

高分子 材料의 오존劣化 및 防止 메커니즘

許 東 燮*

우리들은 일상 생활에서 많은 高分子製品을 사용하고 있는데 이들 材料는 거의가 공기와 접촉된 대기 중에 있다.

이들 고분자 제품은 사용 중에 劣化된 것을 직접 눈으로 볼 수 있다. 이러한 劣化現象은 一種의 느린 산화반응이고 열, 빛, 放電등의 에너지로 반응이 시작된다. 산소는 O-O와 같은 biradical(2가 라디칼)로 작용하므로 반응이 쉽게 진행된다. 최근에는 반응성이 더욱 높은 原子狀 酸素, 勵起-重狀態의 산소나 오존, peroxide anion 등 여러가지 활성 산소와의 반응이 주목되고 있다.

최근에는 光化學 스모그(photochemical smog)와 관련하여 미량의 오존이 발생되고 이것으로 인한 피해가 문제시되는 反面에 분뇨 처리 가스나 오염된 물을 오존 처리로 淨化하는 등 오존을 이용한 環境보전 기술도 주목되고 있다.

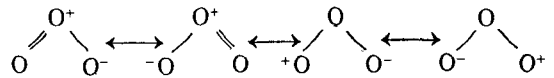
본고에서는 고무의 오존 열화에 관한 여러가지 學說을 토대로 하여 좀더 이해하기 쉽도록 일상생활에 늘 사용되는 몇몇 플라스틱과 고무의 기본물질에 대한 오존반응과 오존劣化防止에 대하여 반응 mechanism을 중심으로 기술하려고 한다.

1. 오존 산화반응

1.1 오존이란?

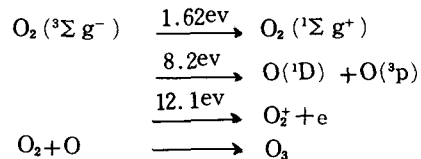
오존(ozone, O₃)이란 자극성 냄새가 나는 활성이 강한 가스로서 古代 그리스시대 이미 그 존재가 알려졌고 大氣層에서 우리가 일어날때 생성된다고 했다.

오존은 3개의 O(산소)原子가 ">"子 모양으로 결합된 것으로 O-O의 평균 결합거리는 1.278Å 이고 그 結合角은 116.8°이며 다음과 같은 共鳴구조를 하고 있다.

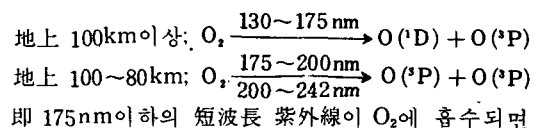


이와 같이 여러개의 極性구조를 가지고 있어 極性付加反應을 일으키는 특징이 있다.

대기권 중에서의 오존 生成반응은 산소를 放電시키면 分子狀의 산소가 radical적으로 반응되어 오존이 다음과 같은 반응으로 발생된다.



이와같은 원리를 이용하여 無聲放電에 의한 오존 발생장치는 일찍 Werner Von Siemens(1857)가 始製하였다. 그리고 지구를 둘러 싸고 있는 大氣圈에는 4.7億 톤의 오존이 존재하고 있다고 한다. 오존은 太陽光 中の 短波長 紫外線에 依하여서도 生成된다. 地上 100km이상의 上層 大氣中에서는 이런 短波長 紫外線에 의해 0.2ppm 이하의 오존이 생성된다.



* 國立工業試驗院 高分子化學科長 理學博士

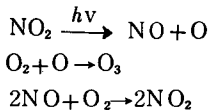
振動數 ν (cm^{-1})	100000	50000	33333	25000	20000	16666	14287	12500				
波長 λ (mm)	10^{-3}	10^{-1}	100	200	300	400	500	600	700	800	$10^3 \sim 10^5$	$10^6 \sim 10^7$
	γ 線	X線	紫 外 線			可 觀 線			赤 外 線	micro波		
			遠紫外	近紫線	紫	青	綠	黃	橙	赤	茶	褐
					(黃)	(橙)	(赤)	(紫)	(青)	(青綠)	(綠)	() 内는 透過光
勵起形態	(内核電子)		(原子價電子)		(原子價電子)						(分子振動·回轉)	
leistein (eV)		12.4	6.2	4.1	3.1	2.5	2.1	1.8	1.55			
(Kcal/mole)		286	143	95	72	57	48	41	35			

산소는 분해되어 原子狀 산소 $O(^3p)$ 와 $O(^1D)$ 가 생성되고 175~242nm의 短波長 紫外線은 $O(^3p)$ 만을 발생시키고 이들 $O(^1D)$ 와 $O(^3p)$ 는 다시 산소원자 O_2 와 반응하여 오존(O_3)을 생성시킨다. 또 $O(^1D)$ 은 $O(^3p)$ 보다 2.0 eV 만큼 高에너지를 지니고 있기 때문에 보다 높은 上層大氣圈에서는 오존의 생성이 많다.

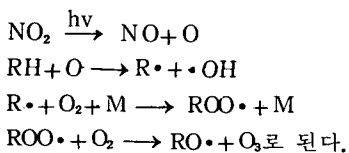
각종 波長光의 이름, 勵起形態 및 에너지는 위의 表와 같다.

이러한 反應은 人工光源을 사용하여도 일어난다. 즉 高純度의 石英管에서 수은 蒸氣壓이 약 0.001mmHg 되도록 放電시킨 超低壓水銀燈를 사용할 때 약 0.3%의 오존이 함유된 산소가 간단하게 얻어진다.

近年, 大氣中の NO_x 가 光($\leq 430\text{nm}$)을 흡수하면 다음의 反應으로 오존이 생성된다.



이러한 反應은 자동차 배기구 또는 대기 중으로 방출되는 미연소 유기화합물, 이산화질소(NO_2) 및 산소등 혼합체가 人工光源이나 太陽光源의 照射로 오존이 생성되므로 植物이나 人體에 미치는 피해가 문제되고 있다. 이들의 反應은



이렇게 somg현상에서 탄화수소(RH)가 산화되고 다시 공기산화로 과산화물로 변하기 쉬운 유기물이 있으면 NO_2 없이도 오존이 생성될 수 있는 것이다.

오존의 工業的 利用을 살펴보자. 오존과 유기화합물과의 反應은 옛부터 연구되어 왔지만 工業藥品 製造에 사용된 例는 적다. 近年에 이르러 환경 오염의 문제에 대처하여 排水처리 또는 氣體中の 惡臭 物質을 산화 분해시키는데 오존이 사용되고 있으며 오존 제조원가도 현저하게 저하되어 \$1.3/kg 정도이다.

또 오존과 光, 오존과 과산화수소, 기타 複合系가 오존 단독의 경우보다 酸化能이 높다는 것이 인정되므로 앞으로 오존이 이러한 方面에 유용하게 이용될 것으로 기대된다.

1.2 不飽和炭化水素와 오존의 反應

불포화탄화수소에서 가장 간단한 것이 ethylene ($CH_2=CH_2$)이다. 이렇게 불포화기를 가진 高分子로서는 고무를 들수 있으며 置換基의 종류에 따라 각종 합성고무가 있다. 따라서 全體的인 反應 메커니즘을 열거하기에는 복잡하므로 基本的인 메커니즘만을 설명하여 고무의 오존 산화에 대한 理解를 돕고자 한다.

탄화수소와 오존과의 反應에서 오존은 親電子試藥으로 작용하기 때문에 電子 密度가 높은 二重結合을 공격하는 것으로서 ethylene의 反應성은 ethane의 100배 이상이 된다.

Olefin과 오존과의 反應에서 오존은 1,3 雙極子로서 olefin에 附加되어 불안정한 molozonide(III)로

表 2 1,2 di-iso-propylene ozonide의 열분해 및 광분해 생성물³⁾

생성물	收率 (mol.%)	
	100°C 12hr.	γv
CH ₃ CH ₂ CH ₃	24	35
(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	3	33
(CH ₃) ₂ CHCHO	77	14
(CH ₃) ₂ CHCOOH	62	7
CO ₂	0	14
CO	5	41
HCOOH	22	43

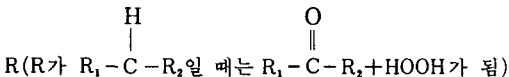
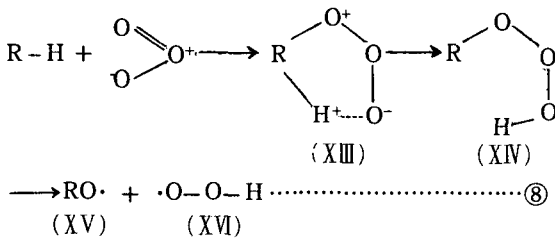
ozonide 1 mol 당 2 mol의 propane이 생성된다고 가정하고 계산한 것임.

또 ozonide는 산 또는 염기로 가수분해되면 aldehyde 및 ketone이 생성되고 오존에 의하면 카르복실산으로 변한다. 이와같이 ozonide에서 생성되는 최종 생성물은 여러가지 carbonyl화합이 된다.

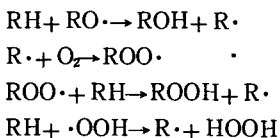
1.3 飽和炭化水素와 오존의 反應

오존은 飽和炭化水素와는 반응하기 어렵지만 第3級水素를 가진 iso-paraffin 과는 비교적 반응이 용이하다.

오존에 의한 산화 반응은 다음과 같은 mechanism으로 진행된다. 먼저 식(8)에서 oxo-radical (XV)과 peroxy-radical(XVI)이 생기고 다음에는 自動酸化反應 메커니즘에 따라 점차적인 산화반응이 일어난다.



自動酸化反應;



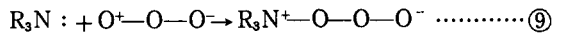
2-methyl butane에 대한 실험결과에서 第1級

水素, 第2級水素, 第3級水素의 반응 속도정수는 1 : 13 : 110이다. 또 각종 飽和炭化水素의 氣相 오존 산화반응속도는 CH₄(1) < C₂H₆(3) < C₃H₈ ≃ n-C₄H₁₀(7) < iso-C₄H₁₀(9)로서 C-H결합의 結合解離 에너지가 적을수록 산화되기 쉽다.

1.4 Amine類와 오존의 반응

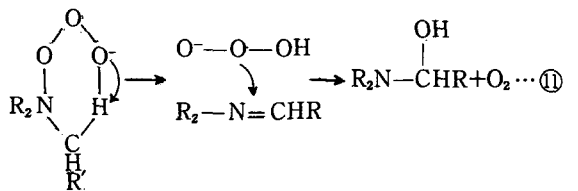
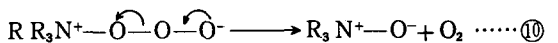
Amine類와의 반응을 여기서 설명하고자하는 것은 高分子材料로서 보다 오존捕獲劑 다시말하면 고무에 첨가되는 老化防止劑와의 반응을 고려하여 即 老化防止劑로 많이 사용되고 그 효과도 우수한 芳香族 amine系가 어떻게 오존 老化 防止能을 가지느냐를 살펴보려고 基本에 대하여 요약하고자 한다.

오존은 amine의 孤立電子對에 親電子의 付加反應이 식(9)와 같이 일어난다

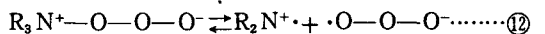


이 付加生成物은 다음의 mechanism으로 變化된다.

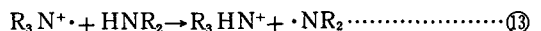
먼저 반응식 (10)에 따라 amine oxide로 變化된다. 脂肪族 第3級 amine과의 반응에 있어서는 이 반응이 主反應이 되지만 側鎖에 약한 C-H결합이 있을 경우에는 반응식 (11)에 따라 산화되므로 -OH基가 생성된다.



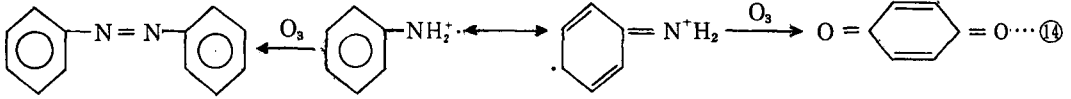
또 반응식 (9)의 付加生成物은 반응식 (12)과 같이 平衡에 도달하게 되어 cation radical로 된다.



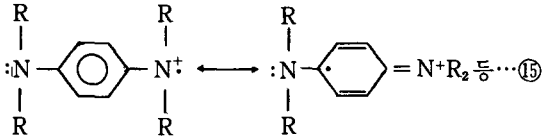
이 cation radical은 다른 amine 또는 溶媒로부터 水素를 끌어내어 ammonium cation으로 된다.



高分子化合物 특히 고무에 첨가배합되어 오존 捕獲劑(오존 劣化防止劑)로 많이 사용되고 있는 芳香族 amine의 경우에는 cation radical로부터 반응식 (14)에 따라 benzene이나 guinoline이 생성된다.



p-phenylene diamine類에서는 cation radical이 반응식 (15)의 共鳴구조로 인하여 安定化된다.



p-phenylene diamine類가 고무의 劣化防止劑로서 효과적임은 바로 이 cation radical의 安定性이 크기 때문이다.

電子供與性이 큰 芳香族 amine일 수록 오존과의 반응성이 높다. 그리고 이러한 芳香族 amine과 오존과의 個個 반응은 後述 (3.) 하기로 하고 各種 methyl amine類에 대한 반응성은 다음과 같은 順이다.
 $\text{H}_3(\text{C}) < 0.1 < \text{NH}_2(\text{CH}_3) < 1 < \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \approx \text{N}(\text{CH}_3)_3 (50)$

2. 高分子化合物의 오존 酸化反應

2.1 Polyethylene과 Ozone과의 反應

Poly ethylene이나 고무의 오존 산화반응은 劣化와 崩壞의 관점에서 되돌아 보면 特히 중요한 것이며 이들 材料의 電氣被覆材는 코로나放電으로 발생되는 오존에 의하여 酸化될 뿐만아니라 劣化·崩壞된다. 劣化에 의한 局部的인 絶緣破壞가 전체적인 絶緣破壞와 直結되기 때문에 特히 문제시된다. 또 大氣環境에서 고무의 산화반응도 중요한 문제가 된다.

폴리에틸렌과 오존과의 반응에서는 먼저 폴리에틸렌 중에 잔존하는 末端 비닐기, 비닐리덴기 등의 불포화기가 산화되어 ozonide가 되고 다시 aldehyde, ketone, carboxylic acid 등의 carbonyl 화합물로 되며 계속하여 分枝點의 第3級水素, 主鎖의 第2級水素가 공격된다. 이러한 반응성은 低分子의 경우와 거의 같다.

PE film에 오존을 작용(2~5 時間) 시킨后 表面 反射IR(적외선 분광 광도계)로 조사한 결과 1715cm^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$)가 주이고 3400cm^{-1} ($-\text{OH}$)와 1100cm^{-1} (ozonide)가 약간 나타나며 890cm^{-1} (vinylidene)은 없다. 또 透過 IR로 조사한 결과 작용시간을 연장시켜도 $-\text{OH}$ 나 ozonide는 거의 증가되지 않지만 $>\text{C}=\text{O}$ 는 급증되는데 그 生成속도는 酸(1) \approx aldehyde $<$ ketone

(3)의 順序로되며 오존이 内部로 확산되는 것은 적다.

末端 비닐 이외의 不飽和基를 거의 갖지 않은 中壓法 PE film을 45時間 오존과 반응시킨 后 表面을 sand paper로 갈아내고 IR로 측정하면 carbonyl의 농도는 表層에서는 높지만 18μ 깊이에서 0이 된다. ozonide는 表層에서는 0, 5~ 15μ 에서는 一定(1.6個/1000 CH_2)하고 20μ 이상에서는 다시 0이 된다. (그림 1)

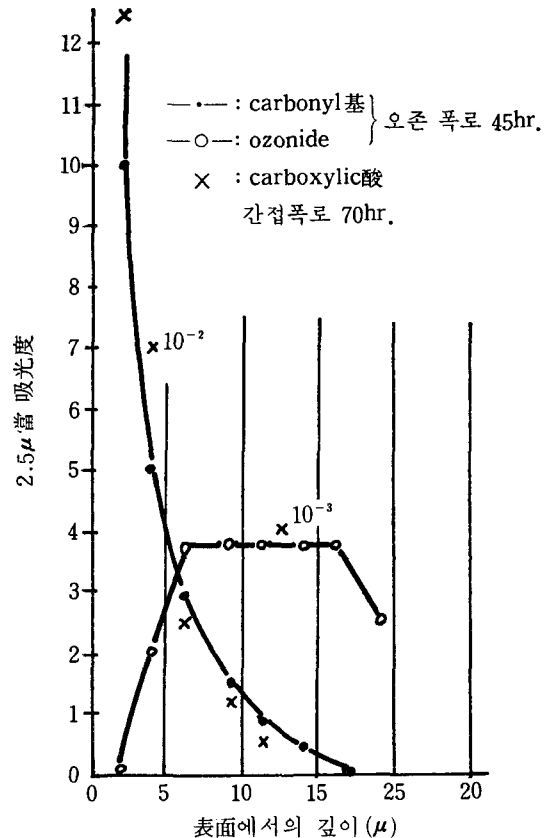
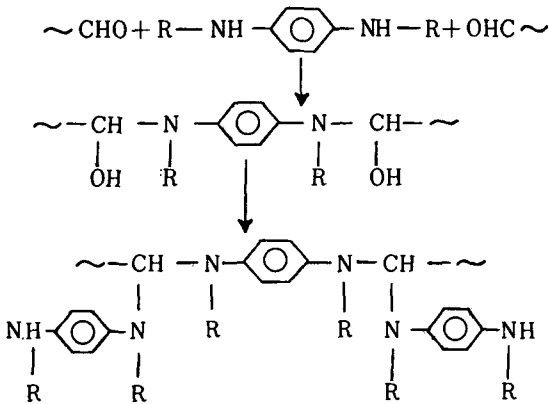


그림 1 시료중의 carbonyl基 및 ozonide의 분포

위의 그림에서 水平部分의 ozonide 농도는 PE 中の 末端 비닐의 농도(2.3個/1000 CH_2)와 거의 같고 表面에서 이 부분까지의 末端 비닐은 소멸되고 있어 兩者가 正량적으로 반응된다는 것이다. ozonide 生成反應에서 PE 内部로 오존이 확산된다는 것은 律速段階이고 二重結合이 殘存하는 사이에는 완전히 捕



따라서 오존화고무를 Kjeldal法으로 질소 함유량을 측정한 결과 消費 diamine 量의 약 30%가 고무에 결합(再結合)되어 있음이 밝혀졌다.⁹⁾

이상과 같이 오존 劣化防止劑의 作用 mechanism으로 보아 가장 有效한 化合物은 *p*-phenylene diamine系 化合物이라고 생각된다.

$\text{R}_1-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{R}_2$ 에서 R_1, R_2 가 C_4 이하의 低級 alkyl基일 때는 오존 劣化防止能은 크지만 피부 부식성이 있고 휘발성이 있어 잘 사용되지 않는다. 또 alkyl基가 長鎖로되면 毒性은 없어질지라도 動的 오존 劣化防止性, 耐屈曲龜裂性이 나빠진다. 또 芳香族으로되면 휘발성은 전혀 없어지겠지만 오존과의 반응성이 떨어지고 고무에 對한 相溶性도 나빠진다. 이러한 관점에서 현재 많이 이용되는 劣化防止劑로서는 R_1, R_2 중 하나는 alkyl基이고 다른 하나는 aromatic基인바 휘발성, 상용성, 독성, 오존과의 반응성 등 종합적으로 보아 가장 우수한 열화방지제이다.

또 오존은 親電子的으로 二重結合에 附加되는 것으로 halogene이나 chlorosulfone基 등을 도입시켜 二重結合의 電子密度를 낮게 하므로서 耐오존性을 向上시킬 수 있다. 이러한 原理를 응용한 것이 chloroprene고무, chlorosulfonated poly ethylene (Hypalon) 등으로 많이 사용되고 있다.

이외에도 表面에 酸化皮膜을 形成시킨것¹⁰⁾, alkyd 樹脂皮膜을 피복한것¹¹⁾, 表面을 수소 첨가로 二重結合을 除去시킨것¹²⁾, 耐오존성이 강한 chlorosulfonated polyethylene 塗料로 보호피막을 형성시킨것¹³⁾ 등이 있다. 이와같은 방법은 皮膜의 一部가 일단 破損되면 곧 劣化가 진행되므로 皮膜은 기계적으로 잘파손되지 않는 고무質이어야 效果적이므로 앞으로의 개발이 요망된다.

4. 耐오존성 高分子의 開發

이상의 오존 劣化 mechanism으로 보아 高分子材料 中の 二重結合이 가장 문제시 되고 있다.

고무는 二重結合을 多量으로 함유하고 있기 때문에 오존에 의하여 산화되기 쉽다. 耐오존성 고무로서는 ethylene-propylene-diene系의 三元共重合고무 (EPR, EPDM)가 二重結合이 적은 고무이다. ethylene-propylene에 대하여 架橋(加黃)點으로 1% 정도의 diene 化合物을 共重合시켜 架橋后에는 主鎖 中에 二重結合이 거의 없는 고무가 市販되고 있다. 그러나 耐오존성은 우수한 고무이지만 強度, 接着性 등에 문제가 있어 기계적 강도를 요구하는 타이어 등에는 아직 사용되지 못하고 있는 실정이다. 앞으로 架橋 mechanism이 究明되고 有效한 diene monomer를 사용함으로써 強度가 높은 三元共重合 고무가 개발될 것을 기대한다.

또 海底 cable등에 사용되고 있는 電線被覆材로서는 可能な 限 誘電率이 적은 材料가 要望되는바 polyethylene, Buthyl고무 등이 많이 사용되고 있다.

誘電率이 적은 PE로서는 酸化分解를 촉진시키는 金屬 이온이 함유되지 않아야하고 分枝나 二重結合이 없는 것이 요구된다. 이러한 PE를 제조하는 데는 末端 Vinyl을 生成시키는 連鎖移動反應을 피하고 polymer chain에서 수소를 脫離시키는 停止反應을 피할수 있는 것이 바람직하다. 近年에는 放射線重合 PE가 주목되고 있는바 이 polymer는 $-\text{OH}, >\text{C}=\text{O}, >\text{C}=\text{C}<$ 등의 결합이 전혀 없고 分枝도 아주 적어 低誘電率임과 동시에 耐코로나성이 높은 PE이 된다.

5. 要約

오존은 PE나 고무 등 高分子材料의 表面에 존재하는 二重結合에 對하여 親電子的의 附加反應으로 ozonide가 생성되고 이어서 第3級 水素를 공격하므로서 主鎖가 절단된다 따라서 aldehyde, ketone 등의 carbonyl 化合物이 생성된다. 이들이 材料表面의 굴곡變形의 증가에 따라 熱 또는 光에 의하여 다시 分解를 촉진시킨다.

2개의 N原자에 芳香族 및 脂肪族基를 각각 치환시킨 *p*-phenylene diamine 誘導體 등과 같은 電子供與性이 큰 化合物은 親電子的인 오존과 우선적으로

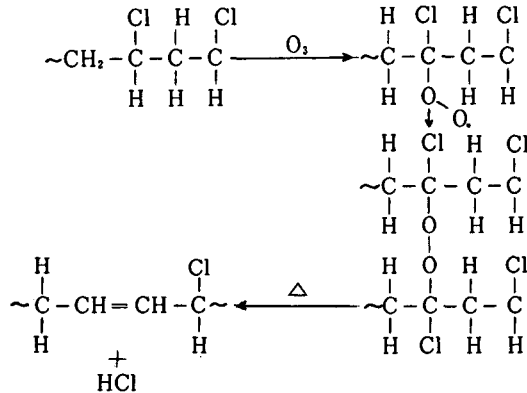
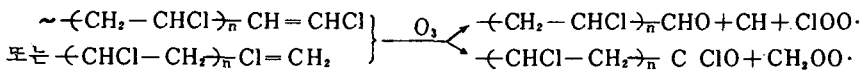
3級 수소에 비하면 약 100 배로 반응성이 크다는 것을 表 3으로 알수 있다.⁹⁾

末端二重結合에 대한 오존과의 반응은 다음 반응식과 같이 二重結合에 오존의 付加反應으로 開始되어 peroxi methylene이 유리되면서 末端은 aldehyde로 변화한다.

또 1개의 반응은 第3級 탄소-수소 결합에 오존이 삽입되고 계속 일어나는 분해반응으로서 hydroperoxide의 생성 및 脱塩化水素반응이 일어난다.

表 3 Poly vinyl chloride와 오존의 반응속도⁹⁾

官能基	速度定表	온 도 (°C)				
		0	20	35	50	
-CH=CH- Cl	K' × 10 ⁻⁴ l/mole·sec	1.9	1.7	2.3	3.6	4.6
		1.2	1.6	3.1	3.4	3.8
		1.4	2.1	1.8	3.8	4.1
		2.0	2.6	2.2	3.2	-
≡C-H	K'' × 10 ² l/mole·sec	1.4	-	6.5	32	-

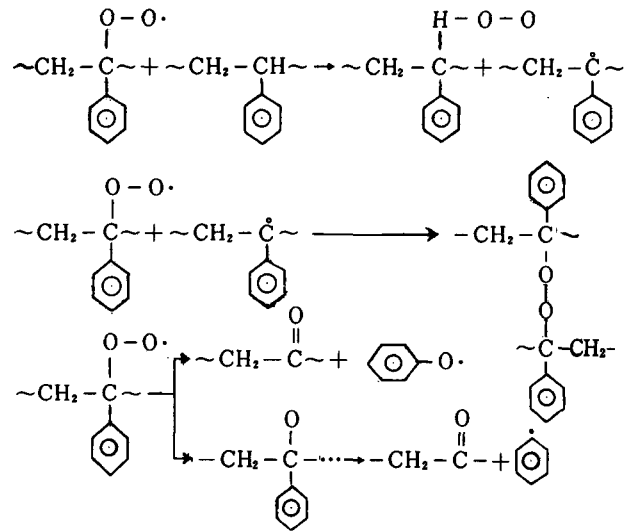
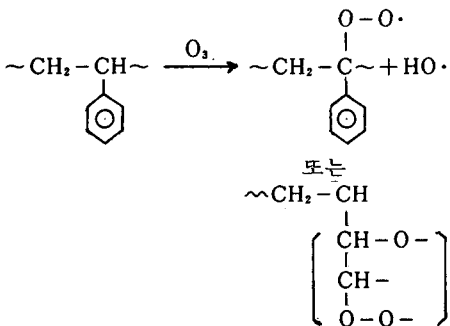


이와같은 反應으로 生成된 内部 二重結合에 대한 오존의 반응은 olefin의 경우와 마찬가지로 molozonide나 ozonide의 과정을 거쳐 主鎖가 開裂되는 것이다.

Polymer-peroxi radical은 polymer-peroxide로 되거나 더욱 分解되어 carbonyl基, phenoxi radical, phenyl radical을 생성시키는데 이것은 自動酸化 및 zipper 反應에 의한 崩壞일 것이다.

2.3 polystyrene과 오존과의 反應

폴리스티렌이 오존과 반응하면 主鎖부분은 polymer-peroxi radical로 되고 芳香環은 산화되어 polymer ozonide로 분해된다.

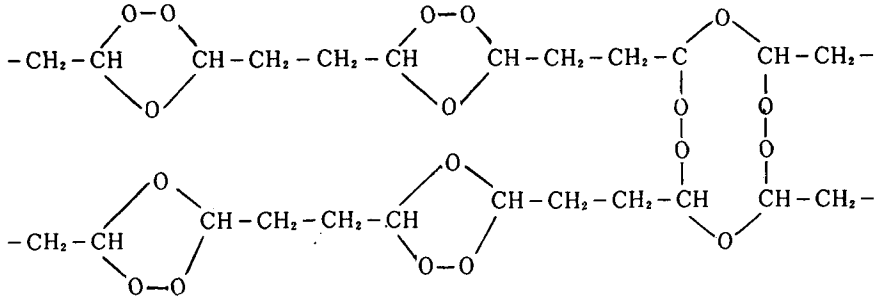


2.4 고무와 오존과의反應

고무의 오존 산화반응은 PE의 산화와 本質적으로 差異는 없지만 二重結合이 PE보다 많고 非結晶質이라는 점에서 오존에 의한 산화가 더욱 용이하다.

Butadiene 고무는 오존에 의한 二重結合의 공격으로 ozonide가 생성된다.

Ozonide는 脆弱된 結晶性이기 때문에 機械力으로



용이하게 균열된다. 이것을 ozonide 表面破壞說이라고 한다. 또 ozonide가 분해되면 主鎖의 절단이 동반된다. 한편 오존이 飽和炭化水素를 공격할 때는 水酸基, aldehyde基, ketone基, 카르복실酸 등이 생성되는 主鎖切斷 反應(반응식 ⑬~⑰)이 일어난다. 이러한 主鎖切斷이 오존 劣化의 原理이지만 한편은 分子連鎖切斷說이 된다.”

3. 高分子材料의 오존 劣化防止

일반 高分子材料 中에서 오존 劣化가 특히 문제시 되고 있는것은 고무와 폴리에틸렌(電線의 被覆材)이라고 할 수 있겠다. 특히 butadiene 고무와 같은 大部分의 不飽和고무는 polymer의 主鎖 中에 >C=C< 결합을 多量으로 포함하고 있으며 非結晶質이기 때문에 오존에 의한 劣化가 쉽게 일어난다.

그래서 오존 劣化를 防止하는 여러가지 방법이 연구되고 있다. 이러한 劣化防止方法을 大別하면

- 1) polymer 中の 官能基 보다 오존과의 반응이 容易한 오존捕獲劑를 첨가하는 방법.
- 2) 材料表面에 耐오존성被膜을 形成시키는 방법.
- 3) 오존과의 반응이 어려운 化學구조를 가진 새로운 고분자의 개발이라고 하겠다.

위에서 1)은 오존 劣化防止劑의 排除作用說 이고 2)는 分子論的 또는 物性論的 保護膜形成說이라 하겠다. 이외에도 많은 學子들에 의해 塑性變形論, 彈性變形論, 塑性流動論, 表面에너지 低下說등이 있으며 아직 뚜렷한 學說의 定立은 없는 것 같다.²⁾

現在 고무의 오존劣化防止(보통 老化防止라고도 한다)는 주로 1)의 오존防止劑를 고무 中에 첨가 혼합하는 방법에 의하고 있다.

오존劣化防止劑의 作用을 요약하면

- ① 첨가된 오존 劣化防止劑가 오존과 우선적으로

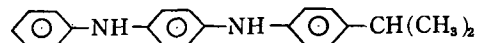
반응함으로써 오존을 捕獲하여 劣化반응을 終了시키는 것.

② 첨가된 오존 劣化防止劑가 材料의 表面에 保護膜을 形成하는 것.

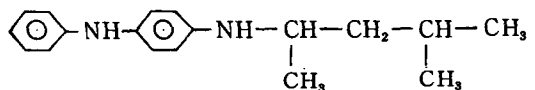
③ 架橋(加黃)反應을 일으켜 主鎖切斷을 補償하는 것으로 大別할 수 있다.

오존은 親電子試藥이므로 N, O, P, S 등과 같은 전기음성도가 큰 原子를 함유한 化合物과는 그 反應이 용이하다. 따라서 이러한 原子를 함유한 化合物을 고무 中에 혼합시키면 오존은 선택적으로 捕獲된다. 앞서서도 言及하였지만 脂肪族amine과 오존의 반응으로는 N-oxide가 생성되지만 芳香族 amine 과 오존과는 極히 빠른 속도로 반응되어 tar狀 物質이 생성된다.

현재 주로 사용되고 있는 오존 劣化 防止劑로서는 N-(p-isopropyl) phenyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine (Antigene 3C, Santoflex IP, Antioxi-dant 4010-NA, cyzone IP 등)



N-(1,3-dimethyl) buthyl-N'-phenyl-β-phenylene diamine(Santoflex 13)



반응하기 때문에 일반 高分子의 劣化防止劑로 多用된 다.

또 chlorosulfone 基 등 電子吸引基로 치환된 polymer는 電子供與性이 적어 오존과 반응하기가 어렵다.

反應性이 적은 polymer를 素材로 하여 여기에 劣化防止劑를 blend 하고 다시 오존을 우선적으로 捕獲 할 수 있는 化合物로 表面을 被覆하는 것이 耐오존性 高分子 材料로서 사용된다.

참고문헌

- 1) 許東燮, 고무技術協會誌, Vol. 5, No. 1, 8 (1970)
- 2) 許東燮, ibid, Vol. 5, No. 2, 134 (1970)
- 3) Philip S. Bailey, "Ozonation in Org. Chemistry. Vol 1", Academic Press, Inc.
- 4) Schubert, C. C., Pease, R. N., J. Am. Chem. Soc., **78**, 2044, 5553 (1956).
- 5) 古川 등, ゴム協, **36**, 441 (1963).
- 6) R. Hosemann, H. Cackovic and Loboda, Cackovic Makromol. Chem., **176**, 3065 (1975).
- 7) 徳丸克己, 有機光化學反應論, 東京化學同人(1977)
- 8) M. I. Abdullin, R. F. Gataullin, K. S. Minsker, A. A. Keteli, S. D. Razumovski, Eur. Polymer J., **14**, 811 (1978)
- 9) O. Lorenz, et al, Rubber Chem. & Tech., **36**, 194 (1963)
- 10) I. Williams, Ind. Eng. Chem., **18**, 367 (1926)
- 11) F. Norton, Rubber Age, **47**, 87 (1940)
- 12) M. T. Harvey, USP 2,678,892 (1958)
- 13) W. D. England, et al., Rubber Chem. & Tech., **32**, 1143 (1959)

☆

☆

☆

◇ 原 稿 募 集 ◇

本誌에 掲載할 고무에 對한 原稿를 다음과 같이 募集하오니 會員 여러분의 積極的인 投稿있으시기 바랍니다.

- 內 容 : 고무에 對한 研究報文, 總說, 技術資料, 現場體驗記, 紀行文 等
- 面 數 : 200字 原稿紙 100面 內外
- 稿 料 : 採擇掲載分에 對해서는 所定の 稿料를 드립니다.