

報 文

炭化水素系ワックスの示差熱分析*

門坂忠雄，達家清明，浅野成子，**加藤時信***

炭化水素系ワックスの示差熱分析，結晶化曲線，融点及び比重の測定を行なった。その結果ワックスの種類の同定には 20 から 140 までの示差熱分析が最も有効な手段であることがわかった。また融点と比重との相関関係はワックスの種類に特徴的で，未知試料についてもその種類を推定することが可能である。

1. 緒 言

Lange と Jochinkel¹⁾ はワックスの融解，凝固の研究に示差熱分析を用い 20 ~ 140 の温度範囲の DTA 曲線から，ある程度ワックスの Characterization ができると報告している。炭化水素系ワックス 4 種についても測定しているが，装置に問題があるようで微細な熱変化は検出されていない。Currell と Robinson²⁾ はパラフィンワックス，ミクロクリスタリンワックス及びポリエチレンワックスの 20 ~ 600 の DTA 測定を行なっている。川関と藤田³⁾ はミクロクリスタリンワックスを液体クロマトグラフで各成分に分離後 IRS，DTA 等で分析し，よい結果を得ている。

筆者らは前報⁴⁾で炭化水素系ワックスのガスクロマトグラフ及び赤外線吸収スペクトルによる同定について報告したが，その結果に基づいて分類した各種炭化水素系ワックスについて，DTA，結晶化曲線，融点及び比重を測定し，これらの方法がワックスの種類の同定にどの程度利用できるかについて考察した。

2. 実 験

2.1 試料

試料のワックス類は前報⁴⁾にあげたものと同じものを用いた。それ以外に本研究では Table 1 に示すようなポリエチレン（以下 P.E と略す。）を比較のために用いた。

* 本报を「炭化水素系ワックスの分析（第 2 報）」とする。

** 大阪税關分析室 大阪市港区築港 4 丁目 10 番 3 号

*** 大蔵省關稅中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 P.E resin sample

Polymerization method	Sample	Maker
High pressure process	Sumikathen F-70	Sumitomo kagaku
	High pressure P. E	U. C. C.
	"	I. C. I.
Medium pressure process	Marlex 2	Phillips Petroleum Co.
	Marlex 15	"
	Marlex 50	"
Low pressure process	Heizex 1300T	Mitsui Sekiyu kagaku
	Heizex 7500	"
	Ziegler polyethylene	Shell Chemical Company

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 示差熱分析 (DTA)

装置は理学電機 株 製のサーモフレックス 8001SL 型を用いた。測定用の試料が塊状，ペレット状又はブレーク状の場合にはかみそりを用いて細かく切るか若しくは乳鉢で粉碎し，粉末状のものではそのまま試料容器に充てんした。測定条件は Table 2 に示す。

Table 2 Conditions of DTA

Temp. range	Room temp. → 140°C	Room temp. → 600°C
Heating rate	5 °C/min	10 °C/min
Sensitivity (DTA)	±100 μV	±250 μV
Temp. full scale	10 mV	30 mV
Standard Compound	α-Al ₂ O ₃	
Thermocouple	Chromel-alumel	
Sample wt.	90~110 mg	

2.2.2 結晶化曲線

JIS K2521「固体パラフィン融点試験方法」の装置

を用い、その温度計の水銀溜の表面にクロメリ・アルメル熱電対をとりつけ溶融したワックスをJISに規定する条件で冷却したときの温度変化を記録計で記録した。

2・2・3 融点

柳本製作所製の微量融点試験装置を用いた。付属の偏光顕微鏡のクロスニコル下で溶融状態を観察した。温度の上昇に伴ないワックス中の結晶部分（この部分は光学的異方性である。）が減少してくるが、この結晶部分が完全に消失する温度をもって融点とした。

2・2・4 比重

適当な割合に四塩化炭素とメチルアルコールを混合して作った各種の比重液を用い、浮沈法によって測定した。塊状、ペレット状及びブレーク状の試料は薄片にし、粉末のものは溶融、冷却後同様に薄片となし測定試料とした。測定は溶剤の浸透、膨潤などの影響を少なくするため5分間以内で測定が終るようにした。

2・2・5 アニーリング処理

ワックスの混合物及び単一のワックスについてアニーリング処理後DTAを測定した。混合試料のアニーリング処理は次のようにして行なった。所定量のワックスを秤量混合し、できるだけ低温で溶融し、よく攪拌混合した後、成分中最も高い融点のものの融点より10低い温度の恒温器内に約30分間放置後氷水中に沈め急冷した。付着している水をぬぐい去りデシケーター中で乾燥後測定に用いた。

3. 結果及び考察

3・1 示差熱分析(DTA)

Fig.1にパラフィンワックス、ミクロクリスタリンワックス及びセレンワックスのDTA曲線を示す。パラフィンワックスは30～35に一つの吸熱ピークと50～60に大きな吸熱ピークがみられる。この大きな吸熱ピークより更に高温側に弱い吸熱ピークのみられるものもあり、微量融点測定装置で測定した温度はこのピーク（又はショルダー）の温度に対応することが、実験値から明らかになった。

Fig.2にFischer-Tropsch waxのDTA曲線を示した。曲線の形はいずれもほぼ同じで高温で弱いショルダーがみられる。吸熱ピークはFig.1のセレンワックスと比較すると高温にきているが、その形は似ている。分子量分布と分子構造に相似的なところがあるのであろうか。

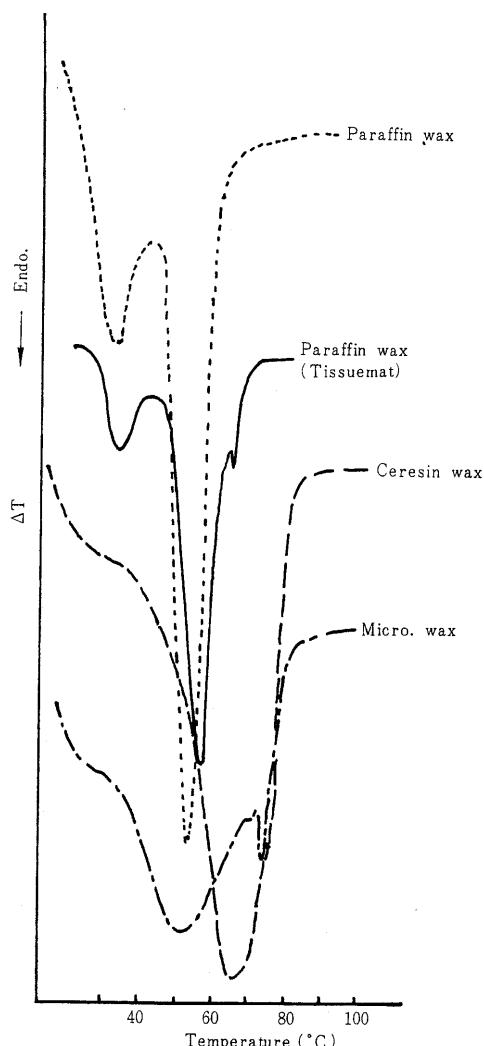


Fig.1 DTA curves of paraffin and micro, waxes

Polyethylene系ワックスのDTA曲線をFig.3とFig.4に示した。そのプロファイルはそれぞれのワックスに可成り特徴的である。これらの曲線を解釈することはむつかしいが、定性的な推定はある程度できる。AC polyethylene 1702はグリース状で、しかも透明融点はかなり高く、低分子量のものから高分子量のものまで分子量分布の広いものであることは、このDTA曲線の形と矛盾しない。低圧法の直鎖状ポリエチレンワックスはAC法又は高圧法のものと比較して吸熱がシャープで、その温度も130近くであって他のものと明瞭に区別できてこの方法は大変有効である。

比較のためにFig.5とFig.6に高圧法、中圧法及び低

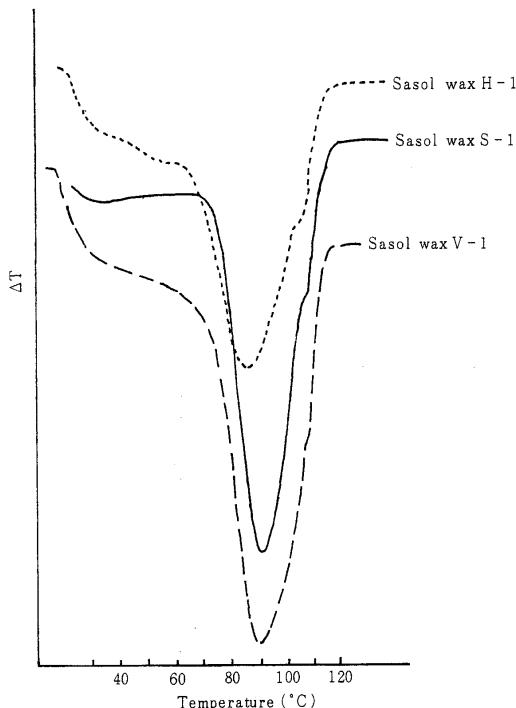


Fig.2 DTA curves of Fischer - Tropsch waxes

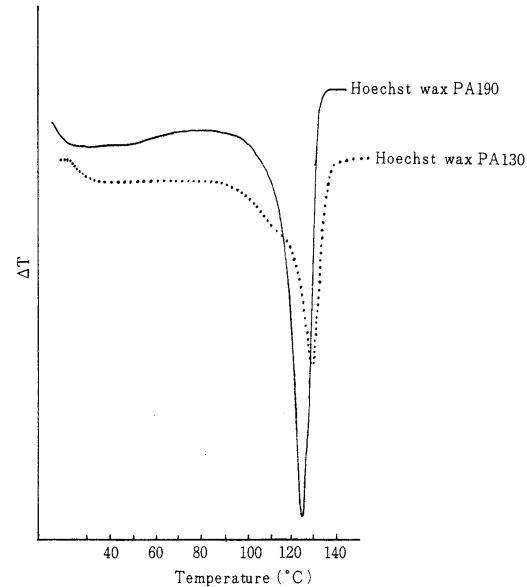


Fig.4 DTA curves of low - pressure P.E waxes

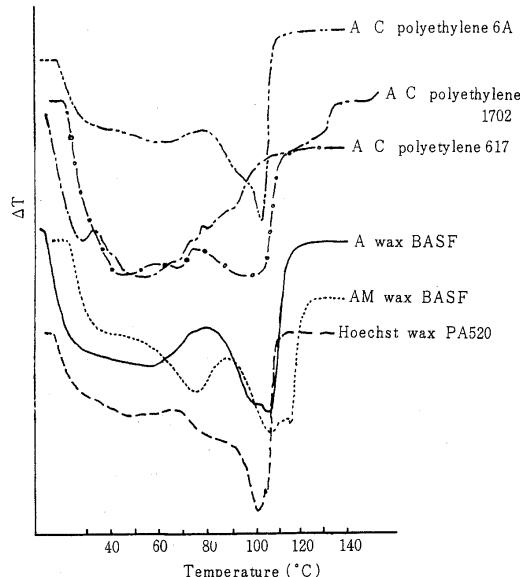
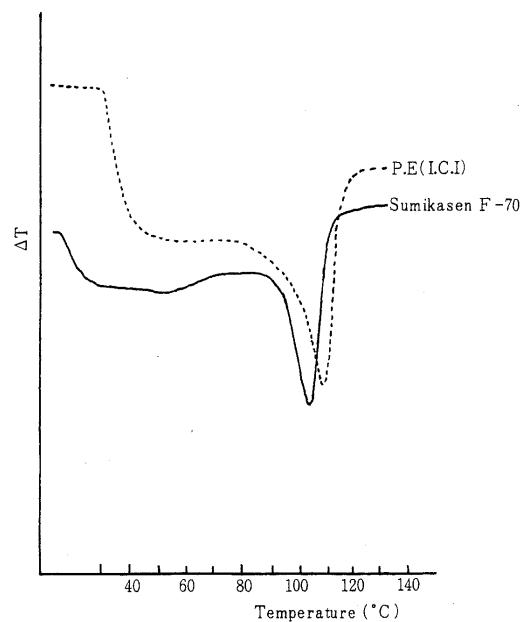
Fig.3 DTA curves of high - pressure P.E waxes and
A C polyethylenes

Fig.5 DTA curves of high - pressure P.E resins

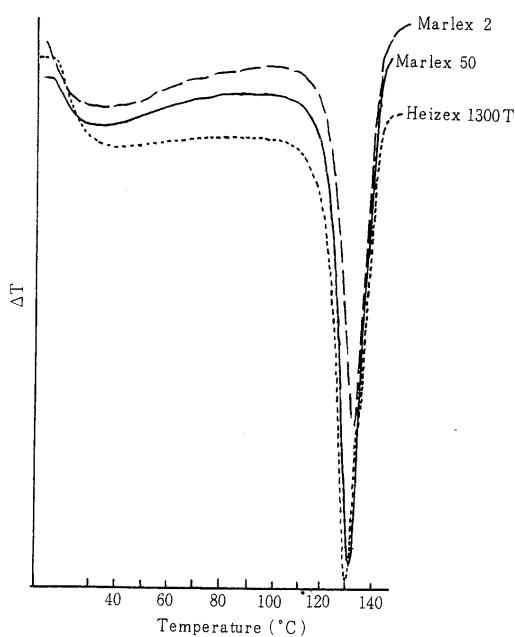


Fig.6 DTA curves of linear P.E resins

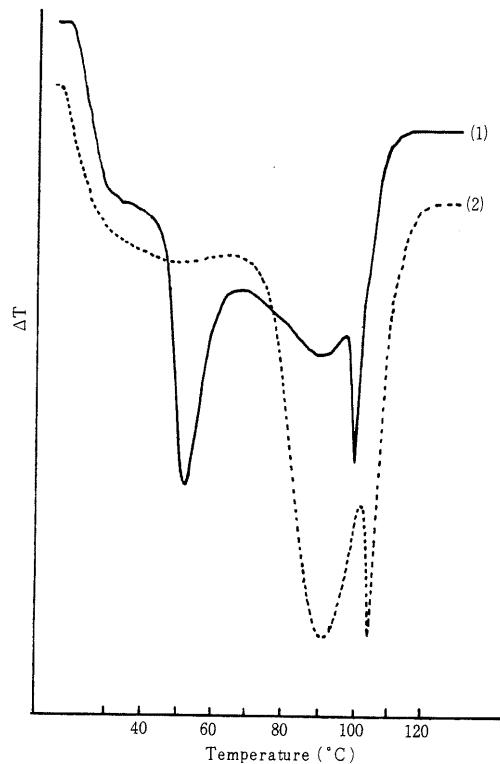


Fig.8 DTA curves of mixtures of paraffin wax and
Sasol wax S - 1 (Fischer - Tropsch wax)
Sasol wax S - 1 30% (1)
100% (2)

圧法で合成したポリエチレンの DTA 曲線を示す。これらそれぞれのものの吸熱ピークは対応するワックスのものとその形において類似するが、その融点はいずれも高い。これらの DTA 曲線から、そのものが、ポリエチレンの分子量と結晶度、物性の関係図⁷⁾においてどのような位置にくるかということをある程度推定できそうである。

室温から融点附近までの DTA について測定してきたが更に高温の 600 までの温度領域について測定した。DTA 曲線を Fig.7 に示した。200 以上の曲線は一見類似しているように見える。しかし各々の DTA 曲線上の 250 の点と 500 の点とを結ぶ直線で囲まれた部分の吸熱エネルギーを考えると、パラフィンワックスでは 250 より徐々に吸熱が始まり 400~430 で著しい吸熱を示す。一方、セレシンワックス及び Sasol S - 1 (F - S wax)では 460~480 に吸熱ピークを示すだけである。A C polyethylene 617 では 300 より徐々に吸熱が始ま 465 で著しい吸熱ピークを示す。Hoechst wax PA130 では 300 から 450 にわたっ

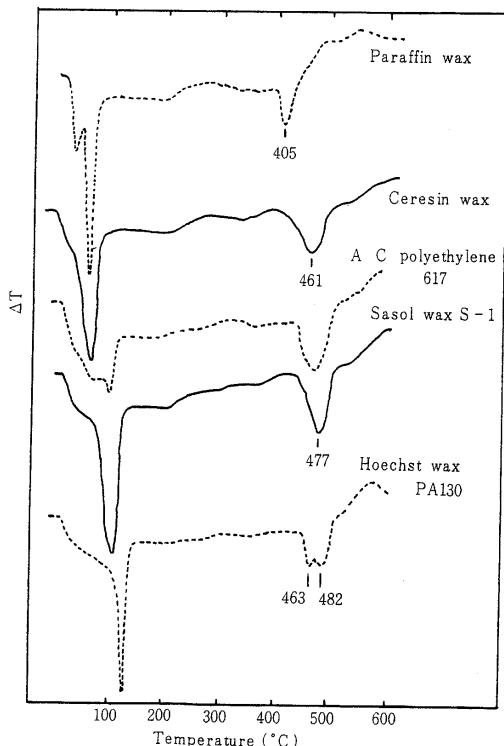


Fig.7 DTA curves of waxes

て若干吸熱を示し、463 と 482 に 2 つのピークがある。463 の方は Currell ら²⁾の測定ではショルダーとなっている。

高温部での DTA 曲線の形はワックスの酸化、分解及び揮発などが複雑にからみ合って生じたものと考えられる。パラフィンワックス以外のものでは分子量に関係なくいずれも 470 附近に著しい吸熱ピークを示すことから、ワックスを構成する炭化水素はこの温度で熱分解が激しくなり、分解揮散するものと考えられる。なお、600 における残渣はいづれも 0 mg であった。測定試料数は少ないが、Currell らの測定結果とも考え合わせると高温部の DTA はワックスの同定にそれ程役立たないようである。

高圧法ポリエチレンと低圧法ポリエチレンとの溶融混合したものの DTA 曲線は、その融点より少し低い温度

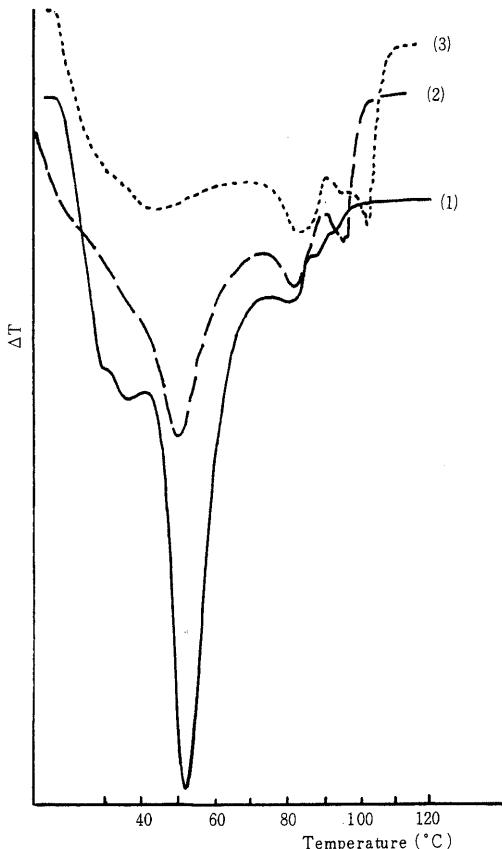


Fig. 9 DTA curves of mixtures of paraffin wax and A - C polyethylene 617

A - C polyethylene 30% (1)

70% (2)

100% (3)

でのアニーリング(annealing)処理の有無によってその形が非常に異なることが Clampitt^{5,6)}により報告されている。溶融混合の後、アニーリングしたものでは、その DTA 曲線に構成ポリエチレンのピーク以外に共晶によるピークが現われるが、アニーリングしないものでは 2 つの分離したピークを示さず、低温側の吸熱ピークが不明瞭になると述べている。このように混合物についてはアニーリング処理が DTA 曲線の形に影響するところが大きく、その測定において注意しなければならない。

著者らは Clampitt がポリエチレンについて行なった前述のような結果を参考として、ワックスの混合物と未混合ワックスについて同様な試験を行なったので、その測定結果を Fig.8, 9 及び 10 に示す。Fig.8 はパラフィンワックス 70% と Sasol wax S - 1 30% を混合したものと、後者のみのものの、いづれもアニーリングした

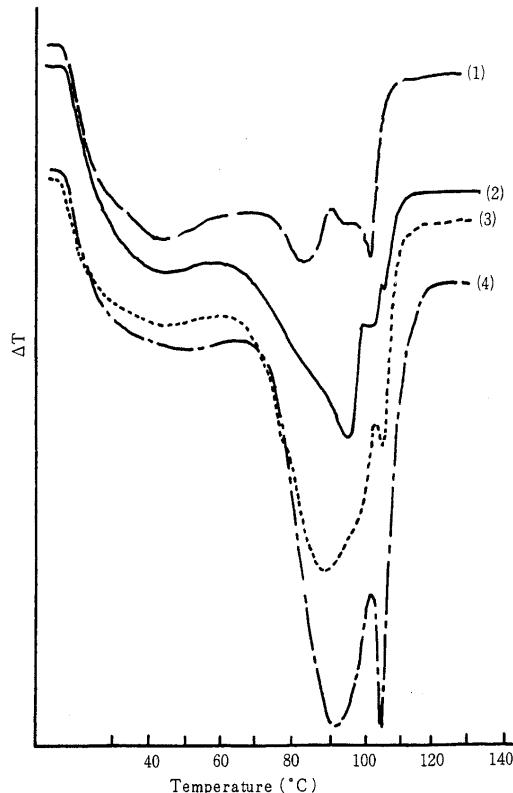


Fig. 10 DTA curves of A - C polyethylene 617 and Sasol wax S - 1 (Fischer - Tropsch wax)

Sasol wax S - 1 0% (1)

30% (2)

70% (3)

100% (4)

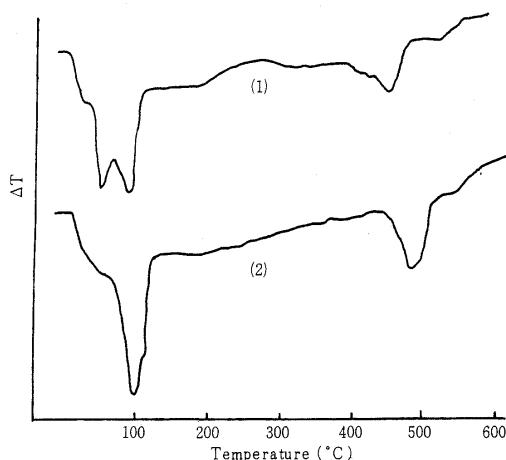


Fig.11 DTA curves of wax mixtures.

Paraffin wax : Sasol S - 1 7 : 3 (1)
A - C polyethylene : Sasol S - 1 3 : 7 (2)

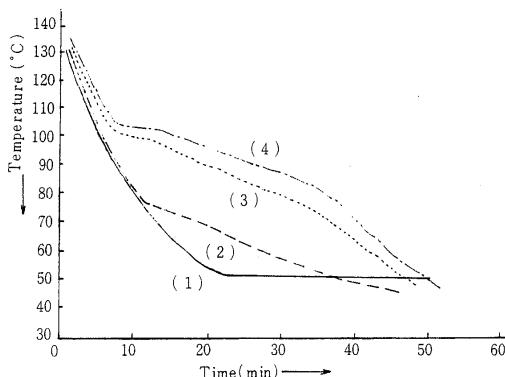


Fig.12 Crystallization curves of waxes

(1) Paraffin wax, (2) Microcrystalline wax
(3) Sasol wax H - 1, (4) Sasol wax S - 1

場合の DTA 曲線である。この形はかなり特徴的であるので、その形から構成ワックスを推定することができる。Fig.9 にはパラフィンワックスと A C Polyethylene 30% のものでも、高温部での弱い吸熱がパラフィンワックスのみのものとはかなりその形が異なり明らかに高融点物の混入があったことを認めることができる。Fig.10 は A C Polyethylene wax と Fischer - Tropsch wax の混合物について測定した結果である。この場合でも高温部での混合物であるという推定はある程度可能であろう。Fig.11 にワックス混合物 2 種の 300 までの DTA

曲線を示した。300 ~ 400 のプロードは吸熱があることからパラフィンワックスの共存と推定できるが（低温部での吸熱ピークを考慮して）、それ以外のものの共存を推定することはむつかしい。

ワックス混合物では、混合されるものの DTA 指動がかなり異なる場合にはその共存をある程度推定できるが、一般には同定はむつかしく、溶剤などによる分離を行なった後に DTA を行なうべきであろう。しかし分離物では IRS や GC の方がより有用な知見を与えるようと思われる。

3・2 結晶化曲線

Fig.12 及び 13 にワックスの結晶化曲線を示す。流動パラフィンのものも対照として合わせ示した。それぞれのワックスは特徴のある曲線を示す。流動パラフィンによるものとそれぞれのワックスとの曲線の形の差は主として結晶化の過程での発熱によるものと考えられる。流動パラフィンは常に液体であるが、ワックスでは結晶化がはじまると固体に近くなるのでその差による熱の伝わり方が異なる点も考えなければならない。凝固による変曲点の明瞭なものでは、DTA でも同様に冷却時明瞭な発熱を示した後、少し尾を引くが、A C polyethylene 1702 では発熱が極めてプロードであるため DTA でも検出できない。

凝固点のはっきりしない試料ではこの方法で融点を測定することは不適当であって JIS K2523 ペトロラタムの融点試験方法によらなければならない。

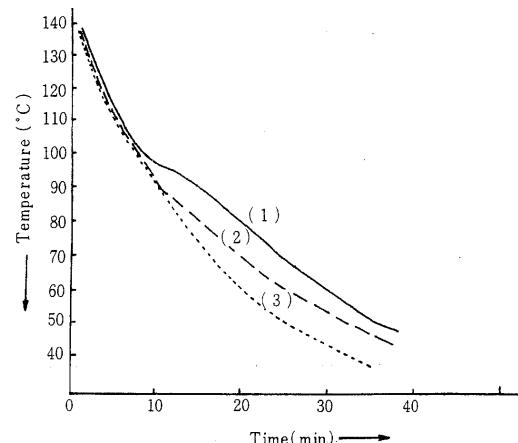


Fig.13 Crystallization curves of waxes

(1) A - C polyethylene 617
(2) A - C polyethylene 1702
(3) Liquid paraffin

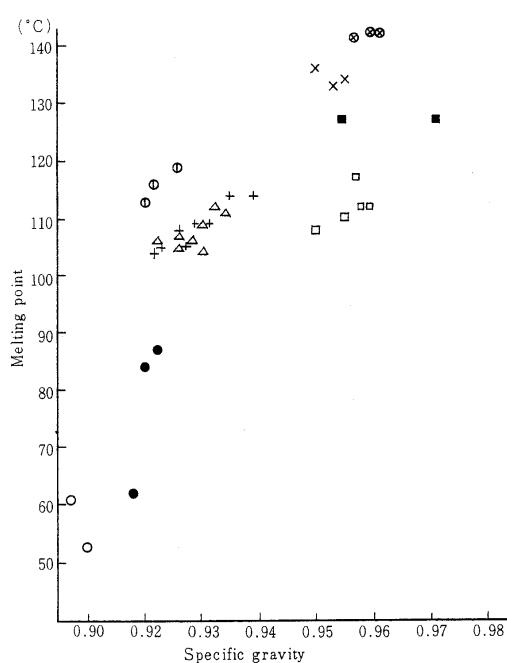


Fig.14 Melting points and specific gravities of waxes

- Paraffin wax
- + A - C polyethylene
- Fischer - Tropsch wax
- ① High - pressure P.E resin
- ⊗ Medium - pressure P.E resin
- Microcrystalline wax
- High - pressure P.E wax
- Low - pressure P.E wax
- ✗ Low - pressure P.E resin

3・3 融点及び比重

Fig.14は、ワックス及びポリエチレン樹脂について融点と比重との関係を示したものである。各々の領域は限定さればとんど重なりが見られないから、未知の炭化水素系ワックスについても、その融点と比重の値が得られればかなり正確にその種類が判別できる。しかしこのことは本研究に用いた限られた試料についていえることであるのか、それとも一般的であるのかは明らかでない。更に検討したいと思うが、次のような事実からもある程度一般的に同定に利用できると考えていよいのである。

Fig.14において、直鎖構造を有するポリメチレンの融点及び比重の文献値⁸⁾(130, 0.98)を図上にプロットすると、パラフィンワックスとFischer-Tropschワックスを結ぶ直線の延長上にほぼ乗ることがわかる。高圧法ポリエチレンなど分岐度の高いもの(低密度である。)では、その分岐度に従ってこの直線から左上方にずれてくる。中低压法ポリエチレン樹脂は分岐度が低いのでこの直線からのずれはわずかである。

4. おわりに

以上の結果は DTA による炭化水素系ワックスの Characterization がある程度可能なことを示している。実用に供されているこの種のワックスには各種のものがあり、更に多くの試料について測定を行ない本研究を完全なものとしたい。

最後に本研究のために色々とご協力をいただいた関税中央分析所及び大阪関税分析室の各位に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) J.Lange and H.Jochinke: *Fette Seifen Anstrichmittel*, 67 (1965).
- 2) B.R.Currel and B.Robinson: *Talanta*, 14, 421 (1967)
- 3) 川関, 藤田: 昭和技報, 16, 65 (1967).
- 4) 本誌, No.14, 111 (1973).
- 5) B.H Clampitt: *Anal.Chem.*, 35, 577 (1963).
- 6) B.H Clampitt: *J.Polymer.Sci., Part A*, 3, 671 (1965)
- 7) R.F.Kratz and E.L.Lyle: "Encyclopedia of Chem. Technology, First Supplement," P708. Interscience Publishers, New York (1969).
- 8) R.B.Richards: *J.Appl.Chem.*, 1, 370 (1951).

Characterization of Hydrocarbon Waxes (2)

Differential Thermal Analysis of Hydrocarbon Waxes

Tadao KADOSAKA, Kyoaki TATSUKA, Shigeko ASANO* and Tokinobu KATO**

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

** Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531 , Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, Japan.

The differential thermal analysis (DTA) was applied for the characterization of various kind of hydrocarbon waxes and several polyethylene resins. The DTA curve of the temperature range from room temperature to 140 have given the most useful information for the characterization,

The corelation of melting point and specific gravity of each wax was relatively depend on its synthetic method. Then, it can be possible to assume the sort of wax from the data of melting point and specific gravity obtained by measuring .

Received June 30, 1973