

Silicone 樹脂와 Silicone Oligomer 및 그의 應用

Silicone Resin, Silicone Oligomer and Its Applications

姜 斗 煥

I. Silicone 工業의 發展

從來의 合成樹脂에 金屬을 結合시키면 有機物에 의한 可塑性和 無機物에 의한 耐熱·耐寒性 등을 동시에 가질 수 있을 것이라 생각하여 이를 실현시킨 것이 有機物에 硅素를 結合시켜 만든 硅素樹脂이다.

1828年 Berzelius¹가 硅素와 鹽素로부터 tetra-chlorosilane 을 얻은 것이 人工의 으로 만든 硅素化合物의 시초가 되며, 1863년에 Friedel과 Crafts²가 silicone tetrachloride와 diethyl zinc 를 반응시켜 tetraethyl silane 을 合成한 것이 최초의 有機硅素化合物로 알려져 있고 그 이후 有機亞鉛, 또는 Wurtz-Fitting 反應을 利用하여 獨逸에서 주로 合成되었다.

1900년경부터 英國의 化學者 Kipping³은 硅素의 有機化合物에 관한 研究를 시작하여 Grignard 反應을 利用한 새로운 有機硅素化合物을 合成하였으며, 有機硅素化合物에도 有機化合物의 炭素-酸素結合을 갖는 ketone 구조와 비슷한 硅素-酸素結合을 갖는 化合物이 존재한다는 것을 알고 이것을 silicone 이라 명명하였다. 그후 硅素-酸素結合을 갖는 有機硅素化合物의 高分子物을 silicone 이라 하였는데 오늘날에는 硅素-酸素結合을 갖지 않는 有機硅素化合物을 포함해서 광범위하게 silicone 이란 명칭이 사용되고 있다.

1930년 경에 美國에서 有機硅素化合物의 高分子化가 처음으로 시도되었다. 美國 Corning Glass 社의 J. F. Hyde⁴는 siloxane 結合의 耐熱性和 Si-C 結合의 有機性에 注目하여 研究하던

중 有機硅素化合物로부터 熱硬化性의 合成樹脂를 얻는데 成功하였고, 그후 Corning Glass 社는 1944년에 Dow Chemical 社와 提携하여 Dow Corning社를 設立하고 Grignard法에 의한 silicone 을 처음으로 生産하였다.

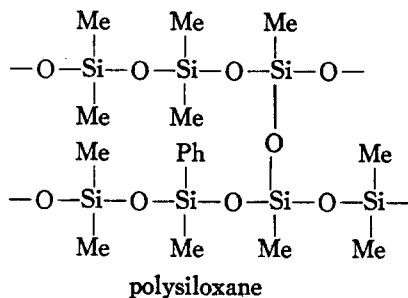
한편 거의 같은 시기에 美國의 General Electric 社는 耐熱성이 우수한 전기絶緣 材料를 개발할 目的으로 研究하던중 1945년에 E. G. Rochow⁵는 silicone 樹脂의 monomer 가 되는 silane 을 直接的으로 合成할 수 있는 가장 경제적인 방법을 發明하여 silicone 工業化에 획기적인 전기를 마련하였다. Silane 의 直接合成法이 開發된 후부터는 有機硅素工業의 확고한 기반이 구축되었으며 이 방법이 오늘날 silicone 工業의 主宗을 이루고 있는데 歐美, 日本등의 각 지역에서 이 Rochow 方法에 의하여 silane 을 合成한 다음 이를 가공처리하는 silicone 工場이 散在하여 成長發展되어 가고 있다.

本 總說에서는 silicone 樹脂의 構造와 최근에 研究의 대상이 되고 있는 樹脂개질제로 利用될 수 있는 silicone oligomer, 새로운 형태의 RTV 가교제, fluid 의 개질제 및 特殊한 構造로 쉽게 變形될 수 있는 oligomer 들에 대하여 몇 종류의 예를 들어 설명하고자 한다.

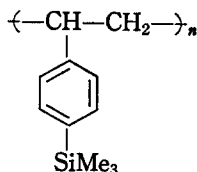
II. Silicone 樹脂의 構造와 合成

現在 工業化되었거나 또는 研究中에 있는 有機硅素樹脂의 分子構造는 아주 복잡하여 여러 가지의 분류법이 가능하지만 일반적으로 polymer 構造중의 硅素原子가 主鎖중에 포함되어 있는 것, 側鎖에 포함되어 있는 것, 그리고 主鎖 및 側鎖에 포함되어 있는 세 group 으로 나눌 수 있다. 이들에 대한 구체적인 예를 들어보면,

1. 主鎖중에 포함되어 있는 것

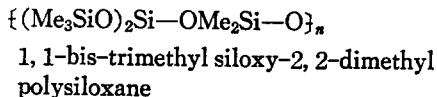


2. 側鎖중에 포함되어 있는 것.



poly (p-trimethyl silyl styrene)

3. 主鎖 및 側鎖에 포함되어 있는 것

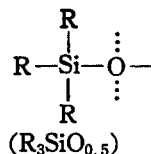


現在 알려져있는 有機硅素樹脂의 大部分은 1의 group에 속하는데 이는 다시 다음과 같은 6종류로 나누어 분류할 수 있다.

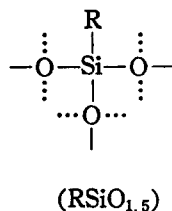
- Si—O系 樹脂 (앞에서의 polysiloxane),
- Si—Si系 樹脂 (polysilane),
- Si—N系 樹脂 (polysilazane),
- Si—S系 樹脂 (polysilthiane),
- Si—C系 樹脂 (polysilmethylene, polysilphenylene),
- Si—O—C(M)系 樹脂 (polyphenylene oxy-siloxane) 등이 있고 最近에는 이들의 混合形이 많이 合成되고 있다.

오늘날 實用화된 有機硅素樹脂中에는 polysiloxane이 대부분으로 이를 만드는 monomer는 chlorosilane인데 이를 加水分解하여 얻어지는 siloxane polymer의 構造단위는 다음과 같은 4種類가 있다.

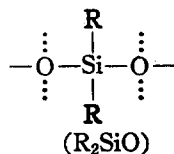
Monofunctional unit (M)



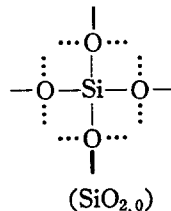
Trifunctional unit (T)



Difunctional unit (D)

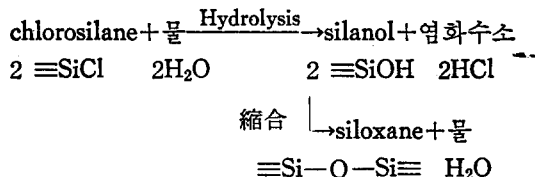


Quadrifunctional unit (Q)

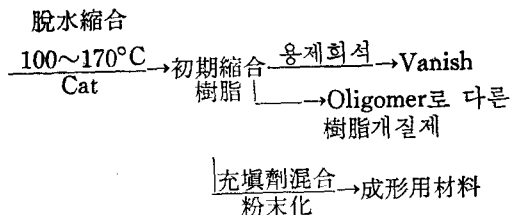
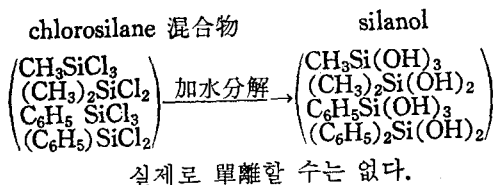


이와같은 구조단위가 서로 결합되어지는데 따라서 siloxane polymer는 여러가지 구조, 이를테면 linear, branched, network 또는 cyclic polysiloxane의 구조를 갖는다.

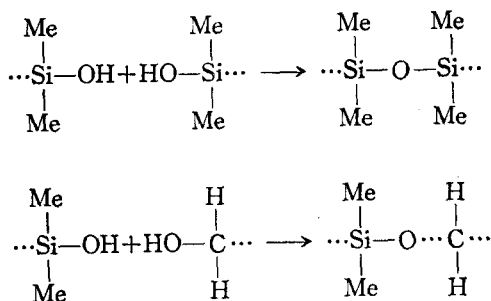
Chlorosilane 과 물이 반응하여 silanol이 생성되고 이 silanol이 脫水縮合하여 高分子의 siloxane이 生成된다.



물과 加水分解시킬 경우 아주 격렬한 반응이 일어나므로 methanol, ethanol 등의 alcohol系 용제나 benzene, toluene, xylene 등과 같은 芳香族 炭化水素 溶劑와 물을 混合하여 加水分解시키는 경우가 많다. 初期의 加水分解 生成物의 分子量은 1,000~1,500정도로 낮으나 分子鎖의 양말단에 水酸基(≡Si—OH)가 存在하고 있다. 따라서 이를 oligomer로 하여 다른 樹脂의 改質劑로 利用할 수 있고 또한 이를 脫水縮合重合시키면 더욱 反應하여 樹脂가 얻어진다. 脫水縮合反應은 촉매存在下, 100~170°C의 溫度下에서 일어난다. 이를 간단히 요약해서 나타내면 다음과 같다.



初期縮合生成物은 더욱 反應하여 高分子物이 생성된다.



Chlorosilane의 混合物中 RSiCl₃가 많이 사용되면 樹脂가 쉽게 경화된다. Silicone樹脂의 조성에서 二官能性과 三官能性 原料의 配合率을 나타내는 것이 R/Si인데 이는 silicone樹脂의 性質을 支配하는 中要한 因子로서 R/Si와 樹脂의 特性關係를 다음 Table I에 나타낸다.

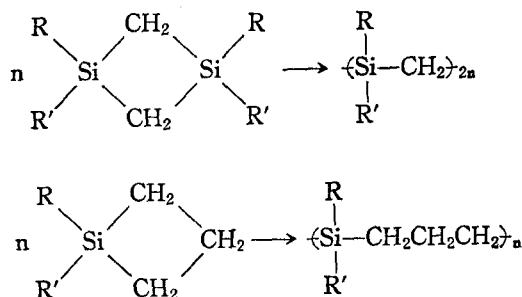
Table I. Relationship of Properties and Composition of Silicone Resin

R/Si	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
乾 燥 性	빠르다	←	————	————	————	————	————	느다
硬 度	강하다	←	————	————	————	————	————	유연하다
굴 곡 성	나쁘다	←	————	————	————	————	————	좋다
加 熱 減 量	적다	←	————	————	————	————	————	많다
耐熱龜裂性	나쁘다	←	————	————	————	————	————	좋다
積層板用	————	————	————	————	————	————	————	나쁘다
Oil 用	————	————	————	————	————	————	————	————
Grease 用	————	————	————	————	————	————	————	————

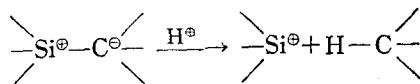
여기서 치환기 R이 methyl기가 되느냐 phenyl기가 되느냐에 따라 樹脂의 性質에 미치는 영향이 다른데 一般의으로 phenyl기가 많은 樹脂는 熱可塑性이 크고 高溫에서의 機械的 特性은 약간 低下되지만 耐熱이나 電氣的 特性이 向上된다.

이상에서 설명한 silanol間的 重縮合反應이나 環狀 siloxane의 開環重縮合으로 얻어지는 Si-O-Si 結合의 silicone 樹脂이외에 다른 系列의 silicone 樹脂에 대해 몇가지 예를 들어 다음에 간단히 설명한다.

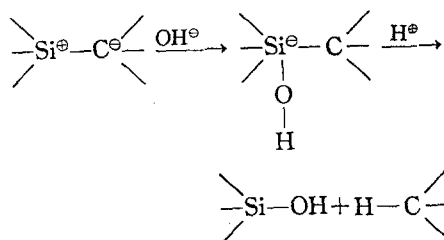
a. Si-C列 Polymer 6.7.8



Si-C結合은 silicone chemistry에서 중요한 응용분야를 갖는데 이것은 Si의 극성이 약하므로 proton이나 Lewis酸과 같은 electrophilic reagents에 의해 쉽게 結合이 結斷되므로 alkyl group을 치환시키거나 또는 다른 치환제를 도입하여 oligomer로 利用할 수 있다.

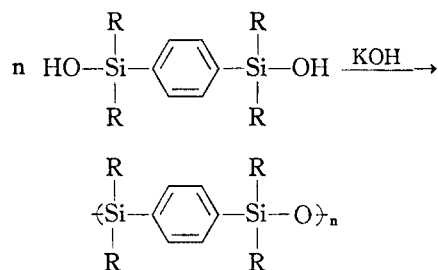
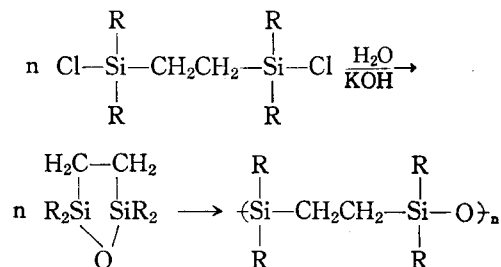


또한 OH[⊖]와 같은 nucleophilic reagent를 가해주면 silicone에 penta- 혹은 hexacovalent의 중간 착화합물이 생성된 다음 다시 proton을 취하여 silanol의 oligomer가 生成된다.

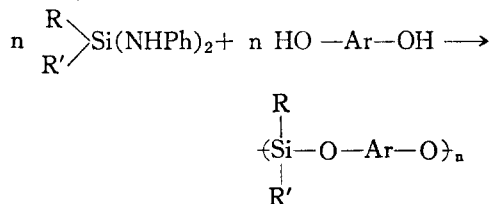


Si—C 系列의 polymer는 앞으로 많이 개발되어야 할 분야로서 最近에 많은 研究가 이루어지고 있으며 경제성을 고려하여 工業化시키기 위해서는 monomer의 경제적 合成法이 빨리 이루어져야 할 것으로 생각된다.

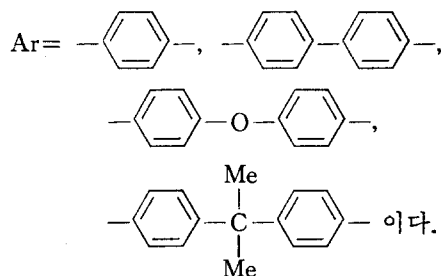
b. Si—C—Si—O—系 polymer



c. Si—O—C—O—系 polymer



여기서 R, R' = Me, Ph, Ph₃SiO 이고



이 계열의 樹脂는 熔融重合에 의한 脫 amine化 反應으로 얻어지는 樹脂로서 分子量의 樹脂는 成型性, 機械的性質 및 電氣的性質이 우수

한 반면 加水分解가 쉽게 일어나는 결점이 있다.^{9,10,11}

III. Silicone에 관계되는 Oligomer

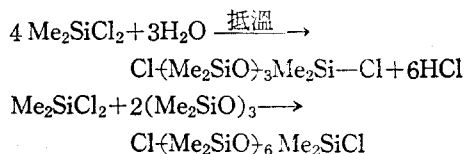
有機硅素樹脂가 工業化된 初期에는 앞에서 설명한 바와같이 dimethyldichlorosilane을 加水分解하여 環狀 oligo siloxane을 만들고 이를 開環重合시켜 dimethylsiloxane의 高重合體를 合成하는 技術을 개발하여 silicone 樹脂와 elastomer를 만들었다. 最近에는 silicone의 oligomer를 만든 다음 이를 다른 계통의 反應性 高分子과 結合시켜 만든 새로운 형태의 silicone樹脂를 개발하는데 중점을 두고 있다. 또한 이 silicone oligomer를 直接重合시켜 特殊한 構造 및 用途의 樹脂를 合成하거나 silicone fluid의 개질제 및 silicone rubber의 抵溫加黃劑로 利用되어 이를 많은 工業部門에 應用할 수가 있다.

1. Siloxane系 oligomer

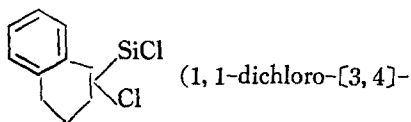
Siloxane系 polymer의 分子設計에서 siloxane系 oligomer와 다른 種類 樹脂의 macromer를 效率의으로 共重合시켜 siloxane copolymer를 얻을 수 있는 중요한 재료인데 分子構造上 鎖狀 oligomer와 環狀 oligomer로 나눌 수 있다.

a. 鎖狀 oligosiloxane

이것의 구조는 X(SiR₂—O)_nSiR₂—X로 나타낼 수 있는데 양 말단에 官能性基가 있는 그 官能性 oligo siloxane으로 官能基 X는 Cl, OR¹², H^{13~15}, —CH=CH₂¹⁶, —OCOMe¹⁷, epoxy¹⁸, metacroyloxymethyl¹⁹ 및 —N(CH₃)₃ group 등이 다. 이들 group 중에서 양 말단에 있는 Cl group이 있는 dichloro oligomer의 경우, 이의 合成은 organodichlorosilane의 部分加水分解²⁰, 또는 dichlorosilane과 cyclooligosiloxane과의 反應에 의하여 만들 수 있다.

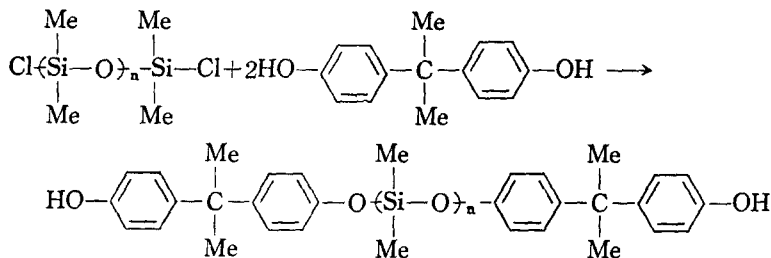
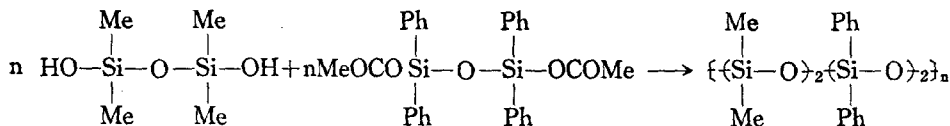


여기서 Me₂SiCl₂ 이외에



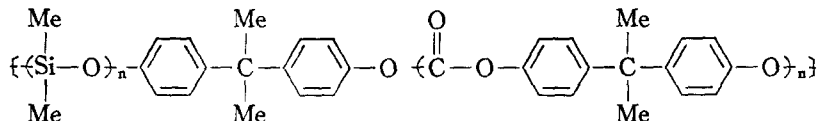
benzo-cyclohexane) 등이 사용될 수도 있다.
그밖의 $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{OH}$, $-\text{H}$, $-\text{NHPh}$,

$-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 등의 작용기는 dichloro oligomer로부터 通常의 方法으로 導入시킬 수 있다. 이들 양말단의 2作用性 oligosiloxane이 參與하는 반응은 아주 많은데 그 가운데 주요한 반응 몇가지를 들면 다음과 같다.



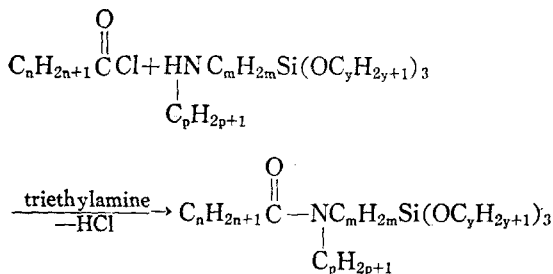
여기서 얻어지는 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}_n$ 골격의 oligomer는 계속해서 bisphenol-A 및 phosgen과 반응해서

polyphenylene oxysiloxane-polycarbonate의 block copolymer^{21, 22}가 얻어진다.



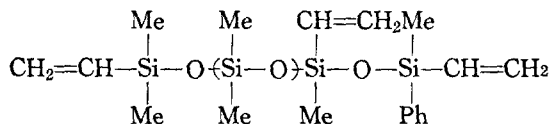
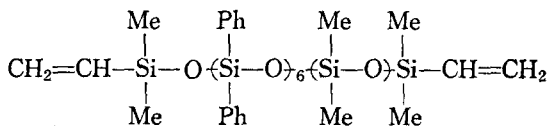
한편 Bell. Tel. Lab.의 E. A. Chandross²³에 의해 개발된 acrylated aminoalkyl trialkoxysilane은 coating劑로 많이 利用되고 있다.

화물 存在下에서 共重合시켜 얻은 copolymer는 투명성이 우수하고 열안정성이 좋아서 電子部品の 製造原料로 使用될 것이 기대된다.



여기서 n 은 3~17, p 는 0~3, m 은 2~6, y 는 1~3 사이의 정수이다.

Curing이 쉽게 일어날 수 있는 양말단에 vinyl group을 갖는 siloxane oligomer가 信越化學의 Sato²⁴에 의해 개발되었는데 이들의 경화조성물이나 styrene 또는 maleic anhydride와 과산

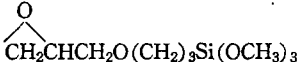
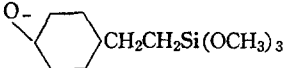


末端에 carboxylic group을 갖는 oligomer를 이용하여 diamine과 縮合反應시키면 分子鎖中에 siloxane鎖를 갖는 polyamide를 合成할 수 있다. Polyamide鎖에 siloxane鎖가 導入되면 polyamide가 rubber와 같은 성질을 가질 수 있을 것으로

$$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n-\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{Si}}}-\text{O}-\overset{\overset{\text{R}}{|}}{\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{Si}}}-(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$$

A. Richard²⁵는 silicone rubber에 과산화물을

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Me} & \text{Me} & \text{Me} & & \text{OCOCH}_3 & & \text{CH}_3\text{OCO} & \text{Me} & \text{Me} & \text{Me} & \text{OCOCH}_3 \\ | & | & | & & | & & | & | & | & | & | \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Si}-\text{OH} & + & 2\text{Me}-\text{Si}-\text{OCOCH}_3 & \longrightarrow & \text{Me}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{Me} \\ | & | & | & & | & & | & | & | & | & | \\ \text{Me} & \text{Me} & \text{Me} & & \text{OCOCH}_3 & & \text{CH}_3\text{OCO} & \text{Me} & \text{Me} & \text{Me} & \text{OCOCH}_3 \end{array}$$

No.	Name	Formula	Application
1.	Vinyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Unsaturated polymers
2.	Vinyl-tris(γ -methoxyethoxy)silane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	Unsaturated polymers
3.	Vinyltriacetoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OOCCH}_3)_3$	Unsaturated polymers
4.	γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Unsaturated polymers
5.	γ -Aminopropyltriethoxysilane	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Epoxies, phenolics, nylon
6.	γ -(β -aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilane	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Epoxies, phenolics, nylon
7.	γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane		Almost all resins
8.	γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Almost all resins
9.	β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane		Epoxies
10.	γ -Chloropropyltrimethoxysilane	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$	Epoxies

$$\text{H} \left(\text{O}-\underset{\text{Me}}{\text{Si}} \begin{array}{c} \diagup \text{O}-\underset{\text{Me}}{\text{Si}}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \diagdown \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\ \diagup \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right)_n \text{OH}$$

이것을 glass나 金屬의 表面에 칠하고 加熱하여 重合시키면 塗膜이 形成되어 有機溶劑에 녹지 않고 撥水性을 가지며 金屬을 부식시키는 것을 보호해 준다.

또한 trifunctional monomer를 加水分解하여 얻어지는 初期生成物의 cyclic oligosiloxanol을 더욱 重合시키면 개환하여 3次元의 딱딱한 silicone

樹脂가 얻어진다.

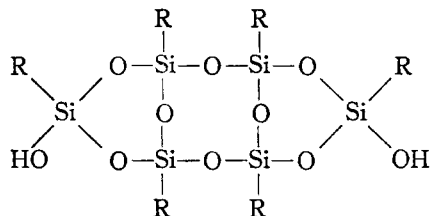
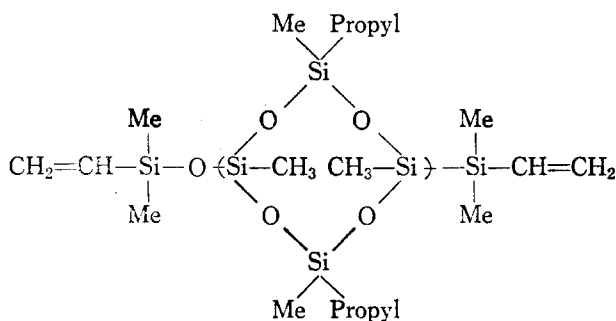


Table III. Physical Properties of Cyclo Oligosiloxanes

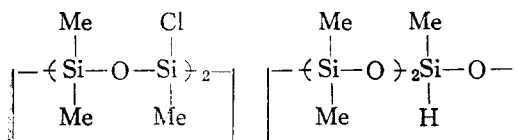
Cyclic oligo siloxanes	V ₂₅ (CST)	MP(°C)	BP(°C)	atm (mmHg)	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵ (g/cc)
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3\text{)}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	3.12	28-29	103-104	20	1.4328	0.9042
$\begin{array}{c} \text{(CH}_3\text{)}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3\text{)}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3\text{)}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	—	—	77	27	1.4371	0.872
[CH ₃ [(CH ₃) ₃ SiCH ₂]SiO] ₃ (cis-trans-isomers)	—	—	177	25	1.4355	0.9111
			183	25	1.4393	0.9180
[CH ₃ [(CH ₃) ₃ SiCH ₂]SiO] ₄	—	—	223	24	1.4452	0.9390
[CH ₃ [(CH ₃) ₃ SiCH ₂]SiO] ₅	—	—	270	25	1.4493	0.9303
(1) = (CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O(CH ₃) ₂ SiCH ₂ (CH ₃) ₂ SiOSi(CH ₃) ₃						

電氣製品의 capsulating material로서 使用하기 위하여 Itoh들에 의하여 개발된 다음과 같은 構造를 갖는 organo oligo siloxane은 室溫에서

쉽게 硬化되므로 電氣의 절연이나 보호를 필요로 하는 물질의 capsule化劑로서 많이 利用되고 있다.



이외에도,



와 같은 官能性 cyclo siloxane이 利用되고 있으

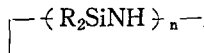
며 一般的으로 oligomer로 利用되는 oligocyclo-siloxane의 몇가지 예를 다음TableⅢ에 나타낸다.

새로운 형태의 RTV技術에 利用될 수 있는 다음과 같은 형태가 최근에 개발되고 있다²⁷.

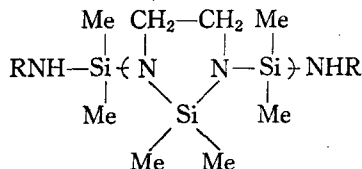
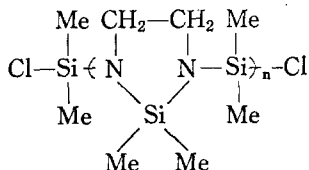
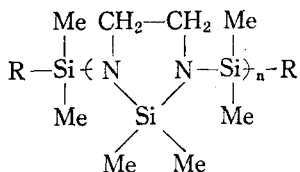
여기서 H와 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 가 서로 結合되어 얻어지는 $\triangleright \cdots \triangleleft$ 型의 cyclo oligosiloxane이다.

2. Silazane系 oligomer

주요한 것은 diorgano cyclosilazane 및 이의 유도체로서 開環에 의하여 鎖狀 silazane polymer 가 되거나 또는 silazane環을 갖는 polymer를 얻기 위한 많은 研究가 되고 있다.

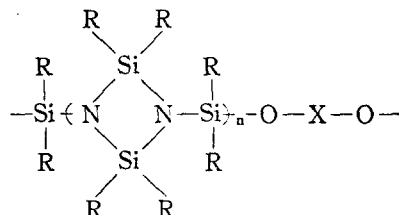


특히 silazane環은 熱에 安定하므로 耐熱性 polymer에 많이 利用된다. Silazane環을 갖는 Oligomer²³로서는 다음과 같은 것이 있다.

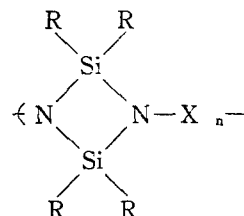


이들 화합물 중에서 양말단에 염소원자가 있는 silazane은 diol化合物과 共重合시키거나 또는 이의 ammonolysis에 의하여 얻어지는 마지막 化合物은 脫 amine의 重縮合反應에 의하여 分子量 8,000경도의 polymer가 얻어진다. Cyclosilazane

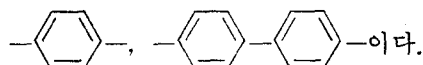
의 耐熱性에 착안하여 얻어지는 polymer의 한 예로 R_2SiCl_2 와 $(R_2SiNH)_3$ 로부터 얻어지는 oligomer를 더 重縮合反應시키면 다음과 같은 構造의 樹脂가 얻어진다.



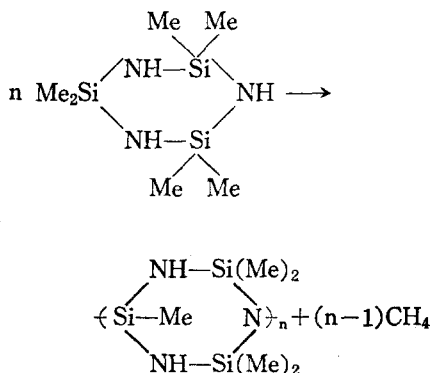
또는



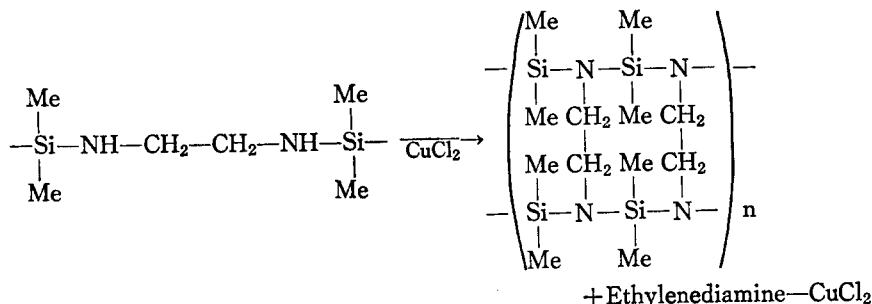
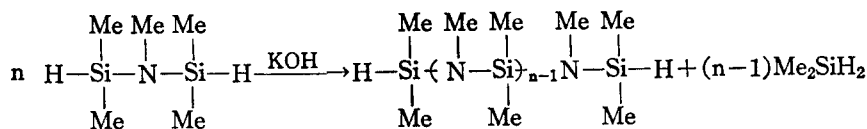
여기서 R은 Me, Ph이고 X는



또한 hexamethyl cyclo silazane을 alkali촉매存在下에서 重合시키면 縮合重合反應이 進行되어 methane이 떨어져 나가면서 silazane環을 갖는 polymer가 얻어진다.



그리고 鎖狀 silazane의 脫 dimethyl silane化 반응, 脫 ethylenediamine²⁹에 의한 polymer가 生成된다는 보고가 있는데 特히 脫 ethylenediamine 反應에 의하여 生成된 化合物은 Si-N의 ladder 構造를 갖는 樹脂로 알려져 있으며 이 樹脂의 實用性은 크지 않다.



IV 結 論

이상에서 간단히 silicone樹脂의 構造와 silicone 영역에서의 oligomer를 最近에 개발되고 있는 몇 종류의 예를들어 利用面에서 설명하였다. 最近에 研究의 대상이 되고 있는 oligomer는 silane coupling agents, silyl 化劑등, fine chemical 分野와 새로운 형태의 RTV 고무와 가교제 그리고 fluid의 개질에 날로 그 應用分野가 넓어지고 있다. Polymer 영역에서도 vinyl 重合에 의한 silicone peptide型 polymer³⁰, carbosiloxane型 二重鎖 polymer, Al, Ti 등을 함유한 silyl oligomer³¹, 耐熱性 材料로서 개발되고 있는 borane 核을 갖는 siloxane polymer^{32,33} 등이 研究되고 있다.

參 考 文 獻

- Berzelius, *Various Journal*, **4**, 91(1823).
- Friedel and J. M. Crafts, *Ann. der Chemie, Justus Liebigs*, **127**, 28(1863).
- F. S. Kipping, *Proc. Chem. Soc.*, 2015 (1904).
- J. F. Hyde, *J. Ame. Chem. Soc.*, **63**, 1194(1941).
- E. G. Rochow, *ibid.*, **67**, 963(1945).
- N. S. Nametkin et al., *J. Polym. Sci.*, **C4**, 1043(1963).
- W. A. Kriner, *ibid.*, **4**, **A1**, 444(1966).
- 荒木, 化學の領域, **25**, 1123(1971).
- J. E. Curry et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 295 (1965).
- W. R. Dunnivant et al., *J. Polym. Sci.*, **A1**, 5, 707(1967).
- 瀧口他, 工化, **74**, 1957(1971).
- R. Okawara, *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **28**, 360, 363(1965).
- K. A. Andrianov et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1971**, 582.
- Y. Iwakura, F. Toda and K. Hattori, *J. Polym. Sci.*, **A 1**, **6**, 1633(1968).
- Y. Iwakura, et al., *Bull. Chem. Soc.*, Japan **44**, 1400(1971).
- K. A. Andrianov et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1968**, 1786.
- S. N. Borisov et al., *J. Organometal. Chem.*, **11**, 27(1968).
- W. J. Potterson and N. Bilow, *J. Polym. Sci.*, **A 1**, **7**, 1089(1969).
- K. A. Andrinov et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR*, **1968**, 2761.
- W. H. Daudt and J. F. Hyde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 386(1952).
- H. A. Vaughn, *J. Polym. Sci.*, **B 7**, 569 (1969).
- D. G. LeGrand, *ibid.*, **B-9**, 1545 (1972).
- E. A. Chandres and V. J. Kuck, *U. S. Pat.*

- 3, 928, 683.
24. Y. Sato and H. Inomato, *U.S. Pat.* 3, 996, 195.
25. A. Richard, *Kunststoffe-Plastics*, **10**, 134 (1963).
26. H. H. Ender, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1133 (1963).
27. 瀧口利天, 化学工業, **55**, 174 (1976).
28. W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1131 (1967).
29. R. Minné and E. G. Rochow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5625 (1960).
30. M. R. Stober et al., *J. Org. Chem.*, **32**, 2740 (1967).
31. K. A. Andrianob. *Izv. Akad. Nauk. SSSR*, **1973**, 2295.
- 32) H. A. Schroeder, *Rubber Age*, **181**, 58 (1969).
- 33) *ibid*, *Inorg. Macromol. Rev.*, **1**, 45 (1970).