

醫學的인 研究이다.

우라들이 將來를 내다볼적에 融通性 있는 polyurethane 彈性體의 應用은 아직도 開發될 여지가 많이 남아있다는 것을 쉽게 예측할 수 있다. 그 理由는 polyurethane 의 構造的 特性, 性能 및 應用的 可能性 및 그의 樣式이다.

參 考 文 獻

1. Saunders J.H and Frisch. K.C "Polyurethanes; Chemistry and Technology, Part II." Interscience Publishers. New York (1964)
2. Lighty, J.G and Seeger. N.V., US Patent 2,362,648 (to Wingfoot Corp). 14th Nov. 1944.
3. Rothrock, H.S. US Patent 2,282,827 (to E.I. duPont Co). 12th May. 1942.
Christ. R.E. and Hanford. W.E. US Patent 2,333,917 and 2,333,639 (to E.I. duPont Co). 9th Nov. 1943.
4. Mueller. E., Bayer. O., Peterson. S., Piepenbrink, H.F. Schmidt. F. and Weinbrenner. E. Angew. Chem. 64, 523 (1952); Rubber Chem. technol. 1953. 26, 493
5. Seeger. N.V., Mastin. T.G., Fauser E.E., Farson, F.S., Finelli A.F. and Sinclair. E.A. Ind. Eng Chem, 1953, 45. 2333.
6. Snyder. C.E., Seeger, N.V., Fauser. E.E., Finelli A.F. and Lovell J.A. US Patent 3,043,807 (to The Goodyear Tyre & Rubber Co.) 10th July, 1962.
7. Lovell. J.A. US Patent 3,254,056 (to The Goodyear Tyre & Rubber Co.). 31st May 1966.
8. Pace. H.A. US Patent 3,142,652 (to The Goodyear Tyre & Rubber Co.). 28th July 1964.
9. Sassumon. W.O. "What About Urethane." Presented before the 1967 annual meeting of the Society of Automotive Engineers, Detroit, Michigan, 9th-13th January, 1967.
10. Anon, Chemical Week, 1966. 99 No. 13, 87; Anon, Chemical Week, 1963. 97 No. 17, 123; Anon, Chem. Eng. News, 1966, 44 No. 44, 38. Anon, Chem. Eng. News, 1965, 43 No. 42, 30.
11. Pierson. R.M., Mathis M.V., Wright. J.L., Gardner P.L. and Finelli A.F. "Artificial Organs Based on Rubber" International Rubber Conference, England, May. 1967.
12. Anon, Chemical Week, 1967, 101, No. 13, 60.

註: 本論文의 Original 은 1967年 10月 2日 Manchester Section 과 同年 10月 3日 London Section 에서 James D. D. D'anni 氏 (Akron 에 있는 Goodyear Tyre and Rubber Company) 에 의하여 發表된 것이다. James D. D'anni: IRI 125 June. (1968) 1972. 6.

Polyurethane 製品에 대하여

李 賢 五*

1. 緒 言

1937年 獨逸에서 Hexamethylene diisocyanate 로 부터 合成纖維 Perlonu 가 工業化된것을 始初로 urethane 樹脂의 開發이 進行되고 1950年 初期에는 polyurethane foam 工業이 일어나기 始作하였다.

日本에 있어서 1954年에 polyurethane foam 을 生産하여 그 뒤 寢具用으로 軟質 foam 의 利用이 polyurethane 彈性體의 開發의 主役노릇을 하였다고 한다.

그리고 1963年을 頂點으로 寢具關係는 그의 伸長이

鈍化되고 그代身産業用이 增大되고 있었다 軟質 foam 은 衝擊吸收材硬質, Sealing 은 斷熱劑로서 크게 伸長을 가져오게 되었다.

다시 近年에는 成型品, 塗料, 合成皮革 Sealing 材, 接着劑, 彈性纖維, 구두창材料 및 Graft 材 등 多彩로운 用途를 展開시키고 있다. 需要量으로서도 또한 foam 用途에 比하면 다른 새로운 用途에 있어 새로운 話題거리가 되는 것을 中心으로 이야기하고 저한다.

그리고 표 1 에 polyurethane 製品의 種類와 製造法의 分類를 나타냈다.

* 仁荷大學校 工科大學

2. 成 型 品

urethane 成型品은 耐摩耗性, 反撥彈性, 耐油性 및 耐寒性 등이 우수하다는 特徵이 있다. polyurethane 成型品은 加工法에 의하여 液狀注入型, 注型, 열가소성의 3種類로 分類되나 從來는 液狀注入型이 量的으로 主流이었다 用途로서는 一般工業部品, 自動車部品, Solid tyre, Packing 및 Roll 등을 들수있다 그러나 最近 열가소성 Polyurethane resin의 射出成型이며 ski靴가 開發됨에 따라 量的需要構造는 크게 變化되고있다 ski靴는 年間約 500,000 足이 生産되고 1足當 必要한 urethane resin을 3kg 程度로 보면 潛在需要量은 1,500t 程度가 된다.

ski靴가 全部 polyurethane 製가 아니더라도 이分野는 큰 期待가 嚮望되는 바이다 다시 成形品分野의 새로운 이야기 거리는 Solid urethane Plastic (SUP) 이다.

從來의 成形品은 彈性體인데 대하여 SUP는 Plasto-mer 이다.

原料에는 特殊 Polyol과 CMDI로 부터 되어있다 2成分보다 低粘度이며 低壓으로 注型되므로 簡單한 Mould로서 充分하다. Cost는 所謂彈性體에 比較하여 廉價이다. 원료 polyol의 選擇으로서 廣範圍한 物性이 얻어진다 耐衝擊性 ABS樹脂와 같은 程度의 耐衝擊性을 가지고 있고 用途別로는 自動車內製品, 家具, Geer, Boat 船體, Pipe, Cotainer 등을 들수있다.

표 2, 표 3에 SUP의 處方과 그의物性, 特殊 polyol의 物性を 나타낸다.

표 2. SUP의 處方과 그의物性

Sanix HD 403	100	—
Sanix HD 402	—	100
C-MDI	90	101
抗 強 力 (kg/cm ²)	539	—
衝 擊 強 度	2.10	2.19
J I S 法 (kg/cm ²)	1,177	1,146
試 片 密 度 (kg/cm ²)	565	710
屈 曲 強 度 (kg/cm ²)	1,121	1,100
試 片 密 度	73.8	98.4
熱 變 形 溫 度 (°C)	—	—
A S T M 66 (psi)	—	—

표 3. Sanprene의 物性

Sanpren FLR-502
" FCA-503

混 合 比	100/55
硬 度 (shore-A)	93
抗 強 力 (kg/cm ²)	87
引 裂 強 度 (kg/cm ²)	37
伸 長 率 (%)	175
性 質	低粘度速硬化

3. 塗 料

Polyurethane 塗料는 1液系와 2液系로 分類되고있다 美國에서는 濕氣硬化型和 油變性型을 中心으로하는 1液型이 主流이나 日本에서는 Polyol 硬化型の 2液系가 많다 이러한 塗料는 어느것이든지 溶劑系이나 最近에는 無溶劑 Polyurethane 塗料가 主로 Seamless floor 用으로 開發되고 있다.

Seamless floor 用로서는 數年前 三洋化成의 Sanprene C와 같은 濕氣硬化型和 Plastic을 併用하는 토루기늘 方法이 많이 開發되었다 그러나 施工上의 어려운點이 있다 그위에 最近의 Polyurethane 無溶劑塗料의 開發에 의하여 한번에 두껍게칠하는것도 可能하며 優秀한 物性과 施工面의 省力化, 乾燥前後에는 體積變化가 없는것을 理由로 急速히 應用이 進行되고있다 乾燥, 硬化時間은 調整可能하며 1匠當의 두께도 自由로히할수 있다.

空氣乾燥가 아니고 化學的으로 黃化됨으로 어떠한 環境에 있어서도 迅速히 硬化되는 것이다 그의 應用으로서 有名한 것은 Mexico Olympic의 陸上競技場에 使用된 全天候運動場이다.

競技場以外에도 Tennis Court 運動場 或은 事務所 나 工場의 室內마루에도 利用된다.

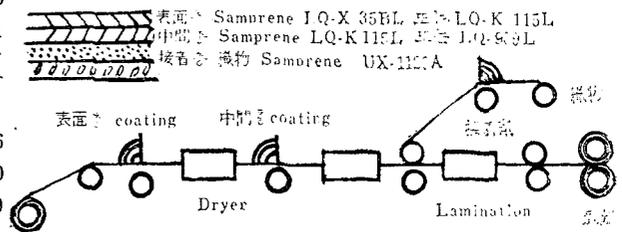


그림 1. 1液型乾燥式合成皮革의 system

4. 人工皮革, 合成皮革

人工皮革은 不織布에 熱可塑性 Polyurethane 樹脂를

습식시키고 그위에 濕式處理로서 microporons 層을 形成시키고 速氣性을 가지도록한 것이다 한편 습식皮革에는 濕式法과 乾式法의 2가지 製造法이 있다.

人工皮革과는 달리 通氣성이 貧弱한 것이다 濕式法의 경우에도 人工皮革이 不織布를 使用하는데 대하여 織布와 같은 基布가 使用된다 乾式合成皮革은 主로 轉寫 system 로서 生産되고 있다.

從來 2液의 熱硬化性 polyurethane 인 使用되었으나 最近에는 工程의 簡素化와 物性의 向上을 期하기 위하여 1液性의 熱可塑性 polyurethane 을 使用하게되어 今後 增加의 方向에 있다.

또한 乾式合成皮革의 경우 polyurethane film 과 基布와의 接着에는 從來 2液熱硬化性 polyurethane 樹脂 또는 Acryl 系樹脂가 使用되었으나 最近에는 polyurethane latex 에 의한 接着이 開發되어 있다.

이것을 使用하므로써 柔軟하고 通風이 維持되고 耐洗滌性에도 適當한 合成皮革이다.

最近 固態熱可塑性 polyurethane 의 카린다 加工에 의한 合成皮革의 製法이 溶劑公害를 이르지 않는 生産方法으로서 檢討되고 있는 것이다. 單只 合成皮革 film 用의 數 10 μ 라는 얇고 均一한 film 을 生産할수 있는 機械의 開發이 polyurethane 의 開發과 平行으로 行하지 않으면 아니된다.

이點 昨今の 歐洲 plastic 展에서 紹介된 Zimmer plastic 社의 system 은 하나의 示唆을 나타내는 것이다.

5. sealant

새로운 成長分野로서 期待되고 있는 polyurethane sealant 는 彈性 sealant 中 最良의 耐摩耗性, Thicol 에 匹敵되는 耐油性, 다시 Silicon 에는 한거름을 양보한다 하여도 -54°C에서의 耐寒屈曲性을 가지고 있다.

그위에 耐 Bacteria 性에도 優秀한것이다 形式으로는, polyol 로서 硬化시키는 2液性과 空氣中の 濕氣로서 硬化시키는 1液性등이 있다.

polyurethane sealant 는 primer 의 併용으로 各種材質에 良好한 接着性을 가지고 彈性을 살리어서 土木, 建築, 船舶및 車輛 등의 用途에 使用되고 있는 것이다.

옛잠을 線的應用이라고 하면 面的應用으로서 數量的으로 注目되는 것으로는 塗膜防水가 있다 polyurethane 의 特性과 tar 의 防鏽, 防水性을 組合시킨 tar urethane 은 常溫에서 施工할수 있는 1液放置後에는 強靱한 防水層을 인는다 이 特徵을 利用하여 從來 主로 asphalt 가 使用되고 있는 建築物의 屋上防水에 使用되고 있다.

Asphalt 防水가 加熱을 必要로하나 tar, urethane 防

水는 常溫施工할수 있는 것은 큰 merit 가 있다 또한 最近에 tar, urethane 과 함께 colur, urethane 이 注目되고 있다.

이것은 urethane prepolymer 와 polyol 系硬化劑를 組合시킨 것이다 다음에 sealant 作成時의 基礎的인 知識을 紹介한다.

A) 低價格을 얻는 데에는

- 1) 充填量을 增加시킨다.
- 2) 當量의 큰 polyether 을 使用한다.
- 3) polyester 를 polyether 로서 代替시킨다.

B) 높은 抗張力을 얻기 위하여는

- 1) 充填劑를 使用한다.
- 2) NCO/OH 比을 크게한다.
- 3) 分枝 polyol 을 使用한다.
- 4) 架橋度를 增加시킨다.

C) 높은 引裂強度을 얻기 위하여는

- 1) NCO/OH 比을 크게한다.
- 2) 充填劑의 變更
- 3) 高分子量의 triol 代身에 低分子量의 polyol 로서 架橋시킨다.
- 4) diol prepolymer 와 分枝 polyol 을 使用한다.

D) 伸長率을 크게하기 위하여는

- 1) NCO/OH 比을 적게한다.
- 2) triol 架橋劑의 使用量을 적게한다.

E) 硬도를 내기 위하여는

- 1) NCO/OH 比을 크게한다.
- 2) 當량이 적은 polyol 를 使用한다.
- 3) Triol 의 割當을 크게한다.
- 4) 充填劑를 使用한다.

F) pot life 을 길게하기 위하여는

- 1) 觸媒濃度를 내린다.
- 2) 反應溫度를 낮춘다.
- 3) 酸性充填劑를 使用한다.

G) 硬化時間의 促進에는

- 1) 觸媒濃度를 올린다.
- 2) 反應溫度를 높인다.

3) 末端에 一級 OH 을 가지고 있는 polyol 의 使用한다.

H) 作業性을 높이기 위하여는

- 1) 充填劑量이 限界를 결정지운다.
- 2) NCO% 가 같으면 diol 系 prepolymer 는 triol 系 prepolymer 보다 粘度가 낮다.

[tar, urethane]

표 4 에 tar, urethane 의 處方例와 物性을 나타낸다.

표 4. tar, urethane 의 處方例와 物性

主成分	Sanprene SEL 3*	100部	100	100	100
硬化劑	tar	100	100	200	200
	Cureamine MT	4	4	4	4
	炭 石	—	100	—	100
物 性	抗張力(kg/cm ²)	31	35	15	44
	引裂強度(kg/cm ²)	350	280	625	550
	伸長率(%)	15	16	8	12
	硬 度(shore A)	48	59	30	40

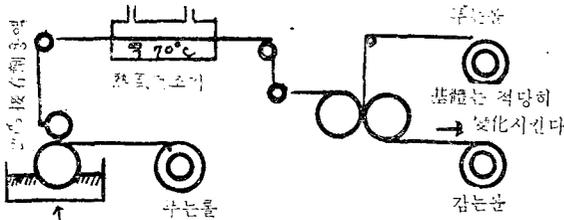


표 2 液性 接着劑: Polybond GA59
1 液性 接着劑: 유로폴라스

그림 2. 複合 film 의 加工法

追而 Sanprene SEL 3 : urethane prepolymer, NCO% 3.6 2 液性으로서 主濟는 末端에 NCO 基을 가지는 prepolymer 이다.

普通 NCO(%)가 3% 前後의 것이 實用되고 있다 硬化劑成分은 無水 tar, 硬化劑 (例로서 Cureamine Ihar, achemical 社製品), 可塑劑, 充填劑 등으로 되고 使用直前に 主劑와 硬化劑를 混合하여 塗布한다 prepolymer 의 種類, 量에 따라 廣範圍하게 性能을 選擇할수 있다.

6. 接 着 劑

1972 年 1 月에 urethane 系 接着劑에 대한 基本特許 (日本特許公告 昭和 32~35)가 消滅됨에 따라 이分野의 開發은 活氣를 띄어왔다 urethane 系 接着劑는 나무, 고무, 纖維및 大部分의 plastic 에 좋은 接着劑이다 用途의으로 urethane foam 成形品의 加工 polyurethane foam 과 織物과의 貼合, 乾式合成皮革의 경우의 urethane film 와 基布의 接着, Chemical shoes 에 있어 창과 甲皮와의 接着등에 使用된다.

새로운 用途로서는 所謂 dry lamination 의 分野가 2~3 年사이에 急速히 開發되었다 이것은 先 각종 film 의 貼合에 의하여 包裝用, 複合 plastic film 을 製造하는 方法이다 一般의으로 2 液性的 polyurethane 系 接着劑를 使用하고 있으나 最近에는 1 液性的 polyurethane 系 接着劑도 登場하여 使用上 簡便함으로 急速히 伸長되고 있다.

7. 彈性纖維

伸縮性이 最大함이 特徵이며 其他 屈曲疲勞性, 耐穿耗性 및 洗濯性이 좋으므로 Lingerie 에 널리 使用된다 原料에는 PTMG 를 原料로 하고 polyether 系 나 adipate 을 主로하는 polyester 系가 있다.

8. 구두창材料

1960 年代의 末頃으로부터 urethane 樹脂의 特徵을 살린 구두창材料의 研究가 시작되었다 1971 年 歐洲 plastic 展에서 urethane 製의 紳士靴, 婦人靴, sandal 以外에 Cork 에 類似한 北歐風의 婦人底高耗가 많이 出品되어 있었다 日本에 있어서도 最近에 急速히 polyurethane 구두창의 檢討가 붐을 이루고 있다.

urethane 구두창은 고무화창에 비하여 耐摩耗性, 耐油性이 優秀하고 가볍다는 것이 特徵이다 다시 液狀注型에서 unit sole 의 生産 或은 甲皮와의 一體成形이 省力化되어가고 있는것이 큰 長點이다.

市場을 展望하면 日本에 있어서는 皮靴의 生産量을 約 6,000 萬足이라고하면 1 足당 Urethane 樹脂의 使用量을 300 g 으르하면 18,000 t 의 潛在需要量이 된다.

歐洲에서는 구두창의 20% 가 이미 urethane 구두창이라고 말하고있으며 日本에 있어서도 1975 년에는 Urethane 구두창의 수요는 10% 線에 達할것으로 豫想된다.

原料 cost 은 合成고무에 비하여 높으나 今後의 人件費向上을 避할수 없다고하면 省力化에 結付시키어 이 應用은 必然의인 時代의 흐름으로 보인다 Urethane 系 구두창은 Integral foam 系, 彈性體—sponge 系, 熱可塑性系로 分類된다.

8-1. 原 料

1) Integral foam 系

Polyether 系가 主路이나 PPG 系에서는 機械的強度가 적고 屈曲性이 難點이는 PTMG 系는 機械的強度가 優秀하나 價格面이 問題가 된다.

用途로서는 PPG 系이며 先 婦人靴, sandal Chemical shoes 가 對象이다.

2) elastomer-sponge 系

polyester 와 MDI 의 組合으로 屈曲, 機械的強度가 優秀하고 polyurethane 구두창을 原則으로하나 對象으로는 安定靴, 高級婦人靴등 高性能을 要求하는用途에 쓰인다.

3) 熱可塑性 elastomer 系

固形熱可塑性 polyurethane 을 使用하여 射出成型으로

一體成型的 ski 靴을 생산하고 있다.

8-2. 成型方法

1) one shot 方法

polyol, polyisocyanate, 架橋劑 및 發泡劑를 同時에 混合하여 注型하는 方法이다.

2) prepolymer 方法

prepolymer 方法은 發熱反應을 調節하기 쉽게 하여 作業性도 良好하다.

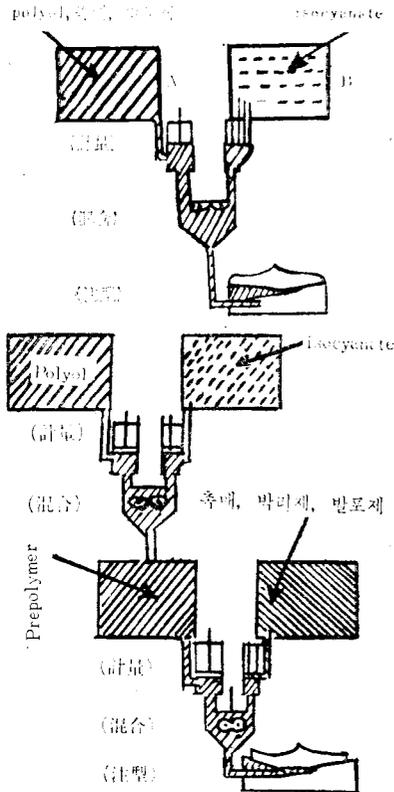


그림 3. one shot 方法과 prepolymer 方法

8-3 成形的 種類

1) 一體成形

구두창의 發泡을 脛함과 함께 그의 發泡壓으로 甲皮와의 接着을 同時에 行한다.

2) Unitsole

密閉 mould 內에서 媒底를 發泡狀으로 成形한다 歐洲에서는 구두창材料와 成形方法의 割當은 표 5와 같다.

표 5 구두창材料와 成形法 (歐洲에 있어서)

	一體成形	Unit sole
合成 고무	20%	80%
P V C	90 "	10 "
Urethane	30 "	70 "

표 6. 구두창용 Polyurethane 의 發泡

配合	Sanprene SE 101 (硬化劑成分)	100
	Sanprene SP 101 (prepolymer)	80
物性	密度	0.6
	硬度 C型	90
	抗強 力 kg/cm ²	90
	引裂 強度 kg/cm ²	40
	伸長 率	370
	Demattia 屈曲 (10,000 回)	20

(구두창용 polyurethane 의 實驗室的發泡劑例) 300ml 의 polyethylene heaker 에 Sanprene SE 101 의 所要量을 秤量하고 25°C 에 溫度調節을 한다 Sanprene SP 101 의 所要量을 넣고 적은 motor 直結攪拌機로서 30 秒間 攪拌하고 50°C 로 豫熱된 mould 에 注入시킨다 室溫에서 約 7 分放置後 離型시킨다 表 6 參照)

9. Craft 材

親水性 urethane prepolymer 을 물에 任意的 割當으로 分散시킨 時間의 經過에 따라 prepolymer 와 물이 反應하여 그 結果彈性을 가지는 寒天狀의 抱水 gel 體를 形成한다 이 原理를 利用하여 土質安定劑, 止水工事等에 使用된다.

10. Foam

urethane 을 代表하는 것은 一段 foam 이다 現在에 있어서 量의으로도 그의 大半을 차지하고 있다 特히 最近에는 原料 및 加工技術의 進步는 다시 새로운 用途面을 擴大시키고 있는 것으로 注目되고 있다.

표 7 은 美國에 있어서 軟硬質 foam 의 需要實績 및 推定量이다 그리고 美國에 있어서 는 硬質 Foam 이 軟質 foam 의 需要의 約半數이다 그러나 約 1 年前 부터 寢具用的 軟質 foam 의 需要는 飽和狀態가 되었으나 冷凍冷, 藏機器用을 主體로 하는 斷熱材用的 硬質 foam 의 需要增加와 現場施工技術의 進步에 의하여 今後硬質 foam 은 急速히 高度의 成長을 이루었을 뿐만 아니라 다시 建築材料, 合成木材로서의 發展에도 크게 期待되는 바이다.

所謂 Wood Similar 라고 불리우는 合成木材로서의 硬質 foam 은 모든 一部分의 家具, Stereo 의 Case, 산진틀등에 使用되기 始作하였고 經濟的인 連續生産方法이 確立되면 合成木材는 將來 大端히 큰 硬質 foam 의 需要分野의 하나가 될 것이라고 생각된다.

표 7 은 Urethane foam의 需要 (美國, 單位 t/年)

	1967	1968	1969	1970	1972
軟 質 foam	—	—	—	—	—
寢 具 類	—	22,700	24,900	27,200	29,400
家 具 數	—	58,900	63,700	72,300	77,000
衣 服 用 lining 其 他	—	22,700	29,400	31,700	34,000
包 裝 材 其 他	—	1,800	2,300	2,700	3,600
漚 沫 器 具	—	5,900	6,300	6,800	8,200
sponge	—	1,500	1,600	1,800	2,100
自 動 車 車 輛 運 輸 關 係	—	63,400	79,300	88,300	104,200
其 他	—	9,100	9,100	11,300	13,600
計	—	186,000	218,600	242,100	272,100
硬 質 foam	—	—	—	—	—
電 氣 冷 藏 庫 其 他	12,700	—	—	18,100	27,200
建 築 材 料	16,300	—	—	31,700	90,600
tank 類	2,300	—	—	3,200	5,400
浮 揚 材	4,500	—	—	6,800	11,300
土 木 用 材	1,800	—	—	6,800	6,800
包 裝 材	2,700	—	—	4,500	9,100
車 輛 用 材	17,200	—	—	22,700	36,200
其 他	5,400	—	—	6,800	9,100
計	62,900	—	—	100,600	195,700
軟 硬 質 foam 合 計	—	—	—	342,700	467,800

軟質 foam의 今後의 發展方向으로서는 역시 Integral skinned foam이 自動車用의 部分品, 家具를 重點으로 着實히 伸長되리라 하고 보이나 latex, PVC 등을 다른 樹脂와 共重合시킨 製品의 研究가 行하여지고 있다.

이제까지의 polyurethane의 弱點을 補突한 獨特한 製品이 市販되기 始作하였다.

그러나 이와같은 새로운 製品을 製造加工하는 技術도 이와 併行하여 보면 이러한 것들의 製品의 量産體制의 確立과 小型의 簡便한 發泡機의 開發에 있다.

즉 例로서 最近 General Motors社에서 採用되고 있는 urethane bumper와 같이 月産 10萬臺를 1 Cycle數分으로 連續적으로 生産할수 있는 量産때문에 Layout이 建築材, 家具등에 대하여도 要求되고 있고 한편 土建關係에 있어서 現場에서 극히 簡單히 操作發泡할수 있는 機械가 있으면 施工이 可能한 領域은 다시 增大될것으로 보인다.

이러한 發泡機器의 改良, 開發도 將來 Urethane foam의 發展때문의 重要한 課題의 하나이라고 생각된다.

어쨌든 1972년도에는 硬質 foam이 急激히 伸長될것으로 보이며 특히 建築材料, 合成木材關係에 새로운 展開가 期待되고 軟質 foam에서는 Integral skinned

foam이 本格的으로 量産化되는 해가되는 것으로 豫想된다.

11. 結 論

polyol과 polyisocyanate의 組合의 選擇에 의하여 廣範圍한 性能을 發揮하는 urethane 樹脂는 年々히 새로운 用途가 開發되고 있다 美國에서는 새로운 用途로서 自動車의 bumper 구두창, 全天候型運動場및 衣服用 合成皮革을 들수있다 歐洲에서는 구두창[關係의 News가 많다 日本에서도 Foam 以外の 用途의 開發은 漸漸 盛行되고 있으나 새로운 type의 urethane 樹脂를 開發한다는 것보다는 應用面 즉 softwear의 開發에 重點을 두는 것이 必要하다고 생각된다.

參 考 文 獻

- 1) Morder Plastic (1972)
- 2) European Chemical News May (1970)
- 3) Corrosive prevention & Control Oct. (1965)
- 4) Journal of paint Technology Apr. (1968)