

RENDEMENTS QUANTIQUES DES RÉACTIONS DE PHOTO-OXYDATION D'UN ÉLASTOMÈRE

J. A. BOUSQUET et J. P. FOUASSIER

Laboratoire de Photochimie Générale, Equipe de Recherche associée au CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse Cédex (France)

(Reçu le 3 juillet 1981)

Résumé

Le poly(éthylène-co-propylène-co-1,4-hexadiène) (EPDM) rendu photosensible par greffage sur son squelette de groupements phényles s'est révélé posséder des propriétés d'élastomère photoréticulable par nature. Nous avons alors développé toute une série de mesures de rendements quantiques des différentes réactions observées. Nous avons ainsi mesuré les quantités d'oxygène qu'il absorbait sous irradiation à 254 nm de même que celles de gaz carbonique et de vapeur formées. Ces résultats complétés par ceux obtenus d'une part après les dosages des fonctions hydroperoxydes, carbonyles et des insaturations, et d'autre part après l'évaluation du nombre de têtes de ponts et de coupures s'établissant pendant la formation des réticulats nous ont permis d'établir les schémas réactionnels expliquant les différents phénomènes observés. La nature chimique des liaisons constituant les pontages interchaînes a été précisée. Enfin, l'étude quantitative de l'ensemble des rendements quantiques décrivant les processus réactionnels permet de situer cette réaction de photoréticulation de l'EPDM phénylé dans le cadre plus général de la photo-oxydation des matériaux polymériques et de montrer une différence fondamentale de comportement des matériaux irradiés au dessus ou au dessous de leur température de transition vitreuse.

Summary

Previous experiments related to the photo-cross-linking processes in elastomeric poly(ethylene-co-propylene-co-1,4-hexadiene) (EPDM) films have shown that the grafting of a photosensitizer onto the polymer backbone dramatically increases the efficiency of the reaction. During the course of this synthesis, a phenylated EPDM was obtained which appeared to be a very photosensitive system. In the present paper we report on detailed experiments related to the measurements of the quantum yields of the different reactions which result from the interaction of light with the material: consumption of O₂, formation of H₂O, CO₂, hydroperoxide functions, carbonyl groups, measurements of the number of scissions and cross-links. The results give the possibility (a) of obtaining a complete reaction scheme, (b) of

showing that the photo-cross-linking reaction proceeds through a photo-oxidation process and (c) of placing the study in the context of the photo-oxidation of materials photoirradiated below or above their glass transition temperature T_g .

1. Introduction

Dans le cadre d'une étude générale de la photoréticulation des élastomères de la famille des poly(éthylène-co-propylène-co-1,4-hexadiène)s (EPDMs), nous avons déjà étudié le comportement sous irradiation UV de ces polymères, après greffage sur leur squelette de groupements chromophoriques [1, 2]. Deux types de molécules photosensibles ont été ainsi utilisés: les unes appartiennent à la famille des dérivés phénylacétophénone et les autres à celles des dérivés de la benzophénone. Néanmoins, il nous est apparu que l'EPDM phénylé obtenu lors d'une étape du greffage de ces molécules possédait des propriétés intéressantes de polymère photoréticulable par nature, le noyau benzénique fixé sur la chaîne macromoléculaire jouant le rôle de photosensibilisateur. La synthèse de ce polymère étant simple et sa structure bien définie, nous avons décidé de lui consacrer une étude particulière très approfondie. Une première série de résultats permettant une description qualitative des propriétés observées a déjà été publiée [3].

Il nous a semblé intéressant de poursuivre ce travail par une évaluation quantitative des phénomènes étudiés de façon, d'une part à préciser les mécanismes réactionnels de ce processus de réticulation et d'autre part à décrire les lois cinétiques qui le régissent.

Dans cette optique, nous avons adapté à l'étude particulière de l'EPDM phénylé de nombreuses techniques de mesure préalablement utilisées pour des polymères comme le polystyrène [4 - 11], le polypropylène [12 - 17] ou le polychlorure de vinyle [18].

Ainsi, nous pouvons déterminer avec une bonne précision les rendements quantiques d'oxygène absorbé, de gaz carbonique et de vapeur d'eau désorbés, de formation de fonctions carbonyles, hydroperoxydes et alcoyles, de disparition de doubles liaisons, et de création de pontages et de coupures. L'examen des résultats et les bilans de ces différentes mesures quantitatives permettent alors de sélectionner sans équivoque, parmi toutes les réactions *a priori* possibles, celles qui interviennent de façon prédominante lors de la photo-oxydation et de la photoréticulation de l'EPDM phénylé. On verra également que les résultats quantitatifs obtenus ouvrent des perspectives pour la compréhension des phénomènes de photo-oxydation de matériaux employés au dessus de leur température de transition vitreuse.

2. Partie expérimentale

L'élastomère utilisé est obtenu par phénylation d'un EPDM (Nordel 1440) dont nous avons déjà précisé les caractéristiques [1]. Comme nous

l'avons aussi préalablement indiqué [3], la réaction de phénylation elle-même est précédée d'une réaction de chloration des positions allyliques.

Les films d'EPDM phénylé obtenus par évaporation [3] sont irradiés à 254 nm avec une lampe à vapeur de mercure basse pression (Hanau NN 15/44). Le dispositif d'irradiation déjà utilisé et décrit par différents chercheurs [4 - 10] est composé de deux cellules thermostatées possédant des fenêtres en quartz et reliées chacune à une branche d'un manomètre en U. Les deux cellules sont identiques et sont irradiées avec la même intensité lumineuse incidente ($J_0 = 18 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ dans les conditions standard); la seule différence entre elles est qu'une des deux contient le film échantillon. Avant irradiation, les deux cellules sont tout d'abord soumises pendant plusieurs heures à un vide poussé et sont ensuite remplies d'oxygène jusqu'à la pression partielle désirée; la pression totale est en dernier lieu amenée à 760 Torr par introduction d'azote. La température de thermostatisation a été fixée à 25 °C pour toutes les expériences; la lecture à l'aide d'un cathétomètre de la différence de hauteur du liquide (huile Leybolt de pompe à diffusion) présent dans les deux branches du manomètre permet de calculer la différence de pression s'établissant entre les atmosphères respectives des deux cellules irradiées. Pour mesurer la quantité d'oxygène absorbé par le film d'EPDM phénylé, il est nécessaire de piéger la vapeur d'eau et le gaz carbonique formés par un tamis moléculaire disposé à l'intérieur des cellules. De plus, la comparaison des résultats obtenus avec ou sans tamis moléculaire permet d'évaluer la quantité totale de ces gaz désorbés et les analyses en chromatographie en phase gazeuse rendent possible la détermination de leurs pourcentages respectifs. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un chromatographe Intersmat IGC 16 (colonnes garnies de Porapak Q et détecteur catharométrique).

Les spectres UV et IR sont effectués respectivement sur des spectromètres Cary 15 et un spectromètre Perkin-Elmer 580 B et permettent l'évaluation des fonctions carbonyles et des doubles liaisons. Le dosage des fonctions hydroperoxydes contenues dans l'EPDM phénylé se fait par iodométrie [19 - 21].

La réaction se déroule pendant 30 min à reflux sous atmosphère inerte; la quantité d'ions I_3^- formée est déterminée soit par colorimétrie par mesure de la densité optique à 3600 Å ($\epsilon = 25\,000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) [20], soit par dosage chimique avec du thiosulfate de sodium.

Les déterminations des M_c (masse moléculaire moyenne en poids entre têtes de ponts) sont déduites comme lors de nos précédents travaux [1 - 3] des mesures de taux de gonflement selon la théorie de Flory-Rehner.

3. Résultats et discussion

3.1. Détermination de la quantité d'oxygène absorbé

Une première étude de l'EPDM phénylé nous avait permis de mettre en évidence l'influence de l'oxygène atmosphérique sur l'ensemble des mécanismes entrant en jeu lors du processus de photoréticulation [3]. Il nous est

ainsi apparu que la présence d'oxygène favorisait la formation photochimique de réticulats; dans le but d'élucider son rôle avec précision, nous avons mesuré les quantités absorbées par les films d'EPDM phénylé pendant leur irradiation à 254 nm. Des essais préliminaires avec le dispositif décrit dans la partie expérimentale nous ayant montré qu'il se formait aussi, de façon simultanée, du gaz carbonique et de la vapeur d'eau dans la cellule de mesure, nous avons piégé ces molécules gazeuses à l'aide de tamis moléculaire. Pour toutes les expériences, la température de thermostation a été fixée à 25 °C.

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer si la pression partielle en oxygène régnant à la surface de l'échantillon avait une influence sur sa vitesse de consommation. Ayant ainsi pu constater (Fig. 1) que dans un domaine de pression partielle allant de 80 à 760 Torr l'oxygène était absorbé de façon identique et à la même vitesse par les films irradiés, nous avons décidé de fixer cette pression partielle à 160 Torr pour toute la suite de notre étude. Cela permet, en effet, de travailler dans les conditions où se déroulent les irradiations effectuées à l'air ambiant. Cette remarque est d'ailleurs tout à fait compatible, d'une part, avec le fait d'employer l'élastomère à une température très supérieure à celle de sa transition vitreuse ($T_g \approx -45$ °C) et, d'autre part, avec celui d'étudier des films minces. Comme le montre la Fig. 2, le nombre de moles d'oxygène consommé par les échantillons est proportionnel à la quantité d'énergie lumineuse qu'ils absorbent. Le rendement quantique ϕ_{O_2} ainsi déterminé est 10^{-2} . Ce rendement est constant et indépendant de l'intensité lumineuse incidente ainsi que nous l'avons vérifié. Au début de l'irradiation se déroule une période préliminaire au cours de laquelle il s'avère impossible de mesurer expérimentalement une diminution de pression dans la cellule de mesure. En l'absence de tamis moléculaire, nous avons même pu constater une légère augmentation de pression. Geuskens et ses collaborateurs [9] ont déjà observé ce type de phénomènes lors de mesures du même type se rapportant à la photodégradation du polystyrène et en ont déduit qu'ils étaient liés au gradient de température existant entre la surface du film et la paroi de la cellule de mesure. Cette

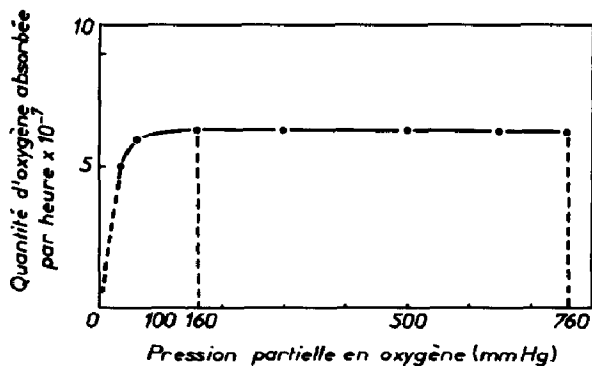


Fig. 1. Quantité d'oxygène absorbé par heure par les films d'EPDM phénylé (épaisseur, 120 μm ; surface, 4,9 cm^2) en fonction de la pression partielle initiale en oxygène dans les cellules d'irradiation.

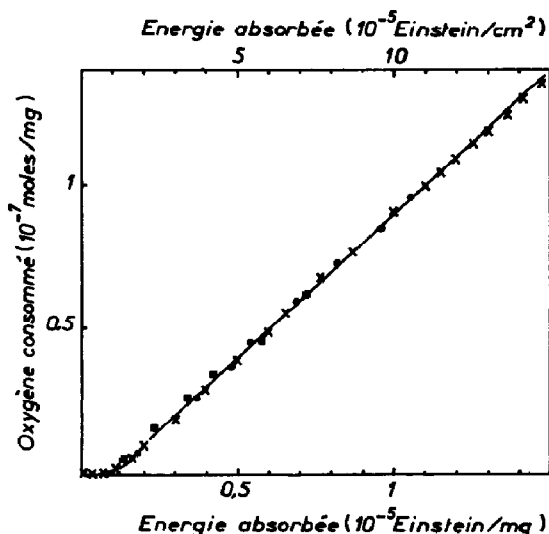


Fig. 2. Quantité d'oxygène consommé en fonction de l'énergie absorbée (épaisseur, 120 μm ; P_{O_2} initiale, 160 Torr): \times , $I_0 = 18 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$; \bullet , $I_0 = 9 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$; \blacksquare , $I_0 = 3,6 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

explication nous apparaît comme la plus rationnelle car cette augmentation artificielle de pression s'atténue lorsque la température d'irradiation est plus élevée et se produit à chaque début d'irradiation, que l'échantillon ait déjà été irradié ou non. Dans le cas du polystyrène, il convient par contre de remarquer que le rendement quantique d'absorption d'oxygène croît linéairement en fonction de la pression partielle ce qui met en exergue une différence fondamentale entre les milieux polymériques constitués d'une part par le polystyrène et d'autre part par l'EPDM phénylé.

3.2. Etude spectrométrique UV

Le groupement photosensible étant dans le cas de l'EPDM phénylé le noyau benzénique lui-même, le domaine initial d'absorption des films échantillons se situe essentiellement entre 240 et 270 nm.

Comme le montre la Fig. 3, la bande d'absorption due aux noyaux aromatiques ne semble pas affectée de façon sensible au cours de l'irradiation. Par contre, comme nous l'avons déjà constaté [3] il se forme, en présence d'oxygène, une large bande d'absorption centrée aux alentours de 280 nm. Comme nous le confirmerons plus loin cette dernière est liée à la présence de groupements carbonyles dont la transition $n \rightarrow \pi^*$ absorbe l'énergie lumineuse dans ce domaine de longueurs d'ondes. Il faut aussi remarquer qu'au début de l'irradiation (approximativement 15 min) il est possible de distinguer deux maxima d'absorption à 275 et 290 nm ce qui semble indiquer la création d'au moins deux types différents de groupements carbonyles. Enfin, notons que les courbes d'absorption des échantillons irradiés sous atmosphère inerte ne présentent pratiquement aucune variation.

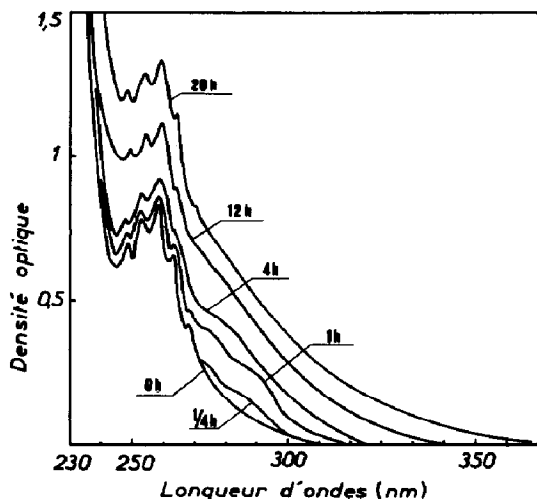


Fig. 3. Spectres UV d'un film d'EPDM phénylé à différents temps d'irradiation (épaisseur, 120 μm ; P_{O_2} , 160 Torr).

3.3. Etude de la formation des fonctions carbonyles

Comme nous l'avons indiqué dans notre première étude, l'évolution des bandes d'absorption dans le domaine des longueurs d'ondes situées entre 1650 et 1800 cm^{-1} est due à la création de groupements carbonyles sur les chaînes macromoléculaires. Ces bandes restent, en effet, inchangées après extraction. L'allure générale des courbes de la Fig. 4 est le résultat de la superposition de plusieurs courbes correspondant chacune à l'absorption d'un type défini de fonctions carbonyles. Une étude détaillée permet de déceler quatre types principaux de fonctions.

(1) La bande de faible intensité à 1670 cm^{-1} indique la présence de cétones aromatiques.

(2) La bande intense et large centrée pour les longs temps d'irradiation à 1730 cm^{-1} provient de cétones aliphatiques. Cette bande est due à la

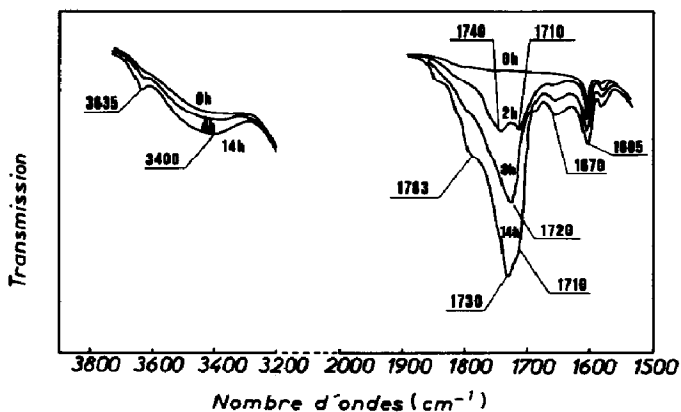


Fig. 4. Allure et position des principales bandes d'absorption en spectrométrie IR d'un film d'EPDM phénylé à différents temps d'irradiation (épaisseur, 120 μm ; P_{O_2} , 160 Torr).

somme de deux absorptions simultanées correspondant à des groupements carbonyles de nature légèrement différentes. Ces deux bandes apparaissent de façon distincte après de faibles temps d'irradiation: l'une à 1710 cm^{-1} due à des fonctions cétoniques et l'autre à 1740 cm^{-1} due à des fonctions aldéhydiques situées en bout de chaîne. Ces observations, selon lesquelles il existe deux principaux types de fonctions carbonyles, rejoignent celles déjà énoncées lors de l'étude des spectres UV.

(3) L'épaule entre 1780 et 1785 cm^{-1} a pour origine la création de fonctions peroxyacides et peroxyesters.

Les intensités relatives de l'ensemble de ces bandes d'absorption sont approximativement les suivantes: 5% pour les cétones aromatiques, 35% pour les groupements aldéhydes, 50% pour les cétones aliphatiques et 20% pour les fonctions peroxyacides et peroxyesters. La détermination précise de la concentration des différentes espèces de ces fonctions carbonyles nécessite la connaissance de leur coefficient respectif d'absorption molaire. Nous avons porté sur la Fig. 5 la quantité de groupements carbonyles normalisée par rapport à une bande étalon d'absorption IR (720 cm^{-1}), en fonction de l'énergie absorbée. La pente de la droite obtenue est indépendante de la valeur de l'intensité du rayonnement incident. Nous pouvons donc en déduire que les différentes réactions donnant lieu à la formation de groupements carbonyles sont monophotoniques. En prenant comme valeur $\epsilon = 300\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ [9] pour les fonctions cétones et aldéhydes aliphatiques on a calculé un rendement quantique total $\phi = 3 \times 10^{-3}$ pour l'ensemble de ces deux groupements fonctionnels.

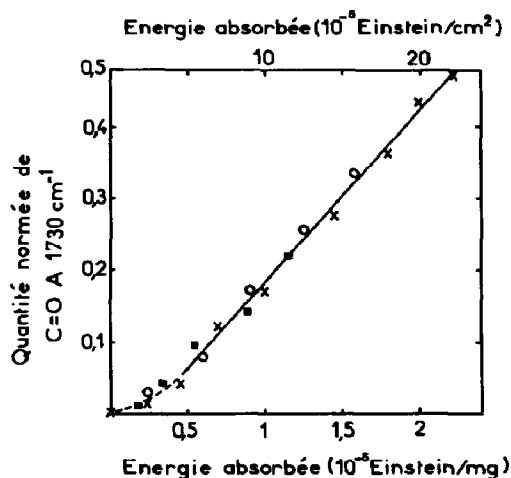


Fig. 5. Quantité normalisée des fonctions carbonyles formées $\log\{(T_0/T) 1730\text{ cm}^{-1}\} / \log\{(T_0/T) 720\text{ cm}^{-1}\}$ en fonction de l'énergie absorbée (épaisseur, $120\text{ }\mu\text{m}$; P_{O_2} , 160 Torr): x, $I_0 = 18 \times 10^{-8}\text{ einstein min}^{-1}\text{ cm}^{-2}$; o, $I_0 = 9 \times 10^{-8}\text{ einstein min}^{-1}\text{ cm}^{-2}$; ■, $I_0 = 3,6 \times 10^{-8}\text{ einstein min}^{-1}\text{ cm}^{-2}$.

3.4. Etude des fonctions hydroperoxydes

Le dosage de ces fonctions à l'aide de la bande d'absorption qu'elles présentent sur les spectres IR (Fig. 4) n'est pas réalisable car les variations

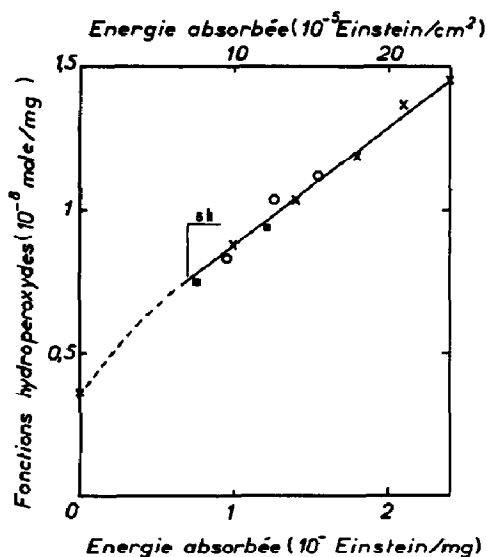


Fig. 6. Concentration des fonctions hydroperoxydes formées en fonction de l'énergie absorbée (épaisseur, 120 μm ; $P_{\text{O}_2} = 160$ Torr): x, $I_0 = 18 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$; o, $I_0 = 9 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$; ■, $I_0 = 3,6 \times 10^{-8}$ einstein $\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

de transmission observées au cours de l'irradiation sont trop faibles. Nous avons donc décidé de mesurer leur concentration par une titration iodométrique (voir Paragraphe 2). Les résultats de cette titration résumés sur la Fig. 6 permettent de faire trois remarques principales.

(1) Avant irradiation, une quantité non négligeable de ces fonctions est présente dans le polymère phénylé. Cette légère oxydation survient pendant les étapes successives du greffage du noyau aromatique sur les chaînons hexadiènes de l'EPDM. Il est, en effet, difficile d'éliminer toute trace d'oxygène des solutions polymériques lors de ces diverses réactions.

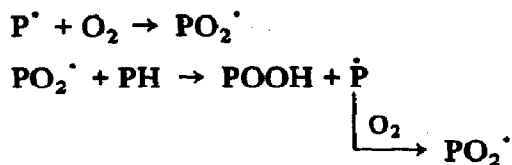
(2) Lorsque l'énergie absorbée par les films est supérieure à 0,5 - 0,6 10^{-5} einstein mg^{-1} , le nombre de fonctions hydroperoxydes créées croît linéairement en fonction de l'énergie absorbée avec un rendement quantique $\phi_{\text{POOH}} \approx 5 \times 10^{-4}$. De plus ce rendement quantique est indépendant de la valeur de l'intensité lumineuse incidente.

(3) Au début de l'irradiation se déroule une phase d'amorçage pendant laquelle les fonctions hydroperoxydes sont formées plus vite que lors de la deuxième phase décrite précédemment.

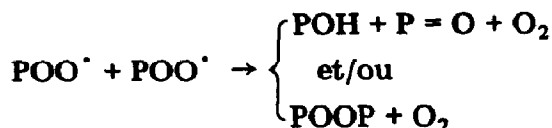
L'imprécision des mesures ne nous permet pas de conclure quant à la linéarité de la première partie de la courbe représentée en pointillé sur la Fig. 6 et se rapportant à cette phase préliminaire.

Ces observations étant faites, nous pouvons déjà tirer quelques conclusions intéressantes concernant plus particulièrement la deuxième phase de l'irradiation que nous appellerons d'ailleurs phase stationnaire.

Il est connu que les fonctions hydroperoxydes se forment à partir de radicaux peroxy PO_2^{\cdot} [14]:



Dans de nombreux cas d'irradiations, ces radicaux peroxyils finissent par se désactiver mutuellement de la façon suivante (réaction de Russel):



Dans notre cas, le rendement quantique de formation des fonctions hydroperoxydes est constant, c'est-à-dire que cette réaction est monophotonique. Or, la réaction décrite ci-dessus ne peut avoir lieu qu'avec deux radicaux peroxyils; pour ce faire, le système doit avoir absorbé deux photons différents ce qui implique alors un rendement quantique $\phi_{OOH} = kI^{-0.5}$. Cette recombinaison des radicaux peroxyils n'est donc pas à envisager car elle est incompatible avec les résultats expérimentaux.

3.5. Etude de l'évolution des doubles liaisons

L'étude de la bande d'absorption IR à 970 cm^{-1} nous a permis de suivre l'évolution des doubles liaisons au cours de l'irradiation. Nous avons ainsi pu observer qu'elles disparaissaient partiellement et que le nombre de celles qui réagissaient variait linéairement en fonction de l'énergie absorbée par les échantillons (Fig. 7). Le rendement quantique ϕ_{dl} de cette réaction est constant, indépendant de l'intensité lumineuse incidente, et est égal à $5,5 \times 10^{-3}$.

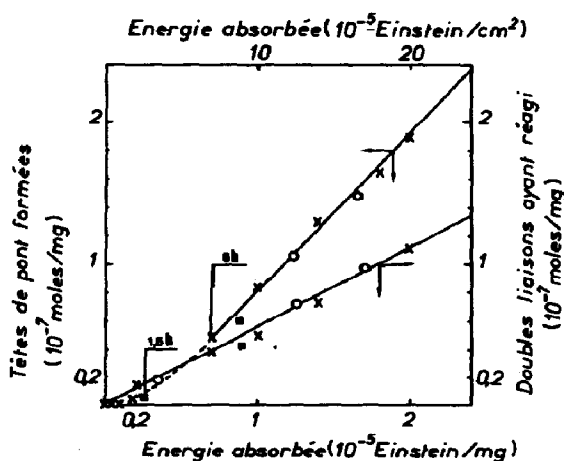
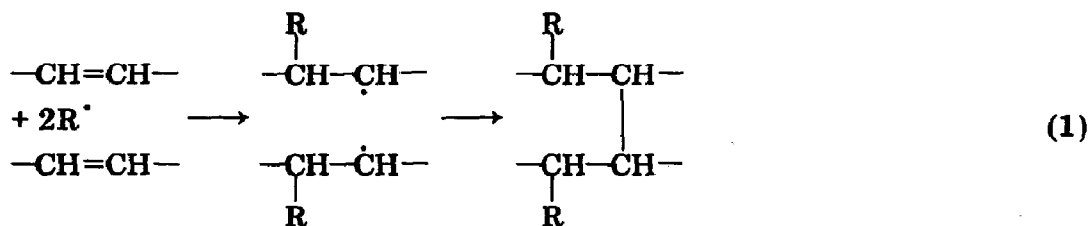


Fig. 7. Concentration des têtes de ponts formées et des doubles liaisons ayant réagi en fonction de l'énergie absorbée (épaisseur, $120 \mu\text{m}$; P_{O_2} , 160 Torr): x, $I_0 = 18 \times 10^{-8} \text{ einstein min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; o, $I_0 = 9 \times 10^{-8} \text{ einstein min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$; ■, $I_0 = 3,6 \times 10^{-8} \text{ einstein min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Après 20 h d'irradiation, 25% des insaturations présentes initialement sur la branche latérale de l'EPDM ont ainsi réagi.

Il faut aussi signaler qu'après les différentes étapes du greffage du noyau aromatique, 30% des insaturations de l'EPDM de départ avaient déjà disparu, dans les conditions opératoires que nous avons fixées. D'une façon générale, au cours des réactions de réticulation les doubles liaisons sont considérées comme des sites réactionnels très réactifs par l'intermédiaire desquels, après attaque radicalaire, se forment directement les pontages:



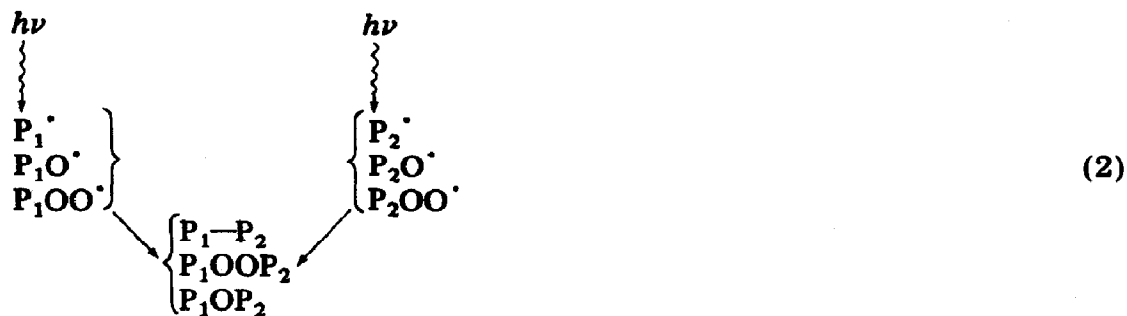
(pontages P—P).

En faisant varier les conditions de greffage du noyau phényl, en particulier lors de la réaction de Friedel-Craft (voir Paragraphe 2), nous avons obtenu des échantillons d'EPDM phénylé contenant des quantités différentes de doubles liaisons. Nous avons ainsi pu constater que le nombre d'insaturations présentes avant irradiation dans l'EPDM phénylé n'influçait pas dans le domaine de précision des mesures le nombre de pontages formés. Cela implique donc que la réaction décrite ci-dessus n'est absolument pas prédominante.

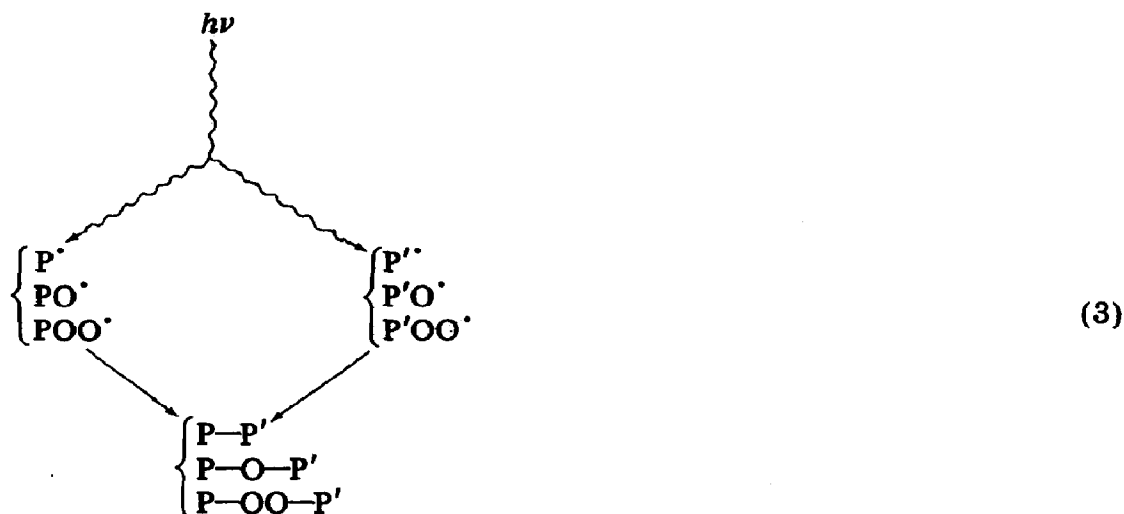
3.6. Etude de la formation et de la nature des pontages

Comme lors des études précédentes, nous avons déterminé pour les différents réticulats formés la valeur des \bar{M}_c (masse molaire moyenne entre deux têtes de ponts) à l'aide de mesure de taux de gonflement. L'évolution du nombre de têtes de ponts formées, calculé à partir des valeurs de \bar{M}_c , est représentée sur la Fig. 7.

Il est ainsi possible d'observer que les pontages ne commencent à se développer d'une façon sensible qu'après environ $1\frac{1}{2}$ h d'irradiation ($E_{\text{abs}} \approx 0,2 \times 10^{-5}$ einstein mg^{-1}) et qu'il faut attendre que l'échantillon ait été irradié 5 h ($E_{\text{abs}} \approx 0,7 \times 10^{-5}$ einstein mg^{-1}) pour constater la croissance linéaire du nombre de têtes de ponts en fonction de l'énergie absorbée. Le rendement quantique ϕ_{ret} correspondant à cette phase stationnaire est 10^{-2} . Le fait d'avoir mis en évidence que ce rendement quantique ne dépendait pas de l'intensité lumineuse incidente se révèle d'une grande importance. La formation de pontages étant monophotonique, nous pouvons penser que les radicaux donnant lieu à l'établissement des pontages sont consécutifs à l'absorption d'un seul photon par la molécule. Cette remarque permet d'exclure des réactions du type suivant:



Dans ces conditions, la réaction de réticulation doit obéir au schéma suivant:



La comparaison des deux courbes de la Fig. 6 nous permet aussi de mettre en évidence que les doubles liaisons ne jouent pas un rôle prédominant dans le processus de réticulation car, comme nous l'avons d'ailleurs énoncé précédemment [3], le rapport du nombre de têtes de ponts formées sur celui du nombre de doubles liaisons ayant réagi est égal à 1,8. Cette remarque rejoint celle faite antérieurement sur le rôle secondaire joué par les doubles liaisons dans la formation des réticulats.

A ce stade, nous nous sommes posés la question de savoir quelle était la nature chimique des pontages. Trois principaux types de liaisons peuvent être envisagées (éqn. (3)): P-P, P-O-P, P-O-O-P. Les énergies de dissociation des liaisons qui leur correspondent sont [22]

(I)	P-P	(C-C)	$E \approx 80 \text{ kcal mol}^{-1}$
(II)	P-O-P	(C-O-C)	$E = 120 \text{ kcal mol}^{-1}$
(III)	P-OO-P	(-C-O-O-C-)	$E \approx 35 - 40 \text{ kcal mol}^{-1}$

L'énergie de liaison la plus faible correspond aux liaisons du type (III). Nous avons chauffé à 95 °C sous vide pendant 3 h des films d'EPDM phényle préalablement irradiés pendant 20 h. Le nombre de têtes de ponts présentes dans ces films reste invariant (dans la limite de précision des mesures soit 10%) pendant ce chauffage sous vide. Dans ces conditions, la plupart des liaisons peroxydes se décomposent plus ou moins largement ($\text{POOP} \rightarrow \text{PO}^\cdot + \cdot\text{OP}$) selon le type de carbones sur lesquels elles sont fixées. Les pontages formés ne semblent donc pas être de type (III). De plus, pendant ce traitement, l'intensité de la bande large d'absorption entre 3200 et 3500 cm^{-1} décroît de façon importante indiquant ainsi la disparition de fonctions hydroperoxydes dont l'énergie de liaison —O—O— est, elle aussi, relativement faible (42 kcal mol^{-1}) [23].

3.7. Etude de la formation des fonctions alcools

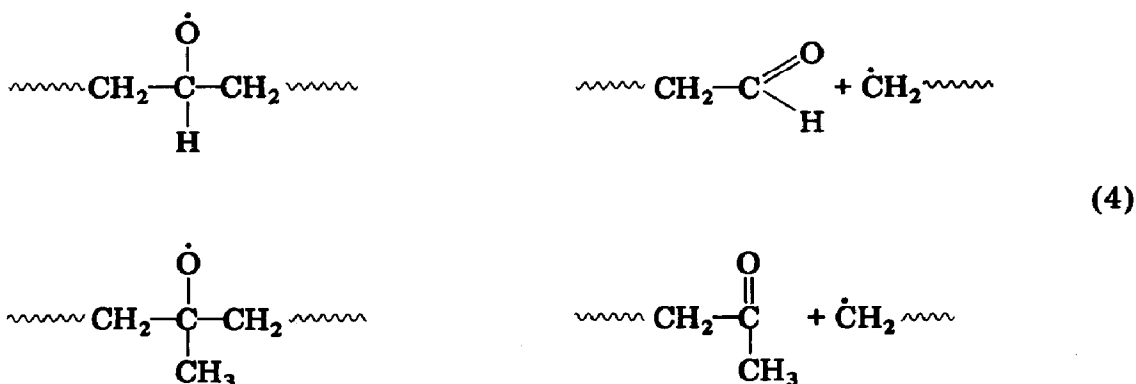
La détermination des fonctions alcools formées sous irradiation est assez imprécise car nous ne pouvons les doser qu'à l'aide de leur bande d'absorption IR située entre 3200 et 3500 cm^{-1} . Or, les fonctions hydroperoxydes possèdent elles aussi un groupement hydroxylique absorbant dans ce domaine de nombre d'ondes. Comme nous l'avons précisé ci-dessus ces dernières fonctions se dégradent après chauffage à 95 °C sous vide. Nous avons donc considéré que la nouvelle et très légère diminution de cette bande d'absorption après une deuxième période de chauffage à 120 °C pendant 18 h était due à l'évaporation de l'eau piégée dans la masse polymérique et que l'absorption résiduelle provenait de la présence de groupements alcools sur les chaînes macromoléculaires. Le rendement quantique ϕ_{ROH} ainsi déterminé de formation des fonctions alcools est de l'ordre de 5×10^{-4} et l'incrément à ajouter à la valeur du rendement quantique de formation d'eau (calculé à partir des résultats de chromatographie en phase gazeuse) est environ de 3×10^{-4} .

3.8. Etude des coupures de chaînes

Comme nous sommes en présence de réticulats, les coupures de chaîne se produisent simultanément aux pontages et il n'est donc pas possible d'effectuer des mesures de perméation de gel ou de chromatographie d'exclusion. Nous avons donc décidé d'appliquer à notre système le modèle théorique de Charlesby et Pinner [24]. Nous nous contenterons ici de donner les résultats obtenus par cette méthode que nous expliciterons plus précisément dans une prochaine publication [25]. Le rendement quantique de coupures ainsi déterminé a pour valeur $\phi_{\text{cp}} = 0,3 \times 10^{-2}$. Cette valeur est particulièrement intéressante si on la compare à celle déterminée du rendement quantique de formation de têtes de ponts: $\phi_{\text{ret}} = 10^{-2}$. Ainsi, pour dix têtes de ponts créées, c'est-à-dire pour cinq pontages, il se produit trois coupures de chaînes. Il apparaît donc nécessaire de tenir compte dans l'évolution des réticulats de la simultanéité de ces deux phénomènes.

Ces ruptures de chaînes qui représentent donc une part importante du processus réactionnel général peuvent intervenir principalement en β de

radicaux alkoxy formés sur les carbones tertiaires:

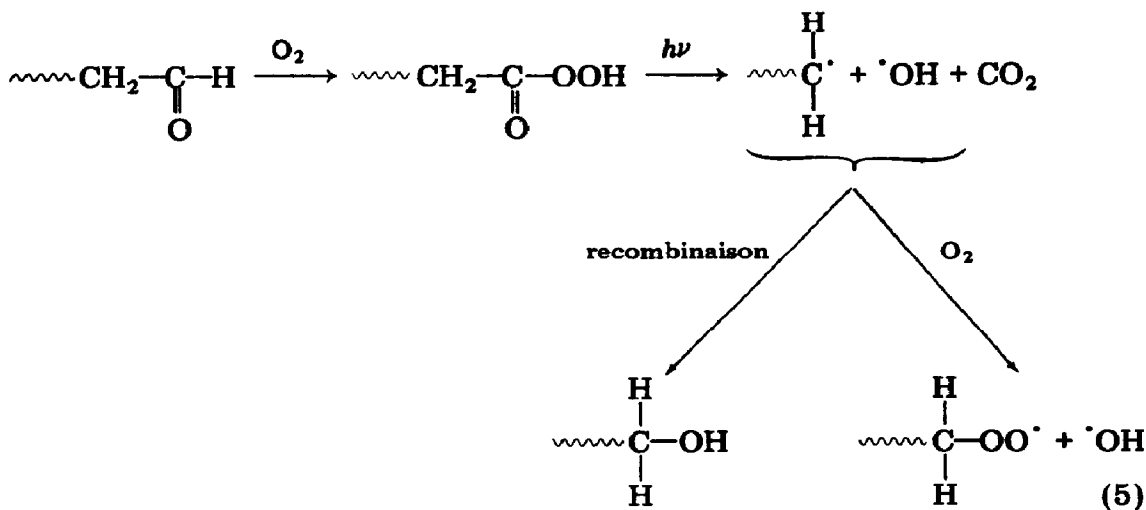


Cette réaction entraîne l'apparition de fonctions aldéhydes et cétones aliphatiques qui comme nous l'avons vu représente la part la plus importante des fonctions carbonyles créées pendant les irradiations.

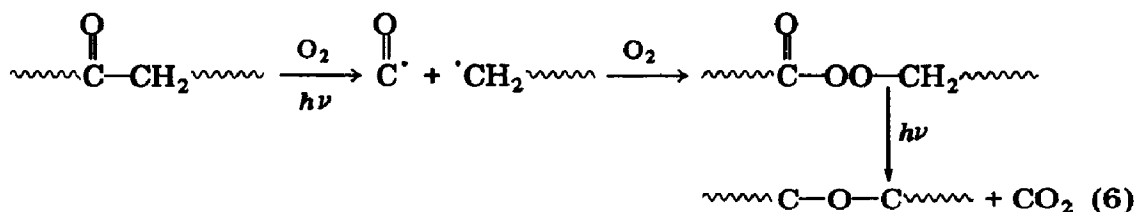
3.9. Etude de la formation de gaz carbonique et de vapeur d'eau

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse de l'atmosphère des cellules d'irradiation en absence de tamis moléculaire ont permis de mettre en évidence la formation pendant les irradiations de gaz carbonique et de vapeur d'eau. Les résultats de ces dosages entraînent les valeurs suivantes pour les rendements quantiques respectifs de désorption de gaz carbonique et d'eau: $\phi_{\text{CO}_2} = 1,8 \times 10^{-3}$; $\phi_{\text{H}_2\text{O}} = 4,5 \times 10^{-3}$.

L'apparition de gaz carbonique peut s'expliquer par la décarboxylation des fonctions peracides et peresters formées grâce à l'action combinée de l'énergie lumineuse et de l'oxygène. Les premières sont situées aux extrémités des chaînes polymériques:

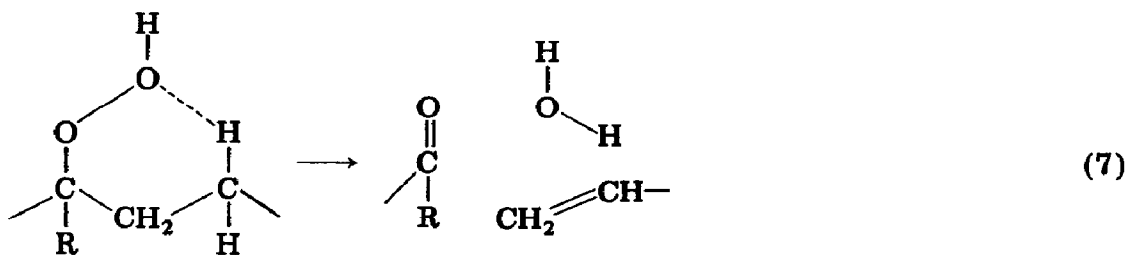


Les secondes sont présentes à l'intérieur des chaînes polymériques [9]:

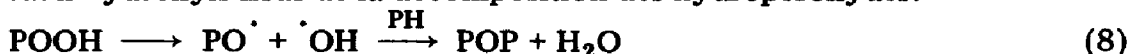


Le nombre de coupures de chaînes ($\phi_{cp} = 3 \times 10^{-3}$) est assez grand pour permettre d'envisager principalement la décarboxylation des bouts de chaîne selon l'éqn. (5). Il faut néanmoins noter que la quantité de fonctions alcools préalablement déterminée ($\phi_{OH} \approx 0,5 \times 10^{-3}$) indique que la recombinaison par effet cage des radicaux alkyls et hydroxyls formés ne se produit que faiblement.

Quant à la vapeur d'eau, ses mécanismes de formation les plus probables sont les suivants: (1) la décomposition d'un hydroperoxyde tertiaire avec rupture de chaîne



et (2) l'arrachement d'un hydrogène du substrat polymérique par les radicaux hydroxyls issus de la décomposition des hydroperoxydes:



Il est possible que la première réaction (éqn. (7)) ait lieu, mais compte tenu du nombre de coupures sa seule prise en considération ne suffit pas à expliquer le nombre de molécules d'eau formées. Elle ne peut donc tout au plus n'intervenir que partiellement. Par contre, l'examen de la réaction (8) se révèle très intéressant car elle implique la formation de pontages par l'intermédiaire de liaisons oxygénées de type éther.

Tout d'abord, la nature même de ces liaisons est compatible avec les observations préalablement effectuées après chauffage sous vide des échantillons irradiés. Contrairement aux liaisons hydroperoxydes, la valeur élevée de leur énergie de dissociation les rends résistantes à ces conditions expérimentales. D'autre part, en appliquant ce schéma réactionnel (éqn. (8)) et en utilisant la valeur du rendement quantique de formation de vapeur d'eau ($\phi = 4,5 \times 10^{-3} + 0,3 \times 10^{-3}$), nous pouvons déduire qu'il peut se créer de cette façon $9,6 \times 10^{-3}$ têtes de ponts par photon absorbé. La valeur déterminée expérimentalement du nombre de têtes de ponts formées par photon étant de 10^{-2} , il apparaît que la réaction décrite selon l'éqn. (8) permet d'expliquer presque intégralement le processus d'établissement des pontages.

De plus, ce mécanisme montre que la réaction de création des pontages est bien d'ordre de l'unité par rapport à l'intensité lumineuse et vérifie ainsi la loi expérimentale observée (cf. éqn. (6)).

3.10. Bilan de la consommation en oxygène

A l'aide de la détermination de l'ensemble des rendements quantiques que nous venons d'exposer, nous pouvons établir un bilan de la consommation en oxygène par photon absorbé durant la phase que nous avons appelée stationnaire, c'est-à-dire lorsque les valeurs de l'énergie absorbée sont supérieures à $0,7 \times 10^{-5}$ einstein mg^{-1} (Tableau 1).

Calculé selon ce bilan, le nombre total de moles d'oxygène entrant dans la composition des produits d'oxydation formés est égal dans la limite des erreurs de mesures à celui consommé par l'échantillon et déterminé expérimentalement. Cela implique en particulier que l'hypothèse que nous avons formulée quant à la nature chimique des liaisons constituant les pontages se trouve vérifiée. Ces pontages sont donc principalement de type éther (P—O—P) et les liaisons intermoléculaires de type alcane (P—P) ou peroxydes (P—O—O—P), même si elles ne peuvent pas être totalement exclues, ne peuvent avoir qu'une très faible participation dans la formation des réticulats.

De façon générale, la compatibilité de ce bilan en rendement quantique avec les résultats expérimentaux démontre que nous avons pu cerner d'un point de vue macroscopique les différents chemins réactionnels suivis par l'oxygène pendant le processus de photoréticulation.

4. Conclusion

L'originalité et l'intérêt du présent travail concernent la mise en évidence, de manière *quantitative*, des différents processus photochimiques se produisant dans un film de polymère. Grâce à des mesures de rendements quantiques, nous avons successivement montré les points suivants.

(1) La photoréticulation possible de ce type de matériau (qui en est donc l'intérêt essentiel) procède selon un mécanisme de photo-oxydation dans un premier temps.

(2) Le dosage systématique de tous les composés chimiques entrant en jeu ainsi que celui des fonctions organiques dégradées ou formées a permis de calculer les rendements quantiques des différentes réactions qui se développent au sein de la masse polymérique. A l'aide des valeurs respectives de ces rendements quantiques et du bilan qu'elles permettent d'établir, il nous a été possible de mettre à jour les mécanismes réactionnels intervenant de façon prépondérante dans les diverses étapes de la photoréticulation de l'élastomère utilisé. Une simple étude qualitative ne permet souvent, en effet, que d'émettre un certain nombre de suppositions qui sont toutes *a priori* envisageables compte tenu des résultats disponibles et dont, en général, il n'est pas possible de déterminer les importances respectives.

(3) La prise en considération du bilan de cette étude quantitative de la consommation d'oxygène par les films irradiés et de la formation des diffé-

rentes fonctions nous a permis de démontrer que tous les phénomènes étaient monophotoniques. Ce résultat, identique à celui observé sur le polystyrène [9], est cependant différent de celui enregistré dans de nombreuses études de photo-oxydation [14].

(4) Cette étude permet de mettre en évidence la nature chimique des pontages en retenant essentiellement l'hypothèse de liaisons du type éther au détriment des autres propositions souvent énoncées (liaison de type alcane ou peroxydes).

(5) Le présent travail effectué sur un milieu élastomère irradié à une température très supérieure à celle de sa transition vitreuse ($T_g = -45^\circ\text{C}$) apparaît comme complémentaire de l'étude menée par Geuskens et coll. [8 - 11] sur la photo-oxydation du polystyrène ($T_g = 100^\circ\text{C}$). La nature physicochimique de ces deux modèles polymériques entraîne des résultats et des conclusions différentes quant à leurs comportements, le processus de photo-oxydation conduisant essentiellement dans le premier cas à une réticulation et dans le second cas à une dégradation. Cette remarque sur le rôle du T_g dans un processus de photo-oxydation semblerait même plus générale, compte tenu de résultats obtenus par ailleurs [14, 26]. Il apparaît donc maintenant que le présent travail s'intègre dans le cadre plus général des processus de photo-oxydation de matériaux polymériques à des températures supérieures à leur T_g .

(6) Nous avons donc défini d'un point de vue macroscopique l'aspect cinétique et mécanistique de l'ensemble des réactions prenant part activement au processus de photo-oxydation. Dans une prochaine publication, nous préciserons leur aspect microscopique, c'est-à-dire que nous les situons ponctuellement dans l'évolution du matériau macromoléculaire dans lequel elles se développent et auquel elles confèrent de nouvelles propriétés. En effet, compte tenu de la façon dont se déroule la réticulation de cet élastomère (coupures de chaîne et pontages), on peut s'attendre à une meilleure "homogénéité" du matériau; cette hypothèse semble devoir se vérifier par une étude des propriétés physiques [27].

Références

- 1 J. A. Bousquet, J. Faure, J. P. Fouassier, J. B. Donnet, B. Haidar et A. Vidal, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 17 (1979) 1685.
- 2 J. A. Bousquet, J. Faure, J. P. Fouassier, J. B. Donnet, B. Haidar et A. Vidal, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 18 (1980) 765.
- 3 J. A. Bousquet, J. P. Fouassier, B. Haidar et A. Vidal, *Makromol. Chem.*, 180 (1979) 2757.
- 4 N. Grassie et N. A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 963.
- 5 N. Grassie et N. A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 975.
- 6 N. Grassie et N. A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 987.
- 7 N. Grassie et N. A. Weir, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965) 999.
- 8 G. Geuskens et C. David, *Pure Appl. Chem.*, 49 (1977) 479.
- 9 G. Geuskens, D. Baeyens-Volant, G. Delaunois, Q. Lu-Vinh, W. Piret et C. David, *Eur. Polym. J.*, 14 (1978) 291.

- 10 G. Geuskens, D. Baeyens-Volant, G. Delaunois, Q. Lu-Vinh, W. Piret et G. David, *Eur. Polym. J.*, **14** (1978) 299.
- 11 G. Geuskens, *J. Chem. Phys.*, **77** (1980) 487.
- 12 O. Cichetti, *Adv. Polym. Sci.*, **7** (1970) 70.
- 13 A. M. Trozzolo, dans W. L. Hawkins (éd.), *Polymer Stabilization*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1972, Chap. 4.
- 14 B. Rånby et J. F. Rabek, *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, Wiley-Interscience, London, 1975.
- 15 D. J. Carlson et D. M. Wiles, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. C*, **14** (1) (1976) 65.
- 16 P. Vink, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **35** (1979) 265.
- 17 S. László-Hedvig, M. Tring, G. Bálint, T. Kelen et F. Tüdös, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, **35** (1979) 161.
- 18 G. Palma, M. Carezza et C. Pollini, *Eur. Polym. J.*, **16** (1980) 333.
- 19 R. D. Mair et A. J. Graupner, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 194.
- 20 D. J. Carlsson et D. M. Miles, *Macromolecules*, **2** (1969) 597.
- 21 J. Kowal, M. Nowakowska et B. Waligora, *Polymer*, **19** (1978) 1313.
- 22 J. G. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1966, pp. 824 - 825.
- 23 D. Lala et J. F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **17** (1981) 7.
- 24 A. Charlesby et S. H. Pinner, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **249** (1959) 367.
- 25 J. A. Bousquet et J. P. Fouassier, *J. Photochem.*, en presse.
- 26 C. Decker et M. Balandier, *J. Photochem.*, **15** (1981) 213.
- 27 A. Vidal, communication personnelle, 1981.