

Profs au CANNIL





Application de la Spectroscopie infrarouge dans l'étude des polymères

Yvette Ngono
CIMAP



Application de la spectroscopie infrarouge dans l'étude des polymères

I - Présentation rapide du contexte de l'étude des polymères sous rayonnements ionisants au GANIL

II- Travaux pratiques



Application de la Spectroscopie infrarouge dans l'étude des polymères

I - Présentation rapide du contexte de l'étude des polymères sous rayonnements ionisants au GANIL

Exposé rapide 10-15 minutes



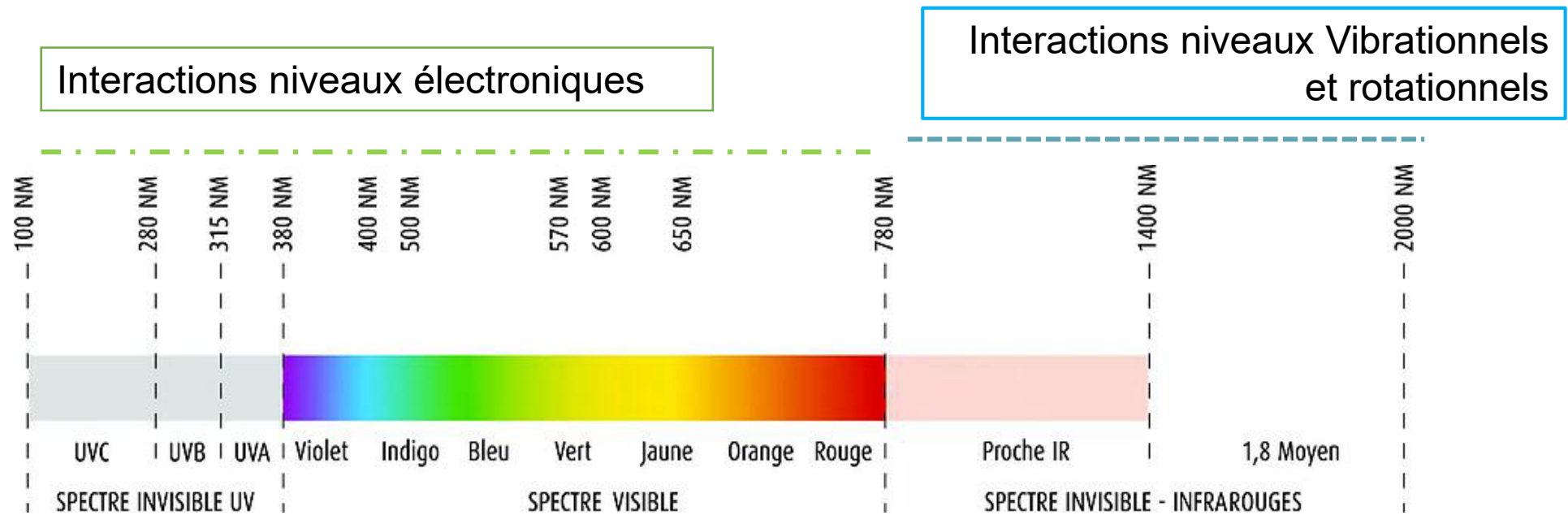
Application de la Spectroscopie infrarouge dans l'étude des polymères

II- Travaux pratiques

- Principe de la spectroscopie d'absorption
- Le spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier
- Tableau des vibrations d'intérêt
- Applications

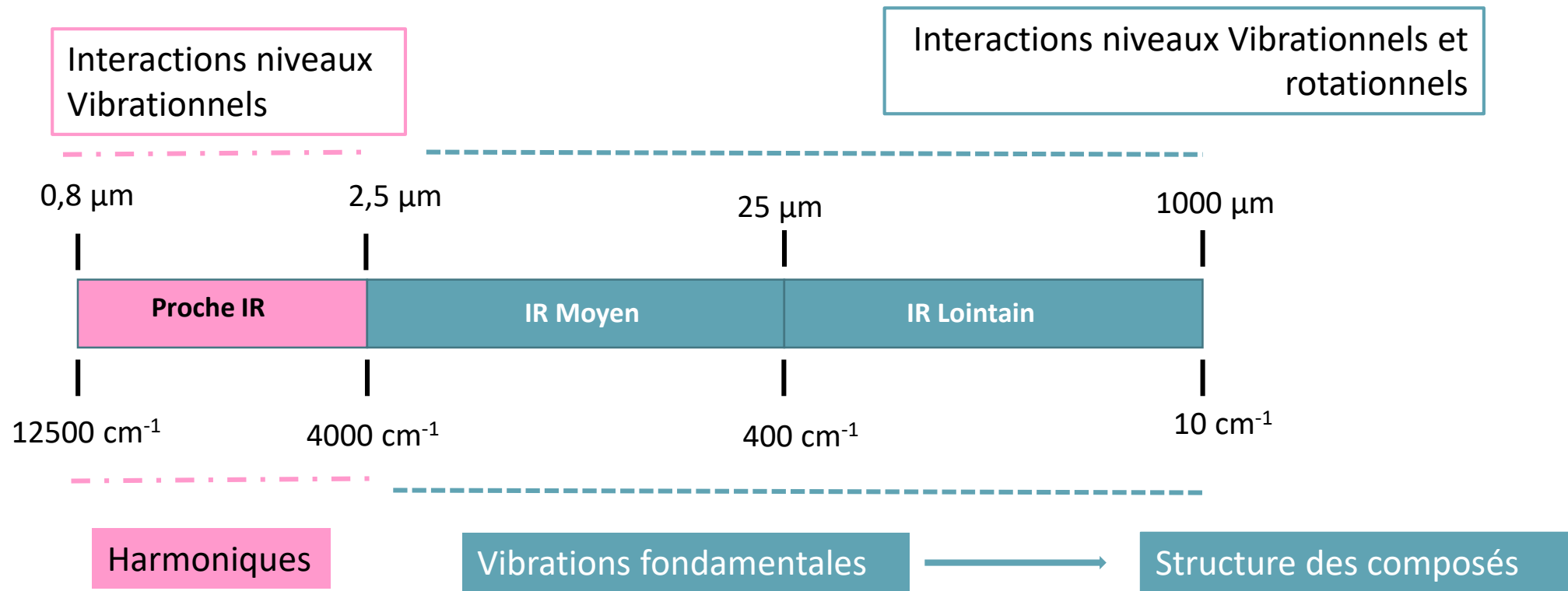
Principe de la spectroscopie d'absorption

Absorption de la lumière et étude des modifications induites, aux échelles énergétiques, en fonction de l'énergie du rayonnement



Principe de la spectroscopie Infrarouge

Réponse au niveau moléculaire en fonction de l'énergie du rayonnement



Domaine d'intérêt : 5000-400 cm^{-1}

Utilisation des modifications induites au **niveau vibrationnel** après absorption de rayonnements

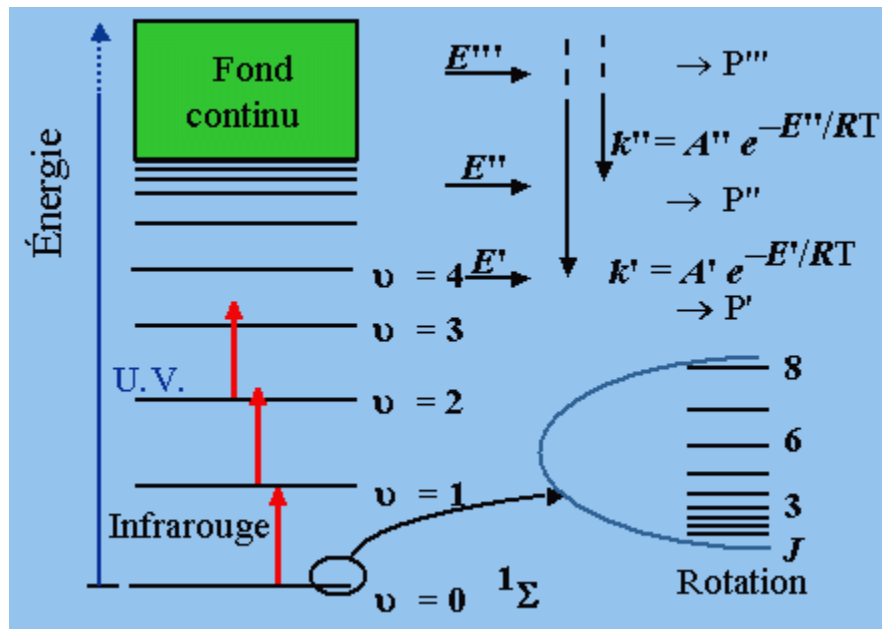


Technique non destructive

Condition de résonance = condition d'absorption

Absorption si et seulement si : $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$

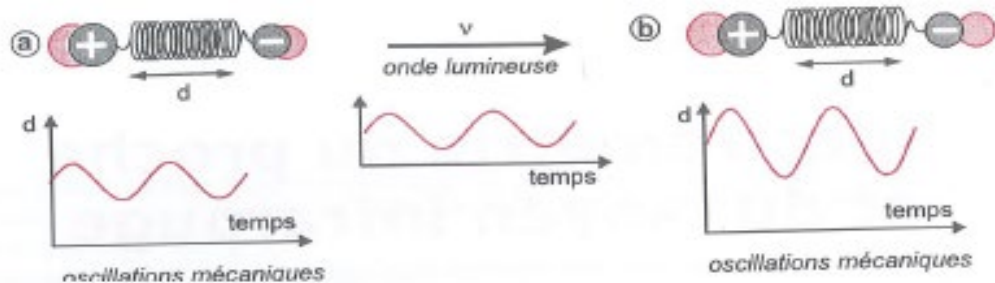
Vibration active si et seulement si variation du moment dipolaire suite à l'absorption



www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_theorique/Chapitres/chap_6.htm

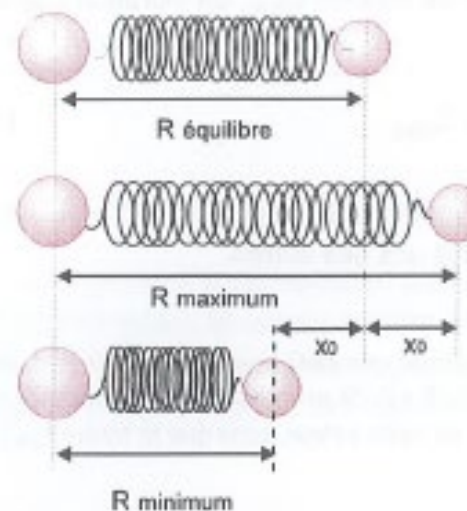
Interprétation « mécanique »

Interprétation « mécanique » de l'interaction



Amplitude ↗

Modèle du ressort



Molécule diatomique

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

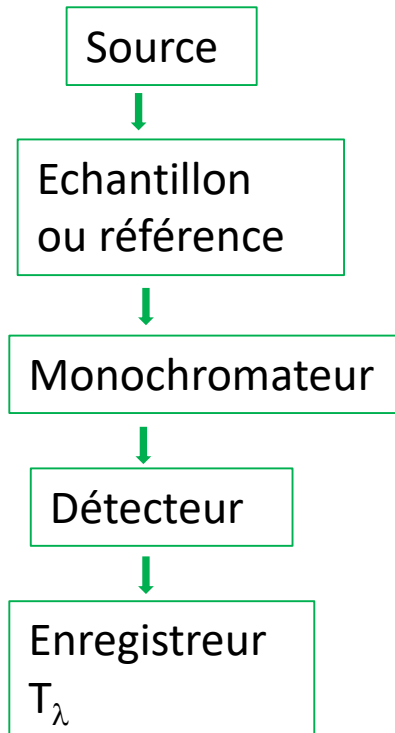
$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

μ : masse réduite

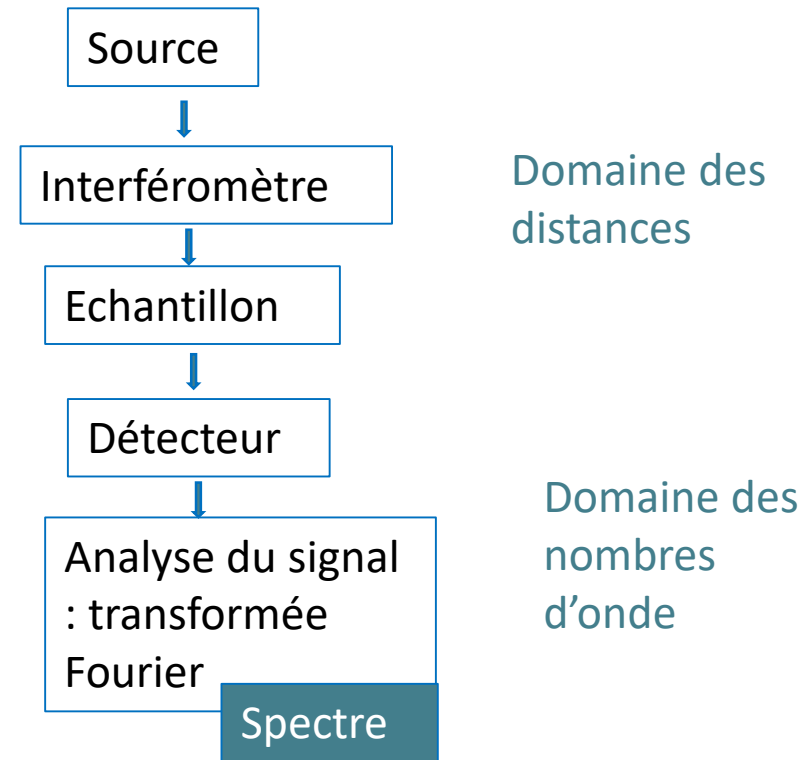
ν : fréquence de vibration

Spectromètre Infrarouge : 2 technologies

Dispersive = une unique longueur d'onde analysée par passage

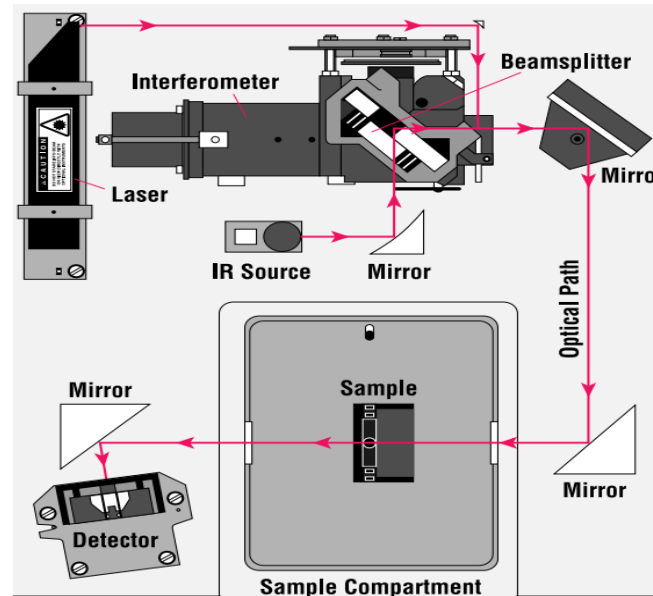
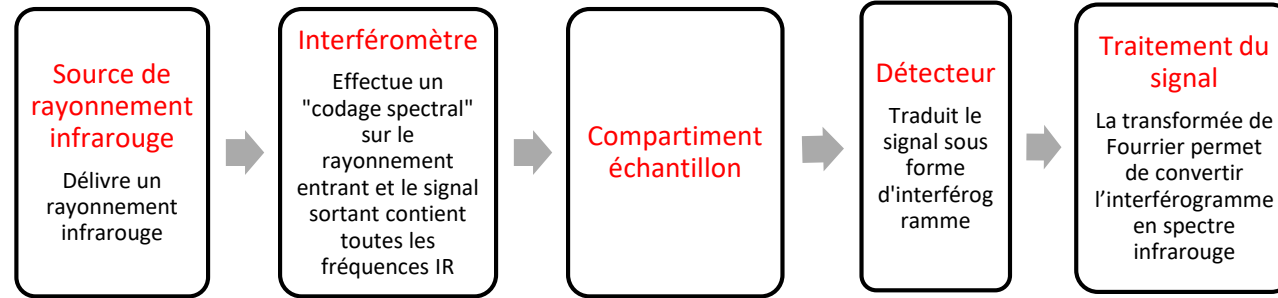


Transformée de Fourier = Toutes les longueurs d'onde sont analysées conjointement



Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier :

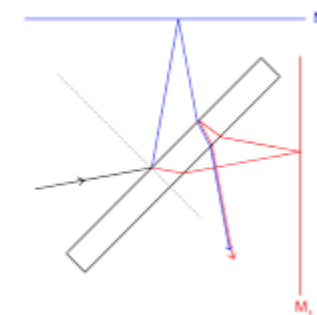
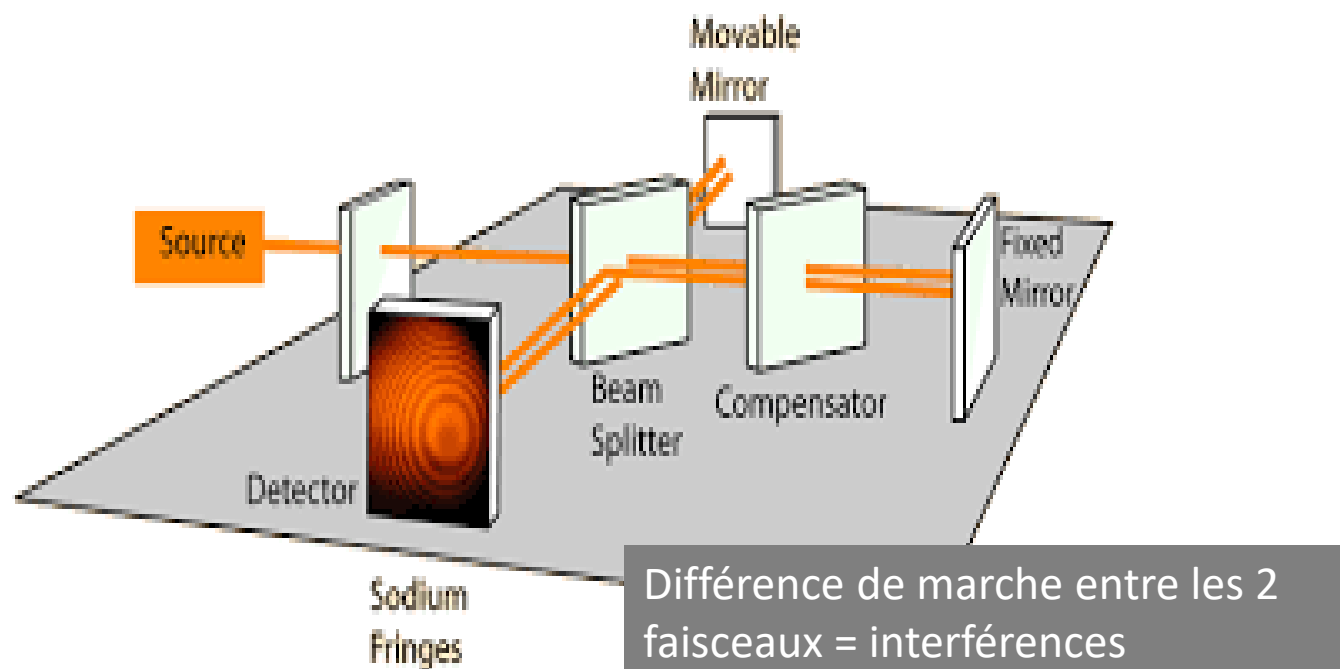
Les équipements



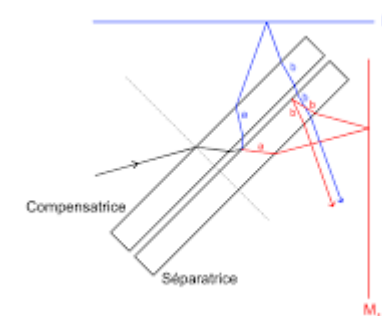
H. Al Assaad 2024

Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier : Interféromètre de Michelson

Balayage dans l'espace x



Séparatrice
uniquement



Séparatrice +
compensatrice

Différence de marche \neq
f(épaisseur séparatrice)

F. Legrand ©

Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier :

Interféromètre de Michelson

Interféromètre

- Miroir mobile
- Miroir fixe (déplacement= x)

Différence de marche
entre les 2 faisceaux
ou retard : $\delta=2x$

Longueur d'onde λ

Intensité pour une λ donnée
à une différence marche δ

$$I(\delta) = I_0 \cos(2\pi\lambda\delta)$$

Intégration sur toutes les
longueurs d'onde

Si $\delta = 2x = a \cdot \lambda$

Interférence constructive
pour λ

$a = 0$

Zero path difference (ZPD)

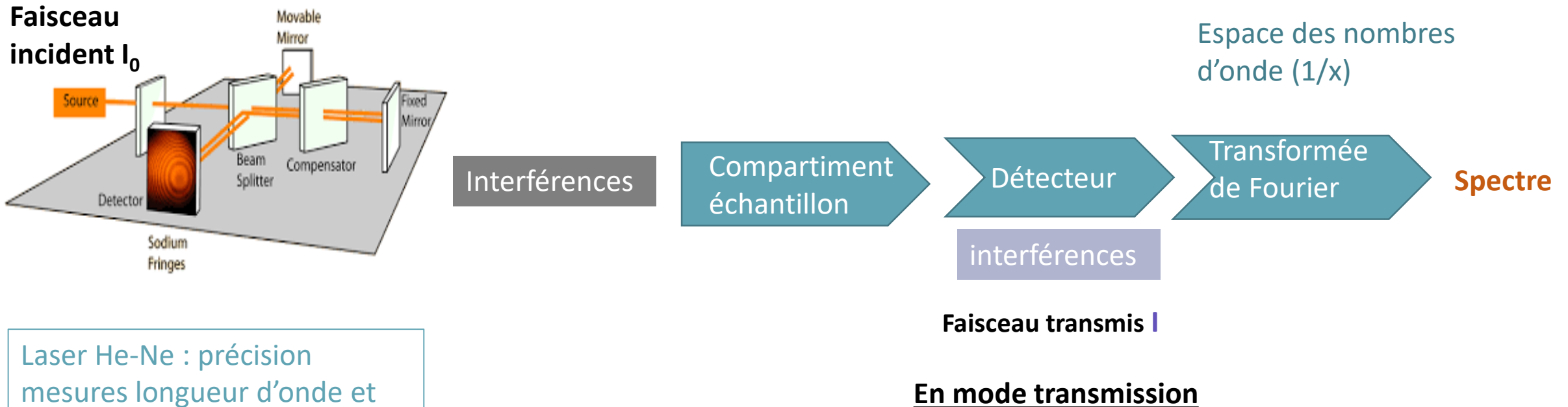
- ✓ Interférence constructive $\forall \lambda$
- ✓ Intensité maximale

Interférogramme \square informations sur
toutes les λ

↪ Rapidité d'analyse

Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier : trajet faisceau

Balayage dans l'espace x



Laser He-Ne : précision
mesures longueur d'onde et
position miroir mobile

Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier : Le détecteur

Deux grandes familles

Pyroélectrique

DTGS : Sulfate de Triglycine Deutérié

$T_{\text{fonctionnement}}$: ambiante

Principe : variation de température



A semi-conducteur

MCT : Alliage de mercure Cadmium Tellure

$T_{\text{fonctionnement}}$: 77 K

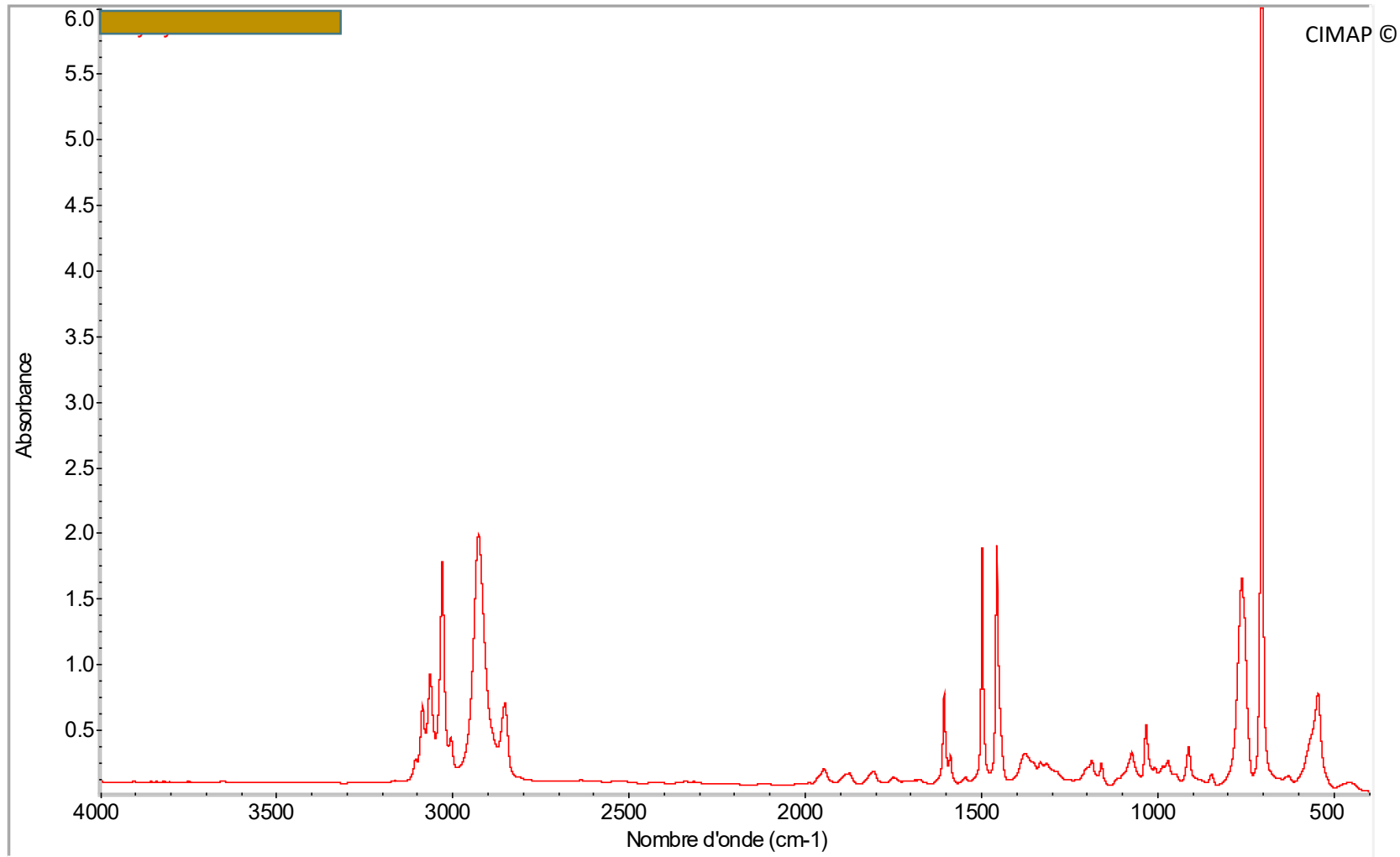
Principe : Photodiode



Différence de potentiel en sortie

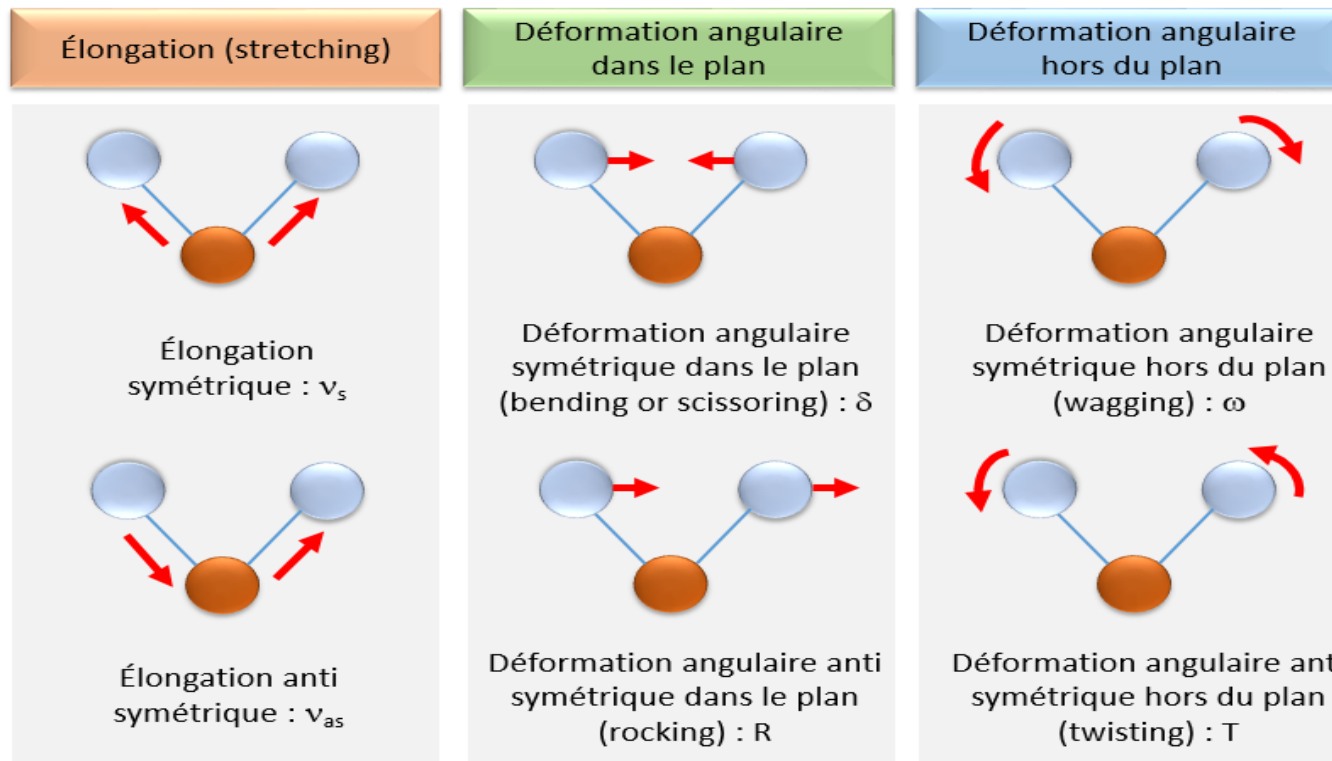
- ☺ Plus rapide
- ☺ Plus précis
- ☹ Domaine des longueurs d'onde réduit

Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier : Le spectre



Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier : Le spectre

Exemple du groupement Méthylène



Thèse H. Al Assaad, 2024

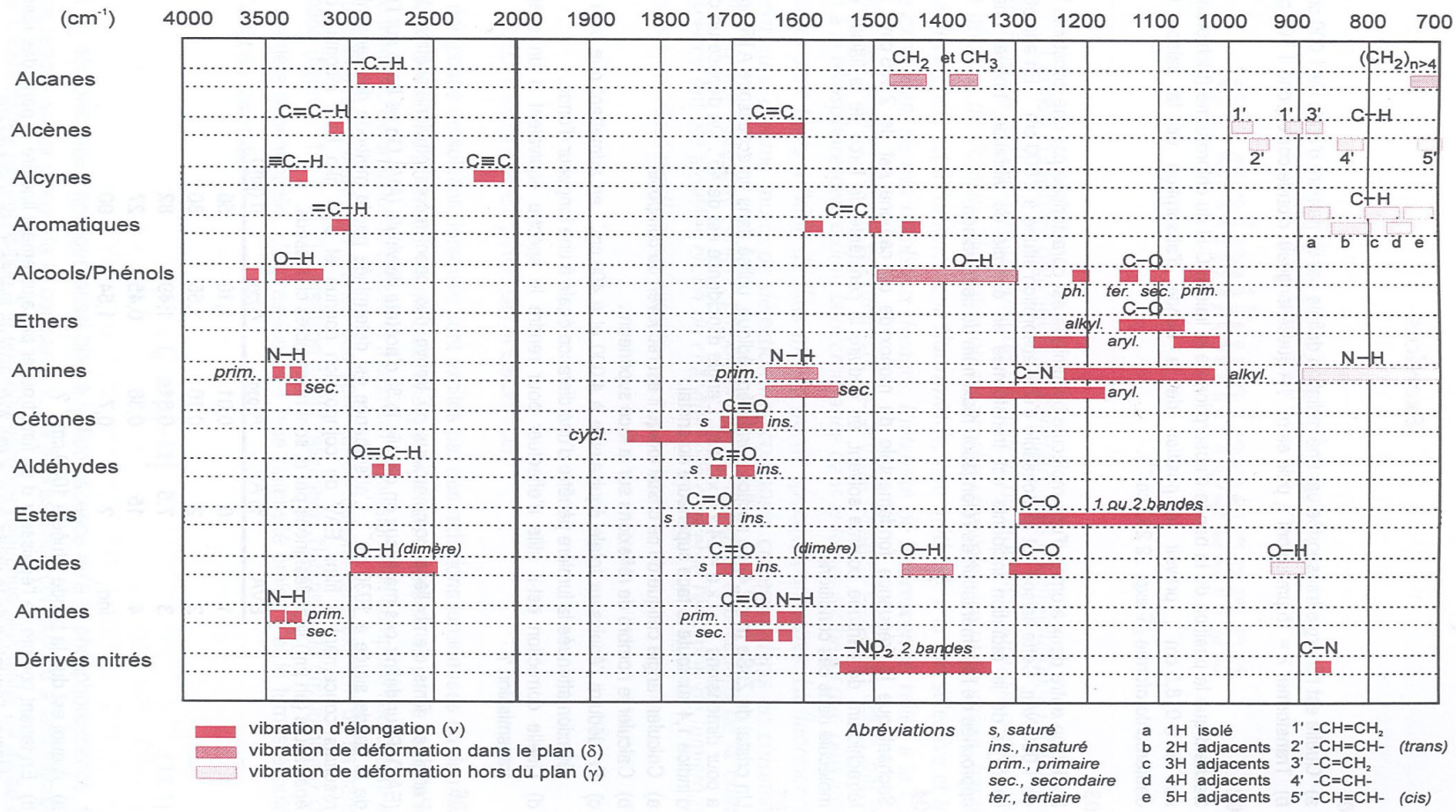
+ Les rotations : dans les gaz

2) Acquisition des spectres :

- Acquérir le spectre du trajet optique (Background)
- Acquérir le spectre de chacun des échantillons

3) Analyser les spectres obtenus afin de déterminer les groupements chimiques présents sur le trajet optique (cuve, polymères)

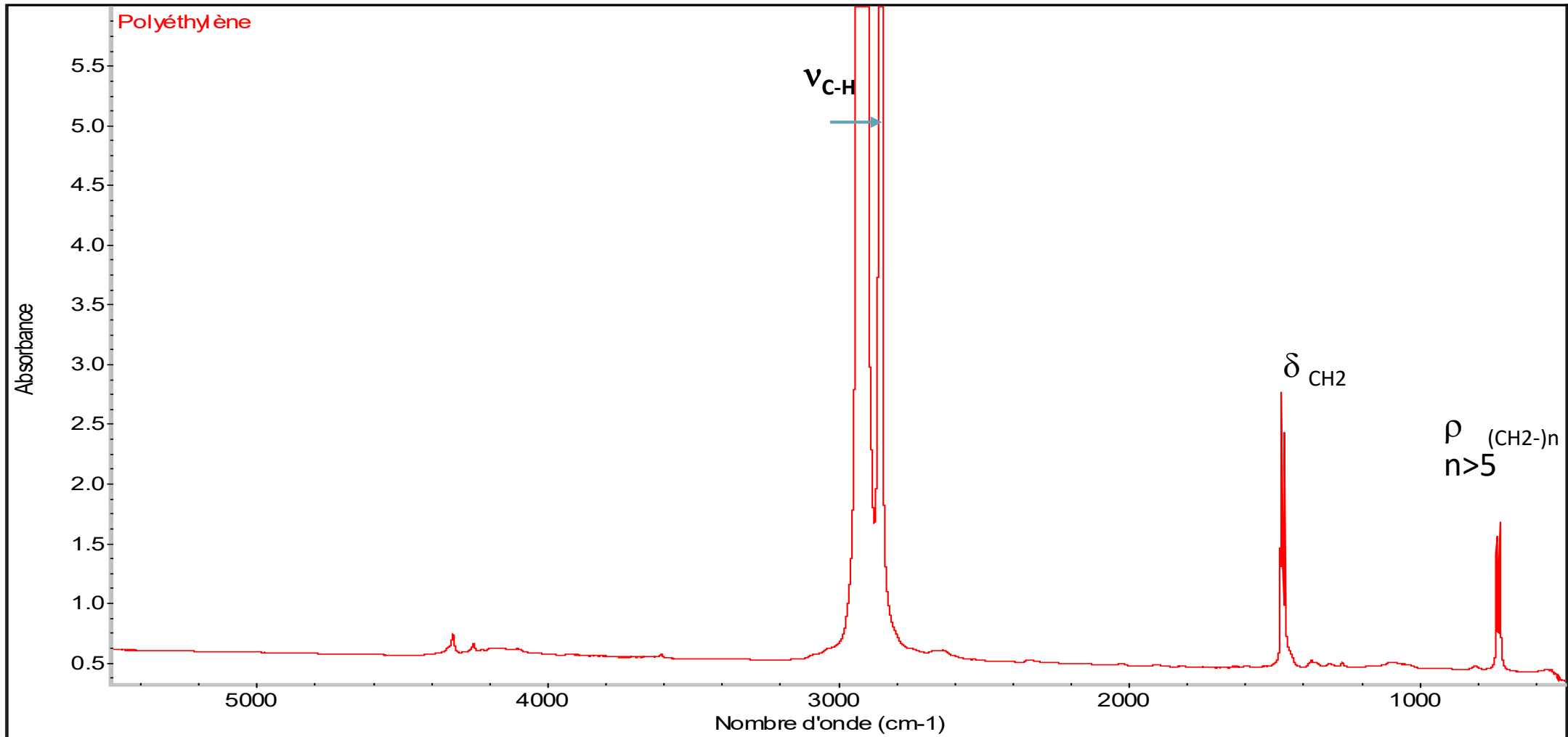
Tableau 1 : corrélation dans le moyen infrarouge entre groupes fonctionnels et bandes d'absorption



Films fins de polymères sous forme de pastilles seront distribués à chaque groupe

- 1) Définir la configuration d'expérience : Paramètres importants pour l'obtention d'un spectre exploitable
 - Sélectionner la séparatrice de travail \Rightarrow Domaine spectroscopique de travail
 - Sélectionner le détecteur de travail et sa vitesse \Rightarrow Optimisation Rapport signal sur bruit /temps d'analyse
 - Déterminer l'ouverture optimale de l'iris \Rightarrow Valeur de I_0 dans le domaine de linéarité du détecteur
 - Définir le nombre de scans (accumulations d'interférogrammes) : \Rightarrow Rapport signal/bruit optimal
 - Définir la meilleure résolution \Rightarrow Bonne séparation des bandes d'absorption

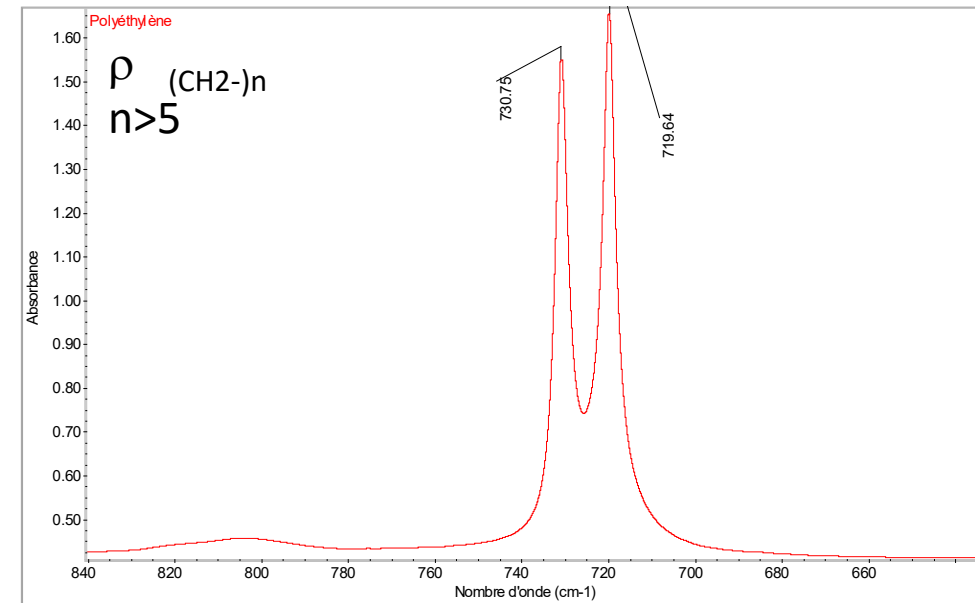
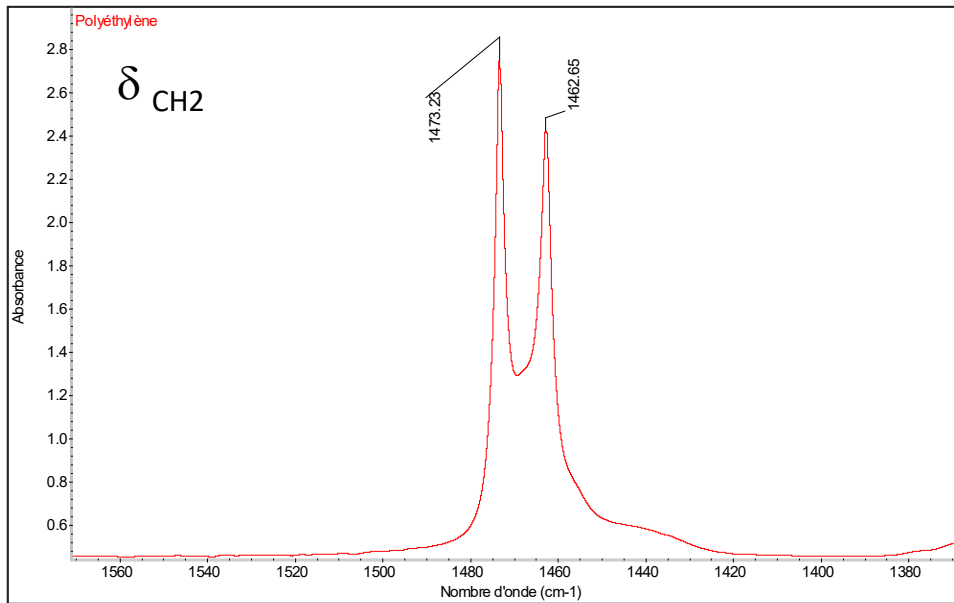
Polymère 1 : Polyéthylène



Polymère 1 : Polyéthylène

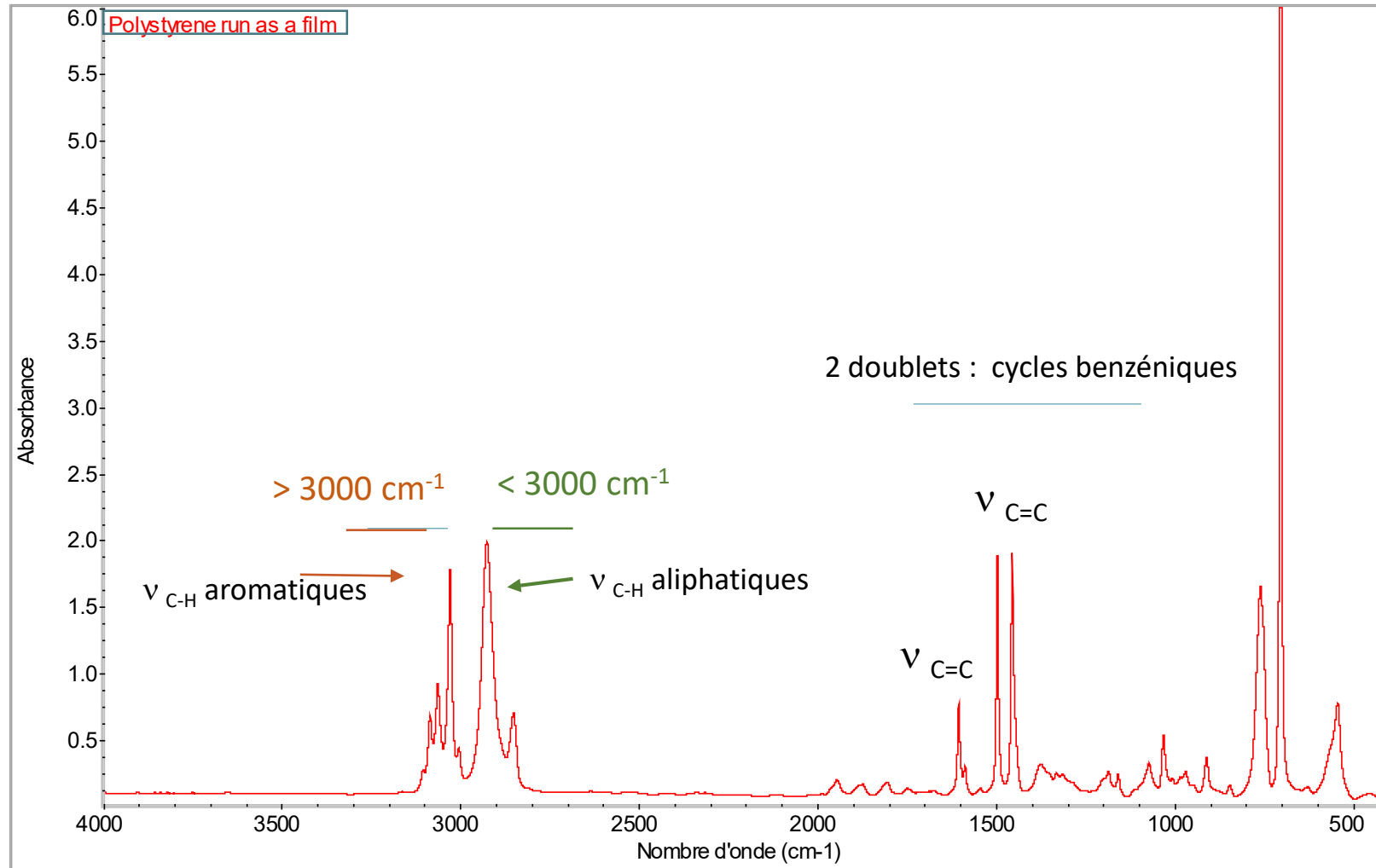
Dédoubllement des raies

- ✓ présence de cristallites dans la matrice amorphe



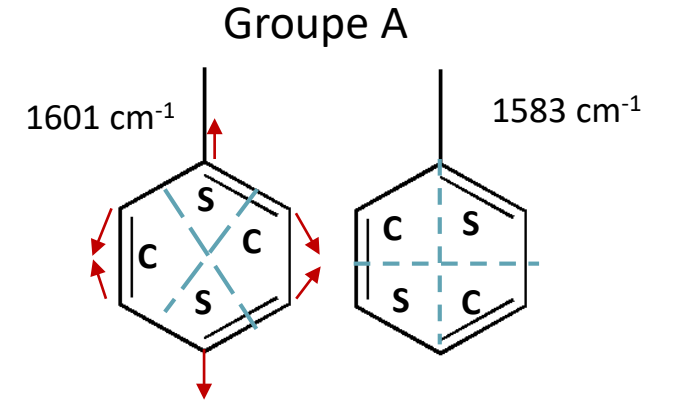
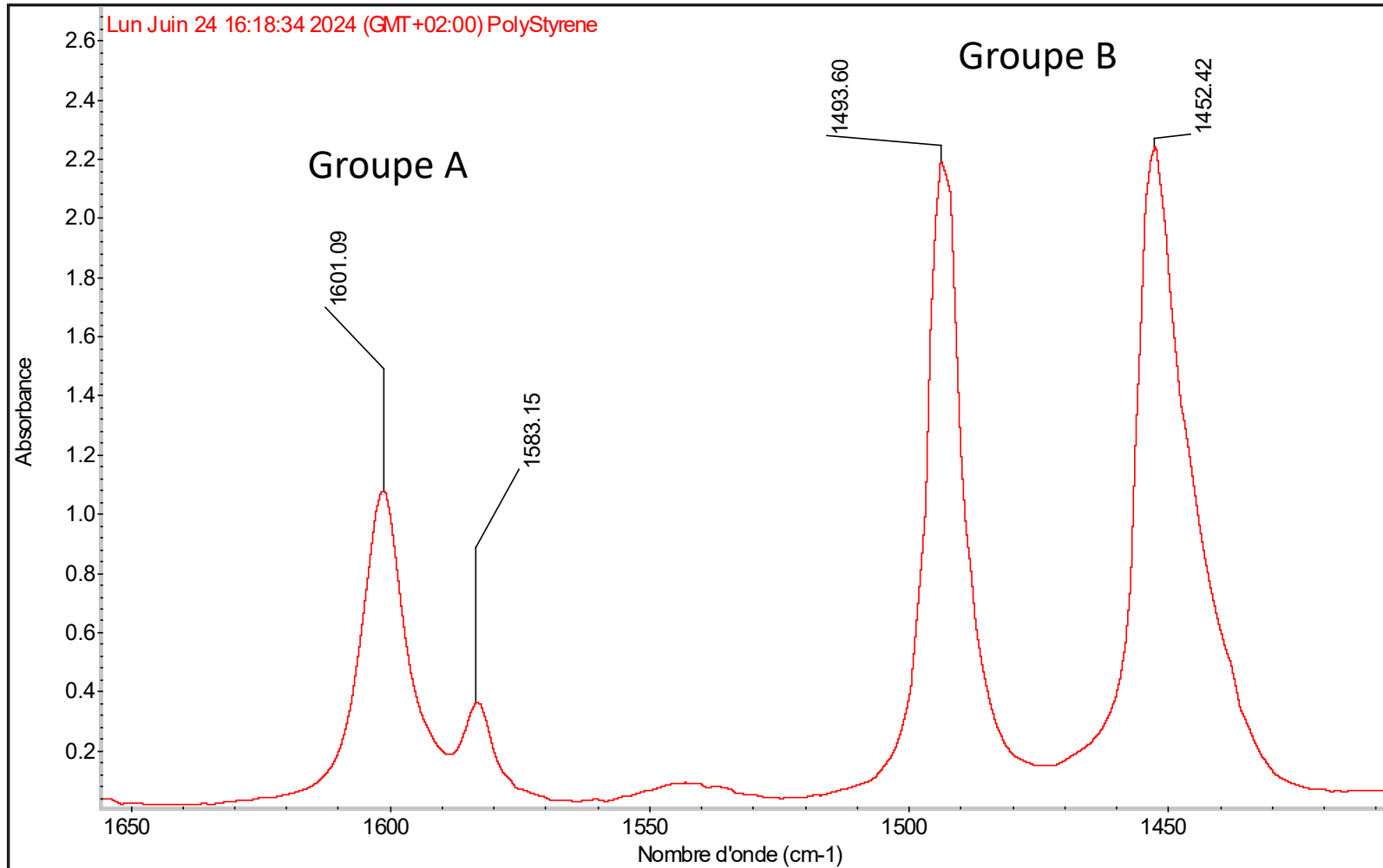
Matériau semi-cristallin

Polymère 2 : Polystyrène

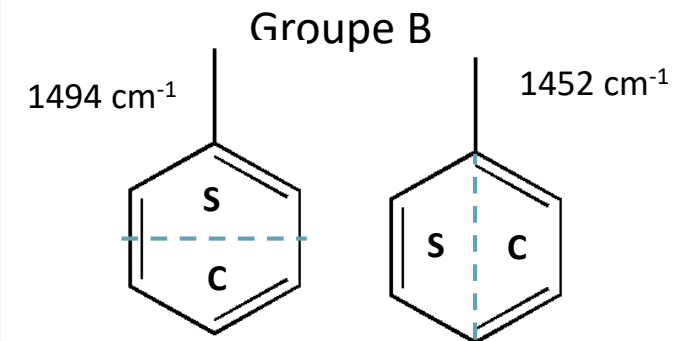


Vibrations d'élongation carbone-carbone dans les cycles benzéniques

👉 : l'orientation et la longueur des flèches sont exagérées pour la lisibilité



C : contraction **S : étirement**
 → Sens d'élongation de l'atome C



Spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier :

Quantification

Transmittance

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Absorbance

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T)$$

Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon l c$$

Uniquement dans le domaine de linéarité de la courbe $A=f(C)$

- Caractérisation des matériaux
- Applications dans l'évolution des matériaux sous stress (hydrique, thermique, radiatif)
 - ✓ Caractérisation & quantification des défauts dans les matériaux

Application : Vieillissement des polymères sous faisceaux d'ions

Evolution d'un polymère pur sous irradiation en atmosphère inerte

- Analyse des raies d'importance
- Suivi de l'évolution des absorbances en fonction de la dose

$$D = \frac{E}{m}$$



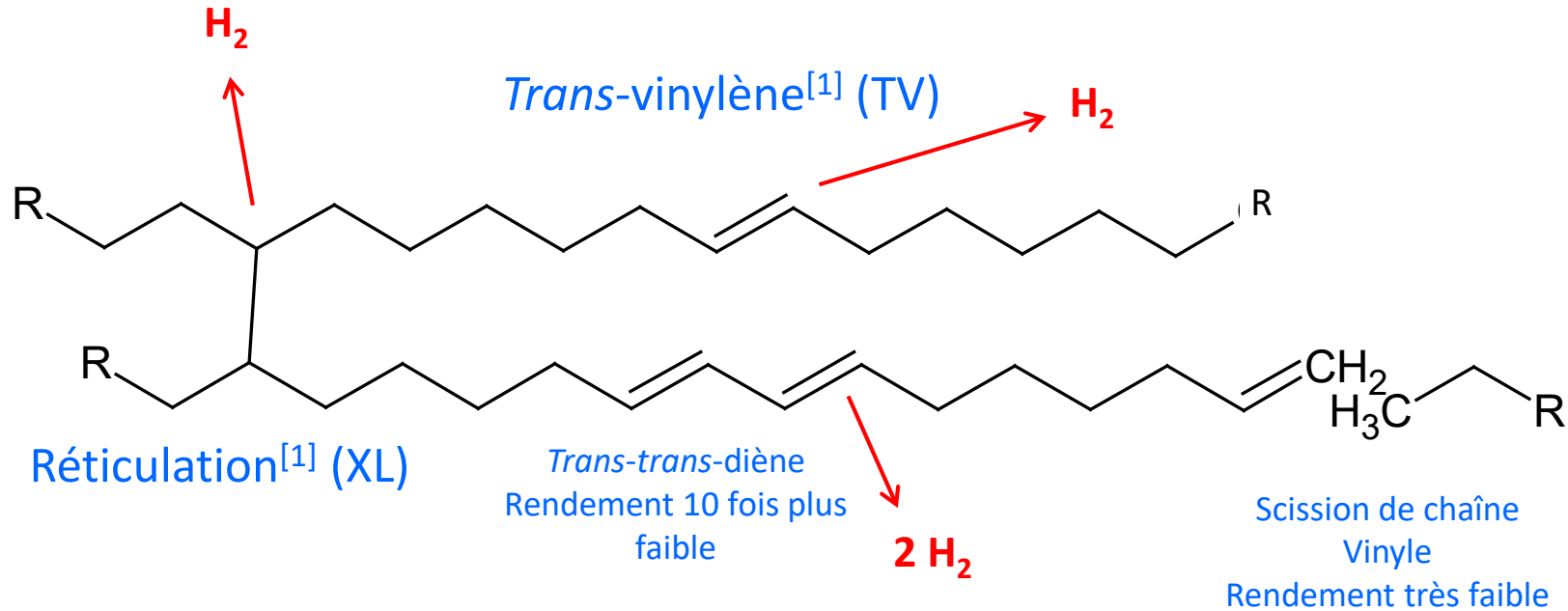
Dose d'irradiation D (Gy)
(1 Gy = 1 J/kg)

- Quantification de la stabilité sous rayonnement : rendement radiochimique de formation des défauts

Rendement radiochimique d'émission d'hydrogène (mol/J)

$$G_{H_2} = \frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta E}$$

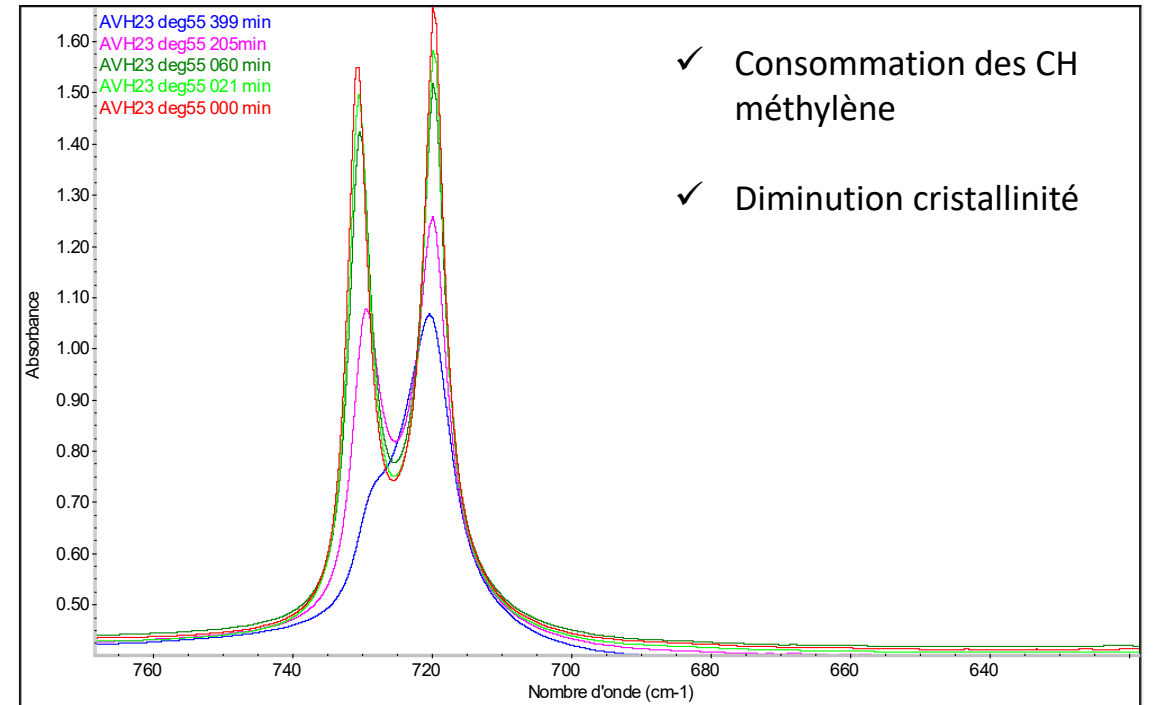
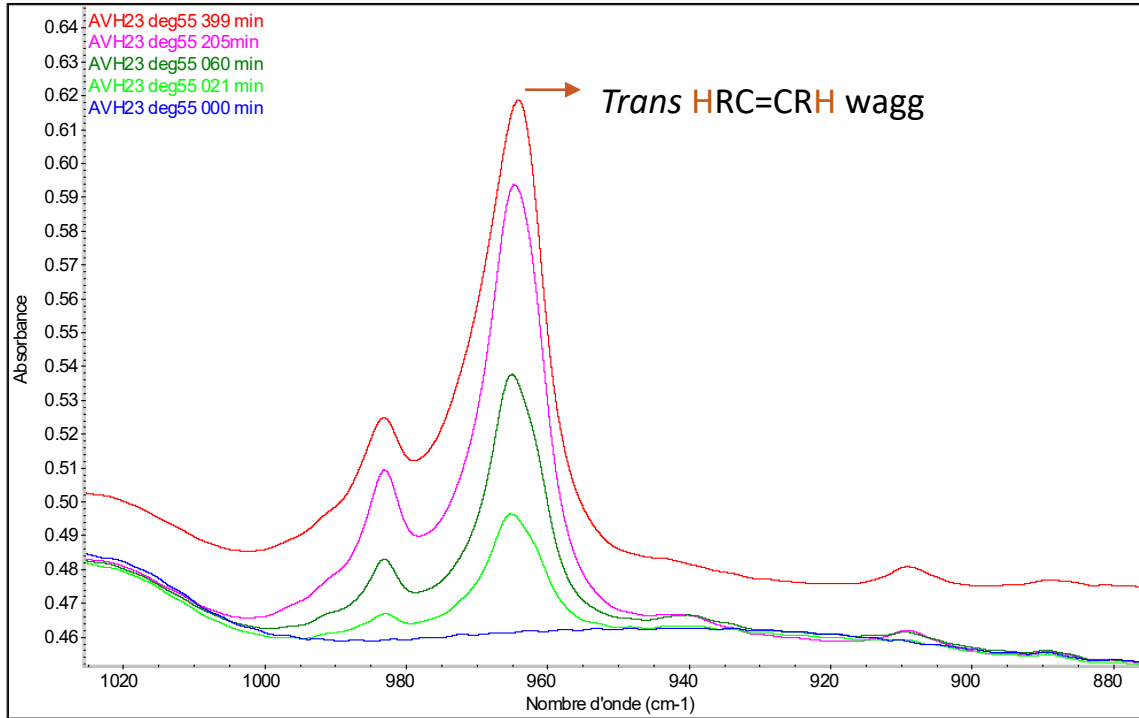
Polyéthylène irradié sous atmosphère inerte



→ H_2 : indicateur du degré de vieillissement du PE sous R.I.

A. Ventura 2013

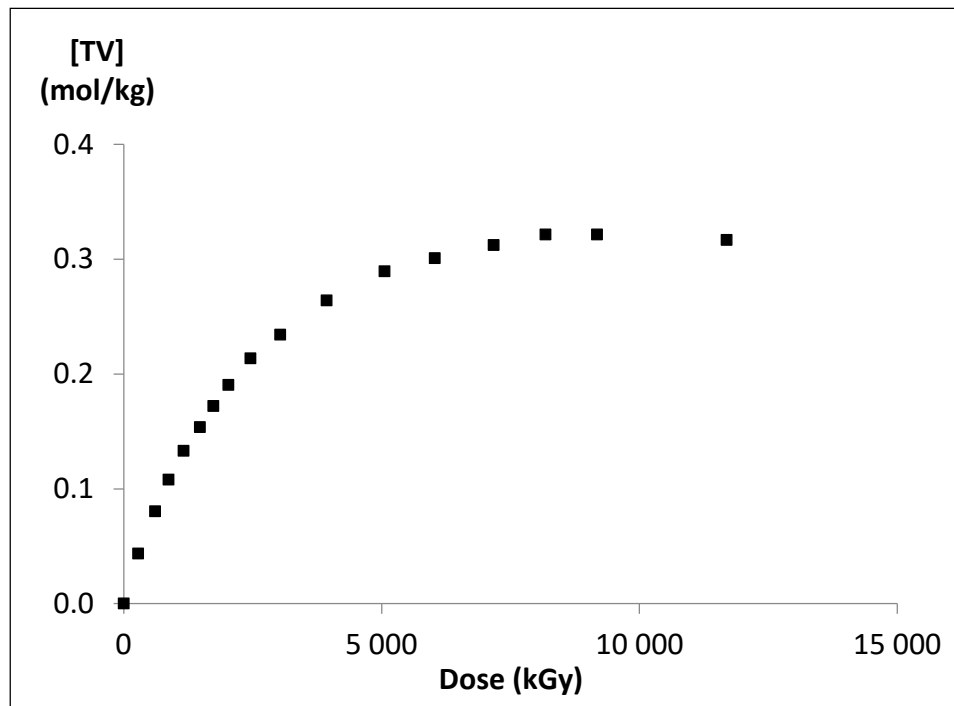
Polyéthylène sous rayonnements en atmosphère inerte



Formation de *trans*-vinylènes

A. Ventura 2013

Evolution d'un polymère irradié sous atmosphère inerte : formation de *trans*-vinylène



Insaturation *trans*-vinylène (TV) :
 Faibles doses : augmentation
 Fortes doses : saturation

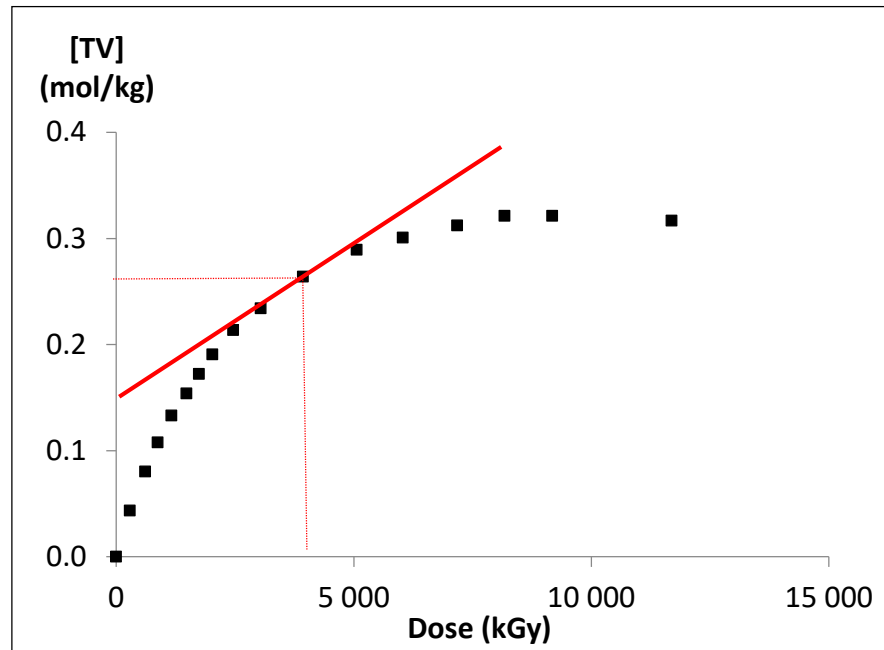
A. Ventura 2013

Quantification

Rendement radiochimique de création :

$$G_{TV} = \frac{dn_{TV}}{dE} = \frac{d[TV]}{dD}$$

→ **Dérivée** de $[TV] = f(D)$:



Sources

- Norman B. Colthup, Lawrence H. Daly, Stephen E. Wiberley; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edition, Academic Press Inc, 1990
- Francis Rouessac, Annick Rouessac; *Analyse Chimique Méthodes et techniques modernes*, 5^{eme} édition, Dunod
- Hoda Al Assaad, *Comportement sous rayonnements ionisants de collagène de type II : Etude de polypeptides modèles comme substitus du collagène en phase condensée*, Thèse de l'Université de Caen Normandie, Avril 2024
- Aude Ventura : *Polymères sous rayonnements ionisants : étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation*, Université de Caen, 2013

Profs au GANIL

Merci pour votre attention

