

ANALYSE RPE DU COPOLYMERE P(VDF-CTFE)

Dans le cadre de l'étude de la radiolyse des polymères fluorés, un copolymère p(VDF-co-CTFE) a aussi fait l'objet d'analyses RPE. La détermination de la concentration radicalaire en fonction de la dose reçue, et du temps de recuit réalisé à 100°C, a pu être effectuée suivant les conditions précédemment citées (Chapitre II, Partie II). Le copolymère p(VDF-co-CTFE) est un grade commercial de référence S2734. Il est constitué de 8 % massique de comonomère CTFE (4.56 % molaire). Sa masse molaire moyenne en nombre déterminée par chromatographie d'exclusion stérique dans du DMF est $\overline{M}_n = 98\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$.

Les signaux RPE des trois polymères irradiés sous atmosphère inerte à 150 kGy sont représentés sur la Figure 1. En premier lieu, quelle que soit la nature du produit irradié (homopolymère ou copolymère), les signaux sont centrés, sur 335,1 mT correspondant à un g global de 2,0035. L'intensité maximale obtenue dans la zone centrale du spectre est plus faible dans le cas du copolymère CTFE. La gamme spectrale est quant à elle légèrement plus étendue (de 315.5 à 350.5 mT). Ainsi, le nombre de radicaux formés dans le copolymère CTFE reste relativement proche de celui obtenu dans l'homopolymère (Tableau 1). Un rapide calcul permet d'évaluer la densité radicalaire qui est d'environ 1 radical pour 1850 motifs. La présence du comonomère CTFE ne semble donc pas affecter le rendement de formation des radicaux. Le signal du copolymère p(VDF-co-CTFE) présente en revanche une allure différente ce qui indique que la nature des radicaux formés lors de l'irradiation diffère des espèces précédemment reconnues (Chapitre II, Partie I).

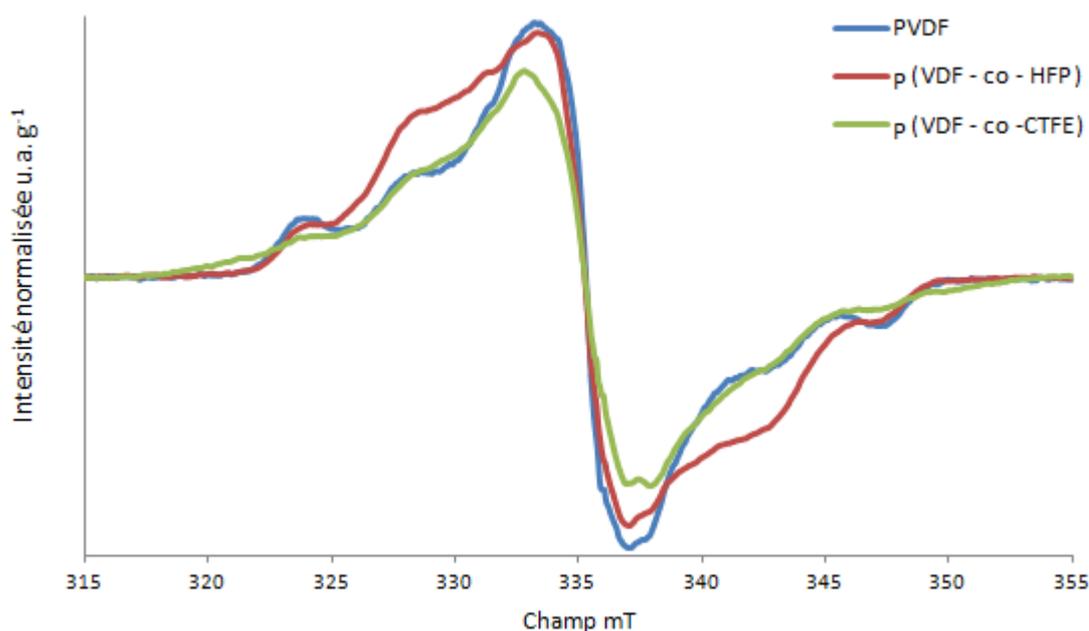


Figure 1. Spectres RPE normalisés des trois grades polymères irradiés sous argon à 150 kGy - t_0 .

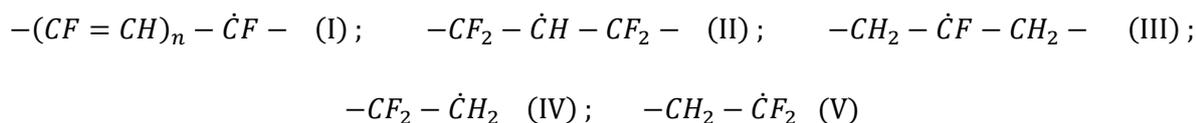
Tableau 1. Concentration radicalaire déterminée par double intégration des signaux RPE. Irradiation sous argon - 150 kGy.

Polymère	p(VDF-co-HFP)	PVDF	p(VDF-co-CTFE)
nb spin.g ⁻¹	6.47 .10 ¹⁸	5.21 10 ¹⁸	5.06 10 ¹⁸

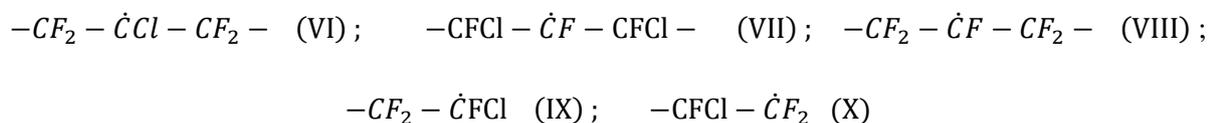
A1.1. ASPECT SIMULATION

La simulation des signaux RPE des copolymères p(VDF-co-CTFE) n'a pas encore été référencée. En outre, le nombre d'espèces susceptibles de se former est élevé. En effet, en négligeant les enchaînements irréguliers dits imparfaits se déroulant pendant la polymérisation, le nombre de radicaux de structure différente s'élève à 17 et peuvent être classés en trois groupes :

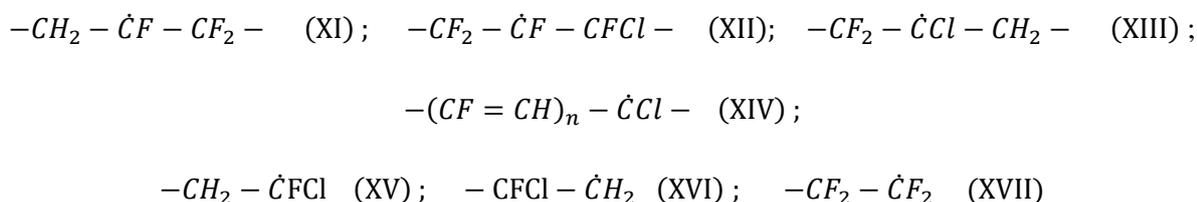
- les radicaux issus des enchaînements VDF-VDF



- les espèces issues des enchaînements CTFE-CTFE



- enfin, les espèces issues des enchaînements VDF-CTFE (et qui ne sont pas déjà nommées dans le groupe précédent)



Seul le signal de l'homopolymère PCTFE irradié a été étudié par Hill et al.¹ au cours de cette dernière décennie. Quatre espèces radicalaires ont été utilisées pour réaliser la simulation. Il s'agissait des radicaux (VI), (VII), (IX) et (X). Bien que l'homopolymère ne contienne pas de groupement CH₂, ces travaux pourraient être une base solide dans la détermination des paramètres nécessaires à la simulation des signaux des radicaux chlorés. Un manque de données spectroscopiques relatives aux constantes associées au chlore est en effet une limite au développement du modèle et la littérature ne permet malheureusement pas d'identifier ces valeurs.

Les paramètres de simulation des quatre radicaux issus de la radiolyse du PCTFE ne sont pas répertoriés. Il est donc nécessaire de reproduire la même démarche mise en œuvre pour estimer les paramètres nécessaires à la simulation du signal RPE de l'homopolymère.

Rappelons que les constantes de couplages peuvent être estimées par le rapport des densités électroniques portées par les atomes d'hydrogène et de fluor car leur rapports gyromagnétiques sont relativement proches ($2.67 \cdot 10^8$ and $2.518 \cdot 10^8$ rad.T⁻¹.s⁻¹ respectivement). Le rapport gyromagnétique du Chlore est quant à lui de $2,62 \cdot 10^7$ rad.s⁻¹.T⁻¹, c'est-à-dire 10 fois plus faible. Ainsi, l'ordre de grandeur des constantes de couplage hyperfines du chlore peut être estimé par le rapport des densités électroniques affecté d'un facteur 10 tel que :

$$\frac{a_F}{a_{Cl}} \approx 10 \cdot \frac{\rho_F}{\rho_{Cl}} \quad \text{ou} \quad \frac{a_H}{a_{Cl}} \approx 10 \cdot \frac{\rho_H}{\rho_{Cl}}$$

De plus, l'électronégativité χ de chaque élément permet d'évaluer la force d'attraction de l'électron libre par les atomes environnants. Elle est respectivement de 3.98, 3.16 et de 2.2 pour le fluor, le chlore et l'hydrogène. Ainsi, la distribution de la densité électronique sur un radical donné peut être établie par des comparaisons simples. A titre d'exemple, les constantes de couplage du radical (VII) peuvent être estimées à partir du radical perfluoré associé dont les valeurs des constantes hyperfines sont connues ($a_{\alpha_{1F}} = (9.0 \pm 0.5)$ mT et $a_{\beta_{4F}} = (3.0 \pm 0.3)$ mT). Le remplacement de 2 atomes de fluor en position β par des atomes de chlore conduit à l'apparition d'un déséquilibre dans la répartition du nuage électronique (Figure 2). Les 2 atomes de chlore en position β sont moins attracteurs. Ainsi la délocalisation de l'électron sur les atomes de fluor est plus élevée. Il en résulte une augmentation des constantes de couplage des atomes de fluor notamment en position β où l'on peut s'attendre à avoir une valeur de $a_{\beta_{2F}} > 3.0$ mT.



Figure 2. Schématisation de l'attraction de l'électron libre du radical par les atomes environnants.

Le nuage électronique sur une position β est réparti de façon homogène entre les deux atomes de fluor d'électronégativité identique :

$$\rho_F = \frac{\chi_F}{\chi_F + \chi_F} = \frac{1}{2}$$

Si on remplace un F par un Cl, la densité électronique sur le Cl est :

$$\rho_{Cl} = \frac{\chi_{Cl}}{\chi_{Cl} + \chi_F} = \frac{3.16}{3.16 + 3.98} \approx \frac{3}{7}$$

Les 2 x 3.0 mT de chaque groupement CF₂ sont désormais répartis avec les coefficients 3/7 pour le Cl et 4/7 pour le F.

$$a_F(CFCl) = \frac{4}{7} \cdot 2a_F(CF_2) \quad \text{et} \quad a_{Cl}(CFCl) = \frac{3}{7} \cdot 2a_F(CF_2) \cdot \frac{1}{10}$$

On peut donc déduire les valeurs approchées des constantes de couplage hyperfines en position β telles que : $a_{\beta(2F)} \approx 3.5$ mT et $a_{\beta(Cl)} \approx 0.25$ mT. Bien que ces valeurs ne soient qu'approchées, elles constituent une base solide pour la simulation.

Cependant, si l'on souhaite incorporer chacune des 17 espèces dans le modèle de simulation, le risque de perdre la pertinence physique est accru car les paramètres de simulation sont au mieux approchés (suivant la méthode précédente) et non pas connus de façon précise. Il est donc nécessaire de limiter le nombre de radicaux à simuler. Pour cela, l'étude de l'enchaînement des motifs constitutifs de la chaîne macromoléculaire peut généralement permettre de discriminer les espèces radicalaires dont la structure initiale est représentée en très faible proportion. Des analyses RMN ont donc été réalisées sur l'échantillon de référence. Les spectres RMN du ¹⁹F découplé proton sont les plus pertinents ; le spectre relatif au p(VDF-co-CTFE) est représenté sur la figure suivante. L'attribution des pics est basée sur les travaux de Murasheva et al.² qui, dès 1979, ont pu déterminer les séquences d'enchaînement de copolymères VDF-CTFE en s'appuyant sur des relations simples. Leurs travaux ont ensuite été repris et complétés par plusieurs auteurs.³⁻⁷

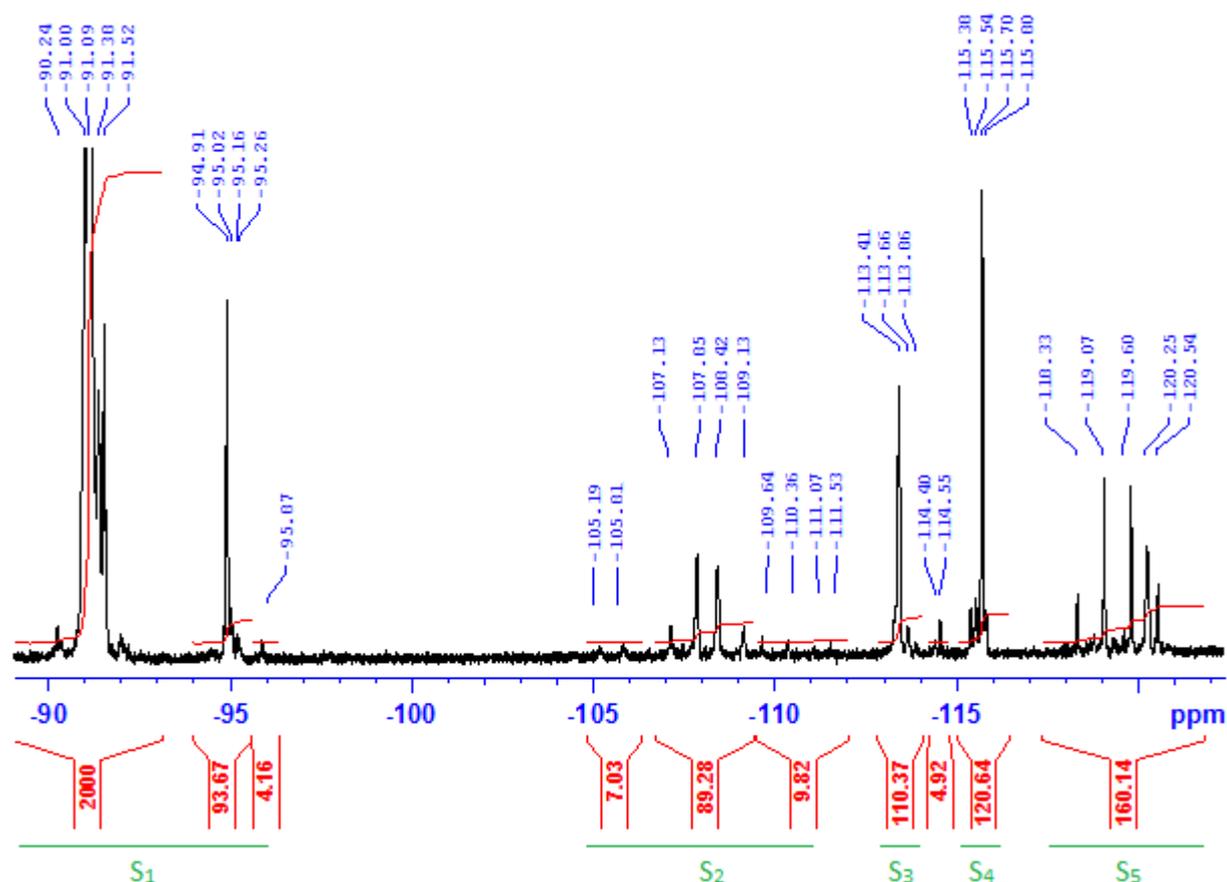


Figure 3. Spectre RMN ^{19}F découplé proton du p(VDF-co-CTFE) S2734 - Solvant : acétone ; Normalisation à -113.4 ppm.

L'ensemble des pics caractéristiques du copolymère est rassemblé dans le Tableau 2.

Tableau 2. Récapitulatif des pics RMN ^{19}F caractéristiques du p(VDF-co-CTFE).

δ (ppm)	Assignement	Ref	Zone	Intégrale
-91.0 à -91.5	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>a</i>		
-94.9 à -95.3	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>b</i>	S ₁	2097.8
-95.87	$\text{H-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>c</i>		
-105.1 à -105.8	$\text{CF}_2\text{-CFCl-CF}_2\text{-CFCl-CF}_2$	<i>d</i>		
-107.1 à -109.2	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl}$	<i>e</i>	S ₂	106.13
-109.6 à -111.6	$\text{CF}_2\text{-CFCl-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2$	<i>f</i>		
-113.2 à -113.9	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$	<i>g</i>	S ₃	110.37
-114.4	Présent dans PVDF	<i>h</i>		4.92
-115.3 à -115.8	$\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$	<i>i</i>	S ₄	120.64
-118.3; -119.07; -119.8; -120.54	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2$	<i>j</i>	S ₅	160.14
-120.25	$\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-CH}_2\text{-CF}_2$	<i>k</i>		
-135.8	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CFCl-CF}_2\text{-CH}_2$	<i>l</i>	S ₆	2.45

Les zones S_i permettent la détermination de la fraction molaire de VDF selon la formule suivante² :

$$\frac{n_{VDF}}{n_{VDF} + n_{CTFE}} = \frac{S_1 + S_2 + 3S_3 - S_4}{S_5 + S_6 + 2(S_4 - S_3)} \cdot \frac{3}{2}$$

La fraction molaire en CTFE déduite est de 4.8 % contre 4.56 % théorique. (Les imprécisions d'intégration suffisent à expliquer cette différence.) Le point intéressant de ce spectre réside dans le fait que les intégrales relatives aux séquences faisant intervenir le motif CTFE sont du même ordre de grandeur que celles relatives aux enchaînements irréguliers d'unités VDF. Néanmoins, cette faible teneur a un impact très important sur le spectre RPE obtenu, la seule intégration dans le modèle de simulation des 5 espèces radicalaires relatives au PVDF ne permettant pas de simuler dans sa totalité le spectre RPE du copolymère p(VDF-co-CTFE). Ainsi, bien que présent en faible proportion, la contribution des espèces radicalaires dérivées de la radiolyse des motifs CTFE ne peut être négligée.

Les signaux RMN de faibles intensités présentent néanmoins un certain intérêt car ils permettent l'élimination des espèces radicalaires dont les enchaînements qui les forment sont peu nombreux. En effet, les enchaînements de motif CTFE-CTFE sont peu représentés (comparaison des massifs *d* et *f* à *e*). Il en est de même pour les enchaînements irréguliers entre motifs CTFE-CTFE et VDF-CTFE pour lesquels on ne distingue pas de pics sur les zones attendues.⁵ Ainsi les espèces VI et VII peuvent être éliminées. Le radical polyènyle (XIV) peut aussi être éliminé car sa contribution est déjà intégrée à travers la simulation du radical polyènyle relatif au PVDF (I) comme l'avait démontré Onishi et al.⁸

Cependant, l'étude du spectre RMN ne permet pas de sélectionner, selon une base solide, un nombre suffisamment faible d'espèces à simuler. D'autres considérations doivent être prises en compte, mais à ce jour trop d'incertitudes subsistent pour déterminer clairement les espèces formées lors de la radiolyse du p(VDF-co-CTFE). La quantification totale des radicaux est néanmoins possible et les effets des conditions d'irradiation peuvent être étudiés.

A1.2. EFFET DE LA DOSE

L'évolution de la concentration en radicaux en fonction de la dose d'irradiation pour le copolymère p(VDF-co-CTFE) est représentée (Figure 4a). Comme dans le cas du PVDF et du p(VDF-co-HFP), la concentration augmente en fonction de la dose jusqu'à une valeur limite. Le palier est aussi atteint à partir de 150 kGy mais la proportion de chaque espèce continue à évoluer lorsque la dose augmente. La Figure 4b montre sans ambiguïté une augmentation de la proportion

des radicaux polyényles avec la dose. La forme du signal tend en effet vers un large singulet et les structures hyperfines des autres massifs sont de plus en plus masquées sous ce signal. Ce phénomène est commun aux trois grades polymères et peut en fait être étendu à tout polymère pouvant conduire à la formation de structures insaturées conjuguées comme l'ont démontré Onishi et al.⁸ L'allure des spectres aux fortes doses (300 et 500 kGy) devient relativement proche. Il semble donc que la concentration relative de chaque espèce ne varie pas de façon significative entre ces deux doses. La concentration en radicaux totale obtenue au palier est du même ordre que celle du PVDF ($5 \cdot 10^{18}$ spin.g⁻¹), mais inférieure à celle déterminée pour le copolymère p(VDF-co-HFP). A l'inverse du p(VDF-co-HFP), le comonomère CTFE ne semble pas conduire à des radicaux présentant une stabilité bien supérieure à celle des radicaux dérivés de l'unité VDF.

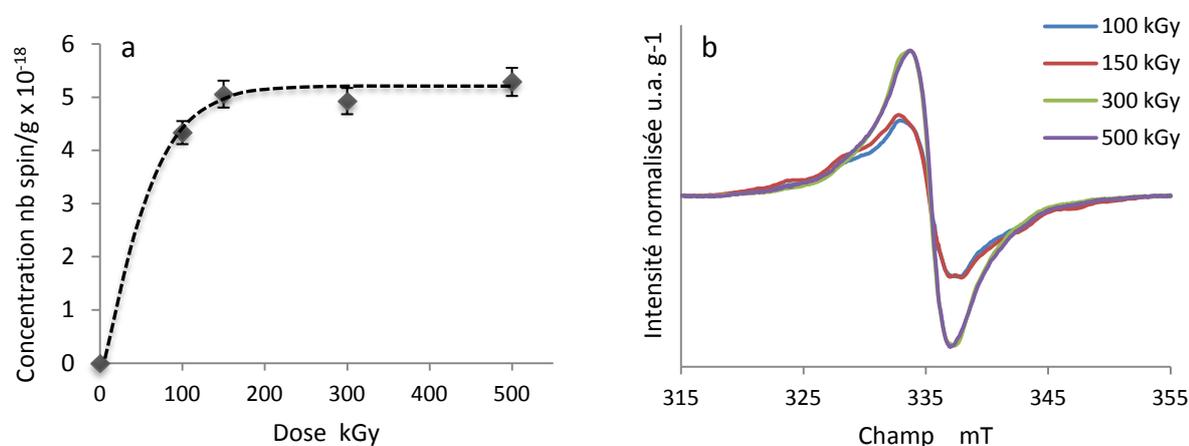


Figure 4. a) Evolution de la concentration en radicaux dans le copolymère p(VDF-co-CTFE) en fonction de la dose. Irradiation sous argon - Mesure à la fin de l'irradiation à t_0 . b) Allure des spectres correspondants.

A1.3. EFFET DU RECUIT

La concentration radicalaire ainsi que la répartition de chaque espèce sont fortement affectées par un recuit comme peut en témoigner la Figure 5a. L'allure des spectres ainsi que leur intensité relative varient avec la durée de recuit. La Figure 5b montre de façon quantitative la décroissance du nombre de radicaux en fonction de la durée de recuit à 100 °C pour des doses de 150 et 300 kGy. Une diminution rapide de la concentration est observée au cours des premières minutes de recuit. Ensuite la vitesse de décroissance est relativement faible et l'évolution de la concentration peut s'apparenter à un palier pour les valeurs de dose d'irradiation testée. En revanche, la quantité résiduelle de radicaux mesurée aux temps de recuit longs est plus importante pour la dose initiale d'irradiation élevée. Comme il a été montré pour les autres grades polymères, ce phénomène est dû à un degré de réticulation de la matrice plus élevé aux doses fortes. Klimova et al.^{9,10} ont en effet montré que la stabilité des radicaux augmente lorsque le degré de réticulation devient plus important.

Ceci est lié au fait que les réactions de terminaison sont d'autant moins favorisées que le degré de réticulation est important. Pour une dose initiale de 300 kGy, le nombre de radicaux résiduels après recuit est 2,4 fois plus élevé qu'à 150 kGy. En outre, si la température de recuit est supérieure à la température de fusion, tous les radicaux sont consommés et ceci quelle que soit la dose d'irradiation. Ainsi, la localisation des radicaux résiduels ne peut encore être clairement élucidée (phase amorphe vs phase cristalline). L'augmentation de la quantité résiduelle après recuit laisse à penser, en premier lieu, que les radicaux se localisent dans la phase amorphe réticulée. Leur réaction totale après la fusion des cristaux suggère aussi que la stabilité des radicaux est intimement liée à la phase cristalline. Aymes-Chodur et al ont d'ailleurs suggéré que les radicaux stables étaient localisés à l'interface des phases amorphe et cristalline.¹⁷ Cette hypothèse est cependant peu probable car les mouvements de chaînes liées aux relaxations de l'interphase cristal-amorphe se produisent aux alentours de 10°C tandis que le "premelting" en surface des lamelles a lieu généralement autour de 75 °C.¹¹⁻¹³ Komaki et al.¹⁴ ont quant à eux suggéré que les radicaux stables localisés dans la phase cristalline diffusent vers la phase amorphe pour réagir. Des expériences supplémentaires sont toutefois requises pour lever toute ambiguïté sur la localisation des espèces stables à 100 °C.

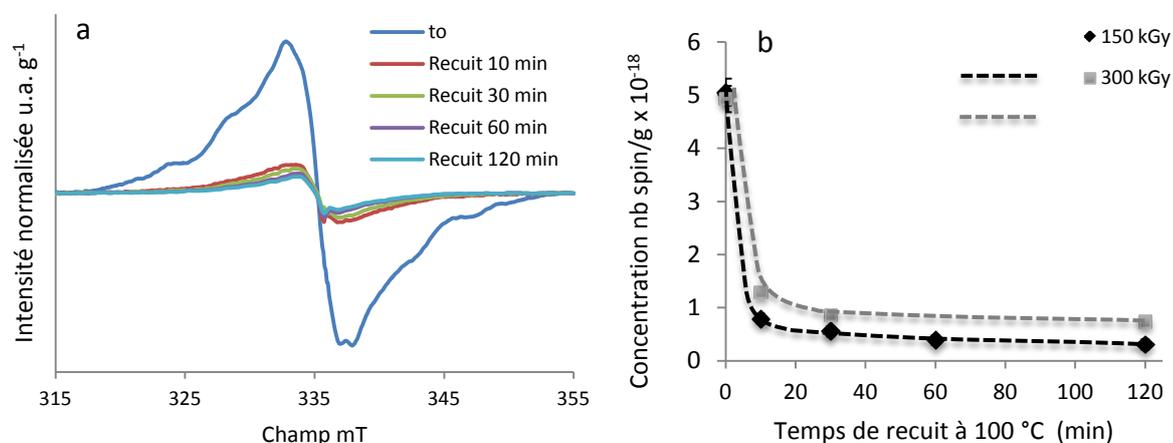


Figure 5. a) Evolution du spectre RPE du p(VDF-co-CTFE) irradié à 150 kGy sous argon en fonction de la durée de recuit à 100°C . b) Evolution de la concentration radicalaire en fonction de la durée de recuit suivant différentes doses d'irradiation.

ANNEXE 2 - REACTIVITE DES RADICAUX SOUS AIR

A2.1. ETUDE PRELIMINAIRE

Le devenir des radicaux stables alkyles ou polyényles lorsqu'ils sont mis au contact de l'oxygène de l'air a été étudié pour les différentes matrices polymères. Cette voie a tout d'abord été envisagée afin d'évaluer la stabilité des radicaux en s'affranchissant d'un maintien sous atmosphère inerte. Les spectres RPE ont été enregistrés après la mise sous air d'échantillons irradiés. L'évolution de la concentration en radicaux en fonction du temps a aussi été suivie, les échantillons étant maintenus au contact de l'air à la température ambiante.

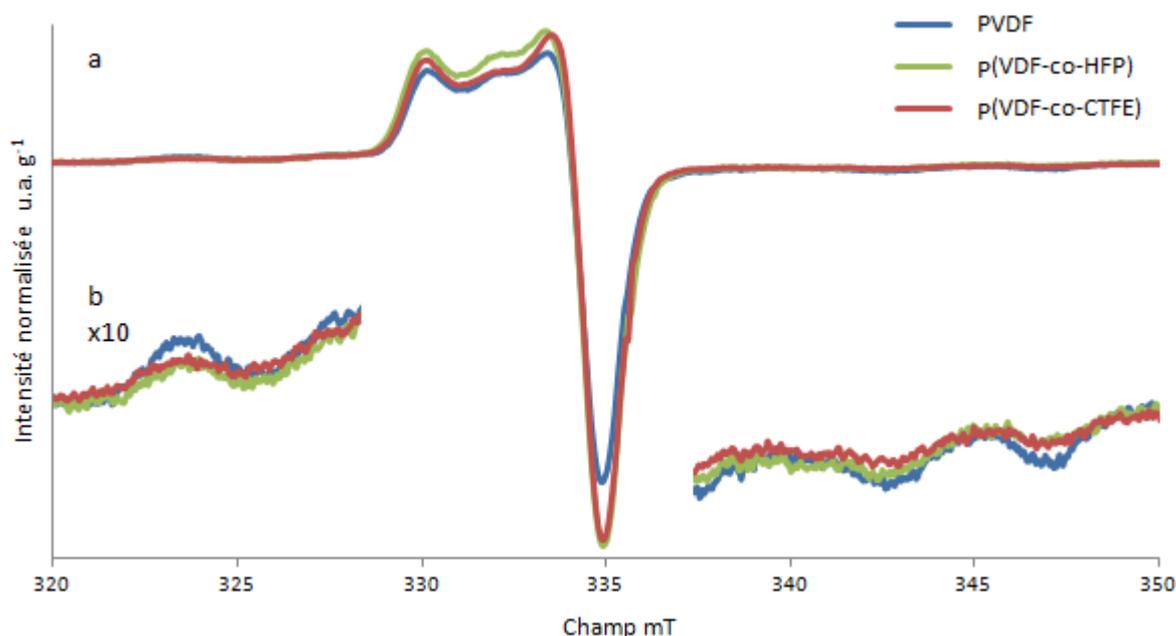


Figure 6. a) Spectres RPE d'échantillons irradiés sous argon à 150 kGy et mis au contact de l'oxygène de l'air pendant 10 minutes à température ambiante. b) Echelle x10. Mesure à 255K.

La Figure 6a montre le changement fondamental de l'allure des spectres RPE. Quelle que soit le grade polymère, les spectres RPE présentent une dissymétrie caractéristique des radicaux peroxydes ROO^\bullet .¹⁵⁻²¹ De plus, l'allure de chacun des trois spectres est très proche. Ceci indique que la majorité des espèces radicalaires en présence sont de même nature. La réaction de conversion des radicaux alkyles en radicaux peroxyde a pu être qualifiée de rapide.¹⁶ Toutefois il subsiste des espèces non converties comme en témoigne la Figure 6.b qui montre la présence de structures hyperfines indépendantes des radicaux peroxydes sur les bords des spectres. Ces espèces doivent être localisées dans des zones imperméables à l'oxygène telles que les cristallites¹⁷ et sont en faible quantité. Ces

résultats différent de ceux énoncés par Aymes-Chodur et al.¹⁷ qui ont conclu que la réaction de conversion $R^\circ + O_2 \rightarrow ROO^\circ$ était négligeable dans le cas du PVDF lorsque l'irradiation était réalisée directement sous air. Les spectres RPE qu'ils présentent sont néanmoins différents et la contribution des radicaux non oxydés est clairement plus importante. D'ailleurs, si l'on se réfère à la Figure 6b, on retrouve aisément les lignes caractéristiques du double quintet associé au radical $-CF_2-CH^\circ-CF_2-$ mais leur proportion restent globalement trop faible pour être quantifiée. Néanmoins, l'accès à la concentration globale de toutes les espèces est possible (Tableau 3).

Tableau 3. Diminution de la concentration radicalaire après mise au contact l'air à T_a .

nb spin/g x10 ⁻¹⁸	PVDF	p(VDF-co-HFP)	p(VDF-co-CTFE)
Avant mise au contact de l'air	5.0	6.0	4.9
En présence d'air 10 min	4.2	4.7	3.7

Une diminution entre 15 et 25% est observée et est plus prononcée pour les copolymères. Une grande majorité des radicaux alkyle et polyényle est donc rapidement convertie en radicaux ROO° alors que 15 à 25% d'espèces radicalaires présentes au préalable ont disparu pour conduire à la formation de peroxyde ou d'hydropéroxyde.

Les valeurs de pertes dues à l'exposition sous air sont légèrement plus faibles que celles évoquées par Kuzuya et al.²² qui étaient de l'ordre de 30 à 40% pour la plupart des polymères. La différence observée suivant la nature de la matrice n'a pas fait l'objet d'une recherche plus avancée. Notons cependant qu'elle peut être due à de multiples facteurs tels que la cristallinité (zone imperméables à O_2) ou la mobilité des chaînes (diffusion de l'oxygène). La stabilité intrinsèque des radicaux semble quant à elle, ne pas être un facteur déterminant puisque la quantité résiduelle des radicaux alkyle ou polyényle après la mise sous air est très faible au regard de celle des radicaux peroxyde.

A2.2. STABILITE DES RADICAUX PEROXYDES EN FONCTION DU TEMPS

La décroissance de la quantité de radicaux mis au contact de l'air à température ambiante en fonction du temps est représentée sur la Figure 7.a. En premier lieu, une diminution rapide de la concentration est observée. Ceci conforte les premières mesures présentées dans la partie précédente. Ensuite, pour des temps relativement longs, la concentration en radicaux peroxyde continue de diminuer, telle que seulement une dizaine de pourcents de la quantité initiale (avant mise au contact de l'air) ne subsiste. Elle est de 15 % pour les copolymères et de 20 % pour le PVDF. Ces valeurs

sont du même ordre de grandeur que celles obtenues après une heure de recuit à 100°C sous atmosphère inerte. Ainsi, les radicaux peroxyde sont plus réactifs que leurs homologues non oxydés.

Pour aller plus loin, la part des radicaux non oxydés étant relativement faible (Figure 6. a et b), la différenciation entre radicaux alkyle et peroxyde peut être négligée. Il est donc possible de considérer que les équations de réaction principales sont :



Si l'on tient compte du fait que les échantillons sont saturés en oxygène et que la part des radicaux alkyles est très faible devant la contribution des espèces peroxyde, on peut faire l'hypothèse d'un état quasi stationnaire relatif aux radicaux R° . Ainsi la vitesse de formation des radicaux R° suivant la réaction 2 (équivalent à la consommation des radicaux ROO°) est équivalente à la vitesse de consommation des radicaux R° suivant la réaction (3) (équivalent à l'obtention de radicaux ROO°). Ainsi, le mécanisme de réaction des radicaux ROO° peut être approximé à la consommation selon la réaction (1) dont la cinétique peut être mise en équation suivant une loi d'ordre 2 et basée sur la diffusion (équation de Smoluchowski).¹⁷ Une bonne corrélation est observée comme en témoigne la Figure 7. b.

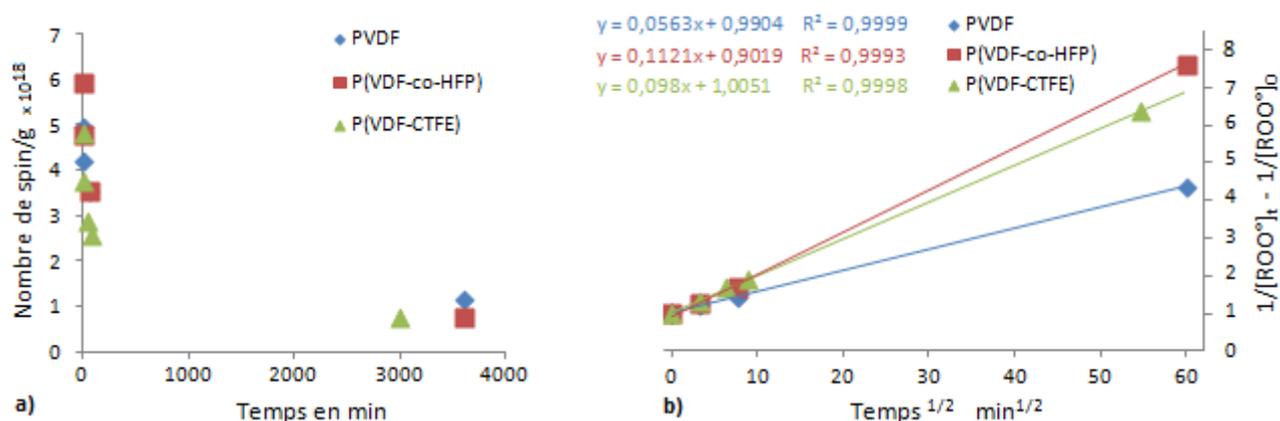


Figure 7. a) Représentation de l'évolution de la concentration radicalaire en fonction du temps à température ambiante et au contact de l'air. b) Cinétique de décroissance de la quantité de radicaux interprétée suivant l'équation de Smoluchowski.¹⁷

L'équation de Smoluchowski, généralement utilisée pour les modèles où la réaction entre espèces est fonction de leur diffusion peut être exprimée telle que :¹⁷

$$\frac{1}{[R^\circ]_t} - \frac{1}{[R^\circ]_0} = 4\pi r_0 D \cdot \left(1 + \frac{2r_0}{\sqrt{\pi D t}}\right) \cdot t$$

Avec $[R^\circ]_t$ et $[R^\circ]_0$ les concentrations en radicaux à l'instant t et initiale respectivement, r_0 la distance minimale entre 2 radicaux permettant leur réaction, et D leur coefficient de diffusion. Pour un coefficient de diffusion très faible, l'équation peut être simplifiée et mise sous la forme :

$$\frac{1}{[R^\circ]_t} - \frac{1}{[R^\circ]_0} \approx 8r_0 D \cdot \sqrt{\pi D t}$$

Si l'on compare grossièrement les pentes obtenues sur la Figure 7. b, proportionnelles aux coefficients de diffusion des radicaux, les valeurs obtenues pour les copolymères sont très proches tandis que l'homopolymère se distingue par une cinétique de consommation plus faible. Ceci semble en bon accord avec les propriétés initiales des copolymères, pour lesquels la présence du comonomère conduit à la plastification de la matrice, et donc à une augmentation de la mobilité.²³ Ces résultats préliminaires nécessiteraient bien évidemment d'être complétées afin de statuer sur l'influence de la structure chimique des polymères sur la vitesse de consommation des radicaux. L'étude des radicaux peroxyde et des structures qu'ils engendrent présente néanmoins un intérêt particulier. En effet, la formation de ponts peroxyde ou de fonctions hydroperoxyde constitue une voie intéressante pour une postmodification de la matrice dans laquelle ils sont présents.²⁴ Ces espèces sont potentiellement réactivables par voie thermique ou processus redox, et constituent ainsi une méthode de stockage des radicaux. Néanmoins, la nécessité d'une activation supplémentaire nous a conduits à écarter cette voie dans l'optique de la modification de matériaux macroporeux de type membrane.

ANNEXE 3 - ANALYSE RPE D'ÉCHANTILLONS IRRADIÉS EN PRESENCE DE TAIC

Le bénéfice apporté par l'insertion d'un agent réticulant a été démontré sans ambiguïté en termes d'amélioration des propriétés macroscopiques. Il était donc intéressant de déterminer si le TAIC avait aussi une influence sur la quantité de radicaux générés dans la matrice et disponibles pour amorcer la polymérisation d'un monomère ajouté dans un second temps (stratégie pré-irradiation). En ce sens, des mesures RPE ont été réalisées sur des échantillons contenant 10 wt% de TAIC et irradiés à 150 kGy sous argon (Figure 8).

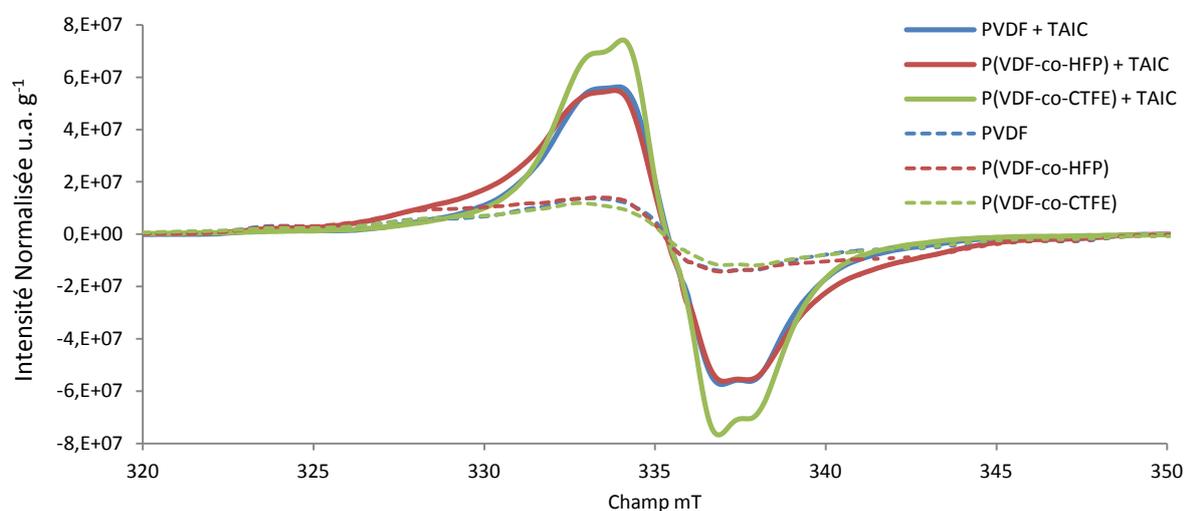


Figure 8. Spectres RPE des différents grades polymères contenant 10 wt% de TAIC et irradiés à 150 kGy sous argon. Les spectres obtenus pour les mêmes grades polymères sans TAIC irradiés dans les mêmes conditions sont rappelés en pointillés.

Cette figure révèle plusieurs points intéressants. Le premier concerne la forme des signaux qui est dominée par un massif important occupant le centre du spectre et ceci, quelle que soit la matrice polymère. La présence de TAIC modifie donc la nature des radicaux formés lors de l'irradiation. De plus, l'étude de la réponse RPE du TAIC irradié seul dans les mêmes conditions (Figure 9) montre que les spectres correspondant au mélange polymère-TAIC ne peuvent être obtenus par la somme pondérée de chacune des contributions des polymères et du TAIC. Ceci signifie que les radicaux formés dans le mélange polymère-TAIC sont singuliers.

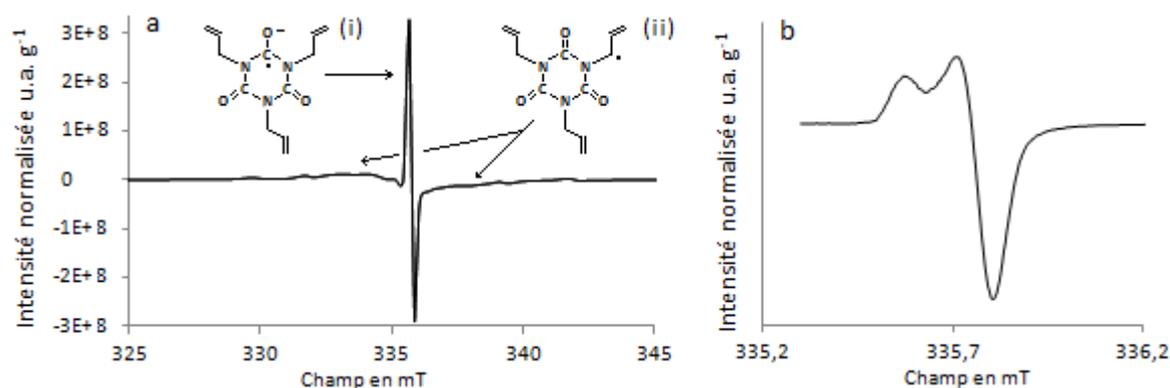


Figure 9. a) Spectre RPE du TAIC irradié à 150 kGy sous argon, 1024 pts de mesure répartis sur 40 mT et espèces radicalaires associées selon ref 25 ; (b) Zoom sur la partie centrale, 512 pts de mesure répartis sur 10 mT.

Par ailleurs, Forstythe et al.²⁵ ont étudié le spectre du TAIC irradié sous gamma. Ils ont proposé l'identification de deux espèces radicalaires. Le fin singulet central (Figure 9.a) représente la contribution du radical anion carbonyle (i) tandis que les structures secondaires de part et d'autre du singulet pouvaient être assignées au radical allyle (ii), le second étant formé à partir du premier par un mécanisme photolytique et thermique. Le singulet est en fait un signal dissymétrique (Figure 9. b) ce qui semble plus plausible au regard de la nature du radical. Les spectres RPE obtenus pour les mélanges {polymère + TAIC} sont néanmoins trop complexes pour permettre de retrouver les espèces radicalaires qui les composent.

Le second point concerne l'augmentation de la concentration en radicaux lorsque les matrices sont irradiées en présence de 10 wt% de TAIC. Un gain significatif de la quantité de radicaux par gramme de polymère de 50 % à 85 % est en effet observé (Figure 10.a). L'augmentation de la quantité de radicaux stable avait déjà été observée dans le cas du PTFE contenant un agent réticulant.²⁶ La stabilité des radicaux dans la phase amorphe réticulée est augmentée, les chaînes ayant une mobilité réduite. L'augmentation de la concentration en radicaux est plus importante dans le cas des copolymères et peut s'expliquer par leur plus faible taux de cristallinité (le TAIC n'étant pas présent dans la phase cristalline). De plus, l'étude de l'effet du recuit à 100 °C conforte la dépendance de la stabilité des radicaux en fonction de la mobilité macromoléculaire. La quantité résiduelle de radicaux après un recuit d'une heure à 100 °C est en effet beaucoup plus importante lorsque les matrices sont hautement et densément réticulées. (Figure 10.b)

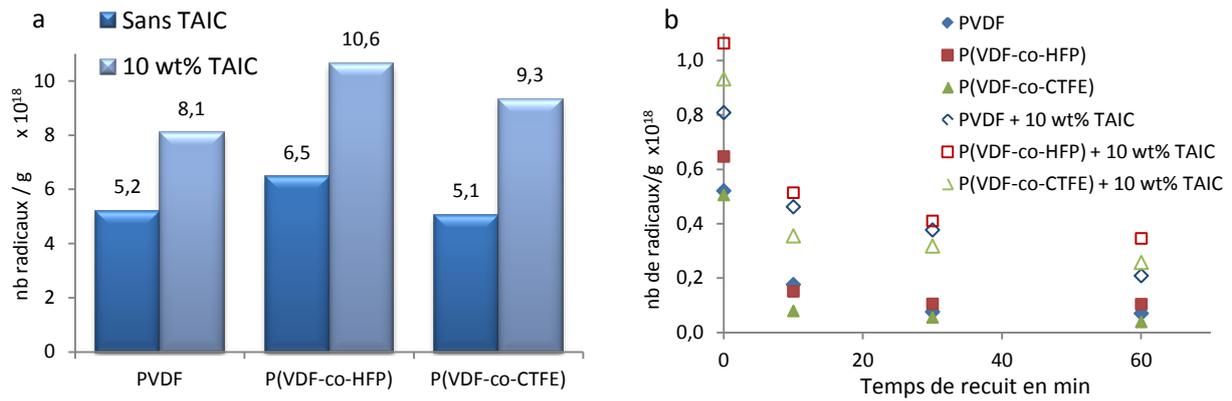


Figure 10. a) Concentration radicalaire en fonction du type de matrice et de la présence de TAIC. b) Evolution de la concentration radicalaire en fonction de la durée de recuit sous atmosphère inerte à 100 °C.

L'introduction du TAIC permet donc la combinaison d'excellentes propriétés macroscopiques et une augmentation significative du nombre de radicaux résiduels, ceux-ci pouvant jouer le rôle d'amorceur de polymérisation vis à vis d'un monomère ajouté dans un second temps. Leur mobilité serait néanmoins réduite étant donné la densité de réticulation élevée produite par un tel système.

ANNEXE 4 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE D'IRRADIATION

L'atmosphère d'irradiation, du point de vue industriel, est un paramètre d'étude capital puisque une irradiation sous atmosphère inerte nécessite une structure et des équipements supplémentaires et reste difficilement applicable pour le traitement de volumes importants. La possibilité de s'affranchir de telles conditions représente donc un enjeu majeur. Dans cette optique, une étude a été menée en parallèle afin de déterminer l'impact de l'oxygène de l'air pendant l'irradiation. Les principales propriétés étudiées sont les propriétés mécaniques, le comportement en milieu solvant ainsi que la densité de réticulation obtenue à partir de mesures rhéologiques. La dose choisie pour cette étude est de 150 kGy et le traitement des échantillons est identique à celui précédemment présenté. Les échantillons subissent un recuit d'une heure à 100°C. La comparaison est réalisée pour les trois grades et est aussi étendue au cas des polymères contenant 13 wt% de TAIC.

A4.1. EVOLUTION DES PROPRIETES MECANIQUES EN TRACTION

Les valeurs des principaux paramètres obtenus en traction sont présentées (Tableau 4). Les mesures ne montrent pas de variations significatives de la tenue mécanique selon l'atmosphère d'irradiation. En effet, bien qu'une légère augmentation du module soit observée lorsque les polymères sont irradiés sous air, les variations restent comprises dans le domaine d'incertitude pour les trois grades. De la même façon, les contraintes à rupture évoluent peu. On retrouve ce même comportement en présence de TAIC. Seule l'énergie à rupture semble être légèrement affectée et traduit une diminution de l'allongement à rupture. Cette diminution est de faible amplitude lorsqu'aucun agent réticulant n'est incorporé. (Le copolymère p(VDF-co-HFP) présente un allongement à rupture assez dispersé et essentiellement fonction de la propagation de la striction le long de l'échantillon). En présence de TAIC, on retrouve cette diminution d'énergie à rupture.

La présence d'oxygène lors de l'irradiation n'influe donc pas sur la rigidité et la résistance des matériaux. Une certaine fragilisation peut toutefois être observée en raison d'une diminution de l'allongement à rupture. Cependant, cette modification n'est pas limitante pour l'application demandée car les matériaux ne sont pas sollicités au delà de leur seuil de plasticité.

Tableau 4. Propriétés mécaniques obtenues en traction en fonction de l'atmosphère d'irradiation et de la présence d'un agent réticulant. Dose : 150 kGy.

Atmosphère	Module Elastique MPa		Contrainte à Rupture MPa		Energie à Rupture J.cm ⁻²	
	Argon	Air	Argon	Air	Argon	Air
<i>Sans agent de réticulation</i>						
PVDF	1010 ± 30	1020 ± 20	77 ± 2	72 ± 7	35 ± 3	33 ± 5
p(VDF-co-HFP)	540 ± 20	570 ± 10	38 ± 5	46 ± 2	51 ± 20	30 ± 5
p(VDF-co-CTFE)	500 ± 40	530 ± 10	45 ± 5	48 ± 2	27 ± 3	20 ± 1
<i>Avec agent de réticulation - 13 wt% TAIC</i>						
PVDF	1260 ± 20	1280 ± 20	75 ± 1	78 ± 2	32 ± 5	38 ± 4
p(VDF-co-HFP)	1090 ± 5	1060 ± 15	71 ± 1	67 ± 1	22 ± 2	12 ± 2
p(VDF-co-CTFE)	920 ± 10	1150 ± 200	63 ± 3	49 ± 1	25 ± 2	20 ± 1

A4.2. CARACTÉRISATION DU RÉSEAU

Les essais consistent à déterminer le taux de gel et le taux de gonflement, et ont été réalisés dans le DMF suivant les conditions précédemment relatées (Chapitre III, Partie I). Ils sont utilisés afin de mettre en évidence une éventuelle modification du réseau formé lors de l'irradiation, ou une variation d'affinité solvant matrice à travers l'oxydation de la matrice.

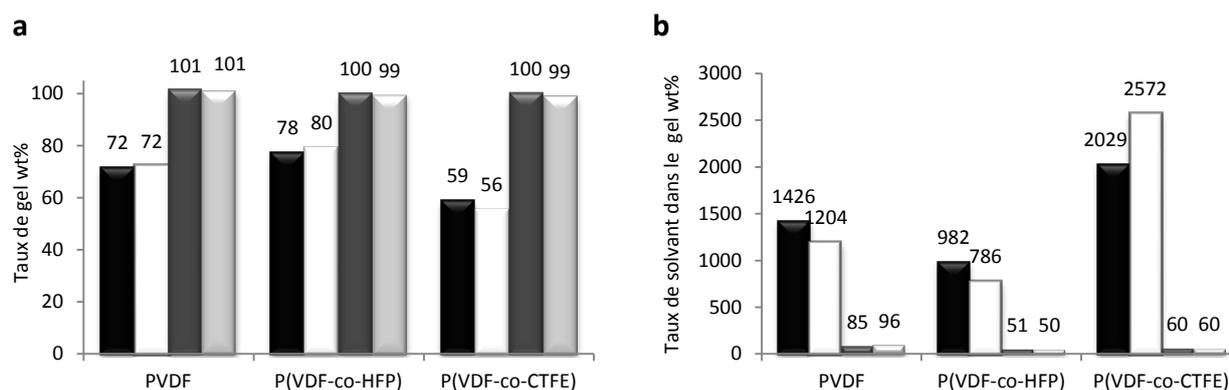


Figure 11. Comparaison des taux de gel (a) et des taux de solvant dans le gel (b) en fonction de l'atmosphère d'irradiation. Noir, irradiation sous argon ; Blanc, irradiation sous air ; Gris foncé, irradiation du mélange polymère-TAIC sous argon ; Gris clair, irradiation du mélange polymère-TAIC sous air.

Les taux de gel ne sont pas affectés par l'atmosphère d'irradiation (Figure 11.a). En effet, dans le cas où les polymères ne contiennent pas de TAIC les variations observées sont de faibles amplitudes.

Ainsi, la présence d'oxygène lors de l'irradiation ne semble pas conduire dans notre cas à une augmentation des phénomènes de dégradation tels que les scissions de chaîne.²⁷ Lorsque les polymères sont irradiés en présence d'agent réticulant, les taux de gel sont de 100 % quelle que soit l'atmosphère d'irradiation. Les valeurs de taux de gonflement du gel lorsque les polymères contiennent du TAIC (Figure 11.b) confirment la non modification des propriétés sol-gel par l'atmosphère d'irradiation. La densité de réticulation avec le concours d'agent de réticulation reste élevée et le gonflement est extrêmement limité. En revanche, le taux de gonflement des matrices irradiées sans TAIC est modifié. Le PVDF et le p(VDF-co-HFP) voient leur prise de solvant diminuer lorsqu'ils sont irradiés sous air, tandis que le phénomène inverse se produit pour le p(VDF-co-CTFE).

La mesure des modules de conservation au plateau de réticulation montre aussi une modification du réseau (Tableau 5). En effet, une diminution de la densité de réticulation lorsque l'irradiation est réalisée sous air est observée. Ces variations sont de l'ordre de 2 à 18 % selon la matrice et tendraient à démontrer à l'inverse des mesures de gonflement, la formation d'un réseau plus lâche. Les différences obtenues suivant la nature des tests de caractérisation peuvent être dues d'une part au fait que les tests de gonflement sont régis par les affinités polymère-solvant et d'autre part, à une évolution de l'échantillon durant la mesure en température du module de conservation. En effet, les structures peroxyde et hydroperoxyde formées lors d'une irradiation en présence d'oxygène sont sensibles à la température et peuvent réagir. Néanmoins, ni l'oxydation de la matrice, ni la réaction des peroxydes n'a pu être mise en évidence par analyses calorimétriques ou spectroscopiques et la compréhension de ces divergences nécessite des analyses complémentaires. En présence de TAIC, une diminution de la densité de réticulation est aussi observée mais de façon plus réduite.

Tableau. 5. Evolution du module de conservation à 180 °C en fonction de l'atmosphère d'irradiation. Dose : 150 kGy.

G' (180°C) MPa <i>Atmosphère</i>	Sans agent de réticulation		Perte (%)	Avec agent de réticulation -		Perte (%)
	<i>Argon</i>	<i>Air</i>		<i>Argon</i>	<i>Air</i>	
PVDF	0.64 ± 0.05	0.63 ± 0.05	2	12.3 ± 0.1	12.1 ± 0.1	2
p(VDF-co-HFP)	0.50 ± 0.05	0.45 ± 0.05	10	14.6 ± 0.1	13.9 ± 0.1	5
p(VDF-co-CTFE)	0.20 ± 0.05	0.16 ± 0.05	18	9.0 ± 0.1	8.3 ± 0.1	8

A4.3. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.

Cette étude avait initialement été menée afin de montrer la formation des composés oxydés lorsque les polymères sont irradiés sous air. Néanmoins, si la vocation première de cette étude n'a pas abouti, elle a pu montrer un phénomène suffisamment intéressant qui justifie de le présenter.

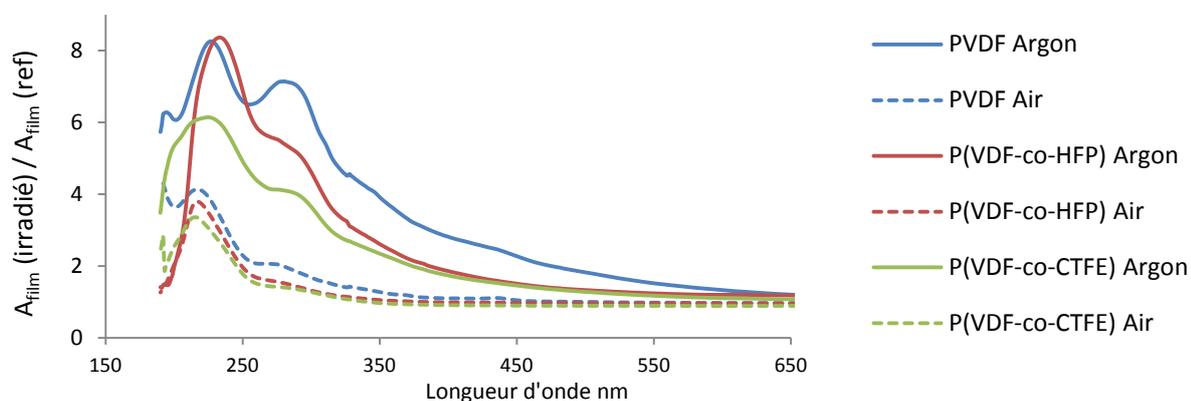


Figure 121. Gain d'absorption des spectres UV-visible de films polymères irradiés à 500 kGy sous différentes atmosphères. (Gain calculé à partir du rapport des absorbances des films irradiés et de leurs références respectives). Recuit 1 h à 100 °C.

La Figure 12 met en évidence à travers la réduction de la bathochromie, une diminution du rendement de formation des structures polyène lorsque l'irradiation est réalisée sous air. En effet, l'absorption aux longueurs d'onde élevées diminue de manière significative. Seul deux bandes d'absorption subsistent à 215 nm et 275 nm. L'attribution de ses bandes reste difficile car les longueurs d'ondes d'absorption des insaturations conjuguées et des composés oxydés (cétone, aldéhyde etc...) se superposent.²⁸ Ce phénomène peut être directement lié à la formation de radicaux peroxyde lors de l'irradiation. Les radicaux alkyle réagissent rapidement avec l'oxygène dissous dans la matrice comme démontré au cours de l'étude précédente. Ainsi, les radicaux alkyle ne peuvent évoluer au cours de l'irradiation en radicaux polyényle.

CONCLUSION

Ces études complémentaires ont montré que l'influence de l'atmosphère d'irradiation sur les propriétés macroscopiques des trois grades polymères n'est pas néfaste. Les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés sol-gel sont en effet peu affectées. En présence d'agent de réticulation, les différences observées selon l'atmosphère d'irradiation sont réduites.

Cependant, la présence d'oxygène a un effet indésirable sur les radicaux. La seule exposition à l'air réduit leur concentration et leur stabilité. Ainsi, ces conditions ne sont pas optimales pour aborder une stratégie de modification par greffage. La réponse électrochimique des polymères oxydés est de plus un point à encore élucider.

REFERENCES

1. Hill, D. J. T.; Thurecht, K. J.; Whittaker, A. K. A study of the radiation chemistry of poly(chlorotrifluoroethylene) by ESR spectroscopy. *Radiation physics and chemistry* **2003**, *68* (5), 857-864.
2. Murasheva, Y. M.; Shashkov, A. S.; Galil-Ogly, F. A. Analysis of ^{19}F NMR spectra of vinylidene fluoride-trifluorochloroethylene copolymers. *Polymer Science U.S.S.R.* **1979**, *21* (4), 968-974.
3. Dec, S. F.; Wind, R. A.; Maciel, G. E. Solid-state fluorine-19 nuclear magnetic resonance study of fluorocarbon polymers. *Macromolecules* **1987**, *20* (11), 2754-2761.
4. Isbester, P. K.; Kestner, T. A.; Munson, E. J. High-resolution variable-temperature MAS ^{19}F NMR spectroscopy of fluorocarbon polymers. *Macromolecules* **1997**, *30* (9), 2800-2801.
5. 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.
6. Wang, Z.; Zhang, Z.; Chung, T. C. M. High dielectric VDF/TrFE/CTFE terpolymers prepared by hydrogenation of VDF/CTFE copolymers : Synthesis and characterization. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4268-4271.
7. Li, H. F.; Yue, C. B.; Bian, H. Preparation and microstructure of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene). *Zhongnan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* **2009**, *40* (2), 362-366.
8. Ohnishi, S. I.; Ikeda, Y.; Sugimoto, S. I.; Nitta, I. On the ESR Singlet Spectra Frequently Observed in Irradiated Polymers at a Large Dose. *Journal of Polymer Science* **1960**, *47* (149), 503-507.
9. Klimova, M.; Tino, J.; Borsig, E.; Ambrovic, P. The Effect of Crosslinking on the Reactivity of Free Radicals in Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1985**, *23* (1), 105-111.
10. Klimova, M.; Szöcs, F.; Bartos, J.; Vacek, K.; Pallanova, M. ESR and DSC Study of the Radiation Crosslinking Effect on Macroradical Decay in Poly(Vinylidene Fluoride). *Journal of Applied Polymer Science* **1989**, *37* (12), 3349-3458.
11. 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.

12. Tiwari, V. K.; Kulriya, P. K.; Avasthi, D. K.; Maiti, P. Poly(Vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene)/Layered Silicate Nanocomposites: The Effect of Swift Heavy Ion. *The journal of physical chemistry. B* **2009**, *113* (34), 11632-11641.
13. 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.
14. Komaki, Y.; Ishikawa, N.; Morishita, N.; Takamura, S. Radicals in heavy ion-irradiated polyvinylidene fluoride. *Radiation Measurements* **1996**, *26* (1), 123-129.
15. Toriyama, K.; Iwasaki, M. Change with Temperature of the Electron Spin Resonance Spectra of $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2^\ominus$ Trapped in Irradiated Polytetrafluoroethylene. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73* (9), 2919-2924.
16. Allayarov, S. R.; Konovalova, T. A.; Waterfield, A.; Focsan, A. L.; Jackson, V.; Cracium, R.; Kispert, L. D.; Thrasher, J. S.; Dixon, D. A. Low-temperature fluorination of fluoro-containing polymers EPR studies of polyvinylidene fluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene. *Journal of Fluorine Chemistry* **2006**, *127*, 1294-1301.
17. Aymes-Chodur, C.; Esnouf, S.; Le Moël, A. ESR Studies in γ -irradiated and PS-Radiation-Grafted Poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2001**, *39*, 1437-1448.
18. Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moël, A. Free Radicals In Swift Heavy ion Irradiated Fluoropolymers: An Electron Spin Resonance Study. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *47* (3), 411-414.
19. Goslar, J.; Hilczer, B.; Smogor, H. ESR Studies of Fast Electron Irradiated Ferroelectric Poly(Vinylidene Fluoride). *Acta Physica Polonica A* **2005**, *108* (1), 89-94.
20. Schilck, S.; Chamulitrat, W.; Kevan, L. Electron Spin Resonance Study of Peroxy Labels in a Copolymer of Tetrafluoroethylene-Hexafluoropropylene. *Journal of Physical Chemistry (1952)* **1985**, *89* (20), 4278-4282.
21. Siegel, S.; Hedgpeth, H. Chemistry of Irradiation Induced Polytetrafluoroethylene Radicals: I. Re-examination of the EPR Spectra. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46* (10), 3904-3912.
22. Kuzuya, M.; Ito, H.; Kondo, S. I.; Noda, N.; Noguchi, A. Electron Spin Resonance Study of the Special Features of Plasma-Induced Radicals and Their Corresponding Peroxy Radicals in Polytetrafluoroethylene. *Macromolecules* **1991**, *24* (25), 6612-6617.
23. Tournut, C. Thermoplastic Copolymers of Vinylidene Fluoride. In *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Scheirs, J., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997; pp 577-597.
24. Dargaville, T. H.; 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.
25. 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.
26. Oshima, A.; Seguchi, T.; Tabata, Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE). *Radiation physics and chemistry* **1997**, *50* (6), 601-606.
27. 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.
28. Speight, J. G. *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; McGraw-Hill: New York, 2005.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : DUMAS

DATE de SOUTENANCE :
16 mars 2012

Prénoms : Ludovic

TITRE :

POST-MODIFICATION PAR IRRADIATION γ DE POLYMERES A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE - APPLICATIONS AUX MEMBRANES SEPARATRICES DE SUPERCAPACITE

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2012-ISAL-0016

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 /

et bis

CLASSE :

RESUME : Ce travail porte sur la modification de matrices polymères à base de fluorure de vinylidene pour permettre leur utilisation en tant que membrane séparatrice dans les supercapacités. Basé sur un procédé d'irradiation par rayonnement γ , l'objectif principal était la limitation du gonflement du polymère lorsqu'il est mis en contact d'un milieu liquide relatif à l'application tout en gardant d'excellentes affinités avec celui-ci.

Le processus de base exploité étant la formation et la réaction des radicaux lors de l'irradiation du polymère, une partie de la thèse a été consacrée à leur étude par résonance paramagnétique électronique. Un modèle de simulation de spectre RPE a été mis en place pour identifier et quantifier chacune des espèces radicalaires. L'effet de la dose d'irradiation, de la durée d'un recuit et de la nature de la matrice polymère sur la proportion de ces espèces et sur leur réactivité a été évalué. Un lien avec la formation d'un réseau, a été proposé. Une attention particulière a ensuite été apportée à l'augmentation de la densité de réticulation avec le concours d'un agent réticulant, le TAIC. Pour terminer, une stratégie de modification des propriétés de surface du PVDF a été élaborée. Elle consiste dans un premier temps à radiogreffer un polymère à la surface du PVDF puis à modifier, dans un second temps les greffons par une chimie douce et sélective.

En conclusion, les approches complémentaires développées au cours de cette thèse ont permis de comprendre la radiolyse des polymères et de mettre à profit les processus élémentaires pour développer des stratégies robustes et prometteuses.

Mots-Clés : PVDF, Irradiation γ , Radical, Résonance Paramagnétique Electronique, Simulation, Réticulation, Radiogreffage, 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène, Substitution Nucléophile.

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères / Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires
UMR 5223 INSA de Lyon

Directeurs de thèse: Daniel Portinha - Etienne Fleury

Président de jury : AMEDURI Bruno

Composition du jury :

AMEDURI	Bruno	DR CNRS (E.N.S. de Chimie de Montpellier)	– Examinateur
BONNEVIOT	Laurent	Prof. (E.N.S. Lyon)	– Examinateur
FLEURY	Etienne	Prof. (INSA Lyon)	– Directeur de thèse
KLOK	Harm-Anton	Prof. (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne)	– Rapporteur
LALVEE	Jacques	Prof. (E.N.S. de Chimie de Mulhouse)	– Rapporteur
PORTINHA	Daniel	Maître de Conférences (INSA de Lyon)	– Co-directeur de thèse
ROUIF	Sophie	Dr (IONISOS)	– Membre invité