

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg, 78 Freiburg,
Stefan-Meier-Str. 31, BRD

Zur Copolymerisation von α -Methylstyrol und Butadien

III. Das NMR-Spektrum der Sequenzen mit zentraler α -Methylstyroleinheit

K. F. ELGERT, E. SEILER*), G. PUSCHENDORF und H.-J. CANTOW

(Eingegangen am 13. März 1972)

ZUSAMMENFASSUNG:

Die 220-MHz-Protonenresonanzspektren von Copolymeren aus α -Methylstyrol und Butadien werden untersucht. Die Modellsubstanzen stellt man in einer durch Lithiumbutyl initiierten Copolymerisation bei -75°C in Tetrahydrofuran dar. Das NMR-Spektrum der Phenyl- und α -Methylgruppe wird durch die Signale konfigurativer Triaden und Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit erklärt. Die chemische Verschiebung der Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit erfolgt im α -Methyl-Bereich soweit zu niedrigerem Feld, daß keine starke Überlappung mit den Signalen der konfigurativen Triaden auftritt. Im Bereich der Phenylprotonen sind konfigurative Triaden und Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit überlagert. Bei Verwendung von 3,4,5-Trideutero- α -methylstyrol ist es möglich, die Zuordnung von konfigurativen Triaden und Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit im Spektrum der *ortho*-Phenylprotonen zu treffen.

SUMMARY:

220 MHz proton resonance spectra of copolymers from α -methylstyrene and butadiene have been investigated. Model compounds have been prepared by a lithiumbutyl initiated copolymerisation in tetrahydrofurane at -75°C . The NMR spectra of the phenyl and α -methyl group are interpreted by signals from configurational and compositional triads with a central α -methylstyrene unit. The chemical shift of the triads, possessing a central α -methyl styrene unit, takes place to lower field in the α -methyl region to such an extent that no strong overlapping with the signals of the configurational triads takes place. In the region of the phenyl protons configurational and compositional triads are overlapping each other. Using 3,4,5-trideutero- α -methylstyrene it is possible to assign configurational and compositional triads in the resonance spectrum of the *ortho*-phenylprotons.

Einleitung

Die NMR-Spektren von binären statistischen Copolymeren aus α -Methylstyrol (A) und Butadien (B) zeigen im Gegensatz zu einem Blockcopolymeren, das eine einfache Superposition der Homopolymer-Spektren

*) Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik, Kunststofflabor, Ludwigshafen a. Rh.

darstellt, charakteristische Veränderungen als Funktion des Umsatzes und der Zusammensetzung der Ausgangsmischung, x_a . Das Spektrum der seitenständigen Vinylgruppe, des in den Modellcopolymeren bevorzugt in 1,2-Konfiguration verknüpften Butadiens, konnte durch Signale von Triaden und Pentaden mit zentraler Butadieneinheit erklärt werden¹⁾. Die Zuordnung gelang qualitativ und quantitativ, da im untersuchten Resonanzbereich keine störenden Signale von konfigurativen B-Sequenzen auftreten.

Die vollständige Beschreibung des NMR-Spektrums der statistischen Copolymeren umfaßt auch die Analyse der Signale, die von den A-Einheiten im Copolymeren erzeugt werden. Wie bei den Resonanzspektren von Sequenzen mit zentraler B-Einheit, muß zunächst auch bei der Deutung des Resonanzspektrums der A-Sequenzen mit dem Vorkommen von konfigurativen Sequenzen und Sequenzen mit zentraler A-Einheit gerechnet werden. Über erste Untersuchungsergebnisse an Copolymeren aus α -Methylstyrol und Butadien im Resonanzbereich der Phenyl- und α -CH₃-Protonen haben wir bereits berichtet²⁾.

Experimentelles

Die experimentellen Einzelheiten der Darstellung der Modellsubstanzen in einer durch Lithiumbutyl initiierten Copolymerisation in Tetrahydrofuran bei -75°C sind bereits beschrieben³⁾. Die Partialkonzentrationen der beiden Monomeren in der lösungsmittelfreien Ausgangsmischung werden in Mol-% A angegeben. Die Gesamtkonzentration der Monomeren betrug $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian 220 MHz-Protonenresonanzspektrometer aufgenommen und die Resonanzkurven zur Bestimmung der Einzelintensitäten in der bereits beschriebenen Weise mit dem Du-Pont-Kurvenauswerter simuliert¹⁾.

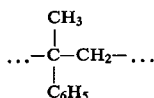
Die Vorausberechnung der Partialkonzentrationen der Sequenzen erfolgte nach einem Programm in Fortran V auf der Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Freiburg.

Ergebnisse und Diskussion

Wie bei der Untersuchung der Sequenzen mit zentraler B-Einheit wurden für die Analyse der NMR-Spektren von Sequenzen mit zentraler A-Einheit ebenfalls Modellsubstanzen in einer durch Lithiumbutyl initiierten Copolymerisation von α -Methylstyrol und Butadien bei -75°C in Tetrahydrofuran hergestellt. Die r -Parameter der Polyreaktion wurden zu

$$r_{AA} = r_{BA} = 0,025 \quad r_{BB} = 2,3 \quad r_{AB} = 3,7$$

bestimmt³⁾. Ein meßbarer „Penultimate-Effekt“ liegt bei der Verknüpfung des α -Methylstyrols nicht vor. Da die A-Einheit die Struktur



hat, stehen für die spektroskopischen Untersuchungen die Protonen der α -Methyl- und der Phenylgruppe zur Verfügung. Die β -Methylen-Protonen sollen wegen der weitgehenden Überlagerung mit den Methylenprotonenresonanzen aus den B-Sequenzen nicht berücksichtigt werden.

Einen ersten Einblick, inwieweit die Informationen über die Konfiguration und die Zusammensetzung der Sequenzen mit zentraler A-Einheit in das NMR-Spektrum weitergegeben werden, zeigt Abb. 1. Sie enthält

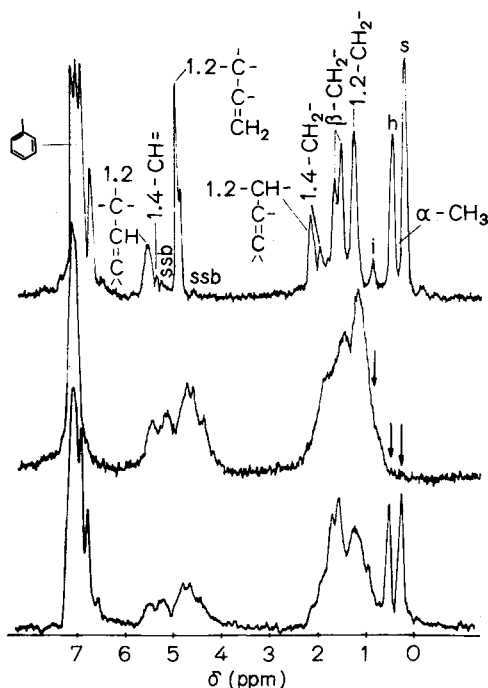


Abb. 1. 220-MHz-Protonenresonanzspektren von Copolymeren aus α -Methylstyrol und Butadien. Oben: Blockcopolymeres des Typs AB, 58 Mol-% A im Copolymeren. Mitte: Statistisches Copolymeres, 100% Butadienumsatz, 59,9 Mol-% A in der Ausgangsmischung der Monomeren. Unten: Statistisches Copolymeres wie oben, 100% Gesamtumsatz. Lösungsmittel: Hexachlorbutadien. Temperatur: 150°C

untereinander die Spektren von 3 Copolymeren. Das obere gehört zu einem Blockcopolymeren des Typs AB. Es stellt eine einfache Superposition der Homopolymerspektren dar. Mit steigendem Feld, d. h. von links nach rechts, folgen die Resonanzbereiche der Phenyl-, Vinyl-, Methylen- und α -Methylprotonen. Für die Analyse der Sequenzen mit

zentraler A-Einheit stehen somit die Resonanzbereiche der Phenylprotonen von 6–8 ppm und der α -Methyl-Protonen von 0–1 ppm zur Verfügung. Mit dem Auftreten von Resonanzsignalen in diesen beiden Bereichen des Spektrums des Blockcopolymeren sind die Signale von konfigurativen A-Sequenzen in statistischen Copolymeren lokalisiert. Bei einem Vergleich mit den Spektren der Copolymeren (Abb. 1, Mitte und unten) fallen die signifikanten Änderungen im Bereich der Phenyl- und α -Methyl-Protonen auf. Diese beiden Copolymerproben unterscheiden sich bei gleicher Zusammensetzung der Ausgangsmischung nur im Umsatz. Unter Berücksichtigung der r -Parameter können die umsatzabhängigen Veränderungen in den Copolymerspektren daher als Folge der unterschiedlichen Länge der A-Sequenzen interpretiert werden. Die extrem unterschiedlichen r -Parameter beschreiben eine Polyreaktion, in der α -Methylstyrol bei niedrigen Umsätzen nur in Sequenzlängen von 1 bzw. 2 A-Einheiten in das Copolymere eingebaut wird. Im Spektrum eines Copolymeren von niedrigem Umsatz wie in Abb. 1, Mitte, fehlen deshalb alle Signale der langen, konfigurativen Sequenzen. Bei gegebener Zusammensetzung der Ausgangsmischung können bei diesem Umsatz A-Einheiten nur in Triaden der Form AAB und BAB vorkommen. Im Hinblick auf die Resonanzposition dieser Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit unterscheidet sich der Resonanzbereich der Phenylprotonen zwischen 6–8 ppm von dem der α -Methyl-Protonen zwischen 0–1 ppm. Treten in den Copolymeren nur Triaden mit zentraler A-Einheit auf, so beobachtet man im Resonanzbereich der α -Methyl-Gruppe keine Signale mehr. Im Resonanzbereich der Phenylprotonen tritt dagegen, wenn auch zunächst noch sehr schlecht aufgelöst, ein Signal auf. Die chemische Verschiebung von Triaden mit zentraler A-Einheit der α -Methyl-Gruppe erfolgt so weit zu niedrigerem Feld, daß sie nicht mehr im Resonanzbereich der konfigurativen Triaden liegen. Eine isolierte Analyse beider Resonanzbereiche ist daher möglich. Im Bereich der Phenylprotonen sind dagegen von vorneherein Überlagerungen der Signale von konfigurativen Sequenzen und Sequenzen, die beide Monomereinheiten enthalten, zu erwarten.

Verarmt das Monomerengemisch mit fortschreitendem Umsatz der Polyreaktion an Butadien, so können nach dessen vollständigem Verbrauch nur noch lange A-Sequenzen gebildet werden. Das untere Spektrum in Abb. 1 zeigt nun zusätzlich die Signale für die langen A-Sequenzen im Phenyl- und α -Methyl-Bereich, wie es am Beispiel des Blockcopolymeren in Abb. 1, oben, bereits diskutiert wurde. Die drei Signale im α -Methyl-Bereich können in Analogie zum Homopolymeren mit steigen-

dem Feld der *iso*-, *hetero*- und *syndiotaktischen* Triade zugeordnet werden^{4,5}). Eine Verschiebung der Resonanzpositionen erfolgt im Copolymeren nicht, so daß die Signale der isotaktischen bei 0,93 ppm, der heterotaktischen bei 0,45 ppm und der syndiotaktischen Triade bei 0,17 ppm zur Berechnung der Taktizität, d. h. der Verknüpfungswahrscheinlichkeiten für syndiotaktische und isotaktische Konfigurationen, benutzt werden können. Eine quantitative Analyse dieser Spektren als Funktion von x_a und dem Umsatz konnte noch nicht abgeschlossen werden, da zusätzlich eine Abhängigkeit von der Monomerkonzentration zu erwarten ist, wie die Untersuchungen an Homopolymeren gezeigt haben⁶).

Mit der Bestimmung der Partialkonzentrationen der *iso*-, *hetero*- und *syndiotaktischen* Triade wird nicht der gesamte Anteil an α -Methylstyrol im Copolymeren erfaßt, da stets ein Teil des vorhandenen Monomeren in Triaden mit zentraler A-Einheit eingebaut wird. Eine Zuordnung dieser Triaden der α -Methyl-Gruppe, die im Bereich zwischen 1 bis 2 ppm zu erwarten sind, wurde wegen der Überlagerung mit den Signalen der β -Methylen-Protonen der A-Einheiten und den Methylen-Protonen der B-Einheiten noch nicht vorgenommen, da der hierfür notwendige Proben-satz von Copolymeren aus β,β -Dideutero- α -methylstyrol und Perdeuterobutadien erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung stehen wird.

Die Trennung der Resonanzbereiche der konfigurativen A-Triaden und der Triaden mit zentraler A-Einheit im α -Methyl-Bereich erlaubt aber, einen quantitativen Zusammenhang zwischen den *r*-Parametern und den Partialkonzentrationen der Triaden mit zentraler A-Einheit anzugeben. Berücksichtigt man, daß die Fläche unter der Resonanzkurve der Konzentration der jeweils betrachteten Protonenart proportional ist, so stellt die Fläche, F_a , unter der Resonanzkurve im Phenylbereich wegen der Überlagerung konfigurativer und Triaden mit zentraler A-Einheit die Partialkonzentration aller A-Einheiten im Copolymeren dar. Im Bereich der α -Methyl-Gruppe zwischen 0 und 1 ppm werden dagegen mit der Fläche, F_c , nur die A-Einheiten erfaßt, die Bestandteil der AAA-Triaden sind. Berücksichtigt man weiterhin, daß im Phenylbereich 5 Protonen, im α -Methyl-Bereich jedoch nur 3 Protonen pro A-Einheit zur Resonanz kommen, so können mit der Beziehung

$$\frac{(3 \cdot F_a - 5 \cdot F_c)}{3 \cdot F_a} = [AAB] + [BAB] = 100 - [AAA]$$

die Partialkonzentrationen der konfigurativen A-Triade, $[AAA]$, oder die Summe der Partialkonzentrationen der Triaden, $[AAB] + [BAB]$, im Copolymeren berechnet werden. Welcher quantitative Verlauf dabei als

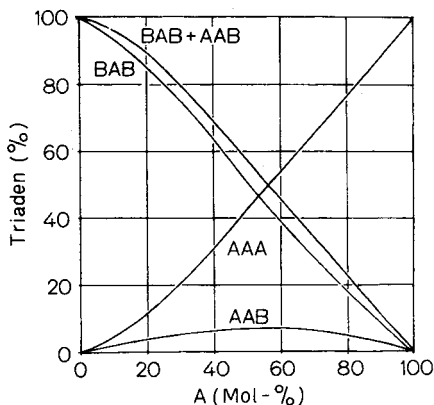


Abb. 2

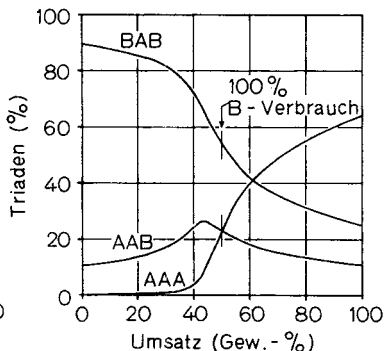


Abb. 3

Abb. 2. Berechneter Konzentrationsverlauf der Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit als Funktion der Zusammensetzung der Ausgangsmischung der Monomeren bei 100% Umsatz. Die r -Parameter sind: $r_{AA} = r_{BA} = 0,025$ $r_{BB} = 2,3$ $r_{AB} = 3,7$

Abb. 3. Berechneter Konzentrationsverlauf der Triaden mit zentraler α -Methylstyroleinheit als Funktion des Umsatzes bei 70 Mol-% A in der Ausgangsmischung der Monomeren. Es gelten die r -Parameter der Abb. 2

Funktion von x_a und dem Umsatz zu erwarten ist, zeigen die Abb. 2 und 3. Diese Funktionen wurden unter Verwendung der genannten r -Parameter durch numerische Integration der Copolymerisationsgleichung mit einem Programm nach HARWOOD⁷⁾ berechnet. Diese Rechnungen zeigen, daß durch Variation von x_a nur Proben mit Partialkonzentrationen der Triade AAB von weniger als 10% herzustellen sind. Die

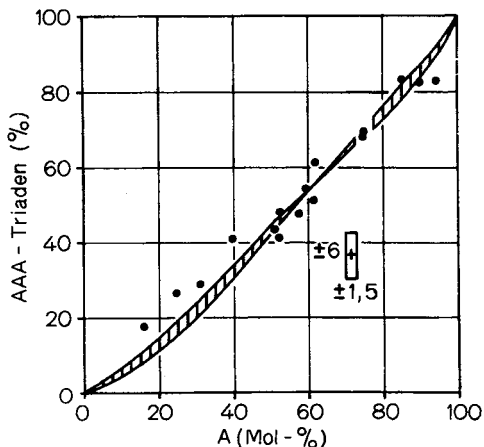


Abb. 4. Vergleich berechneter und gemessener Konzentrationen konfigurativer Triaden als Funktion von x_a bei 100% Umsatz. Das schraffierte Gebiet bezeichnet den fehlerbedingten Streubereich der Messungen. $r_A = 0,025 \pm 0,007$

Partialkonzentrationen der Triaden AAA und BAB durchlaufen den maximalen Konzentrationsbereich von 0 bis 100 %. Ein Vergleich berechneter und gemessener Konzentrationen der Triade AAA als Funktion von x_a zeigt Abb. 4. Für x_a -Werte > 50 % ist die Übereinstimmung befriedigend. Bei niedrigeren Werten für x_a liegen die gemessenen Punkte außerhalb einer Fehlergrenze von ± 6 % bei der Bestimmung der Partialkonzentration und *ca.* $\pm 1,5$ % bei der Bestimmung von x_a . Die systematische Abweichung kann in der Hauptsache auf eine teilweise Beeinflussung durch die Signale der Triaden AAB und BAB zurückgeführt werden. Bei niedrigen Werten für x_A sind die Konzentrationen und damit die Signale der Triaden AAB und BAB groß. Sie erzeugen eine starke Verbreiterung des Bandenfußes, der im Bereich der isotaktischen Triade liegt. Eine quantitative Berücksichtigung dieser Störung kann erst nach Zuordnung der Triaden mit zentraler A-Einheit der α -Methyl-Gruppe erfolgen.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Partialkonzentrationen der Triaden AAA als Funktion des Umsatzes zeigt Abb. 5 an zwei Beispielen. Zwar tritt auch hier bei niedrigen Umsätzen ein geringer Meßfehler auf, aber die Punkte liegen insgesamt besser in dem

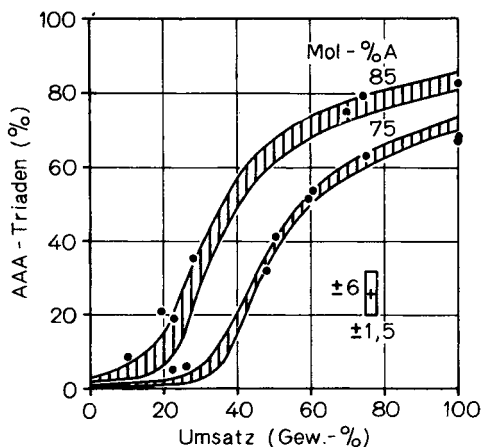


Abb. 5. Vergleich berechneter und gemessener Konzentrationen der konfigurativen Triaden als Funktion des Umsatzes bei 75 und 85 Mol-% A in der Ausgangsmischung der Monomeren. ||||

$$r_A = 0,025 \pm 0,007$$

Bereich, der durch einen Fehler von 0,007 bei der Bestimmung des r -Parameters $r_A = 0,025$ gegeben ist. Abb. 5 zeigt deutlich, daß die Kurven bei 100 % Umsatz nicht den Wert 100 % AAA-Triaden erreichen, denn ein Teil des α -Methylstyrols in der Ausgangsmischung wird stets zum Aufbau der Triaden AAB und BAB herangezogen. Dabei verdeutlichen die Kurven in Abb. 3 und 5, daß bei endlicher Butadienkonzentration bevorzugt die Triaden BAA und BAB gebildet werden. Erst nach vollständigem

Verbrauch des Butadiens setzt das Wachstum langer A-Blöcke ein. Gleichzeitig müssen auch die Konzentrationen der konfigurativen Triaden ansteigen.

Für die Zuordnung der Signale im Resonanzbereich der Phenylprotonen sollten sich, wie Abb. 3 zeigt, besonders Proben, die bei verschiedenem Umsatz gewonnen wurden, eignen, da in ihnen relativ große und charakteristische Veränderungen in den Partialkonzentrationen der Triaden zu erwarten sind. Abb. 6 zeigt am Beispiel von 4 Proben mit unterschiedlichem Umsatz die auftretenden Veränderungen. Erste Versuche zeigten²⁾,

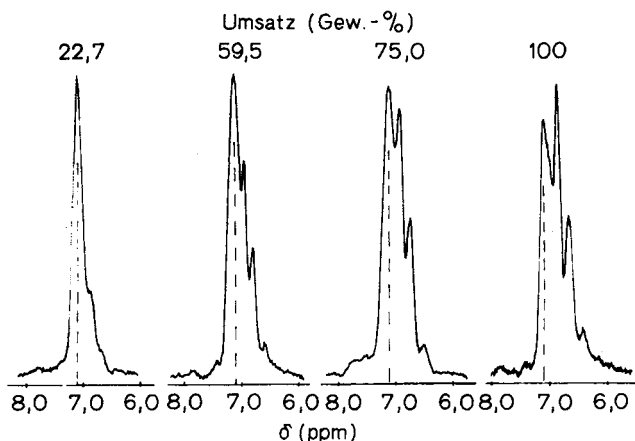


Abb. 6. Resonanzspektrum der Phenylprotonen als Funktion des Umsatzes bei 75 Mol-% A in der Ausgangsmischung der Monomeren. Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff. Temperatur: 75°C

daß eine Analyse des Resonanzspektrums wegen der Überlagerung der Signale von *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen schwierig sein würde. Auch an den Proben der Abb. 6 erwies es sich zunächst als unmöglich, eine Unterscheidung zwischen Signalen von konfigurativen Triaden und den Triaden AAB und BAB zu treffen. So führt es u. a. zu keinem Ergebnis, das Resonanzspektrum etwa als aus 4 Einzelresonanzen bestehend zu diskutieren. Versucht man probeweise, das Signal bei 7,1 ppm als die Resonanz kurzer A-Sequenzen, AAB und BAB, zu diskutieren, so müßte zuerst gefordert werden, daß sich die Intensität dieses Signals nach vollständigem Umsatz des Butadiens nicht mehr ändert. Tatsächlich wächst die Intensität durch Überlagerung mit Signalen von konfigurativen Triaden weiter an. Eine Vereinfachung des Spektrums durch Beseitigung aller Signale der *meta*- und *para*-Protonen ist daher erforderlich und kann auf dem Wege der partiellen Deuterierung erreicht werden.

Mit der Synthese des 3,4,5-Trideutero- α -methylstyrols und der Zuordnung des Resonanzspektrums der *ortho*-Phenylprotonen zur *iso*-, *hetero*- und *syndiotaktischen* Triade⁸⁾ eröffnete sich ein Weg, der zu einer Zuordnung des nunmehr stark vereinfachten Phenylprotonenspektrums der Copolymeren führen sollte. Mit welchem Erfolg diese Vereinfachung des Spektrums durch Ersatz des α -Methylstyrols durch das partiell deutierte Monomere erreicht werden kann, zeigen die beiden Spektren in Abb. 7 sehr deutlich.

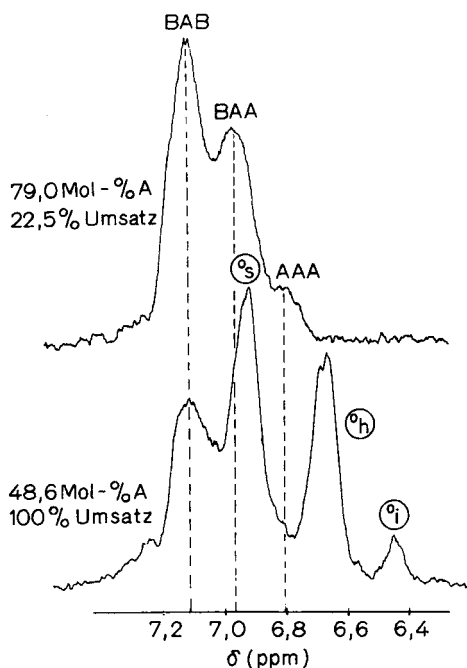


Abb. 7. Resonanzspektrum der Phenylprotonen in Copolymeren aus 3,4,5-Trideutero- α -methylstyrol und Butadien. Oben: 79 Mol-% A in der Ausgangsmischung der Monomeren, 22,5 % Umsatz. Unten: 48,6 Mol-% A in der Ausgangsmischung der Monomeren, 100 % Umsatz. Lösungsmittel: Hexachlorbutadien. Temperatur: 150°C

Entsprechend den Vorausberechnungen der Partialkonzentrationen der Triaden als Funktion der Zusammensetzung der Ausgangsmischung und des Umsatzes gemäß Abb. 2 und 3 wurde die Copolymerisation der beiden Proben so gelenkt, daß eine Probe ausschließlich mit den Triaden AAB und BAB und eine Probe mit nahezu gleicher Konzentration an konfigurativen Triaden und Triaden mit zentraler A-Einheit entstehen sollte. Das obere Spektrum in Abb. 7 charakterisiert den Grenzfall eines Copolymeren, bestehend aus den Sequenzen AAB und BAB. Das untere Spektrum in Abb. 7 gehört zu einem Copolymeren nach vollständigem Umsatz beider Monomeren. Es enthält daher beide Typen der A-Sequenzen.

Auf dem Wege des Konzentrationsvergleiches berechneter und gemessener Intensitäten lassen sich in Abb. 7, oben, die Triaden AAB und BAB zuordnen. Im unteren Spektrum treten zusätzlich die Resonanzsignale der konfigurativen Triaden dort auf, wo sie auch im Phenylprotonenspektrum des Homopolymers gefunden und zugeordnet wurden. Tab. 1 enthält die chemischen Verschiebungen aller bisher gefundenen und zugeordneten Resonanzsignale.

Tab. 1. Chemische Verschiebung (ppm) im Resonanzbereich der *ortho*-Phenylprotonen

| Konfigurative Triaden | Chemische Verschiebung (ppm) | Triaden mit zentraler A-Einheit | Chemische Verschiebung (ppm) |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Syndiotaktisch | 6,94 | (AAA) | 6,81 |
| Heterotaktisch | 6,67 | BAA | 6,96 |
| Isotaktisch | 6,42 | BAB | 7,12 |

Die chemische Verschiebung der Triaden erfolgt mit abnehmender Zahl der A-Einheiten in der Triade zu niedrigerem Feld. Das Auflösungsvermögen des Spektrometers läßt eine Feinstruktur der Signale der Triaden erkennen. Diese Aufspaltung ist auf Sequenzen von 5 Monomereinheiten zurückzuführen. Wenn auch die Pentadenzuordnung in den Signalen der konfigurativen Triaden in Analogie zum Homopolymerspektrum zu treffen wäre, so reicht die Auflösung des Gerätes dennoch nicht mehr hin, auf dem Wege der Kurvensimulation befriedigende Meßergebnisse zu erhalten.

Einer besonderen Diskussion bedarf die Zuordnung des Signales bei 6,8 ppm, das zunächst einer Triade AAA zugeordnet wurde. An dieser Stelle sollte eigentlich kein Signal auftreten, wenn man unterstellt, daß mit der Abfolge von 3 A-Einheiten das charakteristische Triadenspektrum entsteht. Die Existenz eines Signales an dieser Stelle im Spektrum läßt die Deutung als Pentade BAAAA, als Pentade BAAAB oder als einer Mischung aus beiden Pentaden zu. Die Nachweisgrenze für die Pentade AAAAA wird nicht erreicht, da ihre Teilfläche unter dem Resonanzsignal bei den angegebenen Polymerisationsbedingungen nur 0,1 % beträgt. Eine Stütze für diese Deutung erhielten wir aus noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen an oligomeren Poly- α -methylstyrolen. Sie zeigten, daß für die Entstehung des Triadenspektrums die Abfolge von mindestens 4–5 Monomereinheiten erforderlich ist. Eine Klärung dieser Frage könnte auch zur Deutung der in Abb. 4 und 5 auftretenden Abweichungen vom berechneten Konzentrationsverlauf herangezogen werden.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für eine wirkungsvolle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

Herrn Prof. Dr. HUMMEL, Köln, danken wir für die Benutzung seines Kurvenauswertegerätes.

Frau M. SEITER danken wir für die Hilfe bei der Messung der NMR-Spektren.

- 1) K.-F. ELGERT, E. SEILER, G. PUSCHENDORF und H.-J. CANTOW, Makromol. Chem. **165** (1973) 245.
- 2) H.-J. CANTOW, K.-F. ELGERT, E. SEILER und E. FRIEBOLIN, NMR-Basic Principles and Progress, Springer, Berlin 1971, Bd. 4, S. 21.
- 3) K.-F. ELGERT und E. SEILER, Angew. Makromol. Chem., in Vorbereitung.
- 4) S. BROWNSTEIN, S. BYWATER und D. J. WORSFOLD, Makromol. Chem. **48** (1961) 127.
- 5) K. FUJII, D. J. WORSFOLD und S. BYWATER, Makromol. Chem. **117** (1968) 275.
- 6) K.-F. ELGERT und E. SEILER, Makromol. Chem. **145** (1971) 95.
- 7) H. J. HARWOOD, J. Polymer Sci. C **25** (1968) 37.
- 8) K.-F. ELGERT, E. SEILER, G. PUSCHENDORF, W. ZIEMANN und H.-J. CANTOW, Makromol. Chem. **144** (1971) 73.