

RÔLE DES HYDROPEROXYDES DANS LES RÉACTIONS DE PHOTO-OXYDATION

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 16 février 1982)

Résumé

L'étude photophysique d'un polymère (poly(éthylène-co-propylène-co-1,4-hexadiène)) phénylé irradié à 254 nm permet de comprendre comment l'énergie lumineuse absorbée par des noyaux benzéniques entraîne l'apparition des réactions d'initiation radicalaires. En effet, les noyaux benzéniques excités peuvent transférer leur énergie aux fonctions hydroperoxydes présentes et/ou créées par irradiation dans le polymère. Ce processus atteint après un certain temps d'irradiation une phase stationnaire et les radicaux formés après dégradation des hydroperoxydes amorcent différentes réactions radicalaires. Ces résultats permettent de compléter l'étude photochimique de la photo-oxydation d'un système modèle (formation d'un réticulat, apparition de coupures de chaîne et croissance de différentes fonctions organiques) et de proposer un schéma général d'évolution pour les processus résultant de l'interaction du rayonnement avec un substrat.

Summary

The photophysical and photochemical study of a phenylated ethylene-propylene-1,4-hexadiene copolymer irradiated at 254 nm leads to a better insight into the mechanism of formation of initiating radical species which occurs after light absorption by the phenyl rings. It is shown that the excited phenyls are quenched by hydroperoxide functions which are initially present in the polymer and/or created during the irradiation. The resulting oxygenated radicals induce subsequent reactions in the material, yielding chain scissions, cross-links and oxidation functions. These results make it possible to understand the overall processes of photo-oxidation of the macromolecular chains. Moreover, the present study can be seen as a basic approach to the general phenomena of polymer photodegradation.

1. Introduction

Les processus d'amorçage photochimiques des réactions de dégradation des polymères ont longtemps semblé surprenants: des chaînes polymériques

ne possédant pas de groupements chromophores (compte tenu du squelette chimique de la macromolécule) réagissent cependant sous l'action conjuguée de la lumière et des agents extérieurs. Cette réactivité a pu être attribuée dans des époques récentes à la présence "d'impuretés" [1]: défauts de structure (doubles liaisons, fonctions carbonyles), restes de catalyseur, additifs, produits ou fonctions d'oxydation etc. Ces "impuretés" absorbent l'énergie lumineuse qui, par différents processus de transfert, entraîne la dégradation du matériau.

Dans le cadre de travaux liés à l'étude de la photo-oxydation des élastomères [2, 3], il nous a paru important de préciser, de manière quantitative, le rôle joué par les fonctions hydroperoxydes au niveau des réactions de transfert d'énergie. Comme on le verra, le schéma réactionnel mis en évidence peut servir de modèle à la phase d'amorçage des réactions de dégradation photochimique des polymères. De plus, ce travail effectué sur un composé à une température très supérieure à sa transition vitreuse ($T_g = -45^\circ\text{C}$) est complémentaire de l'étude élégante menée par Geuskens [4] et ses collègues sur le polystyrène ($T_g = 100^\circ\text{C}$).

Pour mener à bien une telle étude, il était nécessaire d'introduire dans le système une "impureté" parfaitement définie qui permette l'absorption d'énergie lumineuse. Pour cela, nous avons utilisé un poly(éthylène-co-propylène-co-1,4-hexadiène) (EPDM) phénylé, qui est un élastomère de la famille des EPDM, sur les chaînes macromoléculaires duquel nous avons greffé des noyaux phényles. Il absorbe donc les radiations lumineuses à 254 nm ce qui, en présence d'air, se traduit par un processus général de photo-oxydation. Deux phénomènes photochimiques sont donc simultanément observés; d'une part une photoréticulation entraînant la formation de pontages intermoléculaires, et d'autre part une photodégradation induisant l'apparition de coupures de chaînes. Récemment, nous avons mesuré les rendements quantiques de chacune des réactions chimiques intervenant pendant cette photo-oxydation [5] et nous avons décrit le mode d'évolution des chaînes macromoléculaires [6].

Néanmoins, dans le cas de polymères possédant des noyaux aromatiques, ces phénomènes sont souvent contrôlés par les processus photo-physiques faisant immédiatement suite à l'absorption de la lumière incidente [7, 8]. Ainsi, avant d'établir un schéma détaillé des mécanismes réactionnels photochimiques se développant dans les films d'EPDM phénylé irradié à l'air, nous avons cherché à comprendre le comportement photophysique de cet élastomère. Nous avons donc déterminé les états excités des groupements chromophores mis en jeu et précisé les processus de transfert de l'énergie lumineuse absorbée.

2. Partie expérimentale

La synthèse de l'EPDM phénylé ainsi que le mode de préparation des films polymériques ont été décrits de façon détaillée dans nos précédents travaux [2].

L'hydroperoxyde de tertiobutyl utilisé (Merck) dans certaines réactions est purifié par distillation sous vide (33 - 34 °C à 17 Torr).

La réduction des hydroperoxydes est effectuée à l'aide de triphényl phosphine (Aldrich). Cette réaction a été mise au point dans le cas de film d'EPDM phénylé en tenant compte des travaux de différents chercheurs [9, 10] sur la réduction des hydroperoxydes organiques. L'EPDM phénylé est dissous après purification dans du benzène (Aldrich) préalablement distillé et séché. La triphényl phosphine est ensuite diluée dans cette solution polymérique dégazée de façon permanente par un courant d'azote. La réaction se poursuit pendant 2 h sous agitation et à température ambiante. La triphényl phosphine en excès est éliminée par lavage avec une solution de formaldéhyde acidifié. L'EPDM phénylé est reprecipité dans du méthanol et les films sont obtenus par évaporation sous atmosphère inerte d'une solution de ce polymère.

Les quantités d'oxygène consommé sont mesurées à l'aide d'un manomètre différentiel selon la méthode que nous avons déjà décrite [5].

Les spectres de fluorescence des films échantillons ont été effectués à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin-Yvon du type Bearn.

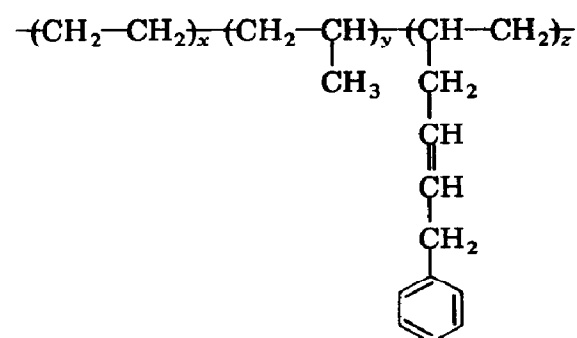
Les spectres IR sont effectués à l'aide d'un spectromètre IR Perkin-Elmer 580 B. Les spectres UV sont effectués avec un spectromètre UV Cary 15.

3. Résultats et discussion

3.1. Etude photophysique

3.1.1. Rappel

Nous devons en premier lieu préciser que l'EPDM phénylé dont la formule est



(en pourcentages pondéraux $x = 47,5\%$, $y = 49,5\%$ et $z = 3\%$) est préparé grâce à une réaction de Friedel-Craft sur de l'EPDM chloré en solution benzénique. Il est donc possible que, même après une purification incluant plusieurs reprecipitations, il reste, à l'état de traces, quelques impuretés dans l'EPDM phénylé ainsi synthétisé. Lors d'une première étude [2], nous avons vérifié que les impuretés, dues d'une part aux atomes de chlore pouvant être encore fixés au polymère et d'autre part aux restes de chlorure d'aluminium utilisé comme catalyseur, n'intervenaient pas dans les processus photochi-

miques observés. Ainsi, la photoréticulation de l'EPDM phénylé et l'ensemble des phénomènes d'oxydation qui lui sont simultanés ne peuvent avoir lieu que grâce à l'absorption initiale des photons à 254 nm par les noyaux benzéniques.

De façon générale, lorsqu'une molécule de benzène absorbe un rayonnement lumineux incident à 254 nm, elle est excitée dans son premier état singulet:



A partir de cet état excité, plusieurs mécanismes sont possibles: (1) conversion interne



(2) émission de fluorescence



(3) désactivation bimoléculaire (par collision avec une molécule étrangère)



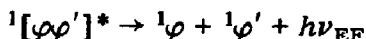
(4) migration d'énergie dans l'état singulet



(5) formation d'un excimère



qui peut d'ailleurs induire ensuite une émission de fluorescence



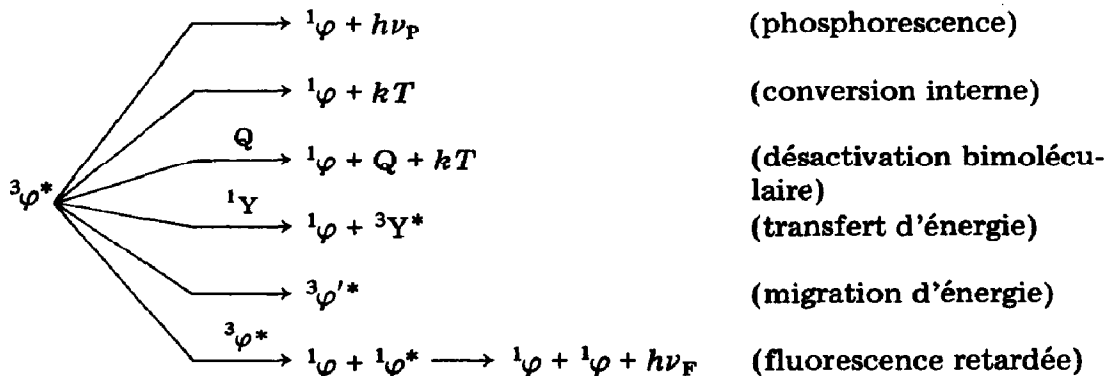
(6) transfert d'énergie à une molécule d'un autre type possédant un état singulet excité d'énergie plus basse



et (7) conversion intersystème

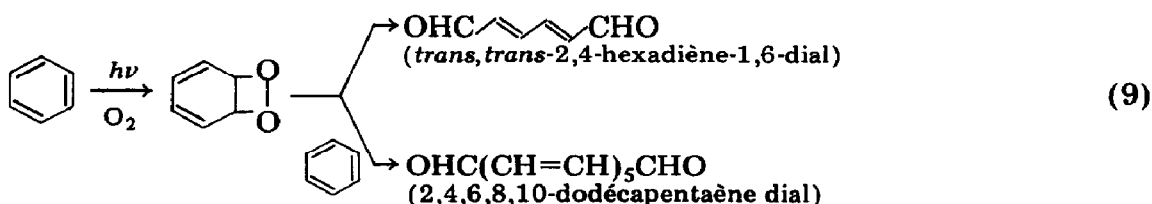


Cet état excité triplet peut lui aussi évoluer de diverses manières:



3.1.2. Evolution du nombre de noyaux benzéniques au cours de l'irradiation

La première remarque à faire vis-à-vis du comportement des noyaux benzéniques de l'EPDM phénylé est que leur nombre reste constant pendant les irradiations à l'air. En effet, l'étude de leur bande d'absorption IR à 1605 cm^{-1} et celle de leur densité optique à 254 nm (Fig. 1) montrent que même après 20 h d'irradiation 95% des groupements phényles initiaux sont présents dans les échantillons. Nous pouvons donc considérer que l'intensité lumineuse absorbée par les films d'EPDM phénylé reste constante au cours des irradiations. De plus, cela permet de négliger toutes les réactions ayant pour conséquences la dégradation des noyaux benzéniques et en particulier celles décrites ci-dessous [11, 12] observées lors d'irradiations à 254 nm de benzène saturé en oxygène:



Ainsi, dans l'EPDM phénylé de même que dans le polystyrène [4] la formation de dialdéhydes conjugués (mucon dialdéhydes) n'a pas lieu.

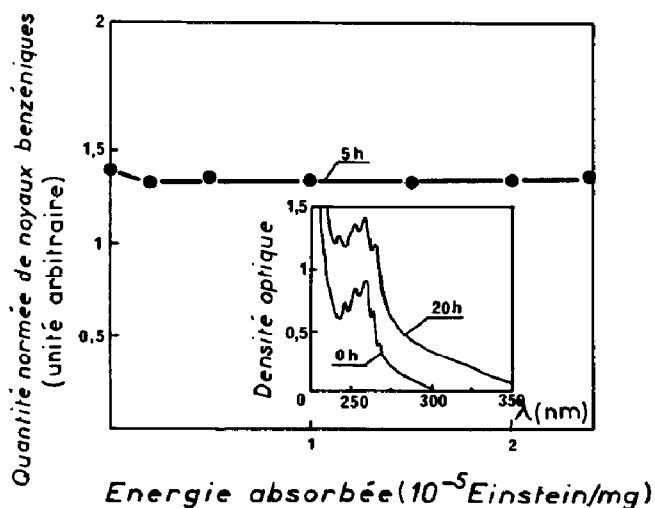


Fig. 1. Evolution de la quantité de noyaux benzéniques en fonction de l'énergie absorbée (épaisseur du film, $120\text{ }\mu\text{m}$; masse, 45 mg). Encart: spectres d'absorption UV des échantillons avant et après 20 h d'irradiation.

3.1.3. Mesures de fluorescence

3.1.3.1. Spectres de fluorescence. Nous avons enregistré les spectres d'émission de fluorescence des films d'EPDM phénylé (Fig. 2) en utilisant une longueur d'onde d'excitation égale à celle du rayonnement lumineux

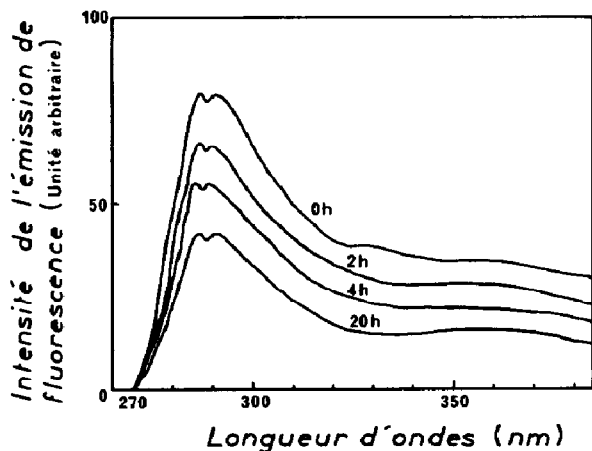


Fig. 2. Spectres d'émission de fluorescence d'un film d'EPDM phénylé à différents temps d'irradiation ($\lambda_{\text{excitation}} = 254 \text{ nm}$).

utilisé (254 nm) lors des irradiations. Ces spectres effectués à 25 °C, c'est-à-dire à la température où sont réalisées les irradiations, rendent compte du comportement de l'état excité singulet des noyaux benzéniques irradiés.

En premier lieu, nous pouvons remarquer que, compte tenu de leur faible concentration et de la distribution statistique des chaînes latérales, les groupements phényles sont éloignés les uns des autres. La formation d'excimères semble donc peu probable car elle nécessite la présence de deux noyaux benzéniques distants entre eux de quelques ångströms [13 - 18]. La position entre 285 et 290 nm du maximum d'émission de fluorescence (Fig. 2) est en accord avec cette remarque. En effet, dans le cas du polystyrène pour lequel la formation d'excimères (réaction (6)) est prépondérante, le maximum d'émission de fluorescence, à température ambiante, se situe à 325 nm [13]. L'absence d'un excimère dans l'EPDM phénylé est confirmée par la Fig. 3 où nous avons tracé le spectre d'excitation de la fluorescence

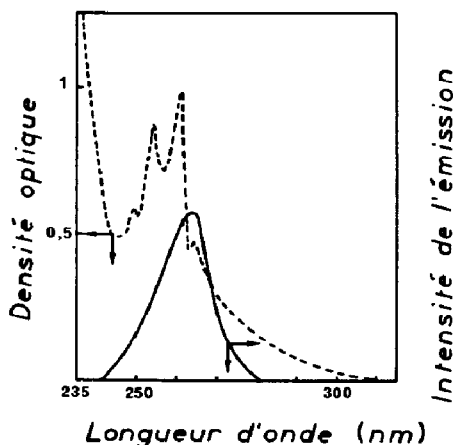


Fig. 3. Spectre d'excitation de la fluorescence observée à 290 nm (—) et spectre d'absorption UV avant irradiation du même film d'EPDM phénylé (---).

observée à 290 nm. Ce spectre caractérise la position de l'état excité à partir duquel l'émission de fluorescence a la plus grande probabilité d'être induite. Or, le maximum de ce spectre se situe entre 260 et 270 nm ce qui correspond à la position de la transition 0-0 du benzène [6]. En conclusion, l'émission de fluorescence de l'EPDM phénylé provient directement des états excités singulets (réaction (3)) des noyaux benzéniques isolés répartis sur les chaînes polymériques.

Le deuxième résultat expérimental important mentionné sur la Fig. 2 est la désactivation de ces états excités au cours des irradiations (réaction (4)). En effet, le nombre de groupements aromatiques présents restant pratiquement constant, la diminution observée de leur émission de fluorescence ne peut être due qu'à un processus de désactivation. Comme l'indique la Fig. 4, cette diminution s'opère au début des irradiations (jusqu'à une valeur de $E_{\text{abs}} \approx 0,8 \times 10^{-5}$ einsteins mg^{-1}). L'intensité de l'émission de fluorescence se stabilise ensuite à environ la moitié de sa valeur initiale.

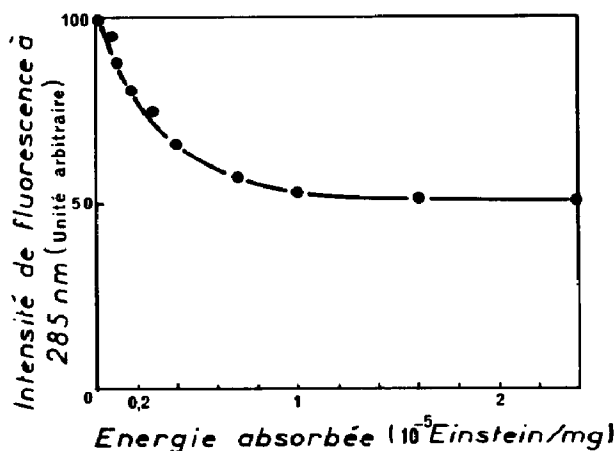


Fig. 4. Evolution de l'émission de fluorescence à 285 nm en fonction de l'énergie absorbée ($\lambda_{\text{excitation}} = 254$ nm; épaisseur du film, 120 μm ; masse, 45 mg).

A ce stade expérimental, le problème qui reste à résoudre est celui de l'espèce désactivante. Or, plusieurs chercheurs [19 - 22] ont montré, dans le cas de polymères aromatiques irradiés en présence d'oxygène, l'existence d'une désactivation des états excités par les fonctions peroxydes et surtout hydroperoxydes se trouvant à faible concentration dans ces polymères.

3.1.3.2. Rôle des hydroperoxydes. Les hydroperoxydes alkyliques absorbent très peu l'énergie lumineuse aux faibles longueurs d'ondes [7]. Comme de plus les hydroperoxydes présents dans l'EPDM phénylé sont en faible concentration (de l'ordre de 10^{-2} mol l^{-1}), il est possible de négliger une absorption directe de la lumière incidente. Néanmoins, les niveaux liants et anti-liants étant très proches, les fonctions hydroperoxydes possèdent une propriété photophysique remarquable: elles ne fluorescent pas, ne phosphorescent pas et l'énergie qu'elles ont absorbée entraîne (avec un rendement

quantique voisin de 0,5 [6]) la coupure de la liaison chimique entre les deux atomes d'oxygène adjacents ($\text{POOH}^* \rightarrow \text{PO}^* + \cdot\text{OH}$). Les groupements hydroperoxydes qui font partie des produits d'oxydation formés lors des irradiations à l'air des polymères aromatiques peuvent donc jouer le rôle d'une part de désactivateur des états excités des groupements aromatiques et d'autre part d'initiateurs de processus radicalaires.

Dans notre cas particulier, nous avons récemment [5] pu mettre en évidence la présence d'hydroperoxydes dans l'EPDM phénylé même après sa purification. De plus, nous avons aussi constaté que leur nombre augmentait pendant les irradiations à l'air. Dans le but de mettre en évidence le comportement des hydroperoxydes de l'EPDM phénylé vis-à-vis des groupements benzéniques excités nous avons fait varier la concentration initiale de ces fonctions dans les échantillons étudiés.

En premier lieu, nous avons préparé des films d'EPDM phénylé contenant du *tert*-butyl hydroperoxyde qui, ne possédant pas de groupements phényles, n'absorbe que très peu ($\epsilon_{254} \approx 6$ [7]) le rayonnement à 254 nm. (Il convient cependant de noter qu'il présente l'inconvénient d'être liquide à température ambiante. Nous avons néanmoins pu l'utiliser car nous avons vérifié qu'il ne s'évaporait que très lentement à l'air lorsqu'il était inclus dans les films d'EPDM phénylé.)

En second lieu, nous avons réduit à l'aide de triphényl phosphine (voir Paragraphe 2) une partie des hydroperoxydes restant après purification dans l'EPDM phénylé.

Nous avons ensuite irradié ces deux types d'échantillons et nous avons observé les résultats expérimentaux suivants.

(1) En début d'irradiation, la diminution de l'intensité de fluorescence est d'autant plus prononcée que la quantité de fonctions hydroperoxydes présentes dans le milieu polymérique est grande (Fig. 5). Elle reste ensuite constante quelle que soit la concentration en hydroperoxydes.

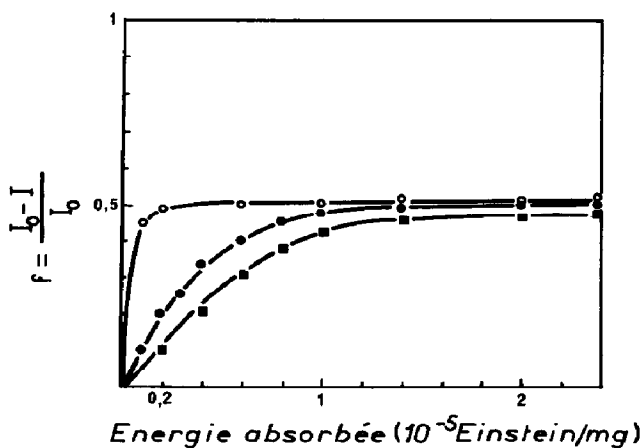


Fig. 5. Evolution de l'intensité de fluorescence à 285 nm en fonction de l'énergie absorbée: —●—, EPDM phénylé seul; —○—, EPDM phénylé en présence de *tert*-butyl hydroperoxyde; —■—, EPDM phénylé après réduction partielle avec de la triphényl phosphine.

(2) En début d'irradiation, la vitesse de consommation de l'oxygène (dont dépendent toutes les réactions d'oxydation qui lui sont consécutives) augmente avec la quantité initiale des hydroperoxydes et se stabilise ensuite (Fig. 6) alors que les hydroperoxydes continuent à se créer dans le polymère (Fig. 7).

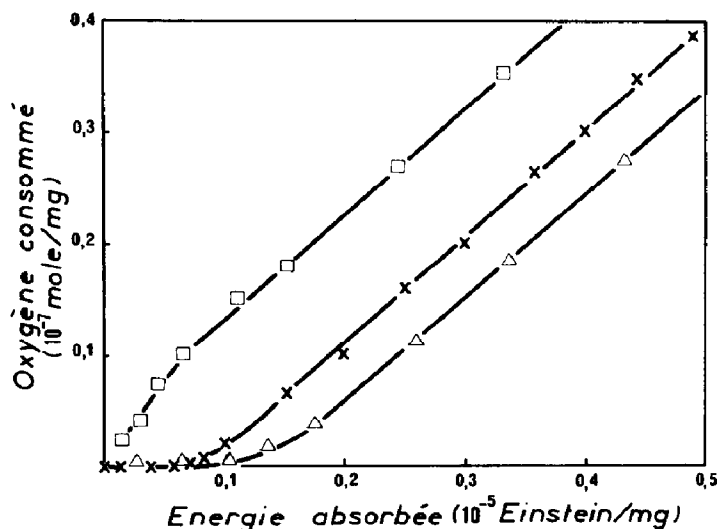


Fig. 6. Quantité d'oxygène consommé en fonction de l'énergie absorbée: —x—, EPDM phénylé seul; —□—, EPDM phénylé en présence de *tert*-butyl hydroperoxyde; —△—, EPDM phénylé après réduction partielle avec de la triphényl phosphine.

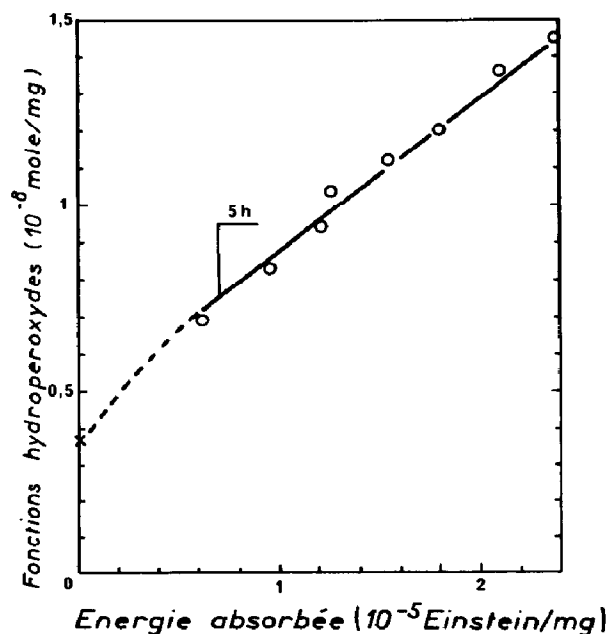
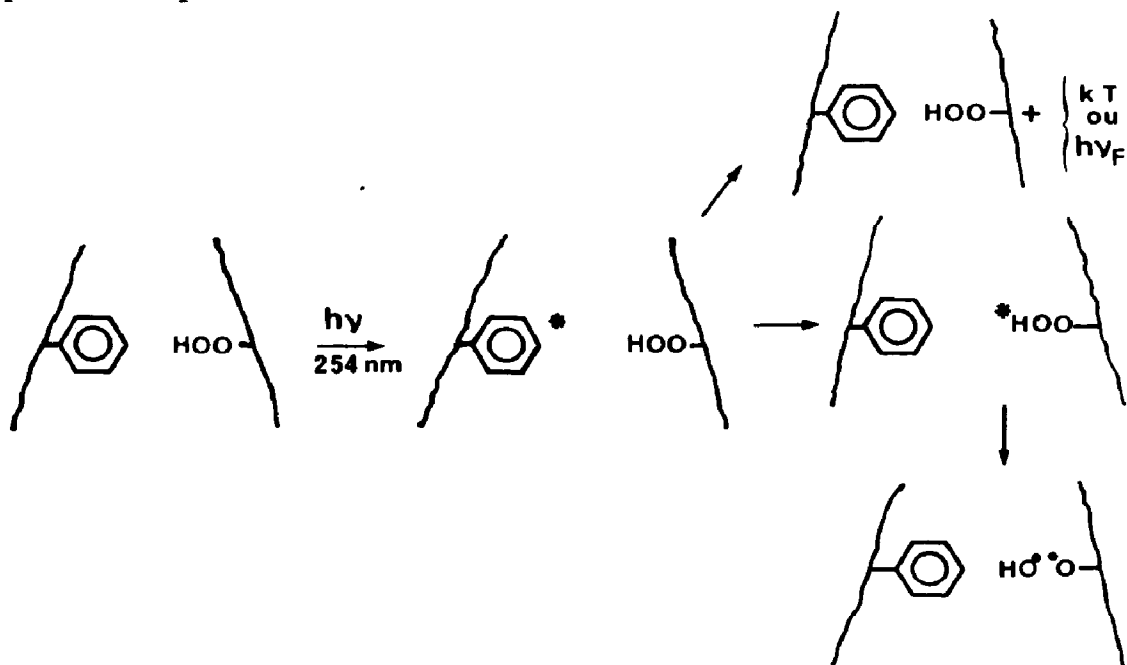


Fig. 7. Quantité de fonctions hydroperoxydes fixées sur l'EPDM phénylé en fonction de l'énergie absorbée (épaisseur du film, 120 μ m; masse, 45 mg).

Ces remarques nous permettent donc de mettre en évidence la désactivation des groupements phényles excités par les fonctions hydroperoxydes présentes dans le polymère. Il reste maintenant à découvrir par quel processus photophysique peut être expliqué ce transfert d'énergie.

D'un point de vue général, il existe deux types principaux de transfert d'énergie dans les polymères [23]. Le premier, décrit d'abord par Forster puis par Perrin, s'établit entre un donneur et un accepteur d'énergie séparés par une grande distance dans le polymère (jusqu'à 100 Å) et s'interprète en termes d'interactions dipôle-dipôle. Ce type d'interaction est essentiellement observé à basse température dans des polymères rigides. Le second est dû à un mécanisme d'échange électronique intervenant pendant la collision de deux molécules, l'une excitée et l'autre dans son état fondamental. Ce processus peut être décrit par un modèle de type Stern-Volmer car il s'apparente au mécanisme de désactivation en solution contrôlé par la diffusion des espèces réagissantes. La structure précédemment décrite de l'EPDM phénylé fait apparaître que seuls les transferts d'énergie mis en jeu à courte distance peuvent être prédominants. Les noyaux benzéniques sont, en effet, liés aux chaînes macromoléculaires par l'intermédiaire de chaînons latéraux, ce qui leur confère une grande mobilité à l'intérieur même de l'élastomère et cela d'autant plus que les irradiations sont effectuées à une température très supérieure à celle du T_g ($T_g \approx -45^\circ\text{C}$).

En conclusion, le comportement photophysique de l'EPDM phénylé peut être explicité à l'aide du schéma suivant:



L'énergie lumineuse qu'ils absorbent à 254 nm porte les noyaux benzéniques dans un état excité singulet dont l'énergie peut se dissiper en chaleur ou en émission de fluorescence ou être transférée aux fonctions hydroper-

oxydes. L'état excité de ces dernières étant peu stable, l'énergie ainsi acceptée provoque la rupture de la liaison entre les atomes d'oxygène adjacents (PO—OH). L'énergie de cette liaison est environ de 42 kcal mol⁻¹ et dépend très peu de la nature chimique de son groupement porteur [24]. Les énergies des autres liaisons composant les fonctions hydroperoxydes (P—OOH et POO—H) sont beaucoup plus élevées et en conséquence leurs réactions de coupure sont thermodynamiquement très défavorisées [25].

L'énergie des photons à 254 nm est environ de 112 kcal mol⁻¹ et à ce propos une remarque peut être faite quant à la dissipation thermique de l'énergie excédentaire au niveau des états vibrationnels d'une part des noyaux benzéniques excités (approximativement 6 kcal mol⁻¹) et d'autre part de ceux des hydroperoxydes excités (approximativement 70 kcal mol⁻¹). Ces effets peuvent, en effet, se traduire par un échauffement local de l'élastomère autour des groupements phényles [26], favorisant ainsi les phénomènes de diffusion et le développement des réactions de photo-oxydation.

Tel que nous venons de le décrire, ce processus de transfert d'énergie s'apparente globalement à ceux observés dans le cas de polymères en solution. Or, dans ces solutions polymériques, la concentration des hydroperoxydes est très supérieure à celle mesurée dans les films d'EPDM phénylé. Cela nous a amené à penser que, comme dans le cas d'un polymère photosensibilisé [4], il se formait autour des groupements chromophores excités des surconcentrations locales en hydroperoxydes permettant ainsi le développement rapide des réactions de photo-oxydation.

Le dernier point que nous tenons à souligner avant de terminer cette étude photophysique concerne les fonctions carbonyles formées au cours des irradiations (Tableau 1).

Ces fonctions peuvent en effet intervenir de deux façons, soit en absorbant directement l'énergie lumineuse incidente, soit en désactivant les noyaux benzéniques excités par l'intermédiaire de leur état excité triplet. Nous étudions actuellement les conséquences de ces phénomènes sur le

TABLEAU 1

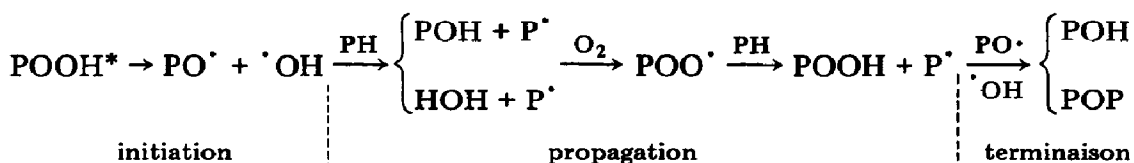
Valeurs des rendements quantiques de formation des différentes fonctions chimiques et du nombre de moles d'oxygène consommées par photon pour chacune d'entre elles

<i>Nature des fonctions chimiques</i>	$\Phi (\times 10^{-3})$	<i>Nombre de moles d'O₂ consommées par photon ($\times 10^{-3}$)</i>
POH	0,5	0,25
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{P}-\text{C}-\text{OOR}, \text{P}-\text{C}-\text{OOH} \end{array}$	0,9	0,9
P—C=O	3	1,5
P—O—P	5	2,5
POOH	0,5	0,5
H ₂ O	4,8	2,4
CO ₂	1,8	1,8

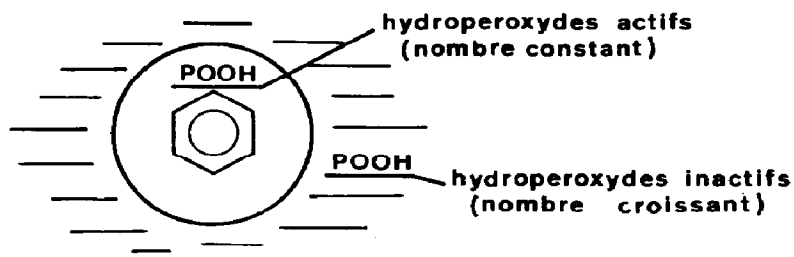
transfert d'énergie vers les hydroperoxydes polymériques en excitant sélectivement à 313 nm les fonctions carbonyles formées (ce travail fera l'objet d'une prochaine publication).

3.2. Comportement photochimique

Comme nous venons de l'expliquer, la dégradation des fonctions hydroperoxydes leur permet de jouer le rôle d'initiateurs radicalaires. A partir des radicaux ainsi formés, les différentes réactions d'oxydation dont nous avons mesuré les rendements quantiques (voir Tableau 1) peuvent se développer selon un mécanisme en chaîne:



Le processus de transfert d'énergie à partir des noyaux benzéniques excités présente un aspect stationnaire après 5 h d'irradiation ($E_{\text{abs}} = 0,7 \times 10^{-5}$ einsteins mg^{-1}). Cela signifie que la quantité de radicaux amorceurs alkoxylys et macroalkoxylys atteint elle aussi une valeur stationnaire après 5 h d'irradiation. Par contre, comme le montre la Fig. 7, le nombre des hydroperoxydes obtenus par dosage iodométrique augmente régulièrement pendant toute la durée de l'irradiation. Ces deux résultats pourraient *a priori* sembler contradictoires si nous n'avions pas précisé le processus photophysique gouvernant le transfert d'énergie entre les groupements chromophores et les hydroperoxydes. Nous avons en effet montré que ce transfert d'énergie se fait très certainement par l'intermédiaire d'un "complexe de collision" nécessitant la rencontre physique du donneur et de l'accepteur d'énergie [20]. Les noyaux benzéniques et les hydroperoxydes sont d'une part liés à des chaînes macromoléculaires et d'autre part situés au sein d'une matrice polymérique où les mouvements de diffusion sont limités même si la température est largement supérieure au T_g . En conséquence, le rayon d'action à l'intérieur duquel ces donneurs et ces accepteurs d'énergie peuvent interagir est assez faible. Ainsi, seuls les hydroperoxydes proches des groupements aromatiques excités peuvent être dégradés. Or, c'est précisément cette dégradation qui atteint un régime stationnaire à partir de 5 h d'irradiation. Les autres hydroperoxydes, formés hors du rayon d'action précédemment évoqué, restent stables et leur nombre augmente régulièrement:



Le rendement quantique de formation que nous avons déterminé ($\Phi_{\text{OOH}} \approx 0,5 \times 10^{-3}$) est donc un rendement "apparent" ne correspondant qu'à une fraction des hydroperoxydes mis en jeu dans l'ensemble des mécanismes réactionnels.

Le mécanisme de cette phase d'initiation étant établi, nous pouvons, compte tenu des valeurs des rendements quantiques précédemment obtenus (Tableau 1), proposer un schéma réactionnel (Fig. 8) pour décrire de façon détaillée les processus de photo-oxydation de l'EPDM phénylé.

Comme la Fig. 8 le met en évidence, les phénomènes de photo-oxydation s'articulent autour du comportement des hydroperoxydes. Ces derniers jouent en effet d'une part le rôle d'accepteurs d'énergie et d'autre part celui d'initiateurs radicalaires. De plus, leur formation implique la consommation de l'oxygène diffusant dans la masse polymérique et provenant de l'atmosphère extérieure. La principale voie suivie par les réactions d'oxydation est

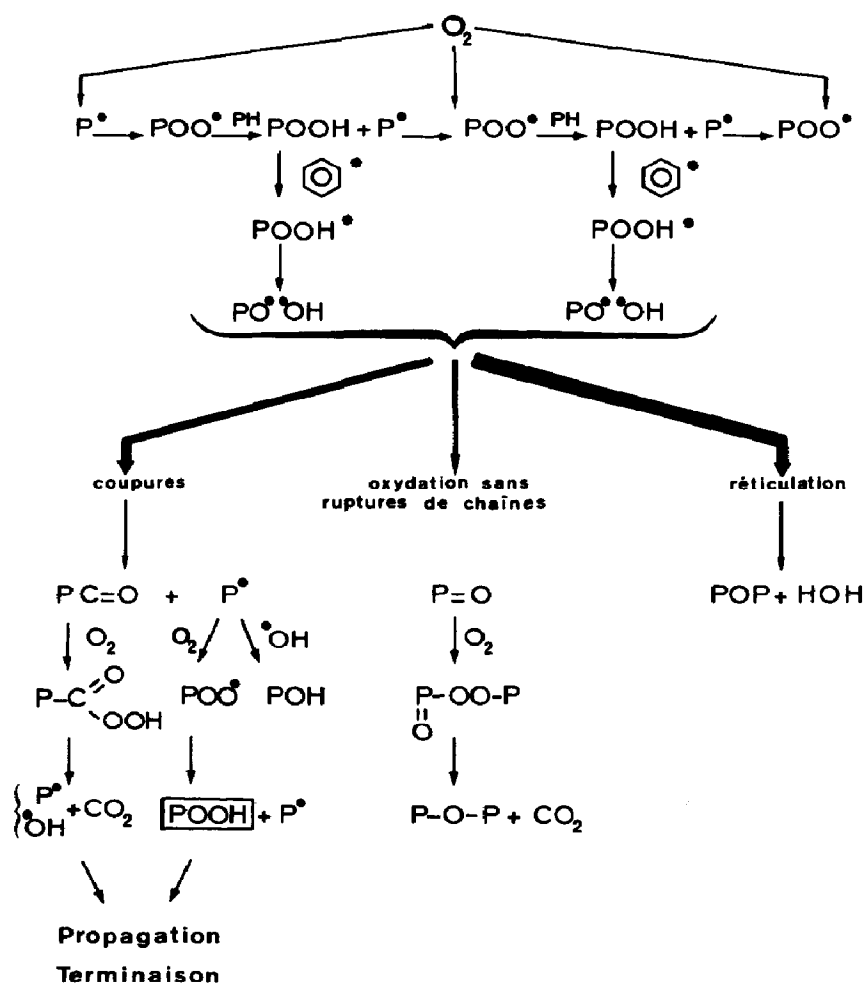


Fig. 8. Le schéma réactionnel proposé.

celle conduisant à la création de pontages de type éther. La photoréticulation ainsi observée est donc directement liée à la présence d'oxygène. Cela implique l'effet inhibiteur d'un antioxydant comme la pyrocatechine [2] dont l'activité entraîne une réaction parallèle de consommation d'oxygène.

En ce qui concerne les irradiations effectuées sous azote [2], les réactions observées sont les mêmes qu'à l'air mais elles ne se développent que faiblement. Cela peut s'expliquer simplement car, comme nous l'avons vu, l'EPDM phénylé possède même après purification quelques fonctions hydroperoxydes réactives. De plus, il est difficile d'éliminer complètement l'oxygène dissous dans les films irradiés.

4. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons, en premier lieu, mis en évidence le comportement photophysique de l'EPDM phénylé. Ainsi, il apparaît que les noyaux benzéniques absorbent l'énergie lumineuse incidente sans se dégrader eux-mêmes, que l'émission de fluorescence observée n'est pas due à la présence d'excimères dans le milieu polymérique et que l'état excité singulet des groupements phényles est partiellement désactivé par les fonctions hydroperoxydes présentes dans l'élastomère; ce phénomène de transfert d'énergie atteint après 5 h d'irradiation ($E_{\text{abs}} = 0,7 \times 10^{-5}$ einsteins mg^{-1}) une phase stationnaire.

Ces résultats permettent d'élucider et de mettre en valeur le rôle joué par les fonctions hydroperoxydes qui agissent d'une part en tant qu'accepteurs d'énergie et d'autre part en tant qu'amorceurs radicalaires après la rupture de la liaison entre les deux atomes d'oxygène adjacents. Nous avons de plus remarqué que, pour être mis en jeu dans ces mécanismes, les hydroperoxydes devaient être proches des noyaux aromatiques excités ce qui permet d'expliquer l'existence d'une phase stationnaire par la présence de surconcentrations locales autour des groupements phényles excités.

Le processus d'initiation des réactions radicalaires ainsi mis à jour, il nous a été possible, compte tenu de nos connaissances précises sur les différents mécanismes réactionnels précédemment observés, de proposer un schéma général résumant le comportement photochimique de l'EPDM phénylé irradié à 254 nm.

L'étude photophysique de l'EPDM phénylé nous a donc apporté les résultats complémentaires nécessaires à la compréhension des réactions photochimiques régissant le comportement de cet élastomère irradié à l'air. La connaissance d'un tel système modèle peut permettre d'aborder de façon intéressante les études de photo-oxydation d'autres polymères aromatiques et même, d'un point de vue général, celles des polymères possédant des groupements chromophores.

Références

- 1 B. Rånby et J. F. Rabek, *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, Wiley-Interscience, London, 1975.
- 2 J. A. Bousquet, J. P. Fouassier, B. Haidar et A. Vidal, *Makromol. Chem.*, **180** (1979) 2757.
- 3 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.
- 4 G. Geuskens, *J. Chim. Phys.*, **77** (1980) 488.
- 5 J. A. Bousquet et J. P. Fouassier, *J. Photochem.*, **20** (1982) 53.
- 6 J. A. Bousquet et J. P. Fouassier, *J. Chim. Phys.*, sous presse.
- 7 J. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, 1970.
J. G. Calvert et J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*, Wiley, New York, 1966.
- 8 R. B. Fox, *Pure Appl. Chem.*, **30** (1972) 87.
- 9 D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. II, Wiley-Interscience, London, 1971.
- 10 L. Horner et W. Jurgeleit, *Ann. Chem.*, **591** (1955) 138.
- 11 L. M. Dorfman, I. A. Taub et R. E. Bümler, *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 3051.
- 12 J. F. Rabek et B. Rånby, *J. Polym. Sci.*, **12** (1974) 273.
- 13 C. David, N. Putman-de Lavareille et G. Geuskens, *Eur. Polym. J.*, **10** (1974) 617.
- 14 G. Geuskens et C. David, *Pure Appl. Chem.*, **49** (1977) 479.
- 15 F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 3163.
- 16 W. E. Lindsell, F. C. Robertson et I. Soutar, *Eur. Polym. J.*, **17** (1981) 203.
- 17 J. R. MacCallum et L. Rudkin, *Eur. Polym. J.*, **17** (1981) 953.
- 18 J. P. Touborgjensen et J. Kops, *J. Polym. Sci.*, **19** (1981) 2765.
- 19 G. Geuskens, D. Baeyens-Volant, G. Delaunois, Q. Lu-Vinh, W. Piret et C. David, *Eur. Polym. J.*, **14** (1978) 299.
- 20 H. C. Ng et J. E. Guillet, *J. Am. Chem. Soc.*, **19** (1978) 937.
- 21 F. C. De Schryver, *Makromol. Chem., Suppl.*, **3** (1979) 85.
- 22 A. Ghaffar, A. Scott et G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **13** (1977) 83.
- 23 J. E. Guillet, *Pure Appl. Chem.*, **36** (1973) 127.
- 24 D. Lala et J. F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **17** (1981) 7.
- 25 S. W. Benson, *J. Chem. Educ.*, **42** (1965) 501.
- 26 J. R. MacCallum, *Eur. Polym. J.*, **17** (1981) 209.