

AMORCEURS RADICALAIRES FONCTIONNELS—3

OBTENTION DE COPOLYMERES POLYSTYRENE— POLYOXYETHYLENEGLYCOL A L'AIDE DE MACROAMORCEURS DU TYPE DI-PERCARBONATES

A. LADOUSSE, C. FILLIATRE, B. MAILLARD, C. MANIGAND et J. J. VILLENAVE*

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 351,
cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France

(Reçu le 10 Avril 1979)

Résumé—Des copolymères polystyrène-polyoxyéthylène-glycol sont obtenus par voie radicalaire en amorçant la polymérisation du styrène par un macroamorceur du type di-percarbonate de *OO-t*-butyle et de *O*-polyoxyéthylène-glycol. La synthèse des macroamorceurs est décrite et leur stabilité thermique étudiée. Des exemples de polymérisation en solution montrent qu'il est possible d'obtenir, par voie radicalaire, des copolymères contenant jusqu'à 35% de polyoxyéthylène-glycol.

Une classe intéressante de copolymères séquencés est constituée par ceux qui associent deux homopolymères, souvent incompatibles, possédant des propriétés antagonistes. C'est le cas, par exemple, des associations phase cristalline—phase amorphe ou composé hydrophile—composé hydrophobe. Les copolymères de ce type peuvent avoir des applications spécifiques mais ils ont aussi la propriété de constituer des agents compatibilisants dans les mélanges des deux homopolymères. Cette particularité est d'autant plus importante que les polymères à propriétés antagonistes ne donnent pas facilement des mélanges homogènes.

Dans un mémoire précédent [1], nous avons exposé une méthode d'obtention de polystyrènes modifiés consistant à réaliser une polymérisation radicalaire du styrène amorcée par un macroamorceur du type di-perphthalate ou di-perterephthalate de *OO-t*-butyle et de *O*-polyoxyéthylène-glycol. Les chaînes de polyoxyéthylène-glycol (PEG) envisagées avaient des masses moyennes variant de 400 à 6000.

Pour obtenir des copolymères poly(oxyéthylène-glycol-*s*-styrène), nous avons choisi d'utiliser, comme macroamorceurs, des di-percarbonates de *OO-t*-butyle et de *O*-polyoxyéthylène-glycol (6). Dans le présent mémoire, nous décrirons la synthèse des amorceurs 6 ainsi que leurs principales caractéristiques, en particulier leur stabilité thermique. Nous rapporterons également des exemples de polymérisation du styrène pour vérifier l'efficacité des macroamorceurs synthétisés à partir des PEG 400 et 6000.

PREPARATION DES MACROAMORCEURS PERCARBONATES

La méthode que nous avons choisie est dérivée de celle que nous avons utilisée pour la synthèse de percarbonates de *OO-t*-butyle et *O*-alkyle à partir d'alcools [2]. Cette synthèse fait intervenir, comme intermédiaire, l'imidazolypercarboxylate de *t*-butyle (3) obtenu par réaction du *N,N'*-carbonyldiimidazole (1) avec l'hydroperoxyde de *t*-butyle.

La synthèse précédente n'ayant pas été envisagée

dans le cas des composés α,ω -dihydroxylés, il convenait, avant de l'appliquer aux PEG, de la mettre au point sur de "petites molécules". Nous avons donc étudié la préparation des di-percarbonates 6 correspondant au pentane-diol-1,5, au diéthylène-glycol et au triéthylène-glycol avant d'appliquer la méthode mise au point aux PEG 400 et 6000.

Schéma réactionnel

Les différentes étapes de la synthèse sont résumées dans la Fig. 1.

Partie expérimentale

La synthèse des di-percarbonates est effectuée sans isoler l'imidazolypercarboxylate de *t*-butyle. La réaction du *N,N'*-carbonyldiimidazole et de l'hydroperoxyde de *t*-butyle dans des proportions stoechiométriques conduit à un mélange des produits 1, 2, 3 et 4. Pour diminuer la quantité de *N,N'*-carbonyldiimidazole, 1, résiduel, susceptible de réagir avec le diol dans la seconde étape, nous mettons en jeu un léger excès d'hydroperoxyde. Afin de réaliser l'estérification de toutes les fonctions hydroxyle, nous opérons, d'autre part, avec un défaut de diol.

Pour une opération type, à une suspension de 0,06 mol (10 g) de ImC(O)Im dans 40 cm³ de THF anhydre, agitée et maintenue à 0°, on ajoute, goutte à goutte, une solution de 0,07 mol (6,3 g) de (CH₃)₃COOH dans 10 cm³ de THF anhydre. Après addition, l'agitation est poursuivie pendant 3 hr à la température ambiante. On ajoute alors, par petites fractions, 0,02 mol de diol dissous dans le minimum de THF anhydre (dans CH₂Cl₂ pour le PEG 6000). L'agitation est maintenue 6 hr à température ambiante puis 2 hr à 40–50°.

Après évaporation du THF, on obtient un résidu visqueux. Ce résidu est repris 3 fois par 10 cm³ de pentane afin d'extraire le di-percarbonate de di-*t*-butyle (2). Le résidu, repris par 20 cm³ de CCl₄, est lavé avec 5 cm³ d'une solution saturée de NH₄Cl de manière à éliminer l'imidazole.

La phase organique est séchée (CaCl₂) et, après élimination du solvant, on obtient le di-percarbonate 6.

Résultats

Par spectroscopie i.r., nous avons vérifié, pour chaque produit, l'absence de bandes caractéristiques du groupement OH et la présence des bandes $\nu_{C=O}$, vers

* Addresser toute correspondance à Dr. J. J. Villenave.

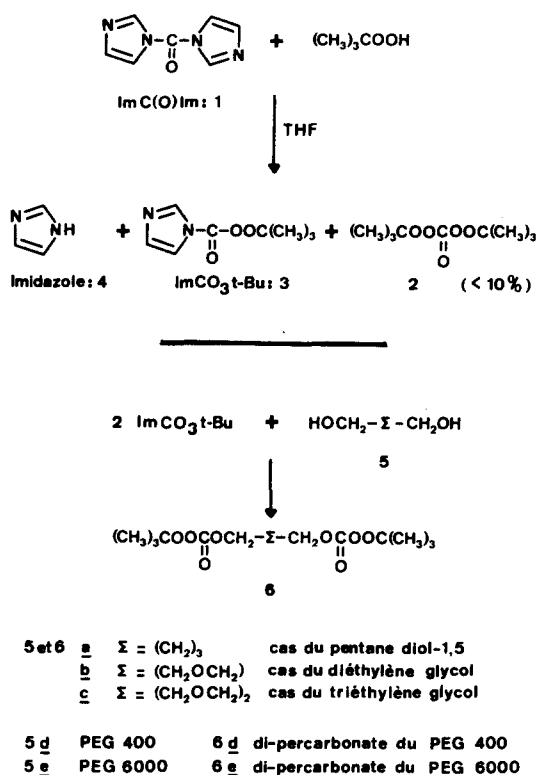


Fig. 1. Préparation des di-percarbonates de *OO*-*t*-butyle et de *O*-alkyle.

1780 cm⁻¹. L'identification a été réalisée par spectrométrie de RMN (solvant: CCl₄, déplacements chimiques, δ ppm, par rapport au TMS) et par analyse

centésimale dans le cas des di-percarbonates 6a, b et c. Il convient de signaler que les méthodes iodométriques habituelles [3] ne donnent pas de résultats reproductibles lors d'essais de détermination de l'indice de peroxyde des composés préparés.

Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

STABILITE THERMIQUE DES DI-PERCARBONATES 6

Pour fixer les conditions d'utilisation d'un amorceur radicalaire, il importe de connaître les paramètres cinétiques de sa décomposition thermique. Nous avons précisé que les méthodes de dosages habituelles ne peuvent être appliquées aux di-percarbonates. Dans ces conditions, nous avons cherché à déterminer les constantes de vitesse de thermolyse à différentes températures en faisant appel à l'analyse microcalorimétrique différentielle en programmation linéaire de température (MCD). Nous avons utilisé un ensemble de mesure THERMANALYSE (microcalorimètre TRIFLUX et correcteur d'inertie CID).

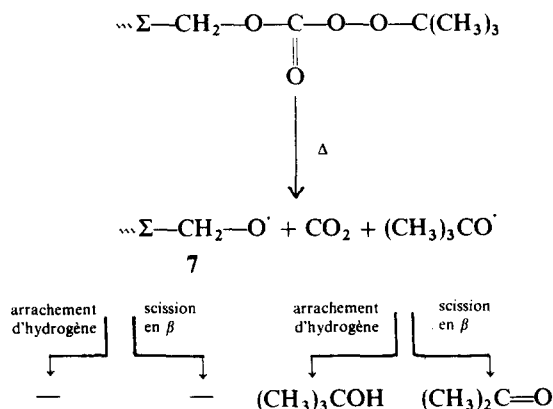
Dans le cas des dipercarbonates 6d et 6e, l'exploitation des courbes MCD, suivant la méthode que nous avons décrite par ailleurs [4-6] ne nous a pas conduit à des résultats tout à fait acceptables; la courbe représentant les variations de $\ln k$, en fonction de $1/T$ s'écarte, en effet, d'une droite. Nous avons déjà précisé les conditions nécessaires pour qu'une étude cinétique par MCD ait une signification; il est vraisemblable que certaines ne sont pas respectées dans le cas des macroamorceurs di-percarbonates. On peut formuler, par exemple, l'hypothèse que la proportionnalité entre chaleur de réaction et nombre de molécules dissociées n'est pas respectée pendant toute la durée de la décomposition.

Tableau 1. Principales caractéristiques des di-percarbonates 6

Composé	Rdt %	(s:singulet)	RMN		Microanalyse		
			(m: massif)				
6a	60	1,28 s	18 H	(CH ₃) ₃	Calculé	C%	H%
		1,55 à 1,90 m	6 H	(CH ₂) ₃		53,6	8,3
		4,10 à 4,25 m	4 H	C-O-CH ₂		Trouvé	53,4
6b	80	1,28 s	18 H	(CH ₃) ₃	Calculé	C%	H%
		3,50 à 3,80 m	4 H	(CH ₂ -O-CH ₂)		49,7	7,7
		4,15 à 4,50 m	4 H	C-O-CH ₂		Trouvé	49,8
6c	65	1,28 s	18 H	(CH ₃) ₃	Calculé	C%	H%
		3,50 à 3,80 m	8 H	(CH ₂ -O-CH ₂) ₂		50,3	7,8
		4,10 à 4,40 m	4 H	C-O-CH ₂		Trouvé	50,4
6d	55	1,30 s	18 H	(CH ₃) ₃			
		3,50 à 3,80 m		(O-CH ₂) _n			
		4,10 à 4,50 m	4 H	C-O-CH ₂			
6e	40	1,30 s	18 H	(CH ₃) ₃			
		3,50 à 3,80 m		(O-CH ₂) _n			
		4,10 à 4,50 m	4 H	C-O-CH ₂			

Stabilité thermique des di-percarbonates 6a, b et c

La thermolyse des di-percarbonates **6** donne des radicaux libres alcoyle dont les deux évolutions principales sont l'arrachement d'hydrogène, au solvant par exemple, conduisant à une fonction hydroxyle et la scission en β avec formation d'un carbonyle.



Le radical *t*-butoxyle conduit au *t*-butanol ou à

Les conditions nécessaires pour que l'étude par MCD ait une signification paraissant remplies, nous avons déterminé les constantes de vitesse de thermolyse des di-percarbonates **6a**, **b** et **c**. Ces constantes de vitesse, qui correspondent dans chaque cas à des cinétiques du premier ordre, sont rassemblées dans le Tableau 2.

Dans ce même Tableau 2, nous avons indiqué l'énergie d'activation (E_a , kcal/mol) et le facteur préexponentiel ($\ln Z$) correspondant à la relation d'Arrhénius ainsi que, pour 130°, l'enthalpie (ΔH^\ddagger), l'entropie (ΔS^\ddagger) et l'enthalpie libre (ΔG^\ddagger) d'activation correspondant à la théorie de l'état de transition. Les différentes valeurs de même que les incertitudes ont été obtenues par un traitement statistique des données cinétiques que nous avons décrit antérieurement [7]. Seule l'incertitude sur ΔG^\ddagger ne dépend que des incertitudes (+5%) sur les constantes de vitesse [8].

Généralisation aux di-percarbonates 6d et e

L'examen des ΔG^\ddagger , seules valeurs qui ne dépendent que de la température et de la constante de vitesse, montre que les trois di-percarbonates **6a**, **b** et **c** ont

Tableau 2. Paramètres cinétiques et paramètres d'activation de la thermolyse des di-percarbonates 6

Température (°C)	Constantes de vitesse $k_r \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)							
	6a			6b			6c	
110				0,56	0,60	0,53		
112,5				0,75	0,77	0,69		
115				0,95	1,00	0,89	1,00	0,98
117,5	1,23	1,13	1,22	1,20	1,28	1,18	1,30	1,38
120	1,65	1,59	1,64	1,60	1,65	1,55	1,72	1,79
122,5	2,2	2,1	2,2	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3
125	2,8	2,8	2,8	2,6	2,6	2,7	3,1	2,9
127,5	3,6	3,7	3,7	3,4	3,4	3,5	3,8	3,8
130	4,9	4,9	4,9	4,5	4,3	4,7	5,1	4,8
132,5	6,0	6,3	6,4	5,8	5,6	5,9	6,2	6,3
135	8,0	8,2	8,3	7,5	7,0	7,7	8,3	8,3
137,5	10,5	11,1	10,8	9,6	9,2	10,1	10,2	10,2
140	12,9	13,6	13,9	12,1	11,7	12,6	13,3	12,5
142,5	18,2	18,2	18,8				16,2	16,4
145	21	22	23					16,1
Paramètres d'activation								
E_a^*	34,5 ± 0,5			31,8 ± 0,7			32,3 ± 0,5	
$\text{Ln}Z$	35,4 ± 0,7			32,0 ± 0,9			32,7 ± 0,6	
$\Delta H^\ddagger_{130}^*$	33,7 ± 0,5			31,0 ± 0,7			31,5 ± 0,5	
$\Delta S^\ddagger_{130}^*$	9,1 ± 1,3			2,5 ± 1,7			3,8 ± 1,1	
$\Delta G^\ddagger_{130}^*$	30,0 ± 0,1 [8]			30,0 ± 0,1 [8]			30,0 ± 0,1 [8]	

* kcal/mol; † cal/mol · K.

des stabilités thermiques identiques. La longueur et la nature de la chaîne ne semblent pas exercer d'influence ce qui confirme la possibilité d'extrapoler les résultats obtenus aux macroamorceurs **6d** et **e**.

Les di-percarbonates **6** apparaissent comme des composés stables qui ne seront capables d'initier des polymérisation qu'à des températures relativement élevées. C'est ainsi que le temps nécessaire pour que la décomposition quasi totale soit réalisée est de 2 hr 30 à 130° (ln 100/*k*, puisque la réaction est du premier ordre).

POLYMERISATION DU STYRENE AMORCEE PAR LES MACROAMORCEURS **6d** et **e**

Pour étudier l'efficacité des macroamorceurs, nous les avons utilisés pour amorcer la polymérisation du styrène, notre but étant d'obtenir des copolymères séquencés du type PS-PEG-PS. Comme nous voulions préparer des copolymères contenant des proportions élevées de polyoxyéthylèneglycol, il nous fallait adopter une technique capable de donner des séquences polystyrène de faible masse. Nous avons choisi d'opérer en solution dans le xylène qui est un assez bon agent de transfert [9].

Du point de vue pratique, la stabilité thermique relativement élevée des amorceurs nous a amenés à opérer à 130°. A cette température, même si les temps de réaction ne sont pas beaucoup prolongés après les 3 hr nécessaires pour que la décomposition de l'amorceur soit totale, la polymérisation du styrène amorcée thermiquement et loin d'être négligeable. D'autres auteurs, dans des essais de préparation de copolymères PEG-PS par voie radicalaire, n'ont d'ailleurs pu éviter la formation d'homopolystyrène alors qu'ils opéraient à des températures de l'ordre de 80 à 90° [10]. Outre la température, les radicaux *t*-butoxyle, issus de la décomposition de l'amorceur, peuvent être responsables de la formation d'homopolystyrène. En arrachant, par exemple, de l'hydrogène au solvant, ils peuvent, en effet, donner des radicaux capables d'amorcer la polymérisation. Il sera, dans ces conditions, obligatoire d'envisager la séparation de l'homopolystyrène et du copolymère.

Mode opératoire

Les polymérisations sont réalisées à 130° sous atmosphère d'argon dans un réacteur en verre muni d'un système d'agitation et d'un réfrigérant. Une solution de macroamorceur dans 30 g (0,288 mol) de styrène, déstabilisé par distillation sous pression réduite, est introduite, en une fois, dans 300 cm³ de

xylène anhydre. On porte à 130° et le chauffage est maintenu pendant 4 hr environ.

Après élimination, par distillation, de la majeure partie du xylène, le résidu, visqueux, est repris par du méthanol (1500–2000 cm³). Le mélange est agité pendant plusieurs heures. Le copolymère donne un précipité blanc qui est séparé par filtration et lavé avec un peu d'eau puis du méthanol. Le polyoxyéthylèneglycol qui aurait pu se former par désactivation du macroamorceur de même que le macroamorceur résiduel éventuellement présent se trouvent ainsi totalement éliminés.

Le produit est séché sous vide à une température inférieure à 15°. Le rapport de la masse de produit obtenue à celle de réactifs mis en jeu permet d'évaluer un rendement (R%) de la polymérisation.

A partir de l'analyse en spectroscopie de RMN, on calcule le pourcentage massique de PEG. On dose les protons $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$ des motifs PEG ($\delta = 3,5$ ppm) par rapport aux protons aromatiques des motifs PS (6–7 ppm). A partir du pourcentage massique, on évalue le taux de fixation (D%) du PEG. D% représente le pourcentage d'amorceur effectivement utilisé pour amorcer la polymérisation du styrène.

Quelques méthodes ont été proposées pour séparer le copolymère et l'homopolystyrène [11]. Aucune ne nous a permis de réaliser cette séparation dans le cas du PEG 400. Pour le PEG 6000, nous avons adopté une technique de précipitation sélective du copolymère par addition d'éther éthylique à la solution du mélange dans le cyclohexane (la mise en solution est réalisée par chauffage à 45°). Dans ce cas, nous avons pu déterminer le rendement effectif en copolymère et, donc, les proportions massiques relatives de PS et de PEG dans le copolymère.

Cas du macroamorceur **6d** correspondant au PEG 400

Avec 30 g (0,288 mol) de styrène, plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier les quantités relatives d'amorceur et de styrène ($[I]/[M]$). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

Quelle que soit la proportion d'amorceur utilisée, le rendement paraît élevé. Toutefois, ce rendement n'apporte pas de renseignements précis dans la mesure où, avec le PEG 400, il nous a été impossible de séparer de façon convenable le copolymère et l'homopolystyrène.

Le PEG 400 doit être considéré comme un modèle intermédiaire entre les "petites" molécules et les polymères. Son grand intérêt est de donner des dérivés qui sont encore assez faciles à analyser; il per-

Tableau 3. Polymérisation du styrène amorcée par le macroamorceur **6d** dérivé du PEG 400

Essai	Quantité d'amorceur (mol)	$[I]/[M]$ (mol)	Rendement (R%)	PEG % (en poids)	Taux de fixation (D%)
1	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	86	2,1	52
1'	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	88	1,9	48
2	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	93	4,1	47
2'	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	94	4,3	49
3	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	93	7,5	46
3'	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	92	7,9	48

Tableau 4. Polymérisation du styrène amorcée par le macroamorceur 6e dérivé du PEG 6000

Essai	Quantité d'amorceur (mol)	R%	Copolymère (en poids) PS-PEG	D%	Homopolystyrène		
					\bar{M}_n	\bar{M}_p	I
1	$0,86 \cdot 10^{-3}$	50	65-35	67	5800	13 500	2,30
1'	$0,86 \cdot 10^{-3}$	58	68-32	61	6300	14 000	2,20
1''	$0,86 \cdot 10^{-3}$	61	66-34	68	6100	13 900	2,30
2	$1,73 \cdot 10^{-3}$	55	68-32	33	6400	13 700	2,15
2'	$1,73 \cdot 10^{-3}$	58	70-30	33	6600	14 000	2,10
2''	$1,73 \cdot 10^{-3}$	54	65-35	36	6600	13 700	2,10

met ainsi de mettre au point des techniques de polymérisation qui seront appliquées aux molécules de masse plus élevée. Il permet également d'évaluer l'efficacité des méthodes envisagées; ainsi, dans notre cas, on voit que les rendements de fixation de l'amorceur sont de l'ordre de 50%.

En outre, même si le PEG 400 n'est pas susceptible de conduire à des copolymères à forte teneur en PEG, il permet d'accéder à des polystyrènes modifiés (jusqu'à 8% de PEG) qui peuvent posséder des propriétés intéressantes.

Cas du macroamorceur 6e correspondant au PEG 6000

Comme dans le cas précédent, plusieurs essais ont été réalisés avec 30 g (0,288 mol) de styrène. Toutefois, en raison de la masse moléculaire élevée du macroamorceur, nous n'avons opéré qu'avec des quantités relatives d'amorceur et de monomère assez faibles ($[I]/[M]$ égal à 0,3 et 0,6%). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

On constate que le rendement global est plus faible que dans le cas du PEG 400. Le taux de fixation du PEG (D%) est plus élevé qu'avec le PEG 400 pour les essais réalisés avec un pourcentage d'amorceur par rapport au monomère égal à 0,3%. Il est par contre plus faible pour les essais réalisés avec 0,6% d'amorceur par rapport au monomère. En multipliant les essais nous n'avons pu que confirmer ce résultat paradoxal. Le taux de fixation du PEG est pratiquement diminué de moitié quand on double la quantité d'amorceur mise en jeu. Notons qu'une explication à ce phénomène se trouve peut-être dans la non compatibilité entre styrène ou polystyrène et polyoxyéthylène-glycol.

Nous avons déjà précisé, qu'avec le PEG 6000, nous avons pu réaliser la séparation du copolymère et de l'homopolystyrène. Ce dernier se forme en quantités importantes (on obtient, dans les conditions où nous avons opéré, autant de PS que de copolymère PS-PEG et son analyse en GPC confirme le rôle d'agent de transfert joué par le solvant. La masse moyenne est, en effet, de l'ordre de 6000. Ceci permet de supposer que la masse des séquences PS du copolymère est du même ordre que celle de la séquence PEG.

La composition du copolymère, déterminée, après séparation, par dosage en RMN, est un résultat intéressant. Elle montre qu'il est possible d'obtenir, par voie radicalaire, des copolymères fortement chargés en PEG. Nous pouvons en conclure que la méthode que nous avons utilisée offre un certain intérêt. Le macroamorceur présente une assez bonne efficacité et

il peut conduire à des copolymères de composition variable dans lesquels le taux de PEG peut atteindre 35%. La gamme des concentrations relatives amorceur-monomère apparaît toutefois très limitée. Au-dessous de 0,3% on court le risque d'obtenir des séquences PS trop importantes; au-dessus, le supplément d'amorceur n'est pas utilisé. Le taux de 0,3% apparaît comme une limite et, par conséquent, il semble qu'il ne soit pas possible d'obtenir, par la méthode envisagée, de copolymères contenant plus de 35% de PEG.

Une incertitude subsiste en ce qui concerne la structure du copolymère. Nous ne pouvons, en effet, être sûrs de l'absence totale de copolymère greffé. La thermolyse du macroamorceur donne les radicaux alcoyle utilisés comme amorceurs ainsi que des radicaux *t*-butoyle. Tous ces radicaux oxyde sont capables, *a priori*, de créer des sites radicalaires le long des chaînes en arrachant des atomes d'hydrogène; le couplage avec des radicaux amorceurs pourrait alors former des ramifications.

La faible réactivité du polystyrène à l'arrachement d'hydrogène [12], ajoutée au fait que le polymère n'est présent qu'en faibles proportions par rapport au solvant, agent de transfert, sont des éléments qui nous font penser que l'obtention de copolymères greffés est peu probable. La valeur peu élevée de la polydispersité de l'homopolystyrène va dans le même sens. Nous ne pouvons, toutefois, donner aucune preuve expérimentale de l'absence de greffage.

CONCLUSIONS

Nous avons envisagé une méthode d'obtention de copolymères par voie radicalaire faisant appel à l'amorçage de la polymérisation du styrène par un macroamorceur di-percarbonate de *OO-t*-butyle et de *O*-polyoxyéthylène-glycol. Cette méthode, facile à mettre en oeuvre, permet, en faisant varier la masse moléculaire de la séquence PEG du macroamorceur, d'obtenir des copolymères contenant divers pourcentages de PEG.

La technique ne conduit pas à des taux de PEG très élevés (80-90%) nécessaires pour obtenir, par exemple, des copolymères solubles dans l'eau [13] ou possédant des propriétés émulsifiantes [14]. Son domaine d'application est plutôt la préparation de copolymères contenant des pourcentages équivalents des deux séquences antagonistes, PEG, hydrophile et cristallin, PS, hydrophobe et amorphe. Les copolymères obtenus pourraient ainsi constituer des agents compatibilisants pour les mélanges des deux homopolymères.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Ladousse, B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Makromolek. Chem.* Sous presse.
2. M. J. Bourgeois, C. Filliatre, R. Lalande, B. Maillard et J. J. Villenave, *Tet. Lett.* 3355 (1978).
3. S. Silbert et D. Swern, *Analyst. Chem.* **30**, 385 (1958).
4. C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Thermochim. Acta* **30**, 83 (1979).
5. B. Maillard, J. J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta* **30**, 93 (1979).
6. J. J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et M. J. Bourgeois, *Thermochim. Acta* **30**, 103 (1979).
7. J. J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta* Sous presse.
8. C. Filliatre, B. Maillard et J. J. Villenave, *Thermochim. Acta* Sous presse.
9. G. A. Mortimer, *J. Polym. Sci., A* **14**, 881, 1895 (1966).
10. E. H. Orhan, I. Yilgör et B. M. Baysal, *Polymer* **18**, 285 (1977).
11. J. J. O'Malley, R. G. Crystal et P. F. Erhardt, *Block Polymers* (Edité par S. L. Aggarval), p. 163, Plenum Press, New York (1970).
12. L. Dulog et K. H. David, *Makromolek. Chem.* **177**, 1717 (1976).
13. K. Nakamura, R. Endo et M. Takeda, *J. Polym. Sci.* **14**, 135 (1976).
14. G. Riess et J. Nervo, *Inf. Chim.* **170**, 185 (1977).

Abstract—Polystyrene-polyoxyethyleneglycol block copolymers are obtained by free radical polymerization of styrene initiated by *OO-t*-butyl and *O*-polyoxyethyleneglycol di-percarbonates. Synthesis of di-percarbonates ("macroinitiators") is described and the thermal stabilities of model compounds are studied. It is shown that copolymers containing up to 35% polyoxyethyleneglycol can be obtained.