Table-7 Trans acid percent*¹ in the hardened whale oil.

Run No.	trans Acid (%)	Run No.	trans Acid (%)
1	9.5	5	7.1
2	13.4	6	10.9
3	11.5	7	18.1
4	7.8	8	18.8

*¹ Determined by A.O.C.S. Tentative Method (Cd-14-61)

を比較すれば、ヨウ素価の差以上に固体脂指数に差がある。すなわち、狭義のハードバターの性質の硬化油を得るためには、安定化ニッケルはフレックニッケルよりも劣ることになる。また、フレックニッケルはこの3種の触媒の中で最もすぐれた性能を持っているが、現在の目的の中で S.F.I. よりみれば、20°C 以下で S.F.I. が、50 以上である。**Table-4** の No. 7, No. 8 の条件が最もすぐれている。

4.2 エステル交換による結果について

鯨油の単なる水素添加によるハードバターは、S.F.I. 曲線よりみればすぐれているが、鯨油特有の味があり、用途によっては、これが欠点となる。また、S.F.I.-曲線

をみれば高温部において tailing を起こしている。このような官能的な性質改良のため、soapy flavor 発生の危険性の少ない場合には、硬化ヤシ油と硬化鯨油との混合油も用いられるが、この場合は融解性状が劣る。しかし、この欠点は、硬化ヤシ油と硬化鯨油との混合物をエステル交換してグリセリド構造を変えることにより、**Table-5** に示すように改良することができた。すなわち、硬化ヤシ油 70% に対して、硬化鯨油 30% 加えてエステル交換することにより、軟化点が著しく低下し、**Fig.-2** の ④ に示すようにすぐれた S.F.I.-曲線を示し、ハードバターとして多くの広い用途を持つことを認めた。

終わりに、本研究の発表を認可頂いた 不二製油株式会社に感謝します。

(昭和 44 年 2 月 17 日受理)

文 献

- 1) 立石、藤原、中山、油化学, **10**, 666 (1961)
- 2) 岩井、油脂技術講座, **1**, 76 (1956)
- 3) 佐藤、油脂技術講座, **8**, 141 (1963)
- 4) N.D. Fulton, E.S. Lutton, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 98 (1954)

不飽和脂肪酸の重合に関する研究 (第 3 報)

塩化オキザリルおよびリン化合物の存在下におけるリノール酸メチルの重合反応について

田 辺 恵 三・橋 本 哲 太 郎

工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1 丁目)

Polymerization of Unsaturated Fatty Acids. III.

Polymerization of Methyl Linoleate in the Presence of Oxalyl Chloride and Some Phosphorous Compounds

Keizō TANABE and Tetsutarō HASHIMOTO

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo (1-chōme, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

The polymerization of methyl linoleate in the presence of oxalyl chloride, phosphorus trichloride, phosphorus oxychloride, and phosphoric acid was studied under various reaction conditions. In the case of oxalyl chloride and phosphorus trichloride, the polymers were obtained in high yields and both maximum polymer contents of the crude reaction products were about 66%.

The dimers separated from reaction products with phosphorus trichloride and oxalyl chloride catalysts were analyzed. The results show the presence of six-membered ring structure in the dimers and it is considered that the polymerization reaction with phosphorus trichloride catalyst involves mainly the Diels-Alder reaction.

1 緒 言

不飽和脂肪酸の重合反応触媒としては水、粘土類、フッ化水素、三フッ化ホウ素、無水亜硫酸、有機過酸化物質類、鉄カルボニルなどがすでに知られている。著者らは前報¹⁾で脂肪酸の塩素化調製試薬である塩化チオニルがリノール酸メチルの強い重合触媒作用を有することを報告した。これに引き続いて塩化チオニル以外の塩素化調製試薬および合わせてリン化合物の重合触媒反応について検討を加えた。なおリンを含む化合物による不飽和脂肪酸あるいは脂肪油の重合反応に関しては $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ の存在下におけるオレイン酸メチルの重合²⁾およびリンタングステン酸を用いた不飽和植物油の反応³⁾が発表されている。

本報ではリノール酸メチルを試料として塩化オキザリル、三塩化リン、オキシ塩化リンおよびリン酸の存在下における重合反応条件について検討した結果、塩化オキザリルおよび三塩化リンにかなり強い重合触媒作用のあることを見いだした。さらに塩化オキザリルおよび三塩化リン触媒を用いた場合の重合反応生成物からダイマーを分離し、Diels-Alder 型重合反応によって生成されたと考えられる六員環構造が存在することを認め、三塩化リン触媒の場合は Diels-Alder 型反応がダイマー生成の主反応と推定した。

2 実 験

2.1 原料調製

原料リノール酸メチルは前報¹⁾同様サフラワー油混合脂肪酸メチルエステルから製取したもので、オレイン酸メチル 3.5% を含有していた。 n_D^{20} 1.4594, S.V. 190.3, I.V. (Wijs 法) 170.6 の性状のものである。また触媒に用いた塩化オキザリル、三塩化リン、オキシ塩化リンおよびリン酸は市販の一般試薬をそのまま用いた。

2.2 反応操作、反応生成物の分離および分析

前報¹⁾と同様原料 20 g と所定量の触媒をガラスアンブルに入れ、内部の空気を窒素ガスで置換して封管し、流動パラフィンを入れたオートクレーブ内で加熱し、所定温度に到達してから所定時間反応させた。反応生成物はエーテルに溶解し、水洗、脱水しエーテルを留出させたのち約 2 mmHg の減圧下に加熱し留出物がなくなるまで蒸留し、留出した部分を未重合物、蒸留残分を重合物と見なしてそれぞれの性状を測定した。また反応生成物は遊離酸を含むので必要に応じて常法に従ってこれをエステル化処理した。なお用いた測定装置および方法はつぎのとおりである。

分子量は氷点降下法および Mechrolab Model 301 A Vapour Pressure Osmometer を用いて測定し、紫外線吸収スペクトルは Beckman DU 型分光光度計を使用

した。

3 結果および考察

3.1 触媒添加量の影響

触媒として塩化オキザリル、三塩化リン、オキシ塩化リンおよびリン酸をリノール酸メチルに対し、それぞれ 0.5, 1, 2, 3 wt% の割合に加え、反応温度 350°C で 5 hr 加熱した場合の重合物生成量と触媒添加量との関係は Fig.-1 のとおりである。この結果によれば上記反応条件下では三塩化リンとリン酸の場合は同様の重合物生成の傾向を示し、触媒添加量 1 wt% で重合物生成量は最高値に達し、さらに触媒添加量を増しても生成量は増加せずむしろ減少する傾向が認められる。塩化オキザリルの場合は触媒添加量が 2 wt% のとき重合物生成量が最大であり、またオキシ塩化リンの場合はほかの触媒の場合に比較して重合物生成量が少ない。

Fig.-1 Effect of catalyst concentration on yields of polymer at 350°C for 5 hr.

3.2 反応温度および反応時間の影響

触媒添加量 1 wt%, 反応時間 5 hr で反応温度が 300, 325, 350 および 375°C の場合の重合物生成量を比較すると Fig.-2 のとおりである。各触媒とも反応温度 300°C 以下では重合反応は遅く、三塩化リンおよびリン酸の場合は 350°C で重合物生成量は最高値を示し、375°C では減少している。しかし塩化オキザリルおよびオキシ塩化リンの場合は本反応条件下では重合物生成量最高値を示す反応温度とは認められない。

つぎに反応温度 350°C、触媒添加量 1, 2 wt% で反応時間を変えた場合の重合物生成量の変化は Fig.-3 のとおりである。触媒添加量 1 wt% のとき三塩化リンおよびリン酸では反応時間 5 hr 以内、オキシ塩化リンでは 10 hr また塩化オキザリルでは 15 hr で重合物生成量はそれぞれ最高値に達している。そして三塩化リンおよび塩化オキザリルの場合はほかの触媒の場合に比較して重合物生成量が相対的に多い結果を示している。さらにこの両触媒の添加量を 2 wt% とした場合は 1 wt% の場

Fig.-2 Effect of reaction temperature on yields of polymer for 5 hr.

Fig.-3 Effect of catalyst concentration and reaction time on yields of polymer at 350°C.

合よりも反応初期における重合物生成量は増加し、とくに塩化オキザリルの場合は反応初期における増加が著しく、反応時間 10 hr で最高値に達している。また三塩化リンの場合は 5 hr 以上になると重合物生成量が減少する傾向を示している。

なお塩化オキザリルおよび三塩化リン両触媒について、反応温度 300°C、触媒添加量 1, 2 wt% で各反応時間に対する重合物生成量の変化を見ると Fig.-4 のとおりである。触媒添加量 1 wt% では両触媒とも反応時間 20 hr まで重合物生成量が増加しているが、三塩化リンでは触媒添加量を 2 wt% に増すと反応時間 10~15 hr で重合物生成量が最高に達したのち減少している。しかしこの場合の重合物生成量は反応温度 350°C、触媒添加量 1 wt% の場合よりも相対的に少ない。

Fig.-4 Effect of catalyst concentration and reaction time on yields of polymer at 300°C.

Fig.-5 Gas liquid chromatogram of methyl esters of saponifiable matters in monomer fraction of the reaction product using oxalyl chloride as catalyst.

Fig.-6 Gas liquid chromatogram of methyl esters of saponifiable matters in monomer fraction of the reaction product using phosphorus trichloride as catalyst.

Table-1 Polymerization of methyl linoleate at 300°C for 5 hr.

Catalyst		Monomer fraction					Polymer fraction			
	Concn. (wt%)	n_D^{25}	A.V.	S.V.	I.V.	Conj. diene (%)	n_D^{25}	A.V.	S.V.	I.V.
(COCl) ₂	1	1.4613	8.8	193.3	85.3	0	1.4902	11.7	180.4	94.2
	2	1.4603	14.5	198.8	95.6	0	1.4848	18.7	174.3	96.8
	3	1.4654	24.8	188.9	120.4	0	1.4872	24.8	171.9	110.4
PCl ₃	0.5	1.4639	24.7	181.1	114.9	—	1.4851	27.5	170.5	62.6
	1	1.4635	25.4	183.1	113.8	0	1.4863	35.1	182.6	77.6
	2	1.4650	28.6	177.4	117.9	0	1.4880	46.7	169.3	78.1
	3	1.4697	42.1	143.8	79.9	0	1.4997	48.5	101.9	73.1
POCl ₃	0.5	1.4634	11.5	193.5	—	10.5	1.4818	13.8	188.1	109.5
	1	1.4720	31.1	156.4	156.3	0	1.4866	49.1	166.9	114.0
	2	1.4739	36.1	157.8	153.9	0	1.4888	47.1	169.8	110.2
	3	1.4777	40.1	148.2	158.9	0	1.4915	55.2	166.4	115.2
H ₃ PO ₄	0.5	1.4631	18.2	189.1	140.3	16.1	1.4817	21.4	191.4	109.6
	1	1.4650	26.7	187.2	134.4	11.3	1.4833	35.6	172.8	121.0
	2	1.4620	42.8	188.8	145.2	11.1	1.4850	55.2	181.9	113.6
	3	1.4678	51.7	178.7	144.5	8.3	1.4868	60.7	182.4	115.4

Table-2 Polymerization of methyl linoleate for 5 hr using 1 wt% of catalysts.

Catalyst	Reaction temp. (°C)	Monomer fraction					Polymer fraction			
		n_D^{25}	A.V.	S.V.	I.V.	Conj. diene (%)	n_D^{25}	A.V.	S.V.	I.V.
(COCl) ₂	300	1.4603	4.6	189.6	168.7	7.0	1.4797	9.6	190.3	133.1
	325	1.4641	13.1	195.0	138.7	6.1	1.4831	13.4	174.7	101.5
	350	1.4613	8.8	193.3	85.3	0	1.4902	11.7	180.4	94.2
	375	1.4610	13.2	199.3	78.3	0	1.4881	13.4	166.8	90.7
PCl ₃	300	1.4636	15.3	180.8	111.2	—	1.4816	32.7	176.7	92.6
	325	1.4620	13.3	192.1	—	12.5	1.4827	25.3	180.1	—
	350	1.4635	25.4	183.1	113.8	0	1.4863	35.1	182.6	77.6
	375	1.4645	33.5	178.6	96.6	0	1.4920	35.4	151.6	83.7
POCl ₃	300	1.4682	23.1	184.0	157.4	20.8	1.4832	28.2	172.7	116.3
	325	1.4688	21.4	170.3	157.5	11.7	1.4831	27.5	174.1	117.8
	350	1.4720	31.1	156.4	156.3	0	1.4866	49.1	166.9	114.0
	375	1.4701	31.5	163.7	122.2	0	1.4922	41.5	164.2	85.6
H ₃ PO ₄	300	1.4627	17.4	191.4	166.7	13.9	1.4793	29.0	198.1	116.7
	325	1.4625	21.9	191.8	164.2	15.5	1.4809	29.1	173.5	113.1
	350	1.4650	26.7	187.2	134.4	11.3	1.4833	35.6	172.8	121.0
	375	1.4650	33.1	187.5	140.3	0	1.4888	33.4	178.1	95.8

Table-3 Polymerization of methyl linoleate at 350°C using 1 wt% of catalysts.

Catalyst	Reaction time (hr)	Monomer fraction					Polymer fraction			
		n_D^{25}	A.V.	S.V.	I.V.	Conj. diene (%)	n_D^{25}	A.V.	S.V.	I.V.
(COCl) ₂	5	1.4613	8.8	193.3	85.3	0	1.4902	11.7	180.4	94.2
	10	1.4612	10.9	199.6	94.7	0	1.4832	11.1	178.1	75.8
	15	1.4588	11.5	199.5	86.2	0	1.4859	10.0	168.0	85.5
	17.5	1.4585	10.2	198.2	80.9	0	1.4852	8.8	173.7	84.2
PCl ₃	2.5	1.4627	18.9	196.8	126.5	10.1	1.4834	27.0	171.2	82.2
	5	1.4635	25.4	183.1	113.8	0	1.4863	35.1	182.6	77.6

以上の結果から塩化オキザリルおよび三塩化リンはリノール酸メチルの重合触媒として有効であり、オキシ塩化リンはこれらに比較して触媒作用が弱いことを明らかにすることができた。

また反応条件としては塩化オキザリルの場合は反応温度 350°C, 触媒添加量 2 wt%, 反応時間 10 hr また三塩化リンの場合は 350°C, 1 wt%, 5~7.5 hr が最適と考えられる。

3.3 反応生成物の性状

各反応生成物の性状は **Table-1~5** のとおりである。未重合物および重合物中には遊離酸の生成に基づく酸価が測定され、その値は触媒濃度の増大と反応温度の上昇によって増加する。ケン化価は原料よりも一般に低く、反応温度、反応時間および触媒濃度の増加によって減少するが、とくにオキシ塩化リンおよび三塩化リンの場合にその傾向が強い。また未重合物のヨウ素価は原料のそれよりも減少していることを示している。さらに未重合物中の共役ジエン酸の生成は一般に反応初期にみられるが重合反応が進むにつれて認められなくなるのは生成した共役ジエン酸が重合反応に関与していることを示すものである。

以上のように反応生

	7.5	1.4653	30.3	172.1	84.7	0	1.4889	41.0	181.3	81.2
	10	1.4681	—	186.7	114.5	0	1.4909	43.6	160.2	67.9
POCl ₃	5	1.4720	31.1	156.4	156.8	0	1.4866	49.1	166.9	114.0
	7.5	1.4726	32.2	145.4	127.5	0	1.4883	47.7	161.2	90.2
	10	1.4699	25.5	161.5	149.6	0	1.4864	47.0	163.0	—
	12.5	1.4734	33.5	138.5	110.7	0	1.4893	50.3	152.0	98.2
H ₃ PO ₄	5	1.4650	26.7	187.2	134.4	11.3	1.4833	35.6	172.8	121.0
	7.5	1.4658	28.9	169.7	124.9	0	1.4845	41.8	178.9	93.9
	10	1.4668	38.0	176.3	104.0	0	1.4875	41.0	177.9	92.8
	15	1.4678	35.1	165.9	104.7	0	1.4882	38.7	159.3	76.0

Table-4 Polymerization of methyl linoleate at 350°C using 2 wt% of catalysts.

Catalyst	Reaction time (hr)	Monomer fraction					Polymer fraction			
		<i>n</i> _D ²⁵	A.V.	S.V.	I.V.	Conj. diene (%)	<i>n</i> _D ²⁵	A.V.	S.V.	I.V.
(COCl) ₂	5	1.4603	14.5	198.8	95.6	0	1.4848	18.7	174.3	96.8
	10	1.4606	16.9	198.9	83.2	0	1.4858	17.9	171.6	84.6
	12.5	1.4608	17.4	199.5	87.1	0	1.4862	21.3	171.7	77.1
	15	1.4616	19.1	196.2	85.9	0	1.4865	23.3	176.5	74.4
	2.5	1.4649	25.4	180.3	111.9	0	1.4879	43.6	145.7	69.6
	5	1.4650	28.6	177.4	117.9	0	1.4880	46.7	166.3	88.1
	7.5	1.4686	36.3	161.4	103.7	0	1.4948	55.3	139.1	76.9
	10	1.4677	33.8	133.2	111.5	0	1.4928	53.1	142.7	75.6

Table-5 Polymerization of methyl linoleate at 300°C using 1 and 2 wt% of catalysts.

Catalyst	Reaction time (hr)	Monomer fraction					Polymer fraction			
		<i>n</i> _D ²⁵	A.V.	S.V.	I.V.	Conj. diene (%)	<i>n</i> _D ²⁵	A.V.	S.V.	I.V.
(COCl) ₂ *	5	1.4603	4.6	189.6	168.7	7.0	1.4797	9.6	170.3	133.1
	10	1.4609	3.0	189.6	162.4	10.6	1.4802	7.0	171.5	120.5
	15	1.4611	2.6	195.0	162.7	10.0	1.4788	5.3	183.1	120.2
	20	1.4609	5.5	197.5	157.9	12.1	1.4799	8.0	184.8	114.7
PCl ₃ *	5	1.4636	15.3	180.8	111.2	14.2	1.4816	32.7	176.7	92.6
	10	1.4638	17.3	182.2	148.0	0	1.4826	32.1	173.2	92.1
	15	1.4638	16.1	179.5	144.9	0	1.4821	30.1	172.9	92.6
	20	1.4642	16.8	180.7	138.8	0	1.4830	32.8	185.5	79.5
PCl ₃ **	5	1.4652	20.3	187.0	135.4	10.8	1.4867	43.7	167.9	89.7
	10	1.4659	19.4	183.4	119.4	0	1.4886	42.5	151.8	83.6
	15	1.4671	24.5	177.6	122.1	0	1.4909	42.5	151.4	80.6
	20	1.4673	34.1	152.8	113.1	0	1.4915	39.9	138.2	64.9

* 1 wt%, ** 2 wt%

成物のケン化価および未重合物のヨウ素価の減少していることから重合反応以外の反応が起こっていることが考えられるので、反応生成物中の不ケン化物含量を測定した。その結果は Table-6 のとおりで、各触媒の場合とも不ケン化物の生成していることがみられ、その量は反応時間の増加と反応温度の上昇によって増加する傾向を示している。

三塩化リン触媒 (350°C, 1 wt%, 5 hr) と塩化オキザリル触媒 (325°C, 1 wt%, 10 hr) の場合の未重合物の

可ケン化物のメチルエステルは Fig. -5, 6 のとおりである。両触媒の場合とも炭素数 18 の脂肪酸メチルエステルによるピークのほかに保持時間の短いピークが見られるが、三塩化リン触媒の場合は C₈~C₁₆ の飽和酸メチルエステルの保持時間に一致するピークが見られる (Fig.-6 の各ピークの数字は炭素数を表わす)。すなわち重合反応以外の副反応の一つとして分解反応が起きていることは明らかで、その程度および機構は触媒および反応条件によって異なるものと考えられる。

3・4 重合物の分離および構造

各触媒による未重合物中には反応初期に生成共役ジエン酸が含まれており、重合反応が進行すると共役ジエン酸が減少することから重合反応が Diels-Alder 型によることが推定される。この点を確認するために重合物中の環構造の検討を行った。

塩化オキザリル触媒 1 wt%, 反応温度 325

°C で 10 hr 反応させて得た重合物をメチルエステル化したのち、流下膜式分子蒸留器で蒸留した。その結果は Table-7 のとおりである。

ダイマーの分子量計算値 588.9 から推して留分 1, 2 はほとんどモノマー、留分 3~7 はモノマーとダイマーの混合物、蒸留残分は主としてダイマーを含むものと考えられる。この蒸留残分 8.6 g を *n*-ヘキサン 50 ml に溶解し、シリカゲル 300 g (柱高 62 cm) に吸着させたのち Table-8 のようにカラムクロマトグラフィーを行

Table-6 Contents of unsaponifiable matters in reaction products at 350°C using 1 wt% of catalysts.

Catalyst	Reaction time (hr)	Contents of USM	
		In monomer fraction (%)	In polymer fraction (%)
PCl ₃	2.5	4.9	3.2
	5	12.5	12.7
	7.5	15.0	7.0
	10	14.0	5.6
POCl ₃	10	—	5.8
H ₃ PO ₄	10	—	4.1
(COCl) ₂ *	10	3.5	1.8
(COCl) ₂ **	10	20.4	6.0

* 325°C, ** 375°C

なった。そして溶質番号 2 について第 1 報⁴⁾と同様 N-ブロムスクシンイミドで臭素化し, N, N-ジメチルアニリンで脱臭化水素反応を行なって芳香族化し, さらに過マンガン酸カリウムで酸化して芳香族カルボン酸とした。反応生成物 1.7% を回収し, これをエーテル溶液から再結晶した。この mp は 237°C (未補正) でベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸の mp (237°C)⁵⁾ に近似した。

また三塩化リン触媒 1 wt%, 反応温度 350°C で 5 hr 反応させて得た重合物をメチルエステル化したのち前記同様分子蒸留した結果は **Table-9** のとおりである。留分 1, 2 はほとんどモノマー, 留分 5, 6 はダイマー, 留分 7, 8, 9 および蒸留残分はトリマー以上のポリマーを含んでいると考えられ, 塩化オキザリル触媒の場合よりも明らかにトリマー以上のポリマーの生成量が大きい。留分 6 について前報¹⁾と同様パラジウム-活性炭触媒で脱水素反応を行なって芳香族化し, 反応生成物 90% を回収した。この反応生成物の *n*-ヘプタン溶液の UV スペクトルからは 264 mμ 付近に弱いブロードな吸収が見られることから芳香族置換体が存在することを認めた。

以上の実験結果から両触媒の場合ともダイマー中に六員環構造が存在することから, Diels-Alder 型の反応が起きていると考えられ, とくに三塩化リン触媒の場合は重合の主反応は Diels-Alder 型であると推定される。一方塩化オキザリル触媒の場合は芳香族化反応によって生成された芳香族カルボン酸の収率がきわめて低いが, この原因として分析法自体によることも考えられ, 重合の主反応が Diels-Alder 型ではないとは断定できない。

終わりに実験の一部を担当された千葉工業大学学生小野行弥, 佐藤和信両氏に深謝いたします。なお本研究の一部を日化第 17 年会 (1964) および第 18 年会 (1965) において発表した。

(昭和 44 年 3 月 3 日受理)

Table-7 Molecular distillation of polymer fraction of the reaction product* with oxalyl chloride.

Fraction No.	Temp. (°C)	Weight (%)	n_D^{25}	S.V.	I.V.	Mean molecular weight
1	100	0.7	1.4651	—	—	—
2	150	2.2	1.4700	184.6	118.8	328
3	170	2.8	1.4731	179.3	102.5	349
4	190	6.8	1.4768	196.6	101.0	392
5	210	21.0	1.4779	172.8	100.3	456
6	230	17.2	1.4784	186.0	99.8	515
7	250	13.8	1.4792	188.5	99.5	515
Residue		33.2	1.4847	171.3	101.6	586

* Reaction condition : catalyst concentration 1 wt%, reaction temperature 325°C, reaction time 10 hr.

Table-8 Column chromatographic separation of residue obtained by molecular distillation.

Elution No.	Solvent	Eluate (wt%)	n_D^{25}	Mean molecular weight
1	5% Ether/ <i>n</i> -Hexane 2 l	23.2	1.4842	609
2	10% Ether/ <i>n</i> -Hexane 2 l	36.0	1.4793	542
3	20% Ether/ <i>n</i> -Hexane 2 l	34.4	1.4810	573
4	2% Methanol/ <i>n</i> -Hexane 2 l	2.3	1.4882	—

Table-9 Molecular distillation of polymer fraction of the reaction product* with phosphorus trichloride.

Fraction No.	Temp. (°C)	Weight (%)	n_D^{25}	S.V.	I.V.	Mean molecular weight
1	150	4.3	1.4725	113.6	93.4	352
2	170	3.0	1.4775	124.3	78.3	397
3	190	7.0	1.4807	148.8	66.4	452
4	210	15.0	1.4814	157.4	62.0	487
5	230	18.0	1.4829	137.2	75.8	553
6	250	13.0	1.4848	181.5	66.8	608
7	270	6.7	1.4867	165.3	59.2	676
8	290	7.3	1.4889	149.2	65.2	742
9	310	7.7	1.4907	155.9	72.0	837
Residue		12.0	1.4998	160.4	74.4	1289

* Reaction condition : catalyst concentration 1 wt%, reaction temperature 350°C, reaction time 5 hr.

文 献

- 1) 田辺, 橋本, 油化学, **16**, 611 (1967)
- 2) A.V. Topchiev, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **71**, 493, 685 (1950); *C.A.*, **44**, 8323 (1950)
- 3) V.S. Varlanov, Kh.Z. Slozina, *USSR*, **77**, 549 (1949); *C.A.*, **47**, 1025 (1953)
- 4) 田辺, 橋本, 油化学, **13**, 16 (1964)
- 5) N.A. Lange, "Handbook of Chemistry", 10th ed, p. 422 (1961), McGraw-Hill, New York