

Aus den Forschungslaboratorien der Emser Werke AG, Domat/Ems, Graubünden, Schweiz

Zum Copolymerisationsverhalten extrem sperriger α -substituierter Styrole

Von H. Lüssi

(Eingegangen am 22. Juni 1967)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die Copolymerisation von Methacrylnitril mit Atropasäuremethylester, α -Methoxystyrol und Diphenyläthylen wurde untersucht. Unter der Annahme, daß der vorletzte Grundbaustein die Reaktivität der wachsenden Polymerkette beeinflussen kann und daß nie mehr als zwei α -substituierte Styrolgrundbausteine unmittelbar aufeinander folgen können, wurde eine allgemeingültige Gleichung für Copolymerisationen mit solchen extrem sperrigen Monomeren abgeleitet. Die drei in dieser Gleichung auftretenden Copolymerisationsparameter lassen sich durch die Q - und e -Werte der Monomeren und zusätzliche „sterische Parameter“ ausdrücken. Diese sterischen Parameter stellen anschauliche Kennzahlen für die auftretenden sterischen Hinderungen dar.

SUMMARY:

The copolymerization of methacrylonitrile with methyl atropate, α -methoxystyrene and diphenylethylene has been studied. Assuming, that a penultimate unit effect occurs, and that in the formed polymer two bulky α -substituted styrene units at the most are neighbouring, an equation of general validity for the description of copolymerizations with such extremely bulky monomers has been derived. The three copolymerization parameters occurring in this equation can be expressed in terms of Q - and e -values of the monomers and additional „steric parameters“. These steric parameters represent comprehensive indexes for the occurring steric hindrances.

1. Einleitung

In zwei früheren Arbeiten wurde das Copolymerisationsverhalten des Atropasäuremethylesters¹⁾ und des α -Methoxystyrols²⁾ untersucht. Es zeigte sich, daß die Resultate der Copolymerisationen mit Atropasäuremethylester nicht durch die bei Vinylmonomeren gültige Gl. (1)

$$f = F(r_1 F + 1)/(r_2 + F) \quad (1)$$

sondern durch die Beziehung (2)

$$f = (r_1 F + 1)(r'_2 + F)/(2r'_2 + F) \quad (2)$$

beschrieben werden. Dabei ist $f = d[M_1]/d[M_2]$ das Molverhältnis der im Polymeren bei unendlich kleinem Umsatz eingebauten Grundbausteine

und $F = [M_1]/[M_2]$ das im Ansatz vorliegende Molverhältnis der Monomeren. Der Index 1 soll stets das sterisch weniger sperrige Monomere, d. h. das als Comonomeres eingesetzte Vinyl- oder Methacrylderivat, bezeichnen. Die Bedeutung von r_2' ist weiter unten (Gl. (6)) erläutert. Gl. (2) wurde unter der Annahme abgeleitet, daß die Sequenzlänge der Atropasäureestergrundbausteine zwei nicht überschreiten kann.

Die Copolymerisationen mit α -Methoxystyrol ließen sich durch die Beziehung

$$f = r_1 F + 1 \quad (3)$$

beschreiben, welche einen Spezialfall der Gl. (1) und (2) mit $r_2 = 0$ bzw. $r_2' = 0$ darstellt.

Während sich die beiden erwähnten Arbeiten damit begnügten, das Copolymerisationsverhalten des Atropasäuremethylesters und des α -Methoxystyrols zu beschreiben, soll nun in der vorliegenden Mitteilung gezeigt werden, daß sich das Copolymerisationsverhalten extrem sperriger Vinylidenderivate in einer einzigen Gleichung zusammenfassen läßt und daß Kennzahlen zur Charakterisierung der sterischen Hinderung bei solchen Copolymerisationen aufgefunden werden können.

2. Resultate

Die bisherigen Copolymerisationsuntersuchungen mit Atropasäuremethylester und α -Methoxystyrol wurden auf das Methacrylnitril (MAN) als Comonomeres ausgedehnt. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. In den zugehörigen graphischen Darstellungen

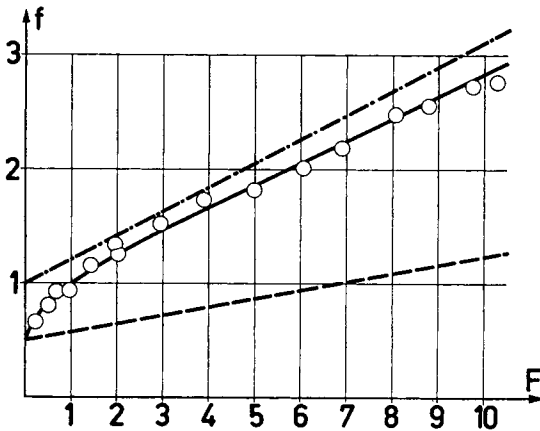
Tab. 1. Resultate der Copolymerisationen von Methacrylnitril (M_1) mit Atropasäuremethylester (M_2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$v^*)$ (%/h)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$v^*)$ (%/h)
0,231	0,66	0,4	3,903	1,73	0,6
0,486	0,80	0,6	5,003	1,82	
0,674	0,91	0,7	6,081	2,07	0,55
0,952	0,94		6,924	2,19	
1,445	1,16		8,074	2,49	
1,968	1,34		8,817	2,56	
2,035	1,26	0,7	9,761	2,73	0,5
2,965	1,52		10,285	2,77	

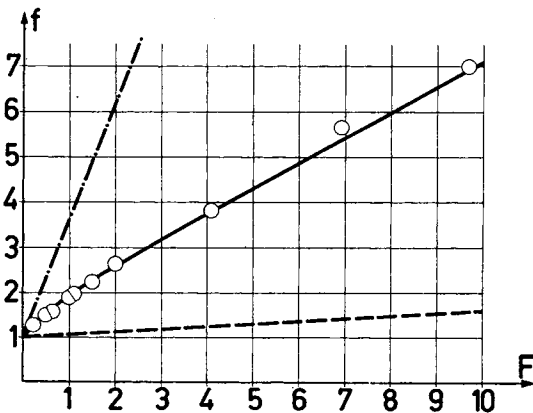
*) Aus den Polymerausbeuten errechnete Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Tab. 2. Resultate der Copolymerisationen von Methacrylnitril (M_1) mit α -Methoxystyrol (M_2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v (%/h)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v (%/h)
0,238	1,31	0,1	1,495	2,24	
0,495	1,49	0,25	2,009	2,64	
0,650	1,61	0,33	4,109	3,83	0,55
0,998	1,90		6,954	5,68	
1,078	1,99	0,4	9,702	7,00	0,8

Abb. 1. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymeren vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren bei Copolymerisationen mit Atropasäuremethylester (M_2) (○ Meßpunkte mit MAN; — nach Gl. (2) berechnete Kurve ($r_1 = 0,19$; $r_2' = 0,25$); - - - - $M_1 = AN$; - · - · - $M_1 = MMA$)

(Abb. 1 und 2) wurden zum Vergleich auch die früher gefundenen Kurven^{1,2} für die Copolymerisationen mit Acrylnitril (AN) und Methylmethacrylat (MMA) eingezeichnet.

Abb. 2. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymeren vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren bei Copolymerisationen mit α -Methoxystyrol (M_2) (○ Meßpunkte mit MAN; — nach Gl. (4) berechnete Kurve ($r_1 = 0,55$; $r_1' = 1,5$); - - - - $M_1 = AN$; - · - · - $M_1 = MMA$)

Im weiteren wurden auch die Copolymerisationen von 1.1-Diphenyläthylen mit AN und MAN untersucht. Die Resultate sind in Tab. 3 und 4 eingetragen und in Abb. 3 dargestellt. Bei der Copolymerisation von Di-

Tab. 3. Resultate der Copolymerisationen von Acrylnitril (M_1) mit Diphenyläthylen (M_2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v (%/h)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v (%/h)
0,507	1,02	0,1	1,970	1,14	0,3
0,651	1,05		2,845	1,10	
1,042	1,08		6,816	1,32	
1,590	1,12		9,429	1,42	

Tab. 4. Resultate der Copolymerisationen von Methacrylnitril (M_1) mit Diphenyläthylen (M_2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$
1,017	2,27	2,049	2,81	7,067	4,41
1,501	2,48	3,949	3,36	10,084	5,37

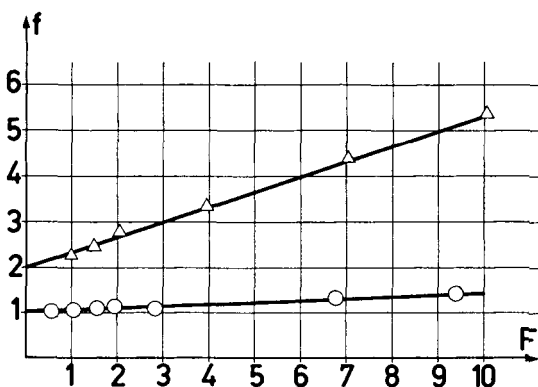


Abb. 3. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymeren vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren bei Copolymerisationen mit Diphenyläthylen (M_2)
(○ M_1 = AN; △ M_1 = MAN)

phenyläthylen mit MAN in Gegenwart von 0,5 % Azoisobuttersäuredinitril als Initiator entstanden, auch nach langer Polymerisationsdauer, nie mehr als einige Prozent Polymeres („Dead End“). Das gleiche Verhalten wurde in verstärktem Maße bei der Copolymerisation von Diphenyläthylen mit MMA beobachtet. Auf Grund ihrer Analyse enthielten die dabei anfallenden relativ niedermolekularen Produkte nur wenig Diphenyläthylen, möglicherweise vorwiegend als Endgruppen eingebaut.

Um einen Hinweis auf den Einfluß der Stellungsisomerie auf die sterische Hinderung bei Copolymerisationen disubstituierter Äthylenderivate zu erhalten, wurde auch die Copolymerisation des *trans*-Stilbens mit AN und MAN untersucht. Die mit Acrylnitril erhaltenen Resultate sind in Tab. 5 und Abb. 4 wiedergegeben. Bei diesen Versuchen fiel bei höhe-

Tab. 5. Resultate der Copolymerisationen von Acrylnitril (M_1) mit *trans*-Stilben (M_2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v (%/h)	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v (%/h)
0,264	1,55		0,963	1,90	
0,306	1,64	1	0,972	2,04	0,5
0,510	1,66		1,558	2,53	
0,517	1,75		1,589	2,54	0,3
0,638	1,74	1	2,033	2,90	
0,659	1,80		2,043	3,24	

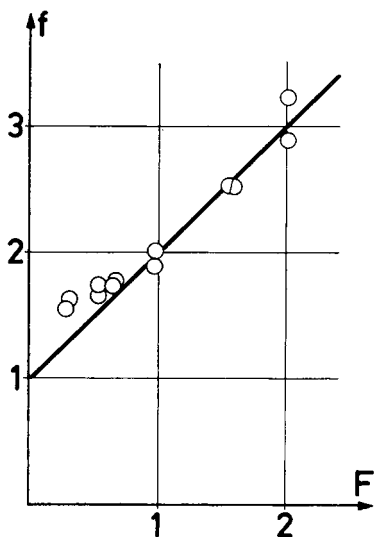


Abb. 4. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymeren vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren bei Copolymerisationen von Acrylnitril (M_1) mit *trans*-Stilben (M_2)

ren AN-Konzentrationen das Polymere aus dem Reaktionsansatz aus, wobei gleichzeitig ein sprunghafter Anstieg des AN-Gehaltes im Polymerisat eintrat. Aus diesem Grund wurden die bei $F > 2$ erhaltenen Resultate als nicht mehr sinnvoll verworfen. Die mit MAN als Comonomerem erhaltenen Polymerisate enthielten nur sehr wenig Stilben. Dadurch läßt sich höchstens die Größenordnung des Parameters für das MAN auf $r_1 = 70 \pm 40$ abschätzen.

3. Diskussion

Die Copolymerisation von MAN mit Atropasäuremethylester läßt sich, wie die in Abb. 1 durch die Meßpunkte gelegte berechnete Kurve beweist, durch Gl. (2) mit $r_1 = 0.19$ und $r'_2 = 0.25$ innerhalb der Meßfehler beschreiben. Demzufolge verhält sich das MAN analog den Vinylverbindungen und nicht wie das ihm verwandtere MMA.

Die in Abb. 2 gezeigten Meßpunkte für die Copolymerisation von α -Methoxystyrol mit MAN gehören offensichtlich zu einer Kurve, welche die Ordinate bei $f = 1$ trifft und schwach, aber eindeutig gewölbt ist. Die durch die Meßpunkte gezeichnete Kurve wurde nach Gl. (4) mit $r_1 = 0.55$ und $r'_1 = 1.5$ berechnet und gibt innerhalb der Unsicherheit die Resultate richtig wieder.

$$f = (r_1 F + 1) \frac{r'_1 F}{(r'_1 F + 1)} + 1 \quad (4)$$

Diese Gleichung wurde von BARB³⁾ vorgeschlagen zur Beschreibung von Copolymerisationen, bei denen ein Einfluß des vorletzten Grundbausteins auf die Reaktivität des wachsenden Makroradikals auftritt und $r_2 = r'_2 = 0$ ist.

Die Resultate der Copolymerisationsversuche von Diphenyläthylen mit AN befolgen Gl. (3) mit $r_1 = 0.04$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem von DOAK und DINEEN⁴⁾ gefundenen ($r_1 = 0.028$) überein. Für die Copolymerisation von Diphenyläthylen mit MAN wird ebenfalls eine Gerade erhalten, wenn f gegen F aufgetragen wird. Diese Gerade schneidet jedoch die Ordinate bei $f = 2$ und wird durch Gl. (5) mit $r_1 = 0.33$ beschrieben (vgl. Abb. 3).

$$f = r_1 F + 2 \quad (5)$$

Wie leicht einzusehen, ist Gl. (5) ein Spezialfall von Gl. (4) mit $1/r'_1 = 0$. Die Befolgung dieser Gleichung zeigt, daß auf zwei MAN-Grundbausteine höchstens ein Diphenyläthylengrundbaustein im Polymermolekül eingebaut werden kann, d. h. daß ein wachsendes Makroradikal erst dann wieder ein Diphenyläthylenmolekül anlagern kann, wenn das zuletzt eingebaute Diphenyläthylen durch mindestens zwei MAN-Grundbausteine vom aktiven Kettenende getrennt wird.

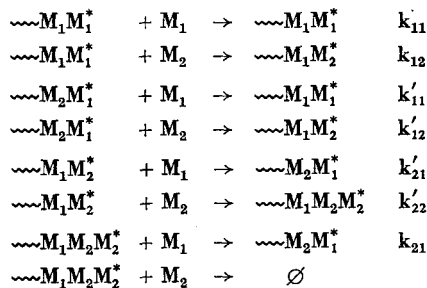
Das in Abb. 4 dargestellte Copolymerisationsverhalten des Monomerenpaares AN-*trans*-Stilben läßt sich bis hinab zu einem Molverhältnis $F = 1$ durch Gl. (3) mit $r_1 = 1.0 \pm 0.1$ beschreiben. Bei tieferen Molverhält-

nissen tritt eine eindeutige und reproduzierbare Abweichung nach zu hohen AN-Gehalten des Polymeren auf. Diese Erscheinung ließe sich mit einem komplizierten und wenig einleuchtenden „Penultimate Unit“-Effekt deuten. Wahrscheinlich liegt aber eine trivialere Ursache vor, wie das Ungültigwerden von Annahmen, die bei der Ableitung der Gleichungen getroffen wurden.

Die beschriebenen Copolymerisationen zeigen eine verwirrende Vielfalt von Gesetzmäßigkeiten, die sich scheinbar schlecht untereinander vergleichen und interpretieren lassen. Alle Resultate können aber mit einer einzigen Gleichung beschrieben werden, die sich auf Grund der beiden folgenden Annahmen ableiten läßt:

1. Das sperrige Monomere M_2 kann keine Sequenzen bilden, die aus mehr als zwei Grundbausteinen bestehen.
2. Es kann ein Einfluß des vorletzten Grundbausteins auf die Reaktivität des in M_1 endenden Makroradikals auftreten, wodurch zwischen den beiden aktiven Kettenenden $\sim M_1 M_1^*$ und $\sim M_2 M_1^*$ unterschieden werden muß.

Daraus ergibt sich das folgende Reaktionsschema mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten:



Mit Hilfe der üblichen Annahmen und Methoden läßt sich auf Grund dieses Schemas Gl. (6) ableiten.

$$f = \left[(r_1 F + 1) \frac{r'_1 F}{(r'_1 F + 1)} + 1 \right] \frac{(r'_2 + F)}{(2r'_2 + F)} \quad (6)$$

wobei $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r'_1 = k'_{11}/k'_{12}$; $r'_2 = k'_{22}/k'_{21}$.

Für $r'_1 = r_1$ geht Gl. (6) in Gl. (2) über, welche, wie schon erwähnt, Gl. (3) als Spezialfall für $r'_2 = 0$ enthält. Aus Gl. (6) entsteht, wenn $r'_2 = 0$, Gl. (4), die für $1/r'_1 = 0$ in Gl. (5) übergeht.

Durch Gl. (6) können sämtliche Resultate der Copolymerisationen mit Atropasäuremethylester, α -Methoxystyrol und Diphenyläthylen beschrieben werden. In Tab. 6 sind die Parametersätze für AN, MAN und MMA als Comonomere zusammengestellt.

Tab. 6. Zusammenstellung der Zahlenwerte der in Gl. (6) auftretenden Copolymerisationsparameter (Polymerisationstemp.: 60°C).

M_2	M_1						
	Acrylnitril ^{1,2)}		Methacrylnitril			Methylmethacrylat ^{1,2)}	
	$r_1 = r'_1$	r'_2	r_1	r'_1	r'_2	$r_1 = r'_1$	r'_2
Atropasäuremethylester	0,075	6,7	0,19	0,19	0,25	0,21	0
α -Methoxystyrol	0,06	0	0,55	1,5	0	2,5	0
Diphenyläthylen	0,04	0	0,33	∞	0		
Stilben	1	0	ca. 70		0		

Diese Parameter werden gleichzeitig durch sterische Faktoren, Resonanzeffekte und Polaritätsunterschiede bestimmt und können daher nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Es hat sich aber gezeigt, daß aus den Parametern r_1 der Copolymerisationen von Vinylmonomeren (M_1) mit sperrigen Vinylidenderivaten (M_2) sinnvolle Q- und e-Werte für die letzteren erhalten werden^{1,2)}. Dies zeigt, daß bei der Addition selbst sehr sperriger Vinylidenverbindungen an Endgruppen der Struktur $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{HR}$ noch keine sterische Hinderung auftritt. Da sich weder bei Vinylmonomeren noch bei den Methacrylsäurederivaten in der Geschwindigkeitskonstante k_{11} sterische Effekte bemerkbar machen⁵⁾, können „sterische Parameter“ mit Hilfe der erweiterten ALFREY-PRICE-Gleichungen (7a–c) definiert werden.

$$r_1 = \frac{Q_1}{s_1 Q_2} \exp \{-e_1 (e_1 - e_2)\} \quad (7a)$$

$$r'_1 = \frac{Q_1}{s'_1 Q_2} \exp \{-e_1 (e_1 - e_2)\} \quad (7b)$$

$$r'_2 = \frac{s'_2 Q_2}{Q_1} \exp \{-e_2 (e_2 - e_1)\} \quad (7c)$$

Dabei ist zu beachten, daß die sterischen Parameter s , wie die Copolymerisationsparameter r , einem gegebenen Monomerenpaar und nicht einzelnen Monomeren zugeordnet sind.

Die Parameter s_1 , s'_1 und s'_2 geben an, um welchen Faktor die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} , k'_{12} und k'_{22} infolge auftretender sterischer Hinderung erniedrigt wurden. Ihr Betrag bewegt sich zwischen 1 (keine Hinderung) und 0 (vollständige Unterdrückung der entsprechenden Teilreaktion).

Zur praktischen Ermittlung des sterischen Parameters s_1 wird mit Vorteil das Diagramm verwendet, welches schon früher zur Bestimmung der Q - und e -Werte herangezogen wurde^{1,2)}. Gl. (7a) läßt sich nämlich in folgende Form bringen:

$$\ln(r_1/Q_1) + e_1^2 = -\ln Q_2 + e_1 e_2 - \ln s_1 \quad (8)$$

Wird für die Copolymerisationen eines sperrigen, α -substituierten Styrolderivats (M_2) mit verschiedenen Vinylverbindungen (M_1) der Ausdruck der linken Seite gegen e_1 aufgetragen, so liegen die erhaltenen Punkte in guter Näherung auf einer Geraden mit der Neigung $+e_2$ und dem Ordinatenabschnitt $-\ln Q_2$, da, wie erwähnt, in diesen Fällen $s_1 = 1$ bzw. $\ln s_1 = 0$ ist. Die für sperrigere Comonomere M_1 , wie MAN oder MMA, erhaltenen Punkte weichen von dieser Geraden um den Betrag $-\ln s_1$ ab, der sich dadurch bestimmen läßt. Als Beispiel ist in Abb. 5 ein solches Diagramm für α -Methoxystyrol wiedergegeben.

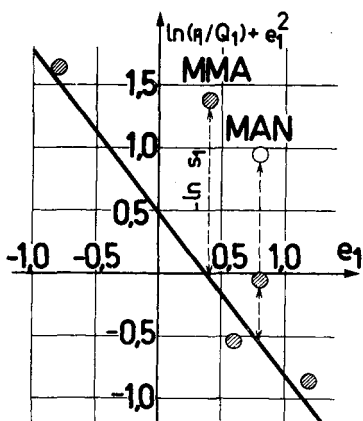


Abb. 5. Diagramm zur graphischen Ermittlung der Q_2 -, e_2 - und s_1 -Werte von α -Methoxystyrol (M_2) nach Gl. (8)

(● aus r_1 -Wert, ○ aus r'_1 -Wert)

s'_1 kann in ähnlicher Weise oder über die Beziehung (9) gewonnen werden.

$$s'_1 = s_1 r_1 / r'_1 \quad (9)$$

s'_2 wird durch Einsetzen der Q - und e -Werte in Gl. (7c) erhalten.

Die nach dieser Methode bestimmten e -Werte von Diphenyläthylen ($e = -0,8$) und *trans*-Stilben ($e = -0,6$) (vgl. Tab. 7) stehen im Gegensatz zu den Literaturwerten⁶⁾ ($e = -1,35$ bzw. $-0,08$) mit dem für alternierende Kohlenwasserstoffe theoretisch zu erwartenden Wert⁷⁾ von $-0,8$ im Einklang.

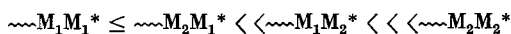
Tab. 7. Zusammenstellung der nach den Gl. (7a-c) definierten sterischen Parameter

M_2			M_1						
	Q_2	e_2	Acryl- nitril		Methacryl- nitril			Methyl- meth- acrylat	
			$s_1=s'_1$	s'_2	s_1	s'_1	s'_2	$s_1=s'_1$	s'_2
Atropasäuremethylester	5,0	+0,8	1	0,6	1	1	0,06	0,8	0
α -Methoxystyrol	0,65	-1,2	1	0	0,6	0,2	0	0,2	0
Diphenyläthylen	1,82	-0,8	1	0	0,5	0	0	sehr kl.	0
Stilben	0,075	-0,6	1	0	ca. 0,06		0		

In Tab. 7 sind die errechneten s -Werte zusammengestellt. Sie geben ein anschauliches Bild des Einflusses der sterischen Hinderung auf die verschiedenen Parameter bei den einzelnen Comonomerpaaren. Die sterischen Parameter fallen mit wachsender Sperrigkeit beider Comonomeren in der Reihenfolge AN, MAN, MMA bzw. Atropasäuremethylester, α -Methoxystyrol, Diphenyläthylen. In der gleichen Reihenfolge sinken bekanntlich auch, ebenfalls aus sterischen Gründen, die Ceiling-Temperaturen bzw. die Polymerisationswärmen (vgl. z.B. die Zusammenstellung in ⁸⁾, Tab. 6 und 7). Für jedes Comonomerpaar ist stets

$$s_1 \geq s'_1 \gg s'_2$$

Darin spiegelt sich die wachsende Sperrigkeit der aktiven Kettenenden, welche in der Reihe



zunimmt.

Daß scheinbar nur aktive Polymere mit MAN- oder Atropasäureesterendgruppen, nicht aber solche mit MMA-Endgruppen durch den vorletzten Grundbaustein in ihrer Reaktivität beeinflusst werden, ist schwer verständlich. Genauere Betrachtung der Meßresultate zeigt aber, daß ein solcher Effekt, wenn er auch bei den Copolymerisationen mit MMA

auftritt, u. U. infolge der ungünstigen Größe der Parameter nicht deutlich zu erkennen wäre.

Der Vergleich der sterischen Parameter s_1 des Diphenyläthylens und Stilbens für das Poly-MAN-radikal zeigt, daß das 1.2-Isomere erwartungsgemäß sterisch bedeutend stärker gehindert ist als das 1.1-Isomere.

Es wäre sicher von Vorteil, wenn sich die hier eingeführten sterischen Parameter, die ein Monomerenpaar charakterisieren, in Kennzahlen, die nur einem einzigen Monomeren zugeordnet sind, zerlegen ließen. Die bisher gewonnenen Resultate gestatten dies aber noch nicht.

4. Experimentelles

Atropasäuremethylester und α -Methoxystyrol wurden in der früher beschriebenen Weise^{1,2)} hergestellt. Sehr reines Diphenyläthylen wurde nach der folgenden einfachen Methode in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten:

100 g (0,5 Mol) Diphenylmethylcarbinol, das aus Acetophenon und Phenylmagnesiumbromid hergestellt und aus Petroläther umkristallisiert worden war, wurden zusammen mit 200 ml Toluol und 0,1 g *p*-Toluolsulfosäure in einer Destillationsapparatur unter Normaldruck erwärmt. Bei 90 bis 120°C wurde aus dem Carbinol Wasser abgespalten, das zusammen mit Toluol überging. Nach vollständiger Entfernung des Reaktionswassers wurde *i. Vak.* das überschüssige Toluol und schließlich das entstandene Diphenyläthylen abdest. Nach nochmaliger Destillation war die gaschromatographische Reinheit des Produktes besser als 99,9%. Sdp._{0,1} 82°C; $n_D^{20} = 1.6085$.

Die Polymerisationen wurden bei 60°C unter Argon in Ampullen mit 0,5% Azoisobuttersäuredinitril als Initiator durchgeführt. Nur bei den Versuchen mit Stilben wurde ein Lösungsmittel, Benzol, zugesetzt. Nach einem Umsatz von 5% wurden die Polymeren ausgefällt, durch Umfällen gereinigt und im Hochvakuum getrocknet. Ihre Zusammensetzung wurde durch mikroanalytische N-Bestimmung ermittelt.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER möchte ich für anregende Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes meinen besten Dank aussprechen. Frau G. WITTMANN und Herrn W. OSWALD bin ich für die sorgfältige Durchführung der Versuche ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ H. LÜSSI, Makromolekulare Chem. **103** (1967) 62.

²⁾ H. LÜSSI, Makromolekulare Chem. **103** (1967) 68.

³⁾ W. G. BARB, J. Polymer Sci. **11** (1953) 117.

⁴⁾ K. W. DOAK und D. L. DINEEN, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1084.

⁵⁾ T. ALFREY, Jr. und L. J. YOUNG in G. E. HAM (Ed.): High Polymers, Vol. **18**: Copolymerization, Interscience Publ., New York 1964, S. 73.

⁶⁾ L. J. YOUNG in J. BRANDRUP und E. H. IMMERGUT, Polymer Handbook, Interscience Publ., New York 1966, S. II-355, 359.

⁷⁾ H. LÜSSI, Makromolekulare Chem. **103** (1967) 47.

⁸⁾ H. LÜSSI, Chimia [Zürich] **20** (1966) 379.