

## 고기능성 고무의 현황과 연구동향



하창식

부산대학교 고분자공학과



조원제

부산대학교 고분자공학과

### 1. 서론

금속과 같은 강도, 강성, 탄성의 향상, 전기적 기능, 생체 기능, 광학적 기능, 분리기능 등을 가지는 기능성 고분자 재료가 신소재의 하나로서 주목을 받고 있다. 이들 기능성 고분자 재료, 특히 기능성 고무 재료에 관해서는 많은 연구가 수행되고 있고, 최근 상세한 총설[1-3]이 발표되어 있다.

기능성 고무 재료의 개발 수단으로서, 새로운 원료 단량체(monomer)의 개발, 범용 고무와 다른 고분자 재료의 블렌드, 충전제의 배합 및 고무메트릭스의 개질에 의한 방법이 있다. 전자는 고무제조회사에서 하는 방법인데, 새로운 재료의 개발은 그리 쉽지가 않다. 한편, 후자의 방법은 범용 고무를 사용하여 기능성을 부여하는 것이기 때문에, 비교적 용이하다고 생각된다. 그러나, 블렌드, 충전제의 배합에 의한 방법은, 근본적인 기능화는 아니고, 어느 정도의 기능의 부여밖에 안 된다고 생각된다. 따라서 개질에 의한 기능성 부여의 수단으로서, 고무메트릭스의 개질에 의한 기능성 부여의 수단으로서, 고무메트릭스의 개질이 가장 좋다. 이 방법으로서 (1)관능기를 도입하거나, (2)관능기를 가지는 화합물을 부가한 다든지, (3)먼저 치환기를 도입하고, 그 치환기를 관능기로 개질하거나, (4)기능성을 가지는 고분자 재료를 부가하며, (5)고분자 재료를 부가하고, 그 고분자 재료에 관능기를 도입하거나, (6)먼저 치환기를 도입하여 그 치환기에 기능성을 가지는 고분자 재료를 부

가하는 방법 등이 있다. (4), (5) 및 (6)의 방법은 고분자의 그라프트(graft), 블록(block)화이고, 그라프트화에 의한 고무의 개질은 기능성 부여에는 가장 우수한 방법이다. 그라프트개질물은 마이크로 상분리 구조를 형성하여, 다른 종류의 고분자 성분이 화학적으로 결합한 것이기 때문에, 기능성을 더 부여할 수 있어 오래되었어도 여전히 널리 활용되는 기술이다.

기능성을 부여하는 데에는 그라프트 사슬의 특성, 관능기의 종류 및 그라프트 사슬의 분자량 및 그 수가 중요하고, 그것이 자유롭게 제어되면 분자설계가 가능하게 된다. 그라프트 중합법으로는 어렵지만 고분자의 반응에 의한 그라프트화로는 어느정도 분자설계가 가능하다.

본 총설에서는, 최근의 고무 재료의 기능성 부여에 관한 연구결과를 소개하고자 한다.

### 2. 기능 재료의 분류

기능성 고분자란 하나의 상품 형태를 형성하는 구조 고분자재료에 대해서 어떤 기능을 갖는 고분자를 말한다. 우선 이온교환 수지에서부터 시작되었지만 기능의 개념이 차체에 확대되어가고 있으므로 우선 기능성을 분류, 정리할 필요가 있다. 표 1과 2는 화학적, 물리적 및 그 경계 영역의 개념에 근거하여 기능성을 분류한 것이다.

이 분류는 고분자가 종래의 구조 재료로부터 특이한 작용, 고부가가치의 개념을 발휘한 이후 십수년간

표 1. 기능성 고분자(Dynamic function)

화학적 기능	경계영역	물리적 기능
반응성 고분자	광학활성 고분자	고분자 도전체, 반도체
이온교환 수지	고분자 의, 농약	고분자 염료, 안료
킬레이트 수지	고분자 계면활성제	고분자 자외선흡수제
산화환원 수지	encapsulation 고분자	고분자 발광, 발색제
감광성 수지	고분자 tonor, acceptor	고분자 증감제
고분자 촉매	chemical-mechano polymer	고분자 액정
고분자 시약	기능 섬유	수소전극
고분자 안정제	chromatography 충전제	고분자 support (반응장(reaction field))

표 2. 기능성의 분류

화학	내약품성(내유성), 내후성, 고분자 촉매, 이온교환, 물질투과, 화학발광
열	내열성, 내한성, 난연성, 고열전도, 집전성, 온도 sensor
역학	방진, 흡음, 고탄성율, 고강도, 압전성
광	투명성, 선택투과성, 굴절율제어, 비선형 광학
방사선	내방사선, X선 전자선 resist, 발광(CRT, PDP)
전기	절연성, 도전성, 고체 전해질, 광전도, 초전도
자기	자기 테이프, 유기자성체
의용	조직적 합성, 항혈전성, 인공생체 재료, 고분자 의약, 고정화 효소 biosensor

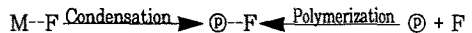
전개된 기초적이고 학술적인 연구자료에 바탕을 둔 것인데, 새로운 기능을 충분히 발휘하게 하는 고분자 자체의 물성이 문제가 되고 있다. 감광성 수지(photoresist)는 빛이나 방사선에 의한 용해성 등의 변화를 초래했고 이것을 인쇄판이나 프린트 배선의 제작에 응용하고 있지만 그 실용성은 아직 수요자의 높은 요구에 미치지 못하고 있다. 이를테면, 운전기상의 곡면으로 휘어져 있는 인쇄면을 만들어 내려면 유연해야만 한다. 반도체 위에 회로를 만드는 기관(예를 들면 실리콘)에의 접착성 향상과 가공 과정에서는 내열성이 필요하다. 즉 이러한 특이 기능을 갖는 재료 전체의 물성이 만족되지 않는 한 실용품으로 되기에는 한계가 있다. 역학적 기능(Dynamic function)(D-기능)과, 재료 자체가 지닌 물성, 즉 정적 기능(Static function) [S-기능]의 D, S 기능이 자연스럽게 혼합되고, 융화되면서 복합적으로 작용하도록 기능 재료를 설계하는 것이 중요하다.

더우기, 금속이나 플라스틱이 초미립자로 되어 있으면 다른 물성과 기능이 나타난다. 실리카 초미립자는 가만히 놓아두면 달라붙지만 기계적으로 힘을 가하면 가역적으로 분리된다. 이 때문에 thixotropy제로써 도료나 접착제의 흐름을 방지하는데 사용되고 있다. 또한 입상, 분말의 고분자를 막대상, 섬유상으로 하면 기능이 변할 수 있다. 이를테면, 중공 섬유(hollow fiber)는 그 관벽을 격리시키고 혈액 속의 불순물을 통과하게 하는 인공신장의 투석용으로, 광을 감쇄시키지 않고 전달하는 경우는 광통신에 중요한 광학 섬유로써 실용화되고 있다.

이와 같은 기능은 앞에서 언급한 기능의 일부이긴 하지만 형태에 기초한 기능-Shaping function(SH-기능)이라고 일컫는다.

따라서, D, S, SH 기능이 절묘하게 balance된 조합에 의하여 유용한 기능 재료들이 설계, 개발되고 있다. (표 3) D, S, DH에 기초한, 새로운 기능 재료를 개발하고, 소재의 새로운 기능화 등을 창조하는 등의 적극적인 연구가 필요하다고 생각된다.

이와 같은 고분자 재료와 기능은 분리할 수 있는 것은 아니지만 합성의 경우에서 보면 기능성 고분자는 다음과 같은 구성으로 모식화 할 수 있다고 생각된다.



기능을 나타내는 구조 요소(기능단)는 F로 표시하고 기능성 고분자 ②-F를 조립하는 것은 F(또는 그 전구체)를 담당한 단량체(M-F)의 중합이나 축합에 의한 방법과 이미 제조된 고분자 ②에 F를 도입하는 두 가지 방법이 있다.

앞에서 기술한 D, S, SH 기능을 구조로 한 것이 기능단이다. 고분자 재료나 금속, 무기재료 등 어떤 재료에나 기능단의 결합이 가능하며, 단량체 합성, 중축합, 고분자 반응 등의 기초과학을 이용하여 디자인이 가능해진다.

표 3. 기능의 복합

D-기능	S-기능	SH-기능
이온교환능	강도	입자
감광성	신도	초미립자
촉매활성	경도	중공(hollow)입자
생물활성	열 안전성	섬유
전도, 반도체	투명성	중공섬유
발색능	굴절율	필름
서방성	밀도	막
반응장	접착성	고체표면

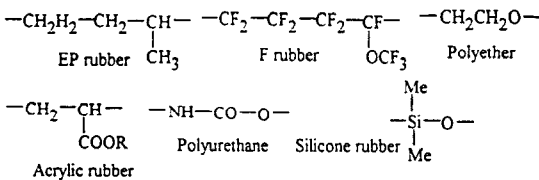
### 3. 고무의 기능화에 관한 제 문제

고무의 기능화에는 전술한 바 있는 S-기능에 바탕을 둔 이상, 다음의 두 가지 측면에서 생각해야 할 것이다. 즉, (1) 일반적으로 고무라고 부르고 있는 소재에 다른 기능을 부가해서 그 응용 면을 확대시키거나 (2) 일반적인 기능성 고분자(주로 D, SH기능)라고 부르는 것에 고무상 탄성을 부여하고 재료로서의 성능을 향상시키는 것.

#### 3.1 고무 소재에 제반 기능을 도입하기

앞절에서 기술한 것 처럼 기능 재료의 합성에는 단량체의 단계에서 기능을 도입해서 고분자화하는 방법과 이미 제조된 고분자에 적당한 반응을 시켜서 기능을 도입하는 방법이 있다.

디엔계 고무를 중심으로 한 일반적인 고무는 대량 소비형의 싼 가격의 소재이므로 후자(고분자 반응)가 주류로 되는 것이 당연하고 단량체 단계에서의 연구는 보다 고가, 고무가 가치의 재료 설계에 적합한 것 같다.



그러나, 위에서 보는 바와 같은 고무들 이외에도, 고무에는 많은 종류가 있고 고무의 종류에 따라 반응성과 특성이 다르기 때문에 기능화에 표준적인 방법이 존재하지 않는다는 것도 문제점이다. 이를테면, 내유, 내열, 내오존성이 좋은 것으로 알려진 에피클로로히드린 고무는 Cl 때문에 반응성이 풍부해서, 여러가지 반응이 가능하다[4].

이 히드린 고무의 저온 특성과 반발 탄성을 향상시키기 위해서는 에틸렌옥시드를 공중합시킨 것도 훌륭한 상품이지만, 폴리에틸렌 옥시드의 반응성화, 기능

화 때문에 에피클로로히드린을 소량 도입시킨다고 하는 단순한 생각도 할 수 있다. 새로운 양이온, 음이온 중합, iniferter 중합, group transfer 중합에 의한 분자량이나 말단 규제등 고분자생성 반응에 대한 진보와 새로운 단량체의 조합으로 분자설계의 폭이 크게 확대되었다.

그러나, 필요한 고무에 조합해서 투입하는 기능을 생각하고, 그 기능을 화학 구조에 넣으려면 광범하게 검토되어야 하는 기능 도입의 일반 수법을 참조하면 대개의 것은 가능하다. 그 때, 고무로서의 특성이 어느 정도 희생되는 가와 가격의 상승 등을 고려하여 고무가가치를 가져야 한다는 문제점이 있다.

#### 3.2 기능 재료에 고무 물성을 도입하기

고무의 기능화 문제를 표 3의 D, S 기능으로 나누어 표시하면 표 4와 같이 된다.

표 4. 기능성 고무에서 채택할 수 있는 기능

D 기능	이온교환, 분리기능, 감광성, 감방사선성, 감수성, 전도성
S 기능	친수성
D-S 기능	항혈전성, 담지성

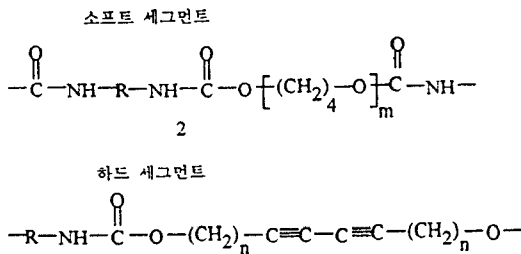
이것을 보면, 지금까지 거의 대부분 구조 재료로만 생각되던 고무이지만, 최첨단 기능도 나타낼 가능성이 있다고 느껴진다. 동시에 상기 제 기능의 어느 것이나 고무상 탄성체라고 하는 S 기능을 바탕으로 나타나는 것이다. 이들 D 기능 모두가 소위 기능성 고분자의 대표적 기능이고 도입하는 방법도 다른 분야에서 개발한 수법과 흡사한 점이 많다. 화학적 검토는 플라스틱과 섬유, 특히 처음부터 의식하고 설계한 기능성 고분자의 분야에 비해서 늦지만, 그 외에 고무 과학은 S-기능(고무 탄성)에 기초한 응용이라는 목표에서 발전했다고 생각된다. 기능 재료 설계의 입장에서는 도입된 D 기능이 진짜로 유용한 재료로써 역할을 하기 위해서 공학적, 기계적인 물성(S기능)으로써의 고무탄성이라는 훌륭한 특징을 어떻게 부여하는가 하는 방향으로 연구되면 큰 진전이 있을 것으로 생각된다. 감광성 수지를 곡면에 사용하고 싶은 요망, 폴리스티렌에는 위협해서 사용하지 않는

이온 교환 막의 제조, 격렬하지 않지만 장시간, 반복된 변형에 견디는 (나크리프) 의용재료 등의 설계 등에 우선 고무 과학은 큰 공헌을 한 점이 있다.

#### 4. 고무 화학과 고분자 화학

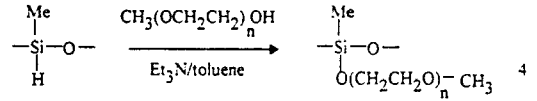
고무의 기능화 문제를 표 3의 D, S 기능으로 나누어 표시하면 표 4와 같이 된다.

고무 기술이나 고무 공업에서는 확실한 고무 자체의 영역이 있지만, 화학에 관련해서는 고무는 플라스틱, 섬유와 동일한 고분자이다. 다양한 고무를 보면 고분자 화학의 전 영역을 망라한다. D-기능 도입의 수법은 다른 영역과 유사하지만, 고무 화학에서의 개발은 고분자 화학 전반에 큰 공헌을 한 예도 많이 있다. 가황(vulcanization)이 고분자 가교화학의 기초이지만 액상 고무의 발전은 고무 화학을 중심으로 반응성 고분자, 기능 재료의 설계에 널리 확산되었다.



최근 이 분야의 연구에서, 다음의 일부에 공액 디아세틸렌을 이용하는 시험이 있었다. [5]위에 나타난 구조식의 폴리테트라우레탄 3은 질기면서도 유연한 고무로 열가소성을 가지며 한편 적외선 조사나 또는 가열해서 디아세틸렌 부분이 중합(가교)되는데, 그의 변화는 드라마틱한 색조의 변화로써 추적한다. 소프트 세그먼트 2의 Tg는 광가교에서 변화하지 않지만, 하드 세그먼트의 연화점은 영향을 받는다. 또한 이 재료는 115℃ 이하에서 'thermochromic' 즉 온도에 민감하게 반응한다.

고무는 구조나 물성으로부터 알 수 있는 것처럼 전형적인 소수성 재료이다. 그 재료에 친수성을 부여하는 것은 의용 재료 분야에서 절실히 요구되는 바이다. OH, COOH, 'NR<sub>4</sub>, X-등의 친수기를 도입하는 것은 가장 상식적이지만 친수성 정도와 그에 필연적으로 따르는 고무 물성의 저하의 balance가 중요하다. 폴리테트라 사슬을 그라프트 시키거나 소프트 세그먼트로써 블록시키는 방법도 정석이다. 전자는 최근 실리콘류에도 적용시켜 수용성 실리콘 4가 합성되었고 [5, 6] 후자는 마이크로 상분리형 항혈전 재료인 각종의 폴리테트라우레탄의 합성에 대한 중심 기술이다.



고무에의 친수성 부여는 앞에서 기술한 기능재료(친수성)에 고무상 탄성을 부여하는 방법과 대비되는 좋은 예이다.

폴리프로필렌 섬유는 흡수성이 현저하게 낮기 때문에 착용감은 좋지 않다. 그러나 그 짜는 방향에 따라서는 모세관 현상에 근거하여 땀을 잘 흡수하여, 북유럽에서는 PP팬티가 큰 호평을 받고 있다. 이것이 SH 기능의 한 예이다. 그런데, 수용성 구조를 만든 뒤, 이것을 가교시키면 어떻게 될까?

물을 충분히 흡수하지만 용해하지는 않는다. 이른바 고흡수성 수지라고 일컬어지는 것이 이것이고, 자기 무게의 수십배 내지 수백배의 물을 흡수하지만 고무상탄성은 거의 없다. 이것을 고무와 블렌드하는 생각을 할 수 있지만, COOH를 대량으로 가진 가교체와의 상용성, 분산성은 극히 나쁘다. 부타디엔과 아크릴로니트릴 혹은 스티렌 공중합체에 소량의 아크릴산을 공중합시켜 접착성, 친수성을 도입한 카복시화 고무나 라텍스와 유사한 점도 있지만 물성은 완전히 다르다. 이소부틸렌과 무수말레인산을 공중합시켜 무수말레인산을 부분적으로 가수분해(염으로)한 흡수성 수지는 부틸 고무와 유사한 구조를 갖지만 동시에 완전히 다른 물성을 가진다. 고무인가 흡수성 수지인가는 조성, 단량체 배열의 차이에 따라서 달라진다.

이것에 관련해서 흥미있는 것으로 고흡수 고무가 있다. 시판되는 폴리비닐알콜(완전점화 PVA)의 10~20% 수용액의 동결-해동을 반복 조작(수회 정도)해서 얻은 겔은 대량의 수분을 함유한 채 점착성이 없어지고, 경도, 기계적 강도, 신도, 탄성을 등이 저가황 고무와 거의 같은 정도의 고무로 된다. 55℃ 부근에서 연화해서 탄성이 소실하는 점을 제외하고는 충분히 가황시킨 고무의 특성을 유지해서, 디엔 고무와는 완전히 다른 고흡수성을 갖게 된다. 이 때문에 특히 의용재료(생체적합성이 충분히 인정되는)로써 주목받고 있다. 이러한 고무상 탄성에 대한 원인은 정확히 밝혀져 있지 않다. 그러나, PVA의 1차 구조에는 완전하게 변화가 없이 수회의 동결-해동에서 상기와 같은 제반 물성이 포화치에 달한다. 특수한 물의 구조가 관여된 비결합성 가교 구조의 형성이 예상되는데, 그 용도를 잘 개척할 필요가 있으리라 생각된다. 이것도 역시 기능성 고분자(흡수성, 생체적합성등)의 고무화의 한 예이다. 친수성은 아니지만 적극적으로 물과 관계하는 경우를 진전시키면, D-기능의 하나로써 수가교성의 개념이 생기게 된다. 이소시아네이트기, NCO는 반응성이 풍부하여 기능단 도입에 아주 유리한 반응점(reaction site)이지만 물(습기)에 민감하기 때문에 반응성기로서 이용하는 경우는 보호 혹은 precursor형으로서 이용하는

연구가 널리 행해지고 있다. 한편으로, 적극적으로 물과 반응시키면 우레탄의 분해를 경유해서 요소 결합을 생성하고, 고분자의 경우는 사슬 길이 연장, 발포 폴리우레탄, 가교 등에 이용된다[7]. 자세한 화학반응식은 생략한다.

고무화학의 또다른 한 예를 보면, 폴리포스파젠은 P-N골격으로 형성되어, 측기(side-chain)를 가진 변화된 구조의 고분자로서, 내열, 내유성과 동시에 저온 유연성을 가진 불가사의한 재료이다. 폴리노프브르넨은 순식간에 석유를 고화하고, 기름의 첨가량에 따라 경도가 크게 조절된다. 압축성형한 재료를 실온에서 좋은 형상으로 변화시킨 것을 탕에 침수시키면 갑자기 그 형으로 되돌아가는 형상 기억 합금의 유기판이 된다.

## 5. 기능성 고무의 현황

기능성 고무로는, 의용고분자재료로서의 응용, 열안정성, 접착재료로서의 접착성, 열가소성, 내후성, 내저온성, 흡수성, 친수성, 가공성, 충격강도 개질재료의 특성, 가공성등의 기능성 도입 및 개선 등이 보고되어져 있다[8-11].

의용고분자재료에의 응용으로서, 폴리에테르우레탄에 아크릴아마이드, 히드록시에틸메타아크릴레이트를 그래프트 중합해서, 흡수성, 단백질 흡착성의 기능을 개선하고[11], 혈액적합성 및 친수성을 부여하였다[12], 실리콘 고무에 N-비닐피롤리돈의 그래프트중합에 의하여 혈액 적합성을 부여하였다[13].

또, 인공동맥에 관해서도, 폴리에테르우레탄소재의 표면이미노기를 할로젠화하여 그 할로젠과 친이금속 화합물로 라디칼을 생성케 하여 아크릴산, 메타크릴산, 그 유도체 및 아크릴 아미드의 그래프트중합을 행하여 개질하였다[14], 친수성에 관해서는, 염소를 함유한 폴리메틸실록산에 나트륨시티오카바메이드를 반응시켜 2-히드록시에틸메타아크릴레이트 등과 같은 친수성 단량체를 그래프트중합하는 것에 의하여 친수성을 도입하였다. 그래프트화에 의한 기능성 고무 접착제에는 매우 많은 종류가 있다[15, 25~42].

의용고분자재료, 접착제재료, 핫멜트접착제, 열가소성 엘라스토마 등의 고분자 재료가 다수 연구 개발되어져 있다. 친수성에 관해서는, 클로로술폰화폴리스틸렌[43]이나 에피클로로하이드린고무[44]에 폴리(옥시에틸렌)글리콜,  $\alpha$ ,  $\omega$ -디카르복실-폴리(옥시에틸렌)를 알칼리 존재하, 그래프트시켜 부여할 수 있다. 의용재료로서, 실리콘고무나 폴리우레탄 표면층에 폴리(N-비닐피롤리돈) hydrogel을 방사선 그래프트반응[45]에 의해서 얻어진 중합체에 대한 항혈전성의 검사로부터 그 평가를 행하고 있다. 또 실리콘 고무표면에 합성 해파린화 고분자 전해질의 그래프트화에 의해서 혈액 적합성을 부여하였다[46].

열가소성 엘라스토마(thermoplastic elastomer)는 가황고무를 대신하여 플라스틱의 물성을 갖는 새로운 개념의 고무로 이를 개질하여 또한 기능성 고무로 활용하고 있다. 클로로술폰화 폴리에틸렌의 폴리

에틸렌글리콜의 그래프트화가 있고, 클로로술폰화 폴리에틸렌의 유기용매액에, 폴리에틸렌의 수산화나트륨 용액을 첨가하는 방법으로서 새로운 흡수성이 있는 열가소성 엘라스토마를 개발하여, 그 반응기구, 용제의 선택, 폴리에틸렌글리콜의 분자량이 생성물의 특성에 미치는 영향 및 ionomer의 전개에 관하여 연구된 바가 있다. 또 아조 디 카르복실레이트를 말단에 도입한 폴리스티렌을 천연고무에 그래프트화[47]한 것으로서, 새로운 열가소성 엘라스토마를 얻는 방법이 있다.

올레핀계 열가소성 엘라스토마로서, EPDM과 폴리프로필렌의 그래프트반응에 의한 합성가공조건, 조성에 관하여 검토하고, 과산화물의 의한 그래프트반응이 일어나는 것을 명확히 하고 있다[48]. 기타 전문적인 기능성 고무의 화학적인 제조방법과 응용에 대해서는 문헌을 참조바란다[49~54].

## 6. 기능성 고무의 연구동향

### 6.1. 감광성 고무 개론

감광성 고무는 화상 형성 재료로서 인쇄분야나 집적회로(IC) print 배선기관 등 전자부품의 제조에 이용되고 있다.

감광성 고무에 요구되는 특성은 감도(노광량), 해상도, 내구성, 내부식성 등이 있는데, 이러한 특징은 고무의 Tg가 낮기 때문에 감도가 높은 것, 성막성이 좋은 것, 기판에 잘 밀착되는 것, 요철에 잘 따르는 것 등으로 나타난다. 감광성 고무는 고무에 감광을 첨가한 것과 고무의 구조중에 감광성기를 도입한 것으로 크게 구별된다. 감광제로서는 방향족 diazo 화합물, 방향족 azido 화합물, 유기 halogen 화합물 등이 이용된다. 이것들은 광반응에 의해 radical, nitrene, cation을 생성하여 고무를 가교시킨다.

대표적 감광성기에 있어 cinnamyl기는 carbonylazofomate와 NR을 단순히 혼합한 것만으로 도입되고 있는데 감광을 향상시키려는 목적으로 감광성기를 다량으로 도입하면 Tg가 상승하고 오히려 감도의 저하를 초래하므로 주의해야 한다. 감광성 고무의 2대 용도는 감광성 인쇄판과 IC 제조용 photoresist가 있다.

### 6.2. 감광성 Flexographic 인쇄판

감광성 고무를 이용하여 negative에서 직접 노광하여 얻어진 고무 블록판은 해상력이 높고 인쇄 정도가 좋으므로 고급 인쇄에 적용하고 있는데, 탄력성이 있어 조잡한 면에도 선명한 인쇄를 할 수 있으므로 이의 특징은 대량 고속 인쇄의 신문 인쇄에서 사용되고 있다. 고무계 flexographic 인쇄판 재료로서는 주로 SIS, SBS, polyurethane, NBR, IR 등이 이용되어 있는데 일본 합성 고무는 몰로서 현상하고 동시에 수성 잉크에 견디는 고무계 인쇄판 재료를 시판했다. 아크릴계의 고무도 신문인쇄에 응용된다.

### 6.3. Photoresist

IC 대규모 집적회로(LSI) 등 반도체 소자를 제작할 때 미세가공에 이용된 감광성 수지를 photoresist라 부른다. Photoresist에는 노광부가 가교 불용한 negative resist와 노광부가 가용화한 positive resist가 있는데, 고무계 photoresist는 일부분을 제거한 negative resist이다. 고무계 photoresist는 현상시에 표면이 미끄러워 해상도가 낮게 되는 약점이 있는 반면 도막이 강인해 밀착 조광에 적합하므로 대량으로 사용되고 있다. 근년에는 집적도를 더욱 높이기 위해서 초미세 가공을 필요로 하기도 한다. 조사선 source도 종래의 UV(광의의 photoresist)에서 deep UV, 전자선, X선 등의 이용으로 발전되고 있어 그것에 대응한 resist가 개발되고 있다.

#### 6.3.1. Negative형 photoresist

NR, IR, BR의 고리형 화합물에 감광제를 첨가한 것이 이용되고 있는데 NR은 gel의 문제로 거의 사용되지 않는다. IR의 고리화(cyclization)는 염화수지 등의 루이스 산을 이용하며, BR의 고리화는 유기 할로젠 알루미늄을 높게하면 Tg가 높게되어 감도가 저하하므로 최적 고리화율을 요한다. IR의 경우 고리화율은 80% 이하가 좋다. 표 6에 표시한 바와 같은 bisazido형이 이용되고 있다. 고무계 negative형 photoresist의 해상도는 실용상 3 $\mu$ m 정도이고 더욱 높은 고해상도가 요망되지만 그것을 해결하는 한 가지 방법은 분자량 분포가 좁은 고무를 이용하는 것이다. 사용된 IR의 분자량 분포는 통상의 IR에 비교해 좁아 실용 해상도가 1.5 $\mu$ m에 달하고 있다. 분자량 분포를 단 분산으로 가까이 하면 해상도는 1 $\mu$ m가 가능하게 된다.

고무계 negative photoresist는 해상도를 거의 없애는 특성에 있어 우수하다. 고해상도를 달성하기 위해서는 분자설계와 같은 기초적 연구가 필요하다.

표 6. 시판되는 있는 고무계 Resist

상품명	회사명
JSR CBR-M 901	日本合成 고무
JSR CIR 701~709	日本合成 고무
OMR 83. 87	東京應化工業
OMR 83-SS, SR. UR	東京應化工業
Isopoly HD	Micro-image Tech.
Kodak Micro Resistor 747	Eastman Kodak
Kodak Micro Resistor 752	Eastman Kodak
Selctilux N	Merck
Waycoat IC	Hand Chemical
Waycoat SC	Hand Chemical
Waycoat HR	Hand Chemical
Waycoat HNR 999	Hand Chemical

#### 6.3.2. Positive형 photoresist

고무계 positive형 photoresist는 거의 볼 수가

없다. 일반적으로 그래폴, Novolak 수지에 퀴논아지드 화합물을 첨가한 것이 사용된다. UV조사에 의해 alkali 가용성으로된 것을 이용하고 있다. 해상도가 높고 1M bit에 대응할 수 있는데 피막이 부서지기 쉬운 것이 결점이다. 피막이 강인한 positive형 photoresist를 얻으려면 고무탄성을 부여하는 것이 하나의 수단으로 되는데, 예를 들면 광분해성 polyisoprene계 고무에서는 UV에 대하여 감도가 낮다.

#### 6.3.3. Deep-UV resist

광흡수의 극대 peak가 단파장 자외선 영역에 걸쳐 있는 방향족 bisazido를 고리화 고무에 첨가한 것은 고무계 negative형 deep UV resist로 된다. Deep UV는 파장이 짧고 고에너지이므로 해상도는 높게 되고 1 $\mu$ m의 해상이 가능하다. Poly(methyl methacrylate), polymethylisoprenevinylketone 등의 광분해성 polymer는 positive형 UV resist로 된다.

#### 6.3.4. 전자선 resist

파장 17 $\mu$ m 이하의 전자선을 source로 하면 0.1 $\mu$ m의 고해상이 가능하게 된다. Mask 없이도 미세 가공이 될 수 있다는 특징이 있고 크롬 mask(노광 mask로서 사용된다)의 제작에 사용되고 있는 IC 직접 제작에도 일부 사용되고 있다. Photoresist는 마찬가지로 negative형과 positive형이 있다. 고무계 negative형 전자선 resist로서는 에폭시기를 도입한 polymer종류가 감도가 좋다. 표 7에 고무계 전자선 resist의 예를 나타내었다. 에폭시화 폴리부탄디올의 감도는 BR보다 10 - 100배 높는데 에폭시기의 전자선에 의한 개환 및 가교반응을 이용하고 있다. 에폭시기의 양에 의해 감도를 조절하고 있다. 해상도와 관계에서 감도는 10 $^{\circ}$ C/cm정도가 적당하다. 고무계 positive형 전자선 resist로서 IIR, IR 등 UV에서는 감용하지 않고 분해되는 고무가 사용 가능하다. 폴리메타아크릴산 메틸의 해상도가 높으므로 그것과의 공중합이 연구되고 있다. 현재 시판되고 있는 positive형 전자선 resist의 대다수는 methacrylate계인데 positive형 photoresist도 내부식성이 높으므로 polymethylbenzensulfone을 혼합하여 사용한다.

#### 6.3.5. X선 resist

X선이 물질에 영향을 주는 화학적 작용이 전자선과 마찬가지로인 것처럼 전자선 resist는 그대로 X선 resist로서 사용한다. X선에는 회절이나 산란에 의한 해상도의 저하가 문제이긴 하지만 고해상도의 가공이 가능하다는 특징이 있으므로 가까운 미래에 실용화될 것으로 생각된다.

표 7의 고무계 resist는 X선 resist로서도 사용할 수 있다. 표 8에 BR과 에폭시화 polybutandiol의 X선 감도를 비교하여 나타내었다. X선 resist X선 효율을 양호하게 흡수하여 내각전자를 방출한 바와

표 7. 고무 원료의 전자선 Resist

Resist	Type	감도(c/cm <sup>2</sup> )	현상액
Epoxy화 1, 4-polybutadiene	N	5×10 <sup>-9</sup>	Dichlorohexanol
Epoxy화 1, 4-polybutadiene	N	5×10 <sup>-7</sup>	Dioxane/butanol
Epoxy화 1, 4-polybutadiene	N	4×10 <sup>-9</sup>	Ethanol/butanol
Epoxy화 polyisoprene	N	5×10 <sup>-8</sup>	Dichlorohexanol
Methyl vinyl siloxane	N	8.8×10 <sup>-7</sup>	착산 isoamine
Polybutandiol	N	2×10 <sup>-6</sup>	Toluene
Polyisobutylene	P	5×10 <sup>-5</sup>	Benzene(7)/dichloroethylene

표 8. Polybutandiol계 resist의 X선 감도와 비교

Resist	type	전자선 감도		X선 감도	X선노광	감도비
		c/cm <sup>2</sup>	J/cm <sup>3</sup> (E)	J/cm <sup>3</sup> (X)	시간(초)	
Polybutandiol	N	2×10 <sup>-6</sup>	65	20	-	3.2
Epoxy화 Polybutandiol.	N	1×10 <sup>-7</sup>	3	1	15	3.0

같은 F, Cl, S, Fe, Pb등을 도입하면 감도가 크게 향상된다. 반도체의 집적도 향상을 위해서는 보다 미세한 가공이 필요하다.

6.4. 도전성 고무  
6.4.1. 도전성 고무

고무는 일반적으로 체적 고유저항이 10<sup>10</sup> Ω·cm이상의 절연재료인데 금속, 탄소 등의 도전 재료를 분산시키는 것에 의해 도전성 고무로 된다. 처음에는 절연파괴를 방지하는 대전 방지체로서 이용되었는데 electronics 기술의 발전에 의해 도전성 고무는 접점 재료 도전성 접착제 등 다양한 목적에 이용될 수 있게 되었다. 도전성 고무에는 고무 분자 중에 도전성 분자 구조를 도입한 반도체계 도전성 고무와, 고무

중에 carbon black이나 금속 입자등의 도전성 filler를 분산시킨 분산 복합계 도전성 고무로 대별된다.

6.4.2. 반도체계 도전성 고무

고분자 반도체로서 polyacetylene, polyaniline 등이 알려져 있는데 거의 경질 polymer이다. 여러 가지 전기 특성이 조사되고 있고 금후에 발전이 기대된다[55].

6.4.3. 분산 복합계 도전성 고무

분산 복합계 도전성 고무(이하 이것을 도전성 고무로 기술한다)의 도전성은 여러 요인에 의해서 변화된

표 9. 도전성 고무의 실용화 예와 구성재료

재료분류 (체적고유저항)	실용화예	구성재료	
		Matrix	Filler
반도성 재료 (10 <sup>7</sup> -10 <sup>10</sup> Ω cm)	저저항 벨트	나트릴 고무계 도료	금속산화물
대전방지재료 (10 <sup>4</sup> -10 <sup>7</sup> Ω cm)	-비대전 convey belt -의료용 고무 제품 -도전 type -IC수납 -잔디용 -방적용 Roll	고무 플라스틱	카본블랙 금속분말
도전성 재료 (10 <sup>0</sup> -10 <sup>4</sup> Ω cm)	-탄성 전극 -가열용 element -과전류 -과열장비소자	실리콘고무 플라스틱	카본블랙 금속분말
고도전성 재료 (10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup> Ω cm)	-전자파 디울 재료 -도전성 재료 -접착제(회로 성형용, 전자파 디울등) -도전성 고무(각종 키보드 스위치) -이방도전성 고무(connector 소자) -가압 도전성 고무(스위치 소자)	실리콘 고무 플라스틱	카본블랙 금속분말 탄소섬유 금속섬유 금속 섬유

다. 특히 중요한 것은 도전성 filler의 전기적 특성이 다.

표 9에는 도전성 고무의 체적, 고유저항, 용도, 구성재료를 분류했다. 그 중 중요한 실용화 예를 설명하기로 한다.

### 1) 과전류, 과열 방지 입자

도전성 filler로서 carbon black을 이용하면 적절한 저항 온도 계수를 가진 발열체(PTC발열체)가 얻어진다. PTC발열체에 전류를 통하면 처음은 저저항 때문에 큰 전력이 얻어지나 온도의 상승에 따라서 저항치가 증대하여 전력이 저하된다. 최종적으로 전류, 온도는 일정하게 된다. 이와같은 도전성 고무는 과전류, 과열방지 소자로서 실용화되고 있는데 이의 특성은 발열체로서도 유용하다. 발열체는 동결방지 전자기기의 결로 방지 등에 응용범위가 넓게 되어 있다. 고무의 종류는 별도로 따질 순 없지만 내구성의 관점에서 EPDM, 실리콘 고무, 불소 고무 등이 적당하다.

### 2) 가압 도전성 고무(PCR)

가압에 따라 절연 상태에서 도전 상태까지 저항치가 변화하는 고무가 가압(또는 강압) 도전성 고무이다. 눌렀다가 떼어 내면 도전성이 사라지는 스위치 기능을 갖는다. 도전성 filler로서는 주로 carbon black 또는 금속입자가 이용된다. 고무는 실리콘 고무가 많이 이용되고 있다. 실리콘 고무는 내 환경성이 좋고 오염원이 되는 불순물이 없다. 절연성과 내전압성이 우수한 특징이 있다. 자장처리에 의해 구상 금속입자를 분산 배열시킨 실리콘 고무와 같은 ON-OFF 동작형 PCR은 키보드용 스위치 소자 카메라 오디오 등의 소형 스위치로 응용되고 있다.

또한 압력을 신호로서 받아내는 응용 예로서, 방범 경보용 sensor, pool의 touch면의 sensor등이 있다. 한편 carbon black 배합물은 힘의 크기에 반응하여 저항치가 연속적으로 변화하는 가변 저항성 가압 도전성 고무이다. 또한 흑연도 이용되는데 종류, 배합조건에 의해 재료 거동이 다르므로 목적에 따라 선택된다. 가변 저항성 도전성 고무는 압력 sensor로서 차종 판별용 sensor등으로 이용된다.

### 3) 이방 도전성 고무

도전 특성을 갖는 이방성의 고무를 이방 도전성 고무라 한다. 도전부와 절연부를 서로서로에 적층한 것, 금속 섬유나 탄소 섬유를 삽입한 뒤 연신 등의 수단에 의해 배열한 것, 금속 입자들을 배열한 것 등이 있다. 도전 특성의 이방성을 소생시켜 전자기구간의 미세한 connector로서 응용된다.

connector는 1 mm 이하의 미세한 전극 pitch에 용이하게 사용할 수 있다. 또한 고무로 되어 있으므로 흡수능이 있고 전극과의 안정적인 촉매가 얻어진다. LSI와 print기판 간의 접속, print기판 간의 접속에는 보다 저항치가 작은 connector가 필요하며 금속 입자를 배열한 이방 도전성 고무나 도전성 섬유를 배열한 것이 개발되고 있다. 금속 입자를 배열한 이

방 도전성 고무는 print기판 검사 기구에도 실용화되고 있다. 도전성 고무는 그의 연화성, 밀착성 등의 특성을 응용하여 전자과 심도 벨트, roll의 정전기 제거 도전성 접착제 등에 크게 응용될 것으로 기대된다. 다만 실리콘 고무에 한정되고 있는 경향이 있다. 실리콘 고무는 전술한 바와 같이 우수한 성능을 가지고 있는데 전기적 강도, 내유성 등에 부족한 면도 많다. 금후용도에는 high polyurethane, fluosilicone등의 고무가 검토되고 있다.

## 6.5. 의료용 고무

### 6.5.1. 의료용 고무 개론

의료용 재료에 있어 고무의 비중은 크다. 혈액에 관계된 용도에 이용된 고무는 거의 polyurethane과 silicone이다. 본 절에서는 이것들을 중심으로 기술했다. 그리고 표 10에 사용되고 있는 의료용 재료를 나타내었다.

### 6.5.2 polyurethane

Polyurethane 중의 hard segment가 mirror 상 분리 구조에 대한 혈장 단백질의 선택 흡착[56]이라는 개념으로 해석되고 있다. Mirror상 분리의 구조와 크기등이 지배적인 인자로 알려지고 있는데 상세한 것은 불분명한 점이 많다. Soft segment 종류의 영향에는 항 혈전성이 좋은 분자량이 다음과 같이 구해져 있다. PPG : 100, PTMG : 1900, PEG : 1000이하이다.

한편 Hard segment의 영향도 사슬연장제로서 diamino  $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ 를 이용하여 조사되었다. n=3일 때 최고로 혈전성이 떨어지며 mirror 상 분리구조가 불완전하다고 보고되어 있다.

### 2) 불소를 함유하고 있는 Segment화 Polyurethane(FPU)

FPU는 불소를 함유한 diisocyanate  $OCN-CH_2(CF_2)_4CH_2-NCO$ 를 이용한 것에 비해 hard segment의 친수성을 높이고 mirror상 분리구조와 형성을 완전히 하고 있다. Cardiothane보다 우수한 항혈전성이 얻어지고 항 혈전성 의료용 고무로서 유망하다. 불소를 함유한 사슬연장제도 검토되고 있는 바와 같이 금후 FPU는 불소계 polymer와 polyurethane의 특징을 겸비한 것으로 연구 개발이 진전되고 있다.

### 3) 기타

Cardiothane와 조성적으로 동일한 KⅢ-2라고 하는 특수 실리콘 고무의 polydimethylsiloxane 부분은 상호침투망상고분자(interpenetrating polymer network ; IPN) 구조를 가지고 있으며 보다 균일하고 세세하게 분포하고 있다. Segment와 polyurethane의 mirror상 분리 구조로 Cardiothane과 거의 유사하거나 그 이상의 항 혈전성을 나타내는 점이 주목할 만하다. 항혈전성 발견의 구조는 아직도 불분명한 점이 많다. polydimethylsiloxane을 도입함으로써 크게 개선이 되었다.



표 10. Elastomer에 사용되어지는 의료용 재료

분 류	Elastomer
<ul style="list-style-type: none"> <li>· 생체조직에 직접 접촉하지 않는 것</li> <li>· VIAL</li> <li>· 주사기</li> <li>· 고무구</li> </ul>	<p style="text-align: center;">MQ NR SR NR SR</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>· 피부점막에 접촉하는 것</li> <li>· 손장갑, 손가락장갑.</li> <li>· 위생봉투</li> <li>· 접착 tape</li> <li>· 창면 보호제</li> <li>· 점포제</li> <li>· 인공귀, 인공코.</li> <li>· 콘택트 렌즈</li> <li>· 기관튜브</li> </ul>	<p style="text-align: center;">NR NR NR SR MQ NR SR NR MQ U MQ NR SR</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>· 일시적으로 생체조직에 접촉하는 것</li> <li>· 혈액회로</li> <li>· 인공폐용막</li> </ul>	<p style="text-align: center;">MQ MQ</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>· 체내에 장기간 이식되는 것</li> <li>· 인공폐, 인공 심장, 유착방지제</li> <li>· 인공유방, 인공지방</li> <li>· 인공복막, 인공각막.</li> <li>· 인공노란, 노도, 방광</li> <li>· 인공식도, 인공기도.</li> <li>· 인공근</li> <li>· 그외</li> </ul>	<p style="text-align: center;">MQ U  MQ  MQ NR MQ MQ</p>

### 6.6 Silicone 고무

의료용 고무로서의 silicone고무는 거의 polydimethylsiloxane이 대상으로 되고 있다. 이하 단순히 silicone고무라 하는 경우는 polydimethylsiloxane을 가리킨다.

#### 6.6.1 Silicone 고무의 생체 적합성

이식한 silicone고무는 생체에 대해 거의 불활성인 것이 통설로 되어 있다. 이 성질에서 silicone고무는 우선 인공 유방, 인공귀, 인공코 등 트리글리세린이 흡수되기 쉽고 특히 반복반응에 걸리어 인공폐 등에는 물성 저하를 초래한다. 또한 흡착된 혈장 단백질은 알부민 이외는 변질하기 쉽다고 알려져 있다.

#### 6.6.2 Silicone 고무의 응용 예

인공장기로서 인공 방광, 인공노란, 테프론에 보강한 인공 근육 등이 응용되고 있다. 화상 치료 재료로서 실리콘 고무와 collagen이 복합막에 사용된다. Silicone 고무는 인공 피부로 까지 발전하고 있다. 실리콘 고무의 특징의 하나는 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>의 투과계수가 큰 것이 있는데 이의 성질을 이용하여 막형 인공장기 등에 응용하고 있다. 실리콘 고무는 강도가 적고 박막이 불가능하다는 문제가 있다. 실리콘 고무는 그 외 치과인상제, contact lens, 약제에 사용되고 있다.

#### 6.6.3 Silicone 고무의 개량

항 혈전성을 향상시키는 여러 종류의 시험이 행해지고 있다. 흥미로운 것은 실리콘 고무 표면에 block 중합에 의해 수소 층을 도입하면 항 혈전성이 부여된다. 아크릴 아미드, 아크릴 산 히드록시 메틸, 메타아르틸레이트 등이 graft 중합되고 있다. 실리콘 고무를 알부민으로 피복하여도 그와 유사한 효과를 확인할 수 있다. 또한 헤파민 등의 결합도 검토되고 있다. Polydimethylsiloxane의 methyl의 일부를 butyl, triflorobutyl로 바꾸면 항 혈전성이 향상된다. 특히 fluorphospagen고무 등의 고성능 고무가 의료용 재료로서 검토되고 있다. 의료용 재료를 크게 분류하여 다음 2가지 조건을 구비하도록 한다.

- ① 용도에 대한 가능성
- ② 생체 적합성의 안정성

의료용 고무도 이 조건을 만족하기 위해 향상되어 왔지만 아직도 완전하게 안전하다고는 말할 수 없다. 급후의 개량은 hydrid화 재료의 개발을 비롯하여 생체모방재료의 개발 쪽으로 진행될 것으로 예상되고 그 과정에 있다. 또한 고기능성 고무의 개발이 활발히 진행될 것으로 생각된다.

### References

1. Quirk, R. P. Rubber Chem. Technol. 57, 557(1984).
2. Cesca, S. et al.. Ado. Polym, Sci. 32, 1(1979).
3. Bamard, D. Kautsch GumiKunstst, 35, 747(1982).
4. Okawara, M, Ochiai, Y. "Modification of Polymers"(ACS. Symp. Ser. 121, 1980).
5. Rubber, M. F. Proc. ACS Polym. Master. Sci & Eng. 53, 683(1985).
6. Bannister, D. J. et al. J. Polym Lett Ed, 23, 465(1985).
7. Hirao, A, Nagawa, T, Hetayama, T, Yamaguchi, K, Nakahama, S. Macromolecules, 18, 2101(1985).
8. Falk, J. C. et al. J. Macromol Sci. A7, 1147(1976).
9. Stejskal, J, et al Macromolecules, 17, 920(1984).
10. Hockoba, H. A. et al. Vysokomol Soedin SerB 26, 850(1984).
11. Jasen, B. Polym. Sci. Tchnol, 23, 287(1983).
12. Sharma, C. P. Kurian, G. J. Colloid Interface 97, 938(1984).
13. Chapiro, A. et al. Radial Phys. Chem. 18, 1203(1981).
14. Bamford, C. H, Middleton, I, P. EUR. Polym. J. 19 1027(1983)
15. Fuse, T. et al . Prog. Sci. Eng. Comps. 1, 145(1982).
16. Mazam, M. S. et al. J. Rubber Res. Inss. Malaysia, 31, 214(1983).
17. Egboh, S. E, George, M. H. Barrie, J. A. Polymer, 25, 1157(1984).
18. Eldred, R. J. Rubber Chem. Technol. 58, 146(1985).
19. Eldred, R. J. Rubber Chem. Technol. 57, 320(1984).
20. Cimmio, S, et al. Polym. Eng. Sci. 24, 48(1984).
21. Makani, S, et al. J. Appl. Polym. Sci, 29, 4091(1984).
22. Beati, E, Pegoraro, M, Briano, M. J. Appl. Polym. Sci, 26 2185(1981).
23. Kuczkwski. J. A, Gillick. J. G. Rubber Chem. Technol, 57, 621(1984).
24. Woods, F., Wouters, G. Rubbercon, 1, C-6, 1(1981).
25. Lenka, S. et al. J. Appl. Polym. Sci. 30, 2753(1985).
26. Lenka, S. et al. J. Appl. Polym. Sci. 30, 429(1985).
27. Ghosh, P, Banerjee, M. J. Macromol. Sci, 29, 1273(1982).
28. Sundardi, F, Fkadarlah, S. J. Appl. Polym. Sci, 29, 1515(1984).
29. Nogue, P, et al. Makromol Chem, 182, 843, 3481(1981), 183, 549(1982).
30. Sundberg, D. C. et al. J. Dispersion Sci. Tschol. 5, 433(1984).
31. Severini, F, et al. Angew Makromol Chem. 131, 61(1985).
32. Severini, F, et al. Angew Makromol Chem. 127, 1(1984).
33. Casce, S, et al. Adv. Polym Sci, 32, 1(1979)
34. Morimoto, M, J. Appl. Polym. Sci. 26, 261(1981).
35. Gallucci, R.R, Going, R. C. J. Appl. Polym. Sci. 27, 425(1982).
36. Anheb, B. H. et al. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol, 23, 923(1980).
37. Qiu. K, Feng, X. Kexue Tongbas, 26, 980(1981).
38. Egbsh, S. H. et al. Polym. J, 19, 1117, 367(1983).
39. Capiro, A, Lamothe, M. Eur. Polym. J, 19, 1117, 367(1983).
40. Novakov, P, et al. Polymer, 25, 1475(1980).
41. Annarpob, C. P. et al. Izv. Vyssh. Ucheon. Zaved. Khom. Khim Teknol, 24, 627(1981).
42. Ceactorhoba. N. B. et al. Kauch Rezina, No. 1 24(1981).
43. Jonest G. D. et al. J. Appl. Polym. Sci, 23, 115(1979).
44. Bousquet, J. A et al. J. Polym. Sci Chem. Ed. 18, 765(1980).
45. Capiro, A. Eur. Polym. J, 19, 859(1983).
46. Seddrel, L. C et al. Biomaterials, 4, 210(1983).
47. Rubber Dev, 33, 82(1980).
48. Blackley, D. C, et al. Ribbercon, 2. G6.1(1981).
49. Campbell, D. S. et al. Kautsch Gumi Kunsts, 34, 636(1981).
50. Pukanszky, B, et al. Polym. Bull, 6, 335(1982).
51. Schulz, G. O, Milkovich, R, J. Appl. Polym. Sci, 27, 4773(1982).
52. Kennedy, J. P, Faron. M. F. Polym. Bull. 11, 359(1984).
53. McGrath, J. E. Pure Appl. Chem, 55, 1573(1983).
54. Rempp, P. F, Franta, E. Adv. Polym. Sci, 58, 1(1984).
55. M. Watanabe, et al. Polymer, J, 14, 189(1982).
56. D. J. Lyman, et al. Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organ. 20M(1974).