

## MECANISMES DE PHOTO-OXYDATION DU POLY(METHACRYLATE DE METHYLE)

NARCISSE SIAMPIRINGUE,<sup>1</sup> JEAN-PAUL LECA<sup>2</sup> et JACQUES LEMAIRE<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>CNEP, Ensemble Universitaire des Cézeaux, 63177 Aubière Cedex, France

<sup>2</sup>NORSOLOR, BP 19, 62320 Drocourt, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Photochimie, URA CNRS 433, Ensemble Universitaire des Cézeaux,  
63177 Aubière Cedex, France

(Received 17 September 1990)

**Résumé**—Le présent article décrit une étude analytique et cinétique de la photo-oxydation de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm). Des PMMA d'origines différentes ont été exposés sous forme de films (40–100  $\mu\text{m}$ ) ou sous forme de plaques épaisses (3–6 mm). La photo-oxydation, qui n'intervient que pour une durée d'exposition limitée, est essentiellement contrôlée par des composés externes dont la photo-oxydation induit en fait l'oxydation du PMMA. Après déshydratation complète des films pour l'analyse en spectrophotométrie IRTF, on observe des photoproducts d'oxydation spécifiques du PMMA identifiés à des groupements alcooliques associés par liaisons hydrogènes aux groupements esters (absorption à  $3550\text{ cm}^{-1}$ ) et à des groupements alcooliques auto-associés (absorption à  $3320\text{ cm}^{-1}$ ). Il n'y a pas de relation entre la vitesse de photo-oxydation du PMMA et la concentration initiale en monomère résiduel, le monomère étant photo-oxydé sans créer d'induction. Dans les échantillons épais photo-oxydés à grandes longueurs d'onde, une analyse par microspectrophotométrie IRTF met en évidence une hétérogénéité spatiale. Les couches frontales (jusqu'à 500  $\mu\text{m}$ ) sont profondément oxydées alors que le cœur de l'échantillon ne présente aucune oxydation. Cette hétérogénéité est interprétée par des phénomènes de diffusion d'oxygène et de diffusion de contaminants dans des directions opposées. Une étude microspectrophotométrique de PMMA exposé pendant 15 ans en conditions naturelles montre l'analogie des phénomènes observés en vieillissement climatique et en photovieillissement artificiel accéléré.

### INTRODUCTION

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est connu pour présenter une excellente résistance au photovieillissement. L'origine des détériorations, qui se manifestent à long terme, comme microfissurations superficielles ou jaunissement, n'a jamais été établie clairement à partir de déterminations de laboratoire. Ces études de laboratoire, même quand elles sont menées en conditions accélérées, sont excessivement longues et la littérature scientifique ne comporte qu'un nombre très limité de publications sur l'oxydation photochimique des PMMA [1–9].

Par ailleurs, comme nous le montrerons dans cet article, la photo-oxydabilité, très réduite, des PMMA, ne semble pas être une propriété intrinsèque des PMMA; elle caractérise plutôt du PMMA contenant des concentrations très faibles de contaminants chromophores et photo-inducteurs. La vitesse de photo-oxydation des PMMA dépend essentiellement des traces de composés étrangers qu'ils contiennent.

Cette circonstance est classiquement rencontrée dans tous les matériaux polymères qui n'absorbent pas la lumière à  $\lambda \geq 300$  nm; l'amorçage photochimique de leur oxydation est également dû à des composés étrangers chromophores et photo-inducteurs. Mais, dans la plupart des cas, cet amorçage ne correspond qu'à une phase initiale, les

groupes oxydés formés sur la chaîne principale du polymère jouant très vite les rôles de chromophores photo-amorceurs. Les PMMA se caractérisent au contraire par le fait que leur durée de vie semble complètement contrôlée par des contaminants, aucun des photoproducts formés ne jouant le rôle de photo-inducteur.

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### *Nature des polymères étudiés*

L'étude a inclus des PMMA élaborés par ALTULOR (Bernouville, France), un PMMA élaboré par ICI (U.K.) de type Diacon et un PMMA élaboré par DUPONT (U.S.A.) dénommé ELVACITE 2041. Ces PMMA ne contiennent aucun additif ajouté volontairement.

Les PMMA élaborés par ALTULOR sont, soit des polymères obtenus en plaque coulée, la masse moléculaire est alors très élevée ( $M_w > 1000000$ ), soit des polymères extrudables ( $M_w = 100000-300000$ ). Ils sont issus d'une polymérisation radicalaire amorcée par un dérivé azoïque et des agents de transfert du type terpéniique permettent de limiter les chaînes sans introduire trop d'insaturations terminales.

Les PMMA ont été étudiés en l'absence de tout photostabilisant, ils contiennent comme impuretés identifiées des traces de monomère et d'oligomères détectables en spectrophotométrie i.r. par une bande d'absorption à  $1640\text{ cm}^{-1}$  (la contribution des insaturations terminales à cette absorption reste très minoritaire).

Un film de PMMA Diacon de 200  $\mu\text{m}$  n'absorbe pas la lumière à une longueur d'onde supérieure à 260 nm. Par

\* Prière d'expédier la correspondance à cette adresse.

contre, un film de 40  $\mu\text{m}$  de PMMA ELVACITE 2041吸光 la lumière jusqu'à 320 nm. Le spectre du PMMA Altulor a pu être enregistré pour des plaques épaisses, ceci afin d'observer les chromophores extrinsèques avec une grande sensibilité. Ce spectre est reproduit sur la Fig. 1. Le PMMA ALTULOR ne présente pas, même en forte épaisseur, de groupes chromophores absorbant à  $\lambda \geq 300$  nm. Un film de PMMA ALTULOR d'épaisseur égale à 200  $\mu\text{m}$  a sensiblement la même transparence qu'un film de PMMA DIACON de même épaisseur.

- Les films et plaques de PMMA ont été exposés en enceinte SEPAP 12-24 à 60°: cette enceinte d'étude du photovieillissement accéléré des polymères a été décrite dans de multiples publications [10].
- L'évolution photochimique observée en laboratoire a pu être comparée à l'évolution des plaques de 3 à 6 mm de PMMA Altulor, exposées pendant 15 ans dans des conditions naturelles.

#### *Techniques analytiques*

Les spectres u.v. des films et plaques de PMMA ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption Perkin-Elmer modèle Lambda 5 équipé d'une sphère d'intégration.

Les spectres i.r. des films de PMMA ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre i.r. à transformée de Fourier NICOLET type 20SX. Il a été également possible d'utiliser des techniques de microspectrophotométrie IRTF récemment mises au point au laboratoire à l'aide d'un spectrophotomètre NICOLET 5SX équipé d'un microscope i.r. SPÉCTRA TECH [11]. Cela a permis d'étudier le profil des produits d'oxydation formés dans une plaque épaisse, aussi bien au cours d'un photovieillissement accéléré qu'au cours d'un vieillissement naturel.

#### **RESULTATS EXPERIMENTAUX**

##### *1. Etude analytique de l'évolution chimique des PMMA exposés sous forme de films en enceinte SEPAP 12-24*

Si l'on expose un film de PMMA d'épaisseur comprise entre 40 et 100  $\mu\text{m}$  dans une enceinte d'étude du photovieillissement accéléré de type SEPAP 12-24, en maintenant par exemple la température des films à 60°, on observe les variations suivantes du spectre IRTF:

- Dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles, on note, après une déshydratation complète du film, le développement d'une bande relativement étroite à 3530  $\text{cm}^{-1}$  et d'une bande plus large dont le maximum se trouve vers 3320  $\text{cm}^{-1}$  (*cf* Fig. 2). L'eau absorbée par le PMMA présente des absorptions i.r. à 3630, 3550 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ . On peut éliminer cette eau en plaçant l'échantillon à 60° en atmosphère anhydre et en effectuant des mesures dans un spectrophotomètre IRTF purgé en permanence avec de l'air déshydraté. Il est indispensable d'éliminer totalement cette eau pour déterminer correctement les produits d'oxydation hydroxylés, le PMMA développant au cours de la photo-oxydation une hygroscopie prononcée. Si l'on chauffe sous vide vers 90° un film photo-oxydé ou si on l'expose sous vide à des radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm, la concentration des photoproducts

hydroxylés formés par photo-oxydation n'est pas modifiée.

—Dans le domaine des vibrations de valence des groupements carbonyles, on ne peut qu'observer un élargissement de la bande d'absorption du groupement méthacrylate, surtout du côté des grandes fréquences, vers 1780  $\text{cm}^{-1}$ .

—Dans le domaine des vibrations de valence des liaisons C=C, on note que l'une des bandes initialement observées à 1640  $\text{cm}^{-1}$  diminue progressivement au cours de la photo-oxydation.

Les spectres u.v. des films de PMMA n'évoluent pratiquement pas au cours de l'exposition, un composé absorbant faiblement vers 290 nm disparaissant au cours de la photo-oxydation.

##### *2. Etude cinétique de l'évolution chimique de films de PMMA exposés en enceinte SEPAP 12-24*

Trois échantillons de PMMA Altulor (A, B et D) ne contenant aucun stabilisant ajouté volontairement et ne différant que par les sites industriels d'élaboration ont été exposés sous forme de films de 60  $\mu\text{m}$  en enceinte SEPAP 12-24 à 60°. Les courbes qui représentent les variations de l'absorbance à 3530  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent sur la Fig. 3. Les allures sont tout à fait particulières. La vitesse de formation des photoproducts absorbant à 3530  $\text{cm}^{-1}$  décroît rapidement avec le temps d'exposition et s'annule pratiquement après 350 hr d'irradiation. L'absorption à 3530  $\text{cm}^{-1}$  ne croît plus ensuite que très faiblement pendant plus de 1000 h d'exposition en enceinte SEPAP 12-24. On obtient exactement les mêmes résultats si l'on examine les variations de l'absorbance à 3320  $\text{cm}^{-1}$ . Par ailleurs, les trois courbes ne coïncident pas. On peut aussi noter que, pendant les 300 premières heures d'exposition, la bande d'absorption à 1640  $\text{cm}^{-1}$  décroît respectivement de 80% (A), 70% (B) et 70% (D).

##### *3. Aspects analytiques et cinétiques de la photo-oxydation directe de films de PMMA à 254 nm*

Cette étude a été réalisée exclusivement sur les PMMA Diacon et Elvacite 2041 qui ont été exposés sous forme de films à 254 nm et à température ambiante ( $30 \pm 1^\circ$ ).

La photo-oxydation à 254 nm se traduit sur les spectres d'absorption i.r. par le développement de bandes à 3530 et 3320  $\text{cm}^{-1}$ , alors que l'on observe simultanément une disparition de la bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$  dans le PMMA Elvacite. Il est intéressant de noter que, dans le cas du PMMA Diacon, qui ne contenait aucune insaturation initialement, se développe une absorption à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et que les propriétés mécaniques du film se détériorent rapidement (*cf* Fig. 4).

Les hydroperoxydes formés au cours de cette photo-oxydation ont pu être dosés par la méthode décrite par Petruj et Marchal [13]. Les variations de la concentration en hydroperoxydes sont comparées aux variations de densité optique à 3350  $\text{cm}^{-1}$  sur la Fig. 5.

La vitesse de photo-oxydation mesurée à partir de la variation de densité optique à 3530  $\text{cm}^{-1}$

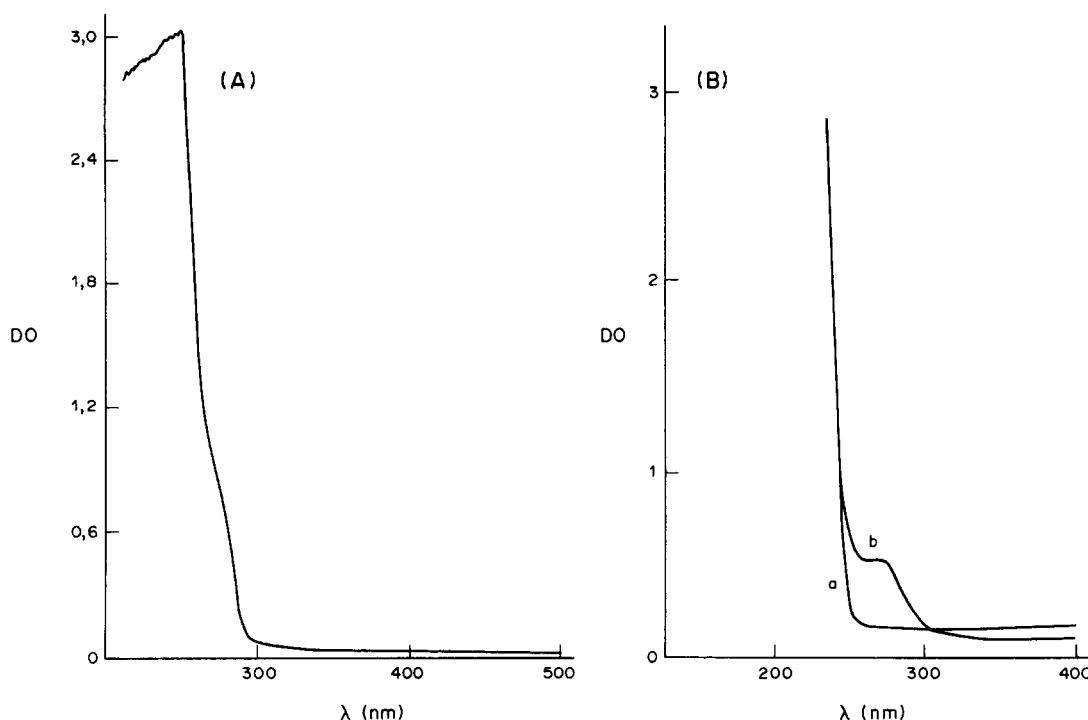


Fig. 1. Spectre u.v. de PMMA sous forme de plaque de 3 mm d'épaisseur élaborée par ALTULOR (A) ou sous forme de films (B): Film DIACON d'épaisseur 20  $\mu\text{m}$  (spectre a), film ELVACITE d'épaisseur 40  $\mu\text{m}$  (spectre b).

décroît rapidement quand le degré d'avancement de la réaction croît.

#### 4. Aspects analytiques et cinétiques de la photo-oxydation de PMMA exposés sous forme de plaques épaisses (3-6 mm)

En film, la vitesse de photo-oxydation s'annule pratiquement à un degré d'avancement de l'oxydation des unités méthacrylates extrêmement limité

(moins de 0,5%). Il n'apparaît aucun produit absorbant qui entraînerait une protection photo-chimique du PMMA. En film, on ne crée pas de déficit d'oxygène et ceci est d'autant plus vrai que la vitesse de photo-oxydation est très réduite. On doit donc penser que l'oxydation du PMMA est exclusivement photoinduite par un contaminant chromophore qui est consommé totalement pendant la phase où la photo-oxydation est observée.

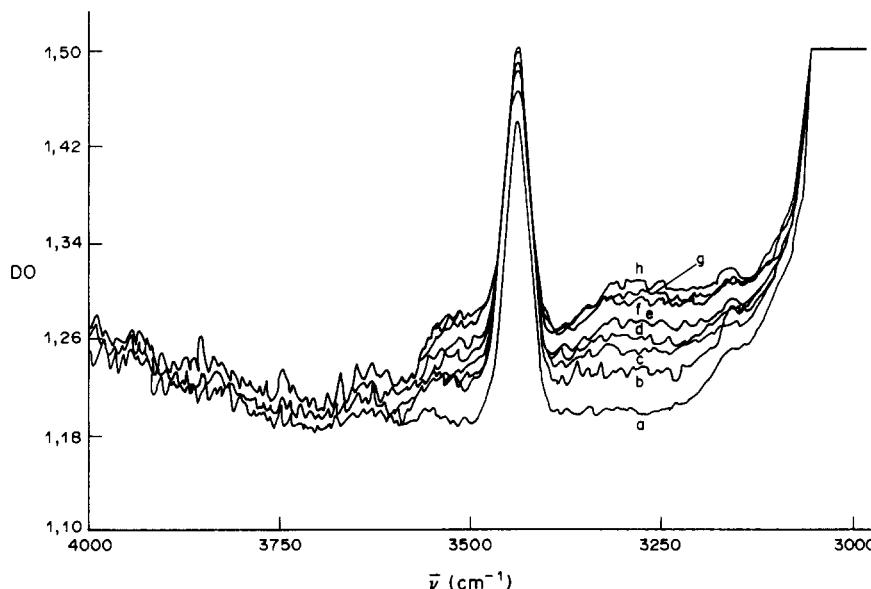


Fig. 2. Evolution du spectre i.r. dans le domaine 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  d'un film de PMMA ALTULOR ( $e = 117 \mu\text{m}$ ) exposé en enceinte SEPAP 12-24 à 60° pendant. (a) 0 hr; (b) 48 hr; (c) 98 hr; (d) 149 hr; (e) 248 hr; (f) 413 hr; (g) 596 hr; (h) 950 hr.

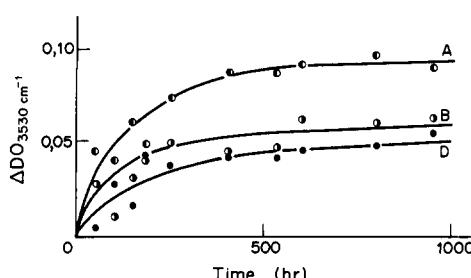


Fig. 3. Variations de la densité optique à  $3530\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la durée d'exposition en enceinte SEPAP 12-24 à  $60^\circ$  pour 3 films de PMMA ALTULOR de type A, B et D.

Il est donc intéressant d'examiner les conséquences de la migration d'un tel contaminant chromophore au sein d'une plaque de PMMA irradiée en enceinte SEPAP 12-24.

Les spectres u.v. de plaques de PMMA mettent plus facilement en évidence les chromophores extrinsèques absorbant à  $\lambda > 280\text{ nm}$  (Fig. 6). Au cours de l'exposition en enceinte SEPAP 12-24, ces chromophores sont photo-oxydés et il apparaît des photo-produits absorbant à  $\lambda > 400\text{ nm}$  (comme le montre par exemple la Fig. 6). Ces phénomènes de jaunissement restent de très faible ampleur. La Fig. 7 montre les variations d'absorbance à  $390\text{ nm}$  de 3 PMMA Altulor examinés. On peut noter le classement A = D < B selon l'ordre de jaunissement croissant, et, comme nous le verrons plus loin, ce classement ne coïncide pas avec celui basé sur une photo-oxydabilité croissante.

Les plaques ayant subi une photo-oxydation en enceinte SEPAP 12-24 ont été analysées par microspectrophotométrie IRTF, technique qui permet d'examiner l'état d'oxydation des couches les plus superficielles, couche par couche. Dans le cas présent, nous avons examiné des couches de  $70\text{ }\mu\text{m}$ , le trajet

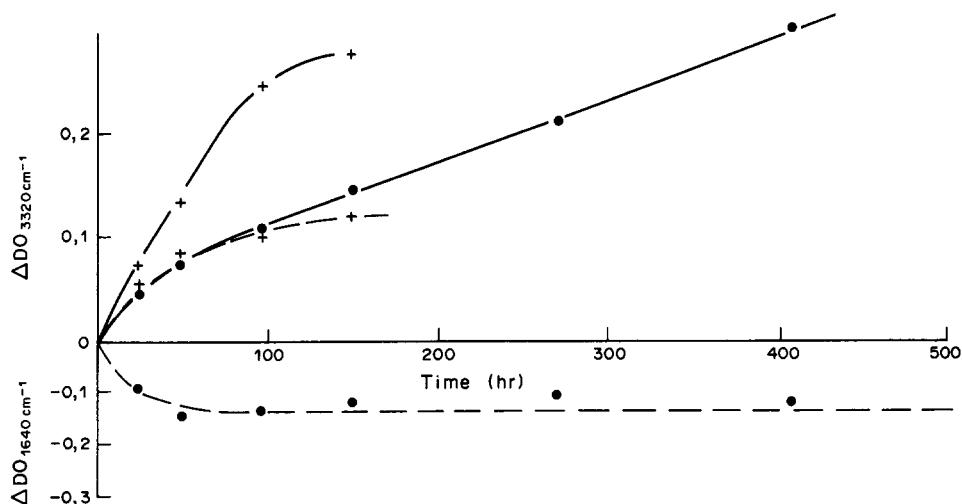


Fig. 4. Variations de la densité optique à  $3320$  et à  $1640\text{ cm}^{-1}$  de films de PMMA DIACON (+) et de PMMA ELACITE (●) exposés à  $254\text{ nm}$  à  $25^\circ$  en fonction de la durée d'exposition  $t$  exprimée heures.

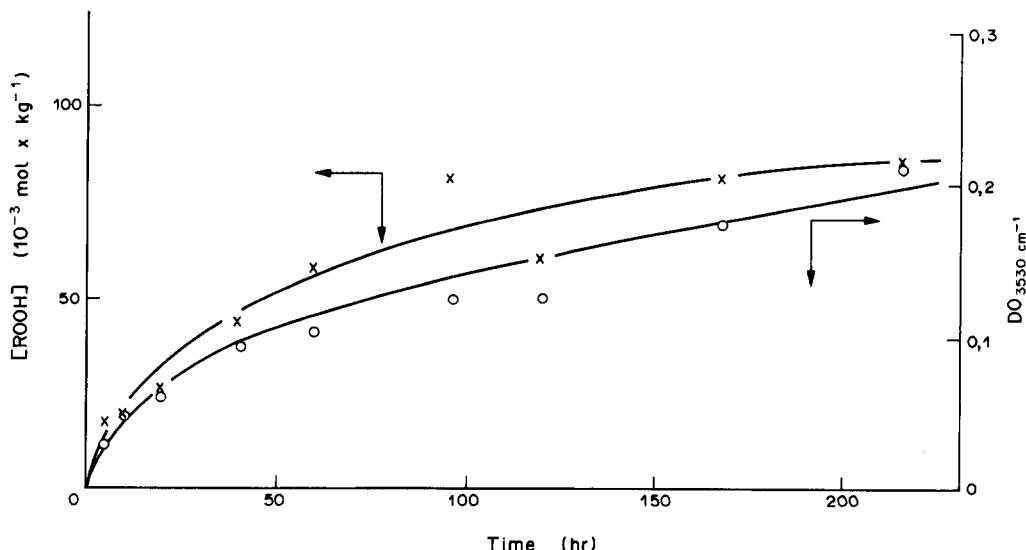


Fig. 5. Variation de la concentration des hydroperoxydes (x) et de la densité optique à  $3530\text{ cm}^{-1}$  (O) dans un film de PMMA ELVACITE exposée à  $254\text{ nm}$  à  $25^\circ$ .

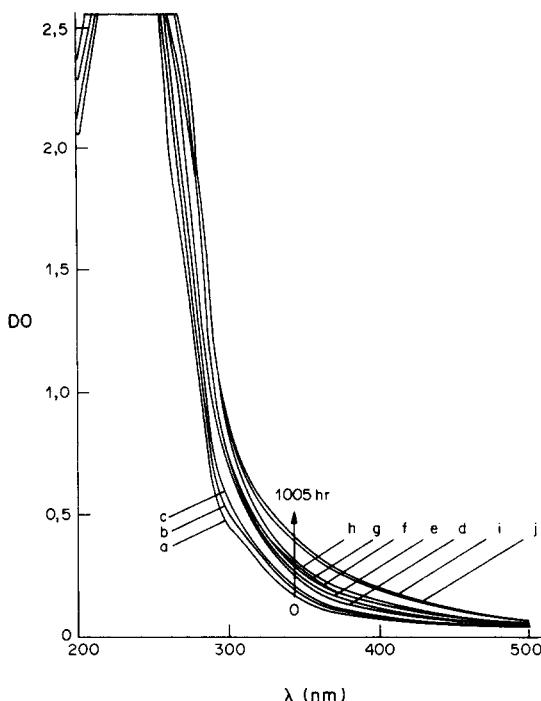


Fig. 6. Evolution du spectre u.v. d'une plaque de PMMA ALTULOR de type B ( $e = 3.06 \text{ mm}$ ) exposée en encinte SEPAP 12-24 à  $60^\circ$  pendant: (a) 0 hr; (b) 45 hr; (c) 65 hr; (d) 134 hr; (e) 183 hr; (f) 263 hr; (g) 363 hr; (h) 463 hr; (i) 876 hr; (j) 1005 hr.

optique d'analyse étant de  $60 \mu\text{m}$  (100 accumulations ont été nécessaires et les échantillons ont été soigneusement déshydratés avant toute analyse).

La Fig. 8 présente les spectres i.r. des différentes couches, après 1000 hr d'exposition, dans le domaine des vibrations de valence des groupements hydroxyles. On remarque que:

- se développent des absorptions à  $3530$  et  $3320 \text{ cm}^{-1}$  analogues à celles observées en film;
- les absorptions à  $3530$  et  $3320 \text{ cm}^{-1}$  restent décelables jusqu'à des profondeurs de  $500$  à  $1000 \mu\text{m}$ . A ces profondeurs s'est créé un déficit d'oxygène en conditions de vieillissement accéléré;

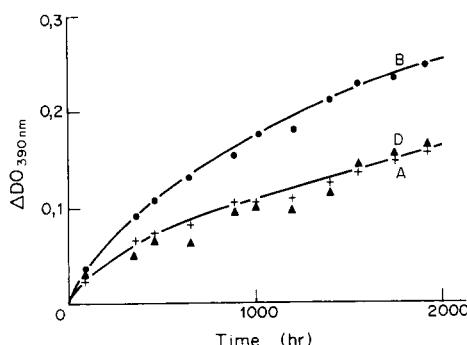


Fig. 7. Variations de la densité optique à  $390 \text{ nm}$  de plaques de PMMA ALTULOR d'épaisseur  $3 \text{ mm}$  de type B (●), D (▲) et A (+), en fonction de la durée d'exposition en encinte SEPAP 12-24 à  $60^\circ$ .

— il n'y a plus d'évolution sensible entre 1000 et 1500 hr d'exposition.

Les différences de densité optique à  $3320 \text{ cm}^{-1}$  entre le spectre enregistré pour la couche la plus superficielle et le spectre enregistré pour une couche de cœur de la plaque n'ayant pas évolué, sont reportées dans le Tableau 1 pour 2 séries de mesures indépendantes.

On peut aussi remarquer, en comparant les données du tableau à celles que l'on peut extraire des courbes de la Fig. 3 que l'état d'oxydation des  $100 \mu\text{m}$  les plus superficiels des plaques est sensiblement équivalent à celui que l'on a obtenu en films de  $60 \mu\text{m}$  (en film de  $60 \mu\text{m}$ , "l'analyse" IRTF se fait par transmission dans la direction du faisceau u.v. incident; en plaque, l'analyse IRTF se fait également sur  $60 \mu\text{m}$  dans une direction perpendiculaire au faisceau u.v. incident).

Après avoir fait subir aux plaques de PMMA une photo-oxydation de 1300 hr, nous les avons conservées à basse température, à l'obscurité, pour rétablir la concentration à l'équilibre d'oxygène dissous. Nous avons éliminé les 400 premiers microns de la face précédemment exposée et nous avons repris une photo-oxydation en encinte SEPAP 12-24 pendant 1000 hr. Nous avons analysé ensuite par microspectrophotométrie IRTF le profil des photo-produits hydroxylés formés au cours de la 2<sup>e</sup> exposition. La Fig. 9 illustre les résultats obtenus. Lors de la deuxième photo-oxydation, le degré d'oxydation de la couche la plus superficielle a peu évolué. Par contre, l'oxydation a atteint environ  $400 \mu\text{m}$  supplémentaires. Le profil des produits d'oxydation des couches atteintes reste très inférieur à ce qu'il en était lors de la première photo-oxydation et ceci quelle que soit la profondeur de la couche examinée (l'accès de l'oxygène étant sensiblement analogue dans les 2 irradiations). Comme le montre l'évolution du spectre u.v.-visible de cette plaque, le jaunissement qui était observé lors de la première irradiation continue à se développer lors de la deuxième irradiation. Ce jaunissement n'est pas d'ailleurs localisé dans les couches les plus superficielles (l'élimination des 400 premiers microns n'a pas sensiblement modifié la coloration de la plaque). Encore une fois, le jaunissement ne peut servir à décrire l'oxydation de la matrice de PMMA.

Cette expérience signifie que le contaminant chromophore photo-inducteur a été essentiellement consommé jusqu'à  $500 \mu\text{m}$  lors de la première photo-oxydation et que, jusqu'à  $900$ - $1000 \mu\text{m}$ , sa concentration a diminué au cours de la première photo-oxydation. Lors de la deuxième photo-oxydation, le déficit en photo-inducteur justifie de la vitesse de photo-oxydation moindre observée.

##### 5. Influence du taux d'insaturations résiduelles sur la photo-oxydabilité des PMMA à grandes longueurs d'onde

Comme nous l'avons indiqué, la photo-oxydation de la matrice de PMMA s'accompagne d'une décroissance de la bande d'absorption à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  attribuable aux insaturations résiduelles (monomère résiduel, oligomères, insaturations terminales). On peut donc essayer d'interpréter les différences de

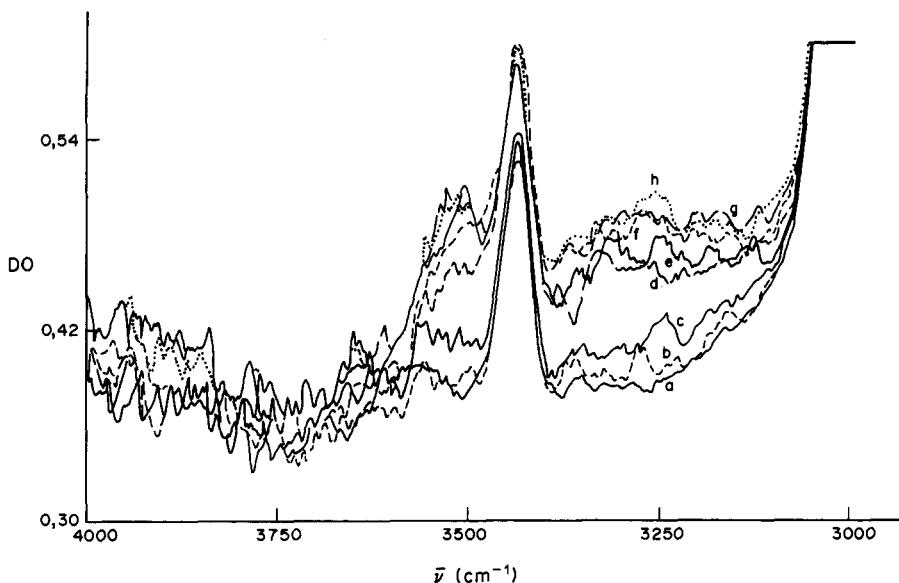


Fig. 8. Détermination en microspectrophotométrie IRTF du spectre i.r. dans le domaine 4000–3000  $\text{cm}^{-1}$  de couches élémentaires d'une plaque de PMMA ALTULOR exposée 1000 hr en enceinte SEPAP 12-24 à 60°.

photo-oxydabilité des PMMA en considérant les taux variables d'insaturations résiduelles. Nous avons pour cela comparé le comportement de 6 PMMA élaborés dans les mêmes conditions, mais comportant des taux d'insaturations résiduelles différents en les photo-oxydant pendant 500 hr dans une enceinte SEPAP 12-24, à 60°.

Il n'apparaît pas de relation entre le taux d'insaturations initiales et la vitesse de photo-oxydation. Les insaturations résiduelles sont des sites réactifs, dont l'oxydation radicalaire intervient simultanément à celle du PMMA, mais, dans cette co-oxydation, les insaturations ne jouent pas un rôle pro-oxydant pour le PMMA. En outre, les insaturations résiduelles ne peuvent pas être responsables d'une photo-induction, car ces sites n'absorbent pas la lumière à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm.

#### 6. Analyse de plaques de PMMA vieillies en conditions naturelles pendant 15 ans

Un ensemble de 6 plaques ayant subi un vieillissement climatique de 15 ans a été examiné par spectrophotométrie u.v. et par microspectrophotométrie IRTF. La plaque G ne contenait aucun additif de stabilisation, alors que les plaques H, I, J, K et L contenaient un anti-u.v. en teneur suffisamment faible pour ne pas modifier sensiblement la photo-oxydation. L'analyse microspectrophotométrique s'est faite sur des plaques déshydratées en atmosphère anhydre. Les spectres ont été enregistrés après 300 accumulations pour des couches successives de 100  $\mu\text{m}$ . On a ainsi pu contrôler l'élimination de l'eau

adsorbée ou absorbée, et le développement des absorptions des photoproducts hydroxylés à 3530 et 3320  $\text{cm}^{-1}$ . La Fig. 10 reproduit l'ensemble des spectres obtenus lors de l'analyse d'une plaque (le trajet optique étant alors de 72  $\mu\text{m}$ ). Le profil des groupements hydroxyles absorbant à 3320  $\text{cm}^{-1}$  a été représenté sur la Fig. 11; l'oxydation atteint une profondeur d'environ 1000  $\mu\text{m}$ . Dans les 100 premiers microns, la variation d'absorbance à 3320  $\text{cm}^{-1}$  est de l'ordre de 0,05 pour un trajet optique de 68  $\mu\text{m}$  (cette variation d'absorbance est déterminée en comparant le spectre i.r. de la couche superficielle et celui d'une couche de cœur de la matière).

Sur ces spectres IRTF, il a aussi été possible de noter l'absence de toute absorption à 1640  $\text{cm}^{-1}$  dans les couches superficielles oxydées; par contre, ces insaturations résiduelles sont observables dans les couches du cœur des plaques (au-delà de 2000  $\mu\text{m}$ ) qui n'ont subi aucune photo-oxydation, par défaut d'oxygène (et non par défaut de lumière).

#### DISCUSSION ET CONCLUSION

Les produits hydroxylés absorbant respectivement à 3530 et 3320  $\text{cm}^{-1}$  stables thermiquement, atteignant une concentration pratiquement constante après une phase précoce de formation, ont été identifiés à des groupements alcooliques, soit associés par liaisons hydrogène aux groupements esters (3530  $\text{cm}^{-1}$ ), soit associés entre eux également par liaisons hydrogène (3320  $\text{cm}^{-1}$ ). Une situation tout à fait analogue a été observée lors de la photo-

Tableau I. Différences de densité optique à 3320  $\text{cm}^{-1}$  entre couche superficielle et couche de cœur dans une plaque de PMMA de 6 mm exposée 1000 hr en enceinte SEPAP 12-24

| Réf. | Trajet optique d'analyse ( $\mu\text{m}$ ) |            | $\Delta D_0$ à 3320 $\text{cm}^{-1}$ corrigé pour 60 $\mu\text{m}$ |            |
|------|--|------------|--|------------|
|      | 1ère série                                 | 2ème série | 1ère série   | 2ème série |
| A    | 62   | 72         | 0,058  | 0,058      |
| B    | 50   | 70         | 0,055  | 0,055      |
| D    | 86   | 73         | 0,034  | 0,042      |

Tableau 2. Relation entre l'absorption initiale attribuable au monomère résiduel ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) et les variations de densité optique à  $3320\text{ cm}^{-1}$  des alcools auto-associés dans différents PMMA de même origine après 500 hr d'exposition en enceinte SEPAP 12-24

| Réf. | Epaisseur ( $\mu$ ) | Absorbance initiale à $1640\text{ cm}^{-1}$ pour 60 $\mu\text{m}$ | Variation d'absorbance à $3320\text{ cm}^{-1}$ pour 60 $\mu\text{m}$ |
|------|---------------------|---|--|
| A    | 61                  | 0,039   | 0,045  |
| B    | 61                  | 0,026   | 0,029  |
| C    | 68                  | 0,024   | 0,021  |
| D    | 62                  | 0,055   | 0,039  |
| E    | 68                  | 0,020   | 0,042  |
| F    | 62                  | 0,026   | 0,031  |

oxydation de copolymère éthylène-acétate de vinyle à divers taux d'acétate de vinyle [12]. On a pu observer dans les copolymères à bas taux d'acétate de vinyle la formation d'alcools associés entre eux absorbant vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ , alors que dans les copolymères à haut taux d'acétate de vinyle, on observe la formation d'alcools absorbant vers  $3530\text{ cm}^{-1}$ . Les produits hydroxylés sont les seuls photoproducts aisément observables; il se forme également des groupements responsables de l'élargissement de la bande d'absorption des groupements méthacrylates, mais il est impossible de donner à cette observation les caractères quantitatifs.

A grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ), la photo-oxydation est essentiellement le fait de composés extrinsèques chromophores et photo-inducteurs. Aucun photoproduit chromophore n'est formé au cours de la photo-oxydation du PMMA et n'assure le relais des photo-inducteurs initiaux. La photoréaction s'arrête donc quand le photo-inducteur est entièrement consommé; ceci intervient également à très faible taux d'oxydation de la matrice de PMMA exposée sous forme de film.

Quand le PMMA est exposé sous forme de plaque épaisse, en conditions accélérées ou en conditions naturelles, la photo-oxydation est localisée dans la couche superficielle d'environ  $1000\text{ }\mu\text{m}$ , à la fois par la diffusion d'oxygène dans la matrice et par la diffusion dans la direction opposée des photoinducteurs. Cette deuxième diffusion a été mise en évidence par l'expérience dans laquelle deux photo-oxydations sont intervenues successivement, après prélevement des 400 premiers microns les plus photo-oxydés. La

deuxième photo-oxydation intervenait avec des vitesses très inférieures à celles observées lors de la première. Cette remarque justifie d'ailleurs les techniques de rénovation du PMMA basées sur l'élimination des couches oxydées les plus superficielles.

Les insaturations résiduelles sont des sites réactifs qui disparaissent au cours de l'oxydation de la matrice de PMMA, mais ces insaturations, qui n'absorbent pas les photons de  $\lambda > 200\text{ nm}$ , ne sont pas responsables de l'amorçage de la photo-oxydation du PMMA.

La fonction d'un photo-inducteur, c'est-à-dire d'un composé susceptible d'absorber la lumière et de donner naissance à des radicaux libres réactifs (c'est-à-dire qui ne se recombinent pas entre eux) est peu spécifique. La nature des contaminants chromophores du PMMA peut être très variée et fonction des conditions d'élaboration, de mise en œuvre et de formulation du PMMA examiné et il n'est pas utile de préciser la nature moléculaire de ces photo-inducteurs, dont la présence se manifeste par une absorption au-delà de  $300\text{ nm}$  dans les spectres u.v. de plaques épaisses (3–6 mm).

Le mécanisme de l'oxydation photo-induite du PMMA peut être représenté de la façon suivante:

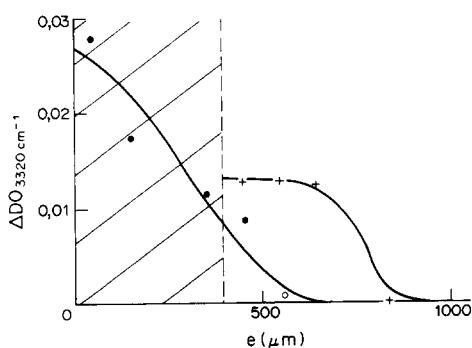
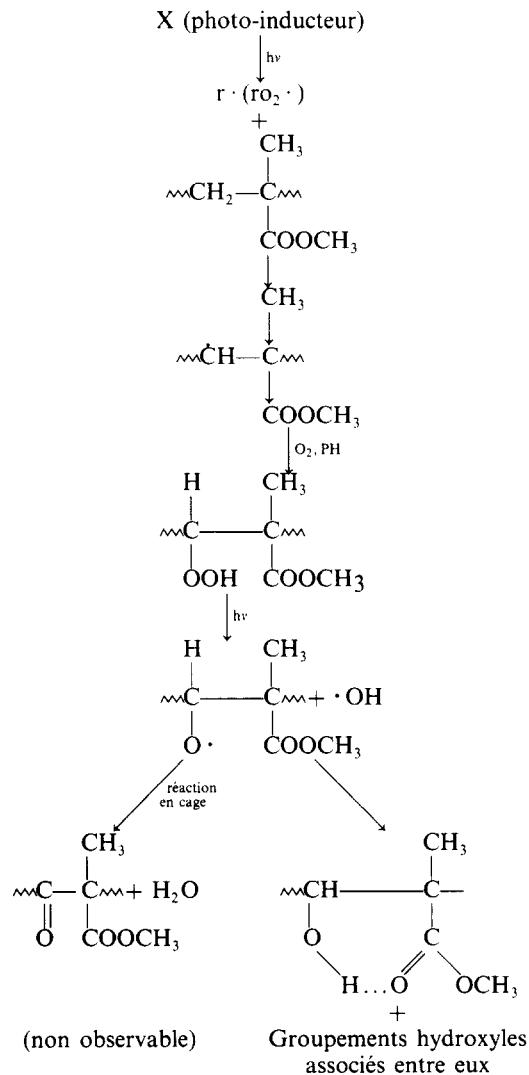


Fig. 9. Profil de variations de la densité optique à  $3320\text{ cm}^{-1}$  au sein d'une plaque de PMMA ALTULOR de 3 mm d'épaisseur exposée en enceinte SEPAP 12-24 à  $60^\circ$ . (●) Profil obtenu après une première photo-oxydation de 1300 hr; (+) profil obtenu après élimination des  $400\text{ }\mu\text{m}$  superficiels et une deuxième exposition de 1000 hr.

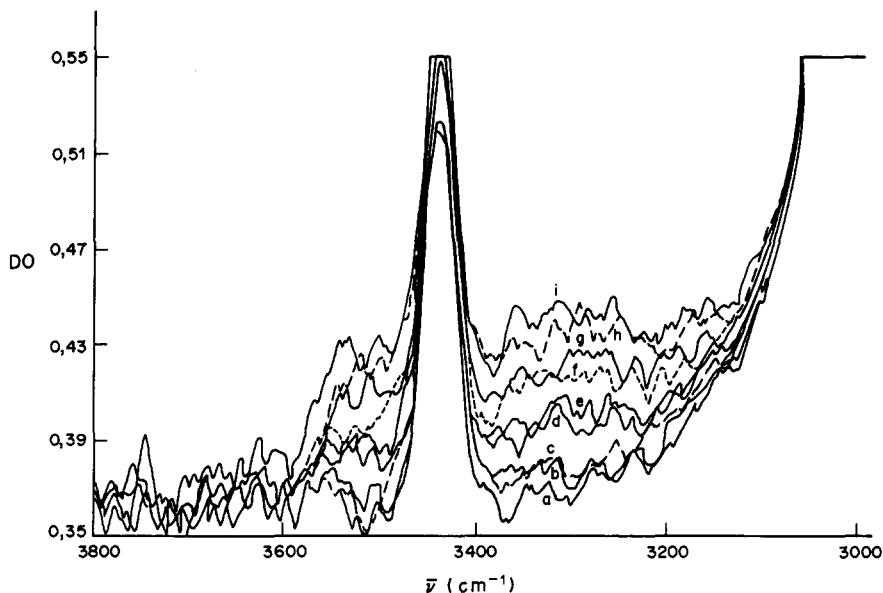


Fig. 10. Analyse par microspectrophotométrie IRFT d'une plaque de PMMA ALTULOR de 6 mm exposée 15 ans en conditions matures (Trajet optique d'analyse: 72  $\mu\text{m}$ ).

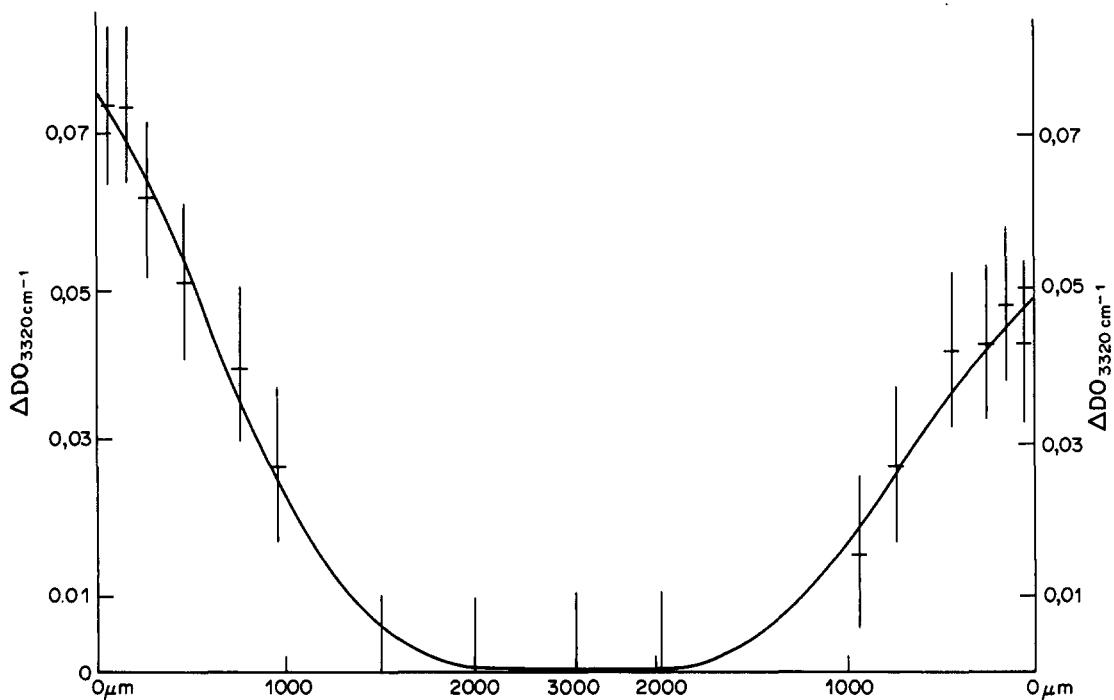


Fig. 11. Profil de variations de la densité optique à  $3320 \text{ cm}^{-1}$  au sein d'une plaque de PMMA ALTULOR de 6 mm exposée 15 ans en conditions naturelles (Trajet optique d'analyse: 72  $\mu\text{m}$ ).

A plus courte longueur d'onde (254 nm), directement absorbée par les groupes méthacrylates et à plus basse température, il intervient des processus de Norrish type I et type II à partir des méthacrylates excités. Les processus de Norrish type I amorcent une oxydation radicalaire du PMMA qui présentent les mêmes photoproducts hydroxylés qu'en photo-oxidation sous grandes longueurs d'onde. En outre, les hydroperoxydes sont suffisamment stables pour être dosés. Les processus de Norrish type II sont susceptibles de donner naissance à des insaturations, ce qui a été observé dans un PMMA de type Diacon, qui ne contient pas initialement d'insaturations résiduelles.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. J. M. Jorda, R. E. McIlroy et E. M. Pearce. *Appl. Polym. Symp.* **4**, 205 (1967).
2. G. Schreyer. *Angew. Makromolek. Chem.* **11**, 159 (1970).
3. H. Hiraoka. *Radiat. Chem.* **121** (1977).
4. L. G. Rainhart et W. P. Schimmel Jr. *Solar En.* **17**, 259 (1975).
5. M. Abouelezz et P. F. Waters. *A.C.S. Div. Polym. Chem. Prepr.* **20**, 598 (1979).
6. M. Abouelezz et P. F. Waters. National Bureau of Standards, Report n° NBS IR 79, 1766 (1979).
7. D. Panke et W. Wunderlich. *J. appl. Polym. Sci.; Appl. Polym. Symp.* **35**, 321 (1979).
8. A. Gupta, R. Liang, F. D. Tsay et J. Moacan. *Macromolecules* **13**, 1696 (1980).
9. M. Kodietz, M. D. Lechner et D. G. Steinmeier. *Makromolek. Chem., Rapid Commun.* **4**, 113 (1983).
10. Ly Tang, D. Sallet et J. Lemaire. *Macromolecules* **15**, 1432 (1982).
11. X. Jouan et J. L. Gardette. *Polym. Commun.* **28**, 329 (1987).
12. J. F. Glikman, R. Arnaud, J. Lemaire et H. Seinera. *Makromolek. Chem.* **188**, 987 (1987).
13. J. Petruj, S. Zehnacker et J. Marchal. XIV<sup>e</sup> Réunion de la Coopération franco-Tchécoslovaque pour l'Etude du Vieillissement et de la Combustion des Polymères, Tatshy Mlyn, Octobre 1980.

**Abstract**—An analytical and kinetic study of PMMA photo-oxidation at long wavelength ( $\lambda > 300$  nm) and short wavelength ( $\lambda = 254$  nm) is reported. PMMA samples of various origins have been exposed in the form of thin films (40–100  $\mu\text{m}$ ) and of thick samples (3–6 mm). The photo-oxidation, which proceeds only for a limited period of time, is essentially controlled by external contaminants photo-oxidation of which induces the PMMA oxidation. Specific PMMA oxidation products are observed, after complete dehydration, as alcoholic groups which are hydrogen-bonded to ester groups (at  $3550\text{ cm}^{-1}$ ) and as self-associated alcoholic groups (at  $3320\text{ cm}^{-1}$ ). There is no relationship between the photo-oxidation rate and the residual monomer concentration, the monomer being photo-oxidized without any induction effect. In thick samples, which have been photo-oxidized at long wavelength, spatial heterogeneities can be observed using micro-FTIR spectrophotometric technique. Superficial layers (up to 500  $\mu\text{m}$ ) are extensively oxidized as opposed to the sample core. Spatial heterogeneities must be accounted by oxygen diffusion and by a complementary diffusion of contaminants. Microspectrophotometric determinations on PMMA samples after 15 years weathering reveal the same changes as in artificial photo-ageing.