

고무彈性體的 오존劣化防止研究

白 南 哲*

1. 서 론

고무彈性體的 오존劣化를 이야기 하기前에 먼저 고무의 老化現象全般에 對하여 살펴보기로 한다.

고무를 長時間 放置하거나 苛酷한 條件下에 놓이게 하면 漸次 彈性을 잃고 고무本來의 性能이 損失된다. 이와같은 現象을 老化라고 하며 그 原因은 主로 外部로부터 오는 要因으로 酸素, 酸化性物質, 오존, 熱, 光, 放射線, 機械的疲勞등을 들수 있으며 彈性體 內部로부터 惹起되는 要因으로는 고무分子의 不飽和性, 加黃方法, 加黃度(架橋度), 架橋構造, 加黃劑-促進劑의 種類, 其他配合藥品의 종류, 加工工程中的 熱履歴등을 들수가 있다. 이와같은 原因結果 粘性化, 硬度的 增加, 龜裂의 發生 등 物理性能이 低下된다.

上述한 바와 같이 고무製品의 老化의 主原因이 고무의 自動酸化이며 빛, 熱, 오존, 機械的疲勞, 銅, 망간의 이온이 고무炭化水素의 自動酸化作用을 促進시킨다고 알려져 있다. 이들의 여러가지 原因이 單獨으로 作用할 때가 있고 또는 併發的으로 作用하는 경우도 생각할 수 있다.

本稿에서는 오존만에 의한 오존劣化機構를 考察하고 이의 防止方法을 檢討하기로 한다.

오존에 의한 高分子의 劣化를 研究하는 데 있어서는 分子鎖中에 二重結合을 가지고 있는 高分子를 다루는 것이 適合한 일이며 여러 高分子들 中에서 特히 고무彈性體로 制限하는 것이 便利하다.

오존은 從來 飽和重合體의 그라프트重合時 또는 架

橋開始劑로 使用되어 왔다. 그러나 이때에는 重合體의 解重合도 同時에 일으키는 두가지 役割을 하게 되는 것이다. 이를 경우에 있어서는 化學的으로 불매에 프리 라디칼에 의한 反應이라고 생각되며 따라서 解重合에 對한 安定化方案을 酸化防止劑로 試圖하였다.

重合體의 오존에 對한 反應을 徹底하게 考察하기 위하여 解重合의 經路를 살펴보기로 한다.

오존은 事實上 모든 有機物質과 反應하는 것으로 알려져 있다. 飽和物質에 對한 오존의 攻擊速度는 不飽和物質에 對한것 보다 훨씬 늦으나 이때의 反應은 自動酸化에 있어서 開始反應을 일으킬 수 있을 程度로 나타나는 것이다. 그런데 오존開始自動酸化는 注意를 喚起시킬 程度의 것은 되지 못하는 것이다. 앞으로 記述할 것이나 오존은 大氣中에 적은 濃度로 存在하는 것이며 이 濃度로도 開始反應을 일으키기에는 充分한 것이다. 또한 汚染된 大氣는 特히 光化學的인 smog가 생기기 쉬운 條件下에서는 相當히 높은 오존濃도가 되는 것이다. 이와같이 오존농도가 比較的 높은 條件下에서 酸化 光分解의 研究가 施行되기 때문에 이 研究結果를 解明하는데 있어서도 오존開始反應은 重要하다고 본다.

i) 大氣中的 오존

大氣中에 오존이 存在한다는 것은 오래전 부터 알려져 있어고 暴雨後에 맡을수 있는 오존의 냄새를 이야기한 사람이 있다. Schönbein 이라는 사람이 처음으로 오존의 化學的性質에 對하여 研究하였는데 이 사람이 회담語에서 ozone(냄새난다는 뜻)이라고 이름지었다.

地球上的 大氣의 오존농도는 地域에 따라 다르기는 하나 보통 0~10ppm (parts per hundred million)이다.

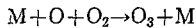
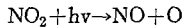
* 慶熙大學校 工科學

물론 이 농도의 差異는 氣象條件에 많이 左右된다.

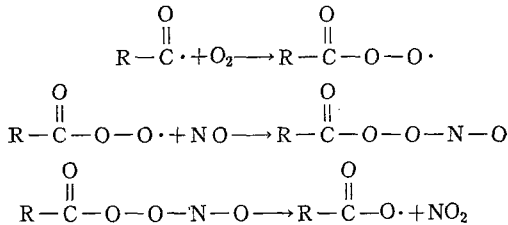
오존은 大氣의 上層에서 酸素가 紫外線光分解로 酸素原子가 生成되고 이것이 酸素分子와 結合하여 만들어진다. 이 光合成에 必要한 光의 波長은 1100~2200 Å 領域이다. 오존이 生成되는 大氣帶는 地上 12~22마일 사이이며 이곳에서의 오존의 농도는 500pphm 이다. 이 오존層이 太陽系로 부터 오는 超短波(λ3000Å)를 吸着하여 地上에 미치지 못하게 한다.

地上의 오존은 對流圈에 있는 오존이 바람에 의하여 옮겨진 結果인 것이다. 地方에 따라서 오존의 농도가 달리 나타나는 것은 기후의 差도 있으나 近海地域이 比較的 높은것은 오존分解物質이 없는 差으로 생각된다. 또한 가장 甚한 예로 미국 Los Angeles 地方의 오존농도를 들수가 있다. 이 地域의 농도는 甚한 光化學的인 스모그(smog)가 생기는 期間동안은 40~100pphm 에 達한다고 한다.

이와같이 汚染된 大氣中の 오존농도가 높은 것은 다음의 生成機構로 理解할 수 있다. 즉 低分子量的 炭化水素와 二酸化窒素가 光分解反應으로 오존이 生成된다.



NO는 다시 NO₂로 轉換되며 그 反應機構는 다음과 같다. 즉, 아실라디칼이 酸素分子와 作用하여 peroxyacyl 라디칼이 되며 이것은 다시 NO와 作用하여 peroxyacyl nitrile을 만든다. 이것이 光分解에 의하여 acyloxy 라디칼과 NO₂로 되는 것이다.



ii) 劣化工程

ㄱ) 觀察

彈性體가 應力을 받을때에 오존에 의하여 應力方向과 直角으로 龜裂을 發生한다는 事實은 오래전부터 널리 알려져 있었다. 그러나 이와같은 現象이 오존에 의하여 이루어진다는 것을 認識하기까지는 相當히 오랜 時日이 걸린 것이다. 그 까닭은 여러가지가 있으나 가장 중요한 것의 하나는 大氣中の 오존濃도가 극히 낮다는데 基因된다. Thompson¹⁾이 처음으로 오존을 實驗室에서 發生시켜 加黃 고무를 잡아당긴채로 오존분위기 속에 넣어두면 龜裂이 생긴다는 것을 發見, 報告한데서 確實한 認識을 갖게 되었다.

그後에 Newton²⁾에 의하여 廣範圍하게 實驗이 거듭되어, 彈性體에 龜裂이 가는 主要因은 오존 및 試料의 스트레인에 依한 것이라는 結論을 내리게 되었다.

오존에 의한 龜裂外에 酸化分解에 의한 劣化도 일어나며 이것들은 分明히 오존龜裂과 區分되는 것이다. 즉 이들 劣化는 sun checking, sun cracking, light-oxidized cracking, alligating, crazing 및 mud cracking에 의하여 發生되는 것이다. 一般적으로 이들 現象은 光酸化의 結果로 招來되는 것이나 오존龜裂이 同伴되는 경우도 있을 수 있다. 自動車타이어의 카카스部分에서 볼 수 있는 4角形의 龜裂은 直角의 두方向으로부터의 應力을 받았을때 일어나는 오존에 의한 現象이다.

또하나의 龜裂은 日光속의 紫外線에 基因된다는 것을 알았다. 一連의 實驗에서 고무試片을 검은종이로 싸서 UV를 쬐이지 않았을 때에는 龜裂은 가지 않았다. 또한 고무試料에 먼저 光을 쬐이면 分明히 龜裂이 發見된다는 것을 發見하였는데 이것은 고무表面이 먼저 酸化되어 다음에 오존을 作用시켜도 表面에 이미 保護膜이 形成되어 있어 龜裂이 그 以上 進行되지 않는 것으로 생각되는 것이다.

따라서 近來에는 Newton의 提議에 따라 오존에 의한 效果 즉, 오존龜裂과 crazing이라고 불리우는 酸化劣化를 區分하게 된 것이다. 오존에 의한 龜裂은 항상 直角 crazing에 의한 것은 그렇지 못하다. 앞서 記述한 바와 같이 오존龜裂은 항상 應力과 直角方向으로 發生하며, crazing은 應力이 없어도 發生한다. 그러나 오존龜裂은 반드시 應力과 오존이 必要因子이다. 오존은 勿論 應力을 받지않는 試料에 對하여도 作用하나 이때에는 龜裂을 發生하지 않는다. 이와같이 應力을 주지 않고 오존氣流中에 曝露하였던 試料을 꺼집어 내어 應力을 加하여도 龜裂은 가지 않는다.

ㄴ. 오존分解反應

龜裂問題는 彈性體의 不飽和殘基와 關係되는 것이기 때문에 劣工程은 不飽和基에 對한 오존의 攻擊으로 생각하는 것이 合理的인 것이다. 이 工程을 加오존化分解(ozonolysis)라고 하고 오존化(ozonation or ozonization)와 區分된다. 지금까지 이 加오존化分解反應, 特別히 이 反應의 機構에 對하여는 相當히 많은 研究가 거듭되었다.

오존에 의한 彈性體의 分解機構를 잘 알아야만 이의 劣化防止對策을 講究할 수 있기 때문에 이 分野에 對하여 考察하여 보기로 한다.

이 反應에 關한 研究는 1855년에 Schönbein³⁾이 ethylene에 오존을 作用시켜 개미酸, 탄산 및 포름알데히드등이 生成된다는 것을 報告했었다. 이 일이 有은後 오존을 써서 化合物의 構造決定을 하는 方法이 廣範圍

하게 利用되게 되었다.

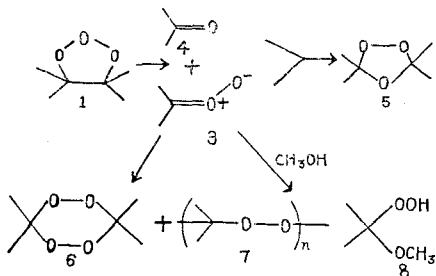
反應機構에 對한 수많은 研究가 있었으나 結局은 오존이 二重結合에 附加되어 不安定한 ozonide를 生成하는 것이다.

問題는 加오존分解反應(ozonolysis reaction)이 라디칼의 이나 이온의 이나에 歸着되며 一連의 實驗에서 이 分解反應은 이온의 이라는 것이 判明되었다. 따라서 酸化防止劑로 使用되는 自由라디칼의인 安定劑는 오존龜裂防止를 위하여는 效果가 없기 때문에 使用되지 않는다.

보다 詳細한 反應機構에서 二重結合에 對한 오존의 附加는 親電子의 이라는 것을 Wibaut⁴⁾가 提唱하였고 이에 對하여 여러 研究結果가 이를 確認하였다. NMR에 의한 구조研究에서 멘처음의 附加物은



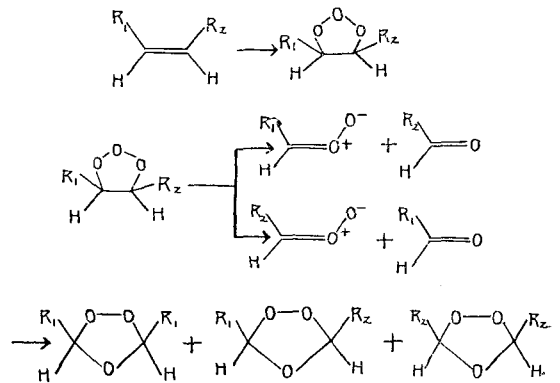
와 같은 것이라고 하였는데 여러경우에 (1)의 1,2,3-trioxolane 구조는 나타나지 않으며, 특히 末端二重結合 일때에는 (2)와 같은 epoxide가 生成되는 것이라고 하였다. Criegee⁵⁾에 의하면 加오존分解反應의 生成物은 다음機構일 것이라고 說明하였다. 즉,



멘처음의 生生物은 (1)의 구조를 가지며 이것이 分解되어 兩性이온(zwitterion)인 (3) 및 카아보닐化合物(4)를 만든다. (5)는 (3) 및 (4)가 再結合하여 이루어지나 이 再結合反應은 (3), (4)의 구조에 따라 달라질 수 있다. 즉 萬一 (4)가 카아보닐化合物로 安定化되면 (3)이 二量體化되어 (6)을 만들거나 또는 過酸化物的 重合體를 만든다. 또는 (3), (4)에서 메타놀과 같은 反應性溶媒存在下에서는 (8)이 生成된다.

Criegee機構에 의하면 非對稱올래핀에 있어서는 두 個의 各各 다른 zwitterion과 두 個의 카아보닐化合物가 生킨다. 이들의 再結合에 따라 各各 다른 ozonide가 生成된다. 그중 하나는 올래핀母體의 正常 ozonide이고 나머지 둘은 cross ozonide라고 부르는 對稱 ozonide이다.

現時點에서 우리가 알고있는 ozonolysis反應은 完全한 것이 못되나 많은 進展을 본것 만은 事實이다.



2) 龜裂의 物理 및 化學的 考察

彈性體의 龜裂을 化學的인 面과 物理的인 面에서 考察할 수 있다. 化學的인 考察에서는 分子의 切斷을 들 수 있고 이것은 즉 엄밀한 뜻에서 오존에 의한 彈性體鎖의 斷切을 말하는 것이다.

이 切斷은 zwitterion과 카아보닐化合物가 生겼다가 다시 ozonide로 再結合하는 것으로 ozonolysis反應에서 이야기 하였는데 彈性體의 strain에 의하여 再結合이 이루어지지 않는다고 보는 것이다. 따라서 龜裂은 오존 및 strain의 두因子에 의하여 일어난다고 할 수 있다. 한편 이 提案에 反對하는 쪽에서는 彈性體分子가 充分히 꼬여있고 또한 서로 가까이 있기 때문에 stain에 의하여도 ozonide의 生成이 妨害되지 않는다는 것을 강조하고 있다.

龜裂에 對한 두번째의 提議는 物理的인 變化로서 딱딱해진 表面이 꾸부림이나 應力을 加하였을 때에 生킨다는 것이다.

2. 物理方法에 의한 오존劣化防止

i) 왁스

왁스를 써서 오존劣化를 막을 수 있다는 것을 알게 된 것은 1881년의 일이고 實際로 고무配合에 이것을 添加하여 劣化를 防止할 目的으로 쓰여 왔다. 그러나 純粹한 파라핀 왁스는 고무表面에서 특히 꾸부릴 때에 빠져 버리기 때문에 效果가 없는 것으로 알려졌다.

그리하여 近來에는 併用效果를 利用하여 어느程度의 進展을 보게 된 것이다. 파라핀 왁스에 微細結晶 왁스를 併用하면 表面으로의 移行이 보다 빨라지며, 顯하는 表面불름을 얻을 수 있다고 한다. 이와같은 方法은 結局 고무表面을 얇은 膜으로 保護하므로써 오존攻擊을 면하여 보자는데 있다. 왜냐하면 고무가 酸素의 攻擊을 받게 때에는 고무内部까지 浸透하여 作用하는데 對하여 오존은 表面만을 損傷시키기 때문이다. 따라서

고무表面에 왁스의 膜이 있으면 오존이 속으로 스며들지 못하는 것이다.

왁스를 써서 保護膜을 形成케 하는데 있어서 여러가지 因子를 考慮하여야 한다. 즉 불륨을 위한 移行속도 고무彈性體와의 溶解度, 配合한 充填劑, 안료 및 기타 고무藥品등을 감안하여야 한다는 뜻이다.

Van Pul⁶⁾은 왁스의 保護力은 그의 녹는點, 屈折率, 分子의 分枝度등과의 사이에 相關關係가 있다고 하였다. 즉 좋은 保護力을 가지는 왁스는 녹는點이 65~72°C, 屈折率이 1.432~1.438, 및 分枝度는 30~50%의 것이다.

ii) 기타의 物理的方法

왁스로 表面을 보호한다는 概念으로부터 始作되어 여러가지 方法이 考察되었다.

예를들면 Williams⁷⁾는 약간 酸化된 고무는 새고무보다 오존의 攻撃을 덜 받는다고 하였다. 따라서 Williams는 고무表面을 鹽化銅으로 酸化膜을 形成케 하였었다.

또다른 方法으로는 고무表面의 不飽和基를 水素添加로 飽和시키는 것을 考察하였으며 空氣酸化, 브롬 또는 過酸化窒素에 의한 것도 提案되었다. 이들중 어떤 경우에는 表面이 딱딱해져서 龜裂自體보다도 더 나빠지는 結果를 招來하는 수도 생긴다.

Norton⁸⁾은 알키樹脂를 表面에 塗布하는 것을 提案하였고, Newton⁹⁾ 및 Buist는 폴리우레탄 塗膜을 생각하였다. 기타 페놀-포름알데히드塗膜, 黃化水素附加物, PVC 塗膜, 셀룰로오스, NBR-PVC 塗膜등을 提案하고 있다. 最近에는 不飽和基가 적은 EPDM을 使用하는 方法도 考察하였다. 이 EPDM은 二重結合이 主鎖에는 거의 없으므로 오존의 攻撃으로부터 彈性體를 保護할 수 있을 것이라는 생각이다.

3. 化學的方法에 의한 安定化—오존化防止劑

왁스등에 의한 오존化防止는 動的인 使用條件下에서는 成果를 期待할 수 없기 때문에 化學藥品에 의한 防止策을 講究하기에 이른 것이다.

藥品으로 처음 試圖한 것은 酸化防止劑들이었으나 이들로는 오존防止目的으로는 成果를 거두지 못하였다. 一般적으로 오히려 酸化防止劑로서 效果가 적은 것들이 오존化防止에 보다큰 效能을 나타내었다. 이들로는 一次디아민類로서, p-phenylenediamine, benzidine, 및 4,4'-diaminodiphenylmethane 등을 들 수 있다. 또한 이들의 誘導體가 近年 가장 效果的인 오존化防止劑로 使用하게 되었다.

많은 研究끝에 Thompson¹⁰⁾은 오존化防止劑를 效果面에서 良好한 것, 效果가 없는것, 및 有害한 것의 세가지로 分類하였다. 그는 가장 效果的인 것으로 아민類를 꼽았고 여러가지의 아민에 對하여 研究하였다.

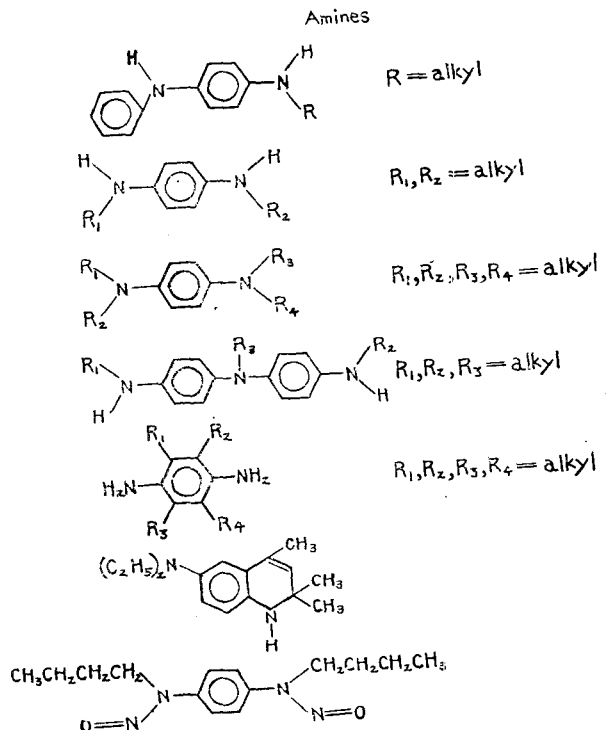
1943년에 Barton¹¹⁾은 1-(p-aminophenyl)-2,5-dimethyl pyrrole 을 特許로 내놓았다. Nickel dibutyl dithiocarbamate 로 效果가 있다고 하였다. 그 외에도 여러 研究가 있었으나 p-phenylenediamine 이 가장 좋은 것으로 認定되어 이에 對한 廣範圍한 研究가 進行되었다.

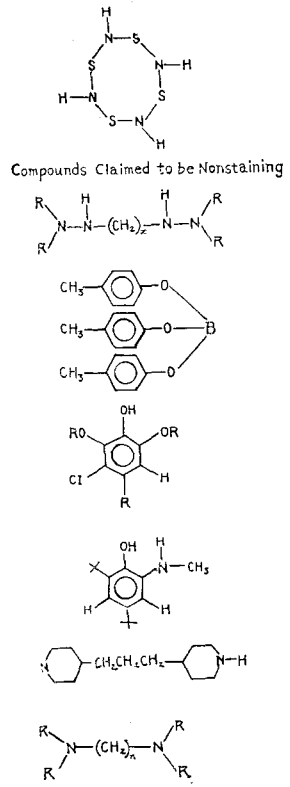
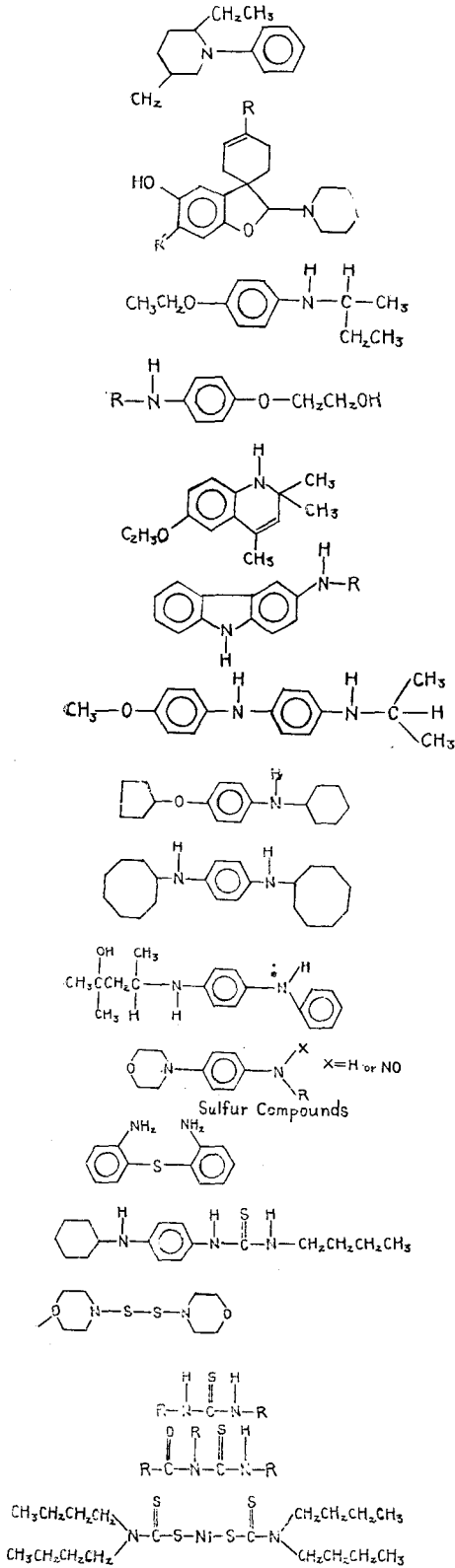
1954년에 Rock Island 그룹이 내놓은 研究報文에 의하면 N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine 및 이의 유도체들이 높은 效能을 가지는 것이라고 하였고 그중에서 가장 으뜸가는 것이 모든 N,N'-dialkyl-p-phenylenediamine 이라고 하였다. 또한 이들藥品을 왁스와 併用하면 보다좋은 效果를 나타낸다고 하였다.

한편 Van Pul¹²⁾ 및 Bergstrom은 N-phenyl-N'-cyclohexyl-p-phenylenediamine 이 가장 效果的인 것이라고 하였다.

그러나 높은 效果를 나타내는 antiozonant 라 할지라도 예를들면 N,N'-dialkyl-p-phenylenediamine 등도 缺點을 가지고 있다. 즉, 有毒하다거나 揮發性이 강하다는 것이며 또한 加黃工程에 障害를 준다거나 加黃體에 汚

Table Examples of Materials Used as Antiozonants





染性を 남기거나 退色되는 것들을 들 수가 있다. 여러 研究結果 이들 缺點은 거의 解消되어 가고 있다.

研究結果에서 二次 p-phenylenediamine의 水素原子를 가지고 있는 窒素가 오존化防止劑로서의 效果를 높이는 것이라는 것을 알게 되었다. 그런데 어떤 사람은 tetrasubstituted p-phenylenediamine도 大端히 有効한 antiozonant라고 하였고 이때에 水素原子는 有用하기는 하나 絶對인 것은 못된다고 하였다.

이들 藥品의 오존化防止效果는 오존이 彈性體表面과 作用하는 것 보다 藥品과의 反應이 더 빨리 일어나기 때문이다.

즉 오존化防止劑가 희생적인 役割을 하는 셈이다. 이와같은 생각으로 p-phenylenediamine系에 對한 一連의 研究는 오존과의 反應速度에 集中되었었고, 이것으로 效果를 評價하게 되었다.

여러 새로운 antiozonant가 特許出願되었으나 이들의 複雜한 構造로 말미암아 劣化工程의 保護舉動에 對한 機構를 밝혀 내기가 더 어려워졌다.

表는 오존化防止劑로 使用되는 여러 藥品을 紹介한 것이다.

一般的으로는 非汚染性인 것이 汚染性인 것보다 效果가 크다. 그러나 汚染性인 것을 묵인한다면 모든 특

許品 및 廣範圍한 研究結果 N,N'-disubstituted p-phenylenediamine 이 가장 좋은 antiozonant 라고 이야기 할수가 있다. 前述한바 있지만 왁스와 이것을 併用하면 오존화防止에 보다 큰 效果를 期待할 수 있다.

實際로 防止劑를 고무配合에 適用할때에는 防止效果面에서는 勿論 外에 여러條件을 考慮하여야 한다. 즉, 藥品의 揮發性, 적응성, 毒性 또는 加黃系와의 障害등을 잘 감안 하여야 한다. 揮發성과 적응성은 긴 사슬의 알킬기를 가진것을 擇하면 問題點을 解決할 수 있게되는 수가 많다.

아민類의 大部分은 二次인 것으로 되어 있어 使用量에 있어서 促進劑나 活性劑를 잘 配合하면 이 問題는 解決할 수 있다.

4. 오존화防止劑에 의한 安定化機構

오존화防止劑의 効能은 앞서 말한 바와 같이 酸化防止劑와는 다르다. 즉, 後者は 酸素가 彈性體內部에 스며들러간 뒤의 反應인데 反하여 前者는 彈性體表面에서의 反應인 것이다. 즉 오존화防止劑는 表面에서 有効하다는 것이다.

따라서 防止劑와 왁스의 併用이 效果의이라는 것은 왁스가 防止劑를 表面으로 擴散시키는데 도움을 주기 때문인 것이다.

오존화防止劑의 作用機構에 對한 一般의인 見解는 소위 "清掃夫理論"이라는 것으로 表面에 擴散되어 있는 오존화防止劑가 그 自身의 큰 反應性을 가지고 주위의 오존을 清掃하여 버린다는 것이다. 새로운 오존화防止劑를 만들려고 하는 基本的인 思考方式은 아직도 전부 여기에서 생겨난 것이다.

加오존分解(ozonolysis)의 機構를 說明하기 위하여 여러 研究陣이 오존화防止劑의 基礎化學을 研究하였는데 그 結果로 Lorenz¹³⁾ 및 Parks 는 다음과 같은 結論을 내렸다.

즉, antiozonant 는 (a) 直接 오존과 反應한다. (b) ozonide 또는 기타 過酸化 加오존分解生成物과 反應한다. 또는 (c) 알데히드類 加오존分解生成物과 反應한다.

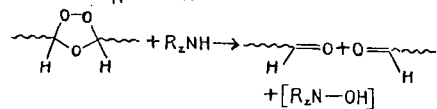
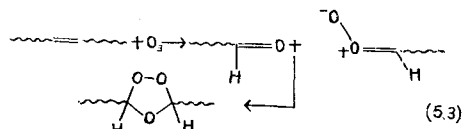
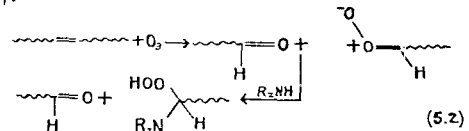
그後의 提案은 二作用性인 p-phenylenediamine 이 切斷된 分子의 末端과 再結合할수도 있다고 하였다. 어떤 경우에는 오존화防止劑의 一部가 고무의 網狀구조에 結合된다고도 하였다.

오존防止作用으로 믿어지는 最終機構는 앞서도 이야기 하였지만 (a) ozonolysis 反應生成物(ozonide 포함) diperoxide 등과의 作用, (b) Zwitterion 등의 中間生成物과의 作用, (c) 이들과의 結合을 들 수 있다. 이 機構

는 맨 처음에 이야기한 龜裂工程의 概念에서 나온 것이다.

이제 一般의인 아민類의 防止劑(R₂NH)를 들어 ozonolysis 反應 및 아민의化學을 기초로 하여 合理的인 反應機構를 살펴보면 다음과 같다.

(1)式은 고무分子가 오존에 의하여 攻擊을 받아 끈어짐과 同時에 아민防止劑와 作用하는 것을 나타낸 것이다.



(2)式은 아민防止劑가 親核性置換反應으로 過酸化物 結合에 作用하여 이미 生成된 ozonide 架橋에 쇄기를 넣는 것을 나타내고 있다.

勿論 이 反應機構가 全部가 아니며 이에對한 의문은 얼마든지 있을 수 있다. 그러나 研究者들에 의한 調査가 進行되는限 계속 올바른 結論에 가까워지고 있는것만은 事實이다.

參考文獻

1. W. Thompson, *J. Soc. Chem. Ind.*, **4**, 710(1885)
2. R.G. Newton, *J. Rubber Res Inst. Malaya*, **14**, 27, 41(1945)
3. C.F. Schönbein, *J. Prakt. Chem.*, **66**, 282(1855)
4. J.P. Wibaut, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **69**, 1355 (1950)
5. R. Criegee, *Rec. Chem. Progr.*, **18**, 111(1957)
6. B.I.C.F. Van Pul, *Rubber Chem. Technol.*, **31**, 866 (1958)
7. I. Williams, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 367(1926)
8. F.J. Norton, *Rubber Age*, **47**, 87(1940)
9. R.G. Newton, *India Rubber, J.*, **121**, 257(1951)
10. D.C. Thompson, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 850(1952)
11. B.C. Barton, *Chem. Abstr.*, **38**, 2803(1944)
12. B.I.C.F. Van Pul, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **34**, 28(1958)
13. O. Lorenz and C.R. Parks, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 201(1963)