液体炭化水素の帯電防止剤としての両性界面活性剤金属塩の作用機構*

(昭和 43 年 11 月 8 日 受理)

丸 茂 秀 雄・二 宮 守 男**

両性界面活性剤金属塩（以下 AMS と略す）の液体炭化水素の帯電防止剤としての作用機構を検討した。AMS をベンゼンに 10～100 ppm 添加すると、電導度は $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ から 10^{-12} , $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に高くなるとともに空試験ポリエチレン管を使用した流動帯電量は $97.6 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ から $1.2 \sim 10.3 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ に低下した。一度 AMS を添加したベンゼンを流動させた後、同じ管に空試験ベンゼンを流動させた場合にも $20 \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ の低い帯電量がえられた。一方、AMS を練り込んだポリエチレン管に空試験ベンゼンを流動させても、ベンゼンに AMS を添加した場合と同様に流動帯電量は $2.3 \sim 6.0 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ となった。以上の結果から、ベンゼンに添加した AMS が管壁に吸着した吸着分子層ならびにポリエチレンに練り込んで形成された表面分子層の存在が液体の電導度とは関係なく、発電防止の作用で帯電の制御を行なったと考えられる。

1 緒 言

著者らは第 17 報¹⁾で、両性界面活性剤金属塩（以下 AMS と略す）は液体炭化水素に 10～100 ppm 添加すると電導度を増大させ、ステンレススチール管を使用した流動帯電量は空試験にくらべていちじるしく低い値を示すことを報告した。しかし、AMS を添加した液体の電導度と流動帯電量は必ずしも比例しない場合があり、電導度に関係なく低い帯電量がえられるのは、液体に添加した AMS が管壁に吸着して、この吸着分子層が帯電の発生を支配していると考えた。もしそうだとすれば、AMS を添加したベンゼンを一度ポリエチレン管を流動させた場合には、管壁には AMS の吸着分子層が存在しているはずであり、ひきつづき空試験のベンゼンを流動させても帯電はおこらないことが予想される。つまりこの場合には、電導度の低い空試験ベンゼンを使用するので、電導度は帯電防止の防止には関係しないことになる。

このように液体/管の界面に存在する吸着分子層が液体の帯電防止に重要な要素であるとするれば、著者らが行なった AMS による合成高分子の帯電防止において、AMS は表面に分子層を形成するので²⁾、ベンゼンに AMS を添加するかわりにポリエチレンに練り込んで管壁に表面分子層をつくれば、発電防止の因子によって液体の帯電防止ができると考えられる。この表面分子層はベンゼンによって洗いながされた場合には、内部からの拡散、移行で補充されるので、永久的な帯電防止が行なえる。本報では、管壁に存在する表面分子層が発電防止の作用で液体の帯電防止ができることを確認したので報告する。

2 結果および考察

2.1 帯電防止剤を添加したベンゼンの帯電

表 1 に示す AMS を添加して空試験のポリエチレン管を流動させたベンゼンの流動帯電量を、ステンレススチール管を使った第 17 報¹⁾の結果と合せて表 2 に示す。No. 433, 473 はともに 10～100 ppm の添加で、ベンゼンの電導度を $10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ から 10^{-12} , $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に高めるとともに、流動帯電量は空試験の $97.6 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ から $1.2 \sim 10.3 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ と効果的に低下して

*1 本報を「帯電防止剤に関する研究（第 25 報）」とする。前報（第 24 報）、高井、丸茂、工化 72, 947（1969）。

*2 Hideo MARUMO, Morio NINOMIYA ライオン油脂株式会社研究所：東京都江戸川区平井 3 丁目。

1) 丸茂、二宮、工化、69, 1886（1966）。

2) 丸茂、帯電防止剤、幸書房（1968）p. 125。

表 1 両性界面活性剤金属塩

活性剤 No.	構造式
433	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Ca}$
473	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_{18}\text{H}_{37} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COO} \end{array} \right]_2 \text{Ca}$

表 2 ベンゼンに AMS を添加して、ポリエチレン管を流動させた場合の帯電

活性剤 No.	添加量 (ppm)	(mol/l)	電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	当量電導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}/$ (mol/l))	流動帯電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$) (ステンレス スチール管)
空試験	—	—	2.0×10^{-14}	—	97.6(42.4)
433	10	1.0×10^{-5}	1.4×10^{-12}	1.4×10^{-7}	10.3(7.5)
	50	5.1×10^{-5}	2.7×10^{-12}	5.3×10^{-7}	4.0(7.0)
	100	1.0×10^{-4}	6.5×10^{-12}	6.5×10^{-8}	1.2(1.3)
473	10	1.4×10^{-5}	6.5×10^{-12}	4.6×10^{-7}	5.1
	50	7.1×10^{-5}	2.9×10^{-11}	4.1×10^{-7}	3.0
	100	1.4×10^{-4}	2.4×10^{-11}	1.7×10^{-7}	2.3

ポリエチレン管：80 cm，ステンレススチール管：50 cm

いる。

表 2 の実験を行なった後、風乾 30 分で、同じ管に空試験のベンゼンを流動させて帯電量を測定した結果を表 3 に示す。2 回目の流動帯電量は表 2 の空試験の値と同程度となっているが、1 回目はかなり低い値を示し、とくに 100 ppm 添加では $20 \sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ と低い。このことから AMS を含有するベンゼンを一度ポリエチレン管を流動させると、AMS の吸着がおこって AMS の表面分子層がポリエチレン管内で形成され、この存在のために空試験ベンゼンを流動させても帯電は発生しにくい、2 回目では表面分子層は洗いながされているので空試験の値に近づく。使用したベンゼンの電導度は $2.0 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、さらに 1

表 3 ベンゼンに AMS を添加して流動させたポリエチレン管に、さらに空試験ベンゼンを流動させた場合の帯電

活 性 剤 No.	前回のベンゼン に添加した量		空試験のベンゼンを流動 させた場合の帯電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)		
	(ppm)	(mol/l)	1 回	2 回	
433	{	10	1.0×10^{-5}	75.7	96.7
		50	5.1×10^{-5}	41.5	86.5
		100	1.0×10^{-4}	22.2	77.9
473	{	10	1.4×10^{-5}	61.3	117.0
		50	7.1×10^{-5}	52.5	107.0
		100	1.4×10^{-4}	29.8	88.7

ポリエチレン管：80 cm

回目の流動落下したものの電導度も $1.8 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (No. 433, 1 回目) と低いので、電導性による電荷の漏洩ではなくて発生を抑制、防止する機構で帯電制御がなされている。

一般にベンゼンのような誘電率の低い液体が管内を流動する場合には、水溶液におけるよりもはるかに厚い電気二重層が形成され、電荷が広い範囲にわたって分離、分布され、流動によって携行されるので、流動帯電がおこると考えられている。AMS をベンゼンに添加した場合には電導度も高くなって電荷の漏洩の因子も大きくなっているが、Rutgers ら³⁾ が実験、計算したように、Zn-Dips/ベンゼンでは電気二重層の圧縮がおこり、電荷の分離分布が制限されるため、発生が抑制される要因も大きいと考えられる。しかし、一度 AMS を添加したベンゼンを流した後、空試験のベンゼンを流動した場合には前回の AMS の表面分子層は明らかに存在しているので、表 3 の帯電防止の効果は表面分子層の存在による発電防止の機構をとると考えられる。表 2 の実験を管長をかえて行なって表 4 をえた。空試験のベンゼン、AMS を添加したベンゼンともに管長が長くなるにしたがって流動帯電量は幾分増大する傾向がある。

表 4 ベンゼンに AMS を添加してポリエチレン管を流動させた場合の帯電と管長

活性剤 No.	添加量 (ppm)	管 長 (cm)	流動帯電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)
空 試 験	—	40	75.8
		80	97.6
		120	111.3
		160	121.5
433	50	40	3.1
		80	4.0
		120	6.3
		160	8.4
473	50	40	2.8
		80	3.0
		120	4.9
		160	7.5

2.2 帯電防止剤を練り込んだポリエチレン管を空試験ベンゼンを流動させた場合の帯電

No. 433 を練り込んだポリエチレン管に、管長をかえて空試験のベンゼンを流動させた場合の結果を表 5 に示す。流動帯電量は No. 433 をベンゼンに 50 ppm 添加して、空試験

表 5 AMS を練り込んだポリエチレン管に空試験のベンゼンを流動させた場合の帯電

管 長 (cm)	流動帯電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)
40	2.4
80	3.3
120	4.8
160	6.0

ベンゼン電導度: $20 \times 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

のポリエチレン管を流動させた場合の表 4 と大体同じである。つまり No. 433 は管に練り込んで、ベンゼンに添加しても同様に帯電防止効果が認められる。管に練り込んだ場合には、流動したベンゼンの電導度は空試験と大体同じであり、電荷の漏洩の因子ではなくて、発生が抑制されたと思われなければならない。これは表面分子層の存在が接触電位差を生じないようにして発生を抑制していると考えられる。

図 1 では流下 30 分後に、さらに空試験のベンゼンを流下して流動帯電量を測定した。これを繰返すと流動帯電量は次第に高くなり、7 回以上では一定の値を示すようになる。この値は表 2 の

図 1 No. 433 を練り込んだポリエチレン管に空試験ベンゼンを流した場合の帯電

図 1 No. 433 を練り込んだポリエチレン管を 50°C に加熱した後のベンゼンの帯電

空試験の値よりは低い。以上からベンゼンによって No. 433 の表面分子層が洗いがされたことが推定される。つまり室温で 30 分以内に、練り込まれた No. 433 は表面に拡散、移行して表面分子層を形成できないと考えられる。そこで空試験ベンゼンを 10 回流した管を 50°C において表面分子層の形成を助長すると、図 2 の結果がえられた。ポリエチレン管の加熱時間が長くなると、空試験ベンゼンの流動帯電量は低下して表 5 と同様の結果を示す。これは No. 433 の表面分子層がふたたび形成され、発電の抑制がなされたものと考えられる。

2.3 ポリエチレンの表面物性

第 9 報⁴⁾ において、No. 433 のベンゼン溶液にポリプロピレンをつけて風乾すると、表面固有抵抗は空試験の $10^{15} \Omega$ 以上から 10^{11} , $10^{12} \Omega$ に低下して、表面分子層の形成が推定された。この結果を表 6 に再録する。No. 433 の濃度は表 2 と同程度なので、1 回 No. 433 を含むベンゼンを空試験のポリエチレン管に流動させると、表面物性とくに表面固有抵抗は表 6 にいた低下を示すと考えられる。No. 433, 473 を添加したポリエチレンを射出成形機でシートにして、これを別々に空試験のベンゼンにつけて引上げて風乾すると表 7 のようであり、表面分子層は洗いがされて、表面固有抵抗、接

表 6 No. 433 のベンゼン溶液で処理したポリプロピレンの表面固有抵抗

濃 度 (mol/l)	表面固有抵抗 (Ω)
空 試 験	$>10^{15}$
1.0×10^{-4}	2.1×10^{12}
1.8×10^{-3}	9.0×10^{11}

3) A. J. Rutgers, M. DeSmet, G. DeMyer, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 393 (1957).

4) 丸茂, 高井, 工化, 68, 2213 (1965).

表 7 AMS を練り込んだポリエチレンをベンゼンに浸セキした後の表面物性

浸セキ時間 (sec)	表面固有抵抗 (Ω)		接触角 (水, $^\circ$)	
	No. 433	No. 473	No. 433	No. 473
0	5.7×10^{10}	2.4×10^{10}	57	52
10	7.2×10^{11}	3.0×10^{11}	64	63
20	2.1×10^{12}	4.8×10^{12}	69	67
30	9.0×10^{12}	7.1×10^{12}	73	73
60	1.5×10^{14}	5.7×10^{13}	77	75
90	7.5×10^{14}	3.6×10^{14}	78	80

RH 50%, 20°C, 真空デシケータ乾燥.

接触角はいずれも低かったものが高くなる。表 7 の結果から、図 1 においても空試験ベンゼンの流動でポリエチレン管内に存在する No. 433 の分子層は洗いながされていることが説明される。

図 2 では、ポリエチレン管を 50°C において表面分子層の回復をはかり、流動帯電量と関連させたが、室温ではこの回復には長い時間が必要と考えられる。No. 433, 473 を練り込んだポリエチレンシートを中性洗剤（アエオン性、ライボン F）溶液でガーゼでこすって洗浄して室温に放置すると、表 8 のように表面分子層の回復には 7 日以内も要することがわかる。したがって、ポリエチレン管に帯電防止剤を添加して、ベンゼンには添加しないで永久的な帯電防止を行なうためには、室温で表面分子層の回復速度のはやい帯電防止剤をかなり多量に使用することが必要であろう。

表 8 AMS を練り込んだポリエチレンの表面物性

条 件	表面固有抵抗 (Ω)		接 触 角 (水, $^\circ$)		静電帯電半減期 (sec)	
	No. 433	No. 473	No. 433	No. 473	No. 433	No. 473
成形後 2(day)	5.7×10^{10}	2.4×10^{10}	57	52	0.4	0.2
洗浄後 { 2 "	6.0×10^{14}	1.5×10^{14}	74	73	>14	>14
5 "	4.2×10^{12}	2.7×10^{11}	67	60	>14	10.0
7 "	1.8×10^{11}	8.7×10^{10}	59	55	2.2	1.0
10 "	5.0×10^{10}	1.5×10^{10}	58	54	0.8	0.2

2.4 液体の接触面積と流動帯電

本報の実験では、帯電防止剤は管壁に存在する表面分子層によって帯電の発生を抑制していると考えた。実際には Klinkenberg らの大規模な実験では少量の帯電防止剤で帯電防止が行なわれるが、本報と同じ方法で行なった実験室の実験ではかなり多量に使用しないと流動帯電量は低くなっていない²⁾。例えば、表 9 のようである。

液体量を 70 cm³ から 700 cm³ にして行なうと表 10 のようであり、液体の容量当りの接触面積が小さい 700 cm³ の場合は、流動帯電量はいくらか低い傾向がみられる。表 9 に示す Klinkenberg らの大規模な実験の接触面積は大体 0.01 cm²/cm³ で、本報での実験の 1.13~4.47 cm²/cm³ にくらべるときわめて小さい。したがって、実際のタンク、管では表 2 に示すよりも少ない AMS の添加で帯電防止効果がえられ、また AMS を練り込んだ場合にも低い帯電量が期待される。

表 9 ガソリンの大規模ポンプ輸送実験

Cr-AC 濃度 (mol/l)	電 導 度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	本報と同じ方法 の実験室流動 帯電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)	帯 電 圧 (kV/m)
6×10^{-19}	2.2×10^{-14}	<+1	+1.0
2×10^{-9}	2.7×10^{-14}	-1	+0.1
10^{-8}	1.0×10^{-13}	-14	+0.3
3×10^{-8}	2.7×10^{-13}	-21	+0.03
10^{-7}	9.0×10^{-13}	-40	+0.04
3×10^{-7}	1.5×10^{-12}	-75	+0.04
10^{-6}	5.0×10^{-12}	-22	<+0.04

1000 m³ タンク, 6" パイプ, 3.5 m/sec

表 10 液体の接触面積と流動帯電量

ポリエチレン管	液 体 量 (cm ³)	接 触 面 積 (cm ² /cm ³)	No. 433 添加 量 (ppm)	流動帯電量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^3$)
空 試 験 品	70	4.47	—	97.6
			10	10.3
			50	4.0
帯電防止品	700	1.13	100	1.2
			—	83.0
			10	6.9
帯電防止品	700	1.13	50	2.8
			100	1.2
			—	3.3
帯電防止品	700	1.13	—	2.8
			—	—
			—	—

3 実 験

3.1 実験試料

ベンゼンは試薬特級を使用した。AMS は表 1 に示すように、No. 433 は第 3 報¹⁾ で合成したもの、No. 473 は第 21 報²⁾ で使用したものである。ポリエチレンはハイゼックス 6100 M (三井石油化学(株)) を使用して、AMS 1.0% 添加品および空試験品を作成した。

(1) シート：スクリー型射出成形機 (名機製作所)

シリンダー温度・180~200°C

金型温度・65~70°C

60×40×1 mm

(2) 管：60 mm クロスヘッドダイ押出成形機 (モダンマシナリー)

シリンダー温度・180~200°C

ダイ温度・180°C

内径・水銀重量法で表 11 のように測定した。

AMS 練り込み品 3.78±0.02 mm, 空試験品

3.76±0.02 mm

切断面は完全な円形のものをえらんで使用した。

表 11 ポリエチレン管の内径

ポリエチレン管	水銀柱の長さ (cm)	水 銀 重 量 (g)	管 内 径 (cm)
空 試 験 品	8.55	12.9048	0.376
	8.92	13.3916	0.375
	10.05	15.1687	0.376
	11.25	17.1611	0.378
	11.93	18.0063	0.376
	13.51	20.2826	0.375
	13.88	20.8262	0.375
	7.43	11.3939	0.379
帯 電 防 止 品	8.61	12.9953	0.376
	8.90	17.5763	0.378
	9.85	15.0255	0.378
	11.33	17.1916	0.377
	14.65	22.3476	0.378
	14.87	22.5630	0.377
	—	—	—
	—	—	—

3.2 溶液の調整

No. 433, 473 をベンゼンに 100 ppm 溶解し、これからメスフラスコを使って 50, 10 ppm の溶液をつくった。

3.3 流動帯電量測定

第 17 報¹⁾ に同じ。ただし金属 (ステンレススチール) 製の上部の漏斗にポリエチレン管を接続した。70 cm³ のベンゼンが 80 cm の管を流動する時間は 10 秒で、レイノルズ数は 3280 である。振動容量型電位計 TR-84 B 型 (タケダ 理研工業株式会社) 使用の 3 回平均値。

3.4 電導度測定

第 17 報¹⁾ に同じ。JIS C-2320 の絶縁油試験電極 TR-44 型

5) 丸茂, 高井, 工化, 68, 2186 (1965).

6) 丸茂, 斎藤, 二宮, 渡辺, 油化学, 16, 30 (1967).

(タケダ理研工業株式会社), 振動容量型電位計 TR-84 B 型 (タケダ理研工業株式会社) 使用の印加電圧 500 V, 1 分値。

3.5 表面物性

(1) 表面固有抵抗

第 1 報⁷⁾に同じ。極超絶縁計 SM-10 型 (東亜電波工業 (株)) 使用の印加電圧 500 V, 1 分値。

(2) 接触角

7) 丸茂, 高井, 油化学, 14, 571 (1965)。

第 2 報⁸⁾に同じ。ゴニオメーター (エルマ光学 (株)) 使用の 10 回平均値。蒸留水。

(3) 静電場帯電

第 14 報⁹⁾に同じ。オネストメーター ((株) 穴戸商会) 使用。

(昭和 42 年 6 月, 第 12 回静電気研究発表会講演)

本報の発表を許可されたライオン油脂株式会社に感謝する。

8) 丸茂, 高井, 油化学, 14, 619 (1965)。

9) 丸茂, 高井, 斎藤, 荻田, 工化, 69, 1504 (1966)。

アゾビスイソブチロニトリルの熱分解

(昭和 43 年 5 月 29 日 受理)

脇 国 男・山下 忠 孝^{*1}

アゾビスイソブチロニトリルを固体で熱分解した。示差熱分析により分解状態を追跡し, 他の発泡剤のように, 20 種の有機酸, 無機酸, その他の試薬による添加剤の影響を調べたが, ほとんど分解温度の変化はみられなかった。しかし融点の近い試薬では発熱ピークに異状がみられた。分解速度は発生ガスの圧力測定と示差熱分析によって行ない, みかけの活性化エネルギーはそれぞれ 29.6, 29.9 kcal/mol であった。圧力法による場合, 融点前後に相当する温度領域 90~98°C, 100~110°C の $\log k$ 対 $1/T$ は平行線になり, ΔS^* は 6.7, 7.1 e.u. であった。この相違は分解が固相・液相過程と液相に基づくものと思われる。生成物は熱分解ガスクロマトグラフィーと赤外吸収スペクトルによって確認したが, 前者による定量結果は窒素 100%, テトラメチルサタンニトリル 85%, イソブチロニトリル 15.3%, メタクリロニトリル 14.5% であった。この結果, かご効果による生成ラジカルの二量化反応が不均化反応をはるかに上まわっていると推定される。

1 緒 言

アゾビスイソブチロニトリル (以下 AIBN とする) がビニル重合を開始させることを Lewis, Matheson¹⁾, Overberger²⁾らが発表して以来, 一連のアゾビスニトリル類の合成, 分解に関する研究が行なわれている。AIBN はラジカル重合の開始剤としてばかりでなく, 加熱による窒素ガスの発生を利用して発泡剤として使用されているので, 分解機構に関しては数多くの研究が報告されているが, すべて溶液中におけるものであって, 固相あるいは融解状態の直接分解に関する報告は見当たらない。AIBN は熱的に不安定で室温保存中にも分解してその性能が劣化し, とくに 100°C 以上では融解-分解により高発熱分解をおこす。著者らは固相における熱的特性および分解条件を検討した。すなわち示差熱分析による熱的特性の追跡と, 固相および融解時の分解速度と, 分解温度以上の温度での生成物の定性, 定量を行ない, 固相分解の機構を溶媒中のそれと比較して検討した。

2 実験方法

2.1 試 料

市販の特級 AIBN をメタノールで 30°C 以下で 2 回再結晶して使用した。

*1 Kunio WAKI, Tadataka YAMASHITA 東洋大学工学部 応用化学科: 川越市鯨井。

1) F. M. Lewis, M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 747 (1949)。

2) C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy, H. Shalit, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2661 (1949)。

2.2 熱的特性

示差熱分析 (以下 DTA とする) を用いて熱的特性を追跡した。DTA 装置は島津 DT 10 型で, 加熱速度は 2~14°C/min, sense $\pm 100 \sim 250 \mu V$, 雰囲気は空気中で行ない, 試料量は 2~15 mg であった。充填法は通常, サンドイッチ法, あるいは二重法が使用されているが, 本実験では標準側はブランクにして, 試料側も中性物質 (例えば α -アルミナ等) で希釈せずに測定したが, 良好な基準線が得られたのでこの方法によった。

試料の粒度は AIBN および添加剤ともに 150~200 mesh のものを使用した。3.1 に述べる混合試料中の AIBN の量は, 一定になるように添加剤の混合比が大となるにしたがい, 混合試料量を増加させた。表 1 に, 用いた添加剤と混合比を掲げた。

2.3 分解速度の測定

温度精度 $\pm 0.2^\circ C$ 以内のアルミナブロックの等温分解炉で, 80~98°C および 100~110°C までの融解前後の二領域について一定圧に保った Farmer の装置³⁾と, これを改良した図 1 のような分解管を用いて, 試料の分解による発生ガスの圧力変化を追跡した。この場合真空中で測定を行なうのが望ましいが, 分解物の昇華, 蒸発による妨害で測定に誤差が大きくなるため, 大気圧に近い圧力で測定した。室温で 1 mmHg 以下に減圧し, 次いでピロガロール液を通した窒素ガスを導き, 初圧 400 mmHg から時間による圧の変化を追跡した。時間-圧力曲線から反応速度式を求めて, みかけの活性化エネルギー (E_a) を算出した。また, DTA における AIBN の発熱分解ピーク温度と昇温速度とから,

3) R. C. Farmer, *J. Chem. Soc.*, 1920, 1420。