

Lactam 의 중합 (제 6 보). 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic Acid 와 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propenoic Acid 의 Potassium Salt 의 합성 및 2-Pyrrolidone 음이온중합

朴永旭 · 徐吉守 · 崔三權

한국과학원 화학과

(1979. 8. 7 접수)

Polymerization of Lactams (VI). Synthesis and Catalytic Effect of Potassium Salt of 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic Acid and 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propenoic Acid

Y. W. Park, G. S. Sur and Sam K. Choi

Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science,
Seoul 131, Korea

(Received Aug. 7, 1979)

요 약. 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic acid 의 potassium-salt 와 3-N-carbonylpyrrolidone)-propenoic acid 의 potassium-salt 를 합성하고 이것을 2-pyrrolidone 음이온중합의 개시제로 사용하여 그 효과를 조사하였다.

50°C 에서 KOH 의 농도를 2 mole% 로 고정시키고, 개시제를 1.5, 1.0, 0.5 mole% 로 변화시켰을 때 1.0 mole% 에서 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

3-(N-Carbonylpyrrolidone)propenoic acid K-salt/KOH catalysis 에 의하여 합성한 nylon 4 의 inherent viscosity 는 2.3 dl/g 이었고 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propanoic acid K-salt 개시제에 의하여 합성한 중합체의 inherent viscosity 는 1.2 dl/g 이었다.

ABSTRACT. 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic acid potassium-salt and 3-(N-carbonylpyrrolidone)propenoic acid potassium-salt were synthesized by the reaction of 2-pyrrolidone potassium-salt with succinic anhydride and maleic anhydride in acetone and in benzene.

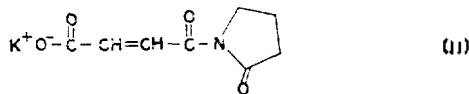
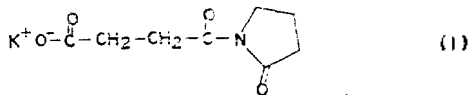
The anionic polymerization of 2-pyrrolidone with 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propanoic acid potassium-salt or 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propenoic acid potassium-salt as an initiator and potassium hydroxide as a catalyst was studied.

It was found that 2.0 and 1.0 mole%, concentration of catalyst and initiator, and temperature of 50°C was the optimum condition obtaining highest conversion and viscosity of polymer. The inherent viscosity of nylon 4 was measured to be 1.2 dl/g and 2.3 dl/g.

1. 서 론

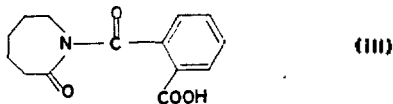
Nylon-4는 1951년 Ney, Nummy, 그리고 Barnes 등에 의해 poly(vinyl pyrrolidone) 연구 중에 발견되어 1953년 특허¹가 제출된 이래 많은 학자들의 관심의 대상이²⁻⁸ 된 고분자이다.

우리 실험실에서도 lactam의 음이온 중합에 관한 많은 연구를 하여왔다⁹⁻¹². 이어서 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propanoic acid의 K-salt (I)와 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propenoic acid의 K-salt(II)를 합성하고 이것을 2-pyrrolidone 음이온중합의 개시제로 사용하여 그 효과를 조사하였다.

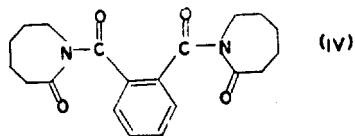


일반적으로 활성기로서 carbonyl lactam과 같은 관능기를 가진 분자는 lactam 음이온중합의 좋은 개시제로 알려져 있다^{6,9,13}. 그리고 말단기가 N-carbonate anion으로 되어있을 경우 N-acyl type와 달리 *trans*-initiation을 방지할 수 있기 때문에 평균분자량이 큰 고분자가 얻어지는데^{2,11} 그 mechanism에 대해서는 아직 확실히 알려져 있지 않다.

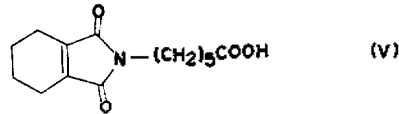
Benson과 Cairns¹⁴는 phthalic anhydride와 caprolactam을 반응시켜 (I), (II)화합물과 비슷한 N-*o*-carboxybenzoyl caprolactam(III)을 합성했다고 보고하였다.



Prochazka¹⁵는 같은 방법으로 N, N'-phthaloyl-bis-caprolactam(IV)를 합성했다고 발표하였다.

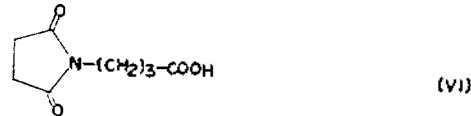


Van der Want¹⁶는 이때 생성된 화합물을 자외선 흡수스펙트럼으로 분석한 결과 ϵ -phthalimido-caproic acid(V)임을 확인하였다.



7년후 Taub, Leipold와 Hino¹⁷는 phthalic anhydride와 caprolactam의 비율을 바꿔가면서 실험한 결과 van der Want에 의하여 제안된 구조(V)가 옳았음을 확인했으며 N-*o*-carboxybenzoyl-caprolactam(III)과 bis-amide(IV)는 생성되지 않았음을 확인하였다.

Succinic anhydride와 2-pyrrolidone을 같은 방법으로 반응시켜서 그 구조를 확인한 결과 4-succinimido-*n*-butanoic acid(VI)가 생성되었음을 알 수 있었다 (Fig. 1).



Succinic anhydride와 pyrrolidone K-salt를 $-30 \sim -25^\circ\text{C}$ acetone속에서 반응시켜 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propanoic acid의 K-salt (I)를 합성하였다.

Maleic anhydride를 사용하여 3-(N-carbonylpyrrolidone)-propenoic acid의 K-salt(II)를 합성하였다.

Lactam의 음이온중합은 알칼리 금속이나 그들의 수산화물이나 탄산염 존재하에 반응을 촉진시키는 개시제를 가함으로써 용이하게 이루어진다.^{2,18}

Yumoto, Ogata¹⁹는 NaCNO, NaOH, Na₂SO₃, HCOONa, KOH, K₂CO₃ 가운데 KOH, NaOH가 중합에 있어서 가장 반응성이 크다고 보고하였다.

지금까지 알려진 개시제로는 acyl compound^{6,7}, lactones^{5,20,21}, amide²², ϵ -thiolactones²³, CO₂¹¹, SO₂¹⁰, CS₂¹², cryptate²⁴ 등이 있다.

Wittner, Gerren²⁵은 2-pyrrolidone 음이온중합의 최적온도가 51°C임을 밝혔다.

본 연구에서는 KOH 를 촉매로 화합물(I), (II) 를 개시제로 사용해서 2-pyrrolidone 음이온중합을 시켜 얻은 중합체의 viscosity 를 측정 비교 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료 및 장치

실험재료 및 장치는 전보와 같다.

2.2 실험

2.2.1 개시제의 합성

3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic Acid K-Salt의 합성. 60 g의 2-pyrrolidone 에 0.1 mole의 potassium hydroxide (6.6 g)를 가한 후 감압하에 물을 완전히 제거 시키기 위해 1 시간 동안 가열 하였다.

0.1 mole의 succinic anhydride(10 g)을 acetone 750 cc 에 녹인후 위에서 모든 2-pyrrolidone potassium-salt(10 wt. %)를 적하 깔때기를 통하여 서서히 떨어뜨린다.

얼음과 dry ice 혼합중탕으로 반응온도를 $-25 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 6~8 시간 반응시켜서 생성물을 걸러낸 후 acetone 으로 5~6 번 세척하여 21 g의 순수한 생성물을 얻었다 (수율

90%).

3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propenoic Acid K-Salt의 합성. 0.1 mole의 maleic anhydride (10 g)을 benzene 1000 cc 에 녹인 후 10wt. %의 2-pyrrolidone potassium salt 를 적하 깔때기를 통하여 서서히 떨어 뜨린다.

얼음중탕으로 반응온도를 $5 \sim 6^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 6~8 시간 반응시켜서 생성물을 걸러낸 후 acetone, ethanol, acetone 순으로 세척하여 19 g의 순수한 생성물을 얻었다 (수율 87%).

4-Succinimido-*n*-butanoic Acid의 합성. 2-Pyrrolidone(42.5 g)과 succinic anhydride(50 g)를 $160 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 에서 18~24 hrs 반응시킨후 감압중류한 다음 ethanol 과 benzene 으로 재침전시키면 74 g의 순수한 생성물이 얻어진다 (수율 80%).

2.2.2 중합 및 분석

중합 및 분석 방법은 전보¹⁰와 같은 방법으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 개시제의 확인

2-Pyrrolidone K-salt 와 anhydride 를 반응시

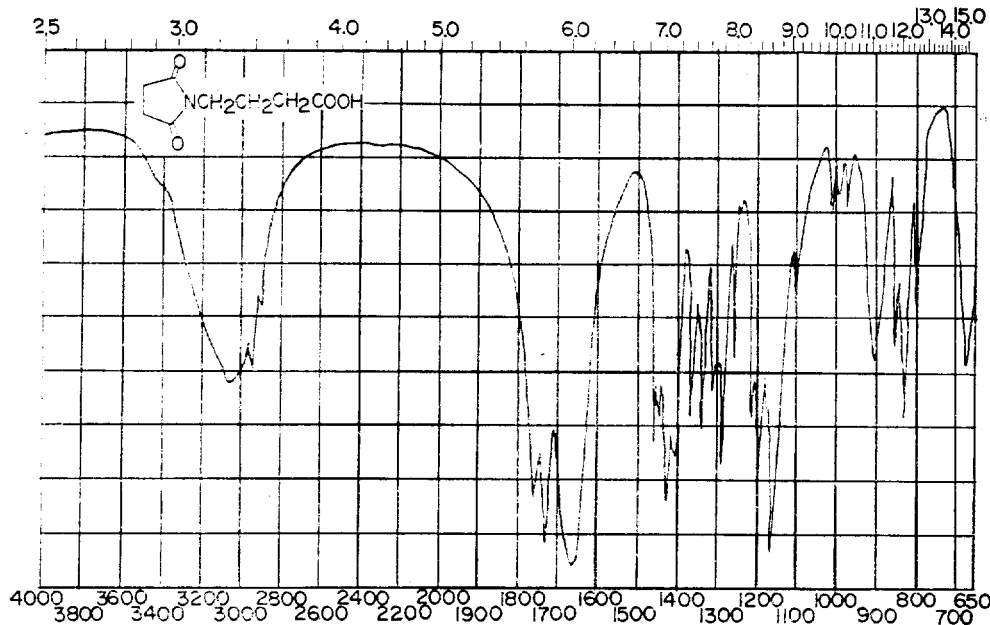
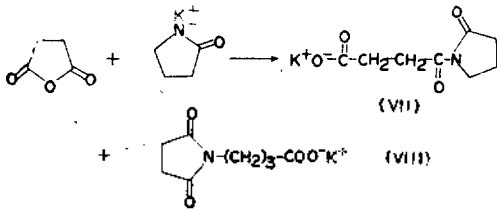


Fig. 1. IR Spectrum of 4-succinimido-*n*-butanoic acid.

켜 N-acylpyrrolidone 을 합성하였다. 이때 식 (VIII)과 같은 부반응이 일어나는 것이 관측되었다 (Fig. 1).

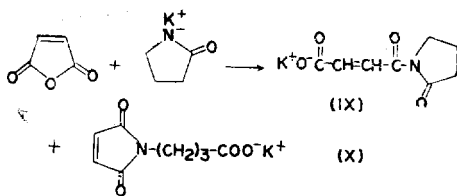
2-Pyrrolidone K-salt 와 succinic anhydride 를 반응시키면 다음과 같은 반응이 일어난다.



(VII)과 (VIII)은 핵자기공명스펙트럼에 의해 쉽게 구별할 수 있으며 적분치를 이용하여 proton 의 비율도 구할 수 있다.

Benzene 속에서 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시켰을 경우 (VII)이 90% (VIII)이 10% 정도로 나타났으며, 온도를 높임에 따라 (VIII)의 비율이 증가하였다. Acetone 속에서 $-25\sim -30^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시키면 (VII)이 99% 정도 생성되었다.

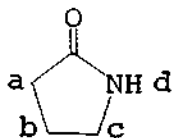
Maleic anhydride 를 사용할 경우도 비슷한 결과가 나타났다.



이때 생성물을 ethanol 로 세척하면 (X)이 제거되므로 쉽게 분리할 수 있었다.

[생성물의 확인]

(1) 2-pyrrolidone



NMR (Neat) Fig. 2: (unit: δ)

- a. 2.2 } (multiplet)
- b. 2.2 }
- c. 3.4 (triplet)

d. 7.7 (singlet)

IR (solution, KBr)²⁶: (unit: cm^{-1})

1680: amide C=O stretching

(2) Succinic anhydride

NMR (solvent: CDCl_3)²⁶: (unit: δ) 3.0 (singlet)

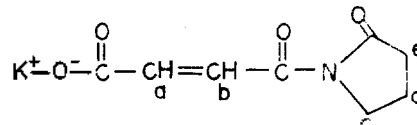
IR (unit: cm^{-1})²⁶ 1790 ϵ 1860 anhydride C=O stretching

(3) Maleic anhydride

NMR (solvent: CDCl_3)²⁶: (unit: δ) 7.1 (singlet)

IR (unit: cm^{-1})²⁶ 1780 ϵ 1850 anhydride C=O stretching

(4) 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic acid 의 K-salt



NMR (solvent: D_2O) Fig. 3: (unit: δ)

- a. 3.1 (triplet)
- b. 2.5 (triplet)
- c. 3.9 (triplet)
- d. 2.1 (multiplet)
- e. 2.75 (triplet)

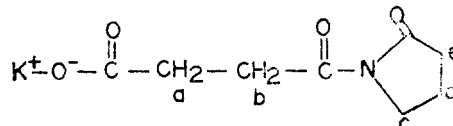
IR (KBr pellet) Fig. 4: (unit: cm^{-1})

2960 ϵ 2900: C-H Stretching

1730 ϵ 1700: imides C=O stretching

1570 ϵ 1410: carboxylate anion unsym. ϵ sym. stretching

(5) 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propenoic acid 의 K-Salt



NMR (solvent: D_2O) Fig. 5: (unit: δ)

- a. 6.75 (doublet)
- b. 6.35 (doublet)
- $J(\text{CH}=\text{CH})=12\text{ Hz}$ (cis)
- c. 3.9 (triplet)
- d. 2.1 (multiplet)
- e. 2.75 (triplet)

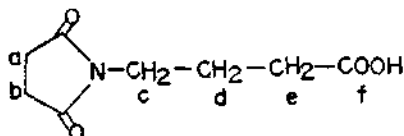
IR (KBr pellet) Fig. 6: (unit: δ)

2900~3000: C-H stretching

1690~1710: imide 의 C=O stretching

1580~1430: carboxylate anion unsym.
 ϵ sym. stretching

(6) 4-succinimido-*n*-butanoic acid



K-Salt 의 NMR(solvent: D_2O) Fig. 7: (unit: δ)

a, b 2.45 (singlet)

c. 3.1 (triplet)

d. 1.78 (multiplet)

e. 2.2 (triplet)

IR (KBr pellet): (unit: cm^{-1})

2900~3400: acid 의 O-H stretching

1760 ϵ 1730: imide 의 C=O stretching

1660: acid 의 C=O stretching

앞의 기기분석 수치들 다음과 같이 설명할 수 있다.

(1) 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propanoic Acid K-Salt: NMR 의 경우 amide 의 N-H proton 의 peak 가 없어지고 2-pyrrolidone ring 의 N 쪽 과 C=O 쪽 methylene proton 의 chemical shift

가 down field 에서 나타난 것으로 보아 N 에 carbonyl group 이 결합한 것을 알 수 있다. Anhydride 의 두 methylene proton 의 peak 가 singlet 로 나타나는데 여기서는 두개의 triplet 로 나타나는 것으로 보아 개환이 된 것을 알 수 있다.

IR 의 경우 anhydride 와 amide 의 C=O stretching 이 없어지고 imide 의 C=O stretching 과 carboxylate anion 의 unsym. ϵ sym. C=O stretching 이 나타났다.

(2) 3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propenoic Acid K-Salt: Maleic anhydride 의 vinylic proton 의 peak 가 singlet 인데 여기서는 AB interaction 에 의해 두개의 doublet 로 나타나는 것으로 보아 역시 개환이 된 것을 알 수 있다.

(3) 4-Succinimido-*n*-butanoic Acid: Anhydride 의 두 methylene proton 의 peak 가 singlet 로 나타난 것으로 보아 환이 열리지 않았음을 알 수 있고 2-pyrrolidone 의 methylene proton 의 chemical shift 가 (1) 의 경우 보다 up field 에서 나타난 것으로 보아 개환이 되었음을 알 수 있다.

또 imide carbonyl stretching band 가 ring strain 에 의해 (1) 의 경우보다 30 cm^{-1} 정도 파장이 짧아졌다.

3.2 2-Pyrrolidone 의 음이온 중합

2-Pyrrolidone 에 대한 KOH 의 농도를 2 mole

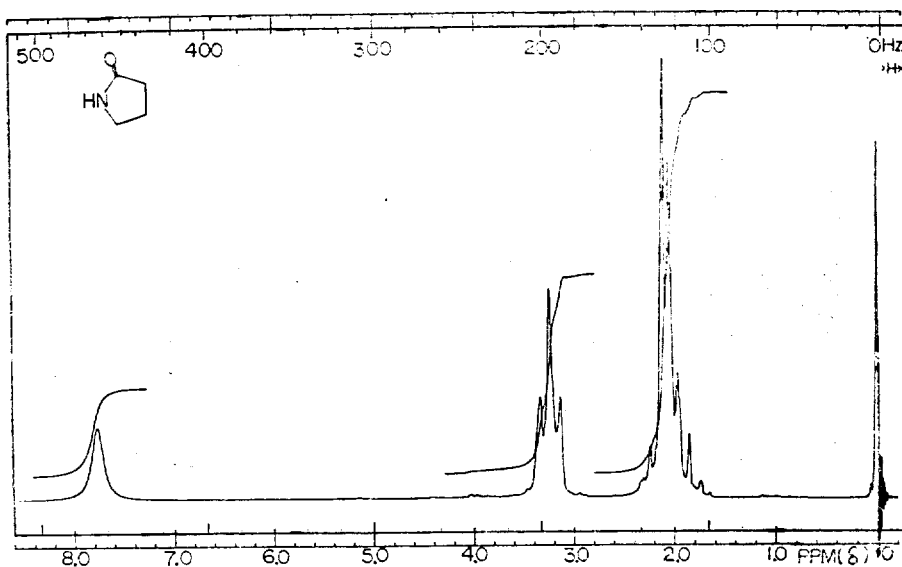


Fig. 2. NMR spectrum of 2-pyrrolidone (neat).

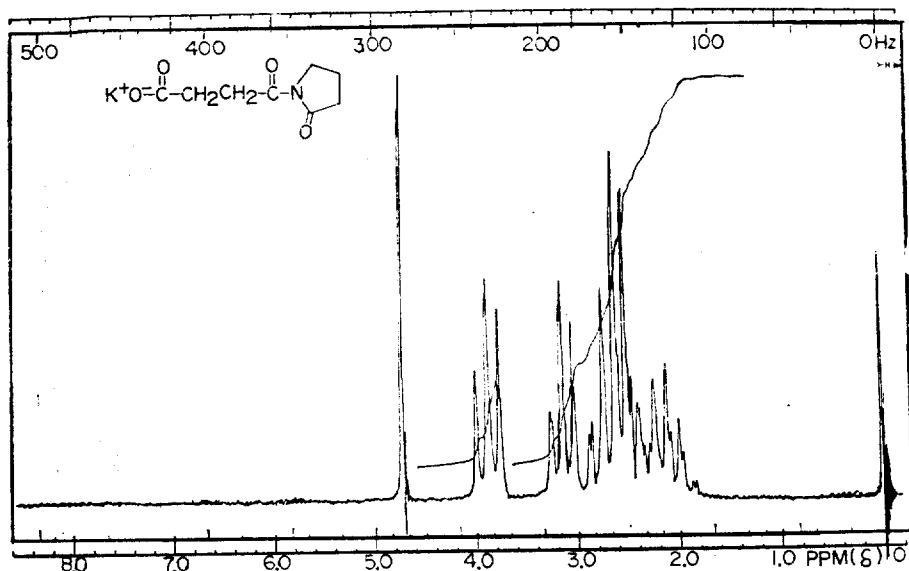


Fig. 3. NMR spectrum of 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid potassium salt (solvent D₂O).

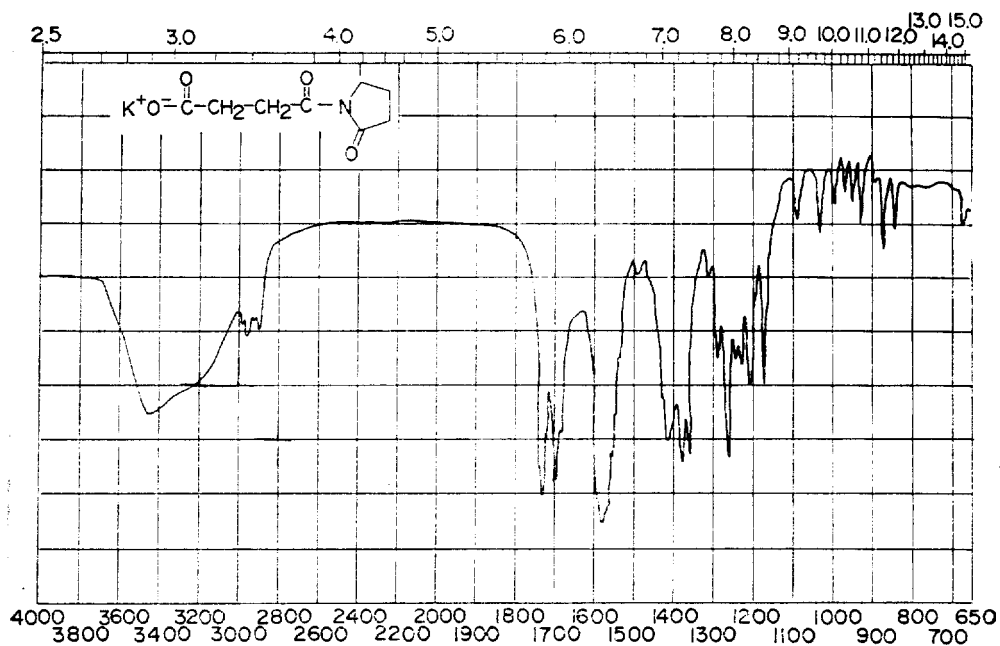


Fig. 4. IR spectrum of 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid potassium salt.

%로 하고 개시제의 양을 1.5, 1.0, 0.5 mole%로 변화시켰을 때 50°C에서 반응시간에 따른 중합도와 점도를 측정하였다.

3.2.1 중합반응기구

3-(N-Carboxypyrrolidone)-propanoic acid의 K-salt를 개시제로한 2-pyrrolidone 음이온중합

의 반응기구를 개시단계, 성장단계, 정지단계로 나누어 설명하면 다음과 같다.

이 중합은 nucleophilic reaction이기 때문에 촉매는 2-pyrrolidone과 potassium hydroxide를 반응시켜 물을 제거한 2-pyrrolidone potassium-salt이다.

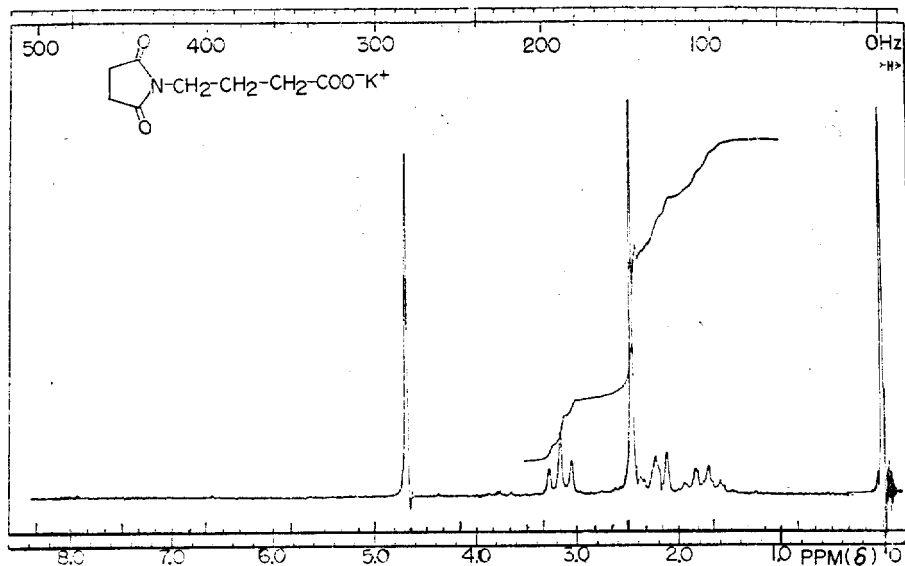
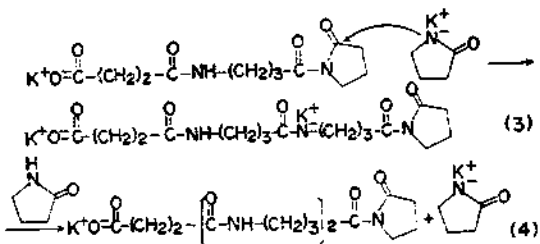
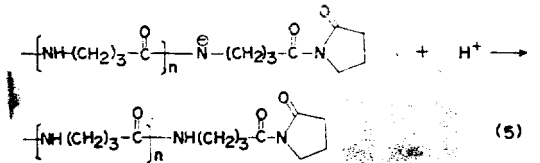


Fig. 7. NMR spectrum of 4-succinimido-*n*-butanoic acid potassium-salt.

중합성장단계. 재생된 촉매는 다시 imide의 ring carbonyl carbon을 공격하여 개환중합을 (3) 계속시킨다. 그리고 (4)의 반응으로 촉매가 계속 재생된다. 이와 같은 반응이 계속 반복되어서 고분자인 nylon 4가 합성된다.



중합정지단계. 중합 반응기에 protic solvent (물, 약산, 알콜등)를 가하여 음이온을 중성화 시킴으로서 중합 반응이 정지 (5)된다.



3.2.2 중합도

KOH의 농도를 2.0 mole%로 고정하고 개시제의 농도를 변화시켰을 때의 중합시간에 따르는 %전환율을 조사한 결과는 Fig. 8, Fig. 9와

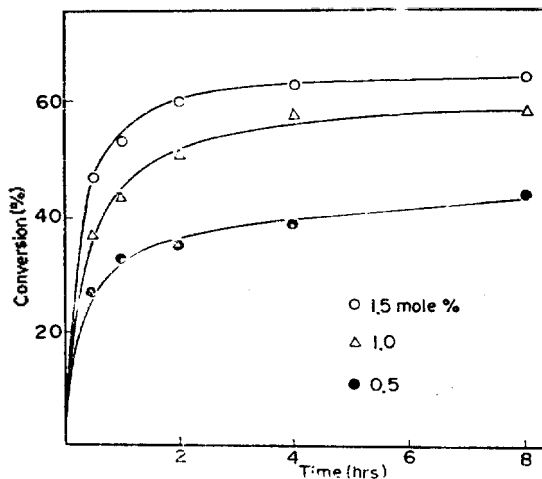


Fig. 8. Percent conversion of 2-pyrrolidone (Initiator: 3-(N-carboxylpyrrolidone)-propanoic acid potassium-salt, KOH 2.0mole%).

같다.

3-(N-Carboxylpyrrolidone)-propanoic acid를 개시제로 사용하여 같은 조건에서 반응시킨 결과 개시제의 농도가 1.0 mole%였을 때 가장 좋은 conversion을 얻었다 (Fig. 9)

3-(N-carboxylpyrrolidone)-propanoic acid K-salt를 개시제로 사용하여 50°C에서 2-pyrrolidone을 중합시킨 결과 induction period는 거의 볼 수 없었고 초기 반응속도는개시제의 농도에

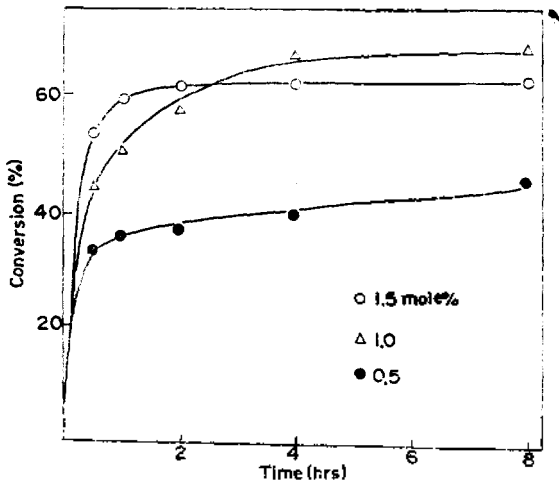


Fig. 9. Percent conversion of 2-pyrrolidone (Initiator: 3-(N-carboxypyrrolidone)-propenoic acid potassium-salt, KOH 2.0 mole%).

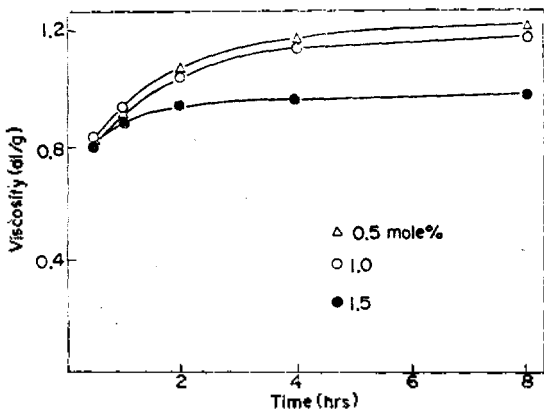


Fig. 10. Inherent viscosity of nylon 4 (Initiator: 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid potassium-salt, KOH 2.0 mole%).

비례하였다 (Fig. 8).

3.2.3 점도

3-(N-Carboxypyrrolidone)-propanoic acid K-salt를 개시제로 사용하여 중합시킨 고분자의 inherent viscosity를 측정 한 결과는 Fig. 10과 같다. 초기점도는 개시제의 농도에 관계없이 비슷하였으나 개시제의 농도가 높을 경우 시간이 경과됨에 따라 중합체의 점도가 떨어지는 현상을 관찰할 수 있다.

3-(N-Carboxypyrrolidone)-propenoic acid를

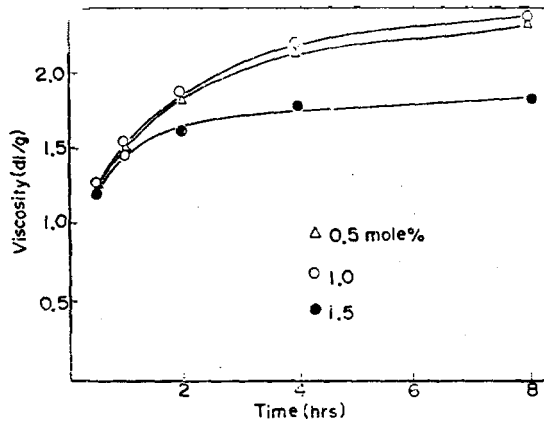


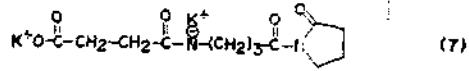
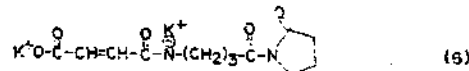
Fig. 11. Inherent viscosity of nylon 4 (Initiator: 3-(N-Carboxypyrrolidone)-propenoic acid potassium-salt, KOH 2.0 mole%).

개시제로 사용하였을 때는 중합도에서와 마찬가지로 개시제의 농도가 1.0 mole%일때 점도가 가장 높았다 (Fig. 11).

3.2.4 개시제의 비교

3-(N-Carboxypyrrolidone)-propenoic acid K-salt 개시제의 경우 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid K-salt 개시제 보다 반응속도가 빨랐다 (Fig. 12). 그 이유를 다음과 같이 추리할 수 있다.

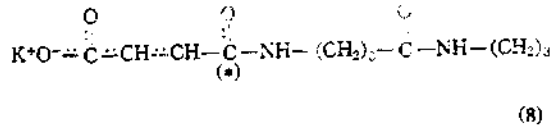
3-(N-Carboxypyrrolidone)-propenoic acid K-salt의 경우, 촉매인 pyrrolidone K-salt에 의해 개환된 (6)이 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid K-salt가 촉매인 pyrrolidone K-salt에 의해 개환된 (7)보다 이중결합에 의해 “-N[⊖]-”을 더욱 안정화 시킬것으로 생각되므로 반응속도는 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid K-salt가 빠르다.



3-(N-Carboxypyrrolidone)-propenoic acid K-salt 개시제와 3-(N-carboxypyrrolidone)-propanoic acid K-salt 개시제의 경우 다른 acyl-type 개시제로 합성한 polyamide의 점도 6.9.13

(~1.0dl/g)보다 높았다 (Fig. 13).

3-(N-Carbonylpyrrolidone)-propenoic acid K-salt 개시제로 합성한 nylon 4의 경우 점도가 훨씬 높는데 그 이유는 이중 결합이 conjugation (8)되어 있으므로 중합체 말단의 amide carbonyl carbon을 안정화 시켜 transinitiation을 방지하기 때문이라고 생각된다.



3.2.5 적외선 스펙트럼

Nylon 4와 nylon 6의 적외선 스펙트럼은 915 ~ 1010 cm⁻¹의 범위에서 특이한 차이를 보이고 있다. Nylon 4의 경우 945 cm⁻¹에서 absorption band가 나타나 있으나 nylon 6는 같은 범위에

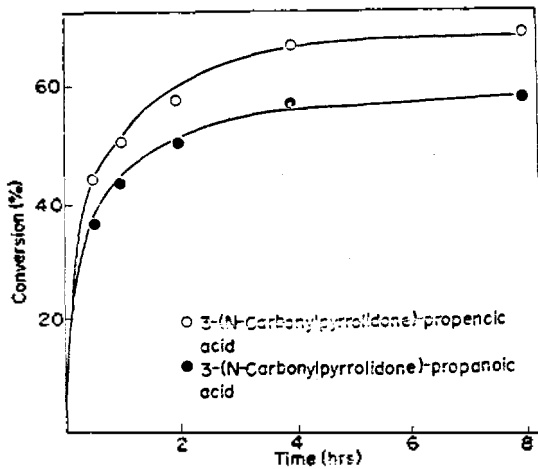


Fig. 12. Percent conversion of 2-pyrrolidone (Initiator: 1.0mole %, KOH 2mole %).

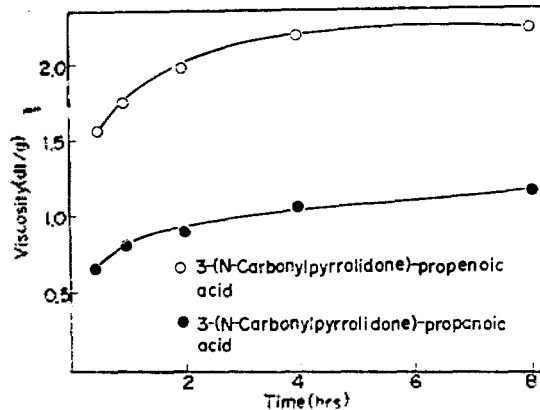


Fig. 13. Inherent viscosity of nylon 4 (Initiator: 1.0 mole %, KOH 2 mole %).

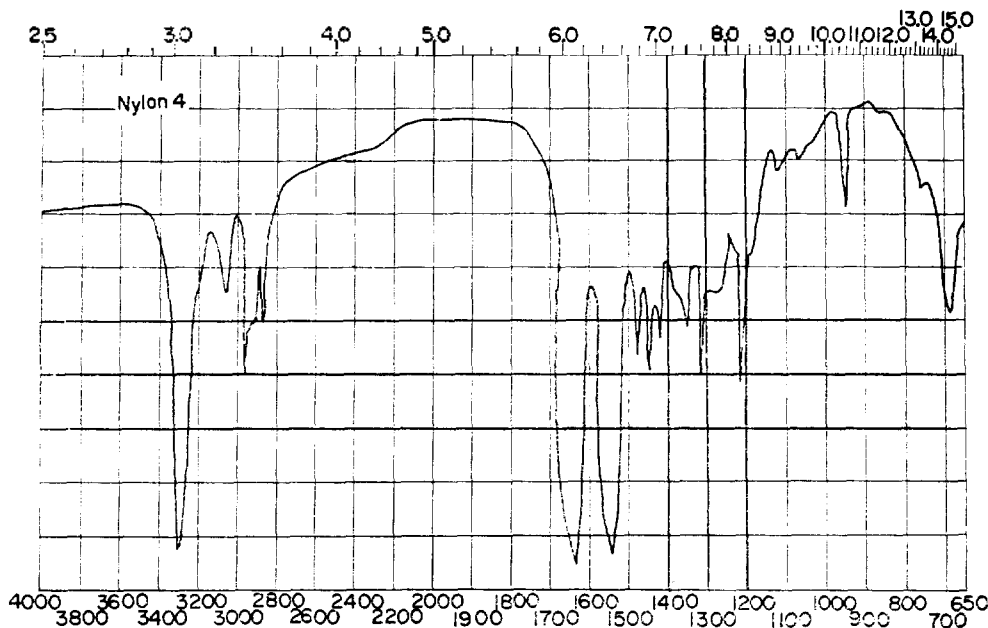


Fig. 14. IR spectrum of nylon 4.

서 아무런 absorption band를 볼 수 없었다^{10~12} (Fig. 14). 이것은 nylon 4에서는 five membered ring이 polymer의 한 말단기에 그대로 남아 있기 때문에 생기는 band라고 생각되고 nylon 6의 경우 같은 band는 볼 수 없는데, 이것은 한 말단기가 seven-membered ring이기 때문에 정지반응 단계에서 개환이 일어났기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

새로운 carbonyl lactam 개시제를 합성하여 2-pyrrolidone 음이온중합의 개시제로 사용하여 중합시켰으며 중합체의 물성과 percent conversion에 대하여 고찰하였다.

Succinic anhydride와 2-pyrrolidone potassium-salt를 acetone속에서 $-25\sim-30^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시켜서 3-(N-carboxylpyrrolidone)-propanoic acid K-salt를 합성하였다.

Maleic anhydride와 2-pyrrolidone K-salt를 benzene속에서 $5\sim6^{\circ}\text{C}$ 에서 반응시켜서 3-(N-carboxylpyrrolidone)-propenoic acid K-salt를 합성하였다. 이것을 개시제로 사용하고 KOH를 촉매로 하여 50°C 에서 2-pyrrolidone 음이온중합을 시켰다.

촉매의 농도를 2 mole%로 고정시키고 개시제를 1.5, 1.0, 0.5 mole%로 변화시켰을 때 1.0 mole%에서 좋은 결과를 얻었다.

3-(N-Carboxylpyrrolidone)-propanoic acid K-salt/KOH catalysis에 의해 합성한 nylon 4의 고유점도는 대략 1.2 dl/g 이었고, 3-(N-carboxylpyrrolidone)-propenoic acid K-salt/KOH catalysis에 의해 합성한 nylon 4의 고유점도는 대략 2.3 dl/g 이었다.

이와 같은 차이는 중합체 말단의 amide carbonyl carbon이 이중결합의 conjugation에 의해 안정화되어 transinitiation을 피할 수 있기 때문이라고 생각된다.

이 개시제들은 N-acyl type 개시제를 보다 반응성이 높고 중합체의 점도도 높았다. 이것은 말단기 carboxylate anion의 electronic effect에 의해 중합초기의 성장반응이 활발하게 일어났기

때문이라고 생각된다.

Cyclic lactam의 음이온중합은 말단기에 carboxylate anion 같은 salt가 있으므로 반응성과 점도가 높은 것으로 보아 initiator가 N-acyl type보다 salt의 경우가 더 중요하다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. W. O. Ney, Jr., W. R. Nummy and C. E. Barnes, *U. S. Pat.*, 2,638,463 (1953).
2. C. E. Barnes, *U. S. Pat.* 2,891,038 (1960).
3. R. W. Moncrieff, "Man-made Fibers", P.355, John and Sons Inc., New York, 1963.
4. (a) H. Tani and T. Konomi, *J. Polym. Sci.*, A-1, 4, 301 (1966); (b) *ibid.*, 6, 2281, 2295 (1968); (c) *ibid.*, 7, 2255 (1969).
5. N. Yoda and A. Miyke, *J. Polym. Sci.*, 43, 117 (1960).
6. H. K. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 6404 (1958).
7. H. Sekiguchi and B. Coutin, *J. Polym. Sci.*, 11, 1601 (1973).
8. Y. Yamashita and Y. Muurase, *J. Polym. Sci.*, 11, 435 (1973).
9. H. K. Suh and S. K. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, 20, 158 (1976).
10. K. S. Suh and S. K. Choi, *ibid.*, 21, 160 (1977).
11. B. Jung and S. K. Choi, *ibid.*, 20, 525 (1976).
12. M. S. KOO and S. K. Choi, *ibid.* in press
13. R. P. Scelia, S. E. Schonfeld and L. G. Donaruma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1363 (1964).
14. R. Benson and T. L. Cairns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 2115 (1948).
15. J. Prochazka, *Chem. Listy*, 37, 208 (1943).
16. G. M. van der Want, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1012 (1952).
17. B. Taub, H. A. Leipold and J. B. Hino, *J. Org. Chem.*, 24, 2062 (1959).
18. W. E. Hanford and R. M. Joyce, *J. Polym. Sci.*, 3, 967 (1948).
19. H. Yumoto and N. Ogata, *Bull. Chem. Soc.*,

- Japan*, 31, 913 (1958).
20. J. Stehlicek, J. Sébenda and O. Wichterle, *Collection Czech. Chem. Comm.*, 29, 1230 (1964).
21. N. R. Hurworth, *Brit. Pat.*, 1, 098,093 (1968).
22. G. V. Goebel, P. Celetin and J. Stehlicek and J. Sebenda, *J. Polym. Sci. Part A-1*, 10, 1411 (1972).
23. M. Mazner, S. W. Chow and J. V. Koliske and J. E. Mcgrath, *J. Applied Polym. Sci.*, 17, 983 (1973).
24. H. Sekiguchi, P. Tsourkas and B. Coutin, *Makromol. Chem.*, 178, 2135 (1977).
25. P. Wittner and H. Gerrens, *Makromol. Chem.*, 89, 27 (1965).
26. CRC Atlas of Spectral Data, J. G. Grasselli, B-905. S171, 108-30-5, B-17, 429.