

특이한 연구



첨가제의 화학적 구조와 첨가제 작용의 메카니즘 (I)

공군사관학교 교수 강 석 훈

1. 서론

윤활첨가제의 대부분은 탄소와 수소를 기본구조로 갖는 유기 화합물로서 원유에서 추출한 탄화수소계인 기유와 같이 존재한다. 첨가제는 탄소와 수소이외에 윤활 기능을 해주는 유황, 염소, 인과 질소 같은 주요성분을 포함하고 있다. 비록 이들 주요성분이 첨가제를 형식상 구분 하는 것이 편리하지만 각각의 첨가제 역할을 체계적으로 연구하는 것은 적합치 않다. 따라서 상업용 윤활유에 넣는 첨가제 화합물의 구조관계가 먼저 고려되어야 한다. 그 다음에 윤활유에서 각 첨가제들의 작용에 대해 설명하겠다.

2. 황화합물 : 화학적 반응

표 1은 황을 포함한 첨가제에서 생기는 중요한 황의 전형적인 구조를 보여준다. 이들은 윤활성질을 향상시키는데 사용되는 모든 황의 구조는 아니나 상업적으로 널리 사용되고 있는 중요한 것 들이다.

Elemental sulfur (요소 황)은 광유에 용해되어 광범위하게 사용되는 것으로서 8 원자 분자식으로 단순한 물질은 아니다. Mercaptans 은 유기 황 구조를 갖는 가장 간단한 형태이나 냄새나 산화 불안정성 때문에 상업적으로 사용되지 않는다. 첨가제 작용에서 가장 중요한 구조는 $RSnR$

표 1. 유기황 첨가제 화합물의 구조

Structure type	Structure	Structure type	Structure
Elemental sulfur (S_8)		Thioacid	
Mercaptan (thiol)	RSH		
Monosulfide	RSR	Thioketone	$>C=S$
Disulfide	$RSSR$		
Polysulfide	RSS_xSR $x = /1, 2, 3...$		

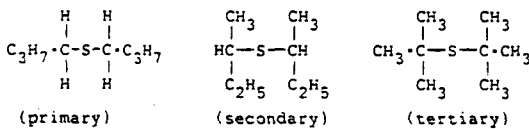
인 유기황이다. 그리고 그것은 요소황과 유기물 질 즉 olefinic hydro carbon 과의 반응에 의한 생성물에서 발견된다.

Orefinic acids 와 olefinic esters 등 티오산 구조는 윤활에 크게 중요하지 않는 것으로 간주된다.

Thioketone 구조는 극압첨가제로 간주되는 olefinic 탄화수소를 황화 처리 할 때 생성되는 물질로 정의된다.

유기물 R의 첨가제 역할에서의 영향은 유기황의 특수형을 조사함으로써 알 수 있다.

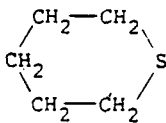
먼저 단순한 황화물을 살펴보자. R이 단순한 선형그룹일 때 다음과 같은 세개의 탄소-황 결합이 가능하다.



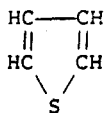
R은 phenyl 같은 aryl group 이나 benzyl 인 alkyl-aryl group 이 될 수 있다.



Thiacyclohexane 과 같은 포화된 cyclic 구조는 2차 alkyl 구조와 상이한 것으로 쉽게 알 수 있다.



Thiophene 은 방향족과 같은 heterocyclic 황 화합물의 한 예이다.



Dialkyl monosulfide 와 그에 따른 disulfide 의 구조를 비교해 보면 다음과 같다.



이들 분자의 가장 활발한 위치는 황 원자의 바로 근처라고 가정하면 monofulfide 의 두 탄소-유황 결합 보다 유리한 disulfide 성분의 황-황 결합에 두 탄소-황 결합을 한 것이 확실하다. 따라서 disulfide 는 금속면에 분자당 하나가 더 많은 반응을 갖는다.

결합의 상대적 반응성을 고려해 보자. 직접적인 반응성에 관한 자료는 없지만 상대 반응성의 측정은 결합해리 에너지로 비교할 수 있다. 표 2 는 여러자료에 의해 수집된 것이다. n-alkyl monosulfide 와 n-alkyl mercaptan 에 대한 탄소-황 해리 에너지는 좁은 범위에 존재한다. 그 외의 다른 황의 연쇄는 탄소나 mercaptan 중의 수소에 대한 것과 크게 다르지 않다. 2차 탄소(isopropyl)와 3차 탄소(t-butyl)는 비대칭 aryl monosulfides 에서 결합이 약간 약해지는 경향이 있다. 그러나 그 경향은 alkyl mercaptans 에서는 확실한 증거가 없고 R·CH=CH-S-인 vinyl-sulfur 연쇄가 포화된 alkyl-sulfur 의 결합보다 매우 약하다.

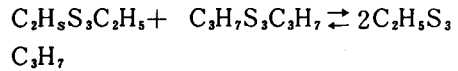
비대칭 methyl aryl monosulfides 인 R-S-CH₃ 에서와 phenyl 혹은 benzyl에서 R과S-CH₃ 결합은 비대칭 dialkyl monosulfide 에서 보다 약하다. phenyl-sulfur 결합의 해리 에너지는 333 kJ/mole (80kcal/mole) 이고 반면에 benzyl athyl sulfide 에서 RCH₂-S 결합의 경우는 단지 222 kJ/mole 뿐이다. 결합 해리 에너지를 280-290 kJ/mole 을 가진 disulfide 에서 S-S bond 와 di-n-butyl tetrasulfide 에서와 같이 151kJ/mole 의 해리 에너지를 갖는 polysulfide 의 S-S 결합사이에는 분명한 차이가 있다.

표 2 에서 elemental sulfur 의 경우 117-147kJ/mole 의 값은 S-S 결합을 깨고 S₈의 원형분자가 선형 그 래디칼·S₈·로 변하는데 요구되는 해리 에너지로 간주된다. Polysulfide Rs-Sx-

SR의 내부 황 원자는 elemental 유황의 것과 비슷한 화학적 반응성(구리표면을 검게함)을 보여준다.

용융점이 45.3°C인 결정형 고체로 분리되어지고 또 20.07%의 황을 갖는 Di-n-octadecyl tetra sulfide는 100°C에서 구리분말과 반응하여 용융점이 62.4°C인 di-n-octadecyl disulfide로 정량적으로 변환되어진다. 또 di-n-octadecyl disulfide는 150°C에서도 구리에 의해 더 이상 분해되지 않는다.


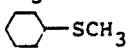
구리에 의해 높은 polysulfide로부터 내부적으로 연결된 황을 추출하는 것은 활성적 황의 결정의 기초가 된다. 그것은 금속 표면에서 異相反應으로 가정된다. 그러나 kende 등은 dimethyl tetrasulfide의 同相 열 분해가 325k보다 낮은 온도에서 일어난다는 것을 보여주었다. 또 Trivette(1)은 다음과 같은 교환 반응에 관해서 연구하였다.



이때 온도범위는 405-421k이고 이 메카니즘은 thiyl radicals의 순수 열 해리를 통해 이루어진다. 그러나 황은 구리분말보다 철분말이 훨씬 늦게 di-n-octadecyl tetrasulfide로부터 제거된다는 것이 관찰된바 있다. 그리고 이것은 금속의 성질이 눈이 될 정도 영향을 갖는다는 것을 의미한다.

금속철이나 유기 monosulfide나 disulfides 사이의 상호반응에 관한 대부분의 연구는 황화철(FeS, FeS₂)의 형성율이 첨가제 반응성에 대한 확실한 측정이 된다는 전제에 바탕을 둔다. 이것은 Dorinson(2)에 의해 분말철과 di-t-octyl disulfide와 din-octyl disulfide에 대한 활성을 비교하는데 사용된것을 전제로 한 것이다.

표 2. 여러 유기황 화합물의 결합해리에너지

Bond	Structural type	Dissociation energy, kJ/mole
	Elemental sulfur	117-147
RSS—SSR	Dimethyl tetrasulfide	151
RS—SR	Disulfides	280-289
R—SR	Alkyl monosulfides	293-306
iso-C ₃ H ₇ —SCH ₃	sec-Alkyl monosulfides	280
t-C ₄ H ₉ —SCH ₃	t-Alkyl monosulfides	272
CH ₃ CH=CH—SCH ₃	Vinyl methyl sulfides	218
C ₆ H ₅ S—CH ₃	Phenyl methyl sulfide	251
C ₆ H ₅ CH ₂ S—CH ₃	Benzyl methyl sulfide	213
R—SH	Alkyl mercaptans	289-310
iso-C ₃ H ₇ —SH	sec-Alkyl mercaptans	297
t-C ₄ H ₉ —SH	t-Alkyl mercaptans	289
CH ₃ CH=CH—SH	Vinyl mercaptans	218
	Phenyl methyl sulfide	335
C ₆ H ₅ CH ₂ —SC ₂ H ₅	Benzyl ethyl sulfide	222

*주 : K : Kelvin 온도 (섭씨온도+273)
white oil에서 25% 첨가제에 대한 운동성 자료에 대해 다음과 같은 식으로 된다.

$$\log 10k = 16.684 - \frac{10.853}{T} \text{ (di-t-octyl disulfide) } \dots\dots\dots (1a)$$

$$\log 10k = 12.694 - \frac{10.454}{T} \text{ (di-n-octyl disulfide) } \dots\dots\dots (1b)$$

여기서 반응을 상수k는 매분당 반응시간 동안 철 표면에 있는 cm²당 유황의 gram 원자이고 T

는 절대온도에서의 반응시간이다. di-t-octyl disulfide에 대한 반응성은 433-453K의 온도범위에서 그리고 di-n-octyl disulfide는 483-523K에서 각각 실시되었다. 이 온도에서 di-t-octyl sulfide의 반응성은 di-n-octyl disulfide보다 1100~1500배 빠르다.

이 사실은 표 2에서 보여준 탄소-황과 황-황의 결합해리 에너지 자료로는 예측될 수 없다. 비록 이러한 형태의 조사는 금속표면에서 첨가제의 접촉에 의해 흡착인지 혹은 그에 따른 변화율의 조절과정인 결합과괴에 의한 것인지 직접 해답은 아니지만 25% 첨가제를 포함하여 제조한 윤활유

표3. 철에 대한 유기황의 화학반응성

Sulfide	% Reacted	Sulfide	% Reacted
Di-n-butyl disulfide	8.5	Dibenzyl disulfide	37.5
Diphenyl disulfide	8.5	Di-t-nonyl polysulfide	77.1
Di-t-butyl disulfide	37.5	Elemental sulfur	63.0

Additive furnishes 0.48 wt-% sulfur to the solution. Reaction: 3 hours at 473 K (200 C). Data by Mould, Silver and Syrett [25].

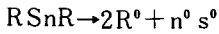
표4. 황산화시킨 철의 분말과 유기황의 반응

Sulfide	Temperature, deg. K	Products
Dibenzyl disulfide	403 423	Dibenzyl monosulfide Dibenzyl monosulfide, toluene, (Fe-S) (a)
Dibenzyl monosulfide	423 443	Toluene, (Fe-S) Toluene, bibenzyl, (Fe-S)
Di-t-butyl disulfide	423	Isobutene, isobutane, t-butyl mercaptan, (Fe-S)
Di-n-butyl disulfide	423 443	n-Butyl mercaptan, C ₄ hydrocarbons, (Fe-S) Di-n-butyl monosulfide, n-butyl mercaptan, C ₄ hydrocarbons, (Fe-S)
Di-n-octyl disulfide	423, 443	n-Octyl mercaptan, n-octane, (Fe-S)
Diphenyl disulfide	403, 423	Thiophenol

(a) FeS or FeS₂ or a mixture. From data by Forbes and Reid [26].

에 대하여 황화철 형성의 운동은 흡착이 첫 단계이고, 반응율을 지배하는 C-S 결합과괴가 늦게 일어난다는 가정을 지지한다.

표 3은 473K에서 3시간 동안 철과 가열된 white oil에 녹아있는 disulfide의 반응성 자료를 제시한 것이다. 예측 반응은



free-radical sulfur는 결국 황화철을 형성 할것이고 그것이 분석적으로 반응의 종료를 결정한다.

반응정도를 보여주는 표 3과 비교 결합 해리 에너지에 대한 표 2 사이에는 모순이 존재하고 특히 di-t-butyl disulfide와 dibenzyl disulfide는 차이가 많이 난다. 표 2에 따르면 dibenzyl disulfide는 di-t-butyl disulfide보다 더 반응적이어야 하나 분명히 계산된 결합 해리 에너지는 금속 표면에서 고온 화학 반응성만을 대략적으로 제시할 뿐이다. 결합 에너지는 정확히 서서히 반응하는 sulfide를 정의하지만

(예 di-n-butyl disulfide, dipheuy disulfide)

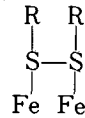
비교적 중간 혹은 매우 반응성이 큰 sulfide는 구별 할 수 없다. di-t-nonyl polysulfide나 용해된 elemental sulfide 같이 매우 활성이 있는 첨가제는 표 2에서 보여주는 상대적 결합에너지에 바탕을 둔 예측과 잘 일치한다.

Forbes 등 (3)은 pentane 하에서 오래 연마함으로써 활성화시킨 철 분말과 여러 monosulfides와 disulfides의 tetradecane 용액과의 반응을 연구하였다. 표 4는 매우 의미있는 결과를 요약한 것이다. 유기분해된 물질은 가스-액체 色層分析(chromatography)에 의해 분리 정의되었다.

그 결과의 대부분은 경험이 많은 화학자들이 기대하던 것과 같다. 즉 dibenzyl disulfide로부터 dibenzyl monosulfide가 dibenzyl monosulfide로부터 bibenzyl이, di-t-butyl disulfide로부터 t-butyl mercaptan과 isobutene이 그리고 diphenyl disulfide로부터 thiophenol들이 생긴다. dibenzyl sulfides로부터 toluene 같은 탄화수소 그리고 di-t-butyl disulfide로부터 isobutane 같은 탄화수소는 연마하는 동안 철에 의해 흡착되는 pentane의 촉매분해로부터 혹은 운반유

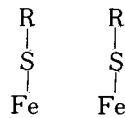
체인 tetradecane의 탈 수소 작용으로부터 수소를 얻는다. 철에 단단히 부착된 황은 연소에 의해서만 알 수 있다. 따라서 황화철이 FeS인지 FeS₂인지 분명히 알 수는 없다.

Forbes(3)등에 의해 제시된 메카니즘은 납득할 만큼 정확하게 제시하지 못했다. 그러나 초기 단계의 흡착은



이 된다.

S-S 연쇄는 깨지지 않고 disulfide는 같은 결합의 세기로 철 표면에 붙는다. 그러나 직접적인 화학적 흡착과는 좀 다르다. Forbes는 323K에서 철 표면에 의해 dibenzyl disulfide나 diphenyl disulfide 모두 존재하지 않다고 보고 한 바 있다. 373K(100°C)에서 철은 분해물질 생성 없이 유기황을 단일 층 보다 더 많이 보유하고 있다. 적절한 온도에서 흡착 disulfide의 S-S 연쇄는 동일하게 분리된다. 즉



과 같이 된다.

그 뒤에 따르는 것은 금속 표면에서 잡고 있는 레디칼의 성질과 환경에 달려있다. 만약 R-S 결합이 약하면 레디칼R^o은 표면을 떠날 것이다. 만약 수소와 부딪치면 그것은 탄화수소 HR로 전환될 수 있다. 혹은 두 레디칼은 RH 형태나 불균일화 또는 그에 대응하는 olefin으로 될 것이다. 레디칼의 2차 중합은 R-R이 되게 일어날 것이다. 황은 무기 황화철과 같이 철과 결합되어 남게 된다. 그러나 R-S 결합이 충분히 강하고 수소 획득이 가능하다면 mercaptan RSH는 금속면을 떠나 유동유체로 들어갈 것이다. R-S-Fe의 원자가 결합이 형성되고 흡착된 radical은 mercaptide가 될 것이다.

Sakurai와 그의 동료들은 (4,5) Barcroft의 고

열선 기술을 사용하여 철과 유기황 반응에 대한 가상 영차 반응 운동학을 관찰하였다. 철사의 직경과 전기저항선이 알려진 철사로 적당히 측정된 전류를 통과시키면서 원하는 온도까지 가열한다. 만약 온도상승에 따라 매우 높은 저항을 갖는 반응 물질이 표면에 형성된다면 철사의 단면적에 대한 전도효과는 감소되고 동일 전류를 유지하기 위하여 더 높은 전압이 요구된다. 이때 반응된 단면적은 저항치 변화로 계산되고 따라서 반응 층의 두께를 계산한다. 만약 윤활유의 샘플의 양이 충분히 많아서 첨가제의 농도가 반응에 의해 감지할 만큼 감소되지 않으면 가상 영차 반응 운동학에 대해 반응층 두께의 면적은 반응시간과 선형적인 함수를 갖고 그 관계는 원형 고리형상에 직접 따를 것이다. 그러한 관계를 갖는 실례가 그림 1에 있다. 그러나 비화합물인 white 오일은 가열된 철사에 반응층을 형성하고 따라서 고열

선 실험으로부터 얻어질 수 있는 유기화합물 반응에 관한 메카니즘에 정량적인 측정을 애매하게 한다.

3. 황화합물 : 윤활 첨가제의 작용

첨가제 금속의 상호작용에서 첨가제 구조의 영향과 윤활과정에서 첨가제의 기능 사이의 관계는 상업적으로 널리 사용되는 극압 첨가제에 비한다면 기대할 정도까지 연구되지 않았다. 비교의 대부분은 4-ball 머신, Timken 머신, Falex 머신 같은 표준 벤치 시험 장치로부터 얻은 경험 관계에 기초를 두고 있다. 그러한 자료의 결함중 하나는 시험과정동안 마찰 시편 사이에 일정한 접촉 압력을 유지할 수 없다는 것이다. 또 다른 단점은 평가기준을 임의로 한다는 것이다. Dorison (2) 등은 접촉압력을 유지하고 마모과정에 계속적으로 마모되는 부분의 여러점을 측정하여도표화 할 수 있어 믿을 만한 마모율의 계산이 가능한 pin-and-disk 장치에 의해 di-t-octyl disulfide와 di-n-octyl disulfide의 첨가제 효용성을 연구하였다.

표 5는 그들이 얻은 자료의 일부를 보여준다. Di-t-octyl disulfide는 더 효과적인 마모방지 첨가제로써 나타나 있다. 그러나 두 disulfide의 마모율 비로 분말 철의 상태 반응율에서 발견된 1100-1500대 1의 비보다 훨씬 작다. 이에 대한 논리적인 설명은 다음과 같은 상호 돌출부의 접촉 억제 이론으로 얻어진다.

즉

$$[M_R] = \frac{mk_1k_2}{mk_1 + ck_3} t \dots\dots\dots (2)$$

위 식에 의해서

$$W_0' = q \frac{mk_1k_2}{mk_2 + ck_3} \dots\dots\dots (3)$$

mk_1 은 고정된 마찰조건에 대한 상수.(고정된 금속, 고정된 접촉압력, 고정된 마찰속도). 이므로 다음과 같은 식이 된다.

$$W_0' = kw \frac{k_2}{mk_2 + ck_3} \dots\dots\dots (3b)$$

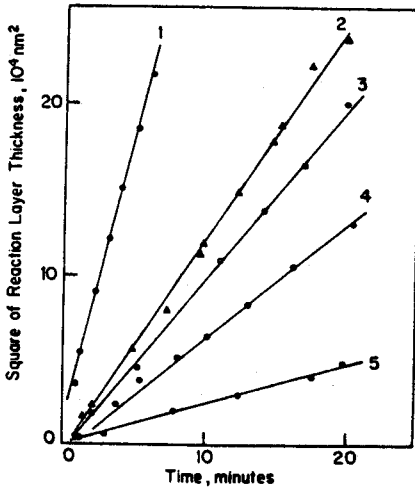


그림-1. 고열선(Hot-wire) 기술에 의한 황 화합물의 반응운동학

- 1 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 763 K.
 - 2 : Didodecyl disulfide, 1%S; diphenyl disulfide, 1% S; 763 K.
 - 3 : Uncompounded white oil, 763 K.
 - 4 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 703 K.
 - 5 : 0.75% Elemental sulfur in white oil, 633 K.
- From data by Sakurai and Sato. [28].

주어진 온도에서

di-t-octyl- disulfide 와 di-n-octyl disulfide 에 대한 ck_3 의 값은 1a식과 1b식으로 계산된다. 이 계산이 white oil에서 25%첨가제가 있는 자료에 적합하기 때문에 농도에 대한 조정은 가상 영차 반응율이 농도의 선형 함수이라는 사실을 이용한다. 온도를 498k로 선정하면 ck_3 의 계산된 값은 대략 di-t-octyl disulfide 와 di-n-octyl disulfide 의 23% 용액에 대한 매분당 cm^2 당 황의 gram 원자는 7.35×10^{-6} 과 4.72×10^{-6} 이다.

표 5에 있는 것처럼 2586Mpa에서 AISI 1095강철에 대한 상대 마모율의 분석에 이값을 이용한 것이다. 3b식에서

$$\frac{(w_0)_n}{(w_0)_t} = \frac{mk_2 + (ck_3)t}{mk_2 + (ck_3)n} = 20$$

이 된다.

여기서 첨자 t와 n은 3차와 정상 disulfide 에 대한 것을 말한다. 그리고 kw 는 두개의 disulfide 에 대해 서로 같다고 가정한 것이다. 또 $(ck_3)t = 1550 (ck_3)n$ 이므로

$$mk_2 = 80.5 (ck_3)n \text{ 이 된다.}$$

두 disulfide 의 비교 반응성에 관한 영향은 다음 관계로 부터 분명해 진다.

$$\frac{80.5 (ck_3)n + 1550 (ck_3)n}{80.5 (ck_3)n + (ck_3)n} \approx 20$$

$(ck_3)n$ 항은 분모의 크기에 거의 영향을 주지 않고 반면에 분자에서 1550 $(ck_3)n$ 의 값이 80.5 $(ck_3)n$ 항을 압도한다.

표5. 마모율에 대한 첨가제 Disulfide 의 효과

Lubricant	Contact pressure, MPa	Wear rate, nm/s	Wear rate ratio
AISI 1141 steel, rubbing speed 25.4 cm/s			
9% Di-t-octyl disulfide	896	223	1.00
9% Di-n-octyl disulfide	896	607	2.70
White oil	896	678	3.02
Hardened AISI 1095 steel, rubbing speed 65.0 cm/s			
23% Di-t-octyl disulfide	2861	483	1.0
23% Di-n-octyl disulfide	2861	9195	19.1
23% Di-t-octyl disulfide	2586	406	1.0
23% Di-n-octyl disulfide	2586	8128	20.0

Wear is measured by the increase in the radius of the scar on the end of a conically-tipped pin. From data by Dorinson and Broman

표6. 유기황 화합물에 대한 4-ball 시험 결과

Additive	Wear/load index, kg (a)	Wear scar diameter, mm (b)
None	14.4	0.77
Di-n-butyl disulfide	21.4	0.79
Diphenyl disulfide	24.2	0.59
Di-t-butyl disulfide	31.2	0.61
Dibenzyl disulfide	40.6	0.34
Di-t-nonyl polysulfide	41.7	0.75
Elemental sulfur	56.4	0.90

(a) 1500 rpm; 60 seconds at each load in the procedure. (b) 1500 rpm; one hour at 15 kg load. Additive furnishes 0.48% sulfur to the lubricant. Data by Mould, Silver and Syrett [25].

윤활유의 벤치시험으로부터 얻어지는 결과의 해석 방법은 경험적 상관관계를 살펴보는 것이다. 표 6은 4-ball 시험에서 유기황을 첨가제로 한 실험으로부터 얻은 자료이다. 첨가제들은 마모/하중 계수에 따라 효과가 커지는 순서로 열거하였다.

표 6과 표 3의 비교에서 첨가제의 상호 화학반응성과 4-ball 시험에서의 성능 사이에는 체계적인 관계가 없음을 보여준다. 전반적 첨가제의 반응성이 증가함에 따라 마모/하중 계수가 증가하는 경향을 갖지만 15kg의 마모시험은 평행한 관계를 보여주지 않는다. 하중 부담 능력의 상대적 서열이나 유기황의 극압성능이 그림 2의 마모/하중 도표에서 커브의 위치로부터 얻어지며 표 7에 열거하였다. 이 서열은 표 2에 보여준 결합 해리 에너지와 잘 일치하고 또 그들은 Forbes와 Reid에 의해 예측된 바와 같이 표면에서 반응에 의해 심층 화학 분해 메카니즘과 만족할 만큼 잘 맞는다.

그러나 표 7에서와 같이 낮은 하중에서 한시간 동안의 마모자료는 극압첨가제의 자료와 같은 상대적인 서열을 갖지 않는다. 4-ball 시험의 경험적 그리고 임의적 특성 때문에 마찰 및 접촉 상수가 첨가제 반응 메카니즘을 정량적으로 공식화하기에는 충분할만큼 정확하지 않을 가능성이 있다.

(다음호에 계속)

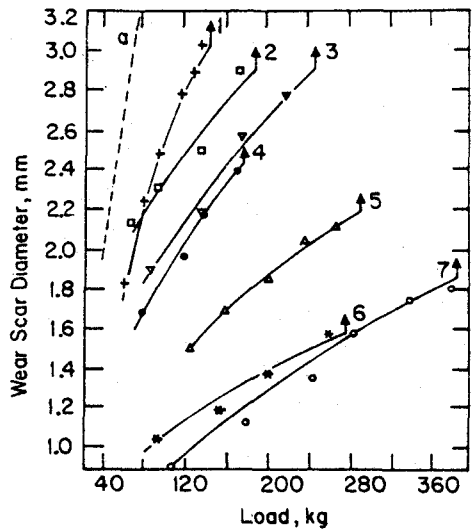


그림-2. 4-ball 시험에서 유기황의 하중 부담 능력
 "Extreme-pressure" procedure: 60 seconds at 1500 rpm. Additives furnished 1.19% sulfur to the lubricant
 a: Base oil. 1: Di-n-butyl sulfide. 2: Diphenyl disulfide
 3: Di-n-butyl disulfide. 4: Dibenzyl sulfide. 5: Di-n-butyl disulfide
 6: Dibenzyl disulfide. 7: Diallyl disulfide.
 From data by E. S. Forbes [32].

표 7. 유기황의 4-ball 시험의 비교

Sulfide	Relative ranking, EP test (a)	Wear test scar diameter, mm (b)
Diallyl disulfide	1	0.623
Dibenzyl disulfide	2	0.560
Di-t-butyl disulfide	3	-----
Dibenzyl monosulfide	4	-----
Di-n-butyl disulfide	5	0.865
Diphenyl disulfide	6	0.509
Di-n-butyl monosulfide	7	-----

(a) Cf. Fig. 11-4. (b) From data by Allum and Forbes [31].