

Etude de la copolymérisation radicalaire alternée du dichlorodifluoroéthylène avec l'éthyl vinyl éther

O. Beaune, J.M. Bessière, B. Boutevin *, A. El Bachiri

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

Reçu le 13 avril 1994; accepté le 28 septembre 1994

Abstract

The radical copolymerization of dichlorodifluoroethylene (CFE) with ethyl vinyl ether (EVE) has been studied. The two monomers form an alternating copolymer as indicated by elemental analysis. ^{19}F NMR spectroscopy of CFE demonstrates the formation of a charge-transfer complex ($K=0.056 \text{ l mol}^{-1}$). The structure of the copolymer was determined by studying the cotelomerization of the two monomers with a fluorinated mercaptan ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). This reaction produced the monoadducts $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ and $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, and also the adduct $1,1'\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCF}_2\text{CCl}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$. This structure was determined by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and is opposite to that expected from the charge-transfer complex. Thus it can be assumed that the copolymerization of the two monomers CFE and EVE involves the free monomers rather than propagation via the acceptor–donor complex. The alternating nature of the copolymer arises from the great difference in polarity between the two types of monomers.

Résumé

La copolymérisation radicalaire du dichlorodifluoroéthylène (CFE) avec l'éthyl vinyl éther (EVE) a été étudiée. L'analyse élémentaire indique que le copolymère obtenu est de type alterné. Nous avons en premier, mis en évidence par RMN ^{19}F la formation d'un complexe de transfert de charge ($K=0,056 \text{ l mol}^{-1}$) entre les deux monomères; en second, nous avons déterminé l'enchaînement des motifs dans le copolymère. Pour ce faire, nous avons réalisé une réaction de cotelomérisation des deux monomères, CFE et EVE, avec un mercaptan fluoré ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). Les produits obtenus sont séparés par distillation et caractérisés par analyse élémentaire et RMN ^1H et ^{13}C . La RMN indique qu'on a obtenu les deux monoadduits: $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ et $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, et l'adduit $1,1'\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCF}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, qui a été caractérisé sans aucune ambiguïté. Cette dernière structure est contraire à celle prévue par le complexe de transfert de charge. La copolymérisation radicalaire des monomères CFE et EVE s'effectue donc par les monomères libres et non par le complexe accepteur–donneur. La propriété d'alternance du copolymère est le résultat de la différence de polarité entre les deux types de monomères.

Keywords: Copolymerisation; Dichlorodifluoroethylene; Ethyl vinyl ether; NMR spectroscopy; Charge-transfer complex

1. Introduction

La copolymérisation radicalaire alternée a été très étudiée en raison de ses nombreux développements pratiques. Cependant, plusieurs équipes se sont intéressées à son mécanisme. Certaines font état de l'intervention d'un complexe de transfert de charge (CTC) [1–4] de type accepteur (A)/donneur (D); d'autres

pensent que seuls interviennent les monomères libres [5–7].

Plusieurs systèmes ont été étudiés tels que l'anhydride maléique avec divers monomères donneurs [8,9] et les maléimides avec les éthers vinyliques [1–7,10].

Cependant, ce sont les monomères fluorés qui ont conduit aux plus importants travaux car ils constituent la classe la plus formidable d'accepteur d'électrons. Plusieurs produits sont commercialisés le Tefzel ($\text{C}_2\text{F}_4/\text{C}_2\text{H}_4$) de Du Pont, le Halar ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}/\text{C}_2\text{H}_4$) de Mon-

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

teffuos, l'Aflas (C₂F₄/C₃H₆) d'Asahi et plus récemment le Lumiflon (C₂F₃Cl/CH₂=CH-OR) de la Société Asahi. Nous donnons à titre d'exemple quelques exemples dans le Tableau 1, et nous avons récemment résumé ces travaux [11].

Les copolymères éther vinylique/monomères fluorés ont trouvé des applications dans les peintures et les revêtements [17-21].

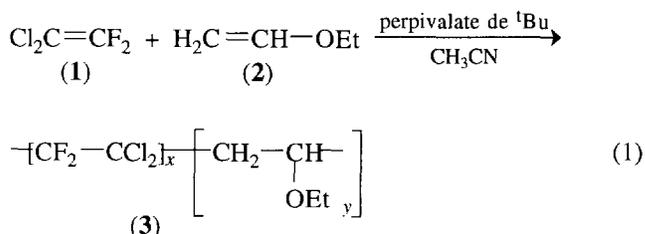
Nous avons de notre côté récemment étudié la copolymérisation du chlorotrifluoroéthylène avec divers éthers vinyliques [16].

Cependant peu d'études du mécanisme ont été proposées, il faut toutefois signaler les travaux de Tabata et al. [22-24] qui ont tenté sur des réactions de terpolymérisation de confronter les deux mécanismes (CTC et monomères libres) et ont montré que les points expérimentaux correspondaient mieux au mécanisme de propagation par CTC que par les monomères libres. Ces études cinétiques complexes et peu convaincantes nous ont poussé à étudier un couple intéressant (CF₂=CCl₂ avec l'éthyl vinyl éther) du fait de la dissymétrie des deux monomères et de leur manque de réactivité en homopolymérisation. Enfin la méthodologie exposée précédemment sur le couple CTFE/vinyl éther [16] et qui consiste en l'étude des premiers adduits de la réaction, permet une connaissance des enchainements.

2. Résultats et discussion

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux sur la polymérisation ou la télomérisation du CF₂=CCl₂ (CFE), tout au plus peut-on citer les travaux de McBee et al. [25] sur les copolymérisations de ce monomère avec l'acétate de vinyle, le styrène et les diènes mais ces travaux sont très anciens et concluent sur la formation de copolymères non alternés.

Quant à nous la réaction de copolymérisation du monomère 1 avec le monomère 2, amorcée par le perpivalate de tertibutyle, a été conduite en tube scellé, à 70 °C, dans l'acétonitrile. Les polymères formés sont isolés par évaporation des monomères résiduels et leurs compositions sont déterminées par analyse élémentaire du fluor.



Nous avons réalisé trois réactions de copolymérisation du monomère 1 avec le monomère 2 avec des rapports molaires initiaux en monomères égaux à 1:4, 1:1 et 4:1. Les polymères ont été obtenus avec des rendements respectifs égaux à 41%, 82% et 30% (rendements massiques par rapport à la masse totale des deux monomères). Dans les mêmes conditions expérimentales nous avons bien vérifié que les monomères 1 et 2 ne donnent pas d'homopolymères. Dès lors l'obtention des copolymères précédents avec les rendements observés laisse penser que la structure de ces copolymères est alternée; en effet les rendements massiques maximaux calculés selon cette hypothèse sont égaux à 49%, 100% et 34% pour les trois expériences précédentes.

Les résultats des analyses élémentaires de nos copolymères sont reportés dans le Tableau 2. Ces valeurs montrent nettement que les copolymères obtenus présentent des compositions atomiques semblables en dépit des rapports molaires initiaux différents des réactifs 1 et 2. Cette observation semble confirmer que ces copolymères ont une structure proche de l'alternance.

Cependant, l'analyse des spectres RMN du proton ne permet pas de déterminer l'enchaînement des deux

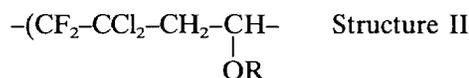
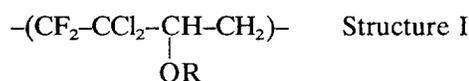
Tableau 1
Copolymérisation radicalaire des éthers vinyliques avec les monomères fluorés

Monomères fluorés	Ethers vinyliques (H ₂ C=CH-OR)	Réf.
CF ₂ =CF-COOCH ₃	R = Et, Pr, Bu, glycidyle	[12]
CF ₂ =CF-CF=CF ₂	R = Et, Pr, Bu, glycidyle	[13,14]
CF ₂ =CFCl	R = Et	[15]
	R = Et, C ₂ H ₄ Cl, C ₂ H ₄ OAc, CH ₂ -CH-CH ₂ 	[16]
	C ₂ < R < C ₈ , R =  , CH ₂ -CH-CH ₂ 	[17-20]
CF ₂ =CF ₂	R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , (CH ₂) ₃ OH, -CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ OH	[21]

Tableau 2
Analyses élémentaires des différents copolymères obtenus

[CF ₂ =CCl ₂][H ₂ C=CH] OC ₂ H ₅	C	F	Cl	% motifs éthers	
Analyses élémentaires (%)					
H					
Calc. (structure alternée)	3,90	35,12	18,54	34,63	50
Tr. 1:4	4,11	36,02	18,01	33,65	51,89
Tr. 1:1	3,87	34,99	18,61	34,78	49,73
Tr. 4:1	3,62	33,90	19,25	35,97	47,46

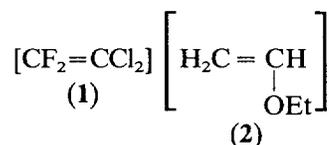
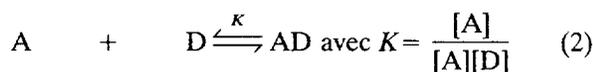
motifs fluoré et éther vinylique de nos copolymères (résolution insuffisante des signaux). La structure chimique du copolymère peut être a priori de deux sortes:



A ce niveau de l'étude, il est utile de rappeler que le CF₂=CCl₂ est connu pour porter une charge positive sur le groupement difluorométhylène et les éthers vinyliques portent une charge négative sur le méthylène.

Ainsi dans le premier cas c'est le complexe de transfert de charge normalement attendu qui homopolymérise alors que dans le second cas ce sont les monomères libres qui copolymérisent mais en suivant une règle d'alternance due à leur polarité respective.

Une méthode pour accéder au mécanisme consiste à étudier la formation du complexe de transfert de charge par RMN par la mesure de sa constante de formation *K*.



Cette constante est déterminée par RMN selon la technique classique [26] à partir de l'équation suivante.

$$\frac{1}{\Delta\delta_{obs}} = \frac{1}{\delta\Delta_{AD}} + \frac{1}{\Delta\delta_{AD}[D]_o K} \quad (3)$$

[D]_o représente la concentration variable du donneur, la concentration en accepteur [A] étant constante et [D] ≫ [A]. Dans notre cas, nous avons utilisé la RMN ¹⁹F pour déterminer la constante *K*. Le Tableau 3 rassemble les résultats des différentes dilutions (du

Tableau 3
Mise en évidence du CTC entre 1 et 2

[D] _o (mol l ⁻¹)	δ _{obs} (ppm)	Δδ _{obs} = δ ₁ - δ _{obs} (ppm)
0	-87,8572 = δ ₁	0
0,2883	-87,9145	0,0573
0,5766	-87,9705	0,1133
1,1532	-88,0743	0,2171
1,7298	-88,1433	0,2861

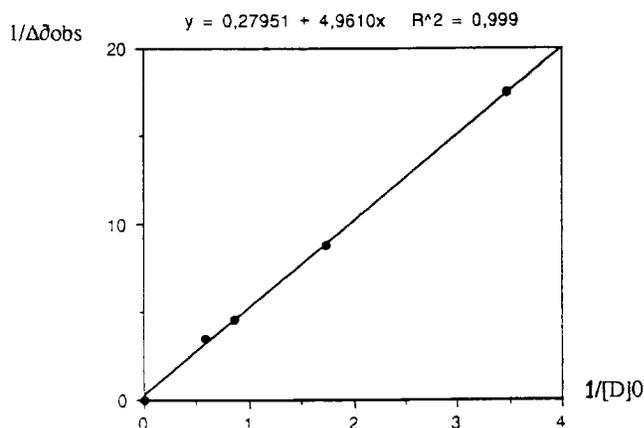


Fig. 1. Tracé de $1/\Delta\delta_{obs} = f(1/[D]_o)$.

donneur) effectuées, ainsi que les déplacements chimiques du singulet CF₂=CCl₂ obtenus.

Le tracé de $1/\Delta\delta_{obs} = f(1/[D]_o)$ permet de calculer la constante *K* (Fig. 1).

Pour ce couple on obtient une valeur de *K* égale à 0,056 l mol⁻¹. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue pour le couple CTFE/éthyl vinyl éther (*K* = 1,4 l mol⁻¹ à 20 °C) [16].

Il est bien connu [27] que l'énergie d'activation d'une telle complexation est de l'ordre de 2 kJ mol⁻¹; ainsi à 70 °C la valeur de *K* devient égale à 0,018 l mol⁻¹.

Dans ces conditions pour des concentrations en copolymérisation de 2 mol l⁻¹ environ on peut calculer facilement que seulement 4% en mole des monomères sont sous forme de complexe. Dans ces conditions et

malgré le fait que nous ayons travaillé dans un solvant différent de celui utilisé pour l'analyse RMN, il est peu pensable que la structure I soit majoritaire compte tenu de l'encombrement stérique présent dans la structure I.

Dans le but de mieux connaître la structure du copolymère et par là même le mécanisme de la réaction, nous avons réalisé la cotélomérisation de ces mêmes monomères avec un mercaptan qui est un très efficace agent de transfert. En effet dans ces conditions on peut s'attendre à obtenir les tous premiers adduits et ainsi analyser de façon définitive leurs structures.

Sur les schémas 1 et 2 nous avons donné les deux mécanismes et les diverses molécules auxquelles on peut s'attendre. D'après le schéma 1 on peut obtenir les monoadduits 5 et 6 du mercaptan avec l'éther vinylique et le CFE, aussi avons-nous tout d'abord réalisé les deux homotélomérisations.

La réaction de télomérisation radicalaire du monomère 1 avec le thiol 4 a été conduite en tube scellé, à 70 °C, pendant 4 h avec le perpivalate de tertibutyle comme amorceur. Le produit obtenu a été isolé par distillation et caractérisé par analyse élémentaire et RMN ¹H. Le spectre RMN ¹H montre qu'il s'agit du composé 5; en effet on observe les deux triplets à 2,8 et 3,65 ppm compatibles avec l'addition du radical thiol sur le CH₂ de l'éther vinylique; on n'observe pas trace de doublet à haut champs correspondant à l'addition inverse.

Le monoadduit 6 est préparé de la même manière; son spectre de masse donne le fragment [M - Cl⁺ à m/z = 477; dans le spectre de RMN ¹H on relève surtout

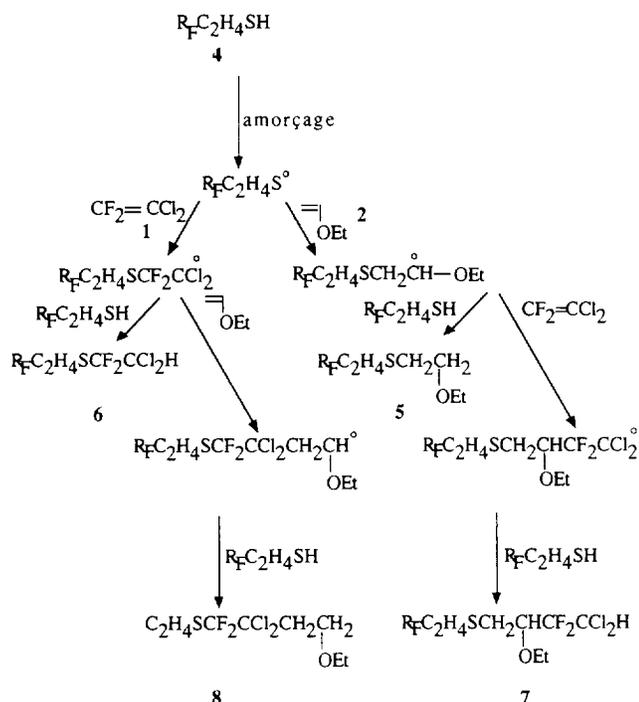


Schéma 1. Cotélomérisation de 1 et 2 avec 4.

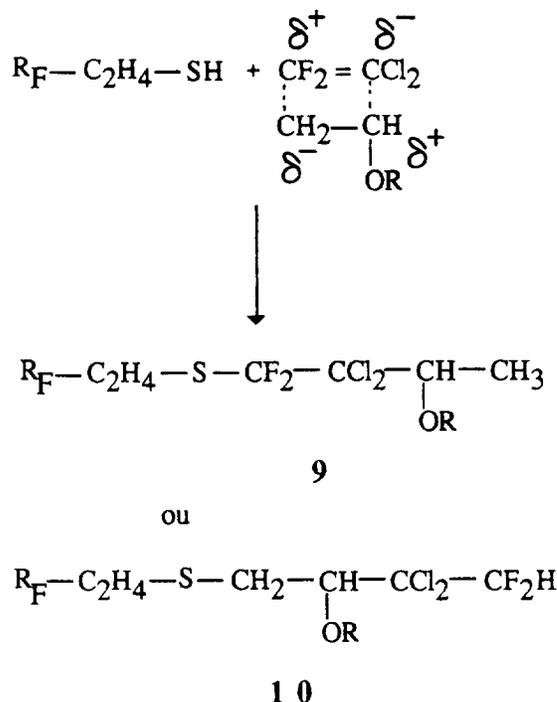
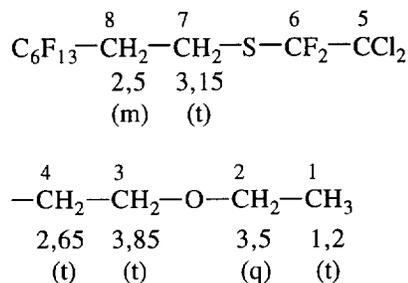


Schéma 2. Télomérisation du complexe AD avec 4.

le triplet à 5,9 ppm ($J=24$ Hz) dû au proton du groupe terminal $-CCl_2H$. L'attaque du radical $R_F C_2 H_4 S^•$ s'effectue bien sur le carbone portant les 2 atomes F car, dans le cas contraire, on aurait un groupe terminal CF_2-H où la constante de couplage J est voisine de 50 Hz.

Après avoir identifié les deux monoadduits 5 et 6 résultant de l'homotélomérisation des monomères 1 et 2 avec le thiol fluoré 4, nous avons effectué une réaction de cotélomérisation des deux monomères chlorofluoré 1 et éther vinylique 2 avec le thiol 4. La réaction amorcée par le perpivalate de t-butyle, a été conduite dans l'acétonitrile à 70 °C pendant 4 h. Le chromatogramme en phase gazeuse du mélange ainsi obtenu comporte trois pics importants de proportions relatives de 24%, 58% et 18%. Les deux premiers correspondent aux deux monoadduits 6 et 5 respectivement, quant au troisième il a été isolé par distillation et identifié par RMN ¹H et ¹³C. La structure de ce dernier a été attribuée sans ambiguïté au diadduit 8:



En effet en RMN ¹H, on observe les deux triplets des protons 3 et 4 qui montrent bien que l'éther vinylique

est en extrémité de chaîne. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'absence de pic à champ faible (vers 6 ppm) qui correspondrait à une extrémité CCl_2H , et par la présence d'un triplet détriplé élargi du méthylène 7 à 3,15 ppm qui indiquerait que l'atome de soufre s'est bien fixé sur le monomère **1**. On peut donc exclure les structures **7** et **10**. De plus la structure **9** doit être éliminée par l'absence d'un quadruplet à champ faible (vers 5 ppm) et d'un doublet à champ fort (vers 1,5 ppm).

Ainsi la cotéomérisation conduit aux deux monoadduits et de plus elle conduit à un cotéomère dont la structure n'est pas celle prévue par le complexe de transfert de charge.

Ces deux éléments montrent bien que la copolymérisation **1+2**, comme dans le cas du CTFE avec les éthers vinyliques [16], ne se fait pas par l'intermédiaire du complexe de transfert de charge (CTC).

3. Partie expérimentale

Les différents homopolymères et copolymères ont été caractérisés par RMN ^1H et RMN ^{19}F . Les spectres RMN ^1H et ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil Bruker WM 360 ou Bruker AC 250, en utilisant le chloroforme deutéré comme solvant et comme référence interne. Les lettres s, d, t, q et m désignent respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet.

L'appareil GC-MS est constitué d'un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard 5870 équipé d'une colonne de silice de type DB1 (30 m \times 0,25 mm) avec un film d'épaisseur 0,25 μm et constitué avec un détecteur quadripole. La programmation de température du four est de 8 $^\circ\text{C min}^{-1}$ de 60 à 250 $^\circ\text{C}$, le gaz vecteur est l'hélium au débit 30 $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

3.1. Copolymérisation du dichlorodifluoroéthylène (**1**) avec l'éthyl vinyl éther (**2**)

Dans un tube de Carius on introduit 2,16 g (3×10^{-2} mol) de monomère **2**, 0,21 g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de perpivalate de tertiobutyle et 10 ml d'acétonitrile. Après refroidissement du mélange dans un mélange azote liquide/acétone, on ajoute 3,99 g (3×10^{-2} mol) de monomère **1**. Le tube est ensuite scellé et chauffé à 70 $^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous agitation. Après réaction, le solvant et les monomères résiduels sont évaporés sous vide. On obtient 5,04 g de polymère, soit un rendement de 82%.

Les réactions de copolymérisation à stoechiométrie variable ont été également réalisées de la même manière.

3.2. Homotéomérisation du dichlorodifluoroéthylène (**1**) avec le thiol fluoré **4**

Dans un tube de Carius on introduit 0,105 g (6×10^{-4} mol) de perpivalate de tertiobutyle, 11,4 g (0,03 mol)

de thiol **4**, et 10 ml d'acétonitrile. Après refroidissement du mélange dans un mélange azote liquide/acétone, on ajoute 3,96 g (0,03 mol) de monomère **1**. Le tube est ensuite scellé et chauffé à 70 $^\circ\text{C}$ pendant 4 h sous agitation. Après réaction, le solvant et le monomère résiduel sont évaporés sous vide. On obtient 9,20 g du monoadduit **6**; $T_{\text{eb}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ mmHg}$. Analyses élémentaires: Calculé: F, 55,56; C, 23,39; H, 0,97; Cl, 13,84%. Trouvé: F, 55,12; C, 23,51; H, 1,1; Cl, 14,3%. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,34 (m, 4H); 5,9 (t, $J = 24 \text{ Hz}$, 1H) ppm. RMN ^{13}C δ : 20,5 (s grand, 1C); 32,70 (t, $J = 22 \text{ Hz}$, 1C); 88,8 (s, 1C); 90–130 (m, C fluorés) ppm.

3.3. Homotéomérisation de l'éthyl vinyl éther (**2**) avec le thiol fluoré **4**

Dans un tube de Carius on met en réaction 2,16 g (0,03 mol) de monomère **2**, 0,105 g (6×10^{-1} mol) de perpivalate de tertiobutyle, 10 ml d'acétonitrile et 11,4 g (0,03 mol) de thiol **4**. Le tube est ensuite scellé et chauffé à 70 $^\circ\text{C}$ pendant 4 h. Après la réaction, le monomère résiduel et le solvant sont évaporés sous vide. On obtient 9,5 g de monoadduit **5**; $T_{\text{eb}} = 48 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ mmHg}$. Analyses élémentaires: Calculé: F, 54,65; C, 31,86; H, 2,88%. Trouvé: F, 54,5; C, 32,14; H, 3,06%. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,2 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 3H); 2,4 (m, 2H); 2,75 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H); 2,80 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H); 3,5 (q, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H); 3,65 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 14,61 (s, 1C); 23,35 (s grand, 1C); 31,99 (s, 1C); 32,46 (t, $J = 22 \text{ Hz}$, 1C); 66,37 (s, 1C); 70,72 (s, 1C); 90–130 (m, C fluorés) ppm.

3.4. Cotéomérisation des monomères **1** et **2** avec le perfluorohexylméthylmercaptan (**4**)

Dans un tube de Carius on met en réaction 10 g (0,075 mol) de monomère **1**, 6,5 g (0,09 mol) de monomère **2**, 35,4 g (0,093 mol) de thiol fluoré **4** et 0,6 g ($3,4 \times 10^{-3}$ mol) de perpivalate de tertiobutyle dans 8 ml d'acétonitrile. Le mélange est maintenu à 70 $^\circ\text{C}$ pendant 4 h. Après réaction, le mélange est distillé sous pression réduite. $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ (**6**) (20% du brut): $T_{\text{eb}} = 45 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ mmHg}$. $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (**5**) (50% du brut): $T_{\text{eb}} = 48 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ mmHg}$. $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SCF}_2\text{CCl}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (**8**) (13%): $T_{\text{eb}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-2} \text{ mmHg}$. Analyses élémentaires: Calculé: F, 48,72; C, 28,72; H, 2,22; Cl, 12,14%. Trouvé: F, 48,68; C, 28,74; H, 2,18; Cl, 12,50%. RMN ^1H (CDCl_3) δ : 1,2 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 3H); 2,5 (m, 2H); 2,65 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H); 3,15 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H); 3,5 (q, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H); 3,85 (t, $J = 6,8 \text{ Hz}$, 2H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 14,95 (s, 1C); 20,52 (s grand, 1C); 32,69 (t, $J = 22 \text{ Hz}$, 1C); 41,43 (s, 1C); 66,13 (s, 1C); 66,58 (s, 1C); 88,82 (s, 1C); 90–130 (m, C fluorés) ppm.

4. Conclusions

Ainsi après avoir montré que la copolymérisation de $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ avec les éthers vinyliques se fait de façon alternée quelle que soit la composition initiale des monomères, nous avons montré par RMN qu'il se forme dans le milieu un CTC avec une constante d'équilibre de 0,056. Cette faible valeur nous a poussé à analyser les structures des cotélomères en ce qui concerne les enchaînements des monomères. Pour cela nous avons réalisé les homotélomérisations et les cotélomérisations de ces mêmes monomères avec un mercaptan afin de pouvoir isoler les monoadduits. L'étude RMN montre sans ambiguïté que l'enchaînement se fait tête-queue et non queue-queue comme on pourrait attendre à partir de CTC. Ceci démontre que la copolymérisation ne peut se produire que par les monomères libres.

Bibliographie

- [1] K.G. Olson et G.B. Butler, *Macromolecules*, 16 (1983) 707.
- [2] K.G. Olson, *Diss. Abs. Int.*, B43 (1982) 154.
- [3] K.G. Olson et G.B. Butler, *Macromolecules*, 17 (1985) 2480.
- [4] G.B. Butler, K.G. Olson et L.C. Tu, *Macromolecules*, 17 (1984) 1884.
- [5] S.A. Jones, G.S. Prementine et D.A. Tirell, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5275.
- [6] S.A. Jones et D.A. Tirell, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 27 (1986) 379.
- [7] S.A. Jones et D.A. Tirell, *Macromolecules*, 19 (1986) 2080.
- [8] G.B. Butler et K. Fujimori, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A6 (1972) 1533.
- [9] C. Cazé et C. Loucheux, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A9 (1975) 29.
- [10] O. Beaune, J.M. Bessière et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.*, 28 (1992) 1501.
- [11] B. Boutevin et B. Ameduri, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, 82 (1994) 1.
- [12] E. Zurkova, K. Bouchal, J. Vacik, J. Kalat, O. Paleta et V. Dedek, *Angew. Makromol. Chem.*, 141 (1986) 131.
- [13] E. Zurkova, K. Bouchal, J. Katal, Z. Chvatal et V. Dedek, *Angew. Makromol. Chem.*, 155 (1987) 101.
- [14] T. Hikita, T. Tabata, K. Oshima et K. Ishigure, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 10 (1970) 2911.
- [15] Y. Tabata et T.A. Duplessis, *J. Polym. Sci., Part A*, 9 (1971) 3425.
- [16] B. Boutevin, F. Cersosimo et B. Youssef, *Macromolécules*, 25 (1992) 2842.
- [17] Asahi Glass, Br. Fr. 2 488 269, 1981.
- [18] Asahi Glass, Br. Fr. 55 025 319, 1980.
- [19] Asahi Glass, Br. Jpn. 54 163 985, 1980.
- [20] Asahi Glass, Br. Jpn. 57 030 108, 1980.
- [21] Asahi Glass, Br. Jpn. 62 073 944, 1985.
- [22] O. Matsuda, T. Watanabe, Y. Tabata et S. Machi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18 (1980) 1325.
- [23] G.K. Kostov, O. Matsuda, Y. Tabata et S. Machi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, A30 (1992) 1077.
- [24] G.K. Kostov, O. Matsuda, T. Watanabe et Y. Tabata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17 (1979) 3991.
- [25] E.T. McBee, H.M. Hill et G.B. Bachman, *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 70.
- [26] M.W. Hanna et A.L. Ashbaugh, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 811.
- [27] L.J. Andrews et R.M. Keefer, *Molecular Complexes in Organic Chemistry*, Hodlen-Day Inc., San Francisco, CA, 1964.