5034

,Nº d'ordre :

50376 1974 186

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre QUAEGEBEUR

Ingenieur E.N.S.C.L.

APPLICATIONS DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE A L'ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DES POLY – 2 El Sedion VINYL – PYRIDINES

Soutenue le 19 Décembre 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

MM. J.P. BEAUFILS C. CHACHATY A. LABLACHE-COMBIER J. FAURE

C. LOUCHEUX

Président Rapporteurs

Examinateurs

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES DE L'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES Des Anciennes Facultés de Droit

et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT HONORAIRE DE L'UNIVERSITE DES

SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

R. DEFRETIN

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. EOMBARD

PROFESSEURS TITULAIRES

Μ.	BACCHUS Pierre	Astronomia
Μ.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
Μ.	BECART Maurice	Physique Stomique et Moléculaire
Μ.	BLAYS Pierre	Géographie
). 114	BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
Μ.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
Μ.	BOUGHON Pierre	Algèbre
Μ.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
Μ.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
Μ.	CELET Paul	Géologie Générale
Μ.	CONSTANT Eugène	Electronique
Μ.	CORSIN Pierre	Paléontologie
Μ.	DECUYPER Marcel	Géométrie
Μ.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
Μ.	DERCOURT Michel	Géologie Générale
Μ.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
Μ.	FAURE Robert	Mécanique
Μ.	FOURET René	Physique du Solide
Μ.	GABILLARD Robert	Electronique
Μ.	GLACET Charles	Chimie Organique
Μ.	GONTIER Gé rard	Mécanique

M. GRUSON Laurent M. GUILLAUME Jean M. HEUBEL Joseph M. LANSRAUX Guy M. LEBRUN André M. LEHMANN Daniel Mme LENOBLE Jacqueline M. LINDER Robert M. LOMBARD Jacques M. LUCQUIN Michel M. MAILLET Pierre M. MONTARIOL Frédéric M. MONTREUIL Jean N. PARREAU Michel M. POUZET Fierre M. PROUVOST Jean M. SCHILTZ René Mme SCHWARTZ Marie-Hélène M. TILLIEU Jacques M. TRIDOT Gabriel M. VAILLANT Jean M. VIDAL Pierre M. VIVIER Emile M. WERTHEIMER Raymond M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Algèbre Microbiologie Chimie Minérale Physique Atomique et Moléculaire Electronique Géométrie Physique Atomique et Moléculaire Biologie et Physiologie Végétales Sociologie Chimie Physique Sciences Economiques Chimie Appliquée Biochimie Analyse Analyse Numérique Minéralogie Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Physique Théorique Chimie Appliquée Analyse Automatique Biologie Cellulaire Physique Atomique et Moléculaire Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean M. BILLARD Jean M. BODARD Marcel M. BOILLET Pierre M. BONNOT Ernest M. BRIDOUX Michel M. CAPURON Alfred& M. DEPREZ Gilbert M. DEVRAINNE Pierre M. GOUDMAND Pierre M. GUILBAULT Pierre M. LABLACHE-COMBIER Alain M. LACOSTE Louis Mme LEHMANN Josiane M. LOUCHEUX Claude M. MAES Serge Melle MARQUET Simone M. MIGEON Michel M. MONTEL Marc M. PANET Marius M. RACZY Ladislas M. ROUSSEAU Jean-Paul M. SALMER Georges M. SEGUIER Guy

Physique Atomique et Moléculaire Physique du Solide Biologie Végétale Physique Atomique et Moléculaire Biologie Végétale Chimie Physique Biologia dimale Physique Théorique Chimie Minérale Chimie Physique Physiologie Animale Chimie organique Biologie Végétale Analyse Chimie Physique Physique Atomique et Moléculaire Probabilités Chimie Physique Physique du Solide Electrotechnique Electronique Physiologie Animars Electronique Electrotechnique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement

M. ADAM Michel M. ANDRE Charles M. ANGRAND Jean-Pierre M. ANTOINE Philippe M. BART André M. BEGUIN Paul M. BKOUCHE Rudolphe M. BOILLY Bénoni M. BONNEMAN Jean-Louis M. BOSCO Denis M. BREZINSKI Claude M. BRUYELLE Pierre M. CARREZ Christian M. CORDONNIER Vincent M. CORTOIS Jean M. COQUERY Jean-Marie M. COULON Jean Melle DACCHARI Monique M. DEBOURSE Jean-Pierre M. DEBRABANT Pierre M. DHAINAUT André M. DELAUNAY Jean-Claude M. DERIEUX Jean-Claude M. DOUKHAN Jean-Claude M. DRIEUX Baudouin M. DUEE Gérard M. DYMENT Arthur M. ESCAIG Bertrand Mme EVRARD Micheline M. FONTAINE Jacques-Marie M. FOURNET Bernard M. FROELICH Daniel M. GAMBLIN André M. GOBLOT Rémi M. GOSSELIN Gabriel M. GRANELLE Jean-Jacques M. GUIGOU Jean-Louis M. GUILLAUME Henri M. HECTOR Joseph M. HERMAN Maurice M. JOURNEL Gérard Melle KOSMANN Yvette M. KREMBEL Jean M. LANGRAND Claude M. LAURENT François Melle LEGRAND Denise Melle LEGRAND Solange M. LENTACKER Firmin M. LEROY Jean-Marie M. LEROY Yves M. LHENAFF René M. LOCQUENEUX Robert M. LOUAGE Francis E

Sciences Economiques Sciences Economiques Géographie Analyse Biologie Animale Mécanique Algèbre Biologie Animale Biologie Végétale Probabilités Analyse Numérique Géographie Informatique Informatique Physique Nucléaire et Corpusculaire Psycho-Physiologie Electrotechnique Géographie Gestion des Entreprises Géologie Appliquée Biologie Animale Sciences Economiques Microbiologie Physique du Solide Informatique Géologie Appliquée Mécanique Physique du Solide Chimie Appliquée Electronique **Biochimie** Chimie Physique Géographie Algèbre Sociologie Sciences Economiques Sciences Economiques Sciences Economiques Géométrie Physique Spatiale Physique Atomique et Moléculaire Géométrie Biochimie Probabilités Automatique Algèbre ALGèbre Géographie Chimie Appliquée Electronique Géographie Physique Théorique Electronique

M. MAHIEU Jean-Marie Mme N'GUYEN VAN CHI Régine M. MAIZIERES Christian M. MALAUSSENA Jean-Louis M. MESSELYN Jean M. MONTUELLE Bernard M. NICOLE Jacques M. PAQUET Jacques M. PARSY Fernand M. PECQUE Marcel M. PERROT Pierre MM.PERTUZON Emile MM. PONSOLLE Louis M. POVY Lucien M. ROGALSKI Marc MM. ROY Jean-Claude M. SIMON Michel M. SLIWA Henri M. SOMME Jean Melle SPIK Geneviève M. STANKIEWICZ François M. THERY Pierre M. TOULOTTE Jean-Marc M. TREANTON Jean-René M. VANDORPE Bernard M. VILLETTE Michel M. WERNIER Georges M. WATERLOT Michel M. YVON Jean-Pierre Mme ZINN JUSTIN Nicole

Physique Atomique et Moléculaire Géographie Automatique Sciences Economiques Physique Atomique et Moléculaire Biologie Appliquée Chimie Appliquée Géologie Générale Mécanique Chimie Physique Chimie Appliquée Physiologie Animale Chimie Physique Automatique Analyse Psycho-Physiologie Sociologie Chimie Organique Géographie Biochimie Sciences Economiques Electronique Automatique Sociologie Chimie Minérale Mécanique Informatique Géologie Générale Analyse numérique Algèbre

A mes Parents,

EN REMERCIEMENT POUR LEURS SACRIFICES.

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été effectué au Département de Chimie Physique du C.E.N. de Saclay, où le Docteur C. CHACHATY a bien voulu m'accueillir. Il m'a fait bénéficier de ses conseils précieux et tenu à ma disposition ses installations.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, recherche qu'il a suivie avec intérêt et confiance.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS qui a accepté de présider ce Jury.

Je remercie également MM. les Professeurs C. LOUCHEUX et M. FAURE pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'associerai, enfin, avec plaisir et dans une même pensée amicale, tous mes camarades des Laboratoires de Lille et de Saclay. Mes remerciements s'adressent en particulier à J.C. RONFARD-HARET dont l'amicale collaboration m'a été bénéfique.

Je tiens à remercier la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour la contribution financière apportée à ce travail (Contrat n° 72-7-0064).

TABLE DES MATIERES

-=00000000=-=000000000=-

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RAPPELS DE QUELQUES PRINCIPES	4
I - LA RÉSOLUTIONE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DANS LES RADICAUX ORGANIQUES ET LES MACRORADICAUX	4
A - GENERALITES	4
B - STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES	5
C - METHODES D'INTERPRETATION DES SPECTRES	9
D - LE PARAMAGNETISME ET L'ETAT TRIPLET	10
E - LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	
DES POLYMERES	13
II - ÉTUDE DE LA VISCOSITÉ DES POLYMÈRES EN SOLUTION	15
CHAPITRE II : ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DES PVP	17
I - INTRODUCTION	17
II - ETUDE PAR R.P.E. DE LA PHOTODÉGRADATION DES PVP	18
A - RESULTATS ET DISCUSSION	18
B - MESURE DES MASSES MOLECULAIRES MOYENNES DE POLYMERES	21
III - CONCLUSION	23

Page

		1		
۲	•	/		

CHAPITRE III : ETUDE PAR R.P.E. DE LA PHOTOPROTECTION DE POLYMERES ET COPOLYMERES	24
I - INTRODUCTION	24
II - RÉSULTATS ET DISCUSSION	25
III - CONCLUSION	28
CHAPITRE IV : SENSIBILISATION ET INHIBITION DE LA PHOTODEGRADATION DES	
COPOLYMERES PMMA-P2VP	29
I - INTRODUCTION	29
II – Résultats	30
A - IDENTIFICATION ET CINETIQUE DE FORMATION	
DES RADICAUX	30
B - ETAT TRIPLET DU PHENANTHRENE d ₁₀	32
III - DISCUSSION	32
IV - CONCLUSION	36
CHAPITRE V : PHOTOLYSE DES PVP EN MATRICE VITREUSE ACIDE	37
I - INTRODUCTION	37
II - IDENTIFICATION DES SPECTRES R.P.E.	38
III - DISCUSSION	45
IV - CONCLUSION	48

.../...

CHAPITRE VI : CONDITIONS EXPERIMENTALES50I - PRODUITS DE DÉPART50II - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS52III - IRRADIATIONS53IV - SPECTROMÈTRES54CONCLUSION GENERALE55

BIBLIOGRAPHIE

-=000000000=-

58

CHAPITRE I

-=00000000=--

INTRODUCTION

-=00000000=-

Depuis plus d'une décennie, de nombreuses équipes se sont intéressées à l'interaction des radiations visibles et ultraviolettes avec les matériaux plastiques. Etant donné leurs multiples applications industrielles, nous nous sommes rendus compte que leur résistance à ce type de radiations contribuait pour une large part à leur utilisation. Aussi l'importance pratique de la dégradation sous irradiation et les études fondamentales récentes sur l'interaction rayonnementmatière ont toutes deux stimulé, ces dernières années, l'intérêt que présente la photodégradation des polymères.

Le développement des plastiques dégradables est devenu aujourd'hui une nécessité (en ce qui concerne par exemple le traitement des déchets), étant donné l'augmentation constante de leur consommation. C'est probablement une des raisons pour lesquelles la photodégradation n'a été, jusqu'à présent, étudiée que sous un angle pratique.

Cependant, durant cette période, beaucoup de progrès ont été effectués dans la compréhension du mécanisme de photodégradation de certains polymères (1,3,4) et plus récemment par David et coll. (2). L'élucidation de ces processus de photodégradation et photooxydation est en effet importante, aussi bien pour l'étude de leur sensibilisation que de leur inhibition.

Différentes sortes de polymères photodégradables ont déjà été développés, en particulier par addition aux matériaux commercialisés de sensibilisateurs appropriés. Cette addition peut parfois ne pas être indispensable, la présence de tels composés pouvant être fortuite. C'est ainsi que certains composés aromatiques ont été détectés en tant qu'impuretés dans des polymères synthétisés à l'échelle industrielle. Ces molécules, par absorption dans le domaine U.V., sont susceptibles de sensibiliser la photodégradation des polymères.

Bien que la photodégradation puisse se produire par un mécanisme autre que radicalaire (5,6) (formation d'espèces ioniques par exemple), les radicaux libres engendrés sous irradiation forment néanmoins des intermédiaires importants dans la phototransformation des macromolécules.

La Résonance Paramagnétique Electronique s'est donc imposée comme un outil de choix dans la recherche de la structure et du comportement des radicaux sous illumination.

Son efficacité peut toutefois se trouver limitée par différents facteurs :

- l'absence ou le manque de résolution des spectres rendant parfois difficile leur identification,
- la présence éventuelle de plusieurs espèces radicalaires piégées dans la matrice,
- le manque d'informations permettant de relier directement la concentration radicalaire et la cinétique de formation des radicaux au degré de dégradation.

Il est donc indispensable d'allier à cette technique une mesure de masses moléculaires des polymères.

La R.P.E. associée dans certains cas à des mesures de viscosité a donc été appliquée à l'étude de la photodégradation des poly 2 et 4 vinylpyridines (P2VP et P4VP respectivement).

Après le premier chapitre, où sont exposées les différentes techniques mises en application, nous étudierons, dans une seconde partie, la photosensibilisation des PVP par des composés organiques. Dans les deux chapitres suivants, nous avons mis en application la propriété de photostabilité relative de ces polymères en étudiant leur comportement vis-à-vis d'autres molécules dégradables.

D'autre part, nous savons que si les PVP, sous leur forme neutre, ne sont guère utilisées, elles peuvent présenter un intérêt pratique quand elles se trouvent quaternisées par des chaînes alkyles.

-2-

En particulier les polyélectrolytes provenant de la P4VP peuvent servir comme catalyseurs enzymatiques ou comme modèles de divers systèmes biologiques (7) par exemple.

Dans une dernière partie, au cours de la photolyse des PVP quaternisées par H⁺, nous avons mis en évidence une nouvelle espèce radicalaire formée par photoisomérisation et photoionisation de radicaux libres.

-=00000000=-

RAPPELS DE QUELQUES PRINCIPES

-=00000000=-=00000000=-

I - LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DANS LES RADICAUX ORGANIQUES ET LES MACRORADICAUX -

A) GENERALITES :

Au moment angulaire intrinsèque de spin \vec{S} de l'électron est associé un moment magnétique :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \frac{\mu_o}{h} \vec{S} = -g_e \beta_e \vec{S}$$

. $\mathbf{g}_{\mathbf{e}}$ = facteur de décomposition spectrale électronique

. β_e = magnéton de Bohr électronique.

A ce moment magnétique placé dans un champ À correspond une énergie :

$$\vec{E} = -\mu_{\mu}\vec{H}$$
 ou $E = g_{\mu}\beta_{\mu}\vec{S}$. \vec{H}

La projection μ_H de ce moment, suivant la direction de \dot{H} , est quantifiée et peut prendre les (2S + 1) valeurs :

M_S = nombre quantique magnétique.

Pour un électron isolé, $S = \frac{1}{2}$ et $M_S = \pm \frac{1}{2}$ et les (2S + 1) valeurs propres de la projection μ_H correspondent aux deux niveaux d'énergie :

$$E_1 = \frac{1}{2}g_e \beta_e H$$
 et $E_2 = -\frac{1}{2}g_e \beta_e H$

Une transition entre ces deux niveaux $\Delta M_S = \pm 1$ peut être induite par la composante magnétique d'un champ \tilde{H}_1 oscillant à la fréquence v, perpendiculairement à \tilde{H} , de telle façon que :

 $\Delta E = E_1 - E_2 = hv = g \beta H$

. h = constante de Planck

 \cdot v = fréquence de précession du spin autour de la direction du champ H.

Le retour du spin électronique au niveau d'énergie inférieure E₂ se fait par un transfert d'énergie sous forme thermique aux molécules environnantes et permet l'observation du phénomène.

B) STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES :

Dans un échantillon macroscopique, l'électron n'est pas i**s**olé et peut interagir avec des noyaux avoisinants de spin non nul et provoquant ainsi des champs locaux.

En négligeant l'énergie produite par le champ électrostatique des atomes environnants, les sous-niveaux entre lesquels ont lieu les transitions sont donnés par l'hamiltonien de spin ¹/₄, introduit par Abragam et Pryce (8) :

 $\mathcal{H} = g \beta \dot{\pi} \cdot \dot{S} + \Sigma_i \dot{S} T_i \dot{I}_i - \Sigma_i g_{ni} \beta_{ni} \dot{\pi} \cdot \dot{I}_i$

. g et T, sont des tenseurs symétriques d'ordre 2,

- . g_{ni} et β_{ni} sont respectivement le facteur de décomposition spectroscopique nucléaire et le magnéton nucléaire,
- . $\vec{1}_{:}$: le spin du noyau i,
- . T; : mesure le couplage de l'électron avec le noyau i .

-5-

- . $\Sigma \ \tilde{S} \ T_i \ \tilde{I}_i$: terme désignant le couplage hyperfin
- $\Sigma_{i} g_{ni} \beta_{ni} \tilde{H} \cdot \tilde{I}_{i}$: désignant l'effet Zeemann nucléaire des noyaux i.

Le tenseur ${\rm T}_{_{\rm l}}$ peut être décomposé en deux tenseurs sous la forme :

$$T_{1} = a_{1} U + T_{d1}$$

 a_iU : représente l'interaction hyperfine isotrope (où U est le tenseur unité et a_i la constante de couplage). Cette interaction introduite par Fermi représente l'énergie du moment nucléaire dans le champ magnétique produit au niveau du noyau par les courants électriques associés à l'électron.

La constante de couplage a est proportionnelle à la densité de spin $\rho_i(o)$ sur le noyau i :

$$a_{i} = \frac{8\pi}{3} g \beta g_{ni} \beta_{ni} \rho_{i} (o)$$

Le second terme T_{di} est anisotrope et est dû à l'interaction dipolaire électron-noyau. Une de ses composantes suivant un axe x, dans un repère (x y z) donné, s'écrit :

$$T_{di}^{xx} = -g \beta g_{ni} \beta_{ni} \int \rho(\vec{r}) \cdot \frac{r^2 \delta_{xr} - 3r_x r_x}{r^5} dv$$

. ř : désigne la distance électron-noyau

, δ : est la fonction de Kronecker

Si l'électron non apparié est situé sur un atome dont le spin nucléaire est $\neq 0$, la connaissance de a_i et des valeurs propres de T_{di} permet de déterminer la répartition de la densité de spin entre les orbitales s et p.

Différents résultats concernant le 13 C ou 15 N (9) ont montré que l'électron est essentiellement localisé dans l'orbitale $2p\pi$. La majorité des radicaux organiques décrits à l'heure actuelle sont des radicaux à électron π ; dans ces radicaux on distingue deux sortes de protons : - les protons π reliés à un atome hybridé ${\rm sp}_3, {\rm lui-même}$ relié à un atome ${\rm sp}_2.$

a) Couplage hyperfin dù aux protons σ :

Quoique le proton σ soit situé dans le plan nodal de l'orbitale 2p contenant l'électron non apparié, il existe à son niveau une densité de spin induite par polarisation de spin. Cette polarisation de spin est responsable du couplage de ce proton. Le couplage d'un proton σ est alors relié à la densité de spin ρ_c dans l'orbitale 2p de l'atome de carbone voisin par la relation de Mc. Connell (10).

 $\sum_{ij} \approx Q \rho_{c}$ (1)

. Q = constante comprise généralement entre 22 et 30 gauss.

Dans le cas où le proton n'est plus porté par un carbone mais par un atome d'azote dans un état d'hybridation sp_2 , la relation précédente devient :

$$a_{\rm NH}^{\rm H} = Q_{\rm NH} \rho_{\rm N}$$
 (2)

où Q prend une valeur voisine de - 32 gauss (11).

Il a été démontré d'autre part que le couplage de ces protons σ était anisotrope (12). Pour un fragment C - H, les valeurs principales a_{xx} , a_{yy} et a_{zz} du tenseur de couplage hyperfin sont reliées approximativement à la constante de couplage isotrope par les relations (3) :

> a_{xx} = a_H selon l'axe de l'orbitale 2pπ de l'électron non apparié a_{yy} = 1,5 a_H selon l'axe perpendiculaire à la liaison C - H dans le plan nodal de l'orbitale 2pπ

 $a_{zz} = 0,5 a_{H}$ suivant la liaison C - H (13,14,15).

Dans le cas où les protons sont portés par un atome d'azote, les résultats sont assez voisins des précédents (16).

Les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin pour ce genre de protons σ sont alors :

-7-

$$a_{xx} = a_{NH}^{H}$$

$$a_{yy} = 1,6 a_{NH}^{H}$$

$$a_{zz} = 0,4 a_{NH}^{H}$$
(4)

b) Couplage hyperfin dù aux protons π :

En première approximation, le couplage des protons π est isotrope. Sa valeur dépendra de l'orientation de la liaison C_{β} -H par rapport à l'orbitale 2p portée par le carbone C_{α} , laquelle conditionne le recouvrement de cette orbitale et de l'orbitale π de la liai on C_{β} -H.

La constante de couplige ${\bf a}_{\rm H}$ est alors donnée par l'expression :

$$a_{\rm H} = (B_0 + B_1 \times \cos^2\theta)\rho_{\rm C_{\alpha}}$$
 (5)

- . θ : est l'angle que fait l'axe de l'orbitale de l'électron non apparié avec le plan $C_{\alpha} C_{\beta}^{H}$
- . B_o : est une constante de l'ordre de 4 gauss
- . B_1 : est une autre constante valant approximativement 58 gauss.

<u>Remarque</u> : Dans le cas d'un groupement $-CH_3$ en libre rotation, les 3 protons sont équivalents et leur constante de couplage prendra la valeur :

$$a_{\beta}^{H} = B_{o} + \frac{1}{2} B \rho_{C}^{\alpha} \sim 29 \rho_{C}$$

c) Couplage hyperfin dû à l'azote :

L'interaction hyperfine entre un électron non apparié et le spin de l'azote est un tenseur à symétrie axiale dont les valeurs principales sont :

 $A_{N//} = a_N + 2b_N$ pour la direction parallèle à l'orbitale p $A_N = a_N - b_N$ pour les deux directions perpendiculaires à cette orbitale, dans le plan de celle-ci.

-8-

 a_N composante isotrope et b_N couplage dipolaire sont donnés par (11,17)

$$a_{N} = 28 \rho_{N}^{\pi}$$

 $b_{N} = 17 \rho_{N}^{\pi}$
(6)

C) METHODESD'INTERPRETATION DES SPECTRES :

Les spectres R.P.E. des radicaux que nous avons obtenus par photolyse des PVP et de leurs modèles, aussi bien sous forme de films qu'en phase vitreuse, ne présentent généralement pas de structure hyperfine résolue. En conséquence, les trois moyens d'interprétation des spectres tout au long de notre étude ont été:

- l'étude des largeurs totale des spectres,
- la méthode du second moment,
 - le calcul électronique des spectres.

a) Largeur totale des spectres R.P.E. :

Les couplages qui ne peuvent être obtenus directement à partir des spectres R.P.E. faiblement résolus, peuvent être appréciés à partir des largeurs totales des spectres.

Pour les radicaux hétérocycliques auxquels nous avons affaire, la largeur totale est donnée par :

$$\Delta H = 2 A_{N//} + \Sigma_{i} a_{i}^{H}$$
 (7)

AH sera, dans notre cas, mesuré entre les sommets des pics extrêmes de la courbe dérivée d'absorption.

b) Méthode du second moment :

Cette méthode a été introduite en R.P.E. par Vincow et Johnson (18).

La valeur du second moment d'un spectre de R.P.E. est donnée par l'expression :

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta H)^2 f(H) dH$$

où ΔH est l'écart en champ entre l'abscisse d'un point de la courbe d'absorption normalisée f(H) et celle de l'axe par rapport auquel M₂ est calculé.

-9-

L'expression théorique du second moment est :

$$M_2 = M_{2g} + M_{2h} + \frac{\sigma^2}{4}$$
 (8)

. M_{2g} et M_{2h} : représentent respectivement la contribution de l'anisotropie du tenseur g et de l'interaction hyperfine

 $\cdot \frac{\sigma^2}{4}$

: indique la contribution due à la largeur des raies.

Durant notre étude, l'anisotropie du tenseur g étant faible, le terme M_{2g} sera négligé devant M_{2h} , sa valeur n'excédant pas 2 gauss² (19). De même, le terme $\frac{\sigma^2}{4}$ n'excède pas 5 à 6 gauss² (15) et seul le terme M_{2h} est prédominant. Son expression est :

$$M_{2h} = \frac{1}{3} \Sigma_{i} \Sigma_{u} S_{i} A_{iu}^{2}$$
(9)

A_{iu} désignant la valeur principale du tenseur de couplage du noyau i selon l'axe u. S_i est une constante dont la valeur est $\frac{1}{4}$ pour un noyau de spin I = $\frac{1}{2}$ et $\frac{2}{3}$ pour I = 1.

c) Calcul électronique des spectres :

Divers auteurs (20) ont calculé l'expression analytique de certains spectres R.P.E. de radicaux polyorientés. Cette expression devient rapidement compliquée si l'on tient compte de l'anisotropie des différents tenseurs et le calcul électronique devient alors nécessaire.

Les spectres R.P.E. calculés dans ce travail ont été obtenus en utilisant le programme de Lefebvre et Maruani (21).

Certains spectres ne faisant intervenir que des couplages isotropes ont d'autre part été simulés à l'aide d'un calculateur électronique JEOL JRA 1.

D) LE PARAMAGNETISME ET L'ETAT TRIPLET :

La Résonance Paramagnétique Electronique a été appliquée à de nombreuses études dans lesquelles entraient en jeu des molécules à l'état triplet. En particulier depuis la détection en 1958, par Hutchinson et Mangum (22), de l'état triplet du naphtalène, cette méthode a connu des progrès importants dans diverses applications.

La levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie Zeemann est le résultat de l'interaction dipolaire spin-spin entre les électrons non appariés. L'Hamiltonien pour cette interaction est :

$$\mathcal{H} = g^{2} \beta^{2} \frac{\Sigma}{\mu < \nu} \left\{ \frac{\frac{S}{\mu} \cdot S_{\nu}}{r^{3}} - 3 \frac{(S_{\mu} \cdot r_{\mu\nu})(S_{\nu} \cdot r_{\nu\mu})}{r^{5}} \right\}$$
(10)

· S_µ et S

 $S_{1} et S_{2} = moments angulaires de spin$

= distance entre les électrons μ et ν .

Une forme équivalente de cet Hamiltonien est :

$$\mathcal{K}' = D \hat{S}_{z}^{2} + E(\hat{S}_{x}^{2} - \hat{S}_{y}^{2})$$
(11)

et nous donne les mêmes niveaux d'énergie à champ nul que l'équation (10) (23).

Les paramètres d'écart des niveaux d'énergie en champ nul (zéro field splitting ou Z.F.S.) D et E, peuvent être obtenus à partir du spectre R.P.E. si la molécule est étudiée dans un monocristal où elle possède une orientation bien définie. Malheureusement, l'usage de cette méthode est limité, parce qu'il est souvent difficile d'obtenir de tels monocristaux.

On peut toutefois étudier l'état triplet de telles molécules en matrice vitreuse ou piégées en milieu plastique. Dans ces matrices, les molécules sont orientées au hasard et l'on observe l'état triplet à la transition $\Delta M = 2$, bien que cette dernière soit "interdite".





<u>Flèches en traits pleins</u> : transitions $\Delta M = +1$ observées avec le champ rf \perp H. <u>Flèches en traits pointillés</u> : transition $\Delta M = 2$ pour un champ rf // H.

Van Der Waals et De Groot (24) ont montré que, bien que cette transition ait une probabilité plus faible que la transition $\Delta M = 1$, elle est par contre isotrope et peut être étudiée à champ moitié (~ 1500gauss). Ces auteurs ont d'autre part montré qu'il était alors possible de connaître les paramètres ZFS.

Ils sont arrivés à l'équation :

 $D^{*} = \sqrt{3} \left[\frac{1}{4} (hv)^{2} - (g \beta H_{m})^{2} \right]^{1/2}$ (12) = $(D^{2} + 3E^{2})^{1/2}$

permettant de calculer D en supposant que E = 0 pour des molécules ayant une symétrie d'ordre > 3.

La transition AM = 1 peut être observée en matrice rigide (vitreuse ou plastique), mais l'intensité de la dérivée d'absorption est beaucoup plus faible que celle de la transition Am = 2. Cette réduction en intensité pour des molécules

-12-

orientées au hasard dans une matrice plastique est due vraisemblablement au fait que la résonance est beaucoup plus dispersée en champ et apparaît uniquement pour les triplets ayant un axe principal du tenseur dipolaire //H_. Nous n'examinerons, en conséquence, que la transition AM = 2.

E - LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES POLYMERES :

Bien que diverses revues aient été consacrées à ce sujet (25,26), il semble nécessaire de rappeler brièvement les applications de la R.P.E. aux polymères susceptibles d'être exposés à la lumière U.V..

La photolyse des polymères peut provoquer essentiellement deux types de réactions :

- des réactions de dégradation provenant de coupures de chaîne
- des réactions de réticulation consécutives à la diffusion de macroradicaux et à leur recombinaison.

La faculté qu'offre un polymère à se réticuler, serait en rapport avec l'atome d'hydrogène attaché à la chaîne macromoléculaire. Généralement, il y a réticulation si tous les atomes de la chaîne principale sont porteurs d'au moins un atome H (ex. : polyacrylate de méthyle) ; mais la dégradation a lieu s'il existe des carbones tétrasubstitués dans la chaîne (ex.: polyméthacrylate de méthyle).

Les radicaux susceptibles d'être formés par irradiation U.V. sont :

a) Des radicaux provenant de coupures de chaîne, tels que :

 \sim CH₂ - \dot{C} - CH₃ | par photolyse à température ambiante CO₂CH₃ du PMMA (27),

ou de coupures homolytiques de chaînes latérales, comme par exemple :

$$\sim CH_2 - CH_3 = CH_3$$

et CH_3
 $C = 0$
 $C = 0$

par irradiation U.V. à 77°K (λ > 300 nm) du même polymère (28,29).

De même, la dégradation des polyoxyméthylènes est due à une coupure homolytique, donnant naissance aux espèces $-0 - CH_2^*$ et $0^\circ - CH_2 - 0 - (30)$.

b) Des radicaux provenant d'arrachement d'atomes H et susceptibles de conduire à une réticulation, tels que par exemple :

> \star \sim CH_2 - CH - CH_2 \sim par photolyse du polyéthylène à 77°K (31)



Ces derniers auteurs postulaient la présence de deux radicaux dans deux conformations géométriques différentes. L'une correspondrait à des angles $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 60^\circ$ et $\theta_4 = 180^\circ$ et l'autre à 4 angles égaux à 60° .



En supposant une alternance des deux conformations le long de la chaîne, le résultats est donc une configuration en spirale stable de la chaîne.

* les radicaux ~ CH₂ - CH - CH₂~ à partir du polystyrène irradié sous forme de film à 77°K (33).

En fait, si de nombreuses études ont été consacrées, comme nous l'avons vu, à la photolyse du polystyrène, peu d'auteurs se sont intéressés aux PVP dont la structure est, à première vue, analogue.

Nous verrons en fait que le comportement des PVP sous irradiation présente quelques particularités n'apparaissant pas dans le cas du polystyrène, et provenant vraisemblablement de la présence d'un atome d'azote dans le cycle.

II - ETUDE DE LA VISCOSITÉ DES POLYMÈRES EN SOLUTION -

Nous avons mentionné précédemment qu'il était souvent difficile de trouver une corrélation entre la cinétique de formation des radicaux et le degré de dégradation ou de réticulation d'un polymère. L'étude par viscosimétrie de ces phénomènes a été envisagée danc ce but.

La mise en solution d'un échantillon macromoléculaire s'accompagne d'un accroissement très important de la viscosité η de la solution. On définit :

* la viscosité relative $\eta_r = \frac{\eta}{\eta}$ (η et η_o sont les viscosités de la solution respectivement avec et sans soluté).

* la viscosité spécifique $n_{sp} = \frac{n}{n_o} - 1$ * la viscosité intrinsèque $\{n\} = \lim_{C \to 0} \frac{n_{sp}}{C}$ (13)

soit aussi :
$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \{\eta\} + k! \{\eta\}^2$$
. C

. k' = constante de Huggins (\sim 0,3 à 0,5).

{n} peut également être obtenue en extrapolant à dilution infinie les variations linéaires de $\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_O}$ (viscosité inhérente) (34) :

$$\frac{1}{C} \ln \frac{n}{n_0} = \{n\} - k'' \{n\}^2 . C$$
 (14)

avec

 $k'' + k' = \frac{1}{2}$

La méthode de détermination de $\{n\}$ qui procure les meilleurs résultats et que nous avons employée, consiste donc, comme le suggère Heller (35), à porter simultanément $\frac{n_{sp}}{C}$ et $\frac{1}{C} \ln \frac{n}{n_o}$ en fonction de C. Un exemple de cette double extra-polation est donné dans la figure suivante :



La viscosité intrinsèque $\{n\}$ et la masse moléculaire moyenne d'un polymère poly dispersé sont reliées par la relation de Mark-Houwink :

$$\{\eta\} = K M_{y}^{a}$$
(15)

Pour un échantillon ayant une distribution de masses moléculaires au hasard, la masse moléculaire en nombre est donnée par (78) :

$$\overline{M_{n}} = \frac{\overline{M_{v}}}{\{(a + 1)\} \{(a + 1)\}^{1/a}}$$
(16)

Sa connaissance permet alors de définir le degré de dégradation α :

$$\alpha = \frac{1}{\overline{DP}_{n,t}} - \frac{1}{\overline{DP}_{n,0}} = \frac{\overline{M}_{n0}}{\overline{M}_{n}} - 1 \qquad (17)$$

-=000000000=-

CHAPITRE II

-=00000000=--

ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DES P.V.P.

-=00000000=-=000000000=-

I - INTRODUCTION -

Il est bien connu que la plupart des liaisons chimiques saturées ou non dans les macromolécules ont un maximum d'absorption situé dans le domaine U.V. lointain, correspondant à des énergies de dissociation de l'ordre de 80-100 Kcal. Afin de fournir cette énergie par voie photochimique, la lumière doit être absorbée par le polymère. Les chromophores responsables de la dégradation des polymères sont :

- les groupes chromophores situés dans la chaîne
- les produits d'oxydation tels que hydroperoxydes et groupements carbonyles
- d'autres impuretés telles que des molécules aromatiques.

Les mécanismes de décomposition de polymères sont donc de deux sortes :

- a) la décomposition directe après absorption d'énergie par la macromolécule elle-même,
- b) la décomposition indirecte qui est la conséquence d'une absorption de lumière par des molécules organiques (en général des impuretés), suivie d'un transfert d'énergie ou de réaction à l'état excité.

Or les radiations solaires sur terre sont situées dans un domaine λ > 300 nm et ne sont généralement pas absorbées par les polymères.

Ceci est en particulier le cas des PVP dont le spectre d'absorption est représenté sur la figure II-1.

II - ETUDE PAR R.P.E. DE LA PHOTODÉGRADATION DES P.V.P. -

L'irradiation à 77°K de films de P2VP ou P4VP par un rayonnement $\lambda > 300$ nm domne effectivement naissance à un signal R.P.E. très peu intense. La concentration en radicaux libres reste inférieure à $\sim 10^{15}$ spins/ml et ne permet donc pas d'étudier l'identification et la cinétique de formation de ces espèces et de décomposition de ces polymères. Le même signal, quoique plus intense, est obtenu après irradiation à $\lambda = 2537$ Å.

Il nous a paru intéressant d'examiner par spectroscopie R.P.E. l'effet d'impuretés aromatiques sur la photodégradation des PVP. Le composé choisi a été le 2 vinylnaphtalène 2VN dont le spectre d'absorption U.V. est représenté fig. II-2.

Les copolymères étudiés contenaient 0,2, 0,5 et 1% 2VN et ont été photolysés dans les mêmes conditions que l'homopolymère P2VP (T = $77^{\circ}K - \lambda > 300 \text{ nm}$).

Des mesures de viscosités de ces copolymères ont permis par ailleurs de mettre en évidence les phénomènes de photodégradation et réticulation.

A) RESULTATS ET DISCUSSION :

Nous avons mesuré par R.P.E. les concentrations des radicaux libres formés en cours d'irradiation et reporté dans la figure II-3 leurs variations, en fonction du temps d'exposition pour les différents copolymères.

La figure II-4 représente les variations de {R'} en fonction du taux d'additif.

Nous remarquons que, pour une même intensité lumineuse reçue ($\sim 4.10^{17}$ quanta/ sec.), la concentration radicalaire croît avec le % de VN, donc que ce dernier sensibilise la photodécomposition de la P2VP. Cette sensibilisation peut, comme nous l'avons précisé, se faire de différentes façons : par exemple par transfert d'énergie 2VN \rightarrow P2VP ou par l'intermédiaire d'états excités.













Irradiation UV ($T = 77^{\circ}K, \lambda > 300 \text{ nm}$)

BUS

De nombreux auteurs ont montré d'ailleurs que la photodégradation des polymères aromatiques met en jeu l'état triplet de ces composés (36).

Dans le cas présent, nous n'avons pu mettre en évidence l'état triplet du groupe naphtalène, soit que sa durée de vie fut trop courte, soit qu'il y ait eu annihilation triplet-triplet due à une trop grande proximité des motifs naphtyls dans la chaîne macromoléculaire.

Nous ne pouvons non plus exclure l'éventualité d'un transfert d'énergie, mettant en jeu les états singulets de la P2VP et de 2VN. De tels transferts ont d'ailleurs fait l'objet de nombreuses études (par ex.: (37)).

Afin d'apporter une solution à ce problème, il est en fait indispensable de connaître les diagrammes des niveaux d'énergie du polymère, ce qui ne nous a pas été possible.

Connaissant l'influence du 2VN sur la cinétique de formation des radicaux, nous avons été amenés à en identifier la nature.

Les spectres R.P.E. de ces radicaux, enregistrés à 77°K, se composent d'un singulet peu résolu dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

	∆H (gauss)	$< \Delta H^2 > (gauss^2)$
P2VP	54	125 ± 5
P4VP	49	112 ± 5

Après réchauffement à température ambiante, le signal décroît peu et sa résolution reste identique (fig. II-4).

Ces valeurs de AH et <AH²> sont à rapprocher de celles obtenues par radiolyse des PVP en matrice alcoolique (7). Les radicaux formés dans ces conditions étaient les radicaux poly 2 et 4 vinylpyridinyles respectivement :

H - CH2~ et

-19-



Spectres RPE enregistrés après photolyse à 77°K d'un film de co (F2VP + 1% 2VN) (A) : enregistrement à 77°K ; (B) : enregistrement à T ambiante.

Fig. <u>11</u>-5

88

En fait, par analogie avec le polystyrène, d'autres espèces radicalaires peuvent être envisagées. Cozzens et Fox (32) ont mis en effet en évidence, par illumination U.V. (λ > 300 nm) du polystyrène, la présence de radicaux benzyles obtenus par arrachement d'H du C_a de la chaîne.

Les caractéristiques des spectres précédents pourraient éventuellement correspondre aux radicaux abenzyles.

Des calculs INDO effectués sur le radical :



ont montré que la conformation la plus stable, ayant donc un énergie minimale, correspondait à des angles $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = 60^\circ$ (θ étant l'angle que fait le plan $C_{\alpha}C_{\beta}H$ avec l'axe de l'orbitale de l'e non apparié). Ce qui donnerait un spectre R.P.E. dont la largeur totale serait de l'ordre de 60 gauss et le second moment voisin de 120 gauss², valeurs comparables aux résultats expérimentaux.

Compte tenu de la chimie de la pyridine, il n'est pas à exclure la présence simultanée des espèces pyridinyle et azabenzyle formées respectivement par addition d'un H sur l'azote du cycle et par arrachement d'un H de la chaîne macromoléculaire en α du cycle, selon le mécanisme suivant :



<u>Remarque</u> : L'irradiation à λ > 300 nm de l'homopolymère P2VP donne un signal R.P.E. très faible. Dans la mesure où l'on suppose que le radical azabenzyle se forme également dans ce cas et comme le polymère n'absorbe pas dans ce domaine, il est di**ff**i-
cile d'expliquer sa présence si l'on admet qu'elle provient d'une scission directe de la liaison C_-H.

Il nous faut alors conclure à la présence de chromophores inclus dans la chaîne tels que, par exemple, des groupements carbonyles absorbant au-delà de 300 nm. Ces groupes par photolyse produiraient les radicaux azabenzyles suivant la réaction :



B) MESURE DES MASSES MOLECULAIRES MOYENNES DES POLYMERES :

L'irradiation U.V. de polymères peut donner lieu soit à une dégradation, soit à une réticulation de la matrice. Afin de mettre en évidence ces phénomènes, nous avons effectué par viscosimétrie des mesures de masses moléculaires.

Celles-ci sont reliées, nous l'avons vu, à la viscosité intrinsèque par la relation (15).

Dans nos conditions d'expériences (irradiation des PVP sous forme de films), il apparaît que la réticulation du polymère a lieu très rapidement, conduisant effectivement à un gonflement et un insolubilisation de la masse. Les radicaux engendrés par photolyse sont piégés dans la matrice. La diffusion de ces macroradicaux hors de cette cage possède une barrière d'énergie très grande, si bien que leur recombinaison se fait avec formation de chaînons réticulés.

Afin de réduire la proximité des chaînes et de diminuer la probabilité de réticulation, les réactions auraient pu être conduites en solution diluée. Mais nous risquerions alors de rencontrer des réactions secondaires induites par la présence du solvant (absorption préférentielle de lumière, photoinitiation,...). Nous avons donc irradié les copolymères sous forme de films pendant une durée assez courte (13 mn) à température ambiante. Dans ces conditions, la réticulation devenait peu importante et les mesures de masses moléculaires par viscosimétrie étaient possibles.

Les résultats rassemblés dans la figure II-6 montrent l'influence du % de 2VN sur les variations de {n}, pour un temps d'exposition donné.

La photolyse sous vide des différents copolymères considérés s'accompagne d'une diminution de $\{\eta\}$ donc de $\overline{M_n}$.

Cette diminution de $\overline{M_n}$ est due essentiellement à une dégradation de la macromoléculaire, dans la mesure où l'on suppose qu'elle est prédominante vis-à-vis de la réticulation.

Le degré de dégradation croit d'ailleurs avec le % d'additif (fig. II-7).

Il apparaît également que la photolyse à l'air donne des résultats identiques à ceux obtenus sous vide. Ce résultat peut sembler surprenant, d'autant que nous nous attendions à une photooxydation du polymère, par analogie avec d'autres macromolécules comme le polystyrène (38). Comme l'oxydation et la réticulation sont compatibles, une augmentation de $\{n\}$ était prévisible.

Ce comportement anormal peutéventuellement s'expliquer par le fait que la polymérisation radiochimique introduit inévitablement un nombre de chaînons peroxydes ou hydroperoxydes, distribués au hasard le long de la chaîne. La scission de ces groupes produit des radicaux alkoxy, lesquels engendrent les radicaux alkyles du polymère suivant le mécanisme :

> $R' O OH \rightarrow R'O' + OH'$ $R'O' + RH \rightarrow R' + R'OH$

et provoquant la réticulation.

Si, à ce phénomène, s'ajoute l'action de 0₂ atmosphérique, étant donné les propriétés radicalaires, il est en conséquence difficile de mettre en évidence son influence éventuelle.

	[η ₀] d1/g	[M] d1/g	[1 _{2] d1/g}	
P2∨P	3.60±0.05	3.05±0.05	3.08±0.02	0.275
P 2 ∨ P +0.2 % 2-V N	2.75±0.05	2.26±0.04	2.30±0.05	0.308
P2VP +0.5 % 2_V N	4.37±0.05	3.55±0.05	3.54±0.06	0.331
P 2 V P + 1 % 2_V N	4.50±0.05	3.57±0.05	3.60±0.02	0 • 3 7 4

 $[\mathcal{N}_0], [\mathcal{N}_1], [\mathcal{N}_2]$: viscosités intrinsèques respectivement sans h \mathcal{V} , après 13 mn h \mathcal{V} sous vide et à l'air (λ > 300 nm; t=25 °C) $\alpha = \frac{\overline{Mno}}{\overline{Mn}} - 1 = \text{degré dégradation}$; $\alpha = 0.73$

Fig.<u>∏</u>-6



III - CONCLUSION -

Bien que la viscosimétrie ne nous donne qu'un ordre de grandeur du degré de réticulation ou de dégradation, ces résultats confirment ceux obtenus lors de l'étude de la cinétique de formation des radicaux en cours de photolyse : à savoir une dégradation initiale proportionnelle au % de 2VN. Il serait, à ce propos, intéressant d'étudier simultanément les phénomènes de dégradation et de réticulation (par analyse sol-gel par exemple), ce que nous n'avons pu réaliser.

Le mécanisme par lequel s'effectue la sensibilisation n'a pu être élucidé, mais il y a tout lieu de penser qu'elle se fait par transfert d'énergie mettant en jeu les états triplets, selon un processus biphotonique. Il serait, à ce propos, intéressant de poursuivre cette étude par des mesures d'émission de fluorescence et phosphorescence, à condition de connaître les énergies des différents niveaux susceptibles d'être mis en jeu.

-=000000000=-

CHAPITRE III

-=00000000=-

ETUDE PAR R.P.E. DE LA PHOTOPROTECTION DE POLYMERES ET COPOLYMERES

-=00000000=-=00000000=-

I - INTRODUCTION -

Des polymères susceptibles d'être dégradés sous irradiation U.V. sont généralement protégés par incorporation d'additif agissant comme absorbants de lumière. L'effet en est, par filtration optique, d'éviter l'absorption de radiation par le polymère.

Si une liaison est rompue dans la macromolécule, la dégradation a lieu. Mais dans le cas où l'énergie du photon absorbé peut être dissipée avant que ne produise la dissociation, nous assistons à une inhibition de celle-ci. Il est donc intéressant de savoir si l'énergie est délocalisée ou non le long de la chaîne macromoléculaire.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que la P2VP, bien qu'ayant un coefficient d'extinction élevé ($\varepsilon_{2537} \stackrel{\circ}{A} \sim 28 \text{ l/g.cm}$), était relativement photostable. Le rendement photochimique de scission de chaîne, que nous n'avons pas mesuré, restait d'ailleurs faible.

Nous avons cherché à mettre en application cette photostabilité de la P2VP et à étudier son influence sur d'autres polymères.

Afin d'élucider les processus mis en jeu, nous avons examiné par R.P.E. l'influence de la P2VP sur la cinétique d'accumulation des radicaux libres et la décomposition du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) que nous avons choisi comme modèle. Or, les applications industrielles du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) nécessitent, dans une certaine mesure, une grande transparence et une absorptivité U.V. très faible.

L'adjonction de motifs pyridiniques à la chaîne macromoléculaire peut se faire soit par copolymérisation radicalaire des monomères correspondants, soit en mélangeant dans un solvant approprié les deux homopolymères dans les proportions désirées. Or, du fait de l'incompatibilité des deux homopolymères, il apparaît que les films provenant de mélanges (PMA-P2VP), sont opaques et hétérogènes.

Cette "ségrégation" ne permet pas d'étudier systématiquement la photolyse des mélanges PMMA-P2VP et l'influence des motifs vinylpyridiniques.

Nous avons donc consacré ce chapitre à la photolyse de films de copolymères CO(PMMA-P2VP) contenant des proportions variables de motifs 2VP, dans un domaine U.V. où les deux homopolymères absorbent les radiations (λ < 300 nm) (fig. II-1 et III-4).

II - RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION -

Les expériences de photolyse des différents films de copolymères ont été effectués à température ambiante et à λ = 2537 Å.

Différents auteurs ont montré que l'irradiation U.V. du PMMA, sous ces conditions, donnait naissance dans un premier stade au radical $\sim CH_2 - C - CH_2 - CH_2$

La photolyse prolongée favorise la formation de l'espèce radicalaire

CH₂ - C. CO₂CH₃

 (A') dont le spectre R.P.E. est représenté sur la figure III-1 et formé vraisemblablement à partir de monomère produit par dégradation de la macromolécule (40).

Il apparaît que les radicaux A' sont stables à température ambiante : leur concentration ne décroît que d'environ 15-20% au bout de 30 mn après arrêt d'irradiation. Cette dernière peut donc être effectuée hors de la cavité R.P.E. et arrêtée en cours d'enregistrement des spectres.

Nous remarquons (fig. III-2) qu'initialement la concentration radicalaire augmente linéairement pour tendre vers une limite en cours d'irradiation. Pour un film d'épaisseur 47µ et de surface d'exposition s \sim 490 mm², nous avons estimé la vitesse initiale d'accumulation des radicaux $\omega_0 \sim 16.10^{14}$ spins/mm pour une intensité lumineuse absorbée de l'ordre de 10¹⁷ quanta/sec.

Dans le cas de l'irradiation U.V. d'un film de P2VP, il semble difficile d'attribuer le spectre obtenu. Toutefois l'irradiation d'un copolymère (P2VP + 1% 2VN), donnant un signal identique mais plus intense, nous en facilité l'identification (fig. III-1).

Ce spectre, sans structure apparente, présente un second moment de l'ordre de 110 gauss² et semble correspondre au même radical que celui obtenu par photolyse à 77°K sous λ > 300 nm de l'homopolymère.

Le manque d'informations fournies par ce spectre rend son interprétation délicate ; nous pouvons, tout au plus, suggérer la présence simultanée des deux espèces polyvinylpyridinyle et azabenzyle dans des proportions vraisemblablement les mêmes que celles obtenues dans le chapitre II.

L'irradiation des différents CO(PMMA-P2VP) donne naissance à un signal R.P.E. formé de la superposition du spectre des radicaux (A') issus des chaînons $\sim CH_2 - C \sim CH_2 - C \sim CH_2 - C \sim CH_2 + C$

La concentration globale des radicaux formés décroît rapidement quand la proportion de P2VP augmente. Elle devient même inférieure à la limite de détection du spectromètre à partir d'une concentration en P2VP de l'ordre de 30%, (fig.III-3).

Compte tenu de la grande différence des coefficients d'extinction des deux homopolymères ($\epsilon_{\rm PVP}/\epsilon_{\rm PMMA} \sim 10^3$) et de l'apparition d'un singulet provenant de la P2VP, il y a tout lieu de penser que la P2VP absorbe totalement la lumière incidente. Cette absorption est en outre complète sur de très faibles épaisseurs de films.

Cette épaisseur peut être évaluée, connaissant la proportion de radiation incidente absorbée par le film.

Si I' = nombre de quanta absorbés par unité de surface d'une courbe d'épaisseur dl, à la profondeur x de la surface :

-26-

Fig.<u>111</u>-2

 $\begin{bmatrix} \mathbb{R}^{*} \end{bmatrix} = f(t) \text{ en cours de photolyse } (\lambda = 2537 \text{ Å}; \mathbb{T} \text{ amb.}) \text{ de films}$ de : (I) : PENA ; (2) : co(92% NHA - 8% 2VF) ; (3) : co(80% NHA -20% 2VP) . ($s \sim 490 \text{ mm}^2$) .

[R]totale limite = f(% P2VP) dans co(PMMA-P2VP) irradiation $\lambda = 2537$ Å à 25°C S ~ 490 mm²

Spectre d'absorption UV du PMMA
(d'après R.F.Fox, L.G. Isaacs, S.Stokes, J.Polym.Sc.
 A - I, p. 1079 (1963)).

80 UL1

Fig. <u>III</u>-4

sur l'épaisseur l du film,

$$I' = \int_{0}^{1} \alpha I_{0} e^{-\alpha X} dx = I_{0}(1 - e^{-\alpha 1})$$

Considérons un échantillon de copolymère contenant 10% P2VP. Comme à λ = 2537 Å, ϵ_{P2VP} = 28 l/g.cm, pour ce copolymère $\epsilon \sim 2,8$ l/g.cm. D'où :

$$x = 2,303 \cdot \varepsilon \times \frac{1000}{M} \times d = 8000 \text{ cm}^{-1}$$

M = masse moléculaire de l'unité monomère 2VP
d = densité du polymère prise égale à ~ 1,1 (41).

L'absorption sera donc complète sur une épaisseur e telle que :

$$\frac{I'}{I_{O}} = 1 \qquad \text{soit } e = \frac{\ln \alpha}{\alpha} \sim 11\mu$$

Cette valeur est d'ailleurs vérifiée d'après la connaissance des vitesses initiales ω_0 et ω (spins/mn) de formation des radicaux $\sim CH_2 - C \begin{pmatrix} CH_3 \\ CO_2CH_3 \end{pmatrix}$ (A') respectivement dans le PMMA et dans le copolymère (90 PMMA - 10 P2VP) considéré.

Nous avons mis en application la propriété d'additivité des seconds moments des spectres R.P.E. dans le but de déterminer la proportion de radicaux A' produits par irradiation U.V. de ce copolymère, ainsi que ω .

-27-

Pour des films de PMMA et du copolymère en question, présentant la même surface d'exposition à la lumière ($\sim 490 \text{ mm}^2$), nous obtenons $\omega_{
m o} = 16.10^{14}$ spins/mn (pour e $\sim 47\mu$) et 3,4.10¹⁴ < ω < 4.10¹⁴ spins/mn respectivement.

Or, ω est proportionnelle à l'épaisseur du film (40).

L'épaisseur e photochimiquement active du copolymère sera donc :

$$e = e_0 \times \frac{\omega}{\omega_0}$$
 soit 10 < e < 13 μ

III - CONCLUSION -

Il apparaît donc que la P2VP, en diminuant la vitesse d'accumulation des radicaux issus du PMA, joue le rôle d'écran photochimique. Ce résultat n'est pas surprenant car il semble bien évident que le pouvoir photoprotecteur est fonction du coefficient d'extinction moléculaire élevé à la longueur d'onde considérée.

Seule une faible épaisseur de matière est dégradée sous irradiation, l'intérieur de la masse du polymère n'étant vraisemblablement pas affecté.

D'autre part, il ne semble pasy a voir transfert d'énergie inter ou intramoléculaire d'une unité monomère à une autre.

-=0000000=-

CHAPITRE IV -=000000000=--

SENSIBILISATION ET INHIBITION DE LA PHOTODEGRADATION

DES COPOLYMERES PMMA - P2VP

-=00000000=-=00000000=-

I - INTRODUCTION -

Dans le chapitre précédent nous avons vu que la P2VP inhibait la photodégradation du PMMA, par un effet d'écran photochimique à la longueur d'onde considérée $(\lambda = 2537 \text{ Å})$. Or le rayonnement solaire est situé dans le domaine $\lambda > 300 \text{ nm}$; il devenait intéressant alors d'étudier le comportement de ces polymères dans ce domaine où leur absorption de lumière est faible et élimine cet effet d'écran interne.

Or, divers composés aromatiques, comme nous l'avons précisé initialement, se trouvent inclus à l'état d'impuretés dans de nombreux polymères. Par absorption de lumière, ils sont susceptibles de sensibiliser la photodégradation.

Cette propriété a été mise en application en photosensibilisant le PMMA et les différents copolymères (PMMA - P2VP) par le phénanthrène d₁₀ (Ph) inclus en concentration très faible (10^{-4} M). Ce composé a été choisi,car il a été démontré qu'il photosensibilisait la dégradation du polyéthylène (42) sous irradiation à $\lambda > 300$ nm.

Son état triplet le plus bas a d'autre part une durée de vie très grande et une énergie assez élevée (21 410 cm⁻¹). Nous avons suivi par R.P.E. l'évolution de l'état triplet du Ph d_{10} , parallèlement à celle des radicaux engendrés en cours d'irradiation.

II - Résultats -

A) IDENTIFICATION ET CINETIQUE DE FORMATION DES RADICAUX :

L'irradiation U.V. à $\lambda > 300$ nm de l'homopolymère PMMA non sensibilisé donne naissance à des radicaux libres dont la concentration croît linéairement avec le temps. Celle-ci reste par ailleurs très faible. Comme le polymère n'absorbe pas dans cette région (fig. III-4), il y a tout lieu de penser que les radicaux sont produits par photolyse directe d'impuretés de coefficient d'extinction peu élevé.

Le spectre R.P.E. observé après photolyse à 77°K d'un film de PMMA contenant 10^{-4} M de phénanthrène d₁₀ et représenté sur la figure IV-1, se compose d'un quartet binomial 1 : 3 : 3 : 1, d'un singulet central et d'un triplet d'écart hyperfin % 23 gauss. Il a été prouvé (28) que ces signaux correspondaient respectivement aux radicaux :

provenant d'une rupture de la liaison ester du PMMA, et à l'espèce :

$$\sim CH_2 - CH_3 - CH_3 - CH_2 - CH_2$$

Le signal obtenu en cours d'irradiation de la P2VP contenant 10⁻⁴M Ph dans les mêmes conditions, se compose d'un singulet présentant une amorce de structure hyperfine (fig. IV-1).

La largeur totale et le second moment de ce spectre sont respectivement < ΔH > = 71 gauss et M₂ = (155 ± 10) gauss².

Ce signal, nous le verrons plus loin, ne peut provenir du phénanthrène. Compte tenu du manque d'informations apportées par ce spectre, il semble difficile de le caractériser.

Spectres enregistrés après UV (77°K - λ)300 nm) de films de : (I) : PMMA ; (2): Co (92 % MMA - 8 % 2VP); (3) : Co (80 % MMA - 20 % 2VP) ; (4) : Co (7I % MEA - 29 % 2VP) ; (5): Co (62 % MMA - 38 % 2VP); (6): Co (52 % MA - 48 % 2VP); (7): Co (41 % NMA - 59 % 2VP); (8): Co (23 % NA - 77 % 2VP); (9) : Co (16 % NNA - 84 % 2VP) ; (IO) : P2VP 20 contenant 10⁻⁴ M Ph. dIO Flèche verticale g = 2,0028

qauss

Comme l'énergie de la liaison C_{α} -H est plus faible que celles des autres liaisons C-H ou C-C, nous pouvons tout au plus suggérer la présence d'un radical 2-azabenzyle formé par arrachement d'un H en α de la chaîne macromoléculaire.

radical 2-azabenzyle

Toutefois, comme précédemment, un mélange de radicaux azabenzyles et polyvinylpyridinyles n'est pas à exclure totalement, mais nous ne pouvons conclure dans l'état actuel de nos travaux.

L'irradiation des différents films de copolymères contenant 10⁻⁴M Ph d₁₀ donne naissance à des spectres R.P.E., provenant de la superposition des signaux des différentes espèces issues du PMMA et de la P2VP (fig. IV-1).

Nous remarquons que, pour des temps d'irradiation égaux, la concentration radicalaire totale ($[CH_3] + [RCOO] + [RCOOCH_2] + [P2VP]$) décroît rapidement quand le pourcentage P2VP augmente dans les copolymères (fig. IV-2). Elle atteint une valeur minima pour $[P2VP] \sim 40-60\%$.

S'il a été démontré (28) que la photodécomposition du PMMA sensibilisée par des molécules aromatiques avait lieu selon un processus biphotonique, aucune étude n'a été accomplie, à notre connaissance, dans le cas des PVP.

Afin d'élucider le mécanisme d'absorption de photons par les molécules de phénanthrène d₁₀ et de déterminer l'ordre de la réaction, nous avons examiné la vitesse de production de radicaux provenant de la P2VP en fonction de l'intensité de la lumière incidente.

Le rapport signal/bruit étant faible, il semble difficile de déterminer la vitesse initiale de formation des radicaux. Celle-ci étant proportionnelle à I_o^a , il nous est en conséquence impossible de préciser la nature du processus mis en jeu.

Fig. $\overline{1V}$ -2

B) ETAT TRIPLET DU PHENANTHRENE d10:

Durant l'illumination U.V. des différents polymères contenant le phénanthrène $(10^{-4} \text{ mole/mole d'unité monomère})$, apparaît un signal R.P.E. correspondant à la transition $\Delta M = \pm 2$ de l'état triplet de Ph (fig. IV-3). L'absence de tout autre signal à $\Delta M = 1$ du triplet suggère que les molécules de Ph sont distribuées au hasard dans la matrice, la transition $\Delta M = 2$ étant forte dans ce cas (24).

La valeur du champ de résonance pour cette transition est de l'ordre de 1415 gauss, à une fréquence microonde voisine de 9220 MHz. D'après la formule(12), nous obtenons $D^* = 0,1382 \text{ cm}^{-1}$, valeur proche de celle trouvée par De Groot et Van Der Waals par mesure dans une matrice vitreuse de décaline/cyclohexane, $D^* = 0,1318 \text{ cm}^{-1}$ (43).

La durée de vie de cet état triplet a été obtenue à partir de la courbe de décroissance du signal R.P.E. après arrêt de l'irradiation (fig. IV-6). Sa valeur, égale à 12,5 sec., est indépendante de la durée de l'illumination, quel que soit le copolymère considéré (fig. IV-5).

Cependant, l'intensité du signal décroît avec le temps d'irradiation. Cette décroissance initiale, rapide dans le cas d'une matrice de PMMA pur et de copolymères riches en PMMA, l'est beaucoup moins pour ceux riches en P2VP (fig. IV-7).

Après normalisation des différentes courbes de décroissance, il apparaît qu'à partir de {P2VP} > 50%, la population de l'état triplet reste pratiquement constante et égale à 70-80% de sa valeur initiale^{**} (fig. IV-8).

III - DISCUSSION -

A) Dans le cas du PMMA seul, la décroissance du signal de l'état triplet est accompagnée d'une augmentation de la concentration en radicaux.

Après avoir fait disparaître les radicaux par réchauffement, l'intensité du signal R.P.E. du triplet obtenu après irradiation à 77°K est pratiquement la même que l'intensité d'origine. Le phénanthrène n'est donc pas consommé et les radicaux ne proviennent que de la matrice de polymère.

** Cette dernière a été prise à l'instant où elle atteignait un maximum d'intensité.

Spectre RPE de la transition Δ M = 2 de l'état triplet du phénanthrène d IO en matrice PNDA .

 $Fig \cdot \overline{1V} = 3$

Influence de la composition des copolymères (FETA - FEA) sur la vitesse de seissions de chaîne (cf. Grassie & coll. [48]).

Fig $\overline{1V} - 4$

Mesure à 77°K de la durée de vie du triplet de Ph d IO . Courbe enregistrée à champ fixe († et ↓: extinction et allumage de la lampe) .

Fig. $\overline{1V}$ - 5

Décroissance du signal à $\Delta_{*} = \pm 2$ de l'état triplet de Ph d IO après extinction de la lampe .

BUS

Fig. 1V- 6

 $\Delta M = 2$) du triplet de Ph d IO piègé dans différentes matrices : co (92% MMA - 8% 2VP) ; + co (71% MMA - 29% 2VP) ; Variations en fonction du temps d'irradiation, λ 77°K, de l'intensité du MMA - 38% 2VP) ; X co(52% MMA - 48% 2VP) ; 0 : P2VP + 00 • : PNMA ; • : co(62% signal RPE

Fig.<u>IV</u>-7

BUS

Il a été prouvé récemment (44) que Ph inclus dans le PMMA, sous irradiation à 77°K λ (>300 nm), est porté à un état triplet excité Ph^{T*}, lequel transfère son énergie à la matrice.

Ce transfert s'effectue selon le mécanisme suivant :

 $\{Ph\} \xrightarrow{h\nu_{1}} \{Ph\}^{T_{1}} \xrightarrow{h\nu_{2}} \{Ph\}^{T} \xrightarrow{T^{*}} \{Ph\}^{T} \xrightarrow{T^{*}} \{Ph\}^{T} \xrightarrow{T^{*}} \{Ph\}^{T} \xrightarrow{T^{*}} \{PhMA\}^{T} \xrightarrow{T^{*}} \{PMMA\}^{T} \xrightarrow{T^{*}} radicaux$

La lumière incidente est absorbée par Ph et l'élève à son premier état singulet excité S_1 . S_1 peut alors :

- soit retourner à l'état fondamental S

- soit, par passage intersystème, être porté au niveau triplet fondamental T₁ détecté par R.P.E.. Comme la durée de vie de cet état est longue (~ 12,5 sec.), une molécule de phénanthrène peut absorber un second photon et être élevée à un état triplet excité plus élevé T^{*}.

T^{*} a une énergie suffisante pour provoquer, par transfert d'énergie au PMMA, la rupture homolytique de la liaison ester du polymère.

Ce processus biphotonique est d'ailleurs analogue à celui suggéré par différents auteurs lors de la photosensibilisation de composés organiques (45).

La décroissance du signal R.P.E. à $\Delta M = 2$ en cours d'irradiation peut s'expliquer de la façon suivante : la décomposition du PMMA produit des radicaux libres, lesquels diminuent la durée de vie du triplet dans leur voisinage à une valeur $\sim 1/100$ de la durée de vie intrinsèque (45a).

Par suite de la diminution de cette durée de vie, due à la perturbation causée par les espèces paramagnétiques, les molécules de Ph d₁₀ à l'état triplet proches d'un radical ne peuvent plus contribuer au signal R.P.E.. Ainsi, la décroissance du signal du triplet correspond à une augmentation de la concentration radicalaire dans le PMMA. B) Dans le cas de la P2VP et des copolymères riches en P2VP, la décroissance de T₁ est faible. Il y a donc tout lieu de penser qu'un processus différent se produit. Compte tenu de la délocalisation de l'e non apparié sur le cycle pyridinyle et de l'encombrement stérique plus important dans une unité 2VP que dans un chaînon MMA, nous pouvons suggérer que l'interaction entre cet e non apparié du radical de la P2VP et la molécule de Ph excitée voisine est plus faible ;si bien que la décroissance du triplet en cours d'irradiation est moins importante que dans une matrice de PMMA et que nous atteignons un état stationnaire.

L'étude des divers copolymères montre d'autre part que, si la décroissance des populations de l'état triplet est exponentielle pour des copolymères riches en PMMA, elle ne l'est plus lorsque [P2VP] > 40%.

Nous pouvons alors sugge er, comme précédemment, que pour {P2VP} > 40%, il s'établit un état stationnaire, alors que pour des copolymères riches en PMMA, la concentration limite de molécules à l'état triplet c**roît** avec la proportion de P2VP (fig. IV-8).

Cependant nous ne pouvons exclure l'éventualité d'une migration intramoléculaire d'énergie triplet du PMMA le long de la chaîne du copolymère. Des processus semblables ont été décrits par différents auteurs (par exemple (46)) dans le cas de polymères aromatiques.

Le PMMA porté à un état triplet peut transférer son énergie le long de la chaîne aux noyaux chromophores de la PVP. Celle-ci, amenée à un niveau triplet, transmettrait son énergie au phénanthrène qui atteindrait son niveau triplet le plus bas et que l'on observe à la transition $\Delta M = 2$ par R.P.E.. En conséquence, dans les copolymères (PMMA-PVP) riches en PVP, nous atteindrions rapidement un état stationnaire de la concentration en triplets. Pour les copolymères riches en PMMA, nous aurions ce même processus auquel s'ajouterait celui par lequel le PMMA excité donnerait naissance aux radicaux 'CH₃, RCOO', RCOOCH₂', avec diminution simultanée de la concentration en triplet du phénanthrène.

Ces deux mécanismes compétitifs expliqueraient, dans ce dernier cas, la croissance de la concentration limite de molécules de phénanthrène à l'état triplet, en fonction du % de P2VP dans le domaine de concentration 0-40% P2VP.

Une interprétation plus précise de ces phénomènes nécessite toutefois l'emploi d'autres méthodes de mesure, telles que la luminescence, ainsi qu'une connaissance exacte des énergies des états mis en jeu. C) La figure IV-2 montre que la concentration totale en radicaux formés pour un temps d'illumination déterminé, décroît quand {P2VP} croît et tend à augmenter à nouveau faiblement pour des composés riches en PVP. La valeur minimumest atteinte à partir de {P2VP} \sim 40%.

La forme de cette courbe est inattendue. En effet, nous aurions éventuellement pu admettre que la concentration radicalaire décroissait avec le % de P2VP. Mais le minimum au voisinage de 40% P2VP et la légère augmentation pour de fortes concentrations en PVP est surprenante.

Cette décroissance peut également s'interpréter par le processus précédent de transfert d'énergie.

La P2VP portée à un état triplet peut soit transférer son énergie à Ph, comme nous l'avons suggéré ci-dessus, soit se désactiver avec formation de radicaux.

Comme dans le cas de l'état triplet, nous atteignons une concentration radicalaire stationnaire dans le domaine 40-90% PVP.

Alors que pour de plus fortes concentrations en PMMA, ce processus est en compétition avec celui de formation de radicaux à partir des unités MMA. Le mécanisme global peut alors être représenté comme ci-dessous :

 $Ph \xrightarrow{h\nu_{1}} (Ph)^{T} \xrightarrow{h\nu_{2}} (Ph)^{T} \xrightarrow{\pi} (Ph)^{T} + (Ph)^{S}$ $(Ph)^{T^{*}} + (PMA)^{S} \rightarrow (PMA)^{T} + (Ph)^{S}$ $(PMA)^{T} + (PMA)^{S} \rightarrow (PMA)^{S} + (PMA)^{T} + (PMA)^{S} + (PMA)^{T} + (PMA)^{S} \rightarrow (P2VP)^{T} + (PMA)^{S}$ $(P2VP)^{T} \xrightarrow{R'} + (P2VP)^{S} \rightarrow (P2VP)^{S}$

Cette interprétation peut justifier la décroissance rapide de la concentration radicalaire dans le domaine 0-40% P2VP.

Elle ne permet toutefois pas d'expliquer sa légère augmentation constatée lors de l'irradiation de l'homopolymère P2VP. Bien que l'incertitude expérimentale sur ces mesures soit assez grande (\sim 10%), cette augmentation existe réellement et est reproductible.

Il est vraisemblable que ce comportement anormal soit dû au fait que l'homopolymère n'a pas été synthétisé dans les mêmes conditions que les autres copolymères. Si ceux-ci ont été préparés en même temps, la synthèse de la P2VP a été effectuée quelque temps auparavant. L'inclusion dans la matrice de composés susceptibles d'être photooxydés est donc, dans ce dernier cas, plus probable.

Ceci tend à prouver une fois de plus qu'en chimie macromoléculaire, il est indispensable de tenir compte de l'"Histoire" du polymère : sa préparation, sa durée et ses conditions de stockage, son vieillissement.

IV - CONCLUSION -

De nombreux travaux ont montré que l'irradiation U.V. du PMMA provoquait la rupture de la liaison ester de ce polymère (par exemple : (47)).

Si l'on admet que la formation des radicaux cités ci-dessus est la cause de la décomposition des groupes esters dans le PMMA, il apparaît, ainsi que la présence relativement peu importante de chaînons 2VP (\sim 20%) au sein de la matrice réduit d'environ 2/3, la dégradation du PMMA. La stabilité des copolymères, ainsi formés, croît avec le % de P2VP inclus jusqu'à devenir sensiblement équivalente à celle de l'homopolymère P2VP pour {P2VP} \sim 40-50%.

Ce résultat est à rapprocher des travaux de Grassie sur la photodégradation des copolymères (PMMA-PMA) (48).

Ce dernier a, en particulier, remarqué que, par irradiation de ces copolymères aussi bien sous forme de films qu'en solution, la vitesse de scission de chaîne était fonction du % d'acrylate de méthyle (MA) (fig. IV-4).

Cette vitesse décroît pour atteindre une valeur minima pour {MA} \sim 50% et croît à nouveau lorsque {MA} \sim 70%, phénomène non encore entièrement élucidé.

-=0000000=-

CHAPITRE V -=0000000000=-

PHOTOLYSE DES P.V.P. EN MATRICE VITREUSE ACIDE

-=00000000=-=000000000=-

I - INTRODUCTION -

Nous nous étions fixés, au début de ce travail, un triple but dans l'étude de la photochimie des PVP. Dans les deux premières parties que nous venons d'exposer, nous nous sommes attachés essentiellement à l'étude de la photolyse des polymères sous leur forme neutre et de leurs propriétés photoprotectrices.

Dans ce chapitre, nous nous sommes efforcés d'établir une liaison entre la photolyse des PVP sous leur forme neutre et sous leur forme quaternisée, vu l'intérêt pratique que présente celle-ci.

Une tentative de photolyse d'un film de P4VP quaternisée par une chaîne linéaire en C₆, à 77°K, donne un spectre R.P.E. composé d'un singulet ne présentant pas de structure hyperfine. Le manque d'informations apportées par ce spectre et la difficulté d'obtenir des films de PVP quaternisées, nous ont amené à étudier par R.É.E. la photolyse en phase vitreuse acide des PVP quaternisées par H⁺, ce qui nous a conduit à l'identification de nouvelles espèces radicalaires.

L'irradiation U.V. (200 < λ < 400 nm) des P2VP et P4VP en matrice vitreuse HCl/H₂O à 77°K donne naissance à une espèce radicalaire dont le spectre R.P.E. ne peut être attribué à aucun des radicaux résultant de l'arrachement ou d'addition d'atomes H sur ces polymères (49).

-37-

Afin d'identifier ce nouveau radical et d'élucider le mécanisme de sa formation, nous avons étudié parallèlement la photolyse de petites molécules apparentées à ces polymères, telles que la pyridine et quelques pyridines substituées (50,51).

Nous avons accompli d'autres expériences où les radicaux pyridinyle et azacyclohexadiényle, susceptibles de former l'étape primaire de la photolyse, ont été formés sous irradiation γ (49,52), puis photolysés.

radical poly 4-vinylpyridinyl

radical 4-azacyclohexadiényl

Il est apparu que les radicaux formés, que l'on observe en cours d'illumination, ne sont pas des espèces primaires. Des processus secondaires tels que photoionisation et isomérisation de radicaux (53) ou réaction avec un autre composé (54) peuvent en effet avoir lieu.

II - IDENTIFICATION DES SPECTRES R.P.E. -

La photolyse prolongée d'une solution 1M de P2VP ou de P4VP en matrice vitreuse acide à 77°K donne naissance à une espèce radicalaire, dont le spectre R.P.E. de structure hyperfine peu résolue présente des caractéristiques différentes de celles des radicaux provenant de ces polymères et connus actuellement (fig. V-1).

En particulier, nous remarquons que ce radical est différent du radical pyridinyle formé par addition d'H sur l'azote et obtenu par irradiation γ à basse température de ces polymères en matrice organique polaire (55).

Spectres RFE enregistrés après hV (77°%) de solutions \sim I M de F2VP (I) et F4VP (2) en matrice HCl/H $_20$.

នូមិន មួយ

Fig.<u>V</u>−1

Le spectre ne présente pas non plus les écarts hyperfins caractéristiques des radicaux azacyclohexadiényles provenant de ces macromolécules (49).

Par analogie à ces polymères, l'irradiation U.V. de la pyridine en matrice $HCl-H_2O$ fournit un radical dont le spectre R.P.E. est sensiblement identique à celui provenant de la P2VP. Ce radical III (les espèces azacyclohexadiényles et pyridinyles étant désignées par I et II) se forme avec un rendement quantique faible, que nous n'avons pas mesuré car, dans nos conditions d'expérience, la concentration radicalaire restait < $\sim 10^{15}$ spins/ml.

D'autre part, lorsqu'une solution 0,1M de pyridine est radiolysée à 77°K et photolysée à cette température, le radical azacyclohexadiényle I formé initialement (c'est-à-dire le radical 4-azacyclohexadiényle sauf dans le cas de la PVP ou de la 4 picoline (49,52), où le radical 2-azacyclohexadiényle est formé) disparaît rapidement pour donner naissance au radical III, accompagné d'une réapparition des radicaux Cl_2^{-1} (fig. V-2 et V-3).

La structure hyperfine du spectre obtenu par photolyse de I étant mieux résolue, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ce dernier cas.

L'attribution du spectre R.P.E. du radical III a été facilitée en comparant les spectres des ions pyridiniums radiolysés et photolysés successivement avec ceux des différentes pyridines substituées (pyridines deutérées et méthylpyridines).

Après avoir déduit des largeurs totales et seconds moments des spectres les constantes de couplage, nous avons vérifié la validité des couplages et des densités de spin, par calcul INDO (56) et par simulation électronique des spectres (21).

Parmi les radicaux susceptibles de se former par photolyse de (I), nous pouvons tout d'abord suggérer ceux provenant d'une ouverture de cycle. Cette ouverture donnerait naissance à des radicaux du type vinyl, d'après la réaction :

Spectres RFE provenant de l'ion pyridinium en matrice HCl/H_2O (A) radical azacyclohexadiényle après irradiation δ . (B) radical allyle après radiolyse puis photolyse. (C) spectre calculé du radical allyle III d . Flèche verticale : g = 2,0028.

้ 81/5 ม**่นเ**ย

Fig.<u>V</u>-2


F ig.<u>√</u>-3

BUS



dont les caractéristiques des spectres sont bien connues (57) et ne présentent aucun point commun avec les notres.

Nous pouvons également écarter l'hypothèse d'un radical pyrryl dont la formation aurait lieu par une réaction du type (58) :



Nous remarquons que le spectre R.P.E. du radical III présente les écarts hyperfins caractéristiques d'un groupement allyl, c'est-à-dire de l'ordre de 10-13 gauss (14,59).

Un tel radical allyl cyclique peut provenir d'une isomérisation de I, laquelle pourrait s'opérer de différentes façons, donnant naissance à des espèces radicalaires du type a, b, c ou d (fig. V-4).

Nous verrons en fait que seul un radical du type (IIId), où N forme un cycle aziridine avec deux C adjacents, est susceptible d'exister.

La constante de couplage hyperfin de l'azote ne peut être déduite directement de la structure des spectres et a été estimée à partir du second moment du radical III obtenu à partir de la pyridine d_5 (table I), en matrice DCl/D₂0, en négligeant la contribution du couplage hyperfin du deutéron ($a_D^2 = 0,023 a^2$), et en admettant que la contribution de l'azote est prédominante.

Considérons un radical du type IIIa ou IIIb (fig. V-3), où l'azote inclus dans le système conjugué est hybridé sp₂. Les constantes de couplage a_N isotrope et b_N dipolaire sont définies par les équations (6).

-40-







qII

D

PII



I



Configurations des différents radicaux allyles provenant d'une jsomérisatior du radical azacyclohexadiényle (I)





BUS

<u>TABLE I</u>

largeurs totales et seconds moments des spectres RFE expérimentaux des radicaux allyles.

COMPOSE	MATRICE	∆H (gauss)	: $<\Delta H^2 >$: : (gauss ²) (¥) :
pyridine	нс1 - н ₂ 0	71	: 213 : : 213 :
[4 ² H ₁] pyridine	нс1 -н ₂ 0	59	: : : : : : : : : : : : : : : : : : :
[2,6 ² H ₂] pyridine	нс1 - н ₂ 0	59	: 167 : : :
[3,5 ² H ₂] pyridine	нс1-н ₂ 0	46	: : : : 145 : : :
PYRIDINE PERDEUTEREE	DC1 -D ₂ 0	spectre sans structure	51 51
2 picoline	нс1-н ₂ 0	: 81	: 249 : : 249 :
3 picoline	: : HC1-H ₂ O :	: : 60 :	: 180 : : : :
4 picoline	: : HC1-H ₂ O :	: : 98 :	: : : : : : : : : : : : : : : : : : :
P2VP	: : HCl-H ₂ O :	: : 69 :	: 217 : :
	: DC1-D ₂ O	: : 69 :	210
P4VP	: : HC1-H ₂ O :	: : 58 :	: 173 : 88
	: : DC1-D ₂ O :	: : 58 :	: 170 :

(+) mesurés à 77° K par rapport à g = 2,0028

La contribution de l'azote au second moment du spectre du radical III de la pyridine d_5 sera, d'après l'équation (9),

$$M_{2N} = \frac{2}{9} (A_{N//}^{2} + 2 AN_{\perp}^{2}) \sim 1,15 a_{N}^{2} = 51 \text{ gauss}^{2}$$

soit

$$a_N \sim 6-7$$
 gauss

D'après l'équation (2), il s'en suit $a_{NH}^{H} \sim - 8$ gauss.

Ainsi, une différence de l'ordre de 8 gauss est donc attendue entre les largeurs des spectres de ce radical III formé en matrice hydrogénée et deutérée. En fait, il apparaît que les spectres sont identiques quelle que soit la matrice, ce qui nous permet d'exclure la formation de ces radicaux IIIa et IIIb.

En effet, un certain nombre d'auteurs (14) ont montré que la densité de spin sur le carbone médian du groupe allyl est négative et de l'ordre du tiers de celles, positives, portées par les carbones extrèmes :

$$\begin{array}{c} c & (b) \\ -c & c \\ (a) \\ (a) \\ (a) \\ (a) \\ (a) \\ (b) \\ (c) \\ (c)$$

En supposant que le remplacement de C_a par N ne modifie guère la répartition des densités de spin, N serait porteur d'une densité 0,5 < ρ_N < 0,6 dans le cas de l'espèce IIIb, soit 16 < a_{NH}^H < 19 gauss.

Dans le cas du radical IIIa, nous aurions $a_{NH}^{H} \sim 5$ gauss. Ces deux valeurs sont évidemment incompatibles avec les observations expérimentales.

L'élimination du radical IIIa peut être confirmée de deux autres façons :

a) un calcul INDO effectué sur ce radical IIIa dans sa conformation d'énergie minimale table II) donne une valeur de a_{NH}^{H} du même radical.

b) dans l'hypothèse de formation de IIIa par photolyse de I et s'il n'y a pas de réarrangement du cycle mais seulement électrocyclisation, le carbone C_4 appartiendrait au cycle cyclopropane $C_3C_4C_5$. En supposant une migration éventuelle de ce cyclopropane autour des liaisons C_4C_3 ou C_4C_2 , (auquel cas nous aurions un

TABLE H

Densités de spin et couplages déterminés par calcul INDO sur les radicaux allyles dérivés des cations pyridiniums.

Radical	Position	DENSITES DE SPIN	CONSTANTES DE COUPLAGES HYPERFINS (GAUSS)	
H'_H"	1	- 0.24	$a_{N} = -7.7 a_{NH}^{H} = 5.6$	
5 3	2-6	: 0.55	: a _H = - 14.0	
6 2	3-5	- 0.03	a_ = 11.5 H	
H (111a)	4	0.01	$a'_{H} = -2.7 a''_{H} = -3.7$	
	1	- 0.02	$a_{N} = -3.0$ $a_{NH}^{H} = 18.1$	
н′4 н″ + ц	2	- 0.04	a _H = 29.5	
2 N N	3	: : 0.55	a _H = - 12.7	
3 6	4	0.01	$a'_{\rm H} = -3.6 a''_{\rm H} = -2.9$	
· 5	5	: - 0.25	. a _H = 4.8	
(6	: 0.57 :	$a_{H} = -13.2$	
	· ·	:	: INDO OPTIMISEES (+)	
н(₊ ,н″		: :	$a_{\rm N} = 10.1$; $a_{\rm N} = 8.8$	
5 6	1	0.01	$ \begin{vmatrix} a'_{H} = -1.6 \\ H \\ a''_{H} = -3.1 \\ a''_{H} = -3.0 \end{vmatrix} $	
4 3	2	: : - 0.25	$a_{H} = 4.2$ $a_{H} = 4.5$	
	3-4	. 0.55	$a_{H} = -13.5$ $a_{H} = -12.5$	
()) () () () () () () () () (5-0	- 0.02	$a_{\rm H} = 11.0$ $a_{\rm H} = 10.8$	

(+) par calcul électronique des spectres RPE

N.B. les distances interatomiques et les angles utilisés pour les calculs INDO pour les radicaux IIIa et IIIc sobt données dans la référence (70), en supposant l'angle h'04 H'iécal à 120° et un angle de 45° entre les plans des cycles cyclopropyl et cyclopentadienyl. La géométrie présunée du radical IIId est donnée dans la figure V-7.





Dans ces trois configurations, C_{μ} se trouve éloigné de deux liaisons du système conjugué, si bien que le couplage du ou des protons portés par ce carbone est très faible.

Or, d'après la table I, la différence de largeur des spectres à partir de la pyridine et de la $4-{}^{2}H_{1}$ pyridine est de 13 gauss et correspond à a_{H}^{4} . Cette valeur confirme ainsi l'élimination de l'espèce radicalaire IIIa.

De ce fait, nous pouvons écarter le processus de photoisomérisation du radical azacyclohexadiényle suivant une réaction électrocyclique :



semblable à celle proposée par Monge et Schott (60) lors de la formation d'un radical allyl à partir du radical cyclohexadiényl provenant du durène. Il en est de même pour une réaction électrocyclique suivie d'un réarrangement signatropique (par exemple : (61)), conduisant à l'espèce IIIb :



Il nous reste alors à considérer la formation des espèces IIIc et IIId où l'azote est éloigné du système conjugué de 1 et 2 liaisons respectivement. Son couplage, induit par polarisation de spin, peut être considéré isotrope et sa contribution au second moment égale à :

$$M_{2N} = \frac{2}{3} a_{N}^{2}$$

ce qui donne, dans le cas de la pyridine d_5 , $a_N \sim 8-9$ gauss.

Envisageons la formation de la configuration IIIc pouvant résulter d'un réarrangement signatropique de IIIa.

Ghosh et Whiffen (62) ont montré, dans leur étude sur la glycine, que dans un radical $[0_2C - CH - NH_3^+]$ où N est adjacent à un carbone porteur d'une densité de spin π égale à 1, la composante isotrope $|a_N|$ de l'azote était de l'ordre de 3,5 gauss et les valeurs principales du tenseur dipolaire inférieures à 1 gauss. Or, dans le fragment allyl, la densité de spin sur le carbone extrême est $\sim 0,5-0,6$, si bien que l'azote aurait un couplage hyperfin < 1,5 gauss, valeur incompatible avec la valeur expérimentale. Ce point est d'ailleurs confirmé par un calcul INDO effectué sur l'espèce IIIc (table II).

Il apparaît en conséquence que seul le radical IIId, où l'azote est éloigné de deux liaisons du système conjugué, est susceptible de se former par photolyse des ions pyridiniums :

Les valeurs approximatives des différents couplages du radical IIId ont été déduites des différences de largeurs totales et seconds moments des spectres, rassemblés dans la table I pour les radicaux provenant de la pyridine et de ses homologues deutérées et méthylées (fig. V-5 et V-6).

L'analyse des spectres R.P.E. de ces dernières nous permet, par ailleurs, de déterminer la position prise par chaque atome de carbone du cation pyridinium initial dans le radical allyl IIId.

Si un groupe -CH₃ est attaché à un carbone allylique, la largeur totale du spectre R.P.E. sera augmentée de :

$$\Delta H = 3 a_{CH_3}^{H} - a_{\alpha}^{H}$$

-43-



Spectres expérimentaux et calculés des radicaux allyles III d'après irradiation V et UV des cations pyridiniums et pyridiniums deutérés avec leurs seconds moments respectifs . Flèche verticale : g = 2,0028 .

Fig.<u>V</u>-5

BUS



Spectres expérimentaux et calculés des radicaux allyles III d provenant des différentes méthyl-pyridines avec leurs seconds moments respectifs. Flèche verticale : g = 2,0028 .

Fig.V-6

Si l'on admet que la substitution d'un H par CH_3 ne modifie pas de façon appréciable la densité ρ_1 sur le carbone adjacent, nous aurons :

Η

Η

$$\rho_{i} = \frac{a_{\alpha}}{Q_{\alpha}^{H}} = \frac{a_{CH_{3}}}{Q_{CH_{3}}^{H}}$$

En supposant $Q_{\alpha}^{H} = -23$ gauss et $Q_{CH_{3}}^{H} = 28$ gauss,
 $|a_{\alpha}^{H}| \sim 0, 4 \Delta H$

Ainsi, dans le cas de la 2 picoline et la 4 picoline, ΔH est égale à 10 et 27 gauss respectivement. Donc $|a_2| \sim 4$ gauss et $|a_{\mu}| \sim 11$ gauss.

En gardant la même numérotation des carbones que dans l'ion pyridinium initial, le carbone C_2 est donc situé en position médiane du système conjugué alors que C_4 forme une position extrême de ce groupement.

D'autre part, si $-CH_3$ est éloigné de deux liaisons de l'allyle, $a_{CH_3}^H$ devient négligeable et la largeur totale du spectre sera diminuée de a_{β}^H , couplage du proton lié à un carbone β par rapport au groupe allyl dans le radical correspondant non méthylé. Ceci nous permet, après comparaison des spectres de la pyridine et de la 3 picoline, de déterminer $a_3^H \sim 11$ gauss.

En conséquence, dans le radical IIId le carbone C_4 et l'un des carbones C_3 ou C_5 se trouvent en position extrême du fragment allyl, le carbone C_2 (ou C_6) occupant la position médiane, tandis que C_5 (ou C_3) et C_6 (ou C_2) sont en position β du système conjugué.



Afin d'établir plus précisément les différents couplages dans le radical IIId provenant de $C_5H_5NH^{\dagger}$, nous avons effectué des calculs INDO sur ce radical, en faisant varier les angles θ et Ψ (fig. V-7).

 θ est l'angle que fait le plan (C_5C_6N) avec le plan ($C_6C_3C_2C_4C_5$), et φ l'angle que fait le plan ($C_4C_5H_5$) ou ($C_3C_6H_6$) avec l'axe de l'orbitale de l'e non apparié. La conformation la plus stable, correspondant à une énergie minimale, a été obtenue pour θ = 45° et φ = 55°.



Configuration géométrique du radical allyle III d avec les couplages INDO (entre parenthèses) et les densités de spin. Les distances interatomiques et les angles utilisés sont : C_3-C_2 et $C_4C_2 = I,42Å$; C_3-C_6 , C_4-C_5 et $C_5-C_6 = I,52Å$; C_6-N et $C_5N = I,49Å$; C-H = I,09Å; N-H = I,0IÅ; $C_3C_2C_4 = II4^\circ$; $C_2C_3C_6 = C_2C_4C_5 = I06^\circ$; $C_3C_6C_5 = C_4C_5C_6 = I07^\circ$ les liaisons C_6-H_6 et C_5-H_5 sont situées dans les plans bissecteurs de $C_3C_6C_5$ et $C_4C_5C_6$ respectivement.

Fig.<u>V</u>-7

Les couplages calculés ont été légèrement ajustés afin d'obtenir un accord satisfaisant entre les spectres expérimentaux et ceux fournis par calcul électronique (fig. V-2).

Ces valeurs ont été utilisées pour la simulation des spectres des radicaux allyles provenant des différentes pyridines substituées (fig. V-3, V-5 et V-6).

III - DISCUSSION -

Quel que puisse être le mécanisme de photolyse de l'ion pyridinium, il appa-



raît que le radical allyl IIId ne peut résulter directement de l'isomérisation du radical azacyclohexadiényle I, suivant un mécanisme analogue à celui suggéré par Monge et Schott (60) et énoncé précédemment.

La radiolyse et la photolyse successives de l'ion pyridinium en matrice deutérée donne, nous l'avons vu, le même spectre R.P.E. qu'en matrice hydrogénée, étant donné la faible contribution des H (ou D) reliés à l'azote.

D'autre part, quand l'ion $\mathbf{p} - \mathbf{p} + \mathbf{p} + \mathbf{p}$ est irradié en matrice HCl/H_20 , nous obtenons un spectre R.P.E. dont la largeur totale est de 13 gauss, plus petite que celle du spectre provenant de $H - \mathbf{p} + \mathbf{p}$ cette différence correspondant à a_{4}^{H} . Cependant, dans les deux cas, l'espèce radicalaire intermédiaire formée après irradiation γ est la même :

$$\frac{H}{D} > \begin{pmatrix} --- \\ \cdot \\ --- \end{pmatrix} + H(D)$$

Il semble donc difficile d'expliquer pourquoi nous avons un arrachement préférentiel de H ou D selon que l'on parte de l'ion 4^2 H₁ pyridinium ou de $C_5H_5NH^+$ suivant les réactions :





et

Cette constatation expérimentale permet alors d'exclure un autre mécanisme réactionnel dans lequel se formerait une espèce intermédiaire telle qu'un cation azoniabenzvalène et suggérée par Wilzbach et Kaplan (63), lors de la photohydratation du cation N méthylpyridinium :



Nous avons supposé un mécanisme ne mettant plus en jeu l'arrachement d'atomes de la position 4 (fig. V-8).

Dans ce mécanisme le radical azacyclohexadiényl, pouvant absorber dans le domaine proche U.V. et visible tout comme le radical cyclohexadiényle (64), est photoionisé avec formation d'un composé diamagnétique que nous n'avons pas caractérisé.

Il est en effet connu que le potentiel d'ionisation de radicaux libres peut être notablement plus bas en phase condensée qu'en phase gaz (53a, 65), et tombe alors dans un domaine d'énergie de l'ordre de 2 à 5eV, propre aux radiations proche U.V. et visible.

Les électrons libérés par photoionisation ont une énergie suffisante pour réagir :

a) en partie avec Cl_2 formé sous radiolyse pour donner Cl_2^{-} ou plus vraisemblablement avec la matrice, suivant la réaction :

$$HCl + e^{-} \rightarrow HCl^{-} \xrightarrow{HCl} Cl_{2}^{-} + H_{2}$$

-46-





Nécanisme de photolyse du radical azacyclohexadiényle I .

Fig. V-J

b) avec les ions pyridiniums présents en solution avec formation du radical pyridinyle II. Par absorption de lumière dans le visible et proche U.V. (66), ceux-ci sont à leur tour photolysés pour donner les radicaux allyl IIId.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons radiolysé des solutions de cations pyridiniums en matrice vitreuse $HC1/H_2O$ à 77°K en concentration croissante jusqu'à atteindre 4M. Le spectre du radical I, formé sélectivement à de faibles concentrations en soluté, est progressivement remplacé par celui du radical pyridinyle II et disparaît au-dessus de $\{C_{5}H_{5}NH\} \sim 2M$. Les électrons formés par radiolyse sont alors captés par les ions pyridiniums en concentration élevée pour donner naissance aux radicaux pyridinyles II (49).

Ces derniers ont ensuite été photolysés dans le domaine $\lambda > 300$ nm afin d'éviter toute absorption par l'ion pyridinium restant en solution. Dans ces conditions, les radicaux pyridinyles disparaissent progressivement en donnant naissance au même radical IIId (fig. V-9) que dans la photolyse du radical azacyclohexadiényle.

La diminution de la concentration totale en radicaux observée lors de cette irradiation en matrice acide peut être attribuée à un transfert électronique inter-radical, conduisant à une recombinaison comme il a été suggéré récemment par Chachaty (49).

Nous pouvons ainsi affirmer que le radical II forme bien un intermédiaire dans la formation de IIId par photolyse de I. Si l'on admet en outre que le radical pyridinyle II est le produit primaire de la réaction de photolyse du cation pyridinium, nous en concluons qu'il se réarrange en milieu acide concentré, alors qu'il est photostable en matrice organique polaire.

Nous avons effectivement vérifié cette stabilité du radical pyridinyle en matrice alcoolique neutre. La radiolyse à 77°K d'une solution alcoolique de pyridine donne naissance au radical pyridinyle (67). Après réchauffement de l'échantillon vers -165°C, afin de faire disparaître les radicaux provenant de la radiolyse de la matrice, la photolyse prolongée à 77°K de cette solution ne montre aucune transformation du radical pyridinyle.

<u>Remarque</u> : D'après la figure V-8, la formation du radical IIId est accompagnée d'un réarrangement important du squelette carboné dont il est difficile de rendre compte si l'on admet que IIId provient directement de la photolyse de I.

-47-



SpectresRFE du radical pyridinyle (II) piègé en matrice HCl/H₂O à 77°K ; (A) après irradiation ¥ ; (B) et (C) respectivement après 6 mn et IO mn d'irradiation UV du radical pyridinyle ; (D) spectre du radical IIId formé par photolyse du radical azacyclohexadiényle I (cf Vig. V-2) A droite des spectres : amplification des signaux .

Fig. 7.-)

Un tel réarrangement, mis en évidence par l'analyse des spectres R.P.E. des radicaux allyles dérivés des différentes picolines, peut s'expliquer par la formation intermédiaire d'une espèce radicalaire du type azaprismane :



De tels composés azaprismanes ont d'ailleurs été isolés parmi les produits de photolyse de certaines pyridines substituées (par exemple : (68)).

IV - CONCLUSION -

1° - Les informations que nous venons de tirer de la photolyse du chlorure de pyridinium et de ses dérivés méthylés ont ainsi permis l'identification des radicaux libres sous irradiation U.V. des PVP quaternisées en matrice acide, lesquels contribuent vraisemblablement à leur réticulation.

- Ainsi, les P2VP et P4VP donnent respectivement les radicaux :



Bien que les groupements -CH de la chaîne soient reliés à un carbone allyle, le couplage des protons de ces groupes n'est pas observé, ce qui prouve qu'ils sont vraisemblablement situés dans le plan du système conjugué. La même observation a été faite dans le cas des radicaux pyridinyles dérivés de ces polymères (69).

2° - La photolyse des différents cations pyridiniums envisagés peut être interprétée comme un processus à quatre étapes :

- formation initiale de radicaux susceptibles d'être photoionisés, tels que les radicaux pyridyles ou azacyclohexadiényles,

- arrachement d'un e de ces radicaux,
- capture de cet e par l'ion pyridinium avec formation de radicaux pyridinyles,
- photoisomérisation des radicaux II IIId.

Ce processus multiphotonique n'a pu être mis en évidence aussi bien dans la photolyse directe de l'ion pyridinium en matrice acide, que dans la photolyse du radical I. Dans le premier cas, la vitesse initiale de croissance des radicaux était trop faible et difficile à mesurer, alors que dans le second cas l'apparition du signal R.P.E. du radical allyl IIIa était accompagnée d'une disparition simul-tanée du signal du radical azacyclohexadiényl I.

-=00000000=-

C H A P I T R E VI -=000000000=-

CONDITIONS EXPERIMENTALES

-=00000000=-=000000000=-

I - PRODUITS DE DÉPART -

A - <u>Le 2-vinylnaphtalène (2VN)</u> de marque Fluka et de qualité Techn. a été purifié par cristallisation dans l'hexane, suivie de trois lavages à la soude afin d'éliminer toute trace de stabilisateur.

B - <u>Les vinylpyridines</u> de même marque et de qualité Pract. ont été distillés sous pression réduite en atmosphère d'azote avant usage :

> 2VP : θ_{eb} = 71°C sous 32 mm de mercure 4VP : θ_{eb} = 71°C sous 20 mm de mercure.

Le méthacrylate de méthyle a été distillé, dans les mêmes conditions, à travers une colonne remplie de tournure de cuivre, afin d'éviter toute polymérisation :

 θ_{eb} = 39°C sous 120 mm de mercure.

C - <u>Les homopolymères P2VP et P4VP atactiques</u> ont été synthétisés par polymérisation radicalaire des monomères correspondants, initiée par AIBN.

-50-

D - <u>Les copolymères (P2VP + 2VN)</u> ont été préparés par polymérisation radiochimique du mélange des deux monomères à 20°C.

Leur purification s'est faite par triplet précipitation dans l'hexane de leurs solutions dans le chloroforme, suivie d'un séchage sous vide (10^{-3} Torr) à 50°C.

Leurs masses moléculaires ont été déterminées par viscosimétrie d'après la realtion (15) avec :

$$K = 12, 2.10^{-5} dl/g$$
 et $a = 0,73$ valables pour le solvant

 C_2H_5 OH/eau (92/8 en poids) à T = (25,0 ± 0,1)°C et dans le domaine de masses moléculaires envisagées. Celles-ci ont été trouvées de l'ordre de 6.10⁵ - 10⁶.

Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre "Ubbelhode" dont le diamètre du capillaire a été choisi de façon que le temps d'écoulement du solvant ne soit pas < 120 sec.

Dans ces conditions, la correction d'énergie cinétique est négligeable devant les erreurs expérimentales.

E - <u>Les copolymères (PMMA - P2VP)</u> ont été synthétisés par polymérisation à 70°C dans le benzène, de mélanges des deux monomères, amorcée par AIBN.

Leur purification a été menée comme précédemment par triple précipitation dans l'hexane, suivie d'un séchage à 50° C sous vide de 10^{-3} Torr pendant six heures.

Par spectrométrie U.V. nous avons constaté que le pourcentage de monomère, restant inclus dans le polymère, était très faible et inférieur à 2%. Ainsi, pour notre échantillon d'homopolymère PMMA, $\varepsilon_{2537\text{Å}} \simeq 1,5$ l/mole.cm, alors que pour le PMMA pur et le monomère MMA, $\varepsilon_{2537\text{Å}} = 0,37$ et 65,8 l/mole.cm respectivement (71).

La composition des différents copolymères (PMMA-P2VP) a été déterminée par spectroscopie R.M.N., l'incertitude sur cette mesure étant de l'ordre de 5%.

F - <u>Le phénanthrène perdeutéré</u> nous a été fourni par le service des Molécules Marquées du C.E.N. de Saclay. Sa pureté était > 99,7%.

Les solvants benzène et éthanol utilisés respectivement dans la préparation des films et la viscosimétrie sans purification préalable sont de qualité

-51-

Eastmann-Kodak "Spectro-Grade".

G - <u>Les pyridines deutérées</u>, à savoir les $4^{2}H_{1}$, la $2-6^{2}H_{2}$ et le $3-5^{2}H_{2}$ pyridines ont été synthétisés suivant la méthode de Bak (72) par réduction avec $Zn-D_{2}SO_{4}$ de la 4 chloropyridine, 2-6 et 3-5 dibromopyridine respectivement. La 3-5 dibromopyridine fut préparée d'après la méthode de Englert et Mc Elvain (73),*

La pureté isotropique de ces pyridines a été vérifiée par spectroscopie R.M.N. à 250 MHz.

La pyridine d₅ fournie par le C.E.A. avait un enrichissement isotropique > 99%.

Les différentes méthylpyridines nous ont été fournies, après purification, par S. Caplain du Laboratoire de Monsieur le Professeur A. Lablache-Combier (74).

II - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS -

A - Les échantillons ayant subi la radiolyse et la photolyse en matrice vitreuse-acide ont été dégazés sous une pression de 10^{-4} Torr et scellés dans des ampoules en silice "Spectrosil" de 4 mm de diamètre.

- B Préparation des films de polymères :
 - Les films de PMMA et de copolymères (PMMA-P2VP) devant être soumis à l'irradiation λ = 2537 Å ont été préparés par déposition sur plaque de verre de solutions à 10% de polymère dans le chloroforme, suivie d'un séchage pendant 30 mm à température ambiante, sous courant d'air.

Les films sont ensuite détachés dans l'eau, puis, après calibrage, séchés sous vide (10^{-3} Torr) à température ambiante jusqu'à poids **constant**. L'épaisseur des films a été déterminée d'après la mesure de la masse pour une surface donnée, en prenant pour densité d = 1,2.

- Les films de copolymères susceptibles d'être photolysés dans le domaine λ > 300 nm ont été préparés par déposition sur mercure d'tridistillé
- ★ Je tiens à remercier Monsieur H. Ofenberg qui a bien voulu synthétiser ces pyridines deutérées.



Densitogramme du spectre d'émission de la lampe Fhilips SP 500 ; a) sans filtre, b) filtré par une solution de NiSO₄ et CoSO₄, c) filtré par une solution O,I M de nitrobenzène dans l'éthanol. (cf. ref. [67])

BUS

Fig. <u>VI</u>_1

de solutions à 10% dans le benzène. Le séchagedes échantillons s'est effectué comme précédemment. Il est à noter que la dissolution de l'homopolymère P2VP dans le benzène a été facilitée par addition de quelques gouttes de CD_2OD .

III - IRRADIATIONS -

A - <u>Les irradiations γ </u> ont été effectuées au Centre d'Application et de Promotion des Rayonnements Ionisants du C.E.N. de Saclay dans le réacteur Pagure (⁶⁰Co, 10 KCi) pendant 30 mn.

B - <u>L'irradiation U.V.</u>, pour des longueurs d'onde $\lambda > 300$ nm a été effectuée à l'aide d'une lampe à haute pression de mercure Philips SP 500, équipée d'une fenêtre en pyrex, in situ dans la cavité R.P.E., à 77°K.

L'actinométrie de la lampe, pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm, a été effectuée en dosant par spectrophotométrie l'ion Fe²⁺ produit par photolyse d'une solution de ferrioxalate de potassium (75). Le densitogramme du spectre d'émission de cette lampe est représenté sur la figure VI-1.

Dans ces conditions, l'intensité lumineuse reçue par l'échantillon est de \sim 3,8.10 17 quanta/sec.

C - <u>L'irradiation U.V. à λ 2537 Å s'est effectuée à l'aide d'une lampe basse</u> pression de mercure, en dehors de la cavité R.P.E.. Le récipient en quartz contenant les films de copolymères sous vide de 10⁻⁴ mm de mercure était maintenu à température ambiante à l'aide d'une jaquette à circulation d'eau. L'intensité lumineuse émise par la lampe et mesurée comme précédemment, est $\sim 10^{17}$ quanta/sec.

Dans les deux cas B) et C), une attente de \sim 2 minutes était nécessaire avant que l'intensité des lampes devienne constante.

IV - Spectromètres -

Les mesures de R.P.E. ont été effectuées sur un spectromètre Varian V 4502, équipé d'un tiroir de détection fonctionnant à 100 KHz.

Les champs magnétiques ont été mesurés à l'aide d'un magnétomètre à résonance magnétique nucléaire Varian F8, relié à un fréquencemètre Rochar 1149.

A - Les concentrations radicalaires ont été déterminées par double intégration des spectres et par comparaison avec un échantillon standard "Strong Pitch" Varian de concentration déterminée.

L'étalonnage du Pitch Varian a été établi par comparaison avec un échantillon d'éthanol radiolysé à 77°K et dont le G de formation de radicaux est connu.

La valeur du Pitch Varian a été établie à $(4,4 \pm 0,3)10^{15}$ spins/cm.

B - Nous avons vu que la présence de molécules à l'état triplet se manifestait par l'apparition d'un signal à champ moitié.

L'intensité intégrée de la transition $\Delta M = 2$ étant proportionnelle à la population de l'état triplet (76), celle-ci a été mesurée par la hauteur du signal situé à H \sim 1400 gauss. Nous avons étudié la cinétique de sa disparition soit en enregistrant le signal à $\Delta M_s = \pm 2$ toutes les 30 secondes, soit en calant le champ magnétique au sommet du pic de résonance et en étudiant sa décroissance en fonction du temps d'irradiation.

-=000000000=-

CONCLUSION GENERALE

-=00000000=-=00000000=-

Après avoir décrit en détail les résultats obtenus au cours de ce travail, nous voudrions à présent les résumer d'une manière générale pour pouvoir en faire ressortir les points qui nous semblent les plus marquants et qui constituent à notre avis l'essentiel de notre contribution à l'étude de la photodégradation des PVP.

Dans une première partie, nous avons mis en évidence par R.P.E. la sensibilisation de la photodégradation des PVP par le vinylnaphtalène, dans le domaine d'irradiation λ > 300 nm.

Bien que les PVP, comme beaucoup d'autres polymères, donnent un spectre R.P.E. sous irradiation U.V., l'identification des radicaux formés et le mécanisme de leur formation ne sont pas encore éclaircis totalement, en dépit de leur importance.

La difficulté réside dans le fait que les polymères sont des substances très complexes pour une étude photochimique fondamentale, étant donné qu'ils contiennentdifférentes sortes d'impuretés qu'on ne peut extraire, tels que produits d'oxydation par exemple, pouvant agir comme chromophores.

Dans une seconde étape de notre étude consacrée à l'effet photoprotecteur des chaînons vinylpyridines inclus dans le PMMA, nous avons mis en évidence, après irradiation dans le domaine λ < 300 nm, un effet d'écran dû à l'absorption de radiations très grande par la PVP. A cet effet de filtre s'ajoute cependant un autre effet protecteur de la PVP vis-à-vis de la photodégradation du PMMA. Cet effet est apparu en fait en cours d'irradiation dans un domaine où les homopolymères n'absorbent pas.

La dégradation de la P2VP sensibilisée par le phénanthrène a lieu vraisemblablement selon un processus d'absorption à deux photons, par analogie à celle du polyéthylène (42), ou du polydiméthylsiloxanne (77). Un tel mécanisme, que nous n'avons pu mettre en évidence dans notre cas, serait caractéristique de nombreuses réactions de photolyse en phase solide dans lesquelles les états métastables sont aisément disponibles.

D'autre part, bien que le rôle de l'état triplet en tant qu'intermédiaire réactionnel soit généralement admis, ainsi que la nature biphotonique du processus de sensibilisation, il est à noter que certains problèmes restent sans réponse. Ainsi :

a) Quelle est la nature exacte du processus de transfert d'énergie phénanthrène → polymère ?

b) Quelle est la nature de l'interaction radical - triplet résultant en une décroissance de l'état triplet du phénanthrène en cours d'irradiation ?

La R.P.E. ne permet pas hélas de résoudre ces problèmes et il est alors nécessaire de faire appel à d'autres techniques, telles que mesures de luminescence par exemple.

La poursuite de l'étude de la photostabilisation et photosensibilisation de polymères par incorporation de motifs 2VP pourrait trouver certaines applications pratiques, dans le mesure où les copolymères considérés sont susceptibles de présenter des propriétés identiques à celles des homopolymères correspondants. Il est à noter toutefois que, lors de la photolyse de mélanges d'homopolymères (PMMA-PVP) dans les mêmes conditions (77°K - λ > 300 nm), l'effet protecteur de la P2VP se trouve diminué d'environ de moitié par rapport au cas des copolymères. Comme d'autre part l'incompatibilité des deux homopolymères risque d'être une propriété gênante pour bien des applications, nous devons rester très réservés quant à d'éventuelles utilisations de tels mélanges de polymères.

Notre étude sur la photolyse des PVP quaternisées par H⁺ en matrice HCl-H₂O a permis d'identifier une nouvelle espèce radicalaire formant une étape intermédiaire dans la décomposition de ces polymères et contribuant vraisemblablement à leur réticulation.

-56-

Nous avons, par ailleurs, prouvé l'importance de la contribution de la photoionisation des radicaux libres dans la photolyse en phase solide de molécules organiques vraisemblablement par un processus multiphotonique.

-57-

Il reste néanmoins à envisager l'étude systématique de la photolyse de la PVP sous leur forme quaternisée, compte tenu de leurs nombreuses applications pratiques. Il serait, à ce propos, intéressant de savoir si une espèce radicalaire du type allyl (IIId) est susceptible de se former dans ce cas et quelle serait sa contribution à la photodestruction de ces polymères. Il est évident que de nombreux travaux seront encore nécessaires avant d'arriver à une compréhension totale des réactions photochimiques dans ces molécules.

-=000000000=-

BIBLIOGRAPHIE

-=00000000=-=00000000=-

- R.F. FOX
 Progress in Polymer Science, vol. I, A.D. Jenkins Pergamon, London (1967).
- (2) a) C. DAVID, W. DEMARTEAU, G. GEUSKENSPolymer 10, 21 (1969).
 - b) C. DAVID, W. DEMARTEAU, F. DEROM, G. GEUSKENS Ibid. 11, 61 (1970).
- H.H. JELLINEK
 Degradation of vinyl polymers, New-York, Acad. Press(1965).
- N. GRASSIE
 Chemistry of high polymer degradation process, London : Butterworths Sci. (1959).
- (5) J.F. FOWLER Proc. Roy. Soc. (London), A 236, 464 (1956).
- (6) A. CHAPIRO
 Radiation Chemistry of polymeric systems, Interscience, New-York (1962).
- Par ex. : A.B. ZEZIN, V.V. LUTSENKO, V.B. ROGACHEVA, O.A. ALEKSINA,
 R.I. KALYUZHNAYA, V.A. KABANOV, V.A. KARGIN
 Vysokomol. Soyed. A 14 (4), 772 (1972).

-58-

- (8) A. ABRAGAM, M.L.H. PRYCE
 Proc. Roy. Soc. A. 205, 135 (1951).
- (9) R.J. MORTONChem. Rev. 64, 453 (1964).
- (10) H.M. Mc CONNELLJ. Chem. Phys. 24, 764 (1956).
- (11) J.P. MAIRIEU, B. PUBLMANNTheoretica Chim. Acta 2, 302 (1964).
- (12) H. M. Mc CONNELL, J. STRATHDEE Mol. Physics. 2, 192 (1959).
- (13) H.M. MC CONNELL, C. HELLER, T. COLE, R.W. FESSENDENJ. Am. Chem. Soc. 82, 766 (1960).
- (14) C. CHACHATY, J. MARUANI Can. J. Chem. 44, 2631 (1966).
- (15) C. CHACHATYJ. Chim. Phys. 64, 608 (1967).
- (16) J.R. ROWLANDS, D.H. WHIFFEN Nature 193, 61 (1962).
- P.W. ATKINS, M.C.R. SYMONS
 "The Structure of inorganic radicals", p. 21, Elsevier Ed. Amsterdam (1967).
- (18) G. VINCOW, P. JOHNSONJ. Chem. Phys. 39, 1143 (1963).
- (19) J.C. RONFARD-HARET Thèse, Lille (1973).
- (20) S.M. BLINDERJ. Chem. Phys. 33, 748 (1960).

-59- :

- (21) R. LEFEVRE, J. MARUANIJ. Chem. Phys. 42, 1480 (1965).
- (22) C.A. HUTCHINSON Jr., B.W. MANGUM
 J. Chem. Phys. 29, 952 (1958)
 Ibid. 34, 908 (1961).
- (23) A.D. Mc LACHLAN Mol. Phys. 6, 441 (1963).
- (24) J.H. VAN DER WAALS, M.S. DE GROOT Mol. Phys. 2, 333 (1959).
- (25) D. CAMPBELLJ. Polym. Sci. Part. D4, 91 (1970).
- (26) K. TSUJI Fortsch für Hochpol. Forsch. 12, 131 (1973).
- (27) A. CHARLESBY, D.K. THOMAS Proc. Roy. Soc. A 269, 104 (1962).
- (28) V.G. VINOGRADOVA, B.N. SHELIMOV, N.V. FOK High Energy Chem. 2, 113 (1968).
- (29) Y. KATO, A. NISHIOKA Rep. Prog. Polym. Phys. Japan 9, 477 (1966).
- (30) V.A. SUKHOV, L.A. NIKITINA, A.A. BATURRINA, A.F. LUKOVNIKOV,
 N.S. YENIKOLOPYAN
 Vysokomol. Soed. A11, 808 (1969).
- (31) B. RANBY, H. YOSHIDAJ. Polym. Sci. Part. C, 12, 263 (1966).
- (32) R.F. COZZENS, W.B. MONIZ, R.B. FOXJ. Chem. Phys. 48, 581 (1968).

-60-

- (33) H.L. BROWNING Jr., H.D. ACKERMANN, H.W. PATTON J. Polym. Sci. Part. A-1 (4), 1433 (1966).
- (34) D.J. MEAD, R.M. FUOSSJ. Am. Chem. Soc. 64, 277 (1942).
- (35) W. HELLER
 J. Colloïd. Sci. 9, 547 (1954).
- (36) R.B. FOX, R.F. COZZENS
 a) Macromolécules 2(2), 181 (1969)
 b) Ibid. J. Chem. Phys. 57(1), 534 (1972).
- (37) C. DAVID, M. PIENS, G. GEUSKENS Europ. Pol. J. 9, 533 (1973).
- (38) N. GRASSIE, W.A. WEIRJ. Appl. Polym. Sci. 9, 987 (1965).
- (39) R.E. MICHEL, F.W. CHAPMANN, T.Z. MAOJ. Chem. Phys. 45, 4604 (1966).
- (40) Ye. V. BYTRITSKAYA, N.I. GOL'DENBERG, G.B. PARUSKII, L.V. SAMSONOVA et
 V.Ya. SHLYAPINTOKH
 Vysokomol. Soyed. A 14(8), 1727 (1972).
- (41) ALLAN R. SHULTZJ. Phys. Chem. 65, 967 (1961).
- (42) T. TAKESHITA, K. TSUJI, T. SEIKI
 J. Polym. Sci. A-1(10), 2315 (1972).
- (43) M.S. DE GROOT, J.H. VAN DER WAALS Physica 29, 1128 (1963).
- (44) F.B. BRAMWELL, M.E. LATERZAJ. Chem. Phys. 60(11), 4265 (1974).

- (45) a) S. SEIGEL, K. EISENTHAL
 - J. Chem. Phys. 42(7), 2494 (1965)
 - b) A. TERENIN, V. RYLKOV, V. KHOLMOGOROV Photochem. and Photobiol. 5, 543 (1966).
- (46) G.I. LASHKOV, V.L. ERMOLAEV Opt. Spectry. 22, 462 (1967).
- (47) J.P. ALLISONJ. Polym. Sci. A-1 (4), 1209 (1966).
- (48) N. GRASSIE
 "Photochemical process in polymer chemistry", I.U.P.A.C. Leuven (1972), p.247.
- (49) J.C. RONFARD-HARET, A. LABLACHE-COMBIER et C. CHACHATYJ. Phys. Chem. 78, 899 (1974).
- (50) C. CHACHATY, J.C. RONFARD-HARET, A. LABLACHE-COMBIER, J.P. QUAEGEBEUR,
 H. OFENBERG
 J. Chem. Soc. Chem. Comm. 579 (1974).
- (51) Ibid. Trans. Fard. Soc., à paraître.
- (52) a) C. CHACHATY, A. FORCHIONI Compt. Rend. 264 C, 1421 (1967).
 - b) H. BOWER, J.A. Mc RAE, M.C.R. SYMONS
 J. Chem. Soc. A, 1918 (1968).
- (53) a) Ye. I. FINKELSHTEIN Vysokomol. Soed. A9, 7 (1967).
 - b) C. CHACHATY, A. FORCHIONI, J. DESALOS Compt. Rend. 270 C, 449 (1970).
 - c) M. SHIOTANI, C. CHACHATY Bull. Chem. Soc. Japan 47, 28 (1974).

-62-

- (54) C. CHACHATY, A. FORCHIONI J. Chim. Phys. 66, 929 (1969).
- (55) C. CHACHATY, A. LABLACHE-COMBIER, J.C. RONFARD-HARET, C. LOUCHEUX Compt. Rend. 276 C, 535 (1973).
- (56) J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE, P.A. DOBOSHJ. Am. Chem. Soc. 90, 4201 (1968).
- (57) P.H. KASAI, D. Mc LEODJ. Am. Chem. Soc. 94, 720 (1972).
- (58) S. M. BLINDER, M.L. PELLER, N.W. LORD, L.C. AAMODT, N.S. IVANCHUKOV J. Chem. Phys. 36, 540 (1962).
- (59) C. HELLER, T. COLEJ. Chem. Phys. 37, 243 (1962).
- (60) J.L. MONGE, M. SCHOTTJ. Chim. Phys. 70, 1555 (1973).
- (61) a) J.A. BERSON, M.R. WILLCOTTJ. Am. Chem. Soc. 87, 2751 (1965).
 - b) J.A. BERSON, P.W. GRUBB, R.A. CLARK, D.R. HARTEE, M.R. WILLCOTT Ibid. 89, 4076 (1967).
 - c) P. VOGEL, M. SAUNDERS, N.M. HASTY, J.A. BERSON Ibid. 93, 1551 (1971).
- (62) D.K. GHOSH, D.H. WHIFFEN Mol. Phys. 2, 285 (1959).
- (63) L. KAPLAN, J.W. PAWLIK, K.E. WILZBACHJ. Am. Chem. Soc. 94, 3283 (1972).
- (64) T. SHIDA, I. HANAZAKI Bull. Chem. Soc. Japan 43, 646 (1970).

-63-

- (65) G. GUTMANN, L.E. LYONSOrganic Semiconductors Wiley Ed., New-York (1967).
- (66) M. ITOH, S. NAGAKURAJ. Am. Chem. Soc. 89, 3959 (1967).
- (67) C. CHACHATY Thèse, C.E.A. (1969).
- (68) a) K.E. WILZBACH, L. KAPLAN J. Am. Chem. Soc. 87, 4004 (1965).
 - b) D.M. LEMAL, J.P. LOKENSGARD *Ibid.* 88, 5935 (1966).
 - c) D.M. LEMAL, J.V. STAROS Ibid. 91, 3373 (1969).
 - d) M.G. BARLOW, R.N. HASZELDINE, R. HUBBARD Chem. Comm. 202 (1969).
- (69) C. CHACHATY, A. FORCHIONI, J.C. RONFARD-HARET Makromol. Chem. 173, 213 (1973).
- (70) Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, special publication N^r11 of the Chemical Society London (1958).
- (71) M. WARNOCK, D. GARDNERJ. Appl. Polym. Sci. 12, 2325 (1968).
- B. BAK, L. HANSEN, J. RASTRUP-HANDERSENJ. Chem. Phys. 22, 2013 (1954).
- (73) S.M.E. ENGLERT, S.M. Mc ELVAINJ. Am. Chem. Soc. 51, 863 (1929).
- (74) S. CAPLAIN Thèse, Lille (1970).

-64-
- (75) C.G. HATCHARD, C.A. PARKER*Proc. Roy. Soc.* A235, 518 (1956).
- (76) M.S. DE GROOT, J.H. VAN DER WAALSMol. Phys. 4, 189 (1961).
- (77) S. SIEGEL, H. JUDEIKISJ. Chem. Phys. 43, 343 (1965).
- (78) H.H.G. JELLINEK, J.F. KRYMAN in "Photochemistry of Macromolecules", **p.**87, édité par R.F. Reinisch.

-=00000000=-

-65-