



표면개질 기술과 응용

류 승 훈 · 유 재 준



1. 서 론

현대는 “고분자 시대”라 일컬어질 정도로 일반 가정용품에서 하이테크 부품에 이르기까지 응용범위는 매우 광범위하다. 고분자는 뛰어난 물성, 상대적으로 저렴한 가격, 가공의 용이성 등에 힘입어 기존의 금속 또는 세라믹을 대체하는 물질로 또는 혼용하여 사용하는 물질로 이용되고 있다. 그러나 고분자와 다른 물질 또는 서로 다른 고분자 사이의 기본적인 차이점은 실제 적용에 있어 많은 문제점을 야기하고 있다. 접착, 바이오물질, 코팅, 마이크로전자 장치, 박막등의 분야에서 이용되고 있는 고분자는 특수한 표면성질, 예를 들어 화학성분, 친수성, 윤활도 그리고 가교밀도등의 표면성질이 조화되어야 하나 대부분의 경우 이러한 요구에 미치지 못하는 것이 현실이다. 따라서 표면개질을 통하여 요구되는 특성을 부여함으로써 고기능, 고부가가치의 제품을 만들수 있다. 예를들어 고분자는 낮은 표면에너지에 의하여 고분자-고분자 또는 고분자-금속, 세라믹간의 접착성은 매우 불량하다. 접착성은 분자차원의 층에 의하여 결정되는 표면성질에 관계된 것으로 물질의 전체적인 성질을 변화시키지 않고

도 표면개질에 의하여 개선할 수 있다. 콘택트 렌즈는 높은 산소투과도와 표면의 친수성이 필요하다. 그러나 콘택트렌즈의 원료로 많이 이용되는 alkyl acrylate 와 siloxane 공중합체의 siloxane은 친수성을 감소시키는 역할을 하므로 산소 플라즈마를 이용한 표면개질을 통하여 렌즈의 친수성을 향상시킬 수 있다. 이와같이 고분자의 표면개질에 대한 중요성이 증가함에 따라 최근 이에 대한 많은 기술진보가 이루어지고 있다.

고분자의 표면개질 방법으로는 화학적 방법, 광화학적 방법, 높은 에너지에 의한 물리적 방법등이 이용되고 있다. 화학적 방법은 halogenation, addition, etching 그리고 oxidation 반응을 포함하며, 광화학적 방법으로는 halogenation, 광그래프팅등이 있다. 높은 에너지를 이용한 물리적으로는 corona discharge, plasma, 전자빔 그리고 이온빔을 이용하는 방법등이 있다. 이러한 처리의 기본적인 목적은 느슨하게 결합된 표면 오염물을 제거하고 두 물질을 분자 크기에서 긴밀한 접촉이 이루어지도록 하여 분자간 거리가 증가함에 따라 계면에서의 분자에너지를 감소시키기 위함이다.

앞에서 언급한 바와같이 표면개질은 분자수준으로 이루어지므로 이에대한 분석 또한 분자수준에서 이루어져야 하며, 전체 물성을 측정하는 일반적인 분석방

법은 적합하지 않다. 개질된 표면의 분석은 시료의 두께, 언고자 하는 정보의 종류 등에 따라 접촉각 측정, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), attenuated total internal-reflection spectroscopy(ATIR) 등이 이용되고 있으며 이에 대한 자세한 설명은 여러 문헌에 잘 나타나 있다.^{1,2} 본고에서는 화학적 처리 방법과 cold 플라즈마 및 광화학적 처리방법에 의한 고무의 표면개질에 대하여 설명하고, 표면개질을 이용한 폐고무의 재활용 현황과 전망에 관하여 논하고자 한다.

2. 표면처리 기술

2.1 화학적 처리

화학적 처리는 표면의 성질을 향상시키기 위하여 이용된 첫번째 표면개질 방법으로 대표적인 상업화 공정으로는 불소고분자의 etching, 크롬산을 이용한 산화 처리, hydrolysis 등이 있다. 고분자의 표면구조에 대한 표면처리의 영향은 표면조성의 변화 뿐만아니라 solubilization과 etching이 발생하는 화학적 물리적 영향을 나타낸다. 처리제는 용도 및 고분자의 종류에 따라 선택한다. 화학적 처리는 장비투자비등이 저렴하여 산업계에서 널리 이용되고 있으나, 사용하는 약품이 대부분 강한 독성을 지니고 있으므로 작업 및 환경 오염이 큰 문제점으로 대두되어 점차적으로 사용이 감소하고 있는 추세이다. 할로겐화, 특히 불소화는 고무 표면의 마찰과 끈적함을 감소시키기 위한 대표적인 고무 표면처리 방법이다. 표면 불소화의 방법으로는 주입가스에 소량의 불소가스를 주입하거나³⁾, 묽은 불소 용액⁴⁾을 사용하고 있다. 용제에 의한 고무의 팽윤은 표면처리 깊이를 증가시키는 반면, 물, 아민 또는 무기 염은 표면에 생성된 산성물질을 안정화시키게 된다⁵⁾. 불소화 다음으로 많이 이용되는 것으로는 염소화로서 표면마찰을 감소하는데 이용되고 있다. 염소화는 염소의 낮은 반응성 때문에 가열가스^{6,7)}, in-situ 발생⁸⁾, 염소 라디칼 donor⁹⁾ 등을 이용하여 실시한다. Mar-

tinez¹⁰⁾ 등은 가황된 SBR과 폴리우레탄의 접착력을 증가시키기 위하여 trichloroisocyanuric acid/ethyl acetate 용액을 이용하여 SBR의 염소화를 실시한 결과 접착력이 증가한다고 보고하였다. Ellul¹¹⁾ 등은 천연고무와 EPDM의 염소화, 불소화, 브롬화에 따른 표면마찰과 접착성을 측정한 결과 표면의 할로겐화에 의하여 유리, 폴리프로필렌등과의 표면마찰이 감소하였으며, 아크릴 테이프와의 접착력이 증가함을 알 수 있었다. 한편 Roberts¹²⁾ 등은 가황된 천연고무와 라텍스 고무장갑의 할로겐화 결과 염소화, 브롬화, 불소화의 순서로 표면마찰계수가 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이와같이 표면이 할로겐화 처리된 고무는 창문 와이퍼, 가스켓 그리고 직물가공기기 부품등에 이용되고 있다. 수술용 장갑의 경우 장갑내부와 외부의 서로 다른 할로겐화를 실시하여 사용하기도 한다. 그밖에 고무의 표면 코팅을 향상시키기 위하여 사용하기도 한다.

Etching은 무전해 도금과 접착을 위한 고분자의 표면 전처리공정으로 매우 중요하나 최근에는 etchant의 강한 독성문제로 사용이 감소하는 추세를 나타내고 있다. 전형적인 방법으로는 황산 또는 인산과 같은 강산을 이용하여 혼합고무의 표면을 선택적으로 etching하여 반응성이 저하되고 porous한 표면을 만든다¹³⁾.

화학적 방법에 의한 선택적 표면 그래프팅을 이용하면 반응성이 뛰어난 고무를 제조할 수 있다. 대표적인 예로는 생의학에 적용되는 실리콘 고무가 있으며¹⁴⁾, 불소화된 고무에 siloxane을 접착시키기 위한 aminolysis¹⁵⁾도 보고되었다. Adam¹⁶⁾ 등은 부타디엔 고무를 redox방법을 이용하여 ethyl acrylate와 5-methylene-2-norborene 단량체를 그래프팅하였다. 만일 반응성이 큰 기능이 없을 경우에는 라디칼 생성제를 첨가하기도 한다.

2.2 Cold 플라즈마

플라즈마 공정은 1960년대 후반 박막의 deposition 그리고 반도체, 금속, 유기 photoresist와 같은 고분자의 etching 등 전자산업에 응용되기 시작하였으며, 현재는 고분자의 표면개질등에도 많이 이용되고 있다. 고

분자의 표면개질은 크게 플라즈마 처리와 플라즈마 중합으로 나눌수 있다^{1,2,17}. 플라즈마 공정은 1) 사용 가스의 종류에 따라 고분자 표면의 화학개질의 종류를 선택할 수 있으며 2) 습식 화학처리시 발생할 수 있는 화학성분의 표면잔류를 방지할 수 있으며 3) 전체 표면이 매우 일정하게 개질되는 등의 장점이 있으나, 반면에 1) 진공상태에서 이루어져야 함으로 이에따른 운전비가 증가하며 2) 시스템이 바뀔때 따라 공정인자가 변화하고 3) 무엇보다도 공정이 복잡하여 플라즈마와 표면간의 상호작용에 대한 정확한 이해가 어려운 단점 있다.

플라즈마 시스템은 가스주입구, 반응기, 진공펌프, 에너지원으로 이루어져 있으며, dc와 저주파수 glow discharge를 위하여는 내부전극이 필요하다. Fig. 1은 원형 또는 평면전극을 가진 종형태의 반응기를 나타내고 있다. 표면개질에 이용되는 플라즈마는 DC 또는 AC의 전기장에 의하여 생성되며, 이때 화학적으로 반응성이 높은 성분에 의하여 플라즈마와 표면사이에서 반응이 일어나는 것으로 알려져 있으나, 공정이 매우

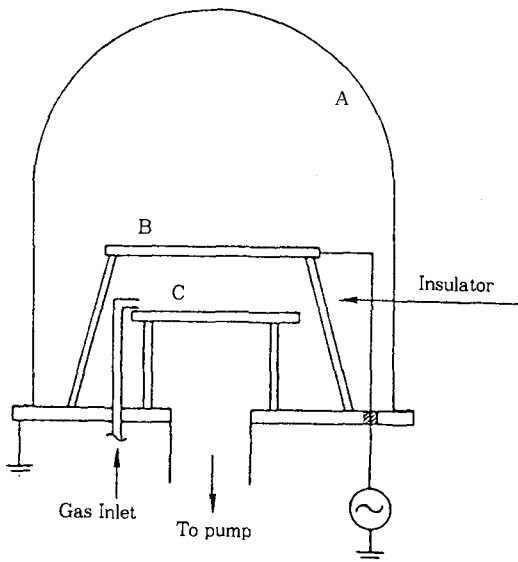


Fig. 1. Schematic diagram of a bell jar reactor : (A) vacuum chamber, (B) rf electrode, (C) grounded electrode.

복잡하며 매카니즘에 대한 정확한 이해가 필요하다. 이와같은 플라즈마 공정은 거의 상온에서 이루어지므로 온도에 민감한 반도체와 고분자에 많이 적용되고 있다.

플라즈마 공정에는 아르곤, 산소, 질소, 불소, 암모니아 등의 가스 또는 혼합가스가 이용되고 있으며, 이에 따라 고분자의 독특한 표면성질을 만들어 낼수 있다. 예를들어 산소-플라즈마 처리는 가장 많이 이용되는 것으로 고분자의 표면에너지를 증가시키며, 반대로 불소-플라즈마 처리는 표면에너지를 감소시키는 동시에 표면의 소수성을 증가시키는 역할을 한다. 질소-플라즈마는 아미노기와 같은 질소반응기를 형성하며, 아르곤과 같은 불활성가스를 이용할 경우 고분자표면에서 가교현상이 발생하기도 한다. 고분자의 플라즈마 처리에 있어서 반응속도와 개질된 표면의 물리적, 화학적 특성은 여러 인자에 의하여 결정되며(Fig. 2), 또한 이러한 플라즈마 처리는 표면으로부터 수백 angstrom에 한하여 개질이 일어나며 전체 물성이 변화하지는 않는다.

Mattson¹⁸)은 NR과 EPDM을 C_2F_4 , acrylic acid를 이용하여 플라즈마 처리한 결과 산소투과도가 낮아지고, 팽윤현상이 감소함을 알 수 있었다. Fig. 3은 NR의 C_2F_4 플라즈마 처리에 따른 표면의 ESCA 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 플라즈마 처리에 의하여 표면에 불소원자의 농도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 여러종류의 산화 또는 불소화 가스를 이용하여 EPDM과 NBR을 플라즈마 처리한 결과 물에 대한 접촉각이 각기 감소 또는 증가하는 현상을 나타내었으며, EPDM을 CF_4 플라즈마 처리한 경우 표면마찰 계수가 감소하였다^{19,20}). Cho²¹)등은 산소, 물, 암모니아 플라즈마 처리와 acrylic acid를 이용한 플라즈마 중합을 통한 스폰지 형태의 폴리우레탄 표면개질은 기하학적 모양에 의하여 영향을 받으며, 개질을 통하여 표면의 친수성을 증가시킨다고 보고하였다. 일반적으로 아르곤 플라즈마 처리는 표면의 가교밀도를 증가시키는 것으로 알려져 있으나¹), Urban²²) 등은 실리콘 고무를 아르곤과 이산화탄소를 이용하여 플라즈마 처리한 결

과 표면의 가교밀도가 변하지 않았으며, 암모니아 처리를 한 결과 가교밀도의 증가와 유리전이온도가 상승한

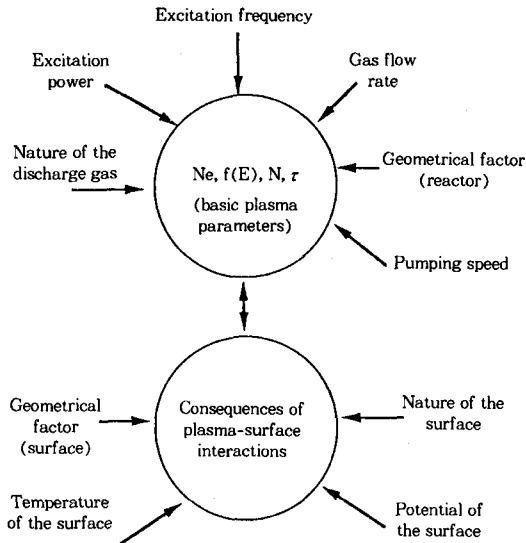


Fig. 2. A summary of plasma process parameters that affect the nature and quality of the plasma deposited polymer coating(30); Ne=electron density, f(E)=electron energy distribution function, N=gas density, τ=residence time for gas molecules in the plasma space.

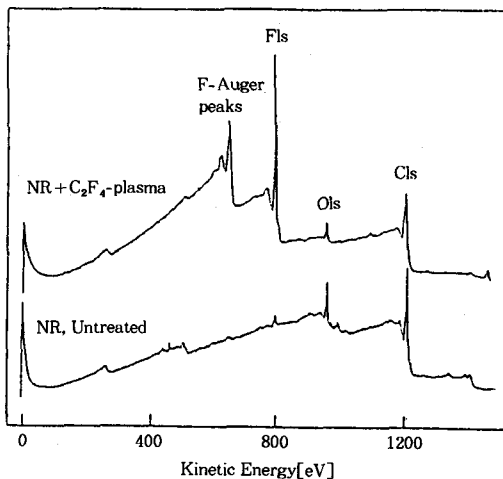


Fig. 3. ESCA spectra of untreated NR and NR treated in a 50 W C₂F₄ plasma.

다고 보고하였다. Kondyurin²³⁾에 의하면 interrupted 방법을 이용하여 EPDM 표면의 산화반응에 관하여 연구한 결과 플라즈마 처리된 표면의 산화반응은 플라즈마 방전시 발생하는 것이 아니고 충분한 산소와 접촉시 발생함을 알 수 있었다.

2.3 광화학적 처리

광화학적 처리란 문자 그대로 빛 또는 ion의 조사를 통하여 반응을 유도하는 것이다. 이를 이용한 표면개질 방법으로는 크게 광화로제화와 표면 그래프팅을 들 수 있다. 광그래프팅은 모노머를 함유한 용제의 존재하에 기상 또는 액상에서 빛을 조사하여 실시한다.(Fig. 4) 기상반응인 경우 휘발성 용제를 이용한 모노머와 개시제 용액이 있는 용기를 질소로 깨끗이 한 후 온도를 올리며 자외선을 쬐이면서 반응을 유도한다. 이때 그래프팅이 일어나는 범위는 용제와 고무와의 상호작용에 의하여 결정된다. 광그래프팅을 위한 에너지원으로는 X-ray, γ-ray, 전자빔 등의 이온화 radiation과 자외선, 가시광선을 이용한 광 radiation이 있다^{1,2)}. 이온화 radiation은 광 radiation보다 에너지가 높은 것이 특징이다. 가장 일반적인 자외선원으로는 medumpres-

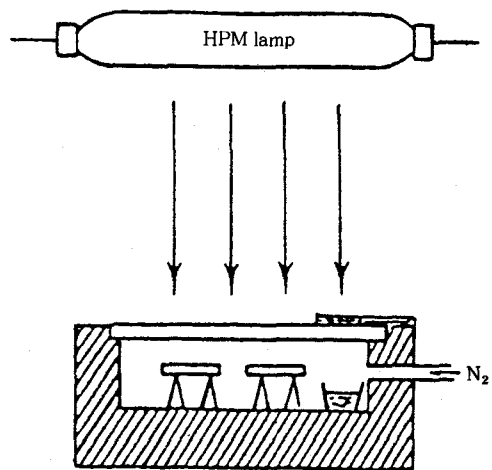


Fig. 4. Vapor-phase surface grafting apparatus. Monomer and initiator are evaporated from a beaker.

sure mercury vapor lamp가 사용되고 있으며, Table 1에 여러 종류의 자외선원과 특징을 나타내었다. 자외선 그래프팅에 이용되는 250-360nm 범위의 파장은 강한 C-C 또는 C-H 결합을 homolytic하게 분해하기 어려우므로 광개시제를 이용하고 있으며, 대표적인 것으로는 benzophenone이 있다.(Table 2참

Table 1. UV Light Sources

Lamp or other source	Comments
Medium-pressure mercury lamp(undoped)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Standard lamp for UV curing 2. Up to 200 W/in. input power 3. Traditional mercury lines at 254, 280, 297, 303, 313, 334, 366nm, etc. 4. Provides an excellent through cure
Low-pressure mercury lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Very low power output 2. Primary output at 254nm 3. Has been used to enhance surface cure in conjunction with medium-pressure mercury lamps
Electroless lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Filled with mercury or other metal/gases 2. UV efficiency(mercury fill) approximately 20% 3. Powered by microwave or rf input
Xenon lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Continuous output from UV to IR
Pulsed xenon lamp	<ol style="list-style-type: none"> 1. Enhanced output in deep UV below 200nm 2. Ultrahigh pulsed photon flux can be obtained 3. Excellent for curing highly filled, thick coatings or composites 4. Relatively low heat source
Argon ion laser	<ol style="list-style-type: none"> 1. High coherence length 2. Output available both in visible and UV
Excimer laser	<ol style="list-style-type: none"> 1. Output at several lines in deep and near UV 2. Pulsed lamp source(10-20ns pulse width) 3. Can be focused to give extremely high photon flux densities

조) 표면 그래프팅에 있어서 고분자의 구조, 용제, 산소의 존재여부는 주요인자로 작용하고 있다. 그래프팅 층의 안정성은 고분자의 고유성질에 의하여 결정되는 chain의 이동성에 의하여 크게 좌우된다. 그래프팅 속도와 그래프팅 표면의 성질은 용제에 크게 좌우된다. 표면 광그래프팅을 위한 좋은 용제로는 1) 고분자에 비용제로 작용하여야 하며 2) 그래프팅 chain이 용제에 용해되며 3) 광개시제의 triplet excited state에 반응하지 않아야 한다. 또한 반응기내의 산소는 그래프팅 반응을 방해하므로 반응기내의 산소를 제거하여야 한다.

특정한 표면성질을 향상시키기 위한 방법으로 고

Table 2. Chemical Structures and Trade Names for Several Commercial Photoinitiators

Chemical structure	Trade name	Optimum absorption (nm)
	None	240-350
Benzophenone	Irgacure 651	250-350
2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone	Irgacure 184	250-319
Hydroxycyclohexylphenyl ketone	Darocure 1173	200-300
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	Viscure 30	240-260
Benzoin isopropyl ether		

무의 광활로겐화는 잘 알려져 있다. NBR을 actinic radiation을 쬐인후 potassium bromide/bromate로 처리하면 용제에 대한 저항성을 향상시킬수 있다²⁴⁾. 이때 potassium bromide/bromate는 자유 브롬을 제공하는 역할을 한다. NBR의 브롬화는 수성 잉크와의 상용성을 증가시켜 고무인판에 유용하게 적용할 수 있으나, 염소화는 상용성의 증가를 나타내지 않아 사용할 수 없다. IIR, NBR, EPDM 등을 irradiation과 염소가스를 이용하여 염소화한 결과 표면오염방지, 용제, 독성가스에 대한 투과저항성 등이 향상되었다²⁵⁾. Gillick²⁶⁾ 등은 카본블랙을 함유한 가황 또는 가황되지 않은 부틸고무 표면에 alkyl halide를 뿌린후 자외선을 조사한 결과 공기투과도의 감소, 오존저항성, release 성질 등이 향상되었으며 이의 잠재적인 응용분야로는 타이어의 innerliner, 공기스프링 등에 사용할 수 있다. Mattson¹⁷⁾ 등은 NR과 EPDM의 표면에 acrylic acid를 그래프트하였다. 이때 자외선 개시제로는 benzophenone을 이용하였다. 표면개질에 의하여 산소투과도가 저하하였으며 10-20% 정도의 인장 modulus 증가가 보고되었다.

3. 폐고무 리사이클에의 응용 및 전망

고무의 사용량이 증가함에 따라 이에 따른 환경오염이 큰 문제로 대두되고 있으며, 이를 처리하기 위한 방법으로 매립, 소각, 재활용등의 방법이 이용되고 있다. 대표적으로 타이어의 예를 들면 매립의 경우 타이어의 분해속도가 매우 느리고, 매립지가 안정화되지 못하며, 특히 국내의 경우 매립지가 부족하여 이는 적절한 처리방법이 되지 못하고 있다. 소각은 에너지를 얻을수 있는 방법으로 주목을 받고 있으나, 분해시 유독가스가 발생하는 문제점과 이에 따른 NIMBY 현상으로 소각장 건설이 쉽지않은 실정이다. 재활용은 환경오염과 자원의 소모를 최소화할 수 있는 가장 좋은 방법이나, 이제까지는 단순히 페타이어를 분쇄하여 다른 물질의 extender로 사용하여 경제성이 떨어지는

단점이 있었으며 다른 물질과의 상용성, 접착성등이 떨어져 용도개발이 제한되어 왔다. 그러나 최근에는 분쇄한 페타이어의 표면처리를 통하여 물성향상제 또는 modifier 역할을 할 수 있는 엔지니어링 물질의 개발이 활발히 이루어지고 있다^{27~29)}.

미국의 Texas Encore사는 분쇄된 페타이어 고무를 표면개질하여 가소성 플라스틱의 엘라스토머성질을 향상시킬수 있는 modifier를 개발하였으며, Composite Particles사는 반응성 가스를 이용하여 고무의 표면을 산화시켜 carboxylate와 hydroxyl기와 같은 극성기를 형성함으로써 다른 고분자에서의 결합력과 분산성을 향상시켰다. 폴리우레탄 flexible foam에 표면처리된 고무를 20% 첨가하면 resiliency와 uniformity가 우수한 foam을 얻을 수도 있다. 이 제품은 기존의 장비와 molding 공정을 이용할 수 있으며, 또한 고무첨가에 의하여 원가를 절약할 수 있는 장점이 있다. 본 공정은 시장규모가 큰 폴리우레탄에의 적용이라는 관점에서 주목할만 하다. Superior Environmental Products사는 polysulfide와 표면처리 고무를 이용하여 지붕재를 개발하였으며, 지붕밀폐제로의 응용도 개발되었다. 지붕밀폐제의 경우 액체 polysulfide에 40%의 표면처리 고무를 첨가하여 인장강도, 신장율, 인열강도가 뛰어나면서도 가격이 싼 특징을 갖고 있다. 표면처리된 고무를 첨가함으로써 패널의 유연성과 내충격성을 향상시킨 건축재료 용도의 압출 열경화성 폴리에스테르 패널도 등장하고 있다. 이밖에도 신발바닥재, 용제-비투과 멤브레인/코팅, 폴리우레탄 RIM 자동차 부품등에 이용되는등 표면개질 기술을 응용한 폐고무의 재활용이 크게 늘어나고 있는 추세이다.

폐고무를 이제까지 이용되었던 단순한 extender가 아닌 표면개질등을 통하여 엔지니어링 재료로 재활용하는 것은 재생업자와 사용자 모두에게 경제적인 이점을 줄수 있으며, 이러한 경제적인 이점은 폐고무의 recycle을 보다 활성화 시킬수 있을 것이다. 따라서 고무의 표면개질 기술은 앞으로 폐고무의 recycle에

있어서 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 외국의 경우 폐고무의 표면개질에 관한 연구 및 이의 용도개발이 활발히 이루어지고 있으나, 국내의 경우 이에대한 연구가 상대적으로 미진한 상태로 이분야에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

참 고 문 헌

1. C. M. Chan, *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Publishers, New York, 1993
2. B. W. Cherry, *Polymer Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981
3. Toyo Soda, Japan 63,278,838
4. Sangami Chem. Res. Center and Kuraray, Japan 59,218,830
5. Daikin Koygo, Japan 61,174,239
6. Kagakuhin Kensa, Japan 57,096,836
7. Toyoda Gosei, Japan 63,251,433
8. Du Pont, Res. Discl. 285,058 (1988)
9. Toyoda Gosei and Zeon Kosan, Japan 60,108,438
10. J. M. Martin-Martinez, J. C. Fernandez-Garcia, F. Huerta, and A. C. Orgiles-Barcelo, *Rubber Chemistry and Technology*, **64**, 518 (1991)
11. M. D. Ellul and D. R. Hazelton, *Rubber Chemistry and Technology*, **67**, 582 (1994)
12. A. D. Roberts and C. A. Brackley, *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, 722 (1990)
13. W. H. Waddell, L. R. Evans, J. G. Gillick, and D. Shuttleworth, *Rubber Chemistry and Technology*, **65**, 685 (1992)
14. A. J. Banes, U. S. 4,839,280 (1989)
15. Nippon Oil Seal, Japan 63,295,647
16. G. Adam, A. Sebenik, U. Osredkar, Z. Veksli, and F. Ranogajec, *Rubber Chemistry and Technology*, **63**, 660 (1990)
17. D. T. Clark and W. J. Feast, *Polymer Surfaces*, Wiley, New York, 1978
18. B. Mattson and B. Stenberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1247 (1993)
19. G. Legeay, F. Epailard, and J. C. Brosse, *Proc. Ann. Int. Conf. Plasma Chem. Technol.*, 2nd (1984)
20. Y. Momose, Y. Takada, and S. Okazaki, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **56**, 236 (1987)
21. D. L. Cho and H. Yasuda, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2307 (1986)
22. M. W. Urban and M. T. Stewart, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 265 (1990)
23. V. Kondyurin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1417 (1993)
24. M. G. Fickes and B. Rakoczy, U. S. 4,400,460 (1983)
25. E. I. DuPont de Nemours, U. S. 4,661,534 (1987)
26. J. G. Gillick and W. H. Waddell, U. S. 4,824,692 (1989)
27. B. D. Bauman, *Rubber World*, May, 30 (1995)
28. J. D. Osborn, *Rubber World*, May, 34 (1995)
29. M. Wm. Rouse, *Rubber World*, June, 25 (1992)
30. E. Kay, J. Couburn, and A. Dilks, *Top. Curr. Chem.*, **94**, 1 (1980)