

# DEGRADATIONS PHOTOTHERMIQUES DE POLYETHYLENES RETICULES—I

## INFLUENCE DE NOIRS DE CARBONE COMMERCIAUX

R. ARNAUD,<sup>†</sup> J. LEMAIRE,<sup>†</sup> J. QUEMNER\* et G. ROCHE\*

\*Laboratoire d'Etude des Câbles et Transmission de la Société Anonyme des Télécommunications.  
41 rue Cantagrel, Paris 13<sup>e</sup>, France

<sup>†</sup>Laboratoire de Photochimie, U.E.R. Sciences Exactes, Université de Clermont-Ferrand,  
Clermont-Ferrand, France

(Received 26 November 1975)

**Résumé**—L'étude de l'influence des noirs de carbone sur la dégradation photothermique de polyéthylènes réticulés montre qu'à faibles pourcentages (inférieurs à 1% en poids) et à une température supérieure à 70°, le noir de carbone est un inducteur de photodégradation. Les auteurs proposent une interprétation des variations des vitesses de dégradation, mesurées par absorption i.r. ou par élongation sous contrainte, en fonction du pourcentage de noir employé. Les rôles dégradants de différents noirs commerciaux sont comparés.

### 1. INTRODUCTION

Les noirs de carbone sont souvent introduits dans des polymères par assurer en particulier, leur protection contre l'action dégradante du rayonnement lumineux (cf. par exemple [1-3]). Quelques interprétations de cet effet de photostabilisation ont été proposées; on a attribué aux noirs de carbone un rôle de filtre interne [1, 2], ou un rôle de capteurs de radicaux libres, on a également supposé que les noirs étaient des désactivants des états excités produits dans le polymère [3]. Mais il s'est avéré difficile de définir les propriétés des noirs de carbone qui sont impliquées dans de tels mécanismes dont la nature n'est pas clairement élucidée.

Dans le cadre plus général d'une étude sur la dégradation photothermique de polyoléfines réticulées ou non, nous avons dû examiner de façon détaillée l'influence des noirs de carbone sur le comportement des échantillons irradiés. Quand on réalise, à partir de ces polymères, des matériaux de teinte claire présentant une bonne stabilité au rayonnement lumineux, on peut être amené à ajouter aux charges blanches de faibles quantités de noir de carbone. Or, paradoxalement, le noir de carbone s'avère alors être un agent photodégradant particulièrement dangereux. Nous avons donc été induits à entreprendre l'étude systématique des conséquences de l'introduction dans un polyéthylène de faibles pourcentages de noir de carbone.

### 2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### Elaboration des échantillons

Le mélange des composants (polymère + additifs) s'effectue dans un malaxeur interne de laboratoire de type Banbury. Un mélangeage intensif avec une vitesse de rotors de l'ordre de 155 t/min produit une bonne dispersion des composants dans un temps relativement court, de l'ordre de 4-5 min.

Pour parfaire la dispersion du noir de carbone, ce dernier est introduit dans le malaxeur interne sous forme de

mélange maître (polyéthylène 70/noir de carbone 30). La température de la masse du mélange au cours du malaxage doit être supérieure au point de ramollissement du polymère et inférieure à la température de décomposition de l'agent réticulant. Cette température est maintenue entre 125 et 130° au cours du mélange.

Les plaquettes de polyéthylène sont mises en forme sous une presse à plateaux chauffés, régulés électriquement et comportant un système efficace de refroidissement par circulation d'eau. La mise en forme s'effectue à température de 126/128° entre deux plaques, en acier, à faces parfaitement parallèles et polies.

La plaque ainsi obtenue est réticulée à 180° pendant une durée de 4 min, elle est ensuite refroidie à température ambiante sous pression (plateaux de la presse fermés).

Cette plaquette de dimensions: 100 × 100 mm et d'épaisseur 0.2 mm est découpée en échantillons de 9 mm de largeur et de 90 mm de longueur.

Les échantillons sont réalisés à partir de polyéthylène Lotrene CD 0302 (CdF Chimie) dans lequel on inclut différents types de noir de carbone dont les caractéristiques sont rassemblées dans la Table 1.

#### Dispositif d'irradiation

Le dispositif d'irradiation des échantillons a été réalisé avec les conceptions suivantes:

Tous les essais doivent être effectués en présence d'oxygène. Il est, en effet très difficile de déduire du comportement photochimique d'un échantillon placé sous vide ou sous azote, son comportement en présence d'oxygène, car l'oxygène peut intervenir à tous les niveaux réactionnels (absorption, réaction avec états excités, oxydation des radicaux libres, réaction avec photoproducts, etc...). Il faut donc étudier directement le mécanisme de photodégradation dans les conditions d'oxydation naturelle.

L'emploi de lumière monochromatique n'est pas impératif. Il est courant dans ce type d'étude d'employer des lumières monochromatiques réalisées à l'aide de très fortes lampes et de monochromateurs; ce genre de dispositif fournit des faisceaux de section faible et d'intensité relativement réduite. Nous avons préféré mettre à profit la relaxation vibrationnelle qui s'opère dans toute phase condensée pour utiliser un faisceau lumineux, intense et de grande section, de lumière non monochromatique. Ce faisceau est néanmoins filtré pour éliminer les radiations de longueur

Table 1.

Nature du noir de carbone	Nom commercial	Dimensions des particules (nm)	Surface spécifique (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Special furnace black	Corax P (Degussa)	19	137
Special furnace black	Ketjenprint P (Ketjencarbon NV)	20	180
High abrasion furnace (HAF)	Cabot Vulcan 3	27	74
Intermediate super abrasion furnace (ISAF)	Vulcan 6 Cabot graphitise*	Indice d'absorption de dibutylphthalate 92,6 $\text{cm}^2/100 \text{ g}$ (degré d'agglomération des particules)	71
Semi-reinforcing furnace (SRF)	Cabot Regal SRF	60	30
Medium thermic (MT)	Cabot Sterling MT	250	7

\* La graphitisation de ce noir a été réalisée par le Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides de Mulhouse.

d'onde inférieure à une certaine limite; l'influence de la longueur d'onde d'excitation est alors examinée en faisant varier cette limite par l'emploi de différents filtres. Nous avons alors vérifié que tous les effets de longueur d'onde que nous avons ainsi détectés pouvaient aisément s'interpréter, soit en termes d'absorption comparée des différents additifs, soit en termes d'absorption comparée de la substance initiale et des photoproducts (examen des cinétiques secondaires).

*Il faut soigneusement contrôler la température locale des échantillons sous irradiation; ces échantillons sont en effet le siège de dégradations photothermiques, l'activation thermique intervenant dans les réactions radicalaires consécutives à l'acte photochimique, dans les décompositions thermiques des photoproducts instables et dans les diffusions des additifs.*

Sur un banc d'optique, nous disposons:

une lampe à vapeur de mercure "haute pression" Osram HBO 500 W, alimentée en courant continu;  
un filtre Schott et Iena éliminant, en fonction de son choix, les radiations de longueurs d'onde inférieures respectivement à 300, 325, 360 et 395 nm\*;

un support d'échantillons permettant une mesure en continu des elongations; ce support est placé dans une enceinte qui élimine tout transfert thermique par convections accidentelles. Les échantillons, placés à 90 cm de la source lumineuse sont des films d'épaisseur 0,2 mm disposés verticalement et soumis à des contraintes allant de 10 à 21  $\text{g}/\text{mm}^2$ . On opère un contrôle de la température des échantillons par des thermocouples de contact (cette température est généralement comprise entre 70 et 75° lorsqu'aucun dispositif de refroidissement de l'enceinte n'est utilisé);

un filtre monochromatique et une thermopile de Schwartz contrôlant à une longueur d'onde donnée (365, 405 ou 435 nm) l'intensité du faisceau lumineux.

#### Mesures de la dégradation photothermique

La dégradation des échantillons est mesurée soit par l'elongation de ces échantillons maintenus dans le faisceau d'excitation, soit par l'intensité des bandes d'absorption i.r.

\* Dans la suite du texte, nous appellerons filtre 300 un filtre qui élimine les radiations de longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

attribuables aux produits d'oxydation. Les spectres i.r. des films irradiés sont directement enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 180. Dans le domaine 1800–1600  $\text{cm}^{-1}$  qui a été le plus exploité, l'analyse par i.r. n'est possible que lorsque l'échantillon contient initialement moins de 1% (en poids) de noir de carbone.

#### 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le noir de carbone a été quelquefois signalé comme un catalyseur d'oxydation thermique, mettant en jeu des espèces réactives d'oxygène (oxygène moléculaire singulets par exemple). Une expérience préalable a été réalisée pour montrer que les radiations visibles ( $\lambda > 395 \text{ nm}$ ), souvent génératrices d'oxygène moléculaire singulets, n'étaient pas en fait responsables de l'essentiel de la photodégradation. Cette expérience a consisté à comparer le comportement, sous irradiation, de polyéthylène réticulé au peroxyde de dibutyle tertiaire et de ce même polyéthylène contenant 0,12% de noir de carbone HAF, en interposant soit un filtre 300, soit un filtre 395. Les échantillons contenant 0,12% ou plus de noir de carbone HAF absorbent pratiquement tous les photons entre 300 et 800 nm. La mesure de la vitesse de dégradation photothermique peut être faite, comme nous le verrons plus loin, par la mesure de la vitesse d'apparition de la bande d'absorption i.r. à 1718  $\text{cm}^{-1}$  dans le polyéthylène sans additif et à 1712  $\text{cm}^{-1}$  dans le polyéthylène contenant 0,12% de noir de carbone.

Les rapports moyens des vitesses ainsi mesurées sont:

$$\text{polyéthylène } \frac{V_{300}}{V_{395}} \sim 20$$

$$\text{polyéthylène + 0,12\% noir HAF } \frac{V_{300}}{V_{395}} = 13 \pm 0,4.$$

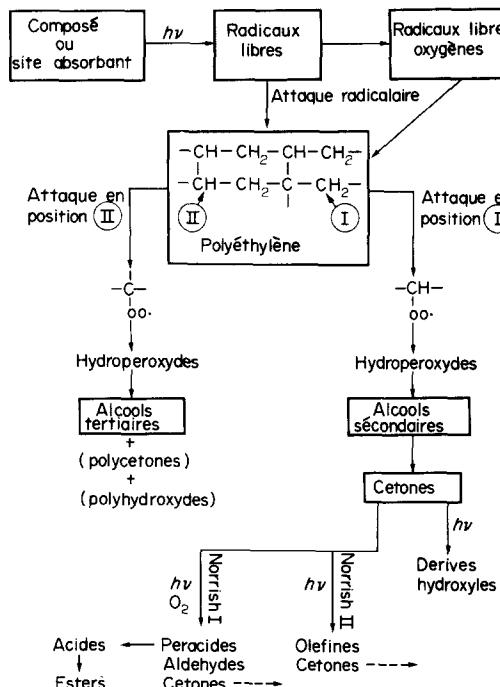
On constate que, même si la part de dégradation due aux radiations de grande longueur d'onde est supérieure dans l'échantillon contenant le noir de carbone, cette part reste d'importance faible.

Influence de la nature et de la concentration des noirs de carbone sur la dégradation photothermique mesurée par absorption i.r.

La dégradation photothermique des polyéthylènes non réticulés a déjà été examinée par spectrophotométrie i.r. [4]. On voit apparaître des bandes d'absorption dont les maximums sont situés à 1790, 1725, 1715 et  $1645\text{ cm}^{-1}$ ; ces bandes ont été respectivement attribuées à des  $\gamma$ -lactones, composés carbonylés, acides saturés et doubles liaisons éthyléniques [5]. Nous avons nous-mêmes étudié la dégradation oxydante des polyéthylènes, réticulés au peroxyde de dibutyle tertiaire, par spectrophotométrie i.r. et nous avons obtenu les résultats suivants:

dans le domaine des vibrations de valence des carbonyles, on observe, quand on utilise un filtre 300, l'apparition de produits primaires comme les cétones aliphatiques ( $1718 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ) et les aldéhydes saturés ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ). En poursuivant l'irradiation, on note essentiellement la formation d'esters ( $1730 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ), d'acides ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que l'apparition de doubles liaisons terminales ( $1640, 1410, 990, 915-905\text{ cm}^{-1}$ ).

Le domaine des vibrations de valence des hydroxyles est moins explicite dans les mêmes conditions d'irradiation: on note simplement l'apparition de bandes larges attribuables aux OH alcooliques, dimères et polymères (vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ ) et aux OH acides dimères (vers  $3100\text{ cm}^{-1}$ ). Un schéma, complexe mais classique, d'oxydation permet de rendre compte aisément de la formation de ces produits [cf. schéma (I)].



Une irradiation effectuée en interposant un filtre 395 montre que les réactions primaires de formation de cétones, d'aldéhydes et de produits hydroxylés ne sont suivies d'aucune cinétique secondaire; il n'apparaît pas, en particulier, d'insaturation.

Le degré de réticulation, associé au temps de réticulation radicalaire par le peroxyde de dibutyle tertiaire, n'a aucune influence sur l'évolution du spectre i.r. d'un échantillon irradié.

L'incorporation de faibles quantités de noir de carbone à un polyéthylène réticulé se traduit par une évolution différente du spectre i.r. de l'échantillon irradié.

Dans le domaine des vibrations de valence des carbonyles il apparaît, dans le premier stade de l'irradiation ( $0 < t < 2\text{ hr}$ ), une bande dont le maximum est situé à  $1718 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ; cette bande doit être attribuée à des cétones primaires et atteint assez rapidement une intensité stationnaire faible.

Dans un stade secondaire apparaissent deux bandes d'absorption:

une bande dont le maximum est situé à  $1712\text{ cm}^{-1}$  et dont l'intensité croît avec le temps selon une allure auto-accelérée. On doit l'attribuer à un produit d'oxydation secondaire comme un acide carboxylique;

une bande dont le maximum est situé à  $1735\text{ cm}^{-1}$  attribuable à des esters, photoproducts résultats de réactions entre acides carboxyliques et les alcools produits dans l'oxydation.

Quelle que soit la durée de l'excitation, il n'apparaît jamais, dans les échantillons irradiés, d'insaturation détectable par absorption à  $1645\text{ cm}^{-1}$ .

Des essais d'oxydation purement thermique, réalisés en placant les échantillons dans une enceinte chauffée à  $107^\circ$  ont montré que les bandes d'absorption i.r. observées en photodégénération apparaissent également. Les deux mécanismes d'oxydation thermique et photochimique, ne diffèrent donc que par les processus d'amorçage.

Si on caractérise le degré de photodégénération "chimique" par l'intensité de la bande d'absorption i.r. à  $1712\text{ cm}^{-1}$ , on peut étudier les variations de cette grandeur avec le temps d'irradiation. Les résultats obtenus sont illustrés par les Figs. 1-4. Nous avons introduit des pourcentages\* variables de 0,02% à 1% de noir de carbone Corax, HAF, SRF, MT dans le polyéthylène réticulé, pendant 4 min à  $180^\circ$ , à l'aide du peroxyde de dibutyle tertiaire. Quand le pourcentage de noir de carbone varie, la photodégénération chimique passe par un maximum atteint pour:

- 0,3% à 0,6% de Corax,
- 0,4% à 0,6% de HAF
- 0,3% à 0,7% de SRF
- 0,3% à 0,7% de MT.

Bien que les caractéristiques des noirs de carbone utilisés soient très différents, leurs rôles dégradants restent très voisins.

Nous avons, à titre de comparaison, examiné l'influence de l'introduction de 1-5% d'oxyde de fer noir (mélange de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$ ) dans le polyéthylène. L'évolution du spectre i.r. de l'échantillon est sensiblement la même que pour les noirs de carbone. Dans un stade primaire, il y a apparition d'une bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité stationnaire est très faible; puis apparaissent des bandes à  $1735$  et  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

Comme le montre la Fig. 5, l'intensité de la bande principale à  $1715\text{ cm}^{-1}$  est une fonction croissante du

\* Ces pourcentages sont calculés en poids.

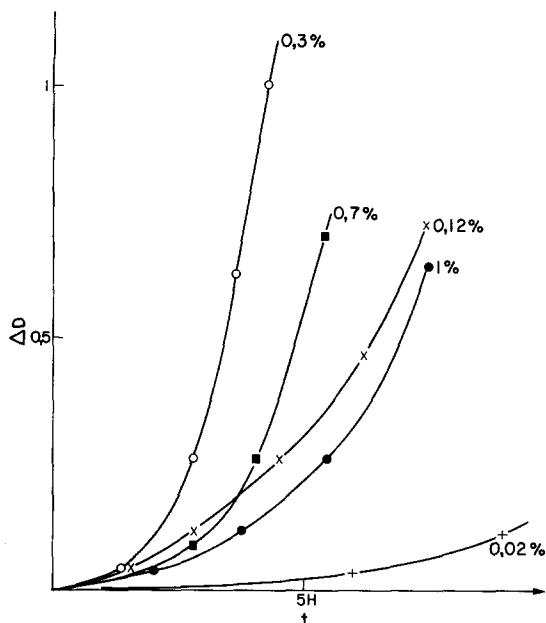


Fig. 1. Variations de la densité optique à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation pour différents pourcentages de noir Corax P (Degussa).

temps d'irradiation selon une allure accélérée. Il est important de noter que la photodégradation chimique croît avec le pourcentage d'oxyde de fer introduit et qu'elle ne passe pas par un maximum comme avec les noirs de carbone.

*Influence de la nature et de la concentration des noirs de carbone sur la dégradation photothermique mesurée par l'elongation des échantillons*

Les échantillons de polyéthylène réticulé au peroxyde de dibutyle tertiaire, soumis à une contrainte de

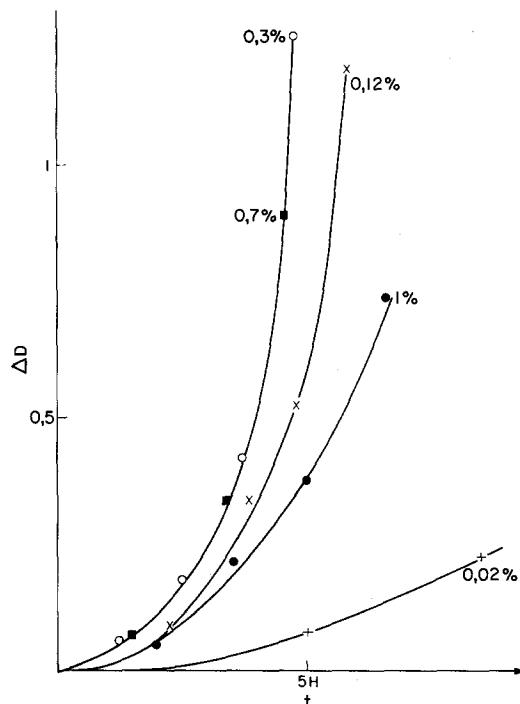


Fig. 3. Variations de la densité optique à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation pour différents pourcentages de noir SRF Cabot Regal.

$16\text{ g/mm}^2$  maintenue pendant l'irradiation, ne présentent pas d'elongation notable pendant les 100 premières hr d'irradiation. L'introduction de noir de carbone dans le polyéthylène se traduit au contraire par des elongations observables dès les premières minutes d'irradiation. Les courbes représentant l'elongation d'un échantillon en fonction du temps d'irradiation, sous filtre "300", ont l'allure générale représentée sur

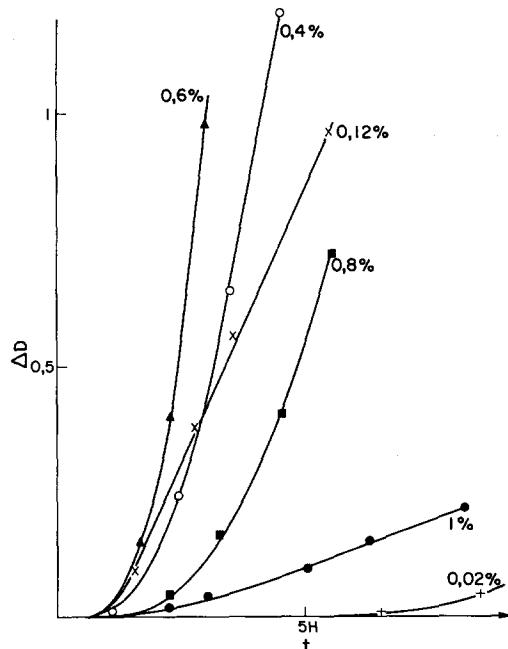


Fig. 2. Variations de la densité optique à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation pour différents pourcentages de noir HAF Cabot Vulcan 3.

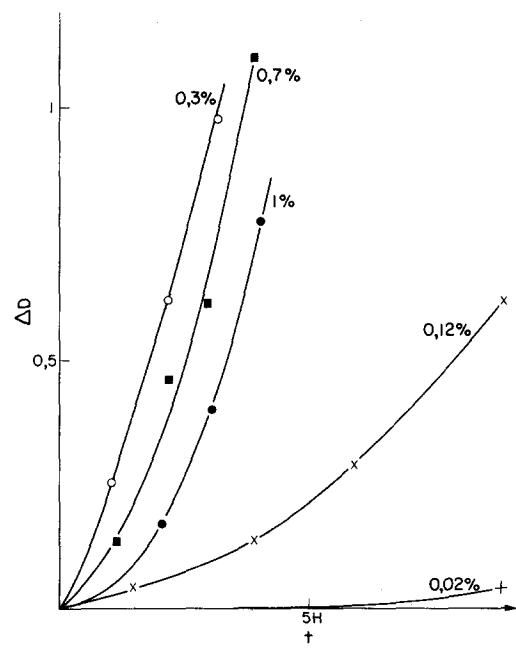
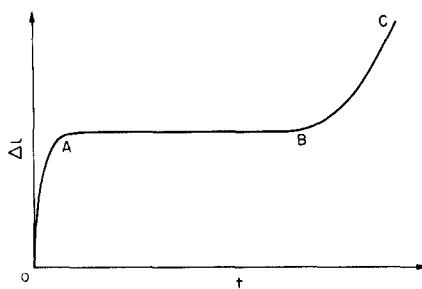


Fig. 4. Variations de la densité optique à  $1712\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation pour différents pourcentages de noir MT Cabot Sterling.

le schéma ci-contre. Les Figs. 6 et 7 illustrent les résultats obtenus avec les noirs de carbone HAF et MT.



(a) La partie OA de la courbe correspond à une élongation initiale provoquée par l'échauffement de l'échantillon sous irradiation, phénomène partiellement irréversible intervenant pendant la première minute d'exposition à la lumière et dont l'amplitude est liée au degré de réticulation (nous avons vérifié expérimentalement que l'importance de l'élongation initiale décroît quand le temps de réticulation à 180° croît de 1-8 min). La température locale des échantillons est voisine de 70-75° et l'échauffement est essentiellement dû aux radiations de grande longueur d'onde ( $\lambda > 395$  nm).

(b) Entre les points A et B l'élongation reste stationnaire; la durée de cette phase est une fonction croissante du pourcentage de noir de carbone HAF, ISAF, SRF et MT. Dans le cas du noir Ketjenprint P, la durée de cette même phase semble indépendante du pourcentage de noir entre 0,3 et 10% (cf. Fig. 8).

Si on interpose un filtre "395", la durée de la phase AB est considérablement augmentée (avec 1% de noir MT la durée est multipliée par 9). Les radiations de courte longueur d'onde sont donc responsables de l'essentiel du phénomène.

(c) La phase BC correspond à une élongation irréversible avec détérioration de l'échantillon. Cette

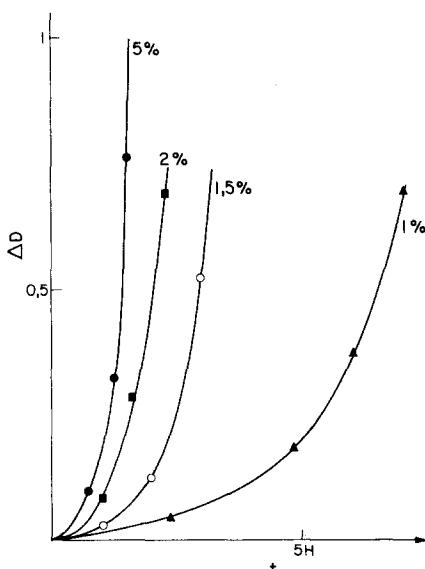


Fig. 5. Variations de la densité optique à  $1715\text{ cm}^{-1}$  en fonction du temps d'irradiation pour différents pourcentages d'oxyde de fer noir.

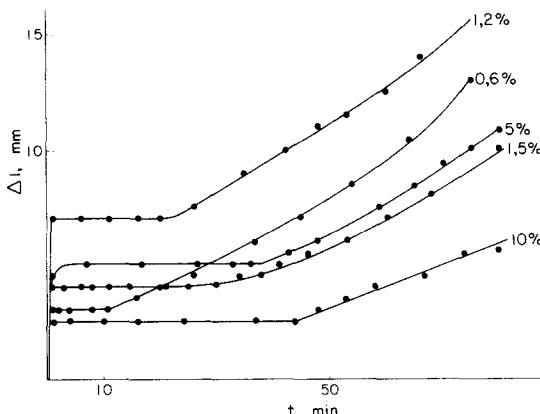


Fig. 6. Elongation sous irradiation d'un échantillon contenant différents pourcentages de noir HAF Cabot Vulcan 3 et soumis à une contrainte maintenue de  $16\text{ g/mm}^2$ .

phase peut être supprimée par addition d'un antioxydant quinoléique, elle est donc le fait d'une dégradation oxydante.

Nous avons effectué quelques essais en assurant une ventilation efficace des échantillons sous irradiation avec le filtre Pyrex. Simultanément, nous avons examiné l'évolution du spectre i.r. des mélanges contenant par exemple 0,3% de noir MT. Nous avons alors remarqué que la durée de la phase AB augmente de façon beaucoup plus importante que ne décroît la vitesse d'apparition des produits de dégradation photothermique. En outre, la vitesse d'élongation au point B décroît également plus vite que la vitesse d'apparition des photoproducts.

#### 4. INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

L'étude systématique de l'influence de faibles quantités de noirs de carbone sur la photodégradation des polyéthylènes s'avère très longue car les paramètres sont, *a priori*, relativement nombreux. Néanmoins, pour interpréter les premiers résultats obtenus, nous pouvons proposer le modèle suivant. L'apparition de bandes d'absorption i.r. et les élongations des échantillons sont associées aux mêmes modifications du matériau polyéthylénique irradié mais les mécanismes

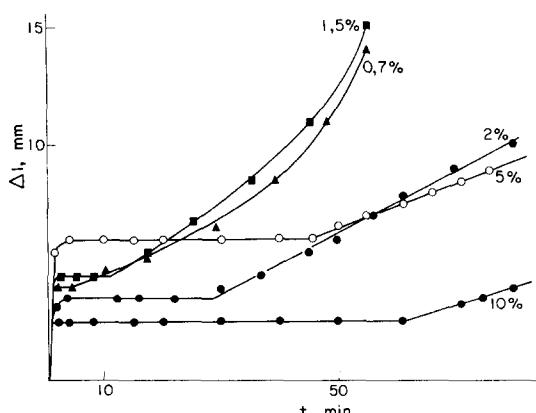


Fig. 7. Elongation sous irradiation d'un échantillon contenant différents pourcentages de noir MT Cabot Sterling et soumis à une contrainte maintenue de  $16\text{ g/mm}^2$ .

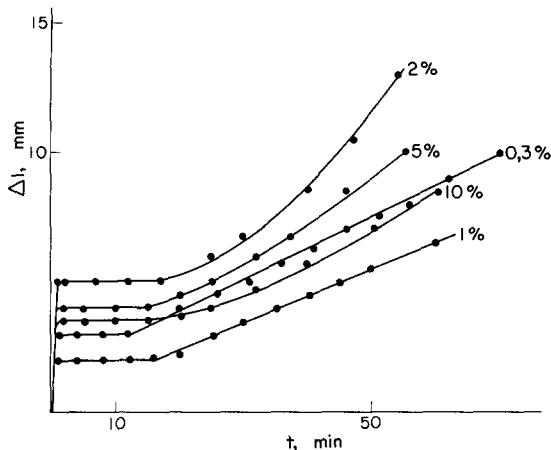


Fig. 8. Elongation sous irradiation d'un échantillon contenant différents pourcentages de noir Ketjenprint P et soumis à une contrainte maintenue de 16 g/mm<sup>2</sup>.

des oxydations qui provoquent de tels effets sont différents. Il est d'ailleurs possible de faire prévaloir l'une ou l'autre conséquence de la dégradation photothermique [par exemple, un échantillon à 0,02% de noir SRF présente de fortes bandes d'absorption après 29 hr d'irradiation (densité optique à 1712 cm<sup>-1</sup> supérieure à 2) alors que l'élongation reste négligeable; par contre un échantillon à 1% de noir HAF subit de fortes élongations sans qu'il apparaisse d'absorption i.r.].

Le noir de carbone吸erce le rayonnement lumineux et le dégrade en énergie thermique.

A faibles pourcentages de noir de carbone, en tout cas inférieurs à 1%, l'énergie thermique reste localisée sur le site absorbant et son proche voisinage; la température locale peut être très élevée et provoque une oxydation thermique intense mais localisée. Une telle dégradation ne provoque pas nécessairement une déformation de l'échantillon car le nombre de chaînes dégradées est faible (un calcul rapide montre qu'une absorption à 1712 cm<sup>-1</sup> de densité optique égale à 2 correspond à une attaque d'un groupement CH<sub>2</sub> sur 180).

Comme toute oxydation thermique d'hydrocarbures, cette oxydation localisée doit présenter une forte énergie d'activation et une allure autoaccélérée; ces deux propriétés sont compatibles avec nos observations.

Quand le pourcentage de noir de carbone augmente, l'énergie absorbée par unité de surface reste constante mais son absorption est plus homogène et sa dissipation par conduction dans la masse du matériau plus

\* Si l'oxydation localisée intervient à la température  $T_1$  avec une vitesse  $V_1$  et si l'oxydation accompagnant le ramollissement intervient à la température  $T_2 < T_1$  avec la même énergie d'activation  $E$  et une vitesse  $V_2$ , les variations relatives des vitesses sont telles que:

$$\frac{V_1 + \Delta V_1}{V_1} < \frac{V_2 + \Delta V_2}{V_2} \left( \frac{\Delta V_1}{V_1} = \frac{E \cdot \Delta T_1}{T_1^2} \right).$$

**Abstract**—Introduction of small quantities (<1%) of carbon black in branched polyethylene induces a photothermic degradation at temperatures >70°. An interpretation of variations in the rate of degradation, measured by i.r. absorption or by deformation, with the percentage of carbon black has been given. The effects of different commercial samples of carbon black have been compared.

efficace; on obtient alors des températures locales très inférieures à celles où intervient l'oxydation localisée; l'importance d'une telle oxydation localisée doit décroître et on explique ainsi l'existence des maximums de dégradation observée en i.r. (entre 0,3 et 0,6% de noir de carbone). En règle générale, quand le pourcentage de noir de carbone est voisin de 1%, les bandes d'absorption i.r. restent d'intensité faible. Si l'absorbant noir n'est pas conducteur (comme l'oxyde de fer), l'absorption i.r. reste une fonction croissante du pourcentage de cet absorbant. Par ailleurs, aux températures stationnaires obtenues, peuvent intervenir simultanément un ramollissement du polymère associé et une oxydation thermique. Les deux phénomènes provoquent au bout d'un certain temps d'irradiation des déformations des échantillons (l'oxydation thermique participe nécessairement aux processus qui conduisent aux déformations car un anti-oxydant est susceptible de diminuer leur importance).

Absorption i.r. et déformations seraient les conséquences des mêmes oxydations thermiques intervenant à des températures locales différentes. D'ailleurs nous avons montré que si la température des échantillons diminuait (par ventilation), la vitesse du phénomène qui intervient à plus haute température (oxydation observable par l'absorption i.r.) diminue moins vite que celle du phénomène apparaissant à plus basse température (oxydation se traduisant essentiellement par une élongation).\*

Enfin, à forts pourcentages de noir de carbone (supérieurs à 10%), la répartition de l'énergie dégradée est très efficace; les températures locales sont alors très proches de la température moyenne de l'échantillon et les deux phénomènes précédemment décrits, oxydation localisée et oxydation accompagnant le ramollissement, voient leur importance décroître.

En conclusion, la présence de faibles quantités de noir de carbone dans un matériau polyéthylénique maintenu à des températures supérieures à 70° s'avère extrêmement dangereuse.

Le rôle classique d'agent stabilisant du noir de carbone n'apparait que pour les forts pourcentages.

**Remerciements**—Le présent travail a été réalisé dans le cadre de l'Action Concertée Matériaux Macromoléculaires de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique. Les auteurs tiennent à remercier vivement la D.G.R.S.T. pour l'aide matérielle qu'elle leur a apportée. Par ailleurs les auteurs expriment leur gratitude à Monsieur le Professeur J. B. Donnet pour toutes les suggestions et remarques qu'il a bien voulu leur faire.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. M. Szwarc, *J. Polym. Sci.* **19**, 589 (1956).
2. J. G. Castle, *Phys. Rev.* **99**, 341 (1955).
3. B. Ranby et J. F. Rabek, *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, p. 364. John Wiley, New York (1975).
4. J. H. Adams, *J. Polym. Sci.* **A1**, 1279 (1970).
5. F. M. Rugg, J. J. Smith et R. C. Bacon, *J. Polym. Sci.* **13**, 535 (1954).