

Effet de la température sur les mécanismes radiolytiques des polymères

Projet post-doc – Réseau Radiolyse 2008

Le sujet proposé s'inscrit dans le cadre de l'étude du comportement des matériaux organiques tels que les polymères sous rayonnement ionisant. Certains matériaux issus du cycle du combustible considérés comme déchets sont conditionnés en colis en vue de leur entreposage et/ou de leur stockage et vont subir sous radiolyse des phénomènes chimiques tels que des réticulations, des scissions de chaînes (1). Ces phénomènes génèrent la présence de gaz de radiolyse comme H₂, CO₂, CO, CH₄, HCl, HF ainsi que la production de molécules de petites tailles susceptibles d'être hydrosolubles.

La compréhension des processus de dégradation est nécessaire pour extrapoler dans le temps le comportement des polymères sous radiolyse. Ainsi, la quantification des coupures de chaînes, les rendements de réticulation et de scission ainsi que la nature des coupures sont des données fondamentales pour établir et modéliser le mécanisme de radiolyse d'un polymère. Généralement, ces données sont obtenues par l'étude de l'évolution de la masse macromoléculaire par SEC et par la détermination des défauts dans le matériau par spectroscopie IRTF. Dans l'étude de la radiolyse du PUR, l'analyse de gaz mineurs par SPME-GC-MS a permis d'identifier et de quantifier des molécules de faible masse molaire (structures et groupements terminaux) afin d'établir les réactions de dégradation et d'évaluer leur cinétiques (2, 3, 4). Il s'agira donc de développer cette méthode originale de caractérisation à d'autres types de polymères modèles (par exemple, le PMMA) ou d'intérêt (PVC, PUR) et de comprendre les processus de formation de certaines molécules à partir d'oligomères constitutifs du polymère pour valider les mécanismes de dégradation et pour lever certaines ambiguïtés.

Les données obtenues permettront de développer, au sein de la base de données PRELOG (Polymères sous Radiolyse pour l'Etude des Lixiviats Organiques et des Gaz), un outil prédictif pour les matériaux dont la formulation est mal connue. La base de données PRELOG est un projet piloté par DDIN/DPCD/CESD (5).

L'étude mécanistique proposée dans le cadre du projet de post-doc sera également réalisée en température à partir de polymères modèles préalablement irradiés afin d'étudier l'effet de la température sur les processus de dégradation et plus particulièrement sur le relâchement des gaz de radiolyse. L'effet de la température sur le relâchement des gaz est peu connu et un volet expérimental utilisant des moyens analytiques innovants développés en laboratoire est prévu afin de généraliser en température les processus de dégradation et de faire de PRELOG un outil prédictif puissant.

Ces travaux seront réalisés en collaboration entre le Laboratoire de Radiolyse (DSM/Iramis/SCM) qui possède l'expertise dans le domaine des phénomènes de la radiolyse des polymères et l'analyse des phénomènes d'irradiation in-situ et le Laboratoire de Spéciation des Radionucléides et des Molécules (DEN/DANS/DPC/SECR/LSRM) qui possède l'expertise de l'analyse des molécules organiques et des gaz.

(1) Gillen, K. T.; Clough, R. L. In *Irradiation effects on polymers*; Clegg D.W., Collyer A.A. Eds.; Elsevier Applied Science: London, N.Y., 1991.

(2) Dannoux, A.; Esnouf, S.; Begue, J.; Amekraz, B.; Moulin, C. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 2005, 236, 488-494.

(3) Dannoux, A., *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : application à un polyuréthane*, Thèse Université Paris XI, 2007.

(4) Dannoux A., Esnouf S., Amekraz B., V. Dauvois, Moulin C., *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, accepté, à paraître.

(5) Esnouf S., Amekraz B., Dannoux A, V. Dauvois, Moulin C- Version v1.0 de la Base de données PRELOG (Polymères sous Radiolyse pour l'étude des Lixiviats Organiques et des Gaz), NT DPC/SECR 07-053

Contacts : DEN/DPC/SECR/LSRM : A. Dannoux, V. Dauvois, J-L. Roujou
DSM/Iramis/SCM : S. Esnouf