

보강성 충전제를 첨가한 절연용 실리콘 고무의 전기 특성 평가

이 성 일
충주산업대학교 안전공학과

Estimation of Electric Properties of Insulating Silicone Rubbers Added Reinforcing Fillers

Lee, Sung Ill
Dept. of Safety Engineering, Chung Ju National Uni., Chungju, Korea

ABSTRACT

Estimation of the dielectric properties of insulating silicone rubbers added reinforcing fillers (SiO_2 , 0~140phr) are very important to investigate the polymer structure. The characteristics of the dielectric absorption in insulating silicone rubbers were studied in the frequency range from 30Hz to 1MHz at the temperature range from 0~170°C. In the case of non-filled specimen, the dielectric loss is due to the syloxane which is the main chain of silicone rubber at the low temperature below 50°C and the frequency at 330Hz, and is due to methyl and vinyl radical over the frequency of 1MHz. It is confirmed that the methyl radical or the vinyl radical becomes thermal oxidation at the high temperature over 100°C and then the dielectric loss is increased owing to the carboxyl radical is appeared. In the case of filled specimen, the dielectric constant is increased with the additives of reinforcing fillers due to the effect of interfacial polarization explained by MWS(Maxwell-Wagner-Sillars)'s law. The dielectric loss is decreased by the disturbance of reinforcing fillers that is permeated between networks.

I. 서 론

최근 산업과학 기술의 급속한 발달과 더불어 환경 및 안정성 문제가 대단히 크게 대두되고 있다.

본 연구에서 시료로 선정한 절연용 실리콘 고무는 -70°C의 극저온에서도 유연성이 대단히 우수하며, 150°C 이상의 고온에서도 내열성, 내후성, 내산화 안정성, 무독성, 내수성, 내코로나성, 내오존성 및 전기 특성이 매우 우수하여 우리나라 수출 주도 산업인 전

기 전자 산업을 위시하여 자동차, 항공기, 의료, 생활 용품 등의 대단히 광범위하게 사용되며 또한 도전성 실리콘 고무는 컴퓨터 산업의 발달과 더불어 각광을 받고 있다.¹⁾

실리콘 고무중에는 쌍극자, 이온, 전자 및 정공 등 여러 종류의 하전입자가 존재하며,^{2,3)} 이들의 거동이 전기절연특성 및 절연파괴 특성에도 직간접으로 영향을 미치게 되므로 이 하전입자들의 거동을 연구 평가하는 것은 전기안전적 측면에서도 대단히 중요하다.

본 논문에서는 보강성 층전체인 실리카(SiO_2)를 배합 성형시킨 시료의 유전완화 현상을 주파수 $30\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$, 온도 $0 \sim 170^\circ\text{C}$ 사이의 범위에서 전기 물성적 해석을 시도하였으며, 유전완화 시험을 뒷받침하기 위하여 전자주사현미경(Scanning electron microscopy : SEM)⁴⁾ 분석을 실시 평가하였다.

II. 실험

1. 사용 시편

본 실험에서는 HTV(high temperature vulcanizing)방법을 이용하여 시편을 제작하였다. 즉, 폴리디메틸실록산을 고증합한 생고무 100phr을 주원료로 하여 실리콘 오일 5phr을 넣고 강도와 탄성을 증진시키기 위하여 보강성 층전체인 SiO_2 의 양을 $0 \sim 140\text{phr}$ 첨가시켜 배합한 컴파운드에 가황제인 2,5-bis(tert-butylperoxy)-dimethyl-hexane을 1.4phr로 첨가 배합 200°C 에서 8분동안 성형시켰다. 제1차 성형한 후 5~8분 지난 후에 180°C 에서 2시간 동안 제2차 성형하여 시편을 제조하였으며 각 시편의 조성을 Table 1과 같다.^{5,6)}

2. 측정기기

유전체의 유전율이나 유전손실을 측정하기 위해서 Q-Meter를 사용하였으며 측정기기는 ANDO제 (JAPAN, Oscillator:WBG-9 형, Dielectric Loss

Table 1. Composition of silicone rubbers

unit: phr

	A	B	C	D	E	F	G	Remark
Polydimethyl siloxane	100	100	100	100	100	100	100	Main material
Silica(SiO_2)	0	20	40	80	100	120	140	Reinforcing agent
Silicone oil	5	5	5	5	5	5	5	Coupling agent
RC-4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	Crosslinking agent

1st molding temperature : $120^\circ\text{C} \times 5\text{Min.}$

2st molding temperature : $180^\circ\text{C} \times 2\text{Hour.}$

interval temperature(1st and 2nd) : $5 \sim 8\text{Min.}$

Measuring Device:TR-10C형, Oven:TO-9B)이며, 시료는 두께 2mm, 지름 38mm의 Al. 전극을 사용하여 샌드위치형으로 제작한 후 이를 오븐 내의 표준 전극 사이에 넣고 온도 $0 \sim 170^\circ\text{C}$, 주파수 $30\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$ 에서 유전율과 $\tan \delta$ 를 측정하였으며, Fig. 1에 유전특성의 평가를 위한 특정장치의 블록선도를 나타내었다.

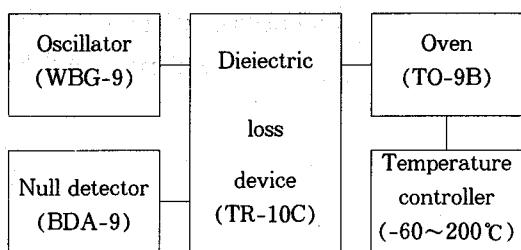


Fig. 1. Block diagram for measuring device of dielectric properties.

III. 결과 및 고찰

1. 유전특성 평가^{7,8)}

본 실험에 사용한 시편은 환상의 octamethyl cyclotetra siloxane에 소량의 황산을 첨가하여 중합된 긴 쇄상분자로 이루어져 있으며, 반응 메카니즘은 Fig. 2와 같다. 실리콘 고무를 가교시키기 위해 과산화물 가교제인 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane (RC-4라 칭함)을 고무와 배합하면, 분해생성된 유리 라디칼(메틸기나 비닐기)이 고무중의 유기기와 반응하여 망상구조의 탄성체를 이루는 것으로 사료된다. 그러나 가교제가 부족한 경우(1.2phr 이하)에는 완전한 망상 구조를 이루지 못하고 가교점마다 측쇄로 작용하게 되는데, 가교제 첨가량이 증가하면 측쇄의 운동으로 인한 유전율의 증가와 1MHz 이상의 고주파측에서의 유전손실의 증가가 예상된다. 주쇄골격구조 전체의 운동은 가교수 증가수에 따라 운동성이 점차 감소하기 때문에, 저주파측에서의 골격운동으로 주손실은 가교제 증가에 따라 감소해야 할 것이다.

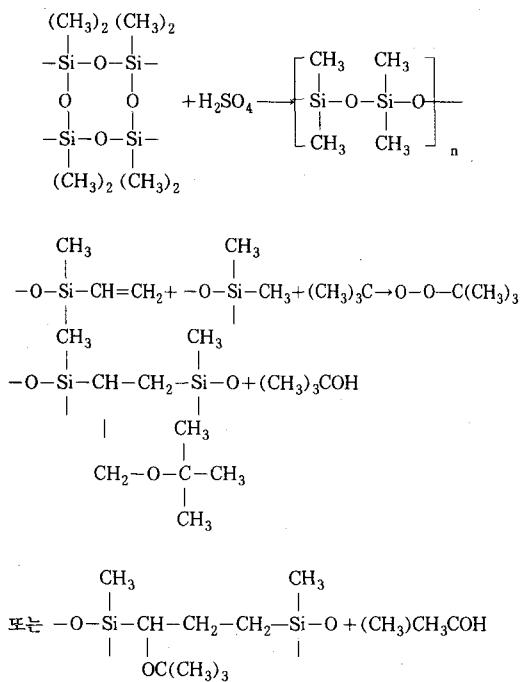


Fig. 2. The reaction mechanism of silicone Rubber with RC-4.

기본 실험으로 40phr의 SiO_2 와 RC-4의 배합비율에 따라 가교시킨 시편을 제작하여 30Hz~1MHz 사이의 주파수 범위에서 가교제 첨가량 변화에 따른 유전율 ϵ' 와 유전손실 $\tan \delta$ 의 주파수 의존성을 평가하였다. 90°C에서 측정한 유전율 ϵ' 와 유전손실 $\tan \delta$ 의 주파수 의존성이 Fig. 3에 나타나 있는데 전체 주파수 범위에 걸쳐 RC-4량의 증가에 따라 유전율은 전반적으로 증가하였다. 가교제가 1.2phr 첨가된 경우 최대유전율을 나타내고 1.4phr에서는 최소의 유전율을 나타내어 가교에 의한 망목구조가 형성된 것으로 여겨지고, 330Hz의 주 손실피크는 가교제 0.7phr 첨가시 최대손실을 나타내고 1.2phr 첨가시 최소손실을 나타내고 있으며, 1MHz의 고주파 영역에서는 반대로 가교제 1.2phr 첨가시 측쇄의 기여에 의한 최대손실을 나타내고 0.7phr 첨가시 최소 손실이 나타나고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 가교제 첨가량 1.2phr까지는 실

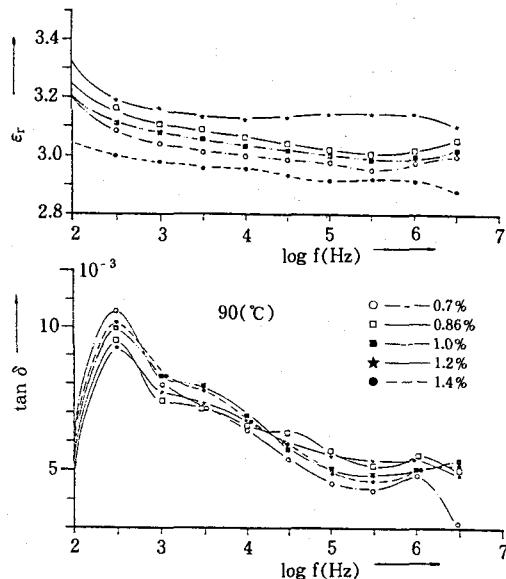


Fig. 3. Frequency dependence on dielectric constant and loss with the variation of RC-4 at 90°C.

리콘 고무가 완전한 망상구조를 형성하지 못하고 측쇄의 작용이 큰 것으로 생각되며, 첨가량 1.4phr에서 망상구조가 형성되어 측쇄에 의한 운동성은 감소되고 최소의 유전율을 나타내면서 유전손실도 나타나므로 RC-4량을 1.4phr로 고정시킨 후 SiO_2 량을 0~120phr까지 변화시킨 시편을 제작하여 이들에 대한 유전특성을 평가했다. SiO_2 변화에 따른 유전특성을 평가하기 위해 우선 무충전 시편에 대한 유전특성을 다음과 같이 관찰하였다.

1.1. 무충전 시편의 유전율과 유전손실의 온도의존성

Fig. 4는 SiO_2 량이 0phr인 시편에 대한 30Hz~300KHz 사이의 주파수 범위에서 유전율 ϵ' 와 유전손실 $\tan \delta$ 의 온도의존성을 나타낸 것이다. Fig. 5는 무충전 시편에 대한 30°C~170°C 사이의 온도 범위에서 유전율 ϵ' 와 유전손실 $\tan \delta$ 의 주파수 의존성을 나타낸 것이다.

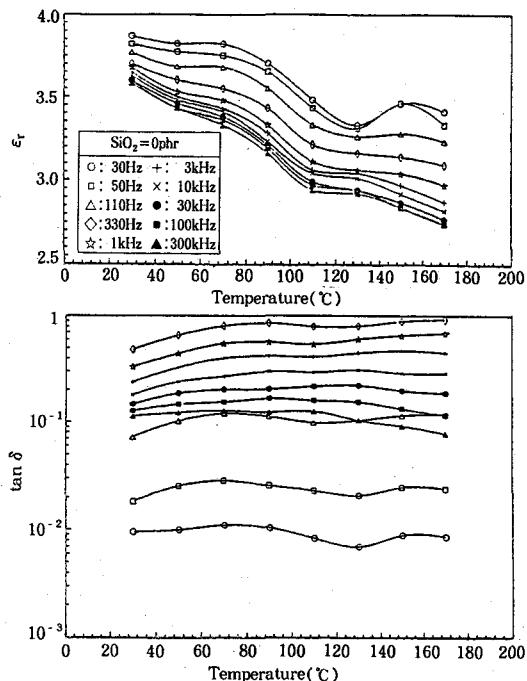


Fig. 4. Temperature dependence on dielectric constant and loss of unfilled silicone rubber.

1) 유전율 ϵ' 의 온도 및 주파수 의존성

Fig. 4에서 유전율 ϵ' 를 살펴보면, 상온에서 주파수 증가에 따라 ϵ' 은 3.9~3.6 정도의 유전분산을 나타내며 온도상승에 따라 유전율은 감소하면서 170°C에서는 ϵ' 은 3.5~2.7 정도의 유전분산을 나타내고 있다. 그리고 50°C 이하와 70°C~110°C 사이 및 150°C 이상의 3개 온도영역에서 급격한 유전율의 감소를 나타내고 있는데 70°C~110°C 사이의 유전율은 모든 주파수에서 거의 일정한 기울기로 감소하고 있지만 50°C 이하와 130°C 이상의 온도영역에서는 1KHz 이상의 고주파수에서만 유전율이 감소하는 유전분산을 나타내고 있다.

또한, Fig. 5에서 유전율은 30Hz의 저주파에서 ϵ' 은 3.9에서 3.3 정도의 온도분산을 나타내면서 주파수 증가에 따라 유전율이 감소하여 330Hz 부근에서 유전율은 최대 감소를 나타내고, 1KHz 이후로 유전율의 감소와 분산의 진폭은 점차 둔화되어 1MHz에서

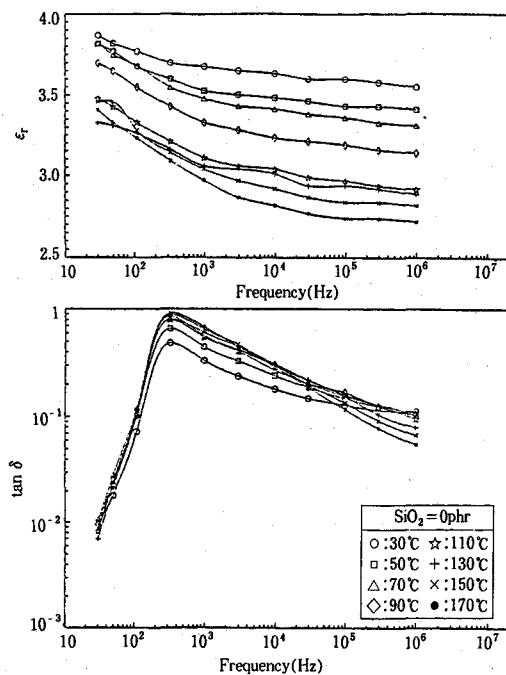


Fig. 5. Frequency dependence on dielectric constant and loss of unfilled silicone rubber.

는 ϵ' 은 3.7~2.7 정도의 유전분산을 나타내고 있다. 그리고 상온에서 110°C까지는 온도상승에 따른 유전율의 감소가 크지만 그 이상의 온도에서는 유전율의 감소 경향이 적어지고 있다.

2) 유전손실 Tan δ의 온도 및 주파수 의존성

Fig. 4에서 유전손실의 온도의존성을 살펴보면 우선 30Hz의 저주파인 경우 80°C와 160°C에 2개의 손실 피크를 형성하고 있으며, 주파수 상승에 따라 손실은 증가하여 330Hz에서 Tan δ는 전 온도영역에 걸쳐 최대손실을 나타낸 후, 이후 더욱 주파수가 증가하게 되면 유전손실은 다시 감소하고 있다. 그리고 1KHz 이상의 고주파로 되면 80°C와 160°C의 두 개 영역에서 구분되어 나타나던 유전손실이 거의 일정하게 유지되면서 130°C 이상 고온영역의 유전손실은 감소하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 5에서 유전손실은 330Hz에서 최대손실을 모든 온도범위에서 나타내고 있으며 손실의 크기는 온도상승에 따라 증가한 후 바로 포화되

는 약한 온도의존성을 나타내고 있어 이 피크는 실리콘 고무의 전체적인 구조운동에 상당하는 주꼴격 실록산(Si-O-Si) 주손실의 기여로 여겨진다. 그리고 30KHz 이상의 고주파 영역에서는 온도상승에 따라 유전손실이 점차 감소하는 온도의존성을 나타내고 있으며 1MHz 이상의 저온-고주파 영역에는 또 다른 유전흡수가 존재하고 있음을 예상할 수 있다.

이상의 결과로부터 Fig. 4의 유전율에서 1KHz 이상의 저온-고주파 영역인 경우, 50°C 이하와 130°C 이상의 온도 영역에서 유전율이 감소하는 유전분산의 원인과 Fig. 5의 유전손실에서 330Hz의 최대손실 및 30KHz 이상 저온 고주파 영역의 유전손실을 검토하기 위해 실리콘 고무의 구조특성에서 분자구성을 살펴보면, 실리콘 고무 자체는 무극성 고분자이나 고무배합시 첨가되는 불순물이나 배합 압착과정에서 나타나는 결합된 유기기(methyl기 또는 vinyl기)의 열산화로 생성되는 카르보닐기, 수산기 및 카르복실기 또는 충전제인 silica에 흡착된 수분의 영향 등에 의해 생성된 극성기가 1MHz 이상의 저온 고주파 영역에서 유전손실을 나타내는 것으로 생각할 수 있다. 특히 충전제로 첨가되는 실리카는 실록산 고분자의 말단 산성 silanol기(Si-OH)와 반응할 뿐만 아니라 표면에 강한 수분흡착을 일으키게 되어 이온성이 풍부한 siloxane 결합을 개열(開裂)시키게 되며, 규소에 결합된 유기기의 열산화는 가교수를 증시켜 실리콘 고무의 망상구조를 치밀화시켜 경도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 반응성이 풍부한 silica 표면의 산성 silanol의 불활성화를 위한 표면처리가 이루어지고 있다. 이상의 구조특성에서 분자구성을 고려해보면, 50°C 이하 저온-고주파측의 유전분산은 운동단위가 작은 메틸기나 비닐기 등의 측쇄에 의한 기여로 여겨지고, 70~110°C 사이의 분산은 일정한 기울기를 가지는 최대 분산을 나타내는 것으로 보아 실리콘 고무의 주꼴격을 이루는 siloxane 결합에 의한 기여로 여겨지며 150°C 이상의 고주파측의 분산은 말단 메틸기나 비닐기나 카르복실기에 의한 극성기

의 기여로 예측할 수 있다. 한편 온도상승에 따른 가교반응의 진전으로 망목의 가교수가 증가하게 되면 경도의 증가와 더불어 시료내부의 망목은 구조적으로 치밀해지므로 유전율이 감소하는 것으로 여겨지며, 주파수 증가와 온도상승에 따른 유전율의 감소는 Debye식

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \tau = \tau_0 e^{H/kT}$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2}$$

에서 유전율(ϵ')은 주파수(ω) 증가에 따른 감소와 온도가 상승하면 완화시간 τ 의 증가로 결국 유전율이 감소하게 되는 것을 설명할 수 있다.

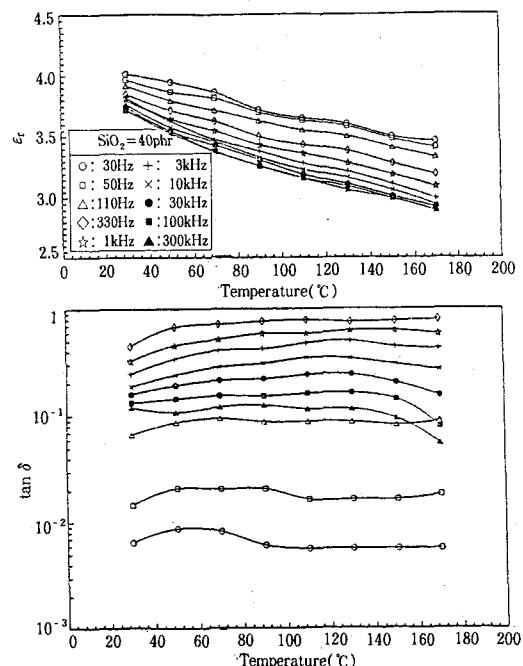


Fig. 6. Temperature dependence on dielectric constant and loss of silicone rubber with 40phr SiO_2 .

Fig. 5의 tna δ -T에서 10KHz 이하 80°C 근처에서 나타나는 유전손실 피크는 70~110°C 사이의 최대 유전분산에 대응하는 실리콘 고무의 주골격인 siloxane 결합에 의한 기여로 여겨지며, 160°C 부근의 유전손실 피크는 온도상승에 따른 가교반응의 진전으로 생성되는 말단 메틸기나 비닐 등의 열산화로 형성된 카르보닐기나 카르복실기 및 수산화기가 저주파측의 손실에 기여하여 주골격의 최대운동이 나타나는 330Hz에서 최대손실을 일으킨 후 그 이상의 주파수로 되면 주파수 변화에 대응치 못하기 때문에 유전 손실은 감소하는 것으로 사료된다. 그리고 50°C 이하 저온-고주파측의 유전손실은 운동단위가 작은 메틸기나 비닐기 등의 축쇄에 의한 기여로 여겨진다.

1.2 충전 시편의 유전율과 유전손실의 온도 의존성

Fig. 6~8은 SiO_2 첨가량을 40, 80, 120phr로 증

가시켰을 때 30Hz~3MHz 주파수 범위에 $\epsilon_r(\tan \delta)$ -T를, 같은 시편에서 30~170°C까지의 온도범위에서 $\epsilon_r(\tan \delta)$ -F를 관측한 결과이다. 그리고 SiO_2 첨가량을 0, 40, 80, 120phr로 증가시켜 제작한 충전시편의 90°C와 170°C에서의 유전율 ϵ_r' 와 유전손실 $\tan \delta$ 의 주파수 의존성을 Fig. 9와 Fig. 10에 나타냈으며, Fig. 11, 12는 유전율 ϵ_r' 와 유전손실 $\tan \delta$ 의 온도 의존성을 주파수 330Hz와 1MHz에서 측정한 결과이다.

1) 유전율 ϵ_r' 의 온도 및 주파수 의존성

온도 90°C에서의 주파수특성인 Fig. 9를 살펴보면, SiO_2 첨가량이 증가함에 따라 전반적으로 유전율이 증가하고 있는데 이는 충전제 첨가로 인한 구조내부의 계면도입에 따른 MWS(Maxwell-Wagner-Sillars) 분극 효과로 고려할 수 있다.

Fig. 11의 330Hz에 대한 온도특성에서는 온도상승에 따른 유전율의 계단적인 감소 경향이 충전제를 접

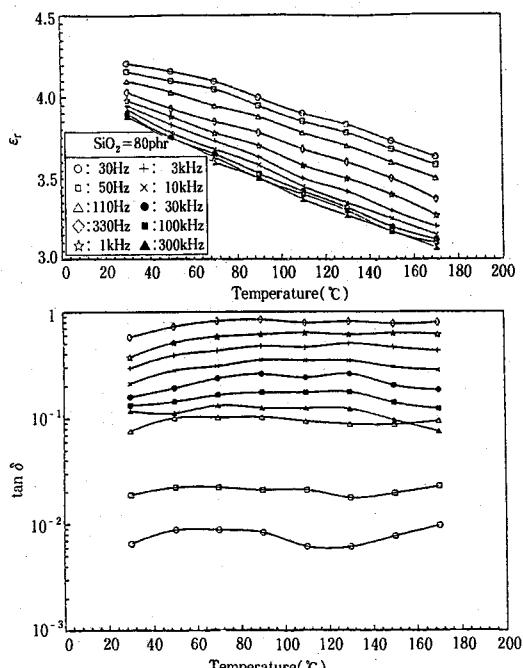


Fig. 7. Temperature dependence on dielectric constant and loss of silicone rubber with 80phr SiO_2 .

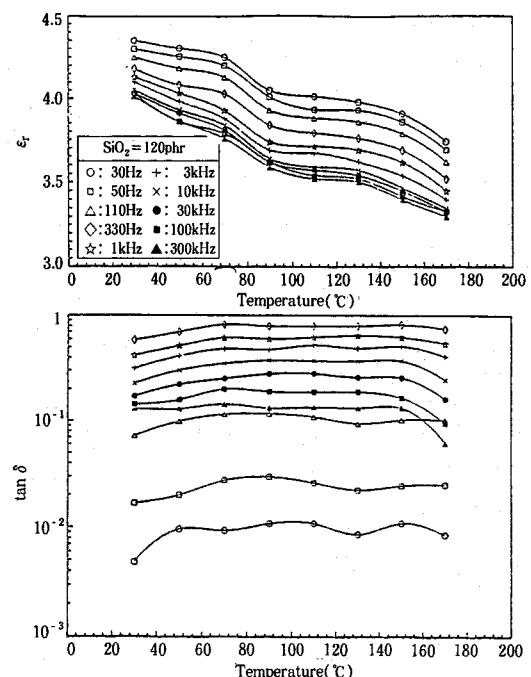


Fig. 8. Temperature dependence on dielectric constant and loss of silicone rubber with 120phr SiO_2 .

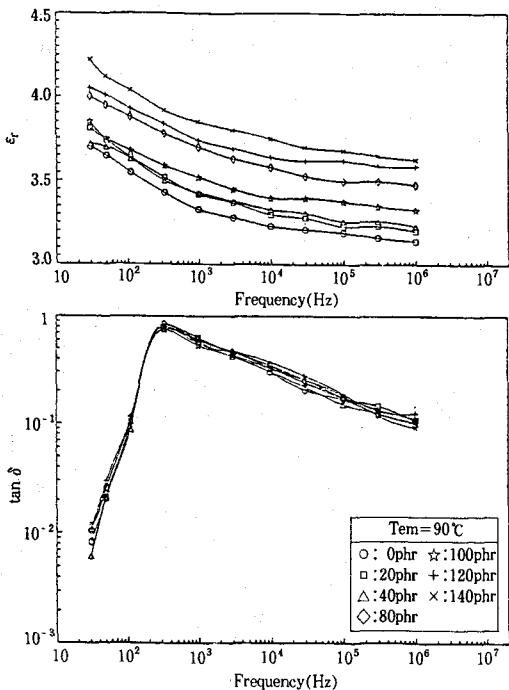


Fig. 9. Frequency dependence on dielectric constant and loss with the amounts of filler at 90°C.

점 첨가하면 일정한 기울기로 유전율이 감소하고 있는데 이는 SEM 사진에서 확인할 수 있듯이 고온영역에서의 구조운동이 충전제에 의해 방해를 받아 큰 운동성을 나타내지 못하기 때문에 생각되며, 더욱이 층쇄나 말단기의 운동과 연관된 고주파에서의 온도상승에 따른 유전율의 감소는 거의 직선적인 경향을 나타내고 있음을 Fig. 12의 1MHz에 대한 유전특성에서 확인할 수 있다.

2) 유전손실 $\tan \delta$ 의 온도 및 주파수 의존성

온도 90°C와 170°C에서의 주파수 특성인 Fig. 9, 10을 살펴보면, 330Hz 부근의 고온-저주파 영역의 유전손실은 충전제 첨가량 증가에 따라 구조 운동이 방해를 받아 큰 운동성을 나타내지 못하기 때문에 점차 감소하는 경향이다. 330Hz에 대한 온도의존성인 Fig. 11에서는 SiO_2 량이 증가됨에 따라 저온측의 손실은 증가하고 고온측의 손실은 감소하는 2개 영역으

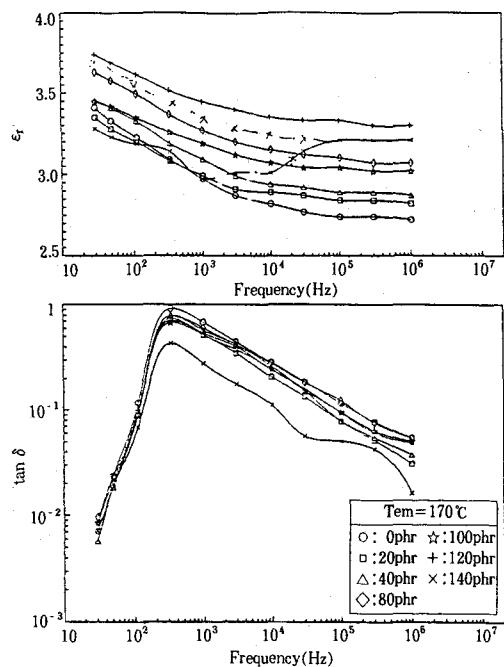


Fig. 10. Frequency dependence on dielectric constant and loss with the amounts of filler at 170°C.

로 구분되는 유전손실을 나타내고 있지만 Fig. 12와 같이 주파수가 증가하여 1MHz의 고주파로 되면 충전제의 첨가에 따라 고온측의 유전손실의 감소경향이 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

2. 전자주사현미경

물질의 분해현상의 관찰은 전자현미경으로 가능하며 분해의 실제적 한계는 Å 단위이며 이 방법은 결정성 고분자의 형태 연구에 강력한 수단이 되며 이 장치에서는 전자 미세빔이 불투명한 시료의 표면을 주사한다.

그런데, 이 표면에는 광전도 필름이 증착되어 있다. 빔이 시료를 때릴 때 역산란전자 즉 2차 전자나 방사된 X-선 광전자는 집합하여 신호를 보내고 이 신호는 TV관내의 전자의 세기를 변조한다. 그리고 2차 전자나 X-선 광전자는 현미경빔과 일치하는 속도로 주사하게 된다. 후자는 큰 거리에 비하여 시료보다 항상

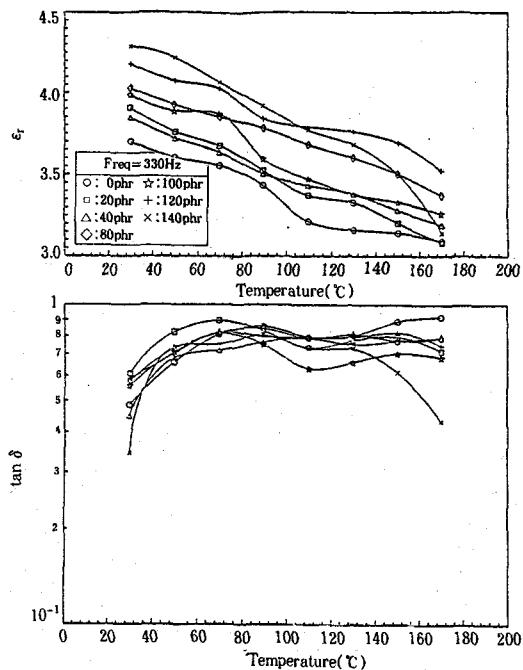


Fig. 11. Temperature dependence on dielectric constant and loss with the variation of additives at the frequency of 330Hz.

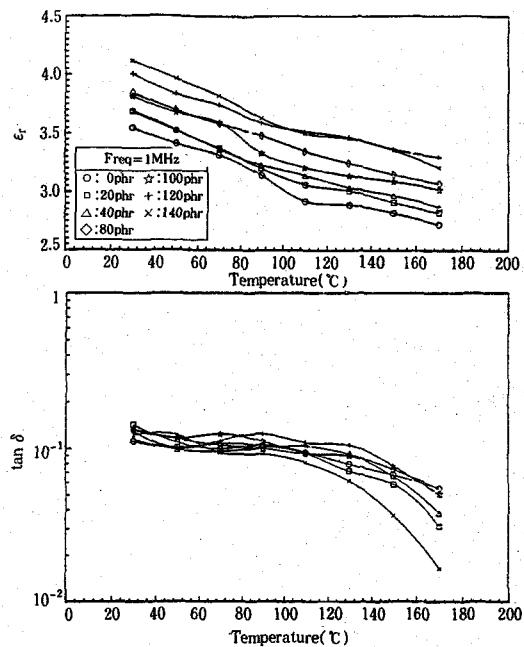
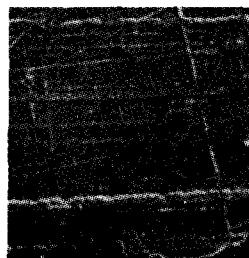


Fig. 12. Temperature dependence on dielectric constant and loss with the variation of additives at the frequency of 1MHz.

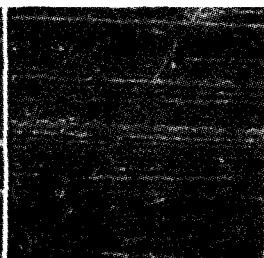
적기 때문에 나타나는 상은 매우 깊은 흑과 뚜렷한 3차원 모양을 띠게 된다. 분해는 약 300Å 정도로 한정되어 있다. Photo. 1은 보강성 충전제를 0~140phr를 첨가한 시편의 파단면 SEM 사진이다. 무 충전 시편의 경우 망상구조를 잘 나타내나 보강성 충 전제의 양을 증가시킴에 따라 이들이 망복사이에 점점 침투되어 있음을 알 수 있다.



(a) SiO_2 0phr



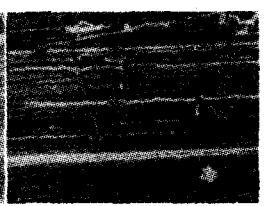
(b) SiO_2 20phr



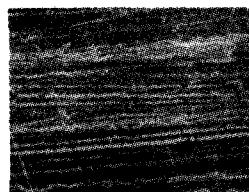
(c) SiO_2 40phr



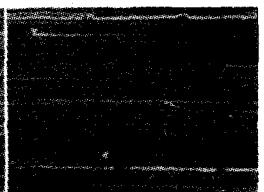
(d) SiO_2 80phr



(e) SiO_2 100phr



(f) SiO_2 120phr



(g) SiO_2 140phr

Photo. 1. SEM of silicone rubber.

IV. 결 론

본 연구에서는 보강성 충전제인 SiO_2 를 배합한 실리콘고무의 전기적 특성을 평가하기 위하여 SiO_2 량을 변화시킨 두께 $200\mu\text{m}$ 의 실리콘 고무의 유전특성 및 전자주사현미경을 측정한 결과는 다음과 같다.

1. SiO_2 첨가량이 40phr인 경우 가교체 배합비율 1.2phr 이상 첨가되어야 망목구조가 형성됨을 확인하였는데 이로부터 1.4phr을 최적 배합으로 선정하였다.

2. 무충전 시편의 온도특성에서는 10KHz 이하의 저주파 영역인 경우 80°C 부근에서는 실록산에 의해, 160°C 에서는 메틸기와 비닐기의 열산화에 의해 유전손실이 각각 나타남을 확인하였다.

3. 충전시편의 경우 SiO_2 첨가량 증가에 따라 MWS법칙에 의한 계면분극의 영향으로 유전율이 증가하였으며, 유전손실은 충전제의 방해로 감소함을 확인하였다.

4. 주파수 상승에 따른 유전율의 변화는 Debye식에 의해 무충전 시편의 경우 상온에서 30Hz 의 3.8에서 1MHz 의 3.6까지 감소하였으며, 충전제의 첨가에 따라 유전율은 증가하여 140phr인 경우 상온에서 4.4에서 4.2까지 감소하였다.

주파수 상승에 따른 유전율의 변화는 무충전 시편 330Hz 의 경우 상온의 3.3에서 170°C 의 3.6까지 감소하였으며, 충전제 첨가에 따라 유전율은 상온 4.3에서 170°C 의 3.6까지 감소하였다.

5. SEM 사진으로부터 보강성 충전제는 망목사이에 침투됨을 확인하였는데, 이는 고온에서 망목운동을 방해함을 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. M. Sessler, "Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride", **70**, 1569 (1981).
2. Vanderschueren, J., "General properties of secondary relaxations in polymers as determined by the thermally stimulated current method", **15**, 873 (1977).
3. A. Callens, R. De Batist and L. Eersels, "Relaxational behaviour of polyvinylidene fluoride", **338**, 434 (1976).
4. K. Ikezaki, T. Kaneko, T. Sakakibara, "Effect of crystallinity on electrical conduction in polypropylene", **J. 20**, 609 (1981).
5. J. G. Bergman, Jr., J. H. McFee and G. R. Grane, "Pyroelectricity and optical second harmonic generation in polyvinylidene fluoride films", **15**, 204 (1971).
6. Turzo, I, Pavlikova, M. and Maiani, E., "On the relationship between thermally stimulated depolarization(TSD) and conductivity of amorphous Al_2Se_3 ", **B25**, 1279 (1975),
7. T. Umeura, T. Kashiwazaki and T. Suzuki ; "Impurity effect on dielectric properties of polypropylene", **4**, 769 (1980).
8. M. M. Coleman and R. J. Petcavich ; Fourier transform infrared studies on the thermal degradation of polyacrylonitrile, **J. 16**, 821 (1978).