フタル酸エステル類の熱分解に関する研究 (第 1 報)

Bis(2-ethylhexyl) Phthalate の熱分解反応¹⁾道祖土勝彦, 里見政吉, 桐澤 誠,^{2a)} 黒木 健, 久保 隆, 渡部武則, 池村 紘^{2b)}日本大学理工学部薬学科,^{2a)} 工業化学科^{2b)}Studies on Thermal Decomposition of Phthalic Esters. I. Thermal
Decomposition of Bis(2-ethylhexyl) Phthalate¹⁾KATSUHIKO SAIDO, MASAKICHI SATOMI, MAKOTO KIRISAWA,^{2a)} TAKESHI KUROKI,
TAKASHI KUBO, TAKENORI WATABE and TADASHI IKEMURA^{2b)}Department of Pharmacy^{2a)} and Industrial Chemistry,^{2b)} College of Science
and Technology, Nihon University²⁾

(Received July 7, 1976)

The typical plasticizer, bis(2-ethylhexyl) phthalate was decomposed to examine its thermal behavior. The reaction was carried out in a flow-system apparatus under atmospheric pressure, and in a stepwise temperatures of below 400°, in the range of 400—475°, and above 475°. The reaction began at nearly 250°, and the maximum yield of decomposition products was obtained at 475°. 2-Ethylhexyl benzoate (monoester) was obtained from the products and this was considered to be the intermediate in this decomposition reaction. This monoester was found to be formed by the direct fission of one of the sidechains in the benzene ring. The decomposition product consisted of 6% of 2-ethylhex-1-ene, 3% of 2-ethylhexanol, and 5% of phthalic anhydride, under the condition of the residence time of 12 sec and at 400°. There was no difference in the ratio of the decomposition products when the reaction was carried out at below 400°. It was considered that a cyclic concerted mechanism was evident at 400° or below and a radical mechanism at above 400°.

Keywords—1,2-benzendicarboxylic acid esters; bis(2-ethylhexyl) phthalate; thermal decomposition; flow system apparatus under atmospheric pressure; ¹³C-NMR of 2-ethylhexyl benzoate; cyclic concerted mechanism; radical mechanism

緒 言

フタル酸エステル類はプラスチック可塑剤の主要なものであり, 最近では環境汚染物質として懸念されながらも極めて広い範囲で用いられている。

これらはいずれも熱的特性の重視される重要な工業薬品として多量に合成されている。

しかしながらその熱的挙動に関する基礎的研究は著しく少なく, たとえば代表的なビス(2-エチルヘキシル)フタレート(通常 DOP と略されるが本報では以下 BEHP と略)の場合, Blake ら³⁾の数件にすぎないことによっても概略を理解できる。

これらから得られた知見は, 低温度領域における数時間の加熱反応の結果を示す限定的なものである。このように反応時間が長いと二次的反応を併発するなど内容は著しく複雑化し, そのために分解生成物をはじめとして不明な部分が多い。300°以上での比較的高温度での研究はほとんど実施されておらず, この領域での情報は実用上においても重要なものである。

特に高分子材料では, 高温処理によって生じる熱分解生成物が直接的に環境で問題となり, 廃棄された場合含浸するこれらの成分は漸次浸出してくることから厳密に定性しておく必要がある。

1) 日本薬学会第 96 年々会, 名古屋, 1976 年 4 月発表。

2) Location: 1-8, Surugadai, Kanda, Chiyodaku, Tokyo, 101, Japan.

3) E.S. Blake, W.C. Hammann, J.W. Edwards, T.E. Reichard, M.R. Ort, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 87 (1961).

そこで著者らは、長時間反応の回避と反応中間物質の採取に有利である流通系充填層反応器を製作した。この種の装置についてはすでに岡田ら^{4,5)}によって反応機構などの解明に有効であることが指摘されており、多くの可変因子の導入によって反応を多角的に吟味できるところから、反応の初期的状況を把握できると期待される。

本研究は、フタル酸エステル類の熱的挙動を明らかにするために、一連の熱分解反応を実施して分解生成物の定性、動力学的考察、反応機構などに検討を加え、系統的な整理を行なうことを目的にしたものである。

本報ではその一環として BEHP の熱分解反応を広範な温度領域で実施して、反応諸条件の変化と生成物分布の相関から得られた知見、ならびに主要成分の定性結果についてのべ、反応機構およびその動力学、また残余の分解生成物の詳細については別報において明らかにする。

実験の部

(1) 試料および試薬 通常 BEHP は不純物として *n*-octanol 等のエステルを含有している。本実験に使用した試料はガスクロマトグラフィー (以下 GC と略) による分析の結果、不純物の含量が 0.2% 以下であり、分解生成物の分析精度に影響せず無視できるところから市販品をそのまま使用した。主要成分の同定および定量のために用いた標品は市販特級品である。なお 2-エチルヘキシルベンゾエートは安息香酸と 2-エチルヘキサノールを水浴上で加温しエステル化後 bp 135° (5 mmHg) の部分を用いた (収率 70%)。反応器内に充填したラッシュヒリングまたはその粉碎粒は熱媒体および試料拡散の両効果を期待したもので、平均粒径 $2\phi \times 5\text{ mm}$ $2\phi \times 3\text{ mm}$, 8—16 mesh である。これらを酸処理したのち水洗乾燥して使用した。

(2) 実験装置および操作方法 反応器は流通系充填層であり、試料供給部、反応部、回収部の三部により構成される。反応管部は高クロームステンレス鋼で内径 18 ϕ , 長さ 300 mm である。この内部には 80—90 g のラッシュヒリング粒を充填して熱媒体または分散板とした。

Fig. 1 にフローシートとその詳細図を示す。

熱の供給は外熱式電気炉により、反応器中心部にはアルメル・クロメル熱電対を設置し、これを上下に移動して反応器内の温度分布を測定した。実験においては反応器温度は所定の $\pm 5^\circ$ 以内で制御した。また軸方向での温度分布を勘案して有効反応器容積を算出し、滞留時間算出の基礎とした。

Fig. 2 に軸方向における温度分布を示す。

試料はあらかじめ内容積 50 ml のガラス製シリンダー

Fig. 1. Flow Sheet of Apparatus

1: sample 2: reactor 3: receiver 4: condenser 5: gas holder
6: bomb 7: manometer 8: thermocouple 9: heater

Fig. 2. Details and Temperature Profile of Reactor

- 4) 岡田寿太郎, 中野功一, 薬誌, 91, 416 (1971).
- 5) 岡田寿太郎, 中野功一, 土屋裕弘, 薬誌, 93, 1463 (1973).

(ビュレット目盛)に保持し、平均流速 3 mg/sec の条件で反応器頂部のニードルにより滴下供給した。また反応器内における試料の拡散ならびに滞留時間を規定するキャリアーガス (He) は所定の流速に調節後サンプルニードル側面から供給した。

反応操作は始めに計算量のキャリアー、試料を所定の流速で供給しながら反応温度を確保し、安定化した時点において定常状態とみなし反応開始とした。所定時間の試料供給が終了したのち、冷却器にトラップした液一固生成物を採取し、ガスホルダーの気体状成分と共に GC により分離・定量した。

(3) 分析機器 GC 装置は、島津 GC-5APF 型自動分取装置付に島津 ITG-4A 型積分計を、ガスクロマトグラフィー・質量分析装置 (以下 GC-MS と略) は島津 LKB 9000 型に MS-PAC 300B データー処理システムをそれぞれ接続連動した。

GC の充填剤として低沸点成分に対して Reoplex 400 15% on Chromosorb WAW DMCS 60/80 M, PEG 20M 10% on Uniport A 60/80 M を使用し、高沸点成分には OV-17 2% or 5% on Chromosorb WAW DMCS 60/80 M の内径 3 mm, 長さ 2 ないし 3 m のガラスあるいはステンレスカラムを使用した。

また、分解生成物の同定のために赤外吸収スペクトル (以下 IR と略)、高分解能質量スペクトル (以下 High-MS と略)、プロトン核磁気共鳴吸収 (以下 H-NMR と略)、炭素-13 核磁気共鳴吸収 (以下 ^{13}C -NMR と略) を必要に応じて測定した。

(4) 滞留時間 本装置では、試料供給と生成物の排出が連続的におこなわれ、成分の移動時間によって反応時間が示される。本実験においても反応時間は second order であり、著しく短い点に特徴がある。そこで、反応時間を代表するものとして滞留時間 (residence time, 以下 θ と略) を規定した。

θ の算出式を次に示す。

$$\theta = \frac{1}{2} \left(\frac{L \cdot \pi R_1^2 (1 - \rho_E / \rho_R) \cdot T_E \cdot M_{\text{BEHP}}}{T_R \cdot C_R \cdot M_{\text{BEHP}} + S_R \cdot R \cdot T_R \cdot 1000 T_E} + \frac{L \cdot \pi R_1^2 (1 - \rho_E / \rho_R) \cdot 3 T_E}{T_R \cdot N_T \cdot R \cdot T_E \cdot 3 C_R} \right)$$

ここで、

L ; 有効反応器長, R_1 ; reactor の半径, ρ_E ; 熱媒体の見かけの密度, ρ_R ; 媒体の真密度, T_E ; 室温, T_R ; 反応温度, C_R ; キャリヤーガスの流速, S_R ; BEHP の供給速度, R ; gas constant, N_T ; 生成物の全モル数, M_{BEHP} ; BEHP の分子量を表わしている。

(5) 生成物の定性 反応生成物は、液状生成物中に白色の結晶が析出した微黄色の混合物を主要分として得られ、その他に 0.1% 以下の気体状成分が採取される。この液-固相生成物をアセトンで希釈してガスクロにて分析すると 10 数種のピークが現われる。これらは広い沸点範囲を有するために蒸留によって分留し各留分のガスクロマトグラムを作製し、これをもとに主要成分を GC 分取し各種機器分析により定性・確認した。

(i) 2-Ethylhex-1-ene——常圧蒸留により留出する成分 (第 1 留分) を Reoplex 400 あるいは PEG 20 M 等のカラムによって GC 分離すると、主ピークの前後にショルダーを有する 3 種のピークよりなる成分が流出する。この主ピークを KBr 窓製のガスセルにて GC-IR を測定すると末端オレフィンの吸収が認められた。また GC-MS で分子イオン (以下 M^+ と略) は 112 であり、そのフラグメントの解析により鎖状炭化水素である。これらの結果本成分を 2-ethylhex-1-ene (以下 EH で示す) と確認した。なおガスクロマト上のショルダーピークは、同様の分析結果から低温領域での分解反応の文献⁶⁾と比較して C_8 オレフィンの異性体であると推定した。

(ii) 2-Ethylhexanol——第 2 留分中 (100°/40 mmHg) に存在する BEHP 熱分解生成物中の主要成分の一種である。本化合物は IR において、 ν_{OH} 3350, $\nu_{\text{C=O}}$ 1039 cm^{-1} を示し、またメチル・メチレンの存在を推定する 1460, 1380 cm^{-1} の吸収が認められた。

H-NMR では、0.94, 1.33, 1.75, 3.57 ppm にメチル、メチレン、水酸基および酸素に隣接するメチレンの吸収が認められた。

GC-MS, High-MS のいずれも M^+ は認められなかったが、最高質量数イオンとして $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ 112 が存在した。また、その他の各フラグメントイオンは、標品によるフラグメントと一致することから本成分を 2-ethylhexanol (以下 EHL で示す) と確認した。

(iii) 2-Ethylhexyl Benzoate——第 2 留分中の微少成分の 1 種であり、極性カラムによりガスクロ分取した成分を機器分析した。

この結果、IR では $\nu_{\text{C=O}}$ 1716 を、1275, 1113 cm^{-1} にエステル結合の存在を示す吸収が認められた。

GC-MS, High-MS では M^+ イオンは観察されなかったがベンゼン環の存在を示す m/e 77 のフェニルカチオン、および側鎖の切断に起因すると考えられる m/e 123, 83 のフラグメントが存在した。

別途合成した標品の分析結果もこれらとよく一致した。

パルス-Fourier 変換法による日本電子 Jeol-PFT-100 NMR 測定装置を使用し、25.01 MHz で測定した ^{13}C -NMR の結果を Fig. 3 に示す。

6) E.N. Zil'berman, O.D. Strizhakov, E.M. Perepletchivova, *Plast. Massy*, 12, 29 (1965).

Fig. 3. ^{13}C -NMR Spectrum of 2-Ethylhexyl Benzoate

The spectrum was measured with FT-NMR instrument at a frequency of 25.01 MHz under protonnoise decoupling. Four hundred scans at pulse interval of 2.0 seconds were taken.

プロトンオフレゾナンスの測定により, C_1, C_2 はメチルであり, $\text{C}_3\text{--C}_6, \text{C}_8$ はメチレン, C_7 はメチンを示した。それぞれの化学シフト値は TMS を基準として C_1 11.1, C_2 14.1, C_3 23.0, C_4 24.0, C_5 29.0, C_6 30.6, C_7 39.0, C_8 67.3, C_9 128.3, C_{10} 129.5, C_{11} 130.5, C_{12} 132.7, C_{13} 166.7 ppm であった。

これらの結果本化合物を 2-ethylhexyl benzoate (以下 EHB で示す) と確認した。

(iv) Benzoic Acid——本成分は第 2 留分の微少成分である。

OV-17 カラムで分取するとき mp 123° の白色結晶として得られた。IR では $\nu_{\text{C=O}}$ 1685 cm^{-1} がまた, H-NMR では 7—8 ppm にベンゼン環上のプロトンが観測され, さらに 11.5 ppm には重水素置換を受けるプロトンが測定された。

GC-MS, High-MS においては $\text{M}^+ 122$ が観られ, 特徴的なフラグメントとして $\text{M}^+ \text{--OH}$ イオンに対応する m/e 105 イオンが認められた。

これらの分析結果は標品による結果とよく一致した

ので本化合物を benzoic acid (以下 BA で示す) と確認した。

(v) Phthalic Anhydride——本成分は第 3 留分中 ($145^\circ/5\text{ mmHg}$) に存在する。分解液中にすでに針状結晶として析出しておりこれを分別し, ベンゼンで再結晶後融点を測定すると mp 130° (昇華性) であった。

IR, GC-MS 等の機器分析結果は, 標品の無水フタル酸に一致したので本成分を無水フタル酸 (以下 PA で示す) と同定確認した。

(vi) Bis(2-Ethylhexyl) Phthalate——本成分は第 3 留分中の成分でガスクロマトグラム (OV-17 カラム) 上で最高沸点部に流出する。

GC でのリテンションタイムは反応試料のビス (2-エチルヘキシル) フタレートに一致し, IR においてそのすべての吸収帯が標品と一致し, GC-MS 測定結果も同様に標品とよく一致することなどより本成分を未反応 BEHP であると確認した。

実験結果および考察

(i) 反応器の管理状態ならびに物質収支

反応器の定常状態の安定な維持は流通系装置における重要な事項である。反応中間物質の採取や, 反応機構を検討する上で反応を任意の点で操作するために, 条件設定の難易はデーターの細部に影響する。

本実験では, 多様な操作因子を用いて各種パラメーターを定量分析結果から誘導したが, この場合反応温度, 滞留時間は反応継続中つねに安定に保持されていた。また定量値の確実性は物質収支との相関性で把握されるので Table I に代表的な物質収支として示した。

TABLE I. Typical Cracking Data of BEHP

Experimental number	210-a	121-a	214-a	206-a	219-a	206-b
Experimental condition						
Sample weight (g)	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86	9.86
React. temp. ($^\circ\text{C}$)	250	300	425	450	475	500
Sample feed rate (ml/min)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
He flow rate (ml/min)	24.10	18.00	4.51	2.88	1.67	0.72
Residence time (sec)	10.92	12.31	12.05	11.39	10.92	11.92
Gaseous products (g) (approximation of CO_2)	—	—	—	0.03	0.22	0.65
Products (g) (L. & S.)	9.63	9.60	9.83	9.52	9.55	9.40
Total (g)	9.63	9.60	9.83	9.55	9.77	10.05
Material balance (wt%)	97.67	97.36	99.70	96.86	99.09	101.93

表に示したように各温度においてそれぞれ良好な収支が再現性よく認められた。

(ii) 熱分解温度について

芳香族ジカルボン酸のエステルは加熱すると容易に分解して対応するオレフィンと酸無水物を生成する。BEHP も同様であるが、200° 付近まではほとんど変化は見られない。これらの分解温度について各種フタル酸エステル類の比較は、重要であるものの厳密な定義はなされておらず、一般的には Blake ら⁸⁾の方法によっている。

これは、分解反応を一次反応として取扱い、 $dp/dt = A \cdot e^{-E/RT}$ から分解ガスの圧力増加速度を求め、 $\log p^{-1}/T$ のプロットにより直線のずれを調べて交点を分解温度としている。蒸気圧の増加が観測されるためには原試料は原則的に側鎖などの disproportionation として進行していることになる。これらの反応は、液相反応として試料の沸点以下で継続する特異な系であるから、系の粘度の影響も大きく分解生成物の系からの脱出速度は大きな支配因子となる。ポリ塩化ビニルを熱媒体とみなした実用条件では、いわゆる abrasion 型の分解反応⁷⁾も考慮する必要がある。また Bevington ら⁹⁾の熱力学的考察から、低温領域では disproportionation より coupling 反応の方が優位であることが明らかであるので、蒸気圧の発生を伴わない液相における coupling 反応の存在も予想できる。Blake らは、このような液相反応によって dioctyl phthalate (以下 DOP と略) の厳密な分解温度を 263° と決定している。

一方、本実験における装置では、反応時間は著しく短く second order になる。試料は、3 mg/sec の速度で反応部に供給されており、平均の反応時間は 11.6 sec である。

試料は、熱媒体中で拡散されながら効果的な熱供給を受けており、反応系における濃度勾配、粘度の影響は無視される希薄な状態である。したがって、反応温度の影響を十分に反映していると考えられる。

加熱様式が特異的に相異なる本装置によって熱分解温度を検索すると、230° で回収した試料中に微量の分解生成物が検出された。検出した成分は EH, EHL, PA でありそれぞれガスクロマトグラム上に認められた。

先の 263° と比較して著しく低く、液相反応においては、これらの微量成分の蒸気圧はほとんど検出困難であると考えられる。したがって Blake ら⁸⁾の方法は分解反応の比較的明瞭な状況を提示するものであって、厳密な分解温度を示さないことも予想される。この 30° の温度差については、本装置による希薄濃度での反応と、液相における長時間反応の違い、あるいは、観測手段の相違であるのか現在検討中である。

これらの厳密な分解温度の固定については別に詳細に吟味する必要がある。

本報では、反応様式ならびに測定手段の相違として 30° の温度差が存在するという指摘にとどめた。

(iii) 反応温度の影響

BEHP の熱分解生成物は、すでに 230° の温度において検出される。その定量値は微量であったので、定量的な取扱は 250° 以上から行なった。

Fig. 4 に滞留時間を 11.6 sec に固定し、温度を操作因子とした時の生成物の変化を示した。

反応は、概略 3 段階で進行することが認められた。

第 1 段階は 400° 以下の比較的安定な領域、第 2 は分解率の垂直的上昇の見られる 400—475° の範囲、そして第 3 はガス化反応の優位な 2 次分解反応の含まれる 475° 以上の領域である。各反応段階には明確な屈曲点が存在し、反応速度の変化を示唆している。(速度論的考察については別に詳述する)

図中 250—400° の領域では反応温度の 30° 上昇に対し、EHL, PA, とともに 1% (対試料) の割合でその生成量が増加し、この範囲における増加は約 5% であった。

EH についても同様の傾向がみられ、同範囲における増加は 10% に達した。また本装置で確認された反応中間体とみなされる EHB は、250° で検出され 400° まで徐々に増加している。

このように第 1 段階では、各成分とも反応温度に対して正確に応答し、収率は規則的に増加することが明らかになった。

この時の分解率の増加を PA によって代表させた場合 5% であった。この領域における反応様式は、低温度-

7) 三田 達, 神戸博太郎編, “高分子の耐熱性,” 第 1 版, 培風館, 東京, 1970, p.356.

8) J.C. Bevington, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1045 (1952).

9) C.H. Depuy, R.W. King, *Chem. Rev.*, **60**, 431 (1960).

Fig. 4. Effect of Reaction Temperature on Each Component

—●—: phthalic anhydride —●—: 2-ethylhexanol
—○—: 2-ethylhexene-1 —○—: 2-ethylhexyl benzoate
heat carrier; 2 mm ϕ $\times$ 3 mm sample feed rate; 0.2 ml/min
residence time; constant

Fig. 5. Effect of Residence Time on Each Component

—●—: phthalic anhydride —●—: 2-ethylhexanol
—○—: 2-ethylhexene-1 —○—: 2-ethylhexyl benzoate
reaction temperature; 400° sample feed rate; 0.2 ml/min
heat carrier; variable

長時間反応の結果として知られている cyclic concerted mechanism⁹⁾ による開裂であると考えられる。これはシス型脱離として知られているもので、開裂の仕方はイオン開裂 (heterolysis) であるか、あるいはラジカル開裂 (homolysis) によって生起するのかその手掛りはないとされている。¹⁰⁾

以上のように第 1 段階では一部分解するものの比較的安定な構造であることが認められた。しかしながら、400° 以上になると様相は変化し分解率は垂直的に上昇する。

475° における BEHP は、ほぼ全量が分解して未反応 BEHP は数 % 以下であった。400° 付近を屈曲点とする第 2 の反応における特異な現象はその沸点に起因するものと考えられる。

すなわち、BEHP (bp 386.9°) は 400° 以上では気相として存在しており 390° の隣接温度領域では気-液の混相系として存在するものと考えられる。

本実験では、系内の試料濃度が低いことから沸点以下においても一部蒸発することも予想されるが、主として 400° 以下の低温領域では液相反応と考えられる。

したがってこのような反応系内における試料の相変化は反応速度に大きな影響を与えたと考えられる。

第 3 は 475° 以上の高温領域であり、試料 BEHP は完全に分解消失した。この領域では生成物の再分解が生じガス状成分の増加およびガスクロマトグラム上に著しい微量成分があらわれた。

(iv) 滞留時間の影響

本実験における滞留時間は極めて近似した θ を持つ 2 種類の実験結果の平均値をとって誤差の自由度を考慮したものである。反応器内の熱媒体粒度を変化させて、すなわち反応器の有効反応器容積の変化によって、反応器長を変えたのに等しい効果を求めた結果を示す。試料供給速度、He 流速を固定し、反応温度を 400° と一定にした時の θ 変化による主要生成物の推移を Fig. 5 に示した。

Fig. 4 では反応温度 400° では熱分解速度の変速領域ともみられる温度で PA 5% (対試料) の分解率を示す温度であった。この時の θ は 11.6 sec の結果を示したがそれよりも θ が長くなると EH は図のように分解率の低下する傾向が認められた。11.6—14 sec 間のデータが不足しているので明らかでないが、少なくとも θ の増加とともに分解率も上昇していると思われる。

しかしながら 15 sec 以上と θ の長い条件では EH は急速に減少し、EHL, PA はほとんど変化せず 10% 前

10) 大饗 茂, “講座 有機反応機構 6 巻,” 第 1 版, 東京化学同人, 東京, 1965, pp. 196—224.

後で一定である。両成分は熱力学的に安定であるために再分解を受けにくいのに対し、EH はその反応性の高いことと、熱的にも不安定であることから二次的反応を受けると考えられる。

$\theta=20$ の時の反応生成物分布では気体状成分の増加がみられ、逐次的な消耗反応の存在が推定された。すなわち EHL, PA の収率は θ に対して一定を示し、BEHP の安定性については温度が第一義的であって、時間的因子は二次的反応に寄与することが明らかである。

BEHP の熱分解反応において cyclic concerted mechanism によって反応が進行すると仮定すると EH, EHL, PA の理論的な収率は EH と PA の収率で 2:1 モルである。

しかしながら、EH と PA の収率は 1:1 (モル比) で示され、図に示すように θ の長い条件下での反応では EH の収率は 2 倍となる。

このように理論的収率との違いから本反応はシス型脱離によらない反応の存在を示唆している。(反応機構の詳細については別報で明らかにする)。

結 論

流通系充填層反応器を試作し、これを用いて 250—500° 範囲で BEHP の熱分解反応を実施し、その熱的挙動について検討を加えた。分解生成物の定性を行なうとともに反応条件の相関から次に述べる結果が得られた。

(i) 熱分解反応は 3 段階的に進行し、反応温度 400° 以下、400—475° の領域、475° 以上のガス化反応の優位な範囲と明瞭な区分が認められた。

(ii) 反応温度 400° を境界に、それ以上の高い温度では反応速度の加速が見られ、これは気相反応に移行した結果であり分解率は著しく増加した。

(iii) 400° 以下の加熱温度では PA に代表させて分解率 5% を示し比較的安定であり、300° 以下では分子の破壊はほとんど無視できる。したがって熱的安定性は 300° まで実用的に不安はない。

(iv) 加熱時間の影響を 400° で検討し、PA を代表としてみると 10% (対試料) であった。これは θ の増加とともに若干増加するが 20 sec 付近まではほぼ一定であった。

(v) Blake ら³⁾ によって 263° と示されている DOP の厳密な分解温度は、本装置による反応生成物をガスクロで分析するとき 230° ですでに分解生成物が検出され、その差は約 30° であった。

(vi) BEHP の熱分解反応におけるシス型脱離を示す理論的な反応中間体 2 種のうちの 1 種である EHB を定性確認した。

謝辞 本研究に際し、IR, NMR の測定をされた本学 IR 分光室 木村由美子氏に、また、高分解能質量分析の測定をされた本学分析センター 相見光郎氏に深謝いたします。