

## PHOTOLYSE ET PHOTO-OXYDATION DE POLYESTERS INSATURES—3. COMPORTEMENT DU POLY(MALEATE ORTHOPHTALATE) DE PROPYLENE GLYCOL, RETICULE OU NON

SYLVIE MICHAILLE,<sup>1</sup> PATRICK ARLAUD<sup>1</sup> et JACQUES LEMAIRE<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de l'Usine de Drocourt, Cray-Valley, BP 19, 62320 Drocourt, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire, URA CNRS 433, Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand) et ENS de Chimie, Ensemble Universitaire des Cèzeaux, 63177 Aubière Cedex, France

(Reçu le 22 octobre 1992)

**Résumé**—L'évolution chimique qui intervient lors d'une photolyse ou d'une photo-oxydation à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm) au sein d'un polymaléate-orthophtalate de propylène glycol, réticulé ou non, est analysée *in situ* à l'aide de spectrophotométries IRTF et u.v. En présence d'oxygène, l'excitation à  $\lambda > 300$  nm provoque la photoisomérisation des sites fumarates du polyester non réticulé et la photodissociation des groupements *o*-phtalates. L'introduction d'oxygène se traduit donc par l'apparition de photoproduits d'oxydation hydroxylés et carbonylés. La réticulation du polymaléate-orthophtalate de propylène glycol, par des taux croissants de styrène, ne modifie pas l'excitation des sites fumarates et phtalates, mais entraîne l'apparition supplémentaire de photoproduits d'oxydation des ponts styréniques susceptibles, en particulier, d'absorber dans le domaine u.v.-visible; ces produits absorbants donnent lieu à un équilibre photothermique tout à fait analogue à celui observé lors de la photo-oxydation d'homopolymères de polystyrène. La réticulation du polymaléate-orthophtalate de propylène glycol par des mélanges de styrène et de méthacrylate de méthyle accentue la photooxydabilité du polyester réticulé tout en diminuant le caractère jaunissant des produits d'oxydation.

### INTRODUCTION

Comme nous l'avons précisé dans les deux premiers articles consacrés à l'analyse de la photolyse† et de la photo-oxydation respectivement du polymaléate de propylène glycol [1] et du poly(maléate-isophtalate) de propylène glycol [2], et parus dans la même revue, les études sur le comportement photochimique des polyesters insaturés restent très rares. En collaboration avec Cray-Valley (groupe Total), le deuxième producteur européen de polyesters insaturés, il a été possible d'examiner la photolyse et la photo-oxydation de plus de 25 compositions de polyesters insaturés spécialement élaborés et caractérisés pour cette étude. Nous rapportons dans ce troisième article les résultats expérimentaux concernant les poly(maléates-orthophtalates) de propylène glycol, réticulés ou non. On rappellera que la photo-oxydation de ce type de polyesters non réticulés a été déjà examinée par Lücki *et al.* [3].

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### Elaboration des échantillons

Les polyesters étudiés ont été préparés spécialement par la Société Cray-Valley et fournis sous forme de

résine masse. Ils ont été dissous dans le méthacrylate de méthyle (MMA) et déposés en couches de 50  $\mu$ m environ sur des plaques de KBr. L'évaporation du solvant est effectuée à température ambiante pendant plusieurs heures.

Les polyesters insaturés réticulés ont été fournis sous forme de films. La résine masse est dissoute dans un monomère vinylique ou acrylique (styrène ou MMA) additionné d'un catalyseur. La réticulation est réalisée sous presse à 140–145° pendant 120 sec avec des gabarits en terphane (polytérephtalate d'éthylène glycol) d'épaisseur 125  $\mu$ m pour obtenir des films d'épaisseur homogène.

#### Dispositifs d'irradiation

**Enceinte SAIREM SEPAP 12.24.** L'enceinte SAIREM SEPAP 12.24 a été mise au point au cours de nombreuses études de mécanismes de photovieillissement des matériaux polymères. L'enceinte est parallélépipédique. Chacun des quatre angles, muni de réflecteurs, est occupé par une lampe à vapeur de mercure "moyenne pression" du type MAZDA 400 W, dont le spectre d'émission est polychromatique. L'enveloppe Pyrex de la lampe ne laisse passer que les radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm. L'enceinte est équipée d'une tourelle cylindrique placée au centre et sur laquelle peuvent être disposés 24 échantillons. Cette tourelle est animée d'un mouvement de rotation circulaire uniforme qui assure l'homogénéisation du flux lumineux reçu par chaque échantillon. Le contrôle et la régulation de la température sont assurés par une sonde platine en contact avec un des échantillons. Par l'intermédiaire d'un "Eurotherm", elle commande les trois ventilateurs placés sur les parois de l'enceinte. La plage des températures d'utilisation s'étend de 50 à 80° (à 2° près). Les

\*A qui toute correspondance doit être adressée.

†On désigne par photolyse l'ensemble des photoréactions qui ne mettent pas en jeu d'interactions avec l'oxygène dissous, même en atmosphère oxygénée.

échantillons à irradier sont fixés sur des porte-échantillons métalliques évidés en leur centre et disposés sur la tourelle de l'enceinte.

**Dispositif d'irradiation à grandes longueurs d'onde sous vide.** Les porte-échantillons sont introduits dans un tube en Pyrex. Le dégazage est amorcé par une pompe à palettes (vide primaire), puis complété à l'aide d'une pompe à diffusion de mercure (vide secondaire). Les tubes sont ensuite scellés.

Le dispositif d'irradiation est conçu de la façon suivante: une lampe MAZDA MA 400 W est placée au centre d'une demi-couronne porte-tubes, fixée de telle façon que toutes les positions soient équivalentes. La température est de 45°.

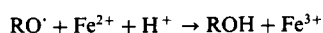
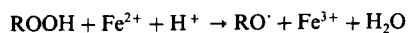
#### Méthodes analytiques

**Spectroscopies.** Les spectres i.r. ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 682 et sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier NICOLET 20 SX, équipé d'un calculateur et dont le détecteur permet une analyse entre 0 et 3 de densité optique. Il a été généralement enregistré 32 accumulations par spectre. Pour affiner les résultats, nous avons été amenés à effectuer des spectres de différence (le spectre de l'échantillon non irradié gardé en mémoire dans l'ordinateur est soustrait au spectre du même échantillon irradié). La spectrophotométrie u.v. a été effectuée à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer modèle 444 équipé d'une sphère d'intégration.

**Dosages des hydroperoxydes.** Nous avons adopté, pour doser les hydroperoxydes, une méthode s'effectuant à température ambiante.

Le dosage des hydroperoxydes est effectué selon la méthode mise en oeuvre et décrite par Petruj et Marchal [5]. Le principe de ce dosage est basé sur l'oxydation à température ambiante des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et la complexation de  $\text{Fe}^{3+}$  par les ions  $\text{SCN}^-$ . On pèse exactement 10 mg environ de polymère irradié dans une fiole jaugée de 25 ml. On dissout le polymère dans 1 ml de benzène. On ajoute 1 ml de réactif constitué par le mélange équimolaire de deux solutions, l'une de sel de Mohr ( $10^{-2}$  M) et d'acide sulfurique ( $4,5 \times 10^{-2}$  M) dans le méthanol, l'autre de thiocyanate d'ammonium ( $2 \times 10^{-2}$  M) également dans le méthanol. On complète la fiole avec du benzène.

Les hydroperoxydes ROOH sont réduits par les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en milieu acide selon les réactions suivantes:



On dose immédiatement les ions  $\text{Fe}^{3+}$  formés par l'absorption du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  à  $\lambda = 512,5$  nm ( $\epsilon_{512,5} = 16800 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### A. Photo-oxydation du poly(maléate-orthophthalate) de propylène glycol non réticulé

Le polyester non réticulé étudié a la composition suivante:

**Type H** 0,50 mol d'anhydride phthalique + 0,50 mol d'anhydride maléique + 1 mol de propylène glycol.

Les polyesters élaborés à partir d'anhydride phthalique ont des masses moléculaires généralement inférieures à celles des polyesters élaborés à partir d'acide isophthalique (souvent d'un facteur égal à 2; la masse moléculaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  est de l'ordre de 800 g). En effet, la position en *ortho* des deux groupements acides permet d'observer lors de la condensation la formation de polyesters cycliques, ce qui limite la longueur des chaînes [4]. En outre, lors de cette même réaction de polycondensation, il peut

y avoir relargage de l'anhydride phthalique; nous détecterons effectivement ce composé dans les films étudiés.

Comme le montre la Fig. 1(a), la photo-oxydation à grandes longueurs d'onde ( $\lambda > 300$  nm) du polyester H exposé sous forme de film de 110 à 120  $\mu\text{m}$  se traduit, sur les spectres IRTF correspondants, par l'apparition d'une absorption très large dans le domaine 3400–3100  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse des spectres de différence, c'est-à-dire représentant la différence des densités optiques entre le film photo-oxydé et ce même film à l'état non irradié, permet de montrer que les photoproduits d'oxydation absorbent avec un maximum à 3240  $\text{cm}^{-1}$ . Les groupements alcooliques terminaux, absorbant initialement à 3540  $\text{cm}^{-1}$ , disparaissent au cours de la photo-oxydation. La région 1600–1900  $\text{cm}^{-1}$  présente une forte opacité; aux bandes initiales attribuables aux esters insaturés, se superposent des épaulements du côté des basses fréquences et surtout des hautes fréquences [cf Fig. 1(b)]. L'enregistrement des spectres de différence permet de préciser que ces épaulements correspondent à des absorptions à 1862, 1788, 1755 et 1690  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres i.r. permettent également de suivre l'évolution de la bande à 1646  $\text{cm}^{-1}$  attribuable aux insaturations fumarates-maléates. Avant irradiation, le polyester H présente une bande d'absorption à 1646  $\text{cm}^{-1}$  correspondant essentiellement aux insaturations fumarates (également caractérisées par une bande à 980  $\text{cm}^{-1}$ ). Au cours de la photo-oxydation, la bande à 980  $\text{cm}^{-1}$  décroît rapidement et la bande à 1646  $\text{cm}^{-1}$  s'élargit en se décalant vers les basses fréquences et diminue ensuite en intensité. La disparition des insaturations est précoce, elle intervient en moins de 100 hr au cours d'une photooxydation qui a été limitée à 270 hr.

Enfin, comme le montre la Fig. 1(c), l'irradiation du polyester H conduit à l'apparition de photoproduits absorbant dans l'u.v.-visible (300–500 nm), photoproduits différents de ceux observés en i.r.

### B. Photolyse et photo-oxydation de poly(orthophthalate-maléate) de propylène glycol réticulé

Les polyesters I, J, K, L ont été élaborés avec 0,50 mol d'anhydride phthalique, 0,50 mol d'anhydride maléique, 1,0 mol de propylène glycol, et respectivement réticulés avec 30, 40 et 45% de styrène et avec un mélange 10% styrène, 20% MMA. Le polyester M a été élaboré avec 0,25 mol d'anhydride phthalique, 0,75 mol d'anhydride maléique, 1,0 mol de propylène glycol et réticulé avec 32% de styrène.

**B1. Photolyse des polyesters I, J et K.** L'absorption à 1646  $\text{cm}^{-1}$  est quasiment nulle dans le polyester I, les insaturations fumarates ont donc été totalement saturées lors de la réticulation réalisée à l'aide de 30% de styrène. Exposé à des radiations de longueurs d'onde supérieures à 300 nm en l'absence d'oxygène, le polyester I évolue et les spectres IRTF enregistrés au cours de la photolyse mettent en évidence la formation de produits hydroxylés et carbonylés. Dans le domaine des vibrations de valence des OH, l'enregistrement de spectres de différence permet de montrer que les produits de photolyse présentent un maximum principal vers 3265  $\text{cm}^{-1}$ . La variation de densité optique à 3265  $\text{cm}^{-1}$  reste cependant limitée

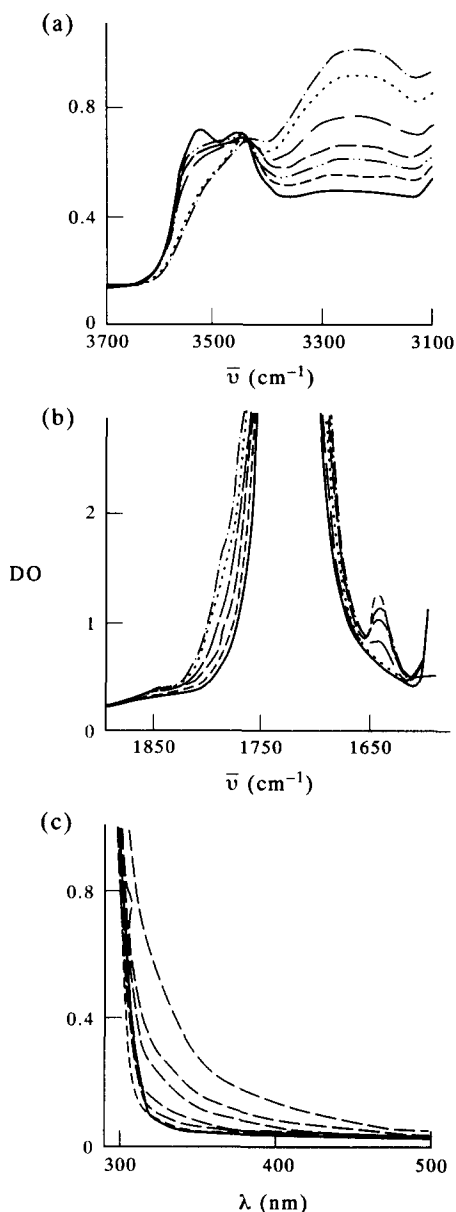


Fig. 1. (a) Evolution de l'absorption i.r. dans le domaine des hydroxyles lors de la photo-oxydation du polymaléate-*ortho*phtalate de propylène glycol H non réticulé: —, initial; ---, 7 hr; -.-, 14 hr; --, 21 hr; —, 44 hr; . . . , 93 hr; —, 268 hr. (b) Evolution de l'absorption i.r. dans le domaine des carbonyles lors de la photo-oxydation du polymaléate *ortho*phtalate de propylène glycol H non réticulé: —, initial; ---, 7 hr; -.-, 14 hr; --, 21 hr; —, 44 hr; . . . , 93 hr; —, 268 hr. (c) Evolution de l'absorption u.v.-visible du polymaléate *ortho*phtalate de propylène glycol H non réticulé: —, initial; —, 7, 14, 21, 44, 93, 268 hr.

( $\Delta DO \leq 0,17$  après 377 hr de photolyse). Dans le domaine des carbonyles, on note surtout l'apparition d'un épaulement; le maximum de cette nouvelle absorption peut être localisé à  $1685\text{ cm}^{-1}$  à partir des spectres de différence.

Les spectres u.v.-visible des films irradiés évoluent également; il y a formation de photoproduits absorbant entre 310 et 500 nm, sans maximum appar-

ent. L'évolution est particulièrement rapide entre 310 et 360 nm (*cf* Fig. 2). A taux équivalent de styrène, l'apparition de ces produits absorbants en u.v. est plus rapide avec les polyesters élaborés à partir d'*ortho*phtalate qu'avec ceux élaborés à partir d'*isophtalate*. Les produits de photolyse sont très photo-oxydables et se transforment en produits moins absorbants, tout particulièrement à  $\lambda < 360\text{ nm}$ . Après une photolyse de 470 hr, les produits formés sont photo-oxydés en 8 hr en présence d'oxygène dans les mêmes conditions d'irradiation. Les produits de photolyse comme leurs produits de photo-oxydation, présentant de forts coefficients d'extinction molaire en u.v.-visible, ne sont pas identifiables aux photoproduits observés en i.r.

La photolyse des polyesters J et K donne lieu à des phénomènes tout à fait analogues, l'introduction de quantités croissantes de styrène ne modifie pas sensiblement la formation des photoproduits absorbant en i.r. et en u.v.

**B2. Photolyse du polyester L.** Le polyester L, réticulé à l'aide d'un mélange styrène et MMA, présente un taux important d'insaturations résiduelles et est donc plus photoréactif. Il y a formation de photoproduits hydroxylés absorbant entre  $3430$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ . Il y a également apparition de produits carbonyles absorbant à grandes fréquences ( $1853\text{ cm}^{-1}$ ). Les insaturations résiduelles disparaissent rapidement (comme le montre la décroissance de la bande  $1646\text{ cm}^{-1}$ ).

La photolyse du polyester L se traduit aussi par l'apparition de photoproduits absorbant entre 300 et 450 nm, mais l'évolution des spectres u.v.-visible est moins importante dans le cas du polyester L que dans le cas du polyester I, surtout au-delà de 400 nm (comparer Fig. 3 à Fig. 2). Les produits de photolyse sont aussi très photo-oxydables en se transformant en

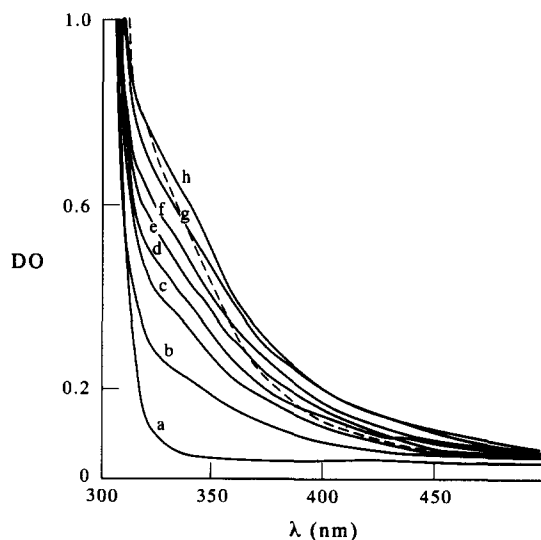


Fig. 2. Evolution de l'absorption u.v.-visible du polyester I ( $e = 118\text{ }\mu\text{m}$ ) au cours d'une photolyse de durée 0 hr (a), 45 hr (b), 109 hr (c), 15 hr (d), 220 hr (e), 286 hr (f), 377 hr (g) et 477 hr (h). La courbe (—) correspond à une photolyse de 477 hr suivie d'une photo-oxydation de 8 hr.

produits beaucoup moins absorbants à longueurs d'onde supérieures à 350 nm.

Les courbes des Fig. 4(a) et (b) qui représentent respectivement les variations de la densité optique à  $3300\text{ cm}^{-1}$  et à  $350\text{ nm}$  des films de polyesters I et L au cours de photolyses effectuées dans les mêmes conditions permettent de déterminer les photoréactivités relatives de ces deux polyesters, tant à l'instant initial qu'au cours de la photolyse. Si la formation des produits hydroxylés est effectivement plus rapide avec le polyester L, la formation de produits absorbant à  $350\text{ nm}$  est plus importante dans le cas du polyester I réticulé uniquement avec du styrène.

**B3. Photo-oxydation du polyester I, J, K et L.** La photo-oxydation à grandes longueurs d'onde du polyester I conduit à une formation de produits hydroxylés. Aux produits absorbants vers  $3260\text{ cm}^{-1}$ , s'ajoutent les produits absorbants vers  $3465\text{ cm}^{-1}$ , comme le montre la Fig. 5. La bande à  $3540\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux terminaisons alcooliques initialement présentes diminue. L'analyse dans le domaine des carbonyles reste délicate; l'enregistrement de spectres de différences permet de mettre en évidence la formation d'un produit absorbant à  $1853\text{ cm}^{-1}$ .

La photo-oxydation du polyester I donne naissance à des photoproduits très absorbants dans l'u.v. (300–350 nm). Si l'on compare aux produits de photolyse du polyester I les produits de photo-oxydation sont beaucoup plus absorbants dans l'u.v. que dans le visible.

Quand le taux de styrène utilisé dans la réticulation varie de 30% (par rapport au poids de polyester non réticulé) à 45%, les phénomènes observés en i.r. et en u.v. restent très similaires. Les courbes qui représentent les variations de l'absorption à  $3260\text{ cm}^{-1}$  et à  $3465\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la durée de photo-oxydation dans les trois polyesters I, J et K coïncident. Par contre, le développement des photoproduits absorbant en u.v.-visible est fonction croissante du taux de styrène. A taux de styrène équivalent, les produits de photo-oxydation sont plus absorbants

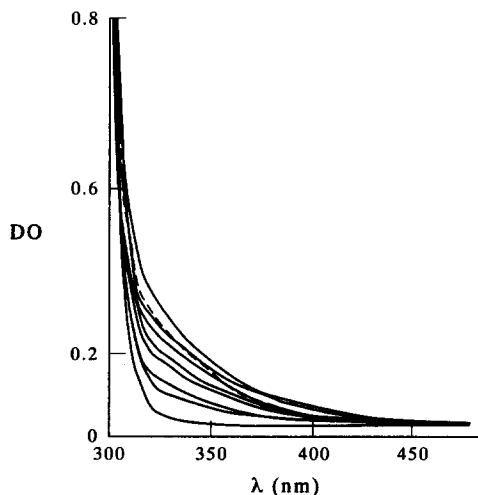


Fig. 3. Evolution de l'absorption u.v.-visible du polyester L ( $e = 120\text{ }\mu\text{m}$ ) pour 24, 69, 133, 198, 300, 386, 474 hr de photolyse. La courbe (---) correspond à une photolyse de 474 hr suivie d'une photo-oxydation de 8 hr.

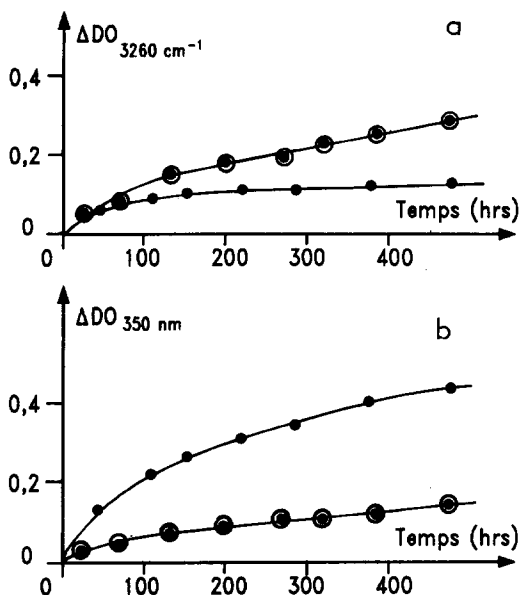


Fig. 4. (a) Variation de densité optique à  $3260\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la durée de photolyse des polyesters I (●) et L (○). (b) Variation de densité optique à  $350\text{ nm}$  en fonction de la durée de photolyse des polyesters I (●) et L (○).

avec les poly(*ortho*phthalates) qu'avec les poly(*isophthalates*).

Quand la réticulation a été effectuée avec un mélange styrène + MMA (polyester L), les insaturations fumarates ne sont que partiellement saturées, elles réagissent rapidement sous irradiation; la bande à  $1646\text{ cm}^{-1}$  décroît et cette décroissance est associée à l'apparition de produits hydroxylés apparaissant à  $3260$  et  $3465\text{ cm}^{-1}$ , apparition qui est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène qu'en son absence. On doit noter en outre que cette photoréactivité plus importante du polyester L comparée à celle du polyester I se traduit surtout par une augmentation plus rapide à  $3260\text{ cm}^{-1}$ ; à  $3565\text{ cm}^{-1}$ , les évolutions des polymères I et L sont comparables. La bande des carbonyles s'élargit vers les hautes et basses fréquences. Les photoproduits absorbant dans l'u.v. (principalement vers  $350\text{ nm}$ ) conduisent à des variations de densités optiques très inférieures à celles observées avec les polyesters I, J et K (cf Fig. 6).

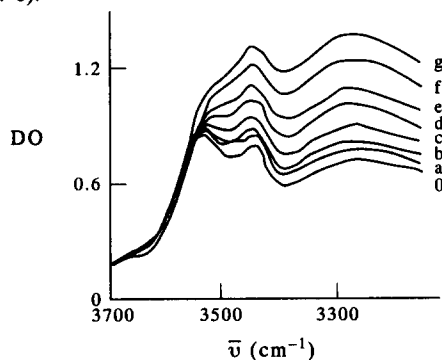


Fig. 5. Evolution du spectre i.r. entre  $3700$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$  au cours de la photo-oxydation du polyester I ( $e = 114\text{ }\mu\text{m}$ ): (0) initial, (a) 7 hr, (b) 14 hr, (c) 37 hr, (d) 86 hr, (e) 144 hr, (f) 261 hr, (g) 381 hr.

**B4. Photo-oxydation du polyester M.** La composition de ce polymère est telle, qu'après réticulation réalisée avec 32% de styrène, il reste des insaturations fumarates en concentration importante ( $DO \cong 0,38/110 \mu\text{m}$ ). Ceci confère au polyester une grande photoréactivité, qui se traduit d'abord par la formation de groupes hydroxylés absorbant entre 3500 et 3100  $\text{cm}^{-1}$  (avec deux maximums à 3260 et 3460  $\text{cm}^{-1}$  très apparents sur les spectres de différences). La forte augmentation de la densité optique à 3460  $\text{cm}^{-1}$  masque d'ailleurs la décroissance de la bande à 3540  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux terminaisons alcooliques initialement présentes. Dans le domaine des vibrations de valence des groupements carbonyles, on observe un élargissement important de la bande des fonctions ester surtout du côté des hautes fréquences ( $\bar{\nu} > 1760 \text{ cm}^{-1}$ ). Enfin la bande à 1646  $\text{cm}^{-1}$  décroît progressivement au cours de la photo-oxydation. Sur la Fig. 7, nous avons représenté les variations des densités optiques à 3460 et 3540 au cours d'une photo-oxydation à grandes longueurs d'onde des polyesters I et M et nous avons comparé ces variations à celles observées par un poly(isophthalate-maléate) de propylène glycol N, élaboré avec 0,7 mol d'anhydride maléique et 0,3 mol d'acide d'acide isophthalique, réticulé avec 35% de styrène. Les deux polyesters élaborés avec un excédent d'anhydride maléique sont beaucoup plus photoréactifs que le polyester I.

Les produits de photo-oxydation absorbant en u.v.-visible (350–500 nm) présentent des phénomènes de réversibilité photothermiques analogues à ceux observés avec les produits de photo-oxydation du polystyrène. Ces produits se forment selon une cinétique voisine de celle observée avec le polyester I, malgré le taux inférieur d'orthophthalate.

#### DISCUSSION

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une similitude de comportement des poly(maléates-

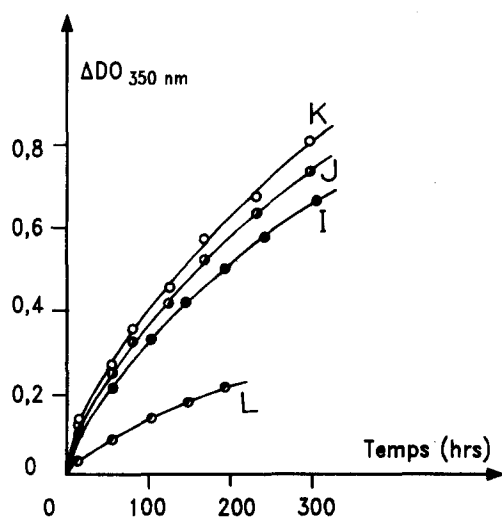


Fig. 6. Variations de densité optique à 350 nm en fonction du temps d'irradiation et des monomères de réticulation: polyester K, polyester J, polyester I, polyester L.

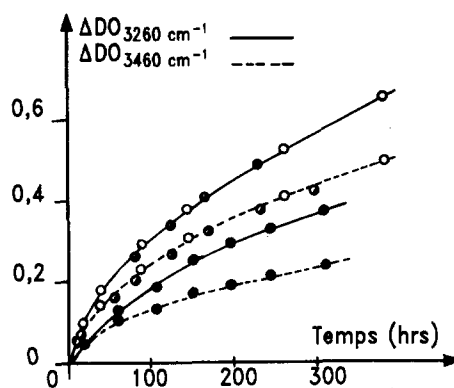
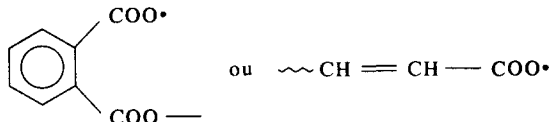


Fig. 7. Variations de densité optique à 3260 et 3460  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la durée d'irradiation pour les poly(maléates-orthophthalates) I (●), M (○), et N (◐).

orthophthalates) de propylène glycol et des poly(maléates-isophthalates) de propylène glycol de même composition, non réticulés sous irradiation en lumière polychromatique. Les photons de longueurs d'onde supérieures à 300 nm sont absorbés, soit par les sites fumarates, soit par les sites orthophthalates.

L'excitation des groupes insaturés fumarate-maléate provoque une isomérisation rapide *trans-cis*. Les insaturations disparaissent durant l'irradiation par saturation radicalaire. Les réactions de photodissociation directe des liaisons esters conduisent à la formation de macroradicaux du type



En absence d'oxygène, l'arrachement d'un hydrogène labile conduit principalement à la formation d'acides qui rendent compte de l'absorption apparaissant vers 3300–3260  $\text{cm}^{-1}$  et l'élargissement de la bande d'absorption vers 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

En présence d'oxygène, les produits de photolyse sont photo-oxydés en des produits moins absorbants au-delà de 300 nm, et les radicaux formés initialement amorcent une oxydation photo-induite analogue à celle proposée pour les polymaléates-isophthalates de propylène glycol. Des acides, des anhydrides (1850–1755  $\text{cm}^{-1}$ ) et des alcools en liaison hydrogène avec un ester (3465–3460  $\text{cm}^{-1}$ ) sont produits, comme dans le cas de la photo-oxydation de polyesters élaborés à partir d'acides isophthaliques non réticulés [2].

Si le polymaléate-orthophthalate de propylène glycol est réticulé par du styrène, la formation par photo-oxydation de produits hydroxylés absorbant à 3460  $\text{cm}^{-1}$  est favorisée par rapport à ceux absorbant vers 3300  $\text{cm}^{-1}$ . En réduisant par la réticulation le taux de doubles liaisons, le styrène joue le rôle d'un inhibiteur apparent. Il diminue en effet la formation des produits hydroxylés absorbant vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  qui seraient issus de sites fumarates. Mais, par contre, les ponts d'oligomères de styrène formés dans la réticulation sont sites d'oxydation induite, qui se

traduit par l'apparition de terminaisons de type acétophénone de produits carboxylés absorbant vers  $1780\text{ cm}^{-1}$  et vers  $1690\text{ cm}^{-1}$  et de produits hydroxylés absorbant vers  $3460\text{ cm}^{-1}$ .

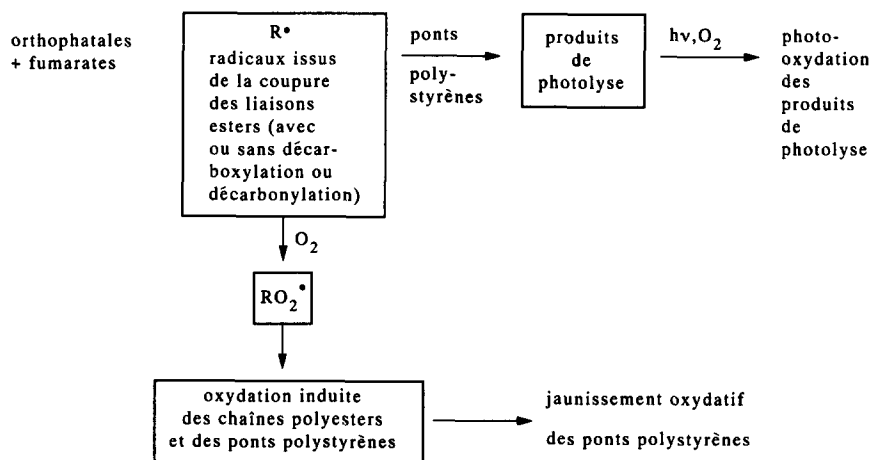
Le photojaunissement des polyesters insaturés est une limitation très sévère à l'utilisation en extérieur de ces matériaux, une attention spéciale doit être apportée aux mécanismes de jaunissement. Quand les poly(maléates-*ortho* phthalates de propylène glycol) ne sont pas réticulés, ils ne conduisent pas par photolyse ou photo-oxydation à des jaunissements intenses. Par contre, la réticulation par du styrène provoque l'apparition en photolyse d'un jaunissement très important, plus important que celui que l'on observe dans un poly(maléate-isophthalate de propylène glycol) réticulé avec un taux équivalent de styrène. Les photoproduits de photolyse, absorbant jusqu'à  $450$  à  $500\text{ nm}$  et photo-oxydables, résultent de la recombinaison des radicaux issus de la coupure photochimique des chaînes de polyesters (photocission des états correspondants) et des radicaux formés sur les séquences polystyrènes.

En présence d'oxygène, les photoproduits de photolyse sont d'abord photooxydés en donnant naissance à des produits moins absorbants. Un phénomène tout à fait analogue a été rencontré lors de l'étude de la photolyse et de la photo-oxydation du polybutylène téréphtalate (PBT). Les photoproduits de jaunissement non oxydatif avaient été identifiés à des groupements de type benzyle ou benzophénone [5]. Mais, dans le cas de la photo-oxydation des polyesters insaturés réticulés par du styrène, il faut conjuguer l'évolution des chaînes de polyesters et l'évolution attribuée aux ponts formés par les oligomères de styrène dans un mécanisme de type suivant:

En présence d'oxygène, le jaunissement oxydatif d'un poly(maléate-*ortho* phthalate de propylène glycol) est très proche de celui que l'on observe lors de la photo-oxydation directe du polystyrène en termes de stoechiométrie. Les photoproduits responsables du jaunissement sont dans un équilibre configurationnel tout à fait identique à celui observé lors de la photo-oxydation du polystyrène [6]. Un bref chauffage à  $50^\circ$  entraîne une hyperchromaticité et un décalage vers les grandes longueurs d'onde, alors qu'une brève irradiation à  $\lambda > 300\text{ nm}$  permet de retrouver les propriétés absorbantes initiales. La différence essentielle qui existe entre jaunissement des polyesters réticulés par du styrène et jaunissement du polystyrène est d'ordre cinétique, le polystyrène absorbant moins dans la phase initiale la lumière au-delà de  $30\text{ nm}$  que le polyester. Si la réticulation est effectuée à l'aide d'un mélange de styrène et de MMA, le caractère jaunissant décroît quand le taux de méthacrylate croît.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. S. Michaille, P. Arlaud et J. Lemaire. *Eur. Polym. J.* **3**, 321 (1992).
2. S. Michaille, P. Arlaud et J. Lemaire. *Eur. Polym. J.* **29**, 35 (1993).
3. J. Lücki, J. F. Rabek, B. Rånby et C. Ekström. *Eur. Polym. J.* **7**, 919 (1981).
4. J. Weiss et C. Bord. *Les Matériaux Composites*, Tome 1, p. 310 (1983).
5. M. H. Tabankia et J.-L. Gardette. *Polym. Degrad. Stab.* **14**, 351 (1986).
6. Z. Khalil, S. Michaille et J. Lemaire. *Makromolek. Chem.* **188**, 1743 (1987).



**Abstract**—The chemical changes involved in the photolysis and in the photooxidation at long wavelengths ( $\lambda \geq 300\text{ nm}$ ) of poly(propylene glycol-maleate-*ortho* phthalate) have been analysed by means of FTIR and u.v. spectrophotometers. Through excitation at  $\lambda \geq 300\text{ nm}$ , in the presence of oxygen, photoisomerization of the fumarate groups and photodissociation of the *o*-phthalate groups occur; hydroxylated and carbonylated oxidation photoproducts are formed in non-crosslinked polyesters. Crosslinking of poly(propylene glycol-maleate-*o*-phthalate) with increasing content of styrene does not modify the excitation of fumarate and phthalate groups. Oxidation of the styrenic links is however observed, especially through the formation of products highly absorbing in the u.v.-visible range. Cross-linking of poly(propylene glycol-maleate-isophthalate) with mixtures of styrene and methyl methacrylate increases the photooxidability of the polyester and decreases the formation of photoproducts absorbing in the u.v.-visible.