

H73H9

PRÉSIDENCE DU CONSEIL  
COMMISSARIAT A  
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

0x -

# PERSPECTIVES INDUSTRIELLES DE LA CHIMIE SOUS RAYONNEMENT

par

J.-R. PUIG

COMMISSARIAT  
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE  
—  
BIBLIOTHEQUE

Rapport CEA n° **1180**

1959

CENTRE D'ÉTUDES  
NUCLÉAIRES DE SACLAY  
SERVICE DE DOCUMENTATION  
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

PUIG J. R.

Report CEA n° 1180

INDUSTRIAL APPLICATIONS OF RADIATION CHEMISTRY

Summary :

The status of industrial applications of radiation chemistry as it stands 6 months after the second Geneva international conference is described.

The main features of the interaction of ionizing radiations with matter are briefly stated and a review is made of the best studied and the more promising systems of radiation chemistry. The fields of organics, plastics, heterogeneous catalysis are emphasized.

Economies of radiation production and utilization are discussed.

1959

10 pages

**JEAN-RENÉ PUIG**

**PERSPECTIVES INDUSTRIELLES  
DE LA CHIMIE  
SOUS RAYONNEMENT**

Tiré à part de la revue INDUSTRIES ATOMIQUES - n° 5-6, 1959  
33, quai Wilson, Genève (Suisse)

## JEAN-RENÉ PUIG

*Ingénieur au CEA,  
Service de chimie-physique, CEN de Saclay*

# Perspectives industrielles de la chimie sous rayonnement



*Jean-René Puig est né en 1929.*

*Il obtient en 1954 son diplôme d'ingénieur des Arts et Manufactures de Paris et se spécialise en génie chimique à l'Université de Yale (USA) où il fait des recherches sur la polymérisation radiochimique du chlorure de vinyle.*

*En 1957, Jean-René Puig entre au CEA où il est chargé de la recherche appliquée dans le domaine de la chimie sous rayonnement.*

Parmi les nombreux problèmes posés à la chimie par le développement de l'industrie nucléaire, l'un des plus importants peut-être consiste à trouver une utilisation à la quantité croissante de déchets radioactifs produits par les réacteurs atomiques. Ce problème est-il en voie d'être résolu? C'est ce qu'on pourrait croire en se souvenant que la possibilité de déclencher des réactions chimiques au moyen des rayonnements nucléaires est connue depuis la découverte, il y a plus de soixante ans, de la radioactivité. Cependant les recherches entreprises dans ce domaine ont longtemps gardé un caractère académique en raison peut-être du coût élevé des sources de rayonnement. S'il est vrai que la situation sous ce rapport a complètement changé après la divergence de la première réaction nucléaire, comment les recherches pratiques entreprises depuis lors sous l'aiguillon de puissants impératifs économiques n'ont-elles pas encore permis l'utilisation à grande échelle des rayonnements nucléaires à des fins chimiques?

Nous essaierons de trouver les raisons de cette situation en examinant ses deux aspects: la production des différentes sortes de rayonnements qui nous amènera à parler de leur mode d'interaction avec la matière, et l'action chimique de ces rayonnements. Nous passerons en revue les principaux systèmes radiochimiques qui peuvent justifier une exploitation industrielle en insistant sur les résultats acquis depuis deux ans. Nous approfondirons le cas du polyéthylène qui a suscité de nombreux travaux en raison de son importance économique. Nous donnerons ensuite un aperçu technique et économique des sources industrielles de rayonnements afin de montrer quelles sont les puissances et les investissements mis en jeu dans ce domaine. Enfin nous essaierons de dégager les raisons qui permettent d'espérer d'importants progrès tant dans le domaine de la recherche radiochimique que dans celui de la production des rayonnements et d'envisager avec optimisme le développement de la radiochimie industrielle.

## Les différentes sortes de rayonnement et leur interaction avec la matière

On a l'habitude de classer les différents rayonnements nucléaires en rayonnements corpusculaires et en rayonnements électromagnétiques. Il peut être plus commode du point de vue de leur interaction avec la matière de les ranger en particules chargées et neutres. Les

particules chargées comprennent les électrons et les noyaux d'atomes: protons, particules alpha, noyaux de recul de la fission de l'uranium, etc. Les corpuscules neutres comprennent, en particulier, les photons X ou gamma et les neutrons. D'une façon générale, tous les rayonnements nucléaires qui traversent la matière y abandonnent de leur énergie en provoquant la formation primaire d'ions et de molécules excitées. En changeant la nature ou l'énergie du rayonnement, on modifie seulement la répartition spatiale de ces ions et de ces molécules excitées ainsi que le partage de l'énergie absorbée entre l'ionisation et l'excitation.

### Particules chargées

Parmi celles-ci, les électrons sont le plus souvent considérés. Leur interaction avec la matière se fait principalement par collision inélastique avec les électrons orbitaux, par excitation des atomes ou des molécules et par production de rayonnement électromagnétique de freinage. Des formules théoriques permettent de calculer la perte d'énergie que subit, par unité de longueur parcourue, un électron d'une énergie donnée dans un milieu déterminé. Ce « transfert d'énergie linéaire », comme on l'appelle (TEL), varie considérablement avec l'énergie de l'électron. Très grand aux basses énergies de l'ordre du kiloélectron-volt, il décroît, passe par un minimum très plat compris entre 1 et 5 MeV puis se met à croître lentement avec l'énergie de l'électron. On comprendra l'intérêt du TEL en considérant le sort des ions et des molécules excitées qui viennent d'être créés par le passage de l'électron rapide. Les réactions physico-chimiques qui vont avoir lieu dépendent presque entièrement en effet de la répartition spatiale de ces espèces. C'est pourquoi on exprime quelquefois le TEL en nombre de paires d'ions créées par micron parcouru, ce qui est, à proprement parler, la densité d'ionisation linéaire. La comparaison du TEL et de la densité d'ionisation linéaire fait apparaître une remarquable relation de proportionnalité dans une gamme étendue d'énergies. Dans l'eau, par exemple, l'énergie perdue par un électron rapide en formant une paire d'ions varie très légèrement en fonction de l'énergie autour de 34,0 eV. L'excédent de cette valeur sur l'énergie de liaison moyenne des électrons orbitaux de l'eau représente l'énergie dissipée en excitation.

Les autres particules chargées interagissent principalement par collision inélastique avec les électrons orbitaux. La densité d'ionisation des particules chargées lourdes est beaucoup plus

grande que celle des électrons à énergie égale. Elle augmente avec le numéro atomique du noyau correspondant. Le tableau I permet de juger des différences de densité d'ionisation linéaire dans l'eau en fonction de la nature et de l'énergie des particules.

TABLEAU I :  
DENSITÉ D'IONISATION LINÉAIRE DANS L'EAU

Energie (MeV)	Nature des particules		
	Nombre de paires d'ions par micron		
	Electrons	Protons	Particules alpha
0,001	400		
0,010	75		
0,100	13,5		
1,000	6,0		
5,3			3 800 (Po)
10	7,0		
160		200	

Pour les fragments de fission de l'uranium, la densité d'ionisation linéaire moyenne est d'environ 100 000 paires d'ions par micron.

### Particules neutres

Dans un domaine d'énergie compris entre 20 MeV et 20 keV, les neutrons qui traversent la matière subissent principalement des collisions élastiques sur les noyaux des atomes. Cette interaction se fait avec une bonne probabilité sur des noyaux d'hydrogène ou de carbone qui recueillent une fraction importante de l'énergie du neutron. Les noyaux de recul ainsi produits sont capables d'ioniser la matière de la façon décrite plus haut, mais lorsque l'énergie du neutron tombe au-dessous de 20 keV environ, les noyaux de recul sont seulement capables d'exciter les atomes ou les molécules rencontrés.

Les photons X ou gamma interagissent avec la matière par trois modes principaux. L'effet *photoélectrique*, prépondérant aux basses énergies, est caractérisé par la disparition du photon dont toute l'énergie est transmise à un électron orbital. L'importance de cet effet décroît très vite avec l'énergie du photon, puisque la section efficace par électron correspondante est approximativement proportionnelle à l'inverse du cube de l'énergie. L'importance de cet effet dépend beaucoup également de la nature de l'absorbant: la section efficace par électron est, pour une énergie donnée, proportionnelle, en gros, au cube du numéro atomique de la substance irradiée.

L'effet *Compton*, ou diffusion incohérente, est l'effet prépondérant aux énergies de l'ordre du mégaelectron-volt. Le photon cède une fraction quelconque de son énergie à un électron. Il se retrouve affaibli et dévié de sa direction initiale. Les énergies de liaison des électrons orbitaux sont négligeables devant l'énergie qui est transférée au cours du processus, de sorte que le numéro atomique du corps absorbant est pratiquement sans influence sur la section efficace par électron correspondante. Au contraire, l'importance de l'effet varie beaucoup avec l'énergie du photon: il est maximum aux énergies voisines de 1 MeV. Si l'énergie croît au-delà de cette valeur, l'effet Compton disparaît graduellement et la formation de *paires* devient de plus en plus sensible: le photon qui interagit avec un noyau se matérialise en une paire d'électrons chargés l'un positivement, l'autre négativement. En raison de l'équivalence entre la masse et l'énergie, ce phénomène est caractérisé par un seuil d'énergie. Il ne peut se produire en effet que si l'énergie du photon est au moins égale à deux fois l'énergie au repos d'un électron, soit 1,02 MeV. L'électron positif a d'ailleurs une vie extrêmement brève, il s'annihile avec un électron négatif en deux photons. Mentionnons pour mémoire le phénomène de photo-désintégration qui devient effectif aux énergies supérieures à 10 MeV, phénomène de peu d'application en radiochimie.

Voici donc, considérablement simplifié, l'essentiel des connaissances actuelles sur l'interaction des rayonnements nucléaires avec la matière. On peut retenir l'idée que les effets physico-chimiques sont déterminés principalement par la densité d'ionisation le long de la trajectoire des particules chargées. Il en résulte qu'il y a fort peu de différence par exemple entre les effets d'une irradiation par les rayons gamma et par des électrons de même énergie. Du point de vue de l'utilisation pratique des rayonnements, il y a cependant une différence importante lorsqu'on envisage l'homogénéité de l'irradiation d'un grand volume de matière. Si tous les rayonnements nucléaires obéissent à une loi d'absorption exponentielle (qui n'est qu'approximative dans le cas des électrons) où figure en exposant l'épaisseur traversée multipliée par la section efficace macroscopique totale, on observe qu'à énergie égale, la pénétration des photons X ou gamma par exemple est beaucoup plus grande que celle des particules chargées. La figure 1 permet de faire cette comparaison dans un cas pratique.

Nous allons essayer maintenant de suivre les ions et les molécules excitées qui se forment

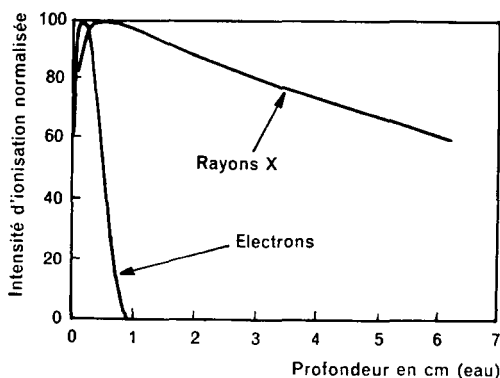


Fig. 1. — Absorption dans l'eau de photons et d'électrons de 2 MeV.

dans la première étape de l'interaction des rayonnements nucléaires avec la matière jusqu'aux formes chimiques définitives qu'ils engendrent.

Les ions primaires de l'un et l'autre signe sont plus probablement neutralisés en donnant des molécules excitées. Ils peuvent aussi se dissocier en donnant des radicaux libres et des ions secondaires ou déclencher directement des réactions chimiques par un mécanisme ionique.

Les molécules excitées peuvent perdre leur énergie par des collisions avec les autres molécules ou émission d'un photon (luminescence), produire directement des réactions chimiques et plus probablement se dissocier en radicaux libres. On peut donc dire que les réactions radiochimiques seront soit des réactions ioniques, soit des réactions de molécules excitées, et surtout des réactions radicalaires. Voyons l'aspect que revêtent ces réactions dans les principaux systèmes radiochimiques qui ont paru pouvoir faire l'objet d'une exploitation industrielle.

## Les systèmes macromoléculaires

### Irradiation des monomères — Polymérisation

L'irradiation est capable de déclencher les polymérisations qui procèdent d'un mécanisme ionique ou radicalaire. La plupart des monomères vinyliques polymérisent de cette deuxième façon en offrant les mêmes caractères que l'amorçage catalytique conventionnel. Le schéma cinétique correspondant est entièrement transposable en remplaçant, à un facteur près, la concentration du catalyseur par l'intensité du rayonnement: la vitesse et le degré de polymérisation moyen sont respectivement propor-

tionnels aux puissances 0,5 et — 0,5 de l'intensité. La similitude s'arrête là, car l'amorçage radiochimique présente des avantages importants :

1. Une température élevée n'est pas nécessaire au démarrage de la réaction. Un peroxyde organique comme le peroxyde de benzoyle, catalyseur de polymérisation fréquemment employé, doit être chauffé pour amorcer la réaction à une température où il se décompose avec une vitesse convenable, par exemple entre 50 °C et 80 °C. Les rayonnements peuvent permettre de déclencher avec une vitesse appréciable des polymérisations à basse température impossibles avec les catalyseurs peroxydiques.

2. La polymérisation sous rayonnement devient facile à contrôler. Avec les catalyseurs peroxydiques, la vitesse de la réaction subit parfois des sautes brusques et imprévues. Il faut chauffer pour démarrer la réaction, puis quelquefois refroidir pour éviter un emballement. Ces problèmes délicats de réglage disparaissent si on utilise l'amorçage radiochimique. Il en résulte en outre une meilleure définition des poids moléculaires.

3. Le produit final n'est pas souillé par les fragments qui proviennent de la décomposition du catalyseur. Dans l'amorçage radiochimique, les fragments actifs sont formés à partir des molécules du monomère. On peut donc obtenir facilement un produit très pur qui a une grande stabilité thermique, une résistance au vieillissement ainsi que des propriétés diélectriques et optiques améliorées.

4. L'amorçage radiochimique offre encore la possibilité de déclencher des polymérisations en phase solide, et théoriquement celle de polymériser ou copolymériser des monomères qui réagissent difficilement ou pas du tout dans les conditions habituelles, ou qui nécessitent, comme l'éthylène, des installations compliquées.

L'intérêt économique de la polymérisation radiochimique est encore restreint en raison du prix de l'irradiation. Les prix des polymères obtenus sont du même ordre que ceux des catalyseurs chimiques de polymérisation, et comme une installation radiochimique exige des capitaux plus importants qu'une installation conventionnelle, les polymérisations radioinduites ne sont pas encore sur le point, semble-t-il, de remplacer les polymérisations catalysées, à moins qu'un produit unique puisse être obtenu.

Ce que nous venons de dire concerne la polymérisation en masse. La polymérisation en émulsion sous rayonnement n'a pas encore été très étudiée, mais on sait déjà qu'elle possède

des caractéristiques intéressantes. La vitesse de polymérisation y est plus élevée que dans la polymérisation en masse et indépendante de l'intensité du rayonnement dans un large domaine. De plus, le système reste fluide jusqu'à un degré de conversion élevé.

En raison de l'incidence de l'intensité du rayonnement sur la vitesse de polymérisation, il sera préférable, du point de vue de l'utilisation des sources, d'irradier de grandes masses de produits sous une faible intensité plutôt que de petites masses sous de plus grandes intensités.

La polymérisation ionique radioinduite a été peu étudiée, elle aussi, jusqu'à maintenant. Elle est possible par exemple dans le cas de l'isobutylène à basse température, où l'adjonction de produits minéraux en suspension comme l'oxyde de zinc a un effet favorable sur la vitesse de la réaction, probablement grâce à un mécanisme de catalyse hétérogène. La possibilité de sensibiliser le milieu réagissant vis-à-vis des rayonnements n'est pas particulière aux réactions ioniques. On peut améliorer le rendement de certaines polymérisations en utilisant le phénomène du transfert d'énergie entre un solvant approprié et un monomère dissous. Ceci a pu être obtenu par exemple dans le cas de l'éthylène en solution dans le cyclohexane, et pour le butadiène mélangé à des gaz rares. Cette méthode permet de gagner un facteur, qui peut atteindre plusieurs dizaines, sur la vitesse de réaction. Il faut cependant se garder de généraliser de tels résultats.

Les poids moléculaires des produits obtenus dans les réactions de polymérisation sont relativement dispersés. On a pu cependant obtenir dans quelques cas particuliers des produits à poids moléculaire bien définis. L'éthylène irradié en solution dans le tétrachlorure de carbone donne avec un rendement élevé un mélange comportant principalement le composé de formule  $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{CCl}_3$  qui est connu pour son importance en synthèse organique. A partir de substances comme le diisobutylène, on a pu également obtenir des produits qui, en fonction de la dose absorbée, sont principalement des trimères, des tétramères, etc.

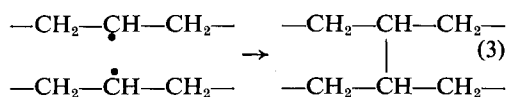
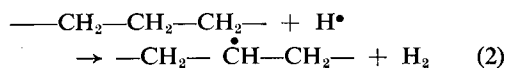
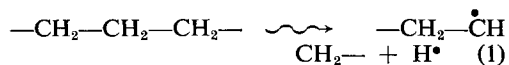
Quelques-uns des résultats que nous donnons ici concernent des expériences de caractère exploratif. Malgré cela, nous avons tenu à les citer parce qu'ils ouvrent déjà des perspectives prometteuses dans le domaine technique.

#### **Irradiation des matières plastiques**

Les effets du rayonnement sur les matières plastiques peuvent être très bons ou très mauvais selon que le phénomène prépondérant est

la formation de nouvelles liaisons chimiques (réticulation) ou la rupture de liaisons chimiques déjà existantes (dégradation).

**Polyéthylène :** En raison du grand intérêt économique de ce plastique et des effets positifs de son irradiation qui provoque une réticulation, de nombreux travaux lui ont été consacrés et les réactions qui conduisent aux effets observés sont assez bien connues. Le degré de réticulation croît proportionnellement à la dose reçue. L'irradiation provoque surtout la rupture des liaisons C-H, avec formation d'un radical macromoléculaire et d'un atome d'hydrogène par liaison rompue. Ce dernier réagit principalement en arrachant un autre atome d'hydrogène dans le voisinage immédiat du point où il s'est formé. On obtient une molécule d'hydrogène et un second radical macromoléculaire très proche du premier. Les deux valences libres correspondantes se combinent alors en formant un pont entre deux chaînes macromoléculaires jusque-là indépendantes :

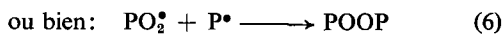
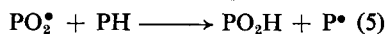
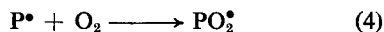


La réaction (3) se fait avec une distorsion des chaînes. La structure du produit initial tend à se désordonner et par suite son degré de cristallinité à diminuer. Ces modifications entraînent des changements dans les propriétés physiques et chimiques du polyéthylène. Il devient insoluble même à chaud, infusible: le chauffage à 120 °C provoque seulement une transition à l'état amorphe de consistance élastique; il résiste mieux à l'action des acides concentrés et chauds.

La résistance à la traction augmente d'abord avec la dose reçue, puis tend à décroître. Le module d'élasticité à 25 °C décroît légèrement puis augmente et peut arriver à dépasser le double de sa valeur initiale. Ces variations s'expliquent bien par une diminution du degré de cristallinité que vient compenser, puis masquer l'augmentation corrélative du degré de réticulation. Au-delà de la température de transition où l'effet de la cristallinité ne se fait plus sentir, on observe une augmentation régulière du module d'élasticité avec la dose.

Ce que nous venons de dire se rapporte à des irradiations en absence d'air. L'oxygène, en

effet, empêche la réticulation grâce à sa faculté d'intercepter les radicaux libres — rappelons que l'oxygène inhibe les réactions en chaîne procédant d'un mécanisme radicalaire :



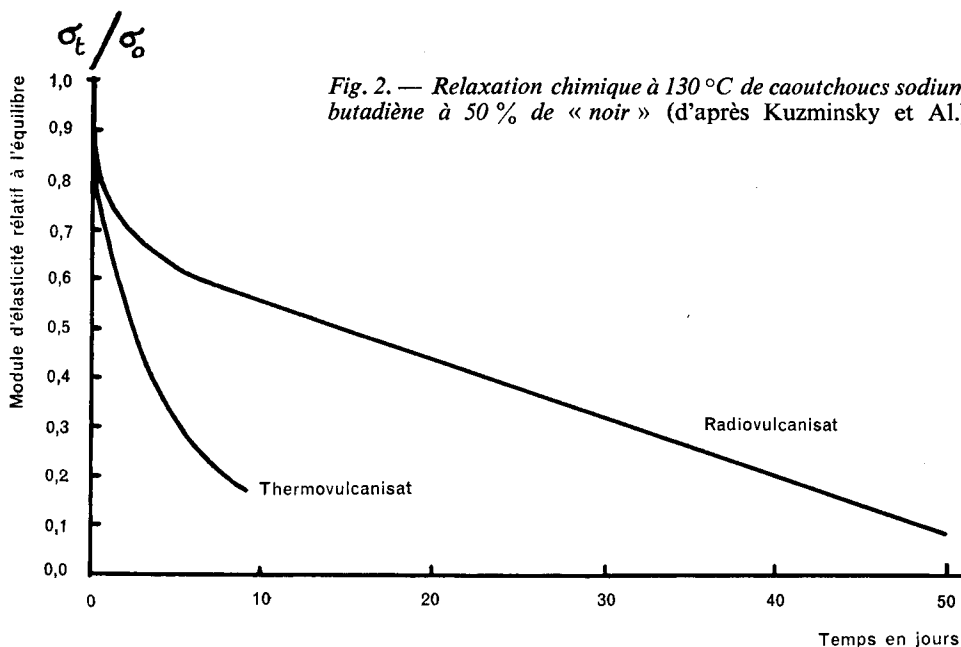
Ce schéma permet de comprendre que les réactions de pontage (3) soient moins probables en présence d'air. La rupture de la liaison C-C n'est plus compensée par la réticulation et le résultat net est une dégradation du polymère. L'effet de l'oxygène peut être pallié en partie par l'addition de petites quantités d'agents antioxygène, comme l'hydroquinone, qui peuvent interrompre la réaction en chaîne représentée par les équations (4) et (5). On peut encore limiter l'influence de l'oxygène en utilisant des intensités de rayonnement élevées, car l'oxygène ne peut plus diffuser assez vite pour alimenter les réactions (4), (5) et (6). De plus, la réaction de pontage (3) se trouve alors favorisée par la loi d'action de masse. Si l'on remarque enfin que la vitesse de réticulation est proportionnelle à l'intensité du rayonnement et que par conséquent le rendement énergétique en est indépendant, on aura justifié en partie l'emploi des accélérateurs d'électrons pour la production commerciale de polyéthylène irradié. On sait que ce produit est le seul composé chimique radioformé offert sur le marché. Quatre firmes au moins, qui sont américaines, le fabriquent sous des formes variées: « tape » électrique, conducteurs isolés, films minces, additionnés ou non de charges.

**Autres matières plastiques :** Une règle simple que l'expérience n'a pas encore mise en défaut permet de déterminer si un polymère donné tend à se réticuler ou à se dégrader sous irradiation: « Tous les polymères à chaîne carbonée qui portent au moins un atome d'hydrogène sur chaque carbone sont réticulés tandis que les polymères dont le motif renferme un carbone tétrasubstitué sont dégradés ».

Comme exemple des premiers, citons, outre le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et, comme exemple des seconds, le polyisobutylène, le polyméthacrylate de méthyle (plexiglas), le polytétrafluoroéthylène (teflon), le polychlorure de vinylidène.

Parmi les matières plastiques, les *élastomères* forment une catégorie particulière qui, sous le rapport de l'effet des rayonnements nucléaires,





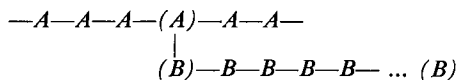
mérite une attention spéciale. On a établi récemment que la faculté des charges comme les « noirs » à se combiner aux caoutchoucs naturels et artificiels, très limitée avec les moyens classiques, était considérablement améliorée par l'irradiation. La vulcanisation radiochimique permet de faire entrer effectivement les particules de carbone dans un réseau de liaisons tridimensionnel construit sur les chaînes macromoléculaires. L'addition de 50 % de « noirs » à des caoutchoucs naturels a permis la vulcanisation au prix d'une dose moyenne de rayonnement. On s'aperçoit que les liaisons directes obtenues de cette façon entre la charge et le caoutchouc interdisent le phénomène de la relaxation auquel sont sujets les caoutchoucs vulcanisés thermiquement. Il s'ensuit que les radiovulcanisats résistent mieux à l'action thermomécanique que les produits de la vulcanisation thermique conventionnelle.

L'irradiation permet de réaliser des vulcanisations difficiles ou impossibles par les méthodes ordinaires; on peut par exemple vulcaniser par irradiation des élastomères fluorés du type « Kel-F » additionnés de « noirs » et obtenir un caoutchouc aux propriétés intéressantes. L'irradiation d'élastomères à base de silicones (polydiméthylsiloxanes) additionnés de charges variées a conduit à des produits doués de caractéristiques physiques et mécaniques supérieures.

Une autre application possible des rayonnements au traitement des élastomères tient dans la combinaison d'une irradiation préalable des charges et de la vulcanisation thermique.

### Synthèse des copolymères greffés

Si un monomère  $B$  susceptible de polymériser par un mécanisme radicalaire est laissé en présence d'un polymère ou d'un polycondensat  $A_n$  dans lequel se trouvent des centres actifs radicalaires, il se développe sur ces centres actifs une chaîne greffée du polymère  $B_m$ . Le copolymère obtenu a la structure suivante :



et possède des propriétés physiques, chimiques et mécaniques qui sont une résultante déterminée de celles des polymères  $A_n$  et  $B_m$ . Ce type de combinaison offre un moyen de faire des matières plastiques « sur mesure », c'est-à-dire ayant des propriétés fixées à l'avance. Trois moyens nous sont offerts par les rayonnements nucléaires pour y parvenir :

1. Irradiation du monomère  $B$  en contact avec  $A_n$ . Ce procédé a l'inconvénient de permettre la formation de polymère  $B_m$  non greffé.

2. Irradiation préalable de  $A_n$  sous vide. On crée ainsi dans  $A_n$  des radicaux libres macromoléculaires qui peuvent retenir leur caractère pendant des temps assez longs. Si pendant ce temps on laisse  $B$  diffuser dans  $A_n$  jusqu'aux centres actifs, le greffage a lieu. Cette méthode peu efficace a l'avantage d'éviter ou de beaucoup réduire la formation de polymère  $B_m$  non greffé.

3. Irradiation de  $A_n$  en présence d'air. Comme nous l'avons vu, l'irradiation à l'air de certaines matières plastiques aboutit à la formation de groupes peroxydiques POOP et POOH. Si on chauffe le système jusqu'à la température de décomposition de ces peroxydes, il se forme des centres actifs radicalaires  $PO\cdot$  et  $OH\cdot$ . Le greffage procède alors comme en 2. Cette méthode présente l'inconvénient de n'être pas applicable dans tous les cas et, lorsqu'elle est possible, de permettre, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, la formation de polymère  $B_m$  non greffé.

Le greffage radiochimique peut se faire sur le plastique solide, dans la masse ou en surface sur le produit brut ou fini, ou bien en solution ou encore en émulsion.

Sur le plan pratique, la comparaison entre la polymérisation et le greffage radiochimiques joue en faveur de ce dernier: la réaction du monomère  $B$  y est plus rapide, comme si la présence de macromolécules la catalysait. La dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de l'intensité du rayonnement y est aussi moins restrictive. De plus, on connaît des cas où le produit greffé coûte moins cher, à poids égal, que le constituant le plus précieux, tout en ayant des qualités améliorées. Le greffage radiochimique semble avoir en conséquence des perspectives économiques plus larges que la polymérisation par le même procédé. S'il existe théoriquement la possibilité de faire des copolymères greffés par d'autres méthodes (ultrasons, ozone), celles-ci ne sont pas, comme la polymérisation catalytique, installées solidement dans leurs positions commerciales.

Comme exemple d'application du greffage, citons le traitement en surface des fibres textiles en vue d'une meilleure fixation de la teinture et de l'élimination de l'électricité statique, le traitement en surface des caoutchoucs silicones pour les protéger contre l'action des huiles. Les industries du bois, du papier, du cuir pourront bénéficier de cette technique. Elle pourra affecter les techniques de purification en permettant l'amélioration des membranes d'électrodialyse, ce qu'on peut obtenir en sulfonant le styrolène préalablement greffé sur des membranes de polyéthylène. Sous forme de résines, ce produit est supérieur à son équivalent non greffé pour catalyser certaines réactions comme l'hydroxylation des oléfines. Le greffage contribue remarquablement, semble-t-il, à la formation de liaisons additionnelles dans les caoutchoucs en permettant une réduction sensible des doses à employer pour obtenir la réticulation par irradiation. On aurait ainsi un moyen

supplémentaire de faciliter la vulcanisation radiochimique et, en faisant varier la nature du greffon, d'obtenir une gamme étendue de caractéristiques.

Il existe au moins huit grandes sociétés dans le monde qui appliquent le greffage, dont quatre en France. Actuellement, l'une d'elles est en train de mettre au point la production industrielle d'un couple greffé particulier. Une installation pilote qui utilise 600 curies de  $^{60}Co$  fonctionne à cet effet.

## Les systèmes organiques

L'irradiation des produits organiques provoque la désintégration des molécules. Les fragments qui en résultent se recombinent ou attaquent les molécules en donnant naissance à des produits variés. Les rendements de ces réactions sont en général très faibles, aussi intéressent-elles surtout le biologiste, et nous n'en parlons que pour mémoire.

Il n'en va pas de même de certains systèmes organiques où les fragments peuvent amorcer des réactions en chaîne. Nous pourrions énumérer ici la plupart des réactions photochimiques. Les chlorurations par exemple procèdent d'un mécanisme en chaîne où les atomes de chlore jouent un rôle actif. La radio et la photochimie conduisent en général aux mêmes résultats qualitatifs et quantitatifs. C'est en particulier le cas pour la formation du gamma-hexachlorocyclohexane (HCH), insecticide d'importance industrielle, obtenu par chloruration du benzène. Le procédé en usage utilise l'amorçage par les rayons ultraviolets. Malgré cette similitude des résultats, l'amorçage radiochimique, par les rayons gamma en particulier, présente des avantages pratiques sur le plan de la simplicité et de la robustesse des appareils, de la régularité du fonctionnement, de la sécurité. L'étude économique d'une usine radiochimique capable de produire 500 kg/jour d'HCH a montré que le prix du produit obtenu était de 60 % environ supérieur au prix courant.

La sulfoxydation radiochimique des hydrocarbures conduit par une réaction en chaîne à la formation d'acides sulfoniques qui peuvent servir à fabriquer des lubrifiants et des détergents solubles. Les oxydations et les sulfochlorurations des hydrocarbures sont encore des réactions en chaîne que l'on peut déclencher par l'irradiation.

La possibilité d'oxyder le benzène en phénol par l'eau grâce à l'irradiation paraît un défi lancé à la chimie classique qui connaît seulement des moyens laborieux d'arriver au phénol

en partant du benzène. Malheureusement, le rendement de la réaction radiochimique est très faible et il se forme, en plus du phénol, d'autres produits comme les polyphényles qu'on ne désire pas nécessairement. On a réussi à améliorer le rendement en phénol au détriment des autres produits de la réaction par l'addition de sels de fer et d'oxygène. En travaillant à des températures et des pressions assez élevées, on a pu gagner un facteur 10 sur le rendement en phénol.

## Génie radioactif nucléaire

Un certain nombre de systèmes radiochimiques ont une importance industrielle par le rôle qu'ils jouent ou qu'ils risquent de jouer dans l'industrie nucléaire. Les polyphényles dont nous venons de parler sont peut-être appelés à servir de modérateurs ou de refroidisseurs dans certains types de piles atomiques. L'influence de très fortes doses de rayons gamma, d'électrons et de neutrons rapides sur les polyphényles à température élevée a été étudiée en détail. On observe principalement la formation de polymères, une augmentation progressive du rapport C/H et corrélativement une diminution de la conductivité thermique et une augmentation de la viscosité. Ces effets ont évidemment une grande importance en technologie des piles. En offrant le moyen de les réduire, la radiochimie ferait faire de grands progrès.

Il en va de même en ce qui concerne les effets de l'auto-irradiation par les particules alpha que subit l'hexafluorure d'uranium dans les usines de diffusion gazeuse et qui provoque la formation de fluor.

L'irradiation du gaz carbonique utilisé dans le refroidissement de certaines piles au graphite aboutit à la formation d'oxyde de carbone, mais aussi, ce qui est le plus gênant, au transport du graphite par l'intermédiaire de sous-oxydes du carbone. L'irradiation de l'air, utilisé aussi quelquefois comme refroidisseur de pile, produit de l'ozone et en fin de compte de l'oxyde d'azote avec la formation d'acide nitrique si l'on est en présence d'eau. Singulièrement, la concentration de  $\text{NO}_2$  à l'équilibre est supérieure à celle que prévoit la thermodynamique. Malgré son faible rendement, on a proposé d'utiliser cette méthode pour produire de l'acide nitrique. Il semble qu'il faille gagner au moins un facteur 5 sur le rendement pour qu'elle devienne compétitive avec les procédés conventionnels.

## Tendances récentes des recherches

La littérature récente fait apparaître au moins deux nouvelles voies d'approche particulièrement intéressantes quant à l'utilisation des rayonnements nucléaires en chimie. Ce sont, d'une part, l'amélioration de l'activité des catalyseurs solides et, de l'autre, l'utilisation directe de l'énergie de fission de  $^{235}\text{U}$ .

### Catalyse hétérogène

Les rendements de quelques réactions d'oxydo-réductions en phase aqueuse sous rayonnement ont été améliorés par l'addition de solides minéraux, comme la thorine, qui, en l'absence de rayonnement, sont sans effet sur les systèmes envisagés.

L'irradiation du mélange méthane-ammoniac passant sur un catalyseur à base de platine augmente le rendement de formation de l'acide hydrocyanique.

En soumettant préalablement du gel de silice à une irradiation neutronique, on a pu augmenter son activité relativement à l'isomérisation des hydrocarbures.

De faibles doses produisent d'importants effets sur l'activité catalytique de la gamma-alumine vis-à-vis de l'échange isotopique hydrogène-deutérium sans que ces effets soient durables. Au contraire, l'irradiation préalable d'un mélange d'oxydes métalliques servant à catalyser la synthèse du gaz à l'eau a permis d'augmenter son activité de 40 % pendant plus de 250 heures.

De tels résultats sont encourageants. On peut calculer, en effet, que l'excédent de produits formés rapporté à la quantité de rayonnement utilisée correspond, comme dans le dernier exemple cité, à un rendement radiochimique apparent égal à celui des réactions en chaîne.

### Utilisation directe de l'énergie de fission

L'utilisation directe de l'énergie de fission à des fins chimiques donnerait à la radiochimie le moyen d'atteindre à la production en masse, même pour des réactions de faible rendement. Il est difficile d'envisager la production en masse avec les sources de rayonnement dont on dispose actuellement. Or, à supposer que l'énergie de fission puisse être utilisée chimiquement avec un rendement de 100 %, un réacteur de 100 MW chaleur serait l'équivalent d'une source de 10 millions de kilocuries de  $^{60}\text{Co}$ . Le problème à résoudre est d'empêcher que les fragments du noyau d'uranium désintégré ne perdent par dégradation thermique les quelque 80 % de

**TABEAU II :**  
**ÉLÉMENTS DE COMPARAISON DES PRINCIPAUX TYPES DE SOURCES INDUSTRIELLES**  
**DE RAYONNEMENT**

	Accélérateurs d'électrons			Radioéléments	
	Van de Graaf (3 MeV-3 kW)	Accélérateur linéaire (5 MeV-4 kW)	Transformateur résonnant (2 MeV-10 kW)	<sup>60</sup> Co (1,2 MeV) gamma	Gaz de fission (10 kW) gamma
Coût initial en francs français par kW débité	48 000 000	57 000 000	15 000 000	100 000 000	120 000 000
Inconvénients	Energie < 10 MeV		Energie < 5 MeV		
		Electronique compliquée Faisceau pulsé		Décroissance	Contami- nation possible
	Faible pénétration Entretien nécessaire				
Avantages	Faisceau continu	Très grandes énergies possibles		Grande pénétration Simplicité	
	Souplesse			Peuvent fonctionner 24 heures sur 24	

l'énergie de la fission qu'ils emportent sous forme cinétique. Or, le TEL très élevé de ces fragments ne leur permet de parcourir que quelques microns dans l'uranium. Il faut donc un combustible nucléaire très dispersé, par exemple sous forme d'uranium incorporé à des fibres de quartz de diamètre comparable au micron, ou bien sous forme d'oxyde d'uranium dispersé sur un support microporeux en silice, alumine, charbon actif, etc. L'intérêt de ce système se double de la possibilité d'avoir une surface douée de propriétés catalytiques suscitées ou exaltées par l'irradiation. Les résultats des expériences poursuivies dans ce domaine révèlent que 10 à 20 % au moins de l'énergie de fission pourraient être utilisés de cette façon à produire des réactions chimiques. Toutefois, le coût des produits obtenus dans de tels réacteurs devra tenir compte des frais non négligeables de la décontamination.

A défaut de pouvoir utiliser l'énergie de recul des fragments de fission, du moins peut-on songer à utiliser celle des neutrons issus de la fission puisque ceux-ci doivent, dans la technique actuelle des piles, être « thermalisés ». Un brevet américain revendique l'idée selon laquelle

le rayonnement de la pile, et en particulier sa composante de neutrons rapides, peut être utilisé pour modifier les hydrocarbures saturés normalement liquides. L'addition de solides minéraux finement divisés est une disposition remarquable de l'invention: en variant leur composition, on obtient préférentiellement la désulfuration, la déshydrogénation, l'isomérisation, l'aromatisation et le cracking.

Avant de terminer cette revue des procédés radiochimiques d'intérêt pratique, il aurait fallu ouvrir un chapitre particulier aux applications des rayonnements à la stérilisation et à l'industrie alimentaire. Nous les mentionnons pour mémoire.

### **Les sources industrielles de rayonnement**

Les sources de rayonnement peuvent être des radioéléments obtenus par capture neutronique comme le <sup>60</sup>Co, des produits de la fission de l'uranium qu'on tire des éléments de combustible « brûlés » dans les réacteurs nucléaires, et les piles atomiques elles-mêmes.

Nous avons ensuite deux catégories de machines :

1. Les machines électrostatiques qui mettent en jeu des potentiels élevés: tubes à rayons X, appareils van de Graaf, Cockroft-Walton, Felici. Ces machines fournissent des faisceaux continus de particules chargées.

2. Les machines résonnantes. Sont pratiquement utilisés dans l'industrie les transformateurs résonnants et les accélérateurs linéaires. Ces machines fournissent des faisceaux pulsés de particules chargées.

Quelques exemples montreront le choix et l'importance des sources utilisées dans les applications industrielles de la radiochimie:

Une source de 2 000 000 de curies de  $^{60}\text{Co}$  et un accélérateur linéaire de 24 MeV et de 18 kW équipent le Centre de stérilisation de l'Armée américaine qui doit entrer en fonctionnement au début de l'année 1960.

Des transformateurs résonnants de 2 MeV d'une puissance unitaire de 5 kW environ sont utilisés par *General Electric Co.* pour la production de polyéthylène réticulé. En France, le Centre d'irradiation de Lyon utilisera une source de 3 000 curies de  $^{60}\text{Co}$ .

Il est frappant de constater l'absence d'installations qui utiliseraient des éléments de combustible « brûlés ». Ceci s'explique en partie par les faibles taux de combustion que les barreaux d'uranium peuvent subir dans l'état actuel de la technique nucléaire. Il faudrait manipuler des masses prohibitives d'uranium en raison de sa faible activité spécifique et de la décroissance

rapide de cette activité au début du « refroidissement ». Une étude économique comparative d'irradiateurs utilisant du  $^{60}\text{Co}$  et des barres d'uranium « brûlé » a montré que l'utilisation de barres « brûlées » à des taux dépassant 3 000 MW.j/t pourrait être plus avantageuse que le  $^{60}\text{Co}$ . L'utilisation la plus logique consiste à installer les usines radiochimiques sur le site des piles atomiques. De telles installations ont déjà été envisagées et paraissent réalisables dans un proche avenir. Une installation expérimentale à caractère semi-industriel, réalisée sur ce principe, entrera en fonctionnement cette année au Centre de Saclay. Elle permettra des irradiations en continu dans une atmosphère réfrigérée avec un débit d'environ 1 500 kilogrammes-mégared par jour.

Il est donc permis d'espérer une évolution très importante dans le domaine de la production des sources de rayonnement, dans un sens qui permettra d'augmenter la productivité de l'industrie nucléaire.

Si on considère que les connaissances actuelles en radiochimie permettent déjà d'envisager des exploitations industrielles et que des voies nouvelles et prometteuses sont ouvertes à la recherche, on pourra espérer raisonnablement, pour cette nouvelle branche de la chimie, des développements proches et spectaculaires.

#### Références bibliographiques

G. HINE et G. BROWNELL : *Radiation Dosimetry*, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1956.

M. BURTON, A. CHAPIRO, M. MAGAT et A. CHARLESBY: *Actions chimiques et biologiques des rayonnements*, 3<sup>e</sup> série: Collection dirigée par M. Haïssinsky. Masson & Cie, Paris, 1958.

A. S. KUZMINSKY, T. S. NIKITINA, E. V. ZHURAVSKAYA, L. A. OXENTIEVICH, L. L. SUNITSA et N. I. VITUSHKIN: *The effect of ionizing radiation on elastomers and vulcanized rubbers*, Genève, 1958, P/2085.

E. J. GIBSON, R. W. CLARKE, T. A. DORLING, D. POPE: *The effect of ionizing radiations on solid catalysts*, Genève, 1958, P/63.

D. A. GUTHRIE, N. J. CRANFORD, D. W. YOUNG (Esso Research and Engineering Co.): *Irradiated resins*, B. US 2.836.553, May 1958.

G. DE GAUDEMARIS: *Procédé de polymérisation des oléfines à structure ramifiée* (Inst. français des pétroles), B. Fr. P.V. n° 779, 146.

DU PONT DE NEMOURS AND Co.: *Procédé pour enduire des substrats polymères*, B. Fr. n° 1.155.579 E.I., juillet 1955.

A. CHAPIRO, M. MAGAT, M<sup>lle</sup> J. SEBBAN (C.N.R.S.) *Perfectionnements apportés aux procédés pour obtenir des copolymères greffés*, B. Fr. n° 1.125.537, avril 1955.

*Ibid.*, B. Fr. n° 1.130.100, mai 1955.

*Ibid.*, B. Fr. n° 1.130.099, mai 1955.

R. B. LONG, H. J. HIBSHMAN, J. P. LONGWELL et R. W. HOUSTON (Esso Research and Engineering Co.): *Procédé de conversion d'hydrocarbures*, B. Fr. n° 1.164.306, nov. 1956.

J. HAYWARD: *Polymerization of ethylene initiated by gamma radiation*, Thesis Yale University U. S. AEC, NYO - 3313, June 1955.

M. A. PROSKOURNINE et Y. M. KOLOTYRKIN: *Studies in the radiation chemistry of aqueous solutions*, Genève 1958, P/2022.

Tiré à part de la revue INDUSTRIES ATOMIQUES - n° 5-6, 1959

33, quai Wilson, Genève (Suisse)