

ノート

モンタンろうの脂肪酸及び炭化水素組成

浅野成子*

1 緒言

モンタンろう系ワックスのCharacterizationの一つの試みとして、いくつかのワックスの炭化水素、遊離脂肪酸などのガスクロマトグラフィーについては先に報告したが¹⁾、その後東ドイツ産の粗モンタンろうであるROMONTAを入手したので、これと、U.S.A産モンタンろう、Hoechst wax S（粗モンタンろうをクロム酸酸化して得られ、モンタンろう変性ワックス製造の基礎となるといわれる²⁾酸化ワックス）。さらに粗モンタンろうを蒸留漂白して得られるという Bleached montan waxとの、脂肪酸、炭化水素組成についての比較、検討を試み、若干の新しい知見を得たので報告する。

2 実験

2・1 試料

用いた試料をTable1に示す。

2・2 装置及び方法

2・2・1 ROMONTAの前処理³⁾

ROMONTAについては、粉碎後20でアセトン抽出を行い、アセトン可溶分を樹脂分として除き、不溶分を再

び沸とうイソプロピリアルコールで抽出し、可溶分をワックス分とし、不溶分をアスファルト分として除いた。

2・2・2 ケン化³⁾

試料3gにNaOH5g、メチルアルコール150mlを加えて、3時間還流加熱してケン化した。

2・2・3 薄層クロマトグラフィー(TLC)

TLCは前報¹⁾と同様に行い、炭化水素、遊離酸画分を分取した。又、ROMONTA Hoechst wax Sについてはケン化後の塩酸亜性エーテル抽出物についてもTLCを行い、総酸画分を得た。さらに酸画分はジアゾメタンによるメチル化後、炭化水素画分はそのままでガスクロマトグラフィーを行った。

2・2・4 ガスクロマトグラフィー(GC)

GC条件は前報¹⁾に従ったが、カラム条件は、脂肪酸メチルエステルは160から、炭化水素は120からいずれも4/minの昇温速度で展開した。

3 結果及び考察

3・1 脂肪酸

Fig.1にROMONTAの酸画分のクロマトグラムを示

Table 1 List of samples

Sample	m. p. °C	Colour	main component	Source
ROMONTA	80-84	dark brown	acids, esters	VEB Braunkohlenwerks Gustav Sobottka G. D. R.
Microcrystallin wax Alpco montan wax Type 16	80-84	dark brown	acids, esters	American Lignite Products Comp U. S. A.
Double bleached montan wax	58-68	white	hydrocarbons	unknown
Bleached montan wax Code A	63-65	white	hydrocarbons	Max Factor U. S. A.
Hoechst wax "S"	73-76	cream	acids	Hoechst F. D. G.

* 大阪税關輸入部分析第2部門 552 大阪市港区築港4-10-3

す。遊離酸も総酸も同じパターンを示している。即ち、各ピークは $C_{24} \sim C_{34}$ の直鎖モノカルボン酸を現わしており、特に $C_{28} \sim C_{32}$ の偶数酸が主で奇数のものはあまり含まれていない。このパターンは、U.S.A 産粗モンタンろうである Microcrystallin wax Alpco montan wax Type 16 でも同様であったが、このものは ROMONTA と比べて、奇数酸をやや多く含んでいた。

Fig.2 に Hoechst wax "S" の遊離酸のクロマトグラムを示す。ROMONTA と同じく直鎖モノカルボン酸が $C_{22} \sim C_{34}$ の主として偶数というパターンで含まれているが、これ以外に一連のピークを含んでいる。これらのピークは保持時間からみて、すべて同様の構造で炭素数の異なるものと考えられる。この構造については、文献⁴⁾でクロム酸々化されたモンタンろうでは C_{28} を最大含量とする一連のジカルボン酸を含むとされていること、今回炭素

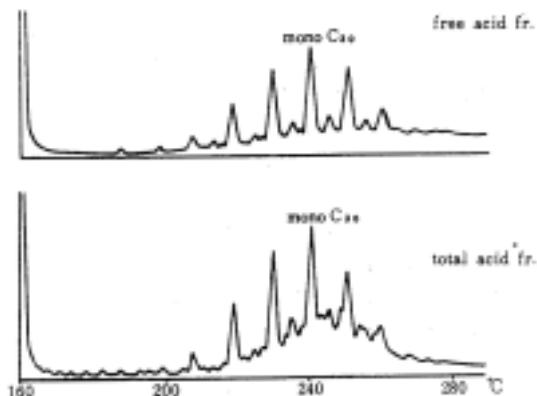


Fig.1 Methylated fatty acid fr. of ROMONTA

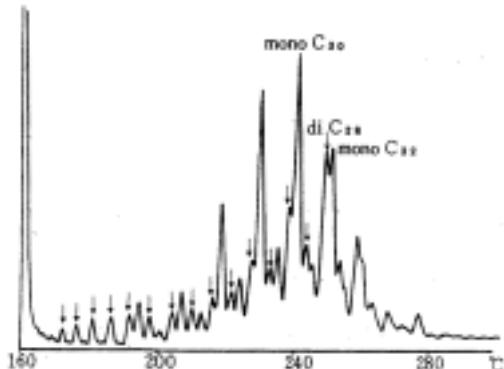


Fig.2 Methylated free fatty acid fr. of Hoechst wax "S"

数の少い標準ジカルボン酸とモノカルボン酸を使って求めたジカルボン酸メチルエステルの ECL 値が、ジカルボン酸の炭素を n とすると、 $n+3.5$ となりこれをあてはめると文献の炭素数と一致することから、ジカルボン酸と推定した。従って S の遊離酸は $C_{22} \sim C_{34}$ の直鎖モノカルボン酸と $C_{14} \sim C_{34}$ のジカルボン酸を含むことになると思われる。このパターンは Fig.3 に示した総酸でも同様である。ここで再び ROMONTA の酸画分のクロマトグラムを検討してみると、やはり少量ではあるがジカルボン酸を含んでいると考えられる。従来、東ドイツ産の粗モンタンろうにはジカルボン酸は存在せず、クロム酸

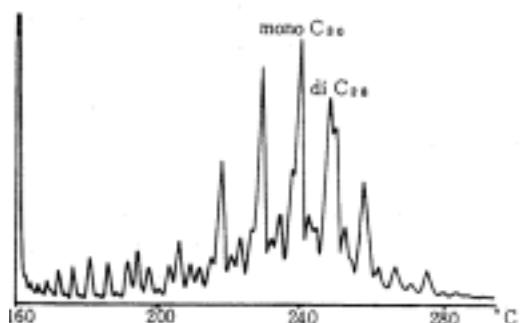


Fig.3 Methylated total fatty acid fr. of Hoechst wax S

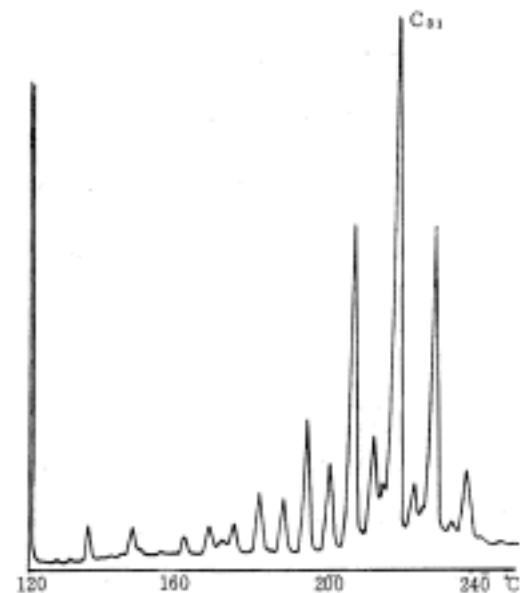


Fig.4 Hydrocarbon fr. of ROMONTA

酸化すると現われるとされていた⁴⁾が今回の実験では、粗モンタンろう自体にも少量は含まれているという結果になった。(ソ連産粗モンタンろうについては、少量のジカルボン酸を含むとされている。³⁾) Double bleached montan wax の遊離脂肪酸画分は ROMONTA と同じく偶数モノカルボン酸を主としていた。

3・2 炭化水素

Fig.4 に ROMONTA の炭化水素画分のクロマトグラムを示す。他の動植物ワックスと同様に奇数のものを主としており、特に Carnauba wax の炭化水素パターン⁵⁾と類似している。カラム液相に Dexsil 300GC を使用して

いるので飽和、不飽和を区別できないが、文献では n-パラフィン以外にオレフィンも含むとされている。^{3,4)}しかし、今回分離したものの IRS では、CC 二重結合による吸収はほとんど見られなかった。

Fig.5 に Alpco montan wax Type 16 のパターンを示す。ROMONTA が C₃₁を最大ピークとしたのに対して C₂₉が最大ピークとなっている。

Fig.6 に Hoechst Wax S の炭化水素のクロマトグラムを示す。ROMONTA と同様のパターンを示している。

Fig.7 に Double bleached montan wax の Fig.8 に Bleached montan wax Code A の炭化水素のクロマト

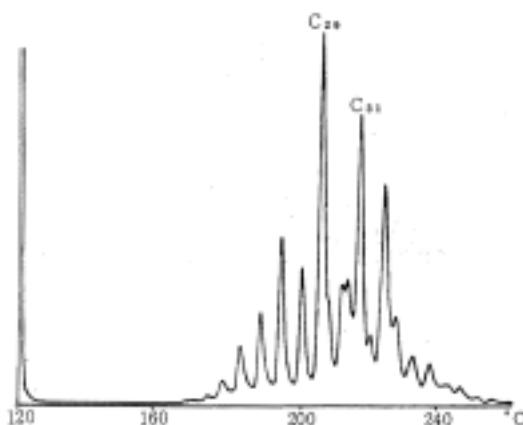


Fig.5 Hydrocarbon fr. of Alpco montan wax Type16

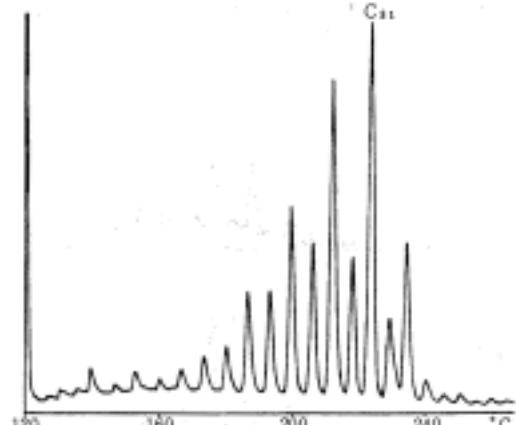


Fig.6 Hydrcarbon fr. of HoechstRwax S

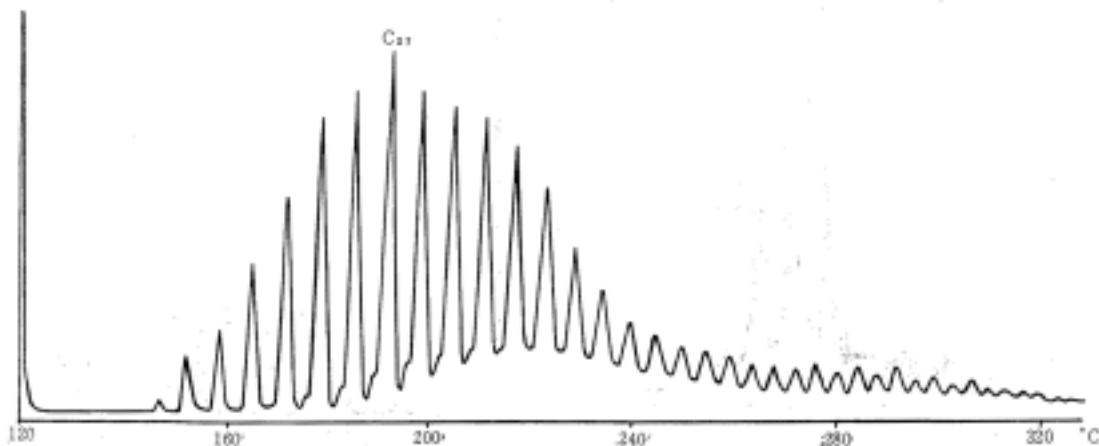


Fig.7 Hydrocarbon fr. of double bleached montan wax

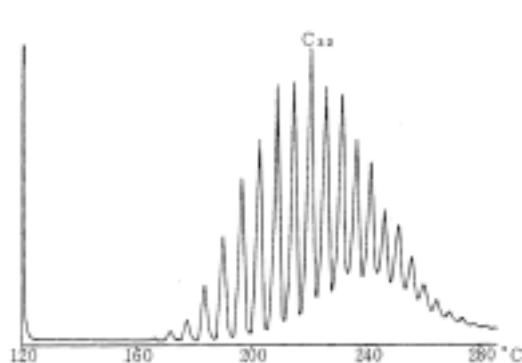


Fig.8 Hydrocarbon fr. of Bleached montan wax

Code A

グラムを示す。

Fig.9 に炭化水素の炭素数とその分布の比較図を示した。この中で Doppel Gebleichten Montan wachsst は、粗モンタンろうを蒸留漂白して製造したもので、文献の組成値を図示したものであるが、恒温ガスクロマトグラフィーのデータであるので炭素数の多い方についてはデータが得られていない。しかし今回測定した Double bleached montan wax と比較するとき、この双方共に熱分解のために粗モンタンろうに見られるような炭素数の奇数、偶数の差がなくなり、炭素鎖長が短くなっている点で、同様な製造過程によるものと推定される。この両者の分布の型の差と、Double bleached montan wax に見られる炭素数約 40 以上の存在については、その理由は明らかでない。これに対して Bleached montan wax と称する Code A では、炭素数分布が高炭素数側に移っており、モンタンろうに由来する炭化水素以外のものが添加されているとみなし得るであろう。

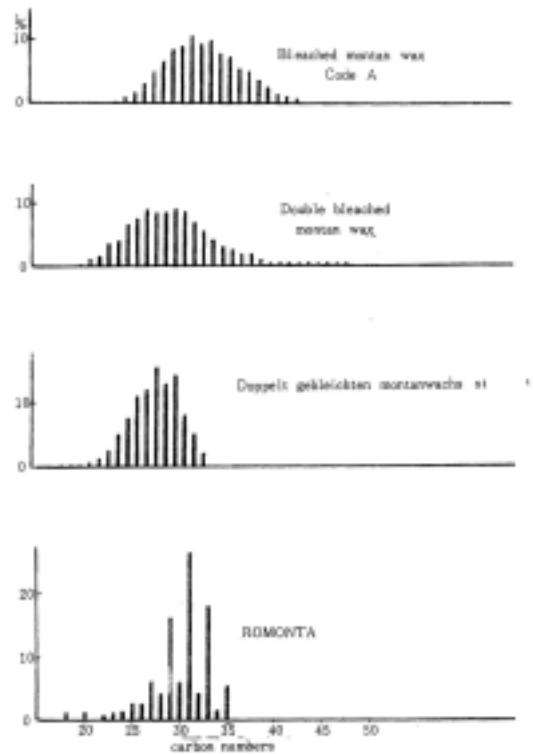


Fig.9 Composition of Hydrocarbon

以上のように、酸成分に関しては、 $C_{14} \sim C_{34}$ の直鎖ジカルボンを比較的多量に含む点がクロム酸々化の一つの判定の目安になるであろう。又一方、その中に含まれる炭化水素の鎖長とその分布から、他のパラフィン系ワックスの添加を知ることができる。

(本研究は第12回税関分析研究発表会で発表した。)

文 献

- 1) 浅野成子：本誌，16，49 (1976) .
- 2) A. H. Warth : The Chemistry and Technology of waxes (1956) .
- 3) M. Popl, Z. Havel : Fette Seifen Anstrichm., 77 (2), 51 (1975) .
- 4) Dr. W. Presting, Dr. Th. kreuter : ibid., 67 (5), 334 (1965) .
- 5) 松本勲 その他：日化，1972 (5), 951

Characterization of Montan Waxes by Composition of Fatty Acids and Hydrocarbons

Shigeko ASANO*

*Osaka Customs Laboratory 4 - 10 - 3, Chikko, Minato - ku, Osaka

552 Japan.