

Greffages Mecanochimiques sur le Polychlorure de Vinyle. III. Stabilité Thermique des Polymères Modifiés

ALAIN MICHEL, MICHEL BERT, et ALAIN GUYOT,
C. N. R. S. Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon-Villeurbanne, France

Synopsis

The mastication of poly(vinyl chloride) (PVC) in presence of monomers causes important changes of the thermal stability of the polymer when the last one possesses a basic character (e.g., 2-vinylpyridine). The dehydrochlorination rate is greatly increased, even if the monomer is present in only small amounts. In the most cases (styrene, acrylic ester) a better thermal stability is observed with respect to the acceleration of the dehydrochlorination, which is retarded or even suppressed. Infrared spectroscopy and differential thermal analysis show that the improved stability is due to an improved crystalline organization. When mastication causes the polymerization of the monomer (methyl methacrylate), degradation of the PVC part and depolymerization of the grafted part are observed simultaneously; this fact supports a radical mechanism for the thermal degradation of the PVC.

INTRODUCTION

Lors des essais de polymérisation par voie mécanochimique décrits dans le premier article de cette série¹ il a été noté que de nombreux monomères (styrène et ses dérivés, esters acryliques, méthacryliques, maléïques, monomères vinyliques), permettaient en l'absence de tout stabilisant, un malaxage prolongé sans que se développe aucune coloration. Dans les mêmes conditions le malaxage effectué en présence de plastifiants usuels, conduit à une masse colorée en brun noir partiellement insoluble. Dans les cas où le monomère polymérise, la coloration apparaît si l'opération est poursuivie après polymérisation complète; en même temps il se dégage des vapeurs acides, bien que la température ne dépasse pas 90°C. Ces résultats montrent que le processus de déshydrochloruration du polychlorure de vinyle (PCV) peut être amorcé par une action mécanique aussi bien que par une action thermique ou photochimique, et également que des monomères tels que ceux cités plus haut, présentent un caractère de stabilisant vis à vis de cette dégradation mécanochimique. Cet effet est conservé tant que la température de la chambre de malaxage est maintenue en-dessous de 150°C. Au-delà, la dégradation purement thermique a lieu. L'effet stabilisant des monomères n'est pas général et quelques-uns d'entre eux, en particulier, ceux qui présentent un caractère basique (par exemple

la 2-vinyl-pyridine), provoquent une coloration intense et parfois même la réticulation (4-vinylpyridine).

Ces observations nous ont amené à étudier plus en détail la dégradation thermique des polymères modifiés. Il a paru intéressant de distinguer trois familles définies par le comportement du monomère au cours de l'opération de malaxage: la première famille groupe les monomères qui possèdent l'effet de stabilisant et ne polymérisent que très difficilement: c'est le cas du styrène par exemple. La seconde famille groupe les monomères qui possèdent l'effet stabilisant et polymérisent aisément: c'est le cas du méthacrylate de méthyle. La troisième famille rassemble les monomères basiques qui ne possèdent pas l'effet stabilisant.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les opérations de malaxage effectuées dans un plastographe Brabender, ont été décrites précédemment.¹ Le mélange gélifié est dissout dans le tétrahydrofurane, éventuellement filtré, puis précipité par le méthanol. Le polymère est ensuite séché sous vide à température ambiante.

Les études de thermogravimétrie sont effectuées en conditions isothermes et sous atmosphère d'azote; simultanément on dose en continu l'acide chlorhydrique dégagé.² La stabilité thermique est aussi étudiée en solution dans le 1,2,4-trichlorobenzène, également sous atmosphère d'azote.³

Des expériences d'analyse thermique différentielle (ATD) ont été effectuées avec des mélanges contenant 70 parties de PCV, 30 parties de phtalate de dioctyle, et 2 parties de maléate de dibutylétain. Les mélanges ont été effectués manuellement à température ordinaire, dans un mortier d'agate. Le mélange (200 mg environ) a été introduit dans la cavité échantillon d'un appareil construit par Milloche⁴ selon un modèle classique. Les traitements de montée préalable en température ou de recuit ont été effectués dans l'appareil. Les thermogrammes ont été obtenus en montée linéaire de température à 3°C/min, sous atmosphère d'argon.

Les spectres infra-rouges sont obtenus à partir de pastilles de bromure de potassium à raison de 10 mg. d'échantillon pour un gramme de bromure de potassium. Des traitements thermiques ont été effectués sur ces pastilles: montée en température, 4°C/min, isothermes 30 min ou 60 min, trempe brutale ou refroidissement naturel. Les films ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du polymère dans le tétrahydrofurane. Enfin, les spectres ont été effectués à température ambiante.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Monomères qui Apportent un Effet Stabilisant et Polymérisent mal

La Figure 1 illustre le comportement d'un certain nombre de PCV modifiés par malaxage en présence de monomères, dans une expérience de thermogravimétrie isotherme à 200°C. Les chiffres entre parenthèses

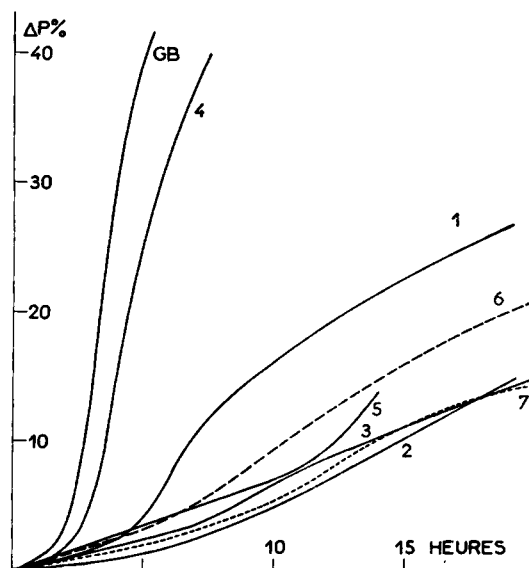


Fig. 1. Perte de poids sous azote en fonction du temps à 200°C de GB (polymère commercial purifié et non malaxé) et des polymères malaxés en présence de: (1) acrylate de méthyle (conversion 2%), (2) acrylate de *n*-butyle (conversion 2%), (3) maléate de diéthyle (conversion 7%), (4) acrylonitrile (conversion 6%), (5) méthacrylonitrile (conversion 2%), (6) acétate de vinyle DOP (conversion 0%), (7) tétrahydrofurane et acétate de vinyle (conversion 3%).

indiqués sur la légende correspondent aux taux de conversion du monomère, déduits de l'analyse centésimale des polymères modifiés. Ces taux sont faibles car les monomères se comportent essentiellement en plastifiants interstructuraux. A l'exception de l'acrylonitrile, tous les monomères conduisent à un PCV modifié plus stable que le PCV non modifié (GB). Il semble que, dans plusieurs cas, l'amélioration intéresse la vitesse initiale de dégradation. C'est particulièrement vrai pour l'acrylate de butyle, et, dans une moindre mesure, pour le maléate de diéthyle et l'acrylate de méthyle. Il convient de remarquer à ce sujet l'amélioration apportée par l'adjonction de tétrahydrofurane à l'acétate de vinyle. En revanche, dans les cas de l'acrylonitrile, du méthacrylonitrile et de l'acétate de vinyle seul, la vitesse initiale de décomposition n'est pas modifiée. Dans tous les cas, on note, comme dans les autres, cependant, un retard plus ou moins accentué à l'accélération de la décomposition. Ainsi que le montre la Figure 2 où sont comparées les courbes de thermogravimétrie du PCV initial et du PCV modifié par l'acétate de vinyle, le même comportement est observé à d'autres températures. Les vitesses initiales sont les mêmes, et le retard à l'accélération est d'autant plus accentué que la température est plus faible.

Les expériences effectuées avec les PCV modifiés en présence de styrène sont illustrées par la Figure 3. Il apparaît que, lorsque la température du

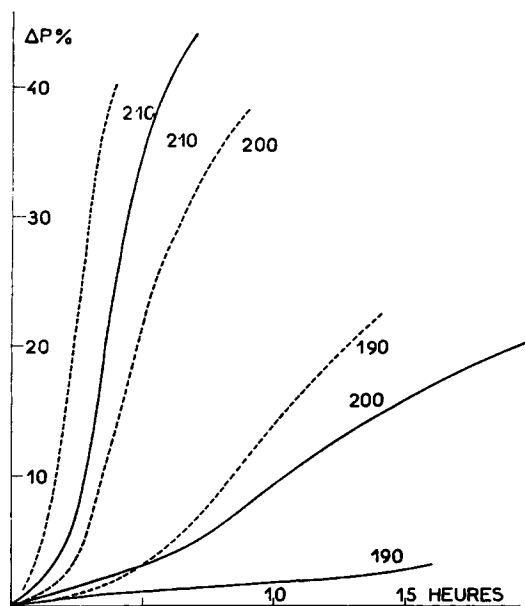


Fig. 2. Thermogravimétrie comparée du polymère commercial non malaxé et du polymère malaxé en présence d'acétate de vinyle: (—) acétate de vinyle; (---) GB.

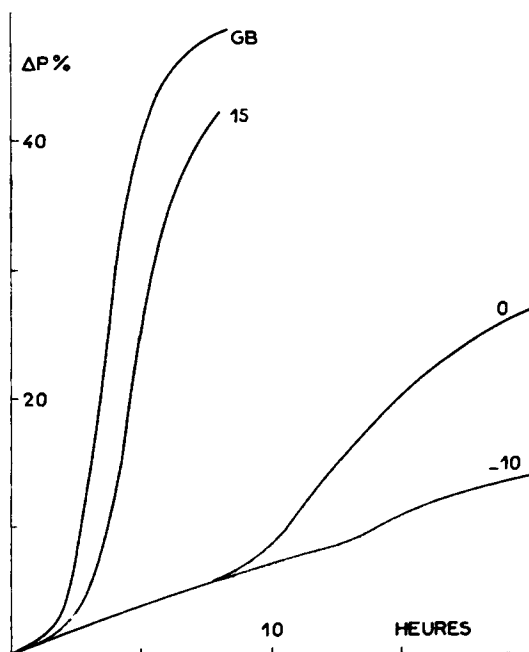


Fig. 3. Thermogravimétrie de polymère malaxé en présence de styrène à diverses températures.

fluide de thermorégularisation de la chambre de malaxage est plus basse, c'est-à-dire lorsque l'effort mécanique appliqué au mélange est plus important, le retard à l'accélération est plus marqué d'une part, et l'effet de cette accélération est plus faible d'autre part.

Les courbes isothermes de déshydrochloruration en solution dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 190°C, sont très voisines pour tous les polymères, modifiés ou non, et il n'est donc pas possible d'y apercevoir des différences significatives.

Il est admis⁵ que le processus de dégradation purement thermique du polychlorure de vinyle est un processus de réactions en chaînes qui s'amorcent en des sites constitués par les irrégularités structurales des chaînes polymères telles que unités terminales, points de branchement, ou enchaînements tête à tête. La vitesse initiale de décomposition est alors proportionnelle au nombre de ces irrégularités et dépend également de leur répartition. Les traitements de malaxage qui provoquent la diminution de cette vitesse initiale abaissent donc le nombre de ces irrégularités, ou encore modifient leur nature. Le fait que l'addition de tétrahydrofurane ou l'utilisation de monomères possédant des fonctions esters provoquent cet effet, incline à penser que lorsqu'une plastification intermoléculaire amène le mélange à un état de viscoélasticité convenable, les ruptures de chaînes concernent pour une bonne part ces irrégularités structurales (alors nécessairement situées à l'intérieur de la chaîne macromoléculaire) dont la nature est modifiée par les processus chimiques qui intéressent ensuite les radicaux libres formés (transfert, addition de monomère).

Nous avons montré⁶ précédemment que l'accélération de la deshydrochloruration peut être reliée au développement de la réticulation du solide. Nous avons montré également,³ en étudiant le comportement de polymères particulièrement organisés, que cette accélération était liée aussi à la fusion des cristallites, ou tout au moins à la disparition des états organisés. Ceci nous a conduit à supposer que les retards à l'accélération de la dégradation provoqués par les traitements de malaxage venaient de ce que les PCV modifiés présentaient une meilleure aptitude à l'organisation spontanée qui se développe lors de la précipitation du polymère et lors de la montée en température qui précède l'expérience de thermogravimétrie isotherme. Les résultats de l'étude des polymères plastifiés par analyse thermique différentielle sont en accord avec cette hypothèse.

Sur la Figure 4, les courbes 1 et 2 illustrent respectivement les thermogrammes du PCV initial et du PCV modifié en présence de styrène, tous deux mélangés avec 43 pcr de phtalate de dioctyle. Après la déviation endothermique due à la transition vitreuse observée entre 58-69°C pour le 1er échantillon, et 53 et 62°C pour le second, une déviation endothermique apparaît dès 110°C dans le cas du PCV initial et, à partir de 135°C seulement dans le cas du PCV modifié. Il est vraisemblable que cette déviation endothermique puisse correspondre à la fusion, en présence de plastifiant, de régions organisées. Cette fusion se poursuit dans une zone limitée à 190°C environ. Cette hypothèse est appuyée par les résultats d'ex-

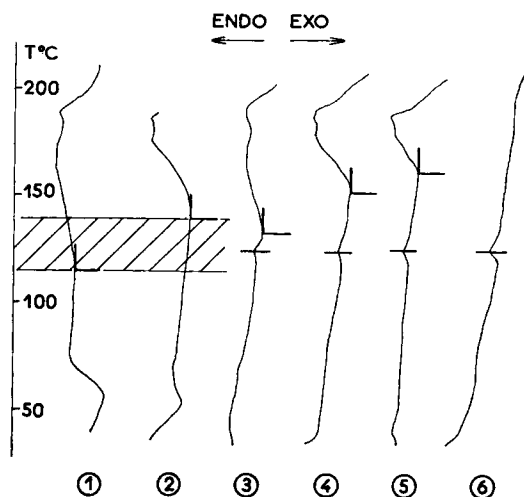


Fig. 4. Résultats d'analyse thermique différentielle de PCV commercial et PCV malaxé en présence de styrène à 0°C. Voir texte.

périences de recuit effectuées après une étude préliminaire de Milloche.⁴ Au cours de cette dernière, Milloche a observé que si le mélange avait été préalablement porté à 183°C, un traitement de recuit effectué pendant 1 heure à une température T supérieure à 100°C provoquait sur le thermogramme d'ATD, l'apparition d'un accident endothermique situé à $T + \Delta T$, où la valeur de ΔT est de l'ordre de 10°C. Cet accident est observé tant que le traitement thermique préalable est effectué à une température située à l'intérieur ou au delà de la zone de fusion. Ainsi, dans le cas du mélange à base de PCV initial, la courbe 3 de la Figure 4 illustre l'accident observé à 121°C après un traitement de recuit effectué à 110°C à la suite d'une montée préalable jusqu'à 128°C. On observe sur cette courbe que la déviation endothermique correspondant à la zone de fusion commence à 132°C. Les mêmes traitements effectués dans le cas du mélange à base de PCV modifié, ne changent en rien son thermogramme (courbe 2). En revanche si, avec ce même mélange, des montées préalables sont effectuées à plus haute température, respectivement 149, 160 et 189°C, des traitements de recuits à 110°C provoquent sur les thermogrammes illustrés par les courbes 4, 5 et 6 l'apparition d'un accident endothermique toujours situé à 121°C et dont l'importance augmente légèrement avec la température finale de la montée préalable; simultanément, la zone de fusion se rétrécit pour commencer à 151 et 161°C dans les deux premiers cas, et disparaître totalement dans le dernier cas. Ces expériences montrent que le recuit permet la constitution de zones organisées fondant à 121°C, qui se forment à partir de matériau appartenant à d'autres zones organisées spontanément et qui ont été détruites par une fusion préalable. La température et la durée du traitement de recuit sont insuffisantes pour que tout le matériau

se réorganise; également, la présence de plastifiant doit empêcher cette réorganisation complète.

La comparaison des courbes 1 et 2 de la Figure 4 montre que le traitement de malaxage a favorisé l'aptitude du PCV à s'organiser en textures plus stables et plus nombreuses puisque, d'une part la zone de fusion, plus étroite, est limitée aux températures les plus élevées, et d'autre part la surface sous la zone de fusion, en relation semi-quantitative avec la quantité de matériau organisé est légèrement plus grande.

Cette meilleure aptitude à l'organisation pourrait être due à la diminution du nombre des irrégularités structurales limitant le développement de cristallites (points de ramification) ou encore à la modification des équilibres de conformation des unités structurales. Ce dernier point peut être étudié par spectroscopie infra-rouge, ainsi que l'a montré Krimm.⁷

Les spectres infrarouges de films de PCV, modifié et non modifié, obtenus par évaporation lente de solution dans le THF, et après lavage par le méthanol, ne font apparaître aucune différence, et donc le malaxage ne modifie pas l'équilibre des conformations. Cependant une différence significative est notée si l'on utilise des pastilles de bromure de potassium. La Figure 5 illustre cette observation. Le rapport des densités optiques des bandes à 635 et 690 cm^{-1} est égal respectivement à 1,40 et 1,52 avec les PCV, modifié et non modifié. Ceci implique que les contraintes exercées lors de la constitution de la pastille, ont suffi à rompre la régularité des séquences relativement longues d'unités syndiotactiques en conformation TTTT responsables de la bande cristalline située à 635, ce qui augmenterait d'autant l'intensité de la bande à 677 cm^{-1} (conformation TGGT).⁸ D'autre part des conformations S'HH isotactiques peuvent sous l'action des contraintes mécaniques, donner des conformations SHC plus stables (TGTTG), ce qui a pour conséquence d'augmenter l'intensité de la bande à 695 cm^{-1} ; et

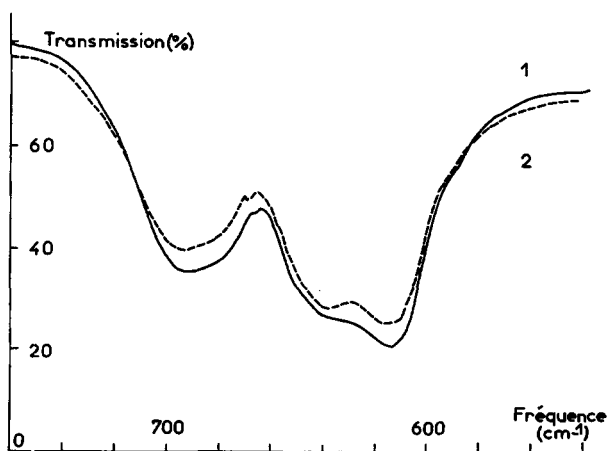


Fig. 5. Spectres infrarouges de pastilles KBr de PCV non modifié (---) et modifié (—) en présence de styrène.

de diminuer l'intensité de la bande à 633 cm^{-1} . De plus, le passage d'une conformation S'HH en conformation SHC (TG TG) peut entraîner la désorganisation des structures cristallines consécutives à l'organisation des séquences syndiotactiques de conformation TTTT ce qui provoque également une diminution de l'intensité de la bande située à 635 cm^{-1} . Un tel effet des contraintes mécaniques a déjà été noté par Glazkovskii et al.⁹ qui ont observé en outre la réversibilité de ce processus sous contrainte thermique. Nos observations montrent que le PCV modifié par malaxage en présence de styrène est plus sensible à de faibles contraintes mécaniques. Si les pastilles sont portées à des températures plus élevées pendant des durées de l'ordre de quelques heures, les rapports D_{635}/D_{690} prennent des valeurs identiques (environ 1,7 à partir de 120°C). Au-dessus de 130°C cependant, ce rapport commence à diminuer, mais moins rapidement dans le cas du PCV modifié, ce qui confirme que les structures organisées présentes dans cet échantillon résistent mieux à la fusion.

Monomères qui Apportent un Effet stabilisant et Polymerisent aisément

Ce cas est essentiellement celui des monomères méthacryliques. D'une manière générale, les PCV modifiés par malaxage en présence de ces monomères, qui sont en réalité de véritables copolymères, sont plus stables que le PCV initial et l'on n'observe pas l'accélération du processus de déshydrochloruration. La Figure 6 illustre par exemple le comportement du PCV modifié par le diméthacrylate de triéthylène-glycol. Notons, alors, que

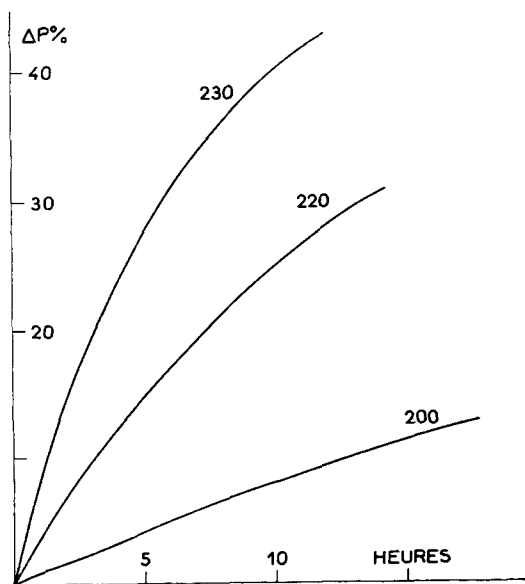


Fig. 6. PCV malaxé en présence de diméthacrylate de triéthylène-glycol. Thermogravimétrie sous azote.

le copolymère est partiellement réticulé, ce qui restreint fortement la mobilité interne et limite la possibilité des réactions de condensation que nous croyons être à l'origine de l'accélération de la déshydrochloruration.³ Par ailleurs, l'influence d'un traitement thermique sur le spectre infrarouge de ce copolymère confirme la présence de structures organisées pouvant résister jusqu'à 150°C.

Dans le cas du méthacrylate de méthyle (Fig. 7) un effet de stabilisation est conservé à 200°C. Il est moins important en ce qui concerne la fraction qui résiste à la solubilisation par le benzène et qui ne contient que 4% environ d'unités méthacrylates (courbe discontinue). A partir de 210°C, la perte de poids rend compte non seulement de la déshydrochloruration, mais également de la dépolymérisation des longues chaînes de polyméthacrylate de méthyle greffées sur le PCV qui est mise en évidence par la différence entre perte de poids et perte d'acide chlorhydrique. Normalement, le polyméthacrylate de méthyle pur ne se décompose pas à cette température, mais sa dépolymérisation peut être induite. C'est ainsi qu'il a été observé que, dans des expériences de pyrolyse éclair partielle, le rendement en méthacrylate de méthyle monomère à partir de l'homopolymère était augmenté lorsqu'on utilisait un mélange contenant une petite quantité de poly- α -méthylstyrène.¹⁰ La dépolymérisation thermique de ce dernier polymère étant radicalaire, on peut en déduire que la

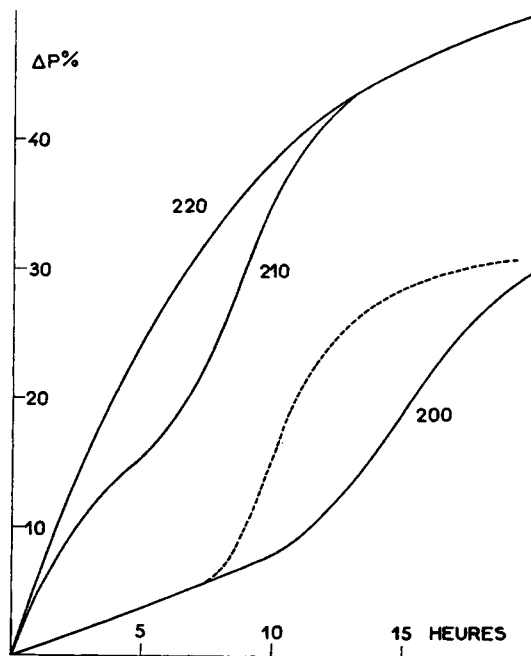


Fig. 7. Thermogravimétrie de PCV malaxé en présence de méthacrylate de méthyle. (La courbe en pointillés correspond à l'expérience effectuée à 200°C avec la fraction du polymère modifié insoluble dans le benzène).

dépolymérisation du polyméthacrylate greffé sur le PCV à température relativement basse, est elle-même induite par des radicaux libres. Cette observation milite donc en faveur d'un mécanisme radicalaire dans la dégradation thermique du PCV.

La stabilité thermique des copolymères chlorure de vinyle-méthacrylate de méthyle, préparés par copolymérisation radicalaire est très mauvaise: ils se décomposent à partir de 120°C avec formation de chlorure de méthyle et d'un cycle lactone pour chaque unité méthacrylate adjacente à une unité chlorure de vinyle.¹¹ Nous avons observé, dans une expérience de thermogravimétrie en montée linéaire de température à, 1,3°C/min., que ce processus était terminé à 220°C, et qu'il ne s'accompagnait au départ d'aucune perte d'acide chlorhydrique; cette dernière commence dans ces conditions à 200°C. Dans une expérience isotherme à 200°C, la perte d'acide chlorhydrique de ce copolymère est beaucoup plus rapide que celle du PCV commercial. Les Figures 8 et 9 illustrent ces deux expériences. Celles-ci montrent à nouveau, mais indirectement, que le nombre des radicaux de rupture engendrés par le malaxage du PCV et qui ont amorcé la polymérisation du méthacrylate de méthyle, est très faible.

Nous avons également observé que la stabilité thermique du PCV est très altérée par un traitement de dissolution dans le méthacrylate de méthyle bouillant, en dehors de toute contrainte mécanique. Ce traitement provoque donc la formation de structures irrégulières par attaque chimique du PCV. La bonne stabilité thermique des copolymères formés par malaxage, montre que cette attaque chimique est un processus peu fréquent pendant le malaxage, et on peut en déduire que les échauffements

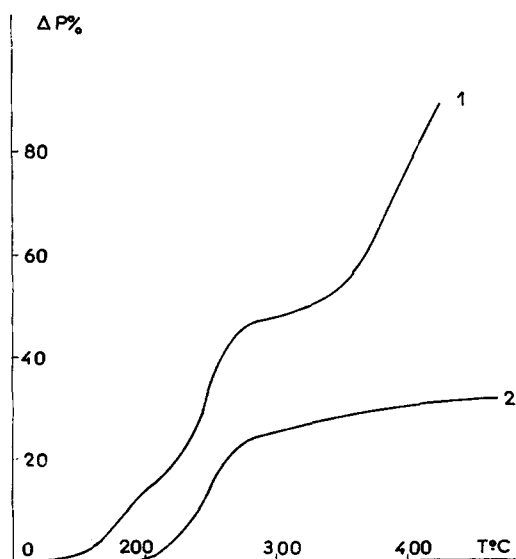


Fig. 8. Thermogravimétrie dynamique (1,3°C/min) d'un copolymère polychlorure de vinyle-méthacrylate de méthyle (32%): perte de poids et perte d'acide chlorhydrique.

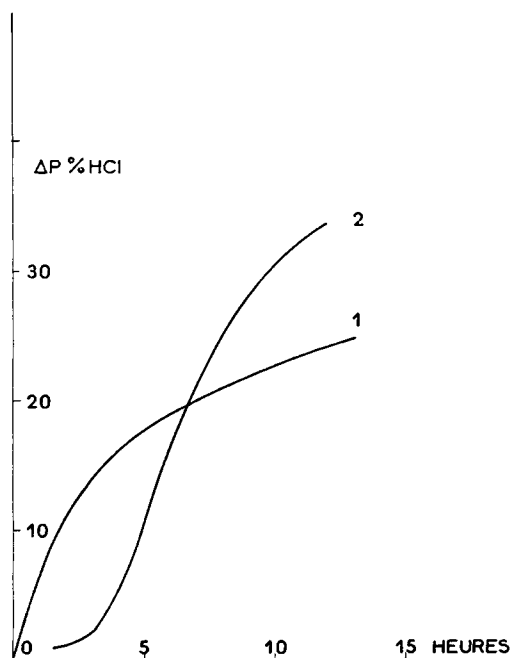


Fig. 9. Déshydrochloruration à 200°C (1) d'un copolymère polychlorure de vinyle-méthacrylate de méthyle (32%); (2) du PCV commercial.

locaux ne sont pas non plus très importants pendant cette opération. Il est possible cependant que les structures irrégulières formées par cette attaque chimique soient les plus sensibles à la rupture provoquée par l'action mécanique.

Monomères qui n'apportent pas d'effet stabilisant

La Figure 10 illustre les résultats obtenus avec un PCV modifié en présence de 2-vinylpyridine. Ce monomère ne polymérise que très peu et le polymère modifié contient environ 0,3 % d'azote. Sa stabilité thermique est cependant très mauvaise, puisque, à 180°C, il se dégrade plus vite que le polymère commercial à 200°C. En solution, à 190°C, le PCV modifié par la 2-vinylpyridine et le GB se comportent sensiblement de la même façon (Fig. 11, courbes 1 et 2), mais si l'on ajoute à une solution de GB, 1% de 2-vinylpyridine, de façon à ce que la teneur en azote de la solution soit égale à celle du polymère modifié, la deshydrochloruration est beaucoup plus rapide (Fig. 11, courbe 3). Evidemment, l'acide chlorhydrique qui se dégage tout d'abord est retenu par la 2-vinylpyridine, sous forme de chlorhydrate, ce qui explique la période d'induction observée sur la courbe 3 de la Figure 11. Ces observations montrent que la 2-vinylpyridine retenue par le PCV modifié n'est probablement pas polymérisée mais simplement associée à la chaîne de PCV. En solution, et à chaud, l'association est

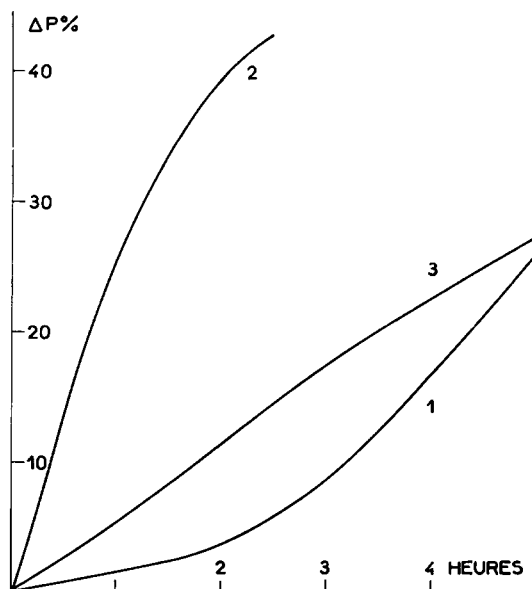


Fig. 10. Thermogravimétrie à 200°C: (1) polymère non modifié; (2) polymère modifié en présence de 2-vinylpyridine; (3) polymère modifié, température 180°C.

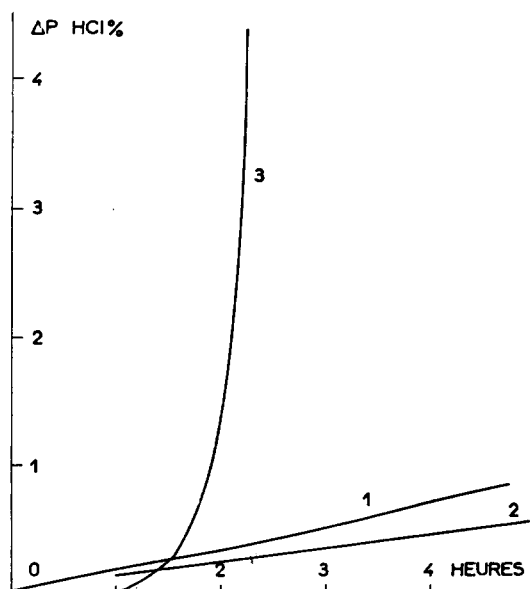


Fig. 11. Déshydrochloruration d'une solution à 2,5% de PCV: (1) GB commercial; (2) PCV modifié par la 2-vinylpyridine dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 190°C; (3) solution de GB commercial avec en outre 1% de 2-vinylpyridine.

détruite, le monomère passe en solution et sa dilution est telle qu'il n'a pratiquement plus d'effet sur la stabilité thermique du polymère.

Comme le montre la Figure 12, des résultats sensiblement analogues sont obtenus avec le PCV modifié en présence de méthacrylate de diméthylaminoéthyle. Ce monomère polymérise relativement bien au cours de l'opération de malaxage et provoque la coloration de la masse. La stabilité thermique est également mauvaise et l'on observe en outre une différence appréciable entre la perte de poids et la perte d'acide chlorhydrique. Cette différence n'est pas due à la formation d'un chlorhydrate qui ne serait pas volatil, elle provient de la dépolymérisation du monomère polymérisé comme dans le cas du méthacrylate de méthyle.

Les monomères non stabilisants comportent tous une fonction basique et sont probablement responsables de la dégradation du polymère selon un mécanisme ionique tel que celui décrit par Roth et al.¹² Ces auteurs distinguent deux réactions de substitution et de déshydrohalogénéation provoquées par les bases et dont l'importance relative détermine la distribution des séquences de double liaisons conjuguées et donc, de la coloration du polymère. Ils ont observé que la déshydrohalogénéation ionique est fortement accélérée par l'élévation de la température, ce qui explique fort bien les résultats des essais de Bengough¹³ relatifs à la dégradation très rapide du PCV en solution dans le diméthylformamide. Il est hors

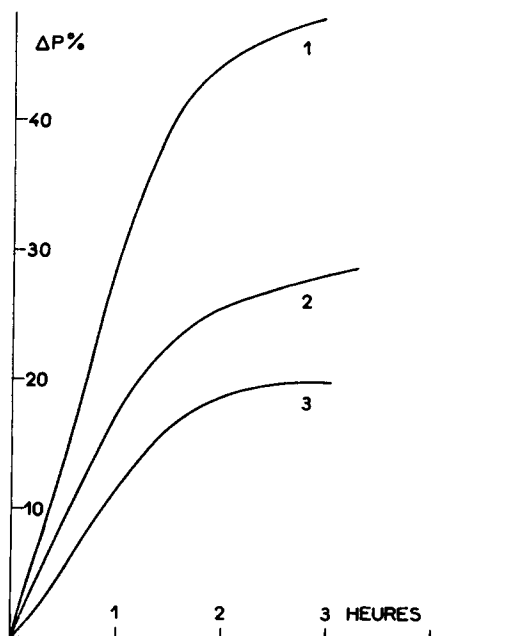


Fig. 12. Thermogravimétrie à 200°C du copolymère PCV-méthacrylate de diméthylaminoéthyle: (1) perte de poids totale; (2) perte d'acide chlorhydrique; (3) différence entre 1 et 2.

de doute que la coloration observée lors du malaxage du PCV en présence de monomères possédant un caractère basique, et la très mauvaise stabilité des PCV ainsi modifiés, soient dues à l'influence de ces mécanismes ioniques.

CONCLUSIONS

De nombreux monomères, lorsqu'ils sont utilisés pour le malaxage du PCV présentent une action stabilisante vis à vis de la dégradation amorcée par les radicaux de rupture mécanique, et provoquent en outre des modifications morphologiques qui se traduisent par une stabilité thermique améliorée. On peut se demander si ce second effet est spécifique des composés polymérisables par voie radicalaire. C'est pourquoi nous avons étudié également la stabilité thermique de PCV modifié par malaxage avec d'autres composés, dans des conditions expérimentales analogues. Les résultats sont illustrés par la Figure 13 qui fait ressortir l'effet de stabilisation obtenu en présence de THF. Il convient de remarquer que le malaxage en présence THF ne provoque pas la coloration de la masse. Ceci est dû vraisemblablement au fait que le THF est un agent de transfert efficace dans les réactions radicalaires, et, en particulier, dans la polymérisation.¹⁴ De ce fait, il joue un rôle de capteur de radicaux analogue à celui des monomères. Quant à l'effet de stabilisation illustré sur la Figure 13, il provient de ce que le mélange de PCV et de THF constitue une masse

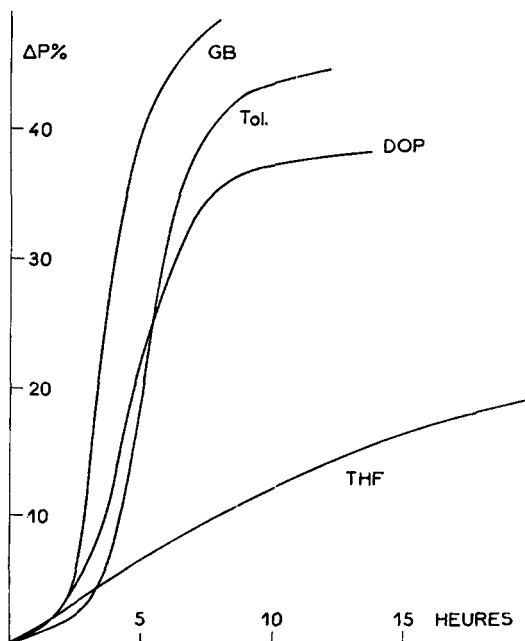


Fig. 13. Thermogravimétries à 200°C de PCV malaxé en présence de toluène, phthalate de dioctyle ou tétrahydrofuranne, comparées à celle du PCV non malaxé (GB).

viscoélastique dans laquelle les ruptures de chaînes sont assez nombreuses et favorisent la réorganisation ultérieure du polymère en texture plus apte à s'ordonner.

Références

1. A. Michel et A. Guyot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 911 (1969).
2. Pham Quang Tho et P. Roux, *Chim. Anal. (Paris)*, **48**, 448 (1966).
3. A. Guyot, M. Bert et Pham Quang Tho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 639 (1968).
4. R. Milloche, communication privée.
5. Geddes, *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 177 (1967).
6. A. Guyot, P. Roux et Pham Quang Tho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1823 (1965).
7. S. Krimm et S. Enomoto, *J. Polym. Sci. A*, **2**, 669 (1964).
8. H. U. Pohl et D. O. Hummel, *Makromol. Chem.*, **113**, 203 (1968).
9. Yu. V. Glazkovskii, V. E. Zgayevskii, S. P. Ruchinskii et N. M. Bakardzhiyev, *Vysokomol. Soedin.*, **8**, 1472 (1966).
10. M. Galin, communication privée.
11. N. L. Zutty et F. J. Welch, *J. Polym. Sci. A*, **1**, 2289 (1963).
12. J. P. Roth, P. Rempp et J. Parrod, *Macromolecular Chemistry (J. Polym. Sci. C, 4)*, M. Magat, Ed., Interscience, New York, 1964, p. 1347.
13. W. I. Bengouch et I. K. Varma, *Europ. Polym. J.*, **2**, 45, 61 (1966).
14. A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini et G. Vidotto, *Makromol. Chem.*, **111**, 123 (1968).

Received September 5, 1968