

# 酢酸ビニルの分析法と熱分解について

高 木 利 治  
相 浦 惇  
河 村 直 人

## Analysis and Pyrolysis of Vinyl Acetate

Toshiharu Takagi  
Makoto Aiura  
Naoto Kawamura

Gas chromatography and mass spectrometry have been shown to provide simple and precise methods for the determination of organic matters, and dilatometry has been used to study polymerization kinetics.

These methods were applied for the analysis of vinyl acetate and the determination of its pyrolysis products. Vinyl acetate was determined successfully without polymerization by gas chromatography: one of the suitable conditions obtained by dilatometric study was elution time less than 60 min. at 30°C.

Below about 450°C, the main pyrolysis product of vinyl acetate was acetaldehyde, while acetone was the main pyrolysis product above about 450°C.

The decomposition increased with increasing temperature, and the degree of decomposition reached 99% at 650°C.

### 1. ま え が き

酢酸ビニルの分析法に関しては、現在まで赤外吸収スペクトル<sup>1)</sup>、紫外吸収スペクトル<sup>2) 3)</sup>、ガスクロマトグラフィー<sup>4) 5) 6)</sup>、ポーラログラフィー<sup>7)</sup>、によって数多く発表されているが、一般にガスクロマトグラフィーによって分析を行なうことが簡便であり精度も高い。ガスクロマトグラフィーを使用して分析を行なう場合、酢酸ビニル中に存在する不純物の分離については上記のような報文を参考にすることによって満足な結果を得ることができる。しかしながら酢酸ビニルの純度を面積百分率、内部標準法、あるいはその他の方法によって定量する場合でも、分析条件によっては酢酸ビニルの重合を招き面積の低下によって酢酸ビニルの分析値は低い結果となることが予想される。われわれはこの点を追求するために種々の条件において酢酸ビニルの重合能を調査した。その結果、担体、ステンレスなどの影響を考慮して30°Cで60分以内に分析を終了すればよいことがわかった。

酢酸ビニルは一般に化学的に不安定であることで知られ、そのためヒドロキノンなどの重合防止剤を加えて

保存される。われわれは酢酸ビニルの熱安定性を調査するために酢酸ビニルを種々の温度において熱分解を行ない、熱分解温度と熱分解生成物の量的関係、熱分解生成物の同定を行なった。その結果、一般に低温では主熱分解生成物は Acetaldehyde であり、高温においては Acetone が主要熱分解生成物であった。そのほか熱分解生成物として一酸化炭素、炭酸ガス、Acetylene, trans-2-Butene, Allene, cis-2-Butene, 1,3-Butadiene など計26種類の熱分解生成物を同定した。また熱分解は温度の上昇につれて増大し、650°Cで99%に達した。

### 2. 酢酸ビニルの分析法について

酢酸ビニルをガスクロマトグラフィーによって分析する場合、問題点として考えられるものを列記すると次のようになる。

- 1) 分析中に生ずると考えられる重合による酢酸ビニルの面積低下。
- 2) ガスクロマトグラフィー充填剤の分離性および耐久性。
- 3) 面積比から重量比に換算するための面積係数の妥当性。

2) および3) については種々実験が行なわれ<sup>4) 5) 6) 8)</sup> 一応検討の余地はないようである。1) の場合、周知のように酢酸ビニルは過酸化物質あるいは触媒の存在下において重合しやすく、また酸、アルカリの存在下において加水分解しやすいなどの性質をもっているために、その保存にはヒドロキノンなどの重合防止剤を添加して保存されているのが通常である。このように重合しやすい酢酸ビニルをガスクロマトグラフィーによって分析する場合、一番問題となるのはガスクロマトグラフィーに使用されている機器条件、すなわち気化室温度、カラム温度、カラム材質、担体などによる接触作用によって生ずると考えられる重合によって酢酸ビニルの面積が相対的に小さく出現し、面積百分率として酢酸ビニルの純度を計算するとき、酢酸ビニルの純度が低くなる結果となることが予想される。そこでわれわれは酢酸ビニルの重合能を確かめるために柴山理科学KKのディラトメーターを使用し、ほぼガスクロマトグラフィー条件と同様な条件を再現して密度変化を調査した。その結果をTable 1, Fig. 1 に示す。

Table 1, Fig. 1 のように組成、温度、重量比を変化させることによって若干誘導期に差があることが認められた。すなわち温度が高いほうが誘導期は短く、担体、ステンレスを混入させることによって重合は促進され

る。また重合防止剤としての Hydroquinone の効果は、この実験条件では期待できなかった。

以上のような結果から、ガスクロマトグラフ条件として酢酸ビニルの重合をさけるためには、30°Cで約60分以内に分析を終了すればよいことがわかった。

### 3. 酢酸ビニルの熱分解について

#### [1] 試料および装置

- |               |  |
|---------------|--|
| (1) 酢酸ビニル     | 電気化学工業KK<br>純度99.99%    ヒドロキ<br>ノン 4 P P m |
| (2) ガスクロマトグラフ | 島津GC-1 B型                                  |
| (3) 質量分析計     | 日立RMU-6 E型                                 |
| (4) 熱分解装置     | 自製   |

#### [2] 熱分解生成物の分析

ガスクロマトグラフの固定相として Benzyl Ether, Tricresyl Phosphate, Paraffin Wax,  $\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile の4種類を使用した。このうち Benzyl Ether, Tricresyl Phosphate, Paraffin Wax で分解生成物と熱分解温度との量的関係を調査し、 $\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile は熱分解生成物のトラップ、同定に使用した。また熱分解生成物の同定にはマススペクトロメーターも使用した。Table 2 にガスクロマトグラフ条件を示す。

Table 1 Dilatometer Test of Vinyl Acetate

Ex. No	Temp °C	Vinyl Acetate (g)	Solid support (g)	Stainless steel (g)	Cu (g)	Cr-18 (g)	Hydroquinone (%)	Induction period (min.)
0	30	2						$\infty$
1	30	1	0.3					85
2	51	2	0.3					35
3	30	1	0.3				1	75
4	30	1		0.3				140
5	50	0.5		0.3				40
6	30	1	0.3	0.3				88
7	51	2	0.3	0.3				38
8	30	1	0.3	0.3			1	110
9	30	1			0.3			195
10	51	1			0.3			20
11	30	1	0.3		0.3			110
12	30	1				0.3		110
13	30	1				0.3	1	100
		2-Ethyl-butene-1						
14	30	0.5	0.3					153
15	30	0.5		0.3				80
16	30	0.4		0.2				50

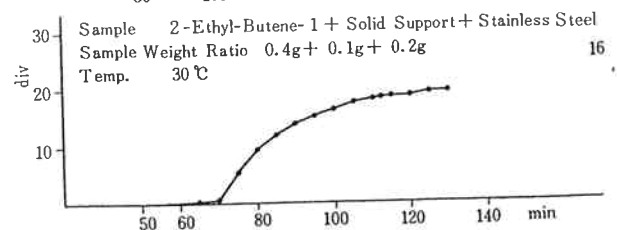
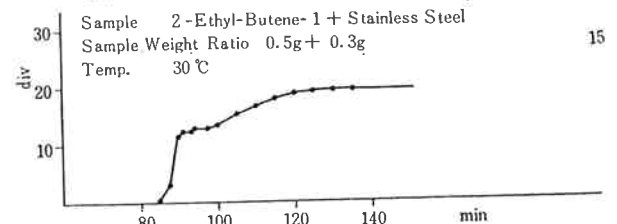
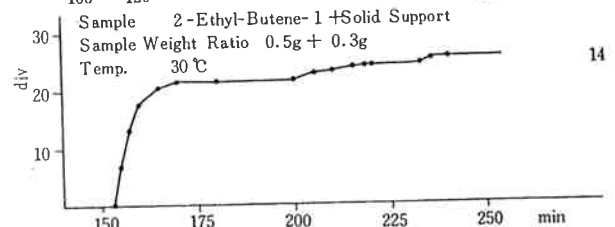
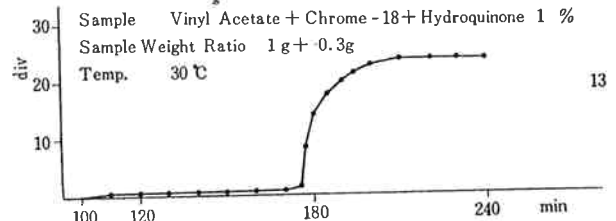
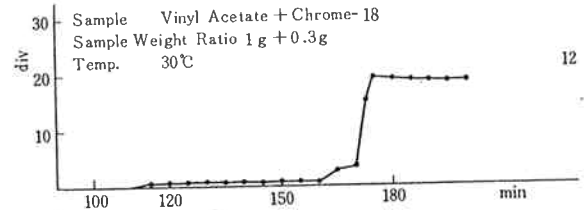
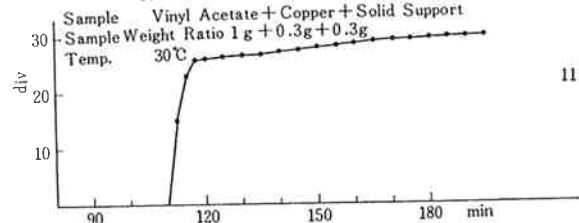
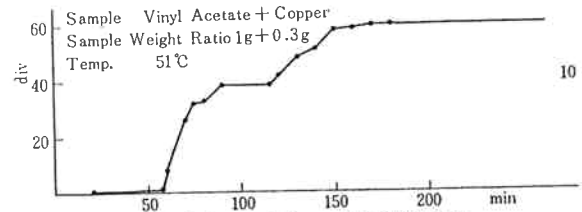
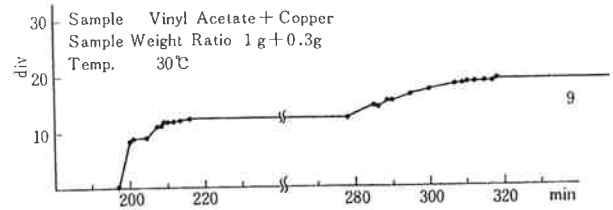
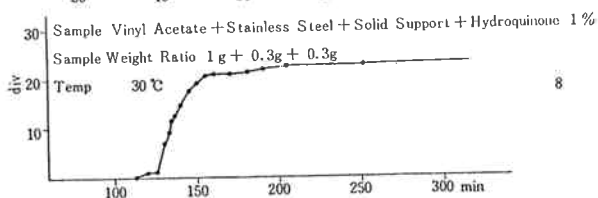
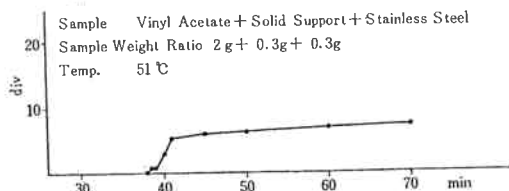
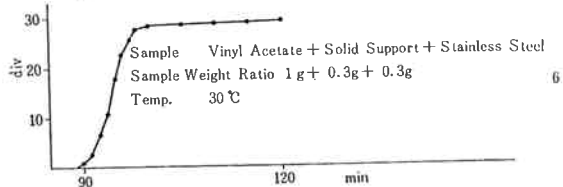
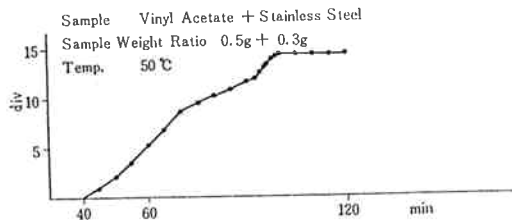
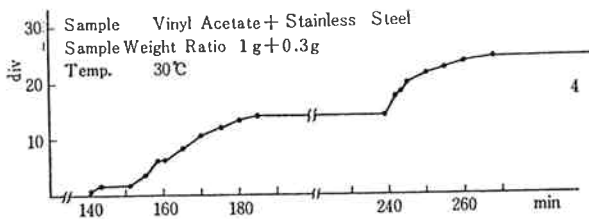
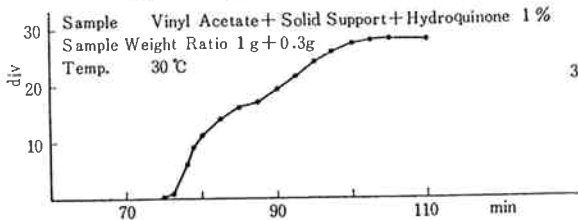
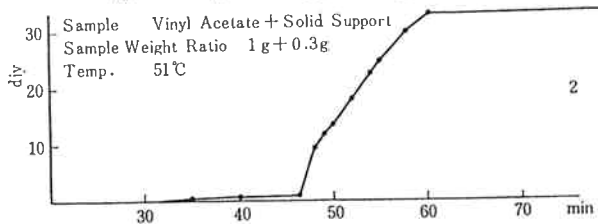
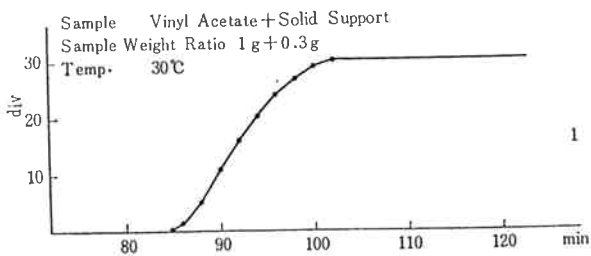


Fig. 1 Dilatometer Test of Vinyl Acetate

Table 2 Gas Chromatographic Conditions

Liquid phase	Benzyl Ether 10%	Tricresyl Phosphate 30%	Paraffin Wax 10%	$\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile 30%
Solid support	Chromosorb P 60~80 mesh	Shimalite B 30~60 mesh	Chromosorb W AW. HMDS 60~80 mesh	Shimalite B 60~80 mesh
Column	Stainless Steel 4mm $\phi$ $\times$ 5M	Stainless Steel 4mm $\phi$ $\times$ 5M	Stainless Steel 4mm $\phi$ $\times$ 6M	Stainless Steel 4mm $\phi$ $\times$ 5M
Column Temp.	40°C	75°C	75°C	70°C
Detector Temp.	90°C	90°C	90°C	90°C
Carrier gas	He 40cc/min	He 35cc/min	He 40cc/min	He 60cc/min
Bridge curr.	180mA	180mA	180mA	180mA

[3] 熱分解

(1) ガスクロマトグラフ試料気化室による熱分解

ガスクロマトグラフ試料気化室の温度を種々変化させて熱分解生成物と量的関係を調査した。この方法による熱分解においてはキャリアーガスとして He を使用する関係上 He キャリアー中における熱分解であって、熱分解温度は試料気化室の温度を変化させ、また He キャリアーの流量はそれぞれ分析に使用した分析条件に支配される。試料は気化室にマイクロシリンジで定量導入されたのち一時に気化し熱分解が行われるものと考えられる。この方法の長所としては熱分解時間が短く 2 次的反応が抑制される、また低沸点分解生成物の損失がないなどであるが、反面気化室壁がステンレスであるので接触作用による分解の促進が考えられることが短所であろう。

またヒドロキノン共存時とヒドロキノン不共存時の間における熱分解生成物の相関を調査するためにもこの方法を採用した。

(2) 自製熱分解装置による熱分解

鳥取大学宮川氏らが使用した熱分解装置<sup>10)</sup>と同様のものを自製使用した。この装置によって、われわれは試料気化室を使用する方法では行えない 430°C 以上の熱分解生成物とその量的関係、また熱分解生成物を同定するのに必要な多量の熱分解試料を調製するために使用した。熱分解装置を Fig. 2 に示す。

熱分解管には内径 24mm、長さ 450mm の石英管を用い、加熱部 300mm の加熱用の電気炉および熱分解管は平面に対し約 20° の傾斜で設置し、試料および分解液の流動を容易にした。分解温度は炉心に挿入したアルメルクロメル熱電対によって測定した。

この方法による熱分解においては N<sub>2</sub> をキャリアーに用い、熱分解中空素流量および試料滴下速度がつねに一定になるように留意した。試料量は 20g、試料滴下時間は 200 分、窒素流量は 10cc/min を種々の熱分解温度に

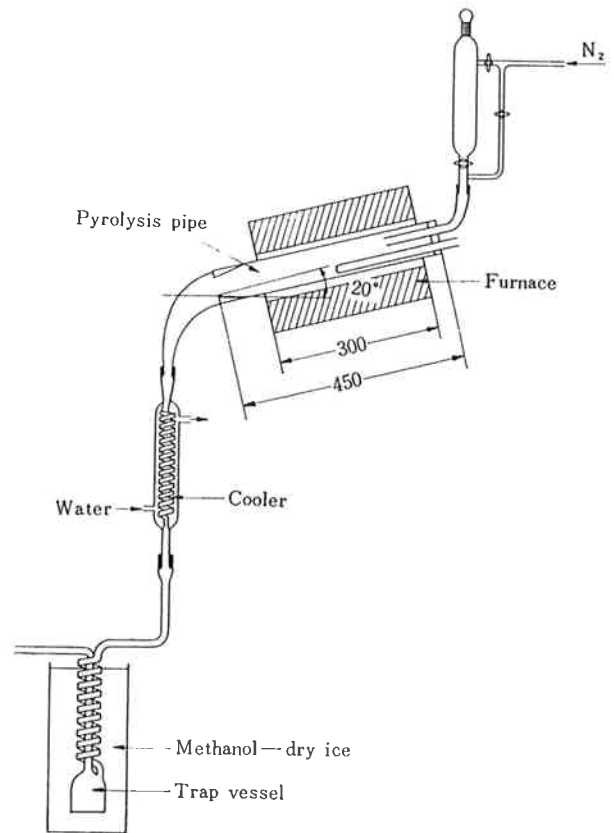


Fig. 2 Pyrolysis Apparatus

対して用いた。

この方法の長所としては多量に熱分解生成物が捕集できること、またステンレススチールなどによる接触作用による熱分解がさけられることなどがあるが、反面、試料帯在時間が長く熱分解生成物の 2 次反応による重合物の生成または低沸点分解生成物の捕集に難点があり、分解後分析までに時間がかかるなどの短所も持っている。

[4] 結果

(1) Hydroquinone の熱分解に与える影響

試料中に含まれる約 4 ppm の Hydroquinone が酢酸ビニルの熱分解に与える影響を調査するため、試料の酢

酸ビニルを減圧下に蒸留したものと蒸留前の試料を、それぞれ気化室を使用して熱分解を行わせその量的関係をしらべた結果を Table 3, 4 に示す。Table 3, 4 の蒸留前と蒸留後の熱分解生成物の熱分解温度と量的関係には大きな変化はなく、ハイドロキノンの熱分解に与える影響は無視できることがわかった。

以後の実験には試料は蒸留しないで使用した。

**Table 3** Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Vaporizer of GC below 430°C (Nondistilled)

Vaporlizer Temp.	Peak No. / Column	Area %			
		1	11	16	18
30°C	B. E	0.02			99.98
80	B. E	0.02			99.98
130	B. E	0.03			99.98
180	B. E	0.02			99.98
230	B. E	0.02			99.98
280	B. E	0.02	0.04		99.95
330	B. E	0.04	0.10		99.86
380	B. E	0.18	0.40		99.43
430	B. E	0.36	0.55	0.02	99.08

Vaporlizer Temp.	Peak No. / Column	Area %						
		1	2	14	17	18	19	20
30°C	T. C. P	0.02		0.07				99.91
80	T. C. P	0.03		0.04				99.93
130	T. C. P	0.03		0.04				99.94
180	T. C. P	0.03		0.04				99.94
230	T. C. P	0.03		0.04				99.93
280	T. C. P	0.03		0.10				99.87
330	T. C. P	0.03		0.07				99.90
380	T. C. P	0.03	0.10	0.38				99.49
430	T. C. P	0.10	0.17	0.75	0.01		0.08	98.91

Vaporlizer Temp.	Peak No. / Column	Area %					
		1	3	6	7	8	9
30°C	P. W	0.03				0.01	99.96
80	P. W	0.03				0.01	99.97
130	P. W	0.03				0.01	99.97
180	P. W	0.03				0.01	99.97
230	P. W	0.03				0.01	99.97
280	P. W	0.03		0.03		0.01	99.94
330	P. W	0.03		0.08		0.01	99.88
380	P. W	0.14	0.27		0.01	0.04	99.56
430	P. W	0.24	0.40	0.03	0.02	0.11	99.22

(2) 熱分解温度と熱分解生成物の量的関係

Fig. 3, 4, 5 にそれぞれカラム充填剤として Benzyl Ether, Paraffin Wax, Tricresyl Phosphate を使用したときの代表的クロマトグラムを示す。また Fig. 6, 7, 8, 9, Table 3, 4, 5, 6 に熱分解温度と熱分解生成物の量的関係を示す。

**Table 4** Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Vaporizer of GC below 430°C (Distilled)

Vaporlizer Temp.	Peak No. / Column	Area %			
		1	11	16	18
30°C	B. E	0.02			99.98
80	B. E	0.03			99.98
130	B. E	0.02			99.98
180	B. E	0.03			99.98
230	B. E	0.02			99.98
280	B. E	0.02	0.08		99.91
330	B. E	0.20	0.29		99.74
380	B. E	0.39	0.84		98.78
430	B. E	0.59	0.65	0.05	98.72

Vaporlizer Temp.	Peak No. / Column	Area %						
		1	2	14	17	18	19	20
30°C	T. C. P	0.03				0.01		99.97
80	T. C. P	0.03				0.01		99.97
130	T. C. P	0.03				0.01		99.97
180	T. C. P	0.02				0.01		99.97
230	T. C. P	0.02				0.01		99.97
280	T. C. P	0.03		0.01		0.01		99.94
330	T. C. P	0.03	0.03	0.06		0.01		99.88
380	T. C. P	0.04	0.16	0.24		0.01	0.01	99.53
430	T. C. P	0.09	0.15	0.50	0.01	0.01	0.11	99.14

Vaporlizer Temp.	Peak No. / Column	Area %					
		1	3	6	7	8	9
30°C	P. W	0.03				0.01	99.96
80	P. W	0.03				0.01	99.97
130	P. W	0.03				0.01	99.96
180	P. W	0.03				0.01	99.96
230	P. W	0.03				0.02	99.96
280	P. W	0.03			0.06	0.01	99.90
330	P. W	0.20	0.23			0.02	99.56
380	P. W	0.23	0.58	0.01		0.12	99.07
430	P. W	0.91	1.33	0.04	0.31	0.09	97.35

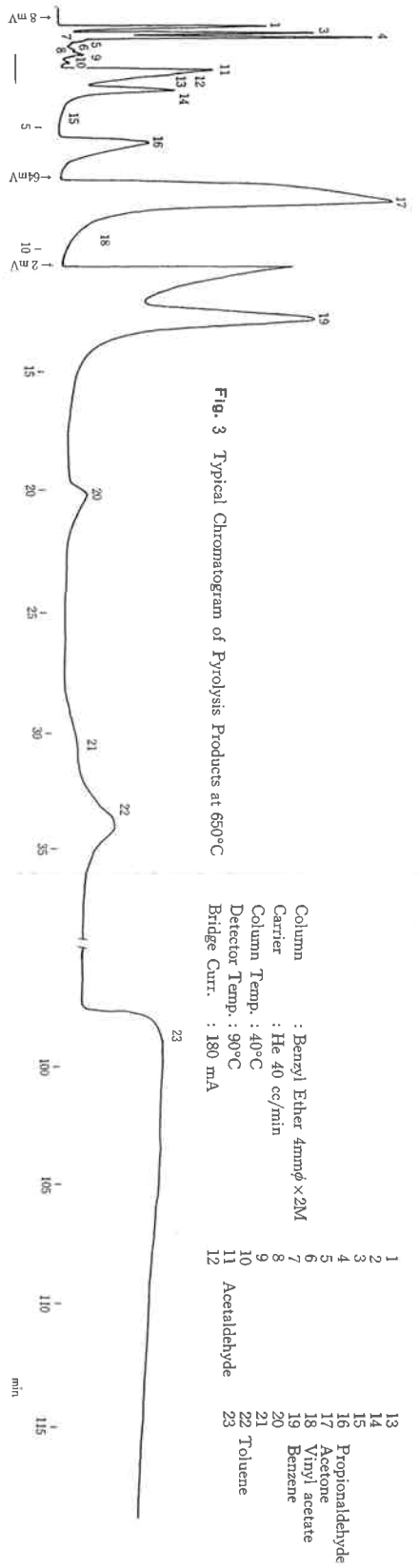


Fig. 3 Typical Chromatogram of Pyrolysis Products at 650°C

Column : Benzyl Ether 4mmφ×2M  
 Carrier : He 40 cc/min  
 Column Temp. : 40°C  
 Detector Temp. : 90°C  
 Bridge Curr. : 180 mA

- |    |    |
|----|----|
| 1  | 13 |
| 2  | 14 |
| 3  | 15 |
| 4  | 16 |
| 5  | 17 |
| 6  | 18 |
| 7  | 19 |
| 8  | 20 |
| 9  | 21 |
| 10 | 22 |
| 11 | 23 |
| 12 |    |

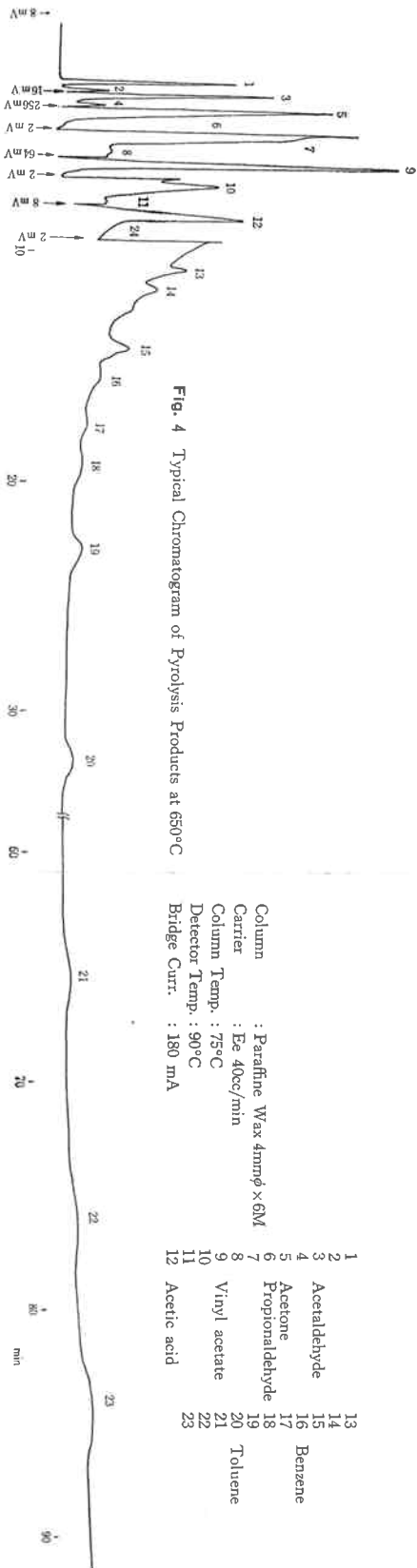


Fig. 4 Typical Chromatogram of Pyrolysis Products at 650°C

Column : Paraffine Wax 4mmφ×6M  
 Carrier : He 40cc/min  
 Column Temp. : 75°C  
 Detector Temp. : 90°C  
 Bridge Curr. : 180 mA

- |    |    |
|----|----|
| 1  | 13 |
| 2  | 14 |
| 3  | 15 |
| 4  | 16 |
| 5  | 17 |
| 6  | 18 |
| 7  | 19 |
| 8  | 20 |
| 9  | 21 |
| 10 | 22 |
| 11 | 23 |
| 12 |    |

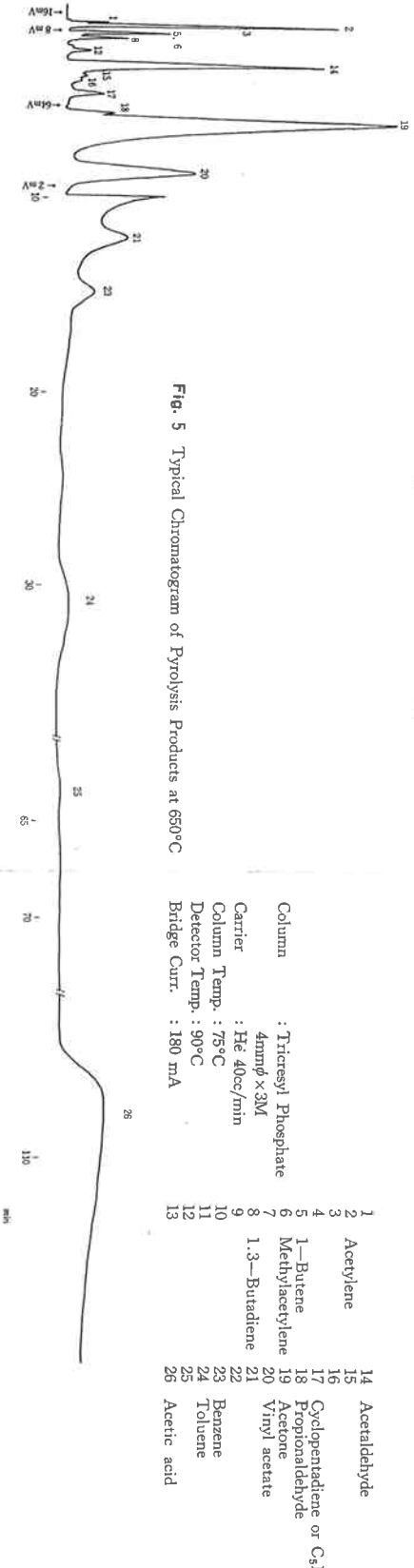


Fig. 5 Typical Chromatogram of Pyrolysis Products at 650°C

Column : Tricresyl Phosphate  
 4mmφ×3M  
 Carrier : He 40cc/min  
 Column Temp. : 75°C  
 Detector Temp. : 90°C  
 Bridge Curr. : 180 mA

- |    |    |
|----|----|
| 1  | 14 |
| 2  | 15 |
| 3  | 16 |
| 4  | 17 |
| 5  | 18 |
| 6  | 19 |
| 7  | 20 |
| 8  | 21 |
| 9  | 22 |
| 10 | 23 |
| 11 | 24 |
| 12 | 25 |
| 13 | 26 |

**Table 5** Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Pyrolysis Apparatus above 350°C Column ; Paraffin Wax 4mm φ × 6M, Carrier ; He 40cc/min, Column Temp. ; 75°C, Detector Temp. ; 90°C, Bridge Curr. ; 180mA

Pyrolysis Temp.	Peak No. Column	Area %																								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
350°C	P. W	0.03								99.96																
400°C		0.02					0.09			99.49																
450°C		0.06	0.02			0.13	6.66			92.95						0.03	0.01									
500°C		0.36	0.11	0.57	0.15	30.16		0.07		68.35	0.11	0.02			0.06	0.06										
550°C		0.41	0.15	1.67	0.36	69.19			0.02	25.09	0.15		2.49	0.08	0.05	0.11	0.03	0.02	0.04	0.10	0.08					
600°C		0.28	0.24	1.76	0.62	85.69			0.06	1.47	0.21		5.35	2.90		0.74	0.06				0.03	0.12	0.38			0.14
650°C		0.08	0.24	0.73	0.94	73.30			0.28	1.12	0.23		2.81	15.50		2.89	0.05				0.04	1.07	0.13	0.15	0.26	0.21

**Table 6** Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Pyrolysis Apparatus above 350°C Column ; Tricresyl Phosphate 4mm φ × 3M, Carrier ; He 40cc/min, Column Temp. ; 75°C, Detector Temp. ; 90°C, Bridge Curr. ; 180mA

Pyrolysis Temp.	Peak No. Column	Area %																												
		1	2	3	5,6	8	12	14	15	16	16'	17	18	19	20	21	23	23'	24	25	25'	26								
350°C	T. C. P																													
400°C									0.02																					
450°C		0.05	0.12	0.06	0.01				0.03	0.13	0.01	0.01																		
500°C		0.12	0.45	0.15	0.08	0.04			0.08	0.64	0.01	0.02	0.03	2.85	26.98	68.19	0.16	0.02												
550°C		0.12	0.63		0.24	0.19	0.12	1.64	0.05	0.06		0.24	2.65	62.19	25.07	0.24	0.15	0.07	0.40								0.11	5.94		
600°C			0.34		0.40	0.45	0.16	1.68	0.08	0.08	0.65	84.57	0.29	0.14	0.93				1.23								0.15	8.93		
650°C		0.12	0.32	0.19	0.67	1.05	0.26	1.00	0.25	0.13	0.93	79.89		0.06	3.60			1.22								0.30	3.97	6.28		

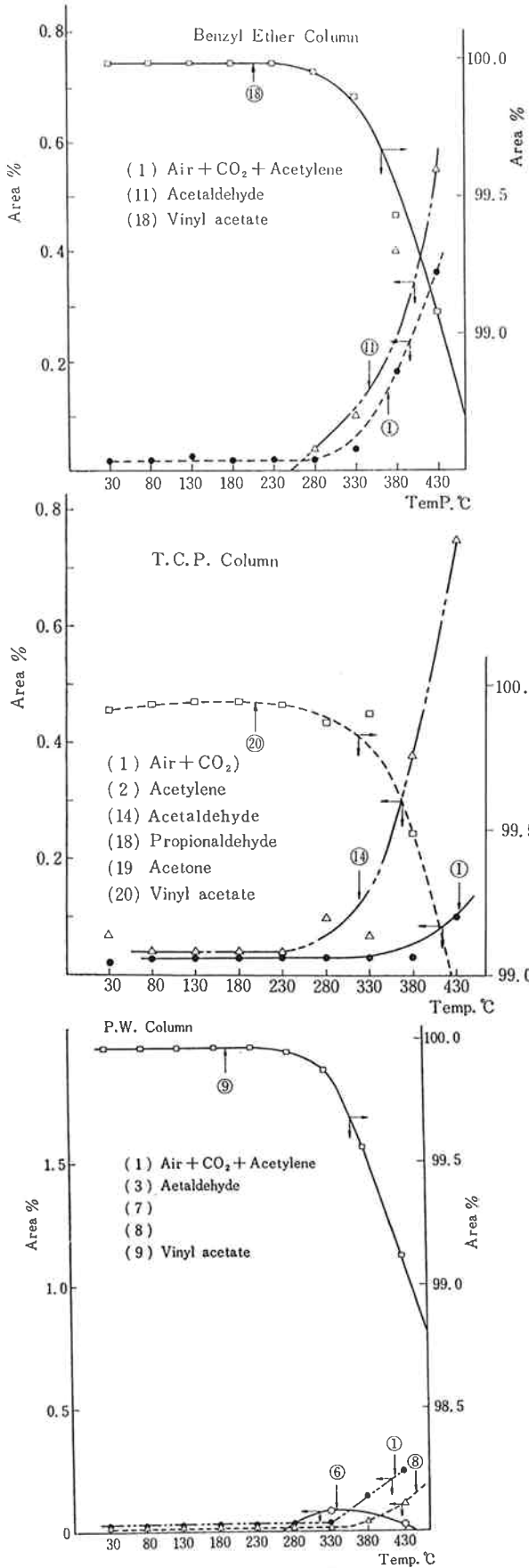


Fig. 6 Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Vaporizer of GC below 430°C (Non distilled)

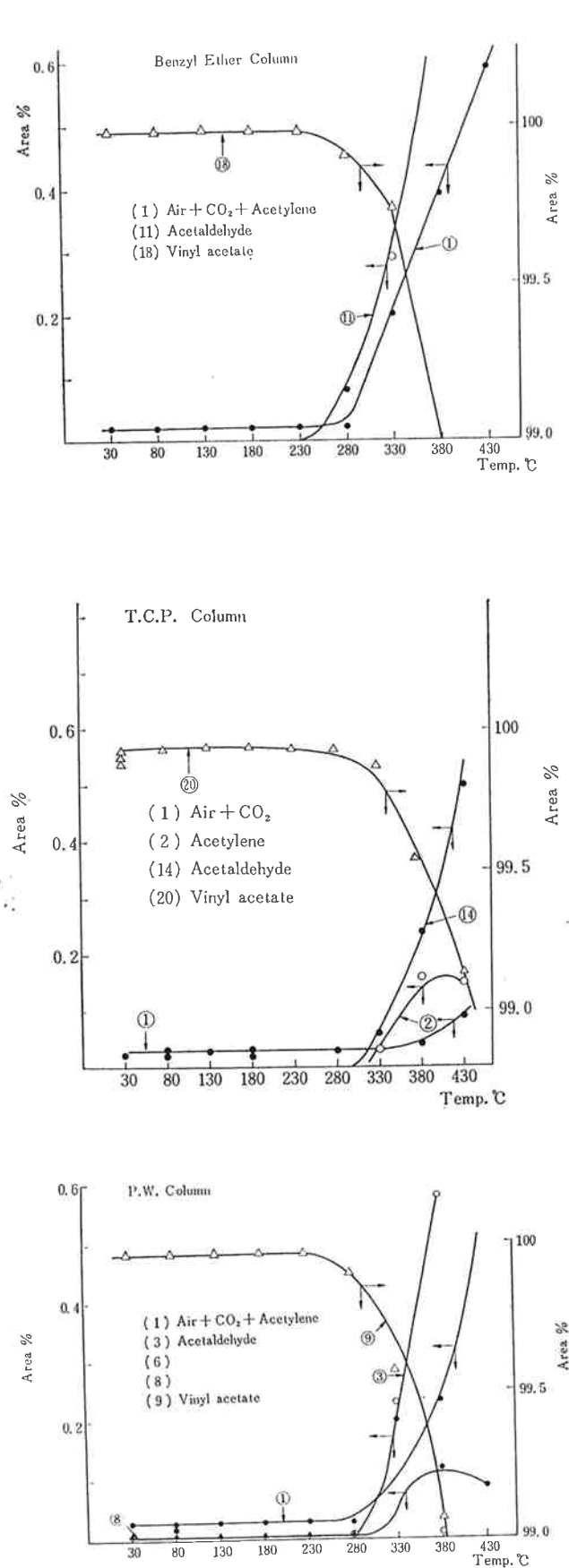


Fig. 7 Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Vaporizer of GC below 430°C (Distilled)



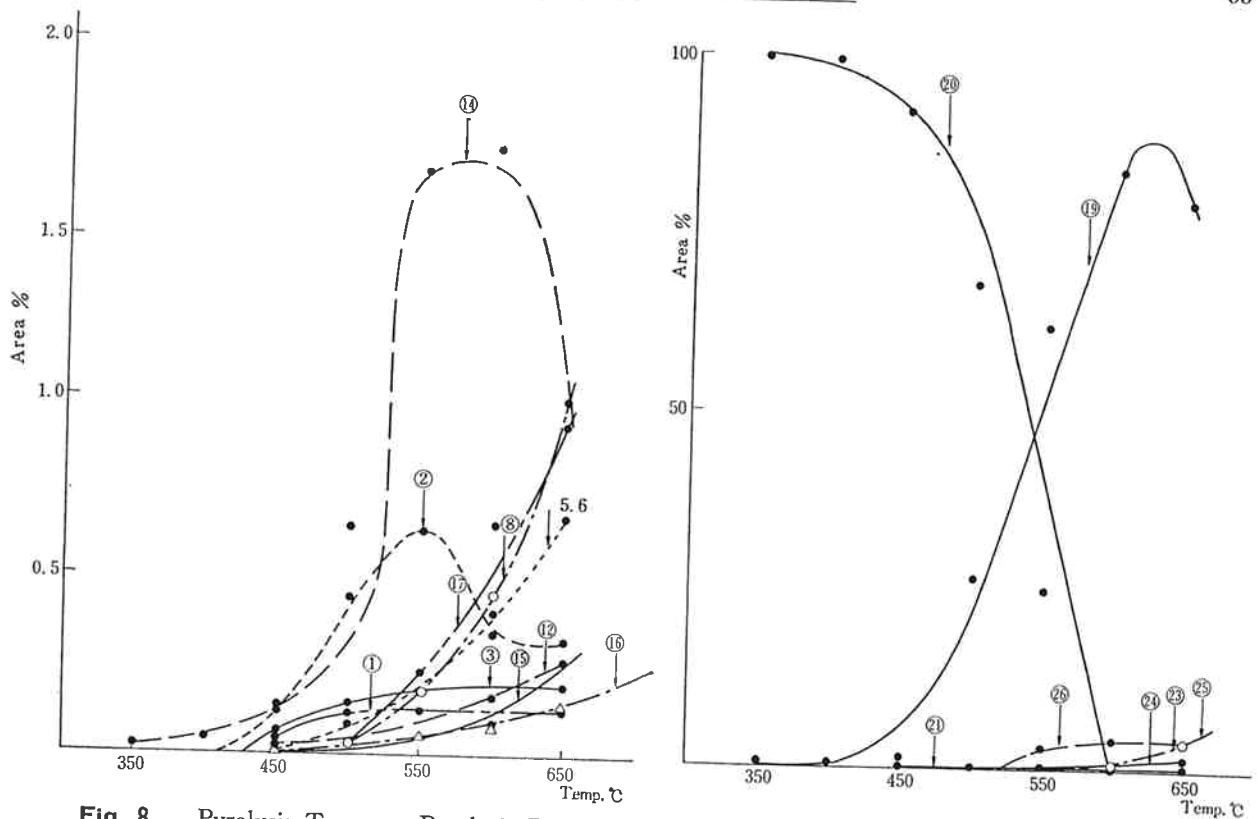


Fig. 8 Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Pyrolysis Apparatus above 350°C T. C. P Column

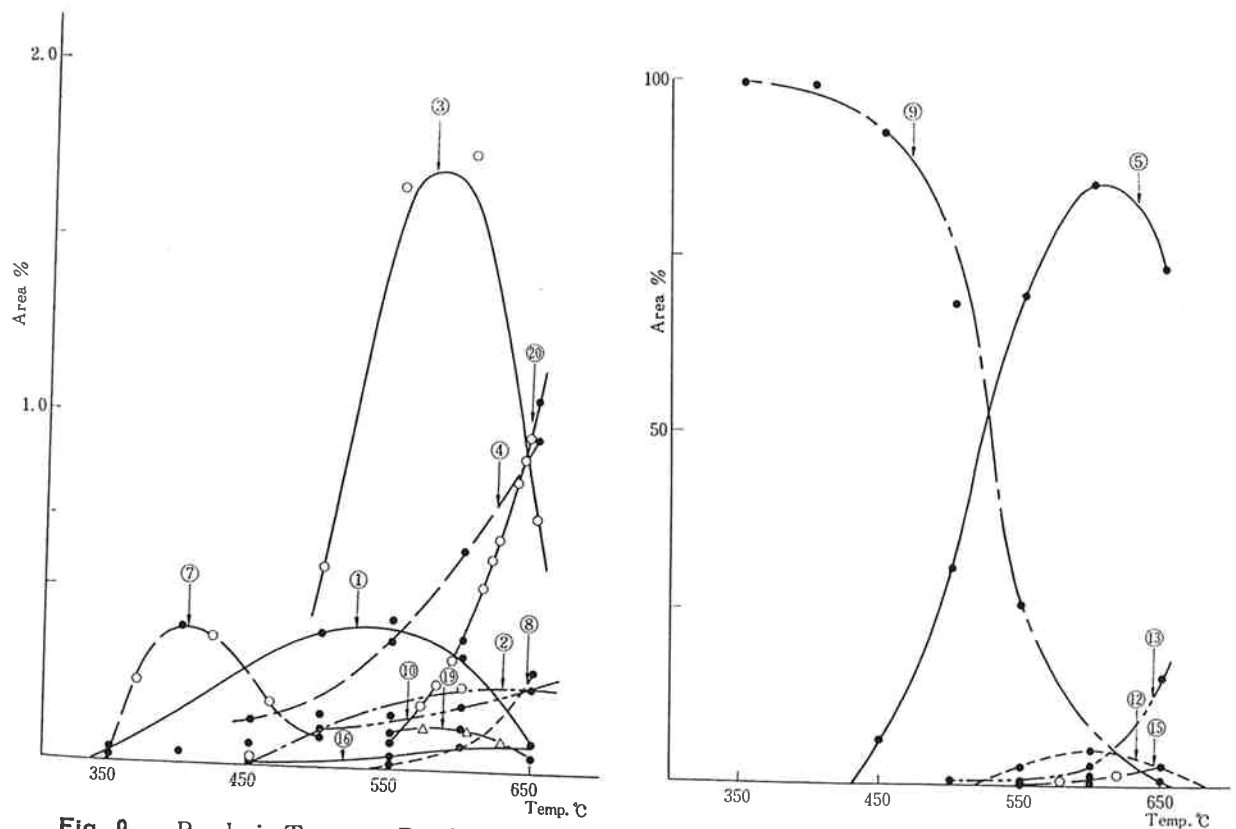


Fig. 9 Pyrolysis Temp. vs Pyrolysis Products Area % with Pyrolysis Apparatus above 350°C P. W Column

Table 3, 4 Peak No. 1 の Air+CO+CO<sub>2</sub> と考えられる Peak は、いずれのカラムにおいても低温で出現しており、熱分解温度30°Cにおいてもある Peak 面積をもっている。しかしこれは試料導入のときマイクロシリンジに残存する空気のためと考えてよく Background と推定される。

試料気化室を使用した熱分解においては酢酸ビニルの熱分解は大体180°C~250°Cの間において起ると考えられ、分解の初期においては分解主生成物は Acetaldehyde と Acetylene であって温度の上昇とともに急激に増加する。さきふれたように試料気化室を使用する熱分解においてはステンレスの接触作用も考えに入れる必要があり、ある程度分解開始温度が低くなっているものと推定される。

自製熱分解装置を使用した熱分解においては、分解温度が350°C~650°Cと上昇するにつれて分解は激しくなり600°Cにおいては99%分解する。450°C附近から酢酸ビニルの沸点より高いと推定される重合物、あるいは分解生成物の反応にもとづくと考えられる反応生成物の Peak が出現しはじめ、温度上昇とともに増加してゆく。Acetaldehyde の Peak は570°C附近で最大となり、その後温度の上昇とともに減少していくのがみとめられる。350°C附近から Acetone の Peak が出現し、分解温度の上昇とともに急激に増加し600°C付近では84%にも増大する。また400°C付近から Acetylene, 1-Butene, Methylacetylene, 1,3-Butadiene, Cyclopentadiene などの Peak が出現し、Acetylene は550°C付近において最大となりその後温度の上昇とともに減少していく。これは2次反応が起っているものと推定される。

### (3) 熱分解生成物の同定

熱分解生成物の同定にはガスクロマトグラフ充填剤として  $\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile, Tricresyl Phosphate を使用して Peak をドライアイス、あるいは液体窒素を使用してトラップし、マススペクトロメータによって同定した。またガスクロマトグラフに純品を導入しその Retention Time よりからも同定した。 $\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile を使用したのは低沸点分解生成物の分離がよいためである。そしてこの結果を Paraffin Wax, Benzyl Ether カラムに対応させた。Fig. 10 に  $\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile をガスクロマトグラフ充填剤として使用したときの代表的なガスクロマトグラムを示す。

以上によって同定した結果を Table 7 に示す。

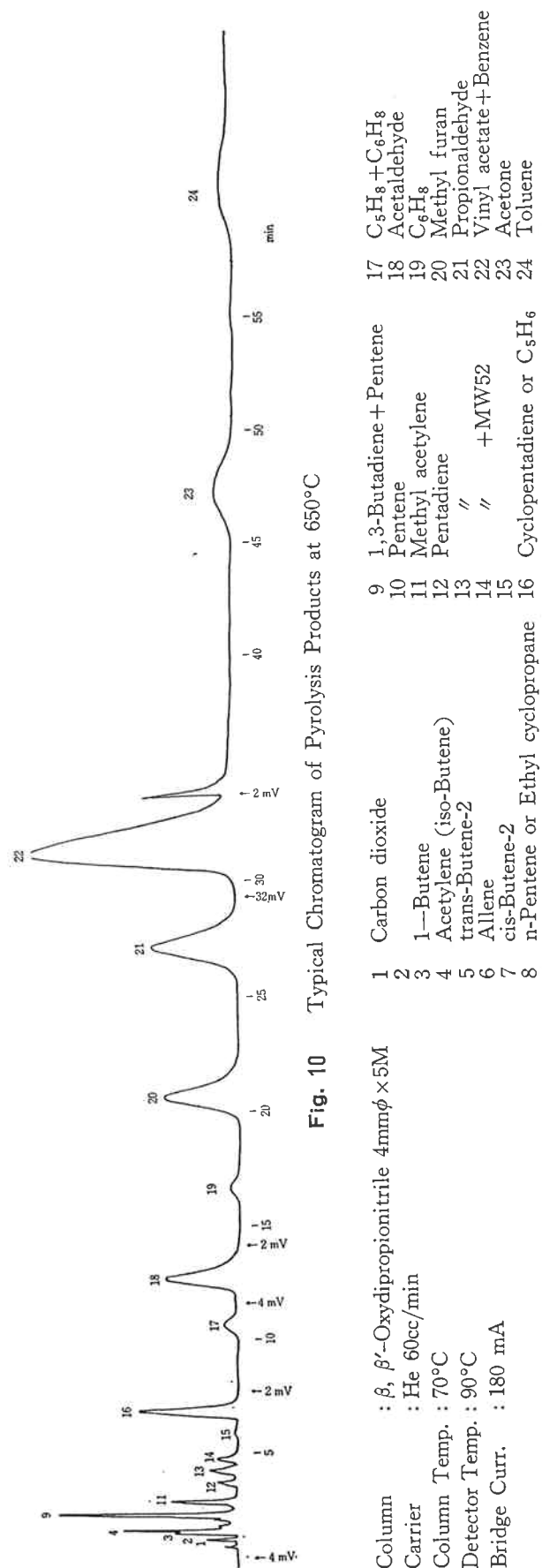


Fig. 10 Typical Chromatogram of Pyrolysis Products at 650°C

Column :  $\beta, \beta'$ -Oxydipropionitrile 4mm $\phi$   $\times$  5M

Carrier : He 60cc/min

Column Temp. : 70°C

Detector Temp. : 90°C

Bridge Curr. : 180 mA

Table 7 Identification of Pyrolysis Products by Mass Spectrometry and Gas Chromatography

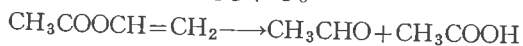
Peak No.	$\beta\beta'$ -Oxydipropionitrile	Tricresyl Phosphate	Paraffin Wax	Benzyl Ether
1	Carbon dioxide, Carbon monoxide			
2		Acetylene		
3	1-Butene		Acetaldehyde	
4	Acetylene (iso-Butene)		Acetone	
5	trans-Butene-2	1-Butene	Propionaldehyde	
6	Allene	Methyl acetylene		
7	cis-Butene-2			
8	n-Pentene or Ethyl cyclopropane	1,3-Butadiene		
9	1,3-Butadiene+ Pentene		Vinyl Acetate	
10	Pentene			
11	Methyl acetylene			Acetaldehyde
12	Pentadiene		Acetic acid	
13	Pentadiene			
14	Pentadiene+MW 52	Acetaldehyde		
15				
16	Cyclopentadiene or $C_5H_6$		Benzene	Propionaldehyde
17	$C_5H_8 + C_6H_8$	Cyclopentadiene or $C_5H_6$		Acetone
18	Acetaldehyde	Propionaldehyde		Vinyl Acetate
19	$C_6H_8$	Acetone		Benzene
20	Methyl furan	Vinyl Acetate	Toluene	
21	Propionaldehyde			
22	Vinyl Acetate+ Benzene			Toluene
23	Acetone	Benzene		
24	Toluene	Toluene		
25				
26		Acetic acid		

[5] 考察

酢酸ビニルの熱分解反応がどのような経路で行われるかを推定することは非常に困難であるが、今まで行なった実験の結果からある程度の推察をしてみると次のようになる。

(1) 一次反応

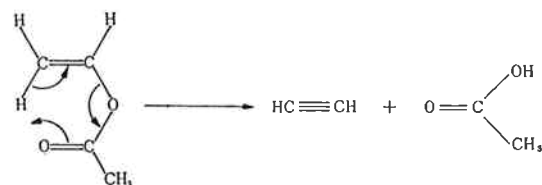
一般に酢酸ビニルは酸、アルカリの存在下において加水分解することは周知の事実で、これと同様の反応が熱分解反応においても行なわれているようで、第一段の分解反応として次式が考えられる。



しかしながらこの反応においては酸、アルカリの存在が必要と考えられるが系内にこれらの存在する可能性は少いので加水分解反応には疑問が残る。Acetaldehydeは、なんらかの金属が触媒的に作用して生じたものとして考えられないようである。

もう1つの一次反応の種類に入るものとして次式が考えられる。Acetylene の存在はこれをうらづけるもので

あろう。



(2) 二次反応

他の沢山の同定生成物は一次反応によって生成した Acetylene, Acetaldehyde, Acetic Acid が環化、分解、重縮合することによって生成したものと考えられる。

たとえば高温で Acetylene はラジカル的に開裂するのでメチルラジカルも生成し次のような反応が考えられる。

