

報 文

ガスクロマトグラフィー及び赤外線吸収スペクトル法による炭化水素系ワックスの分析 *

浅野成子, 達家清明, 門坂忠雄, 安部堯 **

天然パラフィンワックス, ミクロクリスタリンワックス, セレシンワックス, ポリエチレンワックス及び Fischer - Tropsch wax など市販されている炭化水素系ワックス 29 種の GC 及び IRS を測定し, これにより迅速, かつ容易に, Characterization が可能であることを明らかにした。また, この過程で AC polyethylene の構造が, 従来知られているものと異なることが見出された。

1. 緒 言

通常, ワックスと称されているものには植物性, 動物性のもの, 鉱物に由来するもの, さらに工業的に合成された人造ろうなど種々のものが含まれている。我々はこの中でも関税率表第 27.13 号と第 34.04 号に分類されている炭化水素系ワックスを, より適切, 容易に区別するための, GC, IRS による Characterization を試みた。

これまで, GC による報告¹⁾はみられるがその種類は限られている。IRS による炭化水素系ワックスの Characterization は, 我々の知る限りでは見当たらない。

従来, ポリエチレン樹脂の IRS による Characterization は, 結晶化度^{2, 3)}分岐度^{2, 4)}二重結合の有無, その内容^{5, 6)}などを用いて研究されてきた。我々はこのうちで比較的容易に行なえる二重結合の有無と内容について, 10~12 μ の二重結合領域を中心として 1800~650 cm^{-1} の吸収を測定し, これによる Characterization を, 樹脂に比較して低分子量で, 末端基の影響が強いと考えられる炭化水素系ワックスについて応用してみた。

2. 実験及び考察

2.1 試料

用いた試料を Table 1 に示す。

Table 1 Samples

Sample	Source
Paraffin	Kimer and Amend, U.S.A.
Paraffin	K. E. Kuhsida, Japan
Microcrystalline wax	Industrial Raw Material Co., U.S.A.
Microcrystalline wax, indramis 30 white	U. S. A.
Microwax W-22	Quaker State Oil Refining Co., U.S.A.
Ceresin wax	U. S. A.
Sasol wax S1, S2, JH, JH, V1	Sasol Mining Co., Ltd., South Africa
Hoechst wax PA130, PA130*, PA336*, PA362	Hoechst, West Germany
Hoechst wax VF7242, VPL 56/2, Lubricant VF544	"
Epsilon NDS	Eastman Chem. product Inc., U.S.A.
BASF A wax, AM wax	BASF, West Germany
AC-polyethylene 5, 6A, 7, 8*, 8A*, 417, 417A, 1702	Allied Chemical & Dye Co., U.S.A.

* They can be drawn into threads just above their melting points.

2.2 ガスクロマトグラフィー

2.2.1 装置及び方法

ガスクロマトグラフは柳本製作所製の GCG550FT 型を使用した。GC の条件は次のとおりである。

Column : Stainless, 0.8m $\times$ 3 mm

Packing : 5 %SE - 30, Chamelite FS

Column temp. : 150~340 , 6 /min

Detector : FID

Detector temp. : 360~400

*本報を「炭化水素系ワックスの分析 (第1報)」とする。

**大阪税関分析室 大阪市港区築港4丁目10番3号

Injection temp. : 350

Carrier gas : He , 22.5 ~ 30ml/min.

H₂ : 40ml/m , Air : 900ml/min.

試料は10~20%濃度の熱キシレン溶液とし、最適なクロマトグラムが得られるよう適宜注入した。

2・2・2 結果及びピークの同定

測定した試料のうち、代表的なもののクロマトグラムを Fig. 1~10 に示す。

炭素数の同定には、炭素数既知のパラフィンワックス、西尾工業製 n - Docosan C₂₂、純度 99% 以上、東京化成製 n - Octacosane C₂₈、n - Hexatriacontane C₃₆、を使用した。

2・2・3 考察

GC では各種ワックスについて、分子量分布と低分子量のものについては平均分子量を推定できることが利点である。

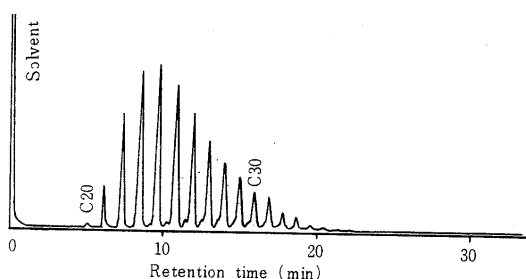


Fig. 1 Paraffin wax

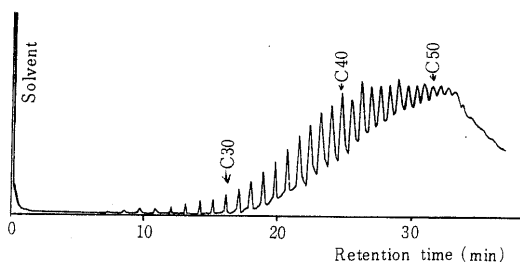


Fig. 3 Microcrystalline wax

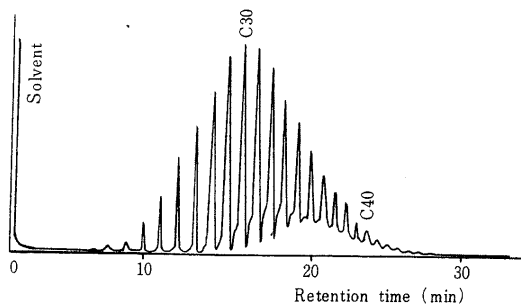


Fig. 2 Lubricant Hoechst VPH4

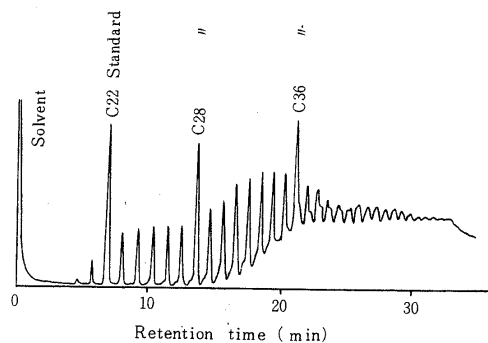


Fig. 4 Micro wax W23

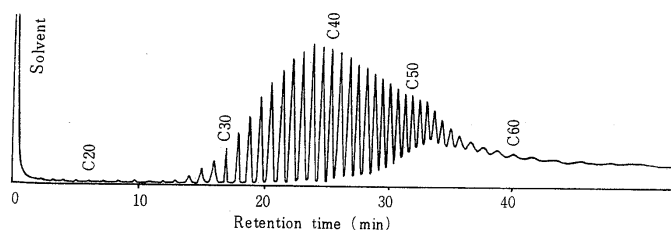


Fig. 5 Sasol wax H1

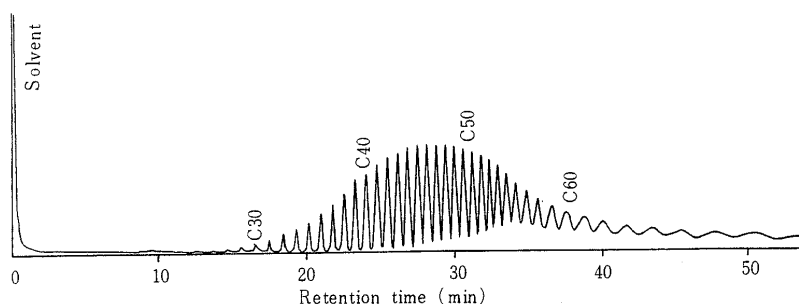


Fig. 6 Sasol wax S1

さらに、Fig. 1 ~ 6 のパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、Fischer - Tropsch wax である Sasol wax を比較すると、パラフィンワックスは分子量分布の範囲が狭く低分子量である。またマイクロクリスタリンワックスと Sasol wax では、前者には iso - paraffin と思われるピークが存在すること及び高炭素数側でピークに強弱が現われることにより、互いに区別することができると思うが、この点についてはさらに多く

の試料についての検討が必要であろう。

Fig. 7 ~ 9 に示したポリエチレン系ワックスでは、炭素数偶数の標準 n - Paraffin に対して BASF, Hoechst は偶数, AC polyethylene では奇数の位置とるように、製造者により奇数・偶数、強度の違いはあるが炭素数 1 つおきに強いピークが現われていることが特徴的である。

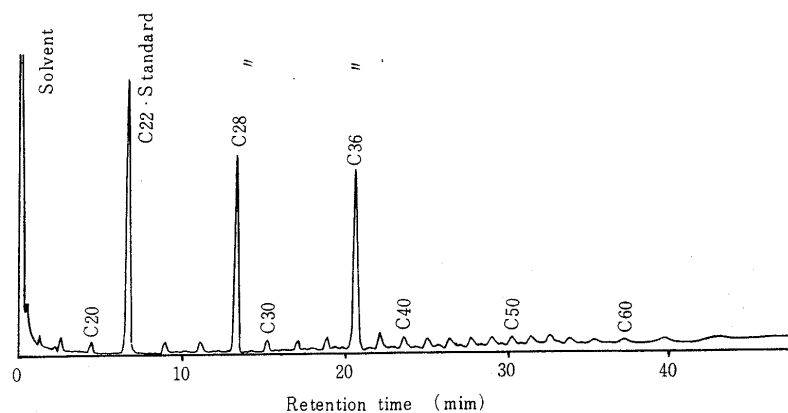


Fig. 7 AM wax BASF

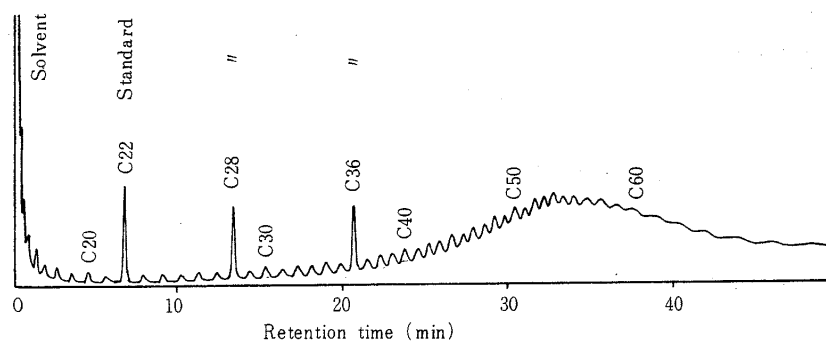


Fig. 8 Hoechst wax PA130

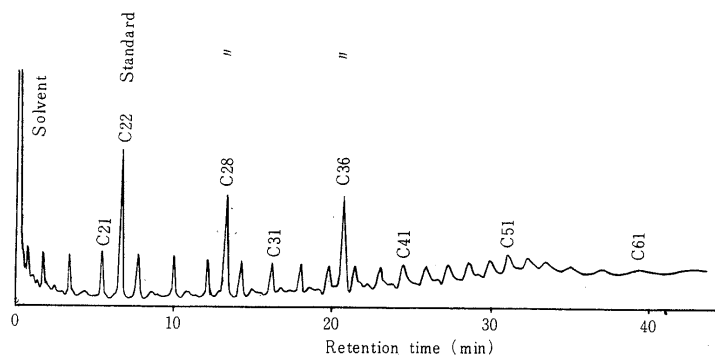


Fig . 9 AC polyethylene 1702

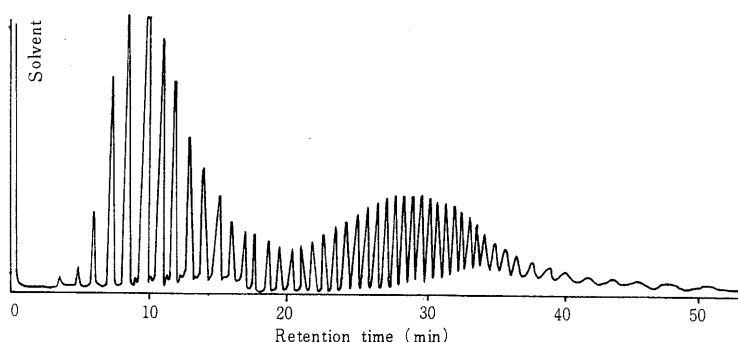


Fig . 10 Mixture of paraffin and sasol wax S1

Fig . 10 はパラフィンと Sasol S 1 を混合したもののクロマトグラムである。このように、分子量の分布範囲が異なっている 2 種のワックスを混合したものについても、GC により、有効な情報を得ることも可能である。

また、今回の実験では装置の関係で Column Temp が 350 までであったが、もっと高温まで測定できれば、ポリエチレン系ワックスについても、分子量分布や平均分子量を知ることができると思われる。

2・3 赤外線吸収スペクトル

2・3・1 装置及び方法

測定には日立製作所製 EPIS₂ 型分光光度計を使用した。

試料は Hot melt 法により厚さ 0.39 ~ 0.79mm のフィルムを作り、これについて測定した。

2・3・2 結果及び考察

測定した試料のうち代表的なスペクトルを Fig.11 ~ 16 に示す。

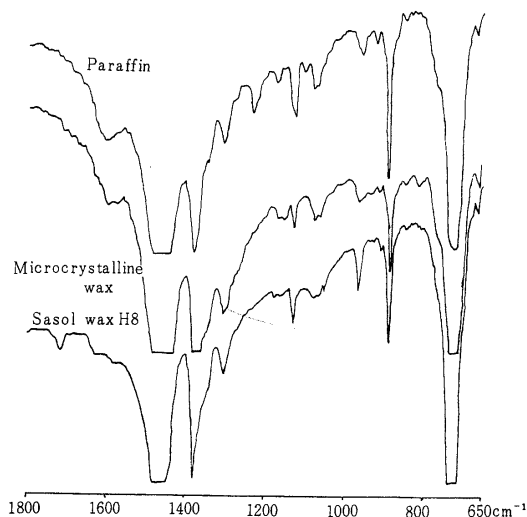


Fig . 11 Paraffin wax

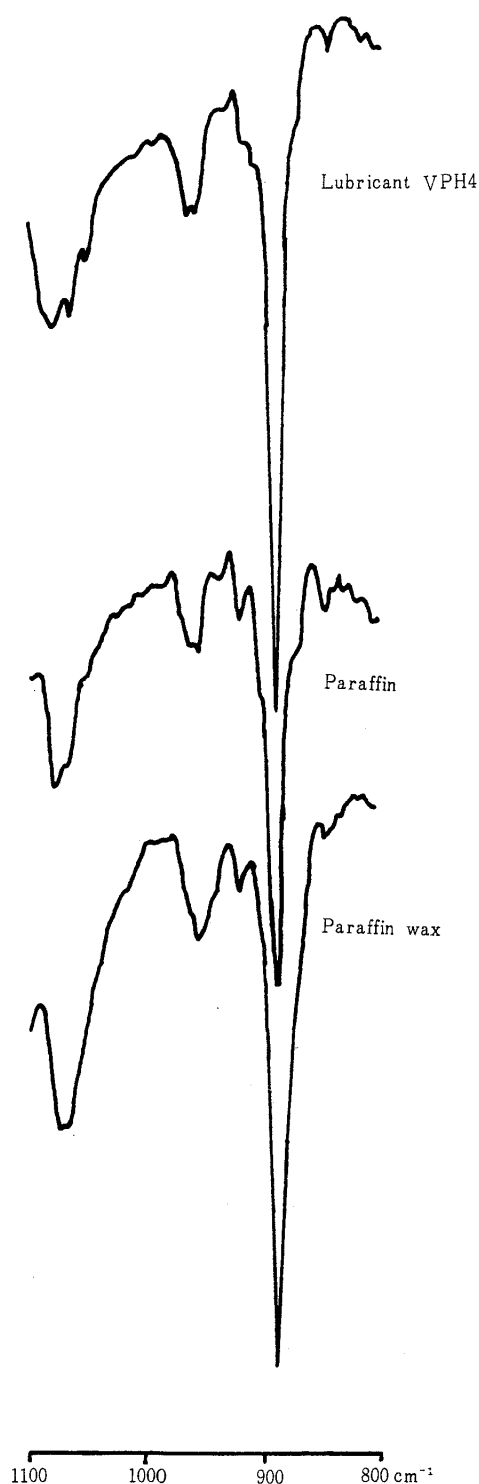


Fig. 12 Paraffin wax

Fig. 11 に示すように、パラフィン・マイクロクリスタリンワックス・Sasol wax のスペクトルに共通した点は、 $\nu \text{C}=\text{C}$ 1640cm^{-1} が存在しないこと、 1130cm^{-1} に $\nu \text{C}=\text{C}$ 枝分れのシャープな吸収が存在することで、 1130cm^{-1} の吸収は、後に述べるように、高圧法ポリエチレンワックス、ACpolyethylene には現われない。さらに film を厚くして測定してみると、Fig.12~13 に示すようにパラフィンでは 965cm^{-1} に doublet が、マイクロクリスタリンワックスでは 815cm^{-1} にピークが存在するが、測定例が少なくこれらが、各々に特徴的であるかどうかは断定できない。Sasol wax では、Fig.14 のように、 955cm^{-1} に吸収を示すグループと 965cm^{-1} に吸収があり二重結合領域では高圧法ポリエチレンワックスに類似したスペクトルを示すグループがあるが、GC では後者の方が分子量が少し大きいほかは差がなく、スペクトルのこの差が何に由来するものかは不明である。

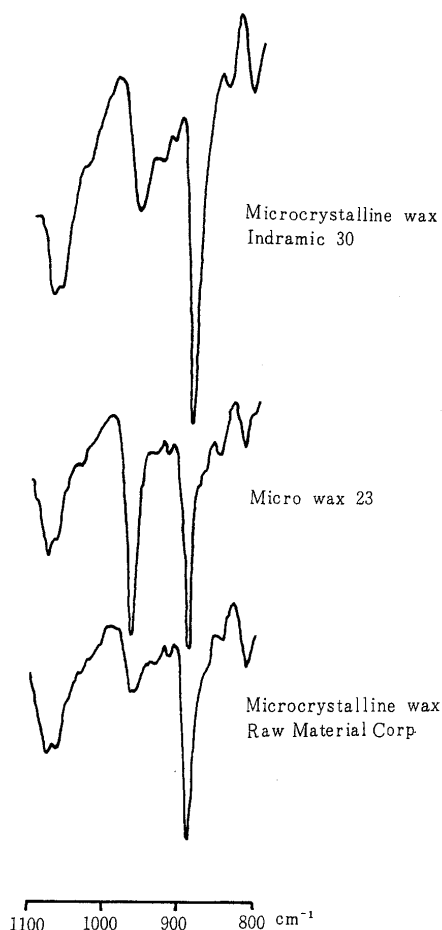


Fig. 13 Microcrystalline wax

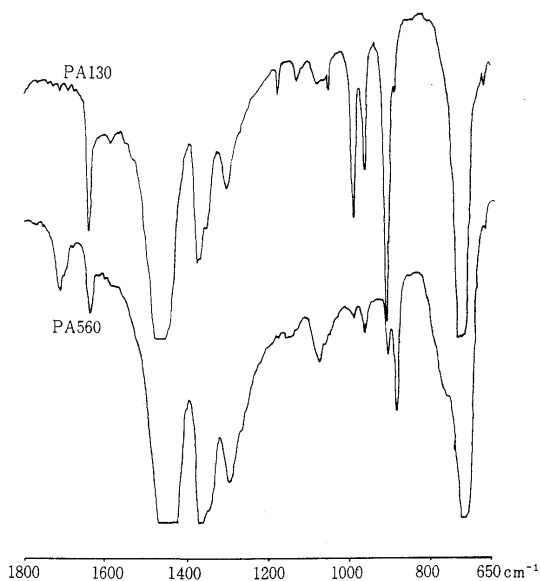
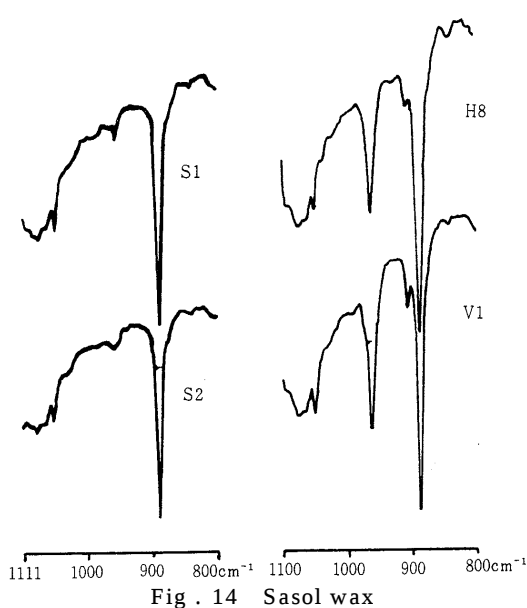
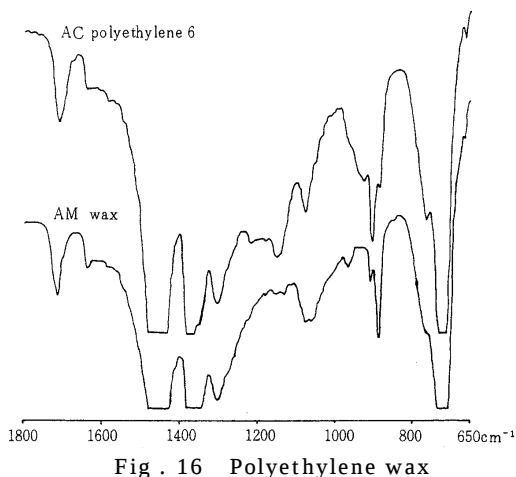


Fig. 15 Polyethylene wax

ポリエチレン系ワックスの典型的なスペクトルを Fig.15～16 に示す。比較のため各種製造方法によるポリエチレン樹脂の IRS を Fig.17 に示す。

Fig.15 に示すように、Hoechst、BASF などについ



ては、樹脂の場合とよく一致した結果が得られ、IRS より製造法を推定することが可能であった。Hoechst wax PA560 はトランス・末端メチレンの吸収が強く高压法によって、PA130 はトランス・末端ビニルの吸収が強く低压法によって作られたものと推定できる。また、我々の実験した範囲では、中圧法によるワックスは存在しなかった。Fig. 16 に AC polyethylene6 と BASF AM wax の IRS を示す。AC polyethylene は 8 種類測定したがいずれも同じスペクトルを示し、他のポリエチレンワックスとは異なって、 906cm^{-1} にシャープな吸収、これに重なるように 930cm^{-1} にブロードな吸収を示している。また、AC polyethylene はすべてカルボニル基、 780cm^{-1} 近くにエチル基の横ゆれの吸収を示していることも特徴である。高压法ポリエチレンワックスと考えられる AM wax も同様にカルボニル基の吸収を示しているが、二重結合領域は他のポリエチレンと同様である。このように AC polyethylene のスペクトルが他の高・中・低压法で作られたものと異なっていることは、他とは異なった末端基が側鎖を待っていることを示してい

Table 2 Product methods of polyethylene waxes

Sample	Product method
Hoechst wax PA130, PA190	Low press.
PA520, PA560	High press.
VP7242, VPL ⁵⁶ / ₂	"
Epolen N 10	"
BASF wax A, AM	"
AC polyethylene 6, 6 A, 7, 8, 8 A,	Allied
617, 617 A, 1702	"

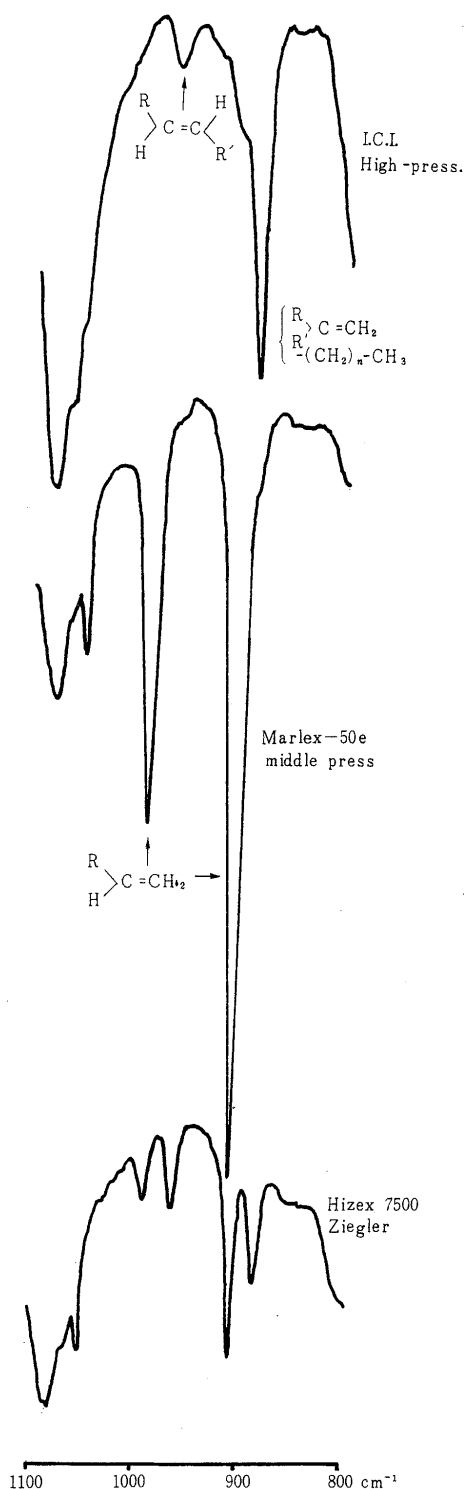


Fig. 17 Polyethylene

ると考えられる。なお、製造者は独自の Allied 法によつたと発表している。ポリエチレン系ワックスについての結果を Table 2 にまとめる。

3. おわりに

以上のように、ポリエチレン系ワックスについては IRS により、また天然パラフィン系とポリエチレン系の区別、天然パラフィン系ワックスについては GC により、Characterization を行なうことができると考える。さらにマイクロクリスタリンワックスについては、NMR の広幅スペクトル力弛のパラフィンやポリエチレンとは異なっている⁷⁾ので、これを測定できれば他と区別することも可能と思われる。

おわりに、本実験に際し、GC の炭素数決定のために、標準パラフィンの GC - Mass を測定していただき、また標準 n - paraffin 2 種を提供下さいました関税中央分析所のご好意及び種々のお力添えをいただきました大阪税関の皆様へ御礼を申し上げます。

文 献

- 1) F. John Ludwig : *Soap Chem. Specialities* , 43 , 70 (1966) .
- 2) F.M.Rugg, J.J. Smith, L.H. Wartman : *J Polymer Sci.*, 11 , 1 (1953) .
- 3) R. G Miller , H.A. Willis : *J.Polymer Sci.*, 19, 485 (1956) .
- 4) W.H.D.Bryant , R.C.Vater : *J.Am.Chem. Soc.*, 75, 6113 (1953) .
- 5) D.C.Smith : *Ind.Eng.Chem.*, 48, 1161 (1956)
- 6) J. Haslam , H.A.Willis : " Identification and Analysis of plastics " , P.134, D Van Nostrand Company , Inc . (1965) .
- 7) 日本分析化学会 : " 機器による高分子分析 " P.31 , 広川書店 (1961)

Characterization of Hydrocarbon Waxes (1)

Characterization of Hydrocarbon Waxes by Gas Liquid Chromatography and Infrared Spectroscopy

Shigeo ASANO, Kiyooki TATSUKA, Tadao KADASAKA, Takashi ABE
Osaka Customs Laboratory, 4 - 10 - 3, Chikko, Minato - ku, Osaka - shi, Japan、

Hydrocarbon waxes in commerce, such as paraffin wax, microcrystalline wax, ceresin wax, polyethylene wax and Fischer - Tropsch wax, were easily characterized by gas liquid chromatography and infrared spectroscopy. Then it has been found out that the molecular structure of AC polyethylene wax is different from other types of polyethylene waxes .

- Received June 30, 1973 -