

## **Wasserlösliche kationisch modifizierte Copolymere mit Acrylamid**

Oguz Okay und Hellmuth Schindlbauer

(Eingegangen am 3. Februar 1984)

### **ZUSAMMENFASSUNG:**

Die Copolymerisation von Acrylamid mit N-[3-(N'-Diethyl-N'-methyl)ammonium-n-propyl]-maleinimid-methylsulfat in Aceton/Wasser-Gemischen mit Persulfat-Initiator führt zu pulverförmigen kationischen Polymeren mit hoher Molmasse, die leicht wasserlöslich sind und sehr gute Ausflockungseigenschaften zeigen. Das Copolymer weist praktisch die gleiche Zusammensetzung auf wie das eingesetzte Monomergemisch. Sowohl die Ausbeute als auch die Molmasse des Copolymeren steigen mit zunehmender Acetonmenge (bis ca. 52 Vol.-%) im Lösungsmittelgemisch an.

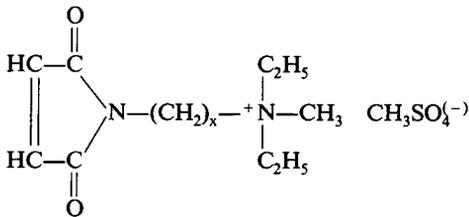
### **SUMMARY:**

Copolymerization of acrylamide with N-[3-(N'-diethyl-N'-methyl)-ammonium-n-propyl]-maleinimide-methylsulfate in acetone/water with persulfate as initiator gives powdered cationic polymers with high molecular mass; they show good water solubility and very good flocculation ability. The copolymer has the same composition as the used monomer mixture. Yield and molecular mass of the copolymer increase with increasing quantity of acetone (up to 52 vol-%) in the solvent mixture.

### *Einleitung*

Kationisch modifizierte Polyacrylamide sind als gute Flockungshilfsmittel bekannt. Die kationische Gruppe kann dabei ein Acrylamidomethyltrimethylammoniumsalz sein. Diese entstehen durch Einbau von Mannich-Basen in ein Polyacrylamid mit nachfolgender Quaternierung<sup>1</sup>. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die Mannich-Umsetzung (Reaktion von Amidgruppen mit Formaldehyd und einem sekundären Amin) infolge der hohen Viskosität der Polymerlösung schwierig durchzuführen ist; außerdem setzt nach kurzer Lagerzeit eine Vernetzungsreaktion unter Gelbildung ein. Auch (Meth)acryloyloxyalkyl-trialkylammonium-Salze sind in der Literatur als Comonomere mit Acrylamid des öfteren beschrieben<sup>2</sup>.

Eine interessante Gruppe kationischer Verbindungen sind Salze der N-(Dialkylaminoalkyl)maleinimide, die durch Umsetzung eines N,N,-Dialkyldiamins mit Maleinsäureanhydrid und anschließendem Imidringschluß zugänglich sind<sup>3,4</sup>. Die so hergestellten N(Dialkylaminoalkyl)maleinimide können mit Quaternierungsmitteln wie Alkyl(aryl)halogeniden, Alkyl(aryl)sulfonsäuren und besonders Dialkylsulfat in die Salzform übergeführt werden<sup>4</sup>.



I a x = 1  
 b x = 3

Während die Herstellung von Copolymeren dieser Salze des N(Dialkylaminoalkyl)maleinimids mit Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat und Ethylen mehrfach beschrieben ist<sup>5</sup>, konnten wir keine Literatur finden über die Copolymerisation der Salze von I mit Acrylamid. Zur Herstellung von wasserlöslichen linearen Polyacrylamiden mit einer sehr hohen Molmasse wird die Polymerisation üblicherweise in Lösung oder in Emulsion durchgeführt. So wird z.B. die Lösungspolymerisation des Acrylamids in Alkohol/Wasser- oder Aceton/Wasser-Gemischen durchgeführt. Besonders die strahleninduzierte Polymerisation in letzterem Lösungsmittelsystem ist eingehend untersucht und führt zu hohen Molmassen an wasserlöslichem Polyacrylamid<sup>6</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wollten wir zeigen, daß durch Copolymerisation von Acrylamid und Maleinimidsalzen in Lösung, bevorzugt in Aceton/Wasser-Gemischen mit einem Persulfat-Initiator Copolymere erhalten werden können, die eine hohe Molmasse, gute Wasserlöslichkeit, gute Kationizität und gute Flockungswirkung aufweisen.

### *Experimentelles*

#### *Ausgangsmomere:*

Acrylamid (Merck p. a.).

N-[1-(N'-Diethyl-N'-methyl)ammoniummethyl]maleinimid-methylsulfat (Ia): Maleinimid wurde in molaren Verhältnissen mit (Dimethylaminomethyl)ethylether durch

### Wasserlösliche kationisch modifizierte Copolymere mit Acrylamid

1 h Rühren bei 80 °C und anschließende Vakuumdestillation in das N-(Diethylaminomethyl)maleinimid übergeführt<sup>7</sup>.  $Sdp_{0,06} = 70-72\text{ °C}$  (Lit.<sup>7</sup>:  $Sdp_{0,04} = 51-55\text{ °C}$ ) Ausb. 87% d.Th. 19,8 mmol letzterer Verbindung wurden in 10 ml trockenem Benzol gelöst, mit 2 ml Dimethylsulfat (21,6 mmol) versetzt und das Gemisch 12 h bei 25 – 30 °C gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an Methylsulfatsalz 2,8 g (= 50% d.Th.), Schmp. 93 – 95 °C.

$C_{11}H_{20}N_2O_6S$ , 308,34	Ber.:	C 42,82	H 6,55	N 9,08	S 10,41
	Gef.:	C 42,76	H 6,49	N 8,98	S 10,44

Bestimmung der Doppelbindung durch säurekatalysierte Bromaddition<sup>8</sup> (14 h Reaktionszeit): 1,04 Doppelbindungen/Molekül.

IR(KBr): 3080 (=CH), 2990 und 2950 (CH), 1785 und 1730 (C=O des Imids), 1260, 1225, 1030 und 1020  $cm^{-1}$ .

NMR (DMSO- $d_6$ ): 7,1 – 7,5 (olefin. H), 4,93 (s,  $CH_2-N$ ), 3,5 ( $N^+-CH_2$  und  $N^+-CH_3$ ), 3,0 (s,  $CH_3-O$ ) und 1,3 ppm.

N-[3-(N'-Diethyl-N'-methyl)ammonium-n-propyl]maleinimidmethyl-sulfat (Ib): N-(3-Diethylamino-n-propyl)maleinimid wurde nach<sup>4</sup> hergestellt und in trockenem Acetonitril mit Dimethylsulfat in das Salz übergeführt. Zur Isolierung wurde das Acetonitril im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit wenig Aceton gewaschen und die erhaltenen weißen Kristalle (6,7 g, 82,1% d. Th.) im Vakuum bei Raumtemp. getrocknet. Schmp. 100 – 102 °C.

$C_{13}H_{24}N_2O_6S$ , 336,39	Ber.:	C 46,43	H 7,14	N 8,33	S 9,52
	Gef.:	C 46,24	H 7,20	N 8,33	S 9,50

IR(KBr): 3060, 3000, 2950, 1760 und 1700 (C=O), 1275, 1255, 1215, 1065 und 1025  $cm^{-1}$ .

#### Polymerisation:

Die Lösungspolymerisation wurde in einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr ausgeführt. Dazu wurde das Wasser/Aceton-Gemisch im Reaktionsgefäß unter  $N_2$ -Einleiten und Erhitzen vom  $O_2$  befreit. Nach dem Abkühlen wurden die beiden Monomeren zugegeben, wieder mit  $O_2$ -freiem Stickstoff 1 h gespült, bei 35 °C die entsprechende Menge Kaliumpersulfat zugesetzt und 48 h bei dieser Temperatur und  $N_2$ -Einleiten gerührt. Nach weiterer Zugabe von Kaliumpersulfat (die Mengen werden etwa 1:1 geteilt) und 1,5 h Rühren wird die viskose Lösung in Methanol eingetragen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und gefriergetrocknet. Bildet das bei der Polymerisation erhaltene Produkt ein Gel, wird vor dem Eintragen in Methanol oder Ethanol mit Wasser verdünnt. Die Temperatur wurde während der Polymerisation auf  $\pm 0,5\text{ °C}$  konstant gehalten.

Beispiel: Polymerisation von Acrylamid und Ib (Molverhältnis 94:6): 1 g Ib (2,98 mmol) und 3,2 g Acrylamid (45,07 mmol) wurden zu 11 g Aceton/Wasser-Gemisch (mit 52 Vol.-% Aceton) zugesetzt, 2 h bei 35 °C mit N<sub>2</sub> gespült und gerührt, dann das Kaliumpersulfat (z. B. 0,0124 Masse-%, bezogen auf die Monomeren), gelöst in 0,2 ml dest. Wasser, zugesetzt und bis zur Bildung einer unrührbaren Masse (z. B. 44 h) langsam gerührt. Schließlich wurde der Kolbeninhalt mit 150 ml Wasser verdünnt und in Ethanol eingetragen, der gebildete Feststoff abfiltriert und gefriergetrocknet.

### *Charakterisierung der Polymeren:*

Zur Vermeidung eines mechanischen Kettenabbaues und von Alterungseinflüssen wurden die hergestellten Polymeren bei Raumtemperatur unter leichtem Schütteln in dest. Wasser gelöst und innerhalb eines Tages analysiert. Zur Ermittlung des eingebauten Salzes im Copolymeren diente eine der üblichen Methoden zur Bestimmung kationenaktiver Substanzen<sup>9</sup> (Ausschütteln mit Chloroform in Gegenwart von Dimethylgelb, Titration mit Natriumdioctylsulfosuccinat). Wegen der hohen Viskosität der Copolymerlösungen wurde aber das Wasser/Chloroform-Verhältnis von 1:3 auf 1:1 erhöht.

Die Viskositäten der hergestellten Copolymeren wurden in 5proz. KCl-Lösung bei 25 °C in Ubbelohde-Kapillaren gemessen und die Grenzviskosität mit der Schulz-Blaschke-Gleichung

$$\eta_{sp}/c = K_{SB} \cdot [\eta] \cdot \eta_{sp} + [\eta]$$

errechnet, da die  $\eta_{sp}/c$ -c-Kurve gemäß der Hugginschen Gleichung keine Gerade ergab. Die Bestimmung der Flockungswirkung (Sedimentationsbeschleunigung) wurde, wie bei Polyacrylamiden allgemein üblich, an Kaolinsuspensionen<sup>6,10</sup> ermittelt.

### *Ergebnisse und Diskussion*

Die meisten Copolymerisationen wurden mit dem Salz Ib durchgeführt. Das Molverhältnis Acrylamid zu Salz wurde zwischen 98:2 und 50:50 variiert, wobei das Salz im Ausmaß zwischen 80 und 110% eingebaut wurde. Die Monomerenkonzentration kann im Bereich von 10 – 30% variiert werden. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen betrug das Molverhältnis Acrylamid zu Ib = 94:6.

Einfluß der Initiatorkonzentration: Bei diesen Versuchen betrug die Acetonkonzentration im Lösungsmittelgemisch 52 Vol.-% und die Polymerisationszeit 44 h. Aus den Ergebnissen der Tab. 1 geht hervor, daß bei einer Initiatorkonzentration von 0,0124 Masse-% (bezogen auf die Monomeren) sowohl die Ausbeute als auch die Molmasse (2 – 3 Mill.) ein Maximum zeigt.

## Wasserlösliche kationisch modifizierte Copolymere mit Acrylamid

Einfluß der Polymerisationszeit: Die Acetonkonzentration betrug bei den in Tab. 2 wiedergegebenen Versuchen 52 Vol.-% und die Initiatorkonzentration 0,0124 Masse-%. Zur Erzielung einer maximalen Ausbeute ist daher eine Polymerisationszeit bis zu 48 h nötig (Abb. 1).

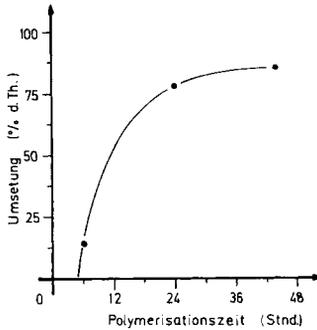


Abb. 1. Zeitumsatzkurve für die Copolymerisation von Acrylamid mit Ib (94:6), (Polymerisationsbedingungen im Text).

Einfluß der Acetonkonzentration: Hier wurde die Polymerisationszeit mit 24 h und die Initiatorkonzentration mit 0,0124 Masse-% konstant gehalten. Die Ergebnisse in Tab. 3 zeigen, daß steigende Acetonkonzentration im Lösungsmittelgemisch (0 – 52 Vol.-%) zu einem Anstieg der Ausbeute und der Grenzviskosität der erhaltenen Copolymeren führen. Über 52 Vol.-% hinausgehende Acetongehalte führen zu wasserunlöslichen Produkten, während die Ausbeute noch weiter ansteigt (Abb. 2).

Tab. 1. Einfluß der Initiatorkonzentration auf die Copolymerisation von Acrylamid und Ib (94:6).

Copolymerisat	Initiatorkonz. in Masse-%	$[\eta]$ ml/g	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	Ausbeute % d. Th.*
P 1	0,0006	565	16,6	5
P 2	0,0047	620	19,0	43
P 3	0,0095	655	20,6	68
P 4	0,0124	660	20,8	86
P 5	0,0154	655	20,6	65

\* Die Ausbeuten an Copolymeren sind immer auf die ermittelte Zusammensetzung bezogen.

Tab. 2. Einfluß der Polymerisationszeit auf die Copolymerisation von Acrylamid und Ib (94:6).

Copolymerisat	Polym. Zeit h	$[\eta]$ ml/g	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	Ausbeute % d. Th.
P 6	6	620	19,0	14
P 7	24	675	21,5	78
P 4	44	660	20,8	86

Tab. 3. Einfluß der Acetonkonzentration im Lösungsmittelgemisch auf die Copolymerisation von Acrylamid und Ib (94:6).

Copolymerisat	Aceton Vol.-%	$[\eta]$ ml/g	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	Ausbeute % d. Th.
P 8	0	500	13,9	18
P 9	30	575	17,0	40
P 7	52	676	21,5	78
P 10	60	wasserunlöslich	wasserunlöslich	83
P 11	70	wasserunlöslich	wasserunlöslich	91
P 12	85	wasserunlöslich	wasserunlöslich	90

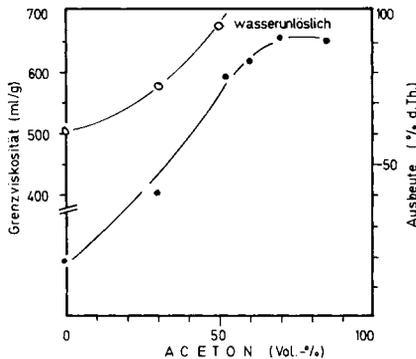


Abb. 2. Einfluß der Acetonkonzentration im Lösungsmittelgemisch bei der Herstellung von Acrylamid-Ib-Copolymeren (94:6); Temp.: 35 °C, Monomerenkonzentration 27 Masse-%, Initiatorkonzentration 0,0124 Masse-%, 24 h. ○ Grenzviskosität; ● Ausbeute.

Bekanntlich nimmt mit steigender Konzentration der Monomeren im Polymerisationsmedium die infolge der exothermen Reaktion gebildete Wärme zu. Da wir bei unseren Versuchen mit einer hohen Monomerkonzentration von 27 Masse-% gearbeitet haben, nahm die Lösung im Verlauf der Polymerisation oft eine so hohe Viskosität an, daß gegen Ende der Polymerisationszeit nicht mehr gerührt werden konnte und damit auch die Wärmeabfuhr nicht mehr gewährleistet war. Trotzdem wurden auch in solchen Fällen leicht wasserlösliche Copolymere mit hoher Molmasse erhalten. Daraus kann gefolgert werden, daß bei dieser Art der Copolymerisation keine Vernetzungsreaktion eintritt, d. h. die Polymerisationswärme bei Acetonkonzentrationen unter 52 Vol.-% kein Problem darstellt.

Eine Erhöhung des Salzanteiles im Ausgangsmonomeregemisch ist durchaus möglich, benötigt aber mehr Initiator, wie die Tab. 4 zeigt. Damit verbunden ist natürlich eine Abnahme der Grenzviskosität bzw. Molmasse,

Tab. 4. Copolymerisation von Acrylamid (AA) mit höheren Gehalten an Ib.

Copolymerisat	Molverhältnis AA:Ib	Initiator Masse-%	Zeit h	Aceton Vol.-%	$[\eta]$ ml/g	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	Ausbeute % d. Th.
P 13	88:12	0,04	1,5	52	245	5,0	4
P 14	88:12	0,04	24	52	320	7,3	24
P 15	88:12	0,04	24	70	405	10,3	51
P 16	71:29	0,10	24	70	keine Umsetzung		
P 17	71:29	0,13	24	70	100	1,4	20
P 18	50:50	0,10	24	52	keine Umsetzung		
P 19	50:50	1,0	24	52	ca. 30	ca. 0,4	2
P 20	50:50	2,0	48	52	ca. 30	ca. 0,4	54

aber auch die Ausbeute verringert sich. Bei einem Molverhältnis 88:12 ist bei Anwendung von Aceton/Wasser-Gemisch 70:30 Vol.-% das erhaltene Copolymere noch löslich, und sowohl Ausbeute (51% d. Th) als auch Molmasse (ca. 1 Mill.) zeigen ein Maximum.

Sowohl eine S-Analyse als auch die Titration der Copolymeren mit Natriumdioctylsulfosuccinat ergaben gut übereinstimmende Ergebnisse, die zeigen, daß die Zusammensetzung, d. h. die Kationizität, weitgehend mit dem ursprünglichen Molverhältnis der Ausgangsmonomeren übereinstimmt.

Die Copolymerisation von Acrylamid mit Ia, ebenfalls als Lösungspolymerisation in Gegenwart von  $K_2S_2O_8$  bzw. eines Redoxsystems durchgeführt, ergab Copolymere mit Molmassen  $1 - 5 \cdot 10^5$  mit einer Kationizität zwischen 50 und 70% des Ausgangswertes (Tab. 5).

Tab. 5. Copolymerisation von Acrylamid (AA) und Ia.

Copoly- merisat	Molver- hältnis AA:Ia	Initiator <sup>1</sup> Masse-%	Zeit h	Aceton Vol.-%	$[\eta]$ ml/g	$\bar{M} \cdot 10^{-5}$	Ausbeute % d. Th.
P 21	94:6	0,0187	48	52	204	3,8	18
P 22	94:6	0,0374	48	52	68	0,8	77
P 23	88:12	0,15 <sup>2</sup>	24	37	195	3,6	69

<sup>1</sup> Die Initiatorzugabe (Konzentration bezogen auf Monomere) erfolgte in etwa zwei gleichen Teilen, die erste zu Beginn der Polymerisation, die zweite ca. 2 h vor Ende der Polymerisation.

<sup>2</sup> Zu Beginn wurden außerdem 0,025 Masse-% Natriumhydrogensulfit zugesetzt.

Lösungen all dieser Copolymeren in Wasser weisen z. T. hohe Viskositäten auf, weshalb zur Berechnung der Grenzviskosität auch die Schulz-Blaschke-Gleichung herangezogen wurde. Für die Berechnung der Molmasse aus der Grenzviskosität gibt es für wässrige Polyacrylamidlösungen bei 25 °C in Gegenwart von Salzen mehrere Beziehungen:

$$\text{Aminabhavi u. a.}^{11}: [\eta] = 2,88 \times 10^{-2} \times \bar{M}^{0,69} \text{ (in 1,0 M NaCl)}$$

$$\text{Korotkina u. a.}^{12}: [\eta] = 2,5 \times 10^{-2} \times \bar{M}^{0,70} \text{ (in 10proz. NaCl)}$$

$$\text{Klein u. Conrad}^{13}: [\eta] = 7,19 \times 10^{-3} \times \bar{M}^{0,77} \text{ (in 0,5 M NaCl)}$$

Bei der Anwendung dieser Gleichungen auf die kationischen Copolymeren zeigte sich eine gute Übereinstimmung der nach Aminabhavi und Korotkina berechneten Molmassen. Die Berechnung nach Klein und Conrad ergab deutlich höhere Werte. Die Zahlenwerte in den Tabellen wurden nach Korotkina berechnet.

Natürlich war auch interessant, Acrylamid allein mit einem Initiator im Aceton/Wasser-Gemisch zu polymerisieren und zwar bei genau so hohen Monomer-Konzentrationen (27 Masse-%) wie bei den Copolymerisaten. So

wurde bei der Polymerisation von Acrylamid mit 0,030 Masse-%  $K_2S_2O_8$  als Initiator und 52 Vol.-% Aceton im Lösungsmittelgemisch sowie 35 °C Reaktionstemperatur während 24 h eine praktisch 100 proz. Umsetzung erzielt. Das gefriergetrocknete Polymere wies in einer 5proz. KCl-Lösung eine Grenzviskosität von 925 ml/g ( $\bar{M} = 5,1 \times 10^6$ ) auf.

Es zeigte sich auch, daß Acrylamide verschiedener Herkunft deutliche Unterschiede in der erzielbaren Grenzviskosität aufweisen. Ein Acrylamid konnte unter den genannten Reaktionsbedingungen überhaupt nicht polymerisiert werden. Eine Polymerisation unter gleichen Bedingungen, aber ohne Aceton, zeigte nach der Initiatorzugabe einen so heftigen Temperaturanstieg, daß es nicht möglich war, die Polymerisation unter geregelten Bedingungen fortzuführen.

### Flockungswirkung:

Die an Kaolinsuspensionen geprüfte Flockungswirkung der synthetisierten Copolymeren bestätigte erneut, daß die Sedimentationswirkung mit zunehmender Molmasse ansteigt (Abb. 3). Ferner ist ersichtlich, daß die Sedimentationswirkung eines Polymeren mit zunehmender Menge an ionischen

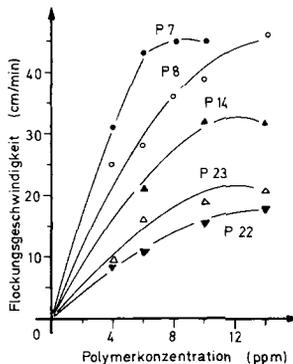


Abb. 3. Einfluß der Molmasse auf die Sedimentationswirkung der Copolymeren Acrylamid + I. (●)  $\bar{M} = \text{ca. } 2\,500\,000$  (Acrylamid/Ib; Kation.: 0,59 mval/g); (○)  $\bar{M} = \text{ca. } 1\,700\,000$  (Acrylamid/Ib; Kation.: 0,59 mval/g); (▲)  $\bar{M} = \text{ca. } 900\,000$  (Acrylamid/Ib; Kation.: 1,10 mval/g); (△)  $\bar{M} = \text{ca. } 460\,000$  (Acrylamid/Ia; Kation.: 0,60 mval/g); (▼)  $\bar{M} = \text{ca. } 110\,000$  (Acrylamid/Ia; Kation.: 0,50 mval/g).

Gruppen im Polymeren größer wird. In Abb. 4 wird die Flockungsgeschwindigkeit des Copolymeren P 2 mit einem Handelsprodukt verglichen, und bis zu einer Zugabekonzentration von 10 ppm wird mit P 2 trotz der halben

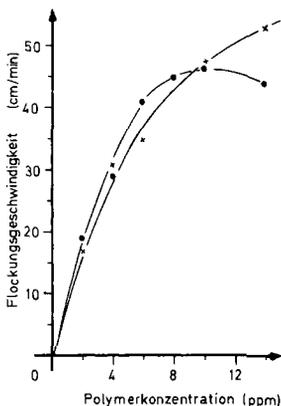


Abb. 4. Vergleich der Flockungswirkung an einer Kaolin-Suspension (20 g Kaolin/l). (●) P 2;  $[\eta] = 620 \text{ ml/g}$ ; Kationizität: 0,59 mval/g; (×) PDN-1080<sup>®</sup>;  $[\eta] = 1285 \text{ ml/g}$ .

Molmasse noch eine etwas bessere Sedimentationswirkung festgestellt als mit dem Handelsprodukt.

Wir danken der Chemie Linz AG für die Förderung dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> Ger. Offen. 2,532,214 (1976), Erf.: W. T. Tai; C. A. **84** (1976) 122917
- <sup>2</sup> Ger. Offen. 2,821,359 (1978) Erf.: J. Cabestany, C. Trouve, D. Depernet; C. A. **90** (1979) 109 459
- <sup>3</sup> L. E. Coleman, J. Org. Chem. **24** (1959) 135
- <sup>4</sup> Ger. Offen. 2,100,440 (1972), Erf.: A. Dahmen, F. Jakob; C. A. **77** (1972) 152 817
- <sup>5</sup> z. B. U.S. 3,564,818 (1971), Erf.: J. Lasky, R. Fuest; C. A. **74** (1971) 130 098; Japan. 69 16,038 (1969), Erf.: T. Takahashi; C. A. **71** (1969) 94 766
- <sup>6</sup> T. Wada, H. Sekiya, S. Machi, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **13** (1975) 2375; J. Appl. Polym. Sci. **20** (1976) 3233
- <sup>7</sup> P. O. Tawney, R. H. Snyder, R. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler, A. R. Williams, J. Org. Chem. **26** (1961) 15

- <sup>8</sup> R. E. Byrne, J. B. Johnson, *Anal. Chem.* **28** (1956) 126
- <sup>9</sup> J. A. Gautier, P. Malangeau, *Mise au point de chimie analytique organique pharmaceutique et chromatologique, Serie 17* (1968) 83
- <sup>10</sup> W. M. Kulicke, R. Kniewske, H. H. Hörl, *Angew. Makromol. Chem.* **87** (1980) 195
- <sup>11</sup> T. M. Aminabhavi, P. Munk, P. Williams, D. E. Hoffmann, M. Chmelin, *Macromolecules* **13** (1980) 871
- <sup>12</sup> O. Z. Korotkina, V. V. Magnidets, M. N. Savitskaya, V. E. Eskin, *Zh. Prikl. Khim. Leningrad* **38** (1965) 2533; *C. A.* **64** (1966) 8325
- <sup>13</sup> J. Klein, K. D. Conrad, *Makromol. Chem.* **181** (1980) 227