

광학재료로서 triazine기를 갖는 플라스틱 고분자에 대한 연구 Study about Plastic Polymer bearing Triazine Group as Optical Material

이용희*, 김재종**, 서명교***, 이영세****
Yong-Hee Lee*, Jea-Jong Kim**, Myung-Gyo Suh***, Young-Sei Lee****

<Abstract>

The poly(triazine bissulfide) synthesized from 6- dibutylamino -1,3,5-triazine-2,4-dithiol with bis(4-chloro-3-nitrophenyl) sulfone in the presence of the phase transfer catalyst, the maximum algebra viscosity (0.57 dL/g) is stable at reaction temperature of 60 °C overall. We could not acquire the good result about solubility, thermal property, and molecular weight to make cast film, we made base for the synthesis of functionalization polymer material.

Key words : poly(triazine bissulfide)s, phase transfer catalyst, thermal property

1. 서론

트리아진 티올(triazine thiol) 유도체는 가교제, 접착촉진제, 광안정제 등에 널리 사용되고 있으며, 또는 금속표면 처리제, 중금속 제거제, 방부제, 자동차 타이어 및 사진필름 등의 제조시에도 이용된다. 광학재료로 많이 사용되어서는 유리에는 무겁고, 깨어지기 쉽고, 경제적 부담이 높은 것으로 작용하고 있어, 이런 결점들을 해결하기 위하여 광학플라스틱 재료가 광범위하게 이용되고 있다¹⁾. 광학플라스틱 재료에는 플라스틱이 갖는 일반적인 물성은 물론이고, 높은 굴절률, 굴절률의 온도변화, 복굴절률, 분광투과율의 광학특성이 요구된다. 이러한 조건을 만족시켜 주기 위해서는 광학플라스틱 재료의

가장 중요한 요소인 분자구조에 전자밀도가 높은 원자나 작용기, 황, 벤젠고리, 그리고 불소원자를 제외한 할로젠 원자 등을 도입하는 것이었다²⁾. 특히, 6-substitution-1,3,5-triazine-2,4-dithiol은 황원자와 전자밀도가 높은 트리아진 고리(ring)을 갖고 있기 때문에 광학재료의 원료로 응용이 될 것으로 생각되어진다³⁾. 여러 종류의 아미노기를 도입한 트리아진 디티올 유도체와 디브로모 알칸으로 부터 상간이동촉매(PTC)를 이용한 계면중축합(interfacial polycondensation)에 의해 분자량이 큰 중합체를 간단한 방법으로 합성하는 보고가 있었다⁴⁾. 최근에는 Imai 등이 극성이 높은 방향족계의 polysulfide를 상간이동촉매 및 18-crown-6을 이용하여 합성한 결과에 의하면 분자량이 큰

* 동의대학교 기초과학연구소, 理博
** 한국삼협화성(주), 工博
*** 동의공업대학 환경정보시스템과, 부교수, 工博
**** 상주대학교 응용화학공학부, 부교수, 工博

* Research Institute for Basic Sciences, Dongeui University
** Korea Samhyup Chemical Co.
*** Dept. of Env. & Bio-Eng., Dongeui Institute of Technology
**** School of Chem. Eng., Sangju National University
To whom correspondence should be address

을 중합체를 얻을 수 있다고 보고하였다⁵⁾. Mori 등은 트리아진 디티올 유도체 구조와 특성에서의 상관관계를 조사하기 위해 구조를 변형시킨 다든지, 치환기의 효과를 조사해서 이들의 물성 향상시키려는 연구가 보고되었다⁶⁾.

현재, 광학분야에서는 유리를 대신한 고분자 재료로 광학플라스틱 소재의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그래서, 본 연구에서는 친핵치환 반응성이 높은 트리아진 고리의 아미노 치환기에 메칠렌사슬을 도입한 트리아진 디티올이 활성화 디할라이드(dihalide)계 방향족 화합물과의 반응에서 유리전이온도(Tg)나 열분해온도를 높이기 위해서 합성한 poly(triazine bissulfide)의 반응조건, 용해성 그리고 열적성질에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 분석

Bis(4-chlorophenyl)sulfone, 염화시아눌, N-diethylamine 그리고 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTMAB), NaOH (70%), CsF, 니트로벤젠 등은 Tokyo Kasei제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 합성한 물질의 구조는 ¹³C-NMR, ¹H-NMR (MABRUKER AC400)과 FT-IR (JASCO FT-IR 7300)을 사용하여 분석하였다. 단량체의 용점은 MEL-TEMP II에 의해 측정했으며, 중합체의 평균분자량은 GPC (gel-permeation chromatography, TOSOH HLC-8120)으로 측정하였다. 중합체의 열적 성질은 SHIMATSU사의 DSC-50의 DSC (differential scanning calorimetry)를 사용하였다. 동적점탄성분석(DMA)와 열중량분석(TGA)은 SEIKO사의 DMA-220 및 TG/TGA-320을 사용했다.

2.2 Bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone(1)의 합성

Bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone 합성은 냉각기가 부착된 둥근 삼구 플라스에 진한질산 150mL를 넣고 진한황산 150mL에 bis(4-chlorophenyl)sulfone 30g을 녹인 용액을 적하깔대기를 통하여 발열온도가 실온 부근까지 될 수 있도록 주의하면서 천천히 가한 후, 90 °C에서 1 h 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 종결 후, 반응혼합물을 실온까지 냉각시키고 증류수 500 mL

에 재빨리 넣어 반응생성물을 침전시켰다. 생성물을 초산으로 재결정한 후, 헥산으로 치환 건조시켜서 침상결정을 얻었다. 원소분석측정[C, 38.3% (38.22%) ; H, 1.4%(1.60%) ; N, 7.4%(7.43%) ; S, 8.5%(8.50%)]의 결과로 측정치와 계산치가 잘 맞음을 알 수 있었다. 그리고 IR스펙트럼의 결과에서는 nitro기의 신축진동이 1350, 1542 cm⁻¹에서 ¹H-NMR (CDCl₃-d₆)의 결과는 δ 7.80(d, CH, J=8.48), 8.07(q, CH, J=6.31), 8.43(d, CH, J=2.21)에서 나타났다.

2.3 6-Dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dichloride (2)의 합성

염화시아눌(18.4g, 0.1mol)과 THF(120ml)를 첨가해서 온도를 0°C로 유지하였다.

N-diethylamine(7.3g, 0.1mol)을 THF(50ml)용액에 천천히 첨가하였다. 2시간동안 반응시킨 후, Na₂CO₃(5.3g, 23mmol)의 수용액(50ml)을 5°C이하로 유지하면서 서서히 가하였다. 첨가 후에 서서히 온도를 올려 실온에서 반응시켰다. 반응혼합물의 유기층을 무수황산나트륨으로 분리하였고 용매를 감압농축 하였더니 무색 고체의 생성물을 얻었다. 수율; 21.6g, 98% 용점; 69.3~73.0°C.

2.4 6-Dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol(3)의 합성

6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dichloride (11.05g, 0.1mol)을 취해서 이것에 DMF(30ml)를 가한 후에 용해시켰다. 물-DMF(50/50 v/v) 혼합용매(70ml)에 NaSH·nH₂O(8.4g, 0.15mol)에 녹인 것을 반응용액에 첨가하였더니 반응용액이 녹색으로 변하였고, 온도가 80°C 정도 되게 가열하였더니 황화수소기체가 발생하였다. 미반응의 NaSH용액이 수 ml가 되어도 반응용액의 녹색은 사라지지 않았다. 이 상태에서 2시간 반응시키고, 80°C에서 2시간 더 반응시켰다. 반응용액을 소량 취하고 여기에 물(10ml)에 넣어, oil상 현탁액, 혹은 부유물이 존재하지 않도록 하였다. 이 용액에 진한 염산을 첨가하였더니 백색 침전이 생성하였다. 시험관으로 반응의 진행상태를 확인하고 반응용액에 물(200ml)를 첨가하였다. 여과한 후에 여액에 3.5%염산(100ml)를 첨가하여 백색 침전을 생성시켰다. 여과한 후, 40°C에서 24시간 건조하였더니 생성물이 얻

어졌다. 수율; 20.1g, 96%, 융점; 142~144°C. Elemental analysis data(calculated; C, H, N, S); 47.7%(48.53), 7.6%(7.53), 20.7%(20.58), 21.8%(23.52). FT-IR(Kbr, cm⁻¹) spectral data; 2956w, 2870w(C-Hst), 1599s, 1532s(C=Nst), 1114s(C=Sst). ¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm) spectral data; 0.91(t, 6H, J=7.306, -CH₃), 1.29(t, 4H, J=7.47, -CH₂), 1.50(t, 4H, J=7.176, -CH₂), 3.56(s, 4H, J=7.54, -CH₂), ¹³C-NMR(DMSO-d₆, ppm) spectral data ; 13.70(CH₂CH₂CH₂CH₂), 19.23(CH₂CH₂CH₂CH₃), 29.25(CH₂CH₂CH₂CH₃), 47.42(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 148.73(C-N), 178.5 (C=S).

2.5 Poly(triazine bissulfide)(4)의 합성

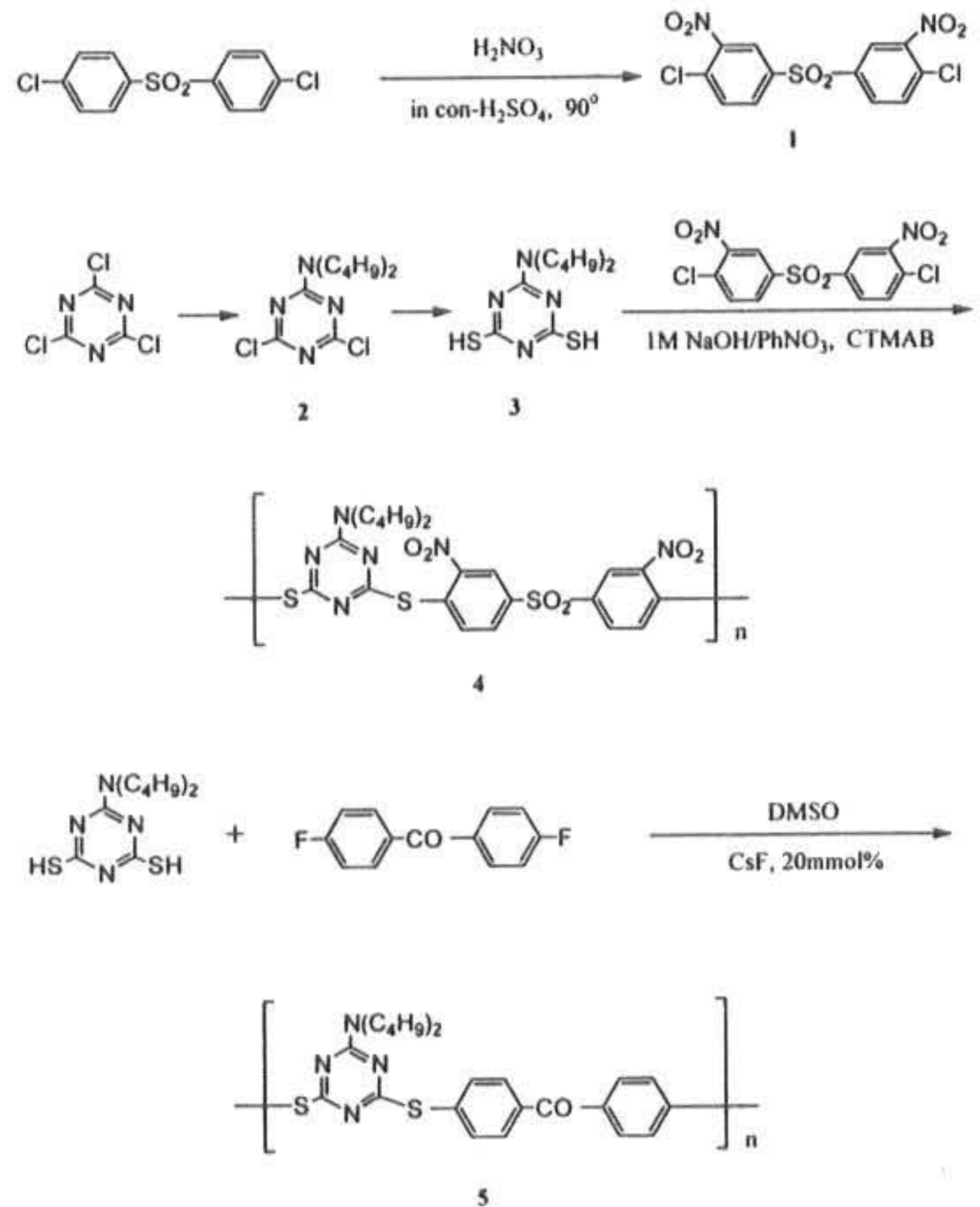
6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol(DB)와 bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone으로부터 PTC를 이용하여 계면중축합 반응으로 합성하였다. 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol(5 mmol, 2.91g)과 1M NaOH수용액(10.2 mL, 10.2 mmol)를 냉각기가 부착된 삼구 둥근플라스크에 넣고 교반 한 후, 이 용액에 CTMAB (2.5 mmol, 0.73g)을 넣어서 반응시켰다.

그리고 bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone (5 mmol, 1.61 g)를 니트로벤젠(10 mL)에 완전히 녹인 용액을 서서히 가한 후, 80°C에서 24h 동안 환류 교반 하였다. 이것을 메탄올 300mL에 침전시켜 여과 건조 후, 침전물을 클로로포름과 메탄올에 의해 재 침전시켜 얻은 생성물을 24h 동안 60°C에서 진공 건조시켰다. 원소분석측정 [C, 47.9%(47.9%); H, 4.3%(4.17%); N, 14.5%(14.58%); S, 16.3%(16.67%)]의 결과로 측정치와 계산치가 잘 맞음을 알 수 있다. 그리고 IR스펙트럼의 결과에서는 니트로기의 신축진동이 1340 및 1477 cm⁻¹에서 ¹H-NMR (CDCl₃-d₆)의 결과는 δ 8.58(s, 2H, CH), 8.09(q, 2H, CH, J=8.34), 7.26(s 2H, CH), 3.21(t, 4H, J=7.54), 1.35(t, 4H, CH₂, J=7.54), 0.94(d, 4H, CH₂, J=7.47), 0.78(t, 6H, CH₃, J=7.31)에서 나타났다.

2.6 Cesium Fluoride (CsF)을 이용한 poly(triazine bissulfide)(5)의 합성

DB와 2,6-difluorobenzophenyl을 합성하기 위해서 질소가스 하에서 CsF(20 mmol, 3.05g)의 수분을 완전히 제거 한 후, 6-dibutylamino-

1,3,5-triazine-2,4-dithiol (5mmol, 1.36g)와 2,6-difluorobenzophenyl (5mmol, 0.61g)의 반응에서 CsF와 DMSO를 첨가하여 100°C에서 24h 동안 반응 시켰다. 반응 후, 얻은 생성물들은 THF 또는 클로로포름으로 재침전 시켜 여과 건조한 것을 용해성 및 열분석 시료로 사용하였다. Poly(triazine bissulfide)를 합성한 과정을 scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. The process of synthesis for poly(triazine bissulfide).

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적반응조건

6-Dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol과 bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone에서의 최적 반응조건에 대하여 검토한 결과 Fig. 1에서 보여 주는 것과 같이 60 °C 이상에서는 반응계가 안정하게 되는 최고 대수점도(Mn)는 0.57 dL/g였다.

그리고 반응온도가 60 °C까지는 촉매와 반응한 유기상으로의 이동이 서서히 쉬워지게 되면서 100 °C이상으로 되면 디할라이드 유도체와 치환 반응이 이루어져서 저분자량의 poly (triazine

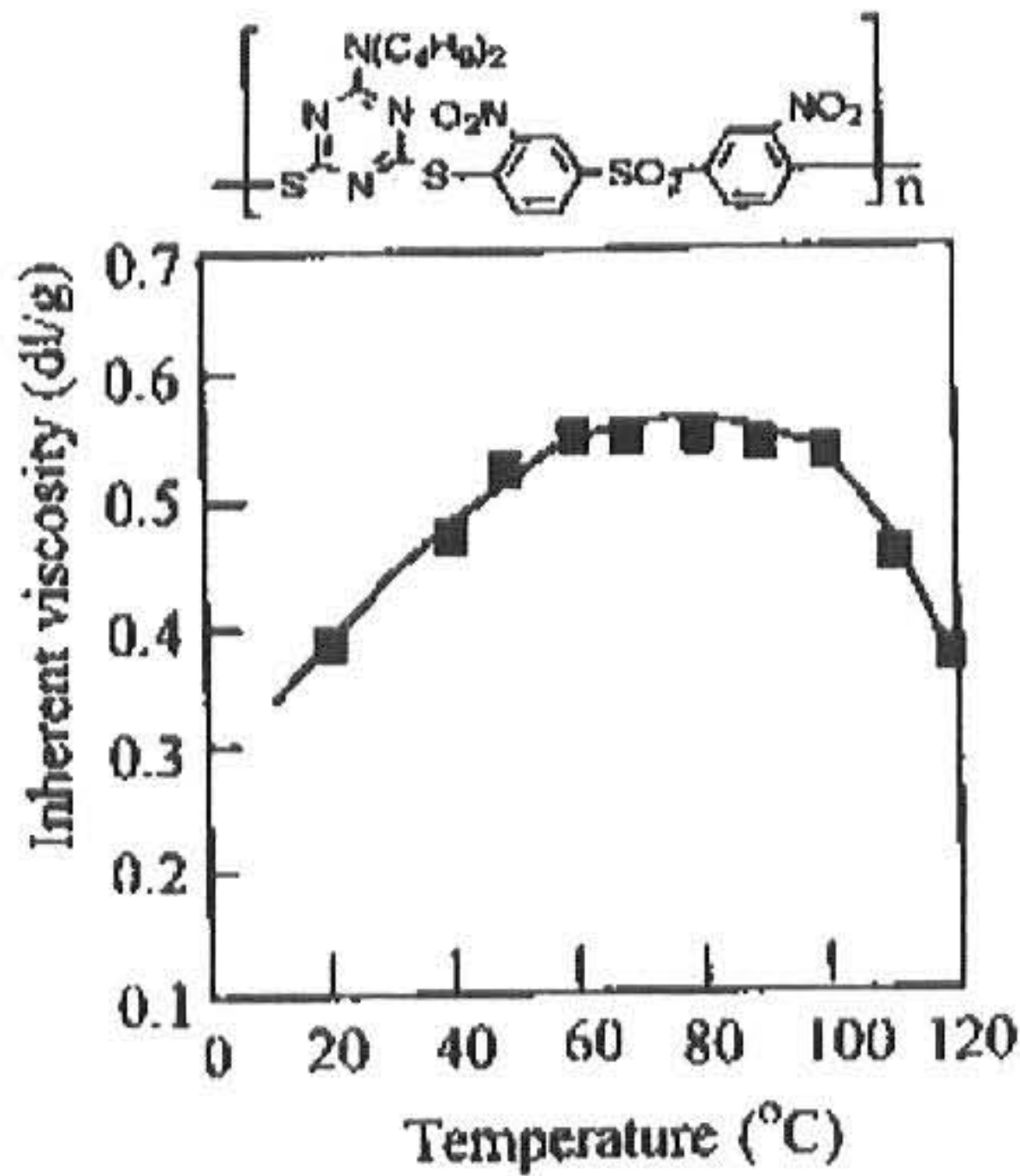


Fig.1. Effect of reaction temperature on inherent viscosity in the polycondensation of 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol with bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone in the presence of CTMAB (60mol%) in nitrobenzene and 1M aqueous sodium hydroxide solution for 24h.

bissulfide)의 용해성이 나쁜 것으로부터 고분자량에 성장하기 전에 반응 용액에서 침전해 버린다. 따라서 60 °C이상의 온도에서는 대수점도가 저하하는 것으로 생각이 된다. 한편 촉매량에 의한 반응계에서는 0.9mol% 이상에서 0.57 dL/g를 나타내는 것이 최적조건임을 알 수 있었다. 지금까지 합성한 poly(triazine bissulfide)의 촉매량은 0.2mol%에서 0.5mol%이었으나, 본 연구에서의 0.9mol%는 비교적 대량이 투입되었다. 이것은 촉매와 치환한 트리아진 화합물이 유기상의 방향족 디할라이드 유도체와의 치환반응이 화학적으로 반응하기 어렵기 때문이라고 생각되어진다. 그리고 촉매량 0.9mol%까지는 빠르게 대수점도가 증가한 것은 디할라이드 화합물의 벤젠고리가 미셀(micelle)을 형성함으로써 인해 그 미셀수에 의해 대수점도가 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한 약 0.9mol% 이상에서는 미셀이 최적으로 형성하기 때문에 반응이 안정하게 되는 것을 생각된다(Fig. 2).

CsF와 대칭성이 좋은 디할라이드와의 반응에서는 상간이동촉매를 이용한 계면중축합 반응이 전혀 생성물을 만들지 못했다. 그 이유는 반응에 CsF를 염기로서 사용했기 때문이다.

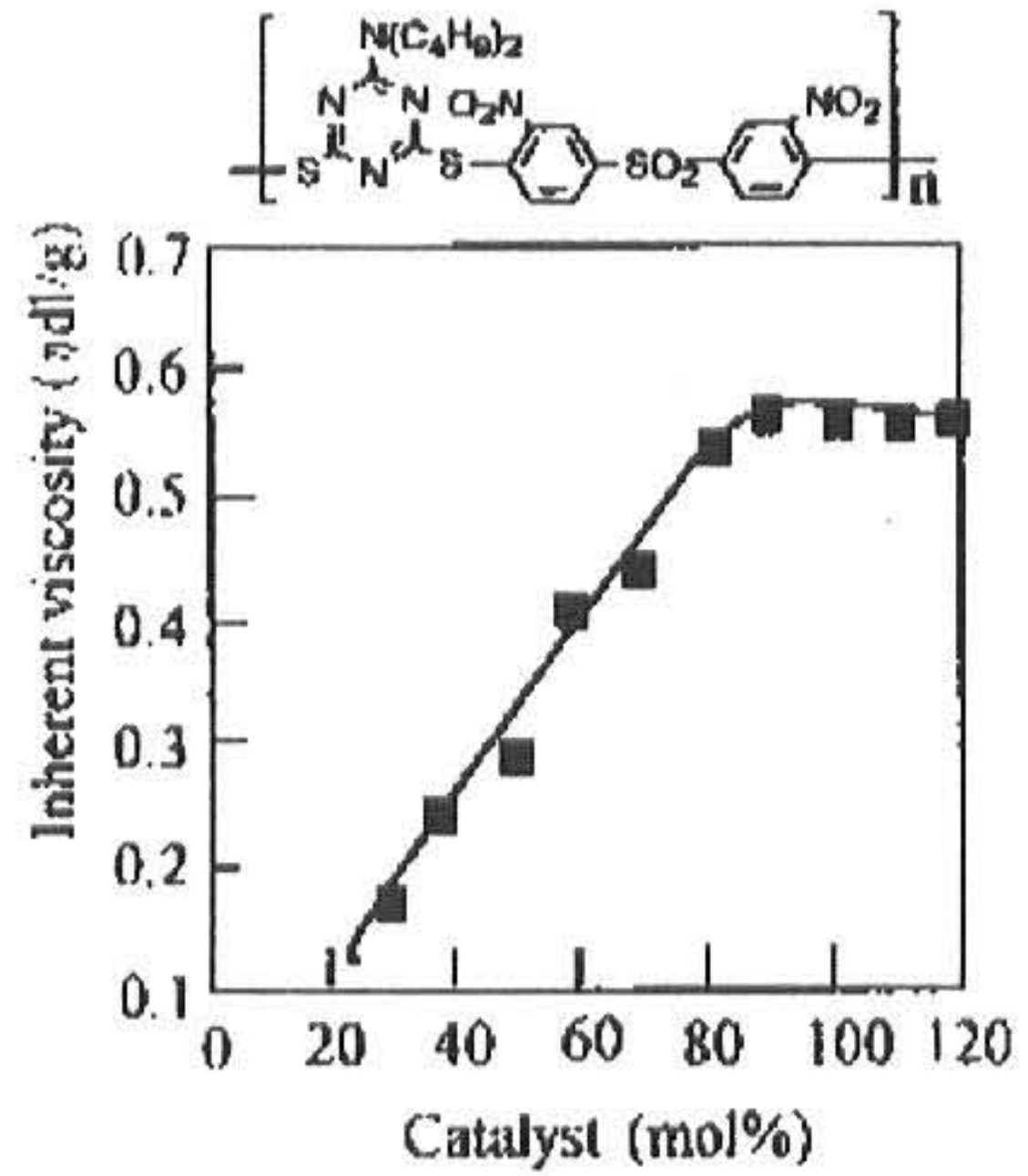


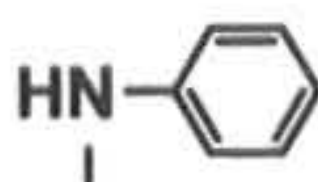
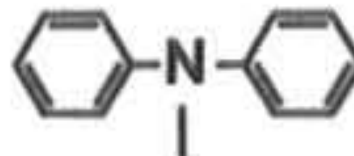
Fig.2. Effect of reaction temperature on inherent viscosity in the polycondensation of 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol with bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone in the presence of CTMAB(60mol%) in nitrobenzene and 1M aqueous sodium hydroxide sodium for 24h.

Mori⁶⁾ 등이 6-anilino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol과 bis(4-chlorophenyl)sulfone으로부터 CsF법으로 합성한 poly(triazine bissulfide) 화합물에서 최적반응온도를 생성물의 중량에 의해 검토한 결과를 보면, 실온에 가까운 30 °C에서 반응한 반응물이 정량에 가까운 결과로 얻어졌다. 또 반응온도 20 °C에서는 반응성이 낮은 것으로 인해 약 70%의 수율을 갖는 옅은 황색분말이 얻어졌지만, 온도가 실온부근에서는 서서히 반응성이 높아지게 되어, 그 수율도 함께 증가하는 것을 보여주었다.

3.2. 반응결과와 용해성

6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol과 bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone으로부터 CTMAB를 이용하여 계면중축합에 의한 poly(triazine bissulfide)의 합성한 생성물의 수율은 91~98% 였으며, 대수점도는 캐스트필름을 만드는데 가능한 분자량은 아니었다. Mori⁷⁾ 등이 보여준 방향족에서의 poly(triazine bissulfide)는 GPC의 전개용매인 THF에서 잘 녹지 않기 때문에 대수점도나 평균분자량(Mw)의 측정이 될 수 없어서 비교가 되지 못했다(Table 1).

Table 1. Synthesis of Poly(triazine bis-sulfide)s from 6-Substituted Amino 1,3,5-triazine-2,4-dithiol and Bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone^{a)}

Monomer		Polymer				
R	Yield (%)	$\eta_{inh}(dL/g)^b$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	\bar{M}_n / \bar{M}_w	
-N(C ₄ H ₉) ₂	95	0.50	1.38	2.78	2.0	
	97	-	-	-	-	
	98	-	-	-	-	

a) Polymerization was carried out with 5.0 mol of each monomer and 1.5~3 mmol(30-60 mol%) of CTMAB in nitrobenzene and 10.2 mL of 1M aqueous sodium hydroxide at room temperature for 24 h.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in THF at 30 °C.

이와 같이 합성한 poly(triazine bissulfide)가 저분자량의 폴리머로 얻게 된 것은 반응 용매, 즉 니트로벤젠 용액에 침전하기 때문에 고분자량으로 되지 않는 원인이라고 생각된다. 그리고 CsF을 이용하여 중합한 poly(triazine bissulfide)는 유기용매에서 팽윤하거나 또는 녹지 않기 때문에 분자량을 측정할 수 없었다.

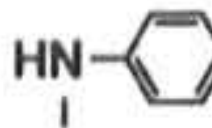
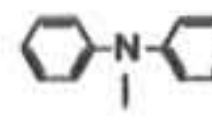

이들의 poly(triazine bissulfide)정제는 70 °C에서 THF 용매로 여러 번 반복해서 세척한 후 분석시료로 사용했다. 그 결과를 Table 2에 Mori⁷⁾ 등이 나타낸 것과 비교하였다.

3.3. 열적 성질

CTMAB를 이용한 계면으로부터 중축합 반응은 6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol 과 bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone으로부터 poly(triazine bissulfide)를 얻었다. 생성물의 유리전이온도는 130 °C에서부터 150 °C였다.

그리고 10% 중량감소온도에서 열적 성질을 조사한 결과 460 °C에서부터 490 °C까지였으며 Table 3에서 처럼 Mori⁷⁾ 등의 triazine 고리의

Table 2. Solubility of Poly(triazine bissulfide)s from 6-Substituted Amino 1,3,5-triazine-2,4-dithiol and Dihalide compounds^{a)}

Polymer	R ₂	Solvent								
		SP	DMAc 10.4	Sulfolane 6.8	Bz 9.2	Tol 8.8	NMP 13.5	DMSO 6.9	BzCl 7.4	CHCl ₃ 9.2
-N(C ₄ H ₉) ₂	I	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	7.8	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	II	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	7.3	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	III	-	-	-	-	+	+	+	+	+
HN- 	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	III	-	-	-	-	+	+	+	+	+
HN- 	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	4.5	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	III	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N- 	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	II	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	III	-	-	-	-	+	+	+	+	+
4.6	-	-	-	-	+	+	+	+	+	

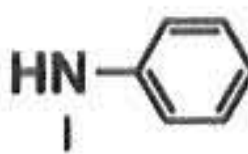
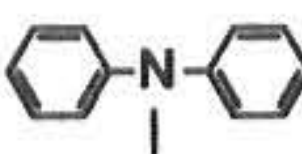
a) Measure at room temperature, ++:soluble, +:swelling, -:insoluble

아릴리노 치환기에 의한 10% 중량감소온도(T_{d10})는 큰 차이로 변화하는 것을 알았다.

Table 4에서 Mori⁷⁾등이 나타낸 것들과 비교해보면 트리아진 고리의 아릴리노 치환기에 의해 큰 차이를 보였다.

아릴리노기에 의한 poly(triazine bissulfide)는 유리전이온도가 212 °C로 10% 분해온도에서 520 °C를 나타냈다. 이는 poly(triazine bissulfide)유도체의 사슬에 알칸의 메틸렌 사슬을 도입하는 경우가 아릴리노기를 도입한 poly(triazine bissulfide)에서 열분해온도가 약 120 °C로 증가되는 것으로 보아 내열성에서는 우수하지 못함을 알 수 있었다.

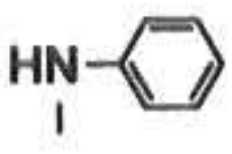
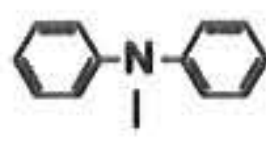
Table 3. Thermal Properties of Poly(triazine bissulfide)s

Polymer	T _g (°C) ^{a)}		Td ₁₀ (°C) ^{b)}	
	1st	2nd	Air	N ₂
-N(C ₄ H ₉) ₂	130	130	450	460
	158	156	480	490
	147	155	460	470

a) Glass transition temperature, determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min

b) 10% weight loss temperature, determined by Td at a heating rate of 10 °C/min

Table 4. Thermal Properties of Poly(triazine bissulfide)s

Polymer		T _g (°C) ^{a)}		Td ₁₀ (°C) ^{b)}	
R ₁	R ₂	1st	2nd	Air	N ₂
	I	156	155	460	470
-N(C ₄ H ₉) ₂	II	160	167	480	490
	III	125	119	430	455
	I	181	159	490	500
	II	243	212	520	530
	III	131	128	450	470
	I	152	136	500	544
	II	150	132	530	540
	III	150	135	423	482

a) Glass transition temperature, determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min.

b) 10% weight loss temperature, determined by Td at a heating rate of 10 °C/min.

4. 결론

6-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol과 bis(4-chloro-3-nitrophenyl)sulfone으로부터 합성한 poly(triazine bissulfide)의 최적 반응조건에 대해서 검토한 결과, 반응온도가 60 °C 이상에서 반응계는 안정한 최고 대수점도 0.57 dL/g을 나타냈다. 광학특성과 기계적, 열적 성질을 밝히는 목적에는 기대를 미치지 못했다. 트리아진고리 화합물에 기능성 화합물을 도입하여 기능성고분자 재료화합물을 앞으로는 얼마든지 여러가지의 기능성화합물을 도입해서 합성을

할 수 있다는 가능성을 알았다.

감사

본 연구는 상주대학교의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) H. Dislich, New Routes to Multicomponent Oxide Glasses, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **18**, pp49 (1979)
- 2) S. S. Hardaker, S. Moghazy, C. Y. Cha, R. T. Samuels, Quantitative Characterization of Optical Anisotropy in High Refractive Index Films, *J. Polym. Sci., Part B; Polym. Phys.*, **31**, pp1951 (1993)
- 3) H. U. Simmrock, A. Mathy, L. Domingues, H. W. Meyer, Polymers with a High Refractive Index and Low Optical Dispersion, *Adv. Mater*, **8**, pp294 (1989)
- 4) B. Wang, G. L. Wilkes, Structural Features of Sol-Gel Derived Hybrid Ceramer Materials by Small Angle x-Ray Scattering, *Polym. Prepr(Am. Chem. Soc. Div. Polm. Chem.)* **32**(3), pp521 (1991)
- 5) Y. Imai, M. Ueda, Synthesis and Polymerization of Methyl Fluoroacrylate, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1**, pp681 (1980)
- 6) K. Mori, Scanning Electrode Quartz Crystal Analysis Application to Metal Coatings, *Langmuir*, **11**(5), pp1431 (1995)
- 7) K. Mori, Scanning Electrode Quartz Crystal Analysis Back Scanning Mode and Application to Electrochemical Measurements, *Polymer J.*, **27**(10), 1058 (1995)
- 8) J. J. Kim, Y. Oisni, H. Hirahara and K. Mori, Preparation of Poly(6-substituted 1, 3, 5-triazine-2,4-dithiooxylylene)s and Their Properties, *Kobunshi Ronbunshu*, **56**(3), pp159 (1999)
- 9) 平成 5~7年度 科學技術廳, 委託調査 研究報告書, トリアジンチオールのスーパ-ファイン化に関する 総合的研究, 岩手縣 岩手協同組合, (1996)

(2003년 4월 9일 접수, 2003년 8월 20일 채택)