

## 論 文

鋼板の塗膜密着性に及ぼす塗布有機化合物  
の効果北 山 実\*・米 野 実\*<sup>2</sup>

## Effect of Organic Molecules Coated on Steel Surface upon Paint Adhesion

Minoru KITAYAMA and Minoru YONENO

## Synopsis :

An investigation was made of the relationship between paint adhesion and the various organic compounds coated on the surface of cold rolled steel, tin-free steel (T.F.S.), and electro galvanized steel. The effect of the number of double bonds in aliphatic acids, functional groups in aliphatic compounds and Inductive Effect of substituted groups in aromatic molecules were discussed on the basis of the results.

It was found that;

(1) Unsaturated linoleic acid (double bond=2) and linolenic acid (double bond=3) improve the paint adhesion, whereas saturated stearic acid and unsaturated oleic acid (double bond=1) are rather harmful.

(2) Aliphatic molecules should have two functional groups to improve paint adhesion.  $-\text{COOH}$  and  $-\text{NH}_2$  are most desirable.

(3) Effect of aromatic compounds are largely influenced by absolute values of substituent constants (Hammett's  $\sigma$  value). This shows that Electron Inductive Effect must be considered in the case of aromatic molecules.

## 1. 緒 言

自動車, 建材, 容器等に用いられる各種表面処理鋼板は, 塗装を施して使用する場合が多く, 塗装した状態での耐食性が極めて重要である. 塗装耐食性は, 塗膜の物理的, 化学的性質によるところ大であるが, 塗膜剥離が起こると急速に腐食が進行するため, 鋼板と塗膜との密着力は, 塗装耐食性を保つために不可欠な特性の一つである. 塗膜密着性に一つの特徴を有するティンフリースチール (TFS) は, 薄クロムめつきの上に更にクロム酸処理を行って皮膜を形成し, そのクロム水和化合物の性質により塗膜密着性を向上せしめたものであるが, その機構については内田ら<sup>1)~4)</sup>の報告がある. それは主として鋼板側の皮膜構造に着目したものである.

鋼板表面と塗膜との密着力の基になる化学的または物理的な結合を直接的に観察あるいは測定することは難しく, 表面処理鋼板として最も一般的な亜鉛めつき鋼板についても, その密着機構に関する研究例はあまりみられない. 工業的には綿実油などの乾性油または半乾性油を塗布すると塗膜密着性が向上するが, これらの主成分は, 不飽和脂肪酸およびそのグリセリンエステルである<sup>5)6)</sup>.

筆者らは, 塗膜密着力について塗膜分子構造因子と鋼板表面因子の影響を推定するため, 各種の不飽和脂肪酸および種々の構造の有機化合物を鋼板表面に付着させ, その分子構造と塗膜密着性との関連をしらべた. その結果, 不飽和脂肪酸においては, 二重結合の数が2個以上のときに塗膜密着性が向上すること, 長鎖脂肪族化合物においては, 両端に反応性官能基の存在が必要なこと, また芳香族置換化合物においては電子誘起効果に基づく極性の効果が認められること, が明らかになったので, その結果について報告する.

## 2. 実 験 方 法

## 2-1 供試鋼板および有機化合物塗布方法

冷延鋼板, 電気亜鉛めつき鋼板(亜鉛付着量 20 g/m<sup>2</sup>) および TFS (クロム付着量 70 mg/m<sup>2</sup>, クロムオキシド付着量 15~20 mg/m<sup>2</sup>) を使用した.

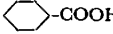
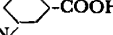
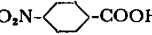
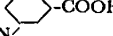
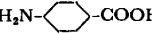
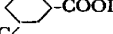
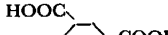

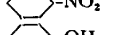
冷延鋼板は, アルカリ脱脂, 硫酸酸洗, 水洗, 冷風乾燥直後に, 電気亜鉛めつき鋼板は, めつき, 水洗, 温風乾燥直後に, また TFS は, クロメート処理, 水洗, 温風乾燥直後に, それぞれの有機化合物溶液に 5s 浸漬し, 瞬時に手動にて引き上げ, 自然乾燥させた. 1d または 15d 放置後塗装した.

昭和 58 年 5 月 10 日受付 (Received May 10, 1983)

\* 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (R & D Laboratories - II, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)第二技術研究所 工博 (R & D Laboratories-II, Nippon Steel Corp.)

Table 1. List of organic compounds used and their purification methods.

	Compound	Chemical formula	Purification method	Solvent	Conc.
Fatty acids	Stearic acid	$H_3C \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$	recrystallized from $H_2O/EtOH$ (1/4)	Toluene	1% & 0.05%
	Oleic acid	$H_3C \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	distilled in vacuum, 168~170°C/2 mmHg	"	"
	Linoleic acid	$H_3C \cdot (CH_2)_4 \cdot CH = CH_2 \cdot CH = CH_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	" 199~201°C/1 mmHg	"	"
	Linolenic acid	$H_3C \cdot (CH_2)_2 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	" 152~154°C/1 mmHg	"	"
Aliphatic compounds	n-Decane	$H_3C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$	Commercial (Guaranteed grade)	"	1/400 mol/l
	1-Decene	$H_3C \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH_2$	" (Extra pure)	"	"
	n-Capric aldehyde	$H_3C \cdot (CH_2)_8 \cdot CHO$	" ( " )	"	"
	n-Decyl alcohol	$H_3C \cdot (CH_2)_9 \cdot OH$	" ( " )	"	"
	n-Decyl amine	$H_3C \cdot (CH_2)_9 \cdot NH_2$	" ( " )	"	"
	n-Decyl mercaptane	$H_3C \cdot (CH_2)_9 \cdot SH$	" (95% purity)	"	"
	1-Bromo decane	$H_3C \cdot (CH_2)_9 \cdot Br$	" (Extra pure)	"	"
	n-Capric acid	$H_3C \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$	" ( " )	Acetone	"
	10-Undecyl aldehyde	$H_2C = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CHO$	" ( " )	Toluene	"
	Undecylenic acid	$H_2C = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$	" ( " )	"	"
	Sebacic acid	$HOOC \cdot (CH_2)_8 \cdot COOH$	" ( " )	Acetone	"
	Diaminodecane	$H_2N \cdot (CH_2)_8 \cdot NH_2$	" (Guaranteed grade)	"	"
	11-Bromo undecylic acid	$Br \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$	" ( " )	"	"
	n-Decyl ether	$H_3C \cdot (CH_2)_9 \cdot O \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_3$	" (Extra pure)	Toluene	"
Aromatic compounds	Benzoic acid		recrystallized from $H_2O$	"	"
	m-Nitro benzoic acid		" from EtOH	"	"
	p-Nitro benzoic acid		" from $H_2O/EtOH$ (1/1)	"	"
	m-Amino benzoic acid		" "	Toluene/Acetone (80/20)	"
	p-Amino benzoic acid		" "	"	"
	m-Toluic acid		" from $H_2O$	Toluene	"
	5-Nitro isophthalic acid		See literature 7)	Toluene/Acetone (50/50)	"
	Nitro benzene		Distilled 208~210°C	Toluene	"
	Phenol		Commercial (Extra pure)	"	"

## 2.2 有機化合物の精製方法

有機化合物の精製方法および溶媒を表1に示す。

## 2.3 塗料

低温焼付型メラミンアルキド系塗料 (120°C, 20 min 焼付き) および常温乾燥型ラッカー系塗料をバーコーターにて塗布した。

## 2.4 接着力測定方法

塗装鋼板において通常行われているゴバン目 (1 mm)-エリクセン押し出し (5 mm)-テープ剝離法およびせん断剝離強度にて測定, 評価した。せん断剝離強度は幅 20 mm×長さ 100 mm の塗装供試鋼板を, 同じ幅の冷延鋼板と 3 mm 重ね合わせて市販瞬間接着剤にて接着し, インストロン型引張試験機にて 2 mm/min の速度で引張り, 塗膜が剝離したときの最大荷重で表示した。その際, 供試鋼板-塗膜界面で剝離した試料についてのみ, データとして採用した。

## 3. 実験結果

### 3.1 二重結合の効果

長鎖脂肪酸であるステアリン酸, オレイン酸, リノール酸, リノレン酸を鋼板表面に塗布したときの塗膜密着

力を表2に示す。またゴバン目エリクセンテープ試験法による評価結果を表3に示す。この結果から, 両試験法間の相関は良く, せん断剝離法の方が中間レベルの差を識別するのに良い方法であることが確認された。二重結合の数と密着力との関係を図1, 図2に示す。これらの結果から

1) 鋼板表面への塗布化合物の二重結合の数は, 0 または 1 個のときは, 鋼板と塗膜との密着力を低下させる。

2) 二重結合が 2 個および 3 個のときは, ほぼ同程度の塗膜密着性を示し, 塗布化合物なしの場合より密着力が増大する。

ことがわかった。

すなわち二重結合の数が 1 個以下の長鎖脂肪酸は, 塗膜密着障害を起し, 密着力増大には二重結合 2 個以上が必要である。

### 3.2 長鎖脂肪酸化合物の末端官能基の効果

次に二重結合以外の官能基の塗膜密着性に対する効果をしらべるため, メチレン基 10 個程度的一方または両方の端に種々官能基を有する脂肪酸化合物を鋼板表面に付着させ, 塗膜密着力を測定した。その結果を表4に示

Table 2. Effect of double bonds of fatty acids on adhesion strength.

Paint	Fatty acid	Number of double bond	Conc. of fatty acid (%)	Adhesion strength (kg/cm <sup>2</sup> )					
				Colled rolled sheet		T. F. S.		Galvanized sheet	
				1 day setting	15 days setting	1 day setting	15 days setting	1 day setting	15 days setting
Melamine alkylid	Stearic acid	0	1 0.05	85 ◎* <sup>1</sup>	◎	17 12	10 20	20 67	43 80
	Oleic acid	1	1 0.05	◎	◎	17 80	20 23	63 82	23 63
	Linoleic acid	2	1 0.05	◎	◎	183 170	202 212	183 157	195 148
	Linolenic acid	3	1 0.05	◎	◎	202 175	188 180	220 188	175 195
	none	—	0* <sup>3</sup>	◎	◎	87	53	138	112
Lacquer paint	Stearic acid	0	1 0.05	77 118	27 62	×* <sup>2</sup> ×	33 ×	×	×
	Oleic acid	1	1 0.05	57 213	78 117	×	×	×	28 55
	Linoleic acid	2	1 0.05	133 123	157 140	62 55	37 42	25 62	37 37
	Linolenic acid	3	1 0.05	120 185	172 173	172 173	135 128	28 135	62 82
	none	—	0* <sup>2</sup>	185	163	58	42	67	63

\*<sup>1</sup> ◎ : broken within the paint film (very good) \*<sup>2</sup> × : broken before test (very poor) \*<sup>3</sup> dipped in solvent (toluene)

Table 3. Effect of double bonds of fatty acids on adhesibility by erichsen tape test.

Paint	Fatty acid	Number of double bond	Conc. of fatty acid (%)	Value of erichsen tape test* <sup>1</sup>					
				Cold rolled sheet		T. F. S.		Galvanized sheet	
				1 day setting	15 days setting	1 day setting	15 days setting	1 day setting	15 days setting
Melamine alkylid	Stearic acid	0	1 0.05	1 10	3 10	1 1	1 1	1 1	1 1
	Oleic acid	1	1 0.05	10 10	10 10	1 1	1 1	1 1	1 1
	Linoleic acid	2	1 0.05	10 10	10 10	10 10	10 10	9 6	9 8
	Linolenic acid	3	1 0.05	10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	10 10
	none	—	0	10	10	3	1	3	2
Lacquer paint	Stearic acid	0	1 0.05	1 4	2 1	1 1	1 1	1 1	1 1
	Oleic acid	1	1 0.05	9 9	2 7	1 1	1 1	1 1	1 1
	Linoleic acid	2	1 0.05	10 10	10 9	1 1	1 1	1 1	1 1
	Linolenic acid	3	1 0.05	10 10	10 10	10 9	9 10	1 4	1 2
	none	—	0	10	10	3	1	3	3

\*<sup>1</sup> 10 : not exfoliated  
 1 : fully exfoliated

す。この結果、

1) 両端が -CH<sub>3</sub> の n-デカン, n-デシルエーテルは密着障害を起こす。

2) 一方の端が二重結合, -CHO, -COOH であつても, 他方が -CH<sub>3</sub> であれば密着力は低下する。

3) 密着力増大のためには, 二重結合または -COOH

などの官能基を両端に有することが必要で, -COOH および -NH<sub>2</sub> は特に効果が大きい。

4) 両端が -COOH でもシュウ酸は密着障害を起こす。

ことが判明した。

この結果は, 脂肪酸類における二重結合の数に関する

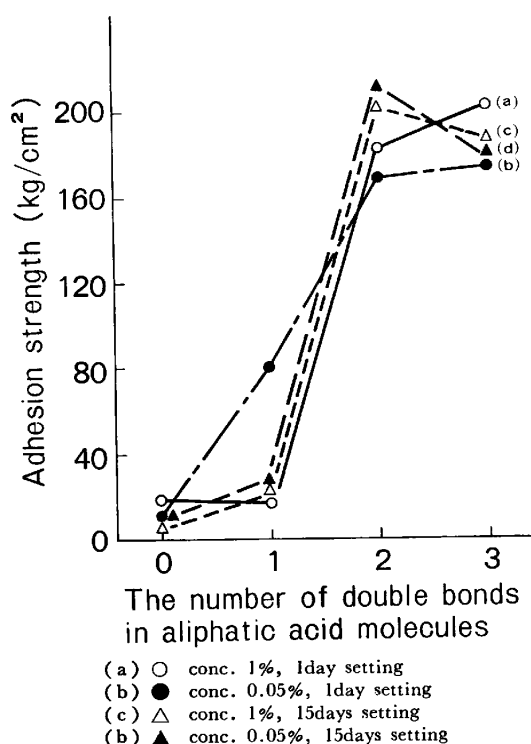


Fig. 1. Adhesion strength vs. the number of double bonds (TFS surface with melamine alkyd film).

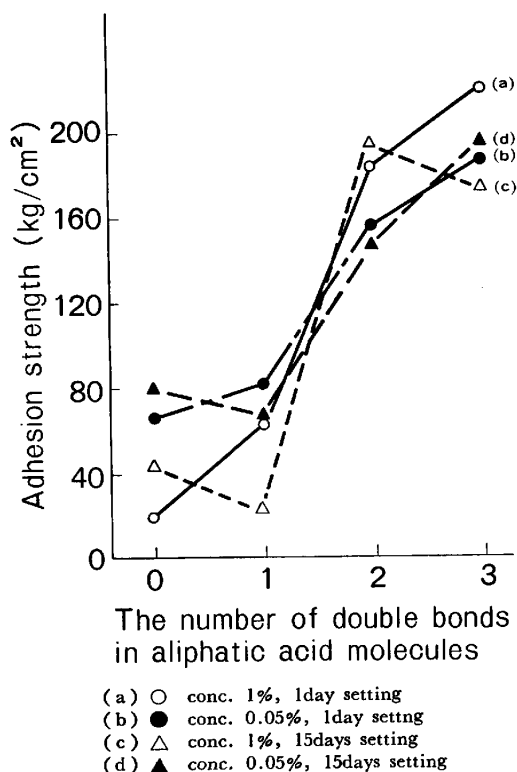


Fig. 2. Adhesion strength vs. the number of double bonds (Galvanized surface with melamine alkyd film).

Table 4. Effect of substituted aliphatic compounds on adhesion strength (conc. = 1/400 mol/l).

Aliphatic compound	Adhesion strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
	Colled rolled sheet	T. F. S.	Galvanized sheet
n-Decane	◎* <sup>2</sup> (10)* <sup>4</sup>	×* <sup>3</sup> (1)* <sup>4</sup>	62 (1)* <sup>4</sup>
1-Decene	◎ (10)	63 (1)	23 (1)
n-Capric aldehyde	◎ (10)	23 (1)	63 (1)
n-Decyl alcohol	◎ (10)	89 (1)	95 (1)
n-Decyl amine	◎ (10)	20 (1)	67 (1)
n-Decyl mercaptane	◎ (10)	130 (1)	115 (1)
1-Bromo decane	◎ (10)	67 (1)	46 (1)
n-Capric acid	◎ (10)	85 (1)	98 (1)
10-Undecyl aldehyde	◎ (10)	87 (1)	160 (3)
Undecylenic acid	◎ (10)	122 (2)	183 (1)
Sebacic acid	◎ (10)	◎ (9)	202 (9)
Diamino decane	◎ (10)	◎ (10)	202 (10)
11-Bromo undecylic acid	◎ (10)	65 (1)	118 (1)
n-Decyl ether	85 (2)	× (1)	20 (1)
Oxalic acid* <sup>1</sup>	— (2)	— (1)	— (1)

\*<sup>1</sup> Extra pure, dissolved in toluene

\*<sup>2</sup> broken within the paint film (very good)

\*<sup>3</sup> broken before test (very poor)

\*<sup>4</sup> Erichsen tape test

結果と、基本的に一致する現象と考えられるが、シユウ酸の場合を考えると、分子の長さの影響も認められる。

この点に関しては、後に考察する。

### 3.3 界面塗布分子の極性効果

これまでの結果から鋼板表面に、二重結合または反応性官能基を両端に有する化合物を付着させると塗膜密着性が增大することが判明した。

そこで次に表面付着分子の極性に注目して、その大小と密着性との関連をしらべた。

分子の極性は、分子内電子の偏在化に基づくものであるが、電子密度偏在化の尺度として、置換芳香族化合物の電子誘起効果を定量化した Hammett 関数<sup>8)</sup>  $\sigma$  値を用いることにした。データの数を考慮し、Mc-Daniel-Brown<sup>9)</sup> の  $\sigma$  値を用いた。塗膜密着の機構は十分明確になつていないため、本実験結果に直接 Hammett 則を適用することはできないので塗布した有機化合物の極性の尺度として  $\sigma$  値を使用したに過ぎない。図 3 に、鋼板表面に付着させた置換安息香酸置換基の  $\sigma$  値と、塗膜密着性との関係を示す。用いた Mc-Daniel-Brown の  $\sigma$  値を表 5 に示す。3.2 の結果より、-COOH 基が塗膜密着に大きな効果を有することが判明したので、図 3 では、-COOH を反応中心としたときの  $\sigma$  値とした。

この結果

1)  $\sigma$  値の符号、すなわち、置換基が電子吸引性であるか、電子供与性であるかにかかわらず、その数値が大きいく程、塗膜密着性は増大する。

2)  $\sigma$  値の符号が-、すなわち置換基が電子供与性の方が塗膜密着性は向上する。

ことがわかつた。

図 3 の結果は、置換基の位置を-COOH に対して、メタ-またはパラ-、と規定し、それぞれの  $\sigma$  値を用いて整

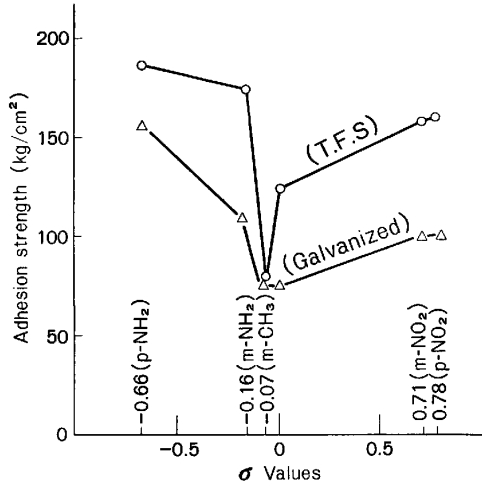


Fig. 3. Adhesion strength vs.  $\sigma$  values of substituted benzoic acids.

Table 5.  $\sigma$  values used.

	m-	p-
-CH <sub>3</sub>	-0.07	-0.17
-COOH	0.37	0.45
-NO <sub>2</sub>	0.71	0.78
-NH <sub>2</sub>	-0.16	-0.66
-OH	0.12	-0.37

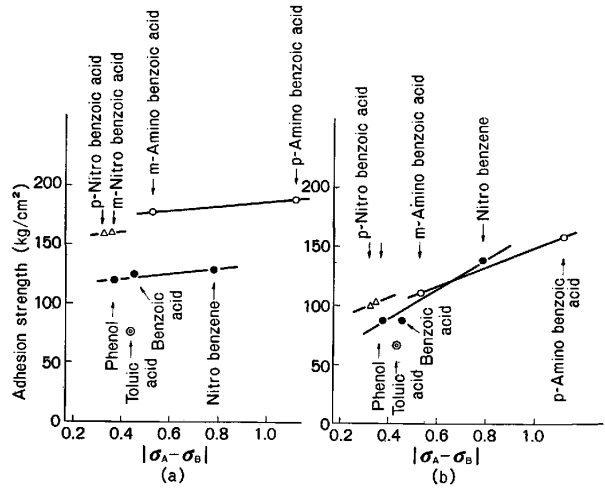
理したものである。しかし、実際には-COOH が塗膜密着性を決定しているかどうかは明確ではなく、図3には極性の効果と、置換基の反応性に基づく効果が混合して含まれていることになる。そこで、置換芳香族化合物の電子密度偏在化に基づく極性を、特に反応中心を定めず分子全体に対して示す尺度として、置換基の  $\sigma$  値の差の絶対値、すなわち  $|\sigma_A - \sigma_B|$  ( $\sigma_A, \sigma_B$ : 置換基 A, B の  $\sigma$  値) を用いて塗膜密着性との関連を整理した。  $|\sigma_A - \sigma_B|$  とは、例えば m-ニトロ安息香酸について m-NO<sub>2</sub> ( $\sigma=0.71$ ) と m-COOH ( $\sigma=0.37$ ) との差の絶対値 0.34 を示すもので、m-ニトロ安息香酸分子の電子密度偏在の程度を表すと考えて良いであろう。(1置換体では  $|\sigma_A - \sigma_B| = |\sigma_A|$ )

図4の結果から

1) 同じ置換基の種類、すなわち、アミノ安息香酸類、ニトロ安息香酸類について直線で結ぶと、TFS、電気亜鉛めつき、いずれにおいても両者の傾きはほぼ同じになる。また特に TFS においては1置換ベンゼンの傾きも同じになる。

2) TFS におけるより、亜鉛めつきにおける方が、それらの直線の傾きが大きいことが確認された。

図4における直線の傾きは、それぞれの鋼板に対して表面に付着させた有機化合物の極性の効果を表し、亜鉛めつきにおける方が極性の効果が大きく現れることを示



(a) T. F. S. surface with melamine alkyd film  
(b) Galvanized surface with melamine alkyd film

Fig. 4. Adhesion strength vs.  $|\sigma_A - \sigma_B|$  of substituted benzenes.

している。

二置換体における塗膜密着力には、置換基の化学反応性と、分子の極性の双方が影響を与えるはずであるが、一置換体では、その置換基が鋼板または塗膜と結合すれば一方は結合を起こさず、極性の効果のみが塗膜密着力に影響すると考えられる。TFS の場合は一置換体もほぼ同じ傾き、亜鉛めつきにおいては二置換体と近似の傾きを示している。

#### 4. 考 察

本報は、鋼板と塗膜との密着性に関し、塗膜の分子構造や、鋼板表面と塗膜の極性の効果をしらべるため、その界面に種々の有機化合物を付着させて実験を行った結果である。

##### 4.1 有機化合物付着量の影響

2.1 に示した手法により、鋼板上に塗布された有機化合物溶液の量はほぼ同じとなるから、自然乾燥後に鋼板上に残る有機化合物の量は、溶液中の濃度に比例すると考えてよい。3.1 の結果(表2, 表3, 図1, 図2)から濃度の影響、放置時間の影響は小さいと思われる。以後の実験は濃度、放置時間を一条件とした。

##### 4.2 鋼板種類の差

表2, 表3, 表4の結果から明らかなように、酸洗直後の清浄な冷延鋼板は、TFS および亜鉛めつき鋼板に比べて、極めて塗膜密着性が良好である。TFS および亜鉛めつき鋼板においては、塗布有機化合物の種類の違いによって塗膜密着性に差を生じやすいことが判明した。

3.3 においては、TFS と亜鉛めつきについて実験し

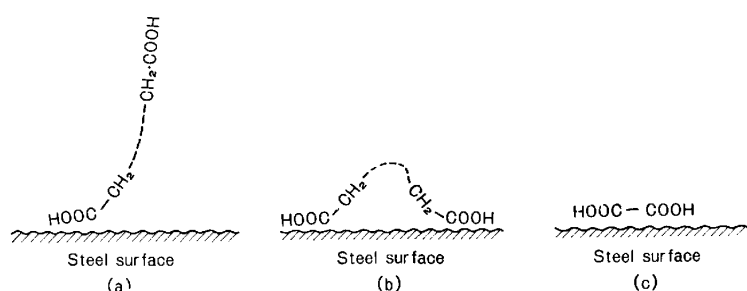


Fig. 5. Models for adsorbed organic acids on steel.

た。

#### 4.3 鋼板に塗布した有機化合物の構造、極性の効果

前述のごとく、鋼板表面に塗布した有機化合物の、二重結合、 $-\text{COOH}$  や $-\text{NH}_2$  などの末端官能基、および芳香族化合物の極性は、塗膜密着性を向上させることが明らかになった。このことは、塗膜分子中（すなわち塗料分子中）に、これらの構造を有することが好ましいことを示している。本研究において、二重結合または末端官能基1個の有機化合物は、まずその二重結合または官能基が鋼板表面に付着し、他方のアルキル基が塗料側と何らの結合を起さないと仮定すれば、密着力低下の理由が説明できる。2個以上の官能基を有する長鎖脂肪族化合物は、鋼板と塗膜との両者と結合して密着力向上に寄与すると考えられる。これらの有機化合物分子の鋼板上への付着の形式を推定すると図5の(a)または(b)が考えられるが、分子長が十分長い場合には(a)の形式が密着力向上に有効となるはずである。本実験において、(a)、(b)の付着の形式の比率等を推定する根拠は得られていないが、シュウ酸のように分子長が短い場合、全く密着性向上に効果がないことの原因としてシュウ酸の鋼板表面への付着が、図5(c)の形式をとると考えると説明が可能になることから、長鎖の分子は(a)の形式をとるものが、かなり存在すると言つてよいであろう。

以上により塗膜密着性に対する官能基効果が明確化され、その効果は、約  $30\sim 60 \text{ kg/cm}^2$  であると推定される。また官能基の種類では、表4の結果から $-\text{COOH}$  と $-\text{NH}_2$  が特に有効であることが明らかになった。

一方極性の効果については、 $\sigma$  値との関係により、影響が大きいことを確認した(図3)。これは Hammett 則を適用したのではなく、極性すなわち分子内の電子偏在化の尺度として $\sigma$  値を用いたに過ぎないことは前述したとおりである。図4は、官能基の性質の効果と極性の効果を分別するため、2置換体における同一官能基分子ごとに直線で結んでみたものである。横軸として、2置換基の $\sigma$  値の差の絶対値 ( $|\sigma_A - \sigma_B|$ )、なる新しい概念

を用いたが、これは、分子の電子密度偏在化のみを示すものと考えてよい。すなわち図4の2置換体をそれぞれ結んだ直線の勾配は、電子密度偏在化に基づく極性の効果のみを示すと考えられる。同一鋼板において、その勾配が非常に近い値を示すことは、それを示している。

一置換体においては、脂肪族分子における結果(表4)と異なり、トルイル酸を除き密着性が向上している。これは、芳香族化合物分子特有の電子誘起効果によつて起こるものであろう。1置換体同士を直線で結んだときの勾配も、2置換体の場合とほぼ同程度であり、極性因子を示すものと考えられる。 $-\text{CH}_3$  を有するトルイル酸では、脂肪族化合物の場合と同様に密着障害が認められるが、その原因については本実験から明確な推定はできない。

## 5. 結 論

- 1) 二重結合または反応性官能基を2個以上有する脂肪族分子は、鋼板表面に存在することにより塗膜密着性を向上させる。これらの構造が塗膜中に含まれることにより密着性向上効果が期待される。
- 2) 分子内電子偏在化に基づく極性は、塗膜密着性に有効である。

## 文 献

- 1) 佐藤秀之: 防食技術, 12 (1964) 1, p. 2
- 2) 内田弘, 門智, 山田光二, 加藤忠一: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 1286
- 3) 内田弘, 佐藤秀之: 特公昭 36-15155 (1961)
- 4) 内田弘, 門智, 山田光二, 渡辺孝: 日本金属学会 1968 年秋期講演大会要旨集 (1968), p. 73
- 5) T. P. HILDITCH: J. Am. Oil. Chem. Soc., 26 (1949), p. 1
- 6) H. H. MUELLER and E. K. HOLT: J. Am. Oil. Chem. Soc., 25 (1948), p. 305
- 7) 米野実, 美藤忠生, 飯塚さつき, 難波桂芳: 工業化学雑誌, 69 (1966), p. 457
- 8) L. P. HAMMETT: Physical Organic Chemistry (1940), p. 78 [McGraw-Hill]
- 9) D. H. MC DANIEL and H. C. BROWN: J. Org. Chem., 23 (1958), p. 420