

Sur la Dégénération thermique du Polychlorure de Vinyle. V. Stabilité thermique de Polymères semicristallins

A. GUYOT, M. BERT, et PHAM QUANG THO,
*Institut de Recherche sur la Catalyse, C.N.R.S.,
Lyon-Villeurbanne, France*

Synopsis

The thermal dehydrochlorination of semicrystalline, but rather low molecular weight, PVC fractions, prepared by ionic polymerization catalyzed by *tert*-butylmagnesium chloride was studied under an inert atmosphere and compared with that of commercial polymer. When the samples are in powder form, the crystallinity of some fractions, which are insoluble at room temperature in all the usual solvents for PVC, induces a tremendous thermal stability, which is observed so long as the temperature is under the melting point of the sample. In dilute solution, the dehydrochlorination of all the samples is much slower, but the differences between the samples are less important; besides, a catalytic effect of some metallic impurities is observed. This catalytic effect is chiefly relative to a process of intermolecular condensation which causes the formation of a labile tertiary chlorine structure and so initiates or accelerates the purely thermal chain dehydrochlorination. It is suggested that, besides the crystallization and the catalytic effects, the configuration of the structural units could be an important factor in the course of the dehydrochlorination process.

Il est généralement admis¹ que des irrégularités structurales présentes aux extrémités ou à l'intérieur du squelette de la macromolécule de polychlorure de vinyle (PCV) constituent des points faibles d'où se développent les chaînes de réactions de déshydrochloruration lors d'un processus de dégradation thermique de polymère. En polymérisation radicalaire, la cause principale de la formation de ces points faibles est évidemment le mécanisme de transfert; en particulier, le transfert sur le polymère provoque la formation de ramifications comportant en principe, un chlore tertiaire particulièrement labile.² Lorsque la polymérisation est effectuée à plus basse température, les réactions de transfert sont encore moins nombreuses, et, dans l'article précédent de cette série,³ nous avons montré que la vitesse initiale de déshydrochloruration de tels polymères était plus faible. En fait, les réactions de transfert peuvent être complètement absentes dans certains procédés de polymérisation essentiellement ioniques: il est maintenant bien établi que les processus de polymérisation anionique typique, utilisant par exemple le butyllithium comme catalyseur,

n'impliquent que les réactions d'amorçage et de propagation, à l'exclusion des réactions de transfert et d'arrêt: ils conduisent à la formation de polymère vivant. Malheureusement, les alcoyl-lithium ne donnent que de mauvais résultats dans la polymérisation du chlorure de vinyle;⁴ cependant d'autres systèmes catalytiques anioniques, tels que certains réactifs de Grignard peuvent être utilisés et permettent d'obtenir un polymère avec un rendement convenable: toutefois, du fait de la limitation du rendement ainsi que de la masse moléculaire, il est certain qu'il existe une réaction d'arrêt.⁵ Les polymères ainsi obtenus présentent la particularité de posséder une cristallinité nettement supérieure à celle des polymères commerciaux; leur diagramme de diffraction x Debye-Scherrer présente des raies nettement définies.⁶ Par ailleurs, ces polymères ne sont que partiellement solubles à température ordinaire, tout comme les polyéthylènes; l'importance de la fraction insoluble dépend de la température de polymérisation, du solvant utilisé pour dissoudre le polymère ainsi que de la température de dissolution. Au-dessus de 100°C, le polymère est parfaitement soluble dans tous les solvants du PCV. Il nous a paru intéressant de comparer la stabilité thermique de tels polymères, et plus particulièrement de leurs fractions les plus cristallines, à celle des polymères commerciaux.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Matériaux

La préparation des polymères a été décrite par ailleurs.⁵ Les échantillons étudiés ici ont été polymérisés à 5 ou 25°C. Le PCV brut est partiellement soluble à température ordinaire dans le tétrahydrofurane (THF). Le résidu insoluble, séparé par centrifugation, peut être fractionné par extraction au THF bouillant. Les polymères solubles dans le THF à température ordinaire sont fractionnés par précipitation dans le méthanol. Enfin les très basses masses solubles dans le méthanol qui se trouvent dans le filtrat sont précipitées par addition d'eau. Avant utilisation, les échantillons sont séchés sous vide à 50°C. Les masses moléculaires sont mesurées par tonométrie (Mechrolab 301) dans le dichloroéthane, ou encore par résonance magnétique nucléaire.⁷ L'indice de cristallinité du produit est estimé au moyen de la spectrophotométrie infra rouge par le rapport des densités optiques des bandes de vibration CCl situées à 635 et 690 cm^{-1} . Les masses moléculaires sont suffisamment faibles pour qu'un point de fusion relativement net puisse être observé. (A cette fin, un petit échantillon de polymère en poudre est placé sur la soudure chaude, en forme de cuiller, d'un thermocouple étalonné dont les indications sont enregistrées. Dans le circuit du thermocouple est placé un interrupteur manuel. Une petite flamme permet une montée en température rapide. La manoeuvre de l'interrupteur permet d'enregistrer la température à laquelle on voit le produit devenir fluide: cette température T_f est définie à 5°C près). L'analyse thermique différentielle permet,

TABLEAU I
Propriétés Physicochimiques des Échantillons de PCV

Échan- tillon	Polymérisation temp. T , °C	Solubilité				\bar{M}_n			T_F , °C
		Solvant	Précipitant	T , °C.	Tonométrie	RMN	D_{895}/D_{890}		
I	5	Insoluble	THF	25	—	2500	2,7	270	
S	5	THF	MeOH	25	4050	4200	2,0	225	
S'	5	THF	MeOH	25	2700	2500	1,75	170	
S''	5	MeOH	HOH	25	1840	2100	1,7	—	
I ₂₅	25	Insoluble THF		25	—	6000	2,4	—	
I ₆₅	25	Insoluble THF		65	—	—	3,0	—	
S ₆₅	25	THF		65	—	3500	2,3	—	
S.G. 9550	Commercial				(η) _{25°C} THF = 81 cgs		1,45	—	

tout au moins pour les échantillons les plus cristallins, d'enregistrer le même phénomène juste avant un phénomène beaucoup plus important de dégradation thermique.

Les caractéristiques des différents échantillons utilisés sont rassemblées dans le Tableau I. A titre de comparaison, un échantillon commercial Péchiney Saint-Gobain procédé masse a été utilisé.

Dégradation Thermique

Les échantillons en poudre ont été analysés par thermogravimétrie sous azote selon des techniques déjà décrites,³ en contrôlant la perte de poids par la mesure simultanée et continue de l'acide chlorhydrique dégagé.⁸

En solution, sous atmosphère d'azote également, les techniques expérimentales sont voisines de celles adoptées par Bengough et Sharpe.⁹

Parmi les solvants essayés, le 1,2,4,-trichlorobenzène a été retenu car dans ce solvant, les vitesses de dégradation sont les plus faibles. La concentration en polymère est fixée à 2,5%. Un tube, contenant 20 cm³ de solution, surmonté d'un réfrigérant, est plongé dans un thermostat à circulation. L'azote barbotte et entraîne l'acide chlorhydrique formé dans une cellule de titration argentométrique⁸ dont la variation de différence de potentiel aux électrodes est enregistrée.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La première série d'échantillons, fractions d'un polymère préparé à 5°C, a été étudiée par thermogravimétrie en atmosphère d'azote en condi-

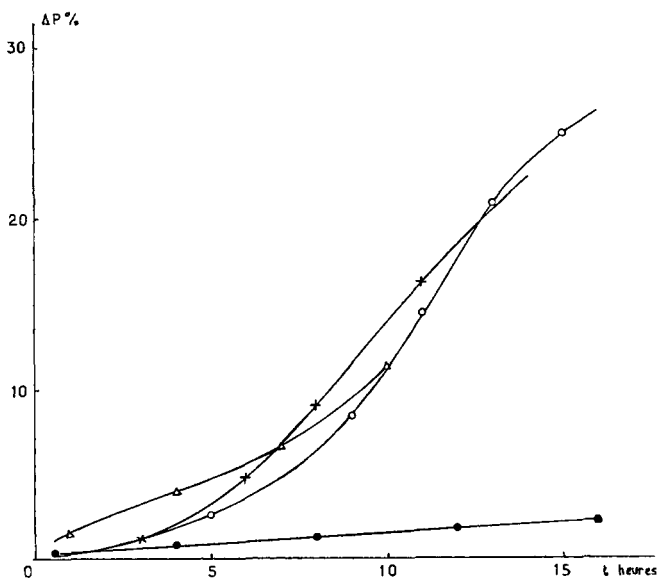


Fig. 1. Thermogravimétrie à 190°C sous azote: (X) Saint-Gobain 9550; (●) S; (O) S'; (Δ) S''.

tions isothermes à 190, 200 et 210°C. Les résultats sont illustrés par les Figures 1-3 qui comportent aussi les courbes de l'échantillon commercial de référence. Il apparaît nettement que les polymères préparés par voie

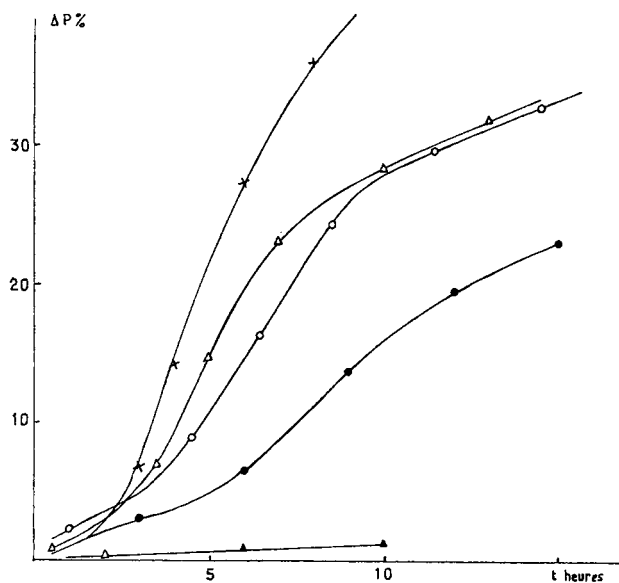


Fig. 2. Thermogravimétrie à 200°C sous azote: (X) Saint-Gobain 9550; (●) S; (○) S'; (Δ) S''; (▲) I.

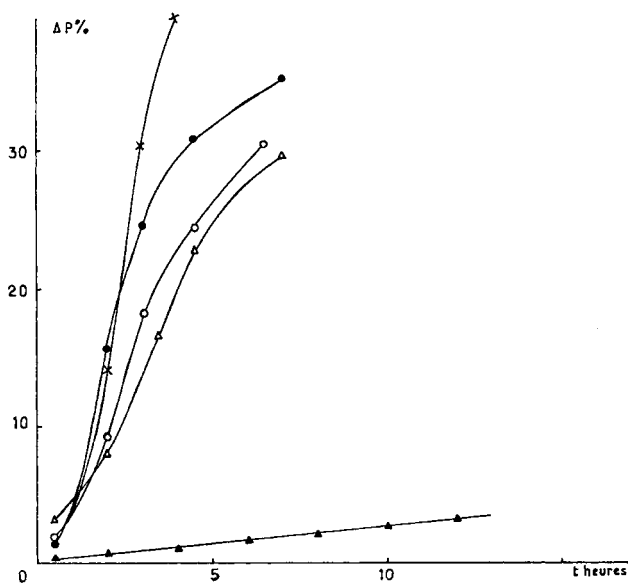


Fig. 3. Thermogravimétrie à 210°C sous azote: (X) Saint-Gobain 9550; (●) S; (○) S'; (Δ) S''; (▲) I.

ionique possèdent une stabilité thermique bien supérieure à celle du polymère commercial préparé par voie radicalaire, bien que leur masse moléculaire soit nettement plus faible. Les spectres RMN des polymères montrent que les extrémités des molécules sont saturées, en grande majorité; Toutefois, une partie non négligeable de ces extrémités est constituée par des structures insaturées et leur teneur est alors au moins égale à celle des polymères commerciaux; il en résulte qu'elles ne sont probablement pas les principales responsables de l'amorçage des chaînes de déshydrochloruration ce qui confirme les résultats de Asahina et Onozuka¹⁰ sur des molécules modèles. L'expérience nous a montré qu'en revanche, la régularité structurale d'un échantillon, responsable de la cristallisabilité,

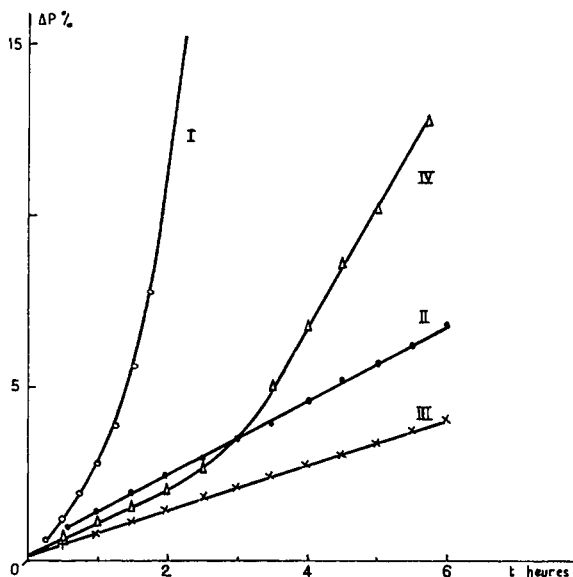


Fig. 4. Thermogravimétrie à 210°C sous azote: (I) Saint-Gobain 9550; (II) I₂₅; (III) I₆₅; (IV) S₆₅.

a beaucoup plus d'influence que sa masse moléculaire. Ainsi, pour deux échantillons I et S' de masses quasiment égales, I possède une stabilité thermique incomparablement supérieure. L'effet de la cristallinité de l'échantillon est confirmé par les résultats reportés sur la Figure 4 relative à la série d'échantillons polymérisés à 0°C; la fraction I₆₅, insoluble dans le THF bouillant est la plus stable et son spectre infra-rouge montre que sa cristallinité est la plus forte. La stabilité des fractions cristallines est remarquable non seulement du fait de la très faible valeur du taux de dégradation au bout d'un temps considérable, mais aussi par la forme linéaire de leurs courbes isothermes de perte de poids. On peut même envisager de classer les échantillons selon la forme linéaire alors que les échantillons moins stables présentent une forme sigmoïdale caractéristique d'un phénomène autocatalytique.

Il convient de remarquer que le classement des échantillons dépend alors de plusieurs paramètres: en effet, à température suffisamment basse les isothermes sont linéaires quelque soit l'échantillon, et par conséquent, il existe pour chaque échantillon une zone de température de tran-

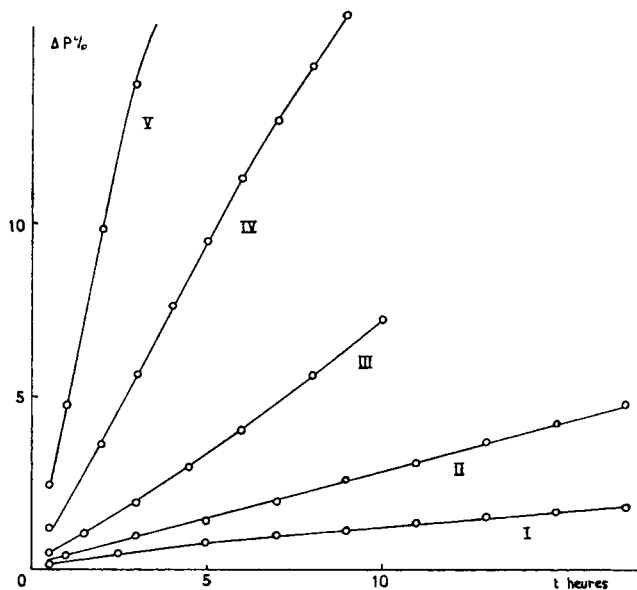


Fig. 5. Isothermes de thermogravimétrie de la fraction I (I) à 200°C; (II) à 210°C; (III) à 224°C; (IV) à 236°C; (V) à 245°C.

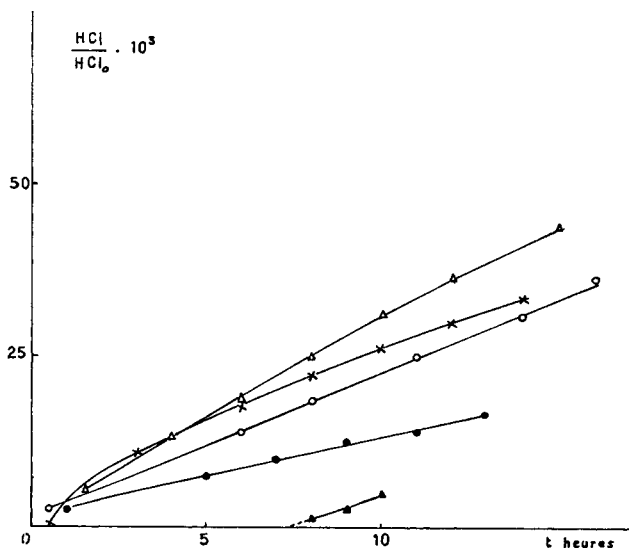


Fig. 6. Déhydrochloruration en solution à 190°C: (X) Saint-Gobain; (●) S; (○) S'; (Δ) S''; (▲) I.

sition d'un comportement linéaire à un comportement sigmoïdal; de plus, il peut arriver, comme le montrent les isothermes 180, 190 et 210°C de la figure 1 du précédent article de cette série,³ que l'accélération de la déshydrochloruration ne soit décelable qu'après un temps assez long, de l'ordre

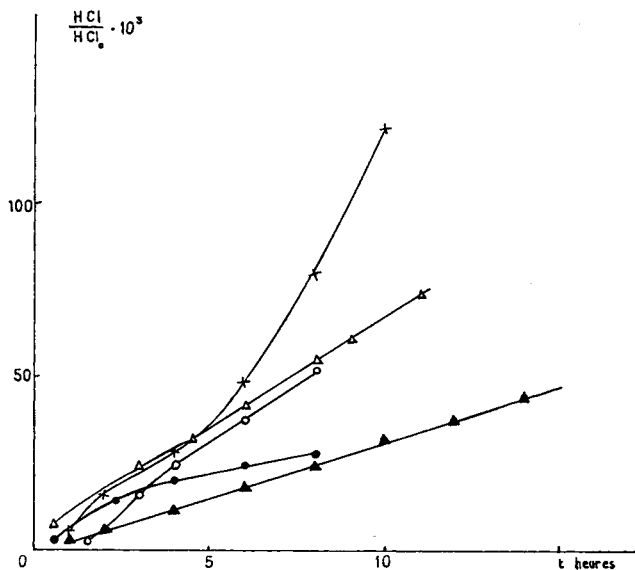


Fig. 7. Déshydrochloruration en solution à 203°C: (×) Saint-Gobain; (●) S; (○) S'; (Δ) S''; (▲) I.

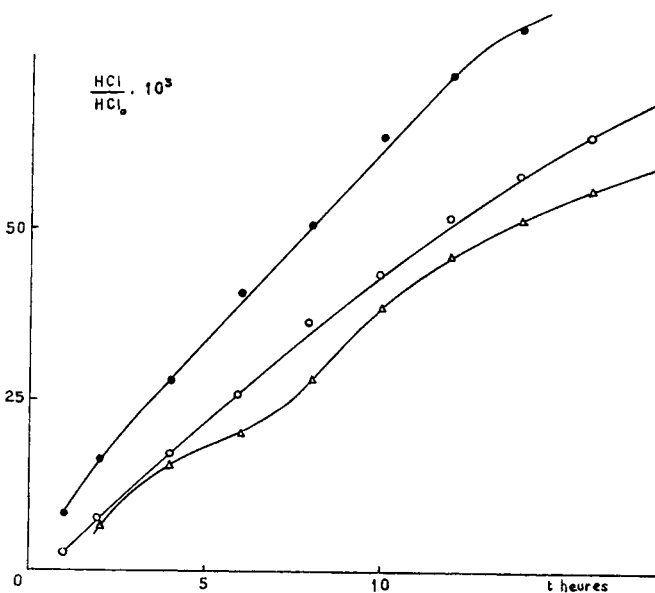


Fig. 8. Déshydrochloruration en solution à 190°C des fractions et sous fractions cristallines: (●) I₂₅; (○) I₆₅; (Δ) S₆₅.

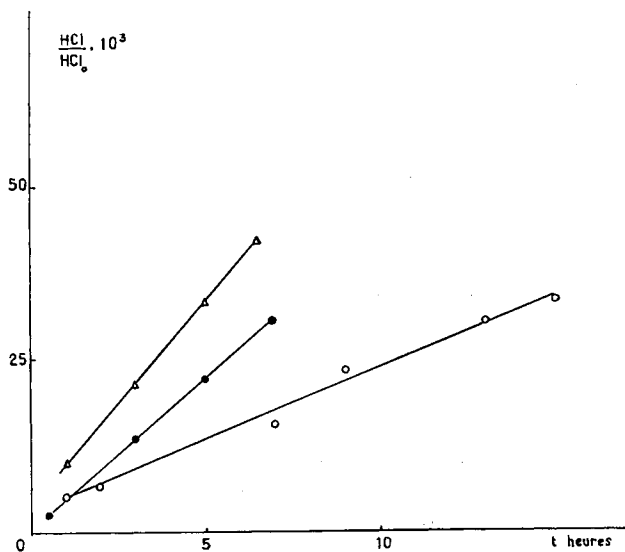
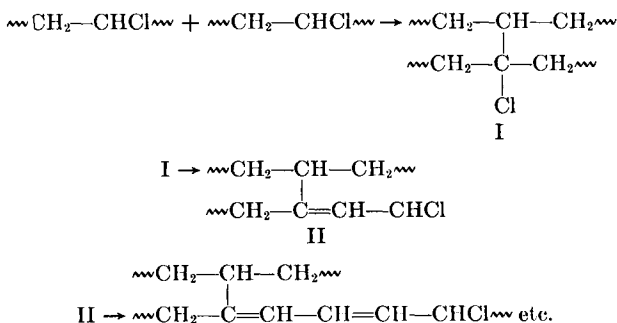


Fig. 9. Déhydrochloruration en solution à 203°C des fractions et sous fractions cristallines: (●) I₂₅; (○) I₆₅; (Δ) S₆₅.

de plusieurs heures. Dans le cas présent, la transition à 200°C environ est nettement mise en évidence pour l'échantillon S, alors que la fraction insoluble I possède encore un comportement linéaire à des températures aussi élevées que 245°C (Fig. 5). En revanche, la zone de transition est plus basse pour les échantillons S' et S''. Il semble qu'il existe une corrélation entre ces résultats et ceux des mesures de point de fusion des mêmes polymères puisque les zones de fusion ou tout au moins de fluidisation des échantillons S', S et I sont respectivement situés à 170, 210 et 270°C. L'analyse thermique différentielle effectuée à très grande vitesse de montée en température (64°C/min) montre à ces températures, un phénomène endothermique pour les deux premiers échantillons. En ce qui concerne le dernier, le pic endothermique est situé à 270°C, juste avant qu'un autre phénomène endothermique beaucoup plus important, dû à la dégradation, ne se manifeste. Il convient de noter que lors des mesures des points de fusion, les échantillons restent stables tant que le produit n'est pas fondu, et que la coloration ne se développe qu'après la fusion. Ainsi donc, un paramètre physique, la fluidité, intervient dans le processus de déhydrochloruration. Ceci implique évidemment qu'une réaction intermoléculaire devrait être responsable de l'accélération de la dégradation thermique. Lorsque l'échantillon est en masse, une réaction intermoléculaire implique en effet une mobilité suffisante des molécules ou des segments de molécules qui n'est pas compatible avec l'état de cristallisation. Si, au contraire, l'échantillon est en solution à haute température, l'état de cristallisation est détruit et la stabilité thermique des échantillons dépend essentiellement des seuls facteurs structuraux. Les résultats reportés sur les Figures 6-9 relatifs

aux deux séries d'échantillons aux températures de 190 et 203°C montrent en effet que les comportements des différents échantillons sont très voisins. Aucun effet d'accélération n'est visible dans ces expériences: nous avons observé qu'il n'en serait pas de même si la concentration des solutions était augmentée. Bengough et Sharpe (9) ont également noté l'effet d'accélération associé à une augmentation de la concentration des solutions. Il est évident que l'augmentation de la concentration favorise les réactions intermoléculaires.

La comparaison des résultats montre aussi que même si l'échantillon est cristallisable, la vitesse de déhydrochloruration est nettement plus faible en solution qu'en masse. La destruction des structures supermoléculaires due à la dissolution augmente évidemment la mobilité des segments de chaînes en donc devrait lever toutes restrictions aux réactions intermoléculaires. La diminution de vitesse observée ici est due sans doute au fait que l'effet de dilution l'emporte sur l'effet de la mobilité. Bengough et Sharpe (9) ont admis que la réticulation qui accompagne la déhydrochloruration pouvait être attribuée à une réaction de condensation avec élimination d'acide chlorhydrique. Nous avons suggéré³ que cette condensation faisait apparaître une structure irrégulière responsable de l'amorçage d'une ou plusieurs chaînes de réactions de déhydrochloruration le long de l'un ou plusieurs des quatre segments de macromolécules liés à la structure réticulée. Un tel mécanisme explique correctement l'effet d'accélération observé. Mais il peut être précisé de la façon suivante illustrée par le schéma ci-dessous: la réaction de condensation fait apparaître une structure réticulée comportant un atome de chlore tertiaire¹ analogue à ceux qui accompagnent les points de branchement d'un polymère ramifié. Diverses études, notamment celles des polymères du 2-chloropropène¹¹ ont souligné la très mauvaise stabilité thermique de telles structures. La déhydrochloruration concernant l'atome de chlore tertiaire conduit à la formation d'une double liaison interne de type allylique dont la structure II est voisine de celle étudiée par Asahina et Onozuka, le 4-chlorohexène-2, qui se décompose dès 160°C. A partir de cette double liaison interne, s'amorce une chaîne de réactions de déhydrochloruration.



Un certain nombre d'objections peuvent être opposées à un tel mécanisme. Tout d'abord, la réticulation du polymère devrait diminuer la

mobilité des segments macromoléculaires et donc, limiter les réactions intermoléculaires. Pour expliquer, la persistance des phénomènes d'accélération, il faudrait admettre, ou bien que la restriction de la mobilité des segments n'est sensible qu'à partir d'un degré de réticulation élevé, ou bien que la matériau réticulé s'organise de façon à permettre de nouvelles condensations. Il serait encore possible que les chaînes de réactions de déshydrochloruration possèdent une très grande longueur cinétique. La limitation des séquences de double liaisons à une valeur relativement faible^{12,13} implique alors que ces chaînes de réactions se transfèrent d'une molécule à une autre, ce qui serait vraisemblable dans le cas d'un mécanisme radicalaire. Il est possible que la diminution plus ou moins rapide et plus ou moins poussée de la mobilité moléculaire ou tout au moins segmentale puisse expliquer que les courbes isothermes de deux échantillons, à la même température, ou d'un même échantillon à différentes températures (Réf. 3, Figure 1, isothermes 210°C et 220°C) arrivent à se couper.

L'objection la plus grave au mécanisme proposé plus haut est que des réactions de condensation entre halogénures d'alcoyle n'ont jamais été constatées à des températures aussi basses que celles utilisées dans les études de la dégradation thermique du PCV. Pour pouvoir en admettre l'existence, il semble nécessaire d'envisager la possibilité d'un phénomène catalytique. L'activité catalytique d'impuretés métalliques, en particulier du chlorure ferrique, a déjà été signalée par Arlman¹⁴ et Rieche¹⁵ par exemple. Ici, un phénomène catalytique pourrait expliquer l'anomalie du comportement des échantillons I₂₅, I₆₅ et S₆₅ en solution, illustrée par les figures 8 et 9. En effet, à 203°C, l'ordre de stabilité de ces échantillons est analogue à l'ordre de leur régularité stérique: l'échantillon I₆₅, le mieux organisé est le plus stable ce qui laisse à penser que les mêmes facteurs qui permettent l'organisation de certaines molécules de PCV en cristallites insolubles dans le THF bouillant provoquent aussi une augmentation de leur stabilité thermique, indépendamment de tout facteur physique. Mais à 190°C, l'ordre de stabilité est modifié et l'échantillon S₆₅ qui a été dissout est le plus stable: l'analyse par spectrographie d'émission montre que sa teneur en impuretés métalliques (principalement Fe, Al, Ti, Cr) est la plus faible, tandis que l'échantillon I₆₅, moins stable que S₆₅ à 190°C est plus concentré en impuretés. Il semble donc que l'influence des impuretés soit manifeste surtout à température relativement basse. Dans ces conditions, il est possible que l'effet catalytique n'intéresse que l'une des étapes du processus de dégradation, nécessairement la première, c'est à dire la condensation. Certaines observations effectuées par résonance magnétique nucléaire (RMN) sur des solutions de polymères dans *o*-dichlorobenzène à température inférieure ou égale à 180°C sont en faveur de cette hypothèse: il a été observé que quelques échantillons particulièrement riches en impuretés métalliques se dégradent assez fortement pendant le laps de temps nécessaire à l'obtention du spectre. Celui-ci est alors modifié et comporte, outre les groupes de raies normales du PCV une raie correspondant aux protons de l'acide chlorhydrique (vers 4 τ) et une raie

située à $6,8 \tau$ c'est à dire entre les résonances des protons $\alpha(\text{CHCl})$ et $\beta(\text{CH}_2\text{Cl})$ de l'unité structurale de PCV, situées à $5,8$ et $8,1 \tau$ (Fig. 10). Cette nouvelle raie dont l'intensité correspond approximativement à celle de la raie d'HCl pourrait être attribuée à un hydrogène tertiaire situé entre des groupes méthylène, conformément à la structure I précédente. Des études sont en cours actuellement pour déterminer dans quelles conditions ces observations pourraient être reproduites. Ainsi, il est possible que l'action catalytique des impuretés métalliques n'intéresse que la seule formation des structures à chlore tertiaire. La décomposition de celles-ci en structure allylique avec libération d'acide chlorhydrique et la dés-hydrochloruration en chaîne que constitue la suite du processus pourraient

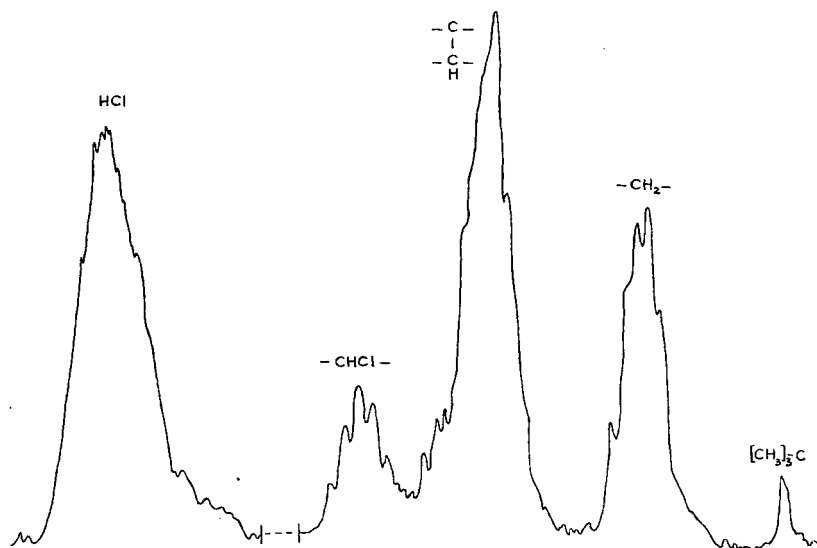


Fig. 10. Spectre RMN d'un échantillon de PCV ionique non purifié dégradé en solution dans l'*o*-dichlorobenzène (Varian DP 60, 185°C).

être purement thermiques et nécessiter une température supérieure pour se poursuivre rapidement. Asahina et Onozuka¹⁰ indiquent en effet que les composés à chlore tertiaire qu'ils ont étudiés commencent à se décomposer à des températures comprises entre 180 et 240°C . La réaction en chaîne qui se développe le long d'une chaîne macromoléculaire en donnant naissance à une séquence plus ou moins longue de doubles liaisons conjuguées suit un cours qui pourra dépendre de nombreux paramètres et, plus particulièrement de la configuration de la chaîne. Il se peut alors que la dés-hydrochloruration d'une unité structurale soit différente selon que celle-ci possédait une configuration isotactique ou une configuration syndiotactique par rapport à ses voisines. Une telle dépendance a été mise en évidence très nettement dans le cas de l'hydrolyse des fonctions esters du polyméthacrylate de méthyle.¹⁶

Ces considérations permettent d'expliquer le comportement en solution à 203°C des échantillons I₂₅, I₆₅ et S₆₅. Le plus stable est alors I₆₅ dont l'indice de cristallinité est le plus élevé et dont le spectre de RMN montre aussi que sa teneur en enchaînements syndiotactiques, qu'il est cependant impossible de chiffrer avec précision et surtout avec certitude est la plus grande. Ici, le phénomène de déshydrochloruration mesuré serait dû à la propagation de la chaîne de réactions plutôt qu'à son amorçage tandis que l'inverse serait vraisemblable dans le cas des expériences effectuées sur les mêmes produits à 190°C.

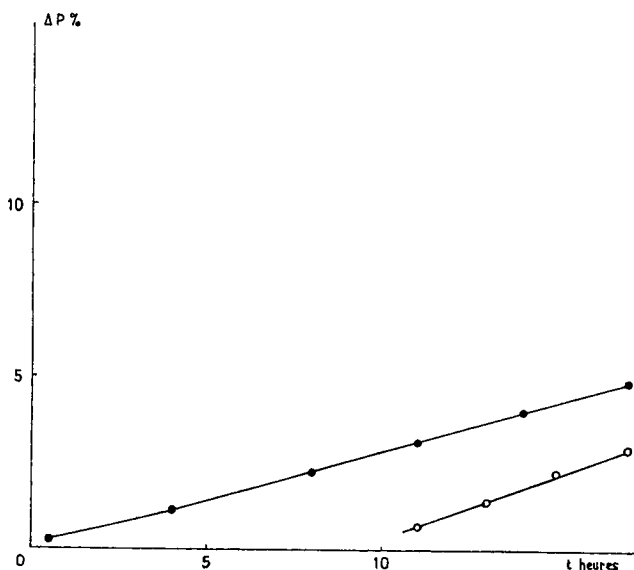


Fig. 11. Perte de poids (●) et perte d'HCl (○) à 210°C de l'échantillon I.

Cette propagation est limitée dans le cas de l'échantillon I₆₅ soit du fait de sa structure plus syndiotactique, soit du fait de sa plus grande cristallinité, tandis qu'elle se développe plus librement dans le cas de l'échantillon S₆₅ qui est plus amorphe.

La Figure 6 montre qu'il existe une période d'induction à la déshydrochloruration en solution à 190°C dans le cas de l'échantillon I. Le phénomène subsiste mais de façon moins marqué à 203°C. En revanche à 200°C par exemple la perte de poids du même échantillon en masse commence dès le début du traitement isotherme; cependant, si l'on détermine simultanément la perte de poids et la perte d'acide chlorhydrique, l'on constate que la période d'induction de la déshydrochloruration est apparente aussi pour l'échantillon en masse (Fig. 11).

Dans notre opinion, cette anomalie est due à la présence de magnésie au sein de l'échantillon: la magnésie est formée par destruction du catalyseur de polymérisation organomagnésien par de l'eau présente dans le milieu

réactionnel (THF). Elle est recueillie en même temps que le polymère insoluble et un traitement prolongé à l'eau acidulée est nécessaire pour l'éliminer complètement. Lors de la déshydrochloruration, la magnésie réagit sur l'acide chlorhydrique formé pour donner du chlorure de magnésium et de l'eau. La perte de poids observée rend compte probablement de l'élimination de cette eau. Lorsque toute la magnésie a été transformée, le dégagement d'acide chlorhydrique peut commencer. Lors de cette expérience, la magnésie se comporte donc comme les stabilisants utilisés dans la pratique et qui suppriment le dégagement d'acide chlorhydrique tant qu'ils n'ont pas été entièrement transformés en chlorures.

Il a été vérifié que la quantité d'acide chlorhydrique retenue correspond bien à la quantité de magnésie vraisemblablement présente dans l'échantillon et estimée à partir du dégagement d'isobutane observé lors de la charge de l'autoclave de polymérisation.

Les conclusions que les expériences décrites dans ce mémoire nous ont permis de tirer, confirment le rôle que nous avons attribué³ à la condensation intermoléculaire dans le processus d'accélération de la déshydrochloruration. Cependant, l'hypothèse selon laquelle la cristallisation du PCV favorise cette condensation du fait de la position relative des atomes appartenant à deux chaînes voisines est inexacte. Elle était basée sur les résultats obtenus avec un PCV noté T_{35p} polymérisé par voie radicalaire à -35°C, pour lequel l'accélération de la déshydrochloruration était la plus importante même à basse température (réf. 3, Fig. 8). Cet échantillon avait été obtenu avec une quantité de catalyseur (alcoyle bore) anormalement élevée dans le but de limiter la masse moléculaire. Les résultats que nous avons obtenus ici, montrent au contraire que la régularité structurale, par l'intermédiaire de la cristallinité qu'elle induit, augmente fortement la stabilité thermique. La forte accélération observée dans le cas de l'échantillon T_{35p} était due probablement à la forte teneur de cet échantillon en résidu d'initiateur de polymérisation. La cristallinité relativement faible ($D_{635}/D_{690} = 1,8$) était insuffisante pour limiter les effets de leur décomposition.

Références

1. W. I. Bengough et M. Onozuka, *Polymer*, **6**, 625 (1965).
2. W. C. Geddes, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 178 (1967).
3. A. Guyot, P. Roux et P. Q. Tho, *J. App. Polymer Sci.*, **9**, 1823 (1965).
4. J. Furukawa, T. Tsuruta, K. Ito, I. Kashiuchi et A. Kawazaki, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 640 (1960).
5. A. Guyot et P. Q. Tho, *Macromolecular Chemistry (J. Polymer Sci. C, 4)*, M. Magat, Ed., Interscience, New York, 1964, p. 299.
6. A. Guyot et P. Q. Tho, *Compt. Rend.*, **256**, 165 (1963).
7. J. Demarquay, P. Q. Tho, G. de la Hardrouyere, A. Guyot et M. Prettre, *Compt. Rend.*, **259**, 3509 (1964).
8. P. Q. Tho et P. Roux, *Chim. Anal. (Paris)*, **8**, 448 (1966).
9. N. I. Bengough et H. Sharpe, *Makromol. Chem.*, **66**, 45 (1963).
10. M. Asahina et M. Onozuka, *J. Polymer Sci. A.*, **2**, 3515 (1964).
11. T. Otsu, A. Shimizu et M. Imoto, *J. Polymer Sci. A*, **3**, 615 (1965).

12. A. Guyot, J. P. Benevise et Y. Trambouze, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 103 (1962).
13. W. I. Bengough et I. K. Varma, *European Polymer J.*, **2**, 61 (1966).
13. E. I. Arlman, *J. Polymer Sci.*, **12**, 543 (1954).
14. A. Rieche, *Kunststoffe*, **54**, 428 (1964).
15. G. Smets et W. De Loecker, *J. Polymer Sci.*, **45**, 461 (1960).

Received June 28, 1967

Revised August 7, 1967