

## Über die Copolymerisation des Acroleins und des Methacrolein in homogener Lösung

### Polymere Acroleine. 25. Mitt.<sup>1</sup>

Von ROLF C. SCHULZ, EDUARD KAISER<sup>2</sup> und WERNER KERN

(Eingegangen am 20. Juli 1962)

#### ZUSAMMENFASSUNG:

Die Copolymerisation des Acroleins und des Methacroleins in Dimethylformamid sowie in Dioxan wird beschrieben. Die Parameter folgender Systeme wurden bestimmt: Acrolein/Acrylnitril ( $r_1 = 1,60$ ;  $r_2 = 0,52$ ); Acrolein/Acrylamid ( $r_1 = 1,69$ ;  $r_2 = 0,21$ ); Acrolein/Methacrylnitril ( $r_1 = 0,72$ ;  $r_2 = 1,20$ ); Acrolein/2-Vinylpyridin ( $r_1 \approx 4$ ;  $r_2 \approx 0$ ) und Methacrolein/Methacrylnitril ( $r_1 = 1,78$ ;  $r_2 = 0,40$ ). Die Berechnung der Q- und e-Werte bzw. der q- und  $\epsilon$ -Werte ergab für Acrolein:  $Q = 0,64$ ;  $e = 0,61$ ;  $q = -2,8$  kcal/Mol;  $\epsilon = 0,19 \cdot 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten und für Methacrolein:  $Q = 1,59$ ;  $e = 0,36$ ;  $q = -3,4$  kcal/Mol;  $\epsilon = 0,11 \cdot 10^{-10}$  elektrostatische Einheiten.

#### SUMMARY:

The copolymerisation of acrolein and methacrolein in dimethylformamide or dioxane is investigated. The reactivity ratios of the following systems are determined: acrolein/acrylonitril ( $r_1 = 1.60$ ;  $r_2 = 0.52$ ); acrolein/acrylamide ( $r_1 = 1.69$ ;  $r_2 = 0.21$ ); acrolein/methacrylonitril ( $r_1 = 0.72$ ;  $r_2 = 1.20$ ); acrolein/2-vinylpyridine ( $r_1 \approx 4$ ;  $r_2 \approx 0$ ) and methacrolein/methacrylonitril ( $r_1 = 1.78$ ;  $r_2 = 0.40$ ). Calculation of the Q- and e-values and of the q- and  $\epsilon$ -values resp. yields for acrolein:  $Q = 0.64$ ;  $e = 0.61$ ;  $q = -2.8$  kcal/Mol;  $\epsilon = 0.19 \cdot 10^{-10}$  e.s.u. and for methacrolein:  $Q = 1.59$ ;  $e = 0.36$ ;  $q = -3.4$  kcal/Mol;  $\epsilon = 0.11 \cdot 10^{-10}$  e.s.u.

### I. Einleitung

In einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> ist über die Copolymerisation des Acroleins in wäßrigem Medium berichtet worden. Das Monomergemisch war zwar homogen gelöst, die Copolymeren fielen aber im Verlaufe der Reaktion aus. Die Q- und e-Werte, die sich aus den Parametern der verschiedenen Systeme ergaben, wichen vermutlich aus diesem Grund beträchtlich voneinander ab. Es war daher von Interesse, die Copolymerisation des Acroleins in organischen Lösungsmitteln unter Bedingungen auszuführen,

bei welchen die Copolymerisate in Lösung bleiben. Zunächst war zu prüfen, ob sich hierbei die gleichen Parameter ergeben wie bei der Fällungscopolymerisation. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob sich bei der Copolymerisation im homogenen Medium mit verschiedenen Comonomeren übereinstimmende und zuverlässige Q- und e-Werte für Acrolein und Methacrolein bestimmen lassen.

Als Comonomere wurden zunächst wiederum Acrylnitril und Acrylamid gewählt. Für die Wahl der weiteren Comonomeren war maßgebend, daß Copolymere mit möglichst guten Löslichkeitseigenschaften erhalten werden sollten. Daher wurden einerseits Vinylverbindungen mit  $\alpha$ -ständigen Methylgruppen (z. B. Methacrylnitril), andererseits solche, die eine stärker alternierende Copolymerisation erwarten ließen (z. B. 2-Vinylpyridin), als Comonomere eingesetzt.

## II. Darstellung und Analyse der Copolymeren

Die Copolymerisation wurde in abgeschmolzenen Ampullen von etwa 60 ml Inhalt unter Reinstickstoff ( $< 10^{-3} \% O_2$ ) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Dimethylformamid (DMF) verwandt; nur beim System Acrolein/Methacrylnitril wurde Dioxan benutzt. Als Katalysator wurde stets Azodiisobuttersäurenitril (AIBN) in einer Konzentration von  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l eingesetzt; der Gesamtgehalt an Monomeren betrug immer etwa 4 Mol/l und die Temperatur  $50^\circ C$ .

Die Umsätze lagen in der Regel unterhalb von 10 %. Die Copolymerisationen verliefen bei allen Systemen für jedes Mischungsverhältnis homogen; nur bei der Copolymerisation von Acrolein mit hohen Anteilen Acrylamid in der Ausgangsmischung fielen die Copolymeren aus (s. Tab. 2).

Die Copolymeren lagen nach dem Fällen und Trocknen als feine, farblose Pulver vor. Unmittelbar nach der Fällung – solange die Produkte noch feucht waren – konnten sie häufig wieder in Lösung gebracht werden. Nach dem Trocknen waren die meisten Copolymeren unlöslich; manche konnten in schwefliger Säure gelöst werden. In organischen Medien lösliche Copolymere wurden nur dann erhalten, wenn der Acroleingehalt unter 20 Mol-% lag. Copolymere aus Acrolein/Methacrylnitril oder Acrolein/Methacrolein sind auch nach dem Trocknen löslich, wenn sie mehr als 30 Mol-% an Monomeren mit  $\alpha$ -ständigen Methylgruppen enthalten.

Alle hier verwendeten Comonomeren enthielten Stickstoff, so daß die Zusammensetzung der Copolymeren aus ihren Stickstoffgehalten berechnet werden konnte. Dabei wurden folgende Stickstoffgehalte der Homo-

Tab. 1. Copolymerisation Acrolein/Acrylnitril in Dimethylformamid mit Azodiisobuttersäurenitril bei 50°C

Vol. pro Ansatz = 50 ml; Katalysator-Konz.  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

Bezeichnung	Acrolein $M_1$ [g]	Acrylnitril $M_2$ [g]	$\frac{M_1}{M_1 + M_2}$	Copolymeres	
				N-Gehalt (KJELDAHL) [%]	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
DM 01 01	2,020	8,184	0,184	18,25	0,302
DM 01 02	2,151	7,918	0,204	18,02	0,306
DM 01 03	3,060	7,131	0,287	15,00	0,419
DM 01 04	3,438	6,717	0,327	13,90	0,460
DM 01 05	3,868	6,277	0,370	12,44	0,515
DM 01 06	4,420	5,719	0,422	10,96	0,572
DM 01 07	5,271	5,057	0,497	9,60	0,623
DM 01 08	5,412	4,767	0,520	8,90	0,652
DM 01 09	6,693	4,254	0,600	7,12	0,720
DM 01 10	6,849	3,476	0,651	6,14	0,753
DM 01 11	9,165	2,625	0,770	3,85	0,846
DM 01 12	9,038	1,503	0,850	2,72	0,892

Tab. 2. Copolymerisation Acrolein/Acrylamid in Dimethylformamid mit Azodiisobuttersäurenitril bei 50°C

Vol. pro Ansatz = 50 ml; Katalysator-Konz.  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

Bezeichnung	Acrolein $M_1$ [g]	Acrylamid $M_2$ [g]	$\frac{M_1}{M_1 + M_2}$	Copolymeres	
				N-Gehalt (KJELDAHL) [%]	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
DM 03 01*	0,872	11,962	0,085	15,10	0,265
DM 03 02*	2,121	10,555	0,202	11,44	0,466
DM 03 03*	3,767	8,884	0,350	9,38	0,575
DM 03 04	5,027	7,098	0,473	7,33	0,676
DM 03 05	6,134	5,310	0,594	5,73	0,752
DM 03 06	7,779	3,473	0,740	3,80	0,839
DM 03 07	8,979	1,736	0,870	2,05	0,916

\*) Die Copolymeren fallen im Verlauf der Polymerisation teilweise aus.

polymeren zugrunde gelegt: für Polyacrylnitril 26,41 % N (ber. 26,41), Polyacrylamid 19,51 % N (ber. 19,71), Polymethacrylnitril 20,64 % N (ber. 20,88) und Polyvinylpyridin 13,14 % N (DUMAS) (ber. 13,33). Die Herstellungsbedingungen der Copolymeren, ihre Stickstoffgehalte und die daraus berechneten Zusammensetzungen sind in den Tab. 1–5 zusammengefaßt.

Tab. 3. Copolymerisation Acrolein/Methacrylnitril in Dioxan mit Azodiisobuttersäurenitril bei 50°C

Vol. pro Ansatz = 50 ml; Katalysator-Konz.  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

Bezeichnung	Acrolein $M_1$ [g]	Methacryl- nitril $M_2$ [g]	$\frac{M_1}{M_1 + M_2}$	Copolymeres	
				N-Gehalt (KJELDAHL) [%]	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
DM 06 03	1,265	10,575	0,125	18,87	0,106
DM 06 04	1,877	9,874	0,185	18,14	0,146
DM 06 05	2,921	8,510	0,291	16,11	0,256
DM 06 06	4,724	7,523	0,430	14,00	0,366
DM 06 01	5,935	7,011	0,503	12,00	0,466
DM 06 02	3,622	4,314	0,501	11,90	0,471
DM 06 07	6,546	5,001	0,611	10,88	0,520
DM 06 08	8,050	3,543	0,730	8,02	0,655
DM 06 09	8,739	2,383	0,814	5,79	0,756

Tab. 4. Copolymerisation Acrolein/2-Vinylpyridin in Dimethylformamid mit Azodiisobuttersäurenitril bei 50°C

Vol. pro Ansatz = 50 ml; Katalysator-Konz.  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

Bezeichnung	Acrolein $M_1$ [g]	2-Vinyl- pyridin $M_2$ [g]	$\frac{M_1}{M_1 + M_2}$	Copolymeres	
				N-Gehalt (DUMAS) [%]	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
DM 09 05	2,185	17,693	0,188	7,63	0,575
DM 09 01	3,145	14,652	0,287	5,17	0,743
DM 09 06	4,628	11,585	0,426	4,50	0,782
DM 09 02	5,601	10,252	0,505	2,87	0,870
DM 09 07	6,560	7,787	0,612	3,32	0,845
DM 09 03	7,866	6,120	0,707	1,48	0,936
DM 09 08	9,038	4,670	0,785	2,62	0,883
DM 09 04	9,911	2,019	0,903	0,87	0,963

Tab. 5. Copolymerisation Methacrolein/Methacrylnitril in Dimethylformamid mit Azodiisobuttersäurenitril bei 50°C  
Vol. pro Ansatz = 50 ml; Katalysator-Konz.  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

Bezeichnung	Methacrolein $M_1$ [g]	Methacrylnitril $M_2$ [g]	$\frac{M_1}{M_1 + M_2}$	Copolymeres	
				N-Gehalt (KJELDAHL) [%]	$\frac{m_1}{m_1 + m_2}$
DM 76 01	1,287	12,866	0,087	16,90	0,176
DM 76 02	2,843	10,211	0,210	12,72	0,371
DM 76 03	3,431	9,817	0,251	11,95	0,407
DM 76 04	3,880	9,034	0,291	10,90	0,458
DM 76 05	4,814	8,490	0,354	9,15	0,544
DM 76 06	5,792	8,087	0,407	8,13	0,594
DM 76 07	7,133	6,570	0,510	6,63	0,667
DM 76 08	8,451	5,086	0,614	4,83	0,757
DM 76 09	9,692	3,966	0,700	3,05	0,845
DM 76 10	11,329	2,735	0,799	2,38	0,879
DM 76 11	12,774	1,309	0,903	1,11	0,943

### III. Ergebnisse und Diskussion

#### 1. Die Copolymerisationsparameter

Durch Umformung der Copolymerisationsgleichung, wie sie von ALFREY und GOLDFINGER<sup>4)</sup>, MAYO und LEWIS<sup>5)</sup> und WALL<sup>6)</sup> angegeben worden ist, erhält man nach FINEMAN und ROSS<sup>7)</sup> zwei theoretisch gleichwertige Gleichungen (Gl. (1) und (2)), die eine einfache Bestimmung der Parameter graphisch oder nach der GAUSSschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate gestatten.

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

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

Es bedeuten:  $F = M_1/M_2$  das Verhältnis der Monomeren in der Ausgangsmischung und  $f = m_1/m_2$  das Verhältnis der Grundbausteine im Copolymeren. In Tab. 6 sind die nach Gl. (2) berechneten Parameter der verschiedenen Systeme aufgeführt. Zum Vergleich sind die im wäßrigen Medium<sup>3)</sup> erhaltenen Werte angefügt.

In Abb. 1 sind die hier untersuchten Systeme in einem Copolymerisationsdiagramm dargestellt.

Tab. 6. Copolymerisationsparameter von Acrolein und von Methacrolein mit verschiedenen Comonomeren

Nr.	Monomeres $M_1$	Comonomeres $M_2$	Medium	$r_1$	$r_2$
1*)	Acrolein	Acrylnitril	DMF	$1,60 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,02$
2*)	Acrolein	Acrylamid	DMF	$1,69 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,02$
3*)	Acrolein	Methacrylnitril	Dioxan	$0,72 \pm 0,06$	$1,20 \pm 0,08$
4*)	Acrolein	2-Vinylpyridin	DMF	$\sim 4$	$\sim 0$
5*)	Methacrolein	Methacrylnitril	DMF	$1,78 \pm 0,06$	$0,40 \pm 0,04$
6**)	Acrolein	Acrylnitril	Wasser	$1,09 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,1$
7**)	Acrolein	Acrylamid	Wasser	$2,0 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,02$
8**)	Acrolein	Vinylacetat	Wasser	$3,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,05$
9**)	Acrolein	Acrylsäure-methylester	Wasser	$\sim 0$	$7,7 \pm 0,2^{***})$

\*) diese Arbeit; \*\*) entnommen aus <sup>3)</sup>.

\*\*\*) Die in der 9. Mitt. für dieses System genannten Parameter werden hiermit korrigiert.

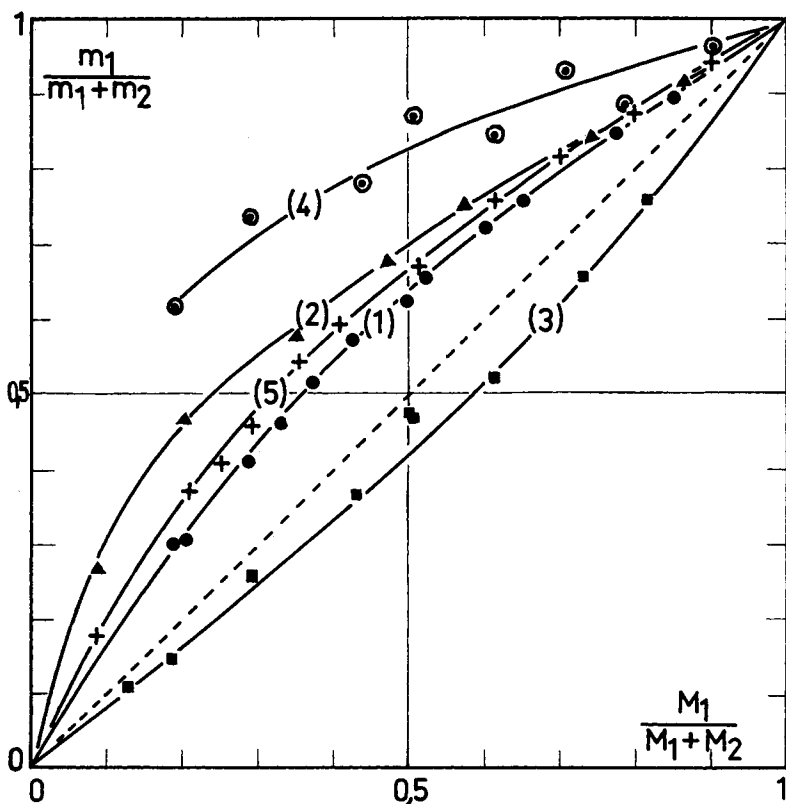


Abb. 1. Copolymerisationsdiagramm der Systeme:

- (1) ● Acrolein/Acrylnitril; (2) ▲ Acrolein/Acrylamid; (3) ■ Acrolein/Methacrylnitril;  
(4) ⊙ Acrolein/2-Vinylpyridin; (5) + Methacrolein/Methacrylnitril

Wie der Vergleich zwischen der 1. und 6. Zeile sowie zwischen der 2. und 7. Zeile der Tab. 6 zeigt, ist die Differenz zwischen den Parametern der Copolymerisation in Wasser und in DMF so beträchtlich, daß experimentelle Fehler hierfür kaum verantwortlich gemacht werden können. Es ist in letzter Zeit verschiedentlich auf Unterschiede zwischen den Copolymerisationsparametern der Lösungs- und der Fällungspolymerisation hingewiesen worden<sup>8,9)</sup>. Es kann daher angenommen werden, daß auch im vorliegenden Falle beim Ausfallen der Copolymeren während der Reaktion Konzentrationsverschiebungen auftreten, derart, daß die Monomerenverhältnisse in der flüssigen und in der festen Phase voneinander abweichen und sich auch von dem ursprünglichen Monomerenverhältnis unterscheiden. Damit entfallen aber bei der Fällungscopolymerisation wichtige Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Copolymerisationsgleichung.

Die Parameter des Systems Acrolein/2-Vinylpyridin sind in keiner Weise mit dem sonstigen Verhalten dieser Monomeren zu vereinbaren und weichen erheblich von den Werten ab, die sich aus den  $Q$ - und  $e$ -Werten berechnen lassen. Es liegen Gründe für die Annahme vor, daß neben der durch AIBN radikalisch initiierten Polymerisation eine durch 2-Vinylpyridin oder eine basische Verunreinigung desselben ausgelöste ionische Polymerisation bzw. Copolymerisation erfolgt.

## 2. Die $Q$ - und $e$ -Werte bzw. $q$ - und $\varepsilon$ -Werte

Während die Copolymerisationsparameter jeweils nur für ein bestimmtes Monomerenpaar gelten, dienen zur Charakterisierung der einzelnen Monomeren die von ALFREY und PRICE<sup>10)</sup> eingeführten  $Q$ - und  $e$ -Werte:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp. - e_1(e_1 - e_2) \quad (3)$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp. - e_2(e_2 - e_1) \quad (4)$$

$Q_1$  und  $Q_2$  werden als allgemeine Reaktionsfähigkeit der Monomeren  $M_1$  bzw.  $M_2$  aufgefaßt, während  $e_1$  bzw.  $e_2$  ein Maß für die im Übergangszustand wirksamen Ladungen sind. Eine Präzisierung dieser Größen versuchten SCHWAN und PRICE<sup>11)</sup> durch Einführung der Größen  $q$  und  $\varepsilon$ ; hierbei wird auch der Temperatureinfluß berücksichtigt. Die Umrechnung von  $Q$  und  $e$  in  $q$  und  $\varepsilon$  kann nach den Gl. (5) und (6) erfolgen:

$$q = 2 \cdot 10^{-3} T \cdot \ln Q - 3,1 \quad (5)$$

$$\varepsilon = 1,66 \cdot 10^{-12} T^{1/2} \cdot e \quad (6)$$

$q$  (in kcal/Mol) stellt die Resonanzstabilisierung dar, die ein endständiges Radikal durch den Substituenten  $R$  an der Vinylgruppe im Verhältnis

zur Alkoxygruppe erfährt.  $\epsilon$  (in elektrostatischen Einheiten) wird aufgefaßt als die im Übergangszustand durch die Substituenten induzierten Ladungen auf die Kohlenstoffatome, welche die neue Bindung bilden. In Tab. 7 sind die  $Q_1$ - und  $e_1$ -Werte bzw.  $q_1$ - und  $\epsilon_1$ -Werte für Acrolein und Methacrolein aufgeführt, zusammen mit den zur Berechnung verwendeten Werten  $Q_2$  und  $e_2$  für die Comonomeren.

Tab. 7.  $Q$ - und  $e$ -Werte bzw.  $q$ - und  $\epsilon$ -Werte für Acrolein und Methacrolein

Monomeres $M_1$	Comonomeres $M_2$	$Q_2$	$e_2$	$Q_1$	$e_1$	$q_1^a)$	$\epsilon_1^b)$
Acrolein <sup>c)</sup>	Acrylnitril	0,58 <sup>13)</sup>	1,1	0,69	0,67	-2,86	0,20
Acrolein <sup>d)</sup>	Methacrylnitril	1,1 <sup>15)</sup>	0,94	0,64	0,56	-2,8	0,17
Acrolein <sup>c)</sup>	Acrylamid	0,6 <sup>14)</sup>	1,1	0,99	0,05	-3,1	0,02
Methacrolein <sup>c)</sup>	Methacrylnitril	1,1 <sup>15)</sup>	0,94	1,59	0,36	-3,4	0,11
Acrolein <sup>e) 3)</sup>	Acrylnitril	0,58 <sup>13)</sup>	1,1	0,47	0,69	-2,66	0,20
Acrolein <sup>e) 3)</sup>	Vinylacetat	0,03 <sup>11)</sup>	-0,36	0,20	0,69	-2,16	0,20
Methacrolein <sup>f)</sup>	Acrylnitril	0,58 <sup>13)</sup>	1,1	1,70	-0,26	-3,6	-0,10 <sup>11, 12)</sup>

a) in kcal/Mol; b) in  $10^{-10}$  elektrostatischen Ladungseinheiten; c) in DMF;

d) in Dioxan; e) in Wasser; f) in Substanz.

Die  $Q$ - und  $e$ -Werte für Acrolein aus der Copolymerisation Acrolein/Acrylnitril und Acrolein/Methacrylnitril stimmen trotz Verwendung verschiedener Lösungsmittel befriedigend überein. Die davon abweichenden Werte aus der Copolymerisation Acrolein/Acrylamid sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Copolymerisation bei hohen Acrylamidanteilen heterogen verläuft. Erwartungsgemäß liegt der  $Q$ -Wert für Methacrolein infolge der verstärkten Resonanzstabilisierung durch die Methylgruppe höher als beim Acrolein; der  $e$ -Wert ist wegen des negativierenden Einflusses der Methylgruppe vermindert.

Nach SCHWAN und PRICE<sup>11)</sup> sollten sich die  $\epsilon$ -Werte einer Vinyl- und der zugehörigen  $\alpha$ -Methylvinylverbindung um  $0,1 \cdot 10^{-10}$  elektrost. Einheiten unterscheiden. Tatsächlich ergeben sich mit den von uns bestimmten Parametern für  $\Delta\epsilon$  Werte zwischen 0,06 und 0,09. Daher kann der  $\epsilon$ -Wert von 0,11 für Methacrolein, der in homogener Phase erhalten wurde, auch für wahrscheinlicher angesehen werden als der  $\epsilon$ -Wert von -0,10<sup>11)</sup>, mit dem sich für  $\Delta\epsilon = 0,27$  bis 0,3 ergibt (s. letzte Zeile in Tab. 7).



## IV. Experimenteller Teil

Die Monomeren wurden zur Reinigung über eine 80 cm lange Füllkörperkolonne unter Reinstickstoff destilliert. Acrolein wurde vorher dreimal mit gesätt. Kochsalzlösung ausgeschüttelt und über Calciumchlorid getrocknet. Sdp.: 52,5°C. Acrylnitril und Methacrylnitril wurden zweimal mit jeweils der halben Menge 2 n Natronlauge durchgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Acrylnitril: Sdp.: 77,2°C; Methacrylnitril: Sdp.: 89–90°C.

2-Vinylpyridin: Sdp.<sub>18–19</sub>: 61,5°C. Acrylamid wurde aus Benzol dreimal umkristallisiert; Schmp.: 85°C. Dimethylformamid wurde zweimal über eine 80 cm lange Kolonne i. Wasserstrahlvak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub>: 44°C. Dioxan wurde nach längerem Stehen über festem Ätzkali über eine 30-cm-Kolonne destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt; bei Bedarf wurde die nötige Menge abdestilliert. Nach der Einwaage des AIBN wurden die Ampullen durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Reinstickstoff sauerstofffrei gemacht. Aus gradierten Vorlagen, die ein Abfüllen unter Stickstoff gestatten, wurden die frisch dest. Monomeren und das Lösungsmittel eingefüllt; die Mengen wurden durch Wägung bestimmt. Nach der Polymerisation wurden die überschüssigen Monomeren bei Zimmertemp. zum größten Teil i. Vak. abgezogen und die Copolymeren mit Äther oder Methanol gefällt. Soweit die Copolymeren löslich waren, wurden sie zur Reinigung zweimal umgefällt, andernfalls in Äther aufgeschlämmt und 24 Stdn. darin belassen. Die Trocknung erfolgte bei 40°C und 0,5–1 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Zur Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL diente eine von ROTH<sup>16)</sup> angegebene Halbmikroapparatur. Aufschlußkatalysator: Selenreaktionsgemisch nach WIENINGER (MERCK). Der N-Gehalt in den Acrolein/Vinylpyridin-Copolymeren wurde nach DUMAS bestimmt.

Wir danken der Firma DEGUSSA, Frankfurt/Main, für die Förderung dieser Untersuchungen.

- 1) 24. Mitt.: R. C. SCHULZ, K. MEYERSEN und W. KERN, Makromolekulare Chem. **54** (1962) 156.
- 2) E. KAISER, Teil der Dissertation, Univ. Mainz, 1962, D 77.
- 3) R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. **23** (1958) 197.
- 4) T. ALFREY und G. GOLDFINGER, J. chem. Physics **12** (1944) 205.
- 5) F. R. MAYO und E. M. LEWIS, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 1594.
- 6) F. T. WALL, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 2050.
- 7) M. FINEMAN und S. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.
- 8) J. BRANDRUP, Faserforsch. u. Textiltechn. **12** (1961) 133, 208.
- 9) J. DONGAS und R. GUILLE, J. Polymer Sci. **45** (1961) 297.
- 10) T. ALFREY und C. C. PRICE, J. Polymer Sci. **2** (1947) 101.
- 11) T. C. SCHWAN und C. C. PRICE, J. Polymer Sci. **40** (1959) 457.
- 12) L. J. YOUNG, J. Polymer Sci. **54** (1961) 411.
- 13) B. R. THOMPSON und R. H. RAINES, J. Polymer Sci. **41** (1959) 265.
- 14) H. REICHERT, Faserforsch. u. Textiltechn. **5** (1954) 204.
- 15) R. G. FORDYCE, E. C. CHAPIN und G. E. HAM, J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) 2489.
- 16) H. ROTH, Mikrochem. **31** (1944) 287.