“スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体”
成形品の変色現象とその変色メカニズム解析畠山 潤^{*1}・藤村 弘樹^{*1}・光橋 義陽^{*1}・大武 義人^{*2}・古川 睦久^{*3}Discoloration Mechanism of Thermoplastic Elastomer
“Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer” Products

Jun HATAKEYAMA ^{*1}, Hiroki FUJIMURA ^{*1}, Yoshiharu MITSUHASHI ^{*1}, Yoshito OHTAKE ^{*2}, Mutsuhisa FURUKAWA ^{*3} (^{*1}Panwashlet Co., Ltd., Material Reseach Sec., 1-1-1, Maigaoka, Kokuraminami-ku, Kitakyusyu 802-0823, Japan, ^{*2}Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan, ^{*3}Department of Materials Science, Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan)

Discoloration mechanism of styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) containing phenolic antioxidants by human excrement and urine was studied. The phenolic antioxidants react with SBS to give bright pink, discolored products. They were analyzed by color-difference measurement, FT-IR, TOF-SIMS, and ESR. Products of high activation state were formed on the discolored surface by reaction of the phenolic antioxidant with nitrogen compounds and metallic elements that were metabolized from a human body. The colored substance is a 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-stilbenequinone derivative. This discoloration is disappeared by the addition of the phosphoric antioxidant to SBS products.

(Received on December 27, 2004)

(Accepted on September 16, 2005)

Key Words : Thermoplastic elastomer, Styrene-butadiene-styrene block copolymer, Phenolic antioxidant, Elucidation of discoloration mechanism, 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-stilbenequinone, TOF-SIMS, ESR

1. 緒

言

ポリマーの変色は、その変色部分が極々わずかであり、また、熱可塑性エラストマーでは、特に生産・加工工程で核剤・老化防止剤・分散剤・抗菌剤・充てん剤・顔料成分など多種の添加剤がそれぞれ微量投入されているため、その変色機構と原因物質の特定は極めて困難である。

たとえば、白色生地の場合1gあたりに数 μ gの黄変物質が存在すれば、黄変を視覚で感知できる。しかし、変色が表層のみの存在のため変色試料からの黄変物質の抽出は困難であり、抽出可能であっても前処理段階の途上で容易に分解してしまい、退色するなどの報告がある¹⁾。また、変色の原因についても、Smeltz²⁾やYachigo³⁾らの添加剤BHT(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol)に起因する黄変現象、更にはHolzen⁴⁾らの酸化チタンによる黄変につ

いての研究があるものの、他の劣化現象の研究と比較すると、解析の難しさから極めて少ない。特に熱可塑性エラストマーについては、使用の歴史が他のポリマーに比べ浅いことや、加硫ゴム成形品同様、黒やグレーなど変色が目立たない色が多用されているためか、変色の原因解明の研究は皆無に近い。

これらの変色原因は、微量添加されている老化防止剤等によるポリマー内部の因子によるものと、光、熱、水分、洗剤・薬品などの外部因子によるもの、また内部因子と外部因子が複雑に相乗する場合がある等多岐にわたる。はん用成形品では、人体に直接接触する機会も多く、人体との接触および種々の使用環境条件が重なり、短期間で変色が生ずることがある。

我々は、熱可塑性エラストマーの変色原因について、極々微量である供試料で、抽出・濃縮が困難な変色部試料を直接、機器分析で変色メカニズムを解析することにより、人体より代謝される微量物質と熱可塑性エラストマーの変色との関係について考察した。

^{*1}(株)パンウォッシュレット研究部(〒802-0823 北九州市小倉南区舞ヶ丘1-1-1)

^{*2}財団法人化学物質評価研究機構高分子技術センター(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600)

^{*3}長崎大学大学院生産科学研究科物質科学専攻(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

2. 実 験

2.1 供試料

使用期間1ヶ月で、人間の分泌物(便, 尿など)の付着した部分のみの狭い範囲で表面がピンク色に変色したスチレン系エラストマー(スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体)成形品と、同成形品の未使用品を供試料とした。変色品は、汚れ付着部と未付着部があり、付着物を除去した部分が、その覆われた形状にピンク色に変色している。

変色を生じた供試料のスチレン系エラストマーは、メルトフローレイト0.18g/min(190℃, 21.2N), 比重1.00の8.0wt%の炭酸カルシウムを充てん剤として添加しているスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の複合材料で、200℃にて射出成形した白色を呈した成形品である。また、スチレン系エラストマー成形品には、抗菌剤は添加されておらず、Figure 1に示す、2種類のフェノール系老化防止剤(A, B)が、A: 0.1wt%, B: 0.05wt%含まれている(Table 1)。

2.2 分析方法

分析はいずれも同一試料での変色部と非変色部および未使用品の比較分析を中心に行った。

Figure 1 Structures of phenolic antioxidants used.

Table 1 Composition of used sample

Composition	Control	Non-discolored product	Discolored product
	Unused product as toilet seat	Used product as toilet seat	
Styrene-butadiene-styrene block copolymer		91.85wt%	
Phenolic antioxidant A		0.10wt%	
Phenolic antioxidant B		0.05wt%	
CaCO ₃		8.00wt%	

色差は、ミノルタ(株)製分光測色計CM-3700dを用いて、 L , a , b を測定し色差 ΔE を求めた。 L はHunterによる Lab 均等色空間における明度指数, a , b はHunterによる Lab 均等色空間における知覚色度指数を示す。また、色差 ΔE は、次式で算出される。

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

$$\Delta L = L_2 - L_1$$

$$\Delta a = a_2 - a_1$$

$$\Delta b = b_2 - b_1$$

ここで、 L_1 , a_1 , b_1 は初期の L , a , b 値, L_2 , a_2 , b_2 は、処理後の L , a , b 値である⁵⁾。

変色部試料の元素分析を、XPS(SSI社製SSX-100型X線光電子分光装置, X線源: 単色化Al K α (150W))を用いて行った。変色部と非変色部(正常部)それぞれの元素組成、微量有機成分の有意差を調べた。結合エネルギーを以下のように補正して算出した。

$$h\nu = E_b + E_k \quad (1)$$

$h\nu$: 光のエネルギー

E_b : 結合エネルギー値(ピーク位置)

E_k : 運動エネルギー

絶縁物では試料が帯電するので、中和するために電子照射する。その結果、試料表面の電荷の状態が変化し、その影響を受けて式(1)における光電子の運動エネルギー(E_k)が変動し、運動エネルギーの変動分のズレ(ΔE_c)が生じる。さらに、装置のセッティングの変動によるズレ(ΔE_i)を加味せねばならない。すなわち、両者を合わせたもの

$\Delta E_k = \Delta E_c + \Delta E_i$ が、実際に観測される補正值 ΔE_k となる。

炭化水素における炭素C(1s)の結合エネルギー値には、理論値である285.0eVを用いた。理論値285.0eVと炭化水素のC(1s)の結合エネルギーの実測値との差 ΔE_k を求めて補正值とした。

変色部表面の反射スペクトルを顕微-フーリエ変換赤外分光計(バイオ・ラッドラボラトリーズ社製FTS-6000, UMA-500)を用い、顕微FT-IR-ATR法により測定した。

抽出物の正・負の2次イオン質量スペクトルをTOF-SIMS(飛行時間型2次イオン質量分析装置ULVAC-PHI社製TRIFT-II)を用い、1次イオン: $^{69}\text{Ga}^+$ (加速電子15kV), 測定領域100 μm 角として測定した。

遊離ラジカル量をESR(電子スピン共鳴: 日本電子製JES FA-200)を用い、試験温度20℃, 試料量100mgで測定した。

3. 結 果 と 考 察

3.1 供試料の変色事象と外観観察

スチレン系エラストマー成形品のピンク色への変色は使用期間1か月~1年で、人間の分泌物(便や尿など)が付着

Table 2 Color difference of discolored products

Sample		Control	Non-discolored product	Discolored product
Chromaticity	<i>L</i>	85.3	83.8	82.7
	<i>a</i>	- 0.4	- 0.6	- 1.6
	<i>b</i>	0.8	1.9	8.2
Color difference with control	ΔL	-	- 1.5	- 2.7
	Δa	-	- 0.2	- 1.2
	Δb	-	1.2	7.4
	ΔE	-	1.9	8.0
	ΔL	-	-	- 1.1
Color difference with non-discolored product	Δa	-	-	1.0
	Δb	-	-	- 6.3
	ΔE	-	-	6.5

する便座裏面に発生した。この付着物を完全に除去し、きれいな布地で丁寧にふき込んでも付着跡の覆われたままの形状で、付着跡のみがあざやかに変色した。また、マイクロスコープによる変色部断面の観察により、変色は表面層のみに限定され、内部に浸透したものでないことが確認された。

この変色状態を、色差計で測定した色差をTable 2に示す。変色部は、未変色部と比べて色差 ΔE で6.5の有意差を示した。

3.2 エラストマー変色部の成分分析

変色部、非変色部試料、および未使用品のXPS分析を行った。各試料から検出された元素のピークから算出した組成分析をTable 3に示す。変色部は、非変色部および未使用品と比較し、酸素、窒素、ナトリウム、塩素が高い濃度で検出され、さらに、イオウ、リン、カリウム、カルシウムが検出された。とくに窒素が高濃度で検出されたことから、汚れは窒素を主体に構成されているといえる。そこで、炭素C(1s)、窒素N(1s)について得られたそれぞれのピークについてピーク分離し、検出された炭素、窒素の分子結合状態の推定を試みた結果をTable 4に示す。炭素の結合状態において、変色部試料には炭素と水素および酸素の結合に加え、炭素と窒素の結合が見られるのが特徴である。窒素の結合状態において、いずれの試料においてもアミド結合に帰属される結合状態がみられたが、変色部、非変色部試料には、未使用品では検出されないアンモニアイオンが見られた。以上のことより、変色を引き起こしている成分は窒素を含有し、それらはおもに基材ポリマーに結合していると考えられる。

分析終了後の試料を目視観察すると、X線照射された変色部の色がきれいに消滅していた。この理由として、X線照射にて発生する微小なエネルギーにより、変色の原因となる成分が分解消滅したためと思われ、変色は非常に不安定な化合物によって生じ

Table 3 Composition analyses of control and used products by XPS analysis

Sample		Control	Non-discolored product	Discolored product
Detected atom (atom %)	C	92.4	96.1	61.8
	N	0.2	0.6	8.8
	O	4.8	2.4	21.0
	Na	-	-	2.2
	Si	2.3	0.9	-
	P	-	-	0.9
	S	-	-	0.9
	Cl	-	-	3.3
	K	-	-	0.6
	Ca	-	-	0.5
	Zn	0.3	-	-

ていると推察される。

3.3 ESR, 顕微FT-IR-ATR, 可視/紫外によるエラストマー変色部の分析

ESR(電子スピン共鳴)測定から得たラジカル発生量をTable 5に示す。測定結果は変色部が非変色部や未使用品に比べかなり高い活性化状態であることを示唆している。

顕微FT-IR-ATR法で測定した変色部と非変色部試料のFT-IRスペクトルをFigure 2に示す。非変色部には、 1750cm^{-1} と 1149cm^{-1} にエステルのC=O伸縮振動とC-O伸縮振動がそれぞれ観測されるが、変色部ではこれらの吸収が消滅あるいは減少している。これらのエステルの吸

Table 4 XPS analyses of control and used products

(a) C(1s) Binding energies of control and used products

Sample	Measured binding energy (eV)	Corrected value *	Corrected binding energy (eV)	Chemical bond
Control	275.31	9.69	(285.00)	$\underline{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_x)$
	276.45		286.14	$-\underline{\text{C}}\text{OH}, -\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}-, -\text{C}(=\text{O})\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}-$
	278.95		288.64	$-\underline{\text{C}}(=\text{O})\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}-, -\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{OH}$
Non-discolored product	274.83	10.17	(285.00)	$\underline{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_x)$
	275.99		286.16	$-\underline{\text{C}}\text{OH}, -\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}-, -\text{C}(=\text{O})\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}-$
	278.52		288.69	$-\underline{\text{C}}(=\text{O})\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}-, -\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{OH}$
Discolored product	275.02	9.98	(285.00)	$\underline{\text{C}}\text{C}(\text{CH}_x)$
	276.30		286.28	$-\underline{\text{C}}\text{OH}, -\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}-, -\text{C}(=\text{O})\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}-, -\text{C}(=\text{O})\text{NHC}-$
	278.61		288.59	$-\underline{\text{C}}(=\text{O})\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}-, -\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{OH}, -\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{NHC}-, -\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{NH}_2$

(b) N(1s) Binding energies of control and used products

Sample	Observed binding energy (eV)	Corrected value *	Corrected binding energy (eV)	Chemical bond
Control	390.07	9.69	399.76	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHC}-, -\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
	389.70		399.87	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHC}-, -\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
Non-Discolored product	391.85	10.17	402.02	$-\text{NH}_3^+, -\text{NR}_3^+, -\text{NH}_4^+$
Discolored product	389.89	9.98	399.87	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHC}-, -\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$
	392.08		402.06	$-\text{NH}_3^+, -\text{NR}_3^+, -\text{NH}_4^+$

※ (Corrected value)

= (C(1s) theoretical binding energy : 285.00 eV) - (C(1s) observed binding energy)

Table 5 ESR analyses of used products

Sample	g-value	Relative intensity of free radical	Relative ratio (with control)
Discolored product	2.0120	355	2.2
	1.9973	381	2.4
Non-discolored product	2.0120	261	1.6
	1.9973	266	1.7
Control	2.0120	163	1.0
	1.9973	156	1.0

Figure 2 FI-IR spectra of the discolored product (a) and the non-discolored product (b).

収は添加剤による化合物に基づくもので、変色部はエステル化合物が酸化あるいは分解等により、変色化合物を生成したものと考えられる。

3.4 TOF-SIMSによるエラストマー変色部の分析

変色部および非変色部試料の試料表面を測定面とし、正2次イオン質量スペクトル、負2次イオン質量スペクトルを測定した。Figure 3, Figure 4にイオン質量スペクトルを、Table 6に検出された主な正・負2次イオン強度および相対強度を示す。その結果、変色部および非変色部のいずれのスペクトルも、エラストマー由来の炭化水素系イオン($C_mH_n^+$, $C_mH_n^-$)が支配的であった。

しかし、非変色部からは変色部と比べてフェノール系老化防止剤Aに由来するイオン, $C_{15}H_{23}O^+$ (m/z 219), $C_{16}H_{23}O^-$ (m/z 231), 正イオン m/z 731, 787, 844, 900等

Table 6 Detected characteristic positive and negative secondary ionic intensities and relative intensities¹⁾ ($C_2H_3^+$ ratio, CH ratio)

Sample	Ionic intensity		Relative intensity	
	Discolored Product	Non-discolored product	Discolored Product	Non-discolored product
$C_{15}H_{23}O^+$ (m/z 219)	1372	6688	3.9×10^{-2}	0.20
$C_{16}H_{23}O^-$ (m/z 231)	130	345	5.1×10^{-4}	1.3×10^{-3}
$C_{35}H_{61}O_3^-$ (m/z 529)	31	33	1.2×10^{-4}	1.2×10^{-4}

¹⁾ Relative intensity for positive ion was defined as the ratio of intensity of $C_{15}H_{23}O^+$ to ion intensity of $C_2H_3^+$.

Relative intensity for negative ion was defined as the ratio of intensity of $C_{16}H_{23}O^-$ or $C_{35}H_{61}O_3^-$ to ion intensity of CH^- .

が強く検出された。すなわち、フェノール系老化防止剤が変色部よりも非変色部の方で強く検出されたことから、これが変色劣化に反応消費されている可能性が考えられる。

Figure 3 Secondary ion mass spectra of the discolored product (a) and the non-discolored product (b). (positive ion)

Figure 4 Secondary ion mass spectra of the discolored product (a) and the non-discolored product (b). (negative ion)

更に、非変色部と比べて変色部からは、脂肪酸アミンあるいはアルキルアンモニウムに由来する ($C_{36}H_{80}N^+$ (m/z 551) 等), アルキルスルホン酸あるいはアルキル硫酸成分 ($C_8H_{17}SO_3^-$ (m/z 193), $C_{18}H_{37}SO_4^-$ (m/z 349) 等) や脂肪酸成分 $C_{16}H_{31}O_2^-$ (m/z 255) 等が強く検出された。これらの一部は、フェノール系老化防止剤を濃縮し、生成されたラジカルの活性化度を促進する可能性がある⁴⁾。

また、変色部および非変色部の双方から種類の異なるフェノール系老化防止剤 **B** に由来する $C_{35}H_{61}O_3^-$ (m/z 529) も認められたが、変色部および非変色部双方におけるイオン強度に有意差は認められなかった。

3.5 変色メカニズムの検討

3.2で上述したように、スチレン系エラストマー成形品には、Figure 1に示す2種類のフェノール系老化防止剤が含まれている。TOF-SIMSの測定結果とこれらの添加した防止剤の構造から考えると、変色部で検出ピーク強度が弱くなった成分はフェノール系老化防止剤 **A**, **B** 双方であるが、 $C_{15}H_{23}O^+$ (m/z 219), $C_{16}H_{23}O^-$ (m/z 231) だけでなく、**A** 由来の正イオン m/z 731, 787, 844, 900 においても有意差が認められたことや、**B** に由来する $C_{35}H_{61}O_3^-$ (m/z 529) において、変色部および非変色部双方におけるイオン強度に有意差は認められなかったことから、**A** が変色に特に効いていると考えられる。

一般に、フェノール系老化防止剤は、アミン系老化防止剤よりも耐変色性は改善されているが、 NO_x のガスに暴露された場合などにフェノール系老化防止剤自身が有色物

に変化し、ポリマー全体を変色させることがある。フェノール系老化防止剤の代表であるBHTは外的要因の影響でTBSQ (3,3', 5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-stilbenequinone) を形成し、ピンクに変色すると推察されている^{2, 6)}。

これらのことを考慮すると、変色のメカニズムは、人間の分泌物(便や尿)および水分からなる汚れ物質が、便座裏面のスチレン系エラストマー成形品表面に付着した結果、Figure 5に示す劣化機構で変色したものと推察される⁷⁾。

まず、成形品表面で形成されたアミンは、徐々にフェノール系老化防止剤の酸化等により形成されたポリマーヒドロペルオキシドROOHをScheme 1に示すように分解する⁸⁾。また、Scheme 2に示す金属元素によるポリマーヒドロペルオキシドROOHの分解もラジカル生成を加速させていると推察できる。更に、Scheme 2に示すポリマーの分解におけるレドックス反応にしたがってラジカル生成を促進し、高活性化状態を形成する⁹⁾。一方、汚れ付着部の成分とスチレン系エラストマー表面との間では、大気に触れている部分よりも、はるかに金属元素や人体由来の脂肪酸類などが高濃縮された状態にあり、便座機能による表面温度約30~38℃の場合も高活性化状態を促進させている。これらの反応で、 $NO\cdot$ および $RO\cdot$ のラジカルが生成され、フェノール系老化防止剤との反応が、汚れ付着部のみに生じ、Scheme 3に示す反応へと進む。これは、フェノール水酸基またはそのパラ位のメチレンから水素が引き抜かれキノンメチド型化合物が生成し、更に有色物であるTBSQ構造を生成して有色物となり全体に変色に至ったと推察できる。

3.6 変色メカニズムの検証

スチレン系エラストマーに対し、新たにFigure 6に示すリン系老化防止剤 **C** を0.5wt%添加して耐変色性について検証した。試料は、Table 1に示す成形品“Control”とこれに **C** を新たに添加した成形品を用いた。評価は、人体分泌物(尿)が直接触れる部位に同時に設置し、毎日定時に目視観察して差異を確認した。Table 7にその配合と変色結果を示した。その結果、同一環境下で **C** を含まない試料は12日であざやかな変色がみられ、**C** を使用した方は90日でも変色が認められなかった。色相改良効果は、推定したFigure 7に示すような変色防止機構でTBSQ誘導体の生成比率や反応速度を改善し²⁾、すみやかに抑制する効果を目的としたものであるが、今回の評価結果の事実から、

Figure 5 Discoloration mechanism of phenolic antioxidant by ammonium ion and metallic ion.

Figure 6 Structure of phosphoric antioxidant.

Figure 7 Effect of phosphoric antioxidant on the improvement of discoloration²⁾.

Table 7 Effect of phosphoric antioxidant on the discoloration of product

Sample	Time required until discoloration
Control	12 days
Product contained 0.5 wt% of phosphoric antioxidant	No discoloration in 90 days

リン系老化防止剤 **C** の添加で、主な生成物が TBSQ 誘導体から無色生成物へと変化するという変色メカニズム機構解析の裏付けとなった。

4. 結 言

スチレン系エラストマー成形品に含まれるフェノール系老化防止剤と、人体から代謝される便や尿などの成分、窒素化合物や金属元素類は、これらが付着した内部で高活性

化状態を形成し、短期間で反応し、有色物である TBSQ 構造を生成することが判明した。これらは、ピンク色となって発色し、また、高活性化状態の部位に限定されることから部分的に変色する。なお、リン系老化防止剤の投入による色相改良は、TBSQ 誘導体の生成比率や反応速度を抑え、主な生成物が有色の TBSQ 誘導体から無色生成物へと変化して改善されるが、本実験では無変色化を再現し、その抑制効果が認められた。

References

- 1) Kitagawa, M., Toray Research Center: *THE TRC NEWS*, No.85, 36 (2003)
- 2) Smeltz, K. C.: *Textile Chemist Colorist.*, **15**, 52 (1983)
- 3) Yachigo, S.: *Polym. Degrad. Stab.*, **22**, 63 (1988)
- 4) Holzen, D. A.: *Tosou to Toryou.*, No.420, 69 (1987)
- 5) Hunter, R. S.: *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 661 (1943)
- 6) Ohkatsu, Y.: "Research and Environmental Measure of Polymer Additives", C. M. C., Tokyo, p.48-49 (2003)
- 7) Fujimura, H., Hatakeyama, J., Ohtake, Y.: 7th Conference of Polymer Analysis, 123 (2002)
- 8) "Formulation and Selection Methods of Additives for Controlling and Discoloring Mechanism of Polymers", Information Technical Association Ed., No.1, p.67, p.85-89, p.95 (2002)
- 9) Minakawa, G.: *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **31**, 420 (1973)

日本語表記参考文献

- 1) 北川雅士，東レリサーチセンター：THE TRC NEWS, No.85, 36, (2003)
- 4) D.A.ホルツェン：塗装と塗料 No.420, 69 (1987)
- 6) 大勝靖一：ポリマー添加剤の研究と環境測定，シーエムシー，東京，p.48-49 (2003)
- 7) 藤村弘樹，畠山潤，大武義人：日本分析化学会高分子研究懇談会，第7回高分子分析討論会要旨集，123 (2002)
- 8) 高分子材料の変色発生機構と抑制のための添加剤選択・配合設計，技術情報協会編，No.1 p.67, p.85-89, p.95 (2002)
- 9) 皆川源信：有機合成化学協会誌，**31**，420 (1973)

*

*

*

*

*