

Untersuchungen zur radikalischen Copolymerisation von Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid mit Vinylacetat und Funktionalisierungsreaktionen der Copolymere

S. Janietz¹⁾, M. Hahn und W. Jaeger

Institut für Polymerenchemie „Erich Correns“, Kantstraße 55, O-1530 Teltow, BRD

Die radikalische Polymerisation von Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid mit Vinylacetat in methanolischer Lösung verläuft als nichtideale, nichtazeotrope Copolymerisation. Die nach der Kelen-Tüdös-Gleichung berechneten Reaktivitätsverhältnisse wurden zur $r_1 = 1,95$ und $r_2 = 0,35$ bestimmt. Die resultierenden Polymere sind relativ niedermolekular und im gesamten Zusammensetzungsbereich in Wasser löslich. An ausgewählten Copolymeren wurden Modifizierungsreaktionen wie Hydrolyse, Acetalisierung und Acylierung durchgeführt, die Produkte mit veränderten Eigenschaften ergaben.

Investigation of the radical copolymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride and vinyl acetate and functionalization reactions of the respective copolymers

Free radical polymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride and vinyl acetate in methanol solution proceeds as nonideal, nonazeotrope copolymerization. The monomer reactivity ratios $r_1 = 1.95$ and $r_2 = 0.35$ were determined by the Kelen-Tüdös method. The resulting low molecular polymers are water-soluble over their whole range of composition. Selected copolymers were modified by hydrolysis, acetalization and acylation, respectively, leading to products with changed properties.

1 Einleitung

Kationische Polyelektrolyte werden heute als effektive Hilfsmittel in vielen Anwendungsrichtungen eingesetzt; insbesondere für Trennprozesse haben sie technologiebestimmende Bedeutung erlangt. Aufgrund dessen ist einerseits die jährliche Steigerungsrate der Produktion an Cationics beträchtlich, zum anderen wird durch laufende Optimierung der Polymerstrukturen die Produktpalette ständig erweitert. Letzteres wird insbesondere durch Variation der Ladungsdichte bei bekannten Systemen (kationisches Monomer/Acrylamid) oder durch Einführung von Verzweigungen in die Polymerkette erreicht. Von Interesse ist aber auch, neue Strukturen zu synthetisieren und deren Einfluß auf die Eigenschaften zu untersuchen.

Dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid (DMAAC) ist eines der kommerziell genutzten kationischen Monomere, dessen Polymerisationsverhalten Gegenstand intensiver Forschung war. Dies trifft sowohl für die Homopolymerisation zu, wo kinetische Untersuchungen verschiedener Forschergruppen [1-4] ungewöhnliche kinetische Konstanten ergaben, als auch für die Copolymerisation mit Acrylamid. Hier liegen in der Literatur unterschiedliche Ergebnisse vor [1, 5]. Tanaka et al. bestimmten die Copolymerisationsparameter mit der Fineman-Ross-Methode und fanden für r_1 (DMAAC) = 0,58 und für r_2 (Acrylamid) = 6,7 [5]. Dagegen stellten Wandrey und Jaeger fest, daß sich exakte Copolymerisationsparameter nur durch abschnittsweise Berechnung über begrenzte Monomerverhältnisse ermitteln lassen, wobei diese experimentellen Befunde durch Assoziationen des kationischen Monomers und elektrostatische Wechselwirkungen erklärt werden [1].

Über Untersuchungen zur Copolymerisation von DMAAC mit wenig oder nicht wasserlöslichen Monomeren gibt es demgegenüber in der wissenschaftlichen Literatur bisher keine Angaben, obwohl in Patentschriften (2,923,701 USA 1960; 1602420, GB 1975) Systeme aus DMAAC und Acrylestern ebenfalls Erwähnung finden.

In Fortführung unserer Arbeiten zu Kinetik und Mechanismus der radikalischen Polymerisation von DMAAC [3, 6-8] und unserer Untersuchungen zur Copolymerisation von DMAAC mit Acrylamid [1] und anderen wasserlöslichen Monomeren, wie N-Vinyl-pyrrolidon, Diallyllamin [9], berichten wir im folgenden über Ergebnisse der Copolymerisation von DMAAC mit Vinylacetat als einem wenig wassermischbaren Monomer.

2 Experimenteller Teil

2.1 Polymerisation

DMAAC wurde nach einer Vorschrift von Harada [10] synthetisiert, die Reinigung von Vinylacetat erfolgte durch Destillation unter Stickstoff, Methanol wurde über Mg-methanolat getrocknet und destilliert. 4,4'-Azo-bis-(4-cyano-pentansäure) (Fluka) wie auch alle weiteren Substanzen (p.A. Qualität) wurden ohne weitere Reinigung für die Polymersynthesen eingesetzt. Die Polymerisationen erfolgten in Ampullen bei 60 °C. Die Gesamtmonomerkonzentration wurde auf 3 und 4 mol/l eingestellt und der Initiator ACPS in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l verwendet.

Der in den Reaktionsmischungen gelöste Sauerstoff wurde durch mehrfache Zyklen – Evakuieren der Lösungen in flüssigem Stickstoff, Begasen mit Stickstoff bei Raumtemperatur – entfernt.

Die Isolierung der Copolymere erfolgte durch Eingießen der Polymerlösungen in Aceton (bei Anteilen von 95 bis 50 Mol-% DMAAC im Copolymer) bzw. in Ether (bei DMAAC-Anteilen < 50 Mol-%). Durch 3faches Umfällen (Lösungsmittel Methanol, Fällmittel Aceton bzw. Ether) gelang es, den Restmonomergehalt unter 3 % zu senken.

Die Copolymerzusammensetzung wurde durch potentiometrische Chlorbestimmung für den Anteil von DMAAC im Copolymer bzw. durch ¹H-NMR-Analyse der Integrale der Methylgruppensignale von DMAAC ($\delta = 3,34$ und $3,24$ ppm) und Vinylacetat ($\delta = 2,23$ ppm) ermittelt. Beide Methoden ergaben übereinstimmende Werte.

¹⁾ Korrespondenzautor; jetzige Anschrift: Fraunhofer-Einrichtung für Angewandte Polymerforschung, Kantstraße 55, O-1530 Teltow, BRD

2.2 Modifizierungsreaktionen

2.2.1 Hydrolyse

Zur Hydrolyse der Vinylacetat-DMDAAC-Copolymere wurden entsprechende Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung in wenig Wasser gelöst und im molaren Verhältnis mit 50%iger Natronlauge versetzt. Die Lösungen wurden 4 h bei 50 °C temperiert, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und in Aceton eingetropft. Der ausgefallene Feststoff wurde isoliert und getrocknet. Zur Abtrennung von Natriumacetat erfolgte eine Dialyse 1%iger wäßriger Lösungen der Hydrolyseprodukte über eine Dialyseeinrichtung (Ausschlußgrenze der Membranen 3000 Dalton).

2.2.2 Acetalisierungsreaktionen

Umsetzung mit Formaldehyd

130 ml einer 40%igen Copolymerlösung mit 25 Mol% DMDAAC-Anteilen versetzte man unter Rühren mit 72 ml konzentrierter H₂SO₄. Nach 2 h Rühren bei 40 °C wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur das resultierende Polymer in Aceton ausgefällt. Die Reinigung der Polymere erfolgte durch mehrmaliges Waschen mit Aceton und nochmaliges Umfällen.

Die in den isolierten Copolymeren enthaltenen Sulfat-Gegenionen wurden über basische Ionenaustauscher entfernt. Dazu wurden 2,3 g Produkt in 100 ml dest. H₂O gelöst und durch eine Anionenaustauschssäule (Wofatit SBW-Harz) filtriert. Die resultierende basische Lösung wurde mit konz. HCl angesäuert. Nach Einengen auf 10 ml im Vakuum konnte das nunmehr in der Cl⁻-Form vorliegende Copolymer in Aceton ausgefällt werden. (¹³C-NMR: δ = 93,6 ppm/Acetal-C)

Umsetzung mit n- und iso-Butyraldehyd

25 g eines Copolymers, bestehend aus 29 Mol-% DMDAAC und 71 Mol-% VAC-Einheiten, wurden in 75 ml Methanol gelöst. Dazu tropfte man 10 ml einer 10 %igen methanolischen NaOH-Lösung und erwärmte das Reaktionsgemisch 7 h unter Rückfluß. Nach Stehen über Nacht wurden zu dieser Lösung 8,4 g n-Butyraldehyd (frisch destilliert) und 30 %ige HCl bis zur sauren Reaktion gegeben und anschließend 6 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen fällt man das Polymer durch Eintropfen der Reaktionslösung in Aceton aus. Die Reinigung des isolierten Polymers erfolgte durch Waschen mit DMF sowie Essigsäureethylester und anschließendes Umfällen aus einem Gemisch von Aceton/Essigsäureethylester (1:1). Die Umsetzung mit iso-Butyraldehyd erfolgte auf gleiche Weise. Die Bestimmung der Zusammensetzung der erhaltenen Polymere erfolgte aus der Auswertung der Integrale in den ¹H-NMR-Spektren.

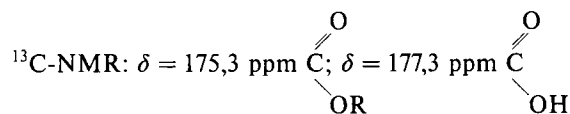
¹³C-NMR: δ = 102,7 ppm/Acetal-C

¹H-NMR: δ = 0,95 (2 x CH₃, iso-Butyrrest); 1,88 (CH₂-Kette); 2,73 (CH₂-Lactonring); 2,88 und 3,05 (CH, Lactonring); 3,22 und 3,26 ppm (2 x CH₃, N-CH₃)

Acylierung mit Bernsteinsäureanhydrid

5 g eines Copolymers, bestehend aus 25 Mol-% DMDAAC, 72 Mol-% Vinylalkohol- und 3 Mol-% Vinyl-

acetat-Einheiten wurden in 50 ml DMSO suspendiert und 7 g Bernsteinsäureanhydrid, gelöst in 10 ml DMSO, zuge-
tropft. Unter Rühren der Suspension gab man langsam 7 ml Pyridin zu. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 10 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur isolierte man das Produkt durch Eintropfen in ein Gemisch aus Isopropanol/Ether (1:3). Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Lösen des Polymers in Methanol und Ausfällen in Isopropanol/Ether 1:3.



¹H-NMR: δ = 1,8 (CH₂-Kette); 2,55 (CH₃, Acetateinheit); 3,00 (2 x CH₂, Bernsteinsäureanhydrid); 3,45 und 3,55 (2 x CH₃, N-CH₃); 4,05 ppm (CH₂-Gruppe im Pyrrolidinring)

2.3 Viskosimetrische Messungen

Viskosimetrische Messungen erfolgten in Ubbelohde-Viskosimetern (Kapillare 1) bei 20°C ± 0,1 °C.

2.4 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der Spektren erfolgte entweder mit einem Tesla BS 587 A, Bruker MSL 400 oder Bruker AC 80. Gemessen wurde gegen Tetramethylsilan in D₂O.

2.5 Thermomechanische Analyse

Die thermomechanischen Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer TMS 1 durchgeführt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min, wobei die Probe mit 3 p belastet wurde.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Beschreibung der Copolymerisation und Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Zur Ermittlung des Copolymerisationsdiagramms wurden nur solche Copolymerisationsversuche in die Auswertung einbezogen, bei denen der Polymerisationsumsatz ≤ 10 % lag. Bild 1 zeigt die so experimentell ermit-

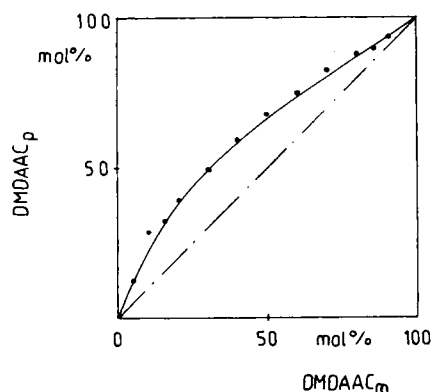


Bild 1. Copolymerisationsdiagramm. [M₁ + M₂] = 3 mol/l; T = 60°C; Initiatorkonzentration $c = 10^{-2}$ mol/l 4,4'-Azo-bis-(4-cyanopentansäure)

telte Copolymerisationskurve. Aus dem Kurvenverlauf leitet sich ab, daß die Copolymerisation von DMDAAC mit Vinylacetat nichtideal, nichtazeotrop verläuft. Die Berechnung der Copolymerisationsparameter erfolgte nach der Kelen-Tüdös-Methode unter Anwendung folgender Gleichung zur Linearisierung [11]:

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

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{F^2}{f}\right)_{\max} \cdot \left(\frac{F^2}{f}\right)_{\min}}$$

F : molares Verhältnis der Monomere DMDAAC (M_1) und Vinylacetat (M_2) in der Ausgangslösung.

f : molares Verhältnis der eingebauten Monomereinheiten in das Copolymer. Der Wert α wurde zu 0,249 bestimmt.

Die Auftragung der ermittelten Copolymerisationsdaten nach Kelen-Tüdös (Gl. (1)) ergibt eine Gerade (Regressionskoeffizient 0,997), aus deren Anstieg und Ordinatenabschnitt r_1 zu $1,95 \pm 0,21$ und r_2 zu $0,35 \pm 0,03$ berechnet wurden (Bild 2). Mit diesen Parametern läßt sich der gesamte Konzentrationsbereich der Monomermischungen beschreiben. Die Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten Copolymerisationsdiagramm und dem theoretischen mit r_1 und r_2 berechnete Kurvenverlauf (vgl. Bild 1) ist gut.

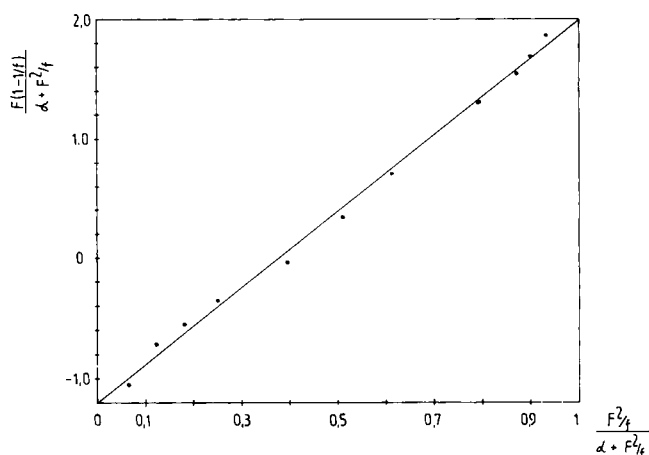


Bild 2. Bestimmung von r_1 und r_2 nach der Kelen-Tüdös-Methode (Linearisierung)

3.2 Funktionalisierungsreaktionen an den DMDAAC-VAC-Copolymeren

DMDAAC-VAC-Copolymere bieten aufgrund der reaktiven Carbonylfunktion im Polymer vielfältige Möglichkeiten der Modifizierung der Grundstruktur, um damit gleichzeitig Änderungen der Polymereigenschaften zu erreichen. Tabelle 1 enthält die von uns synthetisierten Modifizierungsprodukte.

Als naheliegende Reaktion wurde die Esterverseifung untersucht, die zum hydrophileren DMDAAC-Vinylalkohol-Copolymer führt (Tab. 1, Struktur II). Unter basischen Bedingungen verläuft die Hydrolyse des Ausgangspolymers bei 50 °C innerhalb 4 h quantitativ, was $^1\text{H-NMR}$ -

spektroskopisch aufgrund des Fehlens des Methylgruppensignals der Acetatgruppe eindeutig nachgewiesen werden konnte.

Durch Umsetzung des Hydrolyseproduktes mit Bernsteinsäureanhydrid gelang die Synthese von Polyelektrolyten mit amphoteren Eigenschaften (Struktur VI). Unter den angewandten Reaktionsbedingungen wurde ein Umsatz von 50 % erzielt. Bild 3 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyampholyten. Das Produkt ist im gesamten pH-Bereich von 0 bis 14 wasserlöslich.

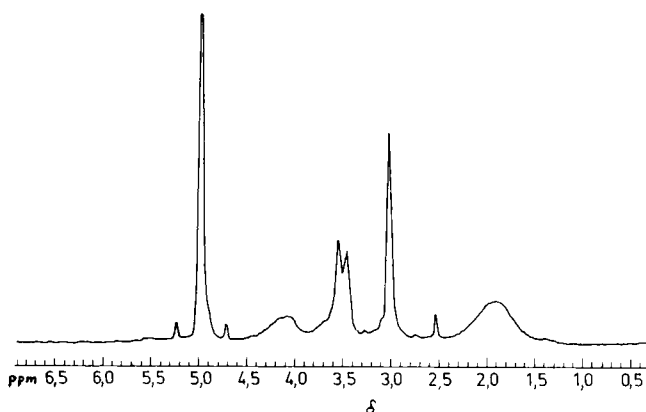


Bild 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polyampholyten VI (Tab. 1)

Zur Hydrophobierung wurden die Copolymere mit Aldehyden unterschiedlicher Kettenlänge umgesetzt. Die Acetalbildung wurde dabei als „Eintopf“-Reaktion – saure Hydrolyse und anschließende Umsetzung mit Aldehyd – durchgeführt. Nach den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie resultierten in jedem Fall cyclische Acetale, der Umsatz der Reaktion betrug unter den angegebenen Bedingungen 50 %. Bedingt durch die bei der Acetalsynthese angewandten sauren Hydrolysebedingungen enthalten die isolierten Funktionalisierungsprodukte III, IV und V neben Acetaleinheiten und nicht reagierten Alkoholfunktionen noch ca. 7 Mol-% Acetatgruppen.

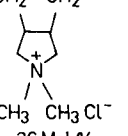
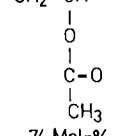
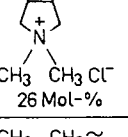
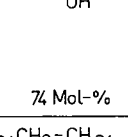
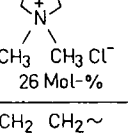
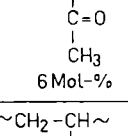
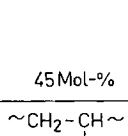
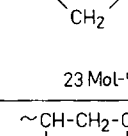
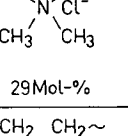
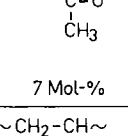
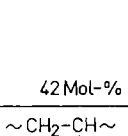
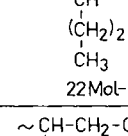
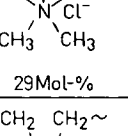
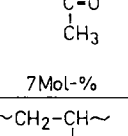
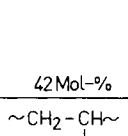
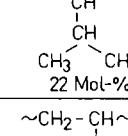
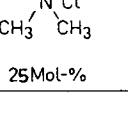
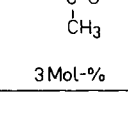
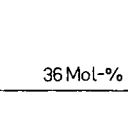
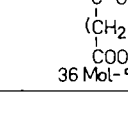
3.3 Viskosimetrische Untersuchungen

Die numerischen Werte der ermittelten Grenzviskositäten zeigen, daß im Ergebnis der Copolymerisation niedermolekulare Produkte gewonnen wurden (s. Bild 4). In Lösungen von Polyelektrolyten ohne zugesetztes Fremdsalz nimmt η_{sp}/c mit fallender Konzentration des Polyelektrolyten stark zu, wobei der Polyelektrolyteffekt bei dem Polymer mit 26 Mol-% DMDAAC-Anteil im Comonomer (Kurve c, Bild 4) weniger ausgeprägt zu finden ist.

Bild 5 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität η_{sp}/c eines Copolymers mit 68 Mol-% DMDAAC-Anteil in H_2O und NaCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen (0,1; 1n; 2n NaCl). Auch hier wird in Wasser ein für Polyelektrolyte typischer Verlauf gefunden. Die dafür verantwortlichen elektrostatischen Wechselwirkungen sind in 0,1n NaCl-Lösungen weitgehend zurückgedrängt und bei NaCl-Konzentrationen von 1n und darüber hinaus ist der Kurvenverlauf linear.

Bei einem Vergleich der Grenzviskosität für die modifizierten Polymere II-VI, die alle gleiche Anteile an DMDAAC im Copolymer enthalten, in Wasser lassen sich, wenn auch geringe, Unterschiede in Abhängigkeit von der Art der enthaltenen Strukturelemente feststellen. So

Tabelle 1. DMDAAC-VAC-Modifizierungen

Nr	Struktureinheiten	Umsatz
I	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  26 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  74 Mol-%	
II	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  26 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  74 Mol-%	100%
III	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  26 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  6 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  45 Mol-% $\sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  23 Mol-%	51%
IV	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  29 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  7 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  42 Mol-% $\sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  22 Mol-%	49%
V	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  29 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  7 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  42 Mol-% $\sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  22 Mol-%	49%
VI	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  25 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  3 Mol-% $\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  36 Mol-% $\sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim$  36 Mol-%	100%

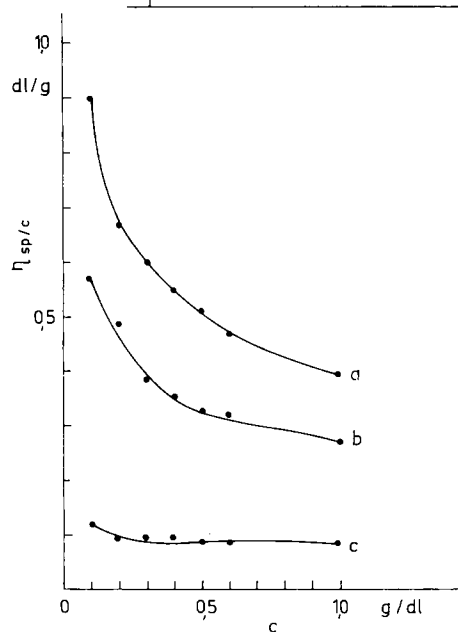


Bild 4. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von PDMDAAC/VAC in H₂O. Kurve a: P enthält 90 Mol-% DMDAAC; Kurve b: P enthält 68 Mol-% DMDAAC; Kurve c: P enthält 30 Mol-% DMDAAC

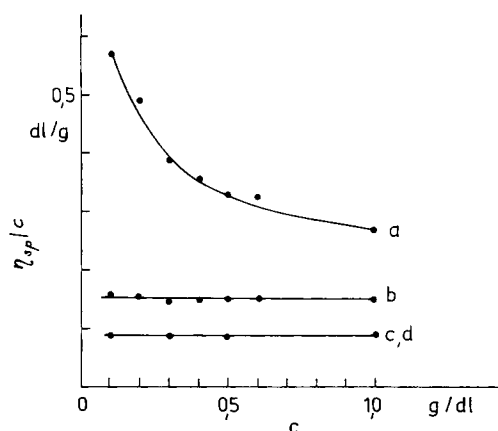


Bild 5. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von PDMDAAC/VAC (68 Mol-% DMDAAC) in unterschiedlich konzentrierten NaCl-Lösungen. a - H₂O; b - 0,1 n NaCl; c - 1 n NaCl; d - 2 n NaCl

wurden bei den Copolymeren mit Butyracetaleinheiten erhöhte Viskositätswerte gefunden (Bild 6, Kurven IV und V). Der Einbau der hydrophoben Kettenbausteine bewirkt hier eine Versteifung der Polymerkette, was zu einer Aufweitung der Polymerknäuel in Lösung führt.

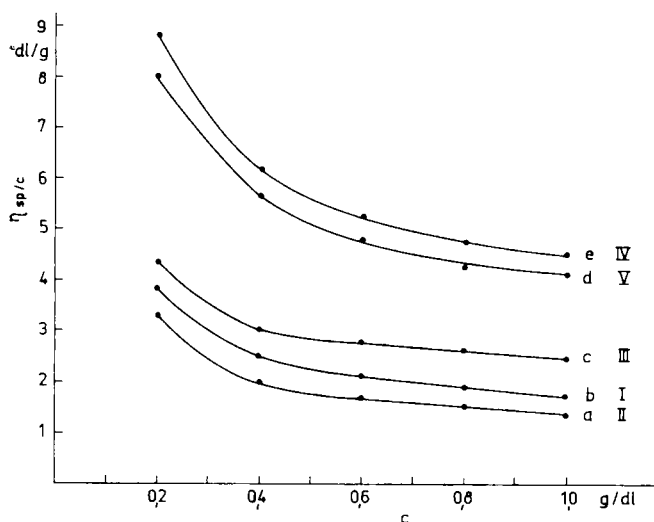


Bild 6. Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität der funktionalisierten Copolymere mit 25 Mol-% DMDAAC in H₂O. a – Polymer II; b – Polymer I; c – Polymer III; d – Polymer V; e – Polymer IV

3.4 Thermomechanische Analyse

Zur Ermittlung thermomechanischer Eigenschaften der Copolymere wurden DMDAAC-Vinylacetat-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, deren Hydrolyseprodukte sowie acetalmodifizierte Produkte gleicher Zusammensetzung (Strukturen III und IV in Tabelle 1) untersucht. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die ermittelten Erweichungstemperaturen. Aus den Angaben der Tabelle 2 ist zu schließen, daß bei Copolymeren mit hohem DMDAAC-Anteil die thermomechanischen Eigenschaften durch die hohe Konzentration an kationischen Ladungsträgern bestimmt wird. Dagegen kommt es bei geringen DMDAAC-Anteilen zu einer inneren Weichmachung; was insbesondere im Falle von Vinylalkohol als Cokomponente im Polymer sehr ausgeprägt ist und sich durch eine starke Herabsetzung der Erweichungstemperatur bemerkbar macht.

Durch die Einführung von cyclischen Acetaleinheiten wird die Flexibilität der Polymerkette verringert (Tabelle 3). Dieser Effekt wird durch Einführung der sterisch anspruchsvolleren Butyraldehydgruppe (Struktur IV) noch verstärkt, was durch die Erhöhung der Erweichungstemperaturen angedeutet wird.

Tabelle 2. Vergleich thermomechanischer Kennwerte von DMDAAC-Vinylacetat und DMDAAC-Vinylalkohol-Proben

Anteil an DMDAAC im Copolymer Mol-%	Erweichungstemperatur	
	DMDAAC/VAC °C	DMDAAC/VAL °C
83	+ 20	+ 15
64	+ 20	+ 15
27	– 64	– 4

Tabelle 3. Vergleich thermomechanischer Kennwerte von DMDAAC/VAC (Struktur I) und modifizierten Produkten (II, III, IV)

Copolymer	Erweichungstemperatur °C
I	– 4
II	– 64
III	+ 10
IV	+ 22

Literatur

- [1] Ch. Wandrey und W. Jaeger: Acta Polymerica **36** (1985) 100.
- [2] J.E. Boothe, H.S. Flock und M. Hover: J. Macromol. Sci. – Chem. **A4** (1970) 1419.
- [3] W. Jaeger, M. Hahn, Ch. Wandrey, F. Seehaus und G. Reinisch: J. Macromol. Sci. – Chem. **A21** (1984) 93.
- [4] D.A. Topchiev und V.A. Kabanov: Vysokomol. Soed. **A30** (1988) 675.
- [5] H. Tanaka: J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. **24** (1986) 29.
- [6] Ch. Wandrey, W. Jaeger und G. Reinisch: Acta Polymerica **32** (1981) 197.
- [7] Ch. Wandrey, W. Jaeger und G. Reinisch: Acta Polymerica **32** (1981) 257.
- [8] M. Hahn, W. Jaeger und G. Reinisch: Acta Polymerica **34** (1983) 322.
- [9] W. Jaeger und M. Hahn: in Vorbereitung.
- [10] Y. Nagi, S. Harada und O. Hishizuka: J. Polymer Sci., Part A-1: Polymer Chem. **5** (1967) 1954.
- [11] S. Harada und K. Arai: Makromol. Chem. **107** (1987) 64.
- [12] T. Kelen und F. Tüdös: J. Macromol. Sci. – Chem. **A9** (1975) 1.

Eingegangen am 29. April 1991