

Mécanismes de photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés

Claudie Adam
Jacques Lacoste
Jacques Lemaire

Les concepts de la photochimie macromoléculaire permettent actuellement d'appréhender, de façon rationnelle, les phénomènes complexes impliqués par le vieillissement climatique des matériaux polymères. Jusqu'en 1975, l'évolution des propriétés physiques des matériaux polymères soumis aux contraintes physiques et chimiques de l'environnement n'était examinée qu'en exposition naturelle ou en exposition dans des enceintes de simulation. Ces approches ont dû être complétées, par la suite, par l'analyse à l'échelle moléculaire et dans l'état solide, de l'évolution chimique de ces matériaux. Il est alors apparu que l'évolution chimique, c'est-à-dire l'ensemble des modifications des chaînes macromoléculaires, permettait de rendre compte des variations de propriétés physiques dans la grande majorité des cas. L'expérience a également montré que l'évolution chimique ne pouvait pas être décrite de façon fructueuse avec de multiples processus élémentaires ; il était, par contre, possible de décrire cette évolution à l'aide de quelques séquences de réactions constituant un « mécanisme » d'évolution fort différent de ceux évoqués en cinétique homogène. Le comportement à long terme de matériaux polymères dans l'environnement a pu être prévu sur la base de tels mécanismes et de nombreuses classes de polymères ont été ainsi étudiées [1].

Jusqu'à ces dernières années, les élastomères diéniques n'avaient pu être examinés dans le cadre de cette approche « mécanistique », essentiellement pour des raisons analytiques. Dans leurs formes finies, ces matériaux sont fort complexes, profondément modifiés par vulcanisation ou réticulation et ils contiennent généralement de forts pourcentages de charges absorbantes dans l'UV, le visible et l'IR. Les méthodes spectroscopiques habituelles utilisées pour observer les quelques modifications chimiques des chaînes polymères (à un degré d'avancement souvent inférieur à 1 %) ne peuvent plus être mises en œuvre aisément. La durabilité des élastomères synthétiques, élaborés à partir de diènes, n'a donc été examinée que sur le plan macroscopique, le vieillissement de ces matériaux exposés en conditions naturelles ou en enceintes de simulation n'étant caractérisé que par des variations des propriétés mécaniques, ou par des variations d'aspects de surface (microfissurations superficielles). Une telle approche n'a pu fournir, à l'évidence, aucune indication sur la nature exacte de l'évolution chimique, les seules connaissances de cet ordre n'ayant pu être acquises que sur des composés modèles de bas poids moléculaire.

Nous avons engagé en 1985, en collaboration avec le Laboratoire de recherches et de contrôle du caoutchouc et des plastiques, une étude des mécanismes (au sens de l'approche mécanistique) de

photo-oxydation d'élastomères diéniques non transformés. Nous avons successivement examiné différents types de polybutadiènes (BR), polyisoprènes (IR), de copolymères styrène-butadiène (SBR) et de copolymères acrylonitrile-butadiène (NBR). Nous avons procédé à une étude détaillée des évolutions photochimiques en utilisant diverses techniques spectroscopiques (IR, IRFT, micro-IRFT, UV, RMN). En outre, les perturbations apportées par des noirs de carbone et des oxydes photo-actifs ont été également analysées. L'emploi de nouvelles techniques analytiques, bien adaptées aux milieux de forte opacité comme la microspectrophotométrie IRFT et la spectrophotométrie IRFT avec détecteur opto-acoustique, nous ont permis de reconnaître, lors de l'évolution de matériaux finis (vulcanisés et pigmentés), les mêmes mécanismes que ceux qui interviennent dans les élastomères non modifiés.

Dans le présent article, nous allons présenter les différents résultats expérimentaux acquis, résultats qui nous amènent à reconsidérer très sérieusement la hiérarchie des agressions que ces matériaux subissent dans l'environnement.

Analyse bibliographique de la dégradation des élastomères diéniques

Les élastomères diéniques sont le siège de dégradations oxydatives rapides et il existe une littérature abondante sur les réactions d'oxydation thermique [2-6], d'oxydation photochimique [7-11], d'ozonisation [10-12] des polybutadiènes. On doit noter, cependant, que la plupart des études rapportées dans les 40 dernières années concernent plus la stabilisation de ces matériaux que leurs mécanismes de dégradation et que ces études sont généralement basées sur des critères macroscopiques de dégradation. En fait, peu d'articles décrivent l'oxydation de polybutadiènes non transformés. Une exception notable est l'étude de l'oxydation thermique d'un polybutadiène présentant essentiellement une microstructure, 1,4 *cis* rapportée par Pecsok *et al* [4]. Ces auteurs proposent un mécanisme qui met en jeu des alkoxy-péroxydes cycliques se décomposant en aldéhydes saturés et insaturés. Une autre exception est l'étude de la photo-oxydation de polybutadiènes de microstructures 1,4 *cis* et 1,2 décrite par Ranby *et al* [9-10]. Ces auteurs ont interprété les photo-oxydations observées à l'aide de coupures de chaînes et d'ouvertures de doubles liaisons. Enfin, en 1983, une équipe de recherche brésilienne a décrit de façon très détaillée les photoproduits d'oxydation de polybutadiènes [8]. De

Paoli *et al* ont observé, à l'aide de spectrophotomètres IR, RMN de ^{13}C et de réactions chimiques *in situ*, la formation d'hydroperoxydes, d'alcools, de cétones, d'acides carboxyliques, d'esters et d'époxydes. En utilisant des faisceaux d'intensités lumineuses variables, ces auteurs ont également mis en évidence des réticulations importantes se produisant au cours des photo-oxydations.

Le polybutadiène 1,2 est notoirement connu comme un matériau très « photodégradable », mais peu d'études apparaissent en fait dans la littérature. Golub avait décrit, en 1969, la formation d'oxydes cycliques dans le polybutadiène 1,2 sous irradiation UV [13]. Une étude de la photo-oxydation du polybutadiène 1,2 a été rapportée en 1976 par Kagiya et Takemoto [14] ; ces auteurs ont observé la formation de groupes hydroxyles et carbonyles, et de groupements éthers au cours de la photo-oxydation. Enfin, Lucki *et al* ont examiné, plus récemment, l'oxydation du polybutadiène 1,2 par l'oxygène moléculaire dans son état fondamental et dans l'état singulet $^1\Delta_g$, par l'oxygène atomique et par l'ozone [15]. Ces auteurs ont remarqué que, pendant la photo-oxydation du polybutadiène 1,2, les réticulations étaient plus importantes que les photoscissions ; ils ont également observé la formation de groupements hydroxylés, carbonylés et méthyléniques et la disparition simultanée des doubles liaisons.

L'oxydation thermique du SBR [16] a été d'abord étudiée par Hofmann à partir des variations de la solubilité de tels copolymères dans des solvants organiques et à partir de variations de viscosité [16]. Nowakowska *et al* ont analysé les processus d'amorçage de la photo-oxydation du SBR en proposant l'intervention de groupements chromophores de type carbonyle ou hydroperoxyde, ou l'intervention d'un complexe par transfert de charge entre oxygène moléculaire et SBR [17]. La photo-oxydation du SBR à grandes longueurs d'onde a été réexaminée récemment soit en solution [18], soit à l'état solide avec une analyse par spectroscopie Auger ou par ESCA [19]. En solution, les processus de photodégradation se traduisent essentiellement par des variations de viscosité. A l'état solide, l'oxydation des couches très superficielles (100 Å) a pu être examinée. Dans cette dernière étude, la spectroscopie Auger n'a révélé que des agrégats d'additifs et l'ESCA permet d'observer les produits dans les toutes premières couches. La photo-oxydation à courtes longueurs d'onde (254 nm) du SBR, étudiée par Bousquet *et al* [20-22], se déroule selon un mécanisme très différent de celui qui intervient à grandes longueurs d'onde. A 254 nm, les unités styréniques sont également excitées et participent au processus global d'oxydation, alors qu'à grandes longueurs d'onde, ne se déroule qu'une oxydation photo-induite n'impliquant pas les unités styréniques. Enfin, les copolymères SBR présentent une réactivité importante vis-à-vis de l'ozone [23].

L'oxydation thermique du NBR a été l'objet de quelques études [24-25], alors que l'ozonisation n'a été examinée que récemment [26]. La photo-oxydation à grandes longueurs d'onde n'a jamais été étudiée en détail. On ne note qu'une description de la photo-oxydation du NBR à courtes longueurs d'onde (254 nm) par Ranby *et al* [27].

Enfin, la dégradation oxydante des polyisoprènes naturels ou synthétiques a été décrite dans de très nombreux articles, souvent à caractère technologique. Les oxydations thermiques ont cependant fait l'objet d'un grand nombre de publications scientifiques [3, 6, 28-33]. L'apparition de produits volatils et les scissions des chaînes macromoléculaires ont été les premiers phénomènes observés [30-31]. Puis différents auteurs ont montré que ces oxydations thermiques provoquaient la formation de peroxydes cycliques [33] et de groupements carbonyles, phénomènes observés en spectrophotométrie IR et associés à la disparition simultanée des doubles liaisons. Enfin, quelques études par RMN de la thermo-oxydation de molécules modèles ont montré que le mé-

canisme classique d'hydroperoxydation en chaînes rendait bien compte des résultats expérimentaux [32]. La photo-oxydation des polyisoprènes a été beaucoup moins étudiée. On ne signale guère que :

- l'examen de la photo-induction par des composés chloro-nitroso de l'oxydation de polyisoprène 1,4 *cis* [33] ;
- l'étude de l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur la photo-oxydation de polyisoprènes vulcanisés [34] ;
- l'analyse des photoproduits non volatils formés au cours de photo-oxydations à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300\text{ nm}$) [35] ; cette analyse a été effectuée à l'aide de spectroscopies IR et RMN (^1H et ^{13}C) et elle a permis de mettre en évidence des groupements hydroperoxydes, alcooliques, cétoniques, aldéhydiques, époxydes et carboxyliques [35]. Au cours de cette étude, il a été montré que les scissions de chaînes étaient plus fréquentes que les réticulations.

L'étude bibliographique montre donc que, si un certain nombre de produits d'oxydation thermique ou photochimique des élastomères, transformés ou non, ont été identifiés, aucun mécanisme d'évolution chimique n'a été réellement proposé, les réactivités des produits intermédiaires d'oxydation n'étant pas en règle générale, précisées pour ce type de matériau.

Etude analytique et cinétique de la photo-oxydation de polybutadiènes (BR)

Les polybutadiènes examinés dans des études récentes, rapportées dans *Polymer Degradation and Stability* [37-38], étaient les suivants :

	Type	Source
(I)	BR 1220	Shell
(II)	Buna CB 35 NF	Bayer
(III)	Polybutadiène <i>cis</i> et <i>trans</i>	Aldrich
(IV)	Polybutadiène	Aldrich
(V)	1,2-polybutadiène	Japan Synthetic Rubber Co

Des films minces (20-80 μm) ont été déposés sur disques de KBr par évaporation de solutions dans le benzène. Des films plus épais (120-200 μm) ont été obtenus par pressage entre deux films de polyesters à 200 °C pendant 2 minutes. L'extraction d'anti-oxydants et de contaminants résiduels a été effectuée par du méthanol à température ambiante, pendant 72 heures. BR (IV), qui est liquide, a été lavé par dissolution dans du benzène et réprécipitation dans du méthanol.

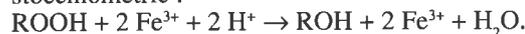
Les microstructures de ces 5 polybutadiènes ont été déterminées par RMN du ^{13}C à l'aide d'un appareil Bruker 300 MSL ; ces microstructures sont indiquées dans le tableau suivant :

Type	1,2	<i>trans</i> 1,4	<i>cis</i> 1,4
I	3 %	2 %	95 %
II	10 %	50 %	40 %
III	7 %	51 %	42 %
IV	45 %	11 %	44 %
V	84 %		16 %

Les films ont été irradiés dans un dispositif polychromatique. La lumière fournie par un arc de mercure «moyenne pression» est filtrée par une enveloppe en borosilicate et ne contient pas de radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Cette source est localisée selon l'un des axes focaux d'un cylindre qui présente une base elliptique. Un support rotatif de 24 échantillons tourne autour de l'autre axe focal. Les parois de l'enceinte sont en aluminium à haute réflectance. Un ventilateur situé sur la partie supérieure de l'enceinte, asservi par un dispositif Eurotherm, associé à un thermocouple placé en contact d'un échantillon, permet de contrôler la température de surface des échantillons à ± 1 °C. La plupart des études ont été effectuées à 35 °C. Les expériences de thermo-oxydation à basse température ont été effectuées à 60 °C.

Les hydroperoxydes macromoléculaires ROOH formés dans les échantillons photo-oxydés ont été dosés à l'aide d'une méthode basée sur l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) en solution. Les films ont été immergés pendant 7 jours dans 1,2-dichloroéthane pour provoquer leur gonflement ; ils ont ensuite été traités par une solution de Fe(II)/KSCN. L'ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ a été dosé par spectrophotométrie visible ($\lambda = 512,5$ nm, $\epsilon = 21000$ mol $^{-1}$.l.cm $^{-1}$).

La concentration des hydroperoxydes a été calculée à partir de la stoechiométrie :



L'analyse classique des photoproduits par spectrophotométrie IR à transformée de Fourier (Nicolet 20 SX) a été complétée par des mesures en micro-spectrophotométrie IRTF effectuées sur un spectrophotomètre Nicolet 5 SX équipé d'un microscope IR (spectroscope de Spectra Tech). La technique de micro-spectrophotométrie a été décrite récemment [36]. A titre d'exemple de mise en œuvre, un film de 210 μm d'épaisseur a été exposé pendant 96 heures, puis inclus dans une matrice de paraffine (la paraffine présente l'avantage de ne pas migrer dans le film d'élastomère). La matrice d'inclusion a été ensuite plongée dans l'azote liquide et des coupes transversales de 50 μm d'épaisseur ont pu être prélevées à l'aide d'un microtome Reichert and Jung. Ces coupes de 50 μm ont été analysées en transmission, le mi-

croscopie IR se déplaçant ensuite dans la direction du faisceau incident de lumière UV-visible. On peut ainsi déterminer le profil des concentrations des photoproduits les plus importants à l'intérieur du film de 210 μm .

Si l'on considère l'exemple du polybutadiène de type (II), la photo-oxydation à grandes longueurs d'onde se traduit par les modifications des spectres IRTF conventionnels représentés sur la figure 1. On peut noter les faits suivants :

1. dans la région des vibrations de valence des groupements OH (3640-3200 cm^{-1}) représentée sur la figure 1a, une bande large présentant un maximum vers 3410 cm^{-1} se forme dans les premières heures d'irradiation ($t < 5$ h). On observe ensuite un glissement du maximum vers 3440 cm^{-1} . Après 20 heures d'exposition, l'intensité de cette bande cesse de croître. Comme nous le verrons plus loin, la contribution respective des groupes hydroperoxydes et des groupes alcooliques à cette bande d'absorption a été déterminée ;

2. dans la région des vibrations de valence des groupements carbonyle (1830-1600 cm^{-1}), représentée sur la figure 1b, deux bandes d'absorption se développent à 1696 et 1717 cm^{-1} dès les premières heures d'irradiation. Après 5 heures d'irradiation, la bande à 1696 cm^{-1} ne croît plus en intensité alors que la bande à 1717 cm^{-1} continue à se développer. Après 20 heures d'exposition, la bande à 1717 cm^{-1} cesse à son tour de croître. Un épaulement est observé à 1775 cm^{-1} ;

3. dans la région des vibrations de déformation (1000-600 cm^{-1}), représentée sur la figure 1c, on peut observer la vibration hors du plan des liaisons CH des groupements insaturés à 966, 910 et 728 cm^{-1} respectivement dans le cas d'insaturations 1,4 *trans*, vinyl 1,2, 1,4 *cis*. L'intensité de toutes ces bandes diminue au cours de la photo-oxydation ; cette décroissance s'arrête également après 20 heures d'exposition. Une bande large apparaît à 886 cm^{-1} et cette bande peut être attribuée aux groupements époxydes qui se forment ; cette bande ne se développe que pendant les 20 premières heures d'irradiation.

Les spectres du polybutadiène de type (III) évoluent au cours de

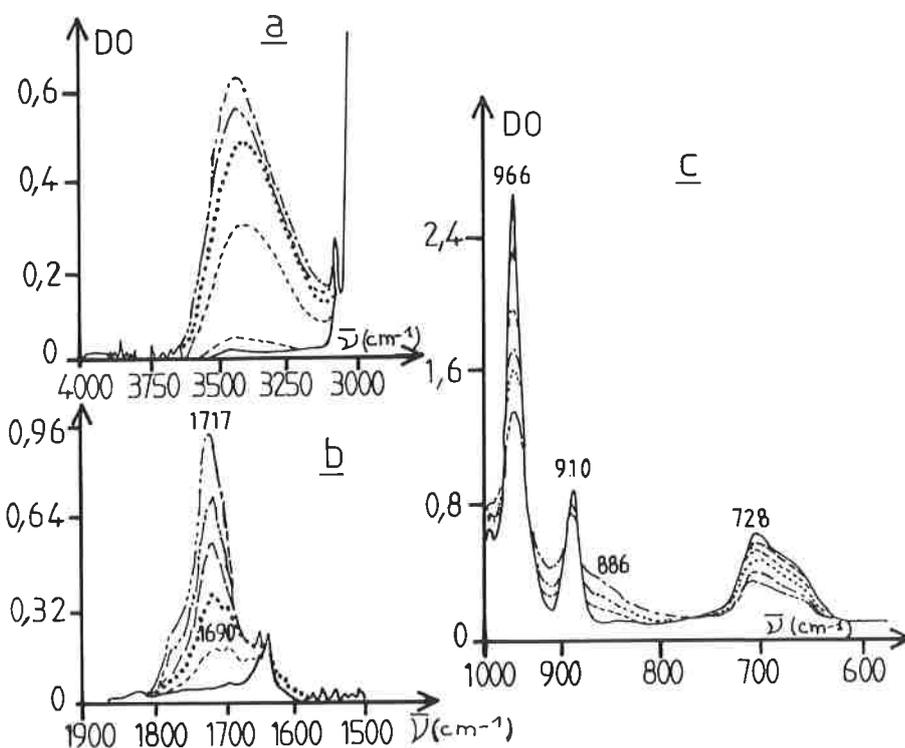


FIGURE 1. — Évolution des spectres IR d'un film de BR type II au cours d'une photo-oxydation, en fonction du temps d'irradiation :

($\lambda > 300$ nm) — Épaisseur du film : 40 μm .

(a) région des vibrations de valence des hydroxydes : (—) 0 h ; (---) 1 h ; (....) 3 h ; (---) 4 h ; (---) 7 h ; (---) 10 h
(b) région des vibrations de valence des carbonyles : (—) 0 h ; (---) 3 h ; (....) 4 h ; (---) 5 h ; (---) 6 h ; (---) 12 h
(c) région des vibrations de déformation : (—) 0 h ; (---) 1 h ; (---) 2 h ; (....) 3 h ; (---) 4 h ; (---) 7 h.

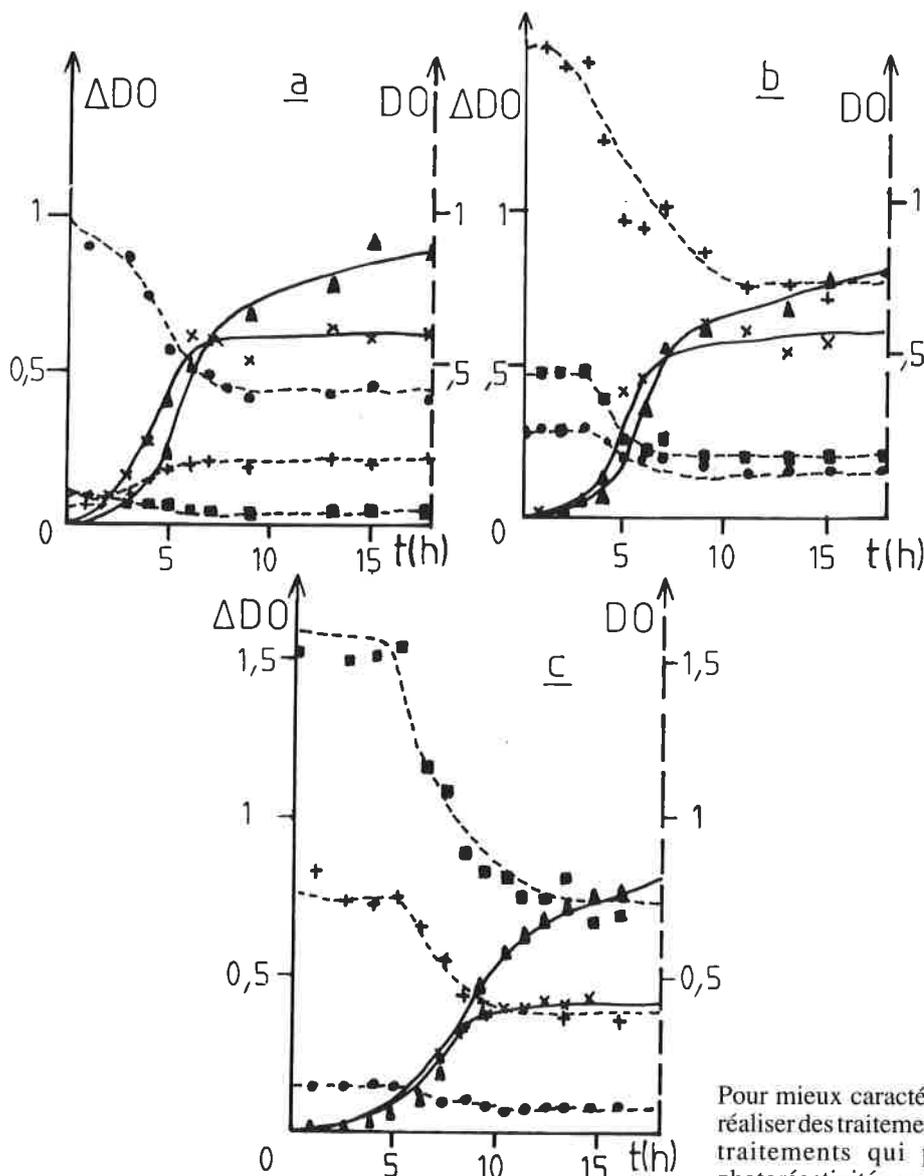


FIGURE 2. — Évolution des densités optiques de photoproduits d'oxydation et des insaturations résiduelles au cours du temps :

(▲) carbonyles à 1716 cm^{-1} (—) ; (x) hydroxyles à 3440 cm^{-1} (—) (●) 1,4 cis à 740 cm^{-1} (---) ; (■) 1,2 à 912 cm^{-1} (---) ; (+) 1,4 trans à 968 cm^{-1} (---)

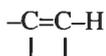
a : BR type (I), épaisseur du film $60\text{ }\mu\text{m}$

b : BR types (II) et (III), épaisseur des films $50\text{ }\mu\text{m}$

c : NR type IV.

la photo-oxydation de façon tout à fait analogue. Par contre, dans le cas du polybutadiène de type (I), qui contient structurellement peu de microstructures 1,4 *trans*, la bande 966 cm^{-1} croît en début de photo-oxydation et atteint une intensité stationnaire. On observe dans ce cas une isomérisation 1,4 *trans* → 1,4 *cis* induite par les radicaux d'oxydation. Dans les autres régions, les spectres du polybutadiène de type (I) se modifient comme ceux des polybutadiènes de type (II) et (III). Il en est de même pour les spectres du polybutadiène de type (IV) à une exception près, la bande attribuable aux époxydes à 886 cm^{-1} n'apparaît pas dans ce cas.

Enfin, le polybutadiène très particulier de type (V) (84 % de micro-structure 1,2) présente des stoechiométries de photo-oxydation très semblables aux autres polybutadiènes. En outre, on peut noter, dans la région $3200\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, le développement continu de deux bandes à 2935 et 2865 cm^{-1} , alors qu'une bande à 3072 cm^{-1} décroît régulièrement. La bande à 3072 cm^{-1} doit être attribuée à la vibration de valence CH dans la structure



alors que les bandes à 2865 et 2966 cm^{-1} doivent être attribuées respectivement à la vibration symétrique et asymétrique de groupes méthyles CH_3 .

Pour mieux caractériser les photoproduits d'oxydation, on peut réaliser des traitements photolytiques* des films préphoto-oxydés, traitements qui permettent de mettre en évidence les photoréactivités sous vide de certains photoproduits. Ces traitements ont été effectués sur des films préphoto-oxydés pendant 5 heures. On remarque alors que, pour tous les polybutadiènes étudiés, la bande large à 3410 cm^{-1} décroît et un glissement vers 3440 cm^{-1} peut être observé ; ceci montre que les groupements hydroperoxydes, notamment photo-instables, contribuent pour une part importante à l'absorption à 3410 cm^{-1} (les dosages chimiques permettent de confirmer ce fait), l'autre contribution étant celle des alcools associés. Par ailleurs, la bande d'absorption à 1696 cm^{-1} disparaît aussi très rapidement, et peut être attribuée à des groupements cétoniques α, β insaturés très photo-instables. Cette décroissance à 1696 cm^{-1} s'accompagne du glissement progressif de la bande à 1717 cm^{-1} vers 1726 cm^{-1} .

Les photo-oxydations des polybutadiènes présentent des cinétiques très particulières comme le montrent la figure 2 (dans le cas des types (I) à (IV), le type (V) se comportant de façon analogue). Ces figures mettent en évidence la formation des groupements hydroxyles et carbonyles et la disparition simultanée des insaturations au cours de l'exposition. Il apparaît une très courte période d'induction essentiellement provoquée par des contaminants résiduels en très faible concentration. La photo-

* On désigne par traitement photolytique l'exposition des échantillons à la lumière UV-visible, utilisée précédemment pour provoquer les photo-oxydations, les échantillons étant maintenus sous vide dans un réacteur en borosilicate scellé.

oxydation se déroule ensuite très rapidement et on atteint vite un état où l'on n'observe plus de formation de produits d'oxydation, ni de consommation d'insaturations. Cet état invariant est obtenu bien avant que tous les sites réactifs aient réagi. Le dosage des hydroperoxydes montre que la concentration de ces produits intermédiaires passe par une valeur maximale de 60 mmol.kg^{-1} après environ 10 heures d'irradiation. Cette concentration est d'environ 30 mmol.kg^{-1} dans l'état photostationnaire.

Il est d'abord tout à fait intéressant de noter que pratiquement tous les polybutadiènes examinés présentent des vitesses de photo-oxydation très voisines et des stoechiométries également très proches. Par exemple, le rapport $\Delta\text{DO}_{1716 \text{ cm}^{-1}}/\Delta\text{DO}_{3440 \text{ cm}^{-1}}$ est respectivement de 1,4 ; 1,3 ; et 2 pour les polybutadiènes de type (I), (III) et (IV). Le polybutadiène (V) se comporte aussi de façon très voisine, les différences essentielles résident dans le fait que l'on atteint l'état invariant pour des durées d'exposition beaucoup plus longues (90 heures au lieu de 20 à 30 heures) et dans le fait que la consommation des insaturations de type 1,2 est plus complète (75 %) que la consommation des insaturations de type 1,4 dans les 4 autres polybutadiènes (50 % au plus).

Le rapport $\Delta\text{DO}_{1716 \text{ cm}^{-1}}/\Delta\text{DO}_{3440 \text{ cm}^{-1}}$ vaut 2,75 dans le cas du polybutadiène (V).

L'arrêt total de la photo-oxydation appelle une explication. Nous avons d'abord montré que la perméabilité à l'oxygène d'un polybutadiène de type II, par exemple, diminuait au cours de la photo-oxydation. La valeur initiale de la perméabilité était de $2,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3.\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.$ cm Hg, alors que dans l'état invariant, après 96 heures de photo-oxydation, la perméabilité n'est plus que de $0,8 \times 10^{-10}$ USI. Nous avons, en outre, examiné à l'aide de la technique de microspectrophotométrie IRTF les profils de concentration des produits d'oxydation et des insaturations résiduelles. Dans le cas précis examiné, le film de polybutadiène (II) avait une épaisseur de $210 \mu\text{m}$ et avait été exposé par les deux faces. Comme le montre la figure 3, la concentration des groupes hydroxylés et carbonylés est élevée dans les couches superficielles (les absorbances à 3450 et 1716 cm^{-1} sont respectivement de 0,17 et 0,18) alors que, dans les couches centrales, elles sont beaucoup plus faibles (les absorbances à 3450 et 1716 cm^{-1} ne sont plus que de 0,05 et 0,07). Par contre, le profil des concentrations des doubles liaisons résiduelles est inversé, ces doubles liaisons sont en forte concentration au cœur de l'échantillon (par exemple l'absorbance à 966 cm^{-1} est de 1, pratiquement la valeur déterminée avant photo-oxydation du film), alors que les concentrations sont faibles dans les couches superficielles. Un film de $210 \mu\text{m}$ est donc devenu au cours de la photo-oxydation un réacteur très hétérogène, les couches superficielles d'épaisseur $60 \mu\text{m}$ sont profondément oxydées alors que le cœur du film d'épaisseur $90 \mu\text{m}$ est beaucoup moins oxydé. L'augmentation de l'imperméabilité à l'oxygène d'un film photo-oxydé doit donc être attribuée aux couches les plus superficielles et les plus oxydées du film. Les modifications chimiques profondes de ces couches pourraient permettre de rendre compte de la variation de la perméabilité à l'oxygène. Nous avons donc néanmoins examiné l'état de réticulation du polybutadiène photo-oxydé à l'aide de RMN du ^{13}C en solution, en considérant donc des gels de polybutadiène photo-oxydés [39]. Cette technique permet de mettre en évidence la formation, au cours de la photo-oxydation, de ponts C-C (et non de ponts COC, COOC). On peut noter que la formation de groupements méthiniques (CH) est prépondérante et qu'aucun carbone quaternaire n'est formé. Les couches superficielles se réticulent donc en conditions oxydantes, et cette réticulation permet aussi d'expliquer la diminution de perméabilité à l'oxygène.

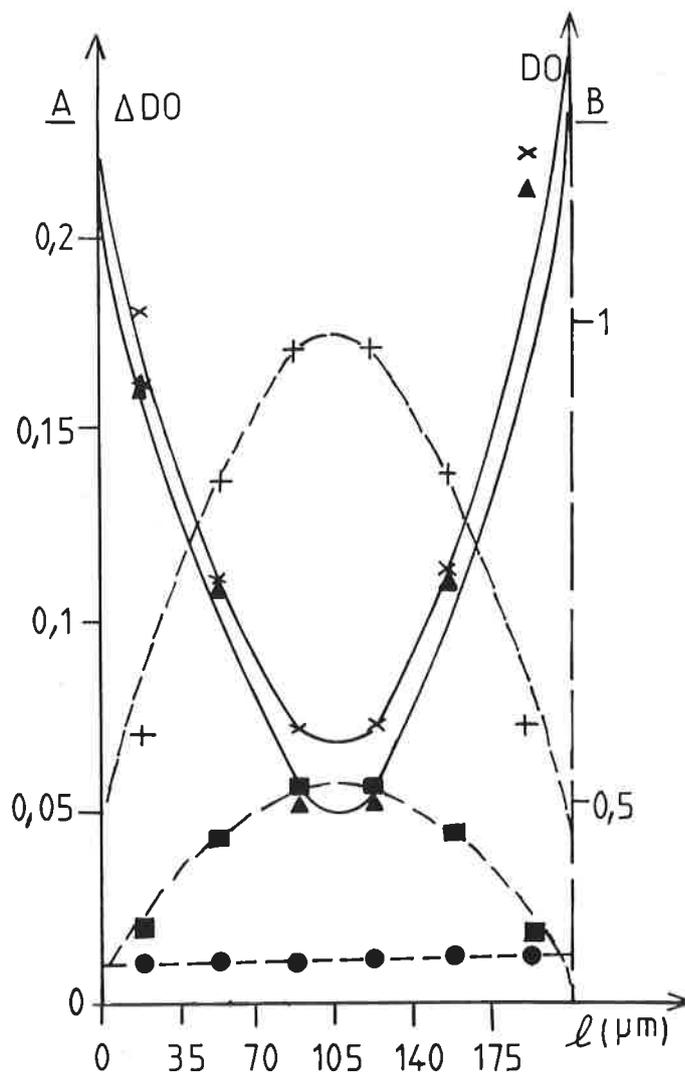


FIGURE 3. – Profil des concentrations des photoproduits d'oxydation et des insaturations résiduelles du BR type (III) photo-oxydé pendant 96 heures (l représente la largeur du film analysé) :

(x) photoproduits hydroxylés à 3440 cm^{-1} ; (▲) photoproduits carbonylés à 1716 cm^{-1} ; (■) 1,4 cis à 740 cm^{-1} ; (●) 1,2 à 912 cm^{-1} ; (+) 1,4 trans à 968 cm^{-1}

Etude analytique et cinétique de la photo-oxydation d'un copolymère styrène-butadiène

Un copolymère styrène-butadiène (SBR 1502 élaboré par Shell Chimie-France) a été photo-oxydé dans les mêmes conditions expérimentales que les polybutadiènes et une étude analytique a été effectuée avec les mêmes techniques [40]. Des films de 120 à $200 \mu\text{m}$ ont été obtenus par pressage à 200°C entre deux feuilles de polyester pendant 2 min., et les microstructures ont été caractérisées par RMN haute résolution du ^1H et du ^{13}C . Ces deux techniques ont fourni les résultats suivants :

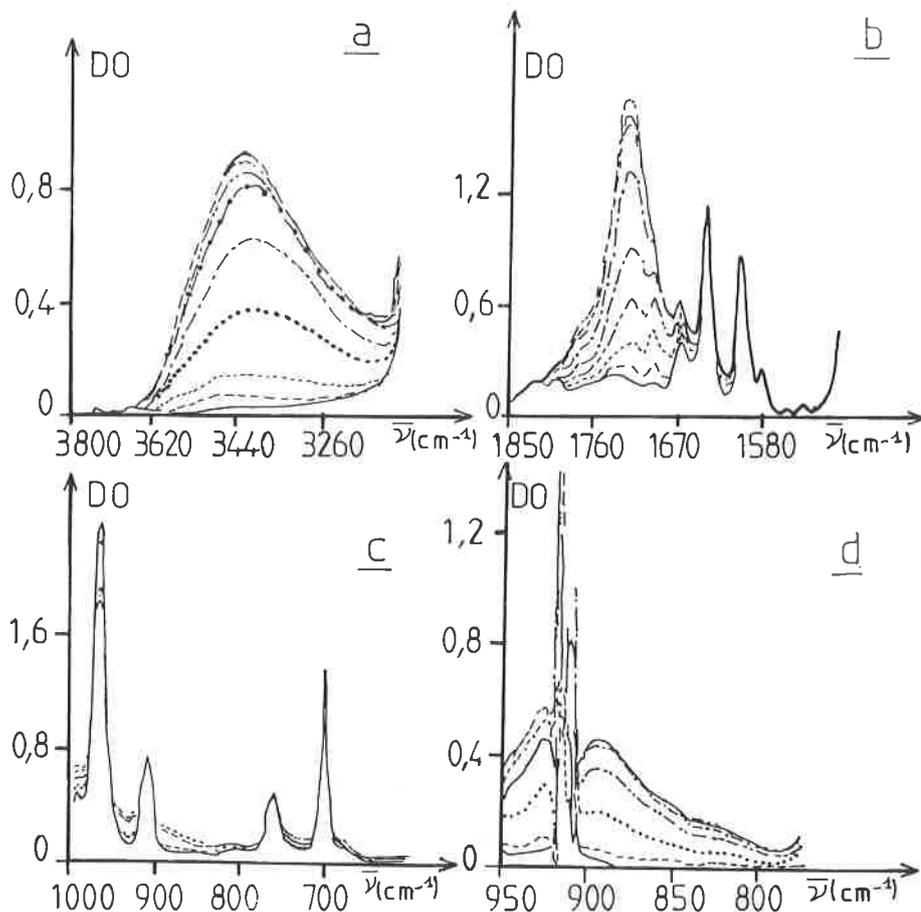


FIGURE 4. — Évolution des spectres IR d'un film de SBR au cours d'une photo-oxydation, en fonction du temps d'irradiation :

($\lambda > 300$ nm) - Épaisseur du film : 150 μm .

(a) région des vibrations de valence des hydroxyles : (—) 0 h ; (— —) 1 h ; (- - - -) 2 h ; (....) 4 h ; (— · — ·) 6 h ; (— · — ·) 8 h ; (— · — ·) 18 h ; (— · — ·) 20 h ; (— · — ·) 22 h

(b) région des vibrations de valence des carbonyles : (—) 0 h ; (— —) 2 h ; (- - - -) 4 h ; (— · — ·) 6 h ; (— · — ·) 8 h ; (— · — ·) 12 h ; (— · — ·) 18 h ; (— · — ·) 22 h ; (— · — ·) 24 h

(c) région des vibrations de déformation (—) 0 h ; (- - - -) 2 h ; (— —) 5 h ; (....) 6 h ; (- - - -) 8 h

(d) région des vibrations de déformation, spectre différentiel entre des échantillons à différents temps d'irradiation : (—) 1 h ; (— —) 2 h ; (....) 4 h ; (— · — ·) 6 h ; (— · — ·) 8 h ; (— · — ·) 12 h.

SBR 1502	Styrène	1,2	1,4 cis	1,4 trans
¹ H	13	7	80	
¹³ C	-	8	5	74

Les variations observées dans les spectres IR de films de SBR photo-oxydés à 35 °C et à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm sont les suivantes :

- dans la région des vibrations de valence des OH, représentée sur la figure 4a, une bande large, présentant un maximum vers 3400 cm^{-1} , se forme dès les premières heures d'irradiation ($t < 5$ heures). Le maximum glisse ensuite vers 3440 cm^{-1} . Après environ 20 heures, l'intensité de cette bande large s'arrête de croître. Comme dans le cas des polybutadiènes, on peut attribuer les bandes à 3400 et 3440 cm^{-1} respectivement aux hydroperoxydes associés et aux groupements alcooliques associés ;
- dans la région des vibrations de valence des groupements carbonyles, représentée sur la figure 4b, on note la formation initiale de deux bandes à 1696 et 1718 cm^{-1} . La bande à 1696 cm^{-1} , attribuable à des cétones α, β insaturées, ne se développe plus au-delà de 10 heures d'exposition, alors que la bande à 1718 cm^{-1} (acides saturés) continue à croître jusqu'à 20 heures d'irradiation. Au-delà, les spectres n'évoluent pratiquement plus, on observe la photopassivation déjà rencontrée avec les polybutadiènes ;

- dans la région des vibrations de déformation représentée sur la figure 4c, on observe avant toute irradiation les vibrations hors du plan du CH des liaisons éthyléniques (à 962, 912 et 700 cm^{-1} , respectivement pour les insaturations de type 1,4 trans, vinyl 1,2 et 1,4 cis). Deux vibrations des noyaux aromatiques apparaissent à 759 et à 700 cm^{-1} . Les bandes à 962, 912 et 700 cm^{-1} voient leurs intensités décroître au cours de la photo-oxydation, alors que l'intensité de la bande à 759 cm^{-1} reste rigoureusement constante. La diminution des bandes attribuées aux insaturations cesse après environ 20 heures d'irradiation. Sur les spectres différentiels* qui apparaissent sur la figure 4d, on peut noter l'apparition d'une absorption vers 892 cm^{-1} qui doit être attribuée aux groupements époxydes, cette bande ne se développe aussi que pendant les 20 premières heures de photo-oxydation. Les spectres UV des films de SBR n'évoluent pratiquement pas au cours d'une photo-oxydation à grandes longueurs d'onde.

La photostabilité des produits de photo-oxydation a été évaluée, comme dans le cas des polybutadiènes, à l'aide de traitement photolytique sous vide. On observe alors la décomposition photochimique des hydroperoxydes, la bande large à 3440 cm^{-1} diminuant et donnant naissance à une bande relativement étroite à 3570 cm^{-1} . On observe également la disparition de la bande à 1696 cm^{-1} , ce qui est compatible avec la photoréactivité des cétones α, β insaturées. Ces cétones α, β se transposent (ou se saturent) en cétones absorbant vers 1725 cm^{-1} .

Sur le plan cinétique, les courbes représentant la formation des groupements hydroxyles et carbonylés et la consommation de différentes doubles liaisons, dans le cas de films très minces (10-

* Lors de l'enregistrement des spectres différentiels, le spectrophotomètre compare directement au spectre du film non irradié les différents spectres des films après des durées croissantes de photo-oxydation.

50 μm), mettent en évidence une très courte période d'induction, une phase d'oxydation rapide et l'arrêt de toute réaction après environ 10 heures d'irradiation. Les trois types différents d'insaturations (1,4 *trans*, 1,4 *cis* et 1,2) montrent sur le plan cinétique une réactivité très voisine, les trois courbes représentant les variations de leur concentration restant strictement parallèles. Par contre, aucune réactivité concernant l'unité styrène n'est observée, la bande à 759 cm^{-1} restant, comme nous l'avons déjà dit, invariante au cours de la photo-oxydation.

La formation des hydroperoxydes a été suivie par ailleurs dans le cas d'un film plus épais (170 μm) à l'aide de dosages chimiques. La concentration maximale des ROOH n'est que de 30 mmol.kg^{-1} et elle n'est que de 9 mmol.kg^{-1} dans l'état photostationnaire.

La photopassivation observée, c'est-à-dire l'arrêt de toute réaction d'oxydation après 10 heures d'exposition, peut être à nouveau expliquée par une diminution importante de la perméabilité à l'oxygène des premières couches superficielles. L'hétérogénéité créée dans un film de SBR de 240 μm peut être aussi observée directement par microspectrophotométrie IRTF. Les profils des concentrations des produits d'oxydation et des insaturations résiduelles sont très accentués. Par exemple, après 100 heures d'exposition d'un film de 240 μm , les couches superficielles présentent des absorbances à 3450 et à 1717 cm^{-1} égales à 0,20 alors que, au cœur du film, les absorbances correspondantes ne sont que 0,02 et 0,045. Les insaturations résiduelles présentent à 962 cm^{-1} une absorbance égale à 1,2 dans les couches centrales, alors que cette absorbance n'est plus que de 0,6 dans les couches superficielles.

Photo-oxydation d'un copolymère acrylonitrile-butadiène (NBR)

Une étude très semblable a été effectuée sur un copolymère NBR Krynac 3450 élaboré par Polysar, et qui a été caractérisé par RMN du ^{13}C et du ^1H [41].

Krynac 3450	acrylonitrile	1,2	1,4 <i>trans</i>	1,4 <i>cis</i>
	38 %	14 %	47 %	0

Les variations observées sur les spectres IR de films de copolymère NBR photo-oxydés à grandes longueurs d'onde et à 35 °C sont presque identiques à celles apparaissant sur les spectres de films de polybutadiène et de SBR photo-oxydés dans les mêmes conditions expérimentales. La seule différence notable concerne le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxydes, dans lesquels apparaissent deux bandes à 3490 et 3390 cm^{-1} au cours des premières heures d'exposition ($t < 6\text{h}$). Puis la bande à 3390 cm^{-1} s'arrête de croître alors que la bande à 3490 cm^{-1} continue à se développer. La bande à 3390 cm^{-1} doit être essentiellement attribuée aux groupements hydroperoxydes et alcooliques associés par liaison hydrogène aux groupements nitriles alors que la bande à 3490 cm^{-1} doit être essentiellement attribuée aux groupements alcooliques associés entre eux. Les domaines 1860-1600 cm^{-1} et 1000-600 cm^{-1} permettent de faire les mêmes observations qu'avec les polybutadiènes et le SBR, la bande à 890 cm^{-1} attribuable aux groupements époxydes devant être mise en évidence à l'aide de spectres différentiels.

La formation des groupes hydroxydes et carbonyles présente la même cinétique particulière déjà notée pour les autres élastomères, les unités nitriles n'intervenant pas comme sites réactifs au cours de la photo-oxydation (cela est facilement vérifié à l'aide de la bande d'absorption à 2250 cm^{-1}). La concentration

d'hydroperoxydes passe également par un maximum (36 mmol.kg^{-1}) après 4 heures d'exposition et décroît jusqu'à 10 mmol.kg^{-1} , valeur qui reste ensuite constante.

Les profils des concentrations des différents photoproduits d'oxydation et des insaturations résiduelles sont très accentués dans un film de 180 μm , ils sont sensiblement plus accentués que pour les élastomères déjà examinés.

Photo-oxydation de polyisoprènes synthétiques

Les polyisoprènes synthétiques examinés étaient soit un produit Natsyn 2200 de Goodyear (IR(I)), soit deux polymères élaborés par polymérisation anionique (IR(II) et IR(III)) [42]. Une caractérisation par viscosimétrie et RMN haute résolution a donné les résultats suivants :

	\bar{M}_v	cis 1,4	1,2	3,4
IR(I)	593 00	98	-	-
IR(II)	5 30	86	-	14
IR(III)	1 50	-	33	66

Les dosages chimiques montrent qu'il peut apparaître au cours de la photo-oxydation une concentration d'hydroperoxydes très élevée (210 mmol.kg^{-1}). Ceci peut être confirmé par des traitements photolytiques et par l'analyse IR ; les hydroperoxydes associés absorbent dans ce cas à 3325 cm^{-1} alors que les alcools associés absorbent à 3430 cm^{-1} .

Dans le domaine des vibrations de valence des carbonyles, deux bandes d'absorption apparaissent à 1693 et 1722 cm^{-1} dans la phase initiale de la photo-oxydation, la bande à 1693 cm^{-1} restant toujours d'intensité relative très faible. A degré d'oxydation plus important, le maximum principal du massif des carbonyles se déplace vers 1717 cm^{-1} . Les insaturations de type 1,4 caractérisées par des vibrations à 1665 et 835 cm^{-1} ne disparaissent pas complètement, pas plus que les insaturations de type 3,4 observées à 1645 et 885 cm^{-1} . Une bande d'absorption apparaissant à 874 cm^{-1} a été attribuée aux groupes époxydes qui se forment dans les polyisoprènes de type I et II. Le polyisoprène de type III, où la microstructure 1,4 *cis* est remplacée par une microstructure 1,2 absorbant à 906 cm^{-1} , a la particularité de ne pas donner naissance à des groupes époxydes par photo-oxydation.

Les cinétiques de photo-oxydation des trois polyisoprènes examinés, déterminées soit sur l'apparition de groupements oxydés, soit sur la consommation des insaturations, sont semblables à celles observées dans le cas des autres élastomères. Les variations de concentrations des hydroperoxydes ne sont différentes que par les valeurs plus élevées de ces concentrations. La vitesse de photo-oxydation du polyisoprène de type III, riche en microstructures 1,2, et de bas poids moléculaire, est sensiblement inférieure à celles des deux autres polyisoprènes. On doit noter que ce résultat, analogue à celui qui avait été obtenu dans la série des polybutadiènes, contraste avec les hypothèses habituelles qui présentent les microstructures de type 1,2 comme particulièrement oxydables.

Thermo-oxydation à basse température des élastomères diéniques

Les élastomères diéniques sont facilement thermo-oxydés à basse température, par exemple à 60 °C, après une période d'induction dont la durée dépend de la nature et de la concentration des contaminants. Quand ces périodes d'induction sont longues, comme dans le cas du SBR, on peut les abrégier considérablement par de courtes expositions aux UV (15 à 30 min).

Quand la thermo-oxydation intrinsèque intervient après la période d'induction, les produits principaux de l'oxydation thermique à 60 °C des polybutadiènes de type V et IV sont des groupements alcooliques absorbant vers 3 440 cm⁻¹, des cétones α, β insaturées absorbant vers 1 696 cm⁻¹ et des cétones saturées absorbant vers 1 726 cm⁻¹. Les hydroperoxydes formés en photo-oxydation à 31 °C sont instables à 60 °C et ne sont plus observés sur les spectres infrarouge. Par contre, les hydroperoxydes de structure tertiaire formés dans le polybutadiène de type V sont encore stables à 60 °C et peuvent être observés.

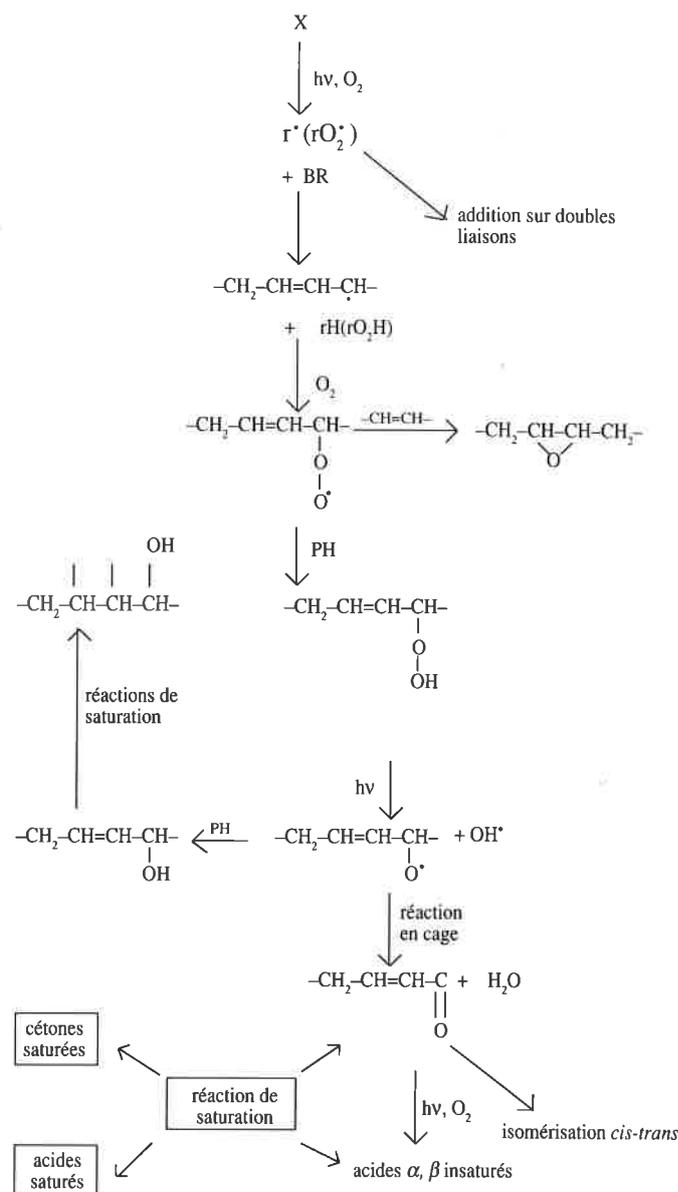
Les thermo-oxydations à 60 °C du SBR, du NBR et des polyisoprènes conduisent aux mêmes produits que celles des polybutadiènes de type I et IV. D'une façon très générale, les produits d'oxydation présentant une grande instabilité photochimique, comme les cétones α, β insaturées et les cétones saturées, s'accumulent lors d'une thermo-oxydation à basse température.

Mécanismes* de photo-oxydation des élastomères diéniques

Comme dans tout polymère « non absorbant », la lumière est en fait absorbée par des chromophores extrinsèques des élastomères examinés (probablement des impuretés ou des défauts que l'on ne peut contrôler). En outre, la vitesse initiale de photo-oxydation généralement très faible est une donnée qui dépend essentiellement des anti-oxydants résiduels, la période d'induction ne peut être aussi considérée que comme une caractéristique extrinsèque. Cette période d'induction n'excède pas une heure dans les conditions de photo-oxydation exploitées dans cette étude. A la fin de cette période, les contaminants inhibiteurs sont consommés et des chromophores intrinsèques se forment (hydroperoxydes, cétones α, β insaturées, cétones saturées), la photo-oxydation vraie de l'élastomère intervient alors.

Pour les cinq types de polybutadiènes étudiés, l'ensemble des résultats expérimentaux acquis peut être interprété à l'aide d'un mécanisme de photo-oxydation schématisé de la façon suivante (cf. ci-contre).

On sait que l'oxydation radicalaire des alcènes implique généralement une extraction d'hydrogène sur le carbone situé en α de la double liaison. Ce mécanisme d'amorçage par extraction entre en compétition avec l'addition du radical avec la double liaison. Une réaction en chaîne d'hydroperoxydation permet d'expliquer la formation d'hydroperoxydes α, β insaturés. Ces produits primaires, essentiellement photo-instables et thermo-instables sont détectés à des concentrations maximales de 60 mmol.kg⁻¹. Il est nécessaire d'admettre que l'hydroperoxydation en α de la double liaison intervient avant toute saturation de cette double liaison,



pour expliquer la formation de cétones α, β insaturées par photolyse (ou thermolyse) de ces hydroperoxydes. Si les cétones α, β insaturées se forment dans une réaction en cage habituellement rencontrée dans les polymères, les groupements alcooliques résultent de radicaux alcénoxy qui ne sont pas recombinés dans la cage.

Aux hydroperoxydes associés doit être attribuée la bande d'absorption vers 3 400 cm⁻¹, qui n'est pas observée en thermo-oxydation à 60 °C et qui disparaît par photolyse sous vide à 35 °C. Dans la première phase de l'oxydation photochimique, les hydroperoxydes en concentration maximale représentent 50 % de l'absorption IR dans le domaine des vibrations de valence des hydroxyyles. Dans la phase ultime, ils ne représentent plus que 3 % de cette absorption IR et leur concentration ne dépasse pas 30 mmol.kg⁻¹. A 35 °C, leur voie de disparition principale est essentiellement de nature photochimique.

La bande d'absorption localisée à 1696 cm⁻¹ a été attribuée aux groupements cétoniques α, β insaturés, car :

- cette fréquence est tout à fait conforme aux fréquences de

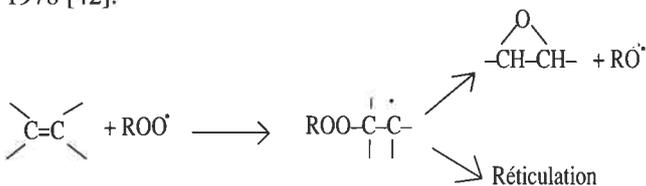
* Au sens de l'approche mécanistique brièvement présentée dans l'introduction.

vibration de valence d'une cétone α, β insaturée de bas poids moléculaire ;

- les groupes oxydés correspondants sont thermostables et photo-instables sous vide comme doivent l'être les cétones α, β insaturées excitées dans leur état excité $n\pi^*$ à $\lambda \geq 300$ nm ;
- ces groupes sont photo-oxydés en groupes acides et photolysés en cétones non conjuguées.

La bande d'absorption à 1726 ± 1 cm^{-1} a été attribuée aux groupements cétoniques saturés que l'on peut observer aisément lors d'oxydations thermiques. En fait, la bande se situe à une fréquence compatible avec cette attribution, les groupes correspondants sont thermostables et photo-instables et ils réagissent avec la dinitrophénylhydrazine. En photo-oxydation, les cétones ne peuvent apparaître qu'en faibles concentrations stationnaires car les processus photochimiques de Norrish type I et type II provoquent leur conversion. En particulier, la formation d'acides saturés (absorbant vers 1717 cm^{-1}) intervient dans toute matrice polymère où sont formées intermédiairement des cétones saturées ; cette conversion cétones saturées \rightarrow acides implique un processus de Norrish type I.

La disparition des insaturations résiduelles est directement observée à partir des spectres IR et elle est à l'origine de la formation de tous les produits d'oxydation. En outre, cette disparition permet d'interpréter la réticulation observée en RMN. Cette réticulation, qui correspond à la formation de pont C-C peut être interprétée, en particulier, par un processus proposé par Gemmer et Golub dès 1978 [42].



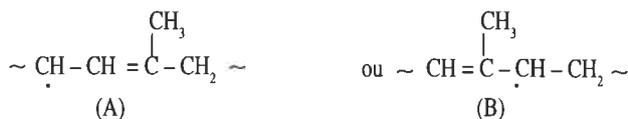
Sur la base des données cinétiques, les 5 types de polybutadiènes se comportent de façon voisine. En dehors du polybutadiène de type V, qui se photo-oxyde plus lentement, les 4 autres types présentent la même vitesse d'oxydation et l'état apparemment invariant auquel on aboutit est le même. Quelques différences apparaissent sur le plan stoechiométrique. Dans les polybutadiènes qui contiennent des insaturations de type 1,2 (IV et V), le rapport de l'absorbance des produits carbonylés à celle des produits hydroxylés est plus élevé que dans les autres polybutadiènes (I, II et III). On peut donc conclure que la photo-oxydation des polybutadiènes ne dépend guère du type de microstructure, toute insaturation de quelque type que ce soit entraînant une forte photo-oxydabilité de ces élastomères.

La photo-oxydation d'un élastomère se traduit par une modification importante du réseau. Aux scissions de chaînes intervenant lors de la formation des groupes oxydés s'opposent des réticulations. Les photopassivations très remarquables observées même en films minces ($150-210$ μm) s'interprètent par une augmentation de l'imperméabilité à l'oxygène des couches superficielles oxydées et réticulées. Il convient de noter qu'en photovieillissement artificiel d'élastomères non transformés, les films deviennent sous exposition des photoréacteurs très hétérogènes qui ne sont oxydés que superficiellement. Le cœur du film n'est alors pratiquement pas modifié.

Les copolymères SBR et NBR étudiés se sont comportés comme les homopolymères, les unités styrène et acrylonitrile étant quasiment inertes au cours de la photo-oxydation, ce qui signifie que tous les radicaux produits dans la matrice réagissent en fait sur les sites insaturés.

Les polyisoprènes présentent des photo-oxydations qui interviennent selon le même mécanisme général. Mais la structure même du polyisoprène entraîne les différences suivantes :

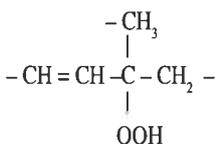
1 - la dissymétrie de l'unité isoprénique laisse prévoir la formation de 2 radicaux différents par réaction d'extraction d'hydrogène :



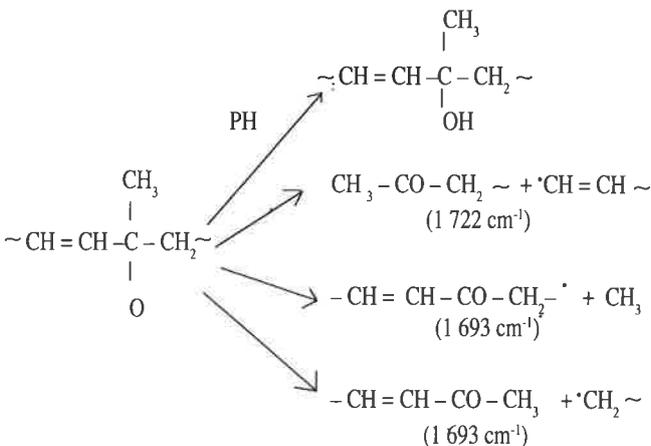
Les hydroperoxydes apparaissent dans les polyisoprènes en plus fortes concentrations que dans les autres élastomères, ce qui est compatible avec une structure tertiaire de ces hydroperoxydes. Les radicaux A semblent donc être essentiellement formés et leurs formes mésomères :



permet de rendre compte de cette structure tertiaire ;



2 - Les radicaux alcénoxy correspondants donnent naissance à des processus plus variés :



Dans le cas du polyisoprène, les processus de β -scission des radicaux alcénoxy provoquent donc des coupures de chaînes. Ceci différencie nettement le polyisoprène des autres élastomères pour lesquels les coupures de chaînes interviennent par d'autres mécanismes moins primaires et apparemment moins fréquents.

3 - L'addition de radicaux sur la double liaison entraîne la réticulation et la formation de groupes époxydes. Dans le cas du polyisoprène, ces 2 réactions ne semblent pas être importantes, l'addition d'un radical sur la double liaison encombrée est un processus peu compétitif avec l'extraction d'un hydrogène en α de cette double liaison.

En conclusion, il est maintenant possible de décrire l'évolution chimique d'élastomères diéniques non transformés à l'aide des différents produits intermédiaires et finals qui se forment au cours d'oxydations photothermiques (à basse température) ou thermiques. Il est donc possible de comparer cette évolution en photovieillissement ou en thermovieillissement artificiel et en vieillissement climatique. Il apparaît alors clairement que le vieillissement climatique d'élastomères diéniques non transformés se réduit essentiellement à une oxydation photochimique et

ne correspond en aucun cas à une ozonisation (ce dernier type d'oxydation présente une stoechiométrie tout à fait différente de celle d'une oxydation photochimique ou thermique).

Par ailleurs, il convient de signaler que cette étude se poursuit vers les mélanges formés d'élastomères vulcanisés et contenant de forts pourcentages de noir de carbone et de pigments photo-actifs (ZnO, TiO₂). Les résultats actuellement acquis montrent à l'évidence, malgré les difficultés analytiques rencontrées, que le vieillissement climatique de ces polymères exposés à la lumière s'interprète essentiellement par une oxydation photochimique et non par une ozonisation.

Références

- [1] J. Lemaire, R. Arnaud, J. Lacoste, *Acta Polymerica*, **1988**, 39, 27.
- [2] G. Ivan, M. Giurginca, *Materiale Plastice*, **1980**, 17, 169.
- [3] G. Ivan, M. Giruginca, *Kautschuk + Gummi Kunststoffe*, **1978**, 31, 324.
- [4] R.L. Pecsok, P.C. Painter, J.R. Shelton, J.L. Koenig, *Rubber Chem. and Technol.*, **1976**, 49, 1010.
- [5] R.L. Pecsok, J.R. Shelton, J.L. Koenig, *Polym. Deg. and Stab.*, **1981**, 3, 161.
- [6] J.R. Shelton, R.L. Pecsok, J.L. Koenig, A.C.S. Symp. Ser. 95, Ed R.K. Eby, ACS, Washington, **1979**, p. 75.
- [7] A. Ghaffar, A. Scott, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **1977**, 13, 89.
- [8] M.A. de Paoli, *Eur. Polym. J.*, **1983**, 19, 761.
- [9] J. Lucki, J.F. Rabek, B. Ranby, *Polymer Photochem.*, **1983**, 3, 47.
- [10] J.F. Rabek, J. Lucki, B. Ranby, *Eur. Polym. J.*, **1979**, 15, 1089.
- [11] J. Lucki, B. Ranby, J.F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **1979**, 15, 1101.
- [12] K.W. Ho, *J. Polym. Sci.*, **1986**, 24, 2467.
- [13] M.A. Golub, *Macromol.*, **1969**, 2, 550.
- [14] V.T. Kagiya, K. Takemoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1976**, A10, 795.
- [15] J. Lucki, B. Ranby, J.F. Rabek, *Eur. Polym. J.*, **1979**, 15, 1107.
- [16] W. Hofmann, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **1968**, 45, 73.
- [17] M. Nowakowska, *Polym. Photochem.*, **1985**, 6, 303.
- [18] A.A. Sarhan, E.A. Abdel-Razik, E.M. Abdel-Bary, *J. Photochem. and Photobiol. A : Chem.*, **1987**, 41, 127.
- [19] S.S. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **1986**, 26, 461.
- [20] J.A. Bousquet, J.P. Fouassier, *Eur. Polym. J.*, **1984**, 20, 985.
- [21] J.A. Bousquet, J.P. Fouassier, *Eur. Polym. J.*, **1987**, 23, 367.
- [22] J.A. Bousquet, J.P. Fouassier, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1987**, 18, 163.
- [23] J.C. Andries, E.J. Diem, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1974**, 12, 281.
- [24] N. Grassie, A. Heaney, *Eur. Polym. J.*, **1974**, 10, 415.
- [25] N. Grassie, A. Heaney, *J. Polym. Sci.*, **1974**, B12, 89.
- [26] F.H. Kendall, J. Mann, *J. Polym. Sci.*, **1956**, 19, 503.
- [27] T.A. Skowronski, J.R. Rabek, B. Ranby, *Polym. Deg. and Stab.*, **1983**, 5, 173.
- [28] J.R. Shelton, *Rubber Chem. and Technol.*, **1972**, 45, 359.
- [29] F.A. Howard, *Rubber Chem. and Technol.*, **1974**, 47, 976.
- [30] J.L. Morand, *Rubber Chem. and Technol.*, **1974**, 47, 1094.
- [31] J.L. Morand, *Rubber Chem. and Technol.*, **1977**, 50, 373.
- [32] L. Slusarski, *J. Thermal. Anal.*, **1984**, 29, 905.
- [33] J.F. Rabek, *J. Polym. Sci. Part. C*, **1967**, 16, 949.
- [34] S. Yano, *Rubber Chem. and Technol.*, **1981**, 54, 1.
- [35] M.A. Rodrigues, M.A. de Paoli, *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 15.
- [36] X. Jouan, J.L. Gardette, *Polym. Comm.*, **1987**, 28, 1329.
- [37] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1989**, 24, 185.
- [38] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, in the press, **1990**.
- [39] C. Adam, J. Lacoste, C. Dauphin, *Polymer*, **1991**, sous presse.
- [40] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1989**, 26, 269.
- [41] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1989**, 27, 491.
- [42] C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire, *Polym. Degrad. and Stab.*, **1991**, 32, 51.
- [43] R.V. Gemmer, M.A. Golub, Applications of Polymer Spectroscopy, Ed. Bram Jr, Academic Press, New York, **1978**, p. 79.