



COPOLYMÉRISATION RADICALAIRE DE MÉTHACRYLATES DE 2-AMINOÉTHYLE AVEC LE MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

M. CAMAIL, H. ESSAOUDI, A. MARGAILLAN et J. L. VERNET*

Equipe d'accueil 'Matériaux à Finalités Spécifiques', Laboratoire de Chimie Appliquée,
Université de Toulon et du Var, B.P. 132, 83957 La Garde Cedex, France

(Reçu le 22 Mars 1994; version finale acceptée le 3 Octobre 1994)

Résumé—L'homopolymérisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (DMAEMA) a été effectuée à 50, 60 et 80°C. L'étude cinétique de cette réaction a été réalisée, par chromatographie en phase gazeuse, par mesure, en fonction du temps, de la quantité de monomère résiduel. Les valeurs expérimentales des constantes globales de vitesse apparente sont respectivement: 5.09×10^{-4} , 9.67×10^{-4} et $5.34 \times 10^{-3} \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$. Les copolymérisations radicalaires du DMAEMA (monomère A1), du méthacrylate de 2-diéthylaminoéthyle (DEAEMA, monomère A2) et du méthacrylate de 2-benzylméthylaminoéthyle (BMAEMA, monomère A3) avec le méthacrylate de méthyle (MMA, comonomère B) ont été réalisées, en masse, en utilisant l'azobisisobutyronitrile comme amorceur, pour des compositions du mélange initial variant de 10–100%. La composition des copolymères obtenus a été déterminée par RMN ^1H et par microanalyse. Pour des taux de conversion de l'ordre de 10%, les valeurs des rapports de réactivités des couples A1-B, A2-B et A3-B ont été déterminées et sont respectivement (1.30, 0.74), (1.27, 0.89) et (0.34, 0.59). Les monomères A2 et A3 ont été synthétisés par réaction de transestérification du méthacrylate de méthyle avec respectivement le 2-diéthylaminoéthanol et le 2-benzylméthylaminoéthanol. Ces monomères ont été caractérisés par RMN (^1H et ^{13}C) et IR.

Abstract—The homopolymerisation of 2-dimethylaminoethylmethacrylate (DMAEMA) has been carried out at 50, 60 and 80°C. In order to quantify residual monomer vs time along that reaction, gas chromatography technique was used. This kinetic study allows us to assess the overall rate constants. The values are respectively 5.09×10^{-4} , 9.67×10^{-4} and $5.34 \times 10^{-3} \text{ l}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$. Radical bulk copolymerisations of DMAEMA (monomer A1), 2-diethylaminoethylmethacrylate (DEAEMA, monomer A2) and 2-benzylmethylaminoethylmethacrylate (BMAEMA, monomer A3) with methylmethacrylate (MMA, B) were carried out using azobisisobutyronitrile as initiator. Copolymers composition have been obtained through $^1\text{H-NMR}$ and microanalysis. From low conversion, the reactivity ratios for the three couples A1-B, A2-B and A3-B have been assessed and are respectively (1.30, 0.74), (1.27, 0.89) and (0.34, 0.59). Monomers A2 and A3 have been prepared by methylmethacrylate transesterification reaction from 2-diethylaminoethanol and 2-benzylmethylaminoethanol respectively. These monomers have been characterised by ^1H -, $^{13}\text{C-NMR}$ and IR.

INTRODUCTION

Les polymères organostanniques ont été largement utilisés dans la formulation de peintures marines antalissoires, en raison de leur caractère biocide et autopolisant [1–3]. Il s'agit très fréquemment de copolymères méthacrylate de méthyle–méthacrylate de tributylétain. Leur mode d'action a été étudié par de nombreux auteurs [4–6]. En milieu aqueux, les groupements organostanniques sont libérés par hydrolyse, ce qui confère à la peinture son activité biocide; le copolymère résiduel s'érode lentement au cours du temps induisant par là même le caractère autopolisant de ce type de formulation. Compte tenu de la toxicité des dérivés de l'étain vis à vis de l'environnement [7–9], et de l'interdiction partielle de leur utilisation, il nous est apparu intéressant

de synthétiser des polymères utilisables comme liants, pour peinture, dans lesquels la fonction organostannique serait remplacée par un groupement organique hydrolysable. Le polyacrylate de diméthylaminoéthyle [10] a été décrit comme étant relativement facilement hydrolysable en milieu aqueux. Cette gamme de composés a donc été choisie pour préparer des copolymères avec le méthacrylate de méthyle.

Dans le cadre de ce travail, nous avons, tout d'abord, étudié la cinétique de l'homopolymérisation, en masse par voie radicalaire, du méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle, A1 (DMAEMA), puis, dans les mêmes conditions, la copolymérisation de A1, du méthacrylate de diéthylaminoéthyle, A2 (DEAEMA) et du méthacrylate de 2-benzylméthylaminoéthyle A3 (BMAEMA) avec le méthacrylate de méthyle, B (MMA). Les rapports de réactivité sont calculés, et les microstructures des copolymères sont déterminées.

*A qui toute correspondance doit être adressée.

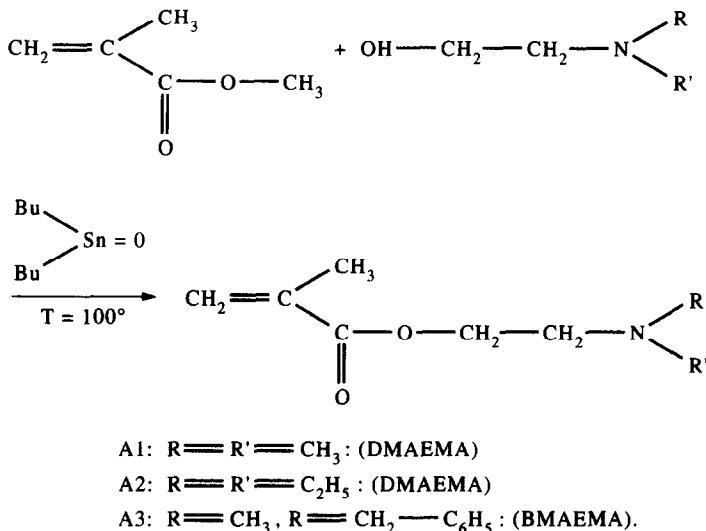
PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse des monomères

Le monomère A1 est commercialisé, les monomères A2 et A3 ont été préparés selon l'un des modes opératoires décrits dans la littérature [11-13]. Nous avons retenu la réaction de transestérification du méthacrylate de méthyle par le 2-dialkylaminoéthanol [13]:

(C5), $\delta = 54.9$ ppm (C6), $\delta = 42.1$ ppm (C7), $\delta = 62$ ppm (C8), $\delta = 135.9$ ppm (C9), $\delta = 128.3$ ppm (C10), $\delta = 127.8$ ppm (C11), $\delta = 126.6$ ppm (C12).
IR(CCl_4): $v(\text{C}=\text{H}) = 3420 \text{ cm}^{-1}$, $v(\text{N}-\text{CH}_2) = 2790 \text{ cm}^{-1}$, $v(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}$, $v(\text{C}=\text{C}) = 1560 \text{ cm}^{-1}$, $v(\text{C}=\text{C}) = 1400 \text{ cm}^{-1}$

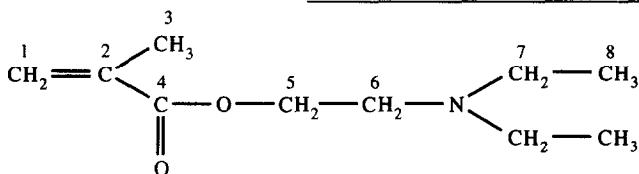
Température d'ébullition: 100°C sous 1 mm Hg.



Cette réaction est effectuée en présence d'oxyde de dibutylétain choisi comme catalyseur et en utilisant un Dean-Stark pour éliminer le méthanol au fur et à mesure de sa formation. Les produits obtenus sont purifiés par distillation sous pression réduite. Leur caractérisation a été effectuée par RMN (^1H et ^{13}C) et IR.

Synthèse des polymères

Les homopolymérisations du DMAEMA ont été effectuées à 50, 60 et 80°C; les copolymérisations de A1, A2, A3 avec B à 60°C. Dans tous les cas ces polymérisations ont été réalisées en masse, en tube scellé, la concentration en AIBN étant de 10^{-3} mol/l. Les tubes sont dégazés par cinq



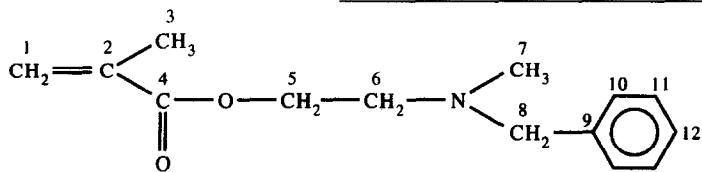
RMN ^1H (CDCl₃): $\delta = 5.59\text{--}6.05$ ppm (H1), $\delta = 1.90$ ppm (H3), $\delta = 4.14$ ppm (H5), $\delta = 2.69$ ppm (H6), $\delta = 2.55$ ppm H(7), $\delta = 0.99$ ppm (H8).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 124.8 \text{ ppm}$ (C1), $\delta = 136 \text{ ppm}$ (C2),
 $\delta = 17.9 \text{ ppm}$ (C3), $\delta = 166.8 \text{ ppm}$ (C4), $\delta = 62.8 \text{ ppm}$ (C5), $\delta = 50.7 \text{ ppm}$ (C6), $\delta = 47.5 \text{ ppm}$ (C7), $\delta = 11.8 \text{ ppm}$ (C8)

IR $(\text{CCl}_4): \nu(\text{C}=\text{H}) = 3400 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu(\text{N}-\text{CH}_2) = 2800 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu(\text{C}=\text{O}) = 1720 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu(\text{C}=\text{C}) = 1560 \text{ cm}^{-1}$.

Température d'ébullition: 80°C sous 6 mmHg.

cycles de vide, après refroidissement dans l'azote liquide, puis scellés sous une pression de 1 mm Hg. Pour chaque composition, les réactions de copolymérisations sont limitées à environ 10% de conversion, afin de réaliser une étude des rapports de réactivité. Les polymères obtenus sont précipités dans un grand volume d'éther de pétrole. Ils sont purifiés par dissolution dans le THF et reprécipités dans l'éther de pétrole. Les polymères sont séchés à 50°C sous vide. L'étude cinétique de l'homopolymérisation de DMAEMA a été réalisée par chromatographie en phase



RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 5.59\text{--}6.05$ ppm (H1), $\delta = 1.90$ ppm (H3), $\delta = 4.24$ ppm (H5), $\delta = 2.66$ ppm (H6), $\delta = 2.24$ ppm (H7), $\delta = 3.54$ ppm (H8), $\delta = 7.2$ ppm (H9, 10, 11, 12).

RMN ^{13}C (CDCl_3): $\delta = 124.9 \text{ ppm}$ (C1), $\delta = 138.6 \text{ ppm}$ (C2), $\delta = 17.9 \text{ ppm}$ (C3), $\delta = 166.6 \text{ ppm}$ (C4), $\delta = 62.2 \text{ ppm}$

gazeuse, par mesure, en fonction du temps de la quantité de monomère résiduel. Les compositions et la caractérisation des copolymères sont déterminées par microanalyse de l'azote et du carbone, par RMN ^1H , et par chromatographie par perméation de gel.

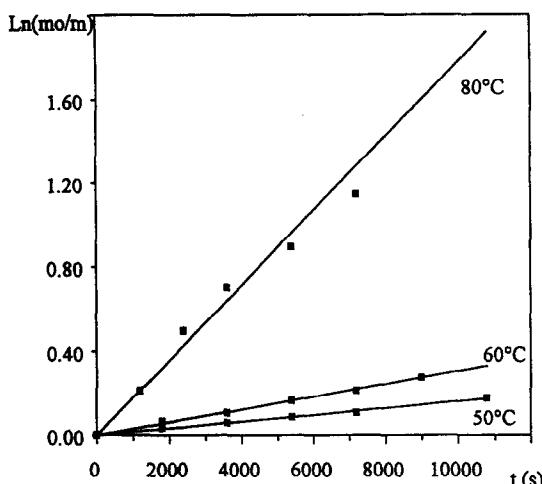


Fig. 1. Droites cinétiques de l'homopolymérisation du DMAEMA à 50, 60 et 80°C.

Analyse élémentaire

La composition des copolymères est déterminée par mesure des teneurs en carbone et en azote. Ces mesures ont été réalisées au centre de microanalyse de CNRS de Vernaison. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

Analyse par RMN ¹H

Chaque polymère est caractérisé par RMN ¹H à l'aide d'un spectromètre Bruker AC 200. La concentration en polymère est de l'ordre de 10% dans CDCl₃. Le traitement des données a été effectué par le logiciel WINNMR. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

Analyse par chromatographie par perméation de gel

Les masses molaires moyennes sont déterminées par chromatographie par perméation de gel. L'appareil utilisé est un système Waters 501 équipé d'un réfractomètre différentiel U410 et d'un jeu de colonnes Ultrastyragel (100, 500 et 1000 Å). L'éluant utilisé est le THF, son débit est de 1 ml/min.

Tableau 1. Constantes de vitesse apparentes de l'homopolymérisation du DMAEMA

Température (°C)	50	60	80
Pp × 10 ⁴ (mol ^{-1/2} l ^{1/2} sec ⁻¹)	5,09	9,67	5,34

Chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe utilisé est un système Intersmat TGC 120 FB équipé d'un intégrateur SP 4100 et d'une colonne garnie TENAX. Le détecteur est à ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur est l'azote à une pression de 1.6 bar.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les polymères obtenus ont une masse moléculaire moyenne en poids de l'ordre de 80,000 g/mol avec un indice de polymolécularité de l'ordre de 2,1. Ils sont solubles dans les solvants organiques usuels (toluène, méthoxypropanol, THF, chloroforme...) et sont filmogènes, ce qui les rend éventuellement utilisables comme liants dans la formulation de peintures.

Etude cinétique de l'homopolymérisation du monomère A1

L'équation cinétique d'une réaction d'homopolymérisation radicalaire en masse est donnée par la relation suivante [14]:

$$\ln \frac{m_0}{m} = K_p \left(\frac{2K_d f \cdot [A]}{K_t} \right)^{1/2} \cdot t.$$

Dans cette expression, *f* étant le facteur d'efficacité de l'amorceur, *m*₀ et *m* sont les masses du monomère A1 respectivement au temps initial et à l'instant *t*. *[A]* est la concentration en amorceur que l'on considère comme constante. *K_d*, *K_p* et *K_t* sont les constantes des vitesses globales respectivement, des réactions de dissociation de l'amorceur, de propagation et de

Tableau 2. Copolymérisation de DMAEMA, DEAEMA et BMAEMA avec MMA

Monomère A	<i>f</i> (mol. %)	Conversion (%)	Analysé élémentaire	RMN ¹ H
DMAEMA				
	0,1	7,95	0,138	0,154
	0,2	8,8	0,244	0,286
	0,3	9,7	0,345	0,393
	0,5	10,2	0,569	0,568
	0,7	8,7	0,763	0,756
	0,8	9,1	0,834	0,830
	0,9	8,25	0,909	0,921
DEAEMA				
	0,1	10,1	0,124	0,105
	0,2	9,7	0,233	0,212
	0,3	9,6	0,339	0,342
	0,5	7,45	0,559	0,533
	0,7	7,8	0,764	0,732
	0,8	8,1	0,848	0,825
	0,9	9,5	0,927	0,915
BMAEMA				
	0,1	7,1	0,127	0,113
	0,2	8,2	0,227	0,239
	0,3	7,3	0,330	0,315
	0,5	9,5	0,491	0,493
	0,7	6,7	0,591	0,580
	0,8	8,5	0,695	0,676
	0,9	8,4	0,748	0,763

Tableau 3. Rapports de réactivités de DMAEMA, DEAEMA et BMAEMA avec MMA

Monomère A	Kelen-Tudos		Optimiseur	
	r_A	r_B	r_A	r_B
DMAEMA	1,25 ± 0,15 (1,21 ± 0,18)	0,71 ± 0,05 (0,60 ± 0,05)	1,30 ± 0,03 (1,39 ± 0,02)	0,74 ± 0,01 (0,65 ± 0,01)
DEAEMA	1,44 ± 0,11 (1,22 ± 0,11)	0,86 ± 0,05 (0,94 ± 0,04)	1,27 ± 0,05 (1,20 ± 0,02)	0,89 ± 0,02 (0,90 ± 0,01)
BMAEMA	0,35 ± 0,04 (0,34 ± 0,05)	0,57 ± 0,07 (0,62 ± 0,03)	0,34 ± 0,03 (0,32 ± 0,02)	0,56 ± 0,04 (0,59 ± 0,02)

Les valeurs entre parenthèses sont calculées à partir de la RMN ^1H .

terminaison. La constante de vitesse apparente est donnée par la relation suivante:

$$\text{Pp} = \text{Kp} \left(\frac{\text{Kd} \cdot f}{\text{Kt}} \right)^{1/2}$$

Sur la Fig. 1, $\ln m_0/m$ est porté en fonction du temps pour trois températures: 50, 60 et 80°C. La relation est linéaire pour chacune des réactions: la consommation en monomère suit donc bien une loi du premier ordre. La pente de chacune des droites permet la détermination de Pp. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 1.

La variation de Pp avec la température permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation globale, E_a , de l'homopolymérisation selon l'équation d'Arrhenius suivante:

$$\text{Pp} = K \cdot \exp(-E_a/RT)$$

où K est le facteur préexponentiel. R étant la constante des gaz parfaits. Pour l'homopolymérisation de DMAEMA: $E_a = 19,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs généralement données par la littérature lors de l'homopolymérisation des monomères acryliques [14].

Détermination des rapports de réactivités

Les fractions initiales en monomères et leurs proportions dans les copolymères sont donnée dans le Tableau 2. Lorsque le taux de conversion est limité à 10% la composition dans les copolymères peut être assimilée à la composition instantanée.

Deux méthodes de calcul sont envisagées pour déterminer les rapports de réactivité r_A et r_B des monomères A et B: la première est celle de Kelen-Tudos [15], c'est une méthode linéaire issue de l'équation de Mayo-Lewis [16]. La seconde méthode, non linéaire, est basée sur l'utilisation de l'optimiseur d'un tableur [17] qui consiste à minimiser la somme des carrés des écarts des valeurs expérimentales et des valeurs calculées à partir de l'équation de Mayo-Lewis:

$$F_A = 1 - F_B = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2}$$

où f_A et f_B sont les fractions molaires des monomères contenant le groupement aminé et de MMA. F_A et F_B sont les fractions molaires correspondantes dans les copolymères. Les valeurs des rapports de réactivité, calculés selon les deux méthodes cités précédemment

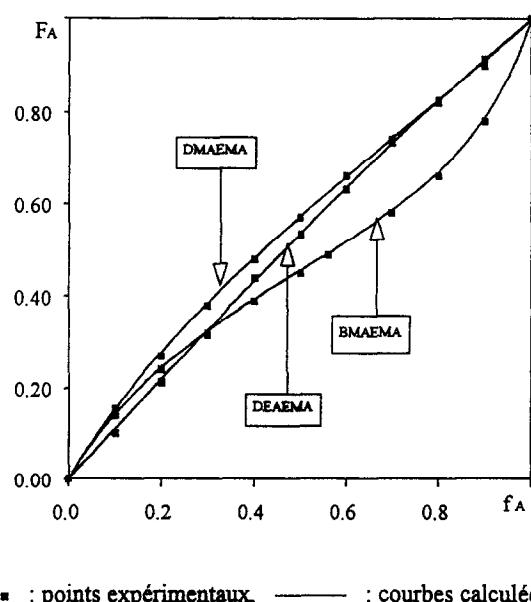


Fig. 2. Courbes de composition des couples DMAEMA-MMA, DEAEMA-MMA, BMAEMA-MMA.

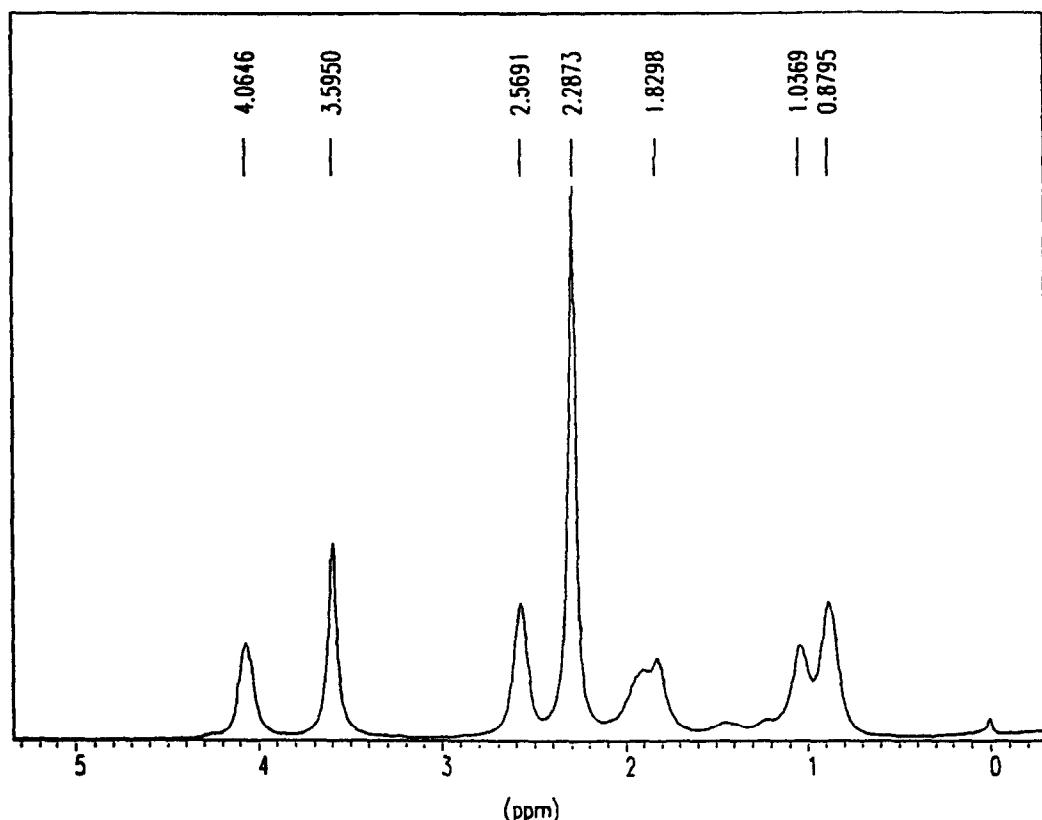


Fig. 3. Spectre RMN ¹H d'un copolymère DMAEMA-MMA. (Les valeurs figurées correspondent aux déplacements chimiques exprimés en ppm.)

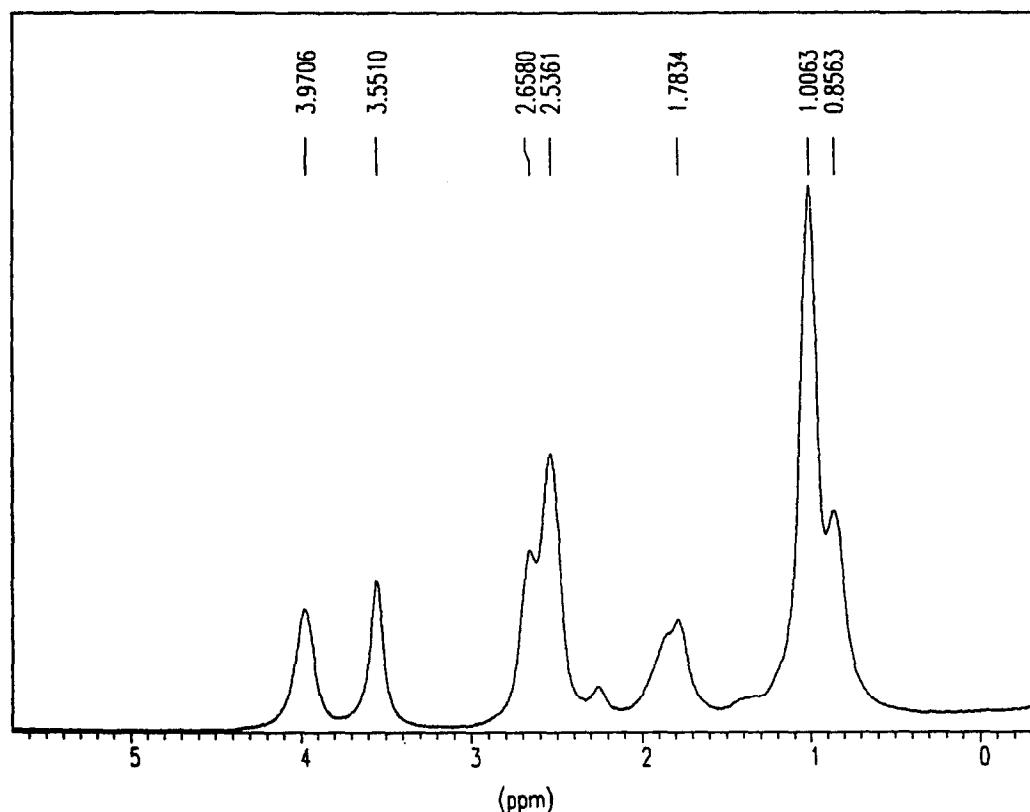


Fig. 4. Spectre RMN ¹H d'un copolymère DEAEMA-MMA. (Les valeurs figurées correspondent aux déplacements chimiques exprimés en ppm.)

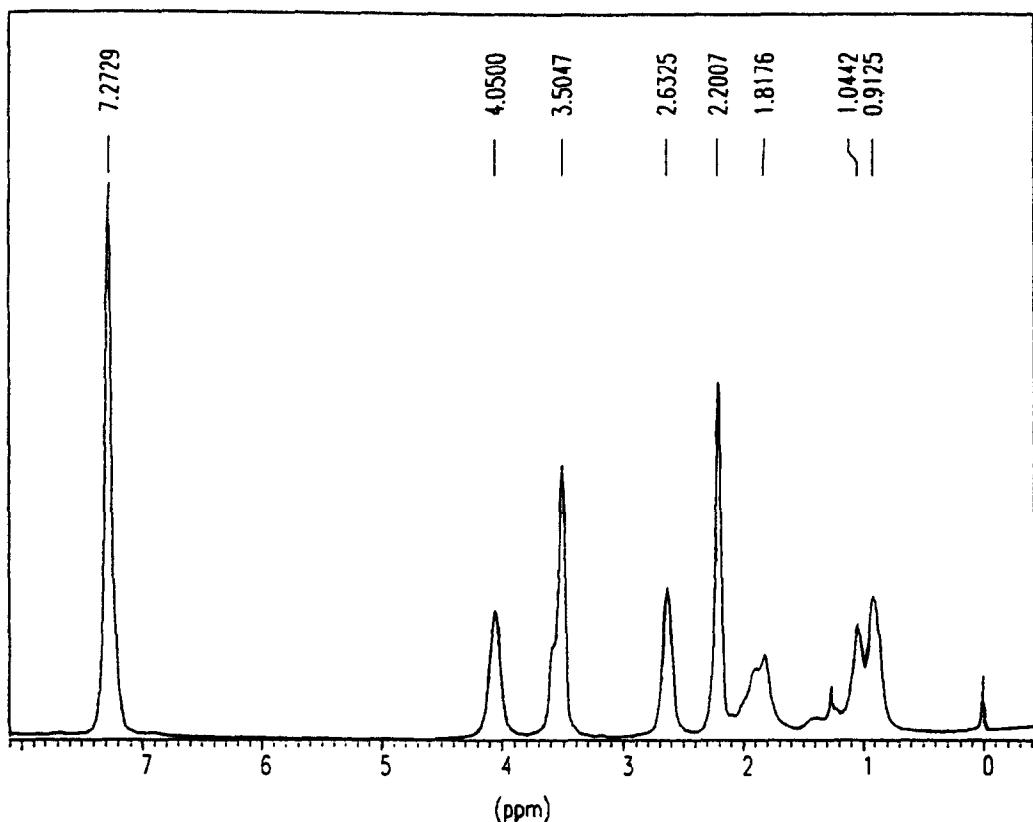


Fig. 5. Spectre RMN ^1H d'un copolymère BMAEMA-MMA. (Les valeurs figurées correspondent aux déplacements chimiques exprimés en ppm.)

à partir de l'analyse élémentaire et de la RMN ^1H sont données dans le Tableau 3; on observe une bonne concordance entre les couples de valeurs ainsi trouvées. D'après ces résultats, les réactivités de A1 et A2 par rapport à B sont sensiblement analogues; par contre, celle de A3 par rapport à B est nettement distincte. Ceci est dû à la présence du groupement benzyle.

Les courbes de composition des couples A1-B, A2-B et A3-B sont données par la Fig. 2. Ces courbes ont été obtenues à partir des rapports de réactivité déterminés par l'optimiseur. Nous constatons un très bon accord entre les points expérimentaux et les

courbes calculées. Pour le couple A3-B, la courbe de composition passe par un azéotrope où

$$F_A = f_A = \frac{1 - r_B}{2 - (r_A + r_B)} \cdot (F_A = f_A = 0,39).$$

Pour cette composition initiale toutes les chaînes macromoléculaires ont une composition unique quelque soit le pourcentage de conversion.

Structure macromoléculaire

Les compositions des copolymères DMAEMA-MMA, DEAEMA-MMA et BMAEMA-MMA ont été déterminées par RMN ^1H et par analyse

Tableau 4. Microstructure des copolymères DMAEMA-MMA

F_A (mol. %)	F_B (mol. %)	A-A (mol. %)	B-B (mol. %)	A-B (mol. %)	μ_A	μ_B
0,154	0,846	0,017 (0,24)	0,709 (0,716)	0,274 (0,261)	1,204	4,142
0,286	0,714	0,064 (0,082)	0,492 (0,510)	0,444 (0,408)	1,449	2,428
0,393	0,607	0,129 (0,154)	0,343 (0,368)	0,527 (0,477)	1,725	1,883
0,568	0,432	0,296 (0,323)	0,160 (0,187)	0,544 (0,491)	2,473	1,435
0,756	0,244	0,557 (0,572)	0,045 (0,060)	0,397 (0,369)	4,470	1,184
0,830	0,170	0,681 (0,689)	0,021 (0,029)	0,298 (0,282)	6,468	1,117
0,921	0,079	0,846 (0,848)	0,004 (0,006)	0,150 (0,146)	14,057	1,049

Les valeurs entre parenthèses sont calculées à partir de la RMN ^1H .

Tableau 5. Microstructure des copolymères DEAEMA-MMA

F_A (mol. %)	F_B (mol. %)	A-A (mol. %)	B-B (mol. %)	A-B (mol. %)	μ_A	μ_B
0,100	0,899	0,011 (0,010)	0,810 (0,809)	0,180 (0,181)	1,134	9,019
0,212	0,787	0,047 (0,045)	0,622 (0,620)	0,330 (0,335)	1,323	4,322
0,342	0,657	0,121 (0,117)	0,437 (0,433)	0,443 (0,450)	1,623	2,723
0,533	0,467	0,289 (0,284)	0,222 (0,218)	0,489 (0,498)	2,370	1,784
0,732	0,267	0,539 (0,536)	0,074 (0,072)	0,386 (0,392)	4,284	1,327
0,915	0,0848	0,838 (0,838)	0,008 (0,007)	0,154 (0,155)	13,950	1,083
0,825	0,174	0,684 (0,682)	0,032 (0,030)	0,285 (0,288)	6,692	1,188

Les valeurs entre parenthèses sont calculées à partir de la RMN ^1H .

Tableau 6. Microstructure des copolymères BMAEMA-MMA

F_A (mol. %)	F_B (mol. %)	A-A (mol. %)	B-B (mol. %)	A-B (mol. %)	μ_A	μ_B
0,113	0,887	0,003 (0,013)	0,777 (0,786)	0,220 (0,201)	1,042	5,559
0,234	0,766	0,017 (0,055)	0,549 (0,587)	0,434 (0,358)	1,101	2,906
0,315	0,684	0,037 (0,100)	0,406 (0,468)	0,557 (0,432)	1,153	2,261
0,493	0,507	0,146 (0,243)	0,160 (0,257)	0,694 (0,500)	1,324	1,597
0,580	0,420	0,247 (0,336)	0,087 (0,177)	0,666 (0,487)	1,459	1,421
0,676	0,324	0,392 (0,457)	0,040 (0,105)	0,568 (0,438)	1,695	1,278
0,763	0,236	0,544 (0,583)	0,017 (0,056)	0,439 (0,361)	2,074	1,180

Les valeurs entre parenthèses sont calculées à partir de la RMN ^1H .

élémentaire du carbone et de l'azote (Tableau 2). Les Figs 3-5 représentent à titre d'exemple les spectres de RMN ^1H de ces trois couples de copolymères. La détermination de leur composition a été effectuée par l'intégration des pics caractéristiques des motifs 'aminés' dans le copolymère par rapport à celui de MMA ($\delta(\text{O}-\text{CH}_3) = 3,5 \text{ ppm}$).

Microstructure des copolymères

La microstructure des trois couples de copolymères obtenus est déterminée par la méthode d'IGARASHI [18]. Elle consiste à calculer les longueurs moyennes des séquences A-A, B-B, A-B qui sont données par les équations suivantes [19]

$$\mu_A = 1 + r_A \cdot \frac{F_A}{F_B} \quad \text{et} \quad \mu_B = 1 + r_B \cdot \frac{F_B}{F_A}$$

dans lesquelles r_A et r_B sont respectivement les rapports de réactivité de A et de B. Dans les Tableaux 4-6 sont rassemblées respectivement les données structurales des couples DMAEMA-MMA, DEAEMA-MMA et BMAEMA-MMA. Les valeurs données en parenthèses correspondent aux copolymères statistiques. On observe que les taux d'enchaînements A-A, B-B et A-B, dans tous les copolymères obtenus sont sensiblement analogues à ceux des copolymères statistiques.

BIBLIOGRAPHIE

- R. V. Subramanian et K. N. Somaserkharan. *Macromol. Sci. Chem.* **A16**, 73 (1981).
- M. Camail, B. Gedoux, B. Loiseau, A. Margaillan et J. L. Vernet. Double liaison No. 347, 51-55. Septembre (1984).
- P. C. Deb, B. C. Chaknabarty, A. M. Samvi et S. C. Sankhol Kar. *J. appl. Polym. Sci.* **34**, 775 (1987).
- S. N. Ghiya. Paintindia, 19 Octobre (1987).
- A. Margaillan. Thèse de l'Université de Provence. Aix, Marseille (1987).
- C. Potin, A. Pleurdeau et C. M. Bruneau. Double liaison No. 351-352, Janvier (1985).
- A. R. D. Stebbing. *Mar. Pollut. Bull.* **16**, 383 (1985).
- C. Stewart et S. J. Demora. *Environ. Techn.* **11**, 565 (1990).
- C. Alzieu, G. Barbier et J. Sanjuan. *Oceanol. Acta* **10**, 463 (1987).
- M. B. McCool et E. Senogles. *Eur. Polym. J.* **25**, 857 (1989).
- F. Hrabak, L. Chuiko, G. Yoloshin et E. Morozova. *Acta Polymer.* **38**, 643 (1987).
- M. Stolka, D. M. Pai, D. Renfer et J. F. Yanus. *J. Polym. Sci.* **21**, 969 (1983).
- Mitsubishi Gas Chemical Co. Jap. Pat. 80/95, 814 (1980). (Chem. Abstr., 1982, 97: 39511v.)
- G. Odian. In *Principles of Polymerisation*, 3rd edn. Wiley, New York (1991).
- T. Kelen et F. Tudos. *J. Macromol. Sci. Chem.* **A9**, 1 (1975).
- F. R. Mayo et F. M. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
- Optimiseur Quattro Pro Pour Windows, Borland (1993).
- I. Garashi. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn* **1**, 359 (1963).
- C. W. Pyun. *J. Polym. Sci., Part A-2* **8**, 111 (1970).