

Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S., Laboratoire de Physico-Chimie  
des Polymères sous Rayonnement, 6, rue Boussingault, 67 Strasbourg, France

**Caractérisation de réactions primaires de dégradation oxydante  
au cours de l'autoxydation des polyoxyéthylènes à 25°C:  
étude en solution aqueuse avec amorçage  
par radiolyse du solvant**

**V. Triéthylèneglycol: produits d'oxydation et schéma cinétique**

CHRISTIAN DECKER et JEAN MARCHAL

(Eingegangen am 2. März 1972)

**RÉSUMÉ:**

Au cours de l'autoxydation radio-induite à 25°C du triéthylèneglycol en solution aqueuse, la formation de onze produits primaires de dégradation a été observée à côté de celle des hydroperoxydes. Les réactions proposées précédemment pour l'autoxydation du diéthylèneglycol restent valables. Il faut les compléter par des réactions de propagation intramoléculaires par des radicaux peroxy et alcoxy rendues possibles par la longueur des molécules de triéthylèneglycol.

**ZUSAMMENFASSUNG:**

Im Verlauf der strahleninduzierten Autoxydation von Triäthylenglykol bei 25°C in wässriger Lösung wurde die Bildung von elf Reaktionsprodukten neben den Hydroperoxiden beobachtet. Die früher für die Autoxydation von Diäthylenglykol vorgeschlagenen Reaktionen bleiben gültig. Sie müssen durch intramolekulare Wachstumsreaktionen der Peroxy- und Alkoxyradikale vervollständigt werden. Diese werden durch die Länge des Triäthylenglykolmoleküls möglich.

**I. Introduction**

A la suite des travaux réalisés sur l'autoxydation du diéthylèneglycol (DEG)<sup>1</sup>, nous avons entrepris une étude analogue sur le triéthylèneglycol (TEG) afin de mettre en évidence les réactions supplémentaires pouvant résulter de l'allongement de la chaîne moléculaire<sup>2</sup>. Cette étude montre que les réactions intramoléculaires qui jouent un rôle important lors de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène interviennent déjà lors de l'autoxydation du TEG.

## II. Résultats expérimentaux

L'autoxydation du TEG a été étudiée dans les mêmes conditions que celle du DEG, c'est-à-dire en réalisant l'amorçage à 25°C par irradiation  $\gamma$  de solutions aqueuses diluées.

### 1. Caractérisation des produits d'oxydation du TEG

L'emploi de méthodes chimiques pour la recherche des peroxydes et de la chromatographie en phase gazeuse nous a permis de trouver que tous les produits d'oxydation du DEG sont présents dans les solutions de TEG irradiées : hydroperoxydes organiques et eau oxygénée, aldéhyde glycolique, éthylèneglycol, monoformiate de glycol, aldéhyde du DEG, aldéhyde formique et acide formique. A ces produits s'ajoutent : le diformiate de glycol, le DEG, le monoformiate de DEG et l'aldéhyde du TEG également trouvés par chromatographie en phase gazeuse et des formals. En effet, contrairement à ce que nous avons observé lors de l'étude de l'autoxydation du DEG, le dosage par l'acide chromotropique conduit à des valeurs des concentrations en aldéhyde formique plus élevées que celles qui ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

### 2. Cinétique d'accumulation des divers produits d'oxydation

Les concentrations des 13 produits cités ci-dessus augmentent linéairement avec la dose absorbée dans la phase initiale des irradiations. Les vitesses de formation, qui ont été déterminées dans les mêmes domaines de débit de dose de dose  $17 \leq I \leq 400 \text{ rad} \cdot \text{min}^{-1}$  et de concentration en soluté  $2 \cdot 10^{-2} \leq [\text{TEG}] \leq 6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  qu'au cours de l'étude du DEG, sont portées dans le Tableau 1.

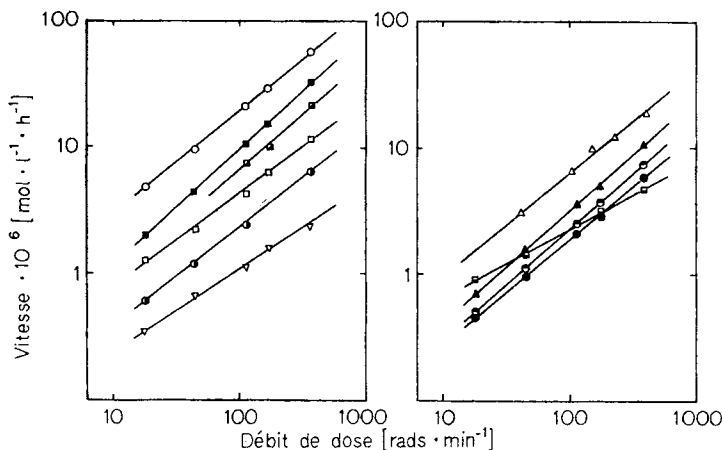


Fig. 1. Vitesse de formation des produits d'oxydation du TEG: effet du débit de dose.  $[\text{TEG}] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .  $\circ$  aldéhyde formique;  $\blacksquare$  monoformiate de glycol;  $\blacksquare$  aldéhyde du TEG;  $\square$  éthylèneglycol;  $\bullet$  diformiate de glycol;  $\nabla$  formals.  $\triangle$  hydroperoxydes du TEG;  $\blacksquare$  diéthylèneglycol;  $\blacktriangle$  glycolaldéhyde;  $\bullet$  monoformiate de DEG;  $\bullet$  aldéhyde du DEG

On voit sur la Fig. 1 en coordonnées logarithmiques que ces vitesses sont de la forme  $V = k \cdot I^x$  avec  $0,5 < x < 1$ . La valeur de  $x$  dépend de la nature du produit et de la concentration des solutions irradiées (Tableau 2).

Tableau 1. Vitesses de formation V et rendements radiochimiques G des produits d'oxydation du TEG

I [rad ·min <sup>-1</sup> ]	17,5	40	44			100	112				150	168	370	400
[TEG] ·10 <sup>2</sup> [g ·cm <sup>3</sup> ]	3	3	3	3	6	3	2	3	4	6	3	3	6	3
Hydroperoxydes du TEG { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G		3,0 1,2				6,5 1,0								
Formaldéhyde { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	4,9 4,5		9,5 3,5	12,5 4,6		19,5 2,8	21 3,0	22,5 3,2	26 3,7		29 2,8	57 2,5	67 2,9	
Monoformiate de glycol { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	2,0 1,8		4,4 1,6	4,9 1,8		10 1,45	10,5 1,5	10,8 1,55	12 1,7		15 1,45	33 1,45	34,5 1,5	
Diformiate de glycol { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	0,62 0,57		1,2 0,45	1,55 0,57		2,15 0,31	2,4 0,35	2,65 0,38	3,1 0,45		3,5 0,33	6,5 0,28	7,3 0,32	
Ethyléneglycol { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	1,3 1,2		2,2 0,8	3,3 1,2		4,0 0,57	4,2 0,6	4,9 0,7	5,6 0,8		6,3 0,6	11,5 0,5	13,8 0,6	
Monoformiate du DEG { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	0,5 0,45		1,1 0,4	1,3 0,47		2,5 0,35	2,5 0,35	2,65 0,38	2,8 0,4		3,7 0,35	7,6 0,33	8,0 0,35	
Diéthylène-glycol { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	0,9 0,8		1,4 0,5	2,2 0,8		2,1 0,3	2,8 0,4	2,8 0,4	3,5 0,5		3,1 0,3	4,6 0,2	7 0,3	
Glycolaldéhyde { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	0,7 0,65		1,5 0,55	1,7 0,62		3,4 0,48	3,5 0,5	3,6 0,52	3,8 0,55		4,9 0,47	10,5 0,45	11 0,48	
Aldéhyde du DEG { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	0,48 0,44		0,85 0,35	1,1 0,40		1,9 0,28	2,1 0,30	2,2 0,32	2,4 0,34		2,8 0,27	5,8 0,25	6,2 0,27	
Formal { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G	0,35 0,3		0,7 0,25	0,9 0,32		0,9 0,13	1,1 0,15	1,3 0,18	1,4 0,2		1,6 0,15	2,3 0,1	3,5 0,15	
Aldéhyde du TEG { V ·10 <sup>6</sup> [mol ·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ] G							7,0 1,0		8,7 1,25		9,5 0,9	18,5 0,8	23 1,0	

Tableau 2. Valeurs de l'exposant  $x$  de la loi:  $V = k \cdot I^x$  pour les divers produits d'oxydation du TEG

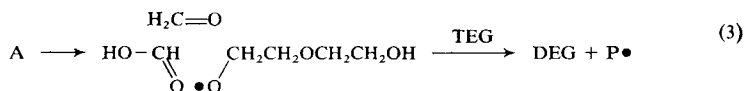
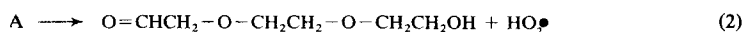
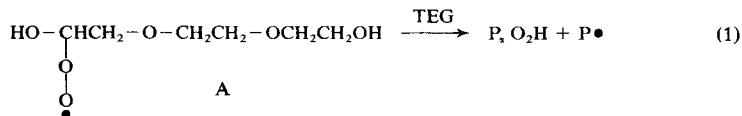
$[\text{TEG}] \cdot 10^2 [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	3	6
Formaldéhyde	$x = 0,81$	$x = 0,80$
Monoformiate de glycol	$x = 0,9$	$x = 0,9$
Ethylèneglycol	$x = 0,72$	$x = 0,68$
Diformiate de glycol	$x = 0,76$	$x = 0,75$
Glycolaldéhyde	$x = 0,90$	$x = 0,88$
Monoformiate de DEG	$x = 0,88$	$x = 0,86$
Diéthylèneglycol	$x = 0,55$	$x = 0,54$
Aldéhyde du DEG	$x = 0,86$	$x = 0,85$
Formals	$x = 0,65$	$x = 0,66$
Aldéhyde du TEG	$x = 0,79$	$x = 0,78$
Hydroperoxydes du TEG	$x = 0,83$	—

III. *Elaboration du schéma réactionnel*1. *Produits expliqués par les mécanismes de l'autoxydation du DEG*

L'attaque des 3 sites méthyléniques de la molécule de TEG par les radicaux  $\text{HO}\cdot$  entraîne, après peroxydation, la formation de 3 types de radicaux peroxy ( $A = \text{P}_\alpha\text{O}_2\cdot$ ,  $B = \text{P}_\beta\text{O}_2\cdot$ ,  $C = \text{P}_\delta\text{O}_2\cdot$ ): en position  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\delta$  par rapport à la fonction hydroxyle terminale. L'évolution de ces radicaux, selon les mécanismes que nous avons proposés dans le cas du DEG<sup>1)</sup>, permet d'expliquer la formation de tous les produits primaires d'oxydation du TEG, à l'exception du diformiate de glycol:

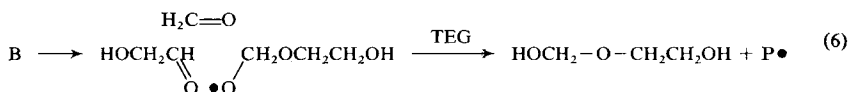
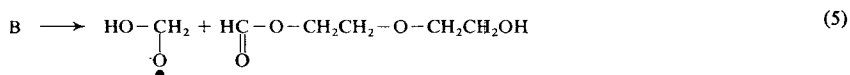
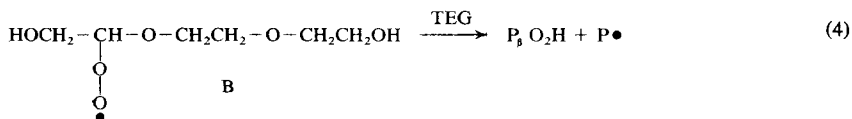
a. Radicaux  $\text{P}_\alpha\text{O}_2\cdot$ 

Ces radicaux peuvent disparaître par 3 réactions compétitives: hydroperoxydation (réaction (1)) suivie de la décomposition de l' $\alpha$ -hydroxyhydroperoxyde avec production d'aldéhyde du TEG et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , décomposition sans coupure de la molécule (réaction (2)) et décomposition monomoléculaire selon le mécanisme à 6 centres du type I (réaction (3)).

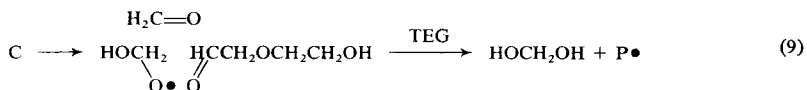
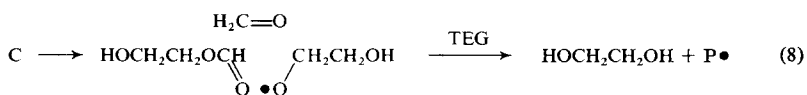
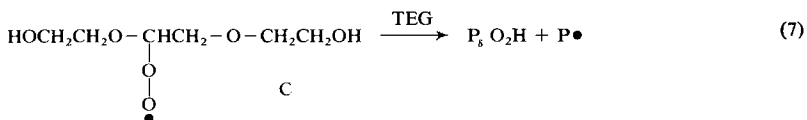


b. Radicaux  $P_6O_2^\bullet$ 

Ces radicaux peuvent être consommés par 3 réactions compétitives : hydroperoxydation (réaction (4)), décomposition monomoléculaire selon un mécanisme à 4 centres (réaction (5)) ou un mécanisme à 6 centres du type II (réaction (6)).


 c. Radicaux  $P_8O_2^\bullet$ 

Par analogie, ces radicaux peuvent subir les 3 réactions : hydroperoxydation (réaction (7)), décomposition monomoléculaire selon un mécanisme à 6 centres du type I (réaction (8)) ou du type II (réaction (9)).



## d. Les réactions de terminaison

Les réactions de terminaison des chaînes d'oxydation sont assurées par dismutation, croisée ou non, des 4 types de radicaux alcoxydes libérés par les réactions de décomposition des  $PO_2^\bullet$ . Tous les produits résultant de ces réactions se forment aussi par d'autres réactions : ceci explique qu'aucun d'entr'eux n'a une cinétique de formation proportionnelle au débit de dose I.

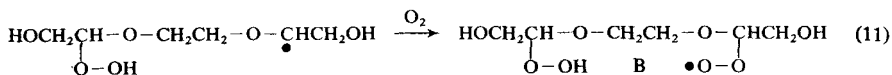
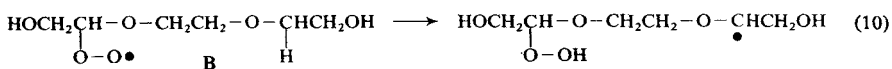
D'après ce schéma, la fonction formol identifiée par analyse chimique serait portée par l'hémiformal résultant de la propagation de l'autoxydation du TEG par les radicaux  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$  libérés par la décomposition des radicaux  $\text{P}_\beta\text{O}_2\cdot$  suivant le mécanisme à 6 centres du type II (réaction (6)). L'absence de formals dans les produits d'oxydation du DEG s'expliquerait alors par le simple fait que la molécule de DEG est trop courte pour que cette même réaction conduise à un radical autre que  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$ .

Cette interprétation s'appuie aussi sur le fait que des essais témoins nous ont permis de vérifier que, dans les conditions où les expériences radio-induites ont été réalisées, les réactions parasites de fixation du formaldéhyde sur les groupes hydroxyles des alcools et hydroperoxydes sont trop défavorisées pour qu'elles puissent être responsables de la production des formals qui a été prouvée par dosage chimique. Ceci est également prouvé par l'absence de formals dans les solutions aqueuses de DEG irradiées bien que des fonctions alcools, des hydroperoxydes et du formaldéhyde soient présents.

## 2. Production du diformiate de glycol

L'absence de période d'induction dans la cinétique d'accumulation du diformiate de glycol exclut la possibilité d'interpréter sa formation à partir de deux attaques indépendantes d'une même molécule. Il faut donc admettre que ce produit résulte de deux coupures rapprochées consécutives à une seule attaque primaire.

Cette remarque nous a conduit à envisager, comme première étape, l'arrachement intramoléculaire d'hydrogène par le radical B (WIBAUT et STRANG<sup>2</sup>), RUST et COLAMER<sup>3,4</sup>), avec production d'un nouveau radical B sur la molécule considérée :

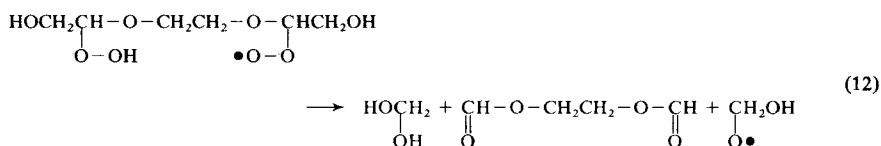


L'étude de l'autoxydation du DEG a fourni la preuve que les hydroperoxydes du type  $\text{P}_\beta\text{O}_2\text{H}$  sont stables dans les conditions où les expériences sont réalisées. Il ne serait donc pas possible d'interpréter la production du diformiate de glycol par la décomposition de l'hydroperoxyde  $\text{P}_\beta\text{O}_2\text{H}$ , produit par la réaction (10) puis de l'hydroperoxyde de même nature qui résulterait de la propagation de l'autoxydation par le radical

B produit par la réaction (11). Cette conclusion traduit le fait que le groupe hydroperoxyde terminal en position  $\beta$  par rapport au carbone porteur de la liaison hydroperoxyde ne doit pas intervenir dans la production du diformiate de glycol. Elle est confirmée par l'étude de l'autoxydation des polyoxyéthylènes  $\alpha,\omega$ -glycol de degré de polymérisation élevé<sup>5,6)</sup> qui a en effet montré que le diformiate de glycol reste un produit important de la dégradation des macromolécules bien que la probabilité des réactions au voisinage des extrémités soit alors devenue négligeable.

Il nous semble donc nécessaire d'admettre que la production du diformiate de glycol résulte d'une réaction intramoléculaire, restant à élucider, entre les deux groupes fonctionnels, hydroperoxyde et radical peroxy, portés par les molécules après la réaction (11).

L'absence de réactions en chaîne branchée ayant été prouvée par l'étude cinétique de l'autoxydation du TEG, nous pouvons préciser que la réaction considérée ne peut conduire qu'à un seul radical propagateur. De ce fait, nous sommes amenés à en écrire le bilan de la façon suivante :



Deux renseignements étayent cette proposition :

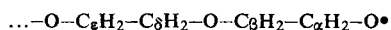
On sait, par l'étude de l'autoxydation du DEG<sup>1)</sup>, que le radical B peut se décomposer selon un mécanisme avec état de transition à 4 centres libérant un radical  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}\bullet$ . Cette réaction, au cours de l'autoxydation du TEG, permet aussi d'expliquer la production du monoformiate de DEG (réaction (5)).

Dans la prochaine publication<sup>7)</sup>, nous montrerons que la décomposition thermique des hydroperoxydes du polyoxyéthylène à 80°C conduit à des coupures des macromolécules avec production d'ester formique mais sans amorçage des réactions d'autoxydation. Ceci prouve que la proportion de radicaux échappant à l'effet de cage est négligeable.

### 3. Réactions intramoléculaires des radicaux alcoyles

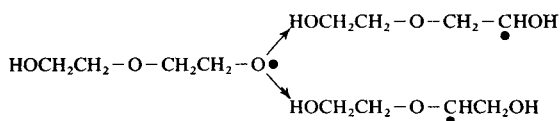
Nous avons pu déduire de l'étude de l'autoxydation du DEG<sup>1)</sup> que la formation de la plupart des produits légers de la dégradation oxydante des polyoxyéthylènes au cours de leur autoxydation à 25°C devait être

explicable à partir de réactions intramoléculaires d'arrachement d'hydrogène par des radicaux alcoxyles primaires



libérés par une première coupure due à la décomposition monomoléculaire de radicaux peroxydes secondaires formés sur les macromolécules. L'arrachement intramoléculaire d'hydrogène par ces radicaux conduit en effet aux divers types de radicaux peroxydes  $\text{P}_\alpha\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{P}_\beta\text{O}_2^\bullet\dots$  définis par A, B, ... et étudiés dans nos travaux.

Ces réactions peuvent déjà être envisagées pour le TEG, notamment à partir du radical alcoxyde  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}\bullet$  libéré lors de la décomposition d'un radical A (réaction (3)). L'arrachement intramoléculaire d'un atome d'hydrogène par ce radical alcoxyde (HOWARD et INGOLD<sup>8)</sup>) peut alors conduire à deux types de radicaux : ceux qui sont produits au cours de l'autoxydation du DEG<sup>1)</sup>:



Après peroxydation, l'évolution de ces radicaux entraîne donc la formation, avec des cinétiques d'accumulation proportionnelles à  $\text{I}^{1/2}$ , de tous les produits qui ont été caractérisés lors de l'autoxydation du DEG : aldéhyde du DEG, aldéhyde et acide formiques, monoformiate de glycol, éthylèneglycol, glycolaldéhyde.

Nous avons effectivement retrouvé tous ces produits dans les solutions de TEG irradiées. Mais leurs cinétiques d'accumulation sont proportionnelles à  $\text{I}^x$  avec  $0,5 < x < 1$ , ce qui prouve qu'ils résultent aussi des réactions de décomposition des radicaux A, B et C décrites précédemment.

#### 4. Calcul cinétique

L'écriture du schéma réactionnel complet de l'autoxydation radio-induite du TEG ne paraît pas s'imposer ici. Elle impliquerait en effet l'énumération d'une quarantaine de réactions<sup>5)</sup>, toutes calquées sur celles que nous avons proposées dans l'étude du DEG<sup>1)</sup>. Les réactions nouvelles introduites dans ce schéma sont les réactions intramoléculaires des radicaux peroxydes qui aboutissent à la production du diformiate de glycol (réaction (10), (11) et (12)) et des radicaux alcoxydes qui viennent d'être décrites.



Le calcul cinétique<sup>5)</sup>, effectué comme dans le cas du DEG<sup>1)</sup>, montre que les vitesses de formation des divers produits d'oxydation du TEG, déterminées à partir des concentrations stationnaires des radicaux peroxydes et alcoxydes, sont toutes de la forme :

$$V = A \cdot I + B \cdot I^{1/2}$$

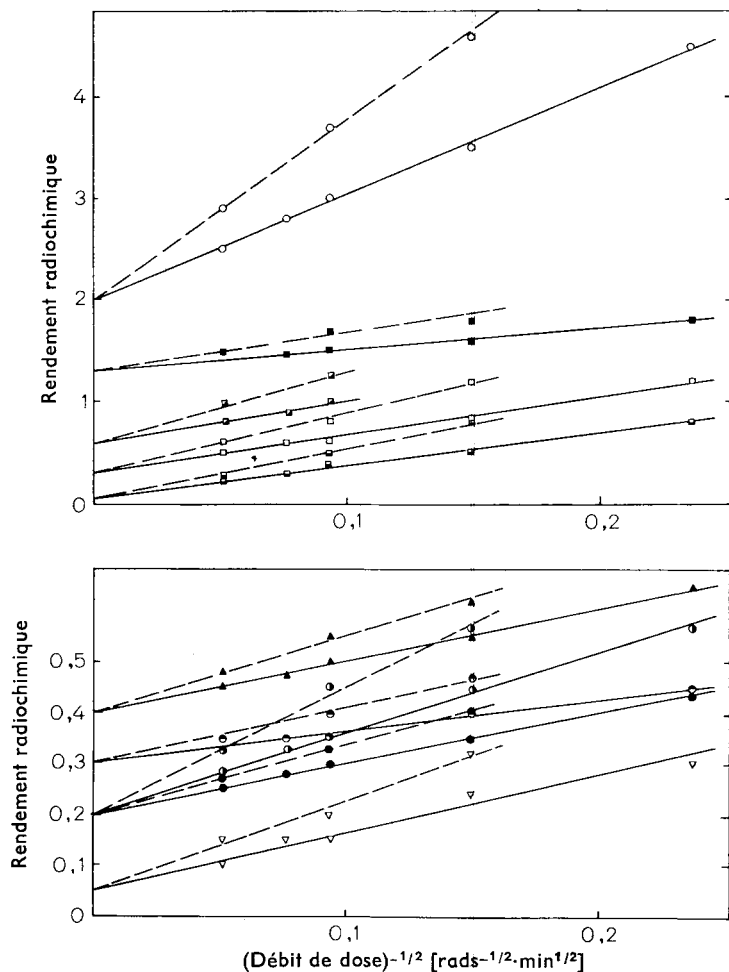


Fig. 2. Variation des rendements radiochimiques des produits d'oxydation du TEG en fonction de l'inverse de la racine carrée du débit de dose. —:  $[TEG] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; ---:  $[TEG] = 6 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .  $\circ$  aldéhyde formique;  $\blacksquare$  monoformiate de glycol;  $\blacksquare$  aldéhyde du TEG;  $\square$  éthylèneglycol;  $\blacksquare$  diéthylèneglycol.  $\blacktriangle$  glycolaldéhyde;  $\bullet$  monoformiate de DEG;  $\odot$  aldéhyde formique;  $\bullet$  diformiate de glycol;  $\bullet$  aldéhyde du DEG;  $\nabla$  formals

Il s'en suit que l'expression théorique des rendements radiochimiques peut s'écrire :

$$G = K V/I = \alpha + \beta I^{-1/2}$$

où  $K$  est un facteur de normation<sup>1)</sup>.

Le terme  $\alpha$  traduit l'importance des réactions de terminaison et le terme  $\beta$  celle des réactions de propagation des chaînes d'oxydation.

La Fig. 2, qui représente les variations des rendements des divers produits en fonction de  $I^{-1/2}$ , montre que les résultats expérimentaux obéissent effectivement à des lois de ce type.

#### IV. Discussion des résultats

La discussion du schéma proposé se fera de manière étroitement similaire à celle qui a été détaillée dans l'étude de l'autoxydation radio-induite du DEG<sup>1)</sup>.

##### 1. Effet de la concentration en TEG

On voit sur le Tableau 3 et la Fig. 3 que les valeurs des termes  $\alpha$  sont indépendantes de la concentration [TEG] et que celles des termes  $\beta$  varient linéairement avec [TEG], comme dans le cas du DEG. Le schéma cinétique rend compte de ces résultats en confirmant que la concentration en soluté était suffisante pour que tous les radicaux amorceurs soient captés.

Tableau 3. Valeurs des termes  $\alpha$  et  $\beta$  de la loi:  $G = \alpha + \beta \cdot I^{-1/2}$  pour les divers produits d'oxydation du TEG

[TEG] · 10 <sup>2</sup> [g · cm <sup>3</sup> ]	$\alpha$	$\beta$			
	2 à 6	2	3	4	6
Aldéhyde formique	2,0	8,2	10,5	12,7	17,7
Monoformiate de glycol	1,3	1,7	2,2	2,7	3,8
Diformiate de glycol	0,2	1,2	1,6	1,8	2,5
Ethylèneglycol	0,3	3,0	3,7	4,5	5,8
Monoformiate du DEG	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Diéthylèneglycol	0,05	2,5	3,0	3,5	5,0
Glycolaldéhyde	0,4	0,8	1,0	1,2	1,5
Aldéhyde du DEG	0,2	0,8	1,0	1,2	1,7
Formals	0,05	0,9	1,1	1,4	1,7
Aldéhyde du TEG	0,6		4		7

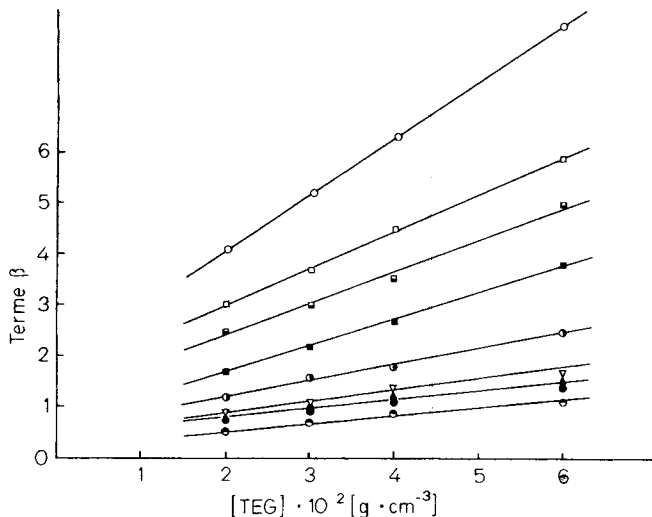


Fig. 3. Variation des termes  $\beta$  de la loi:  $G = \alpha + \beta \cdot I^{-1/2}$  en fonction de la concentration en TEG.  $\circ$  aldéhyde formique;  $\square$  éthylèneglycol;  $\blacksquare$  diéthylèneglycol;  $\blacksquare$  monoformiate de glycol;  $\circ$  diformiate de glycol;  $\nabla$  formals;  $\blacktriangle$  glycolaldéhyde;  $\bullet$  aldéhyde du DEG;  $\bullet$  monoformiate de DEG

## 2. Rendements des réactions d'amorçage et de terminaison

Pour vérifier que seuls les radicaux  $\text{HO}\cdot$  amorcent les chaînes d'oxydation du soluté, il faut prouver que le rendement des réactions de terminaison est égal au rendement en radicaux  $\text{HO}\cdot$  de la radiolyse de l'eau:  $G_{\text{OH}} \simeq 2,7$  (HAISSINSKY<sup>9</sup>, BIELSKI et ALLEN<sup>10</sup>).

L'expression théorique de  $G_{\text{OH}}$  déduite du calcul cinétique s'écrit<sup>5</sup>):

$$G_{\text{OH}} = \alpha_{\text{monoformiate de glycol}} - \alpha_{\text{formals}} + \alpha_{\text{aldéhyde du DEG}} - \alpha_{\text{DEG}} \\ + \alpha_{\text{glycolaldéhyde}} - \alpha_{\text{glycol}} + \alpha_{\text{monoformiate de DEG}} \\ + \alpha_{\text{diformiate de glycol}} + 2\alpha_{\text{DEG}} + \alpha_{\text{aldéhyde du TEG}}$$

En remplaçant tous les termes  $\alpha$  par leurs valeurs, on obtient  $G_{\text{OH}} = 2,7 \pm 0,2$ . Ce résultat permet de conclure que le radical  $\text{HO}\cdot$  est bien la seule espèce responsable de l'amorçage des réactions d'autoxydation du TEG en solution aqueuse. Comme dans le cas de l'autoxydation radio-induite du DEG<sup>1</sup>), cette conclusion a été confirmée par une étude réalisée en présence de capteurs sélectifs de radicaux  $\text{HO}\cdot$  (ions  $\text{Br}^-$ ) et de radicaux  $\text{HO}_2\cdot$  (ions  $\text{Cu}^{2+}$ ).

### 3. *Compétition entre les divers modes de décomposition des radicaux peroxydes*

L'examen des valeurs des termes  $\alpha$  relatifs aux divers produits d'oxydation permet de déterminer l'importance relative des réactions compétitives de décomposition monomoléculaire de chaque type de radicaux  $\text{PO}_2^\bullet$ .

Les radicaux A disparaissent avec production d'aldéhyde du TEG (réaction (2)) ou d'acide formique par décomposition selon le mécanisme à 6 centres du type I (réaction (3)). La valeur du rapport  $k_2/k_3 = 4$  montre que la première réaction est favorisée à 80 %.

La compétition entre les 3 réactions de décomposition des radicaux B s'établit dans les rapports suivants :

50 % selon le mécanisme à 4 centres avec production de monoformiate de DEG (réaction (5)),

17 % selon le mécanisme à 6 centres du type II avec production de glycolaldéhyde (réaction (6)),

33 % selon le mécanisme aboutissant à la production de diformiate de glycol par interaction intramoléculaire entre  $\text{P}_\beta\text{O}_2\text{H}$  et B (réaction (12)).

Les radicaux C peuvent se décomposer selon un mécanisme à 6 centres du type I avec production de monoformiate de glycol (réaction (8)) ou du type II avec formation d'aldéhyde du DEG (réaction (9)). La valeur du rapport  $k_8/k_9 = 8$  montre que la décomposition du type I est nettement favorisée par rapport à la décomposition du type II.

Ces résultats montrent que la compétition entre les divers mécanismes de décomposition monomoléculaire des radicaux peroxydes lors de l'autooxydation du TEG est analogue à celle qui avait été déduite de l'étude de l'autooxydation du DEG :

le mécanisme à 4 centres n'est observé que si l'établissement du mécanisme à 6 centres du type I est impossible,

quand les mécanismes à 6 centres du type I et du type II sont possibles, le premier est toujours prédominant.

### 4. *Réactivités relatives des radicaux $\text{OH}^\bullet$ envers les 3 sites méthyléniques du TEG*

On peut déterminer les probabilités d'attaque des 3 sites méthyléniques du TEG par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  à partir des sommes des valeurs des termes

$\alpha$  relatifs aux produits résultant de l'évolution de chaque type de radical peroxy :

$$\text{radicaux A : } \alpha_{\text{aldéhyde du TEG}} + 2\alpha_{\text{DEG}} = 0,7$$

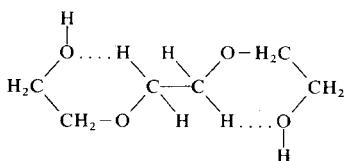
$$\begin{aligned} \text{radicaux B : } & \alpha_{\text{glycolaldéhyde}} - \alpha_{\text{glycol}} \\ & + \alpha_{\text{monoformiate de DEG}} \\ & + \alpha_{\text{diformiate de glycol}} = 0,6 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{radicaux C : } & \alpha_{\text{monoformiate de glycol}} - \alpha_{\text{formals}} \\ & + \alpha_{\text{aldéhyde du DEG}} - \alpha_{\text{DEG}} = 1,4 \end{aligned}$$

D'après ces résultats, 26 % des radicaux  $\text{HO}\cdot$  ont arraché un atome d'hydrogène fixé au carbone en  $\alpha$  de la fonction hydroxyle terminale, 22 % un hydrogène fixé à  $\text{C}_\beta$  et 52 % à  $\text{C}_\delta$ .

On retrouve ici la conclusion de l'étude du DEG qui était le manque de sélectivité des radicaux  $\text{HO}\cdot$  envers les groupes méthyléniques  $-\text{C}_\alpha\text{H}_2-$  de la fonction alcool et  $-\text{C}_\beta\text{H}_2-$  de la fonction éther.

Par contre, l'expérience prouve que la réactivité des atomes d'hydrogène portés par les carbones en  $\delta$  par rapport aux groupes hydroxyles terminaux est très différente de celle des atomes d'hydrogène portés par les carbones en  $\beta$ . Ce fait est remarquable puisque ces atomes d'hydrogène sont portés par des groupes méthyléniques fonctionnellement identiques : il pourrait être la conséquence de liaisons hydrogène intramoléculaires, selon le schéma :



### 5. Influence du degré de polymérisation sur l'attaque des extrémités de la molécule de TEG par $\text{HO}\cdot$

La probabilité de l'attaque du site méthylénique de la fonction alcool terminale par les radicaux  $\text{HO}\cdot$  diminue quand la masse moléculaire du soluté augmente. Elle passe de 40 % dans le cas du DEG à 26 % pour le TEG. On remarquera que la valeur 0,65 du rapport de ces grandeurs correspond à celle du rapport des degrés de polymérisation. Ce résultat permet de conclure que l'attaque des extrémités d'une macromolécule de polyoxyéthylène  $\alpha,\omega$ -glycol et ses conséquences doivent devenir rapidement négligeables quand le degré de polymérisation augmente. Cette conclusion sera vérifiée par l'étude de la dégradation oxydante du polyoxyéthylène<sup>7)</sup>.

## 6. Réactions intramoléculaires des radicaux alcoyles

L'incorporation des réactions intramoléculaires d'arrachement d'hydrogène par les radicaux alcoyles  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{CH}_2\text{--O}\cdot$  (page 146) dans le schéma réactionnel a permis d'expliquer pourquoi le terme  $\beta_{\text{glycol}}$  a toujours des valeurs expérimentales supérieures à celles du terme  $\beta_{\text{monoformiate de glycol}}$  (Tableau 3). En effet, si ces réactions étaient négligeables, les valeurs de ces termes devraient être égales puisque l'éthylène-glycol ne serait alors produit que par la réaction (8) de décomposition des radicaux C qui produit aussi le monoformiate de glycol.

On peut estimer l'importance de ces réactions intramoléculaires par rapport aux réactions intermoléculaires d'arrachement d'hydrogène par les mêmes radicaux alcoyles en comparant, en fonction de la concentration en TEG, la somme des valeurs expérimentales des termes  $\beta$  relatifs aux produits résultant des attaques intramoléculaires décrites ci-dessus à celle du terme  $\beta_{\text{diéthylèneglycol}}$  :

[TEG] · 10 <sup>2</sup> [g · cm <sup>-3</sup> ]	2	3	4	6
Réactions intramoléculaires	46 %	41 %	37 %	30 %
Réactions inter + intra				

## V. Conclusion

Comme dans le cas du diéthylèneglycol, l'expérience montre que l'auto-oxydation du triéthylèneglycol, amorcée par irradiation  $\gamma$  à 25 °C en solution aqueuse, est caractérisée par la compétition entre hydroperoxydation et dégradation oxydante. Les mécanismes réactionnels fondés sur la décomposition monomoléculaire de radicaux peroxydes permettent d'expliquer la formation de tous les produits d'oxydation du TEG, à l'exception de celle du diformiate de glycol. D'après les résultats cinétiques, ce dernier produit résulterait d'une attaque intramoléculaire par des radicaux peroxydes suivie de la décomposition du couple hydroperoxyde – radical peroxyde ainsi formé. D'autre part, la longueur des molécules de TEG est devenue suffisante pour que les réactions intramoléculaires des radicaux alcoyles produits par la dégradation deviennent possibles.

- <sup>1)</sup> C. DECKER et J. MARCHAL, *Makromol. Chem.* **166** (1973) 117.
- <sup>2)</sup> J. P. WIBAUT et S. STRANG, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. B* **54** (1951) 231.
- <sup>3)</sup> F. F. RUST et D. O. COLAMER, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1055.
- <sup>4)</sup> F. F. RUST, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4000.
- <sup>5)</sup> C. DECKER, Thèse d'Etat, Strasbourg, juin 1967.
- <sup>6)</sup> C. DECKER et J. MARCHAL, IUPAC, Budapest 1969, *Kinetic and Mechanism of Poly-reactions*, **5** (1969) 231, Preprint 11/17.
- <sup>7)</sup> C. DECKER et J. MARCHAL, *Makromol. Chem.* **166** (1973) 155.
- <sup>8)</sup> J. A. HOWARD et K. U. INGOLD, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3797.
- <sup>9)</sup> M. HAISSINSKY, *J. Chim. Phys.* **10** (1965) 1149.
- <sup>10)</sup> B. H. J. BIELSKI et A. O. ALLEN, *Intern. J. Radiat. Chem.* **1** (1969) 153.