KIGAS Vol. 20, No. 3, pp 66~72, 2016
(Journal of the Korean Institute of Gas)
http://dx.doi.org/10.7842/kigas.2016.20.3.66

Propionic Anhydride의 연소특성치의 측정 및 예측

† 하동명
세명대학교 보건안전공학과, 27136 충북 제천시 세명로 65
(2016년 3월 15일 접수, 2016년 5월 23일 수정, 2016년 5월 24일 채택)

Measurement and Prediction of the Combustible Properties of Propionic Anhydride

†**Dong-Myeong Ha**
Dept. of Occupational Health and Safety Engineering., Semyung University, Jecheon 27316, Korea
(Received March 15, 2016; Revised May 23, 2016; Accepted May 24, 2016)

요 약

화학산업에서 다양하게 사용되고 있는 propionic anhydride의 안전한 취급을 위해서 인화점과 최소자연발화온도를 측정하였다. Propionic anhydride의 폭발하한계는 실험에서 얻어진 하부인화점을 이용하여 계산하였다. Propionic anhydride의 인화점 측정에서 Setaflash 밀폐식은 40 ℃, Pensky-Martens 밀폐식은 44 ℃ 그리고 Tag 개방식은 49 ℃, Cleveland 개방식에서는 47 ℃로 측정되었다. ASTM E659 장치에 의한 최소자연발화온도는 335 ℃로 측정되었다. 측정된 하부인화점 40 ℃에 의한 폭발하한계는 1.30 Vol.%로 계산되었다. 폭발한계는 측정된 인화점이나 문헌에 제시된 인화점을 이용하여 예측 가능함을 알 수 있었다.

Abstract - For the safe handling of Propionic Anhydride being used in various ways in the chemical industry, the flash point and the autoignition temperature(AIT) of Propionic Anhydride was experimented. And, the lower explosion limit of propionic anhydride was calculated by using the lower flash point obtained in the experiment. The flash points of propionic anhydride by using the Setaflash and Pensky-Martens closed-cup testers measured 60 ℃ and 61 ℃, respectively. The flash points of propionic anhydride by using the Tag and Cleveland open cup testers are measured 67 ℃ and 73 ℃. The AIT of propionic anhydride by ASTM 659E tester was measured as 280 ℃. The lower explosion limit by the measured flash point 60 ℃ was calculated as 1.37 Vol.%. It was possible to predict lower explosion limit by using the experimental flash point or flash point in the literature.

Key words : Propionic Anhydride, safety handling, lash point, Lower Explosion limit, Autoignition temperature (AIT), ASTM E659

I. 서 론

화학물질을 취급하는 사업장, 실험실 파악의 어려움과 화학물질의 사용 정보 부족으로 인해 안전관리의 사각지대가 발생하는 경우가 많다. 화학물질의 정확한 정보를 얻는 것은 안전관리에서 가장 중요하며 특히 정확한 연소특성치(화재 및 폭발 특성치)의 파악이 최우선으로 이루어져야 한다. 화학물질의 대표적인 연소특성치로 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도 등을 들 수 있다[1].

공정의 안전한 설계를 위해서는 인화점의 정보는 무엇보다 중요하다. 인화점은 가연성 액체의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 나타내는 물리・화학적 변수

†Corresponding author:hadm@semyung.ac.kr
Copyright ⓒ 2016 by The Korean Institute of Gas

가운데 하나이다. 인화점은 액체의 화재 및 폭발 위험을 특정 짓는데 이용되는 중요한 지표이다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 폭발한계는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 장치의 표준상태, 물리적 상태 등에 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다. 또한 폭발한계를 실험하기 어려운 물질의 경우는 인화점을 사용하여 예측이 가능하다. 자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성 혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(Autoignition Temperature, AIT)라고 한다[2].

Propionic anhydride는 프로피온산 무수물, 프로피온일 산화물이라고 하며, 유기합성물질로 향료, 에스테르제조, 염료, 의약품 그리고 향수 및 향료용 중간체 등에 다양하게 사용되고 있다. Propionic anhydride가 다양하게 사용되고 있는 데도 불구하고 연소특성치는 문헌에 따라 다르게 제시되고 있다. 따라서 이를 취급하는 공정의 안전을 확보하기 위해서는 이론적 및 실험적 고찰이 필요하다.

본 연구에서는 propionic anhydride의 인화점과 최소자연발화온도를 측정하여 기존의 문헌들과 비교하였고, 폭발한계에 대해서는 여러 문헌에 제시된 자료의 타당성을 검토하기 위해 본 연구에서 측정된 인화점을 이용하여 계산하였다. 그리고 계산된 폭발한계를 문헌들과 비교 검토하였다. 본 연구에서 제시된 propionic anhydride의 실험 자료와 연소특성의 예측 방법은 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하기 위한 가이드 마련과 다른 가연성물질의 MSDS(Material Safety Data Sheet)의 적정성 연구에 도움을 주고자 한다.

Table 1. Physical properties of propionic anhydride

Properties \ Component	Propionic anhydride
CAS number	123-62-6
Molecular formula	$C_6H_{10}O_3$
Boiling point	167 ℃
Melting point	-45 ℃
Vapor pressure	1.36 mmHg(at 25 ℃)
Viscosity	1.144 $mN{\cdot}s{\cdot}m^{-2}$(at 25 ℃)
Vapor density(Air=1)	4.5
Specific gravity(Water=1)	1.025

Ⅱ. 이론적 배경

2.1. Propionic anhydride의 물리적 및 연소특성

2.1.1 Propionic anhydride의 물리적 특성

대부분의 유해・화학물질은 취급 부주의로 인해 제조 공정 중 폐수에 의해 배출되기도 하고, 배출된 증기를 흡입 시 신체에 큰 영향을 주는 유독성을 지니고 있으며, 또한 연소 특성을 갖고 있으므로 발화원에 의해 중대 사고로 전이되는 경우가 많다. 각국에서는 사업장에서 취급하는 유해・위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해 MSDS 자료를 제공하고 있다. Table 1에 propionic anhydride의 물리적 특성을 요약하여 나타내었다[3,4].

2.1.2 Propionic anhydride의 연소특성

Propionic Anhydride은 위험물안전관리법 제 4류 위험물의 제 2석유류(수용성액체, 지정수량 1000L)이고, 산업안전보건법은 인화성물질과 발암성물질, 위험물안전관리법과 폐기물안전관리법에 의한 규제 해당은 없다. 그리고 GHS(Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals)의 인화성액체 분류기준에서는 Category 3(인화점 23 ~ 60℃)에 해당하는 물질이며, NFPA(National Fire Protection Association)에서는 건강위험성 3, 화재위험성 2, 반응위험성 1로 규정하고 있다.

Propionic anhydride 증기는 점화원에 발화될 수 있고, 인화성 액체 및 증기는 화재와 폭발을 일으킬 수 있다. 인화점이나 그 이상에서 폭발성 혼합물을 형성할 수 있고, 가열시 용기가 폭발할 수 있다. 연소하는 자극성 및 유독성 증기뿐만 아니라 일산화탄소, 이산화탄소를 발생시킨다. Propionic anhydride은 물과 습기의 접촉을 피하고, 산화성물질, 알코올, 알카리와 접촉을 피한다. 피해야할 발화원은 열, 스파크, 화염, 고열 등 이며, 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로 부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다.

소화약제로는 알코올 포말, 이산화탄소가 유효하며, 용기의 내벽은 물로 냉각한다. 저장 및 보관방법은 차고 건조하며 통풍이 잘되는 곳에 저장해야 한다.

2.2 Propionic anhydride의 연소특성치 분석

Propionic anhydride의 화재 및 폭발 특성치 분석을 위해서 KOSHA(Korea Occupational Safety and Health Agency) MSDS를 비롯해 문헌들에서 제시하고 있는 연소특성치들을 정리하여 Table 2에 나타내었다[5, 6-10].

일반적으로 폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, Lower explosion limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, Upper explosion limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어지며 실험 조건에 따라 측정값이 달라진다.

인화점은 하부인화점(Lower flash point)과 상부인화점(Upper flash point)으로 구분한다. 인화점을 측정하는 방법은 밀폐식(Closed-cup, CC)과 개방식(Open cup, OC)이 있다. 밀폐식은 Setaflash와 Pensky-Martens방식이 있으며, 개방식은 Tag와 Cleveland방식 등을 들 수 있다. 인화점 역시 실험 장치와 조건 등에 의존하므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다.

최소자연발화온도(AIT)는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생되는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 최저온도를 말한다. AIT는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다.

Table 2에서 알 수 있듯이 propionic anhydride의 폭발하한계에 대해 KOSHA MSDS와 NFPA는 1.3 Vol% , Sigma는 1.48 Vol%로 약 0.02 Vol%의 차이를 보이고 있으며, 상한계는 문헌에 따라 2.5 Vol%의 차이를 보이고 있다. 그리고 인화점은 밀폐식에는 63 ℃, 개방식에서는 74 ℃로 제시되어 있으며, 최소자연발화온도(AIT)는 모든 문헌에서 285 ℃로 제시하고 있다. 이는 한 가지 문헌에서 이용된 것으로 판단된다. 그러나 propionic anhydride을 취급하는 공정의 안전을 위해서는 정확한 연소특성치 파악이 필요하다.

Ⅲ. 실험재료 및 측정장치

3.1 재료

본 연구에서 사용한 propionic anhydride(Junsei, 99%)은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

3.2 인화점 측정

인화점은 여러 매개변수에 의해 영향을 받으며, 주요 변수로는 용기 형태, 시료량, 발화원, 온도 조절기, 주위 압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다.

본 연구에서 Pensky-Martens와 Setaflash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식 인화점 장치를 사용하였다[11].

Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료장치부는 시료컵, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다. Tag 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로, 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염 발생장치 등으로 구성되어 있다. Cleveland 개방식 장치는 인화점 및 연소점을 측정하는 장치로, 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다[11].

각 인화점 측정창치들의 용기 특성 및 시험방법을 요약하여 Table 3에 나타내었다.

3.3 자연발화온도 측정

자연발화점 측정은 ASTM E659 장치를 사용하였으며, 장치는 크게 로, 온도 조절기, 열전대, 플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 구성되어 있다[12].

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사

Table 2. Comparison of explosion limit, flash point and AIT of propionic anhydride by several references

References	LEL - UEL(vol%)	Flash point(℃)	AIT(℃)
KOSHA MSDS[5]	1.3 - 9.5	63	285
NFPA[6]	1.3 - 9.5	63	285
Sigma[7]	1.48 - 11.9	74	285
Lange[8]	-	74(OC)	-
SAX[9]	-	74(OC)	-
Stephenson[10]	-	62(CC),74(OC)	-

Table 3. Comparison of several flash point test methods

Test methods	Test vessel diameter(cm)	Test vessel depth(cm)	Test vessel volume(ml)	Heating method	ASTM designation
Setaflash closed-cup	5.0	1.0	2 or 4	Sample cup is electrically heated or chilled and sample temperature is kept constant	ASTM D3278
Pensky-Martens closed-cup	5.085	5.6	100	For odinary liquids, the temperature of the specimen is increased at 5-6℃/min	ASTM D93
Tag open cup	5.3	5.0	70	The temperature of the specimen is increased at 1±0.25℃/min.	ASTM D1310
Cleveland open cup	6.4	3.4	80	The temperature of the specimen is increased at 5-6℃/min	ASTM D92

기로 시료를 0.1ml를 넣었다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30 ℃ 낮게 설정하고 3~5 ℃ 혹은 10 ℃씩 증가시키면서 측정하였고, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록하였다.

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1 Propionic Anhydride의 인화점에 의한 폭발한계 비교

Table 2에 제시된 propionic anhydride의 폭발하한계 자료를 검증하기 위해 Antoine 식을 사용하여 폭발하한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다[13].

$$\log P^f = 5.8195 - \frac{810.3}{(t+108.7)} \quad (1)$$

여기서, P^f는 증기압(mmHg)이고, t는 온도(℃)이다.

식 (1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Setaflash와 Pensky-Martens의 밀폐식(CC), Tag와 Cleveland의 개방식(OC)에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 예측된 폭발하한계를 결과를 Table 4에 나타내었다.

Propionic anhydride의 하부인화점의 경우, 밀폐식인 Setaflash에서는 60 ℃, Pensky-Martens에서는 61 ℃, 개방식인 Tag에서는 67 ℃와 Cleveland에서는 73 ℃로 측정되었다. 본 연구에서 Setaflash 장치에 의해 측정된 하부인화점 60 ℃는 Table 2에 제시된 KOSHA MSDS비롯한 기존의 문헌값 보다는 3 ℃의 값 낮게 측정되었으며, Cleveland 개방식 장치에 의한 인화점 73 ℃는 기존의 문헌에 제시된 개방식 장치에 의한 측정값 74 ℃와 비슷한 결과를 보였다.

본 실험에서 얻은 하부인화점을 이용하여 폭발하한계를 예측하였다. Setaflash 밀폐식에서 측정된 하부인화점 60 ℃를 식 (1)에 적용한 결과 폭발하한계는 1.37 Vol%로 계산되었으며, 문한값인 1.3 Vol%과 비슷한 결과로 계산되었다. 인화점의 경우는 기존 자료를 활용하는 것보다 본 연구에서 제시한 값을 이용하는 것이 공정 안전에 타당하다고 판단된다. 또한 본연구에서 인화점을 이용한 폭발한계 예측값을 공정에 적용하는 방안과 인화점에 의한 폭발한계 연구의 활용에 가능해 졌다.

4.2 Propionic Anhydride의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존의 최소자연발화온도(AIT) 285 ℃를 근거로 240 ℃에서 실험한 결과 비발화가 되어, 이 보다 30 ℃ 높인 270 ℃에서도 비발화되었다. 다시 30 ℃를 높인 300 ℃에서 실험한 결과 13.97sec 발화되어 다시 1 ~ 2 ℃ 낮추어 실험한 결과 280 ℃, 52.75sec에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 시작으로 290 ℃에서는 27.75sec, 310 ℃에서는 9.81sec, 320 ℃에서는 7.01sec, 330 ℃에서는 5.47sec, 340℃에서는 4.26sec, 350 ℃에서는 3.38sec, 360 ℃에서는 2.79sec, 370 ℃에서는 2.37sec 그리고 380 ℃에서는 1.72sec에서 발화하였다. propionic anhydride의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다.

본 연구에서 측정된 propionic anhydride의 최소자연발화온도 280 ℃는 Table 2에 제시된 기존의 문헌값들 285 ℃와 비슷한 결과로서 본 연구에서 측정된 값의 신뢰성은 높다고 판단되며, propionic anhydride 공정에서 안전을 위한 AIT는 약 280 ℃ 사용하여 공정의 방호시스템 구축에 적용하는 것이 타당하다고 본다.

Table 4. Comparison of estimated lower explosion limits(LEL) by experimental lower flash points for propionic anhydride

Testers	Experimental lower flash points (℃)	Estimated LEL by lower flash points(vol%)
Setaflash(CC)	60	1.37
Pensky-Martens(OC)	61	1.46
Tag(OC)	67	2.21
Cleveland(OC)	73	3.01

Table 5. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for propionic anhydride

No.	T[K]	$\tau_{exp.}$[s]	ln $\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}$(Eq. 3)
1	553	52.75	3.96556	35.22
2	563	27.75	3.32324	24.44
3	573	13.97	2.63691	17.17
4	538	9.81	2.23840	12.22
5	593	7.01	1.94737	8.79
6	603	5.47	1.69928	6.39
7	613	4.26	1.44972	4.70
8	623	3.38	1.21788	3.49
9	633	2.79	1.02604	2.54
10	643	2.37	0.86289	1.98
11	653	1.72	0.54232	1.51
A.A.D.	-	-	-	2.78

Table 5에 제시된 자연발화온도와 발화지연시간의 실험 자료를 Arrhenius 형태 식으로 최적화한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\ln\tau = -17.02 + 11386.38\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

식 (2)을 logτ와 $\left(\frac{1}{T}\right)$의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$\log\tau = -7.39 + 4945.05\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

식 (3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 5와 Fig. 1에 나타내었다. 예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(Average Absolute Deviation)와 결정계수(r^2)를 사용하였다 [11,12].

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{\exp.}|}{N} \quad (4)$$

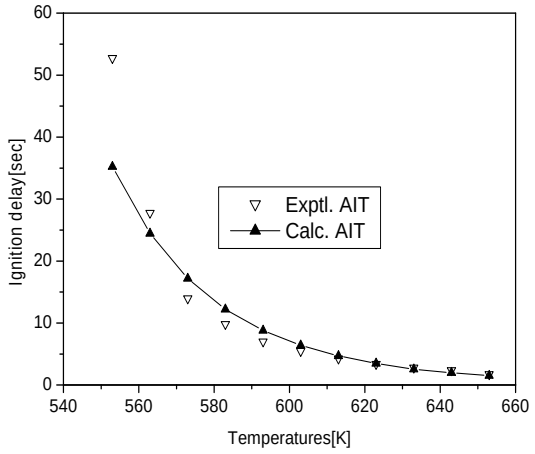

Fig. 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for propionic anhydride.

$$r^2 = \left(\frac{SSR}{SST}\right) \tag{5}$$

여기서 $\tau_{est.}$는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$는 실험값이며, N은 자료수, r^2 은 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

식 (3)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대오차는 2.78sec, 결정계수(r^2)는 0.86로서 실험값은 계산값과 모사성이 있다고 본다.

활성화에너지(E)의 계산은 Semenov[14]가 제시한 식 (6)을 이용하면 가능하다.

$$\log\tau = \frac{52.55E}{T} + B \tag{6}$$

식 (3)을 식 (6)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 94.01kJ/mol이다.

V. 결 론

본 연구에서는 propionic anhydride의 연소특성치들 가운데 인화점과 최소자연발화온도(AIT)를 측정하여 기존 문헌들과 비교하였고, 또한 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산한 결과를 문헌에 제시된 값들과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Setaflash 밀폐식에 의한 인화점은 60 ℃, Pensky-Marten 밀폐식은 61 ℃, Tag 개방식은 67 ℃ 그리고 Cleveland 개방식은 73 ℃로 측정되었다.

2) Setaflash 장치에 의한 하부인화점 60 ℃를 이용하여 계산된 폭발하한계는 1.37 Vol%로서, 문헌들에 제시된 가장 낮은 값인 1.30 Vol% 보다는 약간 높게 계산되었지만 비슷한 결과를 보였다.

3) 본 연구에서 측정된 propionic anhydride은 최소자연발화온도 280 ℃는 기존의 문헌값들 가운데 가장 낮은 값을 제시한 KOSHA MSDS의 285 ℃ 보다 약 5 ℃ 낮게 측정되었다.

4) Propionic anhydride의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

$$\log\tau = -7.39 + 4945.05\left(\frac{1}{T}\right)$$

5) Semenov식을 이용한 propionic anhydride의 활성화에너지(E)는 94.10kJ/mol로 계산되었다.

REFERENCES

[1] Drysdale, D., *An Introduction to Fire Dynamics*, 2nd ed., Jone Wiley & Sons, (1998)

[2] Crowl, D. A. and Louvar, J. F., *Chemical Process Safety : Fundamentals with application*, 3rd ed., Prentice Hall (2011)

[3] Lide, D. R., *Handbook Chemistry and Physics*, 76th ed., CRC Press, (1996)

[4] Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed. McGraw-Hill, (1992)

[5] KOSHA, /www.kosha.or.kr/msds/msdsMain.do?menuId=69

[6] NFPA, *Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids,* NFPA 325M, National Fire Protection Association, (1991)

[7] Lenga, R. E and Votoupal, K. L., *The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data*, Volume Ⅰ ~ Ⅲ, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., (1993)

[8] Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed. McGraw-Hill, (1992)

[9] Lewis, R. J., *SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials,* 11th ed., John Wiley & Son, Inc., New Jersey, (2004)

[10] Stephson, R. M., *Flash Points of Organic and Orgarnometallic Compounds*, Elsevier Science Publishing Co. Inc., (1987)

[11] Ha, D. M., "The Measurement of Combustible

Characteristics of n-Undecane", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., **27(**2), 11-17, (2013)
[12] Ha, D. M., "The Measurement of Fire and Explosion Properties of n-Pentadecane", J. of the Korean Society of Safety, **28**(4), 53-57, (2013)
[13] Gmehing, J., Onken, U., and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Deutsche Gesellschaft fur Chemisches Apparatewesen, (1980)
[14] Semenov, N .N., *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. 2, Princeton University Press, Princeton, N.J., (1959)