

Synthèse et polymérisation de monomères fluorés acryliques substitués en position α . Partie I. Synthèse et polymérisation de l' α -(perfluorooctylméthyl) acrylate d'éthyle

J. M. Bessière, A. El Bachiri et B. Boutevin

URA D 11930, CNRS, Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole Normale, 34053 Montpellier-Cedex 1 (France)

(Reçu le 25 avril 1991; accepté le 19 novembre 1991)

Abstract

The synthesis of ethyl, α -perfluorooctylmethylacrylate [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] (**1**), has been performed in three steps starting from perfluorooctylpropionic acid, with an overall yield of 82%. Esterification of the acid by ethanol was followed by ethoxalation in the α position (92% yield). The last step involved the addition of formaldehyde on to the keto ester to produce an α -keto- γ -lactone which could be hydrolyzed in an aqueous basic medium to give the monomer **1** in 90% yield. The homopolymerization of **1** is difficult but copolymerization with styrene and *N*-vinylpyrrolidone can be readily carried out. Elemental analysis and ^1H NMR spectral data provide information on the copolymer composition.

Résumé

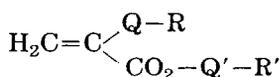
La synthèse de l' α -(perfluorooctylméthyl)acrylate d'éthyle [$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$] (**1**), a été réalisée en trois étapes à partir de l'acide perfluorooctylpropionique avec un rendement global de 82%. L'estérification de l'acide par l'éthanol a été suivie par l'éthoxalation en position α avec un rendement de 92%. La dernière étape est l'addition de formaldéhyde sur le céto ester; elle donne immédiatement l' α -céto- γ -lactone qui s'hydrolyse en milieu basique aqueux pour conduire au monomère **1** avec un rendement de 90%. L'homopolymérisation de **1** est difficile mais sa copolymérisation avec le styrène et la *N*-vinylpyrrolidone s'effectue aisément: l'analyse élémentaire et les analyses par RMN ^1H donnent des informations sur la composition des copolymères.

Introduction

La synthèse de monomères acryliques contenant des groupements fluorés a fait l'objet de plusieurs travaux et a conduit à de nombreuses applications, dont les revêtements oléophobes et hydrophobes pour textile [1] et pour fibres optiques [2], les photorésists [3], les élastomères résistants aux huiles, etc. Un ouvrage scientifique fait le point sur ce sujet [4]. On peut disposer les atomes de fluor directement sur la double liaison, en α ou β ; on peut encore introduire un groupement fluoré sur le carbone α ou dans le groupe

ester. Ces deux derniers cas nous ont intéressé car ils permettent une modulation de la longueur et de la nature du groupement fluoré et, en conséquence, celles des propriétés de surface des matériaux qui en découlent. D'une manière générale c'est par l'alcool que la chaîne fluorée est introduite et le groupement en α est alors un hydrogène (acrylate) ou un méthyle (méthacrylate). Dans ces conditions il est indispensable de copolymériser ces monomères avec des monomères porteurs de fonctions réactives qui apportent les caractères permettant une adhésion ou une réaction avec les supports, dans le cas des revêtements de textiles.

Notre but est de préparer des monomères porteurs à la fois du groupement fluoré et du groupement hydrophile (ou réactif avec les supports) et cela en utilisant la position α ou celle de l'alcool. Ces monomères peuvent être schématisés par la structure générale ci-après:



dans laquelle R et R' sont les deux groupements cités et Q et Q' sont des 'spacers'.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux produits pour lesquels $\text{R} = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ et $\text{Q} = \text{CH}_2$; $\text{Q}'-\text{R}'$ est un alkyle.

Partie expérimentale

Les analyses par chromatographie gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CG/SM) ont été effectuées sur un appareillage Hewlett Packard. Le chromatographe, de type 5890A, est équipé d'une colonne capillaire de silice (25 m \times 0.23 mm) greffée de polydiméthylsiloxane (DBP1); l'éluant est l'hélium au débit de 1 ml min⁻¹. Le détecteur de masse, de type 5970A est un système quadropolaire avec une énergie d'ionisation de 70 eV. Les spectres de RMN du proton ont été obtenus avec des appareils Bruker AC 250 et WP 60 CW en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres de RMN ¹³C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP80 dans le chloroforme deutéré (référence interne TMS). Les chromatographies sur gel ont été effectuées sur appareil Spectra-Physics SP 4290 (intégrateur) équipé de colonnes 'Phénoménex' thermostatées à 25 °C (10⁴, 10³, 500, 100 et 50 Å) et d'un détecteur réfractométrique différentiel de type SP 8430; l'éluant est le tétrahydrofurane avec un débit de 1.5 ml min⁻¹.

Préparation du monomère 1

3-Perfluorooctyl propionate d'éthyle (3)

A 98.4 g (0.2 mol) d'acide 3-perfluorooctyl propionique (2) en solution dans 100 ml de tétrahydrofurane on ajoute, sous agitation, 20 ml du chlorure de thionyle (excès). Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 2.5 h. On évapore les solvants et on distille le chlorure d'acide formé ($T_{\text{eb}} = 40-$

45 °C/0.1 mmHg). Spectre de masse *m/e* (%): 510 (0); 475 (100); 427 (11); 381 (3); 363 (4); 219 (2); 169 (6); 119 (10) et 69 (3).

A un mélange de 40 ml (excès) d'éthanol anhydre et 12 ml (~0.15 mol) de pyridine dans 50 ml de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte une solution de 76.5 g (0.15 mol) du chlorure d'acide fluoré obtenu précédemment dans 50 ml de THF anhydre. La réaction se fait à température ambiante pendant 72 h. On évapore les solvants, précipite le chlorure de pyridinium dans l'éther éthylique et filtre. Le produit est ensuite filtré sur silice. On obtient 76.4 g (rendement = 98%) d'ester 3-perfluorooctyl propionate d'éthyle (**3**). Spectre de masse *m/e* (%): 520 (5); 493 (21); 475 (100); 473 (24); 219 (5); 169 (13); 119 (18); 101 (16); 73 (9); 69 (41) et 45 (20). RMN ¹H (CCl₄) δ: 1.25 (t, 3H); 4.16 (q, 2H) et 2.4–2.8 (m, 4H) ppm.

1H, 1H-perfluorononyl-2 fumarate d'éthyle (4)

A une suspension de 3.37 g (3×10^{-2} mol) de t-butyrate de potassium dans 20 ml de THF anhydre, on ajoute 4.38 g (3×10^{-2} mol) d'oxalate de diéthyle. On laisse au repos pendant 2 h puis on additionne goutte à goutte, à 10 °C sous agitation, une solution de 10.4 g (2×10^{-2} mol) d'ester **3** dans 30 ml de THF anhydre. Après 48 h de réaction, on ajoute une solution diluée d'acide chlorhydrique tout en agitant pour bien dissoudre le sel d'énol formé. On extrait à l'éther éthylique, sèche et évapore sous vide (élimination du solvant et de l'oxalate de diéthyle). Le rendement de la réaction est de 92%. Spectre de masse *m/e* (%): 620 (0); 574 (1); 547 (50); 527 (7); 520 (25); 519 (31); 501 (18); 499 (15); 475 (100) et 455 (12). RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1.3 (m, 6H); 3.62 (t, *J* = 18 Hz, 2H); 4.3 (m, 4H) et 13.3 (s, 1H) ppm.

Transformation du fumarate 4 à l'α-perfluoroalkylacrylate 1

A 12 g (0.019 mol) de diester **4**, on ajoute 5 ml (excès) d'une solution de formol à 37% (équivalent à 0.06 mol de formaldéhyde pur). Le pH de la solution est ajusté à une valeur voisine de 8 par addition de diéthylamine. La réaction se déroule pendant 48 h à température ambiante. Au mélange réactionnel on ajoute 50 ml d'éther éthylique, puis une solution diluée chlorhydrique. On extrait, sèche et évapore. Le rendement de la réaction est voisin de 90% en oléfine **1**. Le produit intermédiaire, soit le 3-éthoxycarbonyl, 3-(perfluorooctyl)méthyl, 2-céto, γ-butyrolactone (**5**) est présent à moins de 5%. Spectre de masse de **5** *m/e* (%): 604 (0); 559 (1); 532 (2); 531 (1); 513 (1); 487 (17); 485 (4); 413 (14); 219 (2); 169 (11); 113 (100); 69 (67); 73 (3) et 45 (23). Spectre de masse de **1** *m/e* (%): 532 (14); 487 (52); 485 (17); 413 (28); 439 (5); 219 (2); 169 (13); 131 (21); 119 (23); 113 (84); 101 (9); 69 (100) et 45 (41). RMN ¹H du monomère **1** (CCl₄) δ: 1.35 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H); 3.20 (t, *J* = 18 Hz, 2H); 4.25 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H); 5.85 (s, 1H) et 6.50 (s, 1H) ppm. RMN ¹³C de **1** (CDCl₃) δ: 15.50 (q, -CH₃); 34.00 (t détripilé par CF₂; *J*_{C-F} = 22 Hz, -CH₂-C₈F₁₇-); 62.90 (t, -O-CH₂-); entre 95 et 130 (m des C fluorés); 131.50 (s, =C<); 133.00 (t, H₂C=) et 167.00 (s, -C<O) ppm.

Polymérisation du monomère 1

Homopolymérisation du monomère 1

Dans un tube scellé en Pyrex (épaisseur: 2mm; longueur: 260 mm; diamètre extérieur: 23 mm) on introduit 8 ml d'acétonitrile, 2.13 g (4×10^{-3} mol) du monomère **1** et 0.014 g (8×10^{-5} mol) de perpivalate de t-butyle. La réaction est conduite à 60 °C durant 16 h. Après refroidissement, on ouvre le tube scellé, évapore le solvant et le monomère qui n'a pas réagi est distillé sous vide. On récupère 1.85 g du produit. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1.2 ($-\text{CH}_3$); 1.7–3.4 ($-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$) et 4.1 ($-\text{OCH}_2-$) ppm.

Copolymérisation avec le styrène

Dans un tube scellé, on introduit successivement 10 ml d'acétonitrile, 2.13 g (4×10^{-3} mol) du monomère **1**, 0.42 g (4×10^{-3} mol) du styrène et 0.028 g (1.6×10^{-4} mol) de perpivalate de t-butyle. Après 16 h de réaction à 60 °C, on précipite le polymère obtenu dans le méthanol puis on sèche sous vide. On obtient 1.91 g de produit. Analyse élémentaire: %F = 47.79; %C = 42.29; %H = 2.78.

Copolymérisation avec la N-vinylpyrrolidone (NVP)

De la même manière que précédemment on met en réaction 2.02 g (3.8×10^{-3} mol) du monomère **1**, 0.42 (3.8×10^{-3} mol) de NVP et 0.026 g (1.52×10^{-4} mol) de perpivalate de t-butyle dans 10 ml d'acétonitrile. La réaction dure 16 h à 60 °C. Après ouverture du tube on précipite le polymère obtenu dans le méthanol et sèche le précipité sous vide. On récupère 1.85 g du produit. Analyse élémentaire: %F = 57.18; %C = 33.52; %H = 2.07.

Resultats et discussion

Synthèse du monomère

Nous avons préparé le monomère **1** à partir de l'acide heptadécafluoroundécanoïque **2** fourni par la Société ATOCHEM. Ce choix a entraîné celui d'une stratégie particulière qui diffère de celles utilisées pour préparer les α -alkylacrylates [5–8].

Le schéma de synthèse retenu s'inspire du travail réalisé par Rouge et Gault [9], ainsi que d'autres auteurs [10, 11], pour accéder aux α -fluoroacrylates.

La première étape est l'estérification de l'acide **2**; elle a été conduite en deux temps, selon la méthode classique, après préparation du chlorure correspondant.

L'acylation de **3**, selon Rouge et Gault [9], au moyen de l'éthylate de sodium n'ayant pu intervenir, on a modifié le protocole en utilisant le tertibutylate de potassium. Dans ces conditions la réaction sur l'oxalate de diéthyle intervient avec un rendement de 92%. La RMN ^1H du diester **4** montre qu'il existe presque exclusivement sous sa forme énolique chélatée (dans le chloroforme); en effet, le signal du méthylène en 'position 3' est

de la chaîne fluorée et le pic de masse à m/e 532 est visible. En RMN ^1H , on soulignera le triplet ($J=18$ Hz) à 3.20 ppm caractéristique du méthylène adjacent à la chaîne perfluorée et les deux singulets du méthylidène à 5.85 et 6.50 ppm.

Le spectre de RMN ^{13}C comporte tous les signaux attendus. On repère en particulier, les deux signaux du groupe éthyle à 15.50 et 62.90 ppm, celui du méthylène adjacent au groupe perfluoré à 34.00 ppm (détriplé par le CF_2), les signaux du méthylène vinylique et du carbone adjacent à 133.00 et 131.5 ppm et, enfin, le signal du carbonyle à 167.00 ppm.

Il faut remarquer que si l'étape d'hydroxyméthylation du diester **4** est effectuée en milieu légèrement acide ($\text{pH}=4-5$), le produit final de la réaction est la γ -lactone **5**. Celle-ci peut alors être isolée et elle a été identifiée par son spectre de masse. Celui-ci comporte les fragments de la chaîne fluorée à m/e 69, m/e 119; m/e 169 et des fragments caractéristiques à m/e 559 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$), m/e 532 ($\text{M}^+ - \text{CO}-\text{CO}-\text{O}$), m/e 531 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) et m/e 547 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CO}$).

Globalement, nous avons obtenu l' α -(perfluorooctylméthyl)acrylate d'éthyle en trois étapes avec un rendement global voisin de 82%.

Polymérisation du monomère fluoré

La polymérisation du monomère **1** a été réalisée en tenant compte des résultats connus sur la réactivité des α -alkylacrylates déjà préparés et étudiés. Ces monomères sont généralement peu réactifs [5-8, 15]. Dans le cas des α -fluorométhylacrylate, α -difluorométhylacrylate et α -trifluorométhylacrylate, on a constaté que la réactivité diminue au fur et à mesure que le nombre d'atome fluor en α augmente [4, 16-24]. Récemment, Xu *et al.* [24] ont montré que l' α -1,1,2,2-tetrafluoroéthylacrylate de méthyle n'homopolymérise pas par amorçage radicalaire; ils ont attribué ce fait au fort effet électro-attracteur et à l'encombrement stérique du groupe tetrafluoroéthyle. Cependant, ces monomères fluorés peuvent être copolymérisés par voie radicalaire avec des monomères donneurs d'électrons tels que le méthacrylate de méthyle et le styrène [21, 22, 24, 25].

Les premiers essais d'homopolymérisation radicalaire du monomère **1** ont été réalisés dans les conditions habituellement utilisées (benzène, AIBN, 80 °C). En fait, la polymérisation n'a pas lieu. On a alors travaillé en tube scellé sous pression selon la technique utilisée par Weise pour préparer le polytrifluorométhylacrylate de méthyle [21]: dans l'acétonitrile à 60 °C en présence de perpivalate de tertio-butyle (qui offre souvent une meilleure efficacité que l'AIBN), le monomère **1** donne effectivement un polymère qui a été analysé par chromatographie de perméation sur gel (CPG) et par RMN ^1H . Ce spectre RMN ^1H comporte un signal centré à 1.2 ppm correspondant aux protons du méthyle de l'ester éthylique, un massif entre 1.7 et 3.4 ppm relatif aux protons méthyléniques de la chaîne polymère et aux protons de la chaîne fluorée; enfin on trouve un signal à environ 4.1 ppm relatif aux protons éthoxyliques; le spectre montre en plus un signal important à 0.9 ppm attribué aux protons du tertio-butyle, qui atteste que le polymère

obtenu a un degré de polymérisation assez faible (environ 5); les volumes d'éluéon du chromatogramme par perméation de gel confirment cette appréciation.

L'homopolymérisation du monomère **1** étant difficile on a étudié son comportement vis-à-vis de deux autres monomères dans des réactions de copolymérisation. Cette copolymérisation du monomère **1** (accepteur d'électrons) a été réalisée avec deux monomères donneurs d'électrons de réactivité différente: le styrène et la *N*-vinylpyrrolidone.

Copolymérisation

Copolymérisation avec le styrène

La copolymérisation a été conduite en tube scellé dans l'acétonitrile (16 h à 60 °C) avec, dans un premier temps, des quantités équimolaires de monomères. Le produit obtenu a été isolé par précipitation du mélange réactionnel dans le méthanol. Dans le spectre de RMN ¹H du polymère obtenu, le signal dû aux groupes tertio-butyle des extrémités de chaîne est très faible et ne permet pas une détermination précise de la masse moléculaire; ce spectre comporte tous les signaux caractéristiques des deux motifs. Le motif styrénique apparaît par ses protons aromatiques (massifs centrés à 7.12 et 6.90 ppm), par ses méthylènes qui résonnent vers 1.65 ppm et par les méthynes situés à 2.1 ppm; le motif acrylique se retrouve à travers quatre signaux sous forme de massifs centrés à 4.0 ppm (OCH₂), 2.6 ppm (CH₂-R_F), 1.9 ppm (CH₂ chaîne) et 1.2 ppm (CH₃). La comparaison des intensités des signaux relatifs aux protons aromatiques avec le reste des protons permet de déterminer le rapport des deux structures acrylique et styrénique au sein du copolymère: il y a 45% de chaînons acryliques et 55% de chaînons styréniques. L'analyse élémentaire donne 47.79% de fluor ce qui correspond à 45% de monomères fluorés et confirme le résultat de la RMN. Par ailleurs le chromatogramme CPG donne pour le copolymère un \overline{DP} de 50 par rapport à des étalons de polystyrène.

Contrairement à l'homopolymérisation difficile du monomère **1**, la copolymérisation de celui-ci avec le styrène est relativement aisée et permet d'obtenir un copolymère de masse molaire relativement élevée et de composition quasi-stoechiométrique; ceci permet de penser que le copolymère possède une structure alternée.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué trois copolymérisations du monomère **1** avec le styrène à 60 °C avec différentes stoechiométries et prélevé un échantillon au début de réaction. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1.

La comparaison des pourcentages du fluor, calculés en utilisant une structure alternée, avec les résultats expérimentaux obtenus montre bien que le couple monomère **1**/styrène manifeste une tendance marquée vers une copolymérisation alternée.

Il est intéressant de comparer le comportement de ce nouveau monomère par rapport à ceux de la littérature. L' α -1,1,2,2-tétrafluoroéthylacrylate de méthyle [24], n'homopolymérise pas par voie radicalaire et sa copolymérisation

TABLEAU 1

Copolymérisation du monomère 1 avec le styrène^a

% Molaire des monomères monomère 1: styrène	Copolymère %F	
	Calculé (structure alternée)	Trouvé
75:25	50.78	52.1
50:50	50.78	48.1
25:75	50.78	46.9

^a[perpivalate] = 1.6×10^{-3} mol l⁻¹.

avec le méthacrylate de méthyle donne des rapports de réactivité $r_1 = 0$ et $r_{\text{MMA}} = 3$. Par ailleurs les α -alkylacrylates homopolymérisent difficilement mais copolymérisent avec le styrène avec des valeurs de e comprises entre 0.4 et 0.6 et une faible stabilité de résonnance ($Q \sim 0.4$) [7, 8].

On constate donc que l'introduction d'un $-\text{CH}_2$ entre la double liaison et la chaîne fluorée augmente significativement la réactivité du monomère et que le comportement est voisin d'un méthacrylate ($e = 0.4$; $Q = 0.74$).

Copolymérisation avec la N-vinylpyrrolidone (NVP)

La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions que la précédente. L'analyse du produit obtenu confirme sa nature polymérique et indique un DP voisin de 30 (étalons polystyrène). Dans le spectre de RMN ¹H du copolymère, on repère nettement les protons tertiobutyliques et on peut calculer un DP approximatif de 25 compatible avec la valeur précédente. Par ailleurs ce spectre comporte les signaux attendus pour les deux motifs. Le motif de la NVP se signale par des massifs mal résolus centrés à 3.8 ppm, 3.1 ppm et 2.1 ppm [26]; le motif acrylique apparaît nettement par ses signaux à 4.07 ppm (OCH₂), 2.88 et 2.55 ppm (CH₂-R_F) et 1.2 ppm (CH₃). On peut évaluer le rapport des deux motifs, en comparant d'une part les signaux du méthyle du groupe éthoxy et d'autre part les signaux du méthylène lié à l'oxygène (dans le motif acrylate) et des méthyne et méthylène liés à l'azote (dans le motif pyrrolidonique); on trouve 72% de motifs acryliques fluorés. La valeur du taux du fluor dans le matériau (55.18%) permet de calculer un taux de motifs acryliques de 77% compatible avec l'appréciation déduite de la RMN. Ceci montre la supériorité de ce monomère vis-à-vis de la NVP et cela le rapproche bien d'un dérivé méthacrylique comme nous l'avons vu précédemment.

Conclusion

Nous avons préparé sans trop de difficulté, l' α -perfluorooctylméthylacrylate d'éthyle, à partir d'un acide aliphatique à chaîne fluorée; la réaction qui s'effectue selon un processus en trois étapes, offre un rendement global de 82%. Le monomère a été ensuite polymérisé; il homopolymérise diffi-

cilement, mais il peut être copolymérisé avec le styrène et la *N*-vinylpyrrolidone. A partir du taux de fluor et du spectre de RMN ^1H de chacun des copolymères on a montré que l' α -(perfluorooctylméthyl)acrylate d'éthyle donne un copolymère proche de l'alternance avec le styrène, et des copolymères statistiques riches en momonère fluoré avec la NVP.

Références

- 1 C. G. De Marco, A. J. McQuade et S. J. Kennedy, *Mod. Text. Mag.*, 2 (1960) 50.
- 2 L. Klinger et J. R. Griffith, *Org. Coat. Appl. Polym. Sci.*, 48 (1983) 407.
- 3 U. Nuobo et S. Kazuyudi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 25 (1986) 1455.
- 4 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, *Les Acrylates et Polyacrylates Fluorés, Dérivés et Applications*, EREC, Paris, 1988.
- 5 J. W. C. Crawford, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1220.
- 6 J. W. C. Crawford, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2658.
- 7 K. Chikanishi et T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 73 (1964) 231.
- 8 K. Chikanishi et T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 81 (1965) 198.
- 9 D. Rouge et H. Gault, *C. R. Acad. Sci.*, 251 (1960) 94.
- 10 H. Gault, D. Rouge et E. Gordon, *C.R. Acad. Sci.*, 250 (1960) 1073.
- 11 C. U. Pittman Jr., M. Ueda, K. Iri et Y. Imai, *Macromolecules*, 13 (1980) 1031.
- 12 H. Schinz et M. Hinder, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 1349.
- 13 E. Vogel et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 116.
- 14 F. Fleck, A. Rossi, M. Hinder et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 130.
- 15 W. A. Holmes-Walker et K. E. Weale, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2295.
- 16 J. B. Dikey (Eastman Kodak), *US Pat.*, 2 472 811 (1949) [*Chem. Abstr.*, 43 (1949) 6465fg].
- 17 S. T. Voong et T. C. Chiang, *Hua Hsueh Pao*, 24 (1958) 155 [*Chem. Abstr.*, 53 (1959) 6064g].
- 18 S. F. Reed et M. G. Baldwin, *J. Polym. Sci. Part A*, 2 (1964) 1355.
- 19 J. A. Powell et R. K. Graham, *J. Polym. Sci. Part A*, 3 (1965) 3451.
- 20 J. B. Dickey (Eastman Kodak), *US Pat.* 2 472 812 (1949) [*Chem. Abstr.*, 43 (1949) 8398i].
- 21 J. K. Weise, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 12 (1971) 512.
- 22 H. Ito, D. C. Miller et G. Willson, *Macromolecules*, 15 (1982) 915.
- 23 T. Narita, T. Hagiwara, H. Hamana et T. Nara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6 (1985) 301.
- 24 B. Xu, G. Lin et J. C. W. Chien, *Polymer. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 30 (1989) 181.
- 25 H. Ito, B. Giese et R. Engelbrecht, *Macromolecules*, 17 (1984) 2204.
- 26 W. W. Simons et M. Zangar, *The Sadtler Guide to the NMR spectra of Polymers*, Sadtler Research Laboratoires, Philadelphia, PA, 1973, p. 69.