandes caractéristiques des fonctions amine, phényl et sulfone.

Fonction amine:

bandes à $3455\text{ et }3365\text{ cm}^{-1}$, élongation NH en mode symétrique et antisymétrique

bande à 1632 cm^{-1} déformation NH

bande à 1279 cm^{-1} vibration d'élongation CN

Fonction phényl:

bandes $3100\text{ et }3000\text{ cm}^{-1}$ vibration d'élongation des CH aromatiques

bandes à $1591\text{ et }1497\text{ cm}^{-1}$ vibrations d'élongation du cycle

bande à 833 cm^{-1} vibration hors du plan des CH, caractéristique de la substitution para

Fonction sulfone:

bandes à $1279\text{ et }1147\text{ cm}^{-1}$ vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique du motif SO_2

bande à 547 cm^{-1} vibration de cisaillement du motif SO_2

Les principales bandes du spectre du produit correspondent bien aux fonctions attendues, le produit semble pur, dans la limite de détection de la technique.

Résonance Magnétique Nucléaire:

Pour chaque produit, nous avons enregistré des spectres en RMN du proton et du carbone 13, sur un spectromètre BRUKER AVANCE 200 MHz. Le produit est analysé en solution, dissous dans du DMSO deutérié.

RMN du proton:

Le spectre fait apparaître 3 massifs, dont les intégrations révèlent qu'ils contiennent chacun quatre protons. Les massifs centrés en 6,5 et 7,45 ppm correspondent aux protons aromatiques. Le massif large situé à 6 ppm est caractéristique des NH_2 . Ce spectre est conforme au produit.

RMN du carbone 13:

Après calcul par simulation des déplacements chimiques des carbones, on s'attend à obtenir quatre massifs aux alentours de 153,9 ppm, 129,1 ppm, 128,1 ppm, 115 ppm. Le spectre enregistré est conforme à nos prévisions, le durcisseur semble très majoritaire.

Au final, l'ensemble des analyses amène à la conclusion que le durcisseur HT976-1 est d'une pureté tout à fait acceptable dans les limites de détection des techniques utilisées.

En conclusion, les deux produits commerciaux sont d'une pureté chimique acceptable pour notre besoin.

I.1.c Caractérisations du mélange monomère/durcisseur :

Suite à ces caractérisations initiales des constituants de base, nous avons déterminé les paramètres qui gouvernent la mise en oeuvre du mélange monomère/durcisseur.

Chaleur de polymérisation :

La chaleur de polymérisation d'un mélange stœchiométrique époxy/amine a été déterminée par analyse enthalpique différentielle sur un appareil METTLER TC 10A/TC15 avec une rampe de 10°C/min. La réaction débute vers 170°C. La chaleur de réaction est d'environ 73 kJ/mol.

Viscosité et temps de gel:

L'évolution générale de la viscosité en fonction du temps d'une résine thermodure lors de sa mise en oeuvre est donnée par la courbe I-1 :

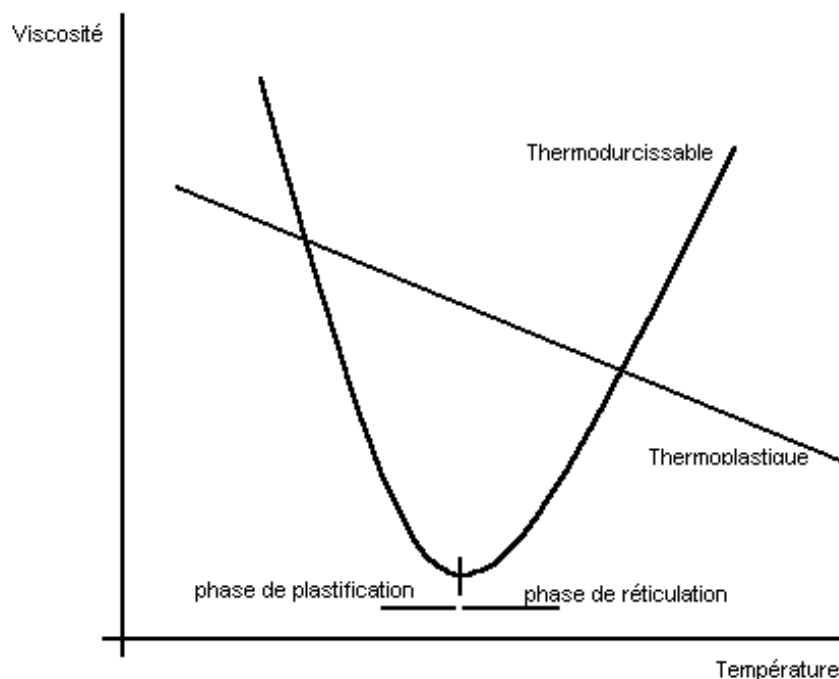


Figure I-1 Evolution de la viscosité lors d'un essai à température programmée⁶⁵

La difficulté consiste à déterminer la température idéale pour laquelle la résine a une viscosité compatible avec les procédés de mise en œuvre avec un temps de gel suffisamment long à l'échelle de la mise en forme des composites.

Dans le cas de la mise en œuvre d'un matériau composite par pré-imprégnation, une viscosité de l'ordre de 0,1 à 0,2 Pa.s est nécessaire avec un temps de gel supérieur ou égal à une heure.

Pour évaluer la température de travail, nous avons mesuré la viscosité de la résine à plusieurs températures. Les résultats sont indiqués dans le tableau I-1:

Température (°C)	70	90	110	120
Viscosité (Pa.s)	18	2,5	0,6	0,3

Tableau I-1 Viscosité en fonction de la température (vitesse de cisaillement 50 s^{-1})

La température de travail doit être au moins de 120°C pour avoir une viscosité suffisamment basse. Le temps de gel du système à cette température a été déterminé à l'aide d'un viscosimètre pendulaire. Il est d'une demi-heure.

⁶⁵ G. Chrétien, « Matériaux composites à matrice organique », Technique et Documentation (Lavoisier), partie 4, 1986

Ces valeurs de couple (viscosité/temps de gel) sont incompatibles avec la mise en œuvre du composite. Nous avons donc adapté ces paramètres en travaillant sur la formulation de notre résine.

I.2 Formulation et mise en œuvre de la résine finale :

La solution préconisée par le fournisseur est d'utiliser un mélange de monomères (Tactix 742, Tactix 134). Ce deuxième monomère sert, en fait, de diluant réactif puisqu'il est liquide à température ambiante. Mais, la Tactix 134 est une résine époxy de type DGEBA (Diglycidil Ether de Bisphénol A) reconnue pour être peu radio-résistante.

Néanmoins, nous sommes restés dans l'idée d'utiliser un diluant réactif difonctionnel qui jouera le rôle de plastifiant interne. Ce diluant, par sa présence, diminuera la viscosité du mélange fondu et augmentera son temps de gel. Son caractère réactif doit permettre de l'incorporer dans la structure du réseau sans qu'il perturbe fortement celle-ci. Cette incorporation évitera toute perte par diffusion, exsudation...

Ce produit doit également répondre au cahier des charges retenu. A savoir, il doit être résistant aux radiations et à la température. Ces deux capacités de résistance sont étroitement liées à l'aromaticité du produit. Parallèlement, dans le cadre d'une future utilisation industrielle, il doit être accessible commercialement.

Au vu de ces critères, nous avons arrêté notre choix sur le Résorcinol Diglycidyl Ether que nous appellerons par la suite « résorcinol ». La formule chimique de ce produit est donnée ci dessous.

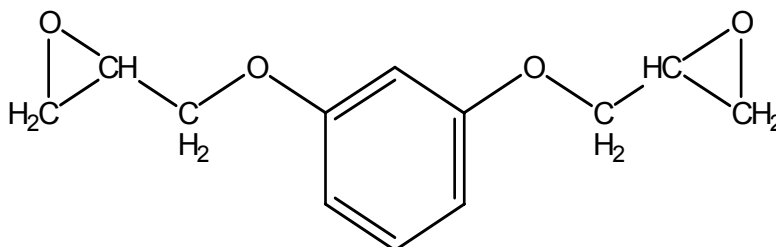


Figure I-2 Formule chimique du « résorcinol »

Plusieurs analyses physico-chimiques ont été réalisées afin de vérifier la structure et la pureté du produit commercial (tous les spectres sont donnés en annexe A):

Analyse chimique:

Le taux massique d'époxy a été déterminé par dosage à l'acide perchlorique. La valeur théorique du « résorcinol » pur est de 9,01 équivalents/kg. Le dosage nous renvoie une valeur de 8,45 équivalents/kg, soit une pureté proche de 94%. La nature la plus probable d'impureté est la forme dimérisée du « résorcinol ».

Chromatographie liquide haute pression:

Le produit a été passé en solution dans un solvant composé d'un mélange d'eau et d'acétonitrile à 50%, sur un appareil Waters 996 avec détection par barrette de diodes. Le chromatogramme présente un pic majoritaire représentant 92,4% en surface totale intégrée.

Chromatographie d'exclusion stérique:

Le produit a été analysé à l'aide d'un appareil Waters 717 avec détection par réfractomètre, en utilisant le tétrahydrofurane comme éluant. Un pic majoritaire représentant 94% en surface totale intégrée sort à la masse molaire moyenne en poids 185 g/mol en équivalent polystyrène. L'indice de polydispersité est égal à 1,05. La masse molaire exacte attendue est de 222 g/mol. Un second pic de faible amplitude apparaît à la masse molaire moyenne en poids 325 g/mol en équivalent polystyrène, qui pourrait correspondre à la forme dimérisée.

Résonance magnétique nucléaire:

Le spectre proton du produit a été enregistré sur un spectromètre BRUKER AVANCE 200 MHz, en utilisant l'acétone deutériée comme solvant. Le spectre enregistré est identique à celui obtenu par simulation à l'aide du logiciel ACD/XNMR. Les intégrations correspondent aux valeurs attendues. Seul un très faible pic à 1,10 ppm révèle la présence d'une espèce impure minoritaire.

Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier:

Le spectre du produit a été enregistré sur un spectromètre BRUKER Equinox 55 à l'aide d'une pastille KBr avec une accumulation de 32 spectres. Les bandes caractéristiques des différents groupements chimiques sont présentés:

fonction aromatique:

bandes entre 3100 et 3000 cm^{-1} vibration d'élongation des CH aromatiques

bandes à 1604 et 1493 cm^{-1} vibrations symétrique et antisymétrique du cycle

bandes à 769 et 688 cm^{-1} vibrations des CH aromatiques hors du plan, caractéristiques de la substitution méta du cycle

fonction éther:

bandes à 1290 et 1048 cm^{-1} vibrations antisymétrique et symétrique C-O-C

bandes à 862 et 845 cm^{-1} vibration d'élongation C-O-C d'éther aromatique

fonction époxy:

bande à 1264 cm^{-1} vibration symétrique C-O-C

bande à 1131 cm^{-1} vibration des CH_2 du cycle oxirane

bande à 908 cm^{-1} vibration du cycle oxirane

Le produit reçu présente une pureté tout à fait acceptable, de l'ordre de 94%.

La viscosité du mélange ternaire Tactix/« Résorcinol »/Durcisseur, le temps de gel de ce mélange ainsi que la température de transition vitreuse de la résine finale ont été les critères de choix pour valider la formulation du mélange.

Après plusieurs essais, nous avons arrêté notre choix sur un rapport stœchiométrique époxy/amine où les deux réactifs époxy sont en quantité équimolaire. Un kilogramme de résine contient 470,6 g de Tactix (1,02 mol), 227,3 g de « résorcinol » (1,02 mol) et 302,1 g de durcisseur (1,22 mol).

Il est important de noter que l'incorporation de ce diluant réactif modifie peu la structure du réseau macromoléculaire puisque la densité de réticulation théorique ne diminue que de 9,5%. Elle passe de 3,82 mol/kg à 3,46 mol/kg. Il en est de même pour l'aromaticité de la résine finale qui ne diminue que de 6,2%. Elle passe de 6,96 mol d'aromatique/kg à 6,53 mol d'aromatique/kg.

Ce mélange possède une viscosité de 0,3 Pa.s à 110°C avec un temps de gel de plus d'une heure ce qui le rend compatible avec la mise en œuvre par pré-

imprégnation. La température de transition vitreuse de la résine est de l'ordre de 250°C, soit 130°C supérieure à la température de travail spécifiée dans le cahier des charges.

Le comportement thermique du mélange ternaire est proche du comportement du mélange initial. La chaleur de réticulation de ce mélange est de 88,5 kJ/mol, (valeur proche de celle du mélange Tactix/durcisseur 73 kJ/mol). Le début de la réaction de polymérisation intervient vers 150°C (170°C pour le mélange initial).

Le cycle de cuisson de la résine a été défini à partir du thermogramme obtenu par DSC⁶⁶. Le cycle débute par deux paliers d'une demi-heure à 120°C et 150°C puis un palier d'une heure à 180°C, suivi d'un palier de deux heures à 250°C. De plus, pour pousser la réticulation, étant donnée la valeur élevée de la température de transition vitreuse annoncée par CIBA, nous avons ajouté un palier supplémentaire à 280°C. Nous cherchons ainsi à nous rapprocher du taux de conversion maximum théorique, afin d'avoir un état de référence du matériau bien défini. Le cycle complet est réalisé sous azote pour prévenir toute dégradation de la résine par oxydation. Les rampes de température ont été adaptées afin d'éviter toute exothermie durant la cuisson. La figure I-3 donne les relevés de température en fonction du temps dans l'étuve et dans un plot de résine de 30 grammes.

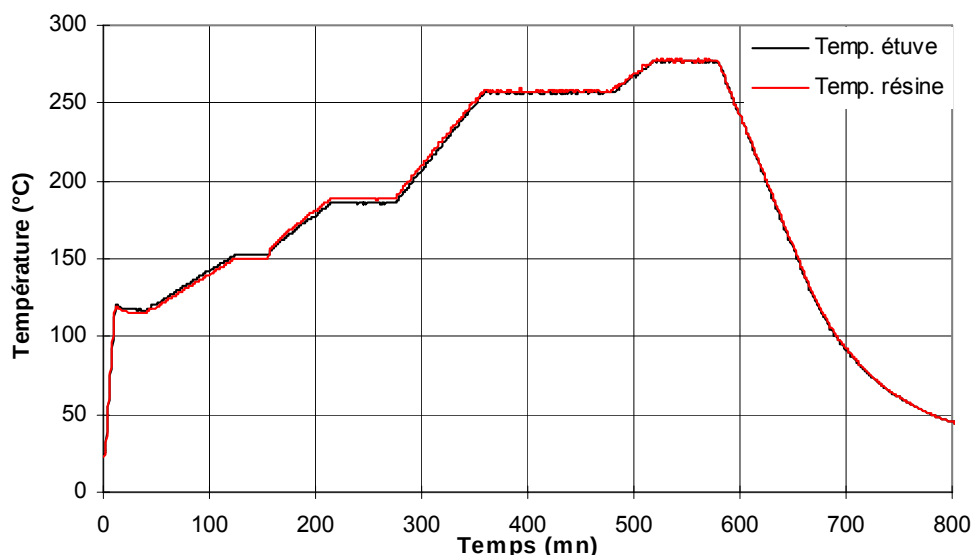


Figure I-3 Cycle de cuisson de la résine

⁶⁶ A. TCHARKHTCHI, E. GOUIN, J. VERDU, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, vol. 38, p 537, 2000

Après cuisson, aucune hétérogénéité n'apparaît à l'inspection visuelle des plaques translucides.

Le spectre DMA de la résine résultant du mélange des deux réactifs époxy possède une seule transition vitreuse. Il s'agit donc d'un matériau monophasé.

Les parties supérieures et inférieures d'un échantillon épais (15 mm) ont été analysées. Les spectres obtenus par spectroscopie infra rouge sont identiques. Des mesures de densité entre ces mêmes parties ne font pas apparaître de différence significative ($d=1,3$). Enfin, le thermogramme de réticulation présente un seul pic exothermique ce qui signifie que les deux réactifs époxy réagissent simultanément d'où l'homogénéité observée.

Toutes ces informations nous permettent de conclure que le matériau final est homogène chimiquement. Il n'y a pas de démixtion détectable par les techniques classiques entre les trois constituants.

Egalement, les thermogrammes enregistrés par analyse enthalpique différentielle n'indiquent aucune présence de pic exothermique de post-réticulation jusqu'à 300°C. La réticulation semble donc complète.

Une fois la formulation et le cycle de cuisson de la résine arrêtés, nous avons coulé cinq plaques de 40 cm de côté et de 5 mm d'épaisseur. Pour cela, nous avons mélangé, à 90°C sous sorbonne, 706 g de Tactix, 341 g de « résorcinol », 453 g de durcisseur. Après cuisson, ces plaques ont été usinées sous eau à l'aide d'outil de coupe au diamant pour fabriquer 600 éprouvettes de type parallélépipède de dimensions 60*10*3 mm.

II Techniques expérimentales :

Nous présentons dans ce paragraphe les techniques expérimentales qui nous ont permis de caractériser nos échantillons. Elles se répartissent en deux grandes catégories : les caractérisations chimiques d'un côté et mécaniques de l'autre.

II.1 Gravimétrie :

La gravimétrie demeure une des techniques les plus simples à mettre en œuvre pour suivre les effets de l'oxydation. Elle consiste à mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon au cours de son vieillissement dans un milieu oxydant. Cette technique ne sera utilisée que dans le cadre du vieillissement thermique.

Avant toute étude gravimétrique, les éprouvettes sont séchées dans un four à 100°C pendant 24 h. Elles sont ensuite pesées une première fois sur une balance METTLER AT 261 puis placées en vieillissement oxydant. Après vieillissement, les éprouvettes sont retirées à l'aide d'une pince et refroidies à l'air libre jusqu'à température ambiante. Elles sont ensuite pesées sur la même balance que précédemment.

II.2 Epaisseur de couche oxydée :

Nous avons utilisé deux techniques pour déterminer les épaisseurs de couche oxydée des échantillons vieillis : la microscopie optique et la spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER.

II.2.a Microscopie optique :

Nous observons la tranche des échantillons vieillis après enrobage et polissage afin de déterminer l'épaisseur de la couche oxydée. Les conditions expérimentales sont décrites ci-après :

Enrobage :

Dans un premier temps, les éprouvettes vieilles ont été découpées dans la direction transversale, afin que leur taille soit compatible avec l'enrobeuse de marque PRESI du laboratoire.

Les paramètres d'enrobage sont les suivants :

pression : 3 bars

température : 150°C

temps de chauffage : 10 min

temps de refroidissement : 5 min

Polissage :

Le polissage a été effectué sur une polisseuse PRESI. Afin d'obtenir un polissage suffisant pour l'observation des couches oxydées, différents feutres de polissages ont été utilisés. Le tableau II-1 définit ce mode opératoire.

Feutre de polissage	240 Mesh	400 Mesh	800 Mesh	1200 Mesh	6 μ m
Temps de polissage (min)	15	10	5	5	5

Tableau II-1 Conditions de polissage

Visualisation au microscope optique :

Le microscope que nous avons utilisé est un OLYMPUS PMG 3. Cet appareil a l'avantage de prendre comme surface de référence la surface polie, contrairement à un microscope classique. Pour chaque mesure, nous visualisons une épaisseur de couche oxydée à trois endroits différents de notre éprouvette. Nous déterminons ainsi une épaisseur moyenne.

II.2.b Spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER :

L'échantillon est abrasé manuellement par pas de 10 à 15 microns sur du papier de verre de rugosité 600 Mesh. L'épaisseur abrasée est mesurée à l'aide d'un micromètre numérique CADAR MS25RS. Après chaque abrasion, un spectre infra-rouge est enregistré en mode ATR monopoint avec un cristal de diamant sur un spectromètre BRUKER Equinox 55. 32 enregistrements sont accumulés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Le profil de la couche oxydée est assimilé à un profil de type exponentiel. Arbitrairement, l'épaisseur de couche oxydée est définie comme la profondeur à laquelle la hauteur du pic à 1725 cm^{-1} a diminué d'un facteur 2,718. La hauteur du pic est normalisée sur la hauteur du pic aromatique à 1600 cm^{-1} .

II.3 Spectroscopie RMN :

Les spectres des échantillons ont été obtenus sur un spectromètre BRUKER Ultra Shield 400 MHz en utilisant une séquence avec polarisation croisée (CP) et rotation à l'angle magique (MAS). La vitesse de rotation était fixée à 15 kHz, le temps de polarisation croisée à 2 ms. Une rampe de puissance (RAMP) était appliquée sur le canal carbone afin d'obtenir des spectres quantitatifs. Durant l'acquisition, les protons étaient découplés du signal carbone. 20000 enregistrements étaient

accumulés pour obtenir un spectre avec un rapport signal/bruit satisfaisant. Les échantillons étaient broyés à 77 K pendant 5 minutes pour être introduits dans des rotors de 4 mm.

II.4 Spectroscopie RPE :

Les spectres RPE ont été enregistrés sur un spectromètre VARIAN E9 avec les conditions suivantes :

puissance hyperfréquence 0,2 W

gain 500

modulation d'amplitude 1,25 G

nombre d'accumulations 5

Les échantillons étaient broyés manuellement à température ambiante. La quantité et la position des échantillons dans la cavité du spectromètre étaient fixes. Une double cavité et un échantillon de référence (Strong Pitch) étaient utilisés pour quantifier le nombre de radicaux libres. L'incertitude des valeurs quantitatives est de l'ordre de 20%.

II.5 Viscoélasticimétrie :

Les spectres de relaxation mécanique ont été obtenus sur un torsiomètre RDA III. Les conditions d'analyse sont :

fréquence 1 Hz

déformation 0,05%

rampe de température 5°C/min

La température de transition vitreuse est définie comme la température du point d'inflexion du module élastique.

II.6 Propriétés mécaniques à rupture :

Flexion trois points :

Les courbes charge/déplacement ont été enregistrées sur une machine INSTRON 4500 selon les spécifications de la norme NF T 51-00 :

résine :

distance entre appuis 50 mm

vitesse de traverse 1,5 mm/min

cellule de force 1 kN

nombre d'éprouvettes 3

Les dimensions des éprouvettes étaient mesurées avant essai à l'aide d'un pied à coulisse.

Les contraintes et déformations sont calculées selon les formules :

$$\varepsilon = \frac{6 \times e \times d}{L^2} \times 100$$

$$\sigma = \frac{3 \times F \times L}{2 \times e \times l^2}$$

où e est l'épaisseur de l'éprouvette, l la largeur, L la distance entre appuis, d le déplacement de la traverse, F la force appliquée.

II.7 Ténacité :

La ténacité a été déterminée en suivant les recommandations de la norme ISO 13586 à l'aide d'éprouvettes type SENB. Chaque essai comportait de 3 à 7 éprouvettes. Cependant, compte tenu de la difficulté à entailler la résine fragile, la condition liant la longueur de fissure à la largeur d'éprouvette pour la validité du test n'a pas été toujours respectée.

Les conditions expérimentales étaient :

distance entre appuis 40 mm

vitesse de traverse 10 mm/min

cellule de force 100 N

nombre d'éprouvette 3 à 7

III Caractérisation initiale de la résine :

Les caractérisations physico-chimiques de la résine confirme la structure attendue.

III.1.a Spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER :

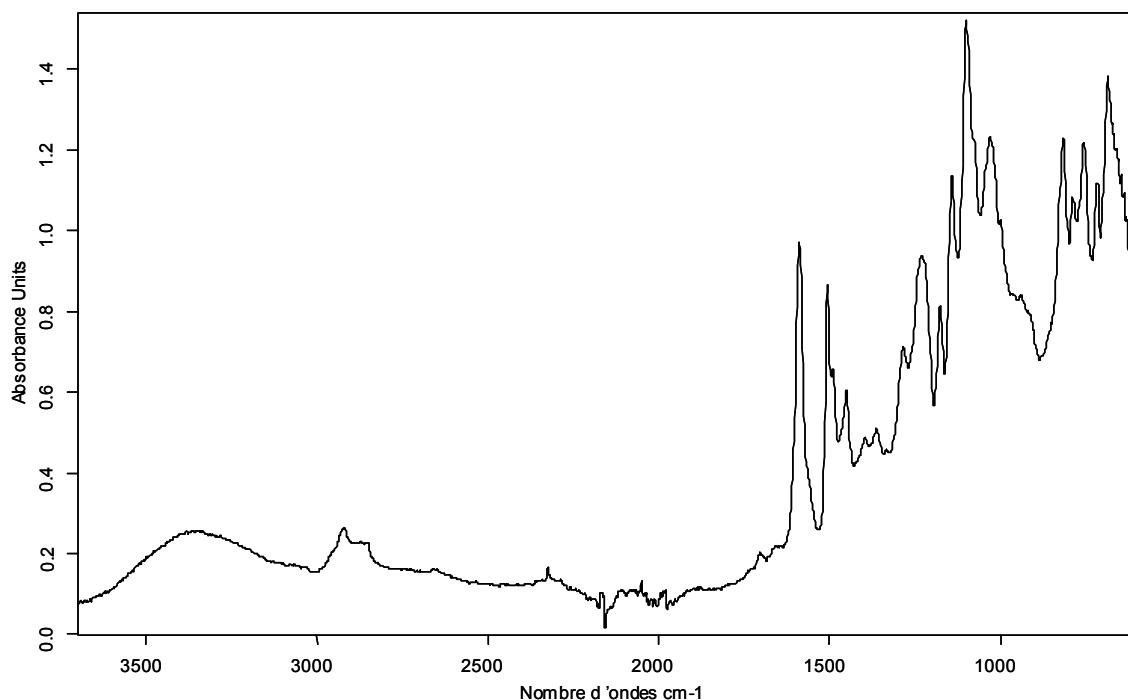


Figure III-1 Spectre IR de la résine initiale

On retrouve sur le spectre précédent les pics caractéristiques des différentes fonctions chimiques présentes dans la structure de la résine :

fonction aromatique :

bandes à 1592 et 1507 cm^{-1} vibrations symétrique et antisymétrique du cycle

bandes à 701 et 820 cm^{-1} vibrations des CH aromatiques hors du plan, caractéristiques de la substitution méta et para

fonction éther:

bandes à 1238 et 1038 cm^{-1} vibrations antisymétrique et symétrique C-O-C

fonction alcool :

bande large à 3400 cm^{-1} vibration d'élongation O-H

bande à 1102 cm^{-1} vibration d'élongation C-O de l'alcool secondaire

fonction sulfone :

bandes à 1283 et 1142 cm^{-1} vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique du motif SO_2 .

Il est à noter que les bandes caractéristiques des fonctions réactives époxy et amine ne sont plus présentes (disparition du pic époxy à 910 cm^{-1} et des pics amine à 1630 et 3450 cm^{-1}). Ceci indique que le taux de réticulation est proche de 100%.

III.1.b Résonance Magnétique Nucléaire :

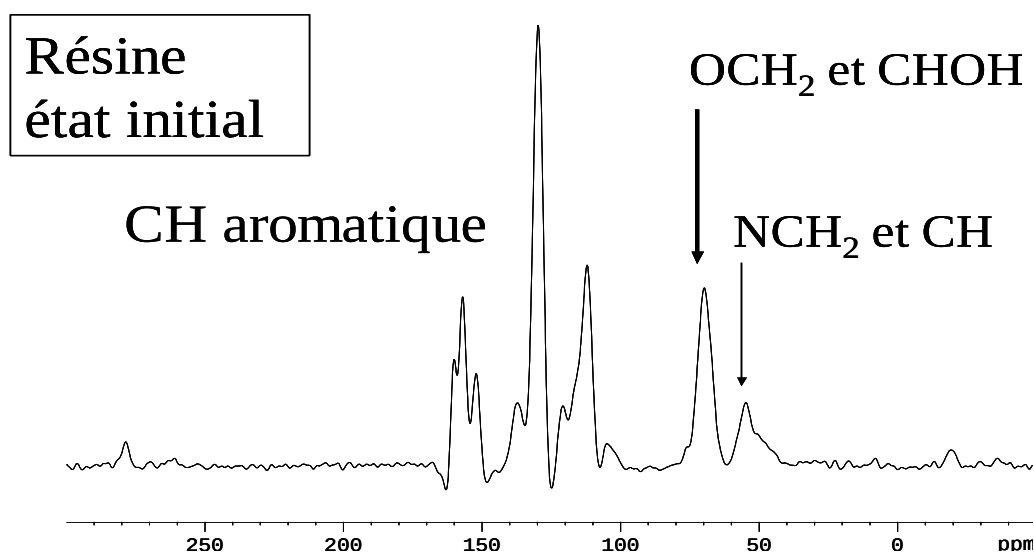
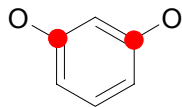
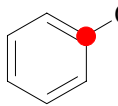
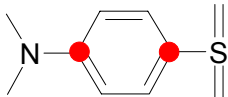
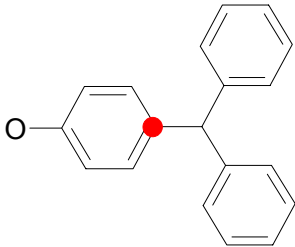
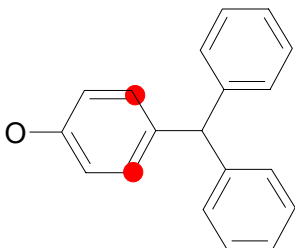
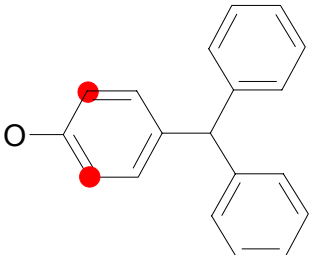
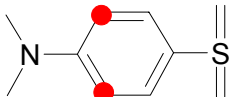
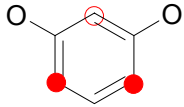
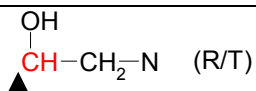


Figure III-2 Spectre RMN ^{13}C avec traitement gaussien de la résine initiale

L'attribution des différents pics a été faite par comparaison avec un spectre simulé à l'aide du logiciel ACD. Elle confirme la structure de la résine. Le rapport d'intégration des aires des pics aromatiques et aliphatiques renvoie une valeur proche de la valeur théorique : 0,38 (valeur expérimentale) pour 0,41 (valeur théorique). La RMN nous donne une analyse chimique structurale et quantitative de notre résine. Le tableau III-1 donne les valeurs des déplacements chimiques expérimentaux pour chaque type de carbone.

Carbones concernés	Déplacement chimique δ_{13C} (ppm)
 (R)	160,01
 (T)	156,96
 (DDS)	152,09
 (T)	137,20
 (T)	129,71
 (T)	120,769
 (DDS)	112,03
 (R)	104,88
 (R/T)	69,75

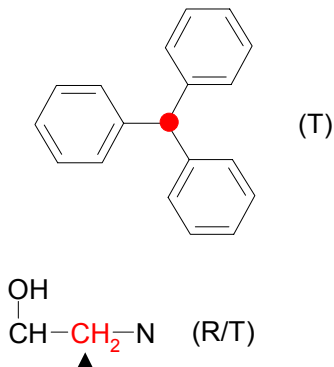
 (T) (R/T)	54,73
---	-------

Tableau III-1 Déplacements chimiques des carbones en RMN

III.1.c Résonance Paramagnétique Electronique :

Le spectre initial de la résine révèle la présence de radicaux libres. Ces radicaux se forment durant la phase de réticulation à haute température. Ceci a déjà été observé pour des résines époxy commerciales⁶⁷. Le spectre présente une raie unique, large (14 Gauss). La quantification de ces radicaux libres donnent une concentration de 10^{-4} mol de spin/l.

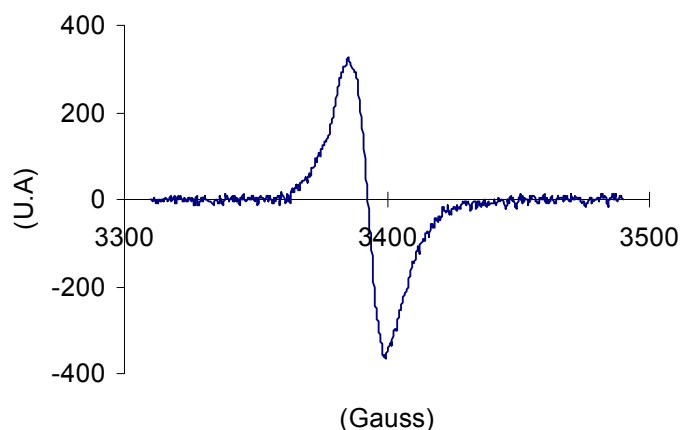


Figure III-3 Spectre RPE de la résine initiale

III.1.d Température de transition vitreuse et densité de réticulation :

La température de transition vitreuse de la résine déterminée par analyse mécanique dynamique est de l'ordre de 250°C.

⁶⁷ P.L. JAIN, Journal of Polymer Science, vol. XXXI, n° 122, p 210, 1958

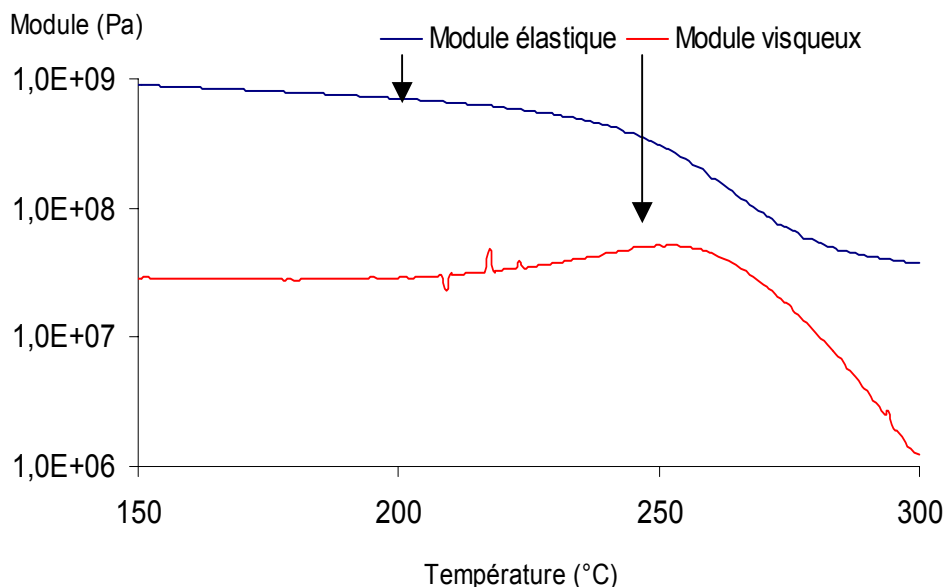


Figure III-4 Spectre DMA de la résine

Pour suivre les modifications structurales de notre matériau en fonction de la dégradation, nous allons utiliser une relation type « structure-propriété ». Cette relation permet de relier la température de la transition vitreuse à la densité de réticulation de notre réseau macromoléculaire sur la base de considérations d'entropie de configuration. Elle a été développée par DI MARZIO⁶⁸ dans les années soixante et porte son nom. Au terme d'une étude portant sur 40 réseaux époxy-amine différents, VERDU⁶⁹ a montré que cette relation donne de très bons résultats sur ce type de matériaux.

A partir d'une étude thermodynamique de la transition vitreuse, DI MARZIO a obtenu la relation suivante :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - k * F * n}$$

où T_{gl} est la température de transition vitreuse du polymère linéaire hypothétique comportant tous les segments difonctionnels du réseau macromoléculaire, k est une constante quasi universelle égale à 2,91 dans le cas

⁶⁸ E. A. DI MARZIO, J. Res. Natl. Bur. Std, vol 68A, 611, 1964

⁶⁹ V. BELLENGER, J. VERDU, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, vol 25, 1219, 1987

des nœuds trifonctionnels, F est un facteur de flexibilité et n est la densité de réticulation du réseau macromoléculaire.

Nous allons expliciter et calculer Tgl et F pour notre résine :

Tgl : exprime l'effet « copolymère » des différents segments difonctionnels du réseau. Cette donnée se calcule en utilisant une loi d'additivité telle que :

$$\frac{M_i}{T_{gl}} = \sum_i \frac{M_i}{T_{gi}} \text{ pour les } i \text{ segments difonctionnels}$$

où M_i correspond à la masse molaire du segment i dont la contribution à la température de transition vitreuse Tg est T_{gi} .

Les rapports M_i/T_{gi} sont déterminés expérimentalement à partir des mesures de transition vitreuse de polymères linéaires modèles.

Dans notre cas, nous avons trois types de segments différents représentés ci après :

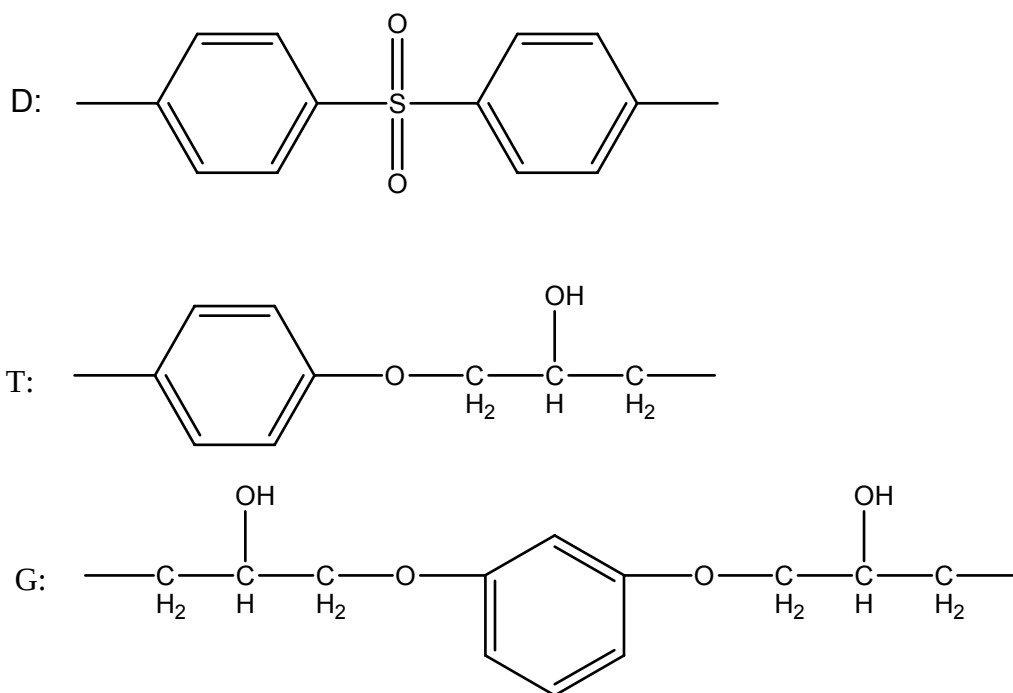


Figure III-5 – Segments difonctionnels du réseau macromoléculaire

Le calcul à partir des données de la littérature⁷⁵ conduit à une valeur de Tgl égale à 348 K.

F : est le paramètre de flexibilité du réseau macromoléculaire. Lorsque le réseau comporte plusieurs nœuds différents, F est la moyenne en nombre des valeurs F_i propres à chaque nœud :

$$F = \frac{\sum_i N_i * F_i}{\sum_i N_i}$$

où N_i est le nombre de nœuds de type i dont le paramètre de flexibilité est F_i . Dans notre cas, nous avons quatre types de nœuds que l'on peut décrire en utilisant les noms des segments difonctionnels ci dessus : DTG, DTT, DGG, Tactix (ce dernier nœud correspond au CH central de la résine Tactix).

Par un calcul statistique simple prenant en compte la stœchiométrie du mélange époxy-amine, on évalue le nombre de chaque type de nœuds :

Type de nœuds	Quantité normalisée
DTG	0,6
DTT	0,455
DGG	0,198
Tactix	1

Tableau III-2 – Quantification relative des différents nœuds de réticulation

Pour chaque type de nœud, il nous faut calculer son paramètre de flexibilité F_i :

$$F_i = \frac{\sum_i n_i * f_i}{\sum_i n_i}$$

où f_i est le rapport entre la masse molaire M_i des segments et le nombre de liaisons chimiques γ_i capables de rotation (ces liaisons sont toutes les liaisons chimiques participant au squelette du réseau macromoléculaire à l'exception des liaisons insaturées) :

$$f_i = \frac{M_i}{\gamma_i}$$

Le tableau III-3 donne les valeurs des f_i pour chaque segment difonctionnel :

Segment	Mi (g/mol)	γ_i	f_i (g/mol)
T	150	6	25
G	224	10	22,4
D	216	4	54

Tableau III-3 – Calcul des f_i pour chaque segment difonctionnel

On peut donc ainsi calculer les paramètres de flexibilité des différents nœuds :

Type de nœud	Fi (g/mol)
DTG	33,8
DTT	34,7
DGG	32,9
Tactix	25

Tableau III-4 – Calcul des F_i pour chaque nœud

Le paramètre de flexibilité du réseau macromoléculaire est alors égal à :

$$F = \frac{\sum_i N_i * F_i}{\sum_i N_i} = 30 \text{ g/mol}$$

Au final, nous pouvons alors calculer la densité de réticulation de notre réseau macromoléculaire à partir de la mesure expérimentale de la température de transition vitreuse T_g :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - k * F * n}$$

$$\text{soit, } n = \frac{1}{k * F} * \left(1 - \frac{T_{gl}}{T_g}\right)$$

Le calcul donne une densité de réticulation de 3,9 mol/kg, la valeur de la température de transition vitreuse mesurée étant de 252°C. Cette valeur de la densité de réticulation est en bon accord avec la valeur théorique qui est de 3,5 mol/kg. Cette valeur théorique se calcule à partir de la formule stœchiométrique de la résine : chaque mole de Tactix comporte un nœud de réticulation, celle du durcisseur deux. Dans un kilogramme de résine, il y a une mole de Tactix et 1,25 moles de durcisseur, ce qui donne 3,5 moles de nœuds de réticulation par kilogramme.

Cependant, il faut conserver à l'esprit les limites de ce calcul. Les valeurs T_{gl} et F que nous avons déterminées correspondent au réseau macromoléculaire initial

idéal. Sous l'effet du vieillissement, ce réseau va se dégrader et sa structure moléculaire sera modifiée. Pour des états de dégradation avancés, des corrections de ces valeurs initiales seraient sans doute à apporter. Par contre, cette relation présente un avantage par rapport à celle de FLORY. En effet, les valeurs de densité de réticulation à partir de la valeur du module élastique sur le plateau caoutchoutique peuvent être faussées par le temps important de mesure à haute température. Cet effet a bien été mis en évidence dans des travaux récents⁷⁰. En revanche, dans les conditions de mesure de la température de transition vitreuse nécessaire à l'utilisation de la relation de DI MARZIO, le matériau n'a pas la possibilité d'évoluer.

L'utilisation de cette relation de DI MARZIO a pour but de déterminer la vitesse de coupure de chaînes ds/dt et le nombre total de coupure de chaînes s . Pour ce faire, il est à noter que la coupure d'une chaîne entraîne la disparition de trois chaînes élastiquement actives dans le cas d'un réseau à nœuds trifonctionnels:

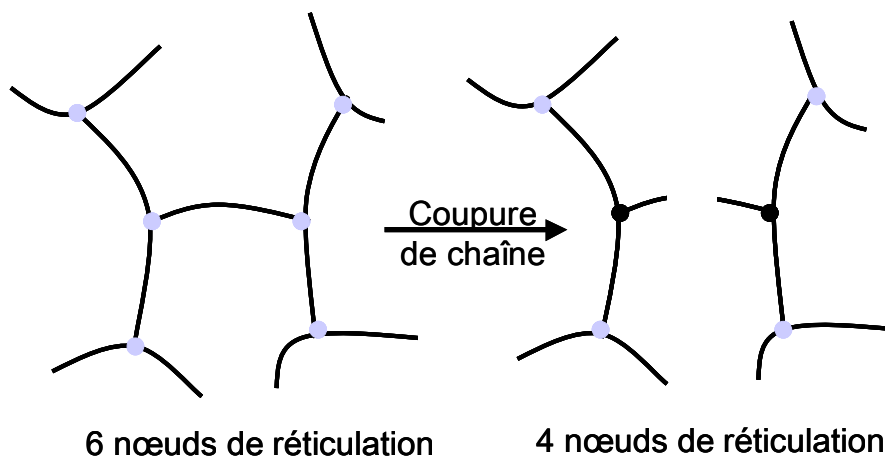


Figure III-6 Coupure d'une chaîne macromoléculaire

Donc si n est le nombre de chaînes élastiquement actives, pour une coupure de chaîne, deux nœuds disparaissent, ce qui se traduit par :

$$\frac{dn}{dt} = -2 \frac{ds}{dt}$$

C'est à ce niveau que nous utilisons la relation de DI MARZIO pour relier le nombre de coupures de chaînes à la variation de la température de transition vitreuse :

⁷⁰ L. VIGNOUD, Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation, thèse INSA, p 107, 2001

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - k * F * n}$$

soit,

$$\frac{dT_g}{dn} = \frac{dT_g}{dt} \frac{dt}{dn} \Rightarrow \frac{dT_g}{dt} = -\frac{kF}{T_{gl}} T_g^2 \times 2 \frac{ds}{dt} \Rightarrow \frac{ds}{dt} = -\frac{T_{gl}}{2kFT_g^2} \frac{dT_g}{dt}$$

Grâce à cette relation, la vitesse de variation de la température de transition vitreuse nous donnera accès à la vitesse de coupure de chaînes ainsi qu'au nombre de coupure de chaînes.

III.1.e Mesures mécaniques

Nous avons mesuré les propriétés à rupture de la résine dans son état initial à l'aide de plusieurs types de caractérisations mécaniques.

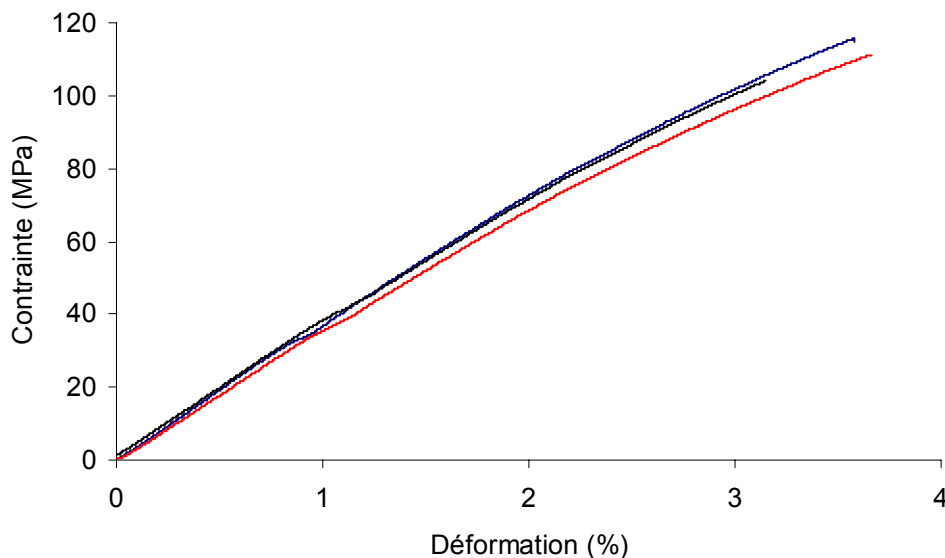


Figure III-7 Essai de flexion trois points sur éprouvettes de résine

Les valeurs moyennes de la déformation et de la contrainte à rupture en flexion trois points sont $3,5 \pm 0,3 \%$ et 110 ± 4 MPa.

Les propriétés à rupture en traction uniaxiale ont été déterminées par l'intermédiaire d'un système de vidéo-traction. Ce type de système assure le pilotage de l'essai en déformation vraie par analyse d'image en temps réel. Quatre essais ont été réalisés sur des éprouvettes type haltère dont les courbes sont données ci dessous.

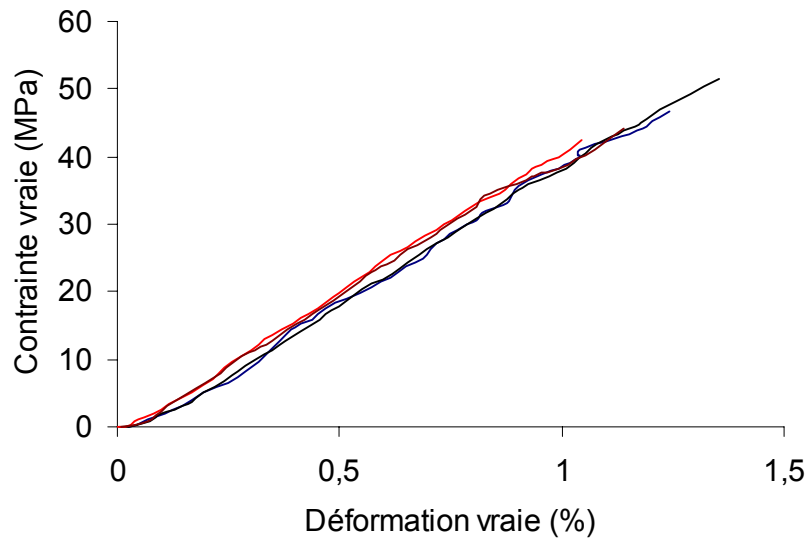


Figure III-8 essai de vidéotraction sur éprouvettes de résine

Le comportement du matériau est de type fragile, aucun seuil d'écoulement n'est observable, ce qui était attendu. Les valeurs moyennes de déformation et contrainte à rupture sont $1,2 \pm 0,1 \%$ et 46 ± 4 MPa. La valeur moyenne du module d'Young est de 4 GPa. Cette valeur est élevée pour une résine de type époxy. En général, le module d'Young dans la famille des époxy se situe aux environs de 2 à 3 GPa⁷¹.

Dans le cadre de la mécanique de la rupture sur éprouvette entaillée, nous avons mesuré le facteur d'intensité de contrainte critique K_{Ic} . Ce facteur évalue la résistance de la résine à la propagation de fissure. Il permet d'estimer la ténacité de notre matériau. Les matériaux très fragiles type verre ont des valeurs de K_{Ic} inférieures à $0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, les matériaux tenaces ont des valeurs supérieures à $1 \text{ MPa.m}^{1/2}$. La valeur moyenne obtenue est de $0,68 \pm 0,6 \text{ MPa.m}^{1/2}$, ce qui situe notre résine parmi les plus tenaces de la famille des époxy.

⁷¹ MH VAN DE VOORDE, « Action des radiations ionisantes sur les résines époxydes », CERN 70-10, p 54, mars 1970

III.1.f Tableau récapitulatif des caractéristiques initiales de la résine :

Le tableau III-5 synthétise les valeurs obtenues pour la résine :

Grandeur	Valeur	Ecart type
Déformation à rupture flexion 3 points (%)	3,5	0,3
Contrainte à rupture flexion 3 points (MPa)	110	4
Déformation à rupture vidéotraction (%)	1,2	0,1
Contrainte à rupture vidéotraction (MPa)	46	4
Module d'Young (MPa)	4045	25
K_{Ic} (Mpa.m ^{1/2})	0,68	0,06
Tg (°C)	252	2
Densité de réticulation (mol/kg)	3,9	0,1

Tableau III-5 Tableau récapitulatif des caractéristiques initiales de la résine

IV Campagnes de vieillissement :

Nous avons mis en place deux types de vieillissement, l'un thermique l'autre radiochimique.

IV.1 Vieillissement thermique :

Afin d'estimer l'influence de la température sur la résine et le matériau composite, nous avons réalisé plusieurs vieillissements thermiques sous atmosphère oxydante.

Après un séchage préalable (24 heures à 100°C), les éprouvettes de résine sont exposées en étuve ventilée aux températures suivantes : 220, 200, 180 et 120°C et relevées suivant le planning déterminé. Les durées de vieillissement sont les suivantes : 24, 96, 168, 264, 408 et 600 heures pour les hautes températures et de 20 à 160 jours par intervalle de 20 jours pour 120°C.

IV.2 Vieillissement radiochimique :

Cinq campagnes ont été menées à terme sur la période octobre 2001-octobre 2002. Une de ces campagnes a été réalisée en collaboration avec la société Cis Bio à Saclay, les quatre autres avec le centre SCKCEN, implanté en Belgique.

Une dosimétrie préalable était réalisée à l'aide de films de tri-acétate de cellulose (TAC) avant chaque démarrage de campagne. Les doses sont données en équivalent dans l'eau. L'incertitude de mesure des doses et débits de dose est de 15%. Les températures étaient garanties $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Chaque campagne a duré aux alentours de six mois. Les irradiateurs étaient plongés dans l'eau. La pression d'air sec dans les containers était de 2,2 bars.

Le tableau IV-1 résume les conditions d'irradiation.

Société	Température (°C)	Débit de dose (kGy/h)	Doses arrondies (MGy)
Cis Bio	30	2	2; 4; 6; 8; 10
SCKCEN	30	20	14; 28; 42; 56; 70
SCKCEN	120	2	2; 4; 6; 8; 10
SCKCEN	120	20	4; 8; 14; 28; 42; 56; 70
SCKCEN	140	20	6; 12; 48; 60

Tableau IV-1 Campagnes de vieillissement radiochimique

Les doses données dans ce tableau sont arrondies à l'unité mais les doses précises ont été utilisées pour tous les calculs.

Après irradiation, pour limiter tout effet de post-irradiation, les échantillons étaient conservés sous atmosphère inerte à -26°C .

CHAPITRE C : RESULTATS ET DISCUSSION

I Stratégie de recherche :

La dégradation du matériau organique sera essentiellement le fruit de réactions radicalaires. Les sources de production de ces radicaux sont de deux types. Il y a, d'une part, la décomposition thermique d'espèces instables (les peroxydes et hydroperoxydes notamment) et d'autre part les coupures de liaisons chimiques sous l'effet du rayonnement. Chacune de ces sources induit un mécanisme de dégradation propre associé à une cinétique. Il en résulte un mélange des mécanismes et des cinétiques de dégradation.

Etant donné la présence de radicaux au sein du matériau, l'effet de l'environnement sur les mécanismes de dégradation est très important. La diffusion de l'oxygène de l'atmosphère au cœur des échantillons joue un rôle prépondérant en amenant une hétérogénéité dans les modes de dégradation dans l'épaisseur des échantillons. Il va s'établir un contrôle par la diffusion de l'oxygène entre une zone dégradée en présence d'oxygène et une zone dégradée en absence d'oxygène.

Le problème global est donc complexe. Mais d'après les données expérimentales, l'oxydation de la résine reste très superficielle. Nous rapporterons ces résultats montrant l'effet de l'oxydation sur la résine dans la première partie de la discussion. Nous proposerons alors de nous concentrer sur la dégradation anaérobie du réseau macromoléculaire dans la deuxième partie de la discussion en développant un modèle simplifié. Notre démarche consistera en la proposition d'un schéma mécanistique de dégradation. De ce schéma mécanistique, nous dériverons un schéma cinétique. Puis, nous nous attacherons à identifier les paramètres de notre schéma cinétique et à le valider.

II Etude préliminaire de l'oxydation de la résine :

II.1 Etude de la thermo-oxydation :

II.1.a Evolution de la température de transition vitreuse sous atmosphère oxydante :

Nous avons suivi l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures.

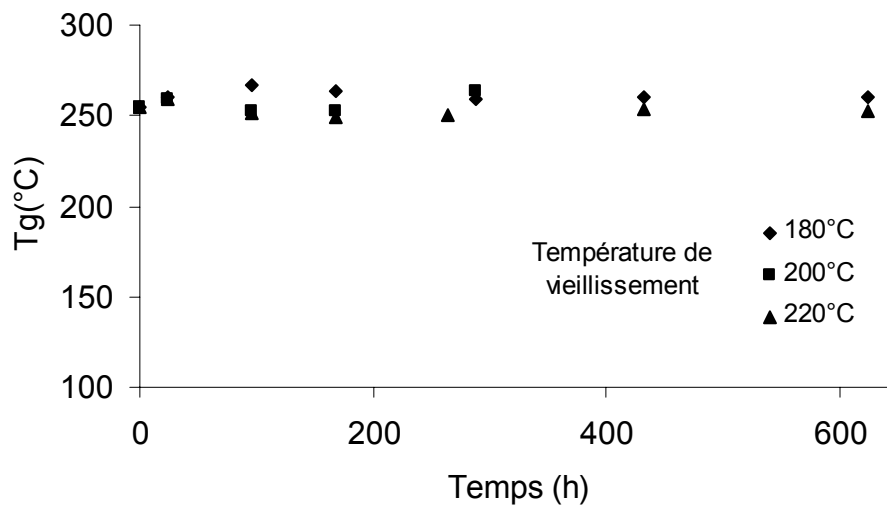


Figure II-1 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps sous atmosphère oxydante à hautes températures

On constate que la température de transition vitreuse reste constante au cours des vieillissements. En toute rigueur, ceci indique que les trois effets possibles des modifications structurales induites par le vieillissement thermique (modification de la rigidité des chaînes, coupures de chaînes, réticulation) s'équilibrent. Le fait qu'ils s'équilibrent aux trois températures étudiées serait une coïncidence forte. On est tenté de conclure que le polymère est stable aux températures étudiées. Mais ceci est démenti par les résultats ci-dessous et l'ensemble des données disponibles dans la littérature sur le vieillissement thermo-oxydant des époxy. Ceci ne laisse la place qu'à une hypothèse : le vieillissement oxydant est confiné dans une couche superficielle trop fine pour affecter le comportement thermo-mécanique global dans la configuration d'essai adoptée.

II.1.b Etude de la fragilisation de la résine :

L'oxydation d'une résine organique a pour conséquence des phénomènes de perte de masse continue qui sont dues au départ de produits volatils du milieu et une fragilisation mécanique résultant de la croissance d'une couche oxydée favorisant l'apparition de fissures.

Pour étudier la fragilisation induite par la thermo-oxydation de notre résine, nous avons enregistré en parallèle les pertes de masse, la croissance de la couche oxydée et la diminution des propriétés mécaniques d'échantillons vieilliss sous atmosphère oxydante.

Perte de masse :

Les figures II-2 et II-3 donnent l'évolution des pertes de masse à différentes températures en fonction du temps.

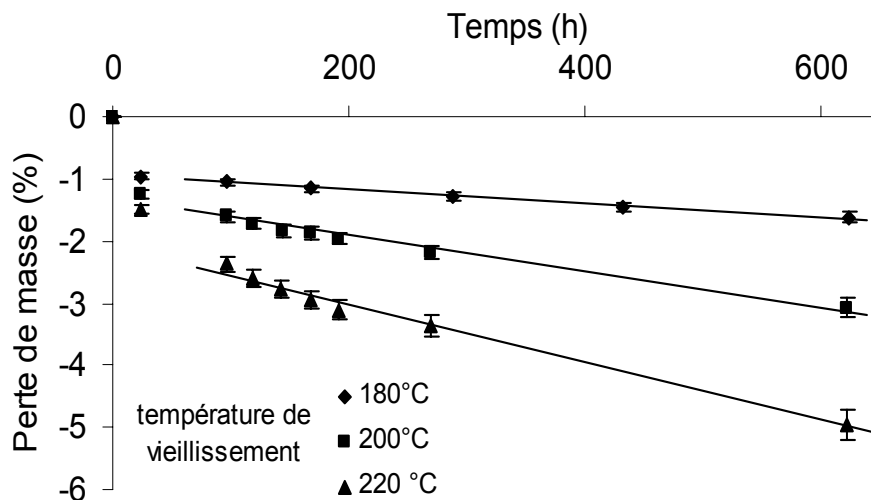


Figure II-2 Evolution des pertes de masse en fonction du temps sous atmosphère oxydante à hautes températures

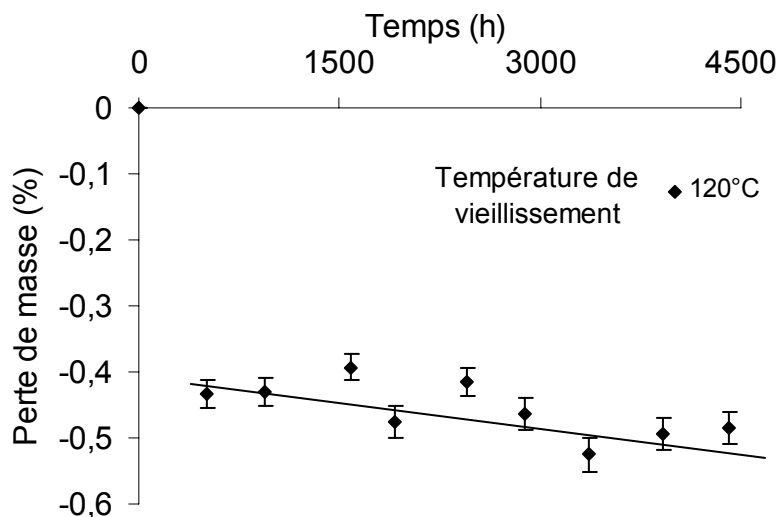


Figure II-3 Evolution des pertes de masse en fonction du temps sous atmosphère oxydante à 120°C

Le comportement gravimétrique peut être décrit comme suit.

On observe une perte initiale rapide de l'ordre de 1% correspondant de toute évidence au dégazage de produits légers volatils.

La phase suivante correspond à la dégradation du polymère. Entre 100 et 600 heures, la perte de masse varie de façon quasi linéaire avec le temps d'exposition, aussi bien à 180-220°C (figure II-2) qu'à 120°C (figure II-3). L'examen attentif des courbes à 200°C et 220°C suggère plutôt un comportement auto-ralenti, pseudo-exponentiel. A plus basse température, on observerait seulement la partie initiale dans laquelle la courbe peut être confondue avec sa tangente. Malgré cela, nous avons, à titre de comparaison, relevé les vitesses moyennes entre 100 et 600 heures (tableau II-1). On peut les assimiler aux vitesses initiales sauf éventuellement pour la température la plus élevée (220°C) où la courbure initiale entraîne une sous-estimation non négligeable.

Température de vieillissement (°C)	Constante de vitesse (s ⁻¹)
120	4,9.10 ⁻⁹
180	3.10 ⁻⁷
200	9,7.10 ⁻⁷
220	1,6.10 ⁻⁶

Tableau II-1 Constante de vitesse du premier ordre de perte de masse sous atmosphère oxydante en fonction de la température de vieillissement

Le graphe d'Arrhenius de ces vitesses est présenté sur la figure II-4. Sachant que l'ordonnée du point à 220°C est sous estimée, on peut vraisemblablement en conclure que la vitesse initiale de perte de masse obéit à la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation légèrement supérieure à 100 kJ/mol. Une étude précédente sur la thermo-oxydation d'une résine époxy avait permis d'observer un comportement similaire⁷². Aux températures étudiées, la réaction est vraisemblablement amorcée par la décomposition unimoléculaire des hydroperoxydes⁷³. La valeur de l'énergie d'activation est compatible avec cette hypothèse⁷⁴ sans toutefois constituer une preuve formelle.

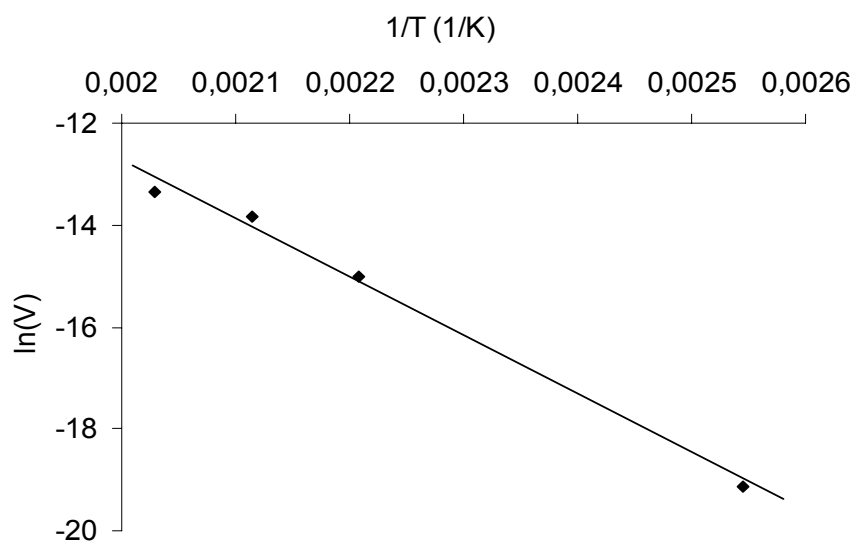
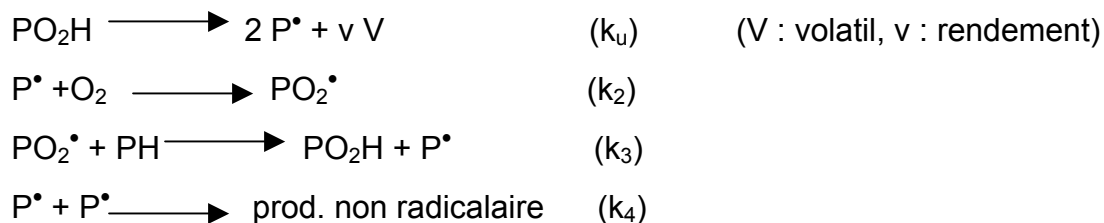


Figure II-4 Graphe d'Arrhenius des vitesses de perte de masse

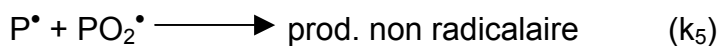
On peut en première approche appliquer le schéma standard au processus d'oxydation :



⁷² X. COLIN « modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques », thèse ENSAM, p 96, 2000

⁷³ F. GUGUMUS, Polymer Degradation and Stability, vol. 49, p 29, 1995

⁷⁴ L. AUDOUIN, V. GUEGUEN, A. TCHARKHTCHI, J. VERDU, Journal of Polymer Science, vol 33, p 921, 1995



X. COLIN⁷⁵ a montré que ce schéma s'appliquait effectivement aux réseaux époxy à haute température de transition vitreuse, à condition de lui assigner une constante d'amorçage k_u élevée, par exemple : $k_u = 34.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ contre 5.10^{-5} s^{-1} à 180°C pour le poly(bismaléimide). Dans ces conditions, le modèle rend compte de la diminution initiale de masse, à condition que la masse molaire moyenne des volatils soit de l'ordre de 57 g/mol. L'explication de cette instabilité élevée des hydroperoxydes est à rechercher dans la structure des segments réactifs du polymère :

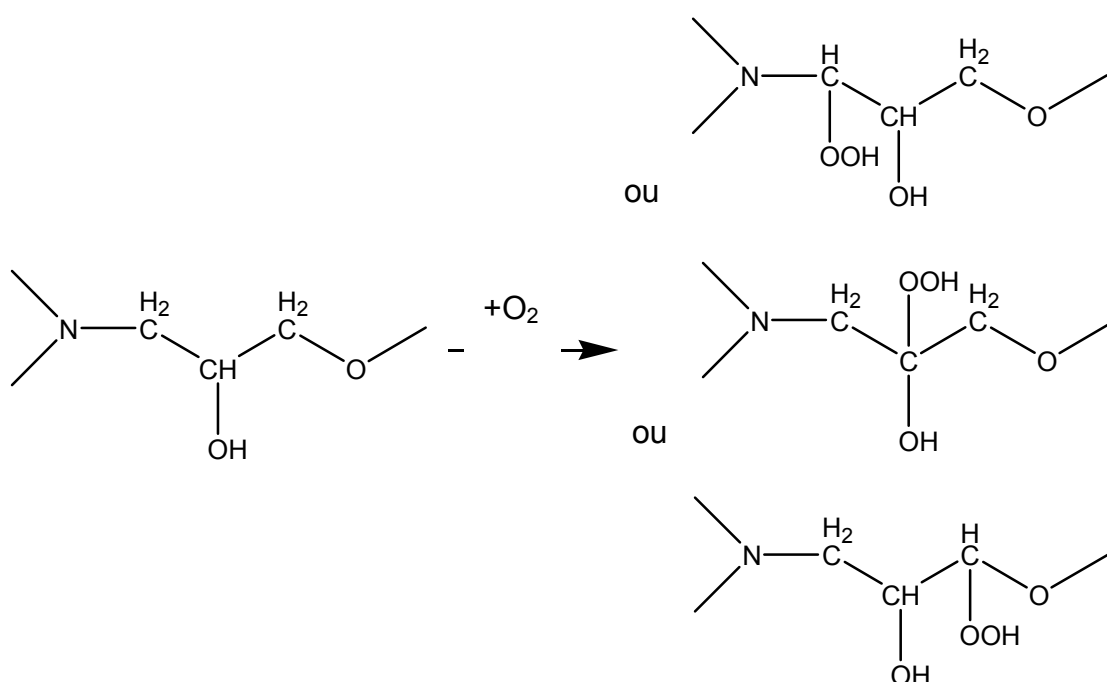


Figure II-5 Structure possible des hydroperoxydes formés après amorçage

On voit que quel que soit le carbone attaqué, il est en alpha d'un hétéroatome électronégatif, ce qui déstabilise fortement l'hydroperoxyde correspondant.

L'extrapolation des résultats ci-dessus aux basses températures conduit à des vitesses de perte de masse faibles, à la limite du détectable dans l'échelle de temps d'une année dès lors que la température devient inférieure à 120°C pour ce type de géométrie.

⁷⁵ X. COLIN, C. MARAIS, J. VERDU, Polymer Dgradation and Stability, vol. 78, p 545, 2002

Mesure de l'épaisseur de couche oxydée :

Nous avons suivi la croissance de l'épaisseur de la couche oxydée pour les hautes températures en fonction du temps. Les épaisseurs ont été déterminées après polissage par microscopie optique.

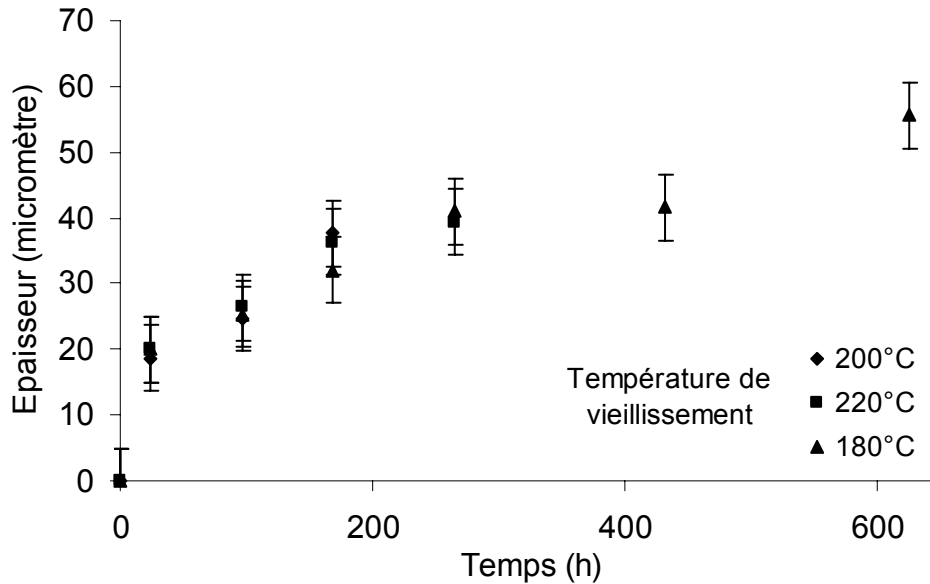


Figure II-6 Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction du temps de vieillissement à hautes températures

Rappelons que selon la théorie classique de la cinétique d'oxydation contrôlée par la diffusion, la couche oxydée devrait avoir une épaisseur constante. En effet, cette théorie fait appel à deux hypothèses d'état stationnaire :

l'hypothèse d'une concentration constante de radicaux libres (donc d'une vitesse d'oxydation constante)

l'hypothèse d'un régime stationnaire réaction-diffusion s'écrivant

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial^2 x} - r(C) = 0$$

où C est la concentration d'oxygène dans la matrice, D un coefficient de diffusion et $r(C)$ la vitesse de consommation de l'oxygène.

La résolution de cette équation conduit à une distribution de l'oxygène dans l'épaisseur $C(x)$, indépendante du temps.

Cependant, en réalité, aucune des deux hypothèses n'est valide. La vitesse d'oxydation décroît constamment dès le départ de l'exposition. Donc, si la seconde hypothèse est valide, l'épaisseur de la couche oxydée doit augmenter au cours du temps puisqu'en première approximation :

$$l = \sqrt{D/k}$$

avec l l'épaisseur de la couche oxydée et k la constante de vitesse du premier ordre de la consommation d'oxygène. Si k diminue, l augmente.

L'état stationnaire du système de réaction-diffusion ne s'établit pas immédiatement. La résolution du schéma cinétique par voie numérique après suppression de la seconde hypothèse⁷⁶ montre que l'augmentation initiale de l est caractéristique du régime transitoire diffusion-réaction.

La figure II-6 pourrait donc être interprétée comme suit. Le régime stationnaire réaction-diffusion s'établit après environ 200 heures d'exposition et l'épaisseur de couche oxydée correspondante est d'environ 40 μm . A long terme, cependant, on observe une augmentation significative de l (55 μm après environ 600 heures). Cette augmentation pourrait être attribuée à la dégradation de la couche superficielle qui finit par favoriser la pénétration de l'oxygène dans le matériau : augmentation de D liée aux modifications structurales du matériau ou fissuration liée à la fragilisation de la couche superficielle ?

Il est à noter qu'aucune couche oxydée n'a pu être détectée dans les échantillons exposés à 120°C, vraisemblablement parce que le taux d'avancement très faible, atteint par l'oxydation, même après 4500 heures, ne se traduise pas par un contraste suffisant pour être révélé par le polissage.

Propriétés mécaniques en flexion trois points :

Les figures II-7 et II-8 donnent l'évolution de la contrainte à rupture en fonction du temps de vieillissement.

⁷⁶ X. COLIN « modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques », thèse ENSAM, p 126, 2000

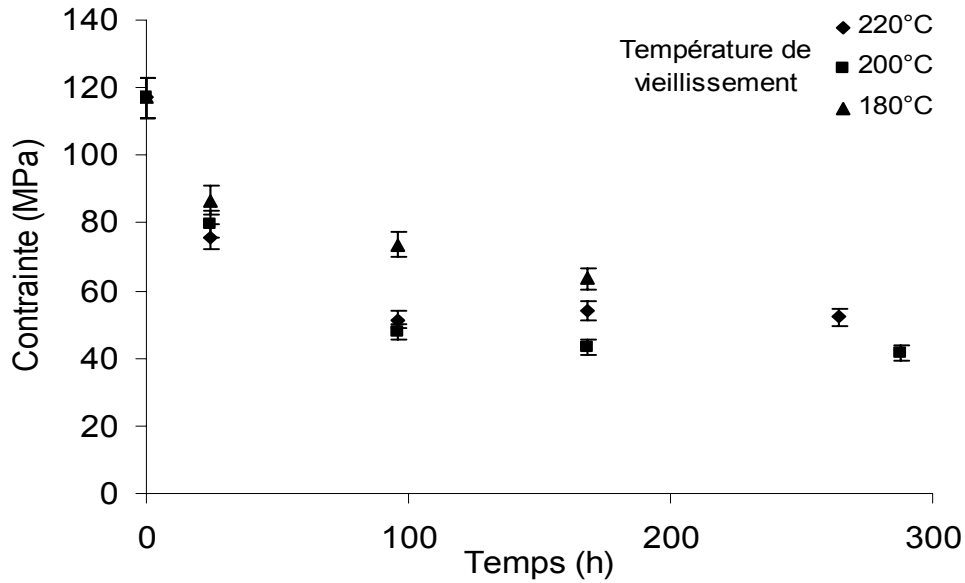


Figure II-7 Evolution de la contrainte à rupture en fonction du temps sous atmosphère oxydante à hautes températures

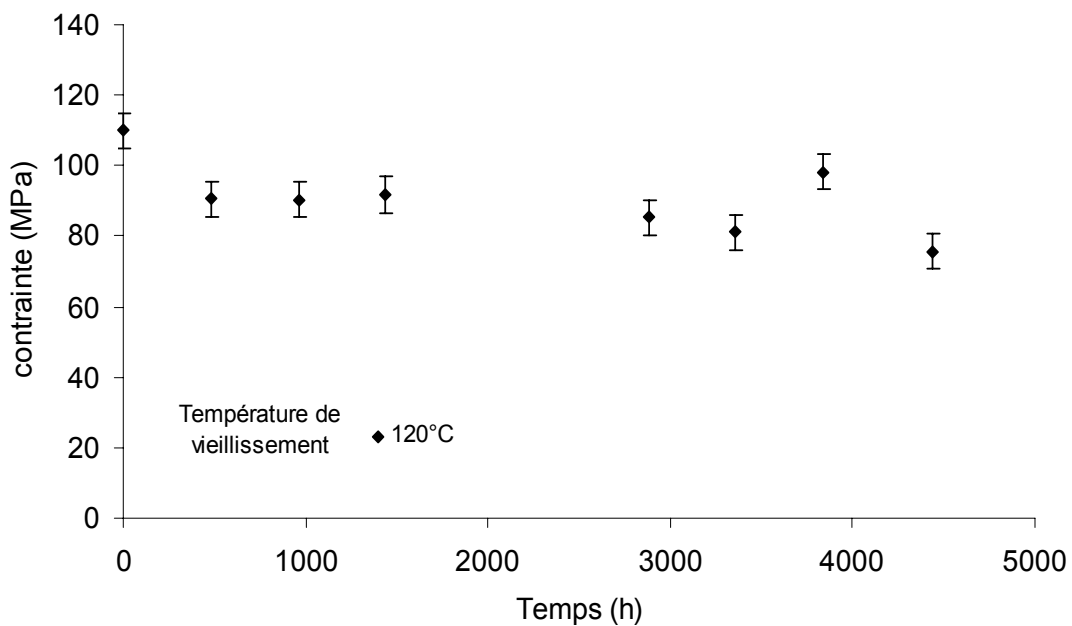


Figure II-8 Evolution de la contrainte à rupture en fonction du temps sous atmosphère oxydante à 120°C

Aux températures étudiées, (180-220°C), la contrainte à rupture diminue rapidement, dans les 100 premières heures d'exposition. La vitesse de diminution de σ_r augmente avec la température, mais l'effet d'une différence de 20°C est tout juste supérieur à l'écart type sur la détermination de σ_r . Au delà de 100-200 heures d'exposition, la contrainte à rupture tend à se stabiliser autour d'une valeur de l'ordre

de 60 MPa, soit sensiblement la moitié de la valeur initiale. Cette valeur asymptotique semble peu dépendante de la température.

A 120°C (figure II-8), σ_r décroît d'environ 20% dans une phase initiale courte (< 500 heures) mais dont la durée exacte n'a pas pu être déterminée. Ensuite, elle se stabilise autour de 80-90 MPa. La phase initiale peut être attribuée à un effet de recuit, n'ayant probablement rien à voir avec le vieillissement oxydant dont les temps caractéristiques sont au moins d'un ordre de grandeur supérieurs.

L'existence d'une valeur pseudo-asymptotique de σ_r est à rapprocher de l'existence d'un plateau horizontal sur les courbes $l=f(t)$. Lorsque le réseau époxy est fortement fragilisé, le comportement à la rupture est équivalent à celui d'échantillons de matériau vierge mais comportant des défauts superficiels de taille comparable à l'épaisseur de couche oxydée. Si l'épaisseur de cette dernière ne varie pas, alors la valeur de la contrainte macroscopique ne varie pas non plus. Pour analyser la diminution initiale de σ_r il faut en principe prendre en compte deux phénomènes :

l'augmentation progressive de l'épaisseur de couche oxydée (figure II-6).

la diminution progressive de la ténacité dans une couche élémentaire superficielle du fait de son oxydation.

Comme σ_r et l varient sensiblement dans la même échelle de temps (100 à 200 heures pour parvenir à l'état stationnaire), on est fortement tenté d'attribuer l'évolution initiale de σ_r à l'augmentation de l'épaisseur de la couche oxydée. Selon cette hypothèse, la fragilisation d'une couche élémentaire pourrait intervenir rapidement lors de son oxydation mais elle ne contrôlerait pas directement la diminution de σ_r qui serait plutôt liée à l'évolution de l . Les résultats de l'essai à 120°C auraient pu permettre d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse, mais comme on l'a vu, la durée totale (4500 heures) était trop courte.

Nous avons tenté d'analyser plus en détail les relations entre σ_r et l en portant sur la figure II-9 σ_r en fonction de l . Si l'on se contente des résultats réellement significatifs, la figure ne révèle qu'une tendance floue de σ_r à décroître avec l .

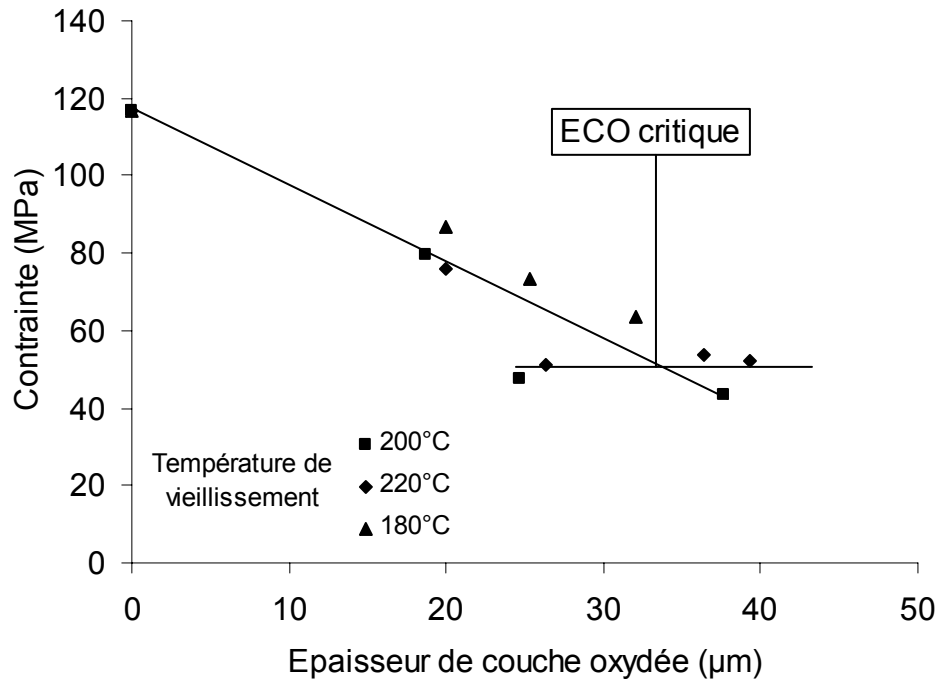


Figure II-9 Variation de la contrainte à rupture en flexion 3 points en fonction de l'épaisseur de la couche oxydée (ECO)

Cependant, on a vu qu'à 120°C, l'oxydation était indétectable ce qui peut correspondre aux hypothèses suivantes :

- i) l'épaisseur de la couche oxydée est nulle, nous sommes encore au début du processus illustré par la figure II-6 dans le cas des températures supérieures.
- ii) l'épaisseur de la couche oxydée est non nulle mais l'avancement de l'oxydation est trop faible pour que l'on puisse la détecter.

Nous avons choisi l'hypothèse (i) pour la figure II-9. alors elle permet de supposer l'existence de deux régimes de rupture de part et d'autre d'une épaisseur critique :

l'un pour $l < 30 \mu\text{m}$ où σ_r décroît régulièrement avec l .

l'autre pour $l > 30 \mu\text{m}$ où σ_r est indépendante de l .

Cela signifie que pour une épaisseur de couche oxydée supérieure à 30 μm , toute fissure amorcée dans la partie dégradée possède une énergie suffisante pour se propager dans le cœur sain de l'échantillon et provoquer sa rupture.

II.2 Etude de l'oxydation sous rayonnement :

Pour étudier les effets de l'oxydation induite sous rayonnement, nous avons suivi la diminution des propriétés mécaniques à la rupture et la croissance de l'épaisseur de la couche oxydée.

Mesure de l'épaisseur de couche oxydée :

Les épaisseurs ont été déterminées par spectroscopie infra-rouge. Un exemple de profil obtenu est donné figure II-10 :

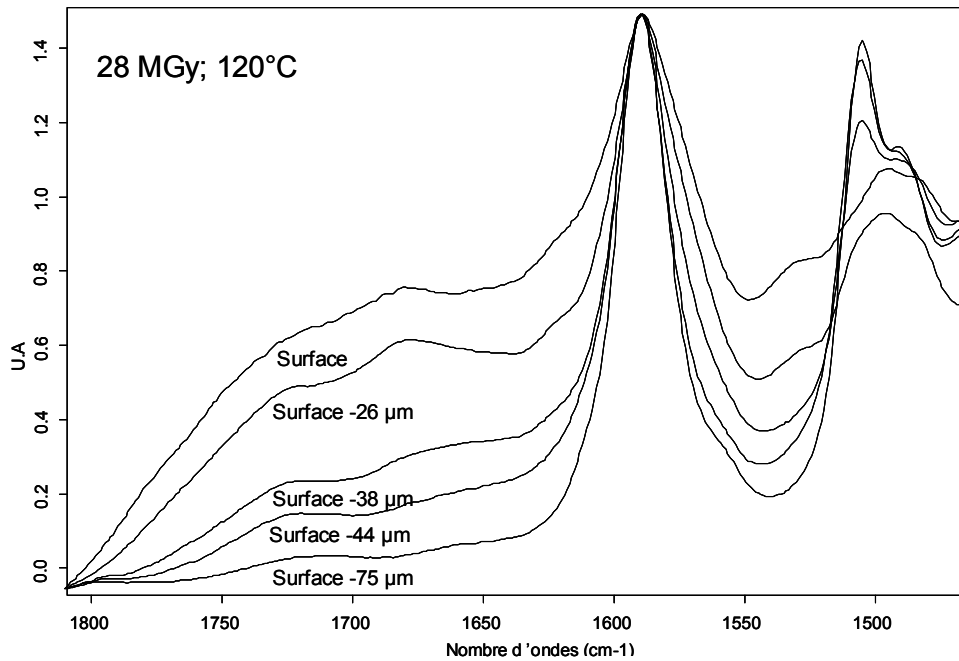


Figure II-10 Profil IR d'un échantillon irradié

Nous avons corrigé les mesures d'épaisseur de couche oxydée en tenant compte de la pression d'air des containers d'irradiation. Pour cette correction, nous avons utilisé la relation (X) du premier chapitre :

$$ECO = (D/k)^{1/2} \quad (X)$$

où $k = r(C)/C$ avec $r(C)$ la vitesse de consommation de l'oxygène et C la concentration d'oxygène et D est le coefficient de diffusion de l'oxygène à la température de vieillissement.

En utilisant la loi de Henry, on peut écrire :

$$ECO = \sqrt{\frac{D \times P_{O_2} \times S}{r(C)}}$$

Dans les irradiateurs, la pression d'air était fixée à 2,2 Bars, la pression partielle d'oxygène était donc deux fois supérieure à la valeur normale. Les épaisseurs de couche oxydée corrigées sont alors calculées par la relation suivante :

$$(ECO)_{\text{corrigée}} = \frac{(ECO)_{\text{expérimental}}}{\sqrt{P_{\text{air}}/P_s}}$$

où P_{air} est la pression dans les conteneurs et P_s la pression standard (1 Bar).

Les figures II-11 et II-12 donnent l'évolution des épaisseurs de couche oxydée à 30°C et à 120°C pour deux débits de dose.

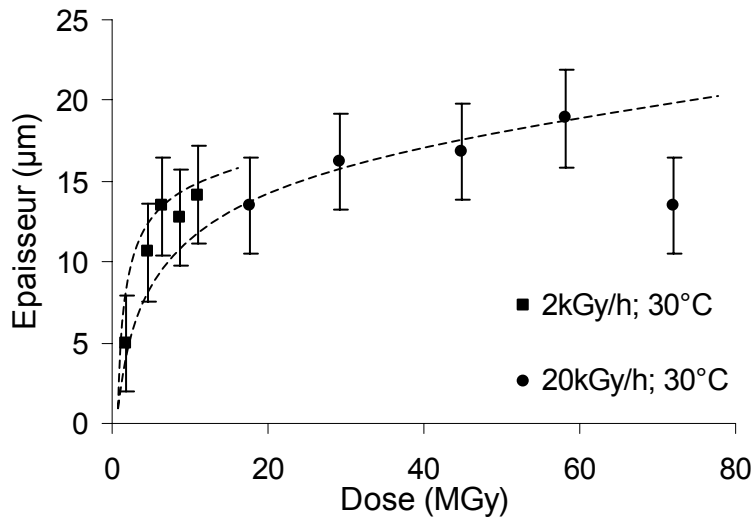


Figure II-11 Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction de la dose pour 2 débits de dose à 30°C

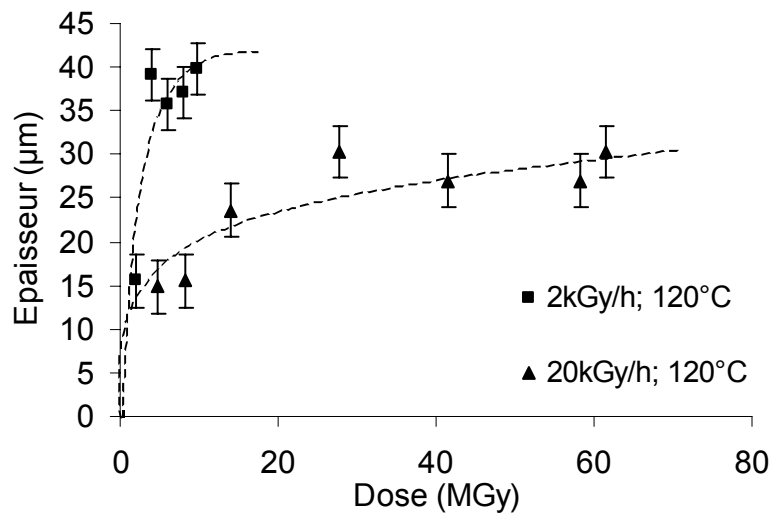


Figure II-12 Evolution de l'épaisseur de la couche oxydée en fonction de la dose pour 2 débits de dose à 120°C

On retrouve de manière qualitative les tendances prévues au premier chapitre. A savoir, l'épaisseur de couche oxydée est une fonction croissante de la température et décroissante du débit de dose.

Les valeurs d'épaisseur de couche oxydée peuvent être corrigées pour tenir compte du facteur 10 au niveau des débits de dose entre deux campagnes à même température. Nous avons utilisé la relation (XII) du premier chapitre pour réaliser cette correction. Elle introduit un facteur multiplicatif égal à $10^{1/4}$ entre la valeur expérimentale et la valeur corrigée de l'épaisseur de couche oxydée pour les campagnes à 20 kGy/h.

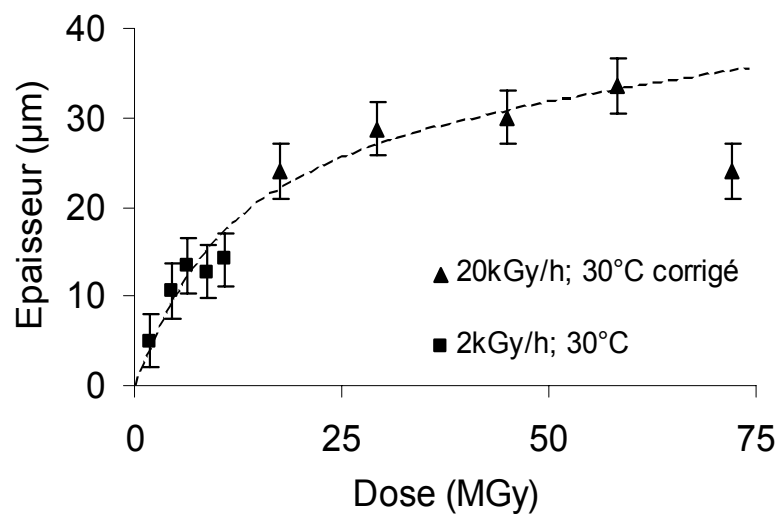


Figure II-13 Evolution de l'épaisseur de couche oxydée avec correction en fonction de la dose à 30°C

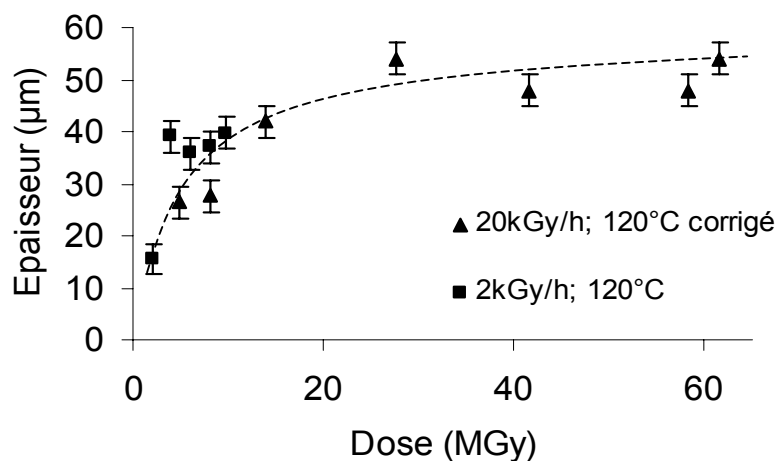


Figure II-14 Evolution de l'épaisseur de couche oxydée avec correction en fonction de la dose à 120°C

L'évolution de l'épaisseur de couche oxydée peut être estimée de façon satisfaisante jusqu'à des doses élevées à l'aide de ce terme correctif.

Mesure de ténacité :

La différence entre la thermo-oxydation précédemment étudiée et le vieillissement radiochimique est que, dans le premier cas, au moins à température modérée, le cœur des échantillons n'évolue pas. Seule la peau se fragilise par oxydation. Un échantillon vieilli et un échantillon vierge ne différaient donc (aux effets de recuit près) que par la présence dans le premier et l'absence dans le second de défauts superficiels. Il n'en est pas de même dans le cas du vieillissement radiochimique. L'irradiation entraîne des modifications structurales à cœur qui sont susceptibles d'altérer la ténacité. Dans ce cas, un défaut superficiel n'aura pas forcément le même effet sur le comportement à la rupture dans un échantillon vierge et un échantillon vieilli. On pourrait, par exemple, imaginer que dans un échantillon peu vieilli, une fissure traverse la couche oxydée et s'émousse à sa frontière. Alors que dans un échantillon très vieilli, la fissure, après avoir traversé la couche oxydée de même épaisseur, pourrait se propager dans le cœur si la ténacité de ce dernier a diminué. Pour étudier d'éventuelles variations de cette dernière, nous avons déterminé les variations du facteur d'intensité de contrainte au cours du vieillissement radiochimique. Les échantillons étant pré-entaillés, les résultats d'essai sont indépendants de l'existence ou non d'une couche oxydée.

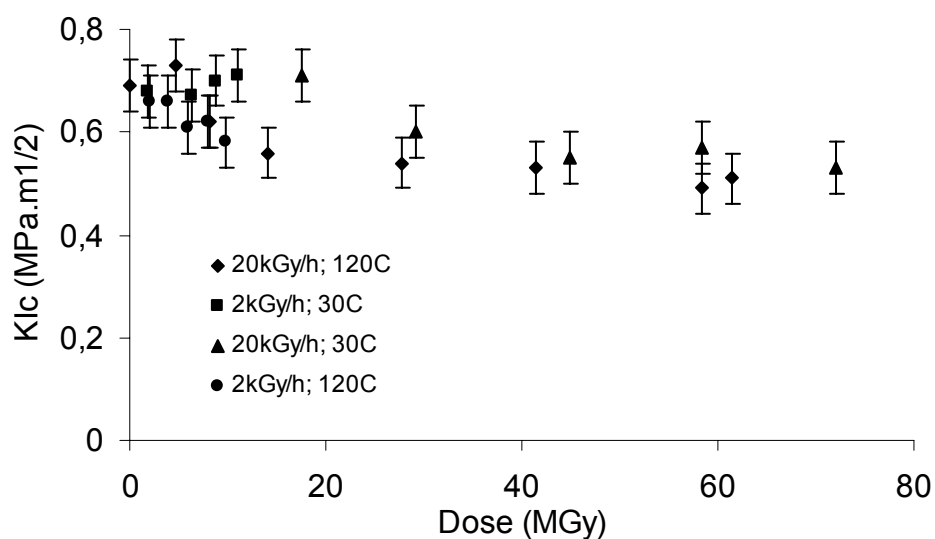


Figure II-15 Evolution de K_{Ic} en fonction de la dose et de la température

Les résultats (figure II-15) sont peu spectaculaires, K_{Ic} passe d'environ 0,7 à environ $0,55 \text{ MPa.m}^{1/2}$ dans la période initiale correspondant à une dose de 40 MGy, puis reste stable autour de $0,55 \text{ MPa.m}^{1/2}$ quelles que soient les conditions d'irradiation. L'effet de ces dernières se manifeste surtout dans la période initiale. K_{Ic} semble varier plus vite à 120°C qu'à 20°C mais l'influence du paramètre d'exposition n'est pas facile à quantifier car la variation globale de K_{Ic} reste de l'ordre de l'écart type sur une mesure.

Propriétés mécaniques en flexion trois points :

Comme précédemment, nous avons enregistré l'évolution de la contrainte à rupture en fonction des conditions d'irradiation.

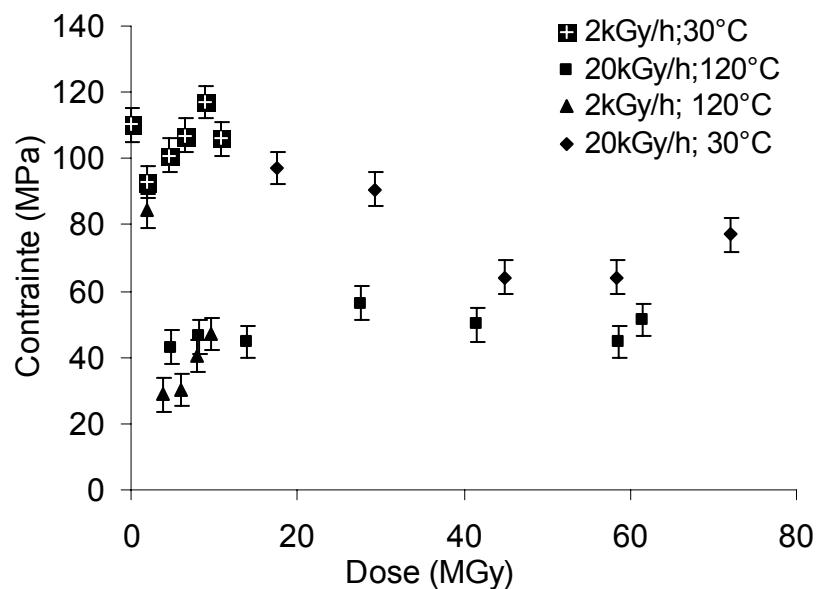


Figure II-16 Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la dose et de sous atmosphère oxydante

On retrouve les tendances observées pour K_{Ic} mais avec des variations plus spectaculaires (figure II-16) : chute rapide de σ_r à 120°C dans la période initiale (σ_r passe de 110 à 40 MPa). Par la suite, σ_r tend à se stabiliser autour de cette valeur. A 30°C , on observe une pseudo-période d'induction correspondant à une dose de 20-30 MGy (comme pour K_{Ic}) puis σ_r décroît tout en restant supérieure aux valeurs atteintes à 120°C .

Selon la loi de GRIFFITH, σ_r et K_{Ic} devraient varier proportionnellement l'un à l'autre. S'il n'en est pas ainsi, c'est que σ_r est sensible à la couche oxydée alors que K_{Ic} ne l'est pas. En négligeant, dans un premier temps, les variations de K_{Ic} , nous pouvons reprendre l'analyse faite dans le cas de la thermo-oxydation et porter σ_r en fonction de l'épaisseur l de couche oxydée (figure II-17).

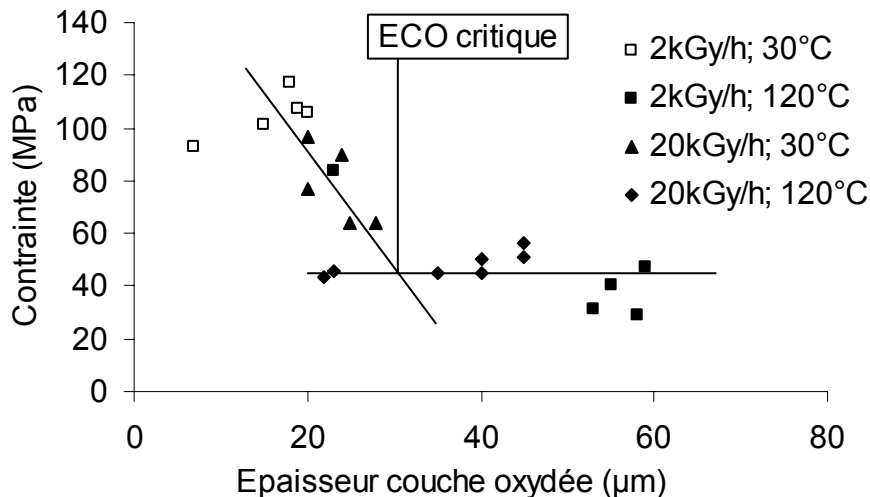


Figure II-17 Evolution de la contrainte à rupture en fonction de l'épaisseur de couche oxydée pour différentes conditions d'irradiation

L'existence d'une épaisseur critique, toujours voisine de 30 μm , est beaucoup plus claire ici en raison du nombre de points disponibles.

Dans les deux cas, thermo-oxydation (figure II-9) et radio-oxydation (figure II-17), on peut observer qu'aux valeurs de l immédiatement inférieures à la valeur critique (entre 20 et 30 μm), on a deux populations de points appartenant respectivement aux deux régimes de rupture. On peut interpréter ce résultats en faisant l'hypothèse (raisonnable) qu'il y a également un taux d'oxydation critique dans la couche superficielle d'épaisseur inférieure à 30 μm . Quand le taux d'oxydation est inférieur à cette valeur critique, σ_r dépend de l (décroît pseudo-linéairement avec l). Quand le taux d'oxydation est supérieur à cette valeur critique, on observe le régime « fragile » où σ_r prend la valeur minimale, indépendante de l .

Causes de fragilisation à l'échelle moléculaire :

Pourquoi l'oxydation (couche superficielle) et la radiolyse (cœur d'échantillon), entraînent elles une fragilisation ? On sait qu'en l'absence de phénomène de vieillissement physique, les modifications des propriétés mécaniques ne peuvent

résulter que des modifications du squelette macromoléculaire : réticulation ou coupure de chaîne. L'analyse physico-chimique montre la nette prédominance des coupures de chaînes (voir plus loin). Nous sommes donc en présence de réseaux dans lesquels la masse molaire des chaînes élastiquement actives ne varie (théoriquement) pas (alors, la capacité maximale de déformation ne varie en principe pas) mais dans lesquels le nombre de chaînes élastiquement actives diminue. Les efforts se concentrent sur une quantité de plus en plus réduite de chaînes, d'où des ruptures prématurées.

Même si l'on commence à avoir une vue panoramique des relations entre structure et propriétés à la rupture des réseaux⁷⁷, on a peu d'informations sur l'effet de coupures de chaînes sur ces propriétés. Il s'agit là d'un des principaux verrous auxquels se heurtent les chercheurs engagés dans l'étude du vieillissement des réseaux, qu'ils soient caoutchoutiques ou vitreux.

III Modèle de la dégradation anaérobie de la résine :

III.1 Introduction :

Pour expliquer l'évolution du comportement mécanique du matériau, nous avons besoin de connaître l'évolution de la structure macromoléculaire. Pour cela, nous allons utiliser des données analytiques relatives à la structure moléculaire (concentration en PH par RMN, concentration en radicaux par RPE) et des données physiques relatives à la transition vitreuse déterminée par analyse mécanique dynamique. La relation de DI MARZIO nous permettra de passer de la température de transition vitreuse à la densité de réticulation n et des hypothèses simples nous permettront de faire le lien entre cette dernière et le schéma mécanistique décrivant la dégradation à l'échelle moléculaire.

La stratégie d'étude est schématisée par la figure III-1.

⁷⁷ J.P PASCAULT, H. SAUTEREAU, J. VERDU, R.J.J. WILLIAMS, « Thermosetting Polymers », M. DECKER, N.Y, chapitre 12-13, 2002

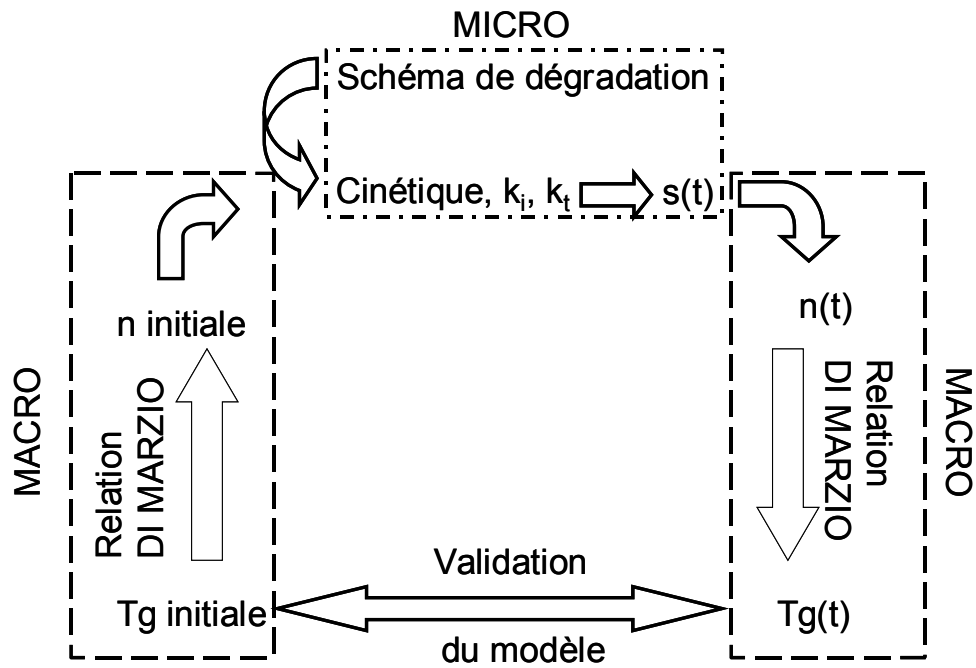
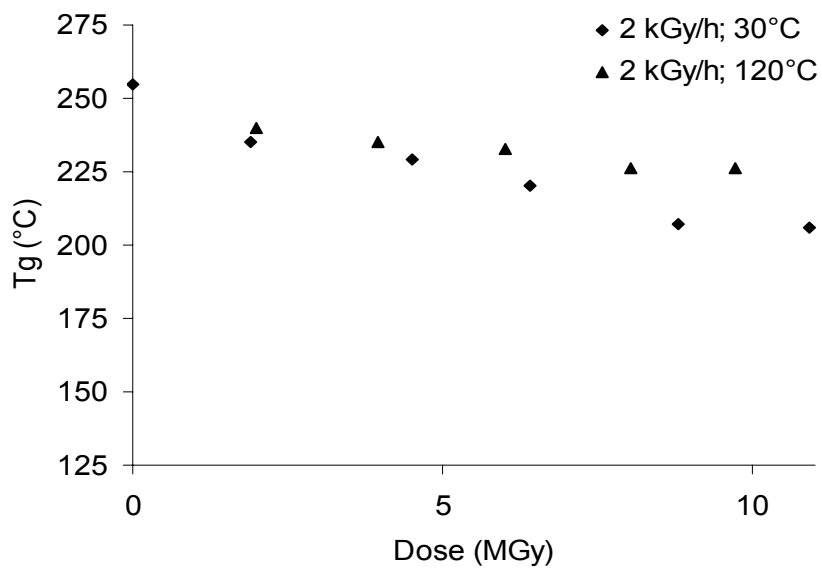


Figure III-1 Démarche de la modélisation

III.2 Données expérimentales :

III.2.a Variations de la température de transition vitreuse :

Figure III-2 Evolution de la T_g en fonction de la dose pour un débit de dose de 2 kGy/h à 30 et 120°C

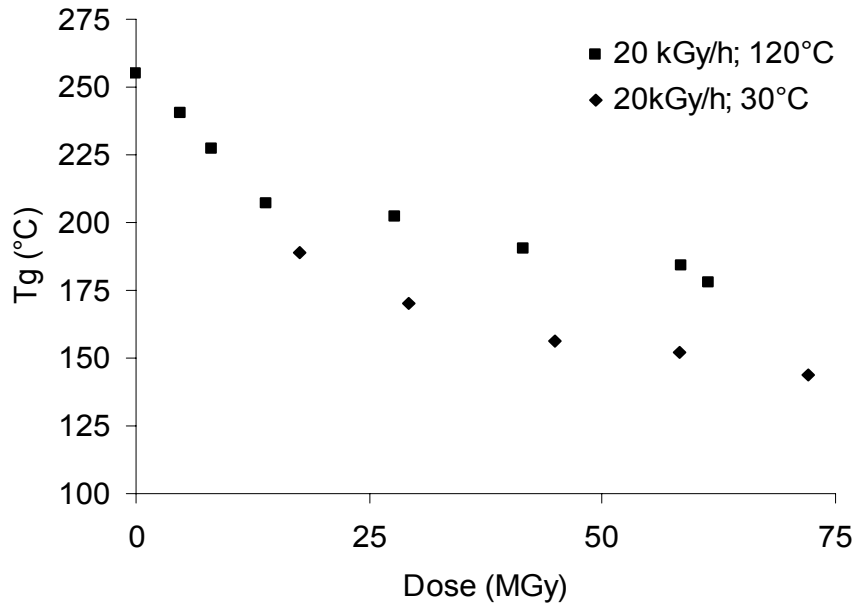


Figure III-3 Evolution de la Tg en fonction de la dose pour un débit de dose de 20 kGy/h à 30 et 120°C

Dans les figures III-2 et III-3, nous avons représenté les variations de Tg avec la dose pour respectivement le débit de dose à 2 kGy/h et celui à 20 kGy/h. Dans tous les cas, Tg diminue ce qui indique une prédominance nette des coupures de chaînes et fait plus étonnant, la chute de Tg est plus rapide et plus profonde à 30°C qu'à 120°C. Enfin, dans tous les cas également, la diminution de Tg est constamment auto-ralentie et tend vers une valeur pseudo-asymptotique.

Température (°C)	Débit de dose (kGy/h)	Dose (MGy)	Tg asymptotique (°C)
30	2	10	205-210
30	20	70	140-145
120	2	10	225-230
120	20	70	175-180

Tableau III-1 Valeurs asymptotiques de Tg après irradiation

Ces données sont exploitées au travers de la loi de DI MARZIO rappelée ci-dessous :

$$T_g = \frac{T_{gl}}{1 - kFn}$$

où k=2,91 dans le cas de nœuds trifonctionnels.

On remarquera que :

$$\frac{dT_g}{dn} = \frac{kF}{(1-kFn)^2}$$

la dérivée est positive et augmente avec n. Autrement dit, lorsque n décroît linéairement avec le temps, la variation de T_g doit apparaître auto-ralentie et présenter une asymptote horizontale pour T_g=T_{gl}. L'allure des courbes T_g=f(t) est donc partiellement expliquée par la forme de la loi liant T_g à la densité de réticulation.

Cependant, considérer que seules les coupures de chaînes influencent T_g en diminuant la densité de réticulation est une vue simplifiée du problème :

i) les réseaux à chaînes pendantes n'ont pas été inclus dans l'étude de DI MARZIO. Ici, ils sont assimilés à des réseaux idéaux (où toutes les chaînes sont élastiquement actives) ce qui est probablement une simplification abusive aux forts taux de conversion.

ii) aux forts taux de conversion, on peut imaginer des modifications non négligeables de la rigidité des chaînes (modification de T_{gl} et k).

iii) aux forts taux de conversion, la probabilité qu'un acte radiochimique affecte une chaîne pendante et donc n'affecte pas la densité de réticulation devient de plus en plus importante.

Nous retiendrons que la loi de DI MARZIO est probablement un outil pertinent pour l'étude de la période initiale de dégradation mais que son degré de fiabilité devrait diminuer aux doses élevées. Cependant, la physique des polymères ne nous offre pas actuellement de meilleure solution. Comme pour les propriétés à la rupture, l'étude des propriétés de réseaux non idéaux reste à faire.

III.2.b Spectres RMN :

Nous savons que les structures aromatiques sont radiochimiquement plus stables que les structures aliphatiques. C'est donc essentiellement la partie aliphatique du réseau qui va être le siège des transformations structurales induites par l'irradiation. C'est bien ce qui est observé en RMN (Figure III-4)

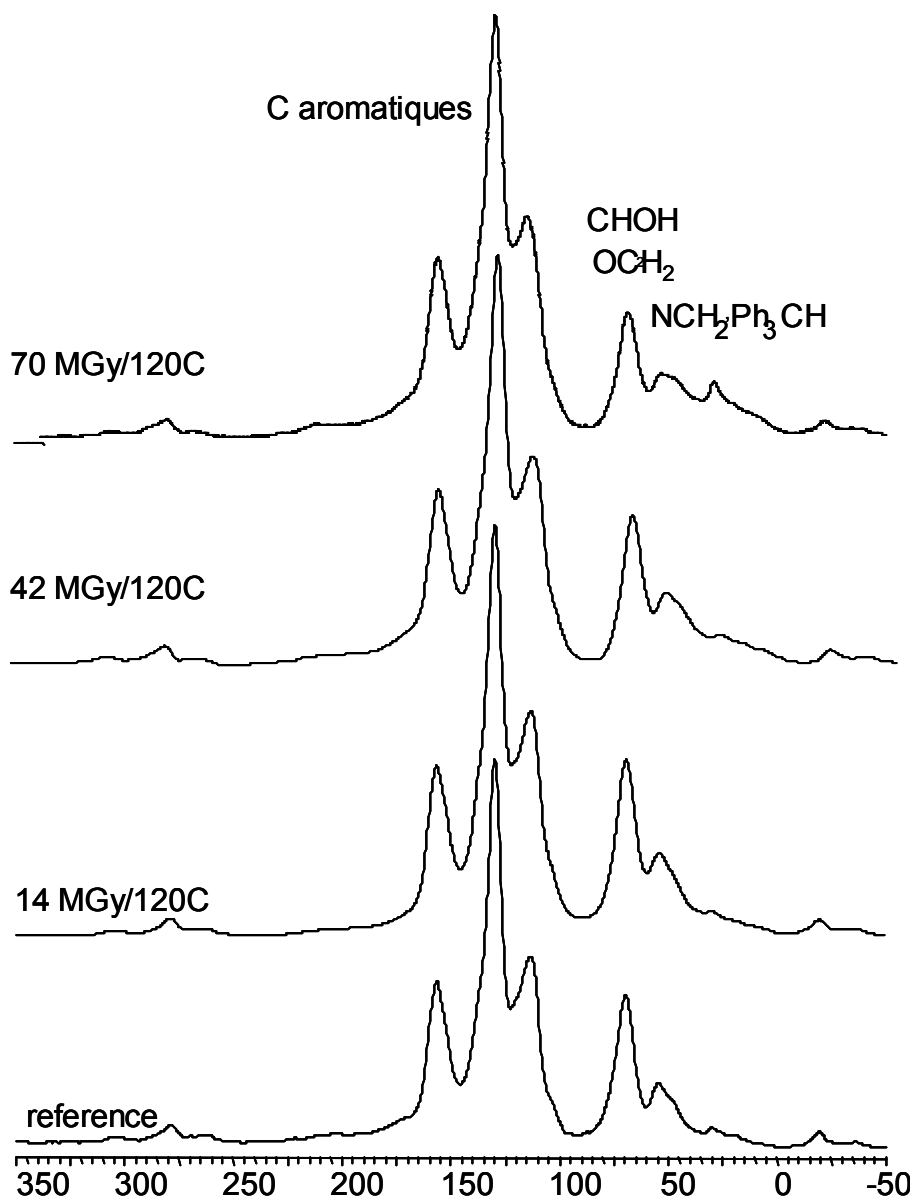


Figure III-4 Spectres RMN en fonction de la dose

Le pic relatif aux carbones aliphatiques en alpha d'un oxygène (éther ou alcool) subit une modification importante. Si l'attaque se produit à ce niveau, elle pourrait conduire à une coupure de la liaison méthylène-oxygène⁷⁸.

Le suivi en RMN de la diminution de la concentration de ce carbone aliphatique en fonction du temps permet de déterminer k_i selon l'équation cinétique suivante :

⁷⁸ N. LONGIERAS, « Vieillissement d'une résine époxy sous irradiation électronique », à paraître en 2003, Université Blaise PASCAL, Clermont Ferrand

$$\frac{d[PH]}{dt} = -k_i \times [PH]$$

La forme intégrée de cette équation donne :

$$\ln[PH] = -k_i \times t + \ln[PH]_0$$

Il est à noter que pour accéder à la valeur absolue de la concentration en carbone aliphatique, nous faisons l'hypothèse que la concentration des carbones aromatiques est constante.

Les figures III-5 et III-6 montrent l'évolution du logarithme de la concentration en carbone aliphatique en fonction du temps.

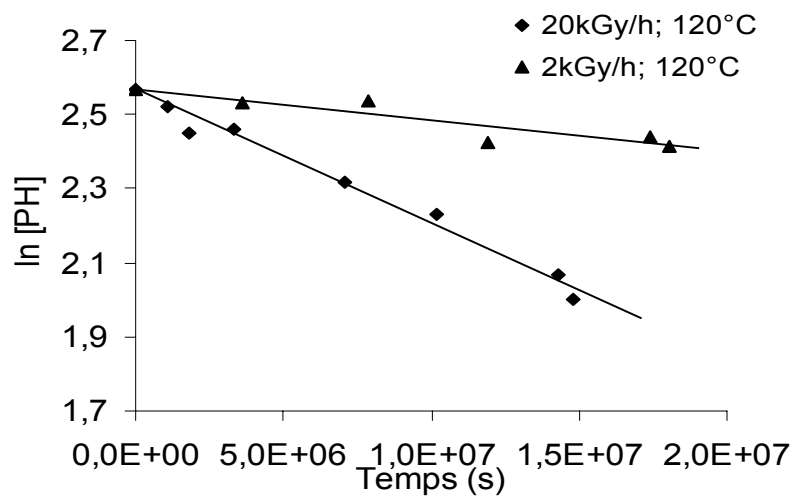


Figure III-5 Evolution du $\ln[PH]$ en fonction du temps à 120°C

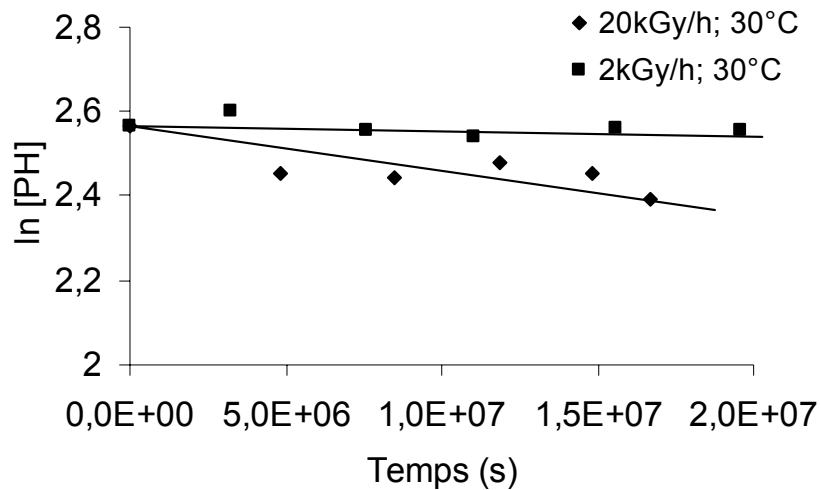


Figure III-6 Evolution du $\ln[PH]$ en fonction du temps à 30°C

Dans tous les cas, sauf dans les conditions d'exposition les plus douces, il a été possible de déterminer la constante de vitesse du premier ordre k_i . Les valeurs sont rapportées dans le tableau III-2.

Débit de dose (kGy/h)	2	20	2	20
Température (°C)	30	30	120	120
K_i (s ⁻¹)	/	$7 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Tableau III-2 Constante de vitesse du premier ordre de consommation des méthylènes en alpha de l'oxygène

III.2.c Spectres de RPE :

Pour étudier la cinétique de recombinaison des radicaux, nous avons scellé sous vide des échantillons irradiés. Nous avons ensuite suivi la décroissance de la concentration des radicaux en fonction du temps pour trois températures (60°C, 90°C et 120°C).

Remarque : nous avons effectué un traitement cinétique des données RPE sans nous préoccuper d'éventuelles variations de la structure fine du spectre. C'est la cohérence de l'ensemble des résultats cinétiques qui nous a conduit à négliger, au moins provisoirement, l'effet de ces variations.

Deux spectres enregistrés à des temps différents à 120°C sont donnés dans la figure III-7. L'échantillon avait reçu une dose de 14 MGy avec un débit de dose de 20 kGy/h à 120°C.

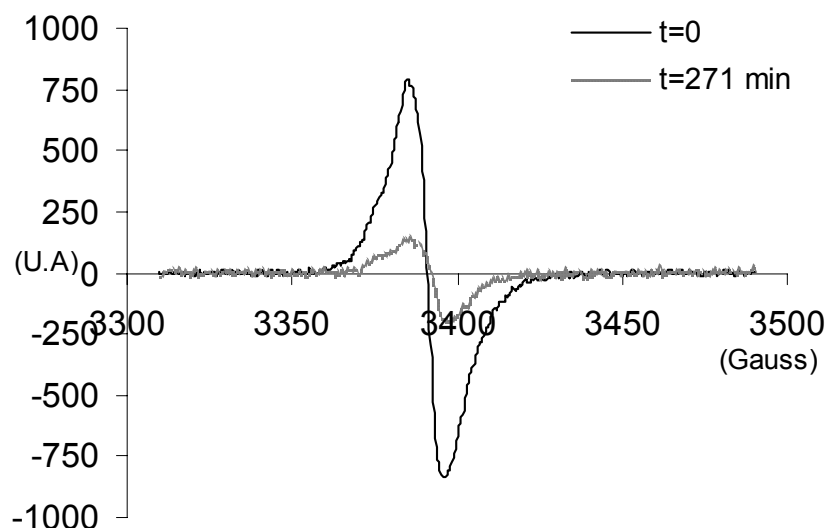


Figure III-7 Spectres RPE avant et après chauffage

La réaction de recombinaison s'écrit :



En utilisant la cinétique homogène, l'équation de la recombinaison est du deuxième ordre :

$$\frac{d[P^{\bullet}]}{dt} = -2k_t[P^{\bullet}]^2$$

soit, en intégrant :

$$\frac{1}{[P^{\bullet}]_t} - \frac{1}{[P^{\bullet}]_0} = 2k_t \times t$$

Pour déterminer k_t nous avons tracé l'inverse de la concentration en fonction du temps pour un échantillon irradié à 14 MGy à 120°C (figure III-8). Nous nous attendions à obtenir une droite.

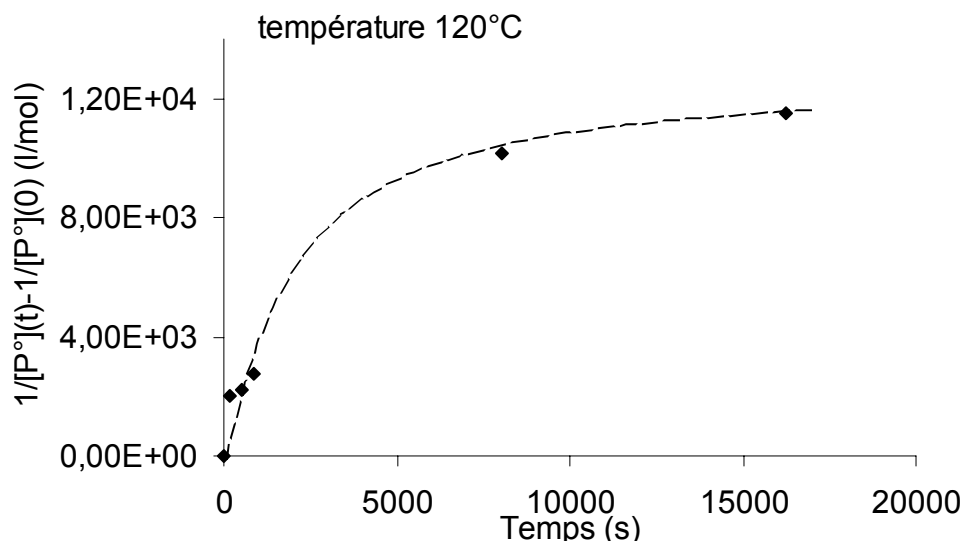


Figure III-8 Evolution de l'inverse de la concentration en fonction du temps

Ce comportement non linéaire est observé pour tous les échantillons à toutes les températures. Il avait déjà été décrit notamment par MEMORY^{79,80}. La cinétique homogène est inadaptée à la description de la recombinaison de radicaux dans ce milieu solide.

Nous nous sommes alors tournés vers un modèle de réaction/diffusion développé dans les années soixante par WAITE^{81,82,83,84}. Dans le cadre de cette théorie, lorsque la diffusion d'une espèce réactive est l'étape limitante, l'équation de recombinaison s'écrit alors :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = -k \times \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi \times Dt}}\right) [P^\bullet]^2 \quad \text{avec } k = 4\pi \times r_0 \times D$$

où r_0 est un rayon de capture et D le coefficient de diffusion des radicaux. La réaction de recombinaison entre deux radicaux est instantanée lorsqu'ils se trouvent

⁷⁹ K.S.SEO, R.E. FORNES, R.D. GILBERT, J.D. MEMORY, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol 26, p 533, 1988

⁸⁰ K.R. SCHAFFER, R.E. FORNES, R.D. GILBERT, J.D. MEMORY, Polymer, vol 25, p 54, janvier 1984

⁸¹ T.R. WAITE, Journal of Chemical Physics, vol 28, n° 1, p 103, janvier 1958

⁸² T.R. WAITE, Physical Review, vol. 107, n° 2, p 463, juillet 1958

⁸³ W.L. BROWN, T.R. WAITE, Journal of Applied Physics, vol 30, n° 8, p 1258, août 1959

⁸⁴ T.R. WAITE, Journal of Chemical Physics, vol 32, n° 1, p 21, janvier 1960

à une distance inférieure ou égale à r_0 . Lorsque cette distance est supérieure à r_0 la probabilité de réaction devient nulle.

Cette théorie suppose principalement que les particules sont distribuées de façon homogène initialement et que leur mouvement est aléatoire.

La forme intégrée de l'équation différentielle est :

$$\left(\frac{1}{[P^\bullet]_t} - \frac{1}{[P^\bullet]_0} \right) \times \frac{1}{t} = k + \frac{k \times r_0}{\sqrt{\pi D}} \times \frac{1}{\sqrt{t}}$$

A l'aide de nos points expérimentaux, on peut alors tracer le terme de gauche en fonction de l'inverse de la racine du temps pour déterminer r_0 et D .

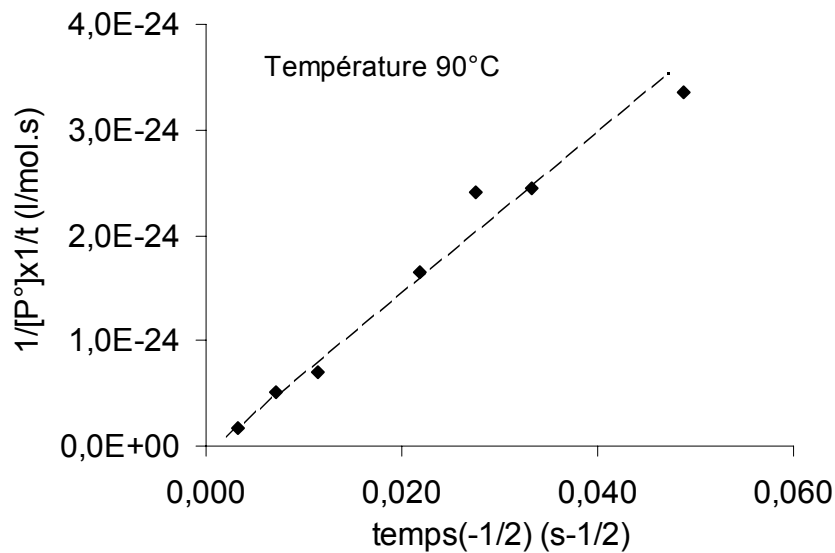


Figure III-9 Evolution de la concentration en radicaux en fonction du temps dans les coordonnées de WAITE pour un échantillon irradié à 14 MGy à 120°C

Pour cet échantillon, les valeurs sont :

$$r_0 = 50 \text{ nm}$$

$$D = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$$

Avec ces valeurs, on peut, à l'aide de la forme intégrée de l'équation de WAITE, reconstruire la décroissance de la concentration en radicaux en fonction du temps.

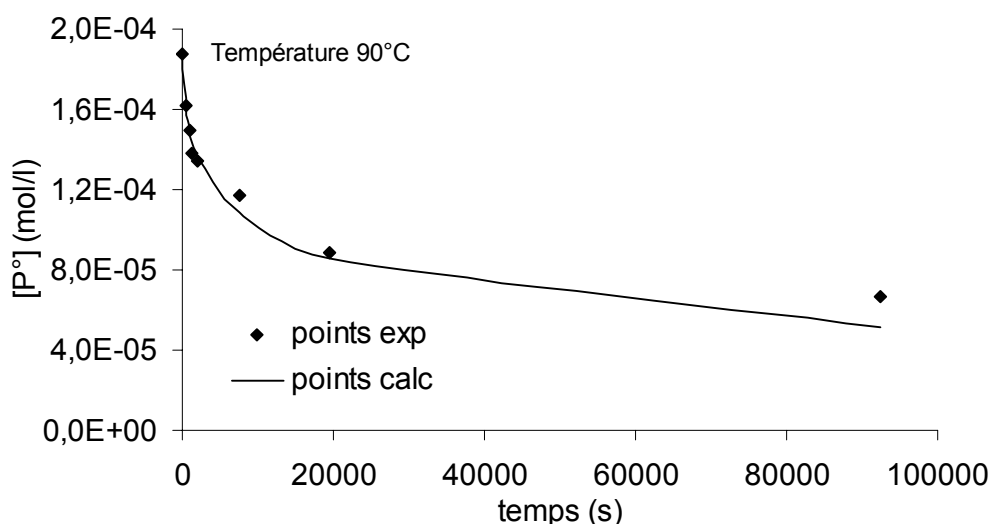


Figure III-10 Evolution de la concentration en radicaux en fonction du temps (expérimentale et recalculée)

Nous avons déterminé les valeurs r_0 et D pour plusieurs échantillons irradiés dans des conditions différentes.

Température (°C)	25			120			120		
Dose (MGy)	2			2			14		
Débit de dose (kGy/h)	2			2			20		
Température de Recombinaison (°C)	60	90	120	60	90	120	60	90	120
$r_0 \times 10^{-9}$ (m)	16	34	29	38	76	47	/	50	44
$D \times 10^{-18}$ (m ² /s)	0,97	0,47	11	0,21	0,21	3,4	/	0,17	1,8

Tableau III-3 Valeurs de r_0 et D pour différents échantillons

Les valeurs de D sont en bon accord avec les valeurs de la littérature. Par contre celles de r_0 sont plus élevées que les valeurs habituellement données⁸⁵. De plus, leurs évolutions avec la température semblent difficilement interprétables. Nous utiliserons tout de même ces valeurs de r_0 et D pour nos calculs. Mais il paraît difficile de les extrapoler pour d'autres conditions d'irradiation que celles étudiées ou d'autres types de polymères. Dans ces conditions, nous ne pourrions valider notre

⁸⁵ N. M. EMMANUEL, A. L. BUCHACHENKO, « Chemical physics of polymer degradation and stabilization », p 84, VNU Science Press, Utrecht, 1987

modèle que pour la température de 120°C. Pour utiliser le modèle à 30°C, il faudrait étudier la cinétique de recombinaison à cette température pour déterminer r_0 et D.

III.3 Schéma mécanistique de dégradation:

III.3.a Un modèle simple :

A l'échelle moléculaire, le schéma mécanistique du vieillissement radiochimique anaérobie d'un polymère est très simple dès lors que l'on fait l'hypothèse (universelle) d'unicité du site réactif. Il ne peut en effet y avoir que trois types de réactions : amorçage, transfert et terminaison.

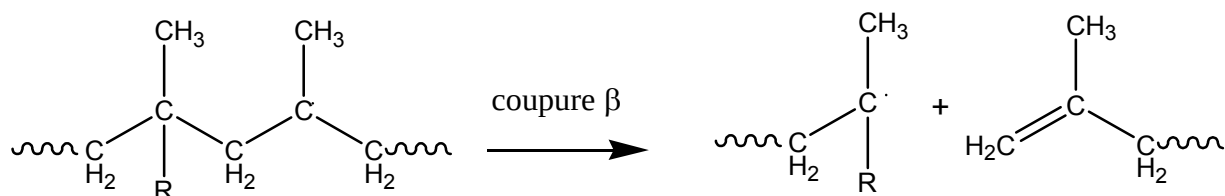
Les réactions de transfert radicalaire sont de deux types :

i) arrachement d'hydrogène :



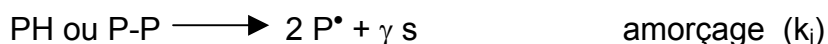
cette réaction n'a aucune incidence cinétique, son seul intérêt est d'expliquer la mobilité des radicaux $P^\bullet$. Nous ne la mentionnerons donc pas dans nos schémas.

ii) réarrangement de radicaux $P^\bullet$ en particulier par coupure β :



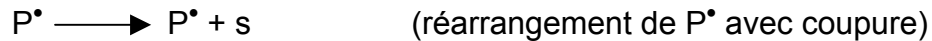
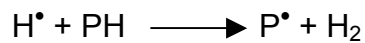
Cette réaction, favorisée dans des chaînes comportant des carbones tertiaires et surtout quaternaires (polyisobutylène, poly(méthacrylate de méthyle)), est importante car elle conduit à une coupure de chaîne. Cependant, si l'on considère que le radical de départ et le radical d'arrivée ont même réactivité, elle n'affecte pas la cinétique globale. Dans notre schéma de départ, nous négligerons cette réaction, nous réservant la possibilité de l'introduire ultérieurement si le besoin s'en faisait sentir.

Le schéma le plus simple sur lequel démarre notre investigation s'écrit :



s est une coupure de chaîne, α et γ sont des coefficients stœchiométriques, le signe – indique l'existence d'un processus de recombinaison de radicaux augmentant la taille de la macromolécule et ou la connectivité du réseau.

L'acte d'amorçage le plus fréquent est vraisemblablement une coupure la liaison CH :



L'équation bilan s'écrit :

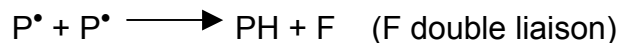


où γ est la proportion de radicaux subissant un réarrangement par coupure de chaîne.

L'acte de terminaison est une combinaison bimoléculaire pouvant conduire soit à un couplage :



Soit à une dismutation :



ce qui implique que α est inférieur à 1.

Une première approche cinétique consiste à se placer dans le cadre de l'état stationnaire de la cinétique chimique homogène, ce qui se traduit par :

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = 2k_i[\text{PH}] - 2k_t[\text{P}^\bullet]^2 = 0$$

Une autre hypothèse simplificatrice classique en radiochimie consiste à ne considérer que le domaine des faibles conversions :

$$[\text{PH}] = [\text{PH}]_0 = \text{constante}$$

de telle sorte que :

$$2 k_i[\text{PH}] = r_i = 10^{-7} \times G \times I$$

où G est le rendement radiochimique en radicaux pour 100 eV (généralement de l'ordre de l'unité) et I le débit de dose en Gy/s.

On a alors l'équation différentielle :

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = r_i - 2k_t[\text{P}^\bullet]^2$$

à l'état stationnaire :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = 0 \quad \text{d'où} \quad [P^\bullet]_s = \sqrt{\frac{r_i}{2k_t}}$$

La vitesse de coupure de chaînes s'écrit :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma r_i - \alpha k_t [P^\bullet]^2 = r_i \left(\gamma - \frac{\alpha}{2} \right)$$

γ est la proportion de radicaux subissant un réarrangement par coupure de chaîne, réaction qui devrait avoir une énergie d'activation positive. α est la proportion de paires de radicaux qui donnent lieu à un couplage plutôt qu'à une dismutation. Si la possibilité de dismutation diminue avec la température, alors α doit augmenter et la vitesse de coupure de chaînes doit être une fonction décroissante de la température. Cependant, comme γ augmente avec la température, il faudrait que α augmente deux fois plus pour que l'on puisse justifier les résultats obtenus (vitesse de coupure de chaînes plus forte à 30°C qu'à 120°C). Une approche plus satisfaisante consiste à éliminer l'hypothèse de l'état stationnaire de la cinétique homogène.

III.3.b Modèle non stationnaire :

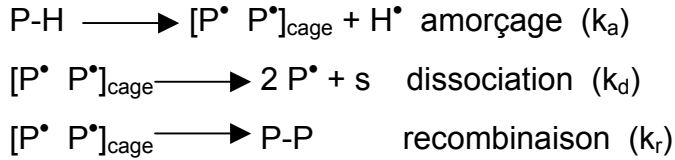
A ce schéma, nous pouvons d'ores et déjà apporter deux améliorations.

En ce qui concerne l'amorçage, la prise en compte de la consommation du substrat. Chaque acte d'amorçage fait disparaître des PH. En première approche, on peut considérer que les PH ne disparaissent que lors de l'amorçage :

$$r_i = \frac{d[PH]}{dt} = -k_i [PH]$$

avec k_i déterminée au paragraphe précédent (tableau III-2).

Les valeurs de k_i appellent plusieurs commentaires. Tout d'abord, on constate que la constante d'amorçage n'est pas proportionnelle au débit de dose, comme prévu par la relation (I) du premier chapitre. Ceci est sans doute dû au fait que le rendement radiochimique n'est pas constant au cours du temps. La relation (I) ne peut être appliquée que pour les faibles degrés d'avancement de la dégradation. Egalement, la constante d'amorçage varie avec la température. Sa valeur est plus élevée à haute température. Pour rendre compte qualitativement de cette dépendance thermique, on peut écrire le schéma mécanistique suivant en prenant en compte l'effet cage :



On peut associer à ce schéma mécanistique un schéma cinétique. En faisant l'hypothèse que la concentration en radicaux présents dans la cage est constante, ce qui se traduit par :

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]_{\text{cage}}}{dt} = 0$$

on peut écrire :

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = k_a \times \frac{k_d}{k_r + k_d} [\text{PH}]$$

Il vient alors :

$$k_i = \frac{k_a}{2} \times \frac{k_d}{k_r + k_d}$$

Il semble logique que k_a ne dépende que de l'intensité du rayonnement, par contre les constantes k_r et k_d sont fonction de la mobilité moléculaire et donc varient avec la température. Il en résulte que la constante globale d'amorçage k_i dépend de la température, même si l'acte primaire radiochimique est, lui, indépendant de T.

En ce qui concerne la recombinaison, nous pouvons prendre en compte la diffusion des radicaux (équation de WAITE) :

$$\frac{d[\text{P}^\bullet]}{dt} = -k \times \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi \times D t}}\right) [\text{P}^\bullet]^2 \quad \text{avec } k = 4\pi \times r_0 \times D$$

où r_0 et D ont été déterminés au paragraphe précédent (tableau III-3).

Dans ce nouveau cadre, la vitesse de coupures de chaînes devient :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma k_i [\text{PH}] - \alpha k \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right) [\text{P}^\bullet]^2$$

Le nombre de coupures de chaînes s'obtient en intégrant l'expression précédente sur le temps. Mais, il faut apporter un terme correctif pour rendre compte de la diminution de la concentration de chaînes élastiquement actives. Dans une

première approche où l'on néglige les coupures de liaisons intervenant au niveau des chaînes pendantes, ce terme peut être estimé à :

$$(n_0 - 2s)/n_0$$

où n_0 est la densité initiale de chaînes élastiquement actives et s le nombre de coupures de chaînes. Autrement dit, $n_0 - s$ est la densité en chaînes élastiquement active à l'instant t .

Le nombre d'actes de coupure du squelette macromoléculaire est toujours donné par la relation précédente :

$$\frac{dx}{dt} = \gamma k_i [PH] - \alpha k \left(1 + \frac{r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right) [P^\bullet]^2 = F(t)$$

mais, comme une partie des coupures se produit sur des chaînes pendantes, le nombre de coupures de chaînes élastiquement actives sera proportionnel au nombre de ces chaînes, de sorte que :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{dx}{dt} \times \frac{n_0 - 2s}{n_0} = F(t) \times \frac{n_0 - 2s}{n_0}$$

il vient alors :

$$\frac{ds}{n_0 - 2s} = \frac{1}{n_0} \times F(t) \times dt$$

d'où :

$$-\ln(n_0 - 2s) + cste = \frac{2}{n_0} \int_0^t F(t) \times dt$$

soit :

$$s = \frac{n_0}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{2}{n_0} \times \int_0^t F(t) \times dt\right) \right]$$

Pour intégrer numériquement cette expression, nous avons utilisé la procédure ODE23S du logiciel MATLAB6.

III.3.c Validation du modèle non stationnaire à 120°C :

Nous avons utilisé les données des tableaux III-1 et III-2 pour k_i et k_t pour appliquer le modèle ci-dessus à 120°C. Le terme γ a été pris égal à 1. Le coefficient α est optimisé par calcul. Il est fixé à une valeur unique de 0,4 pour les deux campagnes à 120°C. Les résultats obtenus pour le nombre de coupures de chaînes sont présentés dans les figures III-11 et III-12.

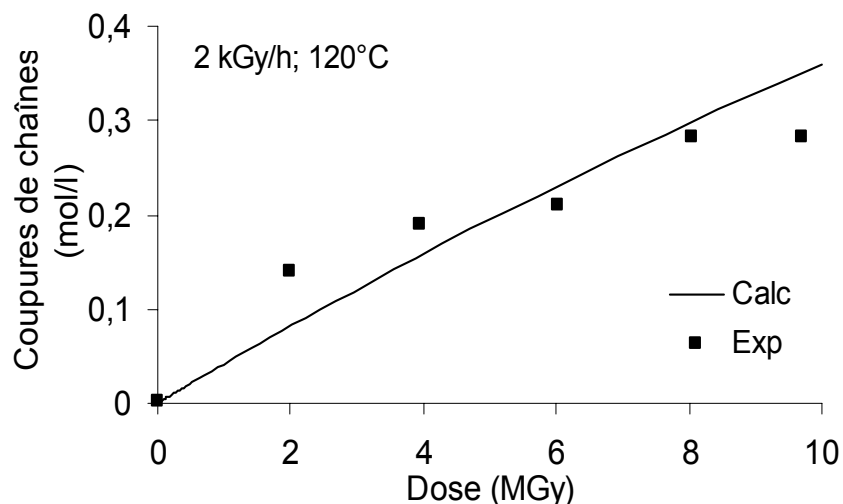


Figure III-11 Nombre de coupures de chaînes calculé et expérimental à 2 kGy/h; 120°C

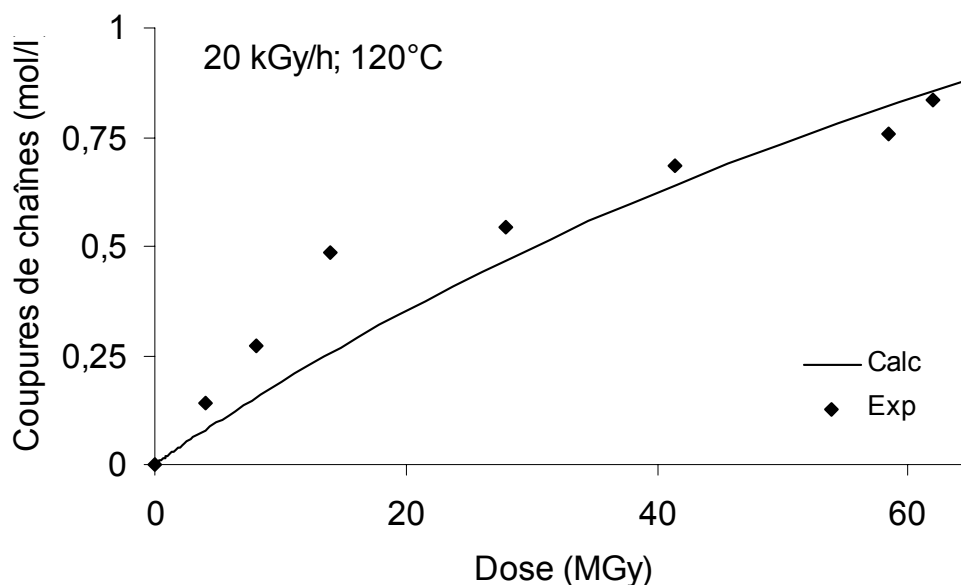


Figure III-12 Nombre de coupures de chaînes calculé et expérimental à 20 kGy/h; 120°C

On constate un bon accord global entre les valeurs expérimentales obtenues par les variations de T_g et modélisées. Cependant, le modèle atténue l'auto-ralentissement de la vitesse de coupures de chaînes observé expérimentalement, notamment pour la campagne à 2 kGy/h.

A partir du nombre de coupures de chaînes, nous avons calculé la densité de réticulation en fonction du temps. Puis nous nous sommes servis de la relation de DI MARZIO pour calculer la température de transition vitreuse en fonction de la dose (figures III-13 et III-14).

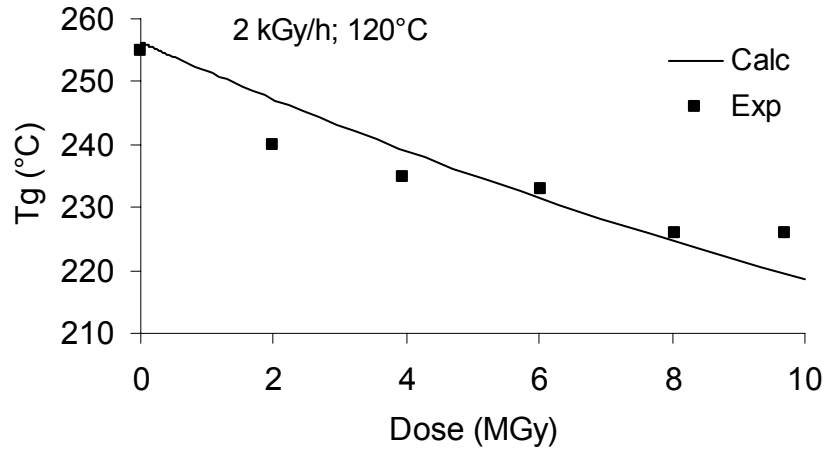


Figure III-13 Evolution de la température de transition vitreuse calculée et expérimentale à 2 kGy/h, 120°C

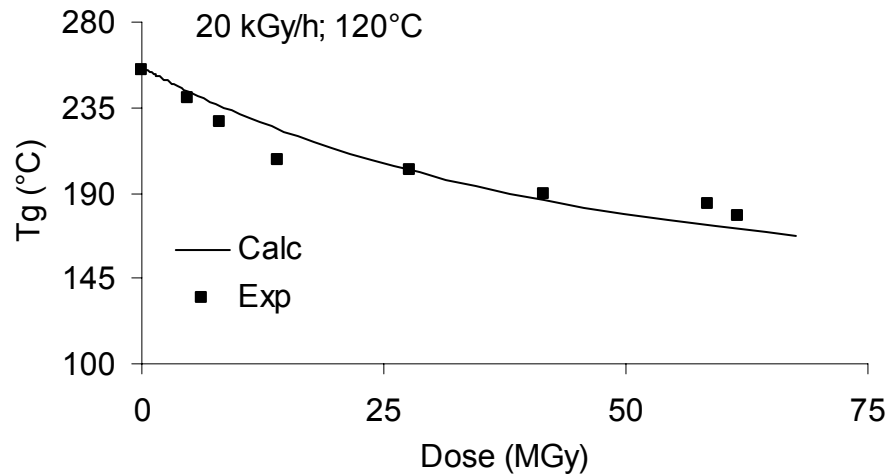


Figure III-14 Evolution de la température de transition vitreuse calculée et expérimentale à 20 kGy/h, 120°C

A nouveau, on retrouve un bon accord global entre les valeurs calculées et théoriques. Mais le modèle ne rend pas parfaitement compte de l'auto-ralentissement de la variation de la température de transition vitreuse.

Plusieurs points du modèle global peuvent expliquer l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées.

D'une part, le modèle de recombinaison des radicaux de WAITE comporte une aberration physique. En effet, à cause du facteur en inverse de racine du temps, la vitesse de recombinaison des radicaux tend vers l'infini quand le temps tend vers

zéro. Cette divergence en zéro amène à surestimer la vitesse initiale de réticulation dans le modèle global.

D'autre part, le nombre de coupures de chaînes et de réticulations effectives dépend de l'avancement de la dégradation du réseau macromoléculaire. Dans une première approche, nous avons pris en compte dans nos calculs cet effet en pondérant l'expression du nombre de coupures de chaînes global, par un facteur $(n_0 - s)/n_0$ (avec n_0 la densité initiale de chaînes élastiquement actives et s le nombre de coupures de chaînes). Cependant, l'expression de ce terme correctif est à approfondir dans les stades de dégradation avancée.

Enfin, les paramètres de la relation de DI MARZIO ont été calculés sur la base de la structure moléculaire initiale de la résine. Cette structure évoluant sous l'effet du rayonnement, les valeurs de ces paramètres doivent aussi changer. Il en résulte que l'estimation de la température de transition vitreuse par cette relation peut être faussée pour des degrés d'avancement importants de la dégradation.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le point de départ de cette étude était le cahier des charges décrivant les conditions de vieillissement ainsi que le critère de fin de vie que devaient supporter un matériau organique. Ce cahier des charges a été établi en concertation entre le Commissariat à l'Energie Atomique, la société COGEMA du groupe AREVA et le Laboratoire de Transformation et Vieillissement des Polymères.

Sur la base de ce document, nous avons sélectionné une résine organique intrinsèquement résistante aux rayonnements en nous appuyant sur des considérations bibliographiques. Le choix de la résine a été établi principalement sur des critères de résistance thermique et de teneur en groupements aromatiques.

Suite à ce choix bibliographique, une étape de formulation et de mise en œuvre a été nécessaire afin d'optimiser le couple temps de gel, viscosité en vue de la production d'échantillon de matériau composite par la voie pré-imprégné. Cette étape nous a conduit à utiliser un plastifiant interne sous forme d'un monomère époxy difonctionnel.

Une fois notre matériau organique mis en œuvre, nous avons étudié ses vieillissements thermique et radiochimique sous atmosphère oxydante. Ces vieillissements nous ont permis de démontrer l'excellente stabilité thermique de la résine. Même 220°C, sa température de transition vitreuse reste constante après 600 heures d'exposition. D'un point de vue mécanique, nous avons observé une fragilisation de la résine qui se traduit par une diminution importante de la contrainte à rupture. Cette fragilisation a été attribuée à l'existence d'une épaisseur de couche oxydée critique qui est de l'ordre de 30 μm . Notre matériau a même été qualifié du point de vue du critère de fin de vie du cahier des charges.

Dans la mesure où l'oxydation est très superficielle, nous nous sommes focalisés sur les mécanismes de dégradation anaérobie de la résine. Nous avons proposé un schéma mécanistique de dégradation auquel est associé un schéma cinétique. Ce schéma comporte deux étapes : une étape d'amorçage et une étape de recombinaison. Afin de résoudre le schéma cinétique, nous avons identifié les

constantes de vitesse de chaque étape. La constante d'amorçage a été déterminée à l'aide de la RMN du solide. La constante de terminaison a été calculée dans le cadre de la théorie de WAITE par RPE. Une fois ces constantes connues, nous avons pu résoudre numériquement le schéma de dégradation cinétique. Et via la relation de DI MARZIO liant la densité de réticulation à la température de transition vitreuse, nous sommes en mesure d'estimer l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction des conditions d'irradiation. La comparaison entre les valeurs numériques et expérimentales est satisfaisante.

Il reste cependant certains points à approfondir. En premier lieu, la détermination des constantes de vitesse de recombinaison dans le cadre de la théorie de WAITE reste expérimentale. Il semble difficile d'extrapoler les valeurs mesurées. Ceci limite l'application de notre modèle en des termes prédictifs. Egalement, l'auto-ralentissement de la vitesse de coupures de chaînes observée est difficilement décrit par notre modèle. Cet écart est sans doute dû à la divergence de la vitesse de recombinaison des radicaux aux temps courts dans le modèle de WAITE. Egalement, pour améliorer ce point, une réflexion plus poussée est à mener sur le nombre effectif de coupures de chaînes élastiquement actives survenant dans un réseau très dégradé. Enfin, dans une optique plus large, il serait intéressant de développer des relations liant la densité de réticulation aux propriétés mécaniques d'un réseau macromoléculaire afin d'élargir les champs d'utilisation de notre modèle.

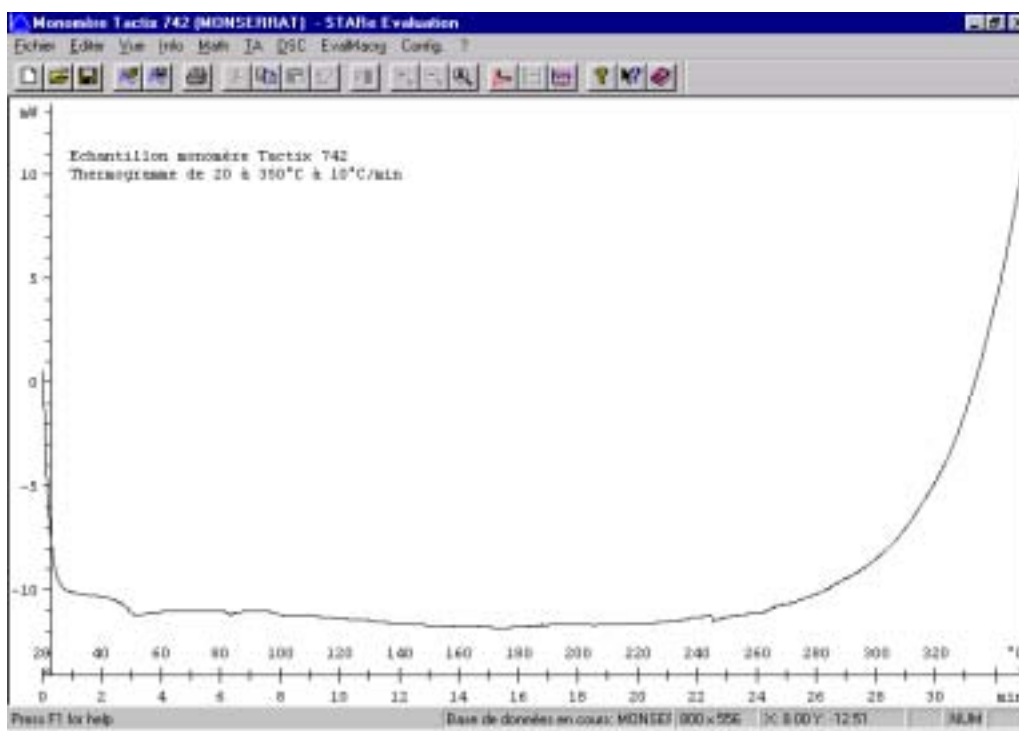
ANNEXE A

ANNEXE A :
Caractérisations des produits commerciaux initiaux

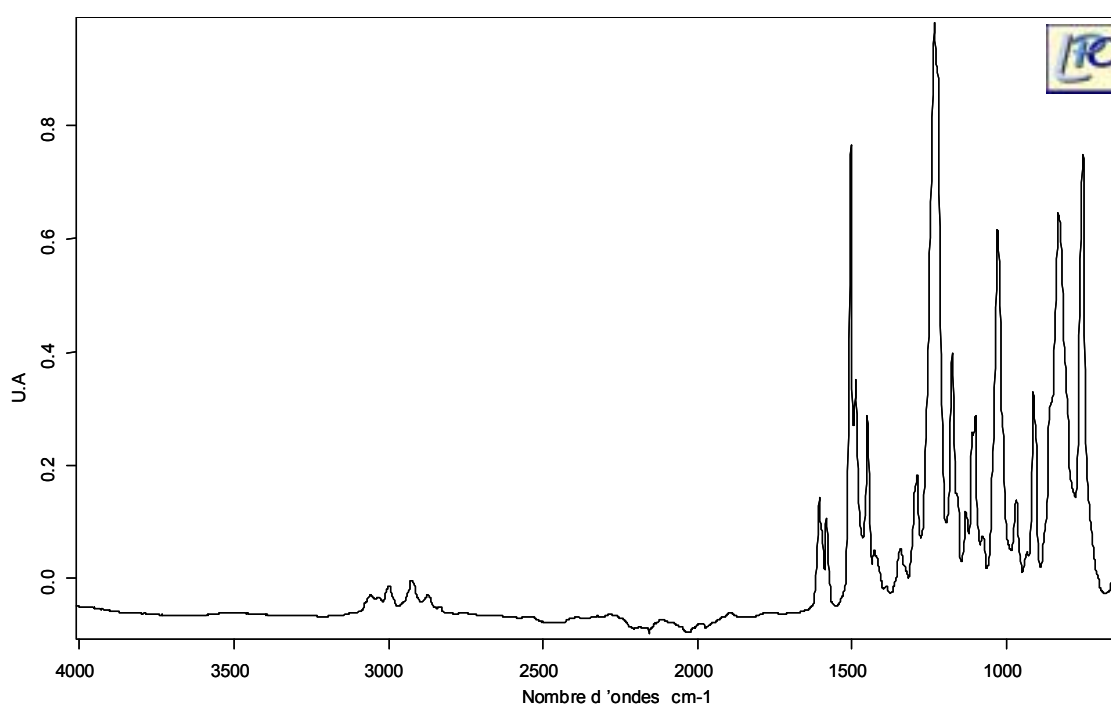
Cette annexe regroupe les spectres et chromatogrammes des caractérisation initiales du monomère Tactix 742, de l'amine HT-976 et de la résine « résorcinol ».

Monomère TACTIX 742 :

- Analyse enthalpique différentielle :

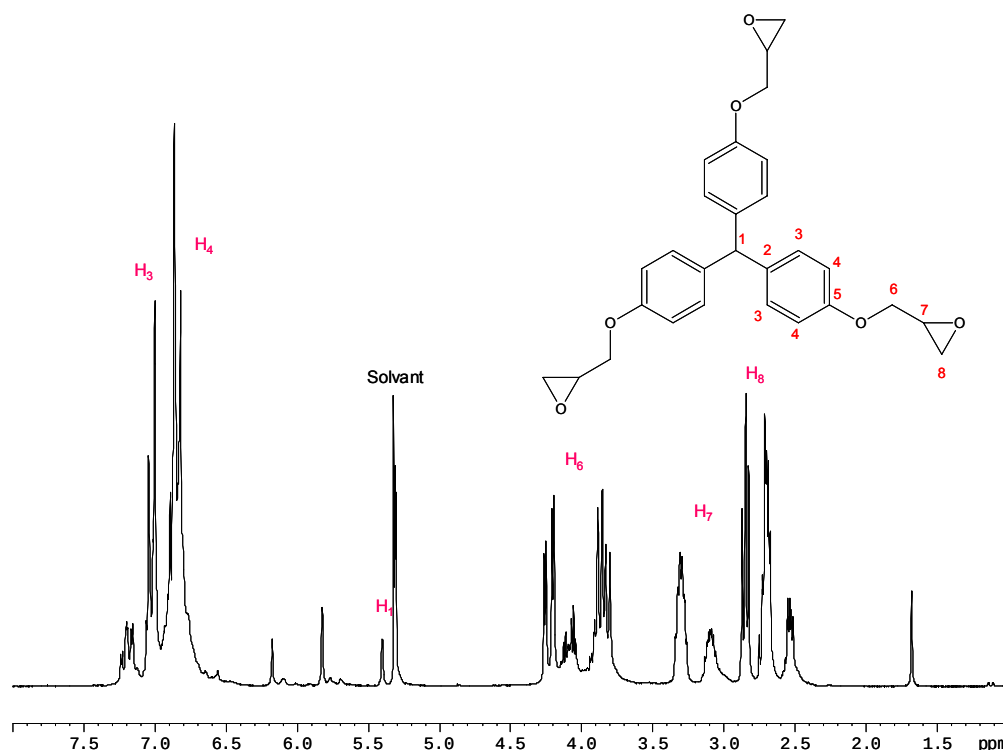


- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier:

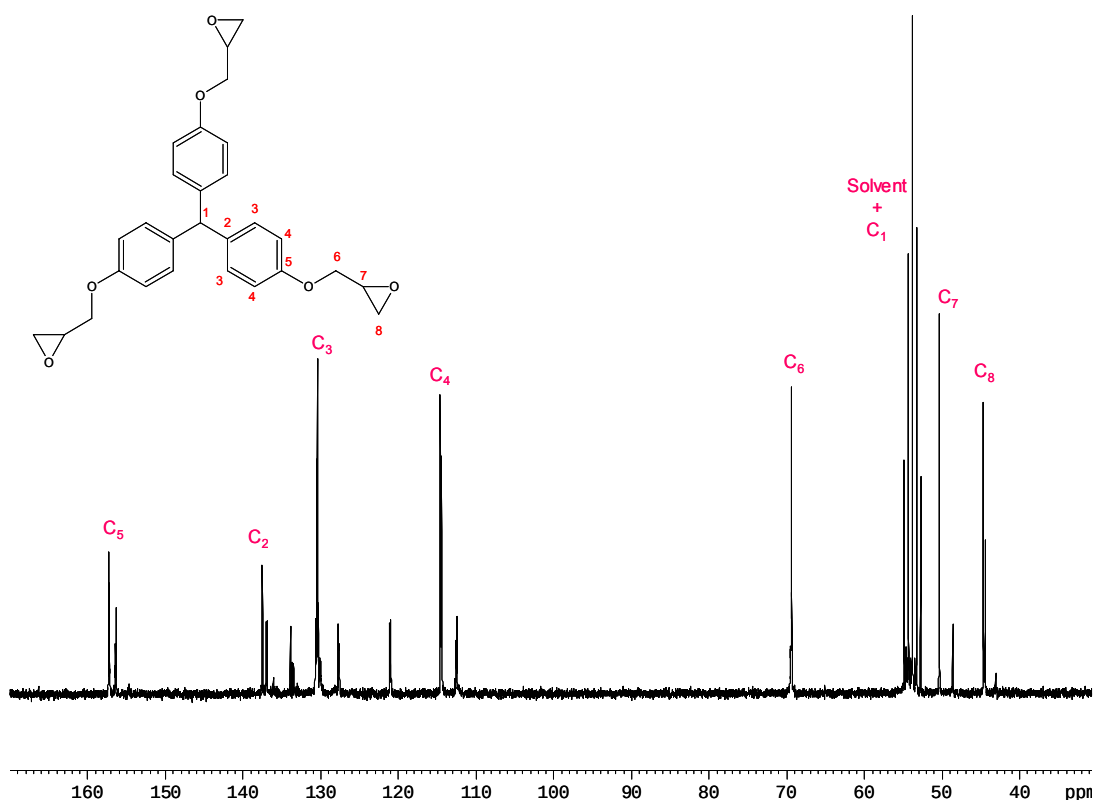


- Résonance magnétique nucléaire :

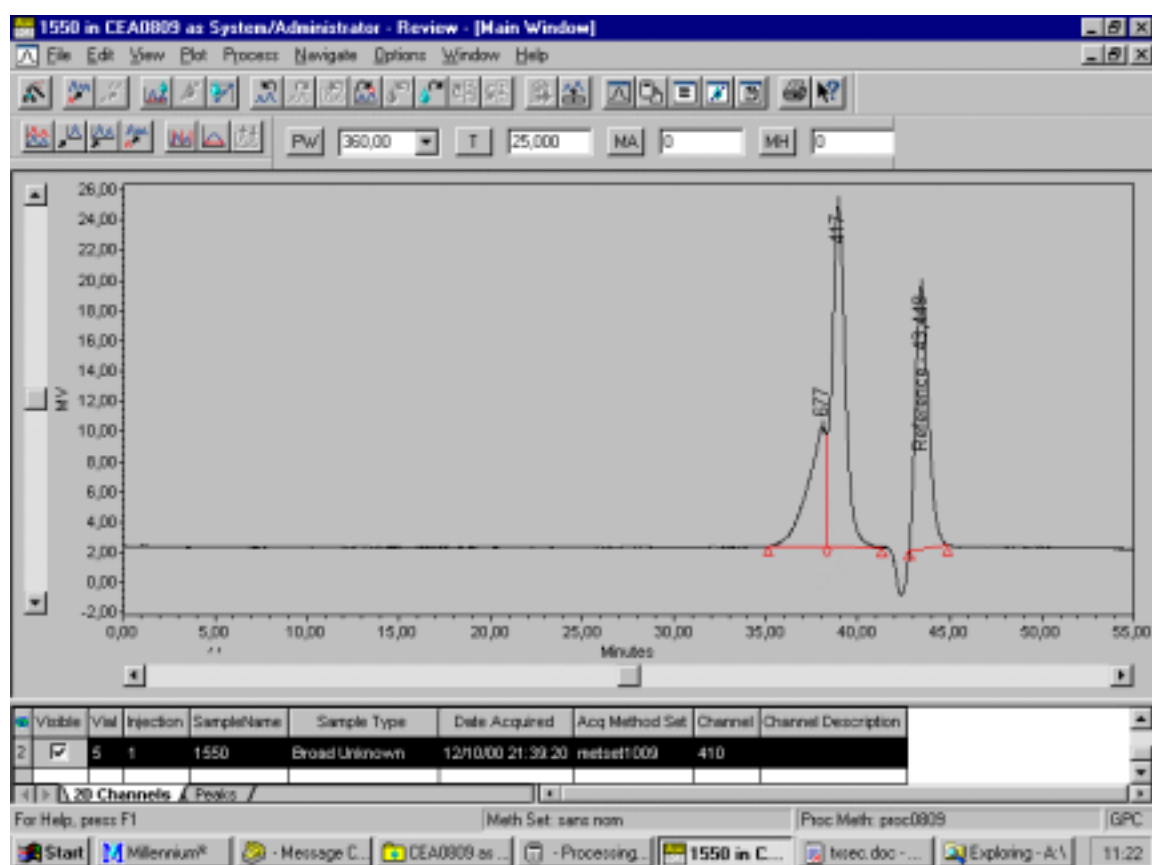
Spectre ^1H :



Spectre ^{13}C

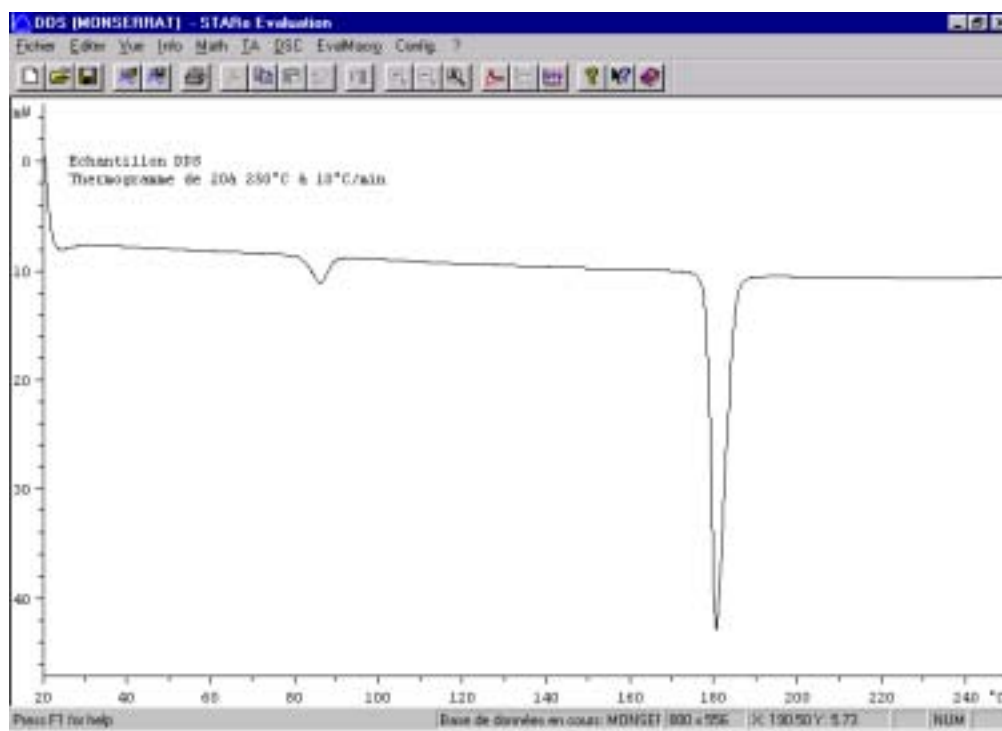


- Chromatographie d'exclusion stérique :

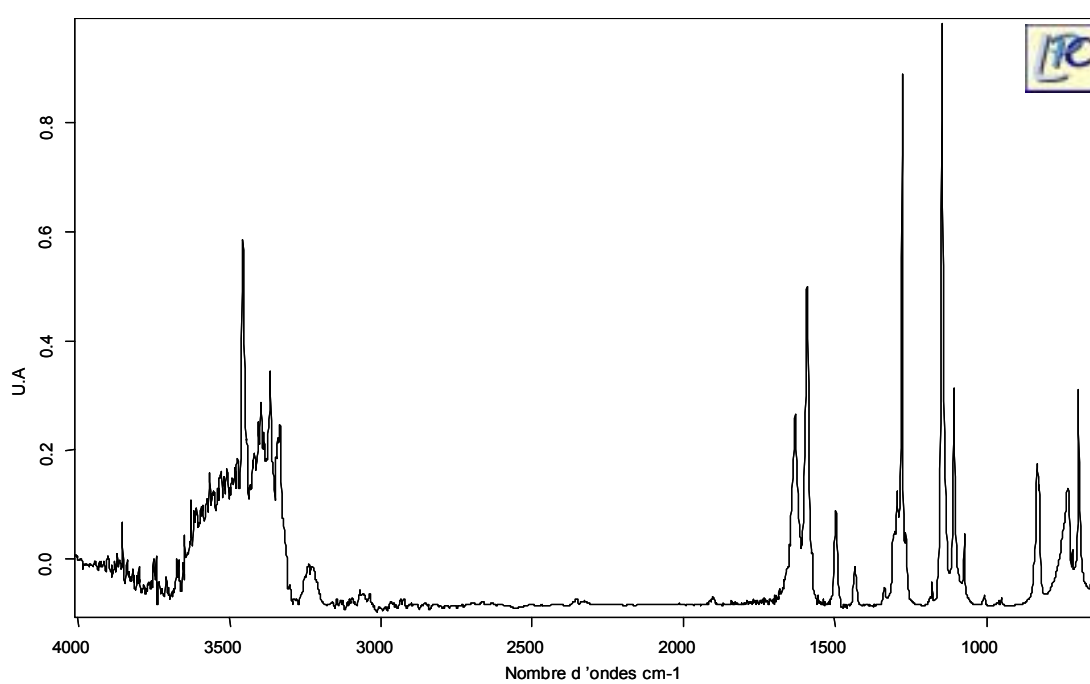


Amine HT-976

- Analyse enthalpique différentielle :

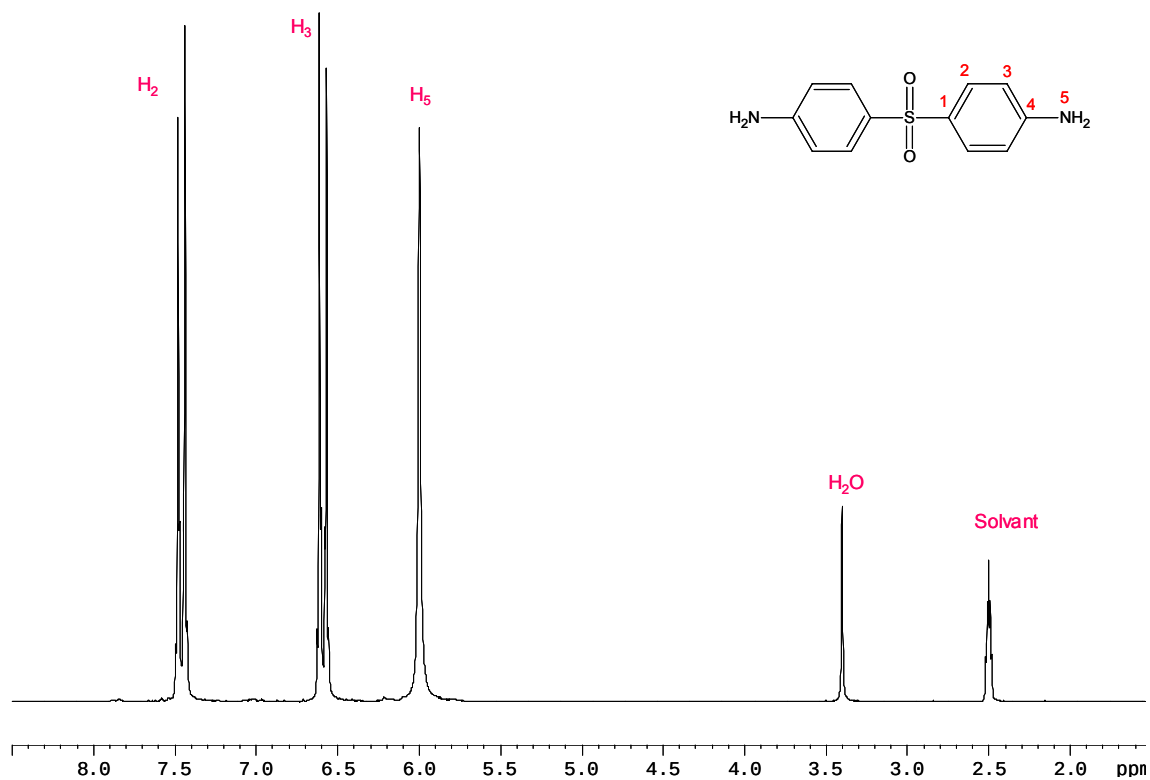


- Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier:

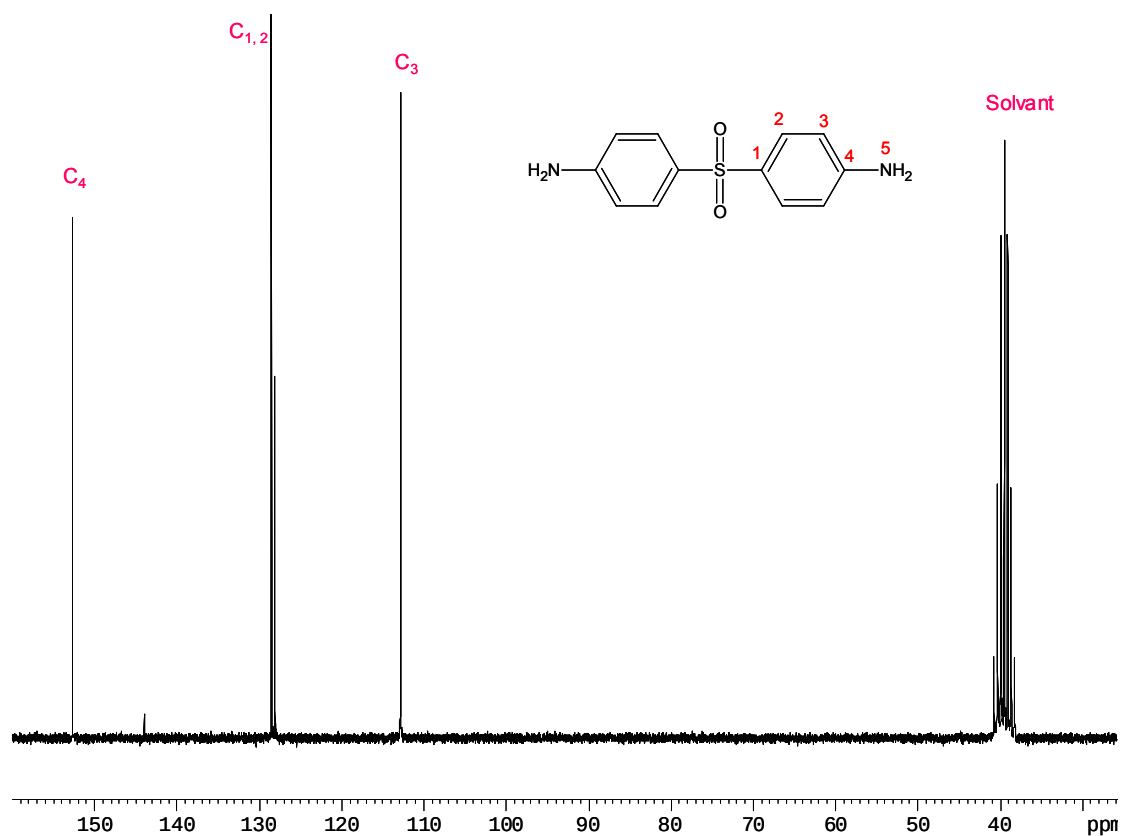


- Résonance magnétique nucléaire :

Spectre ^1H :

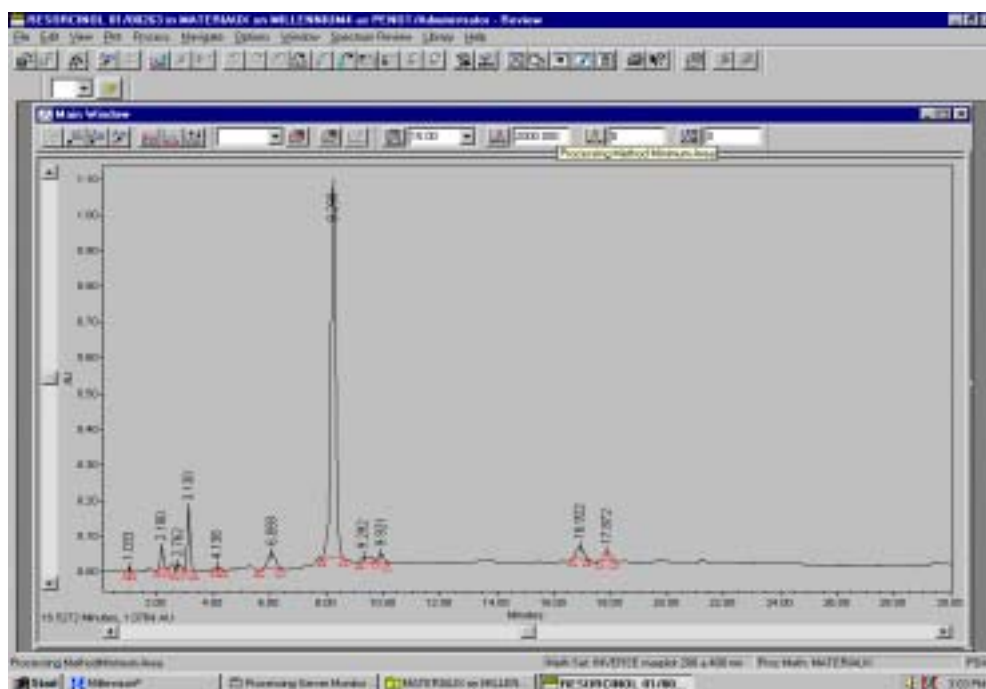


Spectre ^{13}C :

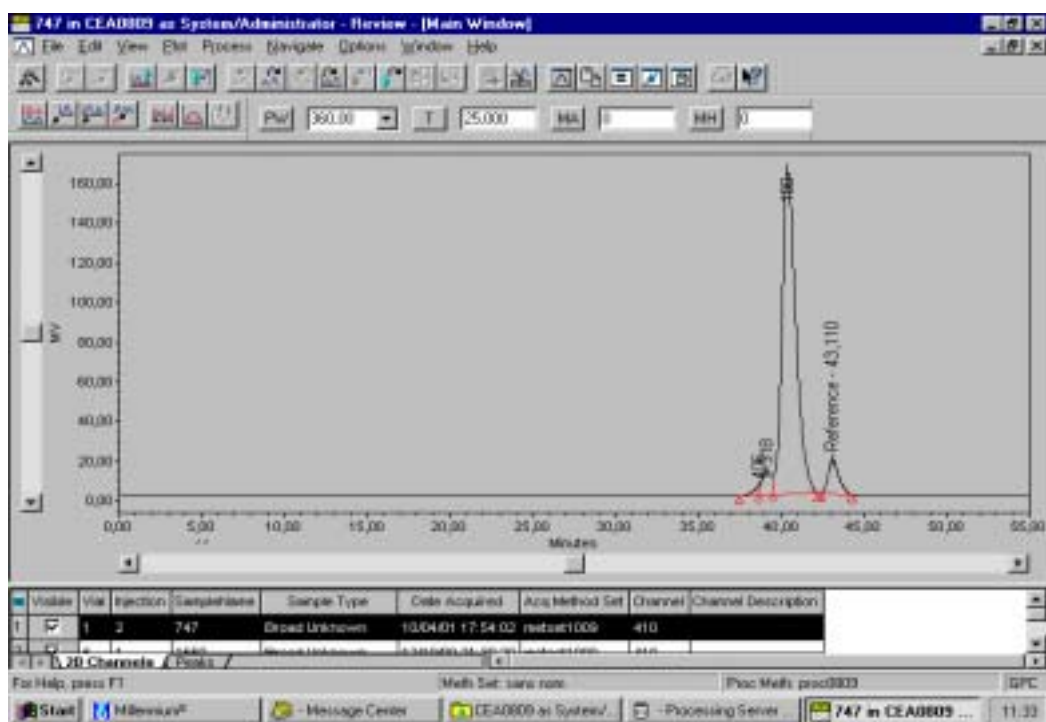


Résine « résorcinol »

- Chromatographie liquide haute pression :

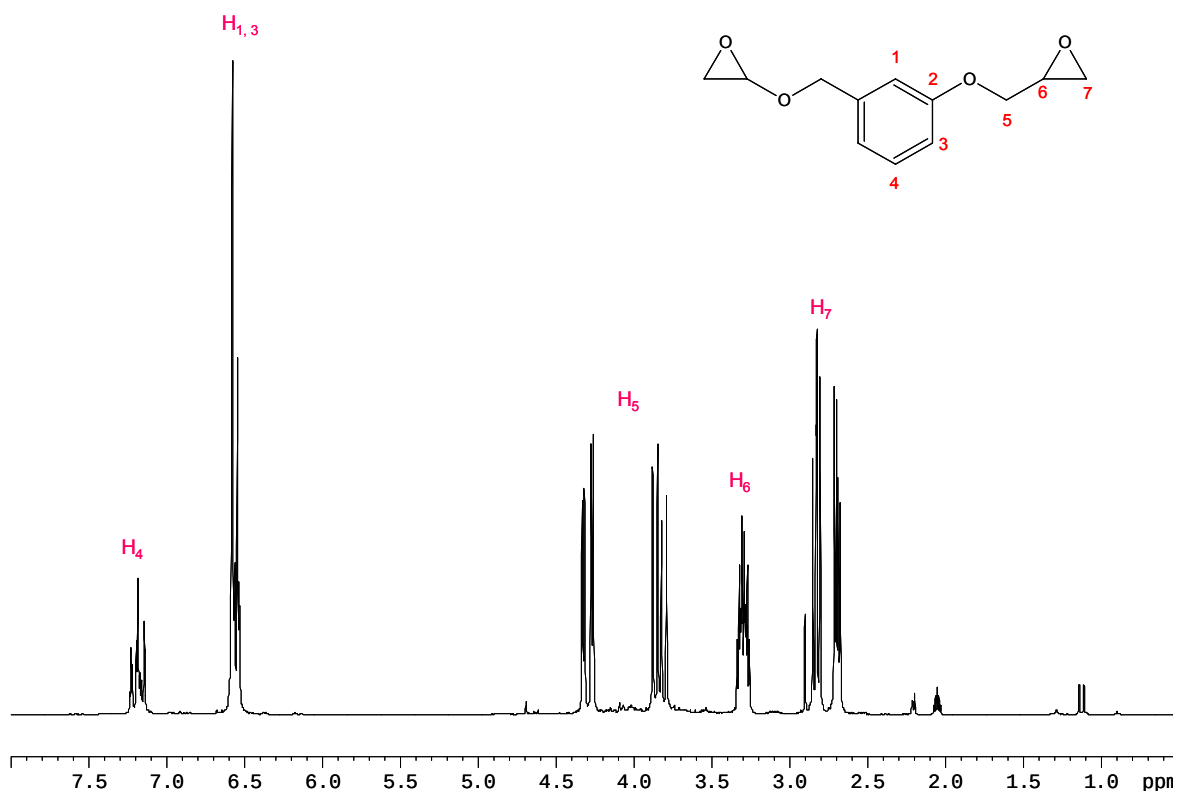


- Chromatographie d'exclusion stérique :

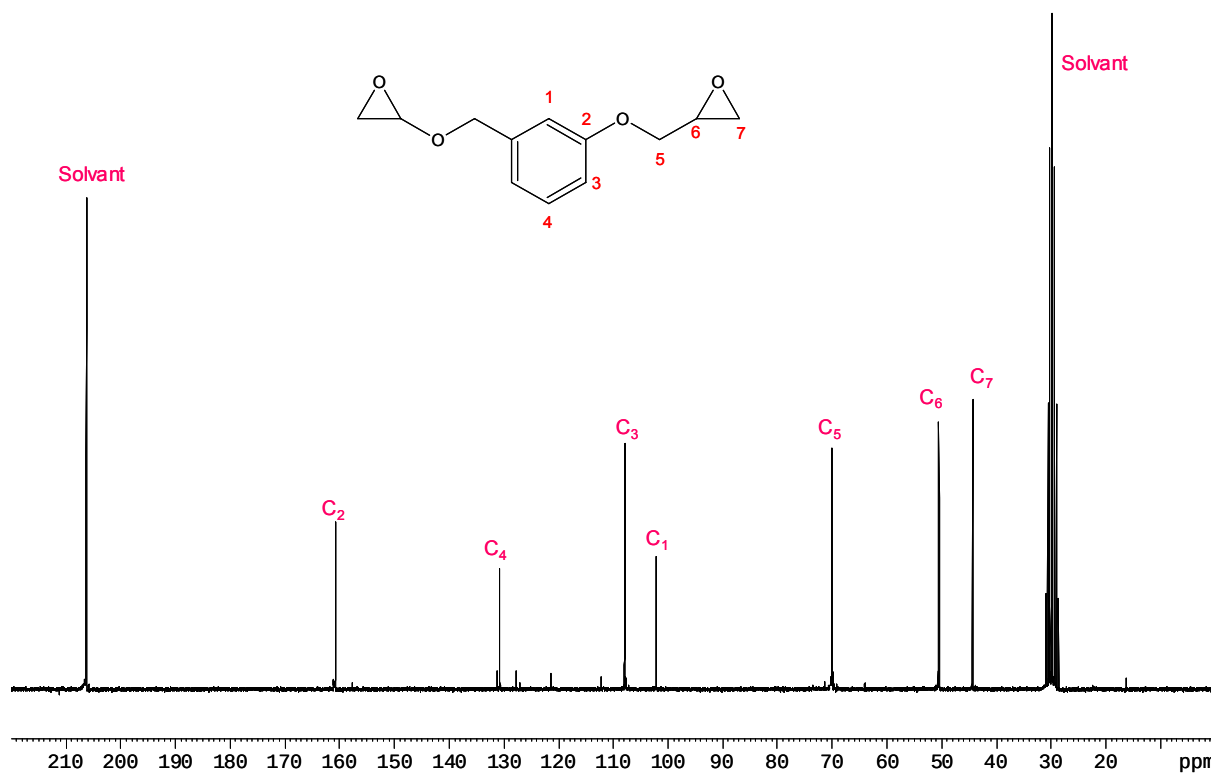


- Résonance magnétique nucléaire :

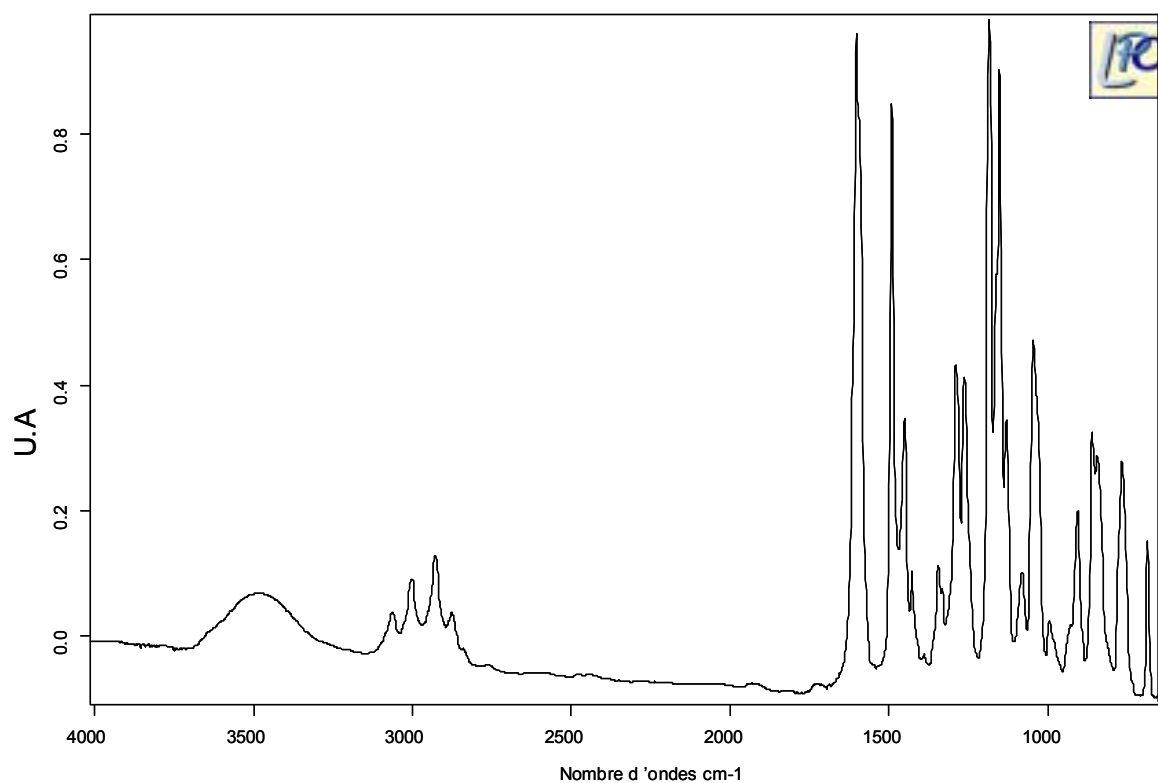
Spectre ^1H :



Spectre ^{13}C :



- Spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER :



Cette thèse a pour but d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de dégradation d'une résine organique thermodure soumise à un vieillissement thermo-radiatif. Les conditions de vieillissement sont un rayonnement gamma d'intensité 2 kGy/h à une température de 120°C, sous air. La durée de vie requise est de 4 ans, ce qui implique une dose cumulée de 70 MGy.

La première étape de l'étude concerne le choix bibliographique d'une résine époxy intrinsèquement résistante aux rayonnements. Cette résine a été retenue sur des critères d'aromaticité et de température de transition vitreuse élevée. Une fois la résine formulée, la deuxième étape a été dédiée au suivi des propriétés thermiques et mécaniques sous l'influence de vieillissements thermiques et radiochimiques :

i) sous vieillissements thermiques, il est apparu que la température de transition vitreuse reste constante après 600 heures à 220°C. Par contre, une fragilisation mécanique a été observée amenant à une forte diminution des propriétés à rupture. Cette fragilisation a été attribuée à une épaisseur de couche oxydée critique de l'ordre de 30 µm.

ii) sous vieillissements radiochimiques, la même fragilisation a été constatée avec une épaisseur de couche oxydée critique similaire. Il est apparu, de plus, une diminution de la température de transition vitreuse avec la dose d'irradiation. Ceci indique que le mécanisme prépondérant de dégradation de la résine est la coupure de chaîne sous atmosphère anaérobie. Un schéma mécanistique associé à un schéma cinétique a été proposé pour décrire l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction des conditions d'irradiation. Les paramètres du modèle cinétique ont été identifiés par RMN du solide et RPE. Le modèle a été validé pour deux débits de dose à 120°C. L'accord global entre les valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant.

This thesis is to give a better understanding of the radiochemical aging of a thermoset resin under gamma irradiation. The conditions of aging are gamma irradiation under air with a dose rate of 2 kGy/h at 120°C. The requested lifetime is four years, it means a dose of 70 MGy.

The first step of this work was the choice of a resistive epoxy resin. This choice was made thanks to the literature data. The high glass transition temperature and the high amount of aromatic groups were the main criteria of the final choice. After this choice, thermal and mechanical properties were followed under thermal and radiochemical aging:

i) under thermal aging, after 600 hours at 220°C, the glass transition temperature remained unchanged. But, from a mechanical point of view, properties at break dramatically decreased. This embrittlement was assigned to a critical oxidized layer. The thickness of this layer was estimated about 30µm.

ii) the same kind of embrittlement was observed under radiochemical aging. Moreover, it appeared a decrease of the glass transition temperature when increasing the dose of irradiation. This indicates that the main degradation mechanism is chain scission under anaerobic atmosphere. We, then, proposed a mechanistic model associated with a kinetic model to predict the evolution of the glass transition temperature depending on the irradiation conditions. Parameters of the kinetic model were determined by solid NMR and ESR experiments. Comparison between experimental and calculated values at 120°C is satisfactory, a global good agreement was found.