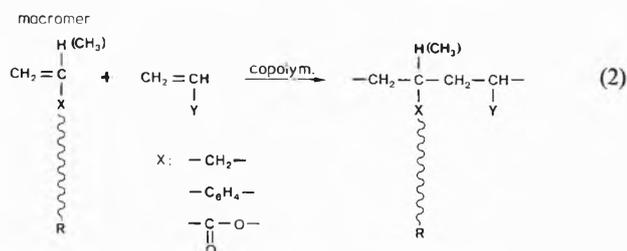


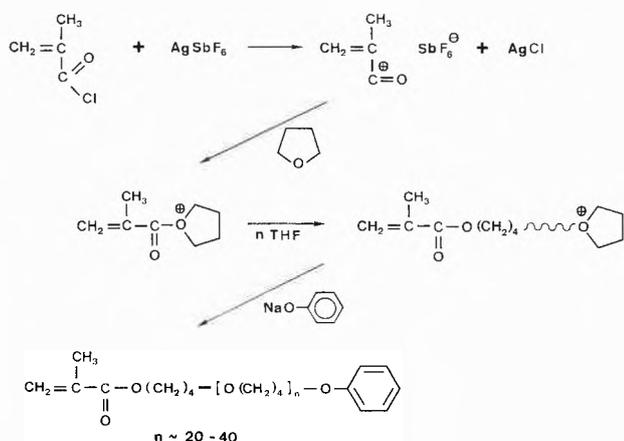
einem elektrophilen Monomeren (M_E) (z. B. Acrylsäure oder Propiolacton) (siehe Schema 1) sowie die Copolymeren aus Episulfiden und elementarem Schwefel (St. Penczek [10]) (Gleichung 1).

d) Selbstverständlich kann man auch durch Einsatz neuer Monomere bei bekannten Polyreaktionen eine grosse Vielfalt von neuen Polymeren erhalten. Von dieser Möglichkeit wird sehr häufig Gebrauch gemacht, insbesondere dann, wenn man den Makromolekülen ganz bestimmte Eigenschaften verleihen will, wie z. B. Fähigkeit zur Komplexierung von Metallionen, gezielte Freisetzung von Pharmaka, Ausbildung von smektischen oder nematischen Phasen, photochrome oder thermochrome Übergänge usw. Aus der großen Fülle von Beispielen sei hier nur auf eine bestimmte Art von neuen Monomeren hingewiesen, die als «Makromere» bezeichnet werden. Es handelt sich dabei um Oligomere oder kurzketzige Polymere, die eine ungesättigte Endgruppe enthalten, die ihrerseits wieder zur Polymerisation befähigt ist. Die Copolymerisation einer Vinylverbindung mit einem Makromeren führt zu definiert verzweigten Makromolekülen (Gleichung 2).



Zur Synthese von Makromeren sind besonders ionische Oligomerisationen oder Polymerisationen geeignet [11, 12]. Ein Beispiel ist in Schema 2 gezeigt.

Schema 2:



e) Die chemische Modifizierung von natürlichen oder synthetischen Polymeren ist eine seit langem angewandte Methode, um Polymere mit neuen Eigenschaften zu erhalten [13]. Hierzu zählen z. B. die Gewinnung von

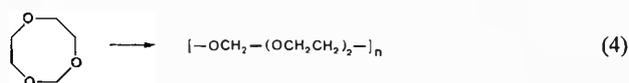
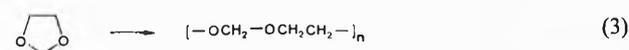
Ionenaustauscherharzen, polymeren Reagenzien [14], Enzymharzen [15], Trägern für Affinitätschromatographie, Merrifield-Synthesen [16] sowie neuerdings Polymere für Flüssigphasen-Synthesen [17]; auch die Dotierung von Polyacetylenen [18], die zu elektrisch leitenden Polymeren führt, ist hier zu nennen.

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf die Schilderung eigener Ergebnisse zu den unter d) und e) genannten Methoden. Zahlreiche weitere neue Polymere sind in den Jahresrückblicken 1980 und 1981 zu finden [19].

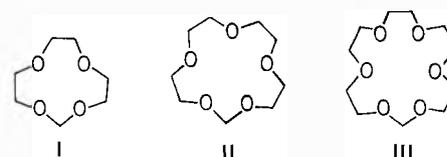
1. Ringöffnende Polymerisation von cyclischen Acetalen

Kinetik und Mechanismus der kationischen Polymerisation von 1,3-Dioxolan wurden schon ausführlich untersucht [20]. Es entsteht ein Polymeres, das aus einer regelmässigen Folge von Oxymethylen- und Oxyethylen-Einheiten aufgebaut ist (Gleichung 3).

Obwohl es durch eine Homopolymerisation gebildet wird, kann es bezüglich der Struktur als ein alternierendes 1:1-Copolymerisat aus Formaldehyd und Ethylenoxid betrachtet werden. Ferner war bekannt, dass die kationische Polymerisation von 1,3,6-Trioxacyclooctan (1,3,6-Trioxocan) ebenfalls zu einem regulären Copolymeren mit Sequenzen aus jeweils einer Oxymethylen- und zwei Oxyethylen-Einheiten führt [21].

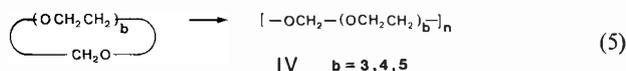


Es ergab sich daher die Frage, ob auch höhergliedrige cyclische Acetale polymerisierbar sind und ob hierbei die in den Monomeren vorgegebene Sequenz erhalten bleibt. Durch Reaktion von Paraformaldehyd mit Triäthylglykol, Tetraäthylglykol und Pentaäthylglykol wurden die entsprechenden 11-, 14- und 17-gliedrige Ringacetale I, II und III hergestellt [22]. Sie stellen eine homologe Reihe dar mit jeweils einer Oxymethylengruppe und 3, 4 oder 5 Oxyethylengruppen. Diese Monomeren können unter den üblichen Bedingungen mit kationischen Initiatoren polymerisiert werden [23, 24, 25]. Als besonders geeignet erwies sich Trifluormethansulfonsäure.



Aus 1,3,6,9-Tetraoxacycloundecan (I) erhält man z. B. farblose, wachsartige Polymere, deren Molekulargewichte je nach Versuchsbedingungen zwischen 10000 und 300000 liegen. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

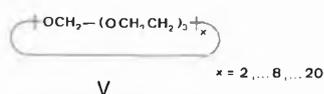
ergibt sich eindeutig, dass bei der Polymerisation weder die Bruttozusammensetzung noch die Sequenz der Bausteine verändert wurde. Demnach liegen regelmässige Copolymere vor mit einer Folge von jeweils einer Oxymethyleneinheit und drei Oxyethyleneinheiten. Ganz Analoges gilt für die beiden anderen genannten cyclischen Acetale. Die Struktur der so erhaltenen Polymeren lässt sich somit in folgender Formel IV beschreiben. Wegen



ihres regelmässigen Aufbaues handelt es sich um neue Polymere, die auf andere Weise (z. B. Copolymerisation zwischen Trioxan und Ethylenoxid oder Dioxolan) nicht erhältlich sind. Diese Polymeren sind sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch sehr gut in Wasser löslich. Sie bilden ähnlich wie Polyoxyethylen mit Jodjodkalium oder Alkalirhodaniden Additionsverbindungen.

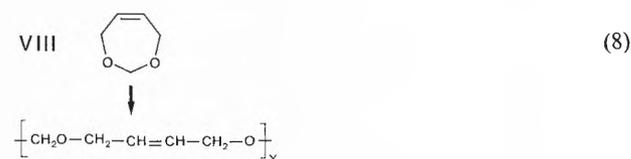
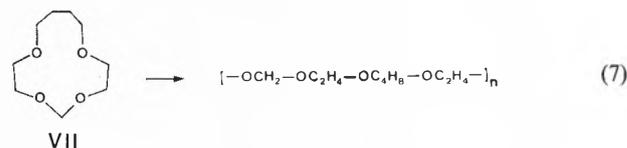
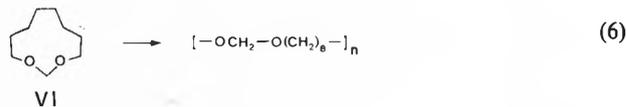
Die Glastemperaturen liegen bei etwa -60°C , die kristallinen Schmelzpunkte betragen beim Polymeren mit $b = 3$ $0-5^\circ\text{C}$, bei $b = 4$ und 5 27 bzw. 29°C .

Im Verlaufe der Polymerisation bildet sich eine homologe Reihe von cyclischen Oligomeren. Im Falle des 1,3,6,9-Tetraoxacycloundecans wurden die ersten 8 Glieder dieser Reihe in präparativem Massstab gewonnen und identifiziert [26]. Es handelt sich in der Tat um makrocyclische Etheracetale mit 22 bis 88 Ringatomen (V). Jede dieser Verbindungen ist selbst wieder polymerisierbar und bildet die gleichen Polymeren wie das Monomere selbst. Trotz der formalen Ähnlichkeit dieser Makrocyclen mit den Kronenethern sind sie zur Komplexbildung und als Phasentransferkatalysatoren ungeeignet.



Gelchromatographisch kann man cyclische Oligomere bis zum Polymerisationsgrad von etwa 20 nachweisen. Die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen der einzelnen Oligomeren entsprechen exakt der von Jacobson, Stockmayer, Flory und Semlyen abgeleiteten Gleichung [27]. Über den Bildungsmechanismus für diese Oligomeren und Polymeren wurde an anderer Stelle schon berichtet [28].

Das an den genannten 3 Monomeren gezeigte Prinzip ist variierbar. Auf entsprechende Weise wurden u. a. noch folgende cyclische Acetale hergestellt und durch ringöffnende Polymerisation die entsprechenden regulären Copolymeren erhalten: 1,3-Dioxacycloundecan (VI), 1,3,6,11-Tetraoxacyclotridecan (VII), 4H,7H-1,3-Dioxepin (VIII) [29]. Insbesondere die letztgenannte Verbindung ist bemerkenswert, da hierbei ein ungesättigtes Polyacetal entsteht.



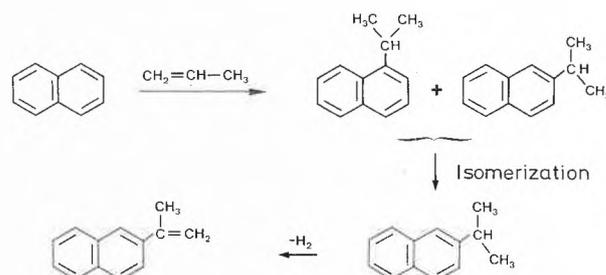
Die cis-Struktur der im Monomeren vorliegenden Doppelbindung bleibt bei der Polymerisation vollständig erhalten. Durch Addition von z. B. Wasserstoff, Brom, Sulfonylchloriden oder Jodisocyanat an die Doppelbindungen können die Polymeren chemisch modifiziert werden. Die Reaktion mit Persäuren ergibt eine neue Art von polymeren Epoxiden, die zu weiteren Additions- und Kondensationsreaktionen befähigt sind. Diesbezügliche Versuche sind noch im Gange.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl dieses ungesättigte Acetal wie auch die oben genannten untereinander oder mit Trioxan oder Dioxolan copolymerisiert werden können und somit entsprechend Punkt c) in der Einleitung Polymere mit andersartiger chemischer Zusammensetzung erhalten werden können.

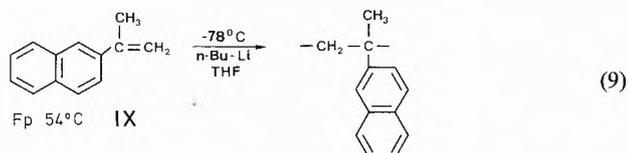
2. Anionische Polymerisation von 2-Isopropenyl-naphthalin

Die anionische Polymerisation von 2-Isopropenyl-naphthalin (IX) wurde 1963 von Hopff und Lüssi [30] im Zusammenhang mit anderen α -substituierten Vinylverbindungen beschrieben. Da dieses Monomere im Labormaßstab nicht einfach herzustellen ist, taucht es nur sehr selten in der Fachliteratur auf. Nachdem es aber seit kurzem durch ein bei der Bergbau-Forschung AG entwickeltes Verfahren gemäss Schema 3 in hoher Reinheit

Schema 3:



(Fp 54 °C) zugänglich geworden ist, haben wir uns systematisch mit der Polymerisation dieses Monomeren befasst. Mit radikalischen Initiatoren ist zwar keine Homopolymerisation möglich, jedoch entstehen unter bestimmten Bedingungen Copolymere mit z. B. Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Acrylnitril und Butylmethacrylat [31]. Mit kationischen Initiatoren entstehen nur Oligomere [32]. Am besten geeignet zur Gewinnung von Polymeren ist die mit Butyllithium in THF initiierte anionische Polymerisation [33]. Da die Ceiling-Temp. bei



etwa + 24 °C [30] liegt, arbeitet man zweckmässigerweise bei 0 °C und darunter. Bei Einhaltung entsprechender Versuchsführung verläuft die Reaktion nach Art einer «lebenden Polymerisation», d. h. ohne Abbruch, und man erhält sehr eng verteilte Polymere. Es sind farblose Pulver, die leicht löslich sind in z. B. Benzol, Toluol, Pyridin, THF und Chlorkohlenwasserstoffen; sie sind unlöslich in Alkoholen, Aceton und Methyläthylketon. Die durch Lichtstreuung und durch GPC (nach Kalibrierung mit Polystyrol) bestimmten Molekulargewichte liegen je nach Versuchsbedingungen zwischen 13 000 und 300 000; die Uneinheitlichkeiten $U = (M_w/M_n) - 1$ zwischen 0,06 und 0,2. Wie sich aus den 90 MHz ¹H-NMR-Spektren im Bereich von $\delta = 0 - 2,5$ ppm ergibt, enthalten die Polymeren mit mittleren Molekulargewichten etwa 50 % syndiotaktische Triaden; die hochmolekularen Proben sind weitgehend ataktisch.

Hervorzuheben sind die thermischen Eigenschaften. Ein Vergleich der Glastemperaturen von Polystyrol, $T_g = 90$ °C, Poly(α -methylstyrol), $T_g = 185$ °C, und Poly(β -vinylnaphthalin), $T_g = 151$ °C, liess für Poly(2-isopropenylnaphthalin) einen noch höheren Wert erwarten. Tatsächlich wurden Glastemperaturen oberhalb 200 °C gefunden; für $T_{g\infty}$ ergab sich 221 °C. Ein thermischer Abbau setzt erst oberhalb von 290 °C ein; es wird nahezu quantitativ das Monomere zurückgebildet. Das gleiche gilt auch für die Copolymeren mit Butylmethacrylat.

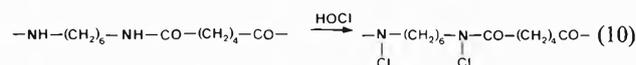
Die hohe Glastemperatur und die Möglichkeiten der lebenden Polymerisation waren der Anlass, nach den üblichen Methoden Diblock- und Triblock-Copolymere, insbesondere mit Butadien herzustellen. Man erhält thermoplastische Elastomere mit sehr guten Elastizitätseigenschaften [34]. Im Elektronenmikroskop kann man nach Kontrastierung der Butadien-Blöcke mittels Osmiumtetroxid lamellare oder zylindrische Phasentrennungen erkennen.

3. Chemische Modifizierung von Polyamiden und Polyurethanen

Die meisten Reaktionen zur Modifizierung wurden an linearen oder vernetzten Polymeren ausgeführt, deren

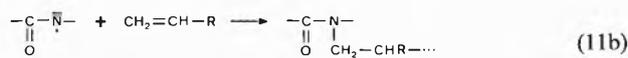
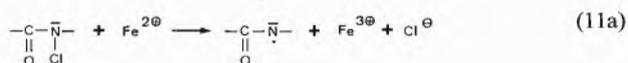
Makromoleküle aus Kohlenstoffketten bestehen. Bei Reaktionen mit Heterokettenpolymeren, wie z. B. Polyester oder Polyamiden, ist im allgemeinen auch mit einem Kettenabbau zu rechnen. Im folgenden soll über Polymere mit Amid- oder Urethangruppen berichtet werden, in denen die H-Atome am Stickstoff durch andere Gruppen ersetzt sind. Ausgangsmaterialien sind Polyamide vom AABB-Typ (z. B. Nylon 6,6, Nylon 6,10, Trogamid T), vom AB-Typ (z. B. Nylon 6, Nylon 8, Nylon 12), Polyurethane, N-monosubstituierte Polyacrylamide oder Poly-N-vinylcarbamate.

Durch Einwirkung von tert. Butylhypochlorit in Tetrachlorethan oder wässriger unterchloriger Säure erhält man die entsprechenden polymeren N-Chlor-Derivate [35] (z. B. N-Chlorpolyamid 6,6 gemäss Gleichung 10).

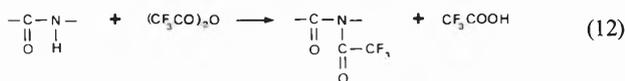


Der Gehalt an N-Chlorcarbonamidgruppen lässt sich durch die Wahl der Versuchsbedingungen variieren und kann bis 100 % der Theorie betragen, ohne dass ein merklicher Kettenabbau eintritt. Die N-Chlorpolyamide sind, ähnlich wie niedermolekulare N-Halogenamide oder -imide (wie z. B. Bromsuccinimid), starke Oxidationsmittel und eignen sich daher als polymere Reagenzien zur Oxidation von Alkoholen, Thiolen, Thioethern [36] usw. Diese Reaktionen verlaufen bei 20–40 °C nahezu quantitativ, auch dann, wenn das N-Chlorpolyamid im Reaktionsmedium unlöslich ist. Man kann es daher nach der Reaktion durch Filtration leicht abtrennen oder auch die Reaktion in einer Säulenordnung durchführen. Eine Regenerierung des Polymeren in der Säule durch Behandlung mit unterchloriger Säure ist leicht möglich.

Bei der Redox-Reaktion zwischen N-chloriertem Nylon 6,6 und Eisen-II-salzen im wässrigen Medium entstehen intermediär Radikale (Gleichung 11a); in Gegenwart von z. B. Acrylnitril erhält man Pfropfcopolymere [37] (Gleichung 11b). Auch beim Bestrahlen mit UV-Licht wird die N–Cl-Bindung homolytisch gespalten; durch Folgereaktionen wird die Amidgruppe zurückgebildet, und ausserdem tritt Vernetzung ein [38].

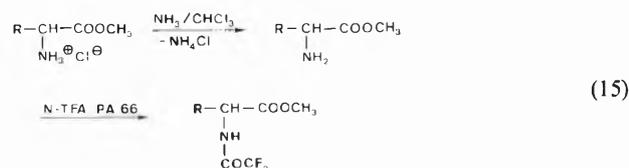
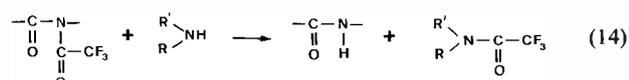
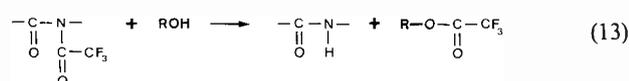


Von den obengenannten N-Acylierungs-Reaktionen ist die Trifluoracetylierung von besonderem Interesse [39]. Sie verläuft bei Einwirkung von Trifluoressigsäureanhydrid zwischen 0 und 25 °C mit meist vollständigem Umsatz und ohne Kettenabbau (Gleichung 12). Durch die Substitution der H-Atome entfällt die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Demzufolge sinken die Erweichungspunkte stark ab, die Kristallinität



verschwindet; ausserdem sind die Trifluoracetyl-Polyamide in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, in denen die Polyamide unlöslich sind, wie z. B. Chloroform, Methylenchlorid oder THF. Die für den Einsatz als Kunststoffe und Fasern wichtigen Eigenschaften der Polyamide gehen somit durch die N-Acylierung völlig verloren. Andererseits ist aber die Überführung in leicht lösliche Derivate von beträchtlichem analytischem Interesse, denn hierdurch werden die üblichen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren durch GPC, Lichtstreuung, Osmose auch auf Polyamide anwendbar [40]. Copolyamide oder Polyesteramide können nach der Trifluoracetylierung NMR-spektroskopisch bezüglich ihrer Bruttozusammensetzung und ggf. auch ihrer Sequenz analysiert werden.

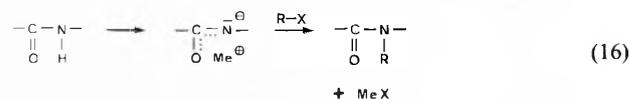
Trifluoracetyl-Polyamide, insbesondere N-Trifluoracetylpolyamid 6,6, haben sich sehr bewährt als polymere Reagenzien, da sie schon bei Zimmertemperatur in homogener Lösung, aber auch in heterogener Reaktion Alkohole, primäre, sekundäre Amine sowie Aminosäureester und Dipeptidester in die entsprechenden Trifluoressigsäureester bzw. -amide überführen [41] (Gleichungen 13–15). Der Vorteil gegenüber den üblichen nieder-



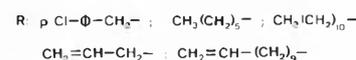
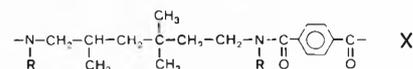
molekularen Trifluoracetylierungs-Reagenzien besteht unter anderem darin, dass keine freie Säure oder andere Nebenprodukte entstehen und dass überschüssiges polymeres Reagenz durch Filtration abgetrennt werden kann. Die trifluoracetylierten Alkohole, Amine und Aminosäureester können gaschromatographisch getrennt und identifiziert werden, wie an einem Testgemisch aus 7 Aminosäureestern gezeigt werden konnte. Racemisierung tritt hierbei nicht ein. Mit optisch aktiven N-Trifluoracetylpolyamiden sind auch enantioselektive Reaktionen möglich [42]. Schliesslich sei noch erwähnt, dass N-Trifluoracetylpolyamide als Aktivatoren bei der anionischen Lactam-Polymerisation eingesetzt werden können [43]. Sie wirken ähnlich beschleunigend wie die üblicherweise verwendeten niedermolekularen Aktivatoren (Isocyanate, Säurehalogenide oder Anhydride).

Unter bestimmten Bedingungen werden sie in die neu gebildeten Polyamidketten eingebaut, wodurch Blockcopolyamide entstehen.

Seit kurzem befassen wir uns auch mit der N-Alkylierung von Polyamiden. Hierzu werden diese zunächst in die Alkalamid-Derivate überführt [44] und anschliessend mit Alkylhalogeniden umgesetzt [45] (Gleichung 16).

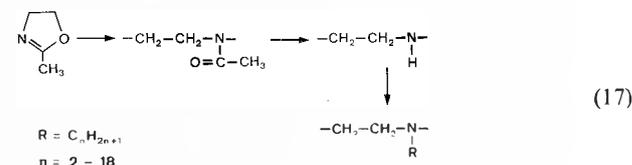


Vollständige Umsätze wurden vor allem beim Trogamid T erzielt (X). Es gelang auf diese Weise, langkettige



aliphatische Seitenketten mit bis zu 18 C-Atomen einzuführen. Wegen der einheitlichen Länge der Seitenzweige und ihrer Verknüpfungspunkte stellen diese modifizierten Polyamide besonders regelmässig gebaute Pfropfcopolymeren dar. Das Schmelzverhalten lässt auf eine Seitenkettenkristallisation schliessen. Durch die angegebene Reaktionsfolge können auch Seitenketten mit funktionellen Gruppen (z. B. C=C-Doppelbindungen) eingeführt werden, die weitere Umsetzungen an den Polyamiden ermöglichen.

Die N-Alkylierung von linearem Polyethylenimin, das, ausgehend von 2-Methyloxazolin, dargestellt wurde, führt ebenfalls zu definiert verzweigten polymeren Aminen (Gleichung 17).



Danksagung

Die hier geschilderten eigenen Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 41 sowie durch die Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung finanziell gefördert. Wir danken hierfür ebenso wie für die Überlassung von Chemikalien durch die Firmen BASF AG, Hoechst AG, Bergbau-Forschung AG.

Literatur

- 1 W. Kern: Makromol. Chem. 1, 209, 229, 249 (1948); 2, 48 (1948).
- 2 A. A. Morton: Ind. Eng. Chem. 42, 1488 (1950); Rubber Age 72, 473 (1953).
- 3 K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin: Angew. Chem. 67, 541 (1955); G. Natta, Angew. Chem. 68, 393 (1956); siehe hierzu auch L. L. Böhm: Angew. Makromol. Chem. 89, 1 (1980).

- 4 *G. Natta, G. Dall'Asta* und *G. Mazzanti*: *Angew. Chem.* 76, 765 (1964);
G. Dall'Asta: *Makromol. Chem.* 154, 1 (1972);
E. A. Ofstead und *N. Calderon*: *Makromol. Chem.* 154, 21 (1972).
- 5 *J. P. Kennedy, S. Y. Huang* und *S. C. Feinberg*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Chem. Ed.* 15, 2801, 2869 (1977); *J. P. Kennedy*: *Makromol. Chem. Suppl.* 3, 1 (1979); *Polym. J.* 12, 609 (1980); weitere neue Initiator-Systeme für kationische Polymerisationen siehe *A. Ledwith*: *Makromol. Chem. Suppl.* 3, 348 (1979).
- 6 *H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer* und *R. Woldt*: *Angew. Chem.* 92, 396 (1980).
- 7 *M. Hasegawa* und *Y. Suzuki*: *J. Polym. Sci. B5*, 813 (1967); *M. Hasegawa*: *Advan. Polym. Sci.* 42, 1 (1982).
- 8 *G. Wegner*: *Z. Naturforsch.* 24b, 824 (1969); *Makromol. Chem.* 154, 35 (1972);
V. Enkelmann, R. J. Leyrer und *G. Wegner*: *Makromol. Chem.* 180, 1787 (1979).
- 9 *T. Saegusa, H. Ikeda* und *H. Fujii*: *Macromolecules* 5, 354 (1972);
T. Saegusa: *Angew. Chem.* 89, 867 (1977); *Makromol. Chem. Suppl.* 3, 157 (1979).
- 10 *S. Penczek* und *R. Slazak*: *Nature* 273, 738 (1978);
A. Duda und *S. Penczek*: *Makromol. Chem.* 181, 995 (1980).
- 11 *P. Rempp, P. Masson, J. S. Vargas* und *E. Franta*: *Plaste Kautschuk* 28, 365 (1981);
J. S. Vargas, E. Franta und *P. Rempp*: *Makromol. Chem.* 182, 2603 (1981).
- 12 weitere Methoden siehe:
Y. Kawakami, K. Inagaki, Y. Yamashita, und *L. J. Mathias*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Lett. Ed.* 19, 629 (1981);
M. Maeda und *S. Inoue*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 537 (1981);
T. Nishimura, M. Maeda, Y. Nitadori und *T. Tsuruta*: *Makromol. Chem.* 183, 29 (1982).
- 13 *G. G. Cameron*: *Macromolecular Chemistry*, London, The Royal Society of Chemistry, Vol. 1, 350 (1980).
- 14 *H. Morawetz*: *Pure Appl. Chem.* 51, 2307 (1979);
G. Manecke und *P. Reuter*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Symp.* 62, 227 (1977);
M. A. Kraus und *A. Patchornik*: *Macromol. Rev.* 15, 55 (1980);
G. Manecke, M. Stärk und *A. Krämer*: *Plaste Kautschuk* 28, 489 (1981).
- 15 *G. Manecke* und *H. G. Vogt*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Symp.* 67, 133 (1980).
- 16 Übersichtsbericht: *Ch. Birr*, *Aspects of the Merrifield Peptide Synthesis*, Springer-Verlag, Heidelberg 1979.
- 17 *K. Geckeler, V. N. R. Pillai* und *M. Mutter*: *Advan. Polym. Sci.* 39, 65 (1981).
- 18 *G. Wegner*: *Makromol. Chem. Suppl.* 4, 155 (1981).
- 19 *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 29, 90 (1981); 30, 118 (1982).
- 20 *S. Penczek, P. Kubisa* und *K. Matyaszewski*: *Advan. Polym. Sci.* 37, 1 (1980).
- 21 *D. Weichert*: *J. Polym. Sci. C* 16, 2701 (1967);
D. Fleischer und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 162, 103 (1972).
- 22 *K. Albrecht, D. Fleischer, C. Rentsch, H. Yamaguchi* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 178, 3191 (1977).
- 23 *R. C. Schulz, K. Albrecht, C. Rentsch* und *Q. V. Tran Thi*: *Ring-Opening Polymerization*, in: *ACS Symposium Series*, Edit. T. Saegusa, E. Goethals, Vol. 59, S. 71;
Y. Yamashita und *Y. Kawakami*: *ibid.*, Vol. 59, S. 99.
- 24 *Y. Yamashita*: *Preprints IUPAC Makro Mainz, 1979*, Vol. 1, S. 196.
- 25 *R. C. Schulz, K. Albrecht, W. Hellermann, A. Kane* und *Q. V. Tran Thi*: *Pure Appl. Chem.* 53, 1763 (1981).
- 26 *C. Rentsch* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 178, 2535 (1977);
K. Albrecht, D. Fleischer, A. Kane, C. Rentsch, Q. V. Tran Thi, H. Yamaguchi und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 178, 881 (1977).
- 27 *C. Rentsch* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 179, 1403 (1978).
- 28 *R. C. Schulz, K. Albrecht, Q. V. Tran Thi, J. Nienburg* und *D. Engel*: *Polymer J.* 12, 639 (1980).
- 29 *W. Hellermann* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 585 (1981).
- 30 *H. Hopff* und *H. Lüssi*: *Makromol. Chem.* 62, 31 (1963).
- 31 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 2987 (1979);
A. Akimoto, D. Engel und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 673 (1981).
- 32 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 2991 (1979);
J. Coudane, M. Brigodiot und *E. Marechal*: *Polym. Bull.* 1, 465 (1979).
- 33 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 182, 3279 (1981).
- 34 *D. Engel* und *R. C. Schulz*: 27th IUPAC Symposium, Strassburg 1981, Abstracts, Vol. 1, S. 198.
- 35 *H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 143, 153 (1971);
K. Hahn und *R. C. Schulz*: *Angew. Makromol. Chem.* 50, 53 (1976).
- 36 *H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Angew. Makromol. Chem.* 18, 175 (1971);
H. Schuttenberg, G. Klump, U. Kaczmar, S. R. Turner, R. C. Turner und *R. C. Schulz*: *J. Macromol. Sci.-Chem.* A7, 1085 (1973);
Y. Sato, N. Kunieda und *M. Kinoshita*: *Chem. Lett.* 1979, 1023;
T. Sato und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 299 (1979).
- 37 *K. V. Phung* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 1825 (1979).
- 38 *A. Banihashemi* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 179, 855 (1978);
E. J. Günster und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 181, 289 (1980).
- 39 *H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Angew. Chem.* 88, 848 (1976); *Int. Ed.* 15, 777 (1976).
- 40 *E. Jacobi, H. Schuttenberg* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 1, 397 (1980);
S. Russo et al.: 27th IUPAC Symposium, Strassburg 1981, Abstracts, Vol. 1, S. 384;
G. Meyerhoff und *K. Weisskopf*: *Polymer*, im Druck.
- 41 *E. J. Günster* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 180, 1891 (1979);
H. Tesch und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 182, 2981 (1981).
- 42 *E. J. Günster* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.* 181, 643 (1980).
- 43 *H. W. Tesch* und *R. C. Schulz*: *Makromol. Chem.*, *Rapid Commun.* 2, 667 (1981).
- 44 *H. A. Kashani, J. A. Barrie* und *M. H. George*: *J. Polym. Sci.*, *Polym. Chem. Ed.* 16, 533 (1978).
- 45 *B. Espenschied* und *R. C. Schulz*: *Polym. Bull.* 5., 489 (1981).