

ノート

炭化水素系ワックスのX線回折について

平 松 鐸 一*

1 緒 言

ワックスは天然ワックスと合成ワックスに大別され、天然ワックスはさらに鉱物系、植物系、動物系に分かれる。このうち、鉱物系ワックスと合成ワックスのほとんどは炭化水素系ワックスであり、関税率表の分類上鑑別の必要がある。

これまで、炭化水素系ワックスの同定には、赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィー、示差熱分析による研究¹⁾²⁾がなされているが、X線回折によるものは見当らない。従来、ポリエチレン樹脂のX線回折については、カメラ法³⁾⁴⁾、回折倍率⁵⁾による結晶化度の測定に関する研究が行われているが、今回、低分子量の炭化水素系ワックスについて、結晶化度の差による回折パターンの相異

Table 1 Samples

Sample	Source
Paraffin,	No. 1 Reagent m.p.50-52°C
	No. 2 54-56°C
	No. 3 60-62°C
	No. 4 64-66°C
	No. 5 70-72°C
Sasol wax,	H-1 Sasol Making Co., S. Africa
	S-1 "
Microcrystalline wax, No. 1	Taniguchi Petroleum Co., Japan
	No. 2 Star wax U. S. A.
	No. 3 Gulf. U. S. A.
	No. 4 U. S. A.
Polyethylene wax, Hi-wax 200P	Mitsui Petroleum Chem Co., Japan
Hi-wax 400P	"
Hi-wax410	"
Hi-wax220	"
AC 6 A	Allied Chemical Co., U. S. A.
AC 7	"
AC 8	"
AC617	"
AC680	"
Hoechst Wax, PA-130	Hoechst, F. R. Germany

が同定に利用できるか検討を試みた。

2 実 験

2・1 試料

ポリエチレンワックスは、製法からみてエチレンの重合品と重合ポリエチレンの熱分解品があり、構造的に線状タイプ(高密度品)と分枝タイプ(低密度品)がある。

試料のうち、Hi-wax, AC-polyethylene はエチレン重合品、Hoechst wax は熱分解品である。⁶⁾

公表されているそれぞれの性状は、Table 2 のとおりである。このうち、Hi-wax200P, 400P が高度型、410 が中密度型、220 が低密度型である。

Table 2 Characterizatin of polyethylene wax

Grade	M. W.	Density	Softening po-int (°C)	Crystallinity (%)
Hi-Wax200P	2,000	0.97	128	95-98
" 400P	4,000	0.97	132	95-98
" 410	4,000	0.95	122	-
" 220	2,000	0.92	113	70-74
AC- 6A	2,000	0.92	106	-
" 7	2,200	0.92	107	-
" 8	3,500	0.93	110	-
" 617	1,500	0.91	102	-
" 680	-	0.94	110	-
PA- 130	-	0.94-0.96	105-110	-

2・2 試料の調製

試料は塊状、フレーク状、粉末と各種の形態のものがあり、可塑性を有するため均一な微粉にすることが困難である。

X線回折では前歴及び処理方法により結晶化度が異なるので、条件を一定にするため試料を溶融(ポリエチレンワックスは150, パラフィンワックスは120)し、室温(20~21)まで徐冷(溶融温度から室温までにする時間を3時間とした)し、板状になったものを使用した。

* 名古屋税關分析室 名古屋市港区入船2-3-12

2・3装置及び方法

X線回折装置は、理学電機のガイガーフレックス 2001型を使用し、測定条件は次のとおりである。

Target :	Cu
Filter :	Ni
Voltage :	30kV
Current :	10mA
Count full scale :	
0~10° and 35~45° (2)	500 cps
18~25° (2)	2,000cps
Scanning speed :	
0~10° and 35~45° (2)	1 ° /min
18~25° (2)	0.5 ° /min
Time constant :	2sec
Divergency slit :	1 °
Receiving slit :	0.15mm
Detector :	PC

3 結 果

3・1 0~10° (2) の回折

パラフィンワックスは、炭素数 17~32 のノルマルパラフィンを主成分とし、その C 軸方向の面間隔は炭素数の増加と共に大きくなる⁷⁾。

結晶性のよいパラフィンワックスの (001), (002) 及び (003) 面の回折が 0~10° (2) に認められる (Fig.1)。

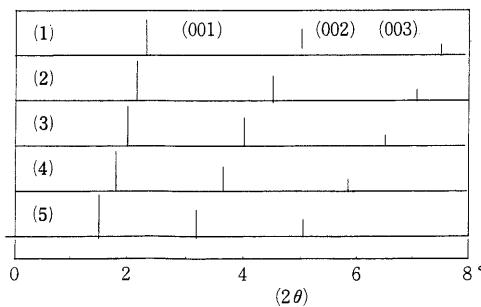


Fig.1 X-Ray spectra of paraffin wax

(1)	paraffin, No.1
(2)	No.2
(3)	No.3
(4)	No.4
(5)	No.5

上記回折角の範囲では、パラフィンワックスのみ回折が認められた。

3・2 18~25° (2) の回折

炭化水素系ワックスはいずれも、18~25° (2) に

(110) 及び (200) 面の強い回折ピークが現われる。

ポリエチレンワックスは、非晶質部分によるハロが (110) の低角度側にブロードに認められるが、高密度形のポリエチレンワックス 200P, 400P ではパラフィンワックスに匹敵するシャープな回折を示し、非晶質ハロはほとんど認められない。

サゾールワックスはパラフィンワックスに類似し、マイクロクリスタリンワックスは強度は弱いがシャープな回折を示す。

各試料について、(110) 面の (200) 面に対する回折線強度比をピーク高さとピーク面積から算出し、Table 3 に示した。

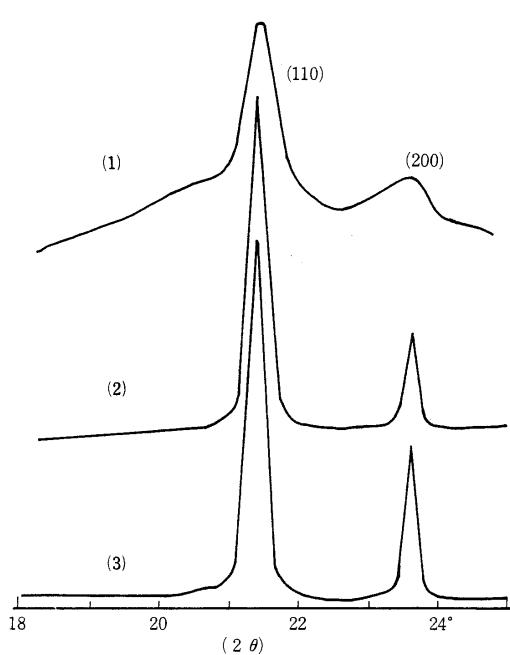
Table 3 Peak intensity ratio of 100 / 200

Sample	110 / 200 Height	110 / 200 Area
Paraffin, No. 1	2.4	2.6
	2.4	2.6
	2.7	2.7
	2.8	2.7
	2.4	2.4
Sasol wax, H-1	2.8	2.7
	2.8	2.8
Microcrystalline wax No. 1	2.9	3.0
	2.7	2.9
	2.6	2.7
Polyethylene wax, Hi-wax 200P	2.6	2.8
	3.4	2.8
	3.5	2.9
Hi-wax 410	4.1	2.8
Hi-wax 220	4.2	2.7
AC 6 A	5.0	3.2
AC 7	5.1	3.0
AC 8	4.8	3.1
AC617	4.7	3.0
AC680	5.1	3.4
Hoechst wax, PA-130	4.2	3.1

Matthews ら³⁾は、面配向のないポリエチレンの (110) 面と (200) 面の回折線強度比 (面積比) は約 3.4 と報告している。また、Nichols⁴⁾はこの強度比を約 2.4 と報告している。

各種の炭化水素系ワックスについて (110) 面の (200) 面に対する回折線強度比をピーク面積から算出した値は、Table 3 に示したように 2.4~3.4 の間にあり、ワックスの種類の違いによる顕著な差は認められなかった。しかし、回折線強度比をバックグラウンド除去後のピークの高さから算出した値は、パラフィンワックス、サゾールワックス及びマイクロクリスタリンワックスでは 2.4~2.9 の間にあり大差がないが、ポリエチレンワックスでは 3

ノート 炭化水素系ワックスのX線回折について

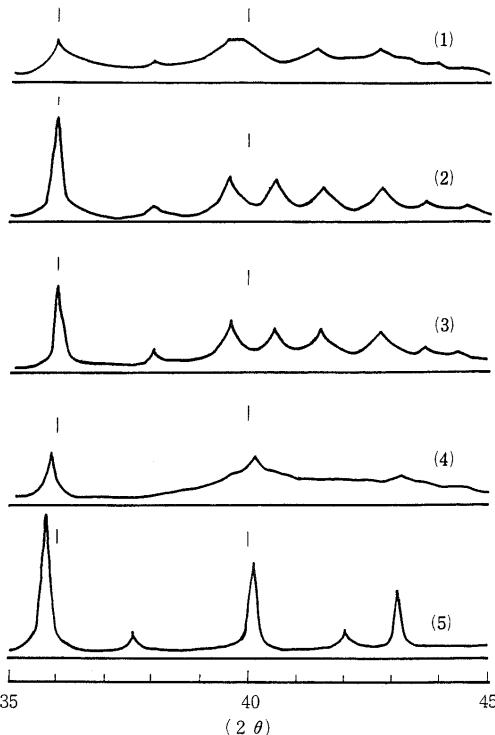
Fig.2 X-Ray spectra between 18~25° (2 θ) of waxes

(1) Low density polyethylene wax

(2) High density polyethylene wax

(3) Paraffin wax.

~5と値が大きくなる。特に低密度ポリエチレンワックスの回折線強度比は4以上になり、また、(110)及び(200)面の回折ピークの幅が著しく広がって、他の炭化水素系

Fig.3 X-Ray spectra between 35~45° (2 θ) of waxes

(1) Low density polyethylene wax

(2) High density polyethylene wax

(3) Sasol wax

(4) Microcrystalline wax

(5) Paraffin wax

Table 4 X-Ray diffraction patterns of hydrocarbon waxes

	Paraffin (No. 3)		Micro. wax (No. 1)		Sasol wax (H-1)		Polyethylene wax (20P)		Polyethylene wax (6 Å)	
hkl	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
001	42.03	5								
002	21.01	2								
003	14.01	1								
110	4.17	100	4.20	100	4.14	100	4.14	100	4.14	100
200	3.76	35	3.79	42	3.75	36	3.75	30	3.75	23
210	3.01	2	3.02	1	2.99	2	2.96	2	2.96	1
020	2.51	4	2.51	4	2.48	4	2.48	4	2.48	3
120	2.37	1			2.35	1	2.35	1		
011	2.24	3	2.24	3	2.27	3	2.27	2	2.27	2
310					2.23	2	2.20	2		
111	2.14	2	2.14	1	2.17	1	2.17	1	2.17	3
201	2.08	1	2.08	1	2.08	2	2.08	2		
220					2.06	1	2.06	1		
211					1.94	1	1.94	1		

ワックスの回折ピークとは明らかに差異が認められた
(Fig.2)

3・3 35~45°(2)の回折

各試料とも35~45°(2)の間の回折強度は弱いが、ワックスの種類により多少の差異が認められた。

パラフィンワックスは、シャープな回折が得られるが、マイクロクリスタリンワックス、低密度ポリエチレンワックスは弱く、ブロードであった。サゾールワックス、高密度ポリエチレンワックスは、他のワックスと異なつた回折ピークが認められた(Fig.3)。

各ワックスの測定面間隔はTable 4のとおりで、Bunn⁸⁾の回折データを基準にして指指数づけを行つた。

4 結論

X線回折計を用いて炭化水素系ワックスの回折パターンを検討した結果、次の知見を得た。

- a, パラフィンワックスの長面間隔の回折、高密度形ポリエチレンワックス、サゾールワックスの35~45°(2)の回折及び低密度形ポリエチレンワックスの(110)及び(200)面の強度が弱く幅広い回折は特異であった。
- b, (110)面と(200)面の回折強度比は、ポリエチレンワックスとその他の炭化水素系ワックスの間に大きな差が認められた。

終わりに、本実験のため、サゾールワックスを提供下さいました大阪税關分析室に感謝致します。

(本研究は昭和46年3月19日、第7回税關分析研究発表会において一部講演した。)

文獻

- 1) 浅野成子、達家清明、門坂忠雄、安部 堯：本誌、No.14、111(1973).
- 2) 門坂忠雄、達家清明、浅野成子、加藤時信：*ibid.*、No.14、119(1973).
- 3) J. L. Matthews, H. S. Peiser, R. B. Richards : *Acta Cryst.*, 2, 85 (1949).
- 4) J. B. Nichols : *J. Appl. Phys.*, 25, 840(1954).
- 5) S. L. Aggarwal, G. P. Tilley : *J. Polymer Sci.*, 18, 17 (1955).
- 6) 高橋健：化学と工業、24、123(1971).
- 7) 川崎成武、小水秀男、内田 隆：工化、69、1315(1966).
- 8) C. W. Bunn : *Trans., Faraday Soc.*, 35, 482(1939).

X-Ray Studies on Hydrocarbon Wax

Jun-ichi HIRAMATSU

Nagoya Customs Laboratory, 2-3-12, Irifune, Minato-ku, Nagoya-shi, Japan

Received Sep., 5, 1974