木綿のそれらと比較すると、木綿が他に比して著しく低い。酸素原子が一酸化炭素にガス化する割合は、木綿では羊毛と絹の約 1/20 であり、炭酸ガスのそれは約 1/4 である。木綿では酸素は水の形で多くガス化することが知られている。たとえば Mador-sky^{1a)}によれば、木綿セルロースを窒素中で 280°C の温度で 44% の重量減少を起こすまで加熱したとき、タール質の留出分をも加えた全留出物の重量の 71% が水であった。酸素原子の一酸化炭素および炭酸ガスへのガス化の割合が、木綿で著しく低いのは、

以上の事実から、酸素原子の多くが水の形で逸出するためと見られる。また羊毛、絹からの窒素気流中一酸化炭素の発生がすべてポリペプチド結合をしているカルボニル基のガス化によるものと仮定して計算すると、そのガス化の割合はそれぞれ 25.6, 17.9% であった。

本研究の実験に多大の御協力をいただいた森田富夫氏ならびに種々御援助いただいた現福井大学教授大江秀雄博士に厚くお礼申し上げます。

含リン酸セルロースの熱分解反応の解析^{*1,*2}

(昭和 45 年 10 月 16 日 受理)

稲垣 訓宏・勝浦 嘉久次^{*3}

リン酸セルロース (反応型試料), およびリン酸二水素アンモニウム添加セルロース (添加型試料) の熱分解反応を示差熱分析による反応熱変化, および分解残さの赤外線吸収スペクトル, X線回折の変化より追求し, 両試料の分解過程の差異を明らかにせんとした。

反応型試料の DTA 曲線には二つのピークが存在する。第 1 ピークは吸熱であり, 第 2 ピークはリン含有率 1.74% 以下では吸熱, 1.74% 以上では発熱とリン含有率によってピークの種類が変化する。さらに, 第 1, 第 2 ピークともピーク温度はリン含有率の増加とともに低温側に移動する。一方, 添加型試料の DTA 曲線には三つの吸熱ピークが認められる。各ピーク温度はリン含有率に無関係に一定である。

熱分解残さの IR 分析によると, リン含有率 1.74% 以下の反応型試料は第 1 段階反応でカルボニル基および, 炭素二重結合の生成, 第 2 段階反応でセルロースのはげしい分解をともなして, カルボニル基の増大および, 共役二重結合が生成する。また, リン含有率 1.74% 以上の反応型試料では第 1 段階反応で炭素二重結合および, フラノース環の生成, 第 2 段階反応で共役二重結合の生成および, フラノース環の増大がつづく。一方, 添加型試料はリン含有率 1.74% 以下の反応型試料と同じ分解過程を示す。X線回折によると, 反応型試料は加熱処理によって結晶構造が崩れやすく, 主熱分解反応が起こる温度までに結晶は消失する。したがって, 結晶構造および結晶化度の熱分解反応への影響はないと結論できる。

1 緒 言

前報¹⁾において, リン酸セルロース (反応型試料) とリン酸二水素アンモニウム添加セルロース (添加型試料) の熱分解反応を動力学的に比較検討し, リン酸基の結合様式と分解反応との関係について考察した。これによると, 反応型試料の分解は 2 段階で, また, 添加型試料は 3 段階で進むことが認められた。さらに, 両試料の活性化エネルギー等に大差のあることから, 分解反応機構が異なることを予想した。しかし, 両試料の熱分解反応がどのような分解過程で進むかについては未だ明らかではない。

そこで, 本報においては両試料の熱分解反応を DTA による反応熱変化, 赤外線吸収スペクトル, X線分析による分解残さの構造変化の検討より追求し, 両試料の分解過程の差異をさらに明らかにせんとした。

これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

反応型および, 添加型試料は既報²⁾と同じようにして調製した

*1 この報文を「含リン高分子化合物の熱分解に関する研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 稲垣, 勝浦, 工化, 73, 1433 (1970)。

*3 Norihiro INAGAKI, Kakuji KATSUURA 静岡大学工学部工業化学教室: 浜松市城北。

1) 稲垣, 勝浦, 工化, 73, 1433 (1970)。

ので詳細は省略するが, 反応型試料はリン酸, 尿素, ジメチルホルムアミド系反応浴中で反応させた後, アンモニウム塩として精製した。また, 添加型試料はリン酸二水素アンモニウム水溶液にセルロースをつけ, 真空乾燥したものである。表 1 に本実験に用いた反応型および, 添加型試料のリン含有率を示した。

2.2 DTA 曲線の測定

DTA 曲線の測定は前報¹⁾の方法に準じたので, 詳細は省略するが, 試料容器として前報¹⁾のステンレス製容器の代りに石英製容器 (直径 6 φmm, 高さ 10 mm) を用いた。測定装置はアグネ技術製, マイクロ DTA-1500 を使用した。

2.3 赤外線吸収スペクトルの測定

KBr 錠剤法によって測定した。測定装置は日本分光製 IR-S 型を使用した。

2.4 X線回折図の測定

粉末法によって Cu 対陰極, Ni フィルター, 15 kV, 15 mA

2) 稲垣, 勝浦, 工化, 72, 2303 (1969)。

表 1 反応型および添加型試料

試料の種類	試料番号	P %
反応型試料	A-11* (A-6)	0.93 _a
	A-12	1.74
	A-13* (A-3)	2.27
	A-14* (A-8)	3.80
	A-15*	4.64
	B-10	0.50
添加型試料	B-11* (B-1)	1.19
	B-13* (B-3)	2.38
	B-15	3.66
	B-16	4.50

* 前報¹⁾と同じ試料であるが, 試料番号は便宜上変更してある。表中の () 内は前報の試料番号である。

という条件下で測定した。測定装置は理学電機製、ガイガーフレックスである。

3 結果および考察

3.1 DTA 曲線

前報¹⁾の TG 曲線の解析によれば反応型および、添加型試料はそれぞれ2および3段階で熱分解が進行する。そこでこの点を反応熱の変化より確めるため、DTA 曲線を測定した。その結果を図1, 2に示した。

図1によると、反応型試料の DTA 曲線にはリン含有率に関係なく二つのピークが存在し、前報¹⁾の熱分解反応は2段階で進行するという結果が確認できる。一方、図2によると、添加型試料の DTA 曲線にはすべて三つのピークが存在し、この場合も前

図1 DTA 曲線 (反応型試料)

図2 DTA 曲線 (添加型試料)

表2 反応型および添加型試料 DTA 曲線のピーク温度

試料番号	P (%)	第1段階 (°C)	第2段階 (°C)	第3段階 (°C)
A-11	0.93 ³⁾	Endo. 241	Endo. 269	
A-12	1.74	" 238	—	
A-13	2.27	" 248	Exo. 309	
A-14	3.80	" 220	" 264	
A-15	4.64	" 214	" 237	
B-11	1.19	" 191	Endo. 218	Endo. 292
B-13	2.38	" 192	" 213	" 290
B-15	3.66	" 191	" 208	" 290
B-16	4.50	" 194	" 209	" 290
セルロース	0	" 358		

報¹⁾の結果とよく一致している。

次に、DTA 曲線のピーク温度をリン含有率とともにまとめると表2のようになる。この表から反応型および、添加型試料の DTA 曲線のピークの種類および、ピーク温度には次のような特徴が認められる。

添加型試料ではすべて三つの吸熱ピークをしめし、さらにおのおののピーク温度はリン含有率とは無関係に一定温度、すなわち第1ピークは 190°C、第2ピークは 210°C、第3ピークは 290°C である。

一方、反応型試料については添加型試料とは異なり、第1ピークはすべて吸熱ピークであるが、ピーク温度はリン含有率が増すにつれ低温側に移動する傾向をしめす。また、第2ピークはリン含有率によってピークの種類を異にし、リン含有率 1.74% 以下では吸熱ピークを、1.74% 以上では発熱ピークである。さらに、発熱ピークの場合その温度も第1ピークと同様リン含有率が増すにつれ低温側に移動する。すなわち、添加型試料の場合リン含有率に関係なく同じ熱分解反応で進行するのに対し、反応型試料ではリン含有率によって熱分解反応が異なることが明らかである。さらに、反応型試料の結果について第1および第2ピーク温度とリン含有率との関係を求めると図3のようになる。

図3によると、いずれの場合も両者間に直線関係が認められる。このような関係は例えばポリプロピレンに金属塩を添加した場合³⁾、さらには、セルロースに水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムを添加したとき⁴⁾にも認められ、添加物が熱分解反応の触媒作用をするためであるといわれている。

Mack ら^{4,5)}によればセルロースの熱分解反応には次の(1)、(2)式が存在するといわれている。すなわち、セルロースがレボグルコサンとして分解する(1)式とセルロースが一度デハイドロセルロースに変化した後、さらに低分子に分解する(2)式で

図3 反応型試料の DTA 曲線のピーク温度とリン含有率の関係

3) 大沢, 松崎, 工化, 69, 1820 (1966).

4) C. H. Mack, D. J. Donaldson, *Text. Res. J.*, 37, 1063 (1967).

5) F. J. Kilzer, A. Broido, *Pyrolytics*, 2, 151 (1965).

ある。(1) 式は吸熱反応であり、(2) 式のうちデハイドロセルロースの生成反応は吸熱、デハイドロセルロースがさらに低分子に分解する反応は発熱である。

したがって、(1) または (2) 式のいずれの反応が優先して起こるかによって DTA 曲線に吸熱あるいは発熱ピークがあらわれ、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウムは (2) 式の反応触媒となり反応を発熱に導くといわれている^{4,6)}。

本実験の反応型試料の場合、リン含有率が増すにつれてピークが吸熱より発熱に変化する DTA 曲線の挙動は酢酸ナトリウム、および水酸化ナトリウムをセルロースに添加した場合と非常によく似ている。そこで両試料の熱分解反応が Mack らの説に従うものと仮定すると、反応型試料ではリン含有率が高くなるにつれて (2) 式の反応を促進するのに対し、添加型試料では (2) 式の反応を促進する作用はないといえる。したがって、熱分解したときに生ずるレボグルコサンの量は反応型試料についてはリン含有率につれて減少し、添加型試料ではリン含有率が変化してもレボグルコサンの量には影響がないはずである。そこで、両試料を熱分解し、生成するレボグルコサンの量を追求した。その結果を表 3 に示したが、熱分解時に生ずるタール部分は主にレボグルコサンより成るといわれている⁶⁾ ことから、ここではレボグルコサンの代りにタール生成率を求めた。

表 3 反応型および添加型試料のタール生成率

試料番号	P (%)	熱分解温度 (°C)	熱分解時間 (hr)	タール生成率 (%)	残存重量 (%)
A-11	0.933	300	1	9.6	41.8
A-15	4.64	"	"	1.3	51.9
B-10	0.50	"	"	18.1	37.7
B-16	4.50	"	"	3.9	53.8
セルロース	0	350	1.5	72.2	7.4

表 3 から明らかなように、反応型および、添加型試料はセルロースに比べタールの生成率は非常に低く、さらに、両試料ともリン含有率の増加にともなってタールの生成率も低下する。すなわち、両試料ともレボグルコサンの生成反応は極度に抑制されており、さらに、反応型と添加型試料との間には大きな差異はない。したがって、反応型および添加型試料の熱分解反応に Mack らの説を適用することは妥当ではなく、別の熱分解機構を考える必要がある。

3.2 熱分解残さの赤外線吸収スペクトル

前節で検討したように反応型試料はリン含有率 1.74% を境として熱分解反応が異なることが明らかとなった。そこで、リン含有率 1.74% 前後の試料 A-11, A-15 を選び、熱分解反応の差異を熱分解残さより検討を加えることにした。また添加型試料 B-11, B-16 についても検討した。

まず試料を DTA 用試料容器につめ、DTA 測定装置内で DTA 測定と同じ条件下で熱分解を行ない、記録紙上で吸熱あるいは発熱ピークが最大となった温度で熱分解を停止し、急冷した後、赤

外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図 4, 5, 6, 7, 8 に示した。

なお、分解過程 (1) 式に従うものとしてセルロース、分解過程 (2) 式に従うものとして、5% 酢酸ナトリウム添加セルロースの熱分解残さの赤外線吸収スペクトルをも求めた。結果は図 9 のとおりである。

リン含有率を異にする反応型試料 A-11, A-15 の赤外線吸収スペクトルを比較すると次のような違いがある。A-11 試料の第 1 段階反応では、セルロースの吸収バンドに加え新しく 1700 (C=O)^{7,8)}, 1630 cm^{-1} (C=C)⁸⁾ に吸収が認められるが、これは図

図 4 反応型試料分解残さ (第 1 段階反応) IR スペクトル

図 5 反応型試料熱分解残さ (第 2 段階反応) IR スペクトル

6) S. L. Madorsky, "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience Pub. Inc., New York (1964), p. 238.

7) H. G. Higgins, *J. Polymer Sci.*, 28, 645 (1958).

8) 大谷, 工化, 62, 871 (1959).

図 6 添加型試料熱分解残さ(第1段階反応) IR スペクトル

図 7 添加型試料熱分解残さ(第2段階反応) IR スペクトル

9のセルロースの場合と非常によく似ている。次に、第2段階反応ではセルロースの吸収バンド⁹⁾1430, 1374, 1358, 1336, 1317, 1282, 1162, 1110 cm^{-1} 等は非常に弱くなり、新たに1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1300~1200 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, CHO)⁹⁾に吸収があらわれる。第2段階反応で1700, 1600 cm^{-1} に吸収があらわれることは図9の酢酸ナ

9) 島内, 益子, 中西, “赤外線吸収スペクトル理論と応用”, 第10集, 南江堂(1960), p. 74.

図 8 添加型試料熱分解残さ(第3段階反応) IR スペクトル

図 9 セルロースおよび5%酢酸ナトリウム添加セルロース熱分解残さ IR スペクトル

トリウム添加セルロースの場合と似ているが、酢酸ナトリウム添加セルロースの場合に比べ1700 cm^{-1} の吸収が1600 cm^{-1} の吸収よりも強いこと、さらには、セルロースに基づく吸収がいずれも非常に弱いことなど多少酢酸ナトリウム添加セルロースの場合と違いがある。

したがって、A-11の場合第1段階反応ではカルボニル基および、炭素二重結合が生成し、第2段階反応ではカルボニル基の増大、共役二重結合が生成するとともに、セルロースの分解がいじめることが特徴である。

一方、A-15試料では第1段階反応でセルロースの吸収バンド以外に1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1000 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$, フラノ-

ス環)¹⁰⁾に新しい吸収があらわれる。A-11 試料の第1段階反応の場合と比較すると、 1700 cm^{-1} の吸収が非常に弱く、フラノース環と思われる 1000 cm^{-1} に吸収があらわれることが特徴である。次に、第2段階反応ではセルロースに基づく吸収はいずれも非常に弱くなり、 1600 (C=C) 、 $1300\sim 1200\text{ cm}^{-1}\text{ (C=O, CHO)}$ に新しい吸収があらわれ 1000 cm^{-1} の吸収が一層強くなる。A-11 試料の第2段階反応の場合と比べ、 1700 cm^{-1} に吸収があらわれないこと、さらには 1000 cm^{-1} に吸収が認められる点で相異がある。また、A-15 試料の第1、第2段階反応いずれの吸収スペクトルもセルロース、酢酸ナトリウム添加セルロースのそれとは異なることから、これらとは異なった分解過程すなわち、カルボニル基の生成が少なく炭素二重結合さらにはフラノース環が生成するという分解過程が示唆される。

次に、添加型試料の熱分解反応については B-11、B-16 試料の赤外線吸収スペクトルの間には差は認められず、リン含有率が変化しても熱分解反応が変わらないことをあらわしている。これは DTA 曲線からの結果ともよく一致している。第1段階の赤外線吸収スペクトルは未処理セルロースのそれとまったく同一であり、何の分解をもうけておらない。第2、第3段階のスペクトルはそれぞれ反応型試料 A-11 の場合の第1、第2段階のスペクトルとまったく同一である。

以上の結果より、反応型、添加型試料とも熱分解反応はまず最初炭素二重結合および、カルボニル基の生成が起こり、次に添加型およびリン含有率の低い反応型試料では共役二重結合の生成およびカルボニル基の増大する反応がつづく。また、リン含有率の高い反応型試料では共役二重結合とフラノース環の生成する反応が続くと結論される。

炭素二重結合はセルロースの C_1 と C_2 、 C_2 と C_3 、 C_3 と C_4 および C_5 と C_6 の間で脱水が起こることによって生成すると考えられる^{8,11,12)} が、次の熱分解反応で共役二重結合になることから、Patel らの報告しているように C_5 と C_6 の間で脱水が起こった後、次に C_3 と C_4 に脱水が起こり共役二重結合が生ずる機構が最も確かである。カルボニル基の生成については多くの機構^{5,10,13)} が考えられており、環間の C-O 結合が切れても、またピラノース環中の C-O 結合が切れても生ずる。しかし、本実験の場合どのような機構によってカルボニル基が生成するかを決定することは困難である。フラノース環の生成に関しても多くの機構^{5,13,14)} が報告されているが、いずれが妥当であるかについての決定はむづかしい。よりくわしい熱分解生成物の検討が必要であり、これについては別の機会にゆずることとする。

3.3 熱分解残さのX線回折

セルロースの熱分解反応は結晶構造、結晶化度によって影響を受けること^{15,16)}はよく知られていることであり、結晶性のよいものほど熱分解をうけにくく、炭素成分に富む分解残さを多く残す¹²⁾といわれている。

前節で検討したように、反応型試料はリン含有率によって熱分解反応を異にするが、この原因としてセルロースに導入されたリン酸基が熱分解反応の触媒として作用するという考え方の外に、セルロースの結晶構造、結晶化度等に変化を与えたことによるためとも考えられる。

そこで結晶構造あるいは結晶化度と熱分解反応との関係について検討を加えた。試料として前節で熱分解反応の異なることが明らかとなった A-11、A-15 試料を選び所定温度まで熱分解した後、熱分解残さのX線回折図を測定した(図 10, 11)。

セルロースにはセルロース (I)、(II)、(III)、(IV) の結晶構造が存在することが知られており、さらに各結晶の格子常数の値も明らかになっている¹⁶⁾。したがってこれらの格子常数から各結晶構造の (101)、(10 $\bar{1}$) の面間隔に対応する 2θ を求めることができ¹⁷⁾、測定したX線回折図の干渉角 2θ と比較することよりセルロースの結晶構造を調べることが可能である。

図 10, 11 には結晶の格子常数からそれぞれの (101)、(10 $\bar{1}$) 面間隔に対応する 2θ を求め記入した。

A-11 試料は最初セルロース (I) として存在しているが、熱分解が進むにつれセルロース (IV) の結晶構造があらわれ、 260°C ですべての結晶構造は消失する。一方、A-15 試料は最初から、セルロース (IV) として存在し、熱分解が進行しても結晶構造に変化はないが、 220°C で結晶構造は消失する。

結晶化度の目安としてよく用いられている結晶性指数¹⁸⁾を

図 10 熱分解残さのX線回折図 (A-11)

図 11 熱分解残さのX線回折図 (A-15)

- 10) M. M. Tang, R. Bacon, *Carbon*, 2, 211 (1964).
- 11) R. G. Zhabankov, "Infrared Spectra of Cellulose and its Derivatives", Consultants Bureau, New York (1966), p. 145.
- 12) K. S. Patel, K. C. Patel, R. D. Patel, *Makromol. Chem.*, 132, 7 (1970).
- 13) G. A. Byrne, D. Gardiner, F. H. Holmes, *J. Appl. Chem.*, 16, 81 (1966).
- 14) Y. Halpern, S. Patai, *Israel J. Chem.*, 7, 673 (1969).

- 15) K. Kato, H. Komorita, *Agr. Biol. Chem.*, 32, 2 (1968).
- 16) J. A. Howsmon, W. A. Sisson, "Cellulose and Cellulose Derivative", Interscience Pub. Inc., (New York) (1954), p. 241.
- 17) 万木, 栗田, 工化, 60, 1186 (1957).
- 18) L. Segal, *Text. Res. J.*, 32, 702 (1962).

表 4 結晶性指数の変化

試料番号	P (%)	熱分解温度 (°C)	残存重量 (%)	結 晶 性 数 指 数
A-11	0.93 ₃	—	100	82
		180	100	77
		200	100	73
		220	100	72
		240	98	64
		260	93	0
A-15	4.64	—	100	67
		180	94	61
		200	84	58
		220	71	0

Segal の方法にしたがって図 10, 11 より算出した。結果を表 4 に示す。

表 4 によれば A-11, A-15 試料とも結晶構造がくずれ始める温度は 180°C 付近である。また, DTA 曲線の結果の表 2 と比較すると, 熱分解の主反応である第 2 段階反応が始まる以前に両試料とも大部分の結晶構造は消失し, セルロースは非晶質として熱

分解を受けていることになる。

Broido ら¹⁹⁾によれば, セルロースに塩化カリを添加するとセルロースの分解速度は添加しない場合に比べ低下し, 熱分解されにくくなる。さらに, 残存重量 50% まで熱分解されても結晶構造が存在する。塩化カリ添加セルロースが熱分解されにくい原因として, 熱分解時に結晶構造内に橋かけ反応が起こり, 連鎖分解反応を抑制するためであるといわれている。

本実験結果から明らかなように, 反応型試料の場合熱分解時には結晶構造は存在せず, 非晶質として熱分解を受けている。したがって, 熱分解反応が変化するのは結晶構造, 結晶化度が変化することが原因ではないと結論され, 前節で述べたように, 熱分解反応自身がリン含有率により複雑に変化するものであることが明らかである。

19) M. Weinstein, A. Broido, *Combustion Sci. Tech.*, 1, 287 (1970).

スルホン酸基を有するモノマーとアクリロニトリルとの共重合^{*1}

(昭和 45 年 6 月 22 日 受理)

山 本 隆・角 田 清 治・桂 郁 夫^{*2}

N-メチルタウリンナトリウム塩をメタアクリル酸クロリドでアシル化して, *N*-メチル-*N*-メタクリルタウリンナトリウム塩 (MAT) を合成し, アクリロニトリル (AN) と共重合させて, 両モノマーの共重合性および得られたポリマーの染色性を検討した。

MAT は AN にたいし, 仕込んだ MAT のやく 50~60% 共重合される。また, このモノマーは重合の初期におおく共重合する性質があり, DMSO 中で, $r_1(\text{AN})=0.75$, $r_2(\text{MAT})=1.25$ であった。

染色性向上の目的にはこのモノマーを 1 mol% 共重合させるだけで十分であり, 染色性は著しく改良される。また吸湿性は, AN ホモポリマーが 0.6% にたいし, 2.0% であった。

1 緒 言

本研究は官能基をもったモノマーを共重合させてポリマーの諸性質を改良しようとするのが目的であって, すでに第 1 報¹⁾に陽イオン基をもったモノマーに関して報告した。本報においては陰イオン基, すなわちスルホン酸基をもったモノマーとして, *N*-メタクリルタウリンを合成し, このものをアクリロニトリルと共重合させて, その共重合性および得られたコポリマーの染色性を検討した。

2 実験および考察

2.1 *N*-メチル, *N*-メタクリルタウリンナトリウム塩の合成

次式に示す上記モノマーを合成した。

*N*置換アミドの製法には一般的につぎの諸方法がある。

イ) エステルとの縮合²⁾

ロ) 酸クロリドをアミン-アルカリ水溶液に滴下させる方法³⁾

ハ) アミノ酸のアシル化に準じた方法⁴⁾

イ) の方法を, メチルメタアクリレートと *N*-メチルタウリンナトリウムについて行なったところ, 反応が進行せず, 重合防止剤を併用しても一部重合がおこった。ロ) の方法をメタアクリル酸クロリドと *N*-メチルタウリンナトリウムでおこなったところ, 重合はほとんどおこらないが, 酸クロリドの加水分解が 40% 程度おこった。

MAT の合成にはハ) の方法を応用してつぎのような方法でうまく合成できることがわかった。すなわち, 副生塩酸を生成と同時に中和していく方法である。

MAT の合成 脱アルカリした *N*-メチルタウリンナトリウムの 32% 水溶液 125.8 g と, ニトロベンゼンの 0.2% メタノール溶液 26 g を四つ口フラスコに仕込み, かきまぜながら 10±3°C でメタアクリルクロリド 26.1 g を 3 時間要して滴下した。滴下の途中に 9.16% の水酸化ナトリウムを滴下して反応系の pH をつねに 8~10 に保つようにした。室温で 1 時間熱成後, 減圧下

*1 本報を「高分子の改質剤に関する研究 (第 2 報)」とする。前報, 工化, 74, 752 (1971)。

*2 Takashi YAMAMOTO, Seiji SUMIDA, Ikuo KATSURA 日本油脂 (株) 油脂研究所: 尼崎市大浜町。

1) 桂, 山本, 工化, 74, 752 (1971)。

2) J. G. Erickson, U. S. P., 2451436.

3) I. G., D. R. P., 655999 (1930).

4) I. J. Kremo, U. S. P., 2729657.