

Etude par Résonance Magnétique Nucléaire des Polychlorures de Vinyle Polymérisés par les Systèmes Titanate de Butyle-Alcoyles-Aluminium

PHAM Q. T., P. ROCANIERE, et A. GUYOT, *C.N.R.S. Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, Bd. du Onze Novembre 1918, 69 Villeurbanne, Rhone, France*

Synopsis

NMR analysis of the chain ends of samples of poly(vinyl chloride) prepared using a $Ti(OBu)_4$ -alkylaluminum system in CCl_4 reveals that the mechanism of the formation of free radicals depends on whether the alkylaluminum used is chlorinated or not. In the first case, some of the radicals are reactive in the initiation step of the polymerization, while in the latter case these radicals first undergo transfer to CCl_4 , then the CCl_3 -formed initiates the polymerization of vinyl chloride. The poly(vinyl chloride) radicals are chiefly stopped by transfer to CCl_4 (chlorine abstraction) or to alkylaluminum (hydrogen abstraction). In transfer reactions between growing radicals and alkylaluminum, the radicals formed have to react with CCl_4 before reinitiating the polymerization of vinyl chloride.

INTRODUCTION

Yamazaki et Kambara¹ qui, les premiers, ont utilisé des systèmes catalytiques de type Ziegler à base de titanate de butyle pour polymériser et copolymériser le chlorure de vinyle ou le chloroprène avec les oléfines, ont présenté des arguments en faveur d'un mécanisme ionique coordonné. Cependant des études cinétiques plus récentes^{2,3} ont montré que le mécanisme est plutôt de nature radicalaire. Les radicaux libres, provenant des groupes alcoyles portés initialement par l'aluminium, peuvent être produits par l'intermédiaire de la décomposition des complexes organotitaniques. Quel que soit le milieu (heptane² ou CCl_4 ³), les masses moléculaires sont inférieures à celles que l'on obtient, si, opérant dans les mêmes conditions de température et de concentration, l'on utilise comme initiateur un générateur de radicaux libres du type peroxyde organique; ceci peut indiquer deux phénomènes: soit que le système initiateur joue le rôle d'agent de transfert, soit qu'il provoque la formation des radicaux libres à une vitesse assez grande pour que la réaction d'arrêt normale, par destruction mutuelle de deux radicaux polymères, joue un rôle important dans le contrôle de la masse moléculaire. L'étude des extrémités de chaîne de polymères devrait permettre d'élucider ces mécanismes et fait l'objet du

présent travail. La résonance magnétique nucléaire-haute résolution a été choisie comme moyen essentiel, car elle permet l'identification précise des groupements protonés adjacents, par découplage de spins; de plus, sa sensibilité a été fortement améliorée grâce à la technique d'accumulation spectrale. Néanmoins, l'étude des extrémités de chaînes étant d'autant plus facile que celles-ci sont plus nombreuses, chaque fois qu'il a été possible, un fractionnement a été effectué. Une première fraction, IMe, qui représente la presque totalité du polymère et contient les plus grandes molécules; est obtenue en précipitant le polymère par le méthanol à partir d'une solution dans le tétrahydrofurane. La solution résiduelle est ensuite traitée par l'eau et une petite fraction SMe, qui contient surtout les petites molécules dont le degré de polymérisation ne dépasse guère 10, est séparée. Les résultats portent essentiellement sur ces fractions SMe, mais de nombreuses vérifications, possibles grâce à l'accumulation des spectres, ont montré qu'ils étaient valables pour l'ensemble du polymère.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les poly(chlorures de vinyle) (PVC) étudiés dans la présente publication proviennent de polymérisations dont l'étude cinétique a été publiée par ailleurs.⁵ Les conditions de polymérisation et les caractéristiques des polymères sont reportées dans le Tableau I. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés avec des solutions de PCV (10%) par l'unité Varian DA-60-IL. Les solvants utilisés sont: l'ortho-dichlorobenzène (ODCB) et l'hexachloroacétone (HCA) pour les PCV-IMe; et l'hexachlorobutadiène (HCB) pour les PCV-SMe. Ce dernier solvant, aprotone, permet l'analyse dans le domaine 2-4 τ , qui correspond à la résonance des protons aromatiques de l'ODCB.

Dans tous les cas, la référence interne utilisée est l'hexaméthyle disiloxane (HMDS) ($\tau_{\text{HMDS}} = 9,95$ ppm, température d'analyse: 140°C).

L'amélioration du rapport signal sur bruit, effectuée sur les spectres RMN des PCV-IMe, a été réalisée par l'intermédiaire d'un accumulateur de spectres JEOL-JRA-1.

La détermination des masses moléculaires s'effectue, soit par tonométrie à 37°C dans le dichloroéthane (DCE) (Mechrolab-301), soit par viscosimétrie dans le tétrahydrofurane (THF) à 25°C.

RESULTATS ET DISCUSSION

Analyse Qualitative des Spectres RMN

Analysé dans l'HCB, l'allure des spectres RMN du PCV-SMe est complexe. Outre les spectres connus des protons α et β centrés respectivement vers 5,65 et 7,85 τ , on observe d'autres bandes de résonance appartenant aux groupes terminaux. En général, les spectres comportent deux parties:

1°) Une partie commune à tous les PCV-SMe quelle que soit la nature du système catalytique $\text{AlR}_x\text{-Cl}_{3-x}\text{-Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ utilisé, si le solvant de poly-

TABLEAU I
Analyse des Polymères Préparés à 30°C dans le CCl₄ avec les Systèmes Ti(OBu)₄-Alcoyle-Aluminium^f

Alcoyle-aluminium	Fractions	$(\overline{DP}_n)_{RMN}^a$	(\overline{DP}_n)	I, % ^b	II, % ^b	III, % ^b	IV, % ^b	$[\eta]_{cgs}$	v_{ps}^c
AlEt ₃ (3,3 mmoles)	PCV-IME	100 ± 10	105 ^d	70-80	30-20	~100	~ε	22,5	3,3
AlEt ₃ (6,6 mmoles)	PCV-IME	75 ± 7	77 ^d	70-80	30-20	~100	~ε	19,3	12,6
AlEt ₃ (13 mmoles)	PCV-IME	50 ± 5	40 ^d	60-70	40-30	~100	~ε	13,7	83
	PCV-SMe	8,5-9	9 ^e	71-73	29-27	99-100	~1		
AlnPr ₃ (10 mmoles)	PCV-IME	70 ± 7	55 ^d	60-70	40-30			16	
	PCV-SMe	9-10		73-76	24-27	~99	~1		
AlEt ₂ Cl(5 mmoles)	PCV-SMe	10-11		70-74	30-26	89-93	11-7		
Al ₂ Et ₃ Cl ₃ (10 mmole)	PCV-SMe	10-11	12 ^e	65-70	35-30	92-94	8-6		
AlEtCl ₂ (20 mmoles)	PCV-SMe	9-10	12 ^e	75-80	25-20	83-86	17-14		

^a Valeurs obtenues d'après les équations (2).

^b Pourcentages en différentes structures déduits de l'équation (4) en posant [I] + (1/2)[II] = (1/2)[III] + (1/3)[VI] = 100.

^c Vitesses initiales de polymérisation exprimées en % de polymère formé par heure pour 1 mole de monomère.

^d \overline{DP}_n calculé d'après la relation (3).

^e \overline{DP}_n obtenus par tonométrie.

^f Rapport molaire Al/Ti = 2; CV = 1,4M; CCl₄ = 2,2M.

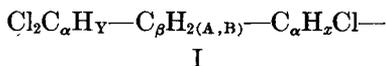
mérisation est toujours du CCl_4 . Cette partie du spectre s'étale entre 3,5 et 8,0 τ .

2°) Une deuxième partie entre 8,0 et 9,5 τ dont l'allure spectrale dépend de la nature du catalyseur $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$ utilisé.

La Figure 1 représente le spectre RMN d'un PCV-SMe type obtenu en présence de AlEt_3 . Les nouvelles résonances identifiées sont les suivantes:

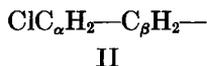
Domaine 3,5–8,0 τ

Deux doublets ($J_{A-Y} = J_{B-Y} = 6,5$ Hz) centrés vers 4,1 τ appartenant au proton H_Y du groupe dichlorométhylrique terminal (groupe a, Fig. 1):

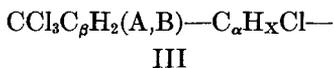


Les deux protons H_A et H_B du carbone C_β ne sont pas magnétiquement équivalents du fait de la présence de deux atomes de chlore portés par le carbone C_α terminal; leur spectre complexe (partie AB d'un groupe ABXY) s'étend entre 7,1 et 7,6 τ (groupe b, Fig. 1). Par découplage de spins, H_Y résonne en singlet sous l'effet d'une irradiation centrée vers 7,4 τ .

Un triplet du premier ordre ($J = 6,5$ Hz) vers 6,45 τ (groupe c, Fig. 1) attribuable aux deux protons équivalents d'un groupe monochlorométhylrique terminal adjacents aux deux protons β équivalents portés par le carbone C_β :



Un spectre du deuxième ordre de 8 raies visibles, entre 6,6 et 6,9 τ (groupe, d, Fig. 1), représentant la partie AB d'un groupe ABX; H_A , H_B étant les deux protons β méthyléniques non équivalents situés entre le groupe trichlorométhylrique terminal et le groupe α -chlorométhylénique:



La résonance du proton H_X de III, qui se situe vers 5,35 τ (groupe e, Fig. 1), est masquée par le spectre plus intense des protons α de la partie centrale de la chaîne polymère; sa position a cependant été déterminée par découplage de spins.

Les spectres correspondant aux groupes I et III sont également observés dans les PCV préparés à 50°C dans le CCl_4 en présence d'un générateur radicalaire conventionnel du type peroxyde. En revanche, ils ne sont pas observés chaque fois que la polymérisation a été effectuée dans l'heptane, en l'absence de solvant chloré. Ils sont dus, par conséquent, à des réactions de transfert sur le CCl_4 . En ce qui concerne le triplet correspondant à II, il est observé quel que soit le solvant. Il provient d'un

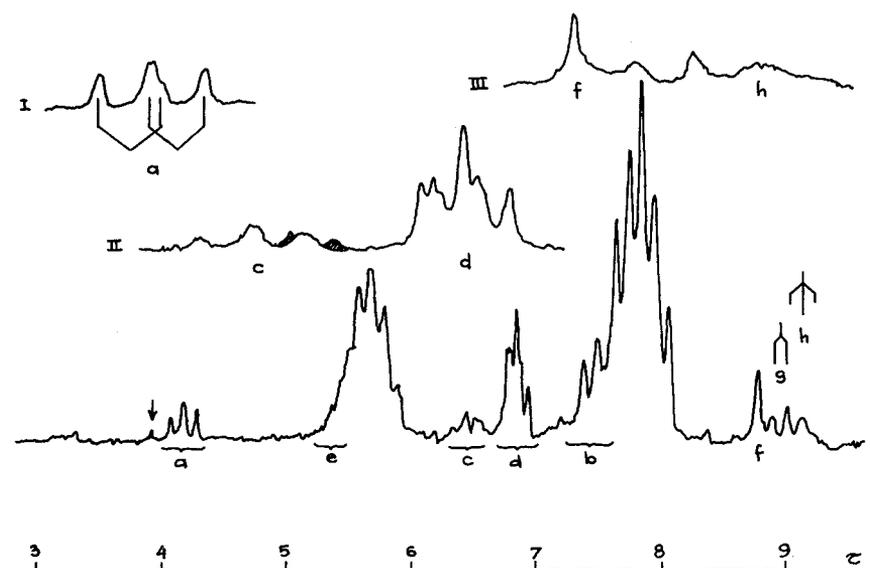
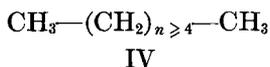


Fig. 1. Spectre RMN de PCV-SMe en solution dans HCB. Système catalytique, $\text{Ti}(\text{OBU})_4\text{-AlEt}_3$; solvant, CCl_4 : (\downarrow) impureté de HCB; (I) groupe a, spectre étalé; (II) groupes c et d, spectre étalé; (III) domaine 8,5–9,5 τ , spectre étalé.

transfert d'hydrogène auquel peut participer un solvant hydrocarboné, le monomère, ou le système catalytique lui-même.

Domaine 8,0–9,5 τ

Une raie large à 8,75 τ , d'apparence symétrique (raie f, Fig. 1) attribuable aux protons méthyléniques du type paraffine. Une telle raie ne se rencontre que dans le cas où il y a au moins quatre groupes ($-\text{CH}_2-$) adjacents:



Groupe (IV) est une petite chaîne de polyéthylène (PE). L'intensité de la raie f, proportionnelle à la quantité de PE présent dans les PCV-SMe dépend de la nature de l'organoaluminique. L'examen comparatif des différentes fractions de PCV-SMe conduit au classement suivant selon l'importance de f:



(AlEt_3 : Fig. 1; AlEt_2Cl : Fig. 2a; AlEt_3Cl_3 : Fig. 2b; AlnPr_3 : Fig. 2c)

Il est remarquable de constater que cet ordre correspond exactement à celui décrit par Misono et al.⁴ concernant l'efficacité dans la production d'un copolymère éthylène-chlorure de vinyle. Ces auteurs indiquent en

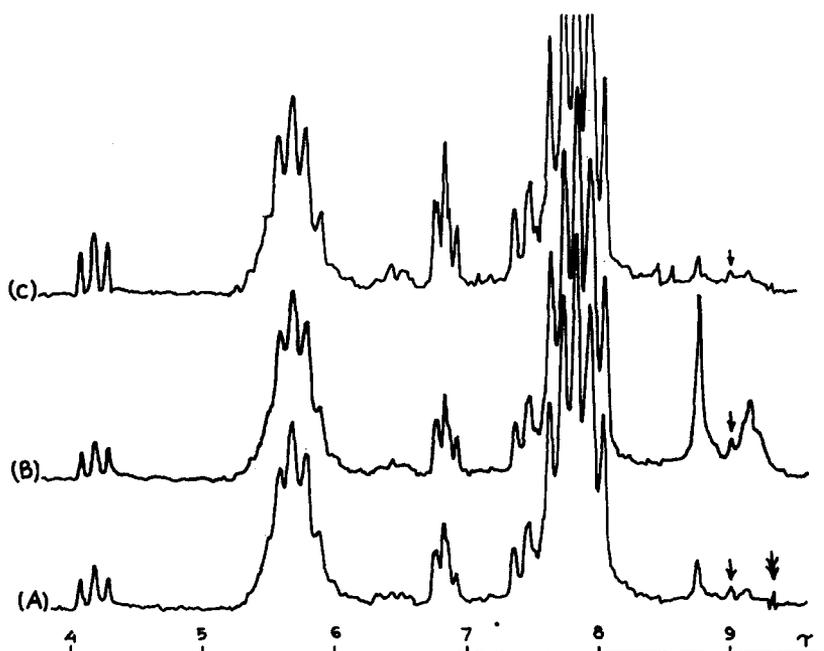


Fig. 2. Spectre RMN de PCV-SMe en solution dans HCB. Systèmes catalytiques (A) $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$; (B) $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$; (C) $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-Al}_2\text{nPr}_2$. Solvant CCl_4 ; (\downarrow) C_{13} de HMDS; (\downarrow) battement parasite.

outre que le système $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$ n'est actif que vis-à-vis de l'homopolymérisation de l'éthylène, mais ne copolymérise pas le couple éthylène-chlorure de vinyle, tandis que les composés chlorés de l'organo-aluminium permettent la copolymérisation. Toutefois, les copolymères obtenus sont sensiblement plus riches en éthylène que ceux qui résultent de l'utilisation des systèmes peroxyde-trialcoyle-bore. Ce résultat implique la participation d'un mécanisme anionique coordonné responsable de la polymérisation de l'éthylène. Il incline à penser en outre que les produits obtenus par Misono et ses collaborateurs sont des mélanges d'homopolymères ou des copolymères séquencés plutôt que de véritables copolymères statistiques. Cette dernière conclusion est en tout cas valable pour les polymères étudiés ici, qui ne comportent pas de raie RMN vers $8,35 \tau$, caractéristique des enchaînements $\text{-CHCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, observée lorsque la copolymérisation est effectuée en masse, avec un système radicalaire.⁵ Dans le cas présent l'éthylène peut provenir évidemment des réactions de formation du système catalytique entre $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ et l'alcoyle-aluminium, réactions qui sont également responsables de la formation d'éthane dont le dégagement a déjà été observé par Bawn et Symcox.⁶ Cependant, d'autres réactions existent entre CCl_4 et l'alcoyle-aluminium, catalysées par les composés du titane,⁷ qui peuvent provoquer la formation d'éthane, de chlorure d'éthyle et d'autres hydrocarbures susceptibles d'expliquer la présence de diverses autres bandes dans cette région du spectre. On ob-

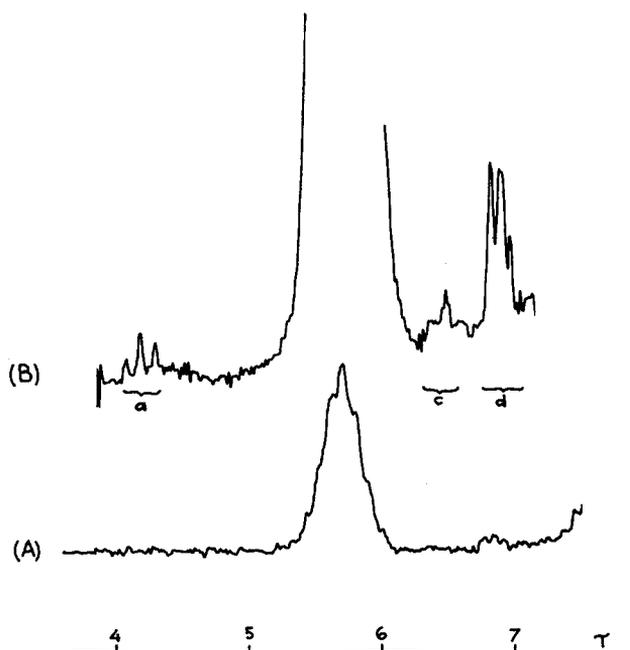
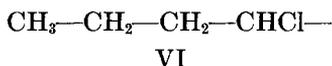


Fig. 3. Spectre RMN de PCV-IME en solution dans HCA. Système catalytique $Ti(OBu)_4-AlEt_3$; solvant CCl_4 : (A) spectre normal; (B) spectre accumulé (256 balayages).

serve ainsi, avec $AlEt_3$, un petit doublet centré vers 9τ (groupe g, Fig. 1) qui pourrait appartenir aux protons méthyle d'un groupe isopropyle. Ce doublet s'enchevêtre avec le dôme h centré vers $9,1 \tau$ représentant le triplet des protons méthyle d'un groupe éthyle (plus visible dans la Fig. 2b, PCV-SMe obtenu avec $Al_2Et_3Cl_3$) qui peut aussi bien appartenir à la chaîne PE qu'au PCV-SMe. Dans le deuxième cas, l'enchaînement serait



En ce qui concerne les PCV-IME, insolubles dans HCB, l'analyse des extrémités de chaînes peut s'effectuer par l'intermédiaire de leur spectre accumulé.

En solution dans l'HCA (mauvais solvant; solubilité maximale du PCV-IME $\sim 5\%$), toutes les extrémités de chaînes peuvent être détectées. La Figure 3 représente le spectre accumulé (256 balayages) dans le domaine $4-7 \tau$, où l'existence des groupes a (I), c (II), et d (III) est mise en évidence. Pour des déterminations quantitatives il est préférable, quand cela est possible, d'utiliser l'ODCB (meilleur solvant que HCA vis-à-vis du PCV-IME). La Figure 4 représente le spectre accumulé du même polymère en solution dans l'ODCB (64 balayages), les groupes d (III), f (IV), g, et h sont mis en évidence.

Enfin, il est possible d'étudier la tacticité des polymères. En effet,

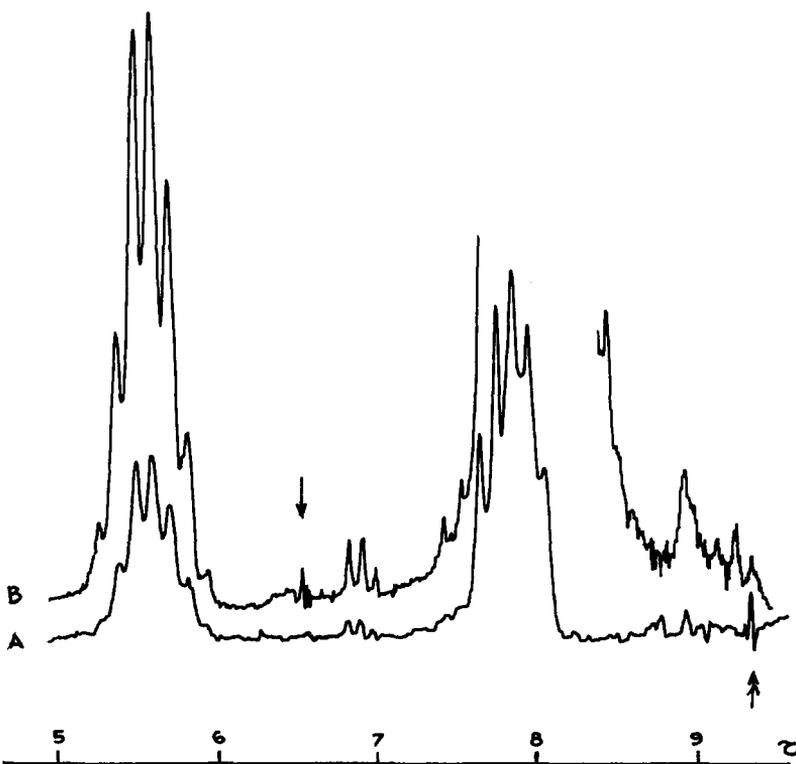


Fig. 4. Spectre RMN de PCV-Ime en solution dans ODCB. Système catalytique $Ti(OBu)_4-AlEt_3$; solvant CCl_4 : (\downarrow) méthanol restant après séchage; (A) spectre normal; (\uparrow) battement parasite; (B) spectre accumulé (64 balayages).

l'utilisation de l'HCB (solvant qui ne provoque pas d'effet diamagnétique) dans l'analyse par RMN des PCV-SMe simplifie le spectre des protons β qui se présentent alors comme un multiplet de cinq raies résultant de la superposition de deux triplets du premier ordre des diades isotactiques et syndiotactiques. Le spectre des protons β découplés des protons α est constitué de deux raies dont les intensités correspondent respectivement aux pourcentages en diades isotactiques et syndiotactiques, par ordre croissant en champ. Les résultats reportés sur la Figure 5 montrent que les polymères préparés avec le système $Ti(OBu)_4-AlR_3$ (fraction PCV-SMe) (B, B', Fig. 5) sont nettement moins syndiotactiques que des polymères de masses analogues mais préparés avec le chlorure de tertiobutyle-magnésium et étudiés précédemment⁸ (PCV-*t*-Bu-SMe, A et A', Fig. 5).

Interprétation Quantitative des Spectres RMN

Les résultats qualitatifs précédents montrent que les extrémités de chaîne sont constituées essentiellement par les structures I et III qui proviennent des réactions de transfert sur le CCl_4 , et II qui résultent des ré-

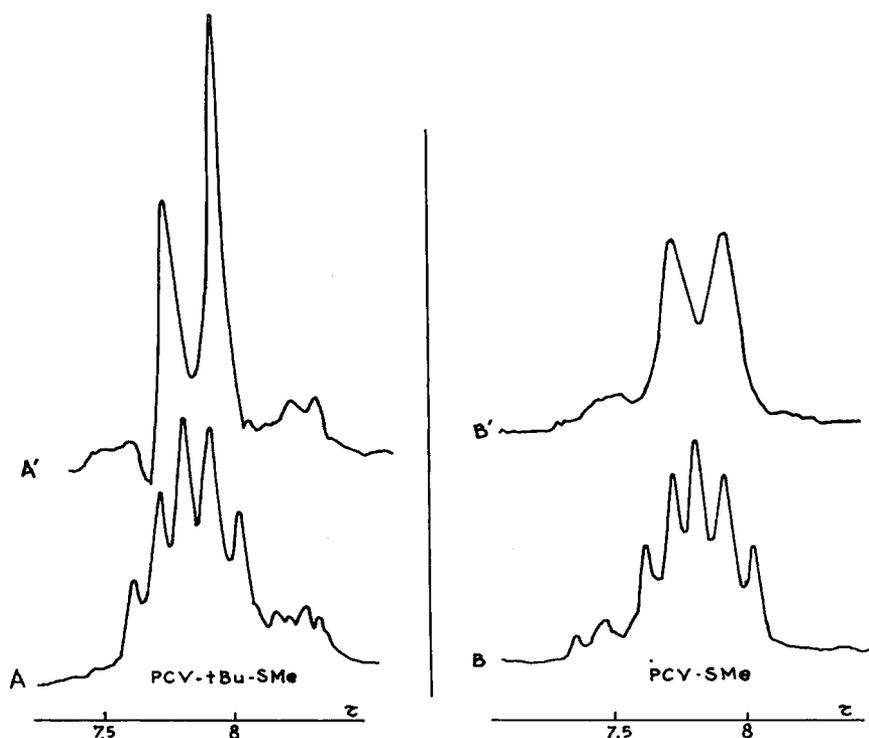
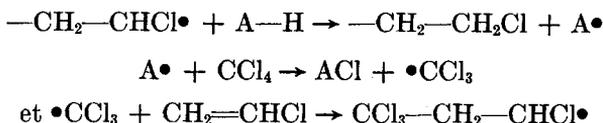


Fig. 5. Spectre RMN de PCV-*t*-Bu-SMe et PCV-SMe en solution dans HCB: (A), (B) spectres normaux; (A'), (B') spectres H_{β} découplés de H_{α} .

actions de transfert d'hydrogène sur les divers constituants du système et pourraient provenir également, pour une faible part, des réactions normales d'arrêt par disproportionnement. Dans une mesure plus faible, il peut exister, surtout si l'alcoyle-aluminium du système catalytique est chloré, quelques extrémités du type VI ou encore de PE (en copolymère séquencé). En revanche, on n'observe pas les protons de structures insaturées (résonant vers 4,6 τ) qui proviendraient des réactions de transfert sur le monomère; ces dernières réactions contrôlent la masse moléculaire des PCV préparés selon les procédés industriels en l'absence de solvants. On peut donc conclure que pratiquement toutes les extrémités de chaîne devraient résulter des réactions de transfert sur des agents plus réactifs que le monomère. Parmi ceux-ci, figure évidemment le CCl_4 qui devrait normalement provoquer la formation d'une quantité égale de structures I et III. L'examen des résultats reportés dans le Tableau I montre immédiatement que le nombre de structures III (groupe CCl_3-) est toujours plus grand que celui des structures I. Ceci implique que les réactions de réamorçage succédant aux réactions de transfert sur les produits autres que le CCl_4 se font à nouveau après une réaction de transfert sur le CCl_4 .

En notant AH un agent de transfert concerné, l'on aurait



Si ce mécanisme intéresse toutes les molécules formées autrement que par le transfert direct sur CCl_4 , on devrait observer l'égalité

$$(1/2) [\text{III}] = [\text{I}] + (1/2) [\text{II}] \quad (1)$$

avec $[\text{I}] =$ intensité des protons de I ($-\text{CHCl}_2$), $[\text{II}] =$ intensité des protons de II ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), et $[\text{III}] =$ intensité des protons de III ($-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$).

Cette égalité est pratiquement vérifiée dans tous les cas où l'alcoyle-aluminium n'est pas chloré (Tableau I). Toutes les chaînes de PCV comportent donc une extrémité III. La seconde extrémité est constituée soit par une structure I, soit par une structure II. Il est alors possible, à partir des spectres de RMN, de calculer le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DP}_n . On peut en effet, en notant $[\alpha]$ et $[\beta]$, les intensités des protons α et β du PCV, écrire

$$\overline{DP}_n = \frac{[\alpha]}{(1/2)[\text{III}]} = \frac{[\alpha] + [\text{I}] + (1/2) [\text{II}]}{[\text{I}] + (1/2)[\text{II}]} = (1/2) \frac{[\beta] + [\text{III}]}{[\text{I}] + (1/2)[\text{II}]} \quad (2)$$

Pratiquement, seule la première égalité est utilisable dans le cas des fractions PCV-Ime. Les résultats obtenus, reportés dans le tableau I, sont en bon accord, soit avec ceux déduits directement des mesures par tonométrie soit avec ceux calculés à partir des mesures viscosimétriques en utilisant la relation

$$[\eta] = 0,21 M^{0,53} \text{ (cgs)} \quad (3)$$

elle-même établie en comparant des mesures viscosimétriques et tonométriques sur d'autres produits analogues⁹ et valables pour un intervalle de \overline{DP}_n compris entre 10 et 100 environ.

La comparaison des valeurs de \overline{DP}_n obtenues à partir des résultats de RMN avec celles des vitesses initiales de polymérisation montrent que ces deux grandeurs varient en sens inverse. Leur relation n'est cependant pas linéaire, ce qui devrait être observé si le contrôle de la masse moléculaire était du à une réaction d'arrêt par les radicaux primaires produits en plus grand nombre. En revanche, une bonne correspondance avec une relation linéaire est obtenue si l'on compare $1/\overline{DP}_n$ avec la concentration en AlR_3 . On peut donc conclure que, lorsque l'alcoyle-aluminium n'est pas halogéné, l'arrêt de croissance des chaînes se fait quasi-totalement par des processus de transfert soit sur le solvant (CCl_4), soit sur l'alcoyle-aluminium.

Lorsque l'alcoyle-aluminium utilisé est halogéné, les résultats sont moins simples. Il apparaît que le nombre total des extrémités du type I et du type II est supérieur à celui du type III. Le fait que la somme des absorptions dans le domaine 8-9,5 τ soit nettement plus importante incline à penser que des groupes alcoyles sont directement inclus dans le polymère. Leur

nombre peut se calculer par la différence entre $[I] + (1/2)[II]$ et $(1/2)[III]$ en supposant valable la relation suivante :

$$[I] + (1/2)[II] = (1/2)[III] + (1/3)[VI] \quad (4)$$

avec $[VI]$ = intensité des protons méthyle de VI ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Les valeurs obtenues sont consignées dans le Tableau I.

L'incorporation de ces groupes montrerait que la dissociation des composés organométalliques résultant de l'intéraction entre $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ et AlR_xCl_y fournit des radicaux directement actifs vis-à-vis de l'amorçage de la polymérisation du chlorure de vinyle, tandis que les radicaux formés à partir d'un système contenant AlR_3 réagissent d'abord avec le solvant. Il n'est pas impossible que ces composés organométalliques actifs soient constitués pour une part par des chaînes de PE en croissance formées par un mécanisme anionique coordonné. Cela expliquerait les résultats de Misono et coll.⁴ qui ont pu préparer des copolymères vraisemblablement séquencés avec les seuls systèmes contenant un alcoyle-aluminium halogéné. Les autres caractéristiques des polymères ne sont pas différentes du cas précédent: les structures III sont plus nombreuses que les structures I et donc une fraction toujours importante des réactions d'arrêt de croissance des molécules polymères est due à un transfert d'hydrogène.

CONCLUSION

L'analyse par RMN des extrémités de chaîne des poly(chlorures de vinyle) préparés en solution dans le CCl_4 avec des systèmes catalytiques $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ -alcoyle-aluminium montre que le mécanisme de formation des radicaux libres présente certaines différences selon que l'alcoyle-aluminium utilisé est chloré ou non. Dans le premier cas une partie des radicaux formés est directement active dans l'amorçage de la polymérisation, alors que dans le second cas ils subissent au préalable un transfert sur le CCl_4 . L'arrêt de la croissance des chaînes implique essentiellement des réactions de transfert, soit sur le CCl_4 (transfert de chlore), soit sur l'alcoyle-aluminium (transfert d'hydrogène). Le radical formé dans ce dernier cas doit à nouveau subir un transfert sur le CCl_4 pour que le réamorçage de la réaction puisse se produire.

Bibliographie

1. N. Yamazaki et S. Kambara, *J. Polym. Sci. C*, **22**, 75 (1968).
2. V. V. Mazurek et G. P. Budanova, *Kobunshi Kagaku*, **24**, 91 (1967).
3. A. Guyot et P. Rocaniere, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2019 (1969).
4. A. Misono, Y. Uchida, et K. Yamada, Preprints of Scientific Papers, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Tokyo-Kyoto 1966, Section I, p. 132.
5. C. E. Wilkes, J. C. Westfahl, et R. H. Backderf, *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 23 (1969).
6. C. E. H. Bawn et R. Symcox, *J. Polym. Sci.*, **34**, 139 (1959).
7. C. Eden et H. Feilchenfeld, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1354 (1962).
8. Q. T. Pham, *J. Polym. Sci. B*, **7**, 103 (1969).
9. P. Rocaniere, Thèse Lyon, 16 Juillet, 1968.

Received October 24, 1969

Revised December 3, 1969