

This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Journal of Macromolecular Science, Part A

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597274>

Préparation et Étude Physico-chimique de Quelques Copolyamides Aromatiques Séquencés. II. Preuves de l'Existence de Séquencés dans les Copolycondensats

Jean-Claude Bollinger^{ab}, Claude Aubineau^{ac}

^a Laboratoire de Physico-Chimie, Macromoléculaire L'Université Paris, Paris, France ^b Laboratoire de Chimie Générative et Analytique, 123 rue Albert-Thomas, Limoges, France ^c Products Chimiques Ugine-Kuhlman, Villers St Paul, France

To cite this Article Bollinger, Jean-Claude and Aubineau, Claude(1977) 'Préparation et Étude Physico-chimique de Quelques Copolyamides Aromatiques Séquencés. II. Preuves de l'Existence de Séquencés dans les Copolycondensats', *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 11: 6, 1177 – 1190

To link to this Article: DOI: 10.1080/00222337708061317

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00222337708061317>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Préparation et Étude Physico-chimique de Quelques Copolyamides Aromatiques Séquencés. II. Preuves de l'Existence de Séquencés dans les Copolycondensats*

JEAN-CLAUDE BOLLINGER† et CLAUDE AUBINEAU‡

Laboratoire de Physico-Chimie Macromoléculaire
L'Université Paris VI
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

ABSTRACT

In order to prove a block structure, copolyamides synthesized by a two-stage low-temperature solution polycondensation process were extracted by suitable solvents. The fractions obtained were characterized by various physicochemical techniques. In particular, the presence of insoluble segments in the fractions containing soluble homopolyamide was revealed by means of thermogravimetry and infrared

*Cet article, ainsi que le précédent [1], constituent une partie de la thèse de Doctorat de 3^e cycle de Jean-Claude Bollinger, soutenue le 29 Novembre 1972 à Paris.

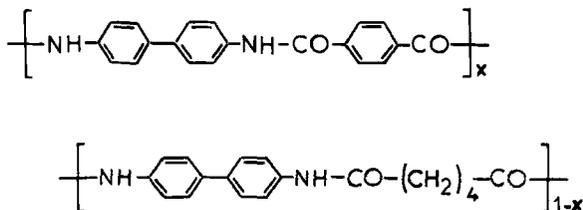
†Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Générale et Analytique, 123 rue Albert-Thomas 87100 Limoges, France.

‡Adresse actuelle: Produits Chimiques Ugine-Kuhlman, 60470 Villers St Paul, France.

spectroscopy. Moreover, ultraviolet spectroscopy and nuclear magnetic resonance allowed us to determine the quantity of each of the two kinds of segments in the samples.

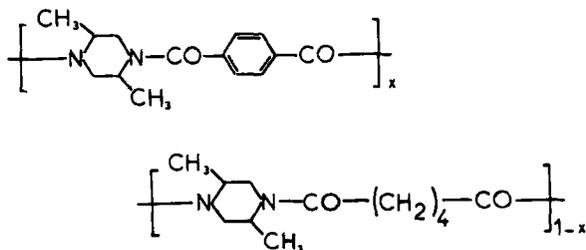
INTRODUCTION

Dans un article précédent [1], nous avons décrit une étude de la polycondensation en solution à basse température en deux étapes [2], qui doit permettre l'obtention de copolycondensats séquencés. Nous avons ainsi étudié le poly (p-diphénylène téréphtalamide-co-adipamide) de structure I



I

puis ensuite le poly (diméthyl-2,5-pipérazine-trans téréphtalamide-co-adipamide) II.



II

Cependant, les produits de réaction contiennent un mélange des homopolymères correspondants n'ayant pas réagi, et du copolymère formé; il est donc nécessaire d'isoler ce dernier avant d'autres investigations par des méthodes physiques.

Nous avons pu mettre en oeuvre la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'analyse thermogravimétrique et les spectroscopies infrarouge et ultraviolette sur les divers copolyamides obtenus dans la première partie de ce mémoire [1], afin d'y caractériser l'existence de séquences après extraction par des solvants appropriés.

ÉTUDE DU POLY(p-DIPHÉNYLÈNE TÉRÉPHTALAMIDE-co-ADIPAMIDE) SÉQUENCÉ

Détermination de la Composition par RMN

Exposé de la Méthode. La polycondensation en solution à basse température est limitée par l'hydrolyse des chlorures d'acide: ainsi, sachant que le chlorure d'adipyle s'hydrolyse plus facilement que le chlorure de téréphtaloyle [3, 4], on peut prévoir que la composition moyenne des copolyamides sera différente de la composition du mélange initial.

Une étude par RMN 60 MHz sur des solutions d'homopolyamides à la concentration de 100 mg/ml dans l'acide chlorosulfonique, SO_3HCl , nous a montré que les déplacements chimiques des protons aromatiques et aliphatiques sont assez nettement différents (Fig. 1a et 1c) pour permettre, après intégration, un dosage des deux types de motifs dans le copolyamide (Fig. 1b).

Dans ce qui suit, x désignera la fraction molaire de téréphtalamide dans le copolymère I. Les $8 + 4x$ protons aromatiques par motif monomère moyen donnent un massif complexe culminant vers $\delta = 7,5$ ppm, d'aire S_1 , tandis que les $8(1 - x)$ protons du groupe tétraméthylène donnent deux massifs, d'aire totale S_2 , centrés sur $\delta = 3$ ppm (CH_2 en α du carbonyle) et $\delta = 2$ ppm (CH_2 en β du carbonyle).

La mesure des aires S_1 et S_2 permet de déterminer x_{RMN} :

$$x_{\text{RMN}} \% = 100 [2(S_1 - S_2)/(2S_1 + S_2)]$$

La validité de cette technique, dont l'incertitude absolue est d'environ 3%, a été vérifiée sur une série de copolyamides statistiques dont la composition avait été précédemment déterminée à la fois par hydrolyse et par spectroscopie ultraviolette [5].

Une série de copolyamides statistiques, dont la synthèse est effectuée selon Aubineau et al. [5], conduit aux résultats du Tableau 1, où x_0 représente la fraction molaire de chlorure de téréphtaloyle dans le mélange initial.

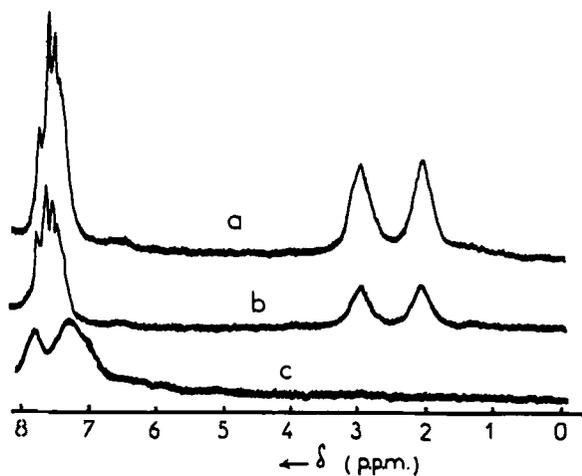


FIG. 1. Spectres RMN de polyamides, en solution dans SO_3HCl : (a) poly(p-diphénylène adipamide); (b) copolyamide; (c) poly(p-diphénylène téréphthalamide).

TABLEAU 1.

$100x_0$	x_{RMN} (%)	η_{inh} (ml/g) ^a
10	20	27
23,5	28	25
40	44	35
50	56	38
60	65	44
70	80	46
90	100	67

^a Mesurées à 25°C sur des solutions environ 5×10^{-3} g/ml dans H_2SO_4 concentré.

Interprétation de Résultats. On constate ainsi un enrichissement notable en motifs téréphtalamides, ce qui avait déjà été décrit [5]; toutefois, les rendements observés (de l'ordre de 95%) sont incompatibles avec un tel appauvrissement apparent en constituant aliphatique.

L'explication suivante peut alors être proposée. La détermination de $x_{\text{RMN}}\%$ par mesure de l'aire des pics de RMN repose sur l'hypothèse de macromolécules de degré de polycondensation très élevé. Or les mesures de viscosité et les degrés de polycondensation correspondants [6] montrent qu'il s'agit là d'une approximation grossière.

Par ailleurs, le copolymère obtenu à partir d'un mélange initial de chlorures contenant 10% de chlorure d'adipyle ne comporte pratiquement plus de motifs aliphatiques. Ce résultat nous conduit à supposer que, aux concentrations utilisées, une mole de chlorure d'adipyle sur dix moles de chlorures est rendue inactive; le défaut en chlorure qui en résulte devrait conduire à des macromolécules terminées aux deux extrémités par un groupe de benzidine. Ceci expliquerait l'enrichissement important en protons aromatiques, compte-tenu des rendements élevés.

Extraction dans HMPT d'un Copolyamide Séquencé Synthétisé en Milieu Hétérogène

Étude de la Solubilité des Homopolyamides. Une étude comparative a été conduite sur le poly(p-diphénylène adipamide) et le poly(p-diphénylène téréphtalamide), afin de déterminer leur solubilité dans divers solvants amides: N,N-diméthylformamide (DMF); N,N-diméthyl acétamide (DMA); N-méthylpyrrolidinone (NMP); hexaméthylphosphotriamide (HMPT), éventuellement en présence de 5% de chlorure de lithium. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.

En particulier, on a vérifié par spectroscopie infrarouge l'absence des bandes caractéristiques du polytéréphtalamide, sur le liquide surnageant après agitation prolongée dans HMPT à la concentration de 0,05%.

Extraction d'un Copolyamide Séquencé. Le copolyamide étudié a été obtenu par la méthode de synthèse en deux étapes, à l'état précipité dans le chloroforme, exposée dans la première partie de ce travail [1]. Le produit brut présente les caractéristiques suivantes: $\eta_{\text{inh}} = 43,5 \text{ ml/g}$ pour $\bar{\eta} = 40 \text{ ml/g}^{-1}$, avec $\eta_{\text{A}} = 19 \text{ ml/g}$ et $\eta_{\text{T}} = 57 \text{ ml/g}$ pour les deux homopolyamides.

TABLEAU 2. Solubilité des Poly(p-diphénylène Adipamide) et Poly(p-diphénylène Terephthalamide) dans Divers Solvants

Solvant	Solubilité (g/100 ml de solvant)	
	Poly-adipamide	Poly-terephthalamide
HMPT	10	<0,05
HMPT + 5% LiCl	> 5	<0,05
DMA + 5% LiCl	> 5	<0,05
NMP + 5% LiCl	> 5	<0,05
DMF + 5% LiCl	0,2	<0,05
DMF	< 0,05	<0,05
DMA	< 0,05	<0,05
NMP	< 0,05	<0,05

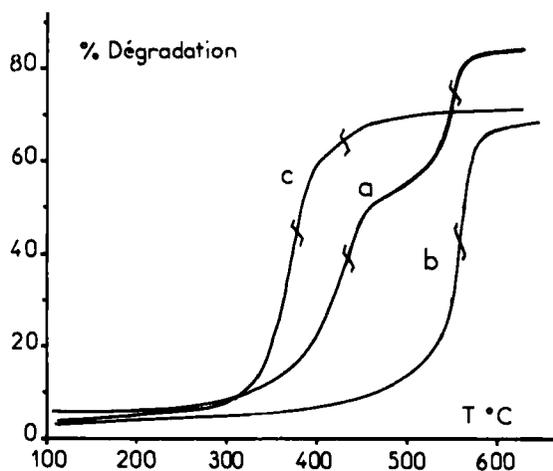


FIG. 2. Analyse thermogravimétrique du poly(p-diphénylène téréphthalamide-co-adipamide) synthétisé dans le chloroforme: (a) copolyamide brut; (b) fraction insoluble dans le HMPT; (c) fraction soluble dans le HMPT. Vitesse de chauffage: 128°C/h, sous vide.

On trouvé des motifs téréphtalamide = 54,5% en mole, soit 56% en poids (dosage par RMN).

Le thermogramme de ce produit, obtenu par thermogravimétrie dynamique (128° C/h) sous vide, présente (Fig. 2a) deux vagues de dégradation distinctes, de températures d'inflexion $T_1 = 458^\circ \text{C}$ et $T_2 = 574^\circ \text{C}$, correspondant respectivement aux motifs adipamides et téréphtalamides.

Il a été dispersé dans l'hexaméthylphosphotriamide à la concentration de 1 g/50 ml (soit 2%), puis on a séparé par filtration sur membrane les fractions soluble et insoluble.

La fraction insoluble dans HMPT est extraite au Soxhlet par l'acétone et séchée sous vide.

La partie soluble dans HMPT a été reprécipitée dans l'acétone, et soigneusement lavée afin d'éliminer toute trace du solvant, puis séchée sous vide.

Ces deux fractions ont été étudiées successivement par différentes méthodes physico-chimiques: dosage par RMN, analyse thermogravimétrique et spectroscopie infrarouge.

Caractérisation de la Fraction Insoluble dans HMPT

Viscosité Inhérente. Après purification, la fraction du copolyamide insoluble dans HMPT se présente sous forme d'une poudre jaune, de viscosité inhérente $\eta_{inh} = 70 \text{ ml/g}$ dans l'acide sulfurique concentré, et qui correspond à environ 51% en poids du produit brut.

Dosage par Spectre RMN. Le spectre RMN d'une solution dans l'acide chlorosulfonique montre nettement l'absence de protons aliphatiques entre 1 et 3 ppm, donc de motifs adipamide dans cette fraction.

Etude Thermogravimétrique. La thermogravimétrie dynamique, qui permet l'étude de la dégradation thermique des polymères [7, 8] a déjà été appliquée aux polyamides aromatiques du type de ceux que nous étudions [9].

Toutes nos mesures ont été réalisées sous vide de pompe à diffusion, dans un dispositif expérimental déjà décrit par Audebert et Aubineau [7-9]. La vitesse de chauffage était de 128° C/h, et la température, mesurée à l'aide d'un thermocouple nickel-chrome/nickel allié, est enregistrée en même temps que le poids. Simultanément, un enregistreur X-Y Sefram TRP relié à un dérivateur dt25 Setaram permet de tracer automatiquement la courbe thermogravimétrique dérivée $dp/dt = f(p)$, donc de déterminer avec précision

les températures d'inflexion des vagues thermogravimétriques qui sont caractéristiques de l'échantillon étudié [9].

Le thermogramme de la partie insoluble dans HMPT (Fig. 2b) présente une vague unique (ce qui est confirmé par la courbe dérivée), dont la température d'inflexion $T_i = 576^\circ\text{C}$ correspond à celle du poly(p-diphénylène téréphtalamide), $T_i = 574^\circ\text{C}$.

Étude de la Fraction Soluble dans HMPT

Dosage par RMN. La poudre brune obtenue après reprecipitation correspond à 48% en poids du copolyamide brut (pour 44% de polyadipamide), et sa viscosité inhérente est de 27 ml/g.

L'examen d'un spectre de RMN tracé à partir d'une solution dans l'acide chlorosulfonique montre que le pourcentage en motifs téréphtalamides est de 10,5%.

Cependant on observe sur ce spectre RMN la présence d'un pic parasite important à $\delta = 3$ ppm, qui n'apparaît pas dans le cas des prépolymères. Après précipitation dans l'eau d'une solution dans l'acide sulfurique, l'importance de ce pic se trouve considérablement diminuée.

Pour interpréter ce phénomène, nous avons traité par l'hexaméthylphosphotriamide un copolyamide statistique contenant 21% de motifs téréphtalamide (dosage par RMN), dans les mêmes conditions que le copolyamide séquencé brut. Le produit initial a une viscosité inhérente de 31 ml/g, son spectre RMN ne présente pas de pic parasite à $\delta = 3$ ppm; son thermogramme présente une vague unique, $T_i = 472,5^\circ\text{C}$, se terminant brutalement, avec 93%

de dégradation. Après reprecipitation dans l'acétone d'une solution dans HMPT, la viscosité passe à 34,5 ml/g et le pourcentage en téréphtalamide à 6,5%, en même temps qu'apparaît un pic étroit à 3 ppm; la température d'inflexion du thermogramme de ce produit, qui est passé de jaune à orange, est de $431,5^\circ\text{C}$, avec une seconde vague vers 473°C , et le pourcentage de dégradation n'est plus que de 86%. La microanalyse décèle des traces de phosphore dans le résidu de pyrolyse.

Solubilisé dans l'acide sulfurique puis reprecipité dans l'eau, ce produit présente un thermogramme dont la température d'inflexion est 451°C ; par contre, après traitement par l'acide chlorosulfonique et reprecipitation dans un mélange benzène-heptane, on obtient un produit vert, dans lequel la microanalyse décèle 5% de soufre, et dont le thermogramme donne $T_i = 414^\circ\text{C}$.

De cet ensemble d'expériences, il résulte que l'hexaméthylphosphotriamide est susceptible de se fixer très fortement sur les polyamides du type de ceux étudiés ici, favorisant même une sulfonation des noyaux aromatiques, qui n'a pas lieu en absence de HMPT comme l'ont montré des travaux indépendants [5, 10].

Analyse Thermogravimétrique. Le thermogramme de la partie soluble dans HMPT, obtenu dans les conditions décrites précédemment, est représenté (Fig. 2c); il comporte une vague importante, $T_i = 403^\circ\text{C}$ due au polyadipamide, suivie d'une vague légère, $T_i = 458^\circ\text{C}$, qui peut correspondre soit à un mélange avec du polytéréphtalamide, soit à un copolymère; mais si le copolymère est séquencé, son comportement sera intermédiaire entre celui d'un mélange et d'un copolymère statistique.

Spectroscopie Infrarouge. Le spectre infrarouge du copolyamide en solution à 3% dans HMPT a été tracé sur spectromètre Perkin-Elmer 225, et comparé à celui du poly(p-diphénylène adipamide) en solution à la même concentration. La différence n'est pas sensible à l'oeil, aussi nous avons dérivé le signal obtenu, à l'aide d'un dérivateur dt 25 Setaram.

La dérivée du spectre infrarouge (Fig. 3d), met alors nettement en évidence deux épaulements à 854 et 864 cm^{-1} , ainsi qu'un élargissement de la bande à 830 cm^{-1} dont la distance entre les deux points d'inflexion passe de $\Delta\bar{\nu} = 7 \text{ cm}^{-1}$ (polyadipamide) à $\Delta\bar{\nu} = 28 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre de la Fig. 3c, reconstitué à partir de la dérivée, est présenté ici avec des variations relatives de pente fortement accentuées par rapport au spectre réel. Il peut être considéré comme la superposition des spectres en solution du polyadipamide (Fig. 3a) et du polytéréphtalamide. Toutefois, le spectre du téréphtalamide dans HMPT est inconnu puisque cet homopolymère est insoluble dans ce solvant. On peut cependant penser que la bande située à 818 cm^{-1} à l'état solide (Fig. 3b) est légèrement déplacée vers les grands nombres d'onde sous l'influence du solvant, comme c'est le cas pour le polyadipamide.

ÉTUDE DU POLY(DIMETHYL-2,5-PIPERAZINE-TRANS TEREPHTALAMIDE-CO-ADIPAMIDE) SÉQUENCÉ

Solubilités Comparées des Homopolyamides

Étant donnée la substitution sur l'atome d'azote de la fonction amide, il n'existe pas, dans ce type de polyamides à base de

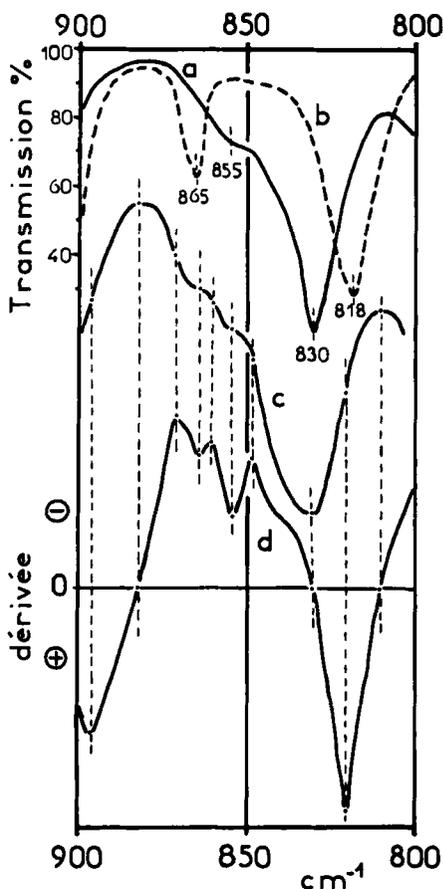


FIG. 3. Spectres infrarouges: (a) poly(*p*-diphénylène adipamide) en solution dans le HMPT; (b) poly(*p*-diphénylène téréphtalamide) en émulsion dans le HMPT; (c) reconstitution grossière du spectre de la fraction d du copolyamide soluble dans le HMPT, à partir de la dérivée d.

diméthyl-2,5-pipérazine-trans, de liaisons hydrogène. La solubilité sera par conséquent obtenue dans des solvants donneurs de protons, susceptibles de solvater le site carbonyle basique.

En effet, les deux polyamides sont solubles (à raison de 50 mg dans 2 ml de solvant ou mélange solvant) dans les acides chloro-sulfonique, sulfurique, dichloroacétique, formique, et dans les

TABLEAU 3. Températures d'Inflexion

Polyamide	T_i , °C
Polyadipamide	429
Polytéréphtalamide	475
Copolyamide séquencé 50/50	442 . 480
Mélange 50/50 d'homopolyamides	429 . 463
Copolyamide statistique 50/50	451 . 545

mélanges p-chlorophénol-chloroforme (1 g/ml), phénol-chloroforme (1 g/ml), phénol-tétrachloroéthane (2,4 g/ml). Par contre, le polytéréphtalamide est totalement insoluble et le polyadipamide n'est que partiellement gonflé dans des solvants basiques comme l'alcool benzylique, la N-méthylpyrrolidinone, le diméthylformamide, le diméthylacetamide ou l'héxaméthylphosphotriamide.

Enfin, dans l'acide acétique, le polyadipamide est totalement soluble, alors que le polytéréphtalamide ne se dissout pratiquement pas.

La détermination de la solubilité limite du polytéréphtalamide dans l'acide acétique, en présence de polyadipamide, a été effectuée grâce à la thermogravimétrie.

Des mélanges d'homopolyamides en quantités égales ont été agités longuement dans l'acide acétique, puis la partie soluble a été reprecipitée dans l'ether éthylique et analysée par thermogravimétrie. Après la vague du polyadipamide, on observe une vague très réduite, dont la température d'inflexion, repérée avec précision grâce à la courbe dérivée, caractérise la présence de polytéréphtalamide. La hauteur de cette vague permet d'évaluer la solubilité du polytéréphtalamide dans l'acide acétique, soit 10 $\mu\text{g}/\text{m}$.

Analyse Thermogravimétrique

En opérant dans les conditions décrites cidessus, on caractérise sur les thermogrammes des différents polymères, les températures d'inflexion présentées dans le Tableau 3.

Ces résultats confirment bien le comportement différent du copolyamide séquencé par rapport au mélange des homopolyamides et au copolyamide statistique, ainsi que Bruck l'a constaté par thermogravimétrie isotherme sur des copolyamides séquencés analogues [11-13].

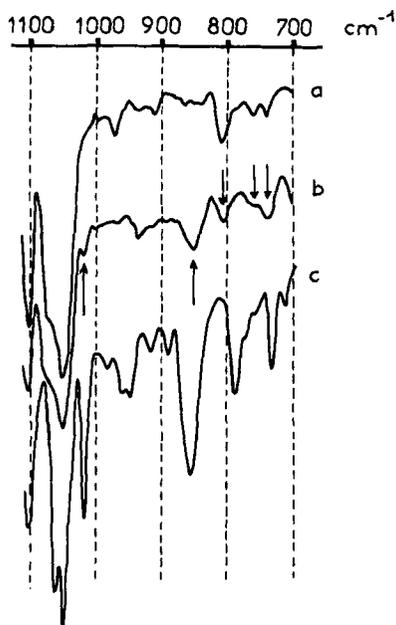


FIG. 4. Spectres infrarouges de polyamides de diméthyl-2,5-pipérazine-trans (films sur pastille de KBr): (a) polyadipamide; (b) copolymère, fraction soluble dans CH_3COOH ; (c) polytéraphtalamide.

Spectroscopie Infrarouge

Le domaine $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ des spectres infrarouges, tracés pour des films de polymères à partir de solutions dans l'acide formique (appareil Perkin-Elmer 225) est reproduit (Fig. 4).

On constate nettement que les bandes caractéristiques du polytéraphtalamide apparaissent à 1020 et 855 cm^{-1} sur le spectre de la partie du copolyamide soluble dans l'acide acétique: ceci prouve bien la présence de motifs téraphtalamides dans cette partie soluble, donc de séquences qui ont été solubilisées par le voisinage des séquences adipamides.

De plus, le doublet symétrique observé à 760 et 740 cm^{-1} pour le polyadipamide se trouve déformé dans le copolyamide, par existence de la bande à 735 cm^{-1} du polytéraphtalamide, donnant deux bandes d'intensité respectives 1 et 2.

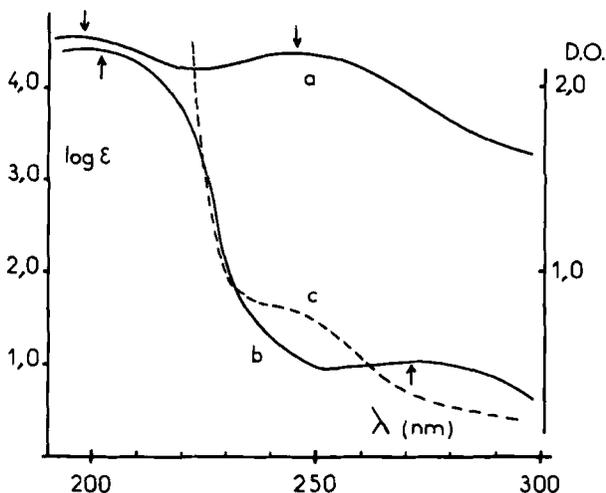


FIG. 5. Spectres ultraviolets de polyamides de diméthyl-2,5 pipérazine-trans, en solution dans H_2SO_4 concentré: (a) polytéréphtalamide, $\lambda_{\max} = 198$ nm, 245,5 nm; (b) polyadipamide: $\lambda_{\max} = 201$ nm, 272 nm; (c) copolyamide sequence, $c = 6 \times 10^{-5}$ g/ml (en densité optique).

Spectroscopie Ultraviolette

Nous avons étudié, à l'aide du spectromètre Perkin-Elmer 450, des solutions dans l'acide sulfurique concentré des deux homopolymides, sous une épaisseur de 1 cm, dans le domaine 380-195 nm (Fig. 5). On peut en déduire les longueurs d'onde caractéristiques ainsi que les coefficients d'extinction correspondants.

La fraction du copolyamide soluble dans l'acid acétique conduit à un échantillon dont le spectre ultraviolet tracé en solution dans l'acid sulfurique (Fig. 5c), montre nettement la présence en solution, de motifs téréphtalamides. Il s'agit donc bien d'un copolyamide, dont la nature séquencée est mise en évidence par l'analyse thermogravimétrique.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats exposés ci-dessus permet de déduire que lors de la réaction de deux prépolymides à extrémités

fonctionnelles différentes, on obtient du copolyamide séquencé mélangé à d'importantes quantités d'homopolyamides n'ayant pas réagi.

Ce copolyamide peut être extrait dans un solvant convenable, ainsi que l'ont montré, sur les deux exemples choisis, la concordance des études physiques prouvant la présence de motifs téréphtalamides dans cette fraction, et par là même sa nature séquencée.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Mesdames S. Combrisson, Ingénieur au CNRS et N. Platzter, Maître-Assistante à l'Université de Paris VI, qui ont bien voulu réaliser pour nous les spectres de RMN.

REFERENCES

- [1] J. C. Bollinger et C. Aubineau, J. Macromol. Sci.-Chem., **A11**, 1159 (1977).
- [2] P. W. Morgan et S. L. Kwolek, J. Polym. Sci. A, **2**, 181 (1964).
- [3] V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, T. M. Frunze et al., Vysokomol. Soedin., **3**, 984 (1961); Chem. Abstr., **56**, 2552c (1962).
- [4] V. V. Korshak et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1962**, 1807; Chem. Abstr., **58**, 8872b (1963).
- [5] C. Aubineau, R. Audebert et G. Champetier, Bull. Soc. Chim. France, (1970), 533.
- [6] J. C. Bollinger et C. Aubineau, C. R. Acad. Sci. (Paris), **274C**, 2155 (1972).
- [7] R. Audebert et C. Aubineau, J. Chim. Phys., **67**, 617 (1970).
- [8] R. Audebert et C. Aubineau, Eur. Polym. J., **6**, 965 (1970).
- [9] C. Aubineau, R. Audebert, et G. Champetier, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 1404.
- [10] V. Z. Nikonov et L. B. Sokolov, Vysokomol. Soedin., **8**, 1529 (1966); Polym. Sci. USSR, **8**, 1684 (1966).
- [11] S. D. Bruck et A. A. Levi, J. Macromol. Sci.-Chem., **A1**, 1095 (1967).
- [12] S. D. Bruck, Polymer, **10**, 939 (1969).
- [13] S. D. Bruck et A. Thadani, Block Polymers, Plenum Press, New York, 1970, p. 321.

Accepted by editor December 12, 1976

Received for publication January 12, 1977