

Polymer-Institut der Chemisch-technologischen Hochschule,  
16628 Prag 6, Suchbátarova 1905, ČSSR und  
Institut für Makromolekulare Chemie der Akademie der Wissenschaften,  
16206 Prag 6, Heyrovského nám. 1, ČSSR

## **Die radikalische Copolymerisation in 3-Stellung substituierter Acryl- und Methacrylaldehyde mit Styrol**

František Švec, Milan Houska, Marie Myslivcová und Jaroslav Kálal

(Eingangsdatum: 20. März 1975\*)

### **ZUSAMMENFASSUNG:**

Die radikalische Copolymerisation von Styrol (S) mit Crotonaldehyd (3-Methylacrylaldehyd) (**1a**), Zimtaldehyd (**1b**), 2-Methyl-3-phenylacrylaldehyd (**1c**), 3-(2-Furyl)acrylaldehyd (**1d**) und 3-(2-Furyl)-2-methylacrylaldehyd (**1e**) wurde untersucht. Dabei wurden die Copolymerisationsparameter für die Monomerenpaare ( $r_{1a}=0,45$ ,  $r_s=15,5$ ;  $r_{1b}=0,95$ ,  $r_s=2,9$ ;  $r_{1c}=0,04$ ,  $r_s=13,0$ ) bestimmt.

Die substituierten Aldehyde vermindern die Polymerisationsgeschwindigkeit durch sterische Hinderung und Übertragungsreaktionen, selbst bei geringen Konzentrationen an Furylderivaten im Monomergemisch. Die Copolymerisation der Aldehyd-Monomere verläuft wie bei anderen Vinylmonomeren, nur bei **1e** wurde eine andere Art der Polyreaktion beobachtet. Dort findet man im Copolymer konjugierte C=O und C=C Bindungen. Die Struktur der Copolymeren wird auch durch die bekannten Cyclisierungsreaktionen von Aldehydgruppen zu Pyranringen kompliziert. Es wurde gefunden, daß der Reaktionsverlauf der Cyclisierung nach IR-Messungen in Übereinstimmung mit den statistischen Voraussagen der Sequenzlängen-Verteilung von Copolymeren ist.

### **SUMMARY:**

Radical copolymerization of styrene (S) with crotonaldehyde (3-methylacrylaldehyde) (**1a**), cinnamaldehyde (**1b**), 2-methyl-3-phenylacrylaldehyde (**1c**), 3-(2-furyl)acrylaldehyde (**1d**), and 3-(2-furyl)-2-methylacrylaldehyde (**1e**) was studied. Monomer reactivity ratios ( $r_{1a}=0,45$ ,  $r_s=15,5$ ;  $r_{1b}=0,95$ ,  $r_s=2,9$ ;  $r_{1c}=0,04$ ,  $r_s=13,0$ ) were estimated. It was found that the polymerization of the substituted aldehydes is influenced by steric hindrance and by transfer reactions, and the polymerization rate decreases even at low concentrations of furyl derivatives in the monomer feed. The aldehyde monomers undergo copolymerization as other vinylic monomers except **1e**. In the copolymer of **1e** with styrene conjugate double bonds (C=O and C=C) were found. The structure of the copolymers is further

\*) Revidiertes Manuskript vom 12. November 1975.

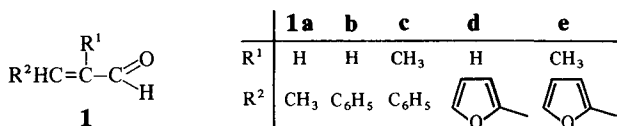
complicated owing to a possibility of forming pyrane rings arising from neighbouring aldehyde units by cyclisation. The IR data are in good agreement with the statistical assumptions on the sequence length distribution of the monomeric units.

### Allgemeiner Teil

Polymere mit Aldehydgruppen in Seitenketten sind im Hinblick auf die hohe Reaktivität der Carbonylgruppe, besonders gegen Aminogruppen, sehr interessant. So kann man an diese Polymere Substanzen biologischen Ursprungs wie z. B. Enzyme, Polypeptide etc. sowie Arzneimittel usw. anknüpfen. In vernetzter Form kann das Polymer auch als feste reaktive Matrix dienen.

Die radikalische Copolymerisation in 2-Stellung substituierter Acrylaldehyde<sup>1-9)</sup>, die Reaktion der Copolymere mit Aminen und die Einflüsse des Substituenten am C<sup>2</sup> auf Struktur und Reaktivität<sup>10-12)</sup> sind oft beschrieben worden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der nur z. T. bekannten Copolymerisation von substituierten Acrylaldehyden mit Styrol sowie mit der Struktur der Copolymere. Die angewandten Aldehyde sind Crotonaldehyd (3-Methylacrylaldehyd) (**1a**), Zimtaldehyd (**1b**), 2-Methyl-3-phenylacrylaldehyd (**1c**), 3-(2-Furyl)acrylaldehyd (**1d**), 3-(2-Furyl)-2-methylacrylaldehyd (**1e**).



Die bekannten Arbeiten über die Copolymerisation ungesättigter, in 3-Stellung substituierter Aldehyde widmen sich meistens dem Aldehyd **1a**<sup>13-16)</sup>. Die radikalische Copolymerisation von **1a** mit Styrol wurde nur unter extremen Temperatur- und Druckbedingungen durchgeführt<sup>17)</sup>. Die entstehenden Produkte sind zumeist von oligomerem Charakter, dank der Übertragungsreaktion des Monomeren. Aus der Patentliteratur sind auch ionische Polymerisationen und Polykondensationen von **1a** bekannt.

Zu einem hochmolekularen Produkt führt die durch das Radikalanion von Natriumdihydronaphthylid initiierte Polymerisation von **1b**. Die Frage des Mechanismus ist aber noch nicht eindeutig geklärt. Einige Autoren setzen voraus, daß das Radikalanion rekombiniert und das Kettenwachstum ionisch abläuft<sup>18,19)</sup>, während andere vermuten, daß das Kettenwachstum radikalischer Natur ist. Manche Patente beschreiben die Copolymerisation von **1b**

mit z. B. Butadien, 2-Alkenylestern, Olefinen usw. Außerdem sind auch die Polykondensation und die durch UV- oder  $\gamma$ -Strahlung initiierte Polymerisation von **1b** in Patenten geschützt.

### Ergebnisse und Diskussion

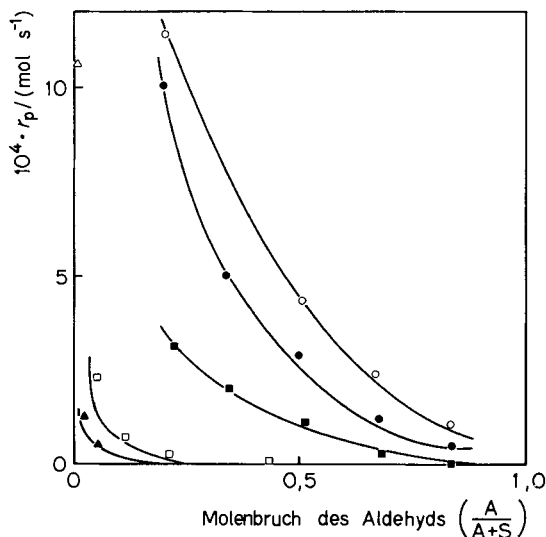
Die Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation von Styrol mit **1a**, **1b** und **1c** wurden nach der Methode von Joshi und Joshi<sup>20)</sup> aus der Zusammensetzung der Copolymeren bei niedrigem Umsatz (höchstens 4%) bestimmt (Tab. 1).

Tab. 1. Copolymerisationsparameter für die Monomerpaaire Aldehyd (A) + Styrol (S)

| Aldehyd   | $r_A$           | $r_S$           | $Q_a$ | $e_A$ |
|-----------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| <b>1a</b> | $0,45 \pm 0,16$ | $15,5 \pm 0,22$ | 0,021 | 0,58  |
| <b>1b</b> | $0,95 \pm 0,12$ | $2,9 \pm 0,71$  | —     | —     |
| <b>1c</b> | $0,04 \pm 0,02$ | $13,0 \pm 0,92$ | —     | —     |

Alle untersuchten Aldehyde beeinflussen stark die Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zur Homopolymerisation von Styrol (Abb. 1).

Abb. 1. Abhängigkeit der Copolymerisationsgeschwindigkeit ( $r_p$ ) von der Zusammensetzung des Monomergemisches (A = Aldehyd, S = Styrol). (○): **1a** + Styrol; (●): **1c** + Styrol; (■): **1b** + Styrol; (▲): **1d** + Styrol; (□): **1e** + Styrol; (△): Styrol. Anfangs-Molenbruch des Initiators  $I_0 = 0,1 \cdot 10^{-2}$ ; Temp.: 60°C ( $r_p$  für die Derivate **1d** und **1e** wurde auf  $I_0 = 0,1 \cdot 10^{-2}$  nach der Gl.  $r_p = I_0^{0,5}$  umgerechnet)



Im Falle von **1a** und **1c** sinkt die Geschwindigkeit deutlicher, wenn der Molenbruch des Aldehydes im Monomergemisch 0,25 bzw. 0,20 überschreitet. Dagegen ist die Polymerisationsverzögerung bei **1d** und bei **1e** so beträchtlich, daß die Polymerisation bei einem Molenbruch des Aldehydes von 0,20 bzw. 0,40 nicht mehr abläuft. Deshalb stehen ausreichende Angaben für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter nicht zur Verfügung.

Die Abnahme der Viskositätszahl der Copolymere (Tab. 2), d. h. die Senkung des Molekulargewichtes bei steigender Aldehydkonzentration, entspricht der Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit. Sie kann teils durch die sterische Hinderung teils als Folge der Übertragungsreaktionen zum Aldehyd erklärt werden. Die höhere Geschwindigkeit bei Methacryl-Derivaten können wir nicht aufgrund bestehender Experimente eindeutig interpretieren (bis jetzt liegen Angaben über Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen nicht vor).

Tab. 2. Viskositätszahl der Copolymere von Aldehyden mit Styrol (S), gemessen in Benzollösung. Temp.:  $30 \pm 0,01^\circ\text{C}$  (Viskosimeter nach Ubbelohde)

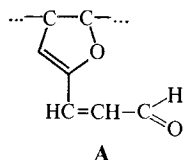
| Copolymer     | 100 $\times$ Molenbruch des Aldehyds<br>im Copolymer | $[\eta]/(\text{dl g}^{-1})$ |
|---------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Polystyrol    | 0                                                    | 0,900 <sup>a)</sup>         |
| <b>1a</b> + S | 1,8                                                  | 0,524                       |
| <b>1b</b> + S | 11,1                                                 | 0,335                       |
| <b>1c</b> + S | 5,0                                                  | 0,391                       |
| <b>1d</b> + S | 9,9                                                  | 0,023                       |
| <b>1e</b> + S | 9,4                                                  | 0,096                       |

<sup>a)</sup> Entspricht  $\bar{M} = 235000$ .

Die  $Q$ - $e$  Werte für **1a** (Tab. 1) sind grundsätzlich gleich den veröffentlichten<sup>14–16, 21)</sup>. Bei stark sterisch gehinderten Systemen ist aber die Anwendung der Theorie nach Alfrey-Price nicht korrekt. Die sterische Hinderung steigt in der Reihe **1a**, **1b**, **1c**, so daß sie bei **1c** zu einem niedrigen Copolymerisationsparameter ( $r_{1c} = 0,04$ ) führt; die auf solche Weise erhaltenen  $Q$ - $e$  Werte wären sinnlos.

Bekanntlich<sup>22)</sup> nehmen bei der radikalischen Polymerisation von Acryl- und Methacrylaldehyd praktisch ausschließlich olefinische Doppelbindungen teil. Für die Copolymere von Styrol wurde diese Tatsache durch IR und NMR Spektrometrie<sup>7, 12, 23)</sup> sowie durch Massenspektroskopie von Abbauprodukten der Copolymere<sup>24)</sup> bestätigt. Das IR Spektrum der Copolymere aus **1a–d** und Styrol hat gezeigt, daß auch hier die Polymerisation über CC-Doppel-

bindungen abläuft. Im Spektrum des Copolymers aus **1e** und Styrol findet man außer der C=O Valenzschwingungsbande der Aldehyd-Seitengruppen bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  auch die intensiven Banden-Paare bei  $1690$  und  $1640\text{ cm}^{-1}$ , die der Valenzschwingung des konjugierten Systems C=C—C=O angehören. Die Intensität der Banden bleibt auch nach wiederholter Umfällung konstant, was bedeutet, daß die Polymerisation teilweise auch über den Furylring abläuft. Eine Möglichkeit ist z. B. die Polymerisation die u. a. zu den Einheiten **A** führt.



Ähnliche Strukturen sind bei den kationisch hergestellten Polymeren von 2-Alkyfuryl- und 2-Alkylenfuryl-Derivaten schon bekannt<sup>25)</sup>.

Aus der zahlreichen Literatur, die sich mit Acryl-, Methacryl- und 2-Äthylacrylaldehyd<sup>7, 12, 22, 23)</sup> sowie auch mit **1a**<sup>26)</sup> befaßt, ist bekannt, daß die benachbarten Aldehyd-Seitengruppen leicht cyclisieren. Aus Gl. (i) ersieht man, daß in Copolymeren mit Monomeren, die keine Aldehydgruppe enthalten, diese Reaktionen wegen der Isolierung der Aldehydeinheiten zwischen anderen Bausteinen unterdrückt werden können<sup>7, 12, 23, 27)</sup>.

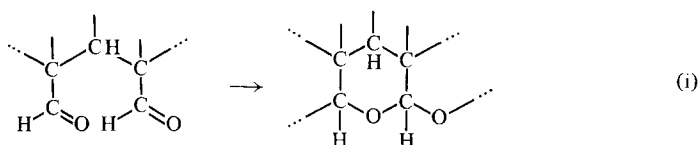


Abb. 2 zeigt, daß auch die von uns untersuchten Copolymere eine Diskrepanz zwischen Aldehydgruppen-Gehalt (IR-spektroskopisch bestimmt) und Gesamtaldehyd-Gehalt (elementaranalytisch bestimmt) aufweisen.

Da die Copolymere löslich und unvernetzt sind und unter der Voraussetzung, daß an den sekundären Reaktionen nur benachbarte Aldehydgruppen teilnehmen, sind die freien Aldehydgruppen in den Triaden aus Styrol-Aldehyd-Styrol (SAS-Triaden) vorhanden. Diese Annahme kann dann bestätigt werden, wenn die Triaden analytisch bestimmt werden können<sup>7, 8, 23)</sup>. Die Bestimmung der Gesamtkonzentration freier Aldehydgruppen ist IR-spektroskopisch möglich, und aus der Copolymerisationstatistik<sup>28)</sup> kann die Häufigkeit der Triaden SAS berechnet werden. Unter der Voraussetzung, daß die Copolymerisation genügend genau durch das „Terminalmodell“ (Markowsche

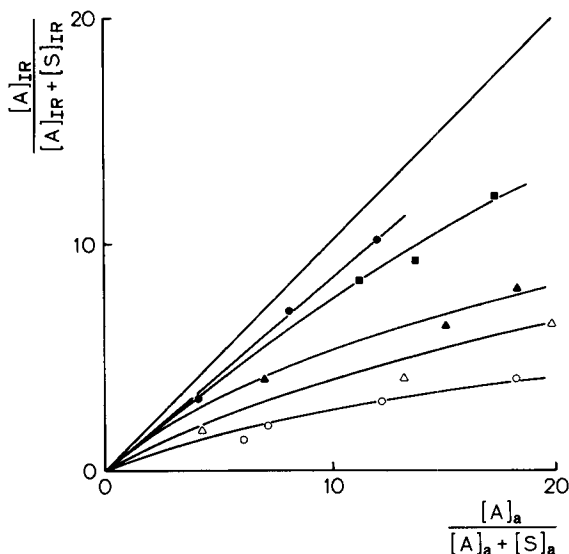


Abb. 2. Abhängigkeit der Konzentration der Einheiten mit freier Aldehydgruppe von der Zusammensetzung der Copolymeren. (●): **1c**+Styrol; (■): **1b**+Styrol; (▲): **1a**+Styrol; (△): **1d**+Styrol; (○): **1e**+Styrol.  $[A]_{IR}$  und  $[S]_{IR}$  sind die IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen des freien Aldehyds bzw. Styrols,  $[A]_a$  und  $[S]_a$  die elementaranalytisch bestimmten Konzentrationen

Statistik erster Ordnung<sup>28)</sup> beschrieben wird, ist für die Copolymere **1a–c** die obengenannte Bedingung erfüllt. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 3 für das Copolymer aus **1b** und Styrol. Andererseits muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Copolymerisation von sterisch gehinderten Monomeren

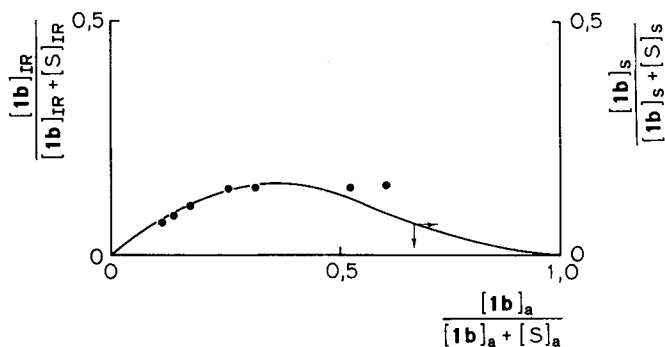


Abb. 3. Abhängigkeit der Konzentration der aus **1b** entstandenen Einheiten mit freier Aldehydgruppe des Copolymers aus **1b** und Styrol von der Zusammensetzung nach der Copolymerisationsstatistik<sup>28)</sup>. Meßpunkte (●) beziehen sich auf die linke Ordinate  $[1b]_{IR}/([1b]_{IR}+[S]_{IR})$  (IR-spektroskopisch bestimmte Konzentrationen); die ausgezogene Kurve bezieht sich auf  $[1b]_s/([1b]_s+[S]_s)$  (statistisch berechnete Konzentrationen);  $[1b]_a$ ,  $[S]_a$ : elementaranalytisch bestimmte Konzentrationen

manchmal besser durch ein erweitertes Modell der Copolymerisationsgleichung beschrieben wird<sup>28-31)</sup> (durch eine Statistik höherer Ordnung), und in diesem Fall ist eine unabhängige Bestätigung erforderlich.

Die Bestimmung von freien Aldehydgruppen durch eine polymeranaloge Umsetzung mit Hydroxylamin hängt von den Reaktionsbedingungen und vom Polymer ab<sup>12, 32)</sup>. Orientierungsversuche, die Methode bei den Copolymeren aus **1b** und aus **1d** mit Styrol anzuwenden, haben gezeigt, daß im Falle von **1b** alle freien Gruppen reagieren (im Einklang mit der IR-spektroskopischen Bestimmung), während im Falle von **1d** auch ein Teil der Gruppen, die in sekundären Strukturen maskiert sind, reagiert.

### Experimenteller Teil

Kommerzieller 3-Methylacrylaldehyd (**1a**) und Styrol wurden vom Stabilisator befreit, getrocknet und destilliert. Die anderen Aldehyde wurden wie folgt durch eine Aldolkondensation dargestellt.

*Zimtaldehyd (1b)* wurde nach dem bekannten Verfahren aus Benzaldehyd und Acetaldehyd dargestellt. Das Rohprodukt wurde getrocknet und destilliert. Analyse, Reinheitsgrad und Sdp s. Tab. 3.

*2-Methyl-3-phenylacrylaldehyd (1c)* wurde analog dargestellt. Analyse, Reinheitsgrad und Sdp s. Tab. 3.

*3-(2-Furyl)-2-methylacrylaldehyd (1e)*: Zu einer 20proz. Natriumcarbonatlösung in Wasser (30 ml) wurden bei 0°C zuerst 98 g (1 mol) Furaldehyd dann 116 g (2 mol) Propionaldehyd unter heftigem Rühren im Laufe von 5 h zugetropft. Nach weiteren 5 h wurde die Mischung mit Eisessig neutralisiert und das Produkt wie bei **1b** gewonnen.

*3-(2-Furyl)acrylaldehyd (1d)*: Bei 0°C wurde eine Emulsion von 100 g (1,1 mol) Furaldehyd in einer Lösung von Natriumhydroxid in Wasser (7,00 g; 0,175 mol in 1400 ml) unter Rühren vorbereitet. Danach wurde 8 h 66,0 g (1,5 mol) Acetaldehyd zugetropft. Bei 0°C fielen nach 1–2 h gelbe Kristalle von **1d** aus. Nach dem Ende der Zugabe von Acetaldehyd wurde noch 1/2 h gerührt, die Kristalle abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Destillation i. Vak. Schmp 51°C. Analyse, Reinheitsgrad und Sdp s. Tab. 3.

### Polymerisation

Die Polymerisation wurde in geschmolzenen Glasampullen durchgeführt. Um die Ampullen vom Luftsauerstoff zu befreien, wurde der Inhalt der Ampulle bis zum völligen Erstarren tiefgekühlt und evakuiert. Das Verfahren wurde dreimal wiederholt und schließlich wurden die Ampullen i. Vak. abgeschmolzen. Der Initiator-Molenbruch (2,2'-Azobisisobuttersäurenitril) betrug  $0,1 \cdot 10^{-2}$ ; im Falle von **1d** und **1e** aber  $3,6 \cdot 10^{-2}$ . Nach der

Tab. 3. Eigenschaften der benutzten Monomere

| Monomer   | Elementaranalyse |       |        |      | Reinheitsgrad <sup>a)</sup><br>in % | Sdp in °C<br>(kPa) |
|-----------|------------------|-------|--------|------|-------------------------------------|--------------------|
|           | C                |       | H      |      |                                     |                    |
|           | Theor.           | Gef.  | Theor. | Gef. | Theor.                              | Gef.               |
| <b>1b</b> | 81,82            | 81,96 | 6,06   | 6,09 | 12,12                               | 11,95              |
| <b>1c</b> | 82,19            | 81,63 | 6,85   | 7,16 | 10,96                               | 11,21              |
| <b>1d</b> | 68,85            | 68,87 | 4,92   | 5,02 | 26,23                               | 26,11              |
| <b>1e</b> | 70,59            | 70,54 | 5,88   | 6,03 | 23,53                               | 23,43              |
| <b>1a</b> | 68,57            | 68,85 | 8,57   | 8,92 | 22,86                               | 22,23              |
| Styrol    | —                | —     | —      | —    | —                                   | —                  |
|           |                  |       |        |      |                                     | 98,3               |
|           |                  |       |        |      |                                     | 99,2               |
|           |                  |       |        |      |                                     | > 98 <sup>bi</sup> |
|           |                  |       |        |      |                                     | 99,7               |
|           |                  |       |        |      |                                     | 99,6               |
|           |                  |       |        |      |                                     | 102 (101,3)        |
|           |                  |       |        |      |                                     | 50 (6,67)          |

<sup>a)</sup> Gaschromatographisch.<sup>b)</sup> Massenspektroskopisch.

vorgesehenen Reaktionszeit wurde das Polymer durch Fällung gereinigt und i. Vak. bei 20°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Zusammensetzung der Copolymere wurde elementaranalytisch bestimmt.

### Aldehydgruppenbestimmung

Massenanalytisch wurden die Aldehydgruppen durch eine Oximierungsreaktion bestimmt<sup>3,3)</sup> Als Reagenz diente eine Lösung von 7,0 g Hydroxylaminhydrochlorid mit 7,2 g 2,2',2''-Nitrilotriäthanol (Triäthanolamin) in 200 ml Wasser, die bis auf 1000 ml mit Äthanol verdünnt wurde; 5 ml der Reagenzlösung wurden zu einer Lösung von etwa 50 mg Polymer in Benzol (10 ml) gegeben und die Mischung 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Kühler wurde mit 25 ml Äthanol gespült und Überschuß an freier Base mit 0,02 M HCl in Äthanol titriert. Die Äquivalenz wurde potentiometrisch mit Hilfe einer Kalomel- und Glaselektrode bestimmt. Parallel wurde ein Blindversuch mit Polystyrol durchgeführt.

Durch IR Spektroskopie wurde die Konzentration der freien Aldehydgruppen aus der C=O Valenzschwingungs-Bande bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die Absorption wurde im Tetrachlormethan mit Kompensation durch Styrollösung gemessen. Die wahrscheinlichste Bandenlage von  $\nu(\text{C=O})$  wurde bei der Untersuchung von niedermolekularen Stoffen und aus IR und NMR Vergleichstudien gefunden (die wahre integrierte Intensität war 0,730 in praktischen Einheiten)<sup>12,32,33)</sup>

- <sup>1)</sup> W. E. Smith, G. E. Ham, H. D. Anspen, S. E. Gebura, D. W. Alwani, J. Polym. Sci., Part A-1, **6**, 2001 (1968)
- <sup>2)</sup> T. Ouchi, T. Oiwa, Kogyo Kagaku Zasshi **72**, 1587 (1969)
- <sup>3)</sup> J. S. Shim, Y. S. Jun, Daehau Hwahah Howoejee **13**, 373 (1969); C. A. **73**, 88213 u (1970)
- <sup>4)</sup> G. H. Armstrong, H. J. Harwood, J. Polym. Sci., Part B, **8**, 627 (1970)
- <sup>5)</sup> Y. Kinoshita, J. Kobayashi, F. Fide, K. Nahatsika, Kobunshi Kagaku **27**, 469 (1970); C. A. **73**, 110180y (1970)
- <sup>6)</sup> J. Kálal, E. Žůrková, Chem. Prum. **22**, 344 (1972)
- <sup>7)</sup> J. Kálal, M. Houska, O. Seyček, P. Adámek, Makromol. Chem. **164**, 249 (1973)
- <sup>8)</sup> J. Kálal, M. Houska, O. Seyček, P. Adámek, IUPAC Internat. Symp. Macromol. Chem., Helsinki 1972, Preprints, vol. 3, II, 28
- <sup>9)</sup> Dissertation O. Seyček, Prag 1973
- <sup>10)</sup> J. Kálal, F. Švec, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 3947, 3954 (1971)
- <sup>11)</sup> F. Švec, J. Kálal, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 3783 (1973)
- <sup>12)</sup> Dissertation M. Houska, Prag 1973
- <sup>13)</sup> T. Imoto, Y. Ogo, T. Mitani, Kogyo Kagaku Zasshi **70**, 7 (1967)
- <sup>14)</sup> S. N. Uschakov, L. B. Truchmanova, T. M. Makrelova, Vysokomol. Soedin., Ser. A, **9**, 999 (1967)
- <sup>15)</sup> P. Kiichi, T. Shoi, I. Monoru, Kogyo Kagaku Zasshi **71**, 742 (1968)

- <sup>16)</sup> M. Georgieva, V. Kabaivanov, *Angew. Makromol. Chem.* **15**, 233 (1972)
- <sup>17)</sup> T. Imoto, Y. Ogo, *Kogyo Kagaku Zasshi* **69**, 1371 (1966)
- <sup>18)</sup> M. Schwarz, *Nature* **178**, 1168 (1956)
- <sup>19)</sup> G. Stretch, G. Allen, *Polymer* **2**, 151 (1961)
- <sup>20)</sup> R. M. Joshi, S. G. Joshi, *J. Macromol. Sci. Chem.* **5**, 1329 (1971)
- <sup>21)</sup> J. Brandrup, E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience, New York 1967, S. II-343
- <sup>22)</sup> R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **17**, 62 (1955)
- <sup>23)</sup> M. Houska, J. Kálal, 4th Bratislava IUPAC-Sponsored Internat. Conference on Modified Polymers, July 1975, Preprints, vol. I., p. 29
- <sup>24)</sup> J. Kálal, M. Ryska, F. Švec, *Angew. Makromol. Chem.* **38**, 35 (1974)
- <sup>25)</sup> J. Kresta, H. K. Livingston, *J. Polym. Sci., Part B*, **8**, 795 (1970)
- <sup>26)</sup> J. N. Koral, *Makromol. Chem.* **62**, 148 (1963)
- <sup>27)</sup> R. C. Schulz, E. Kaiser, W. Kern, *Makromol. Chem.* **76**, 99 (1964)
- <sup>28)</sup> U. Johnsen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 320 (1966)
- <sup>29)</sup> G. E. Ham, "Copolymerisation", Interscience, New York 1964
- <sup>30)</sup> J. A. Howell, M. Izu, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 699 (1970)
- <sup>31)</sup> M. Izu, K. F. O'Driscoll, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 1675 (1970)
- <sup>32)</sup> M. Houska, J. Kálal, in Vorbereitung
- <sup>33)</sup> J. Kálal, F. Švec, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 3948 (1971)