似の方法により、ジクロロトリアジン型染料をジオキサン中で、結晶チオ硫酸ナトリウム (2 mol) を水に溶解させたものを加えて 4~8 時間還流反応させて合成した。

2・4 染色

100%-アミランつやけし平織布, 100%-絹デシンおよび 100%-ビスコースレーヨン平織布を用いて, 前報と同様の方法で染色,

各処理を行なった。

2・5 染色性, 固着度, 各堅口ウ度の判定

すべて前報と同様の方法で行なった。

本研究費の一部は小田良平氏を主班とする「反応性基を有する新化合物の合成とその応用」に関する文部省科学研究費によった。ここに感謝します。

示差熱解析による市販パラフィンワックスの相変化

(昭和 40 年 12 月 24 日 受理)

川崎 成武^{*1}・小水 秀男^{*2}・内田 隆^{*1}

ワックスを熱媒体として海水の塩水転換に利用するための基礎研究の一つとして, 示差熱解析により, 8 種類の市販パラフィンワックスについて, その相変化を調べてみた。

ワックスの示差熱曲線は一般に, 融解と結晶転位による前融解との熱異常性を示す二つのピークを示した。示差熱解析の結果, ワックスの相変化における各温度ならびにそれに要する熱量とを次のように見出した。

1) 示差熱曲線の融解ピーク点における温度は, ワックスの平均炭素数に相当するノルマルパラフィンの融点と転移点 (前融解点) との温度の間にあった。ワックスの前融解現象はノルマルパラフィンの転移温度よりもかなり低い温度にて開始した。また前融解と融解との現象は広い温度範囲にて生じた。

2) 測定されたワックスの融解熱は 36 から 44 cal/g の範囲にあった。この値は C_{24} から C_{30} の純粋ノルマルパラフィンの融解熱にほぼ近い値である。しかし前融解熱はおもに 14 から 22 cal/g の範囲にあり, ノルマルパラフィンの前融解熱よりも低い値であった。

1 緒言

パラフィンワックスの相変化における熱の放出と吸収, ならびに水と相互溶解しないという特性を利用して, 特殊な熱媒体, または熱をたくわえる蓄熱物質としてワックスを工業的に使用することが考えられる。その一つの応用として, とけた液状ワックスを海水と直推接触させ, 固化するときに放出する熱を利用し, 海水から淡水を製造する塩水転換の一つの方法としてワックスを利用することが出来る。このような目的にワックスを利用する場合, その相変化に関係する資料が必要となる。

石油から精製される市販パラフィンワックス (以下ワックスと略す) は主に 20 から 36 の炭素数からなるノルマルパラフィンの混合物によって構成され, 不純物として数%のイソ-, シクロパラフィン, ならびに油を含有している²⁾。そしてワックスの物理的性質や相変化等がノルマルパラフィンの組成と不純物の混入割合によって異なってくることがよく知られている^{3,4)}。しかしワックスの示差熱解析についての報告はあまりみない。

本報においては, 8 種類の市販パラフィンワックスについて, 示差熱解析を行ない, 相変化の温度とそれに要する熱量とを測定

した。また粉末法 X 線回折によるワックスの c 軸方向の面間隔の測定から, 各ワックスの平均炭素数を計算した。その平均炭素数と相変化における各温度ならびに各熱量との関係を求め, ノルマルパラフィンのそれらの関係と比較し, 考察した。

2 実 験

2・1 パラフィンワックス

測定に用いたワックスは表 1 に示した 3 種類の 120°F, 2 種類の 125°F, 各 1 種類ずつの 135°F, 140°F, 145°F の市販パラフィンワックスである。まず各ワックスの融点範囲を顕微鏡つき融点測定装置にて測定して, 表 1 に示した。

さらにゆっくりと固化させたワックスの a 軸, b 軸ならびに c 軸方向の面間隔を粉末法による X 線回折装置にて測定した。回折角が 20 から 25°C の範囲における 4 種類のワックスの X 線回折図形を図 1 に, 回折角 1° から 5° の範囲における回折図形を図

ワックス	融点 (°C)	面 間 隔 (12°C)			平均 炭素数	ϕ ($\tan\phi/2 = b/a$)
		c 軸 (Å)	a 軸 (Å)	b 軸 (Å)		
120°F-A	43.5~52.0	34.13	7.48	4.99	25.3	67°24'
120°F-B	45.5~53.5	34.82	7.46	4.98	25.9	67°26'
120°F-C	45.3~53.5	34.32	7.44	4.98	25.5	67°39'
125°F-A	48.5~54.5	35.30	7.46	4.99	26.2	67°35'
125°F-B	49.5~54.8	35.02	7.45	4.98	26.0	67°35'
135°F-B	52.5~61.0	39.21	7.45	4.98	29.4	67°35'
140°F-A	53.5~61.5	42.54	7.45	4.98	32.0	67°33'
145°F-B	59.5~65.5	40.28	7.43	4.97	30.2	67°31'
C_{26} ノルマル パラフィン	56.3	35.20	7.42	4.94	26	67°22'
C_{30} ノルマル パラフィン	65.4	40.10	7.33	4.92	30	67°44'

表中の A, B, C は製造会社別を示す, ノルマルパラフィンの値は 19°C における値である。

*1 Shigetake KAWASAKI, Takashi UCHIDA 工業技術院東京工業試験所第 3 部: 東京都渋谷区本町。

*2 Hideo KOMIZU 工業技術院東京工業試験所第 7 部: 平塚市新宿。

1) 内田ら, 東工試報, 60, 208 (1965)。

2) W. R. Turner, et al., *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1219(1955)。

3) J. F. Johnson, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1046 (1954)。

4) R. M. Butler, D. M. Macleod, *Can. J. Chem. Eng.*, 39, 53 (1961)。

図1 ワックスのX線回折図 (d_{200} , d_{110})
30 kV, 10 mA, $1/6^\circ$, $1/6^\circ$, 0.1°

図2 ワックスのX線回折図 (d_{001} , d_{002})
30 kV, 5 mA, $1/6^\circ$, $1/6^\circ$, 0.1°

2に示した。回折図形の d_{200} , d_{110} ならびに d_{001} の各ピークにおける回折角^{*3}から, a 軸, b 軸ならびに c 軸方向におけるそれぞれの面間隔を計算し^{5,6)}, 表1に示した。表1には C_{26} と C_{30} のノルマルパラフィンのそれぞれの値をも示した^{5,7)}。これらの値と比較してワックスの a 軸と b 軸とにおける面間隔はいくらか大きくなっているが, 単位格子の断面積における対角線のなす角, ϕ の値はノルマルパラフィン (C_{26} と C_{30}) の値と比較して, それらの中間の値を得た。ワックスの結晶が斜方晶系に属するものとして, ノルマルパラフィンの炭素数 n と c 軸における面間隔 Δ との関係式⁶⁾,

$$\Delta = 1.27n + 2.0 \quad (1)$$

*3 回折角はワックスの結晶粉末中に1%の割合で混入した塩化ナトリウムの標準格子定数 $2.8201 \text{ \AA}$ ($2\theta = 31^\circ 43.7'$, 26°C) を基準として補正した。

5) A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **A** 138, 514 (1932).

6) 根来, 石油学会誌, **5**, 23 (1962).

7) A. Müller, *Proc. Roy. Soc.*, **A** 127, 417 (1930).

を用いて, ワックスの平均炭素数を計算した。これらの値は表1に示した。

2.2 示差熱解析装置

示差熱解析装置を図3に示した。試料ならびに基準物質(流動パラフィンを使用)容器内の温度上昇の特性を良くするために, これらの容器を径 10 cm, 高さ 10 cm の円柱の鉄ブロックの孔に挿入した。この鉄ブロックをプログラム温度調節器にて一定温度上昇率が得られように調節された油槽中に浸した。このようにすると基準物質容器内の温度上昇線は時間に対して直線となり, 得られたワックスの示差熱曲線から, 融解熱等を算出するための理論的な条件⁸⁾を満たしているものと考えた。そして約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の温度上昇率がワックスを示差熱解析するとき, 最適であることを予備実験の結果から見出した。

図3 示差熱解析装置 (a) と試料容器 (b)

1: 試料容器, 2: 基準物質容器, 3: 鉄製円柱ブロック, 4: 温度調節感熱部, 5: ヒーター, 6: 冷却管, 7: 油槽, 8: プログラム温度調節器, 9: 前置増幅器, 10: 記録計, 11: 熱電対0接点

この装置で記録される示差熱曲線の横軸は時間であるために, 同時にワックス内の温度-時間曲線をも記録した。試料ならびに基準物質容器にはガラス管を用い, 図3のbに示したように, 試料容器の底部は 0.2 から 0.3 g の試料が入るのに十分な程に細くした。また熱電対のガラス製保護管の先端に4本のガラスのとげをつけて, 未融解のワックスが下に落ちるのを防ぎ, 示差熱曲線のピークがくずれないように工夫した。

2.3 実験方法

パラフィンワックスは主に 300 から 500 の分子量からなるノルマルパラフィンならびに数 % のイソ, シクロパラフィンからなる混合物であるために, 熱履歴によりその結晶構造ならびに相変化が異なってくるものと考えられる。よって実験は一つのワックスについて, 試料容器内でとしかたワックスを約 30 分かけて固化させた 30 分冷却, アイスボックスに浸して急速に固化させた急速冷却, ならびに 7~8 時間にわたって徐々に温度を下げて固化させたときの徐冷却の場合と三つの固化方法についておこない, 10 から 80°C の温度範囲で示差熱曲線を作製した。

この示差熱曲線と温度-時間曲線とから相変化における熱異常の開始点, ピーク点ならびに終了点における温度ならびに融解熱等を求めた。示差熱曲線から融解熱を算出するために, 融解熱の

8) 日本化学会編, “実験化学講座”, **5**, 丸善 (1958) p. 176.

判明しているステアリン酸を再結晶して、標準物質として用いた。このステアリン酸の融点は $67.5 \sim 70^\circ\text{C}$ の温度範囲にあった*4。

3 実験結果

3.1 ワックスの示差熱曲線

ワックスの示差熱曲線を図 4, 5, 6 に示した。温度-時間曲線は省略した。これらの示差熱曲線は 140°F -A ワックスをのぞいて、二つのピークからなる曲線を示した。その一つは表 1 に示した融解温度範囲よりも低い温度で熱異常性を示し、他は表 1 に示した融解温度にほぼ近い範囲で熱異常性を示した。後者は融解によって生ずる熱異常性、前者はワックスの結晶転移によって生ずる熱異常性、すなわちワックスの前融解現象^{5,9)}によるものと考えた。

ワックスの一試料についての三つの示差熱曲線はそれぞれ固化

図 4 120°F の A, B, C ワックスの示差熱曲線

曲線上の温度は 30 分冷却時の温度を示す
—: 30 分冷却, — — —: 徐冷却, - - - : 急冷却

図 5 125°F の A, B ワックスの示差熱曲線

曲線上の温度は 30 分冷却時の温度を示す
—: 30 分冷却, — — —: 徐冷却, - - - : 急冷却

図 6 135°F -B, 140°F -A, 145°F -B ワックスの示差熱曲線

曲線上の温度は 30 分冷却時の温度を示す
—: 30 分冷却, — — —: 徐冷却, - - - : 急冷却

方法を異にしたときのものであり、これらの曲線は融解ピーク点と基線とを合わせて図示してある。同一のワックスにおいては、固化方法すなわち熱履歴によってあまり異なった示差熱曲線を示していない。しかし前融解の開始点とそのピーク点ならびにピークの高さ等は固化方法によっていくらか異なっている。特に、 120°F ワックスの B と C とをのぞいて、徐冷却したときの曲線が他の方法によるよりも鋭いピークを示したが、固化方法と示差熱曲線との間に一般的な関係を見出すことは困難であった。 140°F -A ワックスの示差熱曲線はなだらかな一つのピークからなり、前融解から融解へと引きつづき相変化が生じているものと思われる。

3.2 前融解ならびに融解温度

示差熱曲線を説明するために、ワックスの典型的な示差熱曲線と同時に得られるワックス内の温度-時間曲線を図 7 に示した。示差熱曲線上の a を前融解開始点、A を前融解開始温度、b を前融解ピーク点、B を前融解ピーク温度、c を融解開始点、C を融解開始温度、d を融解ピーク点、D を融解ピーク温度、e を融解終了点、E を融解終了温度とする。ここに前融解終了点と融解開始点を示差熱曲線上に定めることは困難であったので、前融解終了点は省略し、融解開始点を曲線の二つのピークの谷間の最低点に一応定めることにした。また融解終了点は融解ピーク点から時

図 7 示差熱曲線の説明図

*4 ステアリン酸の融点は示差熱曲線から求めた。

9) A. R. Ubbelohde, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 292(1938).

間に対する ΔT の変化をよみ、その対数値を時間に対して図示したときの曲線部分と直線部分との交点における時間から定めた⁸⁾。

各ワックスの前融解開始ならびに前融解ピーク温度は固化方法によって 2 から 3°C の異なった温度を示したが、融解開始、融解ピークならびに融解終了温度は 1°C 内において一致した温度を得た。徐冷却したとき、他の固化方法に比較して高い温度で相変化が生じ、また狭い温度範囲で相変化が生ずるものと期待したが、全ワックスをとおして、固化方法とこれらの温度との間に一般的な関係を見出すことができなかった。

ワックスの相変化における各温度の平均値と表 1 に示したワックスの平均炭素数との関係を図示すると図 8 となる。図 8 の実線は融解温度範囲を、点線は前融解温度範囲を、また○印と●印は融解ならびに前融解のピーク温度をそれぞれ示した。図 8 の上の

図 8 ワックスの融解ならびに前融解温度

曲線はノルマルパラフィンの融解温度を、下の曲線は転移温度を示した^{5,10,11)}。ワックスの融解ピーク温度はノルマルパラフィンの融点と転移点との間にあったが、一般に融解温度はノルマルパラフィンの融解温度曲線より低い温度範囲にあり、前融解温度はノルマルパラフィンの転移温度曲線よりもかなり低い温度範囲にあった。この融点と転移点降下ならびに融点と転移点における温度範囲の増大は、これらのワックスが主にノルマルパラフィンの混合物からなり、しかもそれらが互に固溶体を形成していることを示しているものと考えた。

3.3 融解熱

3.3.1 ステアリン酸の示差熱曲線 ワックスの示差熱曲線から融解熱を求めるための標準物質としてステアリン酸を用い、同一装置でその質量を 0.15 g から 0.35 g まで変化させて示差熱解析した。図 9 にその示差熱曲線ならびに基線と転移開始点から融解終了点までの曲線との間の面積と質量との関係を図示した。質量と面積との関係は 0.15 g から約 0.3 g まで約 3% の偏差で直線上にあった。

3.3.2 ワックスの全融解熱 ワックスの融解熱と前融解熱を加えたものを全融解熱とする。すなわち図 7 の示差熱曲線の a b c d e e' c' の面積を全融解熱に相当する面積、融解開始点とした c' から融解曲線に切線を引いた c' d e e' の面積を融解熱に相当する面積とした。また全融解熱に相当する面積から融解に相当

図 9 ステアリン酸の示差熱曲線ならびにその面積と質量との関係

1: 0.151 g, 2: 0.227 g, 3: 0.284 g, 4: 0.300 g

する面積を引いた残りの面積を前融解熱に相当する面積とした。

図 4 から 6 に示した各ワックスの示差熱曲線の全融解熱に相当する面積 (A_w) と、それと同量使用したときのステアリン酸の全融解熱に相当する面積 (A_s) を図 9 から求めて、2 式の関係からワックスの全融解熱 (ΔH cal/g) を算出した。

$$\Delta H = \Delta H_s \cdot A_w / A_s \quad (2)$$

ここに ΔH_s はステアリン酸の全融解熱で 52.48 cal/g である¹²⁾。

測定されたワックスの全融解熱とその平均炭素数との関係、ならびにノルマルパラフィンの全融解熱と炭素数との関係を図 10 に示した。ノルマルパラフィンの全融解熱は測定者によってかなり異なった値を示しているが^{11,13,14)}, Mazee¹¹⁾ の測定値を用いて、図 10 の実線で示した。ノルマルパラフィンの全融解熱は炭素数の奇偶数によって異なっているが、 $C_{24} \sim C_{30}$ の範囲において、全融解熱は 60 から 63 cal/g の範囲内にあり、炭素数によってあまり異なった値を示していない^{*5)}。

図 10 ワックスの全融解熱

○: 30 分冷却, △: 徐冷却, ×: 急冷却

12) W. E. Garner, A. M. King, *J. Chem. Soc.*, 1929, 1849.

13) W. E. Garner, et al., *J. Chem. Soc.*, 1931, 1533.

14) F. W. Billmeyer, *J. Appl. Phys.*, 28, 1114 (1957).

*5) ノルマルパラフィンの全融解熱を [cal/mol] の単位で示すと、全融解熱はその炭素数に対して 1 次の直線関係で増大する¹¹⁾。

10) P. J. Flory, A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3548 (1963).

11) W. M. Mazee, *J. Inst. Petrol.*, 44, 401 (1958).

測定の結果、低融点にある 120°F-A, B ならびに 140°F-A ワックスをのぞいて、他のワックスの全融解熱は図 10 に示したようにノルマルパラフィンの値の近くにあり、おもに 57 から 63 cal/g の範囲にある測定値が得られた。また全融解熱は固化方法によってかなり異なった値を示したが、それらの間に一般的な関係を見出すことはできなかった。

3・2・3 融解熱と前融解熱 各ワックスの全融解熱から示差熱曲線における融解と前融解部分の面積比率によって、融解熱と前融解熱とを算出し、それぞれ図 11 に示した。実線はノルマルパ

図 11 ワックスの融解熱と前融解熱

○: 30 分冷却, △: 徐冷却, ×: 急冷却

ラフィンの融解熱と転移熱である¹¹⁾。140°F-A ワックスはその示差熱曲線において前融解と融解とが連続して生じているために、それらの熱量を区別して求めることができなかった。測定された各ワックスの融解熱はノルマルパラフィンの融解熱をはさんで、おもに 36 から 44 cal/g の範囲にあった。また前融解熱はノルマルパラフィンの転移熱よりもいくらか下にあり、120°F-A ワックスをのぞいて主に 14 から 20 cal/g の範囲にあった。これらのことから、図 9 に示したように示差熱曲線を前融解と融解部分とに区分したことは一応適切であったと考えた。

4 考 察

ゆっくりと固化したときのワックスの結晶内の各分子は X 線回折図 (図 1 と 2 に示した) により確かめたように純粋のノルマルパラフィンの結晶内の分子配列と同じような配列をしているものと考えられる。しかし急速に固化したときのワックスの結晶内の分子配列は、X 線回折の結果、特に c 軸方向においてはかなりの乱れを示し、その X 線回折図 (図 12 に示した) は、 d_{001} と d_{002} の回折角に相当するところにピークを示さず、5° から 13° の回折角範囲にわたって分散した回折図が得られた^{*6}。

このように固化方法のちがいによりワックス結晶内の分子配列は c 軸方向に著しい乱れを示したが、示差熱解析による結果、ワ

図 12 急冷却により固化させたときのワックスの X 線回折図 ($2\theta=0^\circ\sim 15^\circ$)

3 kV, 15 mA, 1°, 1°, 0.1°

ックスの相変化における温度ならびにそれに必要な熱量と固化方法との間に一般的な関係を見出すことはできなかった。ただ徐冷却したときの示差熱曲線において、前融解と融解とを示す二つのピークが (120°F の C と B とのワックスをのぞいて) 他の固化方法と比較して鋭くなっているにすぎない。これらのことから、前融解ならびに融解におけるワックスの相変化は主に a 軸と b 軸方向における分子配列の変化によって生ずるものと考察した。

さらに直鎖の長さがそれぞれ異なったパラフィン分子からなるワックスにおいて、それらの種々の分子の a 軸と b 軸方向における組合せの仕方が主にその相変化を支配しているものとするれば、それらの分子の組合せの仕方は固化方法、または熱履歴によるよりもむしろ偶然性によって支配されているものと考えられることができる。そのために固化方法とワックスの相変化との間に一般的な関係を見出すことは困難であり、またワックスの物性値の測定において再現性のある結果を得ることは難しいものと思われた。

純粋のノルマルパラフィン ($C_{18}\sim C_{40}$) の結晶転移はその炭素数によって異なることが Müller^{5,7)} によって明らかにされている。そのために、それらの混合物からなるワックスの前融解現象はかなり複雑な分子配列の変化を示すものと思われる。示差熱解析の結果から、ワックスの前融解現象について説明することは不十分であり、明らかにするためには温度上昇に伴うワックスの X 線回折図の変化について調べてみる必要がある。

しかしながら、ワックスを構成している主成分は飽和炭化水素化合物であり、融解における分子相互の束縛から隣接分子を引きはなすに要するエネルギーは純粋のノルマルパラフィンの時と比較してあまり変わらないものと考えられる。そのために、ノルマルパラフィンの融解熱に近い値に、ワックスの融解熱が得られたものと考察した。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学第 18 年会発表)

実験の一部は当時神奈川大学学生島本, 高橋両君が担当した。ワックス試料をわけていただいた日本石油 (株) 中央研究部ならびに日本鉱業 (株) 中央試験所に厚く感謝する。

*6 急速に固化したときのワックス結晶の d_{200} と d_{110} における X 線回折はゆっくりと固化したときと同様な回折図形を示した。ただしこれらの図形は固化したときからの放置時間によって回折強度において多少の変化を示したが、10°C 前後の室温においては著しい変化はみられなかった。