

가용성, 혼합 구조의 폴리페닐렌 합성에 있어서의 부반응

조 재 동 · 김 대 흠 · 김 광 웅* · 김 정 안*†

광운대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 고분자 연구부

(1993년 10월 29일 접수)

The Side Reactions in Synthesis of Soluble and Mixed Structural Polyphenylene

Jae-Dong Cho, Daeheum Kim, Kwang-Ung Kim*, and Jungahn Kim*†

Dept. of Chem. Eng., Kwangwoon Univ. 447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

*Div. of Polymer Resarch, Korea Institute of Science and Technology,

P. O. Box 131 Chungryang, Seoul, 130-650, Korea

(Received October 29, 1993)

요 약 : 유기용제에 가용성이며 적절한 전기전도도를 갖는 폴리페닐렌을 Wurtz coupling reaction을 통하여 단량체를 1,4-dibromobenzene과 개시제로 *n*-butyllithium을 사용하여 반응조건을 변화시키면서 합성하였다. 이 때 발생하는 부반응에 대하여 spectroscopy를 통하여 조사한 결과 main chain의 phenyl ring에 *n*-butyl기의 attachment와 THF와의 부반응이 발생하여 부산물인 *n*-butyl branch를 갖는 폴리페닐렌이 합성되었다. Phenyl ring에 attachment된 *n*-butyl기의 양은 52.9%~8.20%였다.

Abstract : Polyphenylene having not only solubility in organic solvents but electrical conductivity was prepared by using *n*-butyllithium as a initiator and 1,4-dibromobenzene as a monomer through the Wurtz coupling reaction under a variety of the reaction conditions. Spectroscopic analysis provided an information about side reactions generating *n*-butyl branch in the phenyl ring of the main chain as well as hydroxy group resulting from the reaction of organolithium with tetrahydrofuran. The amounts of *n*-butyl branch attached on the phenyl ring were 52.9%~8.20%.

서 론

폴리파라페닐렌 [Poly(*p*-phenylene)]은 AsF₅로 도우핑(doping)하면 약 5×10^2 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내며,¹ 열안정성이 우수하고, 도우핑후 형성된 복합재료의 안정성이 우수한 전기전도성 재료로서, benzene의 oxidation coupling법,^{2~4} Grig-

nard reagent를 이용한 중합법,⁵ 전기화학적 중합법,^{6~7} precursor를 이용한 중합법^{8~10} 등의 다양한 합성방법이 연구되어져 왔다. 그러나, 폴리파라페닐렌은 일반적인 유기용제에 불용성이므로 구조분석이 어렵고 성형 또한 어렵다는 단점이 있다. 이와 비교하여 볼 때, 폴리메타페닐렌 [Poly(*m*-phenylene)]은 유기용제에 가용성이나 폴리파라페닐렌과 같은

조건에서 도우펍 후 1×10^{-3} S/cm의 낮은 전기전도도를 나타낸다.¹¹ 따라서, 보다 유용한 전기전도성 고분자재료로 폴리페닐렌(Polyphenylene)을 사용하기 위해서는 폴리파라페닐렌의 우수한 전기전도성을 적절히 유지하면서 일반적인 유기용제에 가용성인 폴리페닐렌의 합성법이 요구된다. 그러나, 이러한 관점에서 현재까지 진행된 연구의 대부분은 aromatic ring에 flexible한 alkyl기를 치환시킨 단량체를 합성후 이를 중합하는 substituted polyphenylene 합성법¹²⁻¹³과 polystyrene 등과 같이 flexible polymer와의 copolymer를 합성하는 것에 국한되어 있다.¹⁴ 그러나, 이러한 방식으로 합성한 폴리페닐렌은 치환기에 의해 폴리페닐렌 자체의 특성에 대한 이해를 어렵게 하므로 이를 위해서는 가용성 non-substituted homo-polyphenylene의 합성법이 요구된다. 가용성 non-substituted homo-polyphenylene을 합성하기 위해서는 폴리페닐렌 chain내에 소량의 ortho 혹은 meta-치환기를 도입시켜 chain의 결정성을 감소시켜 용해성을 증가시키는 방법이 이용될 수 있다. 1992년 Tour등¹⁵은 non-substituted polyphenylene을 Wurtz coupling reaction mechanism을 이용하여 한 chain내에 ortho, meta, para의 혼합구조 및 branch를 포함하는 폴리페닐렌을 합성하였다. 그러나, *t*-butyllithium을 사용한 그의 반응방법에서는 치환 방법에 의한 alkyl side chain의 생성을 완벽하게 방지할 수 없다고 예측이 되며, 이는 ¹H-NMR peak에 의해 관찰할 수 있었다.¹⁶ 따라서 본 연구에서는 개시제로 *n*-butyllithium를 사용하여 반응 조건 등을 변화시키면서 para-dominant chain내에 ortho, meta-치환체가 혼합된 폴리페닐렌의 합성 가능성을 알아보고, 이의 구조 및 특성 등의 얻어진 결과를 알아보고자 한다.

실 험

시 약. 단량체인 1,4-dibromobenzene(Aldrich Chemical Co., Inc., 98%)은 ethanol(동양화학, AR Grade)에서 재결정하여 사용하였다. Tetrahyd-

rofuran(THF; 동양화학, EP Grade)과 diethyl ether(동양화학, EP Grade)는 calcium hydride(Aldrich, 95%)와 sodium dispersion(Aldrich, 50% in paraffin)으로 건조시킨 후 감압증류하여 사용하였다. *n*-Butyllithium(*n*-BuLi; Aldrich, 1.6 M sol. in *n*-hexane)은 더이상의 정제없이 사용하였다. 세척 및 침전에 사용한 methanol(동양화학, EP Grade), methylene chloride(동양화학, EP Grade)은 상업용 제품을 그대로 사용하였다.

중 합. High vacuum line(10^{-5} mmHg 이하)에서 1ℓ 플라스크반응기내에 1,4-dibromobenzene(60 mmol)을 넣고 진공화시키고 THF(100 ml)를 감압 증류시킨 후, 이 용액을 dry-ice/isopropanol bath를 이용하여 -78°C 를 유지하였다. 이 온도를 유지하면서 *n*-butyllithium(45 mmol)을 천천히 주입시켰다. 일정시간 동안 -78°C 를 유지한 후, 추가로 45 mmol의 *n*-butyllithium을 적절한 시간 간격을 두고 넣어준 후, 이 용액을 상온으로 승온시켜 2시간 동안 반응시켰다. 중합 반응 후 소량의 methanol로 반응을 종결시킨 후, 과량의 증류수로 세척하여 잔존하는 LiBr 등을 제거하였다. Methylene chloride로 유기층을 추출한 후 미반응 단량체 등을 제거하기 위해 이를 methanol에서 침전시켜 갈색의 반응물을 얻었다. 여기에 포함되어 있는 bromobenzene이나 매우 낮은 분자량을 갖는 dimer, trimer 등의 oligomer를 추출해내기 위하여 diethyl ether로 수회 세척후 여과하여 50°C 에서 24시간 동안 감압시켜 건조하였다. 또한, 과도한 branch를 생성하거나 cross-linking에 의하여 유기용제에 불용성인 부분을 제거하기 위하여 THF로 세척하여 methanol에 재침전시킨 후, 60°C 에서 24시간 동안 감압 건조하였다.

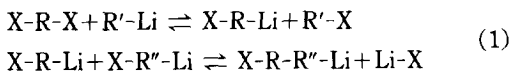
Debromination. 미반응 bromine의 제거를 위해 -78°C 에서 20 mmol/g의 *n*-butyllithium을 넣어준 후,¹⁷ -30°C 에서 1시간동안 halogen metal exchange reaction을 진행시켜 debromination시켰다.¹⁸ 얻어진 debrominated polyphenylene을 소량의 methanol로 반응을 종결시킨 후 methanol에서 침전시켜 여과, 건조하여 debrominated polyphenylene을

얻었다.

분 석. FT-IR spectrum은 Matson series 5000 을 사용하여 시료를 NaCl plate상에서 film casting 하여 얻었으며, $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra는 시료를 CDCl_3 (Aldrich, 99.9%)에 용해시킨 후 tetramethylsilane을 internal standard로 하여 Bruker AM 200 spectrometer를 사용하여 얻었다. Size exclusion chromatogram은 standard polystyrene samples를 이용하여 universal calibration curve를 얻어 Waters GPC μ -styragel column(5 columns: 500, two 1000, 10^4 , $10^5\text{\AA}$)를 이용하여 상대적 분자량을 측정하였다. 원소 분석은 Carlo Ebra Strametazione Elementary Analyzer 1106을 사용하여 C, H, O, N의 함량을 정량 분석 후 잔여 부분을 Br로 간주하여 계산하였다.

결과 및 고찰

Wurtz coupling reaction은 alkylhalide 혹은 arylhalide 등을 lithium 등의 alkali metal과 반응시켜 symmetric product를 형성하는 반응이다. 식 (1)에 나타낸 것과 같이 organolithium 화합물과 dihalocompound를 이용하여 Li-R-X를 형성한 후 이를 축합 반응시켜 폴리페닐렌을 합성할 수 있다.

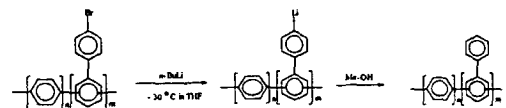
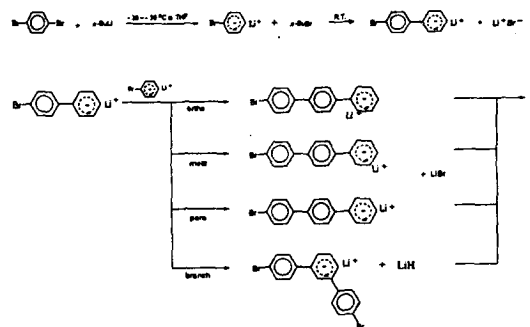


여기서 X=halogen

Wurtz coupling reaction은 축합의 종류에 따라 반응에 큰 영향을 받으며, 과도한 부반응이 발생하기 때문에 수율이 매우 낮은 반응으로 잘 알려져 있다.¹⁹ 또한 현재도 그 mechanism이 불명확하므로 실제로 고분자 중합에는 거의 응용되지 않으나, Wurtz coupling reaction mechanism을 이용하여 1,4-dibromo benzene을 organolithium 화합물과 THF내에서 반응시키면, 반응 중간체인 1-bromo-4-lithiobenzene이 형성되고 이 중간체가 축합반응을 통해 중합이 진행된다. 반응중 형성된 bromo-lithioben-

zene salt는 THF에 의해 dissociation되며, Scheme 1에서 볼 수 있듯이 형성된 carbanion의 resonance effect에 의하여 혼합구조를 갖는 폴리페닐렌을 합성할 수 있다.

단량체인 1,4-dibromobenzene과 *n*-butyllithium의 Wurtz coupling reaction에서 최적의 중합조건을 설정하는데 있어서 반응에 가장 큰 영향을 주는 요소는 *n*-butyllithium의 양, 반응온도 및 반응 시간이다.²⁰ *n*-Butyllithium의 양은 실제 반응에 관여하는 중간체인 1-bromo-4-lithiobenzene의 형성에 큰 영향을 주며, 반응 온도는 *n*-butyllithium의 반응성에, 반응 시간은 과도한 branch가 발생하여 유기용제에 불용성인 부분이 형성되는데 큰 영향을 주는 요소이다 (Scheme 1 참조). 1,4-Dibromobenzene과 THF 용액에 *n*-butyllithium을 서서히 넣어주면(inverse addition) 용액의 색상이 노란색을 나타나게 되는데 이는 *n*-butyllithium이 비록 THF 하에서라도 -78°C 에서는 반응성이 낮아 1,4-dibromobenzene과 반응하지 않았기 때문이다. Cooling bath를 제거하여 온도를 서서히 올려주면 $-50 \sim -30^\circ\text{C}$ 에서 용액의 색상이 서서히 검은색으로 변화하기 시작하였으며, 중합이 진행될수록 색상은 서서히 짙어짐을 관찰하였다. 이러한 색상의 변화는 organolithium의 lithium과 dibromobenzene의 bromine의 치환 반응에 의해 1-



Scheme 1.

bromo-4-lithiobenzene이 형성되고 있음을 나타낸다. 또한 이 과정에서 1.0 몰배수의 *n*-butyllithium을 넣어주면 chain-termination agent로 작용할 수 있는 1,4-dilithio benzene의 생성이 보다 용이해지므로, 이의 생성을 억제하기 위하여 단량체의 0.75 몰배수에 해당하는 *n*-butyllithium을 사용하였다.¹⁵ 또한 역반응에 의해 수율을 낮아지게 하는 원인이 되는 butyl bromide를 butene, octane 등으로 변환시키기 위해 추가로 0.75 몰배수에 해당하는 *n*-butyllithium을 사용하였다. 반응 종결을 위해 methanol을 주입시켜 termination시키면 methoxide가 생성되면서 용액의 색상이 짙은 노란색으로 변화하였다. 이때 중합 조건 변화에 따른 polyphenylene의 수율을 Table 1에 요약하였으며, 수율의 계산은 다음의 식 (2)에 따랐다. 실제 최대 수율은(초기 단량체의 무게×0.43)이며, 이는 단량체가 중합되면서 Br₂가 제거되기 때문에 최대 수율이 이를 초과할 수 없기 때문이다.²¹

수율(%) =

$$\frac{\text{실제 생성된 Polymer의 양}}{\text{이론상 생성될 수 있는 Polymer의 양}} \times 100 \quad (2)$$

n-Butyllithium의 전체 함량이 단량체의 1.0 몰배수 이하에서는 반응시간을 길게 하여도 낮은 수율이

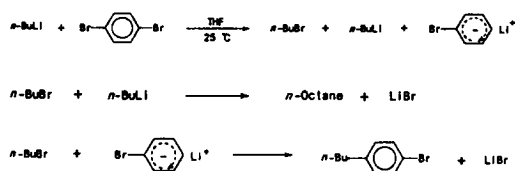
Table 1. The Results of the Wurtz Coupling Reaction of 1,4-Dibromobenzene with *n*-Butyllithium at 25°C

No.	[<i>n</i> -BuLi]/ [Monomer] ^{a)}	Reaction time	Yield
1	0.42	12 hrs	10.59 %
2	0.75	2 hrs	13.16 %
3	1.00	16 hrs	b)
4	1.20	2 hrs	14.62 %
5	1.46	4 hrs	22.83 %
6	1.50	0.5 hrs	15.63 %
7	1.50	2 hrs	38.38 %
8	1.50	2 hrs	34.90 %
9	2.00	2 hrs	12.23 %

a) Molar ratio of *n*-butyllithium to the total amount of 1,4-dibromobenzene.

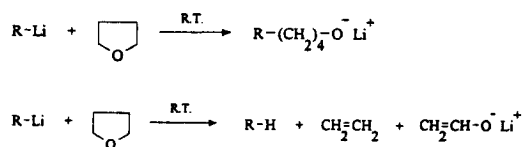
b) Polyphenylene soluble in THF was not obtained.

나타났다. 이는 실제 반응에 관여하는 중간체인 1-bromo-4-lithiobenzene 생성에 있어서의 부반응 때문으로 생각되며, 제시되는 반응 기구는 다음 Scheme 2와 같다.



Scheme 2.

n-Butyllithium의 전체 함량이 단량체의 1.5몰배수의 경우 가장 높은 수율을 나타냈는데 이는 lithium-halogen exchange reaction에 의해 생성된 butylbromide가 2차 주입한 여분의 *n*-butyllithium과 반응하여 소멸되므로 역반응이 발생할 확률이 감소되었기 때문으로 생각되며, 이는 Scheme 2의 mechanism을 뒷받침 할 수 있는 결과이다. 반응시간은 2시간 정도가 적절했으며 30분간 반응시켰을지는 미 반응에 의하여 수율이 낮았는데 이 또한 Scheme 2에서 보는 바와 같이 *n*-butyllithium이 생성된 *n*-butylbromide와 반응하여 1-bromo-4-lithiobenzene의 생성이 크게 감소하였기 때문이다. 4시간 이상의 반응시간에서는 과도한 branch가 생성되는 부반응에 의하여 THF에 불용성인 폴리페닐렌이 생성되어 수율이 낮아지는 현상을 보았다. 또한 organolithium 화합물은 상온에서 THF와 반응하여 실제 *n*-butyllithium의 농도를 낮추는 역할을 하게 되는데 그 반응 mechanism은 이미 잘 알려져 있다²²(Scheme 3). 합성된 폴리페닐렌은 상온에서 THF, CHCl₃, CH₂Cl₂에 가용성이었다. Polystyrene을 reference로 하여 size exclusion chromatography로 분자량을 비



Scheme 3.

교, 분석한 결과 $M_n=478$, $M_w/M_n=3.32$ 로 관찰되었다(Fig. 1).

합성한 폴리페닐렌의 IR spectrum을 Fig. 2에 나타냈다. 700 cm^{-1} 에서 meta-치환기의 peak가, 760 cm^{-1} 부근에서 ortho-치환기의 peak와 815 cm^{-1} 에서 para-치환기의 peak가 나타났다. 폴리페닐렌의 경우 일반적으로 1000 cm^{-1} 이하의 finger-print zone의 peak가 중합체의 구조분석에 유용하게 사용되며, para-치환기의 peak는 chain내의 para-unit의 비율이 증가함에 따라 파장이 낮은 쪽으로 이동한다고 밝혀졌다.⁴ $700\text{ cm}^{-1}\sim 810\text{ cm}^{-1}$ 의 peaks를 통하여 중합된 폴리페닐렌이 ortho, meta, para의 혼합 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, debromination 단계를 전후하여 1070 cm^{-1} 부근의 $C_{Ar}-Br$ peak의 강도가 변화하지 않았으며, debromination 후 원소분석 결과도 C : 73.7%, H : 4.52%, Br : 21.0%로 나타났다. 이는 *n*-butyllithium이 높은 반응성으로 인하여 dehydrogenation에 의해 HBr을 생성하면서 phenyl기에 attachment되므로 debromination이 효과적으로 진행되지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

THF에 불용성인 폴리페닐렌의 IR spectrum을

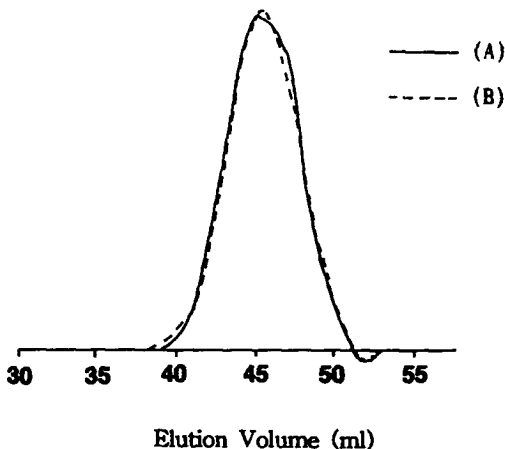


Fig. 1. Size exclusion chromatogram of polyphenylene prepared from the Wurtz coupling reaction of 1,4-dibromobenzene. (A) before debromination, (B) after debromination.

Fig. 3에 나타냈으며 THF에 불용성인 원인은 815 cm^{-1} 의 para-치환기의 peak 강도와 760 cm^{-1} 의 ortho 혹은 mono-치환기, 760 cm^{-1} 의 meta-치환기의 peak 강도를 비교하여 볼 때 para-치환기에 의한 solubility 감소에 의한 것이 아니며 과도한 branch의 생성 또는 cross-linking에 인하여 발생한 현상임을 확인할 수 있었다.

다음의 Fig. 4는 이를 $^1\text{H-NMR}$ 분석한 결과인데 $\delta_c=2.8$, $\delta_c=1.6$, $\delta_c=1.3$, $\delta_c=1.0\text{ ppm}$ 에서 butyl기 내의 methylene 및 methyl기의 peak가 관찰되

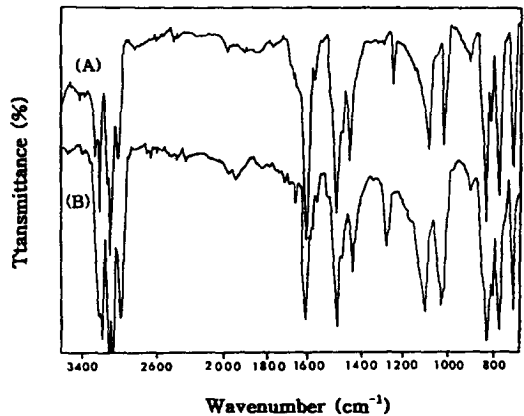


Fig. 2. FT-IR spectra of polyphenylene prepared from the Wurtz coupling reaction of 1,4-dibromobenzene. (A) before debromination, (B) after debromination.

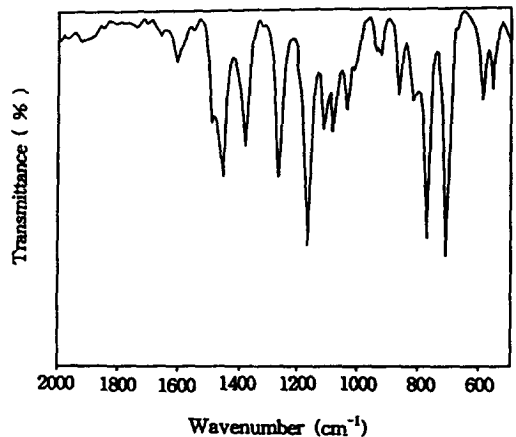


Fig. 3. FT-IR spectrum of the insoluble fraction of polyphenylene solution in THF in limited range.

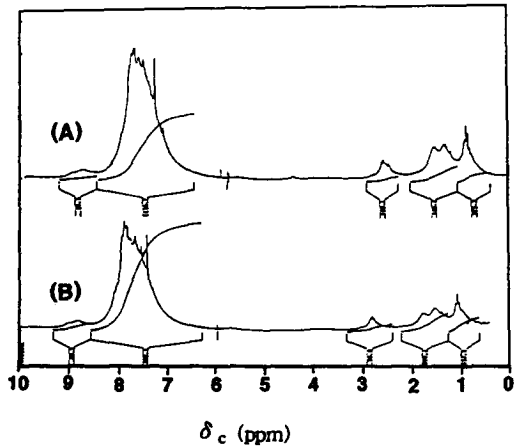


Fig. 4. ^1H -NMR spectra of polyphenylene prepared from the Wurtz coupling reaction of 1,4-dibromobenzene; (A) before debromination, (B) after debromination.

었다. Aromatic 부분과 aliphatic 부분의 면적비를 계산한 결과 폴리페닐렌의 약 8.20 mole%에 해당하는 alkyl attachment가 발생한 것으로 확인되었다. 또한 *n*-butyllithium의 1차 부가와 2차 부가 사이의 시간 간격이 증가함에 따라 aliphatic peak의 면적비가 감소하는 경향이 나타났다(Fig. 5). 1차 부가와 2차 부가의 사이의 시간을 0분에서 15분까지 변화시켜 주었을 때 aromatic 부분의 면적비와 aliphatic 부분의 면적비는 시간 간격이 0분 일 때 1 : 2(Phenyl : Butyl=0.89 : 1). 5분 일 때 1 : 1(Ph : Bu=2.25 : 1), 10분 일 때 2 : 1(Ph : Bu=4.5 : 1), 15분 일 때 5 : 1(Ph : Bu=11 : 1)로 변화하였으며 15분 이상에서는 큰 변화가 없었다. 이는 1-bromo-4-lithiobenzene과 생성된 *n*-butylbromide가 중합 반응도중 상온에서 Wurtz coupling reaction에 의해 side chain phenyl ring에 attachment된 butyl group의 영향 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 6은 ^{13}C -NMR 분석 결과로서 $\delta_c=140$ ppm 부근에서 para-치환기의 peak가 나타났으며, $\delta_c=126\sim128$ ppm 범위의 ortho, meta-치환기의 peak가 존재함을 알 수 있었다. 또한 $\delta_c=0\sim40$ ppm 범위에서 전형적인 *n*-butyl group에 의한 absorption peak들이 나타난 것으로 미루어 합성된 polypheny-

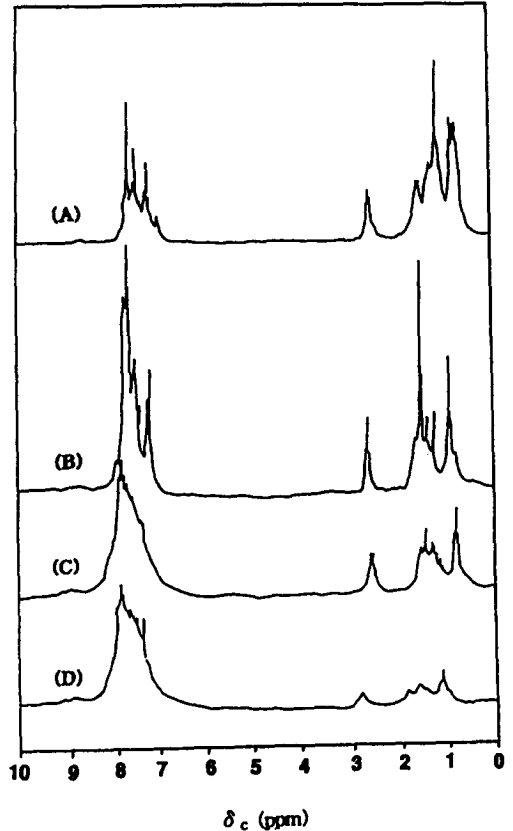


Fig. 5. Comparison of ^1H -NMR spectrum of polyphenylene prepared with the time interval in the addition mode of *n*-butyllithium; (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 15 min.

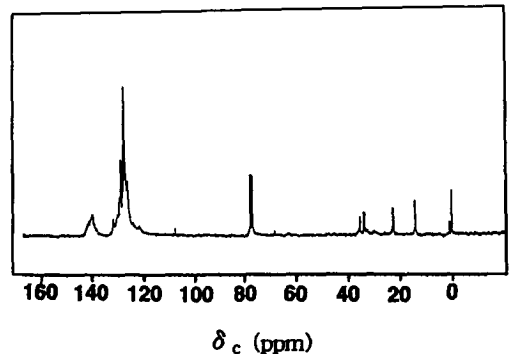


Fig. 6. ^{13}C -NMR spectrum of polyphenylene including the alkyl branches.

lene은 *n*-butyl branch를 포함하고 있음을 확인할 수 있었다. para-치환제의 비율은 전체 phenyl기의 약

27%인 것으로 조사되었다.

결 론

n-Butyllithium을 개시제로 사용한 폴리페닐렌의 합성방법에 있어서 부반응에 의한 *n*-butyl기의 branch가 발생하게 되는데, 이로써 폴리페닐렌 합성에 의한 부반응을 감소시키기 위한 중요 인자는 반응 온도 및 *n*-butyllithium의 시차적 부가 방법인 것을 알 수 있었다. *n*-Butyllithium의 1차 부가와 2차 부가 시간 간격이 증가할수록 *n*-butyl branch의 attachment에 의한 부반응은 감소하였으며, 반응 시간이 4시간 이상인 경우에는 THF에 불용성인 polyphenylene이 합성되었다. 한편, 유용한 전기 전도도를 가지며 유기 용매에도 용해될 수 있는 폴리페닐렌의 합성을 위한 para-치환체의 최대 비율 및 여의 합성 방법, 중합 최적 조건 및 이들에 대한 분석 결과를 다음 논문에 제시할 예정이다.

감 사 : 본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**(3), 1506 (1979).
2. P. Kovacic and G. Wu, *J. Polym. Sci.*, **47**, 45 (1960).
3. P. Kovacic and A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 454 (1963).
4. P. Kovacic and J. Oziomek, *J. Org. Chem.*, **29**, 100 (1964).
5. T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2091 (1978).
6. M. Dellamar, P.-C. Lacaze, J.-Y. Dumousseau, and J.-E. Dumois, *Electrochimica Acta*, **27**(1), 61 (1977).
7. J.-F. Fauvarque, A. Digua, M.-A. Petit, and J. Savard, *Makromol. Chem.*, **186**, 2415 (1985).
8. D. Ballard, A. Courtis, I. Shirley, and S. Taylor, *Macromolecules*, **21**, 294 (1988).
9. V. Chaturvedi, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *Macromolecules*, **26**, 2607 (1993).
10. C. S. Marvel and G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 448 (1959).
11. R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, and L. W. Shacklette, *Chem. Rev.*, **82**, 209 (1982).
12. M. B. Jones, P. Kovacic, and D. Lanska, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 89 (1981).
13. M. Rehahn, A.-D. Schluter, G. Wegner, and W. J. Feast, *Polymer*, **30**, 1054 (1989).
14. X. F. Zhong and B. Francois, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 411 (1988).
15. J. M. Tour, E. B. Stephens, and J. F. Davis, *Macromolecules*, **25**, 499 (1992).
16. J. M. Tour, *Private Communication*.
17. J. M. Tour and E. B. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2309 (1991).
18. H. Gillman, W. Langham, and F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2327 (1940).
19. J. March, *Advanced Organic Chemistry*; 4th Ed. Wiley-Interscience, New York (1992), p. 499.
20. L. Brandsma and H. D. Verkuijsse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*; Springer-Verlag; Berlin, Vol. 1, p. 26, 1987.
21. E. B. Stephens, K. E. Kinsey, J. F. Davis, and J. M. Tour, *Macromolecules*, **26**, 3519 (1993).
22. W. Nentwig and S. Sinn, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 59 (1980).