

## 耐熱性 合成樹脂에 關한 研究

— 폴리 메리트이미드類 —

沈 載 厚\* · 柳 日 永\* · 金 泰 泳\*

(접수 73. 3. 29)

## A Study on the Thermostable Synthetic Resin Polymellitimides

\*Jae Hu Shim · \*Il Yeung Yu · \*Tai Young Kim

*Dept. of Polymer Chemistry, College of Eng., Dongguk Univ.*

### Abstract

Thermostable aromatic polyimides have been prepared from mellitic trianhydride and aromatic diamines. The effect of certain variables on the homogeneous solution polycondensation, and consequently obtained intermediate polyamic acids were investigated. Aromatic diamines employed were *p*-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether and 4,4'-diaminodiphenylmethane. These polyamic acids were converted to the polymellitimides by heat cyclization reaction. Polyimides cast in the form of thin films were flexible, insoluble and infusible. A comparison of thermogravimetric analyses and infrared spectroscopic results between obtained polymellitimides was also made together with a brief discussion of their thermostability.

### 1. 序 論

現下 各種 電氣機器가 compact 化 되고 高性能化 됨 에 따라 絶緣材料의 耐熱性 向上이 점차로 요망되고 있다. 從來 耐熱性 絶緣材料로서 使用되어왔던 silicon 樹脂 및 弗素樹脂 등 代身에 比較的 最近에 이르러 벤젠環과 hetero 環을 반복 단위로하는 高分子物質이 이分野의 가장 우수한 素材로 有望視 되고있다. 벤젠環에 3~4 個의 카르복실基를 지닌 pyromellitic acid 또는 trimellitic acid 등을 原料로 한 線狀 polyimide의 合成 및 그 物性 檢討 등에 關한 研究報告가 比較的 近年에 와서 활발히 이루어지고 있으며 이들 polyimide류는 熱安定性이 대단히 크고 特히 熱酸化에 對해 安定할뿐 아니라 높은 glass 轉移溫度, 耐溶劑性 등이 우수하다는 것이 報告되어있다<sup>1-6)</sup>.

黑鉛酸化에 의해 얻어지는 mellitic acid는 6개 카르복실基를 지닌 化合物로써 그 化學構造上으로 볼 때 立體化學의인 要因과 炭素數에 비해 극도로 水素數가 적다는 點등으로 미루어보아 그 自體 보통의 카르복실

酸과는 그 化學性이 현저하게 다를 것은 勿論 反應條件 및 그 方法自體도 일반적 카르복실酸의 경우와는 아주 상이할 뿐만아니라, diamine類와의 重縮合反應에 의해 polyimide를 誘導할 경우 아주 새로운型의 重合體 즉 放射狀 polymer가 될 것으로 예상되고 그 耐熱性이라든가 機械의 特性도 또한 特異하리라 추측된다. 그러나 mellitic acid를 기초로한 研究는 國內外的으로 거의 未開發상태라 할 수 있고 이는 이들에 關한 文獻이 아주 희소하다는 것만으로도 알 수 있다. 本報告는 mellitic acid로부터 脫水反應에 의해 그 無水物을 얻고 生成한 無水物과 芳香族 diamine으로 부터 溶液重縮合反應에 의해 polyamic acid를 合成한 다음 다시 이를 脫水環化시켜 polyimide류를 얻는 과정에서의 최적 條件등을 檢討하는 同時 溶液重縮合 反應에서의 溶媒로서는 *N,N*-dimethylacetamide(DMAC法)와 tetrahydrofuran(THF法)의 경우를 병행하여 檢討하고 그 特異性을 비교하였으며 合成中間體 및 polyimide류의 耐熱性 및 物性등에 關해 綜合檢討하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試藥 및 測定

Mellitic acid는 Aldrich chemicals의 試藥特級을 그대로 使用하였으며 *p*-phenylene diamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether 및 4,4'-diaminodiphenylmethane은 Yoneyama chemicals의 試藥特級을 ethyl alcohol로 부터 各各 再結晶하여 使用하였고, *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)는 Hayashi chemicals의 試藥 1級品을 물과 benzene을 넣어 蒸溜하고 다시 窒素氣流中에서 減壓再蒸溜한 것을 또한 tetrahydrofuran(THF) (Wako chemicals), acetyl chloride (Kanto chemicals), acetic anhydride(Wako chemicals)은 試藥 1級品을 脫水處理한 후 再分別 蒸溜하여 各各 使用하였다.

粘度測定: Cannone-Fenske Ubbelohde-type viscometer를 使用하여 25°C에서 DMAc를 溶媒로하여 測定하였다.

IR-spectra: Beckmann Microspec MT를 使用하여 KBr-pellet法에 의한 固相에서 測定하였다.

TGA: Cahn Electrobalance (RG-model) with TGA-kit를 使用하여 空氣中에서 試料 約 2.00 mg, 昇溫速度  $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 測定하였다.

### 2.2 Mellitic trianhydride(MTA)의 生成<sup>7-8)</sup>

#### 2.2.1 Acetyl chloride法

경질 초차관으로서 ampoule을 만들고 여기에 mellitic acid 1.7 g와 acetyl chloride 10 g을 넣고 봉하였다. 회전 진동하에 120~125°C에서 10時間 加熱하고 少量의 dry benzene으로 씻고 減壓下에 100°C에서 乾燥시켜 얻은 黃土色 固體物質을 얻었다. 生成物은 300°C에서도 melt되지 않았으며 KOH titration에 의한 neutralization equivalent(NE) 및 分子量(MW) 값을 測定한 결과 NE 49.6(理論值 48) MW 297.6(理論值 288)이었다. 동일한 方法에 의해 155~160°C에서 10時間 反應시킨 것은 生成物의 색깔이 약간 짙은 黃土色이었으며 測定결과 얻은 NE 값은 48.4 이었고, MW의 값은 결국 290.4 이었다.

#### 2.2.2 Acetic anhydride法

攪拌器, 溫度計 및 上部에 CaCl<sub>2</sub> 관을 연결한 환류冷却器를 장치한 三口-flask에 mellitic acid 1.7 g 및 acetic anhydride 10.7 g를 넣고 攪拌下에 加熱하였다. 3時間 비등시킨 후 減壓下에 生成된 acetic acid와 大部分의 잔여 acetic anhydride를 溜出시키고 濾過한 후 약

잔의 dry benzene으로 씻고 眞空건조시켜 1.2 g(83%)의 結晶을 얻었다. 生成物은 300°C 이상에서도 melt되지 않았으며 이 物質의 NE 값을 測定한 결과는 52.74 이었다. 反應時間과 反應物의 mole比의 變化, 觸媒로서 pyridine 또는 phosphoric acid 존재下에서의 反應 등 거듭된 實驗結果 결국은 6.84 g의 mellitic acid와 과잉량의 acetic anhydride로부터 3.5時間 비등시켜 5.2 g(90.3%)의 目的物을 얻을 수 있었다. 眞空昇華法에 의해 精製한 生成物의 確認分析 結果는 Table 1.과 같다.

Table 1 Mellitic trianhydride (Ac<sub>2</sub>O-Method)

$\text{C}_6(\text{CO}_2\text{O})_3$		
NE-value (Calcd)	IR(cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C=O</sub> (MA) <sup>a)</sup>	Analysis <sup>b)</sup> C % (Calcd)
48.06 (48.00)	1800 (1730)	50.3 (50)

a) MA: Mellitic acid

b) Analysis was carried out at KIST

### 2.3 Polymellitic acid 類의 合成

MTA와 芳香族 diamine을 有機溶媒中에서 重縮合시켜 polymellitic acid를 얻었으며 다음 두가지 方法을 적용하여 比較 檢討하였다.

DMAc—溶液法: 염화칼슘관을 연결한 環流冷却器와 溫度計 및 窒素가스 導入管을 裝置한 三口 flask에 우선 diamine(0.015 mole)의 DMAc(15 ml)溶液을 넣은 다음 여기에 MTA(0.01 mole)의 DMAc(25 ml)溶液을 加하고 窒素가스를 導入하여 그 氣泡로서 反應物을 攪拌하니 數分후에 發熱하면서 粘度가 增加하였다. 發熱이 멎은 후 oil bath上에서 bath溫度 80~100°C, 1~1.5時間 加熱反應시키니 反應物은 粘度가 큰 褐色~赤褐色의 透明溶液으로 되었다. 이 生成 polymer의 DMAc溶液에 dry benzene을 加하니 結晶이 析出하였으며 3회에 걸친 再結晶으로서 이를 精製하였다.

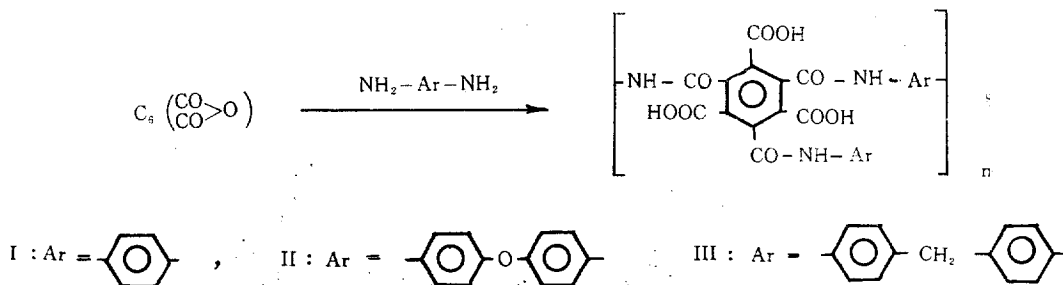
THF—溶液法: diamine(0.015 mole)의 THF(50 ml)溶液을 0°C로 冷却한 후 攪拌下에 MTA(0.01mole)의 THF(50ml)溶液을 dropping funnel 使用下에 서서히 滴加하였다. 滴加와 同時에 結晶이 생겼으며 全量 滴加한 후 10分 동안 攪拌하에 反應을 持續시켰다. 反應 후 多量의 ethyl ether를 反應混合物에 加하고 沈澱物을 濾別한 후 室溫에서 減壓(3~4 mmHg) 乾燥시켰다.

上記 두 方法에 있어서의 diamine 類에 따르는 重縮

合反應條件의 差異 및 生成 polymellitic acid 類의 物性등을 檢討하여 各各 Table 2 및 Table 3 과 같은 結果를 얻었다.

(D-法) polyamic acid 를 DMAc 에 溶解시키고 이를 120~145°C 에서 窒素가스에 의한 攪拌하에 4時間동안 加熱한후 生成한 固體物質을 減壓濾過하여 수집하고

Table 2. Syntheses of Polymellitic acids



Polyamic acid	Diamine	Molar ratio Diamine/MTA	Solvent <sup>a)</sup> (ml/1g reactant)	React. t° & time C° (min)	Color <sup>b)</sup> of product
I	NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ( <i>p</i> )	1.5	DMAc (9)	80 (90)	reddish brown
II	O(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p, p'</i> )	1.5	DMAc (10)	100 (60)	light brown
			THF (20)	0 (10)	white
III	CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p, p'</i> )	1.5	DMAc (10)	90 (60)	light brown
			THF (20)	0 (10)	white

a) DMAc: *N,N*-Dimethylacetamide, THF: Tetrahydrofuran

b) DMAc-method: Crystallization was carried out by adding dry benzene

THF-method: Reaction was interrupted by adding large excess dry ethyl ether

Table 3. Properties of Polymellitic acids

Polyamic <sup>a)</sup> acid	$\eta_{sp}/c^b$		Solubilities				IR-characteristic frequency (cm <sup>-1</sup> )					
	0.2%	0.5%	DMAc	DMF	N/10 KOH	THF	$\nu_{NH}$	$\nu_{C=O}$ (COOH)	$\nu_{OH}$	Amide band		
										I	II	III
I <sub>D</sub>	0.227	0.314	+	+	+	-	3320	1730	2900	1620	1525	1300
II <sub>D</sub>	0.152	0.181	+	+	+	-	3320	1745	2900	1625	1520	1300
II <sub>T</sub>	0.143	0.156	+	+	+	-						
III <sub>D</sub>	0.166	0.197	+	+	-	-	3330	1750	2900	1620	1525	1305
III <sub>T</sub>	0.121	0.143	+	+	+	-						

a) D-notation: DMAc-method polyamic acid, T-notation: THF-method polyamic acid

b) Reduced viscosities were obtained in DMAc at 25°C

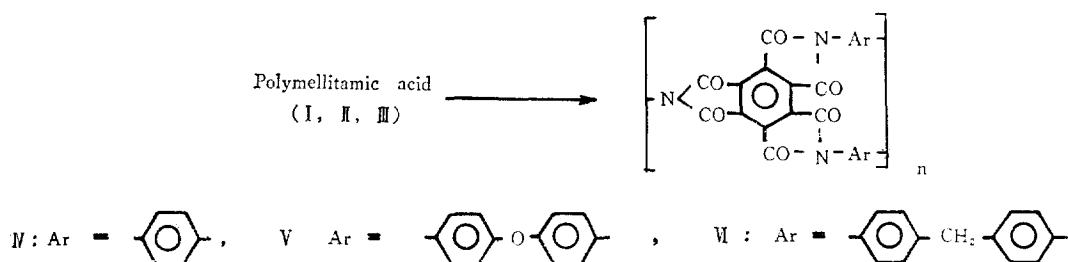
## 2·4 Polymellitimide 類의 生成

### 2·4·1 Imidation

위에서 얻은 polyamic acid I, II, III을 粉末狀態에서 또는 DMAc 溶液狀態에서 加熱하여 脫水反應에 의해 polyimide 를 生成하였다. 즉 粉末狀 THF 法(T-法)

polyamic acid 를 減壓下에 150°C 에서 2時間, 다시 270°C 에서 1.5時間동안 加熱하거나 또는 DMAc 法 이를 다시 減壓下 260~270°C 에서 1.5時間 加熱하여 imide 化를 完成시켰다. 이들 imide 化의 反應條件을 Table 4 에 요약하였으며 生成 polyimide 의 確認分析 結果는 Table 5 와 같다.

Table 4. Imidation of Polymellitic acid



Polyimide (method) <sup>a)</sup>	Pre-condensation C° (hr)	Final condensation			Color
		C°	hr	mmHg	
IV (D)	120—125 (3.5)	260	1.5	4	brown
(D)	140—145 (4.0)	270	1.5	6	reddish brown
V (T)	150 (2.0) at 4 mmHg	270	1.5	4	yellow
(D)	130—135 (4.0)	270	1.5	6	reddish brown
VI (T)	150 (2.0) at 4 mmHg	270	1.5	4	yellow

a) D-method: DMAc-solution imidation, T-method: powder state imidation

Table 5. Identification of Polymellitimide

Polyimide	Solubilities				Analysis <sup>a)</sup> N%		IR (cm <sup>-1</sup> ) Imide		
	DMAc	DMF	THF	6N-NaOH	Calcd	Found	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
IV	—	—	—	—	9.67	9.78	1800	1730	1360
V	—	—	—	—	6.80	7.02	1800	1750	1380
VI	—	—	—	—	6.84	7.06	1790	1740	1375
Phthalimide <sup>9-10)</sup>							1790	1739	1383

a) Calculated from structure IV, V, VI (Table 4) and analysis was carried out at KIST

### 2.4.2 Film Casting

Polymellitic acid의 粉末試料를 DMAc 또는 dimethylformamide(DMF)에 溶解시키고 이 溶液을 硝子 또는 Al-板上에 塗布하고 150°C에서 2~3時間 加熱하여 얻은 film을 剝離한 다음 다시 200°C에서 1~1.5時間 加熱하여 imide化를 完成시켰다. 透明한 機械的 견고도가 큰 可撓性 film을 얻을 수 있었으며 본 film은 DMAc, DMF를 위시하여 강알칼리등 어떠한 試藥에도 溶解되지 않았으며 高溫(400°C)에서도 아무런 變化를 일으키지 않았다.

## 3. 結果 및 考察

### 3.1 Mellitic trianhydride

Mellitic acid로부터 3分子의 물을 同時에 脫離시켜

그 트리무수물인 MTA로 誘導하는 본 과정은 일반적 環狀無水物의 제조와는 달리 立體化學으로 난관한 문제에 해당한다고 하겠다. 염화아세트法과 식초酸 無水物法을 병행 적용하여 各各 目的物을 얻을 수 있었다. 封管內에서의 反應인 塩化아세트法은 高壓에서의 反應이란 點과 反應時間이 길다는 것이 난점이다 하겠다. 과잉의 식초산무수물을 使用하는 堊灰法은 收率(90.3%) 면에서나 反應條件면에서 있어서 만족스러웠고 유리하였다. 이 경우 生成한 MTA의 NE 값 및 元素分析 結果는 만족스러웠고, 그 IR-spectrum을 固相(KBr-pellet)에서 測定한 結果 1800 cm<sup>-1</sup>에  $\nu_{\text{C=O}}$ 의 吸收를 確認할 수 있었다. 이와 동시에 測定한 mellitic acid의  $\nu_{\text{C=O}}$ (1730cm<sup>-1</sup>) 吸收帶와 比較해 볼 때 芳香族 카르복실酸이 그 無水物인 cyclic anhydride로 되며

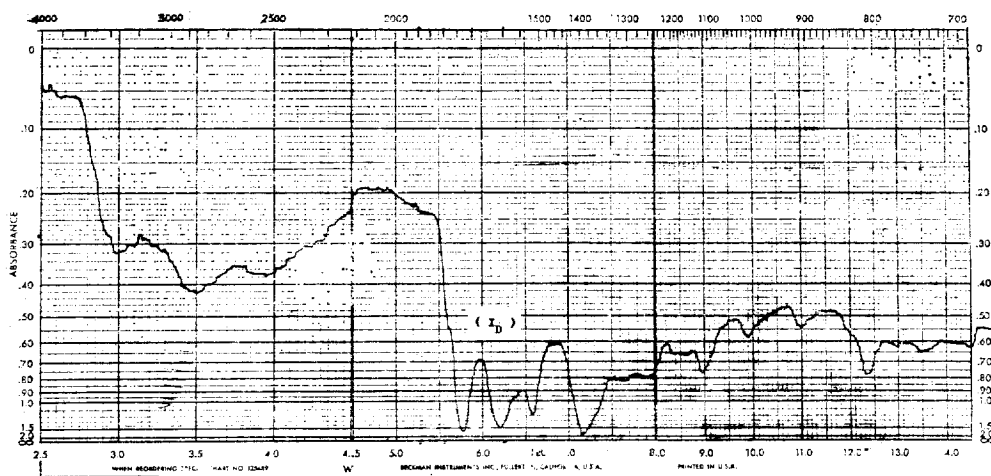


Fig. 1 IR Spectrum of Poly-(N,N',N''-tri-*p*-phenylene mellitic acid)

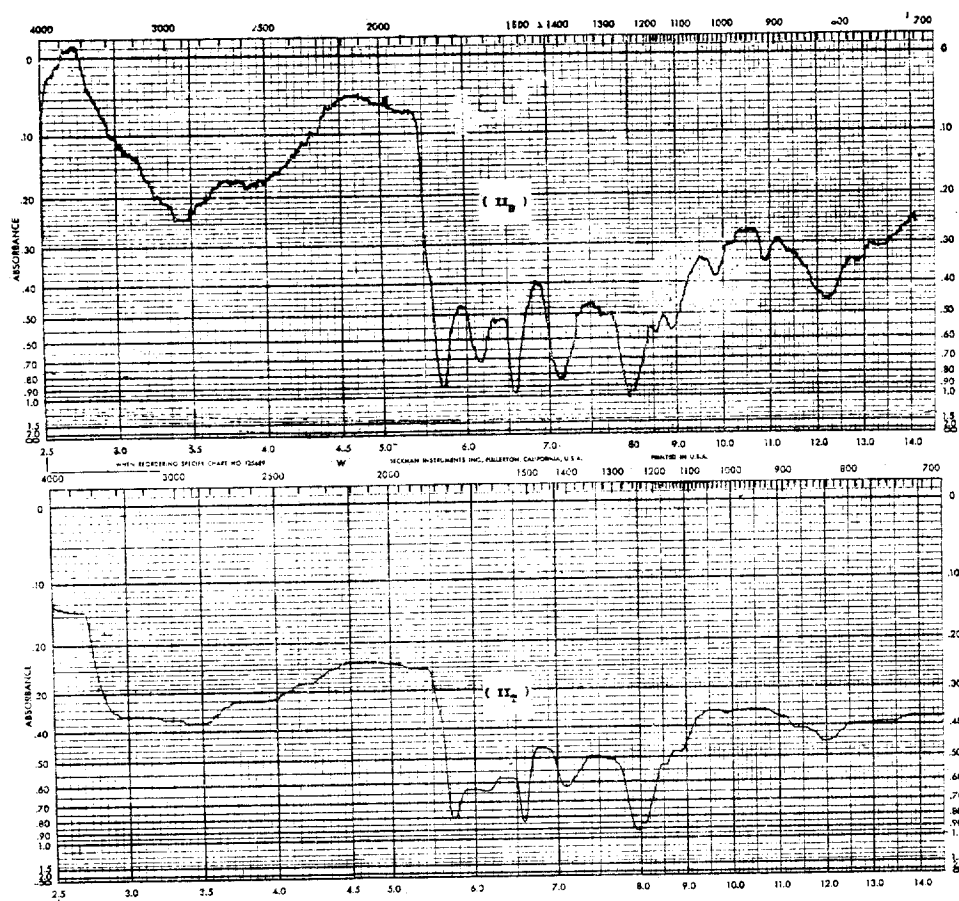


Fig. 2 IR Spectra of Poly-(N,N',N''-trioxidiphenylene mellitic acid)

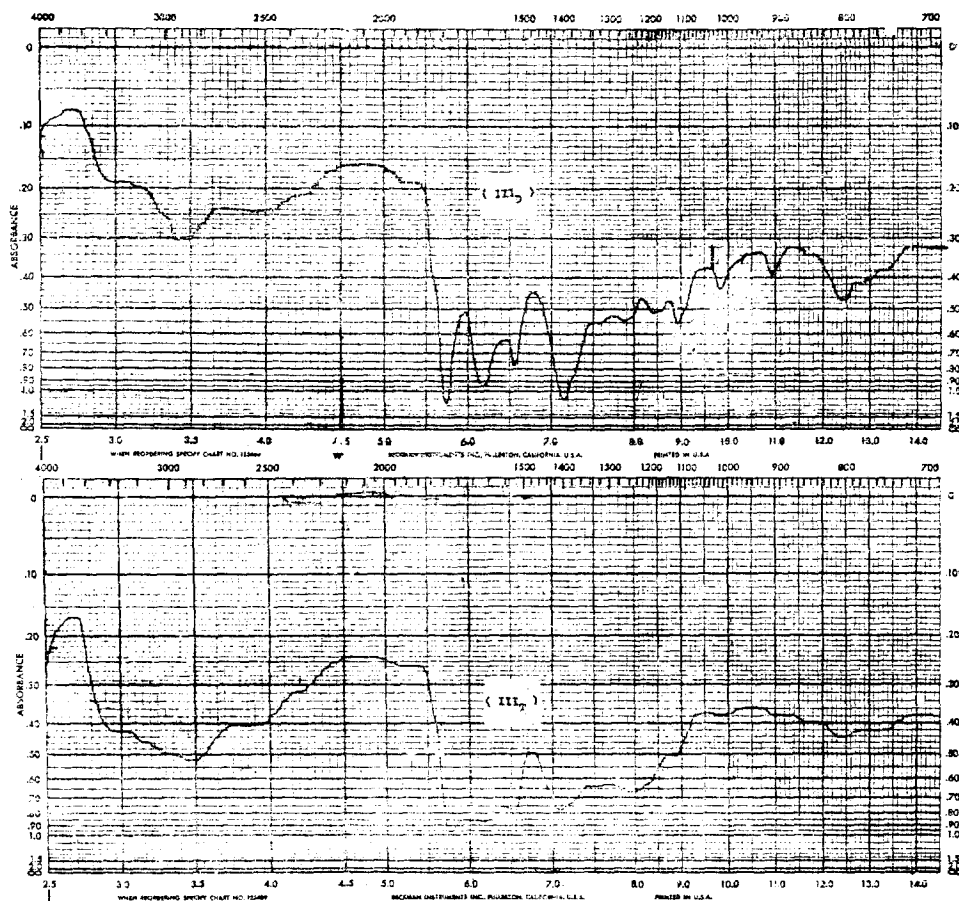


Fig. 3 IR Spectra of Poly-(N,N',N''-trimethylenediphenyl mellitic acid)

는  $\nu_{C=O}$ 의 흡수는 고波數쪽으로 shift 한다는事實과 11-a, b) 일치하고 있다.

### 3.2 Polymellitic acid

MTA와芳香族디아민인 *p*-phenylenediamine, 4,4'-diaminodiphenyl ether 또는 4,4'-diaminodiphenylmethane과의重縮合에 있어서 두가지方法, 즉 DMAc溶液法과 THF溶液法을 병행適用하여 各各對應하는 polyamic acid I, II, III을 얻을 수 있었다. Table 2에서 보는 바와 같이 極性이 큰 溶媒인 DMAc法에 비해 THF法에서는反應은 低溫에서 짧은 時間 소요되었고 生成物은 거의 白色에 가까운 結晶性 固體이었으나 그還元粘度는 DMAc法에 의한 polyamic acid 보다 약간 낮은 값을 나타내었다. 이들 I, II, III은 묽은 알칼리水溶液 예컨대 0.1N-KOH와 polar solvent인 DMAc 및 DMF 등에는 잘 溶解되고 THF에는 溶解되지 않았으며 특히 묽은 알칼리水溶液에 對한 可溶性은 本生

成物이 acid型 polymer임을 暗示해 주는 것이라 하겠다. 한편 이들의 IR-spectrum을 KBr-pellet法에 의해 固相에서 測定하여 Fig. 1, 2, 3과 같은 結果를 얻었다. 세 polyamic acid의  $\nu_{NH}$ ,  $\nu_{(carboxyl\ C=O)}$ ,  $\nu_{OH}$  및 amide I, II, III-band의 各 吸收는 거의 같은 位置에 나타나 있음을 確認할 수 있고 (Table 3), 또한 DMAc-法과 THF-法에 의한 polyamic acid의 IR-spectrum (Fig. 2 및 3)이 자기 거의 같은 吸收曲線을 나타낼을 알 수 있다.

### 3.3 Polymellitimide

Polyamic acid를 粉末狀態(T-法) 또는 DMAc溶液狀態(D-法)에서의 2段階 加熱으로써 脫水 環化시켜 imide化할 수 있었고 (Table 4), 極性溶媒(DMAc 또는 DMF) 使用하여 Al-板上이나 硝子板上에서 加熱함으로써 얇은 film狀 polyimide도 역시 얻을 수 있었다. 生成 polyimide類는 Table 5에서 보는바와 같이 强알칼리를 위시한 여하한 溶媒에도 용해되지 않았으며, 그窒素

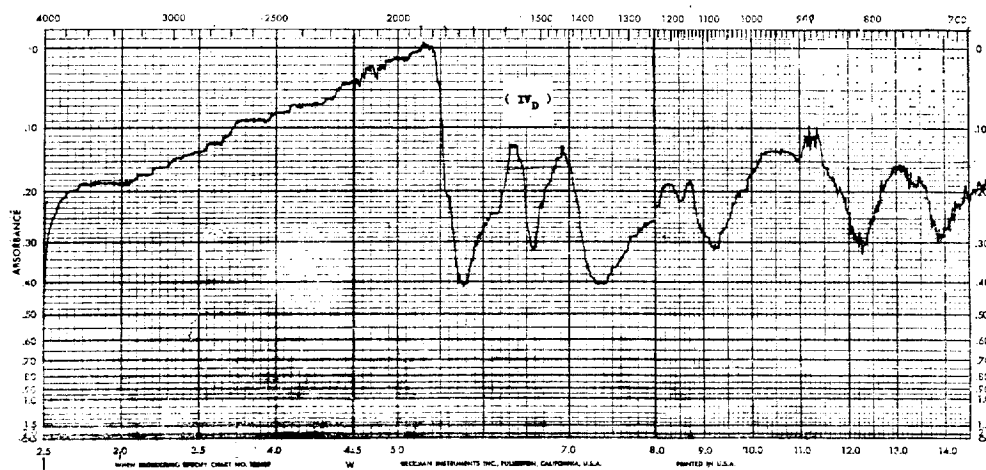


Fig. 4 IR Spectrum of Poly-(N,N',N''-tri-*p*-phenylene mellitimide)

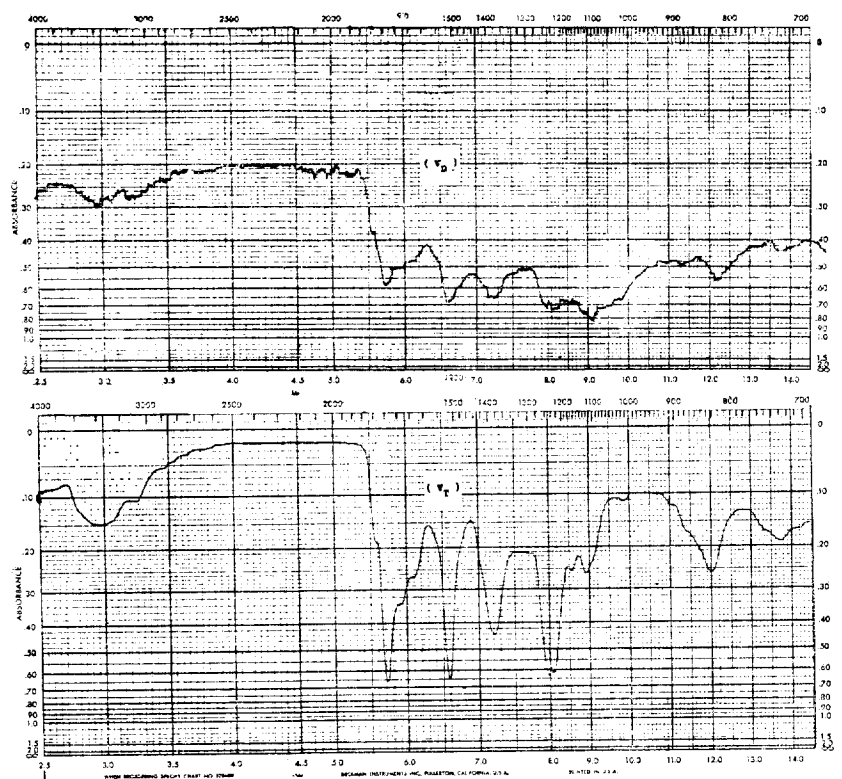


Fig. 5 IR Spectra of Poly-(N,N',N''-trioxydiphenylene mellitimide)

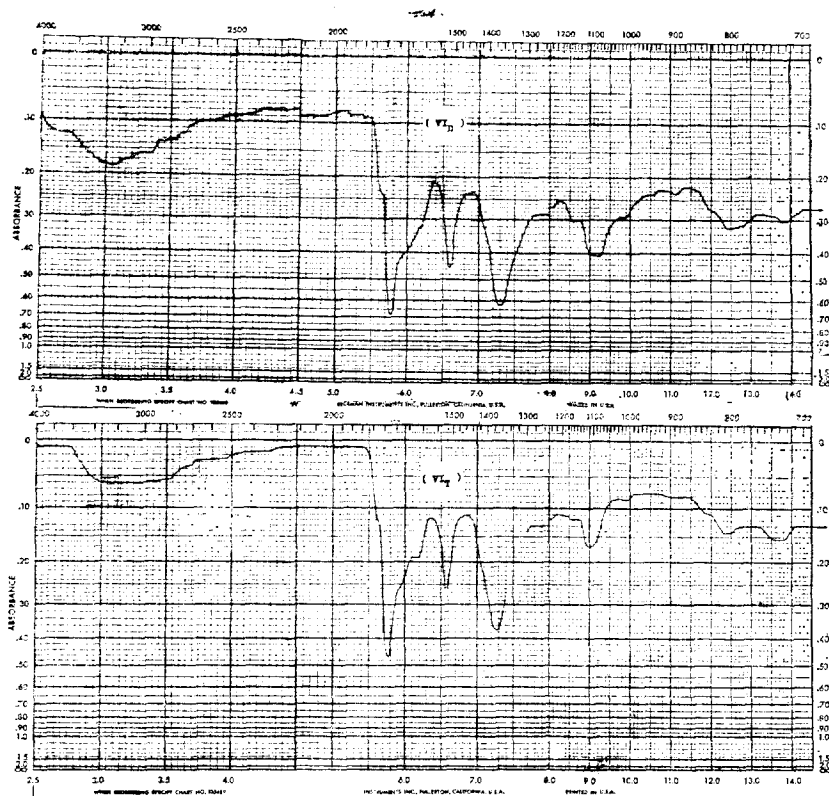


Fig. 6 IR Spectra of Poly-(N, N', N''-trimethylenediphenyl mellitimide)

元素分析 結果는 構造式 IV~VI 로부터 計算한 理論値와 중은 一致를 보여 주었다. Mortar 內에서의 粉碎가 잘 되지 않는 기계적 견고도가 큰 生成 polyimide 類를 film 狀에서 또는 KBr-pellet 法에 의해 IR-spectrum을 測定하여 Fig. 4, 5, 6 과 같은 結果를 얻었다. 環狀 imide 의 carbonyl 基 特性吸收帶에 關해서는 置換 phthalimide 경우 1780  $\text{cm}^{-1}$  附近에 中間정도의 吸收帶 1739  $\text{cm}^{-1}$  附近에 강한 吸收帶를 나타내고 있음이 알려져 있다<sup>9,10</sup>.

이에 對應하는 吸收帶는 polymellitimide IV 및 V는 1800  $\text{cm}^{-1}$ 에, VI는 1790  $\text{cm}^{-1}$ 에 各各 中間 정도의 吸收帶를, 또한 1730  $\text{cm}^{-1}$ (IV), 1750  $\text{cm}^{-1}$ (V) 및 1740  $\text{cm}^{-1}$ (VI)에 各各 강한 吸收帶를 나타내고 있다. N-Phenylphthalimide 의 C—N stretching vibration 1383  $\text{cm}^{-1}$ 에 對應하는 吸收는 1360  $\text{cm}^{-1}$ (IV), 1380  $\text{cm}^{-1}$ (V) 및 1375  $\text{cm}^{-1}$ (VI)에 各各 나타나 있음을 確認할 수 있다. 이들 polyimide IV, V 및 VI에 있어서는 amide 基에 의한 吸收

帶 즉, amide I, II, III-band는 나타나 있지 않으며, 또한 D-法 polyimide와 T-法 polyimide 사이 즉  $V_D$ 와  $V_T$ ,  $VI_D$ 와  $VI_T$  사이의 spectrum 間에는 特性吸收帶의 位置가 거의 同一함을 알 수 있다. 空氣中에서 昇溫速度  $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 測定한 TGA-curve는 Fig. 7, 8, 9와 같은 結果이었다. 이들 polyimide 類의 重量損失를 比較해 보면  $IV_D$  경우 400°C에서 10%, 500°C에서 20%의 減量을 나타내고 있다(Fig. 7). 한편 polyimide V의 TGA-曲線에서는(Fig. 8)  $V_D$ 는 400°C에서 12%, 500°C에서 30%의 重量損失를 하고 있는데 反하여  $V_T$ 의 減量은 400°C에서 6%, 500°C에서 13%에 불과하다. 즉 粉末狀態에서의 2段階 加熱로써 얻은 polyimide가 DMAc 溶液狀態에서의 2段階 加熱로써 얻은 polyimide 보다 耐熱性이 우수하다는 것을 입증하고 있다. 이러한 경향은 polyimide(VI)의 TGA-曲線(Fig. 9)에서도 볼 수 있으며 400°C에서  $VI_D$ 는 9%,  $VI_T$ 는 6%의 減量을, 또한 500°C에서  $VI_D$ 는 20%,  $VI_T$ 는 17



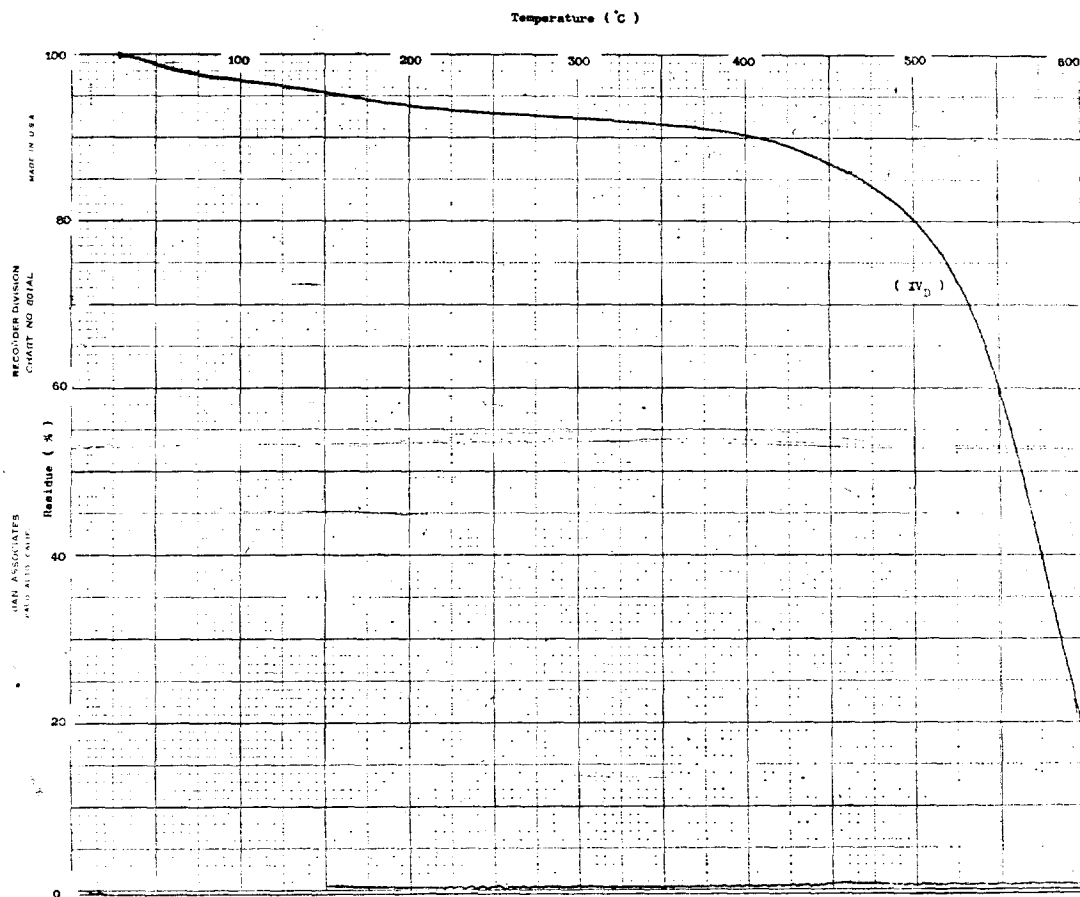


Fig. 7 TGA Curve of Poly-(N,N',N''-tri-*p*-phenylenemellitimide)

%의 減量을 各各 나타내고 있다. 이는 Krenz<sup>12)</sup> 등이 指摘한 바와 같이 溶媒인 DMAc가 polyamic acid 및 polyimide 와도 어떠한 complex 를 형성하기 때문이 아닌가 생각된다. 아물든 이들 TGA-曲線들은 生成 polyimide 類가 一률적으로 좋은 耐熱性을 지니고 있음을 分明히 가리키고 있는 것이다. 또한 實驗 2·4·2에서 보는 바와 같이 이들 polyimide 類는 硝子板 또는 Al-板 上에서 얇은 film 狀態로서도 얻을 수 있었으며 生成 film은 機械的 堅固도가 크고 flexible 하며 不溶融性이고 耐溶劑性임을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

벤젠環에 카르복실基가 6個 存在하여 立體化學的으

로 難點이 있는 mellitic acid를 原料로 하여 塩化아세틸法 또는 식초酸無水物法을 적용하여 그 無水物인 mellitic trianhydride(MTA)를 좋은 收率로서 誘導할 수 있었고, 다시 이 MTA와 芳香族 diamine 類로부터 DMAc, 또는 THF-溶液重縮合에 의해 polymellitic acid 類를 얻을 수 있었다. 이들 polyamic acid 類는 粉末狀態로서나 DMAc 溶液狀態에서 2段階 加熱에 의해 耐熱性이 優秀한 polymellitimide 類로 誘導할 수 있었고, 硝子 또는 Al-板 上에서의 加熱에 의해 얻은 얇은 film 狀 polyimide 類는 耐溶劑性과 機械的 堅固도가 優秀할 뿐만 아니라 耐熱-可撓性 film이었다.

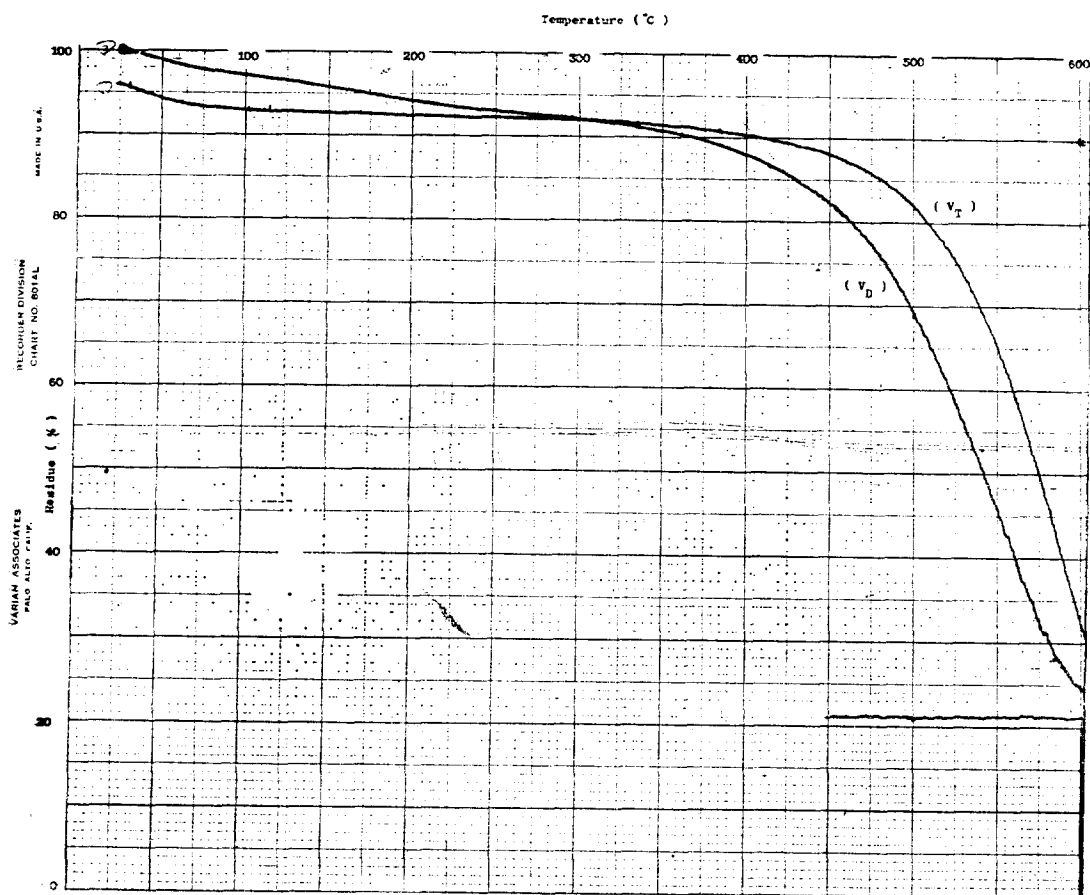


Fig. 8 TGA Curves of Poly-(N, N', N''-trioxydiphenylenemellitimide)

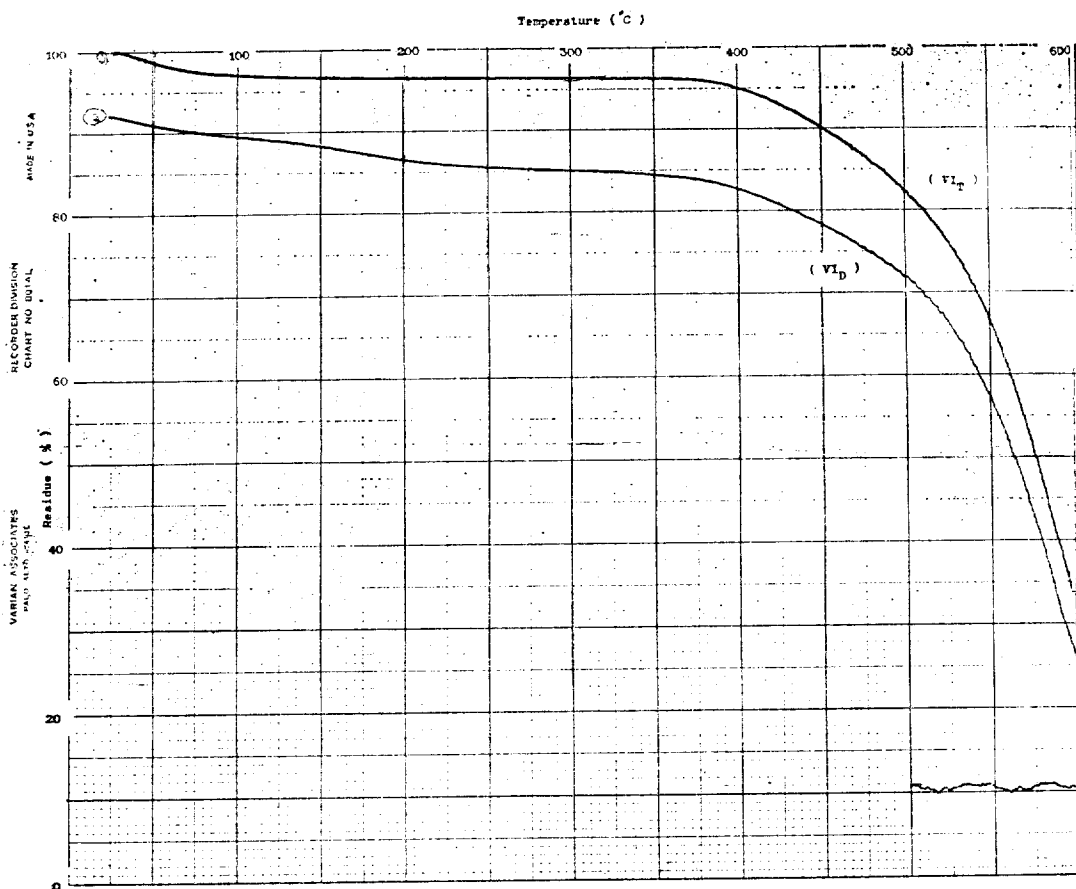


Fig. 9 TGA Curves of Poly-(N,N',N''-trimethylenediphenyl melitimide)

### 引用文献

- 1) W.M. Edwards, A.L. Endrey, Brit. Pat. 898, 615; 903, 271(1962).
- 2) J. Idris Jones, F.W. Ochynsky, F.A. Backley; *Chem. Ind. (London)*, **1962**, 1686.
- 3) G.M. Bower, L.W. Frost; *J. Polymer Sci., A*, **1**, 3135(1964).
- 4) L.W. Frost, I. Kesse; *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1039(1964).
- 5) C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edward, K.L. Olivier; *J. Polymer Sci., A*, **3**, 1373(1965).
- 6) R.A. Dinehart, W.W. Wright; *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 609(1967).
- 7) H. Meyer, H. Raundnitz; *Ber.*, **63**, 2010(1930).
- 8) I.S. Mustafin; *J. Gen. Chem. (USSR)*, **17**, 560 (1947), cf., *CA*, **42**, 890(1948).
- 9) L.W. Kissinger, H.E. Ungnade; *J. Org. Chem.*, **23**, 815(1958).
- 10) D.E. Aemes, T.F. Grey; *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3518.
- 11) (a) L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co. Ltd., London, 1958, p. 125 (b) *ibid.*, p. 161 (c) *ibid.*, p. 205
- 12) J.A. Krenz, A.L. Endrey, F.P. Gay, C.E. Sroog; *J. Polymer Sci., A*, **4**, 2607(1966).