

# 炭化水素油の酸化に関する一知見

研究部化学研究第一課 小 原 昭 二

## Some Properties on the Oxidation of Hydrocarbon Oils

By Shōji Obara

(Chemical Research 1st Sect., Research Dep't.)

### Synopsis

In this paper some experimental results and considerations on the oxidation of *n*-cetane and decalin are described. During oxidation of *n*-cetane, the formation of oxygen-containing groups in oil were observed by means of infra-red spectrophotometry and the origination of carbon dioxide were recognized by means of gas chromatography. As the result, it was found that there were some mutual relations between the formation of acid and the origination of carbon dioxide.

The behaviour of decalin was similar to *n*-cetane in general. But during oxidation the rate of formation of carbon dioxide was earlier relatively than that of *n*-cetane, and the fact may suggest some difference of the oxidation mechanism between the paraffinic hydrocarbon and the naphthenic hydrocarbon.

### I. ま え が き

石油製品のうち、高い粘性を有する減圧蒸溜分は、それぞれ適当な精製処理が施され、かつ必要に応じて添加剤が加えられ、絶縁油あるいは潤滑油として各種電気機器に広く使用されている。これらの絶縁油や潤滑油（以下この両者を総称するときは、簡単に鉱油と呼ぶことにする。）の性質がどのように機器に利用されているかという問題に関しては、すでに過去において多くの記述があり、また潤滑油および潤滑機構に関する<sup>(1)</sup>本誌においてその問題点を総説的に紹介したので、今回は鉱油を使用する場合、とくに重要な性質の一つとして考えられる酸化特性について行なった二、三の実験結果を紹介する。

### II. 劣化について

実験内容を述べる前に、順序として鉱油の劣化について簡単に考えてみたい。

変圧器の絶縁や冷却、蓄電器の絶縁や誘電率増加を目的とした絶縁油、あるいは水力、火力タービンに用いられるタービン油に対しては一般機械軸受の潤滑を目的とする潤滑油などと異なり、それぞれの機器に付属するものとして、相当に長期間の使用に耐えることが要求される。この使用期間中に鉱油は下記各項目に述べるような原因で、その物理化学的諸性状を変化させるが、その使用目的に合致するかぎりそのこと自体は問題ではない。しかし鉱油本来の使命を達成できなくなること、すなわち、機器構成金属を腐食させるような腐食性物質の生成、潤滑性能を低下させるような粘度の増加、添加剤自身の分

解、消耗による性能低下などがあると問題になる。ここではこのような問題を総称して鉱油の劣化と呼ぶことにする。一般に使用状態にある鉱油が劣化する過程としては、

- (1) 酸化反応による劣化
- (2) 局部的加熱を受けて起こる熱分解などによる劣化
- (3) 塗料など鉱油以外の材料が油に溶解することによる劣化
- (4) 水分、ごみやほこりその他の固形物の混入による劣化

などが考えられる。もちろんこれらは単独に起こる場合もあり同時に起こる場合もある。このうち、(3)と(4)は鉱油以外の材料と鉱油との相互作用に基づいて生じる劣化であり、これに反して(1)と(2)による劣化は条件が与えられれば、主として鉱油自身の組成によるものである。そして(2)のように油が局部加熱を受ける場合は、機器に使用される鉱油が特殊の条件下におかれた場合であるのに反して、(1)の場合はいわゆる酸化劣化であり、これは空気中にある酸素が鉱油と接するかぎり避けられない現象である。変圧器などでは、酸素吸収剤（通称）を用いたり、窒素封入を行なったりしてできるだけ鉱油と酸素との接触を少なくするよう努めるが、これを皆無にすることは困難であり、タービンの潤滑油では機器の性質上、変圧器のような対策をとることはできない。このような観点からわかるように、鉱油の酸化劣化による諸性状の変化について知見を得ることは機器に使用中の鉱油の経時変化に関する実態を知り、かつ鉱油の寿命、すなわち間接的には機器の寿命をより長くする対策への一助とも

なる。

さて、絶縁油や潤滑油として使用されている精製鉱油はいろいろのタイプの炭化水素の混合物であり、しかも酸素、窒素、硫黄化合物などの非炭化水素成分を不純物として微量含んでいるものである。これら各成分が鉱油の諸特性になんらかの影響を及ぼしているということは当然考えられるが、組成が複雑であるためその完全な解明はなかなか困難である。また一方最近では高級潤滑油に各種の添加剤が用いられており、よく知られていることであるが、これが、加えられる基油により異なった効果を示しており、<sup>(5), (6)</sup> これも基油の組成が多様多様にわたるためと考えられる。それゆえ現在、性能の高い絶縁油や潤滑油、あるいは有効な添加剤の選択などの実用的な研究においては、各方面で非常にすぐれた成果をあげているにもかかわらず、基礎的な方面、すなわち鉱油の物理化学的諸性状と成分との関係や、添加剤の作用機構のような問題についてはまだ不明な点が多い。複雑な組成を有する鉱油の問題を研究する場合、二つの方法が考えられる。第1には組成の大部分を占めるいろいろの炭化水素のモデルとして、化学構造のわかった純炭化水素に関する知見を集積し、さらにやはり化学構造のわかった非炭化水素化合物と純炭化水素との相互作用を調べ、添加剤の作用機構や鉱油中に含まれる非炭化水素成分の影響についての基礎を得る方法であり、第2には鉱油を多くのフラクションに分け（たとえば液体クロマトグラフィーなどによる）、各フラクションの成分と特性についての知見を集積して、元の鉱油の示す諸性状との関連を求める方法である。この両者の方法はそれぞれ単独にとりあげても、非常にめんどろな問題であるが、元来、表裏一体をなすものであり、それぞれの分野で研究された成果を適当に橋渡ししてはじめて本来の目的を達するものといえよう。

ここではとりあえず上記第1の方法に基づいて検討を行なうこととし、パラフィン系炭化水素を代表するものとして *n*-セタン、ナフテン系炭化水素を代表するものとしてデカリンを選んで酸化に関する実験を種々行な

い、赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーを併用して酸化生成物の挙動を調べたので、得られた一、二の結果について述べることにする。

### III. 実験内容

#### 1. 試料

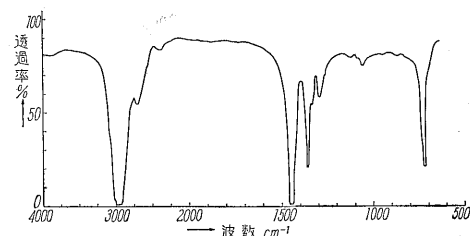
すでに述べたように試料としては *n*-セタンおよびデカリンを用いたが、これらの試料に対してそれぞれつぎのような精製を行なった後、実験に供した。

##### 1) *n*-セタン

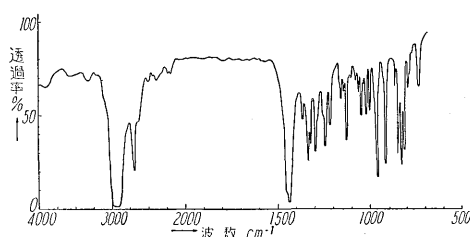
試薬一級の *n*-セタンに発煙硫酸を混合し、ほとんど着色しなくなるまで洗い、ついで水洗、炭酸ソーダ2%水溶液によるアルカリ洗い、さらに水洗と順次洗浄を行なったのち、塩化カルシウムで乾燥して水分を除去し、最後に蒸溜した。

##### 2) デカリン

試薬一級のデカリンに濃硫酸を混合しほとんど着色しなくなるまで洗い、ついで水洗、以後は *n*-セタンと同様の方法で精製を行なった。こうして得た精製 *n*-セタンおよびデカリンの性状を第1表に、また赤外線吸収



第1図 精製 *n*-セタンの赤外線吸収スペクトル  
Fig. 1. Infrared spectra of refined *n*-cetane



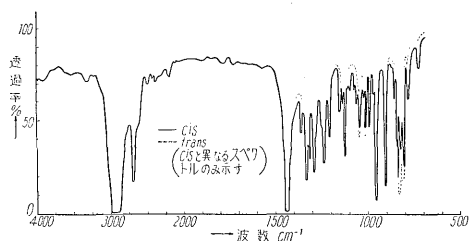
第2図 精製デカリンの赤外線吸収スペクトル  
Fig. 2. Infrared Spectra of refined decalin

第1表 精製 *n*-セタン, デカリンの性状

Table 1. Physical properties of refined *n*-cetane and decalin

試料名	化学式	測定値		文献値	
		沸点 (°C)	$n_D^{20}$	沸点 (°C)	$n_D^{20}$
<i>n</i> -セタン	<chem>C16H34</chem>	134.0~135.5°C/5 mmHg	1.4365	135.2°C/5 mmHg <sup>(7)(8)</sup>	1.4345 <sup>(8)</sup>
デカリン	<chem>C10H18</chem>	79.0~82.0°C/20 mmHg	1.4804	77.0~79.0°C/20 mmHg <sup>(9)</sup>	cis 1.4805 <sup>(10)</sup> trans <sup>(30)</sup> 1.4695

スペクトルを第1図, 第2図に示した。デカリンは第1表の性状および第2図のスペクトルの結果から考えて, トランス形が多少含まれてはいるが, ほとんど大部分がシス形のものと考えてさしつかえない程度であるので, 実験にはこのまま用いた。参考にシスおよびトランス形デカリンの赤外線吸収スペクトルを第3図に示す。なお精製した *n*-セタンおよびデカリンは紫外部(400~220 m $\mu$ )に吸収を示さないことを確かめた。

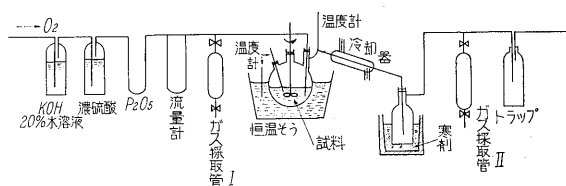


第3図 cis および trans デカリンの赤外線吸収スペクトル

Fig. 3. Infrared spectra of cis- and trans- decalin

## 2. 酸化装置

試料の液相酸化物, 揮発性成分や酸化中に発生するガスを同時にかつ, 逐次採取し容易に赤外線吸収スペクトルやガスクロマトグラフィーにかけられるよう簡単な酸素吹込式酸化実験装置を組み立てた。その略図を第4図に示した。つぎに簡単にこれを説明する。



第4図 酸素吹込式酸化実験装置

Fig. 4. Apparatus for oxidation of oils by bubbling with oxygen

50 gの試料を三つ口フラスコに入れてかくはん装置を取り付け, 温度計を試料中にひたす。これを恒温油そう中にひたして一定温度に保ち, 酸素ポンプより, 酸素を苛性カリ20%水溶液, 濃硫酸, 五酸化磷, および流量計を通して試料内に吹き込む。試料を通った酸素は酸化中に生成した揮発性物質の蒸気およびガスとともに冷却器, 寒剤(食塩+氷)で冷されたトラップを通して排出される。つぎにガスを採取するには採取管IIの上部コックを閉じていったん真空ポンプで充分減圧にし, ついで下部コックを閉じると同時に上部コックを開く。試料油酸化のために発生し, しかもコールドトラップで凝縮しない

ガスはこのような操作によって酸素とともにIIに流入するので, 分析試料として採取しやすくなる。なお実験に先だち, 採取管IおよびIIにおいて採取されたガスをガスクロマトグラフィーで分析した結果, 酸化実験に送りこむガスおよび実験開始前に試料からでてくるガスには酸素以外は含まないことを確認した。酸化油の試料は三つ口フラスコの左側の口(第4図)から採取し, 寒剤で冷却され, トラップにたまっている溜出液とともに赤外線吸収スペクトルを取った。なお本実験では酸素の流量を10~12 l/hr, 酸化温度を120°Cとした。

## 3. 赤外線吸収スペクトル分析

パーキンエルマ21形赤外線分光器(ダブルビーム式NaClプリズム)により, 4,000~700 cm<sup>-1</sup>の波数範囲について測定を行なった。

## 4. ガスクロマトグラフィー

坂下製作所製V1-C形により測定を行ない, 測定条件は試料により異なりそれぞれつぎの通りとした。なお, キャリヤガスはすべて共通でヘリウムを用いた。

### 酸化用酸素の確認

カラム, モレキュラーシーブ2 m, アセトニルアセトン8 m, 流量40 cc/min, カラム温度25°C

### 酸化により生成するガス

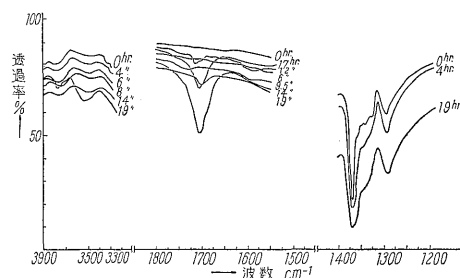
カラム, モレキュラーシーブ2 m, アセトニルアセトン8 m, 流量40 cc/min, カラム温度25°C

### 溜出液(酸化中に生成する揮発性物質)

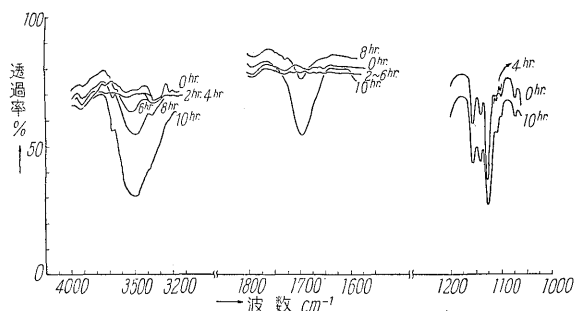
カラム, シリコングリース2 m, 流量40 cc/min, カラム温度100°C, 試料送入口温度150°C

## 5. 実験結果

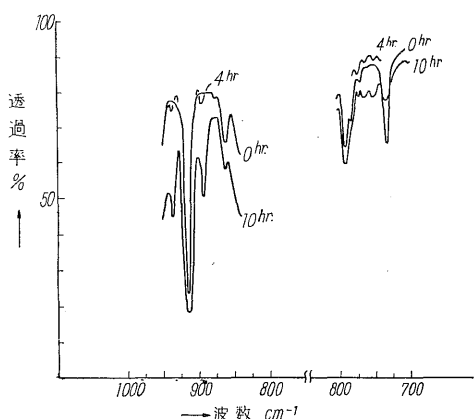
第4図の装置により, 試料の酸化を行ない, 1~2時間ごとに試料油およびガスを採取し, 赤外線吸収スペクトル, ガスクロマトグラフィーにより成分組成を検討したが, その結果は第5図~第7図, 第2表のとおりである。試料の酸化前の赤外線吸収スペクトルは第1図, 第2図に既出した。なお赤外線吸収スペクトルは図のはん雑さを防ぐため, 変化を認めた波数付近だけを示した。



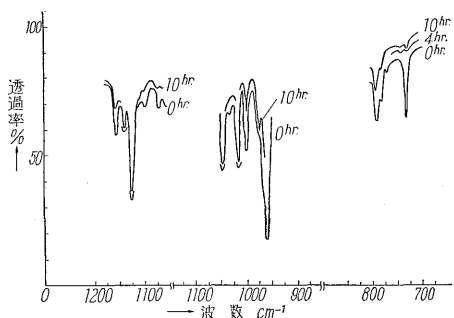
第5図 *n*-セタン酸化による赤外線吸収スペクトルの変化  
Fig. 5. Infrared spectra of oxidized *n*-cetane



第6図(a) デカリン酸化による赤外線吸収スペクトルの変化(その1)  
Fig. 6 (a). Infrared spectra of oxidized decalin



第6図(b) デカリン酸化による赤外線吸収スペクトルの変化(その2)  
Fig. 6 (b). Infrared spectra of oxidized decalin (2)



第7図 デカリン酸化中溜出液の赤外線吸収スペクトル  
Fig. 7. Infrared spectra of volatile matters during oxidation of decalin

1) *n*-セタン

*n*-セタンでは、これが酸化するにしたがい  $3,500\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は順次強くなり19時間後では  $3,560\text{ cm}^{-1}$  に極大吸収が認められた。ポリエチレンを酸化した場合、 $3,555\text{ cm}^{-1}$  に過酸化物の吸収が現われ、試料冷却後は吸収が相当弱くなるが、明りように残っていると報告があり<sup>(11)</sup>、また神尾氏は*n*-セタンの酸化実験において $3,559\text{ cm}^{-1}$  (原報は  $2.81\mu$  と記述されている) の吸収が過酸

第2表 検出したガス

Table 2. Gases determined by gas chromatography

時間 (hr.)	試料	<i>n</i> -セタン	デカリン
0		O <sub>2</sub> のみ	O <sub>2</sub> のみ
5		O <sub>2</sub> のみ	CO <sub>2</sub> trace
8		O <sub>2</sub> のみ	CO <sub>2</sub> 0.16%
9		O <sub>2</sub> のみ	CO <sub>2</sub> 0.23%
10		O <sub>2</sub> のみ	CO <sub>2</sub> 1.16%
14		CO <sub>2</sub> trace	
16		CO <sub>2</sub> 0.10% 以下	
19		CO <sub>2</sub> 0.29%	

注) *n*-セタンは 0~13 時間, デカリンは 0~4 時間まではいずれも酸素のみが検出された。また百分率は採取ガスに対する容量百分率で, CO<sub>2</sub> 以外は O<sub>2</sub> である。

化物の量と関係のあることを確かめている。したがって第5図の  $3,560\text{ cm}^{-1}$  の吸収も、過酸化物の生成と密接な関係があるようであるが、いまの場合、この吸収が全く過酸化物だけによるものかどうかについては、やや疑わしい。すなわち、酸化 19 時間後の試料は、酸化生成物の分析値、特に全酸価が 7.6 (第3表) で示したように著しく大きいので、*n*-セタンはすでに相当に酸化しており、過酸化物の外に、酸やアルコールの存在も考えられる。したがって  $3,560\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は神尾氏も指摘しているように、これらの生成物が重なっているのが妥当のようである。炭化水素の液相酸化反応においては、まず過酸化物が第一次生成物として生成し、ついでこれが、酸、ケトン、アルコールなどの第二次生成物に変化する、というのが従来から考えられてきた機構であるので、過酸化物による吸収は、もっと初期に現われてもよいはずである。おそらく過酸化物の生成濃度やプリズムの分解能による問題があり、LiF などのプリズムを使用すれば、さらに詳細な解析が得られるものと思う。各種のカルボニル基の吸収が現われる  $1,700\text{ cm}^{-1}$  前後では酸化後9.5時間で  $1,730\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が現われ始め、12時間で  $1,715\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が著しくなり、14~19時間

第3表 酸化油の分析

Table 3. Analysis of oxidized oils

試料	項目	酸化時間 hr.	全酸価 mgkoH/g	鹼化価 mgkoH/g
<i>n</i> -セタン		19	7.6	16.5
デカリン		10	1.9	18.1

では、 $1,705\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収がきわめて顕著に現われた。 $1,730\text{ cm}^{-1}$  付近はアルデヒドかエステル、 $1715\text{ cm}^{-1}$  はケトン、 $1,705\text{ cm}^{-1}$  は酸あるいはケトンによる吸収と一応考えてよいであろう。<sup>(18)</sup> なお、Luongo の行なったポリエチレンの酸化に関する研究によれば彼は、 $1,740\text{ cm}^{-1}$  をエステル、 $1,730\text{ cm}^{-1}$  をアルデヒド、 $1,718\text{ cm}^{-1}$  をケトン、 $1,705\text{ cm}^{-1}$  を酸に、それぞれ帰属させている。本実験の結果からは、*n*-セタンの酸化により生じるカルボニル基を含む化合物のうち、アルデヒド、ないしケトンがまず生成され、ついで酸の生成が著しくなるものと推定された。 $1,705\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が酸かケトンか、あるいは両者の重なり合いかという点については問題も残されているが、*n*-セタンのようなパラフィン系飽和炭化水素では酸化が進むと一般に遊離酸が著しく多くなり、<sup>(20)</sup> 本実験でも酸化 19 時間後の試料は全酸価がきわめて大きいので、 $1,705\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収は主として酸によるものと考えてさしつかえないであろう。つぎに  $1,730\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収であるが、これももしエステルによるものとするれば、その生成は比較的初期ということになるが、しかし、本実験範囲内でこれらの点を詳細に検討することは困難である。 $1,300\text{ cm}^{-1}$  以下の波数の小さい領域では特に著しく変化する吸収を認め得ないが、酸化が進むにつれて全体の透過率が低下する傾向を有し、これは、<sup>(22)</sup> 神尾氏や<sup>(23)</sup> 後藤氏らの実験結果とも一致している。酸化中に発生するガスをガスクロマトグラフィーで分析した結果第 2 表を得たが、酸化後 13 時間までは酸素だけ検出され、14 時間以後になって初めて炭酸ガスが認められるようになり、以後酸化時間とともにその生成量は増加の傾向をたどった。酸化 14 時間後のものは赤外線吸収スペクトルでは酸と思われる  $1,705\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が顕著に認められ始める時期にあたるので、酸の生成と炭酸ガスの発生との間に関連のあることが推定できる。なお、メタン、エタン、エチレンなどの低級炭化水素ガスや一酸化炭素は本実験では検出し得なかった。<sup>(22)</sup> 神尾氏は *n*-セタンのガス状酸化生成物を赤外線吸収スペクトルで分析しエチレンや一酸化炭素も認めているが、その含有量はきわめて微量のようである。溜出液は少量であるので、酸化 19 時間後に溜出した試料を一括して測定した。赤外線吸収スペクトルについては詳細な検討はやや困難であったが(図は省略する)、ガスクロマトグラフィーで成分を分析したところ、少なくとも 7 成分が含まれていること、および不確実であるが、さらに 2 成分が含まれていることがわかった。同定の結果 7 成分のうち、水分、酢酸エチル、酢酸ブチルの存在は確実となっ

た。<sup>(22)</sup> 神尾氏も *n*-セタンの酸化において生じる軽沸点溜分や揮発性物質として蟻酸、酢酸、プロピオン酸、アセトンなどを確認しており、本実験と神尾氏の実験では、実験条件や試料の採取方法が異なるので、同一結果が得られるとは限らないが、溜出液や液相部分には上記の各物質も当然含有していることが想像できる。以上は *n*-セタンの酸化主成物を赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーを併用して追求した簡単な一例を示したに過ぎないが、カルボニル基を含む酸化生成物と発生するガスの挙動について、一つの示唆を与えるものと思われる。本実験に用いた *n*-セタンの酸素吸収量の時間に対する変化を  $120^{\circ}\text{C}$  で測定すると約 6~7 時間の誘導期間が観測された(測定は Von Fuchs<sup>(24)</sup> と同様循環式酸素吸収装置で行なった。酸素の流量は 10~12 l/hr)。もちろん酸素吸収装置による方法と、第 4 図の装置による方法では、酸化に関する条件が同一とはいえないが、上述の各酸化生成物についての結果はいずれも主として誘導期間後の状態と考えられ、誘導期間内の現象を考察するにはやや不充分である。この誘導期間中の挙動は第一次酸化生成物が生成され、低温における液相酸化の反応機構を考察する上において重要であるばかりでなく、油を使用する立場からも重要な問題であり、詳細な検討が望まれているので、現在引き続き研究を重ねている。(実用上からは、誘導期間を過ぎた状態の油は酸化劣化が著しく、油の交換を必要とする時期に達していると考えられている)。

## 2) デ カ リ ン

<sup>(25)</sup> デカリンについて液相酸化による酸化生成物の分析あるいは酸化防止剤の作用機構を知るため、基油としての酸化特性を調べるような研究が従来からも行なわれており、<sup>(6),(26)</sup> デカリンはナフテン系炭化水素の代表的なものの一つとして、この研究もまた鉱油の特性を知る上において必要な資料を提供することはいうまでもない。デカリンの酸化による赤外線吸収スペクトルは第 6 図~第 7 図に示す通りであるが、吸収の変化は主として  $3,500\text{ cm}^{-1}$  前後、 $1,700\text{ cm}^{-1}$  前後、 $1,200\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$  前後、 $900\text{ cm}^{-1}$  前後、 $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$  前後に現われている。このうち、酸化 6 時間で現われ、しだいに吸収が強くなる  $3,680\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,500\text{ cm}^{-1}$ 、 $3,370\text{ cm}^{-1}$  付近は、おそらく -OH 基による吸収、また同じように酸化 6~8 時間で現われ、しだいに強くなる  $1,695\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収はカルボニル基による吸収であろう。一方、ガスクロマトグラフィーによる分析(第 2 表)では炭酸ガスは酸化 5 時間ですでに痕跡が認められ、*n*-セタンに比較すると発生する時間が

早く、生成量も多い。本実験に使用したデカリンの誘導期間を観測すると 120°C で約 3~4 時間であり、前述の *n*-セタンと同様、主な変化は誘導期間後に現われているが、その挙動は *n*-セタンとは明らかに異なっており、ナフテン系鉱油とパラフィン系鉱油の諸特性の相違に対する一つの手がかりを与える。1,200 cm<sup>-1</sup>より小さい波数領域では酸化 4 時間以後、第 6 図でわかるように相対強度の変化する吸収が多く認められる。これらを詳細に検討すれば、酸素がデカリンのいかなる炭素にどんな官能基の形でアタックするか、などについて有力な知見が得られると思うが、デカリンの赤外線吸収スペクトルについては、未解決の点も多くあり、現在引き続き検討を行なっているのでここでは以上の点を記述するにとどめる。なお、溜出液は、*n*-セタンと異なり、揮発性の酸化生成物と思われるものは検出されず、第 7 図の赤外線スペクトルからは、トランス形デカリンがかなり溜出されたものと思われる。トランス形デカリンはシス形デカリンより、沸点がやや低く、揮発性に富んでいるため、試料中にわずかに含まれているトランス形が主に溜出したものであろう。

#### IV. む す び

パラフィン系炭化水素の一つである *n*-セタンおよび、ナフテン系炭化水素の一つであるデカリンについて簡単な酸化実験を行なった結果を述べた。しかしさきに述べたように誘導期間内の現象について検討する必要のあるほか、さらに、単に純炭化水素油の酸化反応に関する研究だけでは実は不十分で、油を使用する立場からは油の物理化学的諸性状が酸化により変化する状態あるいは鉱油との関連についての検討が大切な研究項目の一つとなろう。現在、われわれとしても、この線に沿っているいろいろの研究を行っており、いずれ後日に機会を得て報告したいと思う。

最後に本研究に対して終始ご鞭撻、ご指導、ご討議いただいた東京工業大学桜井俊男助教授、同馬場哲朗氏、

岡部平八郎氏、当社山口研究部長、赤外線吸収スペクトル測定に関してご援助いただいた佐倉化研第二課長、および実験に種々ご協力いただいた関係各位に心からお礼を申し上げます。

#### 参考文献

- (1) 小原：富士時報 32 No.3, No.4 (1959)
- (2) 山岡：電気学会東京支部大会講演要旨(1960年11月6日)
- (3) 河村：潤滑 3 235 (1958)
- (4) 電源開発KK編：水車操作油黒化に関する共同調査資料
- (5) 潤滑油の酸化に関する討論会要旨 (1957年11月24日, 日本潤滑学会)
- (6) 山路：工化誌 60 1530 (1957)
- (7) D.R. Stull : Ind. Eng. Chem. 39 534 (1947)
- (8) Beilstein : 4 Auflage Drittes Erg. Bd. 1 Erster Teil, 1—15, 555 (1958)
- (9) 山路：工化誌 60 1531 (1957)
- (10) 化学便覧 : 275 (1961年日本化学会)
- (11) J.P. Luongo : J. Polymer Sci. 42 142 (1960)
- (12) 神尾：日化誌 81 1129 (1960)
- (13) 神尾：日化誌 81 1127 (1960)
- (14) H.H. Zuidema : Chem. Rev. 38 197 (1946)
- (15) C.F. Frank : Chem. Rev. 46 155 (1950)
- (16) A. Bondi : Physical Chemistry of Lubricating Oils 273 (1951)
- (17) F. Morton and R.T.T. Bell : J. Inst. Petroleum 44 262 (1958)
- (18) 中西：赤外線吸収スペクトル 48 (1960) 南江堂
- (19) J.P. Luongo : J. Polymer Sci 42 143 (1960)
- (20) J.L. Jezl : A.I.E.E. part III, power apparatus and system 77 717 (1958)
- (21) E.R. Bell, T.H. Raley, F.F. Rust, F.H. Seibold, and W.E. Vaughan : Discussion of Faraday Soc. No. 10 242 (1951)
- (22) 神尾：日化誌 80 190 (1959)
- (23) 後藤, 竹中, 林：工化誌 63 731 (1960)
- (24) G.H. von Fuchs and H. Diamond : Ind. Eng. Chem. 34 927 (1942)
- (25) A. Bondi : Physical Chemistry of Labricating Oils 274 (1951)
- (26) 加藤, 竹下：潤滑 1 35 (1956)



\*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する  
商標または登録商標である場合があります。