

탄성체의 가교결합에 대한 Review

申 奉 燮

1. 서 론

NR을 비롯하여 IR, BR, SBR, EPR, EPDM, Q(실리콘 고무)등 불포화 또는 포화탄성체의 이용에 있어서 가장 중요한 반응의 하나가 加黃(curing, vulcanization, crosslinking)이기 때문에 黃加黃, 과산화물 가황, 樹脂加黃, 放射線加黃등 각종 加黃 system의 반응 메카니즘, 사용된 촉진제와 활성제의 영향, 加黃 system間的 장단점 비교 등을 주로하여 review 하면서 관련문헌도 소개하고자 한다.

탄성체의 架橋結合(crosslink)은 둘 또는 그 이상의 사슬이 서로 接合된 결합이다^{1),2)}. 사슬(chain)과 接合點(junction unit)사이의 상호작용은 일반적으로 共有結合이며 이온적 상호작용이나 dipole 간의 작용, Van der Waals 힘과 같은 가역적이고 물리적인 상호작용 등은 가교결합 효과를 더욱 명백하게 한다³⁾. 그물구조(網目構造)처럼 가교결합된 중합체는 적어도 사슬 당 2 이상의 가교결합을 포함하며 다른 사슬과의 二次元的 또는 三次元的 그물구조를 형성하면서 연결된다⁴⁾. 가교결합된 중합체는 분자량을 限量할 수 없다고 생각되며 또 가교결합되면 不溶化되므로 그 特性을 결정하기에는 많은 制限이 따른다.

架橋結合(crosslinking, 交叉結合)이란 중합체

가 그물구조를 형성하는 過程으로서 고무과학에서는 흔히 加黃(vulcanization)이라 불리워지고^{2),5),6)} 역사적으로는 고무와 황 및 white lead와의 가열과정을 뜻한다⁷⁾. 고무의 가교결합은 硬化(curing)로도 설명되는데 그 이유인즉 未加黃고무配合물이 유용한 제품으로 전환되는 과정이기 때문이다. “熱과 여러가지 壓力 하에서 일반적인 화학반응으로 樹脂 또는 고무배합물의 성질이 변화하는 것을 curing 이라고 규정한 이후 curing이란 용어는 가교결합을 포함하지 않는 과정에서도 역시 적용된다는 것에 주목하여야 한다⁸⁾.”

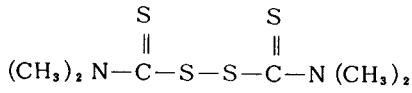
2. 폴리디엔계 고무의 黃加黃

천연고무를 비롯하여 폴리디엔계 고무의 가황효과를 위하여 많은 약품들이 개발되었다⁹⁻¹³⁾. 그러나 黃을 基底로 한 가황 system은 지금까지도 가장 광범하게 이용되고 있으며, 실제로 가황제, 가황촉진제, 활성제 등의 약품들은 가황에 효과적으로 이용되어지고 있다.

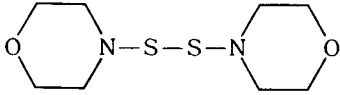
가황제에는 元素인 黃 또는 tetramethylthiuram disulfide(1)나 4,4'-dithiobismorpholine(2)과 같은 유기황화물도 포함된다.

가황촉진제를 사용하면 가황속도를 빠르게 하는 작용 외에 가황온도의 저하, 가황시간의 단축, 黃量

(株) 東洋高壓고무 技術果

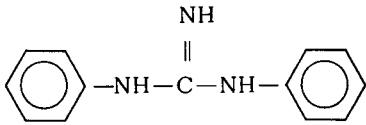


[1] (TMTD)

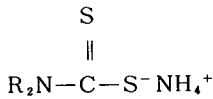


[2]

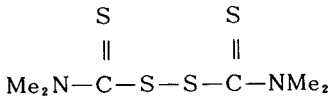
Table 1. Accelerators for sulfur vulcanization.



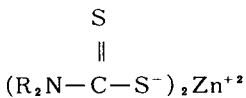
DPG



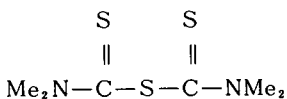
ADADC



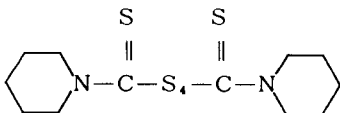
TMTD



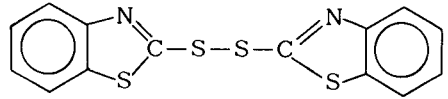
ZDADC



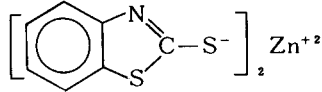
TMTM



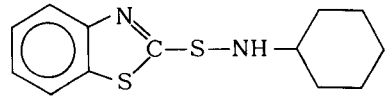
DPMTT



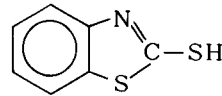
MBTS



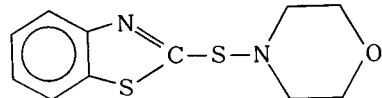
ZMBT



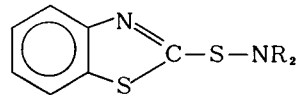
CBS



MBT



MOR



DABS

의 감축을 얻게 된다. 중요한 가황촉진제들은 sulfenamide 계, benzothiazole 계, guanidine 계, dithiocarbamic acid 계를 基底로 한 것들이며 (Table 1) 활성제(이차촉진제라고도 한다)는 촉진제를 활성화시키는데 사용된다. 유용한 활성제로는 아연화, 지방산, 질소화합물들이 있으며 그 화학식은 각종 문헌에서도 쉽게 찾아볼 수 있다¹²⁻¹⁴).

3. 加黃體의 構造

가교결합된 고무는 사슬 당 약 25개의 가교결합 즉 약 2.5×10^5 g/mole의 분자량으로 특징지을 수

있다¹¹⁾. 이것은 그람당 대략 5×10^5 mole의 가교결합과 일치한다. 그러나 고무의 황가황체에는 그물구조의 농도가 낮은 것도 포함될 수 있고 그물구조의 형성으로 인한 不溶性化 때문에 가황체의 구조특성을 결정짓기에는 어려운 점이 있다¹¹⁾. 가황체의 구조에 대한 많은 정보는 model system의 연구로 추론되어 졌다. 부연하면 특정 가교결합에 대한 구조의 형태와 량에 대한 정보는 화학시험 즉 가황체 중 황가교결합의 특수형을 선별적으로 분리시켜서 확인시험한다¹⁰⁾. Fig. 1에 가황고무의 그물구조들을 나열하였다¹⁵⁾. 여러가지 황가교결합 단위 외에 環황화물(cyclic sulfide), 매달린基(pendant side group, R은 촉진제의 기일 것이다), 異性化(isomerization), 共役不飽和(conjugated unsaturation)도 포함되어 있다.

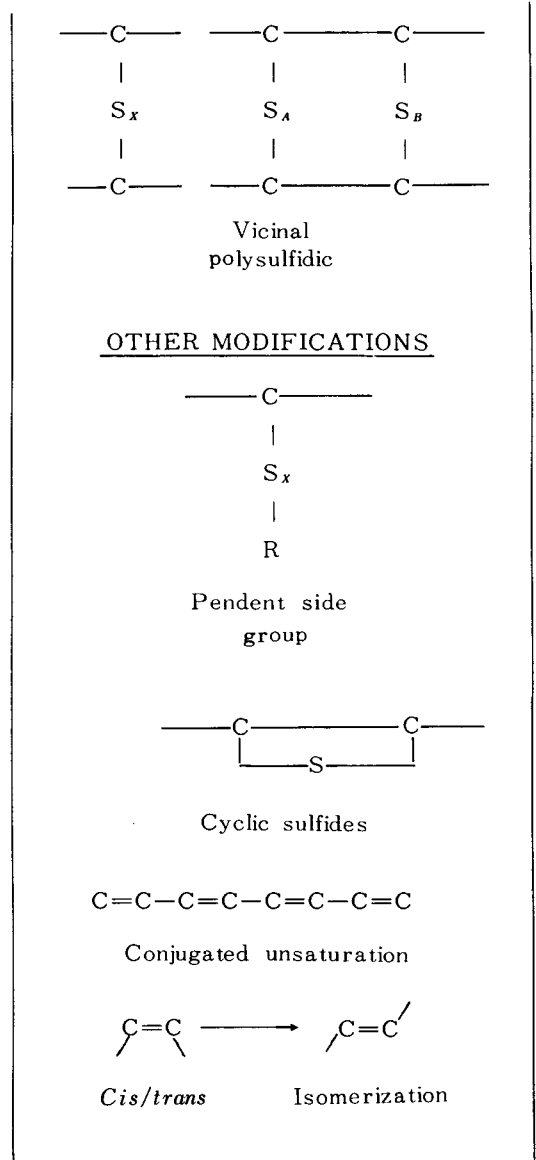
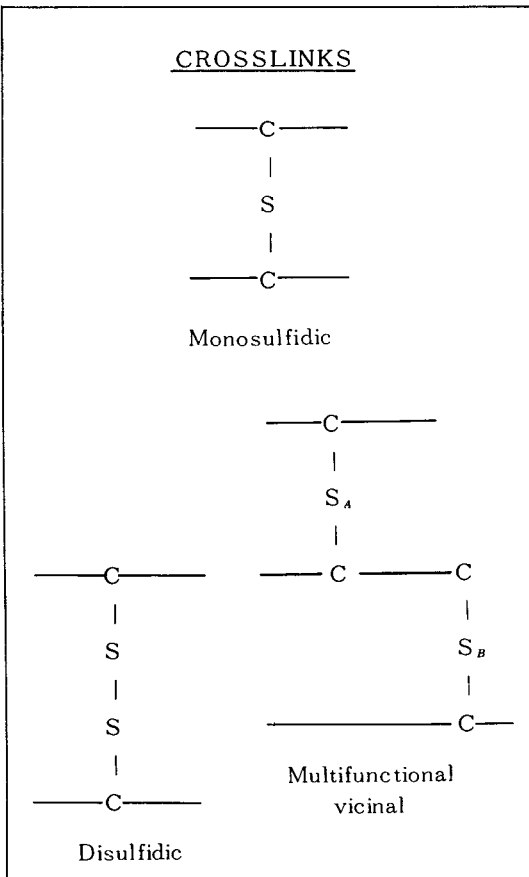


Fig. 1. The types of network units.

가황촉진제를 사용하지 않은 황가황계(; 비촉진/황가황계)로 가황된 가황체에 대한 ¹³C NMR 연구로 몇몇 특수한 가교결합 형태도 최근에 제안되었다(Fig. 2)¹⁵⁻¹⁶⁾.

황 10%로 150°C에서 90분 동안 가황시킨 고무를 ¹³C NMR 분석한 결과 가황체 구조의 단 2%만이

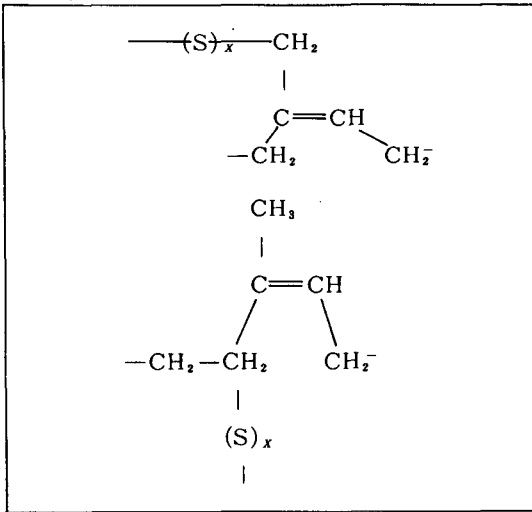


Fig. 2. Vulcanization structures identified by ¹³C NMR.

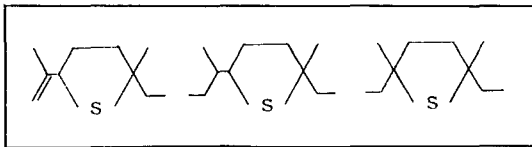


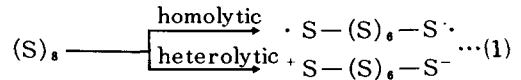
Fig. 3. Cyclic sulfide structures.

cyclic sulfide 결합(Fig. 3)과 일치한다고 했다¹⁵⁾. 이들 cyclic sulfide 결합에서 1개의 황이 디엔구조 중에 존재하는 1개의 이중결합에서 삼차탄소와 결합되므로써 停止된다는 것은 주목할만 하지만 單黃으로 vicinal crosslink(이웃 C 원자에 두 치환기가 결합된 형태로 vic-로도 표기되는 가교결합)된 양을 NMR로 검출하기에는 너무 적은 양이라고 결론지어진다¹⁵⁾.

4. 黃加黃反應의 메카니즘

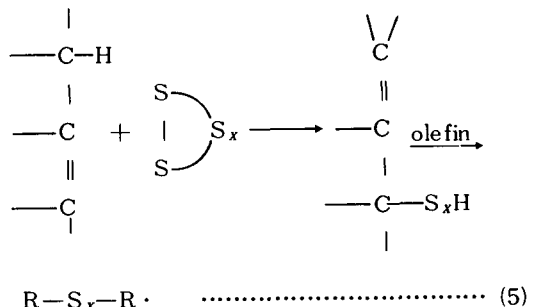
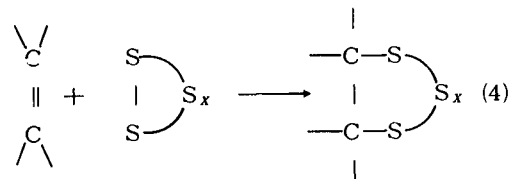
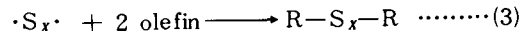
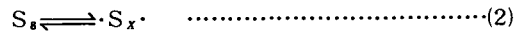
천연고무의 황가황은 140년 이전에 발견되었지만 그 메카니즘은 아직도 완전하게 밝혀지고 있지는 못하다. 유력한 반응경로가 이온 중간체를 경유하느냐, 자유라디칼 중간체를 경유하느냐가 사실상의 기본 논쟁이 된다. 운동론은 복잡하여 1차반응 이상의 자동촉진반응과 일치되며 sigmoidal rate profile을 나타낸다. 반응속도에 있어서는 多置換된 올레핀이

황과 더 빨리 진행된다. 8개의 황이 環을 구성하고 있는 元素黃이 homolytic 또는 heterolytic으로 균열된다는 것이 증명된 이래로 未促進/黃加黃系에 있어서는 두가지 경로로 분열된다는 것이 입증되었다.

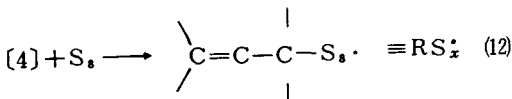
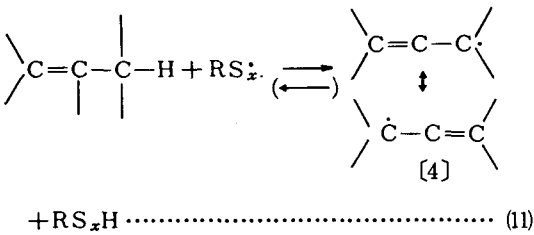
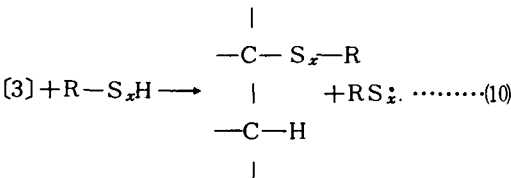
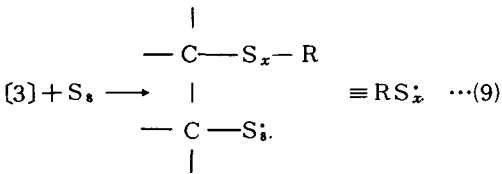
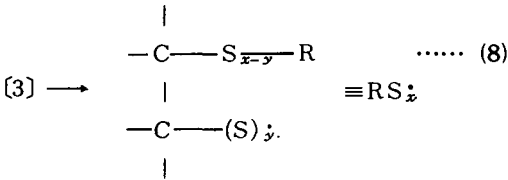
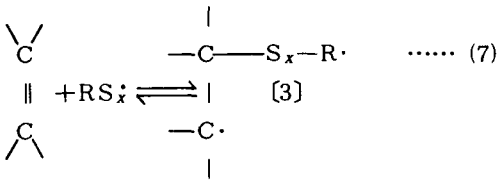
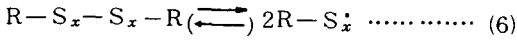


Porter¹¹⁾의 고찰에 의하면 황으로 고무를 가황할 때 Arrhenius의 활성화에너지 (33~36 kcal/mole)¹⁷⁾는 分子黃(33 kcal/mole)이나 poly-sulfide(37 kcal/mole)¹⁸⁾ 중의 S-S 결합에 대한 homolytic 결합해리에너지와 비슷한 값이다. 그러나 일반적으로 극성인 첨가제와 용제의 영향이 거의 없을 때 자유라디칼 개시제, scavenger(주로 放射化學에서 용액 중의 불필요한 방사선 핵종을 침전 제거시키고자 첨가하는 물질),반응억제제(inhibitor)의 효과에는 상대적으로 반응이 둔해진다¹⁹⁾.

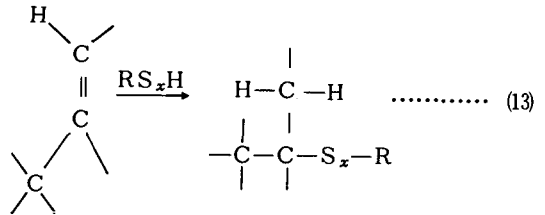
유기실리콘 분자의 형성은 가정된 자유라디칼 메카니즘에 따라 반응 개시단계에서 단계적으로 일어난다(식 2~5)²¹⁾.



폴리 설파이드 분자는 polysulfenyl 라디칼의 일차적인 원천이며(식 6) 생성된 자유라디칼은 사슬반응(식 7~12)에 관여하여 반응을 촉진시킨다²¹⁻²².

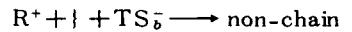
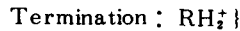
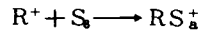
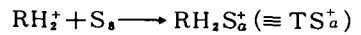
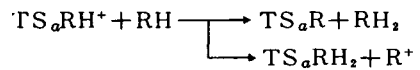
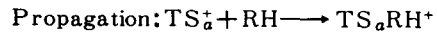
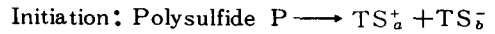


첨언하면 극성 메카니즘은 Markovnikov의 법칙으로 설명되어지는 자유라디칼 사슬연쇄반응을 동반한다고 제안하였다(식 13).



이온 메카니즘은 전반적으로 Scheme 1로 제안되고 있다¹⁰.

Scheme 1 :



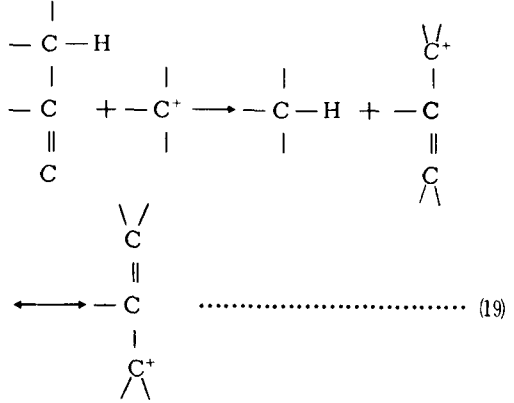
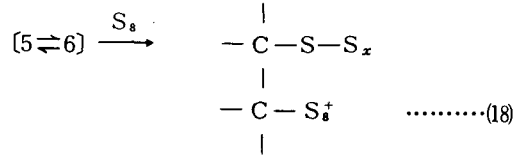
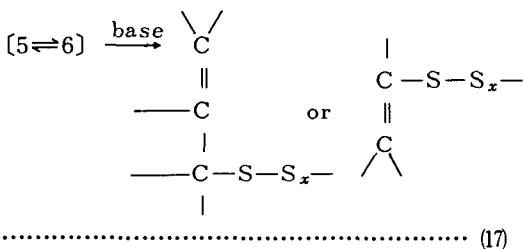
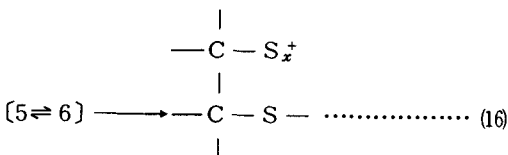
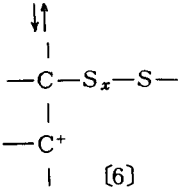
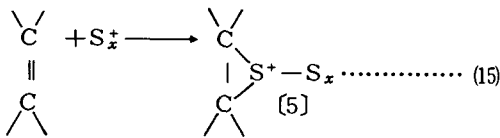
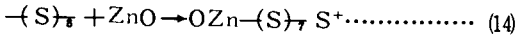
이온 메카니즘의 장점은 모든 형의 올레핀과 1,5 디엔으로 만들어진 생성물의 구조 설명이 가능하다는 것이다¹¹. 폴리디엔의 未促進/黃加黃系 메카니즘에서 주목되는 중요한 결론은 자유라디칼 경로와 이온 경로가 다함께 받아들여질 수 없음에도 불구하고 관찰된 생성물의 형성에는 이온 경로와 자유라디칼 경로가 모두 기여하고 있다는 점이다²¹.

未促進/黃加黃系에서 또 다른 중요한 양상은 가교결합도와 黃列(sulfur rank 즉 "R-(S)_x-R"에서 x)이 가황시간과 온도에 의존한다는 것이다. 처음에는 黃列이 4~5개이지만 가황시간이 길어지면 점차

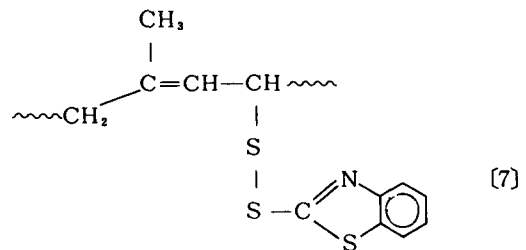
감소되어 결국은 單黃가교결합(monosulfide)이 주
도적으로 형성된다는 것이다. 그러므로 가황생성물
은 열적반응이 계속 관여하게 되어 결국은 그물구조
의 물리적 성질을 변화시킨다. 중합체의 지나친 계
속가황은 기계적 물리적 성질에 나쁜 영향을 원인이
된다 (천연고무등 일부는 逆加黃이 일어난다^{23,24}).

5. 促進/黃加黃

黃加黃을 촉진하기 위하여 사용된 첫번째의 첨가
제는 산화아연이었다. 산화아연은 polysulfen-
ium 이온을 형성하여 이온반응 경로로 진전된다는
일반 논리가 주장되고 있으며 이렇게 형성된 poly-
sulfonium 이온(식 14)이 이중결합에 첨가된다(식
15). 陽性子和 수소화물 이동반응(식 19)도 poly-
sulfenium 이온 형성에 기여한다.

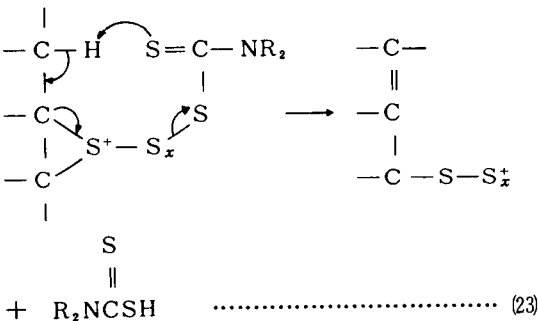
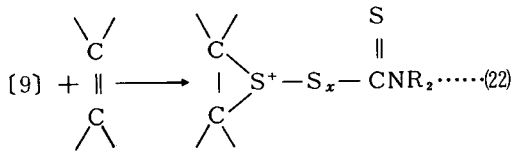
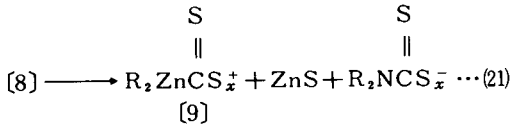
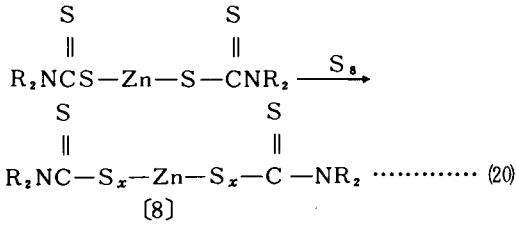


천연고무를 황가황할 때 촉진제를 사용하면 가교
결합의 형성에 앞서 가교결합 precursor(例, benzo-
thiazol계 촉진제를 사용할 때는 다음 (7)과 같은
precursor가 형성됨)가 발견된다고 제안되었
고^{25~26} 대부분의 촉진/황가황계의 반응메카니즘은
이온(또는 극성) 반응의 연쇄로 진행된다고 생각되
어지고 있다²¹.

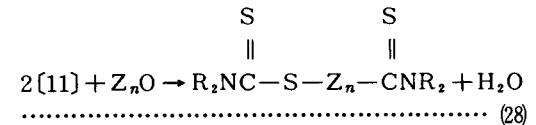
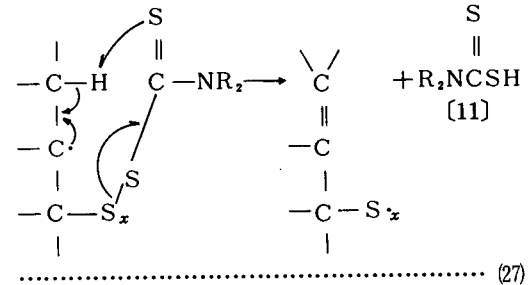
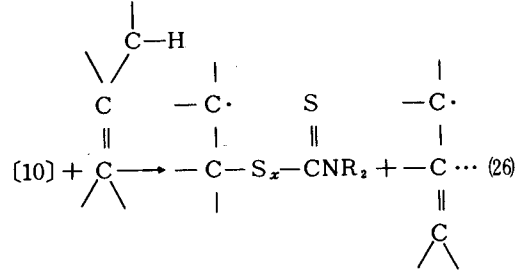
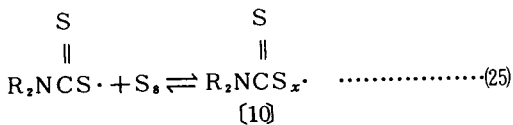
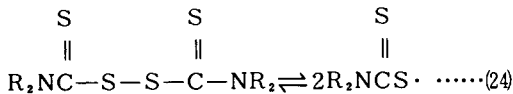


예를들면 zinc dialkyl dithiocarbamate 류는
가장 빠른 촉진제로서 이중결합에의 첨가가 용이한
allylic 치환체가 형성된다²⁷.

다음 식 20~23은 이들 촉진/황가황계에 대하여
제안된 메카니즘 중에서 dialkyl dithiocarbamate
와 관계되는 여러가지 역할을 기술한 것이다.



Tetrallylthiuram monosulfide를 사용한 촉진/황가황제는 dithiocarbamate 류와는 달리 자유라디칼 메카니즘 경로로 진행되는 것이라고 가정되고 있다(식 24~27).



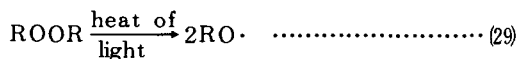
Dithiocarbamate의 분자내 반응으로 인한 라디칼 유사체는 allylic 화합물의 수율을 증가시키는 것으로 제안되고 있다(식 27).

Diallylthiocarbamic acid(11)가 ZnO의 존재 하에서는 아연염으로 전환된다는 사실(식 28)이 밝혀졌다. 이 반응은 처음에 자유라디칼 반응이 일어나고 다음에 이온 메카니즘을 경유하여 Zinc dialkyl dithiocarbamate에 의하여 촉진되는 것으로 추측된다.

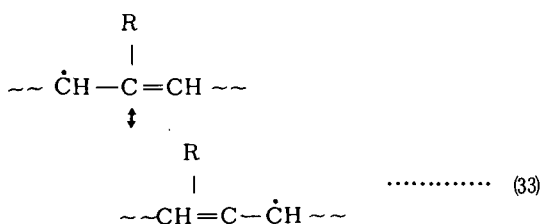
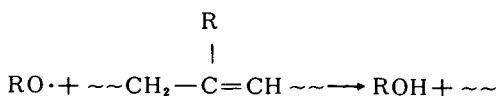
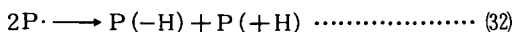
비촉진 또는 촉진된 황가황제 간의 근본적인 차이점 중의 하나는 촉진제가 황만의 비촉진제보다 황률이 낮다. 따라서 다량의 촉진제 존재하에서의 황가황으로 생긴 그물구조는 단황가교결합(monosulfide)의 함량이 많게 된다¹¹⁾. 촉진제의 양이 사용된 황의 양보다 많을 때는 주사슬구조의 변형이 적고 cis-trans 異性化도 적으며 cyclic sulfide도 적다는 것이 근래의 ¹³C NMR 연구 결과로 제공된다²⁶⁾.

6. 과산화물 가교

많은 종류의 과산화물이 폴리디엔 탄성체의 가교결합 반응에 효과적으로 사용되어 지고 있다. 과산화물에 의한 가교결합은 황가황과 비교하면 그 과정은 상대적으로 간단하다¹⁹⁾. 그 가교반응은 peroxide의 homolytic 분해로 생긴 alkoxy 라디칼(식 29)이 수소원자를 분리 시키고(식 30) 또 coupling(식 31)을 일으키는 과정으로 된다. 여기서 P-H는 포화 또는 불포화 중합체를 뜻한다.



모델화합물에 대한 연구로 탄화수소 라디칼은 不均等化反應(disproportionation, 식 32)보다 coupling 반응(식 31)이 유력하다는 것을 지적하고 있으며 그 coupling 반응은 중합체의 사슬과 사슬 사이에서 가교결합을 형성할 것이다²⁷⁾. 폴리디엔 탄성체에 대한 실험적인 증거는 과산화물 분해로 형성된 첫번째 라디칼이 이중결합의 α-carbon에 있는 수소원자를 떼어낸다는 것을 뜻한다(식 33)²⁷⁾.



di-*t*-butyl peroxide²⁹⁾와 dicumyl peroxide³⁰⁾를 사용하여 과산화물 가교시킨 천연 고무를 양론적으로 분석하면 과산화물 1몰당 가교결합 1몰이 형성된다는 것이다. 다시 말하면 과산화물은 정량적인 가교결합제이다³¹⁾. 과산화물로 가교시킨 천연고무에 있어서 존재 가능한 구조는 Fig. 4에서와 같다.

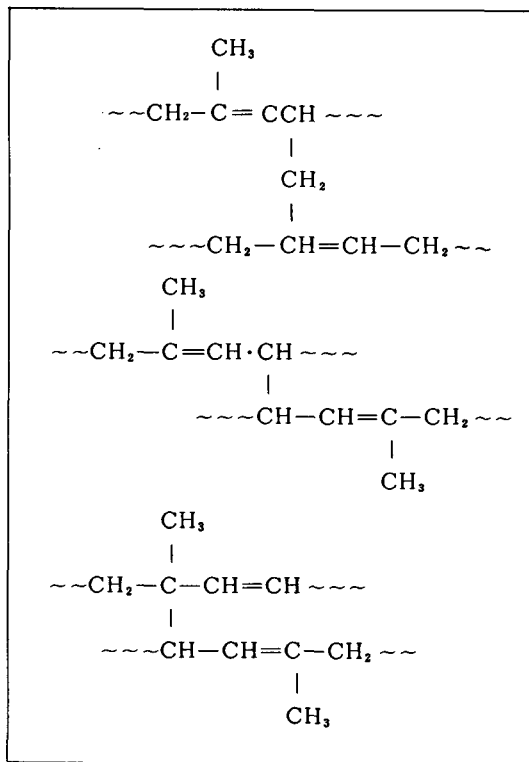
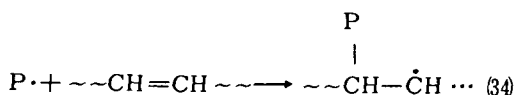


Fig. 4. Possible structures present in peroxide crosslinked NR.

폴리 부타디엔에 대한 과산화물 가교결합 효율은 폴리부타디엔의 microstructure에 따라 1보다 큰 10~50정도이다^{31~32)}. 수소 이탈에 의하여 형성된 polymeric radical이 coupling 반응을 하는 외에도 첨가반응을 할 수 있다고 제안 되어졌다(식 34).



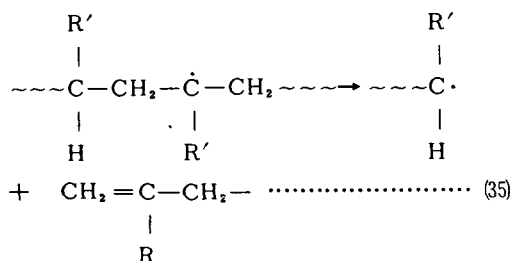
폴리 부타디엔에서 1, 2 결합이 많으면 과산화물 가교결합 효율이 더 높고 옆 사슬이 비닐기일 때는 사슬중에 있는 이중결합에 보다 더 쉽게 부가반응이 일어난다는 것을 암시한다³²⁾.

Dicumyl peroxide 로 가교된 (150°C, 2hr) 천연 고무 및 *cis*-poly butadiene 에 대한 ¹³C NMR 및 FTIR 연구에서 *cis-trans* 이성화가 가교결합 반응과 함께 일어난다고 했다³¹⁾.

천연고무에 있어서는 2중 결합의 이동으로 생기는 1차 aliphatic carbon 처럼 적어도 구조적으로 다른 4가지의 methyl carbon 공명체가 관찰된다³¹⁾.

폴리디엔에 대하여 가교제로 dicumyl peroxide 를 사용했을 때는 사슬사이의 접합 단위에서 안정한 carbon-carbon 결합만으로 그물구조가 형성되므로 높은 열 안정성이 나타난다³³⁾. -C-(S)_x-C- 단위로 이루어진 황 가황 시스템은 구조적인 재 배열 반응이 일어날 수 있고 또 가교결합도와 황색을 변화시킬수 있으며 시간과 온도에 따라 결과적으로는 물성도 바뀔수 있다²³⁻²⁴⁾. 그런데도 불구하고 황가황이 SBR 이나 천연고무와 같은 탄성체의 가교결합에 유용하게 사용되고 있는 이유는 비용이 적고 최적의 성질을 부여할 수 있는 조절성이 우수하기 때문이다²³⁾. 예를 들면 천연고무는 황가황에 비하여 퍼옥사이드 경화는 비용이 많이들고 과산화물 1몰당 하나의 가교결합이 형성되는 등 상대적으로 비효율적인 공정이다.

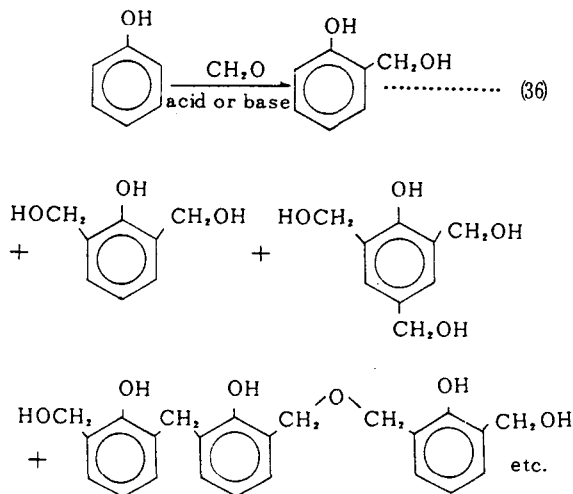
과산화물 경화는 식 29~31에 기술된 메카니즘으로 EPR 이나 실리콘 고무와 같은 포화탄화수소 탄성체를 가교 시키는때도 사용되어 진다. 이와 같은 가교결합 반응에 있어서 단점인 부 반응은 식 35와 같은 절단반응(scission)인데 그 결과로 중합체의



분자량 감소가 가교결합 진행과 경쟁적으로 일어난다. EPR 에 있어서 더욱 효과적인 과산화물 가교는 적은 양의 diene 과 공중합된 EPDM 을 만들어 가교시키는 것이다³⁵⁾. 이와 비슷한 반응은 포화탄성체의 radiation 가교에서도 일어난다²⁾.

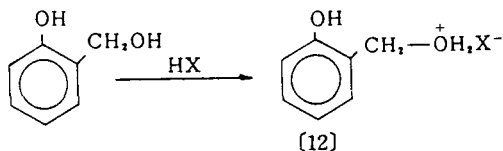
7. 수지가교 (Resin Curing)

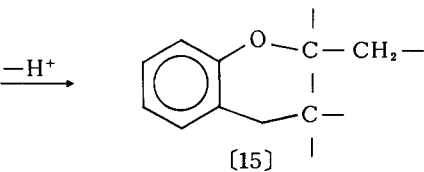
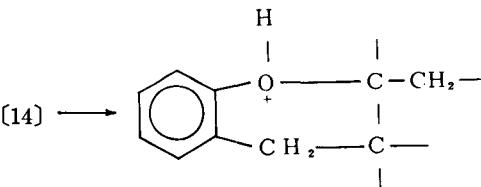
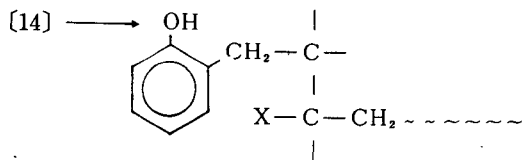
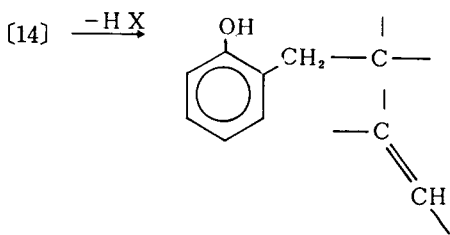
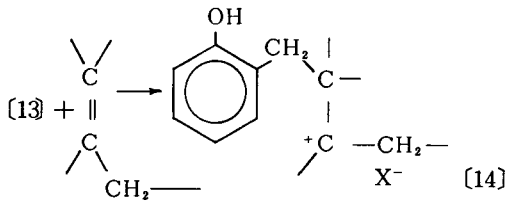
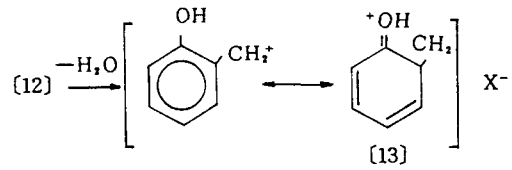
불포화 중합체(예 NR, SBR, EPDM, IIR, NBR)는 산성 촉매하에서 phenol-formaldehyde 수지(resole 류) 또는 halo methyl phenol 로 가교결합 된다³⁶⁻³⁷⁾. 그 resole 류는 식 36에서와 같이 과잉의 포름알데히드와 반응하여 methyl 기가 형성된다³⁸⁾. 다양한 메카니즘은 resole 과 불포화 탄화수소와의 가교결합 반응으로 설명되고 있다.



예를 들면 benzylic cation 을 거쳐 단순히 이중결합에 酸촉매적으로 첨가되는 방법과(Scheme 2)³⁹⁾.

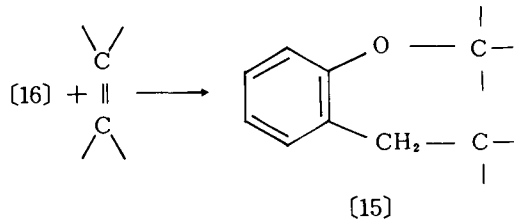
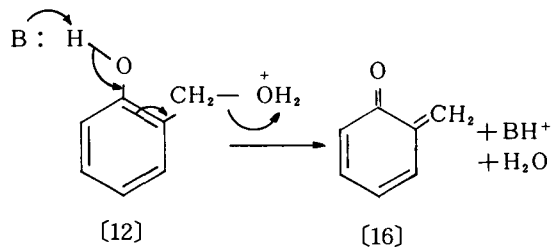
Scheme 2 :





또 다른 가능한 메카니즘으로는 Diels Alder 반응형이 가능한 quinone methide 중간체의 형성과 4+2 cycloaddition으로 chroman(15)을 형성하는 과정이다(Scheme 3)³⁷⁾.

Scheme 3 :



이러한 반응으로 수지 가교 시스템에서의 가교결합이 형성된다.

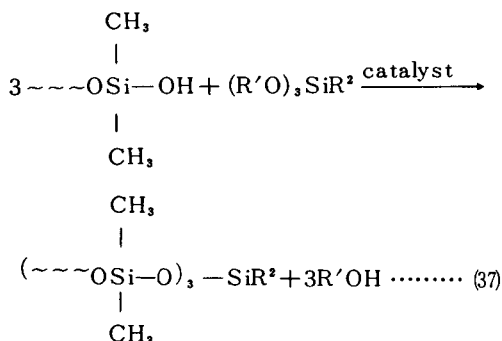
EPDM의 수지 가교에 있어서 디엔 co-monomer의 구조적인 영향에 대한 Baldwin과 공동 연구자의 보고⁴⁰⁾에 의하면 수지 가교에는 allylic hydrogen이 효과적이고 특히 1, 1-2 치환 또는 1, 1, 2-3 치환된 이중결합이 가장 효율적으로 반응 된다고 결론을 내릴수 있다.

EPDM과 methyl phenol 및 halomethyl phenol과의 가교결합은 근래에 다시 조사되어 졌는데 이 가교 방법의 장점은 고온에서도 좋은 열 안정성과 좋은 압축 영구줄임성인 고무제품을 만들수 있다는 것이고 큰 단점으로는 가교결합용 촉매가 높은 부식성이 있다는 것이다³⁶⁾. (산 또는 SnCl₂ 같은 Friedel-Crafts type)

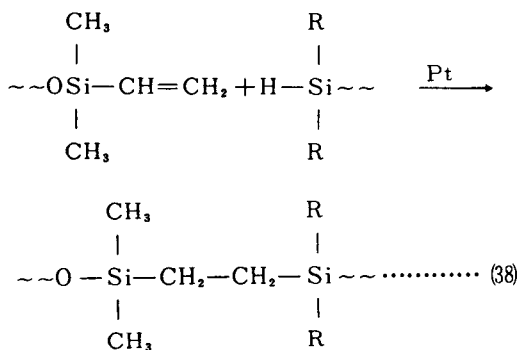
8. 실리콘 중합체

Polydimethyl siloxane은 앞에서 기술된 식 29-31에서 처럼 과산화물 개시제로 용이하게 가교결합 된다^{2,41)}. 더욱 효과적인 과산화물 가교는 비닐메틸실라놀과의 공중합으로 비닐 그룹이 결합되어 있

을 때다²⁾. Silanol 말단기를 가진 실리콘 중합체는 tin soap 촉매 하에서 tri 또는 tetra-functional silyl ether 와 여러가지 축합 반응을 할 수가 있다 (식 37).



Hydrosilation 반응(식 38)은 비닐메틸실라놀과 공중합 시키므로써 생긴 말단기가 불포화 되었거나 비닐기를 가진 실리콘 고무의 가교에도 효과적으로 이용된다. 이러한 반응은 고무 가황체의 model 제 조에도 응용된다⁴²⁾.



참고문헌

1. S.C. Temin in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Vol. 4, H. Mark, N.G. Gaylord and N.M. Bikales, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1966, p.331.
2. S.S. Labana in "Encyclopedia of Polymer

- Science and Engineering" Vol. 4, J.I. Koschowitz, Ed., Wiley, New York, 1986, p.350.
3. R.N. Rees in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," Vol. 4, J.I. Koschowitz, Ed. Wiley, New York, 1986, p.395.
4. H.G. Elias, "Macromolecules," Vol. 1, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1984, p.52.
5. "Rubber Technology," M. Morton, Ed., 3rd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, p.11.
6. D.C. Blackley, "Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology," Applied Science Publishers, Essex, England, 1983, p.10.
7. I.J. Sjothun and G. Alliger in "Vulcanization of Elastomers," I.J. Sjothun and G. Alliger, Eds., Robert E. Frierger Publishing Company, Huntington, New York, 1978, p.3.
8. J.K. Gillam in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," Vol. 4, J.I. Koschowitz, Ed., Wiley, New York, 1986, p.519.
9. B.F. Greek, "Rubber Processing Chemicals," in Chemical & Engineering News, May 18, 1987, p.29.
10. M.M. Coleman, J.R. Shelton and J.L. Koenig, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 13, 154(1974).
11. M. Porter in "Organic Chemistry of Sulfur," S. Oae, Ed., Plenum, New York, 1977, p.71.
12. A.Y. Coran in "Science and Technology of Rubber," F.R. Eirich, Ed, Academic Press, New York, 1978, p.292.
13. M. Morton in "Developments in Polymerization-3," R.N. Haward, Ed., Applied Science Publishers, London, 19, p.207.
14. H.L. Stephens in ref. 5, p.20.
15. A.M. Zaper and J.L. Koenig, *Rubber Chem. Tech.*, 60, 252(1987).
16. R.A. Konwroski, J.P. Shockor, E.C. Gregg and J.L. Savoca, *Rubber Chem. Tech.*, 59, 328(1986).
17. A.V. Tobolsky and A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 780(1959).

18. I. Kende, T.L. Pickering and A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5582(1965).
19. G.W. Ross, *J. Chem. Soc.*, 2856(1958).
20. W. Pryor, "Mechanisms of Sulfur Reactions," McGraw-Hill, New York, 1962.
21. J.R. Wolfe, Jr., in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," Vol. 14, H. Mark, N.G. Gaylord and N.M. Bikales, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1971, p.740.
22. J.R. Wolfe, Jr., T.L. Pugh and A.S. Killian, *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 1329(1968).
23. C.H. Chen, J.C. Koenig, J.R. Shelton and E. A. Collins, *Rubber Chem. Tech.*, **54**, 735(1981).
24. J.M. Sloan, M.J. Magliochetti and W.X. Zukas, *Rubber Chem. Tech.*, **59**, 800(1986).
25. A.Y. Curan, CHEMTECH, 106(1983).
26. J.L. Koenig, *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 278(1987).
27. J.R. Wolfe, Jr., *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 1339(1968).
28. C.G. Moore, L. Mullins and P. McL. Swift, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 293(1961).
29. L. Bateman, R.W. Glazebrook, C.G. Moore, M. Porter, G.W. Ross and B. Saville, *J. Chem. Soc.*, 2838, 2846(1958); *Rubber Chem. Tech.*, **31**, 1055(1958).
30. C.R. Porks and O. Lorenz, *J. Polym. Sci.*, **50**, 287, 299(1961).
31. D.J. Patterson, J.L. Koenig and J.R. Shelton, *Rubber Chem. Tech.*, **56**, 971(1983).
32. D.A. Smith in "Stereo Rubbers," W.H. Saltman, Ed., John Wiley and Sons, New York, 1977, p.
33. D.K. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 613(1962).
34. P.G. Bork and C.W. Roush in ref 7, p.366.
35. J.R. Wolfe, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1167(1968).
36. W. Hofmann in "Progress in Rubber and Plastics Technology, **1**, 30(1985).
37. W. Hofmann, "Vulcanization and Vulcanizing Agents," MacLaren and Sons, Ltd., London, 1967, p.300.
38. G. Odian, "Principles of Polymerization," 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, p. 128.
39. S.C. Temin in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Vol. 4, H. Mark, N.G. Gaylord and N.M. Bikales, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1966, p.354.
40. F.P. Baldwin, P. Borzel, C.A. Cohen, H.S. Makowski and J.F. Vande Castle, *Rubber Chem. Tech.*, **43**, 522(1970).
41. M.W. Ranney, "Silicones," Volume 1, Noyes Data Corporation, Park Ridge, N.J., 1977.
42. C.W. Macosko and J.C. Saam in "Advances in Elastomers and Rubber Elasticity," J. Lal and J.E. Mark, Eds., Plenum Press, New York, 1986, p.347.