技術資料

Butyl, Chlorobutyl Rubber의 加黃 (II)

李 星 天

b) Monosulfide cross-link

유황가황의 比較的 最近 硏究에서 보다 安定한 Monosulfide cross-link는 元來 硫黃의 供與體없이 Organic sulfur donor로 얻어질 수 있다. 實驗的 Data와 理論은 Morpholine disulfide에 의해 發達되었으며 후에 Thiuram tetrasulfide와 Xanthogen disulfide의 시험이 비슷한 結果를 주었다.

N, N′-thiobisamine의 分解에 關한 硏究에서 Saville et al 씨는 遊離와 硫黃을 發生시키기 위해 N-S 結合의 分解가 쉽게 進行됨을 보여 주었다.

Dimorpholinyl disulfide와 같은 N, N′-thiobisamine에 의한 이들 加黃은 Olefin의 Amine-catalyzed sulfurization과 비슷한 方法으로 進行된다.

Saville 씨는 이 反應이 Dialkyl monosulfide cross-link를 發生시키기 爲해서 Olefin性 二重結合에 硫黃의 Polar addition을 包含할 수 있다고 하였다.

Thioamine의 分解生成物과 提起된 Cross-linking mechanism을 보여주는 反應이 〈表 7〉에 보인다.

이들 System은 훌륭한 耐熱性뿐만 아니라 뛰어난 屈曲性과 Low compression set를 보여주고 있다.

또한 같은 試驗에서 Jankowski氏는 Polymer에 基礎해서 Tellurium diethyl dithiocarbamate (TDEDC) 3~4 Past의 Optimum을 含有하고있는 High accelerated system과 Low sulfur (0.33)를 結合하였으며 적지만 그러나 直接的으로 좋은 結果를 주었다.

Constant deflection ASTM method (B)와 Constant load method (A) 하에서 在來的인 硫黃加黃상의 현저한 Compression set 개선이 〈表 8〉의 Sulfur donor system에서 보여 주었고 〈表 9〉에서는 Low sulfur system에 對해 보여 주었다.

Constant load 하에서 試驗片에 대한 高周波周期壓縮(High frequency cyclic compression)을 適用한 Goodrich flexometer로 Dynamic을 測定할 때에 이 두 System은 Permanent set와 Dynamic drift에 있어서 보다 安定한 架橋網을 보여준다.

〈表 10〉은 Sulfur donor system에서의 効果를 보여주며 〈表 11〉은 Low sulfur system에서의 効果을 보인다.

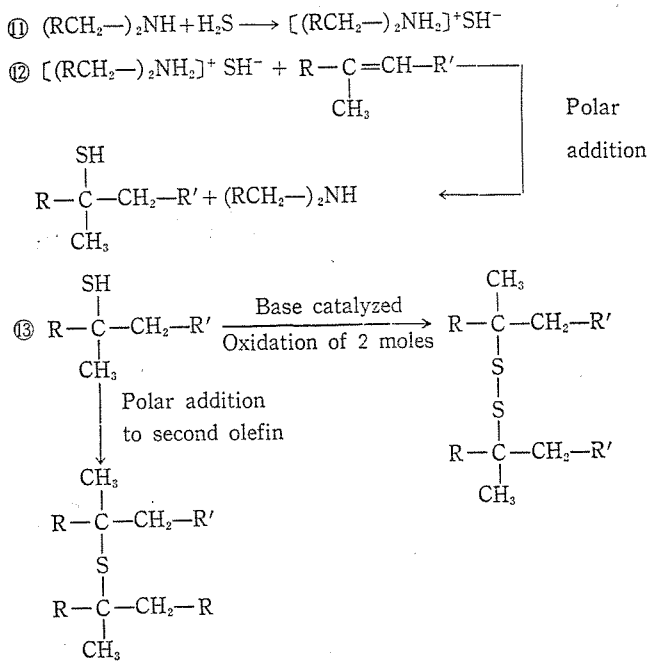
〈表 7〉 Sulfur donor cure의 架橋機構

⑨ $(RCH_2-)_2N-S-S-N(CH_2-R)_2 \xrightarrow{\triangle} (RCH_2-)_2N^{(-)}(RCH_2-)_2NH + R-CH=N-CH_2R + S_2 \longleftarrow (RCH_2-)_2N-S-S^{(+)}$

⑩ $(R-CH_2-)_2NH + S_2 \xrightarrow{\triangle} H_2S + R-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-CH_2-R$

(上記 ⑨의 生成物)

$RC(=S)-N(CH_2-R)_2 + RCH_2-NH_2 \longleftarrow (RCH_2-)_2NH$



〈表 8〉 物理的 性質과 Compression set

Normal sulfur / sulfur donor

Butyl rubber (Enjay butyl 325)	100	100
FEF black	60	60
ZnO	10	60
Stearic acid	1	1
Dimorpholinyl disulfide (sulfur donor 임)		2
Sulfur	2	
Tetramethylthiuram disulfide	2	2
Cure 45분, at 320°F		
Tensile strength (kg/cm²)	120	92
300% Modulus (kg/cm²)	—	74
Elongation (%)	230	470
Compression set "B" (%)**	37	12
Compression set "A"	38	9

** 72hr, at 212°F

〈表 9〉 硫黃과 Sulfur donor 加黃의 Dynamic compression behavior

(Goodrich flexometer)

	Permanent set (%)	Drift (%)	Temperature rise (°F)
Butyl-2phr sulfur	12	6.5	34
Butyl-2phr dimorpholinyl disulfide	4.3	5.2	64

(배합식은 〈表 10〉 참조)

〈表 10〉 物理的 性質과 Compression set

Normal sulfur / low sulfur

Butyl rubber (Enjay butyl 325)	100	100	100	100
FEF black	60	60	60	60
ZnO	10	10	10	10
Stearic acid	1	1	1	1
Sulfur	2	0.33	0.33	0.33
TDEDC	2	1	3	4
Cure 45분, at 320°F				
Tensile strength (kg/cm²)	116	94	90	87
100% Modulus (kg/cm²)	—	58	75	76
Elongation (%)	215	565	475	410
Compression set "B" (%)**	68	42	26	26
Compression set "A" (%)	29	27	15	16

**72hr, at 212°F.

〈表 11〉 硫黃과 低硫黃 加黃의 Dynamic compression behavior

(Goodrich flexometer)

	Permanent set (%)	Drift (%)	Temp. rise (°F)
Butyl sulfur=2 TDEDC=2	4.1	3.5	30
Butyl S=0.33 TDEDC=1	26.8	11.7	88
Butyl S=0.33 TDEDC=3	7.8	2.6	65
Butyl S=0.33 TDEDC=4	3.4	3.2	58

(配合式은 〈表 11〉 參照)

熱老化에서는 Sulfur donor cure가 Sulfur cure 보다는 훨씬 좋음을 말하였다. 實驗的인 Data를 〈表 12〉에 보여주며 여기 모든 Sulfur donor cure는 275°F에서 10일간 老化한 後 50% 抗張力이 남아있으며 硫黃加黃은 단지 30% T.S가 남아있을 뿐이다.

이 Curing system에서 또하나의 利點은 非變色性과 非汚染性 配合고무가 얻어질 수 있다.

〈表 12〉 Heat aging-sulfur 對 Sulfur donor

Basestock :

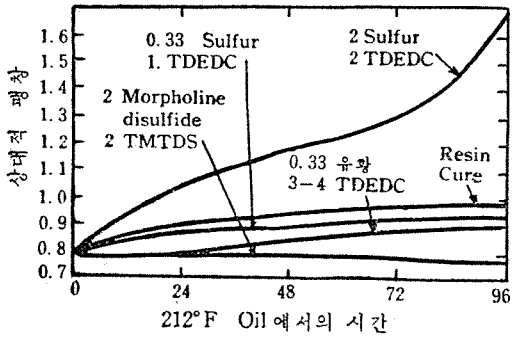
Enjay butyl 268=100		Hard clay=100	
Calcined clay =30		ZnO =5	

Curative :

Sulfur=2	DPTTS=2	DPTTS=2	CPB=2
Arazate=1.5	ZDBDC=3	TMTDS=2	
TMTDS=2	ZDBDC=1	MBT=1.5	
TDEDC=2	TDEDC=2		

物理値

Tensile	105	100	97	98
Elongation	660	580	560	590
275°F에서 10일간 老化後				
Tensile retained(%)	29	54	54	52
Elongation retained(%)	35	55	43	48



(그림 5) 相對的 Swell에서 促進劑의 影響

Chlorobutyl이 오염에 대해 敏感하지 않으므로 높이 評價된다.

만일 ① Monosulfide cross-link에 의해 주어지는 것 보다 더 耐熱性이 좋고

② 加黃에서부터 硫黃을 除去하거나

③ 優秀한 전기적 安定性과 오존저항력이 좋고

④ 흰색이나 어떤 다른 색갈에 대해 應用이 要求된다면 Dinitrosobenzene cross-link가 考慮되어야 한다.

2) Dinitrosobenzene Vulcanization

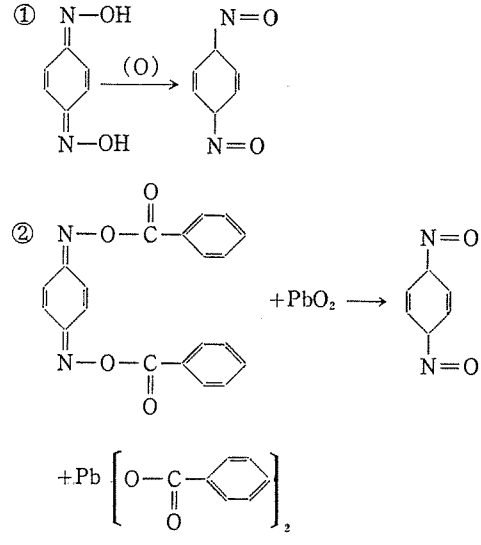
最近까지 Dinitrosobenzene과 Butyl polymer의 Cross-linking은 無硫黃加黃의 方法이었다. 그래서 이것을 "無硫黃加黃", 때로는 "Quinoid" cure라 불렀다.

왜냐하면 Quinone dioxime 혹은 Ester가 使用되었기 때문이며,

Flory와 Rehner씨는 Butyl rubber에서 Dinitroso와 Dioxime 配合의 反應에 대해 硏究하였다. Dinitro aromatic은 活性架橋劑인 것을 알았다.

아주 有用한 物質인 P-dinitrosobenzene은 低濃度 및 室溫에서 아주 活潑한 加黃劑이다.

加黃에 있어서 實際的인 應用은 그 自身이 加橋劑이던 아니던간에 Quinone dioxime이나 그 Dibenzoate ester를 使用하고 있다. 兩者가 初期엔 아래와 같이 Dinitrosobenzene으로 酸化된다.



타이어의 Bladder와 Curing bag, heat-resistant seal, gasket, 호오스나 電線被覆에 대해 一般的인 加黃이나 高溫 加黃에 對해 Pb_3O_4와 Benzo-

thiazyldisulfide 가 酸化시킨다. Chlorotoluene sulfenamide, dichloro-dimethylhydantoin 과 PbO_2 와 같은 Halogen donor 는 매우 빠른 酸化劑이며 自體加黃 이나 室溫加黃性 接着劑의 應用에 있어서 効果的이다. Channel black 의 表面에 包含된 微量의 酸素도 Dinitrosobenzene 으로 變化시켜서 効果的인 Cure 를 얻게 한다.

Flory 氏와 Rehner 氏는 또한 重合體鎖의 Diolefin unit 를 通해서 架橋의 機構를 提起하였다. 여기 Cross-link 는 重合體의 二重結合을 통해서이며 Nitrogen 은 Nitron 모양으로 되어있다.

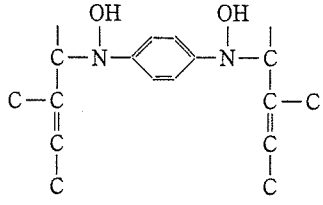
不飽和는 二重結合(이전)에 依해 反應된다.

① Polymer 의 不飽和는 Dinitrosobenzene 의 Cross-linking 에 必要하게 되며,

② 反應速度와 狀態는 硫黃加黃에 全的으로 依存한 것과 比較할 때 重合物의 不飽和에는 대단히 敏感하지 못하다.

③ 그리고 Carbon-nitrogen cross-link 의 安定度에 크게 寄與하며 이 加黃은 300~350°F 의 實際的인 耐熱性의 限界를 넘어선다.

Nitron 이나 置換되지 않은 Hydroxylamine 의 매우 簡單한 Linkage 가 事實이라면 C-N bond가 C—S—S—C bond 나 C—S—C bond 보다 더 큰 熱安定性을 갖고 있다.



비록 이것은 無硫黃加黃이라고 불리우지만 많은 形式이 硫黃을 含有하고 있다. 典型的인 Quinoid cure 는 〈表 15〉에서 보는 바와 같다.

〈表 15〉 電 線 被 覆

基本配合 : Enjay butyl 0.35—100 ZnO—5
Calcined clay—90
Stearic acid—0.5~1.5
加黃劑 : Quinoid dioxime dibenzoate—6
Quinone dioxime—1.5
Pb_3O_4—9 MBTS—4
硫黃—1.5 Pb_3O_4—5

物理的 性質 :		
引張力(kg/cm²)	59	66
200% Modulus(kg/cm²)	27	21
伸長率(%)	610	700
300°F 에서 老化	3일	7일
引張力(kg/cm²)	24	36
伸長率(%)	380	330
오존抵抗性, 0.2 Vol. % O_3		
100% 伸長率(Minutes to break)	103	127
水分吸收		
at 85°C(7일 mg/sq. in)	11.1	10.9
誘電強度(Volts-mil)	550	695

양쪽다 適合한 物理的 성질과 低吸濕性, 高度의 耐오존性과 좋은 電氣的 性質을 가지고 있다.

300°F 에서 耐老化性은 Quinone dioxime dibenzoate cure 에서 優秀하며, Quinone dioxime cure 에서는 아주 卓越하다.

Black stock 에서 Gasket, seal 이나 Curing bag 配合의 Base 로써 有用한 Quinone dioxime, MBTS, 硫黃加黃을 〈表 16〉에 보여준다.

注目할만한 것은 300°F(148°C)에서 7일동안 老化한 後에도 40~50%의 引張力과 伸長이 남아있다는 것이다. 비록 "Quinoid" cure 가 여러 가지 많은 特別한 性質에 있어 優秀하다고 할지라도 耐熱性에 있어서 最高의 것은 Methylolphenol resin cure 가 考慮되어야 한다.

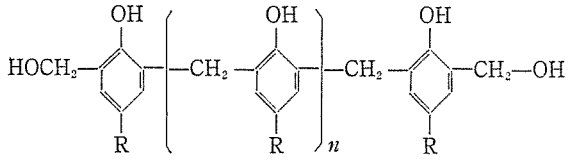
〈表 16〉 **Quinoid Cure**

基本式 : Enjay butyl 218=100 ZnO=20
Stearic acid=1 HAF black=50
加黃劑 : Quinone dioxime=2 MBTS=4 S=1.5

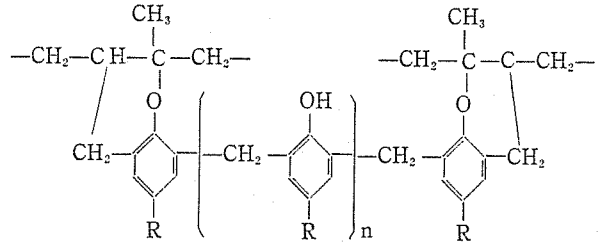
物理的 性質 :	
T.S. (kg/cm²)	150
Elongation (%)	320
300°F 에서 7일간 老化後	
T.S. (kg/cm²)	65
Elongation (%)	200

3) Methylol phenol resin Vulcanization

Cross-linking butyl의 새로운 方法은 4-Alkyl phenol을 가지고 Formaldehyde의 縮合으로 부터 誘導된 單量體나 Polymer의 加黃을 包含해서 最近에 發展되었다. Tawney, Little과 Viohl氏는 이 加黃에 關해 論했으며 아래와 같이 簡單한 Polymeric vulcanizing agent structure를 주었으며 여기서 R은 Alkyl이며 n는 0.6 사이이다.



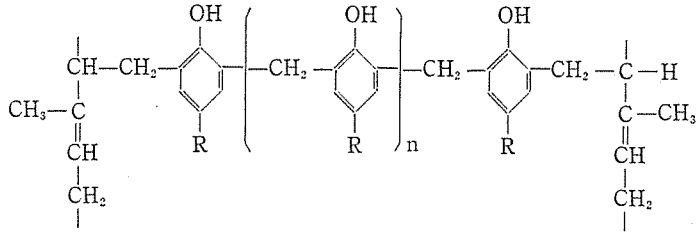
結果的으로 Methylol group이 Acyloxy Methyl일 때 反應性이 維持된다는 것을 보여 주었다. 著者들은 天然고무에서 Greth氏에 依해 假定된 바와 같이 Chroman structure에서 Isoprene unit double bond를 通해 架橋를 暗示하였다.



最近에 歡迎받고 一般的으로 Miller와 Robison氏에 依해 論議된 다른 可能한 架橋機構는 Isoprene unit의 二重結合 보다는 Alpha hydrogen을 통해서의 反應을 包含하고 있다.

이것은 Intermedia'e methylene quinone誘導體가 暗示한 Van der Meer氏의 硏究로 부터 誘導하였다.

Cross-link는 다음과 같이 나타난다.



다른 境遇에서는 대단히 熱에 安定한 C—C나 C—O Linkage가 包含된다. Tawney et al氏의 硏究에서 (그림 6)은 Methylol resin system으로의 加黃速度가 Sulfur system보다 상당히 늦으나 延長된 加黃條件에 對해서 매우 커다란 安定性을 갖고 있음을 보여준다.

또한 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$와 같은 하로겐化 金屬의 촉매작용을 통해서 加黃速度와 加黃狀態의 현저한 改善을 보여준다.

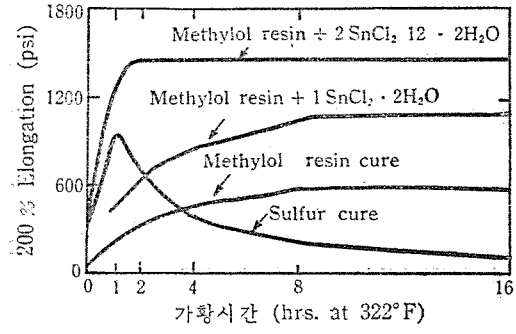
① 이들 著者들은 $ZnCl_2$와 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 도 또한 매우 빠른 Scorch cure를 주기 爲해 反應을 觸媒化한다.

② 適正樹脂濃度는 약 12 phr이다.

③ 주어진 Resin 濃度에서, Butyl polymer

unsaturation과 加黃시킬 때 加黃속도가 一般的으로 增加한다.

結果的으로 Polychloroprene rubber-neoprene, chlorosulfonated polyethylene-hypalon, Chlorinated waxes와 Halogenated butyl rubber 들과 Methylol resin의 觸媒活性을 보여주는 여러가지 特許가 있다. Metallic chloride activation이 사용될 때는 ZnO가 適正加黃에 대해 해로우며, 有機하로겐 活性劑가 使用될 때는 ZnO가 必要하다는 것을 銘心 해야한다.



(그림 6) Resin과 유황가황의 Butyl配合에서 Cure와 Reversion의 相對的 速度

Butyl polymer의 Methylol resin cure는 350~400°F와 같이 높은 溫度에 實際的으로 適用할 때 熱分解에 對한 抵抗이 어느 것 보다도 가장 좋은 것이다.

Methylol group의 "OH" 기를 Br로 置換함으로 그 結果의 Resin은 (Schenectady chemical Co.의 SP 1055로 表示됨) Butyl을 加黃하는데 있어서 Self-activating을 준다. 즉 그것은 Additional halogen donor를 必要로 하는 것이 아니고 Active methylene-quinone grouping을 形成하기 爲해서는 H_2O 보다는 차라리 HBr을 除去하는 機能을 아마 要求하는 것 같다.

그것은 Scorch에 安定하고 高度의 熱과 오존에 抵抗性을 주며 Low compression set에서와 같이 좋은 Dynamic flexing을 준다. Aromatic ring에서 Halogen을 含有하고 있는 다른 Self-activating variant는 2, 2'-Methylene bis(4-chloro-6-methylolphenol)이다.

〈表 17〉 Resin cure의 比較

基本配合 : Enjay 218=100 HAF black=50
加黃劑 :

A	B	C
Resin**=12	Resin**=12	Bromo resin**=12
Hycar 2202=10	$SnCl_2$=5	ZnO=5
ZnO=5		

基本物性(320°F Cure)

加黃時間	20~40분	20~60분	30~60분
引張力(kg/cm²)	152	156	153
伸長率(%)	670	300	470
Mooney scorch, T_4			
250°F에서	30+	7	30+
300°F에서 7일 간 老化			
Tensile retained(%)	57	80	76
Elongation retained(%)	57	40	62
Compression set "B"			
70시간 at 212°F (%)	44	20	29

**Methylol phenol type.

더우기 Moller氏와 Stivers씨는 Polymethylphenol resin의 Alkyl 置換은 Meta 位置에서 있을 수 있다는 것을 알게 되었다. 이들 Resin을 가지고 단지 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ Activation은 早期加黃을 만드는데 效果的이나 Scorch 性이 있다. 여러가지 Resin cure의 比較를 〈表 17〉에 보여 준다.

300°F에서 7일간 老化시킬 때 이 加黃의 인장강도가 거의 60~80%를 保有하고 있으며 伸長은 40~60%를 保有하고 있다. 上昇한 溫度에서 Compression set는 좋다. Higgin씨는 臭素化 樹脂加黃은 100°F, 50 pphm과 50% Extension에서 측정된 오존 龜裂에 대해 20일의 抵抗을 주며 같은 條件의 Quinoid cure에서는 단지 2일의 抵抗을 줌으로 이것들의 比較를 보여주고 있다. 이것은 電線被覆의 配合에 理想的이나 不幸히도 水分吸收率이 높고 물에 담구었을 때 그 加黃物은 電機的으로 安定하지 못하다.

이러한 좋지않은 事實은 물과 接觸이 큰 要因이되지않는 곳의 電機的 使用에 制限을 받는다.

이미 指摘한 바와 같이 이 加黃의 매우 좋은 熱抵抗은 타이어의 Curing bladder, Curing blanket, Seal, Gasket tape 와 이러한 性質이 要求 되는 모든 Mechanical goods에 使用된다.

§ 하로겐화한 뷰틸 고무
(Halogenated butyl rubber)

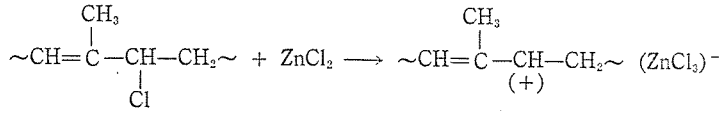
1) Chlorobutyl

Isobutylene 과 Isoprene 의 共重合物을 하로겐화 함으로 Cross-linking system 의 發展에 있어 새 分野가 열려졌다. Chlorine 鹽素를 使用한 Polymer 는 Eb y와 Fusco 氏에 依해 叙述되었고 Bromine 臭素를 사용한 Polymer 는 Morissey 씨에 의해 叙述되었다.

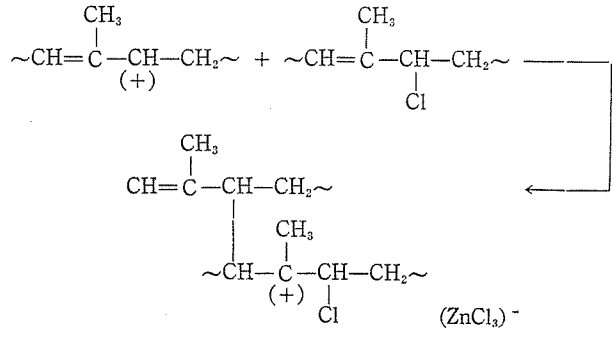
이들 Polymer 에서 Halogen 含量은 낮게 維持하여야 한다. 즉 Butyl polymer 의 Low functionality 를 保有하기 爲해서이다. Chlorobutyl(Enjay butyl HT 10-66 으로 表示)에 매우 活性的인 Alkylic chloride 를 形成하기 위해서는 鹽素含量이 1.1~1.3 Weight, %이어야 한다. 이것은 鹽素를 1~1.5 Mole, % 使用하였을 때 Original polymer 不飽和基의 約 75%를 殘有하고 있다. 이 Polymer 는 Alkylic chloride 를 通해서 効果的으로 많은 새로운 Cross-linking system 과 꼭같이 硫黃—촉진제, 유황供與體, Quinoid 와 Methylol resin 과 같이 Butyl 은 効果的으로 Cross-linking system 을 가지고 加黃될 수 있다. ZnO 와의 加黃, 오히려 스테아린酸과의 加黃은 安全하고 Reversion-resistant 의 加黃物을 만든다. $ZnCl_2$ 는 이 反應에서 附産物이고 ZnO 에 대해서 亞鉛금속이나 $ZnCl_2$ 의 置換은 또한 加黃을 提供해 줌을 알게 되었다.

陽이온 重合을 통해 安定한 (C—C) Carbon-Carbon cross-link 로의 上昇을 주는 이미 提起된 Baldwin 氏의 Mechanism 은 아래와 같다.

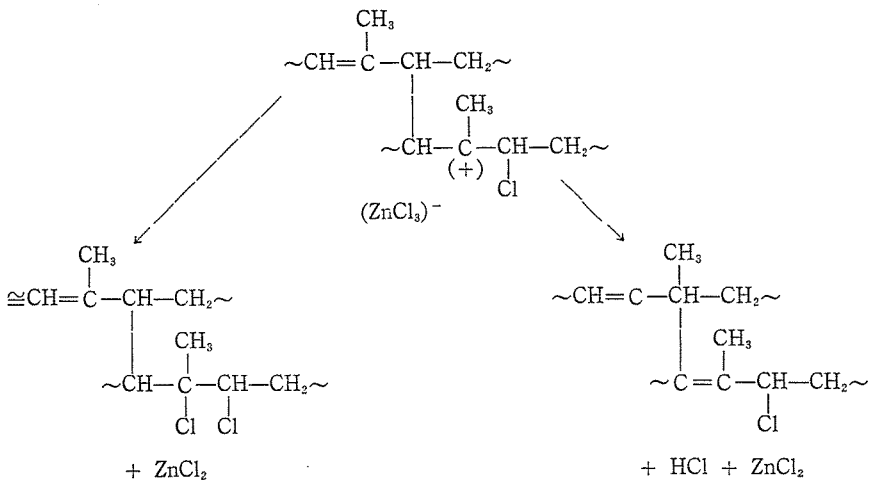
開 始 反 應



成 長 反 應



終 止 反 應



ZnO 나 Zn 이 加黃劑로서 使用될 때 初期의 $ZnCl_2$ 의 量은 HCl 을 形成하기 爲해 Alkylic chloride 에 의해 알려진 熱分解로 부터 쉽게 形成될 수 있다. Zn 이나 ZnO 와의 이 反應은 Catalyst 를 준다.

더욱 더한 觸媒는 Termination step 에서 생긴다. Sulfur-cured butyl 과 比較해서 이 System 의 安定度는 〈表 18〉에 보여 준다.

〈表 18〉 320°에서 Butyl 과 Chlorobutyl 의 Extented overcure 效果

Butyl 325	100	—
Butyl HT 1066	—	100
SRF black	50	50
ZnO	10	10
Stearic acid	1	1
Antioxidant	0.25	0.25
Sulfur	1.5	—
TDEDC	1	—
Tensile(kg/cm²)		
1 시간	102	132
2 시간	122	138
8 시간	134	125
24 시간	124	125
300% Modulus(kg/cm²)		
1 시간	76	115
2 시간	71	119
8 시간	55	125
24 시간	50	—
Elongation(%)		
1 시간	420	340
2 시간	450	350
8 시간	560	300
24 시간	580	250

Butyl 은 Reversion 을 明白히 表示한 320°F 에서 1시간 加熱加黃 한 後 Modulus 는 減少하고 Elongation 은 增加함을 보여주고 있다. Chlorobutyl 은 24시간 後에서 이런 것을 보여주지 않는다. 이 加黃은 Organic accelerator 가 없기 때문에 比較的 毒性이 없다. 食料品 運搬을 위한 包裝用 配合에 主로 使用된다.

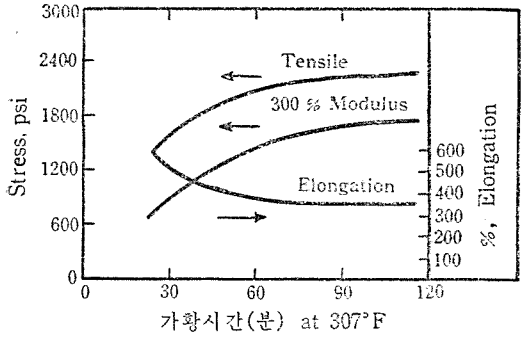
Channel black, 松脂 或은 水素 Rosin 이나 Rosin ester 와 같은 酸性物質은 이 加黃을 活性化시킨다.

ZnO cure 는 Hot oil 에서 不安定하며 繼續的인 Heating 에 依해 溶解될 수 있다. 이러한 事實을 安定한 C—C bond 보다는 다른 어떤 Bond 가 包含되어 있음을 暗示하고 있다.

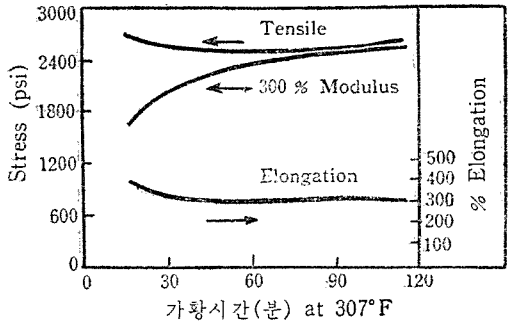
Cross-linking 은 앞서의 配合處方에서 Tetramethylthiuram disulfide(TMTDS)의 첨가에 의해서 현저한 程度까지 높이게 될 수 있다. 이것은 아마 Carbon 에다 硫黃架橋를 주는 不飽和

Carbon에 反應을 促進시키는 것 같다. Cross-linking은 그 配合이 Scorch의 傾向이 생길 程度로 빠르다. 이것은 주로 MgO와 같은 酸除去劑로서 調節될 수 있다.

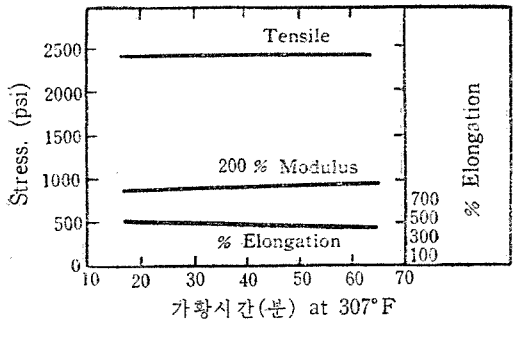
이 加黃은 고무 100에 대해 ZnO 5 phr이 使用된 것과 TMTDS 1 phr과 ZnO가 使用된 (그림 7)과 (그림 8)에 比較되어 있다.



(그림 7) Chlorobutyl의 ZnO 加黃(HT 10-66)



(그림 8) Chlorinated Butyl(HT 10-66)의 Thiuram Disulfide 加黃



(그림 9) Chlorinated Butyl의 TMTD-MBT 가황

이들 그림에서 HAF 50 phr이 使用되었다. MBTS 2 phr에다 Thiazole을 追加함으로써 Scorch가 調節되며 一般的으로 優秀한 性質의 것이 얻어 진다. 이것은 Chlorobutyl에 대해 가장 널리 사용되는 System이다.

이 加黃에 대해 遊離硫黃 2 phr을 가하면 Modulus와 引張強度를 增加시키며 熱과 Ozone과 Set resistance에 安全하다. 그러므로 이것은 다른 고무와의 Curing mixture에서 주로 使用되며 硫黃이 Metal에 強力한 接着力이 要求되는 곳에 주로 使用된다.

(그림 9)는 無硫黃 Thiuram-thiazyl system이다.

——參 考 文 獻——

1) Farmer, E. H., in Mark, H., and Verwey, E. J. D., eds., "Advances in Colloid Science." Vol II, p. 299, New York, Interscience Publishers, Inc., 1950
2) Bateman, L., Glazebrook, R. W., Moore, C. G., Porter, M., Ross, G. W., and Saville, R.W., J. Chem. Soc., 1958, 2838; Rubber Chem. Tech., 31, 1055 (1858)
3) Ross, G. W., J. Chem. Soc., 1958, 2856—66; Rubber Chem. Tech., 31, 1077(1958)
4) Bateman, L.,Glazebrook, R.W., and Moore, C.G.,J. Appl. Polymer Sci., 1, 257(1959)
5) Krebs. H., Gummi Asbest., 8, 68(1955)
6) Krebs, H., et al., Anorg Allgem. Chem., 276, 128 (1954)
7) Scheele, W., Rubber Chem. Tech., 34, 1306(1961)
8) Farmer, E.H., and Shipley, F.W., J. Polymer Sci., 1, 293(1946)
9) Flory, P.J., "Principles of Polymer Chem." Cornel University Press, 1953
10) Zapp, R.L., Ind. Eng. Chem., 40, 1508(1948)
11) Zapp, R.L., Ford, F.P.,J. Polymer Sci., 9, 97(1952)
12) Bloomfield, G.F.,J. Soc. Chem. Ind., 67, 14(1948)
13) Technical Information Sheet B-43-A, Enjay Chem. Co.
14) Fischer, W. F., Neu, R.F., Zapp, R.L., Ind. Eng. Chem., 51, 205(1958)
15) Jankowski, C. J. Powers, K. W., Zapp, R.L., Rubber Age, 87, 833(1960)
16) Saville, R. W., et al., J. Chem. Soc., 2082(1954)

筆者：東信化學研究室勤務