

I. LES SUPERCONDENSATEURS

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique constitués de deux électrodes immergées dans un électrolyte et séparées par une membrane poreuse appelée séparateur. À la différence des piles, qui ne sont pas rechargeables, et des piles à combustible qui transforment de l'énergie chimique en énergie électrique, les supercondensateurs, comme les accumulateurs, présentent la faculté de se recharger. Ils se retrouvent dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de supercapacitor mais aussi sous d'autres termes génériques tels que "ultracapacitor", "double-layer capacitor", "electric double-layer capacitor", ou encore "electrochemical supercapacitor"...

I.1 PRINCIPE

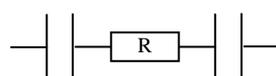
Le principe de fonctionnement basique des supercondensateurs repose sur l'accumulation de charges électriques à l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. Il fut découvert par le physicien Helmholtz en 1853 qui nota la formation d'une double couche électrochimique à l'interface d'un électrolyte et d'une électrode polarisable.¹

L'application d'une différence de potentiel aux bornes du dispositif entraîne le stockage de charges aux interfaces électrode-électrolyte. Les ions de l'électrolyte se déplacent en direction de l'électrode de signe opposé. Une fraction des anions et des cations de l'électrolyte se trouve localisée dans le voisinage immédiat des électrodes, il se crée ainsi une zone de charge d'espace dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres.²



Figure 1. Schéma représentatif d'un supercondensateur à l'état déchargé à gauche, puis à l'état chargé à droite.

Les supercondensateurs peuvent être schématisés par deux capacités connectées en série par une résistance représentative de l'électrolyte.



Le système peut restituer la charge accumulée avec une excellente efficacité et pendant un très grand nombre de cycles charge-décharge, et ce, sans se dégrader.³

La réponse électrique des supercondensateurs est directement liée au type de stockage de l'énergie qui est, à l'instar des condensateurs, principalement d'origine électrostatique et non électrochimique. Cependant, il est estimé que la capacité des supercondensateurs est due en partie à des processus faradiques (1 à 5%), c'est à dire un transfert d'électrons entre deux entités chimiques. Il conviendrait donc de faire la distinction entre les supercondensateurs de type électrostatique et les supercondensateurs électrochimiques qui font intervenir des processus faradiques en parallèle aux processus capacitifs. Ces différences ne seront pas détaillées ici.

Néanmoins, ces systèmes sont capables de délivrer une densité de courant élevée pendant des temps courts mais ne peuvent pas stocker des quantités importantes d'énergie comme les accumulateurs électrochimiques classiques. C'est ici le compromis entre puissance et énergie qui, représenté sur un diagramme de Ragone, met en évidence la place particulière qu'occupe les supercapacités. Ils développent en effet 10 à 100 fois plus de puissance que les accumulateurs et permettent un stockage d'énergie de 10 à 100 fois supérieure à celle des condensateurs.

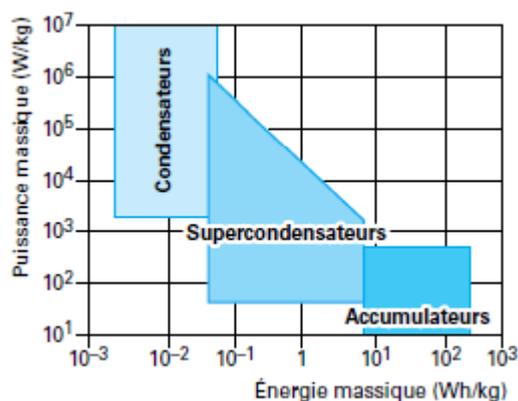


Figure 2. Diagramme de Ragone des dispositifs de stockage énergétiques.⁴

Une différence supplémentaire par rapport aux condensateurs est l'absence de matériau diélectrique entre les deux électrodes. La fonction diélectrique est en fait assurée par les molécules de solvant. Cette fonction est capitale car le transfert direct des électrons entre les deux électrodes n'est pas permis. Le solvant, ainsi que le séparateur comme expliqué plus tard, sont des isolants électronique et de ce fait, la tension applicable au dispositif est limitée par le domaine de polarisation du solvant qui est d'environ 1 V pour les milieux aqueux et inférieure à 3.5 V pour les milieux organiques.⁴

I.2 GRANDEURS CARACTERISTIQUES.

Si on se réfère au schéma électrique simplifié du supercondensateur, deux termes importants apparaissent. Il s'agit en premier lieu des capacités et en second lieu de la résistance interne équivalente. Les capacités sont directement liées aux électrodes tandis que la résistance est fonction d'une part de l'électrolyte et d'autre part du séparateur.

I.2.1 CAPACITE

Chacune des deux électrodes se comporte comme un condensateur dont la capacité est donnée par la formule :

$$C = \frac{\epsilon S}{d}$$

Avec S l'aire de l'interface électrode/électrolyte, ϵ la permittivité ou constante diélectrique, d l'épaisseur de la double couche électrochimique qui est généralement de l'ordre du nanomètre.³

Une grande surface d'interaction électrode-électrolyte implique une capacité élevée. Un matériau d'électrode de haute surface spécifique présente de ce fait un attrait particulier. Les carbones nanoporeux, déposés sur un collecteur de courant, sont de ce fait des matériaux idéaux car ils sont bon marché, excellents conducteurs électriques et leur surface spécifique est très élevée (généralement de 1 000 à 2 500 m²/g).⁵ Cependant, il est important de noter que la recherche systématique d'une augmentation de la surface spécifique n'est pas nécessairement favorable. En effet, l'augmentation de ce paramètre nécessite une augmentation de la porosité de l'électrode. Hors la conductivité de l'électrode diminue lorsque la porosité augmente. Il existe donc un compromis entre l'augmentation de la surface spécifique et la conductivité.

Des technologies alternatives au carbone existent. On peut citer par exemple les oxydes métalliques et polymères conducteurs qui constituent dans ce cas, des électrodes non bloquantes, impliquant qu'un échange d'électrons à l'interface électrode-électrolyte se produise.⁶

I.2.2 RESISTANCE INTERNE

L'électrolyte doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique afin de minimiser la résistance interne ainsi que les courants de fuites. La résistance de l'électrolyte peut s'exprimer sous la forme:

$$R_{elec} = \frac{l}{gS}$$

Avec l la longueur sollicitée en m, g la conductivité en S.m⁻¹ et S la surface en m².

Si l'on s'en réfère à l'équation ci-dessus, une diminution de la longueur sollicitée permettrait de limiter la valeur de la résistance R_{elec} . Cependant, la charge du supercondensateur prélève une partie des ions de l'électrolyte ce qui modifie la conductivité. Il est de ce fait nécessaire d'avoir une "longueur" raisonnable afin de garantir une quantité suffisante d'ions. Dans le cas extrême où l'épaisseur d'électrolyte devient trop faible, la quantité d'ions disponibles devient insuffisante pour atteindre le maximum de charge des doubles couches électriques. Il s'agit donc d'optimiser la quantité d'électrolyte et sa concentration par rapport à la capacité des électrodes pour atteindre le meilleur compromis entre densité d'énergie et puissance.

Par ailleurs, l'utilisation d'un électrolyte liquide nécessite le concours d'une membrane poreuse. Son rôle est de contenir l'électrolyte dont elle est imprégnée, d'assurer la séparation et l'isolation électronique entre les deux électrodes tout en permettant la circulation des ions de l'électrolyte.

La résistance du couple séparateur-électrolyte s'exprime telle que :

$$R_{Totale} = R_{Elec} \cdot \frac{T^2}{po}$$

Où T est la tortuosité et po la porosité. La porosité ainsi que la tortuosité permettent donc de moduler la résistance électrique du système. Dans l'équation précédente, la tortuosité est élevée au carré. Son impact sur la résistance est de ce fait primordial. On comprend aisément que les ions auront plus de mal à se déplacer dans des pores tortueux que suivant un parcours rectiligne à l'intérieur d'une porosité formée de cylindres. Dans le cas des supercapacités, les problèmes de croissance dendritique ne se posant pas comme dans le cas des accumulateurs de type Li-ions, il est avantageux de diminuer la tortuosité et d'augmenter la porosité ainsi que la taille des pores. Cependant, le séparateur doit présenter des propriétés mécaniques suffisantes au cours de la phase d'assemblage. Une porosité trop importante conduirait à une fragilisation de la membrane ce qui constitue un nouveau compromis porosité/tenue mécanique.

Enfin, le couple séparateur-électrolyte représente une importance particulière dans les caractéristiques du supercondensateur. Ils sont intimement liés, l'électrolyte devant mouiller la membrane afin de pénétrer les pores, l'affinité physico chimique se doit d'être élevée sans toutefois conduire à la solvation du séparateur. Il a été montré qu'un électrolyte ayant peu d'affinité avec le séparateur conduisait à une diminution de la conductivité.⁷ Il existe donc aussi un compromis entre mouillabilité et tenue à la solvation. Par conséquent, le choix du matériau, l'épaisseur de séparation, et la porosité, tout en associant les paramètres de stabilité mécanique et volumique ainsi que la résistance à l'électrolyte sont des paramètres primordiaux à prendre en compte pour l'application.⁸ A l'heure actuelle, les séparateurs commerciaux sont à base de polyéthylène, polypropylène ou de cellulose.⁹ Un intérêt particulier est aussi porté sur les polymères fluorés qui présentent une excellente tenue en milieu solvant.¹⁰

I.3 ELABORATION ET APPLICATIONS

I.3.1 ELABORATION

La figure suivante montre les différents constituants des supercondensateurs assemblés. On y trouve, outre les éléments déjà mentionnés, les collecteurs métalliques, généralement en aluminium, servant à conduire le courant aux électrodes. Les performances du produit fini dépendent en effet de la qualité du contact collecteur-électrode.



Figure 3. Vue éclatée (gauche) et bobinée (droite) d'un supercondensateur.⁶

Bien que l'assemblage proprement dit diffère suivant les constructeurs et relève du secret industriel, la fabrication d'un élément consiste tout d'abord à bobiner ou empiler des couches de complexe collecteur-électrode-séparateur. La dernière étape du procédé est l'imprégnation du séparateur et des électrodes par l'électrolyte et l'intégration dans un boîtier étanche.

I.3.2 APPLICATIONS

Les principales applications des supercondensateurs sont régies par leur capacité à délivrer (ou recevoir) de fortes puissances sur des temps courts. Ainsi, ils sont d'un grand intérêt dans les secteurs de l'automobile et plus généralement du transport, mais peuvent aussi être utilisés pour des applications industrielles et dans l'électronique domestique, pour lesquels des pics de puissances sont nécessaires.

Dans le secteur du transport, la technologie des supercondensateurs répond aux fonctions de démarrage, et notamment aux basses températures où leur capacité est supérieure à celle des batteries d'accumulateurs classiques. Ils sont surtout utilisés en tant que dispositifs d'apport de puissance en assistant les phases d'accélération ou de "stop and go".¹¹ L'énergie est alors récupérée lors de la décélération. Néanmoins, ces systèmes ne fonctionnent que lorsqu'ils sont couplés à un autre type de générateur énergétique. Outre des économies d'énergie, ils permettent aussi de réduire la taille des batteries et d'augmenter leur longévité. Ils prouvent toute leur efficacité lorsqu'ils sont appliqués aux transports en commun urbain, pour lesquels les phases d'accélération et

de freinage sont soutenues et l'énergie emmagasinée par la masse que représentent les usagers est élevée. Ils ont d'ailleurs été appliqués avec succès sur des tramways ou autres bus.¹²

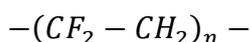
Dans le secteur industriel, leurs applications sont essentiellement vouées aux alimentations sans interruption ou alimentation de secours. Le secteur de l'électronique bénéficie aussi de cette technologie sans oublier les secteurs de pointes comme le militaire et le domaine spatial.

Pour terminer, les critères de choix des supercapacités sont d'une part la délivrance de fortes puissances sur une durée de l'ordre de la dizaine de secondes, et d'autre part, une durée de vie élevée (cycle charge-décharge 1000 fois plus élevé que pour les batteries). Toutefois, l'inconvénient majeur de ses éléments de stockage reste leur prix relativement élevé dû principalement au coût des électrodes.⁴

II. LE POLY (FLUORURE DE VINYLIDENE) ET SES COPOLYMERES.

II.1. GENERALITES

Le poly(fluorure de vinylidène), dont le nom IUPAC est le poly(1,1-difluoroéthène) est plus connu sous son acronyme PVDF. Le motif de répétition est le suivant :



Il est obtenu par l'homopolymérisation du fluorure de vinylidène, le plus souvent par des procédés tels que la suspension ou l'émulsion.¹³⁻¹⁶ Ces deux procédés sont utilisés par l'industrie car l'eau, utilisée comme non solvant du polymère, permet de dissiper la chaleur produite lors de la polymérisation du VDF. Les techniques de polymérisation, températures, pression, agitation, additifs de formulation, alimentation en monomère et post polymérisation sont autant de variables qui influencent les caractéristiques et la qualité du produit.¹⁷⁻²³ D'autres procédés comme la polymérisation en solution²⁴, en masse²⁵⁻²⁷ ou en CO₂ supercritique²⁸ peuvent être mis en œuvre et sont décrits plus précisément dans une revue récente.²⁹

II.2. CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES ET STRUCTURALES

II.2.1. CHAINE MOLECULAIRE

La génération de défauts de type ‘‘tête-tête’’ ou ‘‘queue-queue’’ lors de la polymérisation de polymères vinyliques est un phénomène inévitable. Le PVDF ne déroge pas à la règle et présente un taux de ce type de défaut d'environ 3 à 6 % capable d'affecter la cristallinité. La détermination de la quantité de ces défauts peut être réalisée par RMN^{25, 30-41} du ¹H, ¹⁹F et ¹³C, ou par des techniques infra-rouge.²⁶ La RMN est en effet une technique d'analyse très puissante qui permet d'identifier les défauts d'enchaînement ainsi que les bouts de chaîne.

Les défauts d'enchaînement présentent une particularité liée à la polymérisation. Les défauts tête-tête sont suivis d'un second défaut d'enchaînement queue-queue.^{42,43} Une autre particularité qui mérite d'être soulignée est que les réactions de terminaison se produisent exclusivement par un mécanisme de recombinaison.²⁹

Une technique moins courante permet aussi d'étudier la structure des chaînes de PVDF. Clark et al.⁴⁴ ont utilisé l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) pour étudier les énergies de liaison du PVDF. L'énergie de liaison du Fluor F_{1S} est de 689.6 eV tandis que le spectre d'énergie correspondant au carbone C_{1S} est constitué de deux pics faisant référence au carbone du groupement CF₂ (290.8 eV) ainsi qu'au groupement CH₂ (286.3 eV). Dans le cas où le polymère a subi un traitement de surface (par plasma), des spectres plus complexes peuvent révéler des points de branchement et de réticulation ou encore des insaturations.^{45,46}

Les masses molaires moyennes peuvent être facilement déterminées via les techniques de chromatographie d'exclusion stérique qui sont de plus en plus sensibles, et offrent avec les moyens de multiples détections, les valeurs de distribution de masses vraies. Cependant, les études de viscosité intrinsèque ont longtemps été un moyen de déterminer les masses molaires moyennes en poids. Citons par exemple les équations de Mark-Houwink dont les coefficients ont été déterminés depuis 1974 dans du diméthyl acétamide (DMAC) selon différentes températures.

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.677} \quad \text{à } 27^\circ\text{C}^{47}; \quad [\eta] = 2.53 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.755} \quad \text{à } 37^\circ\text{C}^{48}$$

$$[\eta] = 1.78 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.74} \quad \text{à } 125^\circ\text{C}^{49}$$

Ou dans le diméthylformamide (DMF) :

$$[\eta] = 4.5 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.70} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}^{50}; \quad [\eta] = 3.17 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.70} \quad \text{à } 125^\circ\text{C}^{49}$$

II.2.2. CRISTALLINITE

Etant donné la structure semi-cristalline du PVDF, ses propriétés sont fortement liées à son taux de cristallinité ainsi qu'au degré d'ordre de la phase cristalline. De façon générale, le PVDF présente un taux de cristallinité important, de l'ordre de 50%. La densité du polymère est de ce fait affectée car la densité élevée des cristaux a été évaluée entre 1.92 et 1.97⁵¹ pour les phases les plus communes (α et β), tandis que la phase amorphe présente une densité de 1.68.⁵²

Quatre phases cristallines sont connues pour le PVDF, α , β , γ , et δ qui est plus anecdotique.^{26,51} Elles peuvent être formées à partir de différents traitements thermoélectromécaniques. La phase la plus décrite et la plus stable thermodynamiquement est la phase α qui ne présente pas de propriétés électriques. Elle est obtenue par cristallisation du polymère fondu à refroidissement modéré ou rapide. Elle peut aussi être obtenue lorsque le polymère est formé par coulée-évaporation de solvant avec des solvants de type acétone, xylène, DMF à des températures supérieures à 110°C. L'absence de moment dipolaire est liée à un arrangement antiparallèle des chaînes. Les chaînes de la phase α forment une structure orthorhombique dont les paramètres sont : $a = 4.96 \text{ \AA}$, $b = 9.64 \text{ \AA}$, $c = 4.62 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.^{53,54} La technique d'analyse la plus adaptée pour déterminer la nature des phases cristallines reste la diffraction des rayons X. Les phases peuvent aussi être différenciées par spectrométrie infrarouge.⁵⁵⁻⁵⁷

La phase β présente une particularité intéressante d'un point de vue technologique car ces chaînes sont arrangées de façon parallèle, conséquence d'une conformation de type Trans.⁵¹ De structure cristallographique orthorhombique ($a = 8.58 \text{ \AA}$, $b = 4.91 \text{ \AA}$, $c = 2.56 \text{ \AA}$), cet arrangement permet l'obtention d'un moment dipolaire. Il en résulte un effet diélectrique important. La phase β peut être obtenue par l'étirage mécanique de films dont la structure cristalline est de type α .⁵⁸ Cependant, elle peut aussi être obtenue par une trempe du polymère⁵⁹ fondu ou par coulée-évaporation de solvant avec une température d'évaporation inférieure à 70°C. Les transformations de phase α en phase β lors d'un étirage sont aussi dépendantes de la température.⁶⁰

Bien que la littérature diverge sur ces conditions de formation, la phase γ , polaire, peut être obtenue par coulée avec des solvants comme le DMF, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le DMAc.⁶¹ Elle se forme au dessus d'une température critique qui dépend du type de grade polymère, et du passé thermique du matériau.²⁶ La cristallisation de cette phase peut être obtenue par un recuit à des températures comprises entre 150°C et 170°C.⁶² Les sphérolites formés sont caractérisés par une morphologie irrégulière et désorganisée, à la différence des sphérolites obtenus dans le cas de la phase α qui sont larges et hautement biréfringents.²⁶ La maille cristalline de cette phase est aussi orthorhombique ($a = 4,97 \text{ \AA}$, $b = 9,66 \text{ \AA}$, $c = 9,18 \text{ \AA}$). La conformation des chaînes est intermédiaire à celle des phases α et β .⁶³

La phase δ peut aussi être trouvée sous le nom de α_p ,⁶⁴ et est similaire à la phase α . Cependant elle présente une polarité qui est formée lors d'un étirage sous champ électrique de la phase α .⁶⁵

Enfin, une autre phase existe et est notée ε ,⁶⁶ mais comme la phase γ , elle est formée dans des conditions peu habituelles et communes.

Etant donné la diversité des formes cristallines du PVDF, la température de fusion de ce dernier peut s'étaler sur quelques dizaines de degrés. Des valeurs de références sont pourtant accessibles.^{55,67,68}

On retiendra une gamme de températures s'étalant de 172°C pour la phase α à 185 °C pour la phase β . Cependant suivant la masse molaire ou le nombre de défauts d'enchaînement, le domaine de température peut s'étendre de 155°C à 192°C (en fonction de la vitesse de chauffe).^{69, 70}

Neidhöfer et al.⁷¹ se sont penchés sur la cristallisation du PVDF. Ils indiquent que quel que soit le type de phase cristalline, l'enthalpie de fusion de référence est identique et égale à 104.5 J.g⁻¹.⁷² Un exemple de thermogramme d'un PVDF est représenté sur la Figure 4.

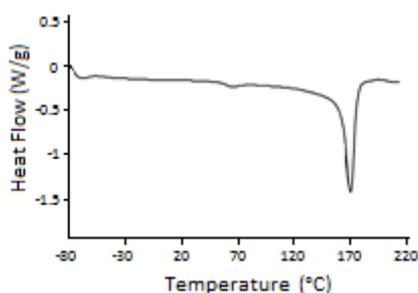


Figure 4. Thermogramme d'un PVDF dont la phase cristalline est sous la forme α - Première montée en température.⁷¹

Ce type de thermogramme met parfaitement en évidence un phénomène qui a longtemps été controversé. Alors que la fusion de la phase α est visible de façon incontestable au voisinage de 170°C, un petit pic endothermique se situe aux alentours de 60 °C. Son origine a été attribué à différents phénomènes tels que :

- une transition vitreuse haute ⁶⁴ ($T_g(\text{Up})$) associée à l'interface cristal-phase amorphe ; par analogie à " $T_g(\text{Low})$ " qui est la température de transition vitreuse T_g , caractéristique de la phase amorphe.

- une réorganisation conformationnelle de cristaux de forme α désordonnés.⁷³

- de la mobilité moléculaire correspondant à une relaxation α_c à l'interface cristal-phase amorphe.⁷⁴

- une fusion d'un domaine para-cristallin.⁷⁵

En 2004, le phénomène a finalement été attribué à une cristallisation secondaire accompagnée par une augmentation des contraintes conformationnelles dans la phase amorphe.⁷¹ Cette cristallisation est influencée par le temps de stockage ou la température de recuit lorsque $T > T_g$. En effet, plus le

temps ou la température de recuit sera long, plus la température de fusion de ces cristaux secondaires sera élevée.

II.4.1. PROPRIETES MECANIQUES

Le PVDF présente d'excellentes propriétés mécaniques et lorsqu'il est comparé aux perfluoropolymères, il possède une plus grande résistance au seuil d'élasticité, un module plus important et une résistance en fatigue plus élevée.⁷⁶ Il suit les lois de comportement des thermoplastiques et ses propriétés mécaniques sont affectées par le taux de cristallinité ainsi que par sa masse molaire moyenne.⁷⁷ Ces principales propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 1. Principales propriétés mécaniques du PVDF.⁷⁶

Resistance en traction MPa	À 25 °C	42-58.5
	A 100°C	34.5
Deformation %	À 25 °C	50-300
	A 100°C	200-500
Contrainte au Seuil d'écoulement MPa	À 25 °C	38-52
	A 100°C	17
Module Elastique (25°C) GPa	En traction	1.0-2.3
	En flexion	1.1-2.5
	En compression	1.0-2.3

II.4.2. TRANSITIONS-RELAXATIONS

Beaucoup de confusion existent dans la littérature quant à la nomenclature des différentes transitions observables. C'est pourquoi, il paraît judicieux de faire un bref rappel de ces différentes transitions dans le cas général.

La transition la plus commune pour les polymères est bien entendu la transition vitreuse. Notée T_g , elle définit la température pour laquelle le comportement du matériau passe de vitreux ($T < T_g$) à caoutchoutique ($T > T_g$). Cette transition du second ordre peut être déterminée par des mesures calorimétriques. Elle est alors repérée par une variation de capacité calorifique et est caractéristique de la phase amorphe et provient d'un mouvement coordonné d'une quarantaine à une soixantaine d'atomes de carbone constitutifs des chaînes macromoléculaires. Dans le cas des polymères semi-cristallins, la phase amorphe ne se trouve jamais isolée des cristallites. Dès lors, de nouvelles transitions caractéristiques des interactions amorphe-cristal peuvent apparaître pour peu que la technique d'analyse soit suffisamment précise.

Les mesures mécaniques dynamiques permettent de sonder le matériau à cette échelle tandis que les techniques calorimétriques classiques telles que l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sont rapidement dépassées. À fréquence constante, pour un balayage en température s'étendant de la température d'ébullition de l'azote à la température de fusion du polymère, au moins trois relaxations peuvent être trouvées (α , β et γ). Pour un polymère amorphe, la température de relaxation maximale est la température de transition vitreuse. Elle est dans ce cas notée T_α et est définie par la température pour laquelle le facteur d'amortissement $\tan \delta$ est maximal.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\text{Module de perte}}{\text{Module de conservation}}$$

Dans le cas des semi-cristallins, la transition ayant lieu à la plus haute température est affectée de l'indice α . Les indices β et γ apparaissent suivant une température décroissante. La transition α est souvent en relation avec la phase cristalline. La transition β est dans ce cas représentative de la phase amorphe et correspond à T_g . Quant à la transition γ , elle est généralement originaire de la phase amorphe bien qu'une de ces composantes puisse être associée à la phase cristalline.⁷⁸

Les définitions générales sont peu satisfaisantes. Il est donc temps de s'intéresser aux transitions observables dans le cas du PVDF. Mais là aussi, suivant les auteurs et les années de publications, les transitions changent de nom et d'affectation.

En 2009,⁷⁹ quatre relaxations sont répertoriées pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz. La transition γ (-70°C) est attribuée à des rotations de chaînes dans la phase amorphe. La transition β se produit à -40°C et est associée à la transition vitreuse et correspond à des mouvements micro-Brownien des segments de la phase amorphe. Vers 50°C, une transition γ' ⁸⁰ a lieu et est due aux mouvements des chaînes ancrées à la surface des cristallites. Enfin, l'origine de la transition α se produisant à 100°C reste une question ouverte.

II.3. PROPRIETES CHIMIQUES

II.3.1. GENERALITES

D'une façon générale, le PVDF offre une bonne résistance aux acides, aux sels, aux oxydants puissants ainsi qu'aux halogènes à l'exception du chlore radicalaire et du fluor. Il n'est pas attaqué par les acides organiques, les alcools, les solvants halogénés, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Cependant, il présente une plus faible tenue aux agressions chimiques que les polymères perfluorés.

II.3.2. DEGRADATION

II.3.2.1. DEGRADATION THERMIQUE

La dégradation thermique ou chimique des polymères est directement fonction de leur structure chimique. Les autres types de dégradation comme la photo-dégradation, ou plus précisément la radio-dégradation, feront l'objet d'une partie plus détaillée.

II.3.2.1.1. DEGRADATION ANAEROBIE

La décomposition pyrolytique du PVDF a été principalement étudiée par thermogravimétrie, spectroscopie infra rouge, chromatographie gazeuse, et spectrométrie de masse.⁸¹⁻⁸⁴ D'autres techniques peuvent être utilisées en complément, telles que la spectroscopie UV visible,^{83,85} ou encore des tests thermomécaniques de torsion.⁸⁶

De manière générale, les chaînes macromoléculaires, lorsqu'elles sont soumises à une augmentation sévère de la température sous atmosphère inerte peuvent se dégrader suivant plusieurs processus tels que la libération d'espèces gazeuses dues aux scissions de chaînes ou à une condensation, ou encore à l'apparition de point de réticulation.

Le PVDF présente une stabilité à la décomposition thermique importante. En effet, il est couramment observé que les pertes de masses sont négligeables jusqu'aux environ de 400 °C lorsque l'atmosphère est inerte.⁸³ Aux températures supérieures, la dégradation se produit en deux étapes et les résidus obtenus représentent 3 % de la masse initiale lorsque la température dépasse les 800°C.

Le mécanisme principal de dégradation du PVDF est la déhydrofluoration. En effet, ceci est directement lié aux énergies de liaisons. La liaison C-H se rompt la première (410 kJ.mol⁻¹ contre 460 pour C-F) ce qui entraîne la formation d'une molécule d'HF.⁸⁷ Le processus de déhydrofluoration en cascade de la chaîne macromoléculaire est activé car l'hydrogène en position β devient plus labile. Ce processus entraîne, comme nous l'expliquerons plus tard, la coloration des échantillons qui passent successivement du jaune, au marron puis pour une dégradation avancée, au noir.

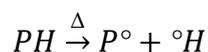
Dans un deuxième temps, les structures polyènes étant instables, les macromolécules formées engendrent de nouvelles réactions plus complexes. Ces réactions qui se produisent à plus haute températures s'apparentent à des polyaromatisations libérant de façon majoritaire du trifluorobenzène produit par des scissions de chaîne suivies par une cyclisation.^{81, 82} Au dessus de 530 °C, la libération d'HF décroît de manière significative et le trifluorobenzène devient l'espèce de décomposition majoritaire.²⁶

Lovinger⁸⁸ s'est aussi intéressé à l'influence des phases cristallines sur la dégradation. Pour des températures aux alentours de 150 °C, la dégradation, dans l'état solide, n'est pas un phénomène homogène. Par exemple, la phase β et γ se dégradent plus facilement par libération d'HF que la phase α ou directement à partir d'une phase fondue. Cependant, ces dégradations dans l'état solide restent de faibles ampleurs et leur impact ne devient significatif que lorsque le polymère est maintenu à ces températures pendant des temps longs. Lorsque la température devient plus élevée, aucune influence notable du type de phase cristalline n'apparaît puisque les cristaux ont fondu.

II.3.2.1.2. THERMO-OXYDATION

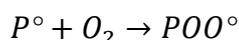
Un autre paramètre important de la dégradation thermique des polymères est le type d'atmosphère auquel est soumis le matériau et notamment la présence d'oxygène. On parle alors de thermo-oxydation. Sans devoir rentrer dans les détails des mécanismes, nous pouvons présenter les réactions élémentaires qui vont nous permettre de comprendre l'importance de ce facteur.

Précédemment, nous avons vu que le simple effet de la température conduisait à la rupture de liaison. Dans le cas du PVDF, la liaison la plus susceptible de se rompre est la liaison C-H. Cette rupture homolytique conduit à la formation de deux radicaux, respectivement C° et H° . L'étape d'amorçage, puisque elle est dénommée ainsi peut se représenter sous la forme :

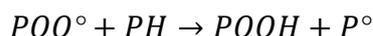


P représente ici la chaîne polymère.

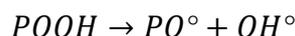
En présence d'oxygène, les radicaux fixent cette petite molécule qui possède un caractère biradicalaire fort. C'est l'étape de propagation.



Les radicaux peroxyde, très réactifs, peuvent capter un hydrogène sur une chaîne polymère proche et de ce fait générer un autre radical qui à son tour va pouvoir former un radical peroxyde.



Et



Des mécanismes de terminaison peuvent se produire par combinaison.



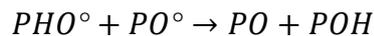
Ce dernier produit étant très instable, il se décompose rapidement :



Les espèces peroxyde peuvent être thermoactivées



Les terminaisons par dismutation peuvent aussi se dérouler et former des cétones et alcools.



On comprend ainsi aisément le rôle néfaste de l'oxygène sur la dégradation thermique et le vieillissement en général des matériaux polymères.

II.3.2.2. DEGRADATION CHIMIQUE.

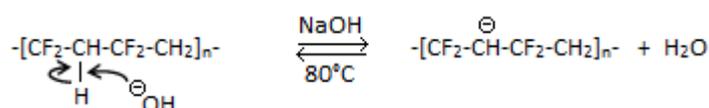
Bien que le PVDF soit réputé très résistant aux attaques chimiques, sa résistance n'équivaut cependant pas celle des perfluoropolymères, et ceci en raison de la présence des deux atomes d'hydrogène portés par le motif unitaire.⁸⁹ L'attraction préférentielle des électrons par les atomes de fluor donne aux atomes d'hydrogène une acidité élevée et rend donc le PVDF vulnérable face aux attaques de bases fortes.⁸⁹⁻⁹⁴ Leurs réactions conduisent à des sels fluorés. Ces attaques de la chaîne polymère peuvent être habilement utilisées pour modifier chimiquement le polymère ou pour favoriser la réticulation.⁹⁵ Le PVDF peut aussi subir un traitement de surface par des bases fortes (pH ≈ 14) pour améliorer sa résistance face aux environnements moins agressifs. Cette technique est plus connue sous le nom de "flashing".

Le mécanisme général simplifié de la dégradation peut s'écrire :

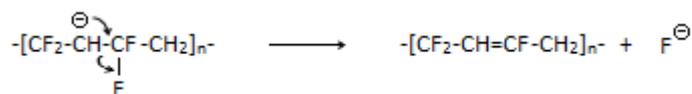


Un mécanisme plus développé a été proposé par Ross et al.^{89, 92} dont les principales étapes sont :

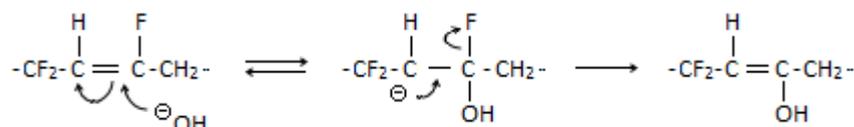
Déprotonation - Attaque de l'hydroxyde sur l'hydrogène rendu acide par l'effet inductif attracteur des fluors.



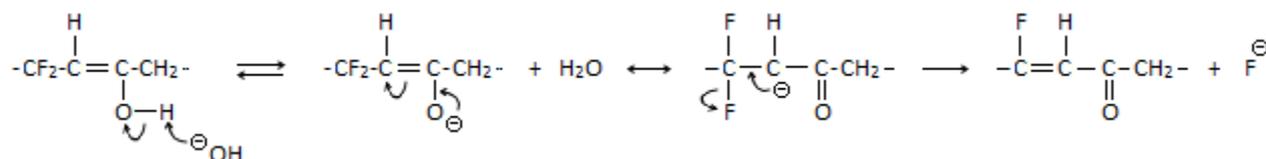
Elimination - Stabilisation du carbanion – Réarrangement pour former une double liaison.



Hydroxylation - Attaque de l'hydroxyde sur la double liaison dûe à la forte activité de cet ion en solution.



Formation de carbonyle - Déprotonation du groupement hydroxyde puis formation d'un énolate avec élimination de F⁻ qui est stable en solution aqueuse.



L'énergie de surface du PVDF peut être modifiée et modulée suivant les temps de traitement dans un milieu fortement oxydant. L'utilisation de catalyseur est aussi possible.⁹² Dans la littérature, la force motrice de la dégradation du PVDF reste la formation des doubles liaisons C=C.

II.4. COPOLYMERES

Deux copolymères nous intéressent particulièrement et représentent la plus grande famille des copolymères à base de VDF. Ce sont le poly(fluorure de vinylidène - co - hexafluoropropylène), p(VDF-co-HFP) et le poly(fluorure de vinylidène - co - chlorotrifluoroéthylène), p(VDF-co-CTFE) dont les motifs respectifs sont les suivants :



Si la copolymérisation du VDF avec de l'éthylène a été décrite pour la première fois en 1944⁹⁶ des brevets sur la copolymérisation du VDF avec HFP⁹⁷, et CTFE⁹⁸ apparaissent en 1951 et 1956 respectivement. Ils ont ensuite été commercialement développés dans les années 80 dans le but d'obtenir des fluoropolymères plus flexibles que le PVDF.⁹⁹

Le fluorure de vinylidène peut copolymériser avec les comonomères HFP et CTFE suivant les mêmes procédés de polymérisation que ceux utilisés pour l'homopolymère. Selon la manière d'ajouter le comonomère, les copolymères peuvent être hétérogènes ou homogènes en composition. Une homogénéité en composition signifie que toutes les chaînes macromoléculaires contiennent la même fraction de comonomère. Ces copolymères sont statistiques. Une différence majeure entre l'HFP et le CTFE est la tendance à l'homopolymérisation du CTFE (Tableau 2.). L'HFP ne possède pas cette caractéristique. Il est donc impossible d'obtenir plusieurs motifs HFP consécutifs.

Tableau 2. Rapport de réactivité des monomères HFP et CTFE sur le VDF.

Monomère	r_A (VDF)	r_B	$r_A r_B$	$1/r_A$	Ref.
HFP	6.70	0	0	0.15	¹⁰⁰
	2.45	0	0	0.40	¹⁰¹
	2.90	0.12	0.35	0.34	¹⁰²
CTFE	0.73	0.75	0.55	1.37	¹⁰³
	0.17	0.52	0.09	5.88	¹⁰⁴

L'ajout de ces comonomères a généralement pour but de créer des matériaux plus souples que le PVDF lui-même.¹⁰⁵ En effet, l'incorporation d'un comonomère diminue la régularité des chaînes macromoléculaires. Plus la proportion de comonomère est élevée et plus la régularité des chaînes est affectée. Ceci se traduit d'une part, par la baisse du taux de cristallinité et d'autre part, par une diminution de la température de fusion. A titre d'exemple, il est admis qu'un taux molaire en comonomère HFP supérieur à 19-20% conduit à un copolymère complètement amorphe.¹⁰⁶ De plus, la présence de l'atome de chlore ou du groupement trifluorure de méthyle augmente le volume libre dans la matrice. Une augmentation de la mobilité macromoléculaire et de la température de transition vitreuse lui sont associées. Les propriétés mécaniques et la tenue aux solvants sont elles aussi modifiées. Les copolymères présentent un comportement plus ductile, c'est-à-dire une diminution du module d'Young, des contraintes au seuil d'écoulement et à rupture, au profit d'une augmentation de l'allongement à rupture.

Par ailleurs, les copolymères présentent une plus grande solubilité dans les solvants classiques du PVDF. Une revue récente présente les caractéristiques des copolymères de façon plus détaillée.²⁹

Les tableaux qui suivent mettent en évidence l'évolution des principales propriétés en fonction du pourcentage de comonomère ajouté.^{23, 53, 105-111}

Tableau 3. Influence du pourcentage en comonomère HFP sur les principales propriétés thermiques et mécaniques.

	Homopolymère	5% wt HFP	10% wt HFP	15% wt HFP
Propriétés Mécaniques				
Contrainte au seuil d'écoulement MPa	49-52	32-39	23-27	15-21
Contrainte à Rupture MPa	35-45	23-26	24-42	28-42
Déformation à rupture %	20-100	200-300	200-450	250-500
Propriétés Thermiques				
Température de fusion °C	169-174	155-160	140-145	132-138
Enthalpie de fusion J.g ⁻¹	55-65	35	24	17
Température de transition vitreuse °C	38	38	36	-

Tableau 4. Influence de la composition et de l'homogénéité des chaînes macromoléculaires d'un copolymère p(VDF-co-CTFE).

% wt CTFE	Copolymère homogène		Copolymère hétérogène	
	Température de fusion °C	Module de flexion MPa	Température de fusion °C	Module de flexion MPa
0	169	1800	-	-
8	150	900	168	850
14	142	435	163	440

Ce dernier tableau montre que la température de fusion des cristaux est fortement influencée par le pourcentage en comonomère ainsi que par l'homogénéité. Ainsi pour un copolymère homogène, la température de fusion décroît avec une augmentation du taux de comonomère alors que pour un copolymère dit hétérogène, le point de fusion diffère peu de celui de l'homopolymère. Par ailleurs, les propriétés mécaniques ne sont pas fortement affectées par ce paramètre. En effet, pour un taux en comonomère identique, un copolymère possède un module sensiblement identique quelle que soit sa structure.⁹⁹ Cette particularité permet d'obtenir des copolymères de faible module tout en conservant un point de fusion élevé.

II.5. RETICULATION

La réticulation des fluoropolymères à base de fluorure de vinylidène, et plus particulièrement des fluoroélastomères, a fait l'objet d'importantes recherches depuis leur apparition sur le marché. Les fluoroélastomères peuvent être des copolymères du PVDF dont les plus connus sont le Viton-A, p(VDF-co-HFP) et le Kel-F, p(VDF-co-CTFE). De nombreuses revues ou chapitres d'ouvrage lui sont consacrés. La plus récente et la plus complète est probablement celle de Taguet et al. en 2005.⁹⁵ Plusieurs systèmes réticulants ont été développés. Parmi les plus courants, on peut citer l'utilisation de :

- Radiations de haute énergie^{48, 112-118}
- Bisphénols^{24, 108, 123-125}
- Composés aminés^{108, 119-122}
- Peroxydes avec ou sans coagents^{108, 121, 126-128}

Chaque système réticule suivant un mécanisme qui lui est propre. C'est pourquoi, cette partie a pour but de présenter les différents types de réticulation par voie chimique. La réticulation par irradiation fait l'objet quant à elle d'une autre partie.

II.5.1. RETICULATION PAR DES COMPOSES AMINES.

Proposé dans les années 60, le mécanisme général de la réticulation par des amines peut se résumer à trois étapes.¹²⁹⁻¹³¹ La première étape est commune avec la réticulation par les bisphénols. Elle consiste en la génération d'une double liaison sur la chaîne macromoléculaire par la libération d'une molécule d'acide fluorhydrique. La seule présence d'une amine ne suffit généralement pas à générer des doubles liaisons. C'est pourquoi, l'augmentation de la température, le concours d'oxydes métalliques comme le MgO ou encore l'utilisation de bases puissantes sont requises pour amorcer ce phénomène.

La génération d'insaturations est un processus auto-catalysé. En effet, la formation de la double liaison rend les atomes en position β plus labiles. C'est pourquoi, les doubles liaisons conjuguées sont fréquentes dans le cas de la dégradation du PVDF¹¹³ et pour d'autres polymères vinyliques comme le PVC pour lequel ce phénomène est très bien connu.⁸⁵

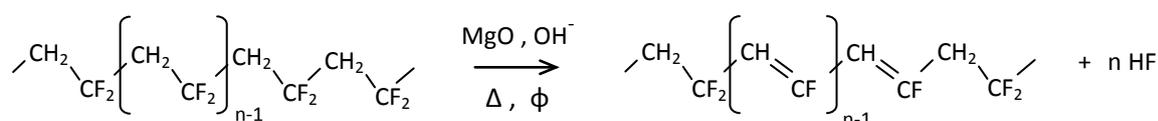


Figure 5. Formation de structures insaturées par élimination de HF en cascade.

Comme précédemment cité, la formation de structures conjuguées est à l'origine du développement d'une coloration très marquée qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes. L'augmentation de la longueur de conjugaison se traduit par un effet bathochrome, c'est-à-dire un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.^{113, 132} Le second effet résultant est l'hyperchromie, à savoir, l'augmentation des coefficients d'absorption molaire de façon marquée.⁸⁵

La seconde étape consiste en l'addition de Michael de l'amine sur la double liaison carbone-carbone.

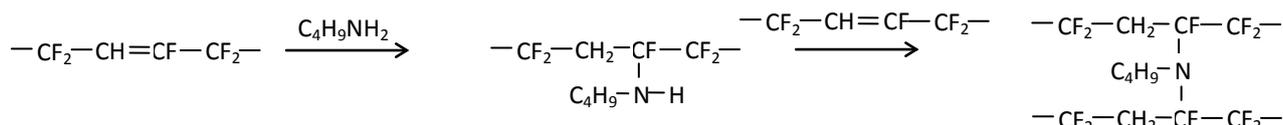


Figure 6. Mécanisme général de réaction d'une amine primaire sur un polymère base PVDF.¹¹⁹

L'addition peut se faire indépendamment sur le carbone sp² portant le fluor ou l'hydrogène. Le schéma réactionnel d'une diamine sur un polymère fluoré est présenté sur la figure suivante.

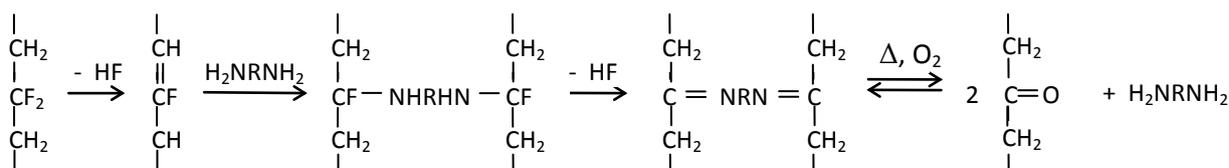


Figure 7. Mécanisme général de réaction d'une diamine sur un p(VDF-co-HFP).¹³⁰

La réactivité des diamines aliphatiques est connue pour être plus élevée que celle des monoamines. et la diamine la plus utilisée reste l'hexaméthylène diamine carbamate (HMDA-C). La présence d'oxygène lors de la réaction peut aussi être un paramètre néfaste et conduire à l'oxydation du polymère et à la rupture des liaisons de réticulation.⁹⁵

Une composition typique d'un "compound" utilisé pour réticuler un copolymère p(VDF-co-HFP), le Viton A-HV est présentée ci dessous.

Tableau 5. Composition typiquement utilisée pour la réticulation du Viton A-HV. Cuisson 30 min à 150 °C, post cuisson 24h à 205°C.⁹⁵

Compound	Parts
Viton A-HV	100
MgO	15
MT Noir de Carbone	20
HMDA-C, (Diak Du Pont)	1

II.5.2. RETICULATION PAR LES BISPHEENOLS.

Le système de réticulation des fluoroélastomères par des bisphénols a progressivement remplacé l'utilisation de composés aminés. Leur utilisation présente l'avantage de conduire à une réticulation rapide et avancée ainsi qu'à de bonnes propriétés mécaniques. Plusieurs bisphénols peuvent être utilisés, mais le plus commun est le bisphénol AF (2,2-bis-4-hydroxyphénylhexafluoropropane).⁹⁵ Il requiert le concours d'un accélérateur tel que le benzyltriphénylphosphonium de chlore (BTPPC) et l'utilisation d'oxydes métalliques basiques comme le MgO ou le Ca(OH)₂. La composition typique d'un compound est 2 wt% de bisphénol AF, 0.5 à 0.6 wt% de BTPPC, 3 wt% de MgO et 6 wt% d'hydroxyde de calcium. La température de cuisson est d'environ 180°C. La réticulation se produit en quelques minutes.¹⁰⁷

Le mécanisme de réticulation se produit en 3 étapes dont la première est la déhydrofluoruration. Dans un second temps, le bisphénol réagit avec l'oxyde métallique pour donner un ion phénolate qui réagit à son tour avec l'accélérateur conduisant à un composé intermédiaire de type :



La dernière étape est l'addition du bisphénol sur la double liaison. Le mécanisme est présenté sur la figure suivante, le polymère utilisé est ici du Viton.^{108, 133}

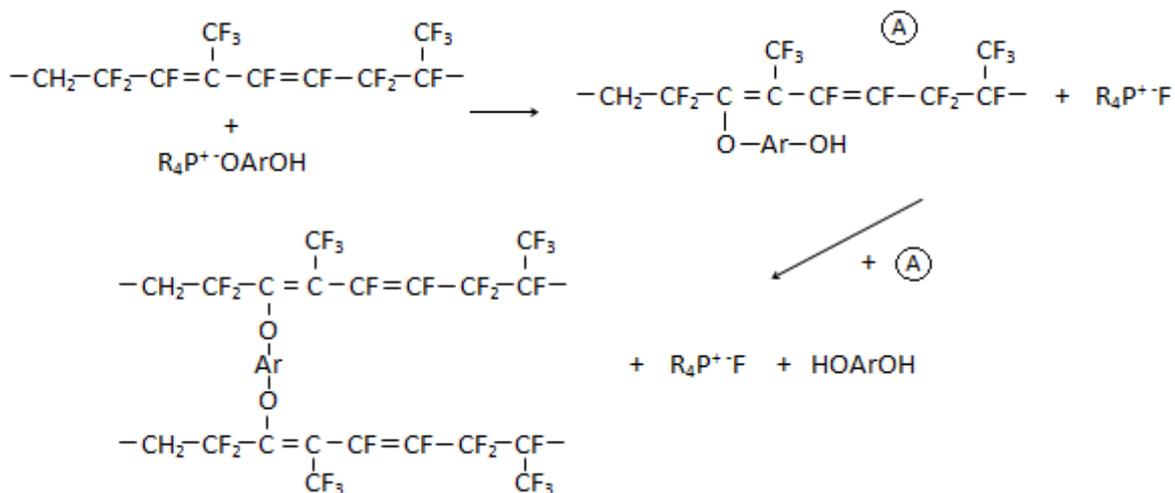


Figure 8. Mécanisme général de la réticulation du Viton par un bisphénol.

Outre l'utilisation de composés phénoliques, ce procédé peut comporter des inconvénients supplémentaires. Certains copolymères du PVDF contenant des groupements alkyles vinyloxy perfluorés produisent des quantités importantes d'espèces volatiles lors de la cuisson conduisant à la formation de porosité dans la matrice.¹²¹

II.5.3. RETICULATION PAR LES PEROXYDES.

Depuis les années 1950, les systèmes réticulants à base de peroxydes couplés à un coagent ont permis la réticulation des fluoropolymères par des mécanismes radicalaires. Ils ont été reconnus comme les meilleurs procédés n'incluant pas d'agents sulfurés. Cette méthode de réticulation reste toujours d'actualité puisque, régulièrement, de nouveaux brevets sont déposés.^{134, 135}

A l'inverse des deux voies précédemment présentées, les peroxydes ne nécessitent pas l'utilisation conjointe d'espèces basiques et d'oxydes métalliques. Ces derniers peuvent cependant être utilisés pour capter les traces d'acide fluorhydrique formé.¹⁰⁸ La présence de sites réactifs est préférable pour l'obtention de hauts degrés de réticulation. Ces sites réactifs préférentiels sont généralement des atomes de chlore ou d'iode substitués au fluor sur les chaînes macromoléculaires ou positionnés en bout de chaîne. Ils doivent donc dans les deux cas être introduits lors de la polymérisation, soit comme monomères additionnels, ou soit par le biais d'agents de transfert pour former les bouts de chaînes fonctionnels. Une matrice polymère fonctionnalisée est donc à privilégier pour obtenir des rendements de réticulation importants.

Les peroxydes, et plus précisément les radicaux formés lors de leur décomposition thermique jouent le rôle d'amorceur. La nature des amorceurs peut varier et leur efficacité n'est donc pas identique. Retenons que les peroxydes dialkyles et peresters conduisent à des taux de réticulation plus élevés que les peroxydes diacyles.⁹⁵ La quantité initiale est de quelques pourcents et le taux de réticulation peut être augmenté de façon remarquable lorsqu'un agent réticulant est utilisé.

La première étape est la décomposition thermique de l'amorceur :



Les radicaux ainsi formés vont pouvoir réagir préférentiellement sur les sites fonctionnalisés tels que des atomes d'iode ou de brome (les monomères qui les portent sont introduits lors de la polymérisation) conduisant à la formation d'un radical sur la chaîne macromoléculaire.

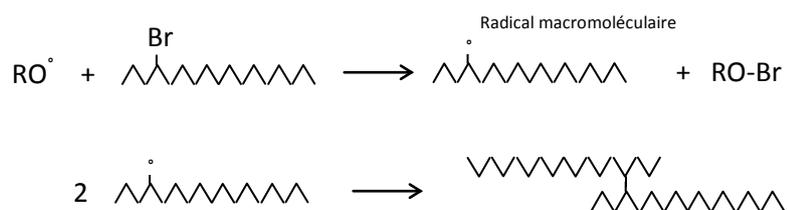


Figure 9. Mécanisme de réticulation initié par les peroxydes.^{108, 121, 136}

Ce mécanisme de réticulation est possible, il nécessite cependant la rencontre de deux radicaux présents sur le squelette afin qu'ils puissent se combiner. La mobilité des macromolécules étant réduite, le taux de radicaux doit être élevé. De plus, les radicaux peroxyde peuvent attaquer le squelette carboné et conduire à de la scission de chaîne ou à la formation de structures insaturées. C'est pourquoi, l'utilisation d'un coagent contenant des fonctions réactives est essentielle pour ce type de chimie. Le plus efficace est le triallyl-3-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione, plus communément connu sous le nom de TAIC (triallylisocyanurate).⁹⁵

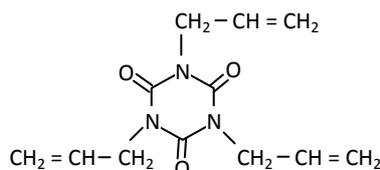
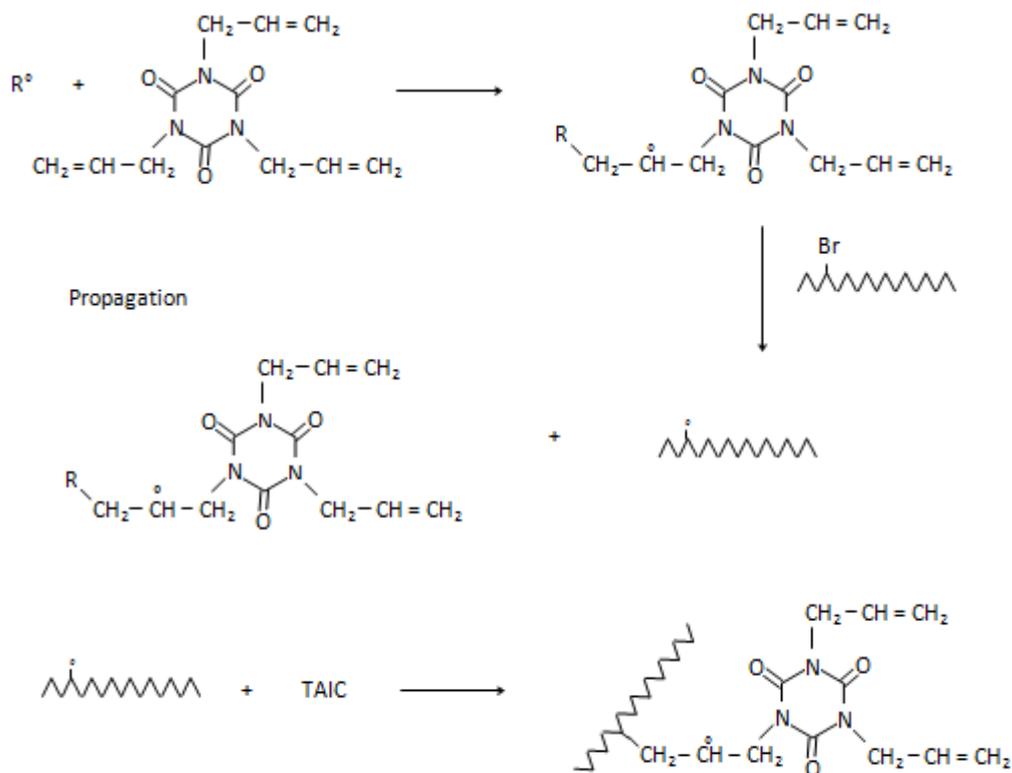


Figure 10. Structure du coagent de réticulation : TAIC.

Le mécanisme de réticulation d'un copolymère à base de VDF, fonctionnalisé par des bromures, en présence de peroxyde et de TAIC a été proposé par Schmiegel. Il est représenté sur la figure qui suit de façon simplifiée. L'amorceur utilisé est le 2,5-bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane. Il se décompose majoritairement à 120°C pour donner des radicaux méthyles qui sont représentés sur le schéma par R°.



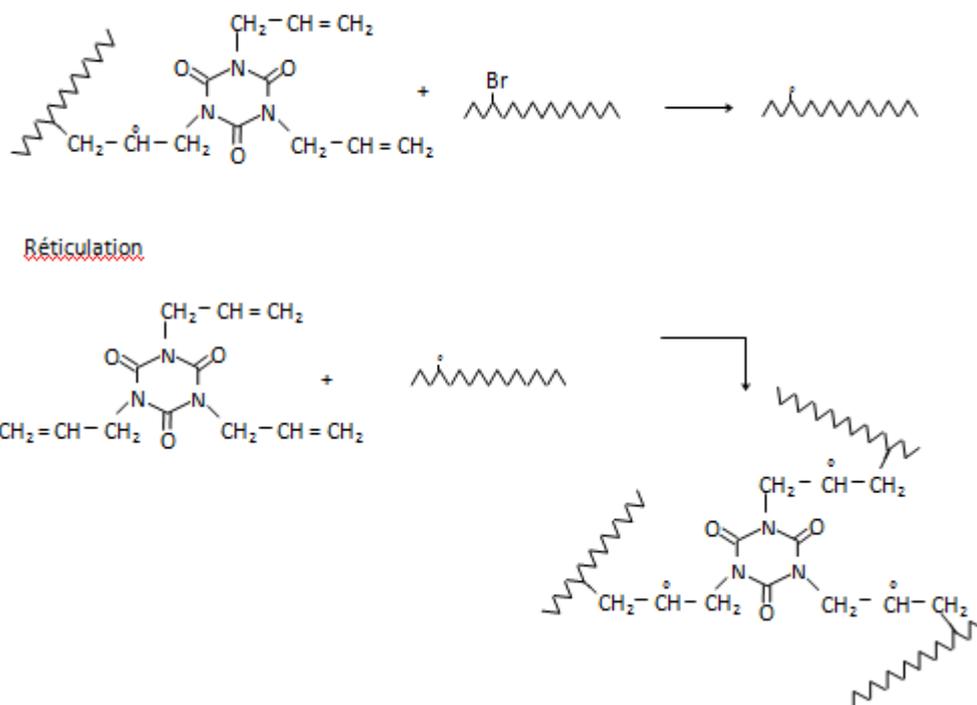


Figure 11. Réticulation d'un polymère à base de VDF en présence de peroxydes et de TAIC.^{108, 121}

De par ces liaisons insaturées, très réactives face à une attaque radicalaire, le TAIC permet de "piéger" les radicaux formés et de lier les chaînes macromoléculaires par des liaisons covalentes. La figure suivante prouve son efficacité pour des taux de peroxyde initiaux relativement faibles. Il permet en effet d'améliorer la réticulation et d'atteindre une fraction de gel de l'ordre de 90 % pour un taux d'amorceur de l'ordre de 1%.

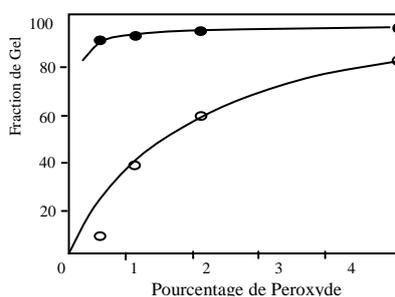


Figure 12. Variation de la fraction de gel en fonction du taux de peroxyde initial d'un p (TFE-alt-P). O sans coagent, ● avec 3 % de TAIC.^{108, 121}

II.5.4. COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE RETICULATION.

Un tableau issu de la revue de Taguet et al.⁹⁵ compare les trois principaux procédés de modification au regard des propriétés mécaniques, résistance chimique et thermo stabilité qui sont autant de propriétés directement fonction de la réticulation.

Tableau 6. Comparaison des trois principaux procédés de réticulation suivant différentes propriétés.⁹⁵

	Bisphénol	Peroxyde	Diamine
Résistance en traction	++	+++	+
Allongement à rupture	+	+++	++
Résistance chimique aux huiles		+	++
Resistance chimique aux acides/bases		+++	--
Dureté	++	++	+++
Resistance en compression	+++	++	+
Thermo stabilité	+	+++	+++

-- : très mauvais ; + : plus ou moins bon ; ++ : bon ; +++ : très bon.

Bien que n'étant que purement qualitatif, le meilleur compromis mis en évidence par ce tableau est sans aucun doute l'utilisation des peroxydes. Un point intéressant provenant de cette technique est l'utilisation d'un coagent réticulant tel que le TAIC qui améliore significativement la densité de réticulation. En parallèle, nous avons pu saisir l'importance de la présence des liaisons insaturées au sein de la matrice. Ce sont en effet des sites sensibles aux attaques nucléophiles ainsi qu'aux radicaux libres. De ce fait, la formation et la gestion de ces sites sont des paramètres à prendre en compte dans le cadre de la réticulation.

III. IMPACT DE L'IRRADIATION SUR LES POLYMERES

L'objectif est ici de donner une vision de l'impact des rayonnements ionisants sur les matériaux polymères et plus particulièrement sur le PVDF et ses principaux copolymères. La littérature qui se réfère à l'utilisation de rayonnement dans le domaine des polymères est abondante.^{76, 137-141} La démarche consiste à définir les principales grandeurs utilisées pour caractériser les rayonnements ionisants puis de passer en revue les différents types de rayonnements et leurs interactions avec la matière. Le comportement sous irradiation du PVDF et de ses principaux copolymères sera ensuite décrit plus en détail afin de dégager les principales perspectives qu'offre ce type de modification.

III.1. TERMINOLOGIE ET PARAMETRES CARACTERISTIQUES DE L'IRRADIATION ^{137, 142, 143}

Lorsqu'un matériau est bombardé par des particules énergétiques, une quantité d'énergie est absorbée et est quantifiée par la *dose* reçue. Elle est notée D et est exprimée en Gray (Gy) (1 Gy = 1 J.kg⁻¹). Il est aussi fréquent de trouver le rad comme autre unité de mesure (1 Gy = 100 rad). En parallèle, le *débit de dose* (Gy.s⁻¹) traduit la quantité d'énergie absorbée par unité de temps.

Le *pouvoir d'arrêt électronique* d'un rayonnement traduit la capacité d'un matériau à arrêter une particule incidente. Il représente la quantité d'énergie moyenne dE perdue par particule et par unité de longueur parcourue dx et est défini par :

$$S = -\frac{dE}{dx}$$

Il prend en compte les collisions entre particules incidentes, noyaux de la cible et cortège électronique ainsi que les échanges de charges particules-matériau. L'unité la plus couramment utilisée est le keV.nm⁻¹. Dans le domaine de l'irradiation par des particules chargées, le terme de *transfert d'énergie linéique* (TEL) peut aussi être rencontré et correspond au pouvoir d'arrêt.

Toute source de rayonnement peut être différenciée par le *flux* de particules qu'elle produit. Le flux est le débit direct de la source ; c'est-à-dire le nombre de particules qui peuvent pénétrer le matériau cible par unité de surface et de temps. Il est noté ϕ_p et a pour dimension le cm⁻².s⁻¹. L'intégration du flux par rapport au temps nous donne la *fluence* ϕ_t représentant la quantité d'énergie (nb de particules), par unité de surface, envoyée sur le matériau. Son unité est donc le nb de particule par cm². La fluence et le pouvoir d'arrêt permettent la détermination de la dose, en Gy, par la relation suivante :

$$D = \phi_t \cdot \frac{dE}{dx} \cdot 1,602 \cdot 10^{-10}$$

Pour terminer, le *rendement radiochimique*, ou *radiolytique*, permet la quantification du rendement de formation d'espèces X lors de l'irradiation. Il correspond au nombre de mole d'espèces formées par unité d'énergie absorbée. Il est exprimé en $\mu\text{mol.J}^{-1}$ ou en molécules.eV⁻¹. Outre la formation d'espèces chimiques à proprement parler, le rendement radiolytique s'applique à la formation de tout type de modification au sein du matériau tel que la réticulation ou encore les scissions de chaînes.

III.2. RAYONNEMENTS IONISANTS

Ils sont par définition des rayonnements corpusculaires ou électromagnétiques, susceptibles d'arracher des électrons de la matière. Il est donc nécessaire que l'énergie individuelle des particules soit supérieure à l'énergie minimale des électrons du matériau cible. Leurs propriétés sont essentiellement fonction de leur nature et de leur énergie. Cependant, il est possible de dégager deux grandes familles selon que les particules ionisent la matière de façon directe ou par des processus secondaires.¹⁴³

III.2.1. RAYONNEMENTS DIRECTEMENT IONISANTS

Ils sont de nature corpusculaire et font donc intervenir des particules possédant une masse telle que les particules β (électrons ou positon), ions, électrons accélérés, neutron etc... Toutefois seuls les électrons accélérés présentent, à l'heure actuelle, un intérêt industriel. Les techniques de production de ces entités ionisantes sont abondamment décrites dans la littérature.^{76, 142}

III.2.1.1. ACCELERATEURS D'ELECTRONS (E-BEAM)

Le principe de production d'électrons de haute énergie cinétique est simple. Les électrons sont émis par une cathode portée à haute température à l'intérieur d'une chambre sous vide. Ils sont ensuite accélérés dans un champ électrostatique appliqué entre la cathode et une anode.¹⁴³ L'énergie cinétique acquise par les particules est égale, en eV, à la différence de potentiel en V. Les électrons sortent de l'enceinte sous vide si leur énergie leur permet de traverser une fenêtre constituée d'une feuille de titane de 5 à 25 μm d'épaisseur. A la sortie de l'accélérateur, les électrons sont dirigés à l'aide d'un dispositif électromagnétique qui permet le balayage du faisceau. La largeur de ce balayage peut atteindre 1,5 mètres pour les dispositifs les plus lourds. L'ordre de grandeur des énergies obtenues par les accélérateurs est de quelques keV à quelques MeV. Cependant, étant donné leur charge électrique et leur masse, ils vont être arrêtés par la matière et les champs électromagnétiques environnants. De ce fait, la profondeur maximale de pénétration, bien que dépendant du milieu et de la puissance de l'accélérateur, n'excède pas quelques centimètres. L'électron pénétrant la matière entre en interaction avec les électrons du matériau irradié par répulsion électrostatique. L'ionisation peut se produire suivants trois mécanismes primaires qui sont :

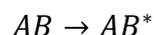
i) l'expulsion d'un électron si l'énergie échangée est supérieure aux énergies de liaison :



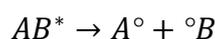
Dans le même temps, la molécule ionisée se décompose en un radical libre et un radical ionique :



ii) Dans le cas où l'énergie apportée est inférieure à l'énergie de liaison, l'électron change seulement d'orbitale conduisant la molécule dans un état excité.



La relaxation de cette molécule peut se produire selon différents mécanismes et conduire dans certains cas à la formation de radicaux



iii) La capture d'un électron de plus faible énergie conduit aussi à l'ionisation. L'ion résultant peut se dissocier en un radical libre et un radical ionique.⁷⁶



La disponibilité de débits de dose élevés (de 20 à 700 kGy/min) et le faible encombrement lié aux méthodes de protection permettent aux accélérateurs d'électron de pouvoir être installés relativement facilement au sein d'une chaîne industrielle. Cependant, la faible profondeur de pénétration, de quelques centimètres, limite l'irradiation de pièces massives.

III.2.1.2. BOMBARDEMENT D'IONS LOURDS

Généralement connu sous l'acronyme SHI pour Swift Heavy Ions, le bombardement par des ions lourds permet la modification de la matière suivant un schéma quelque peu différent. En effet, s'il est généralement admis que les techniques classiques d'irradiation tel que l'e-beam et les rayons gamma conduisent à une modification homogène des matériaux, le bombardement d'ions présente la spécificité de générer des traces latentes au sein de la matière.¹⁴⁴

Cette particularité provient essentiellement du fait que les particules incidentes possèdent une masse élevée, une charge électrique et une énergie élevée. De ce fait leur interaction, lorsqu'ils pénètrent la matière, est brutale et conduit à des dommages localisés. La perte d'énergie est réalisée suivant deux mécanismes indépendants, à savoir, les interactions ions-noyaux de type collision élastique et les interactions ions-électrons.

Le premier mode de pertes d'énergie se produit pour de faibles énergies, c'est-à-dire inférieures à 100 keV/uma. Les interactions ions-électrons sont des collisions inélastiques, et prédominent pour les fortes énergies ; le dépôt d'énergie qui leur est associé présente une valeur maximale pour un ion incident d'énergie avoisinant le MeV/uma. La pénétration de l'ion dans la matière génère une zone fortement dégradée dont le diamètre n'excède pas 10 nm. Cette zone constitue le cœur de la

trace latente. Un déficit d'atome d'environ 5 % peut être observé. Deux modèles tendent à expliquer ce déficit.¹⁴⁵

Le premier est le modèle des explosions de Coulomb. Lorsque l'ion traverse la matière, il arrache des électrons. La matière se trouve donc localement chargée positivement. Il s'en suit une répulsion électrostatique.

Le second modèle est celui de la pointe thermique. Lors des collisions inélastiques produisant l'excitation des électrons, suffisamment d'énergie est transmise au réseau, par des interactions électrons-phonon, pour permettre une élévation locale de la température immédiatement suivie par une trempe. Il s'en suit la formation d'une zone amorphe.

Dans un second temps, une zone périphérique, dénommée halo subie des modifications. En effet, le passage de l'ion éjecte des électrons secondaires avec suffisamment d'énergie cinétique ainsi que des photons X pour ioniser la matière environnante et générer un profil radial de dégradation. La dose reçue décroît selon une loi en r^{-2} selon que l'on s'éloigne du centre de la trace. Le diamètre total de la trace latente peut ainsi être compris entre 100 et 1000 nm.^{146, 147}

L'irradiation est de ce fait fortement inhomogène. Cependant, une fluence plus élevée peut conduire au recouvrement des traces latentes. La profondeur de pénétration des ions dépend de la nature de la particule ainsi que de son énergie cinétique qui sont des paramètres modulables. On peut néanmoins considérer qu'elle est inférieure au centimètre.

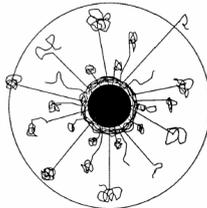


Figure 13. Coupe radiale d'une trace latente mettant en évidence l'ionisation du halo par des particules secondaires.¹⁴⁸

Plusieurs auteurs ont tiré parti de la formation des traces latentes dans une matrice PVDF et ont développé la technologie Ion Track Membrane. Ces zones dégradées peuvent être attaquées de façon sélective par des espèces chimiques agressives et conduire à la formation de pores. Le nombre de pore est contrôlé par la fluence, leur diamètre est modulé par la nature et la concentration de l'espèce chimique ainsi que par la température.¹⁴⁹⁻¹⁵²

Le procédé d'irradiation SHI n'est pas applicable aujourd'hui au secteur de l'industrie. Seuls certains accélérateurs comme le GANIL à Caen en France, le GSI à Darmstadt en Allemagne, LBNL à

Berkeley aux Etats-Unis, le JAERI à Takasaki au Japon sont capables de fournir des ions de haute énergie.

III.2.2. BOMBARDEMENT INDIRECTEMENT IONISANTS

Les rayonnements indirectement ionisants tels que les rayons UV, X et γ , font intervenir des photons dont l'énergie est reliée à leur longueur d'onde par la constante de Planck. Les photons incidents communiquent leurs énergies suivant différents mécanismes.¹⁴²

Pour de faibles valeurs d'énergie, l'effet photoélectrique est prédominant et consiste en l'absorption du photon qui communique son énergie à un électron périphérique. Cet électron ou photoélectron est éjecté du cortège électronique avec une énergie cinétique correspondant à l'énergie du photon incident. (Figure 14.a).

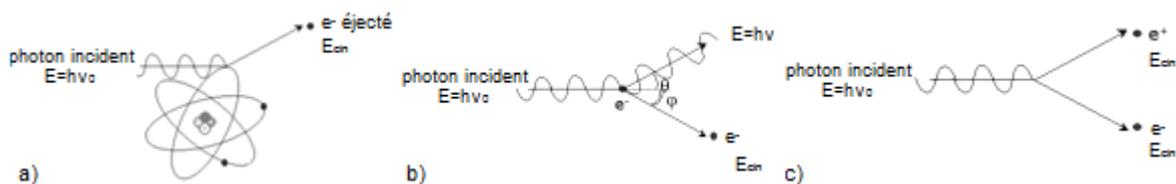


Figure 14. Représentation schématique de l'effet photoélectrique (a), de l'effet Compton (b), et de la matérialisation (c).¹⁵³

Lorsque les valeurs d'énergie sont intermédiaires (du keV au MeV), l'effet Compton prévaut (Figure 14.b). C'est une collision inélastique. Une partie de l'énergie du photon est cédée à un électron qui est éjecté. Un photon d'énergie plus faible est donc diffusé par le matériau. Cet effet est prédominant dans le cas des polymères qui sont constitués d'atomes dont le numéro atomique est relativement faible.

Lorsque l'énergie est supérieure au MeV, et plus précisément, lorsque l'énergie est supérieure à 1.022 MeV, la matérialisation d'une paire électron-trou est possible (Figure 14.c). En effet, les champs électriques intenses qui entourent les noyaux permettent la transformation d'énergie en masse par la production de négaton et de positon, d'énergie respective 511 keV. Ces deux particules perdent leur énergie par ionisation du milieu comme vu précédemment.¹⁵³

III.2.2.1. Rayonnements UV ⁷⁶

Ces ondes électromagnétiques possèdent une gamme de longueurs d'onde qui s'étend de 40 à 400 nm. On distingue cependant plusieurs régions. Les VUV pour Vacuum UV couvre le domaine de longueur d'onde de 40 à 200 nm. Ils sont fortement absorbés par l'atmosphère et par le quartz qui est utilisé pour la fabrication de lampe UV. De ce fait, leur utilisation de façon industrielle n'est pas appropriée. Les autres régions sont plus communes, UV-C de 200 à 280 nm, UV-B de 280 à 315 nm et UV-A de 315 à 400 nm.

Les UV sont produits par l'excitation d'un gaz de mercure qui forme un plasma à une température avoisinant les 6000 K. Les relaxations des atomes excités génèrent des photons UV.

Dans les applications industrielles, les photons utilisés ont une énergie comprise entre 2.2 et 7.0 eV. Les lampes à mercure produisent un spectre polychromatique qui présente des longueurs d'onde pour lesquelles l'émission est de plus grande intensité (254 et 185 nm pour les lampes classiques). Un développement plus récent, les lampes à excimers (excited dimers) permettent d'obtenir des faisceaux monochromatiques de hautes émissions (172, 222 et 308 nm). Elles permettent de ce fait une certaine sélectivité de la photoexcitation.⁷⁶

La modification intrinsèque des polymères fluorés par le rayonnement UV n'est pas abondante dans la littérature scientifique. Ceci s'explique par le fait que les polymères fluorés présentent une bonne résistance à ce type de radiation. En revanche les procédés d'amorçage de polymérisation par les UV font l'objet de nombreuses recherches qui peuvent être bénéfiques dans le cadre de la modification du PVDF.

III.2.2.2. Rayonnement X

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence dont la longueur d'onde est comprise approximativement entre 5 picomètres et 10 nanomètres. Ces valeurs, proche de l'échelle atomique, permettent de sonder la structure et l'organisation de la matière. L'énergie de ces photons s'étend de quelques eV, à plusieurs dizaines de MeV.¹⁵⁴

Ils sont obtenus par excitation d'un atome bombardé soit par des particules chargées (protons ou électrons) ou encore par des photons dont l'énergie est supérieure à celle du rayon produit. Les électrons des couches internes sont excités et leur relaxation peut produire des rayons X (règle de sélection des transitions). La méthode de production la plus classique utilise les tubes à rayon X qui sont constitués d'une anticathode et d'une cathode à l'intérieur d'un tube sous vide. Des électrons sont accélérés par une différence de potentiel de plusieurs milliers d'eV et bombardent une anticathode (cible). Les électrons, lorsqu'ils pénètrent la matière sont freinés par les atomes. Ils sont

déviés par les forces d'attraction Coulombienne du noyau. Ils provoquent un rayonnement de freinage plus connu sous le terme Bremsstrahlung dont une partie du spectre d'émission se trouve dans le domaine des rayons X. Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X caractéristique du phénomène de fluorescence X. Une méthode plus récente pour produire des rayons X est le rayonnement synchrotron qui utilise le principe du freinage. Des particules chargées sont accélérées selon une trajectoire circulaire. Ce déplacement non uniforme engendre un rayonnement électromagnétique.

Les générateurs de rayon X de haute énergie sont adaptés pour le traitement des matériaux massifs. Les effets physiques et chimiques basiques de ces rayons X sont essentiellement les mêmes que ceux obtenus avec les rayons γ ou les électrons accélérés. Le débit de dose est intermédiaire à ces deux techniques, cependant, la qualité de pénétration de ces rayons permet d'irradier des matériaux denses avec une répartition de dose d'uniformité acceptable. A l'inverse des sources de rayonnement gamma, les générateurs de RX peuvent être mis hors tension lorsque la production ou des opérations de maintenance le nécessitent. Ces particularités font des générateurs de rayon X, un concurrent de choix aux sources gamma.¹⁵⁵

Ce type de rayonnement est néanmoins peu utilisé pour la modification des matrices polymères à base de PVDF. Seuls, quelques articles traitent de l'impact des rayons X lorsqu'ils sont utilisés comme support d'analyse.¹⁵⁶

III.2.2.3. RAYONNEMENT GAMMA

Ils correspondent à une gamme d'énergie du rayonnement électromagnétique supérieure à 100 keV. Ces photons peuvent être produits par désintégration nucléaire, ou d'autre processus nucléaires ou subatomiques comme l'annihilation de paires positon-négaton.¹⁴³

L'énergie du photon est directement reliée à la désintégration nucléaire dont il provient. En effet, les radionucléides utilisés comme source de rayonnement ont leur propre spectre d'émission. On rencontre ainsi les émetteurs gamma monoénergétiques tels que le ^{137}Cs (661,7 keV), les émetteurs bi-énergétiques tel que le ^{60}Co (1173,2 et 1332,5 keV) ou les émetteurs "multigamma" ^{133}Ba ou le ^{152}Eu . Chaque source est caractérisée par son activité ou par son flux d'émission. Ce sont des rayons plus pénétrants que les particules chargées telles que les électrons ou les ions. Leur capacité ionisante est moindre, mais ils nécessitent une structure et un blindage adapté pour s'en protéger. Ils interagissent avec la matière suivant les mécanismes précédemment énumérés. Les sources gamma, de par leur nature, ne nécessitent aucune source d'énergie pour l'obtention des particules ionisantes.

Le processus de désintégration est naturel et de ce fait l'activité de la source décroît avec le temps et ceci de façon exponentielle.

D'autres procédés d'ionisation peuvent être utilisés, ils sont cependant moins répandus. L'utilisation de particules β a été référencée.⁹⁵ D'autre part, les plasmas ont aussi pu être utilisés avec succès pour la modification de surface de membrane à base de PVDF.^{45, 46, 157}

Tableau 7. Comparaison des techniques d'irradiation courantes.

Nature du Rayonnement	Profondeur de pénétration	Ordre de grandeur Débits de dose	Irradiation
Ions Lourds	Inférieure au cm	Elevé	Inhomogène pour faible dose
Electrons	Quelques cm	Centaine kGy/min	Homogène
Rayons γ	~ m	kGy/h	Homogène
Rayons X	~ m	kGy/h	Homogène
Rayons UV	Faible (~ surface)	Faible	Homogène

Le tableau ci-dessus rappelle les principales différences entre les technologies d'irradiation que l'on peut rencontrer. Il met en évidence que les rayons X et γ sont particulièrement bien adaptés pour l'ionisation d'objets volumiques en raison de leur fort pouvoir de pénétration. Il existe en revanche un compromis entre profondeur de pénétration et débit de dose. Pour atteindre une dose élevée, un temps d'irradiation important est requis. La source, mise à disposition par la société IONISOS, partenaire du projet, est une source au Cobalt bi-émettrice permettant un débit de dose maximal d'environ 1 kGy/h.

III.3. RADIOLYSE DES POLYMERES BASE PVDF

En général, les effets d'une exposition des polymères aux radiations de hautes énergies conduisent à plusieurs changements modifiant leurs propriétés. Bien que les recherches ont été entreprises depuis 1962,¹⁵⁸ c'est en 1965 que Yoshida et al.¹⁵⁹, et Wall et al.¹⁶⁰ commencent à s'intéresser au comportement des polymères à base de PVDF lorsqu'ils sont soumis aux rayonnements ionisants, et plus particulièrement à leur capacité à réticuler. Dès lors, la littérature décrit plus ou moins bien les types de changements occasionnés suivant la nature des polymères et du rayonnement mis en jeu. Les variations de comportement de la matrice sont une conséquence directe :

- Du transfert d'énergie linéique d'une particule énergétique à une molécule suivi par la rupture d'une liaison covalente conduisant à la formation d'espèces radicalaires.

- De la recombinaison de radicaux aboutissant à la formation de points de réticulation, où à l'assemblage de bouts de chaîne, ou encore à de la dismutation.

- De la formation de petites molécules issues des coupures de chaîne ou d'autres procédés d'élimination.

Toutes ces réactions conduisent à des modifications structurales des chaînes macromoléculaires et de ce fait à une variation des propriétés macroscopiques de l'ensemble du matériau. Ces réactions se produisent de manière compétitive. Il est donc utile de pouvoir connaître et séparer leurs impacts respectifs afin d'en privilégier les effets.

III.3.1. EVOLUTION STRUCTURALE DES CHAINES MACROMOLECULAIRES

Les évolutions structurales issues de l'irradiation sont exprimées de façon standard selon les facteurs G. Les facteurs les plus communément étudiés sont les rendements de réticulation G(X), de scission G(S) ou G(D) et de formation d'entités gazeuses G(Gas).

Les différents modèles permettant le calcul théorique de ces rendements sont basés sur des hypothèses de départ telles que la linéarité des chaînes macromoléculaires, l'équiprobabilité de rupture de chaque motif répétitif, une masse molaire moyenne suffisamment élevée et un nombre de scission de chaîne très inférieure au nombre de motifs élémentaires.¹³⁷

Les rendements de scission G(S) et de réticulation G(X) ont ainsi pu être exprimés par Saito¹⁶¹ selon les relations suivantes :

$$G(S) = \frac{100 \cdot N_A \cdot y}{D} \quad ; \quad G(X) = \frac{100 \cdot N_A \cdot x}{D}$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, D la dose en MRad, y et x les nombres de scissions de chaîne et de point de réticulation respectivement, exprimé en mole.kg⁻¹. Les valeurs de G sont exprimées ici en nombre d'événements pour 100 eV.

Les hypothèses permettant d'aboutir à cette relation sont une réticulation aléatoire, l'équiprobabilité de réticulation de chaque motif quelle que soit sa position dans la chaîne macromoléculaire, le nombre de point de réticulation qui doit être suffisamment faible face au degré de polymérisation moyen, et une longueur des ponts entre chaînes négligeable.

Lorsque la réticulation et la scission de chaîne se produisent simultanément, il est admis que ces processus sont indépendants. Les équations précédentes permettent surtout de pouvoir déterminer les nombres de réticulation x ou de scission y par unité de masse de polymère.

Par ailleurs, les rendements $G(X)$ et $G(S)$ peuvent être déterminés par une approche expérimentale en utilisant l'équation de Charlesby-Pinner. Cette équation est basée sur une distribution initiale des masses molaires aléatoires et est en relation avec la fraction soluble s . Des tests de gonflements doivent donc être réalisés afin de mesurer s . L'expression de cette équation est la suivante :

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \cdot u_1 \cdot D}$$

p_0 et q_0 représentent respectivement les probabilités de scission et de réticulation par unité monomère et par unité de dose, u_1 le degré moyen de polymérisation en nombre et D la dose en MRad. (1 MRad = 10 kGy). Cette équation peut aussi être reliée à la masse molaire initiale du polymère :

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2 \cdot G(X)} + \frac{9.6 \cdot 10^5}{2 \cdot G(X) \cdot M_n^0 \cdot D}$$

Le tracé de $s + \sqrt{s}$ en fonction de $1/D$ doit donner une droite tant que la distribution des masses molaires est aléatoire, c'est-à-dire $M_w/M_n < 2$. Par extrapolation, l'origine nous donne le rapport p_0/q_0 tandis que la pente nous donne accès à q_0 .

Une autre équation issue de cette théorie fait intervenir la dose au point de gel D_g c'est-à-dire la dose nécessaire pour gélifier le polymère irradié.¹³⁷

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2 \cdot G(X)} + \left(2 - \frac{G(S)}{2 \cdot G(X)}\right) \left(\frac{D_g}{D}\right)$$

D'autres méthodes permettent le calcul des rendements de scission et de réticulation. Ainsi, $G(S)$ peut être déterminé à partir de l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre :¹⁶²

$$\frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_n^0} + 1.04 \cdot 10^7 \cdot G(S) \cdot D$$

De la même façon, $G(X)$ est accessible par :¹³⁹

$$G(X) = \frac{0.48 \cdot 10^6}{M_w \cdot D_g}$$

III.3.2. COMPORTEMENT DU PVDF SOUS IRRADIATION

L'acte primaire de l'interaction polymère/rayonnement peut être ramené à la rupture homolytique d'une liaison latérale, ou du squelette carboné, conduisant à la formation d'un macroradical. L'impact de l'irradiation sur les polymères fluorés a fait l'objet de nombreuses études visant à décrire les mécanismes généraux de dégradation, l'influence et la compréhension de différents paramètres, et l'évolution des propriétés du matériau.

III.3.2.1. MECANISMES GENERAUX

Selon des considérations purement énergétiques, chacune des liaisons présentes dans les polymères à base de PVDF, peut être ionisée lorsque le matériau est irradié par un rayonnement ionisant. En effet, les énergies des liaisons C-F, C-H, et C-C sont respectivement de 4.42, 4.28 et 3.44 eV et sont très faibles face aux keV des photons γ ou aux électrons accélérés.¹¹⁶ L'impact du rayonnement se traduit donc par une rupture aléatoire des liaisons qui conduit à la formation d'espèces radicalaires.¹⁶³

Depuis 1973, Makuuchi et al.^{48, 113, 164, 165} ont proposé plusieurs mécanismes réactionnels caractéristiques de l'irradiation du PVDF faisant intervenir les radicaux suivants :

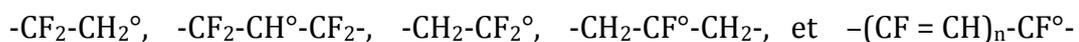


Figure 15. Nature des radicaux formés dans un PVDF irradié.⁴⁸

La première réaction proposée est une coupure homolytique des liaisons C-F et C-H.

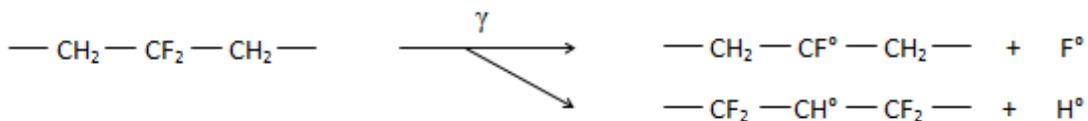


Figure 16. Mécanisme de formation des radicaux de chaîne par irradiation gamma.

Elle aboutit à la formation de radicaux de chaîne et des radicaux atomiques F^\bullet et H^\bullet qui leur sont associés. Le cas d'une rupture homolytique d'une liaison carbone-carbone conduit à la scission de la chaîne, responsable de la formation de deux radicaux terminaux.



Figure 17. Formation de radicaux de bout de chaîne par scission du squelette carboné.

Les espèces radicalaires formées peuvent réagir entre elles pour donner des points de réticulation tel que :

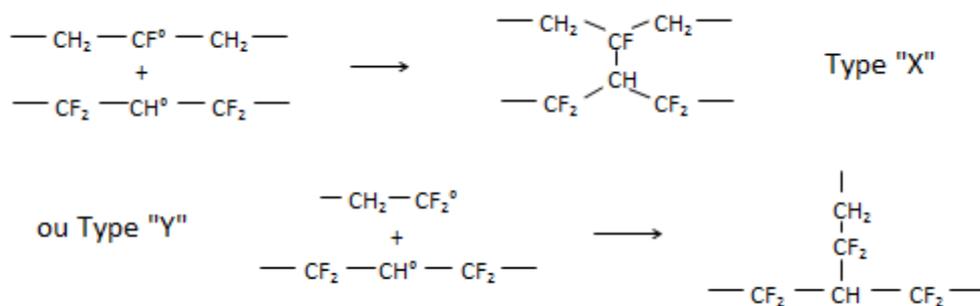


Figure 18. Formation de points de réticulation par réaction des radicaux.

Les branchements sont équivalents à un point tétrafonctionnel dans le cas de la combinaison de deux radicaux de chaîne ou trifonctionnel s'il met en jeu un radical de chaîne et un radical en bout de chaîne. Cette réaction est antagoniste à la réaction de scission.

Les radicaux en bout de chaînes peuvent se réarranger suivant différents mécanismes pour donner des structures stables. Ils peuvent se combiner deux à deux pour reconstituer la chaîne macromoléculaire, ou bien former des structures insaturées :

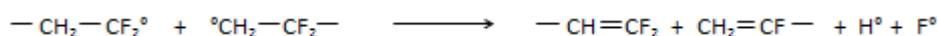


Figure 19. Formation de structures insaturées en bout de chaîne. ¹³⁶

Un autre mécanisme de formation de structure insaturée se produit. Dans un premier temps, le rayonnement ionisant génère un radical de chaîne. Le radical F^\bullet libéré est très réactif et peut arracher un hydrogène en position bêta pour former une molécule d'acide fluorhydrique. Les deux radicaux positionnés sur deux carbones adjacents se recombinent pour donner une liaison π . La formation de structures insaturées successives repose sur le fait que le fluor situé en bêta d'une double liaison devient plus labile. Son élimination est de ce fait privilégiée.

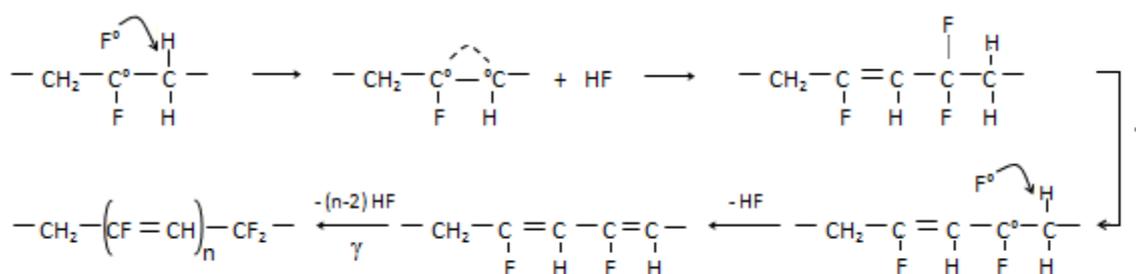


Figure 20. Formation des structures insaturées de degrés de conjugaison élevée. Inspiré de 48, 112, 164

Ces structures insaturées de degré de conjugaison élevé sont formées préférentiellement aux fortes doses.¹⁶⁶ De par leur nature, elles peuvent être réactives face aux attaques radicalaires ou pour une réaction d'addition. Elles peuvent donc être assimilées, dans certaines conditions, à des points d'ancrage potentiels.

La condensation de molécule d'acide fluorhydrique est reconnue comme étant la force motrice de la formation des polyènes. Cette réaction est en effet thermodynamiquement favorisée. Elle va conduire, comme nous l'avons vu dans le cadre de la dégradation, à la coloration du PVDF. Des molécules d'H₂ peuvent aussi se former par combinaison de radicaux H° mais le rendement de formation de dihydrogène est faible. La formation de F₂ ou la fluoration du PVDF sont quant à elles thermodynamiquement défavorables.¹¹⁴

Enfin, le radical peut être conservé comme une espèce stable au sein de la matrice polymère dans une atmosphère inerte. Plusieurs auteurs ont en effet constaté la conservation de radicaux sur des périodes de plusieurs semaines à plusieurs mois.¹³⁷

L'évolution des propriétés du matériau irradié est donc conditionnée par son aptitude à suivre préférentiellement un mécanisme de réticulation ou de scission de chaîne. L'expression des rapports des rendements de scission et de réticulation est de ce fait un facteur de choix pour qualifier l'impact de la radiolyse dans des conditions données.

III.3.2.2. INFLUENCE DES CONDITIONS D'IRRADIATION

III.3.2.2.1. EFFET DE L'OXYGENE

Un des effets prédominants de la radiolyse des matériaux polymères est l'atmosphère d'irradiation. Comme il l'a été mentionné dans la section précédente, le processus d'irradiation engendre des espèces radicalaires. Plusieurs réactions compétitives peuvent se produire et dépendent de la stabilité relative de ces espèces.

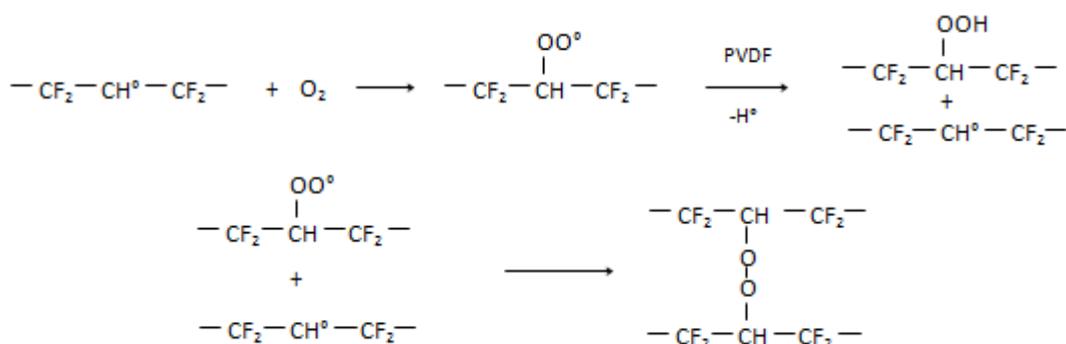


Figure 21. Réaction de l'oxygène sur les radicaux alkyles et formation de peroxyde et hydroperoxyde.¹³⁶

En présence d'oxygène, dissous dans la matrice, ou introduit par diffusion, un mécanisme entre en compétition avec les mécanismes précédemment cités. O_2 peut réagir spontanément avec les radicaux alkyles pour former des structures peroxyde ou hydroperoxyde (Figure 21).^{136, 167}

Ces fonctions métastables sont activables par la température. Dès lors, le potentiel de ces fonctions se traduit par la possibilité de piéger une entité réactive et de la libérer à un instant voulu pour amorcer de nouvelles réactions telles que du greffage.¹⁶⁷ Néanmoins, la présence d'oxygène conduit à une augmentation du nombre de scission de chaîne et à la dégradation du polymère.^{137, 163} Le rendement de formation d'acide fluorhydrique est aussi augmenté.⁴⁸ Adem et al.¹⁶⁸ ont mis en évidence par spectroscopie infra rouge, la présence de fonctions hydroperoxyde (3304 cm^{-1}), de fonctions hydroxyle ($3800\text{ à }2400\text{ cm}^{-1}$), et de fonctions carbonyle, (1741 cm^{-1}). Suwa et al.¹⁶⁹ ont aussi démontré qu'une irradiation sous air avait une influence sur les cristaux. Le taux de cristallinité ainsi que la température de fusion sont peu affectés par le type d'atmosphère mais les thermogrammes montrent une fusion multimodale. La présence de ces fonctions n'est pas souhaitable dans le domaine de l'électrochimie car elles sont des points de fragilisation et peuvent modifier le domaine de polarisation.⁸

III.3.2.2.2. EFFET DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Il est maintenant bien connu que les hydrofluoropolymères comme le PVDF, subissent, lors d'une irradiation ou d'une dégradation thermique une élimination d'acide fluorhydrique conduisant à la formation d'insaturations. Makuuchi et al.¹¹³ ont étudié les interactions entre la formation d'HF et la réticulation du PVDF par des rayons γ .

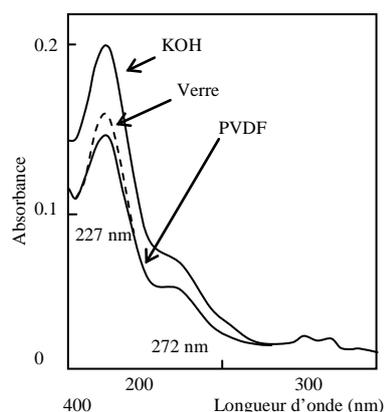


Figure 22. Evolution de l'absorbance UV du PVDF irradié à 160 kGy en fonction de la quantité de HF.¹¹³

Les auteurs démontrent via des mesures de fraction soluble et d'absorbance UV, que la présence d'acide fluorhydrique diminue le taux de réticulation et le taux de formation d'insaturations. L'hypothèse émise est que l'acide fluorhydrique libéré peut réagir avec les radicaux conduisant à la formation d'espèces stables suivant le mécanisme suivant :

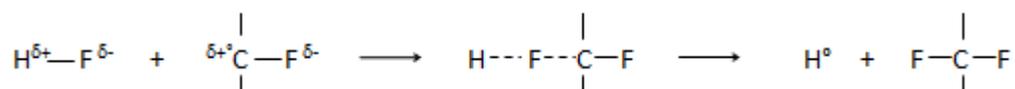


Figure 23. Réaction des molécules d'acide fluorhydrique sur les radicaux de chaîne.¹¹³

Cette réaction consomme les radicaux macromoléculaires diminuant donc le rendement de réticulation $G(X)$ ainsi que le taux de formation des polyènes. Ainsi, la fraction de gel peut être augmentée en piégeant les molécules d'HF libérées lors de l'irradiation avec par exemple, de l'hydroxyde de potassium KOH. La quantité d'HF formé lors de l'irradiation peut être déterminée par dosage¹¹³ ou par des méthodes indirectes comme la détermination des rapports molaires F/C par des techniques telles que l'XPS ou l'ESCA.^{170, 171}

III.3.2.2.3. EFFET DE LA TEMPERATURE

Dans le cas des polymères, la mobilité des chaînes est intimement liée à la température et au type de phase étudiée (amorphe vs cristalline). En règle générale, une augmentation de la température augmente la mobilité des chaînes et donc des radicaux. Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse, le nombre de radicaux stable augmente. Ces radicaux sont piégés dans la phase amorphe et la réticulation est réduite en raison de la faible mobilité des chaînes. En revanche, le phénomène de scission est renforcé.¹³⁷ Rosenberg et al.¹⁶³ notent que la recombinaison et la migration des radicaux à température ambiante, c'est-à-dire au dessus de la T_g pour le PVDF, est peu favorisée, mais que l'état caoutchoutique favorise la réticulation. De plus, Nasef et al.¹³⁶ rapportent que la réticulation se produit au sein de la phase amorphe et à l'interface des zones cristallines, là où les chaînes ont précisément une certaine mobilité. L'augmentation de la mobilité moléculaire permettant une plus grande réactivité des radicaux est une théorie séduisante. Makuuchi et al. avaient déjà exploité ce paramètre.¹⁶⁴ Ils ont en effet montré (Figure 24) que la fraction de gel augmentait avec la température d'irradiation pour une même dose. Leurs résultats ont été corrélés à la mesure de la fraction des chaînes mobiles du polymère qui augmente proportionnellement avec la température avec une rupture de pente aux alentours de 50°C.

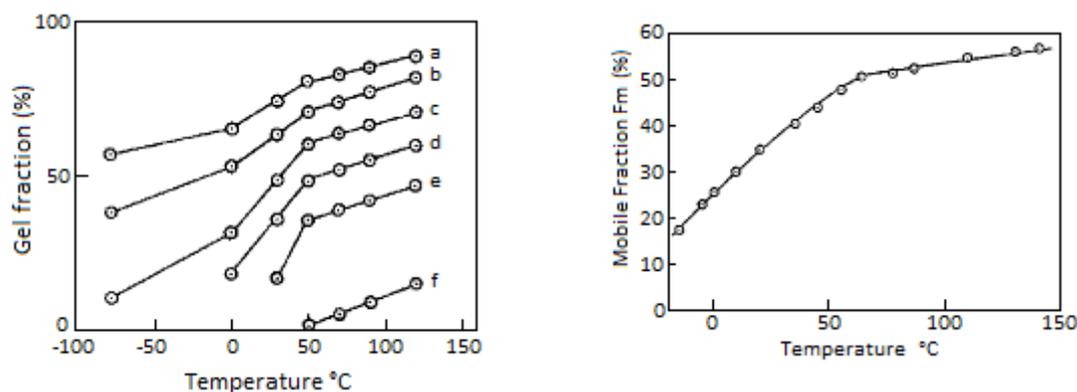


Figure 24. Evolution de la fraction de gel en fonction de la température d'irradiation et de la dose (à gauche) a : 48, b : 29, c : 19, d : 15, e : 11 et f : 9 kGy. Evolution de la fraction mobile du polymère en fonction de la température - déterminée par RMN. ¹⁶⁴

De plus, Lyons ¹¹⁶ a suggéré que la réactivité des radicaux est reliée à une température critique différente de la température de transition vitreuse. Cette température serait plutôt en relation avec la mobilité des chaînes situées à l'interface des cristallites et de la phase amorphe. Ce postulat est plutôt en bon accord avec les résultats de Makuuchi et al. puisque dans le cas du PVDF, une transition est observable en rhéologie aux alentours de 75 °C. Cette transition est reliée à des mouvements internes aux cristaux et à des mouvements en surface des lamelles qui s'apparentent à une préfusion. ^{80, 172}

La phase cristalline est quant à elle, peu sujette à la réticulation. Les segments moléculaires sont figés et les radicaux formés à l'intérieur de ces domaines ne peuvent se mouvoir pour réagir avec les radicaux de chaîne. Les dégâts dans la phase cristalline sont ainsi limités par les recombinaisons favorisées par l'effet "cage". (Les deux radicaux formés lors de la rupture d'une liaison se recombinent ensemble).¹³² Le type de phase cristalline ne semble pas avoir d'influence sur le comportement des PVDF sous irradiation.¹⁷³

L'irradiation d'un polymère totalement fondu permet d'obtenir une mobilité de chaîne élevée et homogène et facilite donc la recombinaison des radicaux.^{118, 174} Cependant, le polymère perd dans ce cas son intégrité physique.

III.3.2.2.4. INFLUENCE DE LA DOSE D'IRRADIATION

Précédemment, nous avons présenté la formation de radicaux directement issus des interactions d'une particule ionisante sur les chaînes macromoléculaires. Une particule, suivant sa nature, son énergie et suivant la composition du matériau cible, possède une probabilité d'ionisation qui lui est propre. Ainsi, les interactions particule-matière augmentent proportionnellement avec la

dose reçue. Cependant, des auteurs, dans le cadre d'études de greffage amorcé par des radicaux issus d'un processus d'ionisation, ont relevé une concentration maximale en espèce radicalaire.^{171, 175}

Ce phénomène est lié à la distance entre les radicaux. En effet, pour de faibles doses, la concentration radicalaire augmente linéairement avec la dose. Les radicaux sont générés dans la matière de façon aléatoire. Si l'on considère que la mobilité des chaînes ne varie pas pendant l'irradiation, les radicaux peuvent se mouvoir dans un volume donné au cours d'un temps donné. Lorsque deux volumes s'interpénètrent, les radicaux peuvent se recombiner.¹⁷⁶ La concentration maximale en radicaux est donc atteinte lorsque la proximité de ces derniers leur permet d'interagir. Il y a de ce fait compétition entre génération et recombinaison.

En outre, comme il a été précisé, la mobilité macromoléculaire conditionne l'évolution du polymère irradié. Elle intervient au niveau de la réactivité des radicaux mais est aussi modifiée par l'évolution de la matrice (scission et réticulation).

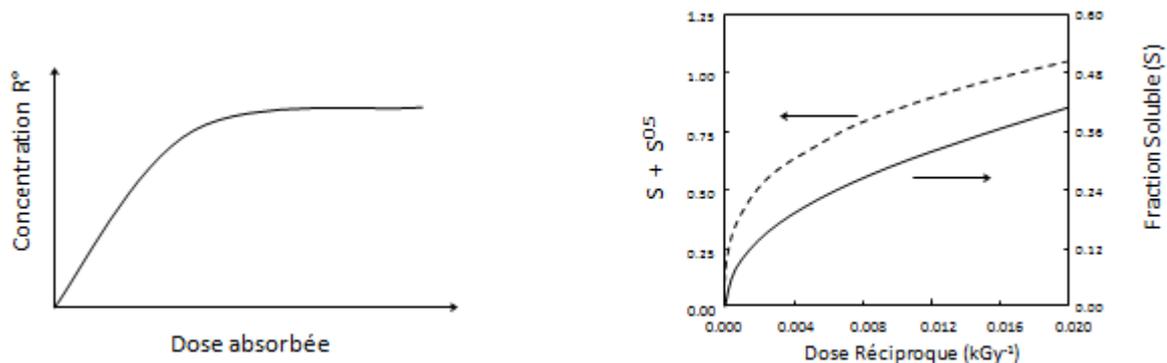


Figure 25. Evolution de la concentration en radicaux en fonction de la dose d'irradiation à gauche. A droite, évolution de la fraction soluble S d'un PVDF en fonction de la dose réciproque.¹¹⁶

La concentration en radicaux atteint un palier alors que les phénomènes de réticulation et de scission continuent de se produire. La diminution de la solubilité associée traduit une augmentation du taux de réticulation. Les Figures 24 et 26 montrent aussi l'influence de la dose avec une fraction de gel qui augmente avec la dose.

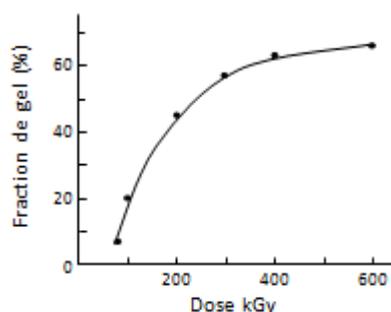


Figure 26. Evolution de la fraction de gel en fonction de la dose. Rayon Gamma sous vide.¹⁷⁷

La courbe augmente rapidement entre 0 et 200 kGy, puis tend à se stabiliser, jusqu'à atteindre une fraction de gel d'environ 70% pour une dose de 600 kGy. Ces résultats sont globalement en bon accord avec ceux de Sands et al.¹⁷⁸ qui annoncent une fraction de gel de 98 % pour une dose de 1000 kGy.

Les impacts de la dose sur le rapport scission-réticulation sont finalement peu connus. Aymes-Chodur et al.¹⁷⁹ rapportent que la part de scission de chaînes est insignifiante lorsque la dose est inférieure à 10 kGy. La réticulation semble être le processus prédominant lorsque de fortes doses sont atteintes (>1500 kGy sous e-beam).¹⁶⁸ De plus, la fraction soluble devient nulle lorsque la dose tend vers l'infini.¹¹⁶ Or les rapports G(S)/G(X) sont précisément déterminés par extrapolation aux fortes doses à partir des courbes de Charlesby-Pinner. Suivant la gamme de dose étudiée, le tracé de $(s + s^{1/2})$ en fonction de $1/D$ ne s'apparente pas à une droite (Figure 25) et pourrait expliquer certaines divergences des rendements G(S) et G(X) entre auteurs comme on peut le voir dans différentes revues.^{116, 118} Lyons insiste d'ailleurs beaucoup sur les hypothèses à respecter pour l'utilisation de la loi de Charlesby-Pinner.¹¹⁶ La dose requise pour observer la formation d'un gel peut elle aussi varier suivant les auteurs et les conditions d'irradiation. Elle est comprise entre 9 et 36 kGy^{95, 117, 118, 164}

III.3.2.3. INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU POLYMERE

L'effet de structure est plus ou moins clair selon les auteurs ; en effet, pour un même polymère les résultats peuvent diverger et même se contredire. D'autre part le changement de composition a des effets sur plusieurs caractéristiques comme la mobilité des chaînes, le taux de cristallinité, les températures de fusion et de transition.

Rosenberg et al.¹⁶³ ont étudié l'influence du rapport H/F présent dans plusieurs fluoropolymères sur leur tendance à réticuler ou à subir préférentiellement des phénomènes de scission. Ils ont établi que le nombre de point de réticulation par unité de dose diminue avec le rapport H/F. Le classement proposé est le suivant :

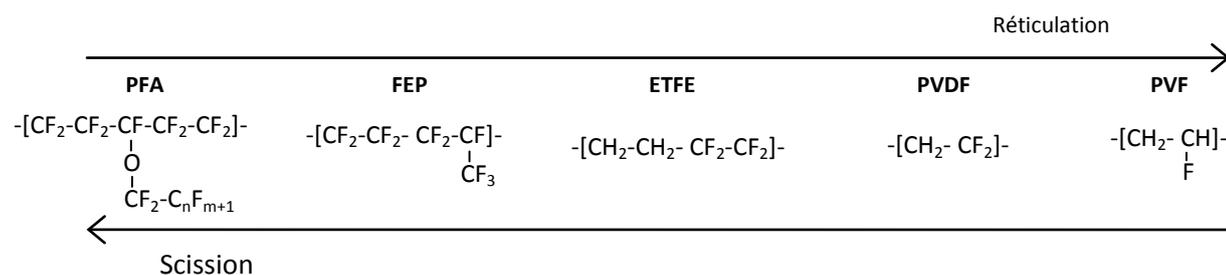


Figure 27. Classement de la capacité d'un fluoropolymère à réticuler.¹⁶³

Leur remarque fut que la présence d'atomes d'hydrogène facilite la formation de radicaux conduisant à des ponts de réticulation. De plus, la libération d'HF, à travers la formation de structures insaturées, facilite la formation d'un réseau. La différence de comportement entre le PVDF et le copolymère Ethylène-TétraFluoroEthylene (ETFE) est imputée à une plus faible réactivité des radicaux formés dans l'ETFE. Le classement a ensuite été enrichi par Lyons. (Tableau 8)

Tableau 8. Influence du rapport H/F sur les capacités des fluoropolymères à réticuler sous irradiation.¹¹⁶

Réticulation	PTrFE > PVF > p(VDF-co-HFP) > PVDF > p(VDF-co-CTFE) >> ETFE ~ ECTFE >> FEP							
H/F	1 : 3	3 : 1	~2 : 3	1 : 1	2 : 3	1 : 1	4 : 3	0 : 1

Il montre que le critère H/F est insuffisant et qu'il est nécessaire d'impliquer d'autres paramètres tels la T_g et le taux de cristallinité. Dargaville et al.¹³² ont d'ailleurs montré que la capacité à réticuler sous rayonnement d'un polymère fluoré composé de (C, F et H) était inversement proportionnelle au taux de cristallinité. Néanmoins, la présence de chlore au sein de la chaîne conduit à des rendements de scission plus élevés et notamment dans le cas du p(VDF-co-CTFE).^{116, 118, 163} Les raisons expliquées par Florin puis reprises par Dargaville et Hill reposent sur le fait que le comonomère CTFE ne comporte pas d'atome d'hydrogène, et que l'atome de chlore à fort encombrement stérique limite la recombinaison du radical formé sur le comonomère.^{132, 180, 181}

Le tableau ci-dessous compare les rendements de réticulation et de scission obtenus sous atmosphère inerte par différents auteurs sur le PVDF et ses deux copolymères.

Tableau 9. Rendement de réticulation et de scission du PVDF et de ses copolymères

Polymère	G(X)	G(S)	G(S)/G(X)	Remarques
PVDF ¹⁵⁹	1.0	0.3	0.3	(γ)
PVDF ¹⁸²	0.78	0.37	0.47	Solef 1010 (e-beam)
PVDF ¹¹³	0.46- 0.55	0.38- 0.63	0.87-1.21	KF, 20°C (γ)
PVDF ¹¹²	0.7-0.9	0.57- 0.85	0.81-1.03	KF-Kynar, 61°C (γ)
p(VDF-co-HFP) ¹⁵⁹	1.7	1.3	0.76	Viton A (γ)
P(VDF-co-HFP) ¹⁸²	1.5	0.58	0.39	Solef 11010 6% HFP (e-beam)
P(VDF-co-HFP) ¹⁵⁹	3.4	1.3	0.4	(γ)
P(VDF-co-CTFE) ¹⁵⁹	0.9	1.4	1.56	Kel-F 3700 (γ)

Bien que les résultats présentent une certaine dispersion et qu'il soit difficile de définir des lois de comportement, le tableau met en évidence la position particulière occupée par le PVDF sur l'échelle du classement de la Réticulation/Scission entre le copolymère p(VDF-co-HFP) qui présente une meilleure capacité à réticuler et le copolymère p(VDF-co-CTFE) pour lequel le phénomène de scission est plus important.

III.3.2.4. EFFET DE L'IRRADIATION SUR LES PROPRIETES THERMO-MECANQUES

L'impact des rayonnements ionisants sur les propriétés du PVDF a été étudié par de nombreux auteurs.^{116, 136, 163, 167, 168} L'utilisation de la technologie d'ionisation vise généralement à augmenter les propriétés mécaniques, la tenue à la solvataion, ainsi que les propriétés thermiques.

III.3.2.4.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES

Les propriétés mécaniques les plus étudiées sont les propriétés obtenues par des tests de traction uniaxiale. Ces tests permettent d'appréhender le comportement du matériau en se basant sur différents paramètres tels que le module d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement et à rupture ainsi que les déformations associées et le travail nécessaire à rompre le matériau. Les propriétés mécaniques du PVDF irradié sont décrites pour une exposition aux fortes doses (jusqu'à 1200 kGy). Le PVDF est dans ce cas irradié par des électrons sous air.¹³⁶ Des tests similaires ont été reproduits pour une irradiation par des rayons γ sous atmosphère inerte jusqu'à 15 kGy¹⁸³, 200 kGy¹⁶³, 1000 kGy¹³² et aussi sous air jusqu'à 100 kGy.¹⁶⁷

Dans le cadre d'irradiation par des photons γ sous atmosphère inerte, Rosenberg et al. présentent l'évolution du module et de l'élongation à rupture en fonction de la dose.

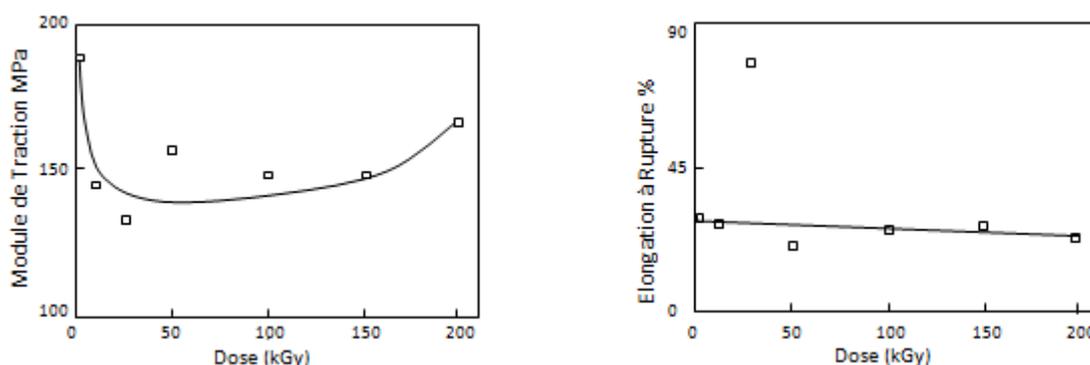


Figure 28. Evolution du Module de traction, à gauche, et de l'allongement à rupture, à droite, en fonction de la dose d'irradiation. PVDF - Rayons γ sous Atmosphère inerte.¹⁶³

L'évolution de l'allongement à rupture suggère une compensation des effets de scission par la réticulation tandis que les variations de module sont imputées aux variations de cristallinité.

L'importante chute de 30 % pour les faibles doses implique que les modifications structurales sont majoritairement situées dans la phase amorphe. La force à rupture est peu affectée par les radiations. Ribeiro et al.¹⁸³ rapportent une légère diminution de l'élongation et de la force à rupture mais leur conclusion est que ces dernières propriétés sont peu affectées de 0 à 15 kGy.

Lorsque l'atmosphère d'irradiation est de l'air, Marmey¹⁶⁷ n'observe pas de variation du module d'élasticité jusqu'à 80 kGy. En revanche, une augmentation de 60% de l'énergie à rupture est constatée lorsque la dose absorbée est de 8 kGy. L'énergie à rupture chute ensuite régulièrement pour perdre 50 % de sa valeur initiale à 80 kGy. L'auteur explique que l'augmentation est due à de la réticulation tandis que la diminution est probablement due aux phénomènes de scission. L'évolution des contraintes et des élongations n'est cependant pas montrée.

Nasef et al.¹³⁶ constatent une légère augmentation de la contrainte à rupture jusqu'à 800 kGy puis une diminution pour les doses supérieures. Ils expliquent ce comportement par un changement de prédominance des mécanismes de scission et de réticulation. La diminution progressive de l'élongation à rupture est liée à la formation d'un réseau empêchant le mouvement latéral et l'orientation des chaînes.^{115, 178}

Récemment, Dargaville et al.¹³² ont étudié le comportement mécanique de divers copolymères à base de PVDF sous l'impact de radiation γ et sous vide. Les propriétés étudiées sont présentées sur les figures suivantes:

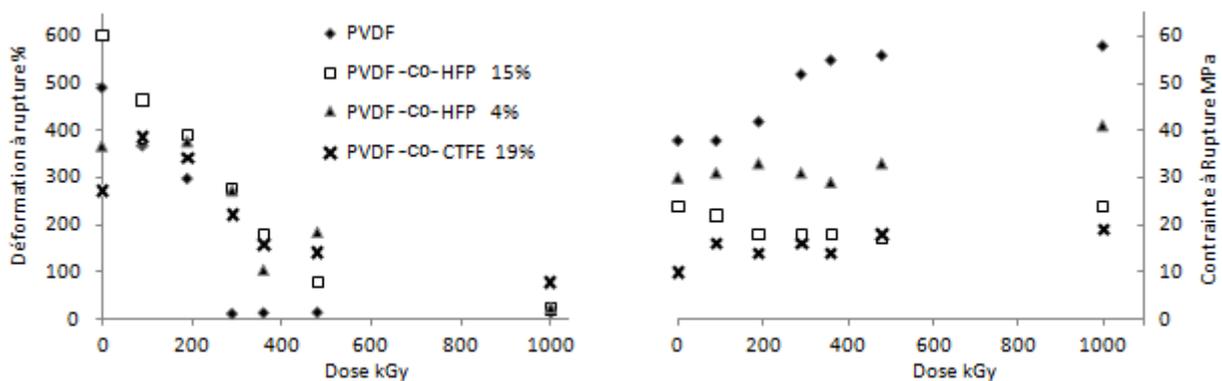


Figure 29. Propriétés mécaniques d'un PVDF et de ses copolymères (comonomère et % wt en légende) en fonction de la dose reçue. Rayons γ sous vide. D'après les résultats de Dargaville et al.¹³²

L'augmentation de la contrainte à rupture témoigne ici de la réticulation du PVDF lorsque les doses deviennent importantes. Le comportement de l'ensemble des copolymères est relativement proche, c'est-à-dire une diminution de la déformation à rupture lorsque la dose augmente comme il l'a été

précédemment observé. La contrainte à rupture est quant à elle peu affectée hormis pour l'homopolymère.

Enfin, l'état de la littérature ne permet pas aujourd'hui de trancher de manière précise sur l'influence de l'atmosphère d'irradiation sur les propriétés mécaniques. Le comportement général est peu affecté aux faibles doses, hormis une certaine fragilisation lorsque la dose augmente.

III.3.2.4.2. EVOLUTION DES PROPRIETES THERMIQUES.

L'impact de rayonnement ionisant sur le taux de cristallinité et la température de fusion a largement été reporté.

Le taux de cristallinité augmente légèrement pour les faibles doses avant de diminuer progressivement pour les doses supérieures à 100 kGy (Figure 30). Les mêmes tendances ont été établies par Nasef et al. pour des doses allant jusqu'à 1200 kGy. Dans ce cas, une augmentation du taux de cristaux est observée jusqu'à 200 kGy qui passe d'environ 32 % à 38%. Cette augmentation est également visible dans le cas d'une irradiation avec des rayons γ sous atmosphère inerte jusqu'à 300 kGy.^{163, 177}

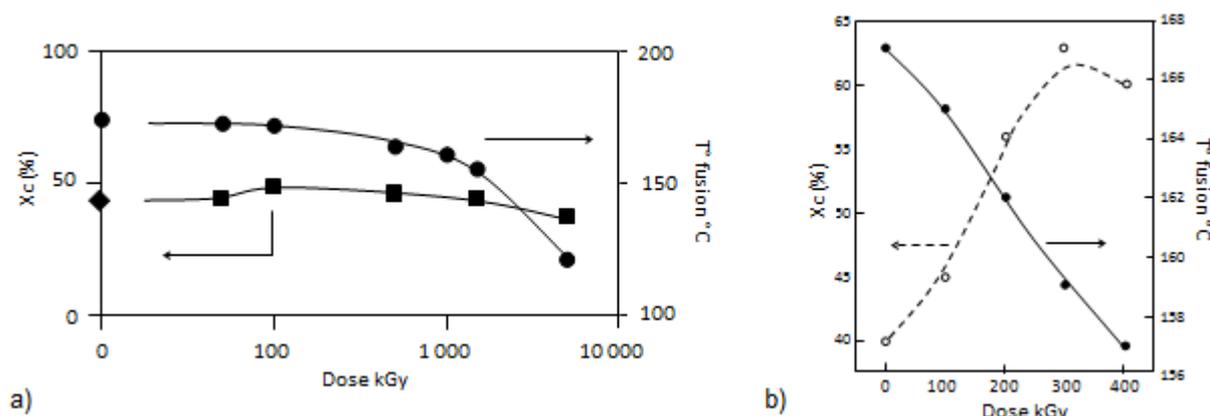


Figure 30. Evolution du taux de cristallinité et de la température de fusion du PVDF ; a) e-beam sous air à T_{amb} ¹⁶⁸ ; b) Rayon gamma sous vide à T_{amb} ¹⁷⁷

Zhudi et al.¹⁷⁷ ont démontré que l'augmentation du taux de cristallinité ne pouvait être liée à l'augmentation de la perfection des cristallites car la température de fusion devrait augmenter à son tour alors qu'elle diminue d'environ $2.5^{\circ}\text{C}/\text{kGy}$. Kusy et al.¹⁸⁴ ont d'ailleurs émis l'hypothèse que les radiations causent des défauts au sein des cristaux. Lovinger⁶⁶ a quant à lui confirmé cette hypothèse en étudiant l'effet des radiations sur un mono cristal de PVDF. Il observe en effet que le degré de cristallinité diminue avec une augmentation de dose.

La diminution de la température de fusion est due à la formation de défauts au sein des cristaux comme des points de réticulation ou de scission. L'augmentation de la fraction cristalline est liée à

l'évolution de la phase amorphe. En effet, les scissions de chaînes augmentent la mobilité des segments qui permettent à quelques molécules de former des cristaux thermodynamiquement stables. Des études SAXS menées par Zhudi et al.¹⁷⁷ montrent la formation de petits cristaux au sein de la phase amorphe. En effet, l'angle de diffraction aux petits angles augmente traduisant la diminution de la distance inter "période". Pour des doses supérieures, les dommages subis par les chaînes (réticulation, branchement et scission) sont tels que le degré de cristallinité du polymère diminue progressivement.

Dargaville et al.¹³² ont rapporté le même type de comportement pour des PVDF et des copolymères contenant des monomères HFP et CTFE et précisent qu'il est nécessaire que l'irradiation se fasse à une température supérieure à T_g pour que les explications données soient valables. Des études DRX ont montré parallèlement que le type de phase cristalline n'était pas modifié lors de l'irradiation.^{132, 177, 185}

Par ailleurs, la littérature ne donne pas les variations de la température de transition vitreuse lorsque le PVDF subit une irradiation.

La dégradation thermique est aussi affectée par le rayonnement. Hagiwara et al.⁸² ont pu mettre en évidence les effets de la dose (de 0 à 226 kGy) et de l'atmosphère d'irradiation par des analyses thermogravimétriques. La température de perte de masse est affectée et ceci de manière plus significative lorsque l'atmosphère d'irradiation est l'air. Elle passe ainsi de 363 °C à 209 °C pour une dose de 226 kGy alors que la perte de masse maximale varie peu autour de 60 %. Lorsque l'irradiation est réalisée sous vide, la température de dégradation est de 302 °C et le pourcentage massique de perte est légèrement plus faible (56%). Ces résultats démontrent essentiellement la génération de points faibles lorsque le matériau est irradié et, plus particulièrement sous air.

III.3.2.4.3. MISE EN EVIDENCE DE LA RETICULATION

Comme nous l'avons vu précédemment, la formation d'un gel traduit l'organisation des chaînes macromoléculaire en un réseau tridimensionnel. La mesure du taux de gonflement de ce gel par un bon solvant du polymère permet d'avoir une idée du degré de réticulation. En effet, le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité du réseau, les chaînes macromoléculaires étant retenues par des points de réticulation. Les théories du gonflement peuvent s'appliquer sur ses gels, et si les paramètres d'interaction solvant/polymère sont suffisamment bien connus, la masse entre nœuds du réseau peut être calculée.

La fraction de gel peut être déterminée en utilisant différents solvants tel que le DMAc, le DMF, la cyclohexanone. La cyclohexanone présente l'avantage d'être stable, à haute température, vis-à-vis du PVDF.^{116, 132, 163}

Dargaville et al. ont récemment montré que la fraction de solvant contenue dans le gel était fonction de la fraction de gel formé, et ceci indépendamment de la dose d'irradiation ou même de la nature du fluoropolymère étudié. Ils concluent que la structure du réseau est indépendante de la nature du polymère à un taux de gel égal.

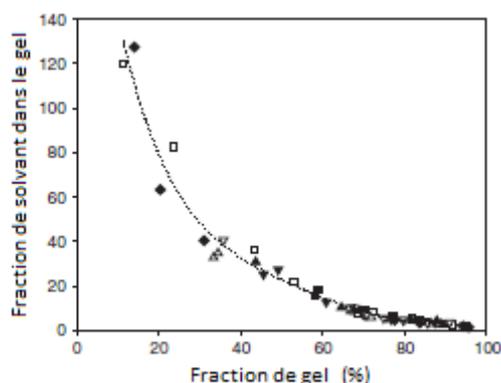


Figure 31. Fraction de solvant dans le gel en fonction de la fraction de gel. ▽ ▲□ PVDF; ▼ ■ p(VDF-co-HFP); △ p(VDF-co-CTFE); ◆ p(VDF-co-TrFE).¹³²

Toutefois certaines réserves persistent quant à la détermination des masses entre nœuds à partir des taux de gonflement dans le cas de polymères semi-cristallins, le réseau étant inhomogène (phase amorphe vs cristalline).¹⁸⁶ Ainsi, d'autres méthodes de caractérisation ont été employées. Par exemple, Lee et al.¹⁸⁷ ont appliqué la théorie de l'élasticité caoutchoutique¹⁸⁸ sur des polyéthylène irradiés. Des mesures mécaniques dynamiques en traction ont été réalisées en température. Le PE étant un polymère semi-cristallin, la contribution des cristallites sur la mesure du module devient nulle lorsque la température d'essai est supérieure à la température de fusion. La masse entre nœuds du réseau peut dès lors être déterminée à partir de la relation suivante :

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E'}$$

Avec ρ la densité de la phase amorphe en g.m^{-3} , T la température en K, E' le module de conservation en Pa, R la constante des gaz parfaits et M_c la masse entre nœuds de réticulation en g.mol^{-1} .

Ce type d'approche a été aussi appliqué dans les systèmes réticulables PVDF-amine.¹²²

Le module est fonction de la densité et de la longueur des chaînes élastiquement actives, les chaînes pendantes n'étant pas prises en compte. C'est pourquoi les tests de gonflement représentent une technique complémentaire à ne pas délaissier.

III.3.3. AMELIORATION DE LA RETICULATION

Le degré de réticulation obtenu par simple irradiation est, pour certaines applications, insuffisant. Dans cette optique, plusieurs stratégies ont été développées afin d'augmenter la densité de réticulation des polymères irradiés. Il est nécessaire de garder à l'esprit que la réticulation par irradiation des polymères est un procédé basé sur la recombinaison des radicaux générés essentiellement dans la phase amorphe. Il paraît donc judicieux d'augmenter la quantité de radicaux formés dans le polymère ou encore d'augmenter leur recombinaison tout en prévenant les risques d'oxydation.

Nous avons vu précédemment que l'augmentation de la quantité de radicaux à travers l'augmentation de la dose d'irradiation permettait l'obtention d'un taux de gel plus élevé. Cependant, une dose élevée peut conduire à une dégradation de la matrice polymère et nécessite aussi une durée d'exposition importante, notamment dans le cas d'une irradiation par des rayonnements γ . L'augmentation de la température d'irradiation, et donc de la mobilité moléculaire, est aussi une possibilité comme l'avait démontré Makuuchi et al.¹⁶⁴ (Figure 24). Notons cependant que cette technique est difficile à mettre en œuvre d'un point de vue industrielle sur une installation γ et que la température ne peut excéder la température de fusion sous peine de perdre l'intégrité physique du matériau.

La technique la plus adaptée et qui présente la plus grande facilité de mise en œuvre est l'utilisation d'agents de réticulation. Elle est rapportée depuis 1975 par Makuuchi et al.¹⁸⁹ dans le cas du PVDF et a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets.¹⁹⁰⁻¹⁹³ Makuuchi et al. ont étudié l'influence de la dose d'irradiation sur une série de monomères acrylates mono, bi ou tri fonctionnels incorporés dans du PVDF avec un taux massique de 10%. Ils ont pu démontrer une baisse significative de la dose nécessaire à la gélification et une augmentation de la fraction de gel. Les principaux résultats sont présentés par la Figure 32.

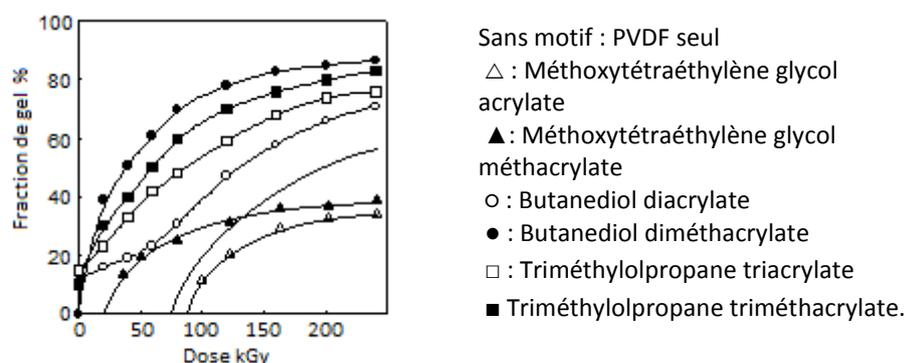


Figure 32. Fraction de gel en fonction de la dose pour différents types de coagent.¹⁸⁹ Irradiation sous air par e-beam à température ambiante, 10 % coagent.

L'efficacité du coagent dépend de plusieurs facteurs tels que sa solubilité¹⁹⁴ dans la matrice et le nombre d'insaturation par molécule. Les agents trifonctionnels offrent de bonnes propriétés mais leur solubilité dans la matrice peut diminuer en raison de la taille de la molécule. Le type de fonction réactive est aussi un paramètre important. Les fonctions acrylates sont plus réactives que les méthacrylates en raison de l'encombrement stérique du méthyle. Cependant, une réactivité élevée n'est pas forcément un paramètre à rechercher car les fonctions peuvent thermiquement homopolymériser pendant le procédé de mise en œuvre. C'est le cas par exemple du butanediol diacrylate sur la Figure 32 ou un gel apparaît sans le concours du rayonnement. Les coagents de réticulation de type triallyl cyanurate TAC ou triallylisocyanurate TAIC, développés dans le cadre de la réticulation des élastomères présentent une résistance thermique plus élevée. Le TAIC est d'ailleurs connu comme le coagent de réticulation des fluoropolymères le plus efficace.⁹⁵ Le mécanisme de réticulation par le rayonnement γ n'est pas précisément défini en présence de TAIC comme il peut l'être dans le cadre d'une réticulation amorcée par des peroxydes.¹⁰⁸ La radiolyse du TAIC peut conduire à la formation d'un anion radicalaire porté par un carbonyle et sensible aux longueurs d'onde dans le domaine du visible comme le montre la Figure 33.¹⁹⁵

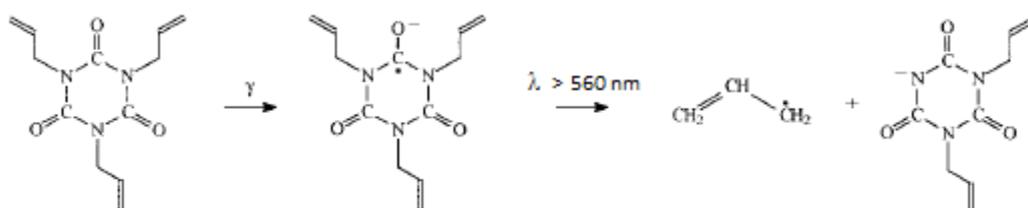


Figure 33. Radiolyse du TAIC.¹⁹⁵

Les nœuds du réseau obtenus par la réaction de cette molécule sur le PVDF n'étant plus ponctuels, la théorie de l'élasticité caoutchoutique ne peut être appliquée. Par ailleurs, Yunshu et al.¹⁹⁶ ont montré que la densité de réticulation était proportionnelle à la dose et à la concentration en liaisons insaturées telle que :

$$\frac{1}{M_c} = (A + kC_0) \cdot D$$

Avec A et k des constantes, k dépendant du nombre d'insaturation pour 100 g de polymère, et D la dose. Cependant cette équation a été établie dans le cas d'élastomères et n'a pas été étendue à celui des polymères semi-cristallins. Il semble donc difficile de pouvoir étudier la densité du réseau par les moyens de caractérisation précédemment cités. Enfin, les effets de concentration ou le type de matrice fluoropolymère ne sont pas précisément décrits dans la littérature.

IV. GREFFAGE AMORCE PAR RADIATION

La radiolyse des polymères, à travers la formation d'espèces radicalaires, permet d'envisager d'autres voies de modification des propriétés du matériau. En effet, outre leur possibilité de recombinaison donnant lieu à la formation d'un réseau, les radicaux formés lors de l'irradiation peuvent jouer le rôle d'amorceur de polymérisation. Ainsi, la modification des propriétés de surface est rendue possible et permet de s'affranchir des conditions sévères des traitements chimiques communément utilisés pour attaquer les fluoropolymères.¹⁷¹ Le greffage d'un groupe fonctionnel ou d'un monomère bien choisi permet de moduler les propriétés telles que l'hydrophilie, l'adhésion, la biocompatibilité, la conductivité, etc... Il permet aussi d'améliorer la compatibilisation des systèmes polymères¹⁹⁴ ou l'obtention de copolymères greffés.¹⁹⁷ Le rendement de greffage permet de moduler les propriétés et peut être contrôlé par la sélection appropriée des conditions d'irradiation.

IV. 1. STRATEGIES DE GREFFAGE

La technologie du greffage par irradiation est désormais bien connue. Les différents types de radiation précédemment présentés peuvent être utilisés tant que des radicaux sont générés au sein de la matrice à greffer. Trois méthodes de greffage peuvent ainsi être utilisées¹⁷¹ :

- *L'irradiation simultanée*, également appelée méthode directe ou mutuelle, consiste à irradier le substrat à greffer en présence du monomère. Le monomère peut être sous forme liquide, gazeuse, dilué dans un solvant ou contenir d'autres additifs. Le monomère étant aussi soumis aux radiations, l'homopolymérisation peut se produire simultanément et concurrencer la réaction de greffage. Pour limiter ce phénomène, le substrat doit présenter une bonne aptitude à réticuler ainsi qu'un rendement élevé en radicaux formés. Le monomère et le solvant doivent avoir un faible rendement radiolytique. Un inhibiteur de polymérisation peut aussi être ajouté mais n'est pas toujours souhaitable pour des questions de pollution du milieu. La concentration en monomère dans le solvant peut aussi permettre de favoriser la réaction de greffage aux dépens de l'homopolymérisation.^{138, 171}

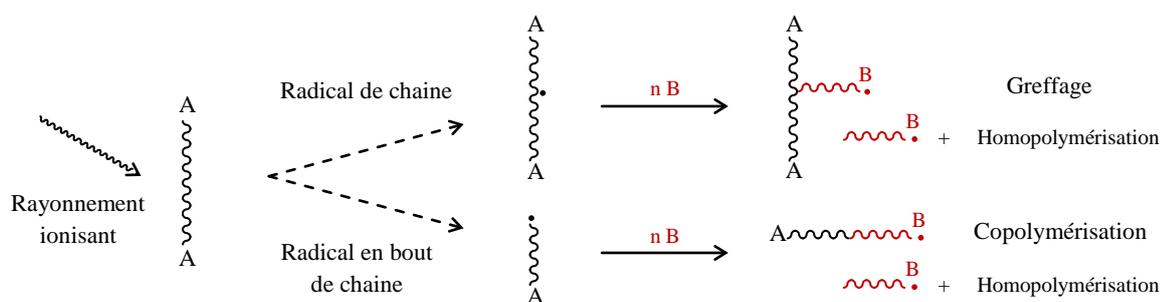


Figure 34. Schématisation de la réaction de greffage d'un monomère B sur une chaîne polymère A selon la méthode d'irradiation simultanée.^{143, 198}

- La *méthode pré-irradiation* ou greffage post-irradiation. Le substrat est dans ce cas irradié seul sous atmosphère inerte ou sous vide avant d'être exposé au monomère. Les radicaux issus de l'irradiation vont alors pouvoir amorcer la réaction de greffage. La formation d'homopolymère est de ce fait limitée car le monomère n'est pas directement exposé au rayonnement.

- La *méthode peroxyde* ou hydroperoxyde est similaire à la méthode précédente, l'irradiation se faisant cette fois-ci sous air ou en présence d'oxygène. Les radicaux formés lors de la phase d'irradiation réagissent avec l'oxygène et forment ainsi des structures peroxyde ou hydroperoxyde qui lorsqu'elles sont soumises à une élévation de température, se décomposent pour amorcer le greffage. Les amorceurs sont ainsi piégés et peuvent être activés en temps voulu. La température nécessaire à la rupture des liaisons peroxyde est fonction de la nature du polymère mais se situe globalement entre 50 et 150°C.¹³⁸ La formation d'homopolymère reste plus faible que dans le cas de l'irradiation simultanée mais peut être amorcée par la décomposition des peroxydes. Toutefois, la matrice peut être sujette à de la dégradation par oxydation.

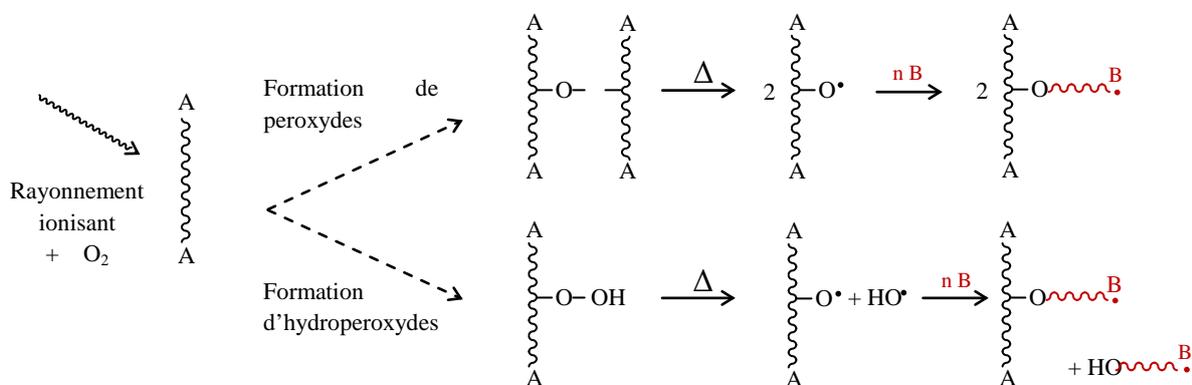


Figure 35. Schématisation de la réaction de greffage d'un monomère B sur une chaîne polymère A selon la méthode peroxyde.^{138, 198}

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Les deux dernières méthodes ne nécessitent pas une irradiation tout au long du procédé de greffage. La méthode peroxyde est la plus facile à mettre en œuvre car elle ne requiert pas de lourds dispositifs associés à une mise sous atmosphère inerte. L'irradiation simultanée permet l'obtention de meilleurs taux de greffage mais l'irradiation de solvant ou de monomères peut nécessiter certaines précautions.

IV.2. INFLUENCE DES CONDITIONS D'IRRADIATION

Le greffage étant un procédé radicalaire, les conditions d'irradiation ont un rôle déterminant puisqu'elles permettent de définir la quantité d'amorceur qui sera disponible ainsi que leur répartition dans la matrice.

IV.2.1. NATURE DU RAYONNEMENT

En premier lieu, la nature du rayonnement est un paramètre à prendre en compte. Comme décrit précédemment, les diverses technologies d'irradiation ont un impact différent sur les matériaux. Le rayonnement γ , très pénétrant, peut générer des radicaux de façon homogène sur une épaisseur importante de matière tandis que les électrons accélérés ne pénétreront au mieux que de quelques centimètres suivant la puissance appliquée à l'accélérateur. Les débits de dose élevés des accélérateurs sont néanmoins un atout car ils permettent d'atteindre une dose importante en un temps relativement court. Cette technologie est de ce fait un très bon choix pour le milieu industriel où elle pourra facilement être introduite sur une chaîne de fabrication de films, de membranes de faible épaisseur ou pour réaliser des traitements de surface.¹⁹⁸

Le bombardement par des ions lourds est aussi utilisé pour des applications de greffage sur film PVDF notamment par l'équipe de N. Betz.^{144, 199-203} Différents monomères ont été utilisés tels que l'acide acrylique, le méthacrylate de méthyle ou encore le styrène. Le greffage du styrène sur les fluoropolymères a d'ailleurs fait l'objet de nombreuses recherches pour produire une alternative aux membranes de Nafion® par sulfonation ultérieure des greffons de PS.²⁰⁴⁻²⁰⁶ L'utilisation des ions lourds génère des traces latentes (Figure 13) dans lesquelles des radicaux sont formés. Le greffage est alors amorcé à partir de ses radicaux cantonnés à l'intérieur des traces latentes ce qui conduit à un greffage hétérogène. L'homogénéité de greffage peut être obtenue pour de fortes doses dès lors que les traces latentes se recouvrent.

IV.2.2. EFFET DE DOSE ET DEBIT DE DOSE

L'effet de dose sur le radiogreffage des fluoropolymères, et plus particulièrement le PTFE, a été étudié depuis les années 1960 par Chapiro et al.^{207, 208} Ces résultats ont ensuite été confirmés dans le cas d'autres fluoropolymères par nombre d'auteurs. Le taux de greffage, défini comme le gain massique dû aux greffons, augmente généralement avec la dose. Aux doses faibles, le taux de greffage est proportionnel au nombre de radicaux générés que ce soit suivant la méthode peroxyde^{175, 209} ou d'irradiation simultanée.²¹⁰ Pour les doses plus élevées, (supérieures à 50 kGy), on peut observer une saturation du rendement de greffage ou une baisse de celui-ci. Ceci peut être dû à une saturation de la concentration en radicaux ou à l'augmentation de la probabilité de recombinaison des chaînes en croissance du fait de leur proximité. La Figure 36 illustre l'effet de la dose sur le degré de greffage.

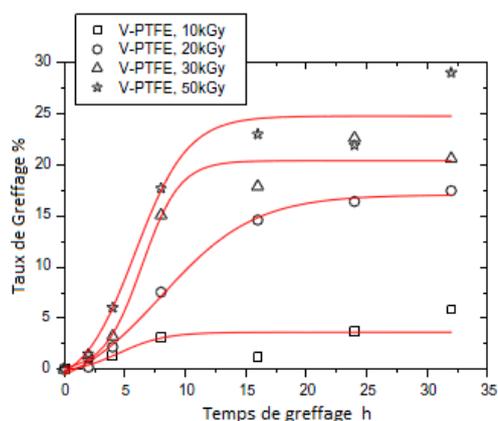


Figure 36. Évolution du degré de greffage du styrène sur un film de PTFE, en fonction du temps de polymérisation pour différentes doses d'irradiation. Irradiation γ sous air pour méthode peroxyde - Greffage à 60°C.²⁰⁹

Les doses communément utilisées dans le cadre de greffages s'étalent sur une plage de 25 à 100 kGy.

L'effet du débit de dose est moins clair et diverge selon les études qui ont été menées. Chapiro et al.^{207, 208} ont tout d'abord montré que le taux de greffage n'était pas affecté par le débit de dose quand celui-ci est faible. Lorsque des débits de dose élevés sont utilisés, un taux de greffage plus faible a été observé quelle que soit la méthode de greffage.^{171, 211-213} Les hypothèses données par les auteurs pour expliquer ces variations sont une augmentation de la cristallisation du substrat lors de l'irradiation, une augmentation du taux d'homopolymérisation du monomère à greffer ou encore une dépendance du rendement de formation des radicaux avec le débit de dose.

IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES LIES A LA REACTION DE GREFFAGE

IV.3.1. NATURE DU SUBSTRAT ET CRISTALLINITE

La nature du substrat est un paramètre difficile à étudier de manière précise car une variation de la nature des segments de chaîne de fluoropolymères conduit inmanquablement à une variation des propriétés de la matrice telles que le taux de cristallinité, la température de transition vitreuse ou encore le comportement radiolytique global.¹¹⁶ Néanmoins certains auteurs ont comparé les rendements de greffage obtenus pour différentes matrices fluorées suivant les mêmes conditions d'irradiation et de polymérisation. Les conditions de l'étude de Walsby et al.²¹⁴ étaient une pré irradiation par e-beam à 10 kGy suivie par le greffage du styrène à 70 °C pendant 2 heures. Les principaux résultats sont présentés par la Figure 37. Les auteurs expliquent que le rendement de greffage est fonction de la quantité de styrène qui peut être absorbé par la membrane. Un taux de gonflement élevé garantit une diffusion du styrène vers les centres actifs en croissance. Cependant, le taux de gonflement ne suffit pas à expliquer les différents comportements des matrices. Les copolymères HFP dérogent à la règle établie. Les auteurs expliquent que cela provient du taux de cristallinité, qui diminue lorsque le taux d'HFP augmente. Les chaînes de la phase amorphe ont une plus grande mobilité et favorisent la recombinaison des centres actifs en croissance au dépend de l'allongement des greffons.

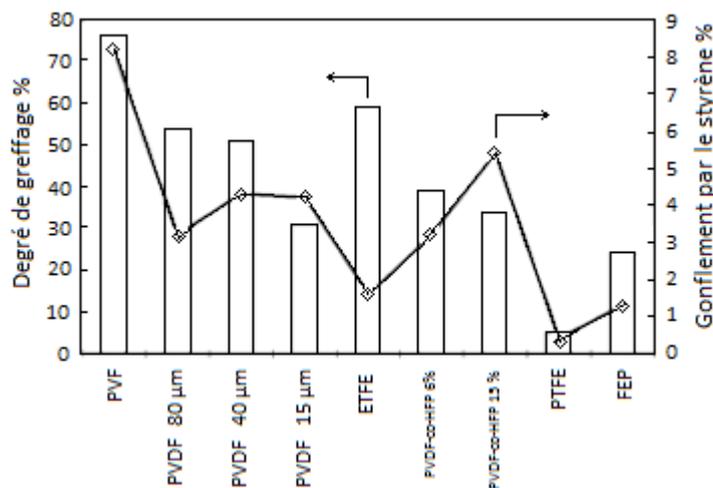


Figure 37. Evolution du degré de greffage et comparaison avec la quantité de styrène absorbée (avant irradiation) pour différentes matrices fluorées (l'épaisseur des membranes PVDF est rappelée).²¹⁴

L'importance de la cristallinité a aussi été suggérée par Brack et al.²¹⁵ suivant la méthode peroxyde pour des FEP, PVDF et ETFE de cristallinité respective 17, 41 et 30 à 37 %. En accord avec Walsby

et al. les taux de greffage sont plus élevés dans le cas du PVDF et de l'ETFE que dans celui du FEP alors que le contraire était espéré. Les auteurs ont alors expliqué que la diffusion du styrène ainsi que le rendement de formation de radicaux étaient plus faibles dans le cas du FEP qui est un polymère perfluoré. En revanche, Sakurai et al.²¹⁶ ont démontré que les taux de greffage obtenus par pré-irradiation à 80 kGy sur du PTFE sont plus élevés lorsque le taux de cristallinité est plus faible, la concentration radicalaire, mesurée par RPE, étant similaire quel que soit le taux de cristallinité. Les auteurs expliquent que le monomère utilisé (le MMA) peut diffuser dans la phase amorphe car la température de greffage est supérieure à la T_g . Il ne peut cependant pas diffuser dans la phase cristalline. Une conséquence de ce comportement est la formation d'un greffage hétérogène en surface.²¹⁰

Par ailleurs, l'utilisation d'une matrice totalement amorphe ne permet pas d'obtenir des taux de greffage supérieurs. En effet, Uschold²¹⁷ a démontré que le greffage était impossible dans le cas de copolymères fluorés totalement amorphes en raison d'un manque de radicaux stables. La température de greffage est dans ce cas supérieure à la T_g .

L'influence de la nature de la matrice est donc difficile à cerner. Il est aussi nécessaire de prendre en compte les variations de propriétés associées à chaque matrice tel que les températures caractéristiques, le taux de cristallinité, les affinités monomère-substrat, la concentration en radicaux disponible ou encore la disponibilité et la réactivité de ces espèces.

IV.3.2. SOLVANT ET CONCENTRATION EN MONOMERE

Dès les années 60, Chapiro¹³⁸ a noté que l'utilisation d'un solvant permettait d'augmenter le rendement de greffage du monomère et pouvait assurer un greffage homogène. La pénétration du monomère dans le substrat est en effet un paramètre important. Le greffage se produit en premier lieu en surface puis se propage à l'intérieur de la matrice au fur et à mesure que le monomère diffuse et gonfle la matrice. Ce mécanisme est appelé « greffage de front » en raison du front de diffusion du monomère généré dans la matrice. Un effet Trommsdorff peut être observé et est intimement lié aux interactions qui existent entre substrat, greffons, solvant, et monomère.²¹⁸ Lorsque les chaînes en croissance sont peu mobiles, les réactions de terminaison par combinaison de deux centres actifs sont peu favorisées. Il en résulte une vitesse de polymérisation importante. En revanche, si les chaînes présentent suffisamment de mobilité, grâce à l'ajout d'un solvant par exemple, les réactions de terminaison par combinaison sont facilitées et diminuent la vitesse de polymérisation. La Figure 38 illustre ce phénomène dans le cas du greffage du styrène sur du PP. Le styrène est solubilisé dans du méthanol. Pour une faible concentration en styrène, le degré de greffage augmente rapidement

lorsque la concentration s'accroît. Le méthanol étant un mauvais solvant du PS, les greffons de PS sont très peu mobiles et les réactions de terminaison par combinaison ne sont pas favorisées. Pour des concentrations en styrène plus élevées (> 25 %), le styrène gonfle la matrice et donne suffisamment de mobilité aux chaînes pour qu'elles puissent se recombinaison. Le nombre de centres actifs diminuant, le taux de greffage devient plus faible.²¹⁹

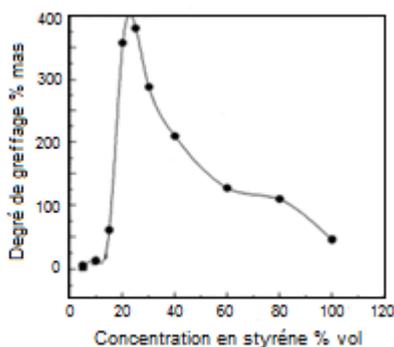


Figure 38. Illustration de l'effet Trommsdorff dans le cas du greffage de styrène sur du PP suivant la méthode de pré-irradiation. Dose : 50 kGy sous N₂, T° réaction : 30 °C pendant 15h.²¹⁹

La présence d'un rendement de greffage maximal pour une concentration donnée en monomère a aussi été rapportée par Nasef et al. dans le cas de greffage de styrène selon la technique d'irradiation simultanée sur du PTFE²²⁰, du FEP²²¹, et du PFA²¹¹ un copolymère tétrafluoroéthylène et perfluoropropyl vinyl éther. Les conditions optimales observées par Nasef et al. (lorsque la concentration en styrène est d'environ 60 %) ne peuvent être attribuées à un effet Trommsdorff car le solvant utilisé, le dichlorométhane est un bon solvant du PS. Les auteurs expliquent qu'au delà d'une concentration en styrène de 60%, la formation d'homopolymère limite la diffusion du monomère vers la zone de greffage. D'autres auteurs ont aussi étudié l'influence de la concentration du styrène sur le rendement de greffage pour différents solvants, la méthode de greffage étant l'irradiation simultanée et le substrat du PFA.^{210, 222} Cardona et al.²¹⁰ ont corrélié l'efficacité du greffage aux paramètres d'interaction PS-solvant. Dargaville et al.²²² ont aussi souligné l'importance de paramètres tels que les constantes de transfert au solvant et au polymère ainsi que la viscosité de la matrice gonflée qui augmente lorsque la concentration en monomère augmente.

Ce type de comportement ne se retrouve pas toujours et notamment dans le cas de greffage de monomères hydrophiles solubilisés dans des solvants type aqueux ou méthanol. Le greffage d'acide méthacrylique²²³, d'acide acrylique²¹³ ou d'acétate de vinyle²²⁴ sur les fluoropolymères conduit à une dépendance de type logarithmique entre la concentration en monomère et le rendement de greffage. (Le rendement augmente avec la concentration). Ce phénomène a été attribué à une diminution de la mobilité des chaînes en croissance lorsque la concentration en monomère

augmente. Par ailleurs, Gupta et al.²²⁵ dans le cadre d'une étude de greffage du styrène sur du FEP ont montré que l'évolution du rendement de greffage en fonction de la concentration en monomère était linéaire telle que :

$$\text{Log (Rendement Greffage)} \sim 1.9 \cdot \text{Log} ([\text{Monomère}])$$

Ils ont attribué cette évolution à l'augmentation de la diffusion du monomère dans la matrice.

Si la compatibilité du solvant avec les greffons polymère a été évoquée, l'interaction substrat-solvant est aussi un paramètre important qui permet, outre la modulation du rendement de greffage, de déterminer l'homogénéité de ce dernier. En ce sens, Betz et al.²²⁶ et Walsby et al.²²⁷ ont étudié l'influence de la nature du solvant dans le cas de greffage respectivement, d'acide acrylique et de styrène sur un film de PVDF. Le PVDF est dans les deux cas pré-irradié par e-beam à 100 kGy. Si le solvant présente peu d'affinité avec le substrat (ex : eau/méthanol ou propanol), le greffage s'effectue essentiellement en surface car le faible gonflement limite la diffusion du monomère dans le substrat. Le rendement de greffage est élevé mais le greffage est hétérogène et conduit à l'apparition de rugosité. En revanche, si le solvant présente des affinités avec le substrat (ex : THF ou Toluène), la diffusion du monomère est favorisée dans la matrice. Il en résulte un greffage homogène sur l'épaisseur mais un rendement plus faible car les chaînes gonflées, mobiles, permettent la recombinaison des centres actifs.

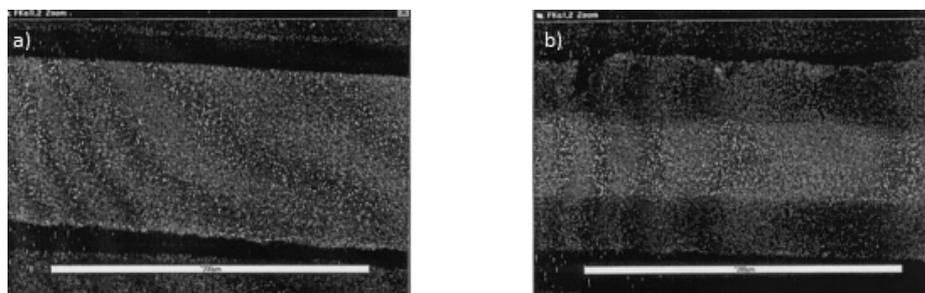


Figure 39. Cartographie élémentaire du fluor dans la section d'un film de PVDF greffé par du styrène avec un taux de greffage de 60% en utilisant du toluène (a), et du propanol (b).²²⁷

La Figure 39 montre, à travers la répartition du fluor sur l'épaisseur de l'échantillon, l'hétérogénéité du greffage lorsqu'un mauvais solvant est utilisé (b). Les interactions substrat-solvant et greffons-solvant sont donc des paramètres qui demandent une attention particulière. La concentration en monomère doit alors être ajustée afin d'obtenir un rendement de greffage élevé tout en ne favorisant pas les conditions de l'apparition d'un effet Trommsdorff.

IV.3.3. TEMPERATURE DE POLYMERISATION

La température de polymérisation a un impact sur plusieurs paramètres tels que la mobilité des chaînes polymère (matrice et greffons) ainsi que sur la réactivité des radicaux. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'influence de ce paramètre sur la réaction de greffage de différents monomères sur des fluoropolymères.^{175, 209, 212, 225} Li et al.²⁰⁹ se sont intéressés au cas du styrène greffé sur du PTFE selon la méthode peroxyde. Leurs principaux résultats sont présentés par la Figure 40.

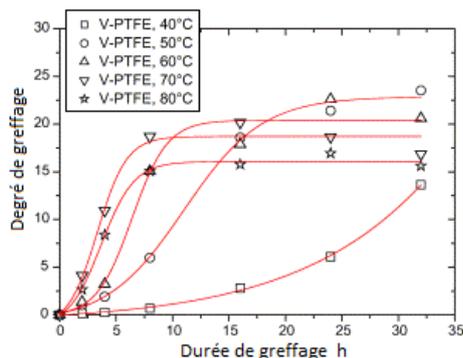


Figure 40. Degré de greffage en fonction du temps pour diverses températures de polymérisation.²¹⁷

La vitesse de polymérisation et la diffusion du monomère augmentent avec la température. C'est pourquoi, le taux de greffage maximal est atteint plus rapidement aux températures élevées. En revanche, pour des températures trop élevées ($> 60^{\circ}\text{C}$), la valeur du degré de greffage maximal diminue si la température augmente. Dans ce cas, l'homopolymérisation du styrène se produit et augmente la viscosité du milieu diminuant la diffusion du styrène dans la matrice polymère. Un autre facteur intervenant est la diminution plus rapide de la concentration radicalaire à température élevée.^{212, 217} Gupta et al.²²⁵ montrent aussi la combinaison d'une meilleure diffusion du monomère et d'une réactivité des radicaux plus élevée lorsque la température augmente. La diminution du degré de greffage maximal est attribuée dans leur cas à une compétition entre les étapes d'amorçage et de combinaison des chaînes en croissance.

Une augmentation de la température permet donc d'améliorer la vitesse de réaction ainsi que la diffusion du monomère dans la matrice. Elle doit cependant être limitée afin de ne pas conduire à l'homopolymérisation du monomère ou à la recombinaison des macroradicaux de la matrice.

IV.4. UTILISATION D'ADDITIFS

L'utilisation d'additifs dans les procédés de radiogreffage a principalement été étudiée dans le but d'améliorer les rendements de greffage ou de diminuer la dose requise pour atteindre un

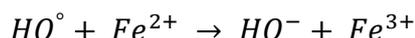
certain degré de greffage. Ils présentent alors un grand intérêt lorsqu'il s'agit de greffer une matrice qui se dégrade facilement sous irradiation comme par exemple le PTFE.¹⁷¹

IV.4.1. CONTROLE DE L'HOMOPOLYMERISATION

Comme décrit précédemment, l'homopolymérisation du monomère à greffer est une réaction concurrentielle au greffage. Elle augmente la viscosité du milieu, consomme du monomère et réduit le rendement de greffage. Le choix d'une technique d'irradiation plus adaptée ou d'un monomère moins sujet à homopolymériser n'est pas toujours aisée pour limiter l'homopolymérisation.

L'utilisation de sels métalliques comme le sulfate d'ammonium ferreux (sel de Mohr), ou les chlorures de cuivre ou de fer ont démontré leur capacité à diminuer les réactions d'homopolymérisation d'acide acrylique sur des substrats fluorés.^{223, 228-230} La limitation de l'homopolymérisation se produit à l'aide d'une réaction redox, le cation métallique venant réagir avec le radical de la chaîne en croissance. Bien que cette réaction se produise à la fois sur les greffons et les chaînes d'homopolymère, elle est plus effective sur ces dernières et garantit ainsi un degré de greffage raisonnable.

Dans le cas de la pré-irradiation sous air, la décomposition des hydroperoxydes conduit à la formation d'un radical hydroxyle HO° (Figure 35) capable d'amorcer l'homopolymérisation. L'ajout de sel de Mohr permet de réduire le radical tel que¹⁷¹:



Les concentrations en sels métalliques sont généralement inférieures à 1 % massique et doivent être ajustées afin d'avoir une efficacité optimale. Si la concentration est trop élevée, elle limitera le greffage tandis qu'à l'inverse, si elle est trop faible, l'homopolymérisation ne sera pas inhibée.²³⁰

IV.4.2. UTILISATION D'AGENTS RETICULANT

L'utilisation de ce type d'additifs pour augmenter le degré de réticulation de la matrice a été présentée précédemment. Néanmoins, on retrouve ce type de molécules polyfonctionnelles dans le cadre du greffage. Ils peuvent en effet trouver une utilité lorsque le greffage est réalisé de façon simultanée et que les greffons sont sujets à la dégradation. C'est par exemple le cas du polystyrène aux fortes doses qui présente un rendement de réticulation faible ($G(X) < 0.1$).¹³⁷ L'effet des agents de réticulation de type divinylbenzène (DVB), triallylcyanurate (TAC) ou triméthylpropane acrylate (TMPTA) peut être différent suivant les concentrations utilisées.¹⁷¹ Gupta et al.²²⁵ ont étudié

l'influence du DVB et du TAC (10 % volumique par rapport au styrène) sur le rendement de greffage du styrène sur du FEP selon la méthode peroxyde. Ils ont observé que le rendement de greffage est plus faible en présence d'agents de réticulation. Le cas du DVB a aussi été étudié sur la même matrice par Xu et al.²³¹ selon la méthode pré-irradiation avec une concentration en DVB de 20 % volumique par rapport au styrène. Un degré de greffage plus faible a été aussi observé.

L'amélioration du rendement de greffage se produit lorsque l'agent de réticulation est en faible concentration, aux alentours de 1 % volumique. En effet, Ang et al.²³² ont montré une amélioration significative (augmentation d'un facteur 2) du degré de greffage du styrène sur des polyoléfinés selon la méthode d'irradiation simultanée. Cette amélioration pour les faibles concentrations en agent réticulant est imputée aux réactions de ramification. Alors qu'une fonction du DVB a réagi, l'autre groupe vinyle peut amorcer la formation d'une nouvelle chaîne par réaction avec un radical issu de l'irradiation.

Pour les concentrations élevées, la densité du réseau formé devient importante. Elle limite ainsi le gonflement des greffons et augmente la viscosité de la solution. La diffusion du monomère est ainsi réduite, et les radicaux de la matrice vont se recombiner préférentiellement au lieu de participer au greffage.

V. CONCLUSION

La brève introduction sur les supercapacités a permis de mettre en évidence, d'un point de vue matériau, les caractéristiques importantes que doivent présenter la membrane polymère, à savoir de bonnes interactions physico-chimiques avec l'électrolyte tout en gardant son intégrité physique.

Bien que les polymères à base de PVDF présentent d'excellentes propriétés en termes de tenue thermique et chimique vis-à-vis d'environnements agressifs, les propriétés des membranes sont fortement altérées en présence de l'électrolyte. La réticulation de la matrice polymère peut augmenter la stabilité de la membrane et notamment son intégrité dimensionnelle. Cependant, les techniques de réticulation conventionnelles nécessitant l'emploi d'additifs supplémentaires, polluants vis-à-vis de l'électrolyte ou instables d'un point de vue électrochimique, ne peuvent être retenues.

L'irradiation du PVDF et de ses copolymères, à travers des mécanismes radicalaires, permet de former un réseau tridimensionnel sans toutefois modifier la nature de la matrice. Cette capacité diffère selon le type de matrice. On retiendra que la capacité de réticulation de l'homopolymère est

encadrée par ses deux principaux copolymères contenant les motifs HFP et CTFE. Le chlore augmente la dégradation radiolytique alors que le motif HFP améliore la réticulation. Bien que n'étant pas formellement reconnue comme plus néfaste, l'irradiation sous air reste à proscrire afin de s'affranchir de la formation d'espèces oxydées telles que des peroxydes, généralement instables d'un point de vue électrochimique.

La densité de réticulation peut, si besoin, être augmentée grâce au concours d'agents réticulant pré-introduits dans la matrice. Le TAIC est connu pour être le plus efficace. L'influence de la concentration en agent et de la dose d'irradiation est plus ou moins bien définie dans la littérature suivant les matrices utilisées.

Le radiogreffage est une technique permettant de moduler les propriétés de surface des polymères. En ce sens, la modulation des interactions membrane-électrolyte peut être réalisée par le choix judicieux d'un monomère à greffer. Les conditions d'irradiation et de polymérisation restent difficiles à déterminer d'après la littérature et sont intimement liées à la nature du monomère, du solvant et de la matrice. La concentration en radicaux disponibles pour amorcer le greffage ainsi que le gonflement du substrat par le monomère sont des paramètres importants. La technique d'irradiation à privilégier est l'irradiation simultanée pour l'obtention d'un rendement de greffage élevé.

REFERENCES

1. Helmholtz, H. Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 243, 337-382.
2. Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer Academic Publishers: New York, 1999.
3. Béguin, F.; Raymundo-Piñero, E. Nouveaux développements dans le domaine des supercondensateurs. *Techniques de l'ingénieur* **2008**, RE-92 (4), 1-15.
4. Lassègues, J. C. Supercondensateurs, Traité Convertisseurs et machines électriques. *Techniques de l'Ingénieur* **2001**, No. D 3 334, 1-25.
5. Frackowiak, E.; Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **2001**, 39 (6), 937-950.
6. Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials* **2008**, 7 (11), 845-854.
7. Saunier, J.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y.; Barrière, B. Plasticized Microporous Poly(vinylidene fluoride) Separators for Lithium-Ion Batteries. I. Swelling Behavior of Dense Membranes with respect to a Liquid Electrolyte - Characterization of the Swelling Equilibrium. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2004**, 42 (3), 532-543.
8. Kötz, R.; Carlen, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta A*

- 2000**, 45 (15-16), 2483-2498.
9. Azais, P.; Tamic, L.; Huitric, A.; Paulais, F.; Rohel, X. Separator film, its fabrication process, super capacitor, battery and capacitor that are provided with said film. EP2010/070409, 21 2010, 2010.
 10. Karabelli, D.; Lepretre, J. C.; Alloin, F.; Sanchez, J. Y. Poly(vinylidene fluoride)-based Macroporous Separators for Supercapacitors. *Electrochimica Acta In Press*.
 11. Faggioli, E.; Rena, P.; Danel, V.; Andrieu, X.; Mallant, R.; Kahlen, H. Supercapacitors for the energy management of electric vehicles. *Journal of Power Sources* **1999**, 84 (2), 261-269.
 12. Gualous, H.; Gallay, R. Applications des supercondensateurs. *Techniques de l'Ingénieur* **2007**, D 3 335, 1-12.
 13. Hauptschein, M. Process for Polymerizing Vinylidene Fluoride. 3193539, Aug 6, 1965.
 14. Hauptschein, M. (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.). 1419741, Dec 3, 1965.
 15. Iserson, H. Aqueous polymerization process for vinylidene fluoride. 3245971, Dec 4, 1966.
 16. McCain, G. H.; Semanack, J. R.; Dietrich, J. J. Diamond Alkali Co. 1530119, 1968.
 17. Dohany, J. E. Vinylidene fluoride polymer having improved melt flow properties. 4076929, Oct 30, 1978.
 18. Dohany, J. E. Method of preparing high quality vinylidene fluoride polymer in aqueous emulsion. 4360652, Nov 23, 1982.
 19. Barber, L. Emulsion polymerization of vinylidene fluoride polymers in the presence of trichlorofluoromethane as chain transfer agent. 4569978, Feb 11, 1986.
 20. Wille, R. A.; Burchill, M. T. Copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene having reduced extractable content and improved solution clarity. 9838242, Sept 3, 1998.
 21. Barber, L. Process for preparing copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene. 456019, Nov 13, 1991.
 22. Seiler, D. A. PVDF in the Chemical Process Industry. In *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Scheirs, J., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; pp 487-505.
 23. Hougham, G.; Johns, K.; Cassidy, P. E.; Davidson, T. *Fluoropolymers: Synthesis and Properties*; Plenum: New York, 1999.
 24. Carlson, D. (du Pont de Nemours, E. I., and Co.). 1806426, May 16, 1969.
 25. Goerlitz, M.; Minke, R.; Trautvetter, W.; Weisgerber, G. Struktur und Eigenschaften von Polyvinylfluorid (PVF) und Polyvinylidenfluorid (PVF₂). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1973**, 29 (1), 137-162.
 26. Lovinger, A. J. Poly(vinylidene fluoride). In *Developments in crystalline polymers*; Bassett, D. C., Ed.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1982; Vol. 1, p 195.
 27. Natta, G.; Allegra, G.; Bassi, W. I.; Sianesi, D.; Capiriccio, G.; Torti, E. Isomorphism phenomena in systems containing fluorinated polymers and in new fluorinated copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3 (12), 4263-4278.
 28. Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; Desimone, J. M.; Roberts, G. W. Continuous polymerizations in supercritical carbon dioxide : Chain-growth precipitation polymerizations. *Macromolecules* **1999**, 32 (18), 5973-5975.
 29. Ameduri, B. From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends. *Chemical reviews* **2009**, 109 (12), 6632-6686.
 30. Ferguson, R. C.; Brame, E. G. J. High resolution nuclear magnetic resonance of fluoro polymers. 2. Fluorine-19 spectra and chain structure of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Physical Chemistry* **1979**, 83 (11), 1397-1401.

31. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Galil-Ogly, F. A. Analysis of ^{19}F NMR spectra of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers. *Polymer Science U.S.S.R.* **1979**, *21* (4), 968-974.
32. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Dontsov, A. A. Analysis of the ^{19}F NMR spectra of copolymers of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene, and of vinylidene fluoride with tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene. The use of an empirical additive scheme and of the principle of alternation. *Polymer Science U.S.S.R.* **1981**, *23* (3), 711-720.
33. Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by ^{19}F nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties. *Polymer* **1987**, *28* (2), 224-230.
34. Isbester, P. K.; Brandt, J. L.; Kestner, T. A.; Munson, E. J. High-resolution variable-temperature ^{19}F MAS NMR spectroscopy of vinylidene fluoride based fluoropolymers. *Macromolecules* **1998**, *31* (23), 8192-8200.
35. Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposito, G.; Radice, S. End groups in Fluoropolymers. *Journal of fluorine chemistry* **1999**, *95* (1-2), 71-84.
36. Macheteau, J. P.; Oulyadi, H.; Van Hemelryck, B.; Bourdonneau, M.; Davoust, D. 2D experiments for the characterization of fluorinated polymers: Pulsed-field gradients 1H - ^{19}F hetero-COSY and its selective version. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *104* (2), 149-154.
37. Battiste, J. L.; Jing, N. Y.; Newmark, P. A. 2D $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ NOESY for the assignment of NMR spectra of fluorochemicals. *Journal of fluorine chemistry* **2004**, *125* (9), 1331-1337.
38. Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Iodine transfer polymerization (ITP) of vinylidene fluoride (VDF). Influence of the defect of VDF chaining on the control of ITP. *Macromolecules* **2005**, *38* (25), 10353-10362.
39. Battiste, J.; Newmark, R. A. Applications of ^{19}F multidimensional NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2006**, *48* (1), 1-23.
40. Wormald, P.; Ameduri, B.; Harris, R. K.; Hazendonk, P. Fluorine-19 solid state NMR study of vinylidene fluoride polymers using selective relaxation filters. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2006**, *30* (2), 114-123.
41. Wormald, P.; Ameduri, B.; Harris, R. K.; Hazendonk, P. High-resolution ^{19}F and ^1H NMR of a vinylidene fluoride telomer. *Polymer* **2008**, *49* (17), 3629-3638.
42. Duc, M.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kharroubi, M.; Sage, J. M. Telomerization of vinylidene fluoride with methanol. Elucidation of the reaction process and mechanism by a structural analysis of the telomers. *Macromolecular chemistry and physics* **1998**, *199* (7), 1271-1289.
43. Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Radical homopolymerization of vinylidene fluoride initiated by tert-butyl peroxyvalate. Investigation of the microstructure by ^{19}F and ^1H NMR spectroscopies and mechanisms. *Macromolecules* **2002**, *35* (23), 8694-8707.
44. Clark, D. T.; Feast, W. J.; Kilcast, D.; Musgrave, W. K. R. Application of ESCA to Polymer chemistry. III. Structure and bonding in homopolymers of ethylene and fluoroethylenes and determination of the compositions of fluoro copolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1973**, *11* (2), 389-411.
45. Kim, E. S.; Young, J. K.; Qingsong, Y.; Baolin, D. Preparation and characterization of polyamide thin-film composite (TFC) membranes on plasma-modified polyvinylidene fluoride (PVDF). *Journal of Membrane Science* **2009**, *344* (1-2), 71-81.
46. Park, Y. W.; Inagaki, N. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H_2 , and O_2 plasmas. *Polymer* **2003**, *44* (5), 1569-1575.
47. Welch, G. J. Solution properties and unperturbed dimensions of poly(vinylidene fluoride). *Polymer* **1974**, *15* (7), 429-432.

48. Makuuchi, K.; Seguchi, T.; Suwa, T.; Abe, T.; Tamura, N.; Takehisa, M. Radiation Effects on Polyvinylidene Fluoride. II. Radiation-induced cross linking of polyvinylidene fluoride. *Nippon Kagaku Kaishi* **1973**, No. 8, 1574-1581.
49. Sabz, A.; Autar, K. R. Dilute Solution Behavior of Poly(vinylidene fluoride). Intrinsic Viscosity and Light Scattering Studies. *Die Makromolekulare Chemie* **1978**, 179 (12), 2925-2930.
50. Lutringer, G.; Weill, G. Solution properties of poly(vinylidene fluoride): 1. Macromolecular characterization of soluble samples. *Polymer* **1991**, 32 (5), 877-883.
51. Hasegawa, R.; Takahashi, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Crystal Structures of Three Crystalline Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Polymer Journal* **1972**, 3 (5), 600-610.
52. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Estimation of Amorphous Specific Volume of Poly(vinylidene fluoride) as a function of temperature. *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere* **1973**, 251 (2), 103-107.
53. Dohany, J. E.; Humphrey, J. S. Vinylidene Fluoride Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed.; Mark, H. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005; Vol. 17, p 532-548.
54. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*, 4th ed.; John Wiley & Sons, 2003.
55. Gregorio, R. J. R.; Ueno, E. M. Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly (vinylidene fluoride). *Journal of materials science* **1999**, 34 (18), 4489-4500.
56. Durand, N.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Synthesis and Characterization of Functional Fluorinated Telomers. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2010**, 49 (1), 82-92.
57. Salimi, A.; Yousefi, A. A. Analysis Method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing* **2003**, 22 (6), 699-704.
58. Sajkiewicz, P.; Wasiaka, A.; Gocłowska, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). *European polymer journal* **1999**, 35 (3), 423-429.
59. Sajkiewicz, P.; Wasiak, A.; Gocłowski, Z. Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride). *European Polymer Journal* **1999**, 35 (3), 423-429.
60. Hsu, T. C.; Geil, P. H. Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF₂). *Journal of materials science* **1989**, 24 (4), 1219-1232.
61. Modena, S.; Pianca, M.; Tato, M.; Moggi, G.; Russo, S. J. Radical telomerization of vinylidene fluoride in the presence of 1,2-dibromotetrafluoroethane. *Journal of fluorine chemistry* **1989**, 43 (1), 15-25.
62. Osaki, S.; Kotaka, T. Electrical properties of form III poly(vinylidene fluoride). *Ferroelectrics* **1981**, 32 (1-4), 1-10.
63. Weinhold, S.; Litt, M. H.; Lando, J. B. The crystal structure of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1980**, 13 (5), 1178-1183.
64. Leonard, C.; Halary, J. L.; Monnerie, L.; Micheron, F. DSC studies on the transitions in poly(vinylidene fluoride) and some related copolymers. *Polymer Bulletin* **2004**, 11 (2), 195-202.
65. Naegele, D.; Yoon, D. Y.; Broadhurst, M. G. Formation of a new crystal form (α_p) of poly(vinylidene fluoride) under electric field. *Macromolecules* **1978**, 11 (6), 1297-1298.
66. Lovinger, A. J. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. *Macromolecules* **1982**, 15 (1), 40-44.
67. Gregorio, R. J. R.; Cestari, M.; Chaves, N.; Nociti, P. S.; De Mendonça, J. A.; De Almeida Lucas, A. Poly(vinylidene fluoride) Phases and Morphology (Effect of Crystallization Conditions). In *Polymeric Materials Encyclopedia*; Salamone, J. C., Ed.; CRC Press, 1996; Vol. 11, pp 7128-7138.
68. Gregorio, R. J. R.; Cestari, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of polymer science* **1994**, 32 (5), 859-870.
69. Humphrey, J. S.; Amin-Sanayei, R. Vinylidene Fluoride Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science*

- and Technology*; John Wiley & Sons, 1989; Vol. 4, pp 510-533.
70. Judovits, L. Thermal analysis of poly(vinylidene fluoride) film. *Thermochimica Acta* **2006**, 442 (2), 92-94.
 71. Neidhöfer, M.; Beaume, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C. Structural evolution of PVDF during storage or annealing. *Polymer* **2004**, 45 (5), 1679-1688.
 72. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Dielectric relaxations and molecular motions in poly(vinylidene fluoride) with crystal form II. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, 11 (8), 1503-1533.
 73. Loufakis, K.; Wunderlich, B. Thermal analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene). *Macromolecules* **1987**, 20 (10), 2474-2478.
 74. Teyssedre, G.; Bernes, A.; Lacabanne, C. Influence of the crystalline phase on the molecular mobility of PVDF. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics* **1993**, 31 (13), 2027-2034.
 75. Nabata, Y. Molecular motion in form II poly(vinylidene fluoride). *Japanese journal of applied physics* **1990**, 29 (12), 2782-2788.
 76. Drobný, J. G. *Radiation Technology for Polymers*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, USA, 2008.
 77. Wall, L. A. Fluoropolymers. In *High Polymers*; Mark, H., Ed.; Wiley-Interscience: Brooklin, New York, 1972; Vol. XXV.
 78. Chartoff, R. P.; Sircar, A. K. Thermal Analysis of Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Mark, H. F., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2005.
 79. Simoes, R. D.; Rodriguez-Perez, M. A.; De Saja, J. A.; Constantino, C. J. L. Thermomechanical characterization of PVDF and P(VDF-TrFE) blends containing corn starch and natural rubber. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2009**, 99 (2), 621-629.
 80. McBrierty, V. J.; Douglass, D. C.; Weber, T. A. Nuclear magnetic relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1976**, 14 (7), 1271-1286.
 81. Hagiwara, M.; Ellinghorst, G.; Hummel, D. O. Thermal decomposition of γ -ray irradiated poly(vinyl fluoride). *Die Makromolekulare Chemie* **1977**, 178 (10), 2901-2912.
 82. Hagiwara, M.; Ellinghorst, G.; Hummel, D. O. Thermal Decomposition of γ -ray irradiated poly(vinylidene fluoride) and the copolymer of vinylidene fluoride with vinyl fluoride. *Die Makromolekulare Chemie* **1977**, 178 (10), 2913-2926.
 83. Bothelho, G.; Lanceros-Mendez, S.; Gonçalves, A. M.; Sencadas, V.; Rocha, J. G. Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the β -phase. *Journal of non-crystalline solids* **2008**, 354 (1), 72-78.
 84. Wentink, T. J.; Willwerth, L. J.; Phaneuf, J. P. Properties of polyvinylidene fluoride. Part II. Infrared transmission of normal and thermally decomposed polymer. *Journal of Polymer Science* **1961**, 55 (162), 551-562.
 85. Gardette, J. L. Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'ingénieur* **1996**, No. AM 3 271, 1-17.
 86. Furusho, N.; Komatsu, T.; Nakagawa, T. A Study of Thermal Degradation of Several Halogen-Containing Polymers by Torsional Braid Analysis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1974**, 47 (7), 1573-1577.
 87. Madorskaya, L. Y.; Loginova, N. N.; Panshin, Y. A.; Lobanov, A. M. Role of end groups in polyvinylidene fluoride. *Polymer Science U.S.S.R.* **1983**, 25 (10), 2490-2496.
 88. Lovinger, A. J.; Freed, D. J. Inhomogeneous Thermal Degradation of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules* **1980**, 13 (4), 989-994.
 89. Ross, G. J.; Watts, J. F.; Hill, M. P.; Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by

- alkaline treatment. 1. The degradation mechanism. *Polymer* **2000**, *41* (5), 1685-1696.
90. Hinksman, P.; Isaac, D. H.; Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *68* (2), 299-305.
91. Molokanova, L. G.; Apel, P. Y.; Shirkova, V. V.; Desyatov, A. V.; Prokhorov, I. A.; Kandykov, S. G. Etching of polyvinylidene fluoride with an alkaline solution of potassium permanganate. *Russian Journal of Applied Chemistry* **2008**, *81* (3), 465-470.
92. Ross, G. J.; Watts, J. F.; Hill, M. P.; Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment. Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts. *Polymer* **2001**, *42* (2), 403-413.
93. Maccone, P.; Brinati, G.; Arcella, V. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) in sodium hydroxide. Effect of chain regularity. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, *40* (3), 761-767.
94. Hinksman, P.; Isaac, D. H.; Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *68* (2), 299-305.
95. Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers. *Advances in Polymer Science* **2005**, *184*, 127-211.
96. Ford, T. A. Copolymers of Vinylidene Fluoride with Ethylene and Halogenated Ethylenes. 2468054, Feb 26, 1944.
97. Saner, J. C. Polymers of Hexafluoropropene. 2549935, April 24, 1951.
98. Dittman, A. L.; Passino, H. J.; Teeters, W. O. Copolymer of Trifluorochloroethylene and Vinylidene Fluoride. 2738343, March 13, 1956.
99. Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*, 1st ed.; Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Ltd. (UK): New York, 1997.
100. Moggi, G.; Bonardelli, P.; Russo, S. Emulsion polymerization of the vinylidene fluoride-hexafluoropropene system. In *Proceedings of the 6th Italian Conference of Macromolecular Science*; Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole: Genoa, Italy, 1983; Vol. 2, pp 405-408.
101. Naberezhnykh, R. A.; Sorokin, A. D.; Volkova, E. V.; Fokin, A. V. Radiation copolymerization of fluoroolefins. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* **1974**, *23* (1), 227-228.
102. Gelin, M. P.; Ameduri, B. Radical solution copolymerisation of vinylidene fluoride with hexafluoropropene. *Journal of Fluorine Chemistry* **2005**, *126* (4), 577-585.
103. Moggi, G.; Bonardelli, P.; Bart, J. C. J. Copolymers of 1,1-difluoroethene with tetrafluoroethene, chlorotrifluoroethene, and bromotrifluoroethene. *Journal of polymer science. Polymer physics edition* **1984**, *22* (3), 357-365.
104. Dohany, J. E.; Dukert, A. A.; Preston, S. S. Copolymers of vinylidene fluoride. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; 1989; Vol. 17, pp 532-547.
105. Tournut, C. Thermoplastic Copolymers of Vinylidene Fluoride. In *Modern Fluoropolymers High Performance Polymers for Diverse Applications*; Sheirs, J., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997; pp 577-597.
106. Ajroldi, G.; Pianca, M.; Fumagalli, M.; Moggi, G. Fluoroelastomers-dependence of relaxation phenomena on composition. *Polymer* **1989**, *30* (12), 2180-2187.
107. Moore, A. L. *Fluoroelastomers Handbook*; Norwich, NY, 2006.
108. Logothetis, A. L. Chemistry of fluorocarbon elastomers. *Progress in Polymer Science* **1989**, *14* (2), 251-296.
109. Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. Fluoroelastomers : Synthesis, properties and applications.

- Progress in polymer science* **2001**, 26 (1), 105-187.
110. Tarascon, J. M.; Gozdz, A. S.; Schmutz, C.; Shokoohi, F.; Warren, P. C. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **1996**, 86-88 (1), 49-54.
 111. Tournut, C. New copolymers of vinylidene fluoride. *Macromolecular Symposia* **1994**, 82 (1), 99-109.
 112. Makuuchi, K.; Asano, M.; Abe, T. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. VII. Effect of Molecular Structure on Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride). *Nippon kagaku kaishi* **1976**, No. 4, 686-691.
 113. Makuuchi, K.; Asano, M.; Abe, T. Effect of evolved hydrogen fluoride on radiation-induced crosslinking and dehydrofluorination of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, 14 (3), 617-625.
 114. Clark, D. T.; Brennan, W. J. An ESCA investigation of low energy electron beam interactions with polymers. II: PVDF and a mechanistic comparison between PTFE and PVDF. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **1988**, 47, 93-104.
 115. Suther, J. L.; Laghari, J. R. The influence of high-energy electron radiation on the tensile properties of poly(vinylidene fluoride) film. *Journal of Materials Science Letters* **1991**, 10 (13), 786-788.
 116. Lyons, B. J. Radiation crosslinking of fluoropolymers - A review. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 45 (2), 159-174.
 117. Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moël, A. Swift heavy ions effect in fluoropolymers: radicals and crosslinking. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **1996**, 116 (1-4), 207-211.
 118. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T. The radiation Chemistry of Fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, 25 (1), 101-136.
 119. Paciorek, K. L.; Mitchell, L. C.; Lenk, C. T. Mechanism of amine crosslinking of fluoroelastomers. I. Solution studies. *Journal of Polymer Science* **1960**, 45 (146), 405-413.
 120. Paciorek, K. L.; Merkl, B. A.; Lenk, C. T. Mechanism of amine crosslinking of fluoroelastomers. II. Model compound syntheses and studies. *Journal of Organic Chemistry* **1962**, 27 (1), 266-269.
 121. Schmiegel, W. W.; Logothetis, A. L. Curing of Vinylidene Fluoride Based Fluoroelastomers. In *Polymers for Fibers and Elastomers - American Chemical Society Symposium Series*; 1984; Vol. 260, pp 159-182.
 122. Taguet, A.; Ameduri, B.; Dufresne, A. Crosslinking and characterization of commercially available poly(VDF-co-HFP) copolymers with 2,4,4-trimethyl-1,6-hexanediamine. *European Polymer Journal* **2006**, 42 (10), 2549-2561.
 123. Logothetis, A. L. Fluoroelastomers. In *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*; Banks, R. E., Tatlow, J. C., Eds.; Plenum Press: New York, 1994; p 373.
 124. Schmiegel, W. W. Crosslinkable Fluoroelastomer Composition. WO2000011072A1, March 2, 2000.
 125. Bauerle, J. G.; Schmiegel, W. W. Curable base-resistant Fluoroelastomers. US 20030065132A1, May 2, 2002.
 126. Finlay, J. B.; Hallenbeck, A.; MacLachlan, J. D. Peroxide-curable Fluoroelastomers. *Journal of Elastomers and Plastics* **1978**, 10, 3-16.
 127. Ameduri, B.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. Bromosulphonated fluorinated crosslinkable elastomers based on vinylidene fluoride having very low Tg and method for preparing same. WO2001096268A2, Dec 20, 2001.
 128. Krasutsky, P. A.; Carlson, R. M.; Kolomitsyn, I. V.; Wang, H. Compositions including fluorinated peroxides, methods of making, and the use thereof. US006911561B2, June 28, 2005.
 129. Thomas, D. K. Heat aging in fluoroelastomers. *Journal of Applied Polymer Science* **1964**, 8 (3), 1415-1427.

130. Smith, J. F.; Perkins, G. T. The mechanism of post cure of viton A Fluorocarbon elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* **1961**, 5 (16), 460-467.
131. Ogunniyi, D. S.; Hepburn, C. A Differential Thermal Analysis Study of Fluoroelastomer Vulcanization. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* **1995**, 4 (4), 242-247.
132. Dargaville, T. R.; Celina, M.; Clough, R. L. Evaluation of vinylidene fluoride polymers for use in space environments : Comparison of radiation sensitivities. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, 75, 432-442.
133. Schmiegel, W. W. Crosslinking of elastomeric vinylidene fluoride copolymers with nucleophiles. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1979**, 76 (1), 39-65.
134. Shimizu, T.; Enokida, T.; Naraki, A.; Tatsu, H. Fluorine-containing copolymer compositions with improved engine oil resistance. JP2000230096, Aug 22, 2000.
135. Park, E. H.; Walker, F. J. Dynamic vulcanization of fluorocarbon elastomers containing peroxide cure sites. US20080157439A1, Jan 4, 2007.
136. Nasef, M. M.; Dahlan, K. Z. M. Electron irradiation effects on partially fluorinated polymer films: Structure-property relationships. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **2003**, 201 (4), 604-614.
137. Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D. A. The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials. In *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; James, E. M., Ed.; Springer: New York, 2007; pp 867-887.
138. Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. In *High Polymers*; Mark, H., Marwell, C. S., Melville, H. W., Eds.; Interscience Publishers: New York, 1962; Vol. 15, p 712.
139. Charlesby, A. *Atomic Radiation and Polymers*; Pergamon Press: London, 1960.
140. Dole, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Academic Press: New York, 1972; Vol. I.
141. Dole, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Academic Press: New York, 1973; Vol. II.
142. Sigmund, P. *Particle Penetration and Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges. Springer Series in Solid-State Sciences*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2006; Vol. 151, p 437.
143. Balestic, F. *Rayonnements Et Traitements Ionisants*; Masson Ed.: Paris, 1995.
144. Betz, N.; Dapoz, S.; Guittet, M. J. Heterogeneity of swift heavy ion grafting: an XPS study. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **1997**, 131 (1-4), 252-259.
145. Kanjilal, D. Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials. *Current Science* **2001**, 80 (12), 1560-1566.
146. Cornelius, T. W.; Apelb, P. Y.; Schiedta, B.; Trautmanna, C.; Toimil-Molaresa, M. E.; Karimc, S.; Neumann, R. Investigation of nanopore evolution in ion track-etched polycarbonate membranes. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **2007**, 265 (2), 553-557.
147. Le Bouëdec, A. *Thèse de Doctorat: Etude des effets induits par les ions lourds énergétiques dans le poly(fluorure de vinylidène)*; Université de Caen: Caen, 1999; Sp. Chimie des Matériaux.
148. Fischer, B. E.; Spohr, R. Production and use of nuclear tracks: imprinting structure on solids. *Reviews of Modern Physics* **1983**, 55 (4), 907-948.
149. Torrisi, L.; Giavola, G.; Percolla, R.; Benyaich, F. KeV-MeV ion irradiation of polyvinylidene fluoride (PVDF) films. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **1996**, 116 (1-4), 473-477.
150. Grasselli, M.; Betz, N. Making porous membranes by chemical etching of heavy-ion tracks in β -PVDF films. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials*

- and atoms **2005**, 236 (1-4), 501-507.
151. Rohani, R.; Yamaki, T.; Koshikawa, H.; Takahashi, S.; Hasegawa, S.; Asano, M.; Maekawa, Y.; Voss, K. O.; Trautmann, C.; Neumann, R. Enhancement of etch rate for preparation of nano-sized ion-track membranes of poly(vinylidene fluoride): Effect of pretreatment and high-LET beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2009**, 267 (3), 554-557.
 152. Daubresse, C.; Sergent-Engelen, T.; Ferain, E.; Schneider, Y. J.; Legras, R. Characterisation of energetic heavy ion track in PVDF: Production of PVDF track-etched membrane and application. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1995**, 105 (1-4), 126-129.
 153. Gillard, N. *Thèse de Doctorat : Effets des radiations ionisantes sur des complexes ADN-Protéine. Discipline : Biologie et Biophysique Moléculaires et Cellulaires*; Orléans, 2005.
 154. Janssens, K. Chapter 4. X-ray based methods of analysis. In *Comprehensive Analytical Chemistry, Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*; Janssens, K., Van Grieken, R., Eds.; Elsevier, 2004; Vol. 42, pp 129-226.
 155. Cleland, M. R. Application of High Power X Ray Generators for Processing Bulk Materials. In *Advances in Radiation Chemistry of Polymers. Proceedings of a technical meeting held in Notre Dame, Indiana, USA*; International Atomic Energy Agency: Vienne, 2004; pp 111-125.
 156. Duca, M. D.; Plosceanu, C. L.; Pop, T. Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67 (13), 2125-2129.
 157. Rafik, M.; Mas, A.; Elhartfi, A.; Schue, F. Modification de membrane PVDF par plasma d'acide acrylique et de nonafluorobutyléthylène. *European Polymer Journal* **2000**, 36 (9), 1911-1919.
 158. Timmerman, R.; Greyson, W. The predominant reaction of some fluorinated polymers to ionizing radiation. *Journal of Applied Polymer Science* **1962**, 6 (22), 456-460.
 159. Yoshida, T.; Florin, R. E.; Wall, L. A. Stress relaxation of γ -irradiated fluorocarbon elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3 (5), 1685-1712.
 160. Wall, L. A.; Straus, S.; Florin, R. E. Pyrolysis of Vinyl and Vinylidene Fluoride Polymers: Influence of Prior γ -Irradiation. *Journal of Polymer Science: Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, 4 (2), 349-365.
 161. Saito, O. Chapter 11. In *The Radiation Chemistry of Macromolecules*; Dole, M., Ed.; Academic Press: New York, 1972; Vol. I, p 223.
 162. Charlesby, A. The Effects of Ionizing Radiation on Polymers. In *Irradiation Effects on Polymers*; Collyer, D. W., Clegg, A. A., Eds.; Springer: Amsterdam, 1991; p 464.
 163. Rosenberg, Y.; Siegmann, A.; Narkis, M.; Shkolnik, S. Low Dose γ -Irradiation of some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, 45 (5), 783-795.
 164. Makuuchi, K.; Asano, M.; Hayakawa, N.; Seguchi, T.; Araki, K. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. VI. The Effect of Molecular Motion on the Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride). *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 11, 1990-1994.
 165. Makuuchi, K.; Asano, M.; Abe, T. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. IV. Radiation-induced Main-chain Scission and Dehydrofluorination of Poly(vinylidene fluoride) in solution. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 4, 728-732.
 166. Helbert, J. N.; Wagner, B. E.; Poindexter, E. H.; Kevan, L. Matrix ENDOR of polyenyl radicals in polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1975**, 13 (14), 825-834.
 167. Marmey, P.; Porté, M. C.; Baquey, C. PVDF multifilament yarns grafted with polystyrene induced by γ -irradiation: Influence of the grafting parameters on the mechanical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 208 (1-4), 429-433.

168. Adem, E.; Rickards, J.; Burillo, G.; Avalos-Borja, M. Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *54* (6), 637-641.
169. Suwa, T. S. T.; Makuuchi, K.; Abe, T.; Tamura, N.; Takehisa, M. Radiation Effect of Polyvinylidene Fluoride. I. Melting Behavior of Irradiated Polyvinylidene Fluoride. *Nippon Kagaku Kaishi* **1973**, No. 5, 1046-1051.
170. Chebotaryov, S. S.; Baitinger, E. M.; Volegov, A. A.; Margamov, I. G.; Gribov, I. V.; Moskvina, N. A.; Kuznetsov, V. L.; Evsyukov, S. E.; Pesin, L. A. Radiative defluorination of poly (vinylidene fluoride) under soft X-ray radiation. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75* (11), 2024-2028.
171. Dargaville, T. R.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K. High energy radiation grafting of fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (9), 1355-1376.
172. Nakagawa, K.; Ishida, Y. Dielectric relaxations and molecular motions in poly(vinylidene fluoride) with crystal form II. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, *11* (8), 1503-1533.
173. Lovinger, A. J. Polymorphic transformations in ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride induced by electron irradiation. *Macromolecules* **1985**, *18* (5), 910-918.
174. Lim, Y. M.; Kang, P. H.; Lee, S. M.; Kim, S. S.; Jeun, J. P.; Jung, C. H.; Choi, J. H.; Lee, Y. M.; Nho, Y. C. Effect of electron beam irradiation on poly(vinylidene fluoride) films at the melting temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2006**, *12* (4), 589-593.
175. Palacio, O.; Aliev, R.; Burillo, G. Radiation Graft Copolymerization of Acrylic Acid and N-Isopropylacrylamide from binary mixtures onto Polytetrafluoroethylene. *Polymer Bulletin* **2003**, *51* (3), 191-197.
176. Komaki, Y.; Ishikawa, N.; Morishita, N.; Takamura, S. Radicals in heavy ion-irradiated polyvinylidene fluoride. *Radiation Measurements* **1996**, *26* (1), 123-129.
177. Zhudi, Z.; Wenxue, Y.; Xinfang, C. Study on increase in crystallinity in γ -irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, *65* (2), 173-176.
178. Sands, G. D.; Pezdirz, G. F. *Polymer Preprints* **1965**, *6*, 987.
179. Aymes-Chodur, C.; Betz, N.; Porte-Durrieu, M. C.; Bacquey, C.; Le Moël, A. A FTIR and SEM Study of PS radiation grafted fluoropolymers : influence of the nature of the ionizing radiation on the film structure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1999**, *151* (1-4), 377-385.
180. Florin, R. E.; Wall, L. A. Gamma irradiation of fluorocarbon polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* **1961**, *65A*, 375-387.
181. Hill, D. J. T.; Thurecht, K. J.; Whittaker, A. K. New Structure Formation on γ -irradiation of Poly(chlorotrifluoroethylene). *Radiation Physics and Chemistry* **2003**, *67* (6), 729-736.
182. Klier, I.; Vokal, A. Radiation crosslinking of polyvinylidene fluoride. *International journal of radiation applications and instrumentation. Part C, Radiation physics and chemistry* **1991**, *38* (5), 457-460.
183. Ribeiro, G.; Zen, H. A.; Geraldés, A. N.; Souza, C. P.; Parra, D. F.; Lima, L. F. C. P.; Lugão, A. B. Gamma irradiation effects on poly(vinylidene fluoride) films. *International Nuclear Atlantic Conference*, Rio de Janeiro, Brazil, 2009.
184. Kusy, R. P.; Turner, D. T. Radiation chemistry of polymers studied by depression of melting temperature. *Macromolecules* **1971**, *4* (3), 337-341.
185. Rickards, J.; Adem, E.; Burillo, G.; Avalos-Borja, M. Changes in poly-vinylidene fluoride produced by electron irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *54* (6), 637-641.
186. Premnath, V.; Bellare, A.; Merrill, E. W.; Jasty, M.; Harris, W. H. Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air. *Polymer* **1999**, *40* (9), 2215-2229.
187. Lee, C. S.; Jho, J. Y. Dynamic Mechanical Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

- Irradiated with Gamma Rays. *Macromolecular Research* **2004**, *12* (1), 141-143.
188. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1953.
189. Makuuchi, K.; Yoshi, F.; Abe, T. Radiation Effects on Polyvinylidene Fluoride. V. Radiation-Induced Crosslinking of Poly(vinylidene fluoride) in the Presence of Polyfunctional Monomers. *Nippon Kagaku Kaishi* **1975**, No. 10, 1828-1833.
190. Segawa, M.; Obara, H. Poly(vinylidene fluoride) compositions crosslinkable by irradiation. JP 48011339 B4, Feb 13, 1973.
191. Mukai, S.; Ohtani, Y.; Nishino, K. Crosslinked poly(vinylidene fluoride). JP 50121348 A, Sept 23, 1975.
192. Lambert, Y. J.; Solvay, Crosslinkable Vinylidene Fluoride Polymer Composition, Process for Crosslinking the Composition and Shaped Articles. US006156847A, December 5, 2000.
193. Zingheim, S.; Alto, P.; (US), C. Insulated Wire and Cable. US 20010023776 A1, September 27, 2001.
194. Mascia, L.; Pak, S. H.; Caporiccio, G. Radiation assisted compatibilisation of blends of vinylidene fluoride polymers with fluorosilicone elastomers by means of crosslinking coagents. *Polymer International* **1994**, *35* (1), 75-82.
195. Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T.; Logothetis, A. L.; Pomery, P. J.; Whittaker, A. K. The Use of Crosslinking Promoters in the γ -Radiolysis of Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoromethylvinyl ether). I. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (2), 169-175.
196. Yunshu, X.; Yibei, F.; Yoshii, F.; Makuuchi, K. Sensitizing effect of polyfunctional monomers on radiation crosslinking of polychloroprene. *Radiation Physics and Chemistry* **1998**, *53* (6), 669-672.
197. Guilmeau, I.; Esnouf, S.; Betz, N.; Le Moel, A. Kinetics and characterization of radiation-induced grafting of styrene on fluoropolymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1997**, *131* (1-4), 270-275.
198. Fortin, N. *Thèse de doctorat: Hydrophilisation d'une membrane organique fluorée par greffage/polymérisation sous rayonnement γ . Spécialité 2MGE – Matériaux*; Institut Polytechnique de Grenoble: Grenoble, 2010.
199. Betz, N.; Le Moel, A.; Durand, J. P.; Balanzat, E.; Darnez, C. Grafting of polystyrene in poly(vinylidene fluoride) films by means of energetic heavy ions. *Macromolecules* **1992**, *25* (1), 213-219.
200. Betz, N.; Ducouret, C.; Petersohn, E.; Le Moel, A. Fourier transform infrared analysis of heavy ion grafting of poly(vinylidene fluoride). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51* (4), 567-572.
201. Mazzei, R.; Smolko, E. Target theory applied to swift heavy ions track grafting experiments. *Nuclear instruments & methods in physics research. Section B, Beam interactions with materials and atoms* **1997**, *132* (3), 452-456.
202. Betz, N.; Begue, J.; Goncalves, M.; Gionnet, K.; Déléris, G.; Le Moël, A. Functionalisation of PAA radiation grafted PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *208* (1-4), 434-441.
203. Mazzei, R.; Betz, N.; Bermúdez, G. G.; Massa, G.; Smolko, E. Submicroscopic pores grafted using the residual sites produced by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, *236* (1-4), 407-412.
204. Rouilly, M. V.; Kotz, E. R.; Haas, O.; Scherer, G. G.; Chapiro, A. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto Teflon-FEP films. Synthesis and characterization. *Journal of membrane science* **1993**, *81* (1-2), 89-95.
205. Walsby, N.; Sundholm, F.; Kallio, T.; Sundholm, G. Radiation-grafted ion-exchange membranes : Influence of the initial matrix on the synthesis and structure. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2001**, *39* (17), 3008-3017.
206. Walsby, N.; Paronen, M.; Juhanoja, J.; Sundholm, F. Sulfonation of styrene-grafted poly(vinylidene

- fluoride) films. *Journal of applied polymer science* **2001**, *81* (7), 1572-1580.
207. Chapiro, A. Préparation des copolymères greffés du polytetrafluoroéthylène (Teflon) par voie radiochimique. *Journal of Polymer Science* **1959**, *34* (127), 481-501.
208. Chapiro, A.; Matsumoto, A. Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytetrafluoroéthylène et de poly(chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe. *Journal of Polymer Sciences* **1962**, *57* (165), 743-761.
209. Li, J.; Sato, K.; Ichiduri, S.; Asano, S.; Ikeda, S.; Iida, M.; Oshima, A.; Tabata, Y.; Washio, M. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions. *European Polymer Journal* **2004**, *40* (4), 775-783.
210. Cardona, F.; George, G. A.; Hill, D. J. T.; Rasoul, F.; Maeji, J. Copolymers obtained by the radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropylvinyl ether) substrates. 1. Preparation and structural investigation. *Macromolecules* **2002**, *35* (2), 355-364.
211. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M.; Dahlan, K. Z. M.; Hashim, K. Cation exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene onto PFA copolymer films. I. Preparation and characterization of the graft copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *73* (11), 2095-2102.
212. Hegazy, E. S. A.; Ishigaki, I.; Okamoto, J. Radiation grafting of acrylic acid onto fluorine-containing polymers. I. Kinetic study of preirradiation grafting onto poly(tetrafluoroethylene). *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, *26* (9), 3117-3124.
213. Hegazy, E. S. A.; Dessouki, A. M.; El-Assy, N. B.; El-Sawy, N. M.; El-Ghaffar, M. A. A. Radiation-induced graft polymerization of acrylic acid onto fluorinated polymers. I. Kinetic study on the grafting onto poly(tetrafluoroethylene-ethylene) copolymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30* (9), 1969-1976.
214. Walsby, N.; Sundholm, F.; Kallio, T.; Sundholm, G. Radiation-grafted ion-exchange membranes : Influence of the initial matrix on the synthesis and structure. *Journal of polymer science. Part A. Polymer chemistry* **2001**, *39* (17), 3008-3017.
215. Brack, H.; Bühner, H. G.; Bonorand, L.; Scherer, G. G. Grafting of pre-irradiated poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) films with styrene: influence of base polymer film properties and processing parameters. *Journal of material chemistry* **2000**, *10* (8), 1795-1803.
216. Sakurai, H.; Shiotani, M.; Yahiro, H. Graft copolymerization of methylmethacrylate onto poly(tetrafluoroethylene) : an ESR and XPS study on crystallinity dependence. *Radiation physics and chemistry* **1999**, *56* (3), 309-313.
217. Uschold, R. E. Some effects of ionizing radiation on tetrafluoroethylene copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1984**, *29* (4), 1335-1344.
218. Von Trommsdorff, E.; Köhle, H.; Lagally, P. Polymerization of methyl methacrylates. *Die Makromolekulare Chemie* **1948**, *1* (3), 169-198.
219. Nho, Y. C.; Chen, J.; Jin, J. H. Grafting polymerization of styrene onto preirradiated polypropylene fabric. *Radiation Physics and Chemistry* **1999**, *54* (3), 317-322.
220. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Dessouki, A. M.; El-Nesr, E. M. Radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) films. I. Effect of grafting conditions and properties of the grafted films. *Polymer International* **2000**, *49* (4), 399-406.
221. Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films. I. Effect of grafting conditions. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *76* (2), 220-227.
222. Dargaville, T. R.; Hill, D. J. T.; Perera, S. Grafted fluoropolymers as supports for solid-phase organic chemistry: Preparation and characterization. *Australian journal of chemistry* **2002**, *55* (6-7), 439-441.

223. Hegazy, E. A.; Taher, N. H.; Ebaid, A. R. Preparation and some properties of hydrophilic membranes obtained by radiation grafting of methacrylic acid onto fluorinated polymers. *Journal of applied polymer science* **1990**, *41* (11-12), 2637-2647.
224. El-Sawy, N. M.; Hegazy, E. A.; Rabie, A. M.; Hamed, A.; Miligy, G. A. Investigation of radiation grafting of vinyl acetate onto (tetrafluoroethylene-perfluorovinyl ether) copolymer films. *Polymer International* **1994**, *33* (3), 285-291.
225. Gupta, B.; Büchi, F. N.; Scherer, G. G. Cation exchange membranes by pre-irradiation grafting of styrene into FEP films. I. Influence of synthesis conditions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32* (10), 1931-1938.
226. Betz, N.; Grasselli, M. Electron-beam induced RAFT-graft polymerization of poly(acrylic acid) onto PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005**, *236* (1-4), 201-207.
227. Walsby, N.; Jyrki, M. P.; Sundholm, J. F. Radiation grafting of styrene onto poly(vinylidene fluoride) films in propanol: The influence of solvent and synthesis conditions. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (9), 1512-1519.
228. Taher, N. H.; Dessouki, A. M.; Khalil, F. H.; El-Arnaouty, M. B. Preparation and properties of cationic membranes obtained by radiation grafting of vinyl monomers onto poly(tetrafluoroethylene-perfluoropropylvinyl ether) (PFA) films. *Polymer International* **1996**, *41* (4), 383-389.
229. Bozzi, A.; Chapiro, A. Synthesis of perm-selective membranes by grafting acrylic acid into air-irradiated Teflon-FEP films. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1988**, *32* (2), 193-196.
230. Hegazy, E. A.; Taher, N. H.; Kamal, H. Preparation and properties of cationic membranes obtained by radiation grafting of methacrylic acid onto PTFE films. *Journal of applied polymer science* **1989**, *38* (7), 1229-1242.
231. Xu, Z.; Wang, G.; Wang, H.; Cian, G.; Ni, M. Radiation induced grafting of styrene and its mixture with divinylbenzene onto F46 film. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* **1983**, *22* (3-5), 939-945.
232. Ang, C. H.; Garnett, J. L.; Levot, R.; Long, M. A. Polyfunctional monomers as additives for enhancing the radiation copolymerization of styrene with polyethylene, polypropylene, and PVC. *Journal of Applied Polymer Science* **1982**, *27* (12), 4893-4895.