のクロルスルホン酸を作用させて得たスルホン酸型両性活性剤がよい結果を与えた。

日化東海支部大会油脂討論会講演 (1958)

(昭和 34 年 3 月 5 日受理)

文 献

1) 日化第 11 年会講演

両性活性剤の繊維工業への応用

永田, 根本, 染色助剤としての応用 (第 1 報)

永田, 多治見, 紡績油剤としての応用 (第 2 報)

2) Grundfest, *Textile Research.*, **21**, 861 (1951);

根本, 名古屋工業研究所報, No. 13, 37 (1956)

3) Schwen, Rackemann, *Melliand Textilber.*, **37**, 456 (1956)

ビニル乳濁液中の界面活性剤の定量 (第 1 報)

ビニル乳濁液中の脂肪酸セッケンの定量

三 浦 重 義*

Determination of Surface Active Agents in Vinyl Emulsions. I.

Determination of Fatty Acid Soap in Vinyl Emulsions

Shigeyoshi MIURA

I. 緒 言

スチレン・ブタジエンゴムなどの合成ゴムラテックスを乳化重合によって合成する場合には、脂肪酸またはロジン酸のアルカリセッケンが乳化剤として好んで用いられ、それらに関する報告¹⁾も数多くみられるが、またスチレン単独²⁾や塩化ビニリデン³⁾などを乳化重合するときにも用いられている。そしてこれらのセッケンの多くがナトリウムまたはカリウム塩であるのに対し、ラテックスから直接乾燥して得る皮膜の耐水性を問題とするようなときには、アンモニアもしくはモルホリンなどの揮発性アルカリ塩も使用される⁴⁾。しかしラテックス中に含まれるこれらカルボン酸セッケンの量を求める方法については Maron⁵⁾の報告以外は見当たらない。その方法は合成ゴムラテックスに対する一般的な定量法として採用され⁶⁾、また Maron はセッケン吸着滴定法によって分散粒子の大きさを測定する場合は、まず最初から粒子表面に吸着して存在するセッケン量を求める必要があるため本法によってその量を求めているが⁷⁾、試料ラテックスを合成するとき用いたセッケンの量と定量結果との量的関係については明らかにされていない。またおなじく Kleven⁸⁾もミリスチン酸カリウムを用いてスチレン・イソプレンラテックスを合成しその粒子径を測定するに当って、最初乳化重合時に加えたセッケンは全部が粒子表面に吸着され存在するものとしているが、触媒に

過硫酸塩を用いたときは分解により硫酸が生成し、これはわずかながらセッケンの一部を脂肪酸にすることが考えられる。一般にビニル乳濁液のコロイド的性質は粒子表面に吸着されたセッケンの種類および量によって影響される点が多く、それらについて知見を得ることは重要であるので、セッケンおよび遊離の脂肪酸を分離定量する方法に関して検討し、まず Maron の方法に従って種々のラテックス試料に対し定量を試みた結果、スチレン・ブタジエンゴムおよび塩化ビニルラテックスなどについてはそのままの方法で良好に求められるが、ブタジエン・アクリロニトリルやクロロプレンラテックスならびにアクリル酸エステルなどの乳濁液に対しては良好な結果の得られないことがわかったので、これらにも適用できる方法について実験し、二、三の知見を得たので報告する。

II. 実 験 方 法

1. 脂肪酸セッケン

実験にはラウリン酸ナトリウム (SL と略記する。以下同様) を用いつぎのようにして作った。市販のラウリン酸をメチルエステルとして 3 回減圧蒸留を繰り返し、中和価 280.6 のラウリン酸を得てエタノールに溶解し、アルコール性水酸化ナトリウムで中和してから 2 回再結晶したものを 60°C で減圧乾燥した。つぎにこの SL について 60.0 g/l の水溶液を調製し、Maron⁹⁾の方法に従って水: イソプロパノール=1:1 の混合溶媒中に一定量を加えて電導度測定した結果、SL としては 59.5 g/l また遊離ラウリン酸 (LA) は 0.050 g/l を含むものであ

* 東亜合成化学工業株式会社研究所 (名古屋市港区昭和町) Research Laboratory, Tōa Gōsei Chemical Co., Ltd.

ることがわかり、純度は 99.2% であった。したがってその水溶液には遊離ラウリン酸に相当する水酸化ナトリウムを加えて既知濃度 SL 水溶液を得て以後の実験に用いた。

2. ビニル単量体

単量体としてはスチレン (ST), 塩化ビニル (VC), 塩化ビニリデン (VD), メタクリル酸メチル (MMA), アクリル酸ブチル (BA), アクリル酸メチル (MA), 酢酸ビニル (VAc) を用い、いずれも市販品を常法により蒸留して直ちに乳化重合した。

3. ビニル乳濁液の合成

500 cc 四つ口フラスコを用いた場合は、気密かきまぜ機、窒素ガス導入管、温度計、還流冷却器を付した装置で 200~240 rpm にかきまぜながら、また VC は 30 cc, VD は 200 cc 容量の耐圧ガラス封管を用い、内容物を仕込んだのち窒素置換して融封し、温水浴中 25 rpm の速さで縦方向に回転させながら乳化重合して合成した。触媒には過硫酸カリウム (KPS) を用いた。収得した乳濁液試料はその一部を正確にはかりとり、ヒドロキノンを含む 30% メタノール水溶液を加え乾燥器中で恒量に達するまで蒸発乾燥して、次式から固形分 % および転化率 % を求めた¹⁰⁾。

$$K = \frac{R}{S} \times 100, P = \frac{(RT/S) - N}{M} \times 100$$

ただし K : 固形分 %, P : 転化率 %, R : 乾燥重量, S : 試料重量, T : 全仕込み量, M : 仕込み単量体量, N : セッケンおよび触媒の仕込み量

4. 滴 定

試料乳濁液の一部を正確にはかりとって 500 cc のビーカーにいれ、これに滴定溶媒を加えてから 0.1 N 塩酸の一定過剰量を添加し、一定温度に保持しつつマジックアイ式電導度滴定装置により 0.1 N 水酸化ナトリウムで滴定してセッケンおよび脂肪酸量を求め、乳濁液全量

中に含まれるセッケン量を算出し、この値と最初仕込みの際に用いたセッケン量とを比較した。電導度滴定の結果は図-1 のようになり、この作図から Maron⁹⁾ に従い次式によってセッケンおよび遊離した脂肪酸量が求められる。

$$S = \frac{V_a N_A - V_b N_B}{W}, Y = \frac{(V_c - V_b) N_B}{W}, X = Y - S$$

ただし W : 試料乳濁液重量, V_a : 加えた塩酸の cc 数, N_A : 塩酸の規定度, V_b : b 点に相当する水酸化ナトリウムの cc 数, V_c : c 点に相当する水酸化ナトリウムの cc 数, N_B : 水酸化ナトリウムの規定度, S : セッケンのミリ当量, Y : セッケンと脂肪酸とのミリ当量, X : 脂肪酸のミリ当量

III. 実験結果および考察

1. 脂肪酸セッケンの定量

1) 水: イソプロパノール=1:1 の混合溶媒を用いる場合

カルボン酸塩の定量に関して Palit¹¹⁾ はエチレングリコールまたはプロピレングリコールとイソプロパノールの 1:1 混合溶媒を用い、Markunas¹²⁾ は氷酢酸を溶媒とし電位差滴定によって行なっているが、ビニル乳濁液の場合は水の存在を考慮して、Maron は ST・ブタジエンラテックスについて水: イソプロパノールが 1:1 の溶媒組成になるように、あらかじめラテックスを水で希釈してから同量のイソプロパノールを加え、一定過剰量の塩酸を添加し水酸化ナトリウムで電導度滴定する間接法によって、セッケンおよびカルボン酸もしくはセッケンと遊離のアルカリが 1 回の滴定で求められることを報告し、この場合試料ラテックスをまず水で薄め、ついで同量のイソプロパノールを加えるときは、ラテックスの凝固が起こらず以後の滴定も支障なく行なわれるとしている。本実験もまずこの方法に従って各ビニル乳濁液に対する定量を試みた。

(a) 滴定操作 予備実験により電導度滴定用の電極に白金黒の付いた極を用いると極面が汚染されて滴定ができなくなることが認められ、Ralston¹³⁾ が界面活性剤の CMC を電導度から求めるに当って電極面への活性剤の吸着を防止するため白金黒を付けないで測定していることから、本実験も白金極のまま滴定してみても支障ないことが知られたのでこの方法によった。滴定の操作は SL として 0.3 g 前後を含む乳濁液試料を正確にはかりとり、蒸留水 200 cc で希釈してからイソプロパノールを 200 cc 加え塩酸一定過剰量を添加し、白金極を入れて水酸化ナトリウム規定液で行なった。なお使用したイソプロパノールは一級品で空試験の結果では水酸化ナトリウムを消費しないものであったからそのまま使用した。

図-1 ST 乳濁液の電導度滴定

表-1

実験 番号	単量体	① 仕込み SL 量 (g)	固形分 (%)	転化率 (%)	乳濁液状態	供試量 (g)	S	Y	X	② S よりの 全 SL 量 (g)	③ X よりの 全 LA 量 (g)	④ SL 含量 (g)	検出率 (④/①) (%)	②/④ (%)
1	ST	3.00	10.6	96.6	良 好	40.88	0.0418	0.0440	0.0022	2.82	0.14	2.97	99	94.9
2	VD	1.20	10.7	97.6	9 日後凝固	40.24	0.0260	0.0445	0.0185	0.70	0.50	1.20	100	58.3
3	MMA	3.00	10.7	96.6	良 好	40.88	0.0409	0.0466	0.0057	2.68	0.41	3.13	105	85.5
4	BA	3.00	10.3	94.0	良 好	40.24	0.0402	0.0648	0.0247	2.71	1.66	4.37	146	62.0
5	MA	3.00	9.4	84.1	1 日後凝固 物生成	14.99	0.0432	0.0682	0.0250	2.91	1.51	4.59	153	63.4
6	VAc	3.00	7.0	60.3	同 上	19.46	0.0481	0.164	0.116	3.24	7.81	11.1	368	29.3

(b) 乳濁液の合成 SL を乳化剤とした場合は、ST, VC, VD, MMA, BA では高濃度で安定な乳濁液が得られるが、MA や VAc では凝固塊ができて不安定な乳濁液となり、これについては Mast¹⁴⁾ や本山¹⁵⁾ の結果と同様なことが認められた。したがって凝固塊のない良好な乳濁液を与える条件として、単量体 100, 水 900, KPS 0.5, SL 10 の仕込み組成で 70°C, 4 hr 重合して試料を得た。それらのうち VAc 乳濁液のみは転化率を求めてみると未重合の単量体を相当含んでいることがわかったので、50°C で約 30 min 減圧しつつ窒素を徐々に吹き込み、できるだけ単量体を追い出して実験に供した。

(c) 滴定結果 結果の 1 例を示せば 図-1 のとおりである。これから S と X の値が得られ、さらに全乳濁液中の SL と LA の量が求められるが、LA は KPS の分解による硫酸のために SL の一部が加水解離されて生成したものであるとみなしてこの LA に相当する SL の量を求め、さきの SL との含量が最初仕込み時に添加した SL の量と一致するかどうかについて検討した。試料乳濁液の性質および測定結果を表-1 に示した。

これより ST および VD 乳濁液ではほぼ定量的に検出されるが、そのほかの乳濁液ではいずれも過大な結果となり、その原因としてつぎのことが考えられた。(イ) ST, VD とそのほかの乳濁液とでは凝固の状態が異なり ST, VD はイソプロパノールを加えても安定で過剰の塩酸の添加によって初めて凝固し、しかもその凝固物は微細に分散しているが、MMA, BA, MA, VAc ではあらかじめ水で希釈してからイソプロパノールを加えたときすでに凝固する。つぎにそのまま以後の電導度滴定を行なうときは、ST, VD では電極面の汚染もなく良好に滴定できるが、そのほかの乳濁液とくに MA および VAc では凝固物が集合塊を形成し、これが電極面に付着して 図-1 における C 点を不明瞭にするので再現性の乏しい結果しか得られなかった。これは MA や VAc などの重合体が一部イソプロパノールに溶解するためと考えられるが、これとは別にブタジエン・アクリロニトリルやクロロプレニラテックスについて本法を試みた結果でも

同様な凝固現象を認め、これらは水：イソプロパノール = 1：1 を溶媒として電導度滴定しても良好な結果の得にくいことがわかった。(ロ) 表-1 の結果を求めるに当り、X の値は全部 LA であるとし、これは最初に仕込んだ SL が解離して生成したものとみなしたが、MA や VAc では Mast が報告しているように乳化重合中に相当量の弱酸性物質の生成が考えられるので、これは 図-1 における b 点と c 点の間で LA と同時に滴定され、その結果異常に大きな X を与える。したがってこの生成弱酸に対する補正を行なう必要を認めた。

2) 非イオン活性剤を用いる場合

1) の結果より乳濁液が滴定途中で凝固を起こさないようにして測定するのが好ましいことがわかったので、その条件を検討しつぎのように試みた。

(a) 滴定操作 滴定溶剤としてイソプロパノールの代りに非イオン活性剤濃厚水溶液を用いれば、その安定化作用により過剰の塩酸を加えても乳濁液は凝固せず、また非イオン活性剤水溶液が脂肪酸を可溶化しているため水酸化ナトリウムによる電導度滴定が円滑に行なわれることを利用して、含有 SL が約 0.3 g 前後となるように試料乳濁液を正確にはかりとり、蒸留水 150 cc でビーカーに洗いこみ 25% の非イオン活性剤水溶液 150 cc を加え、0.1 N 塩酸一定過剰量を添加してからさらにエタノールを 150 cc 加え、白金黒を付けない白金極を電極として 0.1 N 水酸化ナトリウムにより電導度滴定した。この滴定では 図-1 における b 点と c 点との間の所要水酸化ナトリウム cc 数から SL に対応する LA および遊離 LA の含量に相当するミリ当量 Y ならびに、生成した水溶性弱酸に対するミリ当量 Y との和が求められる。また別に試料をはかりとって 500 cc 分液漏斗にいれ蒸留水 150 cc で薄め、0.1 N 塩酸一定過剰量を加え十分よく振とうして約 10 min 放置し、つぎにクロロホルム 100 cc を加えて再びよく振とうし、3,000 rpm で 15 min 遠心分離してクロロホルム層を抜きとり、水層の部分は 0.1 N 水酸化ナトリウムで同様に電導度滴定すれば Y が求められ、したがって Y のみを求めることができる。本実験では非イオン活性剤にポ

表-2

実験 番号	単量体	重合時間 (hr)	固形分 (%)	転化率 (%)	乳濁液状態	供試量 (g)	0.1 N HCl V_a	0.1 N NaOH		S	Y+y
								V_b	V_c		
7	ST	5	37.1	100	良 好	17.07	29.8	17.4	31.3	0.0729	0.0815
8	VC	5	35.2	95.1	2 日後凝固	14.69	29.8	21.5	33.9	0.0569	0.0847
9	VD	5	34.9	94.4	1 日後凝固	17.80	29.8	21.0	35.4	0.0498	0.0810
10	MMA	5	37.5	100	良 好	17.09	29.8	17.0	35.2	0.0749	0.106
11	BA	5	34.2	92.2	良 好	17.75	29.8	16.6	35.1	0.0747	0.104
12	MA	6	9.2	83.4	1 日後凝固物生成	110.0	51.8	35.5	84.4	0.0149	0.0445
13	VAc	6	4.8	90.3	同 上	87.0	42.2	35.7	61.9	0.0076	0.0306

表-3

実験 番号	⑤ 仕込み SL 量 (g)	供試量 (g)	0.1 N NaOH 所要量 (cc)	y	Y	X	⑥ S よりの 全 SL 量 (g)	⑦ X よりの 全 LA 量 (g)	⑧ SL 含量 (g)	検出率 (⑧/⑤) (%)	⑥/⑧ (%)
7	2.00	18.45	0	0	0.0815	0.0086	1.85	0.196	2.07	103	89.5
8	0.70	21.00	0.40	0.0019	0.0828	0.0260	0.51	0.208	0.74	105	68.6
9	2.00	22.37	0.64	0.0028	0.0782	0.0284	1.26	0.647	1.98	99	63.7
10	2.00	17.52	4.19	0.0234	0.0826	0.0077	1.90	0.175	2.09	105	90.7
11	2.00	18.32	3.81	0.0203	0.0836	0.0088	1.89	0.202	2.12	106	89.4
12	0.80	40.00	8.38	0.0210	0.0235	0.0086	0.53	0.277	0.84	105	63.3
13	0.40	40.00	7.90	0.0198	0.0108	0.0032	0.27	0.104	0.39	96	70.1

リオキシエチレンノニルフェニルエーテルでエチレンオキシド 40 mol 付加物を用いたが、別に空試験を行なってみた結果遊離の酸もしくはアルカリは存在していないが、弱酸の強アルカリ塩とみなされるものがわずかに認められ、その量は酢酸ナトリウムとして 0.24% であったから、Y+y の算出にはこの値を差し引いて補正した。

(b) 乳濁液の合成 試料としたビニル乳濁液はブタジエン・ST 乳化重合の標準処方¹⁶⁾ に準じ、単量体 100, 水 180, KPS 0.3, SL 5 の組成とし、またこの条件では MA と VAc は安定な乳濁液とにならないので、MA 100, 水 900, KPS 1, SL 5, および VAc 100, 水 1,900, KPS 1, SL 5 の組成に変更し 60°C で乳化重合した。

(c) 滴定結果 乳濁液の性質および電導度測定した結果は表-2 に示すとおりで、この場合イソプロパノールの代りに非イオン活性剤を用いて行なっても図-1 と同じような滴定曲線であった。

つぎにクロロホルムを用いて y を求め、さらに X を算出してそれらの値より検出率を求めてみると表-3 の結果が得られた。ただし表中の実験番号は表-2 の番号と対応する。

表-3 における検出率がほぼ 100% に近くほとんど定量的であることから、本法によればビニル乳濁液中の脂肪酸セッケンおよび遊離した脂肪酸が良好に定量できることがわかった。

2. 乳化重合中に生成する酸について

1. の実験において初めに仕込んだセッケンの一部は乳化重合中に KPS の分解からできた強酸のため遊離した脂肪酸となり、また MA や VAc 乳濁液中には相当多

量の水溶性弱酸が生成していることが認められたから、つぎにそれらの生成量について検討した。すなわち強酸は X の値より、また弱酸は y の値からそれぞれ求めることができるので、これらの酸度を、各ビニル乳濁液中 100 g 中に含まれる酸を中和するに必要とする水酸化ナトリウムの mg 数として表わせば表-4 の結果となった。

表-4

実験 番号	X	強 酸 度	y	弱 酸 度
7	0.0086	34.4	0	0
8	0.0260	104	0.0019	7.5
9	0.0284	113	0.0028	11.5
10	0.0077	30.7	0.0234	95.8
11	0.0088	35.4	0.0203	83.0
12	0.0086	($\times 3.5$)121	0.0210	($\times 3.5$)293
13	0.0032	($\times 7.0$)90.7	0.0198	($\times 7.0$)553

ただし実験番号 7~11 の試料では固形分が約 35% であるのに対し、12 では 10%, 13 は 5% であるからそれぞれ 3.5 倍、7 倍して相互の比較を容易にした。

強酸に関しては触媒として用いた KPS が水の存在で加熱により次式のように分解して硫酸を生成するものとすれば、

7~11 では乳濁液 100 g 中に最初 105 mg の KPS を含んでいるから、この KPS が全部分解したとして 31.1 mg の水酸化ナトリウムに相当する酸度となり、また同様にして 12 では 3.5 倍して、103 mg, 13 では 7 倍して 103 mg の酸度となるが、表-4 の結果と対比すれば 8 および 9 を除きそのほかの乳濁液ではほぼこれに近い値を示している。また 8 の VC および 9 の VD 乳濁液が異常に大きい値となったのは、乳化重合中に VC な

らびに VD 単量体が分解して塩酸を生成した¹⁷⁾ ため強酸度が大きくなったものと考えられる。弱酸については ST, VC, VD がほとんど生成していないのに反し MA と VAc では特に多量生成し、これも乳化重合中の単量体加水分解によって起こり、また脂肪酸セッケンを乳化剤として MA や VAc の安定な乳濁液が得にくいのは生成酸によって一部が脂肪酸になることも原因していると思われる。つぎに各ビニル乳濁液の安定性をそのまま放置して凝固するまでの日数から調べた結果は表-2 に示したように、VC, VD および MA, VAc 乳濁液がともに著しく不安定であったのに対し、ST, MMA, BA では 6 カ月以上経過してもなお安定であった。この関係を表-3 の最後の列 ⑥/⑧ すなわち最初仕込み時に使用した SL 量に対する得られた乳濁液中の有効 SL 量の比 (ただし ⑥ が測定値であるため仕込み SL 量としては ⑤ を用いず ⑧ の測定値を用いた) と比較してみると、不安定なもののほどその値が低いことがわかるので、逆にこの比率からビニル乳濁液の安定性を推定することもできる。なお以上の実験においては滴定操作中に重合体のケン化反応の起こる危険性も考えられるが¹⁸⁾、滴定所要時間も短く、アルカリ濃度も低いのでケン化反応は無視した。

IV. 総 括

脂肪酸セッケンを乳化剤として合成したビニル乳濁液中の含有セッケンおよび遊離した脂肪酸を分離定量する方法について検討し、

1) Maron の方法に従い イソプロパノールを溶媒として滴定するときは、ST, VC, VD では支障なくできるが、MMA, BA, MA, VAc では凝固塊の生成により良好な結果が得られない。

2) イソプロパノールの代りに非イオン活性剤濃厚水溶液を用いれば、乳濁液を安定化するとともに、脂肪酸が可溶化されるので、いずれの乳濁液についても良好に滴定できた。

3) Maron によって与えられたセッケンおよび遊離脂肪酸の算出式は ST のように KPS の分解によって生成する硫酸のみが強酸として認められるものや、VC および VD のようにほとんど強酸しか含まない場合に適用されるが、MA や VAc などでは相当量の弱酸が生成するので遊離脂肪酸を求めるためには、別にクロロホルム

による抽出を行なって脂肪酸以外の水溶性弱酸を測定して補正する必要がある。

4) 最初仕込み時に用いたセッケン量に対する得られた乳濁液中の有効セッケン量の関係から、その比率の大きいものは乳濁液安定性もよいことがわかった。

昭和 32 年秋季日本化学会東海支部会講演。

(昭和 34 年 3 月 25 日受理)

文 献

- 1) C.W. Carr *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **5**, 191, 201 (1950); A.F. Helin *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1330 (1953); J.T. Hays, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1129 (1947); 下里, 安永, 有合化, **16**, 630 (1958)
- 2) F.A. Bovey, I.M. Kolthoff, *J. Polymer Sci.*, **5**, 487 (1950); M. Morton *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **8**, 279 (1952); E.A. Hauser, *J. Phys. Chem.*, **52**, 1175 (1948); 岡村ほか, 高分子化学, **3**, 125 (1946)
- 3) H. Wiener, *J. Polymer Sci.*, **7**, 1 (1951)
- 4) L.H. Howland *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 762 (1952)
- 5) S.H. Maron *et al.*, *Anal. Chem.*, **24**, 1068 (1952)
- 6) R.J. Noble, "Latex in Industry", p.737, Palmerton Publishing Co. (1953)
- 7) I.M. Krieger, S.H. Maron, *J. Colloid. Sci.*, **6**, 548 (1951); S.H. Maron *et al.*, *ibid.*, **9**, 89 (1954); S.H. Maron, S.M. Fok, *ibid.*, **10**, 482 (1955)
- 8) H.B. Kleven, *J. Colloid. Sci.*, **2**, 365 (1947)
- 9) S.H. Maron *et al.*, *Anal. Chem.*, **21**, 691 (1949)
- 10) F.A. Bovey *et al.*, "Emulsion Polymerization", p.284, Interscience Publishers Inc. (1955)
- 11) S.R. Palit, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, 246 (1946)
- 12) P.C. Markunas, J.A. Riddick, *Anal. Chem.*, **23**, 337 (1951)
- 13) A.W. Ralston, C.W. Hoerr, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 97 (1942)
- 14) W.C. Mast, C.H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 790 (1949)
- 15) 本山ほか, 高分子化学, **9**, 450 (1952)
- 16) F.A. Bovey *et al.*, "Emulsion Polymerization", p.22 (1955)
- 17) 水谷, 相川, 工化, **55**, 773 (1952)
- 18) 岡村ほか, 工化, **57**, 31 (1954)