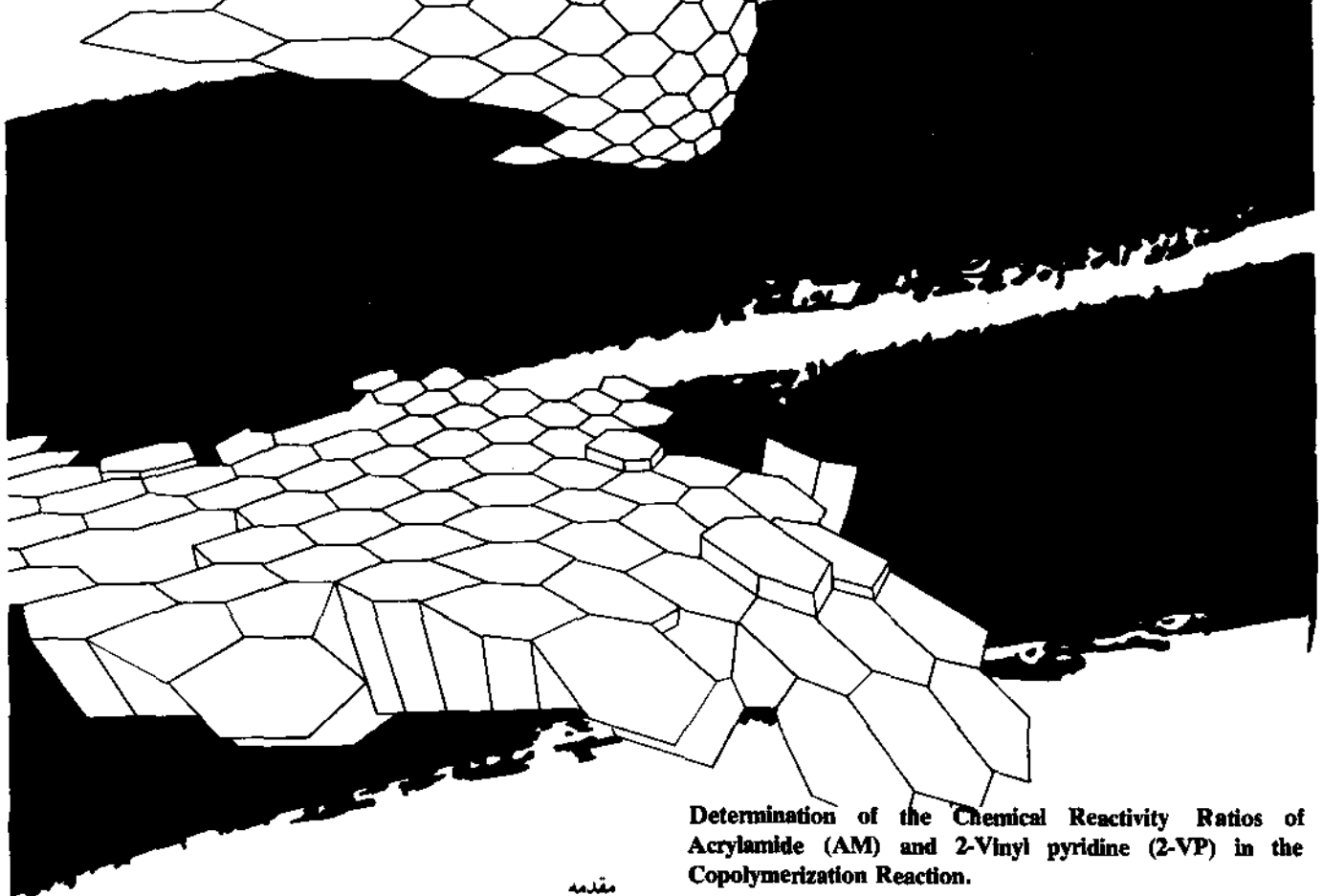


تعیین عامل فعالیت شیمیایی آکریل آمید و وینیل پیریدین در واکنش



Determination of the Chemical Reactivity Ratios of Acrylamide (AM) and 2-Vinyl pyridine (2-VP) in the Copolymerization Reaction.

مقدمه

کوپلیمر آکریل آمید در صنعت اهمیت بسزائی دارد. این ترکیب در صنایع گوناگون بیش از پیش کاربرد پیدا کرده است و سرعت بر میزان و تنوع کاربرد آن افزوده می شود. این کوپلیمر بطور عمده در صنایع کاغذسازی، الیاف، پوششهای سطحی، مبادله کننده های یونی کاهنده های وپسکوزیته و صنایع رنگ مصرف دارد. کوپلیمرهای آکریل آمید از ویژگیهای آنیونی برخوردارند که بر اهمیت صنعتی آنها می افزاید. چون وجود گروههای آمیدی در ساختار آنها موجب می شود که این پلیمرها در واکنش های شیمیائی شرکت کرده و تغییرات عمده ای در ساختمان پلیمر بوجود آورند. با توجه به چنین اهمیتی مطالعه نوع و ساختار کوپلیمرها و تعیین عامل فعالیت مونومرهای شرکت کننده در کوپلیمرهای آنها کاملاً ضروری است.

تألیف: آقای حسن نمازی - دکتر علی اکبر انتظامی

واژه های کلیدی:

نسبت های فعالیت شیمیایی، آکریل آمید، ۲ - وینیل پیریدین، واکنش کوپلیمر شدن، شرایط واکنش

واکنش کوپلیمر شدن آماری AM و 2-VP در حلال اتانول و آب (به نسبت حجمی ۱:۳) با آغازگر بنزوئیل پروکسید در دمای ۶۰°C انجام گرفته است. از بین رفتن مونومرها نسبت به زمان با استفاده از روشهای برومومتری و کروماتوگرافی گازی بطور جداگانه تعیین شده و سپس با استفاده از مدل گرافیکی مساعده مساوی - لوئیس (Mayo-Lewis) بوسیله کامپیوتر، عامل فعالیت آنها محاسبه شده است. (برای 2-VP مقدار R_1 برابر ۱۰/۸۸۲ و برای AM مقدار R_2 مساوی ۰/۴۹۹ بدست آمده است).

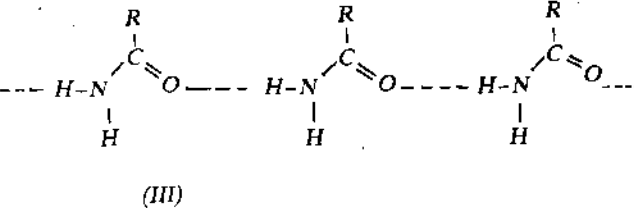
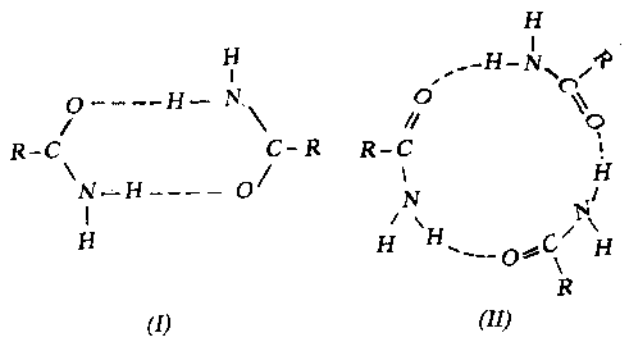
Key Words:

Chemical Reactivity ratios, Acrylamide, 2 - Vinyl pyridine, Copolymerization reaction, Reaction conditions

عوامل متعددی بر روی عامل فعالیت کوپلیمر شدن آکریل آمید با مونومرهای وینیلی توسط آغازگرهای رادیکالی موثر است. از جمله این عوامل pH محیط، ماهیت حلال، ماهیت آغازگر، غلظت مونومرها، عوامل کمپلکس کننده و نیز مواد کاهنده کنش سطحی را می توانیم نام ببریم. در زمینه اثر pH بر روی کوپلیمر شدن AM پژوهشهای وسیعی صورت گرفته است. عموماً محدوده pH مورد بررسی بین ۲ تا ۱۰ بوده است. به عنوان مثال کوپلیمر شدن AM با آکریلیک اسید (AA) در محلول آبی با آغازگر پتاسیم پرسولفات (PPS) در ۶۰°C، تغییر مرتب pH محیط با افزودن تدریجی باریم پروکسید، تغییرات قابل ملاحظه عامل فعالیت را موجب می شود. در pH پائین AM پروتون دار شده در حالیکه AA بدون بارو به شکل تفکیک نشده است و همین علت در pH پائین عامل فعالیت AA به مراتب بیشتر از AM می باشد. در pH های بالا AM به صورت خنثی بوده در حالیکه AA به شکل باریم آکریلات است و به همین علت عامل فعالیت آن کاهش یافته و از AM کمتر می شود. با تبدیل AA به باریم آکریلات (یونش AA در pH های مختلف) و با کاهش درجه پروتون دار شدن AM، نیروهای دافعه الکتروستاتیکی بین یون آکریلات و ساکروآدیکال با افزایش pH صورت می گیرد. این پدیده بر روی Kp نیز اثر کرده در نتیجه عامل فعالیت AA و AM تغییر پیدا می کند، به طوری که در گستره pH از ۲ تا ۱۰ عامل فعالیت AA در pH=۲ برابر ۰/۱۹۲، در pH=۶ برابر ۰/۳۳ و در pH=۸ برابر ۰/۶۳ است آمده است. در کوپلیمر شدن AM با متاکریلیک اسید (MAA) عامل فعالیت MAA در pH=۴ برابر ۲/۸، در pH=۶ برابر ۰/۱۹ و در pH=۹ برابر ۰/۳۹ است. اما عامل فعالیت AM به این ترتیب افزایش می یابد که در pH=۴ برابر ۰/۱۲ و در pH=۹ برابر ۰/۵۷ می شود [11] حلال یا مخلوط حلالها در پلیمر شدن AM نقش موثری ایفا می کنند. موقعی که AM در مخلوط حلالهای متشکل از آب و حلالهای آلی پلیمر می شود تغییر دادن نسبت حلالها به آب می تواند در سرعت پلیمر شدن تأثیر بگذارد. برای مثال پلیمر شدن AM در مخلوط حلال آب - متانول مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاکی از آن بوده است که سرعت پلیمر شدن در آب موقعی که محیط همگن باشد بیشتر است تا زمانی که پلیمر شدن در مقادیر بیشتری از متانول صورت گیرد که در آن شرایط محیط ناهمگن است [25].

بسیار چشم گیر تر است. این پژوهش گران حلالهای مورد استفاده را به سه گروه تقسیم بندی کرده اند:
گروه اول: استیک اسید، متانول، آب و دی متیل فراماید (DMF)
گروه دوم: استونیتریل، دیوکسان و استون
گروه سوم: تولوئن، بنزن و هگزان
در حلالهای گروه اول، کوپلیمر شدن AM با AN در مقادیر اضافی AM و در حلال استیک اسید و آب و نیز مقادیر اضافی AN در حلال DMF همگن است ولی در سایر حلالها و همچنین متانول بصورت ناهمگن می باشد.
عامل فعالیت کاملاً به واکنشهای انجام گرفته در ترکیب حلالهای این گروه بستگی دارد.

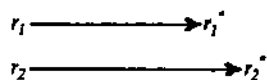
حلالهای گروه دوم می توانند با گروه NH آکریل آمید تجمع حاصل کنند و در این شرایط سرعت کوپلیمر شدن با افزایش AM در محیط، افزایش می یابد. ولی عامل فعالیت مونومرها به ماهیت حلال بستگی ندارد. ملاحظه شده است که ترکیب کوپلیمر به دست آمده در کوپلیمر شدن ناهمگن در حلالهای گروه دوم به کوپلیمر شدن در توده شباهت دارد. عامل فعالیت AM نسبت به AN در حلالهای گروه اول در مقایسه با حلالهای گروه دوم کمتر است. حلالهای گروه سوم در تجمع مولکولها بی اثرند. کوپلیمر شدن در این حلالها سریعتر از حلالهای گروه اول و دوم است. در حلالهای گروه سوم ترکیب کوپلیمر حاصل تعداد بیشتری از AM دارد، طیفسنجی زیر قرمز و بررسیهای ویسکوزیمتری وجود مجتمع های پلی مولکولی از نوع III را همراه با دی مروتری مرهای حلقوی از نوع I و II تأیید می کند.
با افزایش غلظت AM نسبت مجتمع های از نوع III افزایش پیدا می کند.



نتایج آزمایشها نشان می دهد که آب، متانول و دیوکسان مجتمع های از نوع III را پایدار می کنند اما در حضور حلالهای تیدروکربنی و مشتقات

در مخلوط حلال آب - دی متیل سولفو کسید (DMSO) با افزایش نسبت آب به DMSO سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد. ولی افزایش نسبت DMSO در مخلوط حلال خود تجمعی AM را کاهش داده و در عوض تجمع AM را با DMSO افزایش می دهد و در نتیجه سرعت پلیمر شدن کاهش می یابد [26].
شاپیرو و Chapiro و همکارانش پلیمر شدن و کوپلیمر شدن AM را با آکریلونیتریل (AN) در حلالهای مختلف بررسی کرده اند [12,13]. در هموپلیمر شدن AM و AN ماهیت حلالها اثر قابل ملاحظه ای بر سرعت پلیمر شدن و جرم مولکولی محصول می گذارد. این تاثیر بر روی AM

استفاده کرد. مگر اینکه این عاملهای فعالیت را عاملهای فعالیت ظاهری در نظر بگیریم [18].



روشهای نظری محاسبه r_1 و r_2

در یک واکنش کوپلیمر شدن، مونومرهای A و B در شرایط مناسب در حضور جسم مواد رادیکال کوپلیمر میشوند. این واکنش در دمای ثابت و تحت اتمسفر ازلت انجام میگیرد. به هنگام کوپلیمر شدن، دو مرکز فعال در محیط واکنش بوجود میآید. با تاثیر این مراکز فعال بر روی مونومرها و بدون در نظر گرفتن تاثیر گروههای ماقبل آخر می توان چهار واکنش انتشار در نظر گرفت. با در نظر گرفتن حالت تقریباً ایستا و معادله سرعت از بین رفتن هر یک از مونومرها، معادله کلی کوپلیمر شدن بصورت زیر بیان میشود.

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_1 \cdot [A] + [B]}{r_2 \cdot [B] + [A]} \quad (1)$$

این معادله مقادیر مونومرهای باقیمانده در مخلوط مونومرها و همچنین مقادیر مونومرها را در ترکیب کوپلیمر با عامل فعالیت مربوطه نشان میدهد. برای استخراج نتایج تجربی جهت محاسبه r_1 و r_2 باید از این معادله انتگرال گرفت که شکل انتگرال گیری شده این معادله بصورت زیر خواهد بود.

$$\text{Log} \frac{[B]}{[B]'} = \frac{r_2}{1-r_1} \text{Log} \frac{[A][B]'}{[A'] [B]} - \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_2)(1-r_1)} \text{Log} \frac{[A]}{[B]}$$

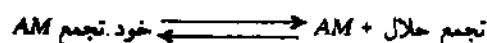
$$\frac{(r_1-1) \frac{[A]}{[B]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[A']}{[B]'} - r_2 + 1} \quad (2)$$

وقتی این معادله بر حسب r_2 نوشته میشود و آنرا معادله مایو-لويس می نامند بدست می آید:

$$r_2 = \frac{\text{Log} \frac{[B]'}{[B]} - \frac{1}{\rho} \text{Log} \frac{1-\rho [A]/[B]}{1-\rho [A']/[B]'}}{\text{Log} \frac{[A']}{[A]} + \text{Log} \frac{-\rho [A]/[B]}{-\rho [A']/[B]'}} \quad (3)$$

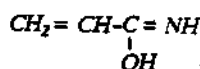
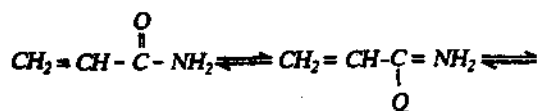
$$\rho = \frac{1-r_1}{1-r_2} \quad (4)$$

کلردار آنها مجتمع های از نوع I خیلی پایدارند. وجود مجتمعهای پلی مولکولی به علت جهت یابی مناسب گروههای وینیلی و اثر غلظت موجب تسریع مرحله تکثیر می باشد در حلال استیک اسید، متانول، آب و DMF. سرعت کوپلیمر شدن بروشنی با افزایش مقدار کمی از AN کاهش می یابد. این پدیده بدین ترتیب توجیه می شود که مجتمعهای از نوع III با افزایش AN از بین می رود و اختلاف عامل فعالیت مونومرها در حلالهای گروه اول با از بین رفتن این مجتمع ها توسط AN و همچنین امکان اثر حلال در تعادل بین خود تجمعی AM و تجمع AN با حلال بستگی پیدا می کند.



سائینی (G. Saini) اثر ماهیت حلال را بر کوپلیمر شدن رادیکالی N, N, AM دی متیل آکریل آمید، متاکریل آمید و N - متیل آکریل آمید با استیرن و متیل متاکریلات در حلالهای دیو کسان، مخلوط دیو کسان - اتانول و اتانول در $70^\circ C$ در حضور آغازگر آزویی ایزوبوتیرونیتریل، مورد مطالعه قرار داده است. [14]

وی مشاهده کرده است که با افزایش اتانول فعالیت آکریل آمید - متاکریل آمید و N - متیل آکریل آمید کاهش می یابد. سائینی نتایج خود را با توجه به ارتباط بین ثابت دی الکتریک حلالها و قطبیت آنها که در تعادل زیر مؤثرند، توجیه می کند.



جابه جایی تعادل فوق می تواند در قطبیت پیوند دو گانه و پایداری زنجیرهای در حال رشد مؤثر باشد.

جانستون (N. W. Johnston) پدیده فوق را در مورد کوپلیمر شدن AM با استیرن (St) در حضور آزویی ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) در $60^\circ C$ در حلالهای اتانول، دیو کسان، مخلوط استونیتریل - اتانول و اتانول - دیو کسان بررسی و مشاهده کرده است که با تغییر حلال از استونیتریل به استونیتریل - اتانول عامل فعالیت AM کاهش می یابد. وی مکانیسم درون مولکولی را برای کوپلیمر شدن همراه با واکنش ایمید شدن پیشنهاد کرده است [15, 16].

مینسک (L. M. Minsk) و همکارانش گزارش کرده اند که عامل های فعالیت AM و St کاملاً به حلال محیط واکنش بستگی دارد، به طوری که مقدار عامل فعالیت AM در حلال DMSO برابر 0.16 و در حلال بنزن - دی کلروبنزن به 12/5 تغییر می کند. [17]

بنابر این داده های فوق برای تخمین توپولوژی پلیمر شدن آنها که در آن یکی از مونومرها می باشد با ارزش است، ولی نمی توان از معادله کلاسیک مایو - لويس برای تعیین عامل فعالیت در چنین سیستمهایی

r_1 و r_2 به ترتیب عامل فعالیت مونومرهای A و B میباشند این عاملها را می توان با استفاده از معادله (۳) و (۴) بطریقه گرافیکی توسط کامپیوتر و با دادن اعداد مناسب و منطقی به P محاسبه کرد. همچنین در این معادله $[A]$ و $[B]$ به ترتیب غلظت مونومرهای A و B در لحظه اولیه و $[A]$ و $[B]$ غلظت مونومرهای باقیمانده در هر لحظه از زمان در محلول واکنشی می باشد.

باید خاطر نشان ساخت که استفاده از معادله فوق برای محاسبه عامل فعالیت r_1 و r_2 محدودیتهائی دارد [1]. هر چند که ناخالصیهای احتمالی موجود در محلول مونومرها تاثیری در مقادیر عاملهای فعالیت نمی گذارد ولی آنچه مسلم است درصد تبدیل مجموع مونومرها به کوپلیمر نباید از مقداری که حدود ۲۰٪ مولی میباشد تجاوز کند، در غیر اینصورت محاسبه همراه با خطاهای فاحشی خواهد بود.

گروههای ماقبل آخر در مولکولهای مونومر نیز عوامل موثری در تعیین عاملهای فعالیت میباشند که بارسون Barson و همکارانش این پدیده را بطور جامع در مورد کوپلیمر شدن استیرن و α -متیل استیرن نشان دار بررسی کرده اند [5, 7]. همانطوریکه اشاره شد معادله مایو - لويس موقعی با ارزش خواهد بود که درصد تبدیل مونومرها به کوپلیمر در محدوده پائینتر باشد تا بتوان از تغییرات غلظت مونومرها نسبت به زمان صرف نظر کرد. هر گونه انحرافی از این وضعیت ایده آل به تاثیر گروههای ماقبل آخر یا حتی واحدهای دورتر بر روی فعالیت مراکز فعال منجر میشود. در این حالت مراحل تکثیر بسیار زیادی به وجود می آید که از نقطه نظر ریاضی نوشتن معادله کلی کوپلیمر شدن در چنین شرایطی بسیار پیچیده میشود [4].

دمای سقف نیز عامل دیگری است که موجب انحراف معادله از حالت ایده آل میگردد [5]. در چنین حالتی که گره های ماقبل آخر، واحدهای دورتر یا دمای سقف بر روی عاملهای فعالیت تاثیر می گذارد به کارگیری معادله (۱) هر چند که از نظر سینتیکی با ارزش است ولی مقادیر بدست آمده برای عاملهای فعالیت دقیق نخواهد بود. برای حل این مشکل فینمن (Fineman) و همکارانش راه حلهائی ارائه کرده اند [2, 4]. بارسون با استفاده از روش پرتو رذیایی و انتخاب مونومر نشان دار برخی از این مشکلات را حل کرده است [8]. زیرا با حساسیت فوق العاده این روش می توان معادله (۱) را به شکل ساده زیر درآورد.

اگر $[A'] > [B']$ باشد

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_1 \frac{[A]}{[B]} \quad (5)$$

با انتخاب مونومری که دارای گروهی با سمانت فضائی است می توان مراحل تکثیر را به شش مرحله تقلیل داد [6] که با در نظر گرفتن از بین رفتن مونومرها نسبت به زمان و حالت تقریباً ایستا، معادله کلی زیر برای کوپلیمر شدن حاصل میشود.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1 + r_1 [A] [B]}{1 + r_2 \frac{[B] (r_2 + [A]/[B])}{[M_1] (r_2 + [M_1]/[M_2])}} \quad (6)$$

در این رابطه $r_2 = \frac{Kabb}{Kaba}$ و $r_1 = \frac{Kbbb}{Kbba}$ ، $r_1 = \frac{Kaa}{Kab}$ میباشند.

در درصدهای پائین تبدیل مونومرها به کوپلیمر، مقدار $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{m_1}{m_2}$

میباشد. M_1 و M_2 غلظتهای مولی مونومرها در ترکیب کوپلیمرند.

با در نظر گرفتن $F = \frac{[A]}{[B]}$ و $f = \frac{m_1}{m_2}$ معادله زیر را خواهیم داشت:

$$\frac{F(f-1)}{f} = \frac{F^2 r_1}{f} - \frac{r_2 (F + r_2)}{(F + r_2)} \quad (7)$$

طبق این معادله و با رسم $F(f-1)/f$ بر حسب $\frac{F^2}{f}$ می توان عامل فعالیت r_1 و r_2 را به دست آورد.

اگر معادله (۷) را بر مبنای r_2 بصورت زیر بنویسیم:

$$r_2 = \frac{Fx}{f} + \frac{F^2 x}{fr_2} - F \quad (8)$$

در این رابطه $X = 1 + r_1 F - f$ است بطوریکه قبلاً اشاره شد بارسون با انتخاب $[B'] > [A']$ توانست مقدار r_1 را مستقلاً با استفاده از معادله (۵) بدست آورد. بنابراین می توان رابطه (۸) را بطور گرافیکی حل و مقدار r_1 و r_2 را نیز محاسبه کرد.

روشهای اندازه گیری میزان از بین رفتن مونومرها نسبت به زمان برای تعیین عاملهای فعالیت در یک کوپلیمر شدن بر طبق معادلاتی که به تفصیل شرح داده شدند، باید مقادیر مونومرهای مصرف شده و یا مقادیر مونومرهای باقیمانده در هر لحظه واکنش را مشخص کرد. عموماً مونومرهای باقیمانده را می توان با توجه به پیوند دوگانه آنها که از فعالیت بخصوصی برخوردار است، با استفاده از روشهای مرسوم در شیمی اندازه گیری کرد. روشهای پلاروگرافی، کروماتوگرافی گازی، طیف سنجی ماوراء بنفش، اشعه زیر قرمز، NMR، انبساط سنجی، پرمومتري از جمله این روشها میباشند [19, 20, 21, 22, 23, 24].

برای تعیین مقدار مونومرها در ترکیب کوپلیمر، عموماً از روش تریسب کوپلیمر در غیر حلال مناسب، خشک کردن و توزین رسوب و آنگاه تجزیه عنصری آن استفاده می کنند یا از روشهای جدیدتر یعنی اندازه گیری رادیو اکتیویته ایزوتوپهای موجود در مونومر بهره می گیرند [1, 5].

در این پژوهش از بین روشهای پیش گفته روشهای برومتری و کروماتوگرافی گازی را با در نظر گرفتن ماهیت مونومرها و شرایط کلی آزمایش انتخاب کرده ایم.

روش آزمایش کوبلیمر شدن

در یک بالون سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به یک همزن و میرد که در داخل یک منبع حرارتی قرار گرفته است ۰/۵۶۸۶ گرم آکریل آمید و ۳/۳۶۰ گرم مونومر ۲ - وینیل پیریدین می ریزیم. آنگاه مقدار کافی از مخلوط حلال اتانول و آب به نسبت حجمی ۳:۱ به آن اضافه می کنیم تا حجم کل محلول ۳۰ میلی لیتر شود. بدین ترتیب در این مخلوط غلظت آکریل آمید ۰/۲۶۶۶ مول در لیتر و غلظت ۲ - وینیل پیریدین ۱/۰۶۶۶ مول در لیتر است. واکنش در اتمسفر ازت انجام می گیرد و دمای محیط را به دقت کنترل کرده و در ۶۰°C ثابت نگاه می داریم. در تمام آزمایشها بعد از حدود ده دقیقه که دمای محتویات بالون به ۶۰°C میرسد مقدار ۰/۰۹۶۸ گرم (۱٪) مولی مونومرها بنزوئیل پروکسید را به عنوان آغازگر به بالون منتقل می کنیم و در این شرایط واکنش کوبلیمر شدن انجام می گیرد. در فاصله زمانهای معین واکنش را با سرد کردن ناگهانی برای اندازه گیری مونومرهای باقیمانده متوقف می کنیم. در این آزمایش انتخاب حلال اتانول - آب به نسبت حجمی ۳:۱ به دلایل زیر صورت گرفته است:

- هر دو مونومر در این حلال محلول هستند.
 - بنزوئیل پروکسید به عنوان آغازگر در آن بخوبی محلول است.
 - کوبلیمر تشکیل شده با درصدهای کم نیز در آن محلول میباشد.
 - دقت و تکرار پذیری آزمایشها در روش برومتری به علت حضور آب در ترکیب حلال مناسب میباشد.
- این آزمایش را با تغییر نسبتهای مولی مونومرها مطابق مراحل II و III جدول - ۱ انجام دادیم و نتایج در جدول مزبور ارائه شده است.

جدول - ۱ نسبتها و مقادیر هر یک از مونومرها در مراحل (I) و (II) و (III)

	(I)		(II)		(III)	
	گرم	مول در لیتر	گرم	مول در لیتر	گرم	مول در لیتر
۲- وینیل پیریدین	۳/۳۶۰	۱/۰۶۶۶	۲/۵۲۰۰	۰/۸۰۰۰	۱/۶۸۰۰	۰/۵۳۳۳
آکریل آمید	۰/۵۶۸۶	۰/۲۶۶۶	۱/۱۳۳۳	۰/۵۳۳۳	۱/۲۰۵۹	۰/۳۹۹۹
آب	-	۲	-	۱/۵	-	۰/۷

باید خاطر نشان ساخت که به علت محدودیت کاربرد روش برومتری مجموع دو مونومر در تمام آزمایشها 10^{-2} × مول (۱/۳۳۳۳ مول در لیتر) انتخاب شده است.

روش اندازه گیری درصد تبدیل مونومرهای آکریل آمید و ۲ - وینیل پیریدین

چون مونومر آکریل آمید جامد است و نقطه جوش خیلی بالایی دارد. لذا استفاده از روش کروماتوگرافی گازی برای اندازه گیری مقدار آکریل باقیمانده امکان پذیر نیست به همین جهت با استفاده از روش برومتری، مجموع مقدار باقیمانده هر دو مونومر اندازه گیری شده و با به کارگیری روش کروماتوگرافی گازی مقدار باقیمانده ۲ - وینیل پیریدین تعیین گردید. از تفاضل مقادیر بدست آمده از این روش، مقدار باقیمانده مونومر آکریل آمید در هر مرحله از آزمایش مشخص شد.

روش برومتری

در این قسمت به بررسی نتایج آزمایشهای انجام شده در مورد کوبلیمر شدن می پردازیم. ابتدا برای استاندارد کردن این روش مقدار محلول تیوسولفات مصرفی را برای ۱/۵ میلی لیتر از حلال اتانول - آب و یک بار هم برای ۱/۵ میلی لیتر از محلول حاوی مونومرهای قبل از انجام پلیمر شدن در لحظه صفر بدست آوردیم. برای کاهش خطا آزمایشها را در هر مورد حداقل سه بار تکرار کردیم. نتایج بدست آمده در جدول - ۲ ارائه شده است.

جدول - ۲ مقدار تیوسولفات مصرفی برای نمونه های شاهد

۱/۵ میلی لیتر محلول حاوی مونومرها در لحظه صفر					۱/۵ میلی لیتر محلول بدون نمونه				
الف	ب	ج	د	ه	الف	ب	ج	د	ه
۲/۳	۲/۵	۲/۷	۱/۶	۲/۳	۲۲/۳	۲۳/۸	۲۲/۶	۲۲/۸	۲۲
۲/۳					۲۳/۵				
۱۰۲/۸*									

* در این مجسمه آزمایشها اصراً به جای عدد ۱۰۲/۸ بر طبق روش برومتری باید عدد ۱۰۰ حاصل می گردید. خطای ۲/۸٪ موجود مربوط به ماهیت روش برومتری بوده و می توان آنرا به ناخالصیهای موجود در مواد شیمیایی بکار رفته و محلولهای تهیه شده نسبت داد این خطا در مورد سایر آزمایشها نیز در نظر گرفته شده است.

پس از انجام آزمایشهای فوق ۱/۵ میلی لیتر از محلول واکنشهای پلیمر شدن را، که در پایان زمانهای ۴، ۲ و ۶ ساعت تهیه کرده ایم، برداشته و باروش برومتری مقدار محلول تیوسولفات مصرفی را اندازه می گیریم. سپس از روی این مقدار درصد مونومرهای باقیمانده را از رابطه برومتری محاسبه می کنیم. نتایج حاصل در جدول ۳ آمده است. در اینجا نیز برای کاهش خطاهای احتمالی، اندازه گیری هر نمونه حداقل سه بار تکرار شده است.

مقدار محلول تیوسولفات مصرفی (میلی لیتر) در مراحل مختلف								
(III)			(II)			(I)		
(۶)	(۳)	(۲)	(۶)	(۳)	(۲)	(۶)	(۳)	(۲)
۸۰	۶۱۸	۵۷	۷۱	۵۷	۲۱	۶۱۷	۲۱	۲۷
۷۱۶	۷۷	۵۱۶	۶۱۵	۵۱۸	۲۱	۶۱۰	۵۱۸	۲۱
۸۱	۷۱	۵۱۸	۶۱۷	۵۱	۲۱	۶۱۶	۵۱	۲۱۰
۷۱۸۰	۷۱۲۰	۵۷۰	۶۱۷۷	۵۱۶۲	۲۱۰	۶۱۲۶	۵۱۲۲	۲۱۲
۷۷۱۸۰	۸۱/۲۲	۸۱/۰۳	۷۸۸۹	۸۲/۲۹	۹۱/۰۰	۸۱/۲۳	۸۶/۲۲	۹۲/۱۲

روش کروماتوگرافی گازی

مقدار VP - ۲ باقیمانده در هر یک از آزمایشها را به وسیله کروماتوگرافی گازی تعیین کرده با انتخاب فاز ساکن و ستون مناسب برای آب والکل، یک پیک مشخص شود و پیک مربوط VP - ۲ بعد از این پیک در کروماتوگرافی گازی ظاهر می گردد. محاسبات برای تعیین درصد VP - ۲ باقیمانده با استفاده از مساحتیهای زیر این دو پیک انجام گرفته است نتایج بدست آمده از این روش برای سه مرحله آزمایش در جدول - ۴ ارائه شده است.

بطوریکه در شکل ۱ مشاهده می شود منحنی تغییرات r_2 بر حسب r_1 ، نه خط راست تشکیل می دهد که از تقاطع آنها چندین سطح بوجود می آید. برای محاسبه r_1^* و r_2^* باید مرکز یکی از این سطوح را انتخاب کنیم. انتخاب این سطح با بودن چندین سطح، با خطا همراه بود، لذا برای محاسبه دقیق و اجتناب بیشتر از خطا، میانگین سه خط برای هر مرحله با نسبت یکسان از مونومرها به دست می آید. از تقاطع این خطوط میانگین بر طبق شکل - ۳ نیز سطحی بوجود می آید که مختصات مرکز این سطح مقدار واقعی r_1^* و r_2^* را مشخص می کند.

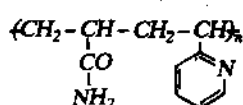
جدول - ۴ درصد ۲ - وینیل پیریدین باقیمانده در زمانهای مورد نظر در روش کروماتوگرافی

مرحله	۲-VP باقیمانده نسبت به مقدار اولیه	(I)	(II)	(III)
(۲)	۹۰/۹۶۴	۸۷/۷۲۵	۸۱/۸۸۰	
(۳)	۸۲/۲۲۸	۷۸/۹۲۰	۶۸/۸۰۶	
(۴)	۷۸/۹۹۷	۷۱/۰۹۳	۶۲/۵۷۷	

محاسبه عاملهای فعالیت r_1^* و r_2^*

محاسبه عاملهای فعالیت ظاهری با استفاده از داده های موجود در جدول - ۵ انجام شده است. در این جدول مقادیر هر دو مونومر در لحظه های مختلف واکنش کوبلیمر شدن مشخص شده است. در صد از بین رفتن مجموع مونومرها در محدوده ۲۰٪ می باشد. بنابراین می توان از معادله مایو - لويس استفاده و با بکارگیری کامپیوتر این معادلات را برای بدست آوردن فاکتورهای راکتیویته ظاهری r_1^* و r_2^* حل کرد.

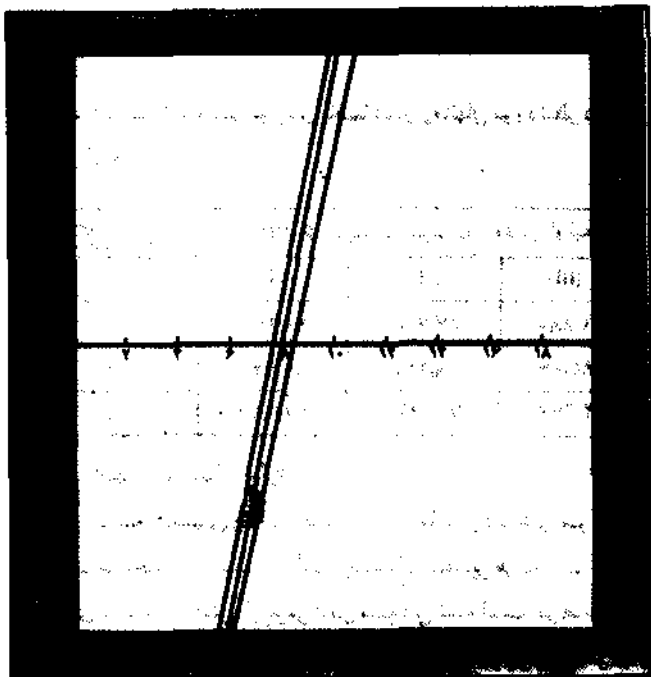
برای بررسی ساختار کوبلیمر از طیفسنجی زیر قرمز (IR) و ماوراء بنفش (UV) استفاده کرده ایم که در این طیفها نوارهای جذبی ویژه کوبلیمر به ترتیب زیر مشخص شده است. به منظور آماده کردن نمونه برای طیفسنجی IR، کوبلیمر را بعد از ترسیب در آب اضافی در خلاء فشرده کرده و سپس نمونه را در حلال کلروفرم با غلظت مناسبی حل کردیم و طیف IR آن را بدست آوردیم. نوارهای جذبی پهن موجود در ناحیه 3200 تا 3500 cm^{-1} این طیف مربوط به NH_2 های آزاد و مجتمع شده با گروه کربونیل موجود در کوبلیمر است. نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه 3030 cm^{-1} مربوط به CH - حلقه آروماتیکی هسته پیریدین می باشد و نوارهای موجود در ناحیه 2950 cm^{-1} ، 1680 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} به ترتیب مربوط به CH_2 - آلیفاتیک، $C=O$ - گروه آمیدی و هسته آروماتیک پیریدین است که با ساختار زیر مطابقت دارد:



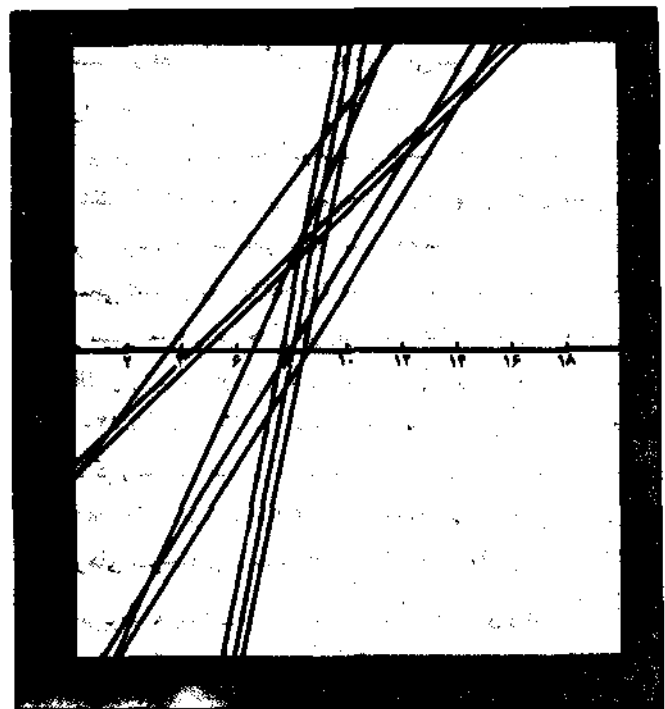
جدول ۵ - درصد مجموع مونومرهای باقیمانده و درصد هر یک از مونومرها نسبت به مقادیر اولیه آنها

-	۰.۱۲۶۶	-	۱۱.۶۶۶	-	-	-	(۰)	(I)
۰.۱۲۶۶	۰.۱۲۶۶	۰.۸۷۰۲	۱۱.۶۶۶	۹۸۴۲	۹۱۲۶۲	۹۲/۱۲۶	(۲)	
۰.۱۲۶۱۵	۰.۱۲۶۶	۰.۸۰۰۵	۱۱.۶۶۶	۹۸۸۰	۸۲۲۲۸	۸۵/۱۲۶	(۳)	
۰.۱۲۵۸۹	۰.۱۲۶۶	۰.۸۲۲۷	۱۱.۶۶۶	۹۷۲۶۹	۹۵۲۷۷	۸۱/۱۵۲	(۴)	
-	۰.۱۵۲۲۲	-	۰.۱۸۰۰۰	۲۱۹	۲۶	-	(۰)	(II)
۰.۱۵۲۲۲	۰.۱۵۲۲۲	۰.۸۰۰۰۰	۰.۱۸۰۰۰	۹۷۲۰۲	۸۸۲۲۵	۹۱/۰۰۰	(۲)	
۰.۱۵۱۹۸	۰.۱۵۲۲۲	۰.۷۲۲۲۲	۰.۱۸۰۰۰	۹۷۲۲۲	۷۸۲۲۰	۸۲/۲۲۲	(۳)	
۰.۱۵۱۲۸	۰.۱۵۲۲۲	۰.۶۵۲۲۲	۰.۱۸۰۰۰	۹۷۲۲۲	۶۶۰۰۲	۷۸/۸۹۰	(۴)	
-	۰.۱۹۹۹۹	-	۰.۱۵۲۲۲	-	-	-	(۰)	(III)
۰.۱۹۹۹۹	۰.۱۹۹۹۹	۰.۲۲۲۲۲	۰.۱۵۲۲۲	۹۶/۱۲۰	۸۸/۸۸۰	۸۹/۰۳۰	(۲)	
۰.۱۹۵۵۶	۰.۱۹۹۹۹	۰.۲۲۲۲۲	۰.۱۵۲۲۲	۹۶/۲۶۰	۶۸/۸۱۰	۸۱/۲۲۰	(۳)	
۰.۱۹۲۲۸	۰.۱۹۹۹۹	۰.۲۲۲۲۲	۰.۱۵۲۲۲	۹۲/۹۸۰	۶۲/۵۸۰	۷۷/۸۰۰	(۴)	

در این جدول $[A]$ مقدار VP - ۲ اولیه، $[A]$ مقدار VP - ۲ باقیمانده در هر لحظه نسبت به VP - ۲ اولیه، $[B]$ مقدار AM اولیه، $[B]$ مقدار AM باقیمانده در هر لحظه نسبت به اولیه بر حسب مول در لیتر است.



شکل ۲ - منحنی تغییرات ۲_p بر حسب ۲_p برای مقادیر مختلف از P با نسبت $۲ = VP/AM = ۴$



شکل ۱ - منحنی تغییرات ۲_p بر حسب ۲_p به ازای مقادیر مختلف P برای نه مرحله آزمایش

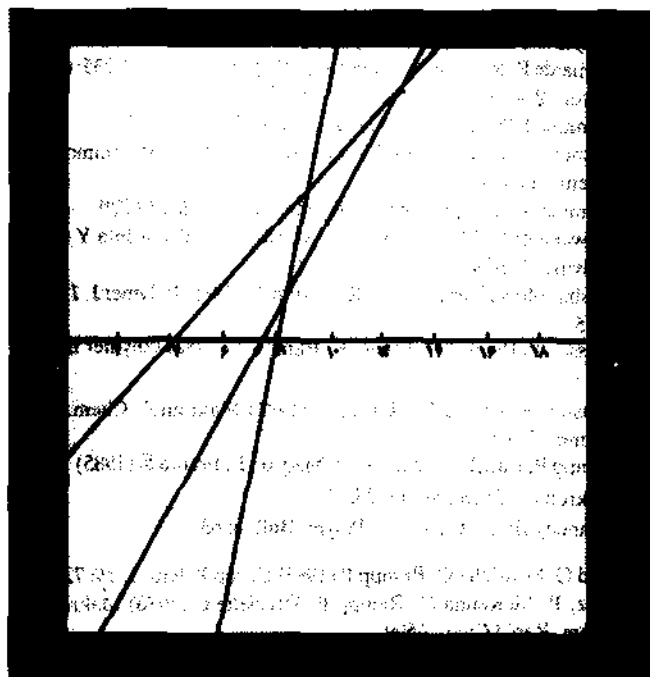
که بهترین موقعیت برای مرحله تکثیر پلیمر شدن است. ولی از یک طرف وجود اتانول در محیط، برهم کنشی را بین AM و حلال بوجود می‌آورد که مرحله تکثیر AM را کند می‌کند و در ضمن وجود این حلال منجر به واکنشهای درون مولکولی امید شدن می‌گردد که باز موجب کندی مرحله تکثیر AM می‌شود. از طرف دیگر به محض وارد کردن VP - ۲ در محیط، تجمع بین مولکولی AM از بین می‌رود و تجمع AM بسا اتانول بیشتر می‌شود. در نتیجه برهم کنش بین AM و مراکز فعال کمتر می‌گردد، و در نهایت مرحله تکثیر AM کند می‌شود. در ضمن مولکول VP - ۲ به مراتب کمتر از مولکول AM قطبی است و تجمع آن با اتانول نیز خیلی کم است. بنابراین تحرک این مولکول در قبال مراکز فعال خیلی بیشتر می‌باشد و در نتیجه مرحله تکثیر VP - ۲ به مراتب از AM سریعتر می‌شود. بنابراین مقادیر بدست آمده برای عاملهای فعالیت ظاهری با در نظر گرفتن این شرایط منطقی به نظر می‌رسد.

بطور خلاصه می‌توان گفت که در مورد داده‌های سینتیکی پلیمر شدن و کوپلیمر شدن رادیکالی AM در محیطهای متنوع باید پارامترهای مؤثر گوناگونی را در نظر گرفت که عبارتند از: دما، ماهیت حلال، pH، عوامل کمپلکس‌کننده، مواد کاهنده کنش سطحی و نیز تمامی مراحل پلیمر شدن رادیکالی (مرحله آغاز، تکثیر، انتقال و مرحله پایانی).

محیط واکنش می‌تواند باعث تغییر خصیلت و شدت برهم کنشهای موجود بین مونومر - مونومر، مونومر - ماکرورادیکال، مونومر - حلال و ماکرورادیکال - حلال در سیستم گردد. بنابراین برای تحقیق در زمینه پلیمر شدن و کوپلیمر شدن AM پیشنهاد می‌شود که از روشهای مدرن مانند فلورسانس، پراکندگی نوره، تجزیه حرارتی دیفرانسیلی، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و الکترونی و غیره استفاده کرد تا بتوان اطلاعات دقیقی در مورد تغییر ابعاد ماکرورادیکالها، پلی مولکولاریته، جرم مولکولی و ترکیب کوپلیمر که با درجه تبدیل مونومرها در سیستم تغییر می‌کند، بدست آورد.

REFERENCES

- [1] - R. Mayo and Frederick M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
- [2] - M. Fineman and S.D. Ross, J. Polym. Sci. 5, 259 (1950).
- [3] - G. Champetier - L. Monneri, "Introduction a La Chimie Macromoleculaire", Masson ET Cie Editeurs, pp. 61 (1969).
- [4] - G. E. Ham, J. Am. Polym. Sci. 45, 169 (1960).
- [5] - C. A. Barson, Eur. Polym. J. Vol. 20 No. 2, pp 125 - 127, (1984).
- [6] - C. A. Barson and D. R. Fenn, Eur. Polym. J. Vol. 22, No. 3, pp. 195 - 197, (1986).
- [7] - C. A. Barson and D. R. Fenn, Eur. Polym. J. Vol. 23, No. 11, pp. 833 - 834 (1987).
- [8] - C. A. Barson and D. R. Fenn, Eur. Polym. J. Vol. 23, No. 11 pp. 835 - 837 (1987).



شکل ۳ - منحنی میانگین تغییرات R_p بر حسب R_p حاصل از منحنی تغییرات R_p بر حسب M در شکل ۱ - خلاصه و تفسیر نتایج

کوپلیمر شدن AM با VP - ۲ را در حلال اتانول - آب (به نسبت حجمی ۱:۳)، در حضور آغازگر بنزوئیل پروکسید و در دمای $60^\circ C$ مورد بررسی قرار داده‌ایم.

برای تعیین درصد مونومرهای باقیمانده از دوروش بر مومتری و کروماتوگرافی گازی استفاده شده است. با روش بر مومتری مجموع مونومرهای باقیمانده را در هر لحظه واکنش کوپلیمر شدن مشخص و بوسیله کروماتوگرافی گازی مقدار VP - ۲ باقیمانده را در هر لحظه تعیین کرده‌ایم. بدین ترتیب مقدار AM باقیمانده از تفاضل مقادیر بدست آمده از این دو روش محاسبه شده است. برای تعیین عاملهای فعالیت ظاهری از معادله مایو - لوپس استفاده کردیم که حل این معادله به صورت گرافیکی توسط کامپیوتر انجام گرفته است. عامل فعالیت ظاهری برای AM برابر 0.49927 و برای VP - ۲ برابر $10/18415$ محاسبه شده است. از آنجا که بررسی تأثیر تغییرات pH بر سرعت کوپلیمر شدن و مقادیر عاملهای فعالیت مورد نظر نبوده در محیط واکنش از بافر استفاده نشده است ولی pH محیط در تمام آزمایشها برابر ۶ بوده است.

با توجه به ماهیت مخلوط حلالها، کوپلیمر تشکیل شده در محدوده زمانهای مورد نظر، همواره در محیط محلول و در نتیجه واکنش همگن بوده است (محیط همگن و ناهمگن می‌تواند بر عاملهای فعالیت ظاهری اثر بگذارد. در این بررسی مشخص شد که عامل مؤثر بر پلیمر شدن مخلوط حلالهاست. AM در مخلوط حلال اتانول - آب با ایجاد پیوندهای نیدروژنی بین مولکولی به صورت پلی مولکولی می‌باشد (تجمع از نوع III)

- [75] Anderson BC, Andrews GD, Arthur P, Jacobson H, Melby L, Playtis A, Sharkey W (1981) *Macromolecules* 14: 1599
- [76] Hamaide P, Revillon A, Guyot A (1982) *Polym. Bull.* 6:235; (1984) *Europ. Polym. J.* 20:855
- [77] Gnanou Y, Rempp P (1987) *Makromol. Chem.* 188:2111
- [78] Sosnowski S, Slomkowski S, Penczek S (1983) *J. Macromol. Sci. Chem. A* 20: 370
- [79] Slomkowski S, Penczek S (1980) *Macromolecules* 13:229
- [80] Kawakami Y, Miki Y, Tsuda T, Murthy RA, Yamashita Y (1982) *Polymer J.* 14:913
- [81] Hashimoto K, Sumitomo H, Kawasumi M (1985) *Polymer J.* 17: 679, 1045
- [82] Masson P, Beinert G, Franta E, Rempp P (1982) *Polymer Bull.* 7: 17
- [83] Masson P, Franta E, Rempp P (1982) *Makromol. Chem. Pap. Comm.* 3: 499
- [84] Rempp P, Lutz P, Chaumont P, Masson P, Franta E (1985) *Makromol. Chem. Suppl.* 13:47
- [85] Kennedy JP, Lo CY (1982) *Polym. Bull.* 8: 63
- [86] Hild G, Strazielle C, Rempp P (1983) *Europ. Polym. J.* 19: 721; Lutz P, McKenna G, Rempp P, Strazielle C (1986) *Makromol. Chem. Rapid Com.* 7:599
- [87] Rempp P, Franta E (1972) *Pure Appl. Chem.* 30: 229
- [88] Bauer BJ, Fetters LJ (1978) *Rubber Chem. Tech.* 51: 405
- [89] Candau F, Franta E (1971) *Makromol. Chem.* 149: 41; Ishizu K, Fukutomi T, Kakurai T (1975) *Polym. J.* 7:228
- [90] Rempp P, Decker D (1968) *J. Polym. Sci. C* 16:4027
- [91] Strazielle C, Herz J (1977) *Europ. Polym. J.* 13:223
- [92] Eschwey H, Burchard W (1975) *Polymer* 14: 180
- [93] Lutz P, Rempp P to be published in *Makromol. Chem.*
- [94] Beinert G, Herz J (1980) *Makromol. Chem.* 181: 59
- [95] Hadjichristidis N, Guyot A, Fetters LJ (1978) *Macromolecules* 11:889
- [96] Hadjichristidis M, Fetters LJ (1980) *ibid.* 13:191
- [97] Zilliox JG (1972) *Makromol. Chem.* 156: 121
- [98] Zilliox JG, Rempp P, Parrod J (1968) *J. Polym. Sci. C* 02: 145
- [99] Worsfold DJ, Zilliox JG, Rempp P (1969) *Aunad. J. Chem.* 47: 3379
- [100] Quack G, Fetters LJ, Hadjichristidis N, Young RN (1980) *Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Dev.* 19: 587
- [101] Kohler A, Polacek J, Koessler I, Zilliox JG (1972) *Europ. Polym. J.* 8: 627
- [102] Sheridan M, Hoover JM, Ward TC, McGrath JE (1985) *Polym. Preprints* 26 (1): 186
- [103] Bauer BJ, Fetters LJ (1980) *Macromolecules* 13: 1027
- [104] Thomas EL, Alward DB, Kinnings DJ, Martin DC, Handlin DL, Fetters LJ (1986) *ibid.* 19: 1288, 2197
- [105] Weiss P, Herz J, Rempp P (1971) *Makromol. Chem* 141:145
Lutz P, Herz J, Rempp P (1983) *ibid.* 4: 803
- [106] Rempp P, Herz J (1979) *Angew. Makromol. Chem.* 76/57: 373
- [107] Belkebir-Mrani A, Beinert G, Herz H, Mathis A (1975) *Europ. Polym. J.* 12:243
- [108] Dudek B, Plominka B 23th IUPAC Symposium on *Macromolecules*, 1974 Madrid, p 2103
- [109] Friedmann G, Herz J, Brossas J (1982) *Polym. Bull.* i6: 251
- [110] Myers KO, Bye ML, Merrill EW (1980) *Macromolecules* 13p: 1045
- [111] Rempp P, Franta E, Herz J (1981) *Anionic Polymerization in: Mc Grath JE (ed) ACS Symposium Series* 166: 59
- [112] Morton M, Fetters LJ (1967) *Macromol. Reviews* 2:71
- [113] Riess G (1986) *Block Copolymers, in: Encycl. Polym. Sci & Eng., J. Wiley, New York*
- [114] Sigwalt P (1964) *Bull. Sci. Chim. France* 423
- [9] - T. Kelen and F. Tudos, *J. Macromol. Sci. Chem.* A9, 1(1975)
- [10] - E. Merz, T. Alfrey and G. Goldfinger, *J. Polym. Sci.*, 1, 75 (1946).
- [11] - W. R. Cabaness, T. Yen - Chin - Lin, *J. Polym. Sci. A - 1*, 2155 (1971).
- [12] - L. Perec, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 11, 267 (1973).
- [13] - A. Chapiro and L. Perec. Spritzer, *Eur. Polym. J.* 11, 59 (1975).
- [14] - G. Saini, A. Leoni and S. Franco, *Mackromolekul. Chem.* 144, 235 (1971).
- [15] - N. W. Johnston and Ir. N. J. Mc Carthy, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 13 1279 (1972).
- [16] - N. W. Johnston and Ir. N. J. McCarthy, *Nuova Chim.* 49(9), 47 (1973).
- [17] - L. M. Minsk, C. Kotarchik and R. S. Darlak, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 11, 353 (1973).
- [18] - V. A. Myagchenkov and S. Ya. Frenkel, *Usp. Khim.* 47, 1261 (1978).
- [19] - A. M. Chatterjee and C. M. Burns, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 3249.
- [20] - M. M. Koton, *J. Polym. Sci.*, 30 (1958) 331.
- [21] - M. M. Koton, *Inst. Khim. Akad. Nouk Latv., S.S.R. Riga* (1975) 119.
- [22] - B.A. Zaitsev, A.G. Zak, R.G. Luchko and G.A. Shtraikhman, *Eur. Polym. J.*, 8 (1972) 1121.
- [23] - A.V. Ryabov, Yu. D. Semchikov and V.N. Vakhrusheva, *Tr. Khim Tekhnol.*, (1963) 188.
- [24] - C. C. Price and C.E. Green, *J. Polym. Sci.*, 6 (1951) 111.
- [25] - R. Schulz, G. Renner, A. Henglein and W. Kern, *Mackromolekul. Chem.* 12, 20 (1959).
- [26] - L. M. Minsk, C. Katlorchik, G.N. Meyerand W.O. Kenyon, *J. Polym., Sci. Polym. Ed.* 12, 133 (1974).
- ادامه از صفحه ۲۸
- [51] Kennedy JP, Smith RA (1980) *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* 18: 1539
- [52] Ivin KJ, Saegusa T (eds) (1986) *Ring Opening Polymerization*, Elsevier Publisher. New York
- [53] Trotman J, Szwarc M (1960) *Makromol. Chem.* 37: 39
- [54] Wyman DP, Allen VR, Altares T (1964) *J. Polym. Sci. A* 2: 4545
- [55] Quirk RP, Chen WC (1982) *Makromol. Chem.* 183: 2071
- [56] Rempp P, Loucheux MH *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958: 1497
- [57] Richards DH, Szwarc M (1959) *Trans. Faraday Soc.* 55: 164
- [58] Finaz G, Gallot Y, Rempp P, Parrod J (1962) *J. Polym. Sci.* 58: 1363
- [59] Franta E, Reibel L, Lehmann J, Penczek (1976) *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 56: 139
- [60] Richards DH (1980) *Brit. Polym. J.* 12: 89
- [61] Quirk RP, Chen WP, Chen LP (1983) *Polym. Preprints* 24 (2): 461 (1984) 25 (1): 144
- [62] Chaumont Ph, Herz J, Rempp P (1979) *Europ. Polym. J.* 15: 537
- [63] Schmitt M, Franta E, Rempp P, Froelich D (1981) *Makromol. Chem.* 182: 1695
- [64] Clouet G, Brossas J (1981) *Europ. Polym. J.* 17: 407
- [65] Beinert G, Winnik M (1986) *Canad. J. Chem.* 64: 1743; Usiki H, Horie K, Okamoto A, Mita I (1979) *Polymer J.* 11: 691
- [66] Geiser D, Höcker H (1980) *Macromolecules* 13:653
- [67] Roovers J, Toporowski M (1983) *ibid.* 14: 843
- [68] Richards DH, Scilly, N (1970) *Brit. Polym. J.* 2:277; (1971) 3:101
- [69] Schulz Go, Milkovich R (1982) *J. Appl. Polym. Sci.* 27:4773; (1984) *J. Polym. Sci. Chem Ed.* 22: 3795
- [70] Rempp P, Franta E (1984) *Adv. Polym. Sci.* 58:1
- [71] Yamashita Y (1981) *J. Appl. Polym. Sci.* 36:193
- [72] Rempp P, Lutz P, Masson P, Franta E (1984) *Makromol. Chem. Suppl.* 8:3
- [73] Asami R, Takaki M, Hanahata H (1983) *Macromolecules* 16:628
- [74] Rao PR, Masson P, Lutz P, Beinert G, Rempp P (1984) *Polym Bull.* 11:115