

Polymérisation Radicalaire du Pentadiène-1,3. I. Copolymérisation des *Cis* et *Trans* Pentadiènes-1,3 avec l'Acrylonitrile. Détermination des Rapports de Réactivité.

A. PETIT et J. NEEL, *Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, C.N.R.S. - U.A. 4-494, 1 rue Grandville, 54042 Nancy Cédex, France*

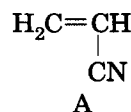
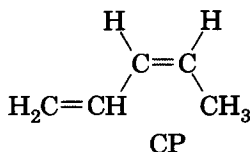
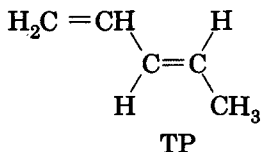
Synopsis

Cis (CP) and *trans* (TP) isomers of 1,3-pentadiene (piperylene) were homo and copolymerized with acrylonitrile (A) in bulk and emulsion, at 50°C, using azobisisobutyronitrile and potassium persulfate as free radical initiators. The *cis* isomer reacts more rapidly than the *trans* monomer. The copolymer compositions were determined from nitrogen analysis, 100-MHz ^1H -NMR and 25-MHz ^{13}C -NMR spectra. The results thus obtained show that both the bulk and emulsion processes yield copolymers characterized by a very similar composition. Data plotted according to the Kelen-Tüdös method indicate that the terminal-unit model is applicable to the piperylene-acrylonitrile system. Reactivity ratios for bulk copolymerization were as follows: $r_A = 0.079$, $r_{TP} = 0.114$, and $r_A = 0.033$, $r_{CP} = 0.188$. These values are very small and hence suggest a strong alternating tendency for acrylonitrile and 1,3-pentadiene in both comonomer systems. This latter conclusion is corroborated by the comparison of the NMR spectra of the synthesized copolymers with that of a standard alternating sample. The reactivity (Q) and electronegativity (e) of the 1,3-pentadiene isomers calculated from the reactivity ratios by the Alfrey-Price equations were $Q_{TP} = 0.56$, $e_{TP} = -0.97$ and $Q_{CP} = 1.215$, $e_{CP} = -1.055$ for *trans* and *cis* dienes, respectively.

1. INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la copolymérisation des diènes conjugués tels que le butadiène et l'isoprène¹⁻⁴ notamment avec le styrène et l'acrylonitrile en raison de l'importance industrielle de ces élastomères de synthèse. En revanche les résultats relatifs à la copolymérisation du pentadiène-1,3 ou pipérylène sont en nombre très limité.⁵⁻²⁰

Shkurenko et coll.¹⁹ ont montré que les copolymères du pipérylène avec l'acrylonitrile contenant une faible proportion de diène (5–10% en masse) étaient utilisables pour fabriquer des fibres douées de bonnes propriétés mécaniques. Leur contribution concerne principalement la copolymérisation, initiée par le persulfate de potassium, d'un mélange d'isomères *trans* (TP) et *cis* (CP) du pentadiène-1,3 (TP: 72.3%, CP: 26.5%) avec l'acrylonitrile (A) en solution dans le diméthylsulfoxyde.²⁰



Ces auteurs n'ont toutefois pas étudié séparément la copolymérisation de chacune des formes *cis* et *trans* du diène. Or, en se référant à ce qui a déjà été publié sur la question, on constate que, pour un même amorceur, l'homopolymérisation et la copolymérisation des deux diènes isomères CP et TP obéissent à des cinétiques sensiblement distinctes ce qui implique que le mécanisme de leur incorporation dans les chaînes croissantes est différent. Les microstructures qui en résultent sont suffisamment différenciées pour que les matériaux ainsi obtenus se particularisent par leurs propriétés.^{16,21-31} Dans le cas particulier où la réaction est amorcée par des radicaux libres, la réactivité du monomère *cis* est beaucoup plus élevée que celle de la forme *trans*.^{16,21,24,32}

Compte tenu de ces observations, nous nous sommes attachés à reprendre plus en détail l'étude de la copolymérisation radicalaire du couple de monomères acrylonitrile-pentadiène-1,3 en examinant le comportement spécifique de chacun des deux isomères *cis* et *trans* que nous avons homopolymérisés avec le nitrile acrylique en masse et en émulsion.

Ce mémoire rapporte les résultats que nous avons obtenus en déterminant les compositions des copolymères ainsi préparés, données à partir desquelles nous avons ensuite calculé les valeurs des rapports de réactivité caractérisant chacun des deux comonomères impliqués dans la réaction. Les échantillons examinés ont été analysés soit par voie chimique, soit en ayant recours à la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN ¹H et RMN ¹³C).

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Produits Utilisés

Les deux formes *cis* et *trans* du pipérylène ont été isolées par chromatographie préparative en phase gazeuse à partir d'un produit commercial d'origine pétrolochimique selon un protocole décrit antérieurement.³³ Les deux monomères ont été ensuite distillés sur hydrure de calcium et sous atmosphère inerte, puis conservés sous argon vers 0°C dans des récipients équipés de bouchons du type "Subaseal".³³ Juste avant utilisation, ils ont été redistillés sur paroi froide pour éliminer les oligomères éventuellement formés durant le stockage. Leur pureté, déterminée par chromatographie en phase gazeuse, était supérieure à 99.9% (colonne 5 m × 1/8 in. remplie de chromosorb P (60-80 mesh) imprégné de 20% de β, β'-oxydipropionitrile, température 45°C, débit de gaz vecteur (hélium) 30 mL/mn).

L'acrylonitrile (Aldrich, pureté > 99%) a été traité de façon similaire.

Le toluène et le *n*-hexane (Merck, qualité pour la spectroscopie) ont été distillés sous argon, après séchage par chauffage à reflux sur hydrure de calcium.

Le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (Merck) a été recristallisé deux fois dans le méthanol, séché sous vide à température ambiante et conservé vers -20°C.

Le persulfate de potassium (Fluka, pureté > 99%), le *n*-dodécylmercaptan (DDM) (Fluka, pureté > 97%), le dichlorure d'éthylaluminium (Merck, solution à 50% dans l'hexane) et le trichlorure de vanadyle (Fluka, pureté de l'ordre de 95%) ont été utilisés directement sans purification préalable.

L'eau employée pour effectuer les copolymérisations en émulsion a été, après désionisation, maintenue à reflux sur permanganate de potassium, puis distillée sous atmosphère d'argon.

La purification du dodécyl benzène sulfonate de sodium (DBSNa) ("K and K"), choisi comme agent tensioactif, a été conduite selon des conditions déjà décrites.³⁴

2.2 Techniques de Polymérisation

2.2.1 *En Masse*

Les homo- et copolymérisations ont été effectuées dans des ampoules cylindriques, de diamètre intérieur 14 mm, munies d'un barreau magnétique et fixées à une rampe de dégazage équipée de dispositifs permettant d'introduire les réactifs liquides sous atmosphère inerte.³⁵ Après avoir dégazé sous vide (10^{-4} mm de mercure) les tubes contenant l'azobisisobutyronitrile (introduit en quantité telle que la solution amorceur-comonomères ait un titre initial en AIBN correspondant à une fraction molaire de 0.002), les volumes convenables des deux monomères liquides étaient ajoutés, sous azote, à l'aide de seringues hypodermiques. Les mélanges ainsi obtenus occupaient un volume compris entre 8 et 10 mL. Ils étaient ensuite soigneusement dégazés par une succession de cycles "congélation-pompage-fusion" et les ampoules, scellées sous vide, étaient finalement placées dans un thermostat réglé à $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Une agitation magnétique assurait l'homogénéité du milieu réactionnel. Les polymérisations ainsi déclenchées étaient poursuivies jusqu'à ce que le taux de conversion atteigne approximativement 10%.

Les polymères formés étaient isolés par précipitation et lavage dans le méthanol puis séchés sous vide, à 50°C , jusqu'à poids constant. Afin d'en éliminer toute fraction de type microgel, ces produits bruts étaient redissous dans le chloroforme et leur solution était filtrée à travers une membrane microporeuse (Sartorius $0.2 \mu\text{m}$). Une nouvelle précipitation par le méthanol, suivie d'un séchage reproduit dans les conditions déjà décrites, permettait d'extraire l'échantillon purifié qui allait faire ensuite l'objet des études ultérieures.

2.2.2 *En Emulsion*

Dans ce cas, les expériences ont été réalisées dans des ampoules de diamètre intérieur 35 mm, munies d'un barreau magnétique. Après dégazage sous vide poussé ($\leq 10^{-4}$ mm de mercure), on introduisait successivement, selon la même technique que précédemment, la solution aqueuse de tensioactif (DBSNa), les monomères (volume total 8 à 10 mL), le régulateur de chaîne (DDM) en solution dans le méthanol et le persulfate de potassium (initiateur) dissous dans l'eau. Les proportions pondérales des différents réactifs utilisés étaient fixées comme suit: monomères 100, eau 180, persulfate de potassium 0.3, DBSNa 5, DDM 0.5. Le mélange ainsi obtenu était gelé et les ampoules, scellées sous vide, étaient placées dans un bain thermostaté maintenu à $50 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Les polymères étaient isolés par coagulation dans une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, contenant de l'acide sulfurique à 10% (en poids). Ils étaient ensuite lavés abondamment à l'eau désionisée puis séchés, jusqu'à poids constant, sous vide à 50°C. Leur purification finale était assurée comme dans le cas précédent.

2.2.3 Copolymère Alterné de Référence

La copolymérisation a été conduite selon le protocole décrit par Furukawa et coll.³⁶ Dans une ampoule préalablement dégazée et purgée à l'azote, on introduit le toluène (10 mL) et l'acrylonitrile (6.6 mL). A ce mélange, refroidi vers -78°C, on ajoute successivement le dichlorure d'éthylaluminium [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$] et le trichlorure de vanadyle (VOCl_3) sous forme de solutions dans l'hexane, puis le *trans* pentadiène -1,3 (10 mL). Après avoir scellé l'ampoule sous vide, on poursuit la copolymérisation pendant 20 h à 0°C. Les proportions molaires des différents réactifs étaient: *trans* pipérylène/acrylonitrile = 1, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ /*trans* pipérylène = 5×10^{-2} , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2/\text{VOCl}_3 = 50$.

La copolymérisation est stoppée par addition de méthanol, puis le copolymère isolé et purifié de façon identique aux copolymères radicalaires. Le rendement était de 30% et la viscosité intrinsèque du copolymère égale à 110 mL/g.

2.3 Caractérisation des Copolymères

La composition chimique des copolymères pipérylène-acrylonitrile a été déterminée par trois méthodes: (a) microdosage de l'azote de l'acrylonitrile (les dosages ont été effectués par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.) (b) RMN ^1H sur un appareil Jeol PS 100 à 100 MHz. Les spectres ont été enregistrés, à 50°C, sur des échantillons dissous à la concentration de 0.1 g mL $^{-1}$ dans le chloroforme deutérié (CDCl_3) (c) RMN ^{13}C sur un appareil Jeol FX 100 fonctionnant à 25 MHz. Les mesures ont été effectuées, à température ambiante, sur des solutions dans le deutérochloroforme dont la concentration était comprise entre 0.1 et 0.2 g mL $^{-1}$. Les spectres ont été enregistrés en découplage "large bande" avec suppression de l'effet Overhauser dans les conditions suivantes: nombre de points échantillonnés 16 K, angle d'impulsion 90° (15 μs), largeur spectrale 5000 Hz, intervalle entre deux impulsions 15 s, nombre d'accumulations variables suivant la concentration des solutions.

Dans les deux cas (RMN ^1H et RMN ^{13}C), les déplacements chimiques ont été repérés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) et l'exploitation quantitative des spectres a été faite par intégration des pics de résonance.

Les viscosités intrinsèques ont été mesurées, à 25°C, sur des solutions chloroformiques avec un viscosimètre Ubbelohde.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Copolymérisation: Caractérisation Chimique des Copolymères

Dans les conditions expérimentales que nous nous sommes fixées, les réactions d'homo- et de copolymérisation ont conduit à la formation de

matériaux exempts de microgel. Tant que le copolymère ne contient pas plus de 52% de motifs acrylonitrile (A), il reste totalement soluble dans le benzène. Des échantillons encore plus riches en A peuvent être dissous dans le diméthylformamide ou le diméthylsulfoxyde. Quelle que soit leur composition, tous les produits obtenus se dissolvent dans le chloroforme.

La lecture du Tableau I montre que les isomères *cis* et *trans* du pentadiène -1,3 (CP et TP) ne polymérisent que difficilement sous l'action des radicaux libres, en particulier lorsque la réaction est effectuée en masse. Comme l'ont déjà signalé d'autres auteurs, le monomère *cis* est plus réactif que l'isomère *trans*.^{16,21,24,32} Cette différence de comportement, moins marquée lorsque l'on travaille sous haute pression,²¹ a été imputée à l'effet inhibiteur de dimères du pipérylène qui ne se forment qu'à partir du réactif *trans*.¹⁶ Les polymérisations conduites en émulsion sont beaucoup plus rapides que celles qui sont effectuées en masse.

Ces observations demeurent valables pour les copolymérisations. On constate en outre que les échantillons obtenus par incorporation du diène *trans* sont systématiquement plus riches (3 à 6%) en motifs acrylonitrile que ceux que l'on forme à partir de mélanges CP-A de même composition. Par ailleurs un mélange de monomères de composition donnée produit des enchaînements macromoléculaires dont la composition chimique moyenne est indépendante du procédé utilisé, masse ou émulsion, pour effectuer la copolymérisation. Ce type de comportement est en accord avec les observations faites sur le couple styrène-acrylonitrile.³⁷

Les viscosités intrinsèques des matériaux obtenus en masse sont relativement basses et, à composition équivalente en acrylonitrile leur valeur est légèrement supérieure pour les copolymères issus de l'isomère *cis*. Cette viscosité qui dépend à la fois de la fraction molaire en motifs acrylonitrile incorporés, de la microstructure des enchaînements et de la masse moléculaire, atteint une valeur maximale de l'ordre de 80 mL/g lorsque le taux d'incorporation en motifs acryliques est proche de 0.55 (Fig. 1).

3.2 Etude de la Composition des Copolymères par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (RMN ¹H).

On sait qu'un enchaînement polypentadiénique peut, selon les conditions dans lesquelles il se forme, contenir des proportions variables de segments qui diffèrent par leur structure chimique ou stéréochimique. Il est possible d'identifier et de doser ces diverses unités (1,4 *cis* et *trans*, 1,2 *cis* et *trans*, 3,4) en ayant recours à la spectrométrie infrarouge et à la résonance magnétique nucléaire.³⁸⁻⁴¹

Cette même incertitude existe aussi dans le cas des copolymères qui font l'objet de cette étude dans laquelle nous avons utilisé la RMN pour confirmer les résultats obtenus par voie chimique et recueillir éventuellement quelques informations complémentaires. Le dosage des différentes structures des motifs pentadiène-1,3 sera décrit dans un prochain mémoire.

A titre d'exemples, la Figure 2 rassemble les spectres de RMN ¹H à 100 MHz de l'homopolymère CP-E et des copolymères CPA-M2, CPA-M5 et CPA-M7 issus de réaction en masse. On y trouvera aussi, pour comparaison, le spectre du copolymère régulièrement alterné qui nous sert de référence.

Dans la région comprise entre 0.5 et 3 ppm, qui contient les signaux attribués aux protons paraffiniques, la résolution est médiocre. Les

TABLEAU I
Copolymérisation Radicalaire en Masse et en Emulsion des *Trans* et *Cis* Pentadiènes-1,3 avec l'Acrylonitrile^a

<i>Trans</i> pentadiène-1,3-acrylonitrile						<i>Cis</i> pentadiène-1,3-acrylonitrile					
Echantillon ^b	F_A^c	Temps de réaction en heures	conversion (% en poids)	$P_1(A)^d$	$[\eta]^e$ (mL/g)	Echantillon ^b	F_A^c	Temps de réaction en heures	conversion (% en poids)	$P_1(A)^d$	$[\eta]^e$ (mL/g)
TP-M	0	672	6.8	0	14.5	CP-M	0	624	13.7	0	22.7
TPA-M1	0.1	145	6.0	0.336	26.0	CPA-M1	0.1	113	10.1	0.277	30.2
TPA-M2	0.2	121.5	10.7	0.400	34.2	CPA-M2	0.2	83.5	13.0	0.373	41.0
TPA-M3	0.3	75	13.3	0.459	42.7	CPA-M3	0.3	61	14.1	0.404	47.5
TPA-M4	0.5	34	12.7	0.490	56.8	CPA-M4	0.5	25	11.9	0.465	61.3
TPA-M5	0.7	17.5	7.0	0.529	70.5	CPA-M5	0.7	13.5	9.7	0.496	74.0
TPA-M6	0.8	12	9.2	0.569	77.0	CPA-M6	0.8	12	10.0	0.512	80.3
TPA-M7	0.9	8.5	11.2	0.620	71.0	CPA-M7	0.9	8.5	8.7	0.580	79.0
TP-E	0	190	8.3	0	21.9	CP-E	0	73.5	40.0	0	60.9
TPA-E2	0.2	8	11.5	0.420	88.6	CPA-E2	0.2	4.5	13.2	0.335	75.5
TPA-E3	0.3	4.5	10.1	0.455	98.7	CPA-E3	0.3	3	12.0	0.388	84.5
TPA-E4	0.5	3.5	13.5	0.487	167.0	CPA-E4	0.5	2	10.8	0.468	134.0
TPA-E5	0.7	1.25	5.8	0.535	209.0	CPA-E5	0.7	1.5	10.3	0.506	300.0

^a Voir la section "techniques de polymérisation" pour les conditions expérimentales qui ne figurent pas dans le tableau.

^b TP-M à TPA-M7 et CP-M à CPA-M7 préparés en masse, TP-E à TPA-E5 et CP-E à CPA-E5 préparés en émulsion.

^c Fraction molaire en acrylonitrile dans le mélange initial.

^d Fraction molaire en acrylonitrile dans le copolymère, valeur obtenue par dosage de l'azote.

^e Viscosité intrinsèque mesurée, à 25° C, dans le chloroforme.

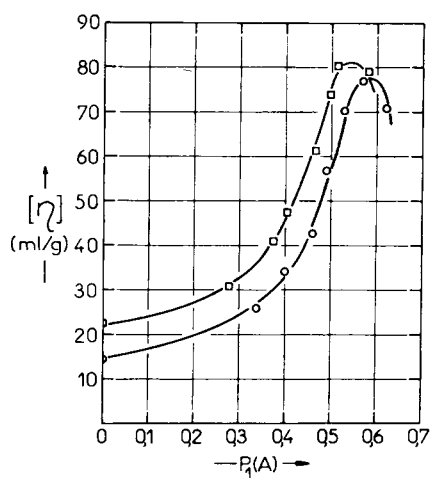


Fig. 1. Evolution de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des copolymères *cis* et *trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile, préparés en masse, en fonction du taux d'incorporation en acrylonitrile $P_1(A)$. (○) isomère *trans*, (□) isomère *cis*.

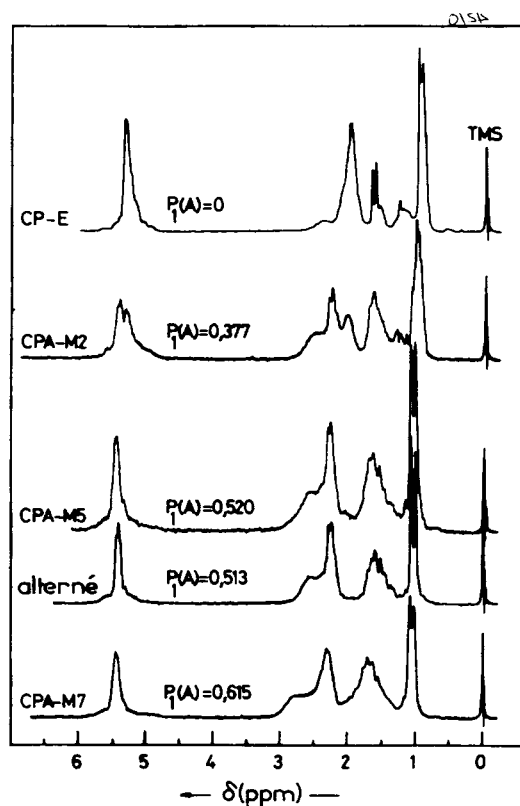


Fig. 2. Spectres RMN¹H à 100 MHz du poly(pentadiène-1,3) et de copolymères pentadiène-1,3-acrylonitrile. $P_1(A)$: Fraction molaire en motifs acrylonitrile calculée par l'éq. (1).

résonances dues aux protons appartenant aux segments méthyléniques et méthiniques contenus dans les résidus acrylonitrile interfèrent en effet avec celles qui caractérisent les protons appartenant aux unités pentadiéniques. Il n'est donc pas possible d'apprécier les proportions relatives des deux entités incorporées dans le copolymère examiné en comparant les intensités de deux pics bien séparés qui seraient respectivement associés à chacune des deux unités. En revanche, la composition chimique peut être estimée avec une assez bonne précision en comparant l'intensité cumulée (S_p) de l'ensemble des signaux d'origine paraffinique et celle (S_e) de l'ensemble des signaux centrés vers 5.5 ppm qui caractérisent les protons unis aux carbones trigonaux.

Dans la mesure où l'on admet que les copolymères étudiés ne contiennent que des unités pendiadiéniques incorporées en 1,4 ou en 1,2 (hypothèse vérifiée par spectrométrie infrarouge) et qu'ils sont exempts de cycles et de ponts, il existe une relation simple (1) entre le rapport expérimental $\rho = S_p/S_e$ et la proportion molaire $P_1(A)$ (notation reprise de Ito et Yamashita⁴²) des résidus acryliques incorporés dans le copolymère examiné. S_p est proportionnelle à $6[1 - P_1(A)] + 3P_1(A) = 6 - 3P_1(A)$; S_e est proportionnelle à $2[1 - P_1(A)] = 2 - 2P_1(A)$. Il en résulte que:

$$P_1(A) = \frac{6 - 2\rho}{3 - 2\rho} \quad (1)$$

Les valeurs de $P_1(A)$ obtenues par cette méthode sont rapportées dans le Tableau II. Elles sont en accord satisfaisant avec celles que l'on a déduit des résultats de l'analyse élémentaire. On constate toutefois que les premières sont systématiquement légèrement supérieures aux secondes, ce qui implique que les échantillons étudiés sont un peu moins insaturés que ne le laisserait supposer la structure qui leur a été attribuée. Dans la mesure où on le considérerait comme significatif, cet écart pourrait éventuellement être attribué à un début de pontage ou de cyclisation.

3.3 Etude de la Composition Chimique des Copolymères par Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone ^{13}C (RMN ^{13}C).

Les Figures 3 et 4 rassemblent les spectres de résonance magnétique du carbone ^{13}C qui, à 25 MHz, caractérisent le poly(pentadiène-1,3), le copolymère régulièrement alterné et quelques-uns des échantillons (CPA-M5 et CPA-M7) que nous avons synthétisés.

En se fondant sur ce qui est déjà connu sur les spectres de RMN ^{13}C des copolymères de diène et d'acrylonitrile,⁴³⁻⁴⁵ il est possible de distinguer quatre domaines de résonance. Les deux premiers (13–23 ppm et 23–44 ppm) correspondent respectivement aux carbones aliphatiques primaires (méthyliques) et substitués (méthyléniques et trisubstitués). Les deux autres (119–122.5 ppm et 122.5–141 ppm) contiennent les pics attribués aux carbones inclus dans les groupes nitrile et aux carbones trigonaux. La région du spectre comprise entre 119 et 122.5 ppm est plus particulièrement intéressante à examiner. En effet, la résonance des carbones appartenant aux fonctions nitrile est suffisamment sensible à l'environnement dans le-

TABLEAU II
Composition Chimique des Copolymères de Pentadiène-1,3 et d'Acrylonitrile Déterminée par Analyse Chimique et Résonance Magnétique Nucléaire

<i>Trans</i> pentadiène-1,3-acrylonitrile					<i>Cis</i> pentadiène-1,3-acrylonitrile					
$P_1(A)^b$					$P_1(A)^b$					
Echantillon ^a	Analyse chimique	RMN ¹³ C			Echantillon ^a	Analyse chimique	RMN ¹³ C			
		RMN ¹ H	Eq.(3) ^c	Eq.(2) ^d			Eq.(3) ^c	Eq.(2) ^d	Moyenne ^e	
TPA-M1	0.336	0.376	0.323	0.353	CPA-M1	0.277	0.328	0.283	0.296	0.289
TPA-M2	0.400	0.455	0.386	0.380	CPA-M2	0.373	0.377	0.375	0.360	0.367
TPA-M3	0.459	0.473	0.447	0.428	CPA-M3	0.404	0.431	0.394	0.401	0.397
TPA-M4	0.490	0.517	0.489	0.505	CPA-M4	0.465	0.477	0.457	0.457	0.457
TPA-M5	0.529	0.536	0.536	0.534	CPA-M5	0.496	0.520	0.513	0.509	0.506
TPA-M6	0.569	0.541	0.562	0.547	CPA-M6	0.512	0.553	0.548	0.540	0.544
TPA-M7	0.620	0.642	0.627	0.650	CPA-M7	0.580	0.615	0.609	0.626	0.617
TPA-E2	0.420	0.435			CPA-E2	0.335	0.375			
TPA-E3	0.455	0.480			CPA-E3	0.388	0.417			
TPA-E4	0.487	0.495			CPA-E4	0.468	0.472			
TPA-E5	0.535	0.539			CPA-E5	0.506	0.519			
Alterné	0.495	0.513	0.501	0.505						
				0.503						

^a TPA-M1 à TPA-M7 et CPA-M1 à CPA-M7 préparés en masse; TPA-E2 à TPA-E5 et CPA-E2 à CPA-E5 préparés en émulsion.

^b Fraction molaire en acrylonitrile dans les copolymères.

^c Valeur obtenue par l'équation (3).

^d Valeur obtenue par l'équation (2).

^e Moyenne des valeurs (c) et (d).

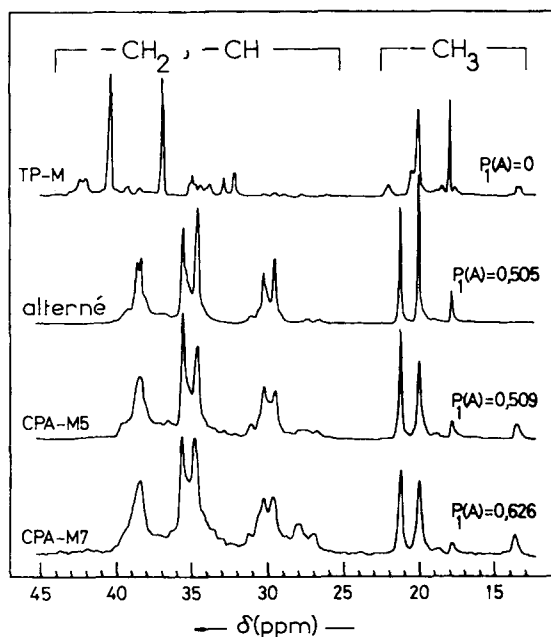


Fig. 3. Spectres RMN ^{13}C à 25 MHz du poly(pentadiène-1,3) et de copolymères pentadiène-1,3-acrylonitrile. Domaine de résonance des protons paraffiniques. $P_1(\text{A})$: Fraction molaire en motifs acrylonitrile calculée par l'éq. (2).

quel elles se trouvent pour que l'on puisse parfois distinguer nettement un triple signal (voir, par exemple, le tracé CPA-M7 sur la Fig. 4) dont les composantes sont situées à 119.4, 120.7, et 121.8 ppm. Cette observation, déjà rapportée sur les copolymères de l'acrylonitrile,⁴³⁻⁴⁸ a été interprétée en envisageant l'existence des trois triades potentielles A—A—A, A—A—P ou P—A—A et P—A—P. Ce phénomène permettrait donc d'évaluer les fréquences respectives de ces trois séquences et de confronter les résultats ainsi obtenus aux prévisions faites à partir des valeurs trouvées par les rapports de réactivité.⁴²

Il est clair que l'on peut aussi utiliser les spectres de RMN ^{13}C pour déterminer la composition des copolymères examinés. Le plus grand nombre d'informations contenues dans ces tracés offre deux voies pour y parvenir.

La première consiste à comparer les intensités S_{CH_3} et $S_{\text{CH}_2+\text{CH}}$ des signaux respectivement attribués aux carbones primaires ($-\text{CH}_3$) et aux carbones aliphatiques substitués ($-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}$). S_{CH_3} est proportionnelle à $1 - P_1(\text{A})$; $S_{(\text{CH}_2+\text{CH})}$ est proportionnelle à 2. Si l'on note ρ' le rapport expérimental $S_{\text{CH}_3}/S_{(\text{CH}_2+\text{CH})}$, il vient: $\rho' = \frac{1 - P_1(\text{A})}{2}$, d'où:

$$P_1(\text{A}) = 1 - 2\rho' \quad (2)$$

On peut aussi se référer au paramètre expérimental ρ'' défini par le rapport S_n/S'_e des amplitudes de résonance caractérisant les carbones trigonaux (S'_e) et ceux qui sont contenus dans les groupes nitrile (S_n). S_n est

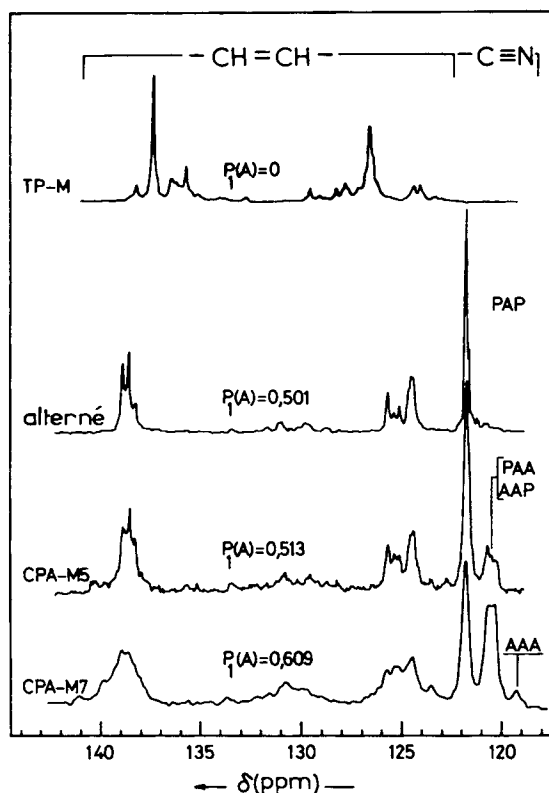


Fig. 4. Spectres RMN¹³C à 25 MHz du poly(pentadiène-1,3) et de copolymères pentadiène-1,3-acrylonitrile. Domaine de résonance des carbones insaturés. $P_1(A)$: Fraction molaire en motifs acrylonitrile calculée par l'éq. (3). AAA, AAP, PAA, et PAP triades à motif central acrylonitrile.

proportionnelle à $P_1(A)$; S'_e est proportionnelle à $2[1 - P_1(A)]$. Il en résulte:

$$p'' = \frac{P_1(A)}{2[1 - P_1(A)]} \text{ d'où } P_1(A) = \frac{2p''}{1 + 2p''} \quad (3)$$

Les deux procédés conduisent à des résultats très voisins qui ont été regroupés sur le Tableau II afin d'en permettre la comparaison avec les valeurs précédemment obtenues par microdosage de l'azote et par RMN du proton.

3.4. Evaluation des Rapports de Réactivité.

D'après la théorie de Mayo-Lewis,⁴⁹ la composition chimique du copolymère qui se forme instantanément quand les concentrations des deux monomères A et P sont respectivement égales à (A) et (P) s'exprime par le rapport:

$$\frac{d(A)}{d(P)} = \frac{r_A \frac{(A)}{(P)} + 1}{r_P \frac{(P)}{(A)} + 1} \quad (4)$$

Dans cette expression, les paramètres r_A et r_P , usuellement désignés sous le nom de rapports de réactivité, traduisent l'amplitude de l'effet terminal en décrivant l'aptitude d'une extrémité radicalaire $\sim A\cdot$ ou $\sim P\cdot$ à réagir préférentiellement avec l'un ou l'autre des monomères A ou P.

Ces rapports peuvent être évalués expérimentalement en comparant la composition du copolymère formé à celle du mélange générateur qui lui a donné naissance. A cette fin, on utilise une équation dérivée de (4) et dont la forme est linéaire en r_A et r_P , telle que la relation (5) proposée par Kelen-Tüdös⁵⁰:

$$\eta = \xi r_A - \frac{1 - \xi}{\alpha} r_P \quad \text{où} \quad (5)$$

$$\eta = \frac{x(y - 1)}{\alpha y + x^2}, \quad \xi = \frac{x^2}{\alpha y + x^2}, \quad x = \frac{(A)}{(P)}, \quad y = \frac{d(A)}{d(P)}$$

α étant une constante positive arbitraire dont la valeur est généralement choisie égale à

$$\alpha = \left[\left(\frac{x^2}{y} \right)_M \left(\frac{x^2}{y} \right)_m \right]^{0.5}$$

expression dont les deux facteurs sont respectivement égaux aux valeurs maximale et minimale du rapport x^2/y .

D'autres anamorphoses linéaires en r_A et r_P ont été préconisées, en particulier celle, plus simple, qui a été donnée par Fineman-Ross.⁵¹ Sur cette dernière, la formule de Kelen-Tüdös, que nous avons utilisée, présente l'avantage de conduire à une représentation graphique où les pointés expérimentaux sont très régulièrement répartis sur tout l'intervalle de variation de ξ , c'est-à-dire de 0 à 1. Le diagramme obtenu permet donc d'apprécier pleinement la linéarité de cette distribution et de s'assurer, par là même, que l'incorporation des deux monomères est bien déterminée par le seul "effet terminal."

En traitant par ce procédé les résultats analytiques obtenus par microdosage de l'azote, nous avons effectivement abouti à des tracés rectilignes (Fig. 5 et 6) qui ont pu être très exactement positionnés (facteur de corrélation proche de l'unité) par la méthode des moindres carrés. La même opération a pu être ensuite reproduite à partir des données expérimentales fournies par la RMN¹H et la RMN¹³C (compositions moyennes indiquées dans le Tableau II). Il nous a été ainsi possible de déterminer les trois rapports de réactivité r_A , r_{TP} , et r_{CP} et les résultats trouvés ont été rassemblés dans le Tableau III.

Même si une légère incertitude demeure sur les valeurs absolues de ces rapports le strict alignement des diagrammes de Kelen-Tüdös montre que la copolymérisation de l'acrylonitrile avec l'un ou l'autre des isomères *cis* et *trans* du pentadiène-1,3 est uniquement déterminé par "l'effet terminal".⁴⁹ En particulier, si l'on considère comme exactes les valeurs de r_A ,

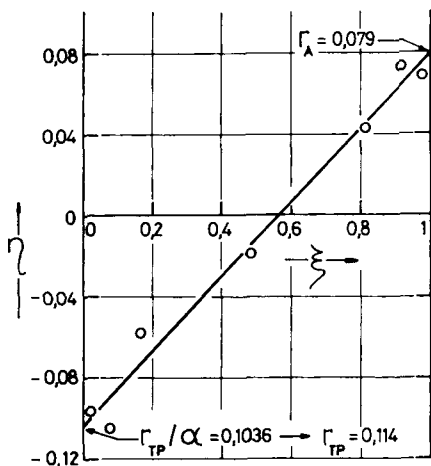


Fig. 5. Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation en masse du couple *trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile. Composition des copolymères déterminée par dosage de l'azote. Constante de l'éq. (5): $\alpha = 1.1005$.

r_{TP} , et r_{CP} déterminées à partir des données fournies par la microanalyse de l'azote, on est conduit à prévoir, en appliquant la relation (4), des courbes d'incorporation théoriques [$P_1(A) = f(F_A)$] sur lesquelles se superposent très exactement les relevés expérimentaux (Fig. 7 et 8). Ces tracés mettent en évidence l'existence d'une concentration azéotropique pour laquelle le copolymère formé a la même composition que le mélange générateur. Exprimée en fraction molaire en acrylonitrile, cette concentration particulière $P_1(A)_{az}$ correspond à une composition proche de l'équimolécularité bien qu'elle diffère légèrement selon que le comonomère est le pentadiène-1,3 *trans* ou *cis*. Pentadiène-1,3 (*trans*) $P_1(A)_{az} = 0.490$ (Fig. 7); Pentadiène-1,3 (*cis*) $P_1(A)_{az} = 0.456$ (Fig. 8).

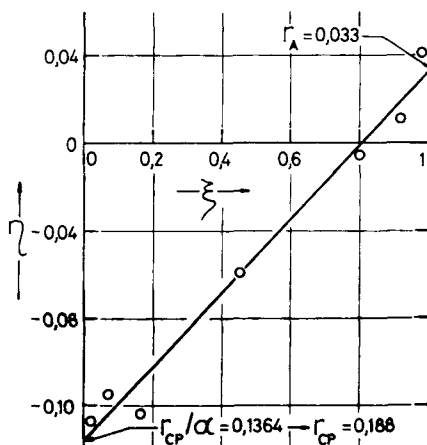


Fig. 6. Diagramme de Kelen-Tüdös pour la copolymérisation en masse du couple *cis* pentadiène-1,3-acrylonitrile. Composition des copolymères déterminée par dosage de l'azote. Constante de l'éq. (5): $\alpha = 1.3748$.

TABLEAU III

Rapports de Réactivité Associés aux Couples *Trans* Pentadiène-1,3-acrylonitrile et *Cis* Pentadiène-1,3-Acrylonitrile Copolymérisés en Masse. Détermination Effectuée selon la Méthode de Kelen-Tüdös

Couple de monomères	Méthode d'analyse des échantillons		
	Analyse chimique	RMN ^1H	RMN $^{13}\text{C}^d$
TP-A ^a	$r_A = 0.079$	$r_A = 0.078$	$r_A = 0.085$
	$r_{TP} = 0.114$	$r_{TP} = 0.060$	$r_{TP} = 0.132$
	$f^c = 0.991$	$f^c = 0.957$	$f^c = 0.982$
CP-A ^b	$r_A = 0.033$	$r_A = 0.066$	$r_A = 0.056$
	$r_{CP} = 0.188$	$r_{CP} = 0.147$	$r_{CP} = 0.198$
	$f^c = 0.990$	$f^c = 0.986$	$f^c = 0.976$

^a *Trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile.

^b *Cis* pentadiène-1,3-acrylonitrile.

^c Facteur de corrélation.

^d Résultats obtenus en utilisant la moyenne des valeurs $P_1(A)$ déterminées selon les relations (2) et (3) [voir (e), Tableau II].

En revanche, il apparaît que les courbes d'incorporation et par conséquent les rapports de réactivité restent pratiquement inchangés quand on opère en masse puis en émulsion (Fig. 7 et 8). Le passage de la première à la seconde de ces deux techniques se traduit seulement par une accélération du processus réactionnel et une augmentation de la viscosité intrinsèque des copolymères (Tableau I).

Quels que soient les couples de valeurs r_A et r_P choisis dans le Tableau III, on constate que les deux rapports de réactivité sont faibles et que leur produit est très inférieur à l'unité. On en conclut que les chaînes croissantes terminées par une extrémité acrylonitrile réagissent préférentiellement avec une molécule de pentadiène-1,3 et réciproquement. Le copolymère qui se forme présente donc une tendance spontanée à l'alternance des deux résidus. Ce fait est confirmé par l'examen des spectres de RMN reproduits sur les Figures 2, 3, et 4. On y observe en effet que les tracés qui caractérisent

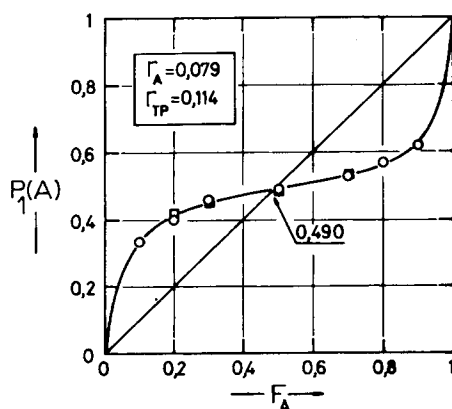


Fig. 7. Variation du taux molaire en acrylonitrile [$P_1(A)$] dans les copolymères *trans* pentadiène-1,3-acrylonitrile en fonction de la fraction molaire en acrylonitrile (F_A) dans les mélanges générateurs. $P_1(A)$ obtenu par dosage de l'azote. (○) copolymérisation en masse; (□) copolymérisation en émulsion; (—) courbe théorique calculée avec $r_A = 0.079$ et $r_{TP} = 0.114$.

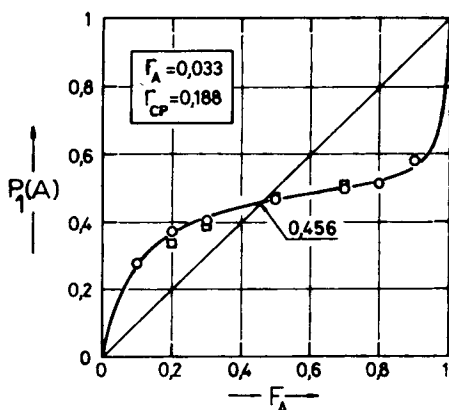


Fig. 8. Variation du taux molaire en acrylonitrile $[P_1(A)]$ dans les copolymères *cis* pentadiène-1,3-acrylonitrile en fonction de la fraction molaire en acrylonitrile (F_A) dans les mélanges générateurs. $P_1(A)$ obtenu par dosage de l'azote: (○) copolymérisation en masse; (□) copolymérisation en émulsion; (—) courbe théorique calculée avec $r_A = 0.033$ et $r_{CP} = 0.188$.

l'échantillon CPA-M5 dont le taux molaire d'incorporation en acrylonitrile est proche de 0.5, présentent une grande similitude avec ceux qui ont été enregistrés avec le copolymère régulièrement alterné.

En ce qui concerne la légère inégalité des rapports de réactivité calculés à partir de données expérimentales fournies par des techniques différentes (Tableau III), nous estimons que les valeurs obtenues par microanalyse de l'azote sont probablement les plus fiables. En effet, elles ne dépendent pas de l'état de branchement ou de cyclisation du copolymère examiné. Il convient également de considérer que les évaluations qui nécessitent l'intégration d'un profil spectral conduisent à des résultats que leur marge d'incertitude rend difficile à interpréter de façon définitive. C'est ainsi que la légère perte d'insaturation que semble mettre en évidence l'analyse des spectres de RMN¹H n'est pas confirmée par les études ultérieures faites par RMN du ¹³C (Tableau II). En outre, elle n'apparaît pas non plus quand on examine, par spectrométrie infrarouge, des solutions d'homopolymères dont les spectres de RMN ¹H indiquent pourtant que le rapport entre l'intensité de l'ensemble des signaux correspondant aux protons paraffiniques et celle des résonances due aux protons oléfiniques est supérieur à 3 (3.15 à 3.3), valeur caractéristique pour un enchaînement parfaitement linéaire.

En nous fondant sur les valeurs de r_A , r_{TP} , et r_{CP} déterminées par microanalyse de l'azote, nous avons calculé les paramètres Q et e qui situent la réactivité et la polarité des différents monomères étudiés dans l'échelle de Alfrey-Price.⁵² En adoptant comme références les données qui, dans la littérature,¹ caractérisent l'acrylonitrile ($Q_A = 0.6$; $e_A = 1.2$), nous avons obtenu pour les deux pentadiènes-1,3 isomères, les résultats suivants: Pentadiène -1,3 (*trans*): $Q_{TP} = 0.56$ $e_{TP} = -0.97$; Pentadiène -1,3 (*cis*): $Q_{CP} = 1.215$ $e_{CP} = -1.055$.

Les conclusions de notre étude peuvent être comparées à celles que d'autres auteurs ont avancées à la suite de travaux réalisés sur des systèmes analogues ou apparentés.

A l'issue d'essais de copolymérisation entre l'acrylonitrile et un mélange de *trans* et de *cis* pentadiène-1,3 (72.3% *trans*, 26.5% *cis*, 1.2% impuretés non précisées), Skurenko, Gabrielyan, et Rogovin²⁰ ont abouti aux valeurs $r_A = 0.075$ et $r_P = 0.455$. Si la première est très voisine de celle que nous avons nous-mêmes proposée ($r_A = 0.079$), il en est autrement pour la seconde qui sort largement de l'intervalle délimité par les rapports $r_{TP} = 0.114$ et $r_{CP} = 0.188$ que nous avons respectivement attribués aux deux pentadiènes isomères. Il est possible que cette divergence soit due aux conditions opératoires adoptées par ces expérimentateurs (réaction conduite à 40°C, en solution dans le diméthylsulfoxyde) et éventuellement aux impuretés contenues dans les monomères diéniques. Elle peut aussi s'expliquer par la relative imprécision du procédé calcul utilisé (méthode de Finemann-Ross).

Les résultats publiés sur la copolymérisation de l'acrylonitrile avec le butadiène et l'isoprène¹⁻⁴ montrent qu'il existe une grande similitude entre le comportement de ces deux diènes et celui observé pour le pentadiène-1,3. En effet, dans ces deux cas, les valeurs trouvées pour les deux rapports de réactivité sont faibles (Tableau IV) et mettent aussi en évidence une tendance à la formation d'enchaînements alternés. L'examen plus approfondi des données rassemblées dans le tableau IV montre toutefois que les rapports de réactivité qui caractérisent l'isoprène et le butadiène sont, en moyenne, plutôt supérieurs à ceux que nous avons attribués aux pentadiènes. Cette observation semble naturelle si l'on tient compte du fait que l'homopolymérisation du pipérylène est bien connue pour être moins rapide que celle des deux autres dioléfinés.⁵³

4. CONCLUSION

Les isomères *cis* et *trans* du pentadiène -1,3 peuvent être copolymérisés radicalairement avec l'acrylonitrile en opérant soit en masse soit en émulsion dans l'eau. L'expérience montre que le dérivé *cis* réagit plus vite que le diène *trans* et que la copolymérisation est plus rapide quand elle est effectuée en émulsion.

Pour une même composition du mélange générateur, le copolymère obtenu à partir du couple acrylonitrile-*trans* pentadiène-1,3 est plus riche en

TABLEAU IV
Constantes de Copolymérisation Associées aux Couples de Monomères : Isoprène-Acrylonitrile (I - A), Butadiène-Acrylonitrile (B - A) Pentadiène-1,3-Acrylonitrile (Monomère *Cis* : CP-A, Monomère *Trans* : TP-A, Mélange d'Isomères : P-A)

Couple diène - acrylonitrile	r_D^a	r_A	Q_D^a	e_D^a	réf.
I-A	0.19-0.45 ^b	0.03-0.052 ^b	3.330	-1.220	[1-3]
B-A	0.1-0.58 ^b	0-0.075 ^b	1.07	-0.78	[2]
CP-A	0.188	0.033	2.390	-1.050	[1,4]
TP-A	0.114	0.079	1.215	-1.055	pré- sent travail
P-A ^c	0.455	0.075	0.56	-0.97	" "
			0.87	-0.594	[20]

^a r_D , Q_D , et e_D sont respectivement le rapport de réactivité, la réactivité et le facteur de polarité associés à la dioléfine (pour l'acrylonitrile $Q_A = 0.6$ et $e_A = 1.2$).

^b Les valeurs indiquées sont les minima et maxima des résultats publiés.

^c *Trans* 72.3%, *Cis* 26.5%.

unités acryliques (3 à 6% en proportion molaire) que le produit homologue formé à partir d'un binaire acrylonitrile-*cis* pentadiène-1,3. Contrairement à la cinétique de la réaction, la relation qui lie la composition du mélange de monomères à celle du copolymère formé ne semble pas modifiée quand on opère comparativement en masse et en émulsion.

La composition chimique d'une série de copolymères obtenus par les deux procédés à partir de mélanges contenant une proportion variable du monomère acrylique a été déterminée par microanalyse élémentaire de l'azote et par résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone ^{13}C . Ces différentes techniques conduisent à des résultats sensiblement équivalents. Quand il est évalué par RMN du proton, le taux d'incorporation de l'acrylonitrile semble légèrement surestimé, mais l'imprécision de cette mesure ne permet pas de conclure définitivement à une perte d'insaturation due à un début de pontage ou de cyclisation.

L'emploi de la méthode de représentation de Kelen-Tüdös permet de rassembler les résultats expérimentaux sur des tracés bien rectilignes, montrant ainsi que l'incorporation des deux comonomères est uniquement déterminée par "l'effet terminal". On en déduit les rapports de réactivité qui caractérisent le comportement des deux couples examinés: acrylonitrile-*trans* pentadiène-1,3 ($r_A = 0.079$, $r_{TP} = 0.114$) et acrylonitrile-*cis* pentadiène-1,3 ($r_A = 0.033$, $r_{CP} = 0.188$). Les valeurs trouvées, qui sont toutes très inférieures à l'unité, montrent que l'incorporation des deux monomères tend à former un enchaînement où les deux types de résidus se succèdent en alternant. Ce résultat est confirmé par la similitude des spectres de RMN enregistrés d'une part avec un copolymère de référence très régulièrement alterné et d'autre part avec un échantillon dont la fraction molaire en unités acryliques est proche de 0.5.

La connaissance des rapports r_A , r_{TP} , et r_{CP} nous a finalement permis de calculer les paramètres de réactivité Q et de polarité e qui caractérisent séparément les deux diènes isomères et qui les situent dans l'échelle de Alfrey et Price. En attribuant à l'acrylonitrile les valeurs $Q_A = 0.6$ et $e_A = 1.2$ que l'on trouve couramment citées dans la littérature, nous avons obtenu les résultats suivants: $Q_{TP} = 0.56$, $e_{TP} = -0.97$ pour le *trans* pentadiène-1,3 et $Q_{CP} = 1.215$, $e_{CP} = -1.055$ pour le *cis* pentadiène-1,3.

Les auteurs remercient Mr A. Vicherat qui s'est chargé de l'enregistrement des spectres de résonance magnétique nucléaire et le Dr M. T. Cung pour ses conseils judicieux concernant l'interprétation des ces spectres.

Références

1. J. Brandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 2e édition, Wiley-Interscience, New York, 1975.
2. V. A. Petrosyan, H. A. Gabrielyan, et Z. A. Rogovin, *Arm. Khim. Zh.*, **31**, 694 (1978).
3. O. K. Shvetsov, Yu. Ye. Shapiro, et T. D. Zhukova, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **25**, 2541 (1983).
4. N. Grassie et H. Heaney, *Eur. Polym. J.*, **10**, 415 (1974).
5. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, et G. Lugli, *Makromol. Chem.*, **53**, 52 (1962).
6. L. Porri, A. Carbonaro, et F. Ciampelli, *Makromol. Chem.*, **61**, 90 (1963).
7. G. Natta, L. Porri, et A. Carbonaro, *Makromol. Chem.*, **77**, 126 (1964).
8. A. Szubarga, Thèse, Université de Nancy, France, 1972.
9. K. Bujadoux, G. Galin, J. Jozefonvicz, et A. Szubarga, *Eur. Polym. J.*, **10**, 1 (1974).
10. K. Hasegawa, R. Asami, et T. Higashimura, *Macromolecules*, **10**, 592 (1977).

11. A. Priola, S. Cesca, G. Ferraris, et M. Bruzzzone, *Makromol. Chem.*, **176**, 1969 (1975).
12. C. Corno, A. Priola, et S. Cesca, *Macromolecules*, **13**, 1099 (1980).
13. A. Priola, C. Corno, et S. Cesca, *Macromolecules*, **14**, 475 (1981).
14. C. Corno, A. Priola, G. Spallanzani, et S. Cesca, *Macromolecules*, **17**, 37 (1984).
15. G. V. Rakova, A. A. Korotkov, et Tszuan-Chan Li, *Proc. Acad. Sci. (USSR)*, **126**, 377 (1959).
16. R. L. Frank, R. D. Emmick, et R. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2313 (1947).
17. A. I. Vorob'eva, G. V. Leplyanin, et S. R. Rafikov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **20**, 763 (1978).
18. L. G. Kamyshina, V. S. Shamaev, et R. M. Livshits, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **25**, 51 (1983).
19. S. I. Shkurenko, T. A. Barakova, G. A. Gabrielyan, et Z. A. Rogovin, *Khim. Volokna*, **4**, 35 (1977).
20. S. I. Shkurenko, G. A. Gabrielyan, et Z. A. Rogovin, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **18**, 540 (1976).
21. G. Jenner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 1127.
22. G. Natta et L. Porri, *High Polym.*, **23**, 596 (1969).
23. J. Zachoval, J. Krepelka, et M. Klimová, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 3271 (1971).
24. J. D. D'Ianni, *Rubber Chem. Technol.*, **34**, 361 (1961).
25. L. Porri, M. C. Gallazzi, et G. Natta, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, **36**, 752 (1964).
26. G. Friedman, F. Schue, M. Brini, A. Deluzarche, et A. Maillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1965**, 1343.
27. G. Friedman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1967**, 698.
28. L. E. Forman, *High Polym.*, **23**, 491 (1969).
29. I. A. Livshits et T. T. Denisova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **179**, 98 (1968).
30. I. A. Livshits et T. T. Denisova, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **14**, 317 (1972).
31. T. T. Denisova, I. A. Livshits, et E. R. Gerhtein, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **16**, 880 (1974).
32. W. K. Taft et G. J. Tiger, *Synthetic Elastomers*, G. S. Whitby, Ed., Wiley, New York, 1954, p. 688.
33. K. Bujadoux, Thèse, Université de Nancy, France, 1970.
34. A. Entezami, Thèse, Université de Strasbourg, France, 1971.
35. R. Clément, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1979.
36. J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga, et N. Kataoka, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 1147 (1970).
37. R. G. Fordyce et E. C. Chapin, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 581 (1947).
38. A. Entezami, B. Kaempf, F. Schue, J. Sledz, et C. Tanielian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1972**, 1520.
39. J. Inomata, *Makromol. Chem.*, **135**, 113 (1970).
40. D. H. Beebe, C. E. Gordon, R. N. Thudium, M. C. Throckmorton, et T. L. Hanlon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2285 (1978).
41. P. Aubert, J. Sledz, F. Schue, et J. Prud'homme, *Eur. Polym. J.*, **16**, 361 (1980).
42. K. Ito et Y. Yamashita, *J. Polym. Sci. A-1*, **3**, 2165 (1965).
43. Y. E. Shapiro, S. I. Shkurenko, O. K. Shvetsov, et A. S. Khachaturov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **21**, 803 (1979).
44. A. R. Katritzky et D. E. Weiss, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1974**, 1542.
45. Y. E. Shapiro, O. K. Shvetsov, B. F. Ustavshchikov, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, **18**, 736 (1976).
46. C. Pichot et Q. T. Pham, *Makromol. Chem.*, **180**, 2359 (1979).
47. E. O. Stejskal et J. Schaefer, *Macromolecules*, **7**, 14 (1974).
48. K. Arita, T. Ohtomo, et Y. Tsurumi, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **19**, 211 (1981).
49. F. R. Mayo et F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594 (1944).
50. T. Kelen et F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A9**, 1 (1975).
51. M. Fineman et S. D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259 (1950).
52. T. Alfrey, Jr., et C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
53. A. A. Petrov et M. L. Guenussov, *Usp. Khim.*, **24**, 220 (1955).

Received February 13, 1985

Accepted May 5, 1985