

## Zur radikalischen Copolymerisation ungesättigter Isocyanate mit Vinylchlorid

SIEGFRIED HÖRING, DIETER KLEINE, JOACHIM ULBRICHT

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, Leuna-Merseburg

### On the Free Radical Copolymerization of Unsaturated Isocyanates with Vinylchloride

**Abstract.** The free radical copolymerization of vinyl-, isopropenyl- and p-vinyl-phenylisocyanate with vinylchloride in mass and tetrahydrofurane solution at 50 °C is investigated. The incorporation of the isocyanate monomers in the copolymers is favoured. These monomers effect a great decrease of the rate of copolymerization and a crosslinking of the formed homo- and copolymers, whose extent depends on the kind and the quantity of the incorporated monomers. The crosslinking is caused by the forming of isocyanurate units.

### Einleitung

Geringe Mengen reaktiver Gruppen in linearen Makromolekülen, von denen aus Vernetzungsreaktionen eingeleitet werden können, ermöglichen die Eigenschaften der Polymeren, wie die Festigkeit, die Elastizität, die Glas temperatur u.a. gezielt zu beeinflussen. Die Erhöhung der Glas temperatur und damit der Wärmeformbeständigkeit beim Polyvinylchlorid ist eine vom Anwender gestellte Forderung, weil dadurch die Einsatzmöglichkeiten dieses Polymeren bedeutend erweitert werden können [1]. Um diese Modifizierungsart praktisch zu nutzen, ist es erforderlich, das Polyvinylchlorid erst während oder nach der Verformung zu vernetzen, weil sich das bereits vernetzte Produkt nicht mehr thermoplastisch verarbeiten läßt. Die im Polymeren vorhandenen reaktiven Gruppen sollten daher erst unter Verarbeitungsbedingungen reagieren. Der Einbau dieser Gruppen geschieht zweckmäßigerweise durch Copolymerisation des Vinylchlorids mit entsprechenden Monomeren wie ungesättigten Epoxiden, Vinylchloralkyläthern oder hydroxylhaltigen Vinylestern [2, 3]. Wegen ihrer vielseitigen Reaktionsmöglichkeit erscheinen ungesättigte Isocyanate dazu besonders geeignet. Es wurde deshalb die Copolymerisation des Vinylchlorids mit Vinylisocyanat, Isopropenylisocyanat und p-Vinyl-phenylisocyanat untersucht und die dabei entstehenden Copolymeren charakterisiert.

Das Copolymerisationsverhalten dieser Monomeren läßt sich mittels des Q-e-Schemas von ALFREY und PRICE [4] abschätzen. Auf Grund der Copolymerisation mit anderen Monomeren erhielten IWAKURA und Mitarbeiter für Vinylisocyanat:  $Q = 0,14$  und  $e = -0,4$  sowie für Isopropenylisocyanat:  $Q = 0,16$  und  $e = -0,8$  [5, 6]. Wegen der entsprechenden Werte des Vinylchlorids ( $Q = 0,04$  und  $e = +0,20$  [7]) war zu erwarten, daß bei der Copolymerisation mit Vinylchlorid stets mehr Isocyanat in das Polymere eingebaut wird, als der Zusammensetzung der Monomerphase entspricht.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Copolymerisation des Vinylchlorids mit den ungesättigten Isocyanaten wurde in Substanz und in Tetrahydrofuran mit Azodiisobutyronitril als Initiator bei 50 °C durchgeführt. Bei der Reaktion ohne Lösungsmittel fallen die Copolymeren bei allen Monomer-

mischungsverhältnissen aus der anfänglichen Lösung aus, während in Tetrahydrofuran die Copolymeren des Vinylisocyanats bis ungefähr 5 Mol% und die des Isopropenylisocyanats bis ungefähr 60 Mol % Isocyanat in der Monomermischung in Lösung blieben. Die Copolymerisationsdiagramme (Abb. 1 u. 2) und die Copolymerisationsparameter (Tab. 1) zeigen, daß erwartungsgemäß die Isocyanate bevorzugt in die Copolymeren

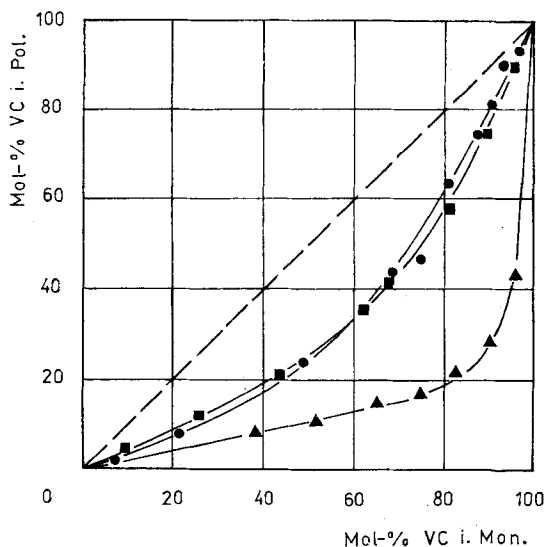


Abb. 1 Copolymerisation von Vinylchlorid (VC) mit Vinylisocyanat (●), Isopropenylisocyanat (■) und p-Vinyl-phenylisocyanat (▲) in Substanz. Initiator:  $1,2 \cdot 10^{-2}$  mol/l Azodiisobutyronitril; Temp.:  $50^{\circ}\text{C}$

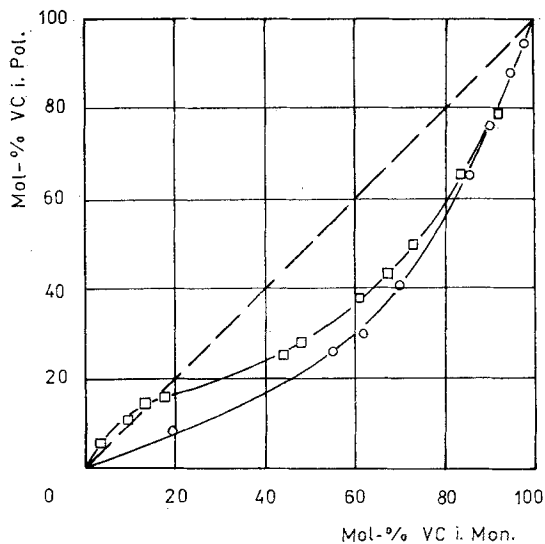


Abb. 2 Copolymerisation von Vinylchlorid (VC) mit Vinylisocyanat (○) und Isopropenylisocyanat (□) in Tetrahydrofuran. Gesamtmonomerkonz.: 5,5–7,5 mol/l; Initiator:  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mol/l Azodiisobutyronitril; Temp.:  $50^{\circ}\text{C}$

Tabelle 1 Copolymerisationsparameter bei 50 °C ( $M_1$  = Vinylchlorid)<sup>a)</sup>

$M_2$ -isocyanat	$r_1$		$r_2$	
	in Substanz	in THF	in Substanz	in THF
Vinyl-	0,46	0,49 <sup>b)</sup>	3,7	8,2 <sup>b)</sup>
Isopropenyl-	0,39	0,23 <sup>c)</sup>	3,0	1,9 <sup>c)</sup>
p-Vinyl-phenyl	0,01	—	11,9	—

<sup>a)</sup> Die Bestimmung der  $r$ -Werte erfolgte nach der Methode von KELEN und TÖDÖS [8]; <sup>b)</sup> Für 0–20 Mol % Isocyanat im Monomergemisch; <sup>c)</sup> Für 0–50 Mol % Isocyanat im Monomergemisch

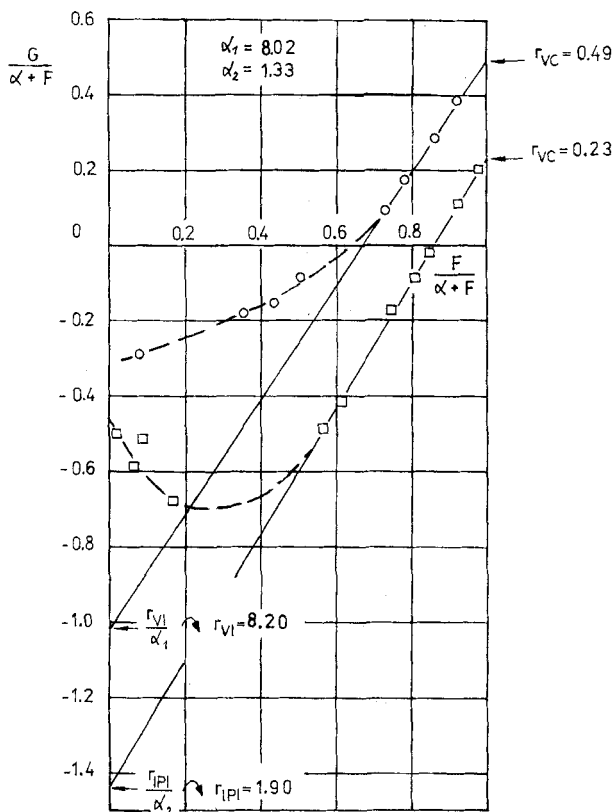


Abb. 3 Bestimmung der Copolymerisationsparameter der Copolymerisationen von Vinylchlorid (VC) mit Vinylisocyanat (○) und Isopropenylisocyanat (□) in Tetrahydrofuran bei 50 °C mit der KELEN-TÖDÖS-Gleichung [8]:  $G/(\alpha + F) = (r_1 + r_2/\alpha) [F/(\alpha + F)] - r_2/\alpha$ , wobei  $F = x^2/y$ ,  $G = x(y - 1)/y$ ,  $x = [M_1]/[M_2]$  (Monomerverhältnis im Ausgangsgemisch) und  $y = d[M_1]/d[M_2]$  (Monomerverhältnis im Polymerisat).  $\alpha$  ist das geometrische Mittel aus dem größten und kleinsten  $F$ -Wert:  $\alpha = (F_M + F_m)^{0.5}$

eingebaut werden. Die auftretenden Differenzen zwischen den Copolymerisationen in Substanz und in Tetrahydrofuran müssen mit dem unterschiedlichen Reaktionsverlauf in homogener und heterogener Phase in Zusammenhang stehen. Es ist anzunehmen, daß bei heterogener Polymerisation durch bevorzugte Absorption eines Monomeren am

ausfallenden Copolymeren eine Konzentrationsverschiebung am Reaktionsort erfolgt, die eine Änderung der Copolymerzusammensetzung und damit der Copolymerisationsparameter bewirkt. Man muß daher die unter heterogenen Bedingungen erhaltenen  $r$ -Werte als scheinbare Größen betrachten.

Zunehmende Heterogenität bei steigendem Isocyanatgehalt im Monomergemisch führt auch bei den Copolymerisationen in Tetrahydrofuran zu Abweichungen im Monomereinbau, was besonders deutlich wird bei der graphischen Ermittlung der Copolymerisationsparameter nach der Methode von KELEN und TUDÖS [8] (Abb. 3). Daher ist die Gültigkeit der  $r$ -Werte in Tab. 1 auf die dort angegebenen Konzentrationsbereiche beschränkt.

Trotzdem ist unabhängig vom Reaktionsverlauf der  $r$ -Wert der Alkenylisocyanate stets größer als der des Vinylchlorids, was auf die elektronenabstoßende Wirkung der Isocyanatgruppe und die dadurch verursachte induktive Stabilisierung des Radikals zurückgeführt werden muß, wie sie auch von IWAKURA und Mitarbeitern bei der Polymerisation mit anderen Monomeren diskutiert wird [5, 6]. Beim  $p$ -Vinyl-phenylisocyanat sollte man wegen der  $p$ -Stellung der Isocyanatgruppe eine noch größere Radikalstabilisierung und daher einen noch größeren  $r$ -Wert als beim Styrol erwarten, was aber nicht beobachtet wird (Lösungspolymerisation Vinylchlorid-Styrol:  $r_1 = 0,067$ ,  $r_2 = 35$  [9]).

Die Abhängigkeit der Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit vom Monomermischungsverhältnis in Abb. 4 zeigt bereits bei geringen Isocyanat-Konzentrationen einen starken Geschwindigkeitsabfall, der gleichfalls auf die größere Stabilität der Isocyanat-Radikale gegenüber denen des Vinylchlorids hinweist. Die Geschwindigkeitsabnahme ist hier erwartungsgemäß beim  $p$ -Vinyl-phenylisocyanat am größten. Der Gesamtverlauf der drei Kurven, der in der gleichen Form auch bei der Polymerisation in Tetrahydrofuran gefunden wurde, deutet auf bevorzugten Abbruch ungleicher Radikale hin. Ein Abbruchfaktor der Geschwindigkeitsgleichung  $\varphi > 1$  [10] ist auf Grund

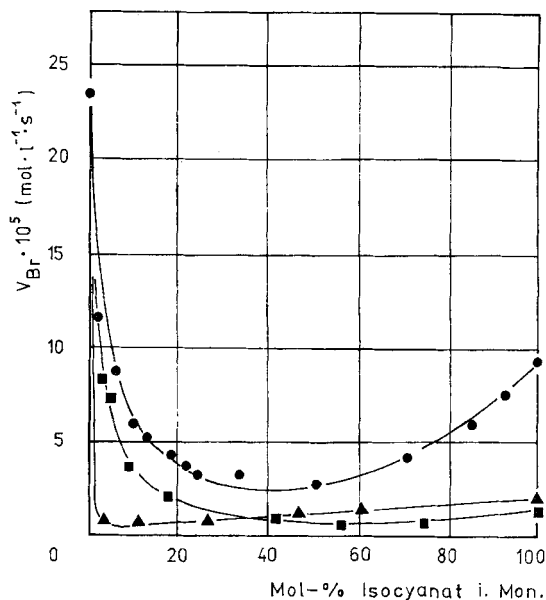


Abb. 4 Anfangspolymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  in Abhängigkeit vom Monomermischungsverhältnis bei der Copolymerisation von Vinylchlorid (VC) mit Vinylisocyanat (●), Isopropenylisocyanat (■) und  $p$ -Vinyl-phenylisocyanat (▲). Reaktionsbedingungen wie Abb. 1

der unterschiedlichen  $e$ -Werte des Vinylchlorid- und Isocyanat-Radikals zu erwarten. Die voneinander abweichenden Geschwindigkeitskurven der Vinylisocyanat- und Isopropenylisocyanat-Copolymeren müssen auch im Zusammenhang mit der Monomerübertragung betrachtet werden, die beim Isopropenylisocyanat zu Allylradikalen führt. Auf die geschwindigkeitsvermindernde, degradative Übertragung weist auch der Viskositätsabfall der erhaltenen Copolymeren hin (Abb. 5).

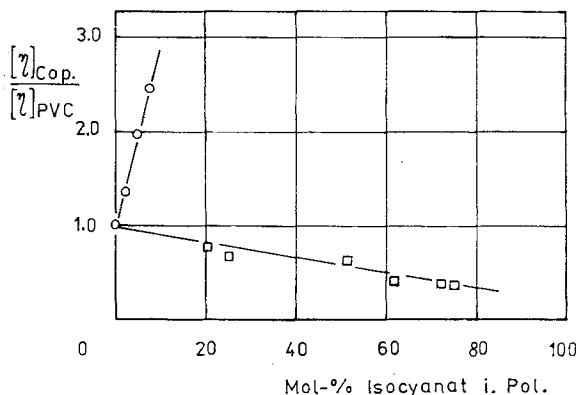
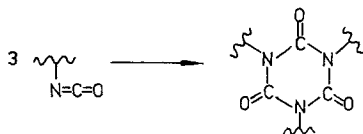


Abb. 5 Abhängigkeit der auf Homopolyvinylchlorid reduzierten Grenzviskositätszahlen  $[\eta]$  der in Tetrahydrofuran erzeugten löslichen Copolymeren von Vinylisocyanat (○) und Isopropenylisocyanat (□) von der Copolymerzusammensetzung. Lösungsmittel: Cyclohexanon; Temp.: 25°C

Die Löslichkeiten der gewonnenen Copolymeren hängen von der Art und der Konzentration ihrer Comonomeren ab. Die in Substanz bzw. Tetrahydrofuran hergestellten Polymeren bis zu 40 bzw. 80 Mol % Isopropenylisocyanat sind bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran, Cyclohexanon und Dimethylsulfoxid löslich, diejenigen mit Vinylisocyanat nur bis zu 10 Mol %. Bei beiden Copolymeren sind oberhalb dieser Grenzen nur noch bestimmte Anteile extrahierbar, deren Menge aber kontinuierlich mit steigendem Isocyanatgehalt abnimmt. Die zu Vergleichszwecken radikalisch hergestellten Homopolymeren der untersuchten Isocyanate waren übereinstimmend mit Beobachtungen anderer Autoren [6, 11–15] unabhängig von den Reaktionsbedingungen stets vernetzt. Auch hier konnten lösliche Anteile extrahiert werden, die mit steigender Initiatorkonzentration zunahmen, sich aber weder elementaranalytisch noch spektroskopisch von den vernetzten Fraktionen unterschieden. Es muß sich also um niedermolekulare Verbindungen handeln, die trotz bereits vorhandener Verknüpfung noch löslich sind.

Als Ursache für die Vernetzung und damit der Unlöslichkeit der Polymeren mit freien Isocyanatgruppen wird ihre Trimerisierung zu Isocyanurat-Verbindungen angesehen [12, 14, 15]:



Für den Nachweis dieser Strukturen in den hier untersuchten Homo- und Copolymeren wurden die IR-Spektren der monomeren und polymeren ungesättigten Isocyanate und Isocyanurate und anionisch polymerisierter Isocyanate aufgenommen und ver-

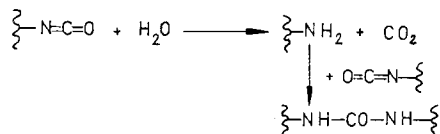
glichen. Die wichtigsten Angaben dazu enthält Tab. 2. Die anionische Polymerisation der ungesättigten Isocyanate erfolgt durch Öffnung der C=N-Bindung, wobei das N-Vinyl-polyamid-1 bzw. N-Isopropenyl-polyamid-1 entsteht [16]. Bei der Trimerisierung der Isocyanate zu den entsprechenden Isocyanuraten [17] wurde festgestellt, daß bei der Herstellung des Triisopropenylisocyanurats höhere Temperaturen angewandt werden mußten und niedrigere Ausbeuten erzielt wurden als beim Trivinylisocyanurat, was sterische Ursachen haben kann, worauf auch die schwierige Trimerisierung des tert. Butylisocyanats hinweist [18].

Tabelle 2 IR-Daten der Comonomeren und Copolymeren in  $\text{cm}^{-1}$

	terminale Vinylgruppe	Isocyanurat- ring	freie Isocyanatgruppe
Vinylisocyanat	900 (m) 960 (m) 1630 (m)	—	2270 (ss)
Trivinylisocyanurat	910 (m) 965 (m) 1653 (m)	763 (s) 1705 (ss)	—
Poly-vinylchlorid- co-trivinylisocyanurat (20 Mol %)	906 (m) 961 (w) 1640 (m)	760 (s) 1700 (ss)	—
Poly-vinylchlorid- co-vinylisocyanat (20 Mol %)	—	762 (m) 1710 (s)	2250 (ss)
Poly-vinylchlorid- co-isopropenylisocyanat (90 Mol %)	—	767 (w) 1710 (s)	2250 (ss)
N-vinyl-polyamid-1	900 (w) 965 (w) 1630 (s)	750 (m) 1700 (ss)	—

Nach Tab. 2 zeigen alle Verbindungen mit Ausnahme der monomeren Isocyanate Absorptionen der Isocyanurat-Ringe. Banden der terminalen Vinylgruppen sind erwartungsgemäß in den Spektren der homo- und copolymeren Triisocyanurate zu erkennen, weil bei der radikalischen Polymerisation nicht alle Vinylgruppen der cyclischen Verbindungen reagieren können. Außerdem treten die Vinylgruppen bei den anionisch polymerisierten Alkenylisocyanaten auf, weil diese Reaktion im wesentlichen über die C=N-Bindung abläuft [16, 19, 20]. Entsprechende Absorptionen fehlen in den Spektren der Isocyanat-Copolymeren. Auch in den Homopolymeren fanden BUTLER und MONROE diese Absorptionen nicht [14, 15]. Infolgedessen verläuft die radikalische Polymerisation ungesättigter Isocyanate ausschließlich über die Vinylgruppen.

Die bei den Polymeren beobachtete Vernetzung muß über die Bildung von Isocyanurat-Ringen erfolgen. Eine Kettenverknüpfung über Harnstoffbrücken-Bindungen infolge Feuchtigkeitseinfluß gemäß dem Schema:



ist auf Grund der Arbeitsweise und des Fehlens der Amid-Absorption und der NH-Deformationsschwingung im Bereich von  $1630-1555\text{ cm}^{-1}$  [14, 21] auszuschließen. Diese Banden treten erst auf, wenn man copolymere Isocyanate mit Wasser umsetzt [14].

Aus den IR-Spektren und den nach [22] bestimmten Isocyanatzahlen folgt, daß Trimerisate in den Monomeren nicht vorhanden sind. Die Isocyanatzahlen der Copolymeren hingegen sind wesentlich geringer, als sich theoretisch aus ihren Stickstoffwerten unter der Annahme frei vorliegender Isocyanatgruppen berechnen läßt. Daraus und aus den IR-Spektren der copolymeren Isocyanate geht hervor, daß die Trimerisierung nach der Polymerbildung erfolgt sein muß. Auch bei den Copolymeren mit p-Vinyl-phenylisocyanat muß Vernetzung durch Trimerisierung angenommen werden, weil die IR-Spektren die Absorption des Isocyanuratrings nicht aber die der Uretdionstruktur [23] enthalten.

In Abb. 5 sind in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung die auf das Homopolyvinylchlorid reduzierten Grenzviskositätszahlen der Copolymeren aufgetragen, die bei der Polymerisation in Tetrahydrofuran gewonnen wurden. Bei den Vinylisocyanat-Copolymeren nehmen mit der Comonomerkonzentration die Grenzviskositätszahlen stark zu, um oberhalb 10 Mol % Isocyanatgehalt im Copolymeren zu unlöslichen Produkten zu führen. Diese Zunahme beruht auf der durch Vernetzung der Isocyanatgruppen bedingten Molmassenvergrößerung. Bei den Copolymeren mit Isopropenylisocyanat hingegen sinken mit zunehmender Comonomerkonzentration die Grenzviskositäten laufend ab. Hier werden offensichtlich die die Viskosität bestimmenden Molmassen der Polymeren kleiner, was mit der bereits oben erwähnten degradativen Übertragung dieses Comonomeren in Zusammenhang stehen muß. Die durch die Isocyanatgruppen bedingte Vernetzung spielt hier im Vergleich zum Vinylisocyanat eine gänzlich untergeordnete Rolle und wird durch den viskositätsvermindernden Effekt völlig aufgehoben. Die geringere Neigung der Isopropenylisocyanat-Copolymeren zur Vernetzung erklärt gleichzeitig das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten dieser Copolymeren im Vergleich zu denen mit Vinylisocyanat. Sie macht sich auch im unterschiedlichen Trimerisationsverhalten der entsprechenden monomeren Alkenylisocyanate bemerkbar, wie bereits erwähnt wurde.

Wir danken Frau DC G. ECKARDT für die experimentelle Durchführung der Copolymerisation von Vinylchlorid mit Vinylisocyanat in Tetrahydrofuran.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen der Vertragsforschung mit dem VEB Kombinat Chemische Werke Buna durchgeführt. Wir danken für die Genehmigung zur Veröffentlichung der Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### Synthese der ungesättigten Isocyanate

Vinyl- und Isopropenylisocyanat wurden nach HART [11] und p-Vinyl-phenylisocyanat nach IWAKURA und Mitarb. [24] durch CURTIUS'schen Abbau der entsprechenden Säureazide gewonnen. Als Ausgangsmaterial dienten Acrylsäure, Metacrylsäure und p-Vinylbenzoesäure. Letztere wurde aus  $\beta$ -Phenylethanol über  $\beta$ -Phenyl-ethylbromid, p-Acetyl- $\beta$ -phenyl-ethylbromid und p-( $\beta$ -Brom-ethyl)benzoesäure hergestellt [25–27].

Vinylisocyanat Kp.  $^{\circ}\text{C}$ : 39 (Lit.: 39 [5], 38–39 [11]);  $n_D^{20}$ : 1,4183 (Lit.: 1,4188 [5]);  $d_4^{20}$   $[\text{g}/\text{cm}^3]$ : 0,9420 (Lit.: 0,9458 [5], 0,9416 [12]); Isocyanatzahl nach [22]: gef. 61,3, ber. 61,0 Isopropenylisocyanat Kp.  $^{\circ}\text{C}$ : 62 (Lit.: 62–63 [11, 12]);  $n_D^{20}$ : 1,4175 (Lit.:  $n_D^{25}$ : 1,4160 [6]);  $d_4^{25}$   $[\text{g}/\text{cm}^3]$ : 0,8950 (Lit.: 0,8987 [6]); Isocyanatzahl nach [22]: gef. 50,9 ber. 50,0 p-Vinyl-phenylisocyanat Kp.  $^{\circ}\text{C}$ : 72/3 Torr (Lit.: 40,1–40,5/0,1 Torr [24])  $n_D^{20}$ : 1,5795 (Lit.: 1,5785 [24]); Isocyanatzahl nach [22]: gef. 30,1, ber. 29,0.

Reinigung des Vinylchlorids, der Lösungsmittel und des Initiators: Vinylchlorid des VEB Kombinat Chemische Werke Buna wurde durch ammoniakalische Kupferchlorid-Lösung, Kaliumhydroxid, Natriumasbest und Magnesiumperchlorat gereinigt und getrocknet, anschließend verflüssigt und zur Entfernung des Sauerstoffs einem wiederholten Einfrier-Auftau-Zyklus unterworfen. Nach fraktionierter Destillation wurde das gaschromatographisch auf seine Reinheit überprüfte Monomere bis zur Verwendung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Die zur Polymerisation verwendeten Lösungsmittel wurden in der üblichen Art gereinigt und sorgfältig getrocknet. Der Initiator Azodiisobutyronitril wurde bei  $30^{\circ}\text{C}$  aus Methanol umkristallisiert. Als Inertgas wurde reines Argon benutzt, aus dem der Restsauerstoff mit dem Nickelkontakt Leuna 6525 entfernt wurde.

### Durchführung der Polymerisation

Die entgasten Monomeren wurden an einer Vakuumapparatur aus dem Vorratsgefäß über einen gradierten Kühlfinger in die den Initiator und gegebenenfalls das entgaste Lösungsmittel enthaltenen Ampullen, die als Polymerisationsgefäße dienten, einkondensiert. Wegen des hohen Siedepunktes wurde p-Vinyl-phenylisocyanat mit einer Injektionsspritze zudosiert. Nach Abschmelzen der Ampullen unter Argon wurde die Polymerisation durch Erhitzen auf  $50^{\circ}\text{C}$  ausgelöst und später durch Kühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgestoppt.

### Aufarbeiten und Analyse der Polymeren

Lösliche Polymere wurden mit Tetrahydrofuran aufgenommen und mit Petrolether gefällt. Unlöslichen Polymeren wurde das Restmonomere und das Lösungsmittel durch Ölpumpenvakuum oder Extraktion mit Petrolether entfernt. Alle Operationen nach dem Öffnen der Ampullen wurden in Inertgasatmosphäre durchgeführt, um den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auszuschließen.

Die Zusammensetzung der Polymeren wurde durch Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL und durch Chlorbestimmung nach WURTZSCHMITT ermittelt. IR-Spektren der in KBr verpreßten Polymeren wurden mit dem Specord 71 des VEB Carl Zeiss Jena und dem IR 12 der Firma Beckman aufgenommen.

Viskositätsmessungen der löslichen Polymeren wurden bei  $25^{\circ}\text{C}$  in Cyclohexanon in einem Viskosimeter nach SEIDE und DECKERT [28] durchgeführt und die Grenzviskositätszahl nach SCHULZ und BLASCHKE [29] bestimmt.

### Literaturverzeichnis

- [1] C. BISCHOF, *Plaste Kautsch.* **21**, 401 (1974).
- [2] T. OTSU u. O. NAKATSUKA, *Kobunshi Kagaku* **29**, 168 (1972).
- [3] B. KÖLLNER, Dissertation TH Merseburg 1976.
- [4] T. ALFREY u. C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* **2**, 101 (1947).
- [5] Y. IWAKURA, M. SATO, T. TAMIKADO u. T. MIZOGUCHI, *Kobunshi Kagaku* **13**, 390 (1956).
- [6] Y. IWAKURA, M. SATO, T. TAMIKADO u. S. MIMASHI, *Kobunshi Kagaku* **13**, 125 (1956).
- [7] *Polymer Handbook* (Brandrup, Immergut) 2. Aufl., S. II—391 New York, Interscience Publ. 1975.
- [8] T. KELEN u. F. TUDÓS, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2**, 439 (1975).
- [9] *Polymer Handbook* (Brandrup, Immergut) 2. Aufl., S. II—313 New York, Interscience Publ. 1975.
- [10] C. WALLING, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 1930 (1949).
- [11] R. HART, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **65**, 291 (1956).
- [12] G. WELZEL, Dissertation Universität Freiburg i. Br. 1960.
- [13] R. C. SCHULZ u. H. HARTMANN, *Makromol. Chem.* **55**, 227 (1962).
- [14] G. B. BUTLER u. S. B. MONROE, *J. Macromol. Sci., Chem.* **5**, 1057 (1971).
- [15] G. B. BUTLER u. S. B. MONROE, *J. Macromol. Sci., Chem.* **5**, 1063 (1971).
- [16] V. E. SHASHOVA, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3156 (1959).



- [17] D. KLEINE, Dissertation TH Merseburg 1976.
- [18] B. BRAUNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**, 1874 (1879).
- [19] R. C. SCHULZ u. R. STENNER, Makromol. Chem. **72**, 202 (1964).
- [20] C. G. OVERBERGER, S. OZAKI u. H. MUKAMAL, J. Polymer Sci., Part B **2**, 627 (1964).
- [21] L. J. MOELANTS u. R. HART, Bull. Soc. Chim. Belg. **69**, 335 (1960).
- [22] W. SIEFFKEN, Liebigs Ann. Chem. **562**, 75 (1949).
- [23] R. C. SLAGEL u. A. E. BLOOMQUIST, Can. J. Chem. **45**, 2625 (1967).
- [24] Y. IWAKURA, K. UNO, N. NAKABAYSHI u. T. KOJIMA, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 186 (1968).
- [25] H. RUPE, Liebigs Ann. Chem. **395**, 114 (1913).
- [26] E. L. FOREMAN u. S. M. McELVAIN, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1435 (1940).
- [27] P. JÄGER u. E. S. WRIGHT, J. Chem. Soc. **1963**, 1339.
- [28] G. LANGHAMMER, R. BERGER u. H. SEIDE, Plaste Kautsch. **11**, 472 (1964).
- [29] G. V. SCHULZ u. F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1977.

Anschr. d. Verf.: Dr. S. HÖRING, Dr. D. KLEINE, Prof. Dr. J. ULBRICHT, Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, DDR-42 Merseburg, Geusaer Straße