

ノート

モンタン系ワックスのガスクロマトグラフィー

浅 野 成 子*

1 緒 言

モンタンろうは関税率表第 27・13 号に分類されるが、化学的に変性されたもの、及び第 27・13 号に分類されない物質と混合されたものは、第 34・04 号となる。これらの分析や分類をより適確に行うために、入手できたモンタンろう及びその誘導体のガスクロマトグラフィーによる characterization を試みた。又、モンタンろうの炭化水素含量は B.Karabon ら¹⁾によれば、脱樹脂・脱アスファルトした残分 72.53%のうちの 31.00%であるのに比べ、Bleached montan wax と称するものは非常に高いものであったので、これが本来モンタンろうに由来するものかどうかを知りたいと思い、数種のものについて、薄層クロマトグラフィーにより炭化水素画分を分取して、その炭素数分布を調べた。さらに、遊離の脂肪酸画分についても、その GC パターンを測定してみた。

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

ガスクロマトグラフは柳本 GCG550FT 型を使用した。GC の条件を Table 2 に示す。

分取薄層クロマトグラフィーを以下のような条件²⁾で行った。20×20cm のプレートに Silicagel G (Merk) を 2~3mm 厚に塗布したものを、120・2 時間活性化して冷却後直ちに使用した。展開剤としては、CHCl₃ : C₂HCl₃ (1 : 3) を用い、室温 (28) で展開後、紫外線下で検出した。この条件で炭化水素は溶媒先端に移り、遊離脂肪酸は原点に残るので、各々を熱クロロホルム抽出して、後者はジアゾメタンによるメチル化³⁾後

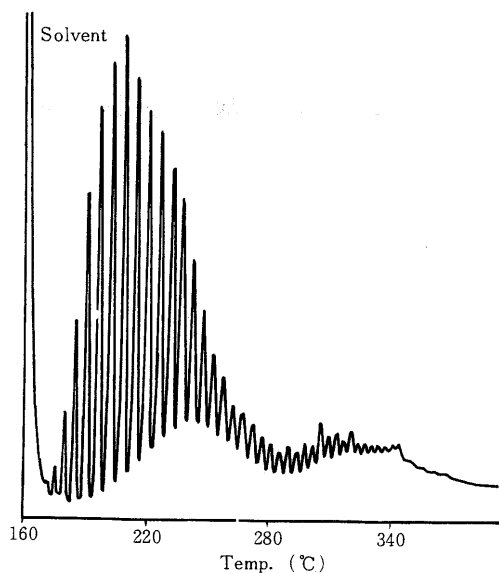
Table 1 List of samples

Sample	Note
Crude montan wax	No. 1
Bleached montan wax	No. 2
Bleached montan wax	No. 3
Bleached montan wax	Code A
Hoechst wax	S deresinified and oxidized with chromic acid-sulfuric acid
	L deresinified and oxidized with chromic acid-sulfuric acid (milder oxidized than S)
	E glycol ester of S containing a slight excess of S
	CR butylene glycol ester of montanic acid and raw montan wax
	KPS oxidized mixture of deresinified and raw montan wax, esterified with a mixture of ethylene and butylene glycol
	KP glycol ester of S
	OP butylene glycol ester of S saponified with Ca(OH) ₂
Special	butylene glycol ester of a mixture of raw montan and S saponified with Ca(OH) ₂
	BJ a mixture of ethylene glycol ester of equimolecular proportions of S and other fatty acid, modified by the addition of soft paraffin wax
	etc. KP301, F, KSS, X55, O, OM, FL, RT
BASF wax montan resin	etc. E, LGE, DSP, DCP, OPN, LG, ES, LCP

* 大阪税関輸入部分析室第一部門 大阪市港区築港 4 - 10 - 3

Table 2 Analytical condition for GLC

Column : Stainless	: 1m × 3 mm
Supported material	: Chromosorb W(AW)60 - 80mesh
Packing material	: Dexsil 300GC(5%)
Column temp.	: 160 - 340
Programming rate	: 12 /min.for nontreated waxes 6 /min.for hydrocarbons and methylated free fatty acid fractions
Detector	: FID
Detector temp	: 380
Injection temp	: 300
Carrier gas	: He
He flow rate	: 50ml/min.
H ₂ flow rate	: 50ml/min.
Air flow rate	: 1.0l/min.
Chart speed	: 5 mm/min.



ガスクロマトグラフィーを行った。

3 結果及び考察

3・1 無処理ワックス

Fig.1 - 7 に無処理ワックスのガスクロマトグラムのうち、代表的なものを示す。No.2, No.3を除くすべてのワックスが、高温部に一群の長鎖のエステルを含むこと、低温部のパターンは調製によって様々に形を変えることがわかる。

3・2 炭化水素画分

得られたクロマトグラムを Fig.8 ~ 15 に示す。図中の炭素数は Candelilla wax の C₃₁ を標準として推定した。Hoechst wax S・OP は L・KPS と、Code A・FL は BJ

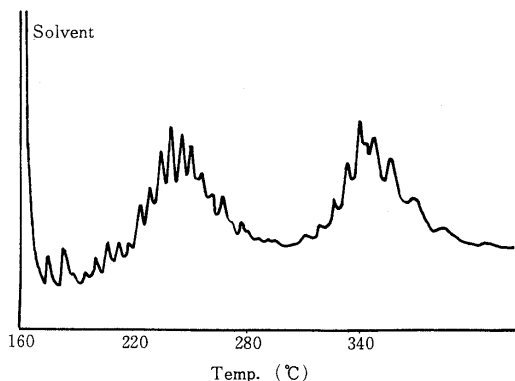


Fig.1 Chromatogram of crude montan wax(No.1)

Fig.2 Chromatogram of bleached montan wax(No.2, No.3)

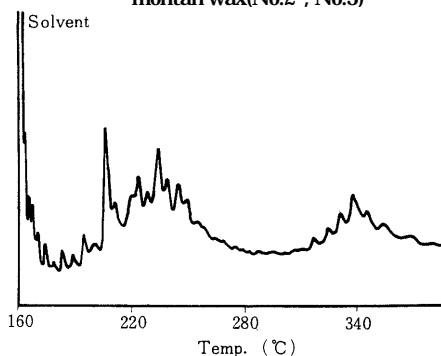


Fig.3 Chromatogram of Hoechst wax S

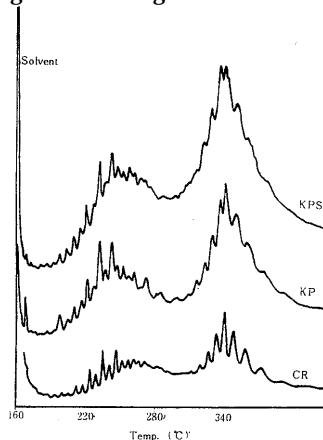


Fig.4 Chromatogram of Hoechst wax

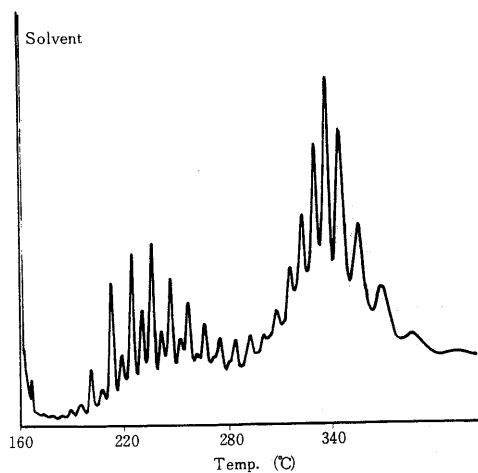


Fig.5 Chromatogram of Hoechst wax Special

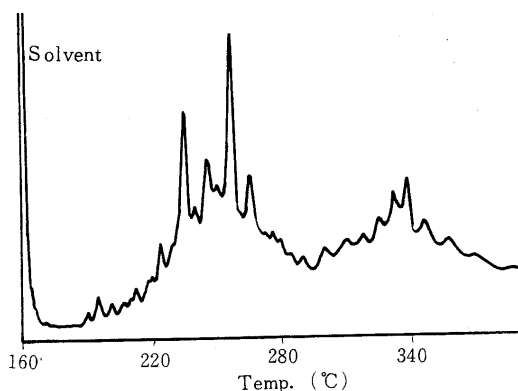


Fig.6 Chromatogram of BASF montan resin

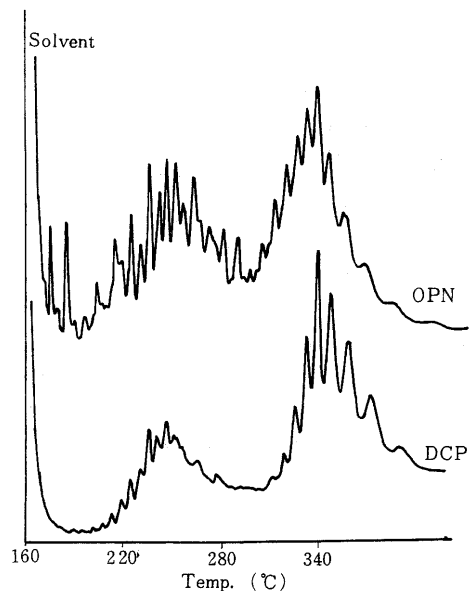


Fig.7 Chromatogram of BASF wax

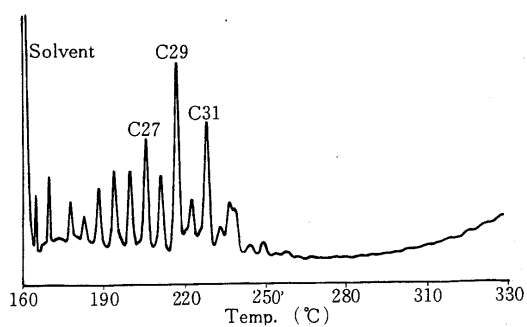


Fig.8 Hydrocarbon of crude montan wax(No.1)

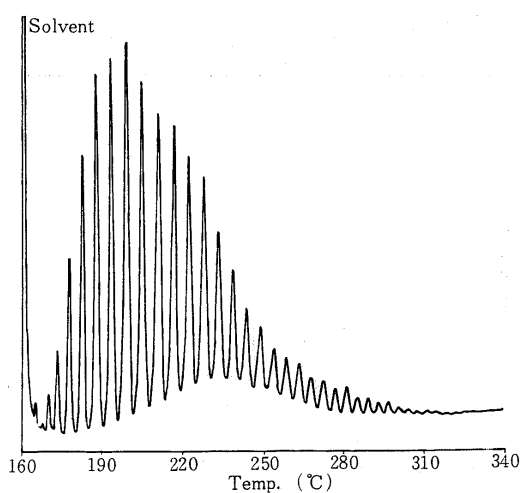
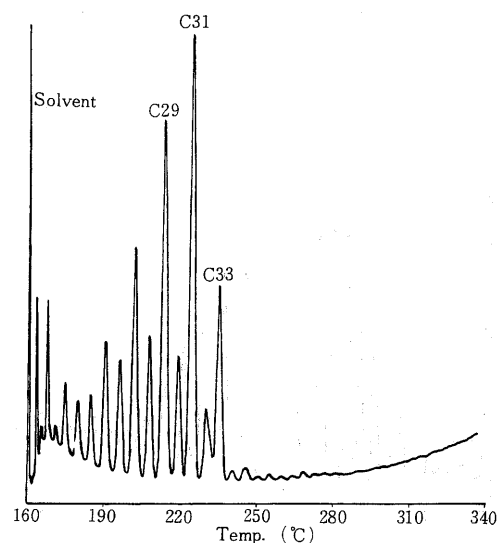
Fig.9 Hydrocarbons of bleached montan wax
(No.2, No.3)

Fig.10 Hydrocarbons of Hoechst wax L

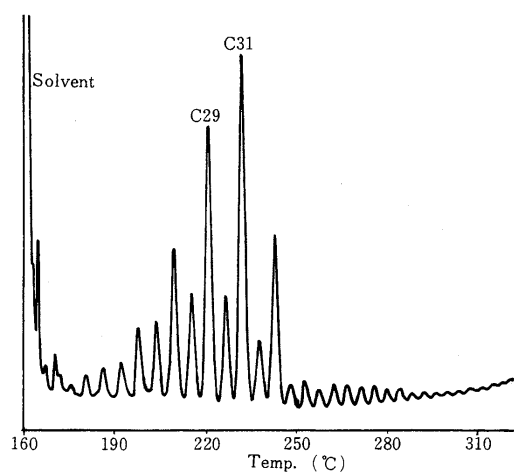


Fig.11 Hydrocarbons of Hoechst wax KPS

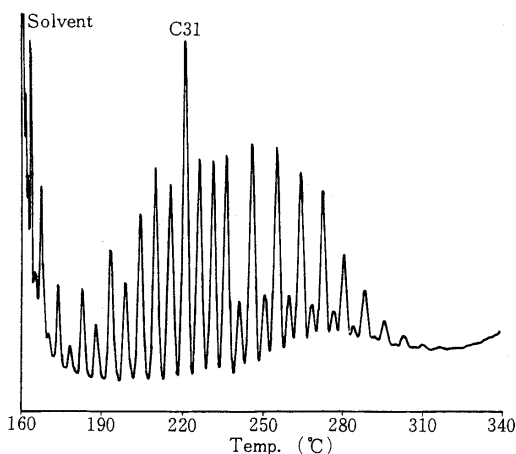


Fig.12 Hydrocarbons of Hoechst wax KSS

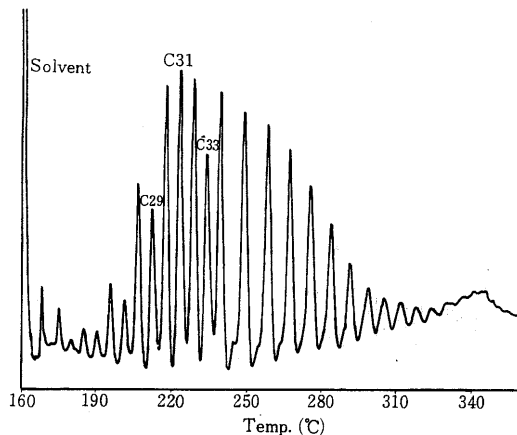


Fig.13 Hydrocarbon of Hoechst wax Special

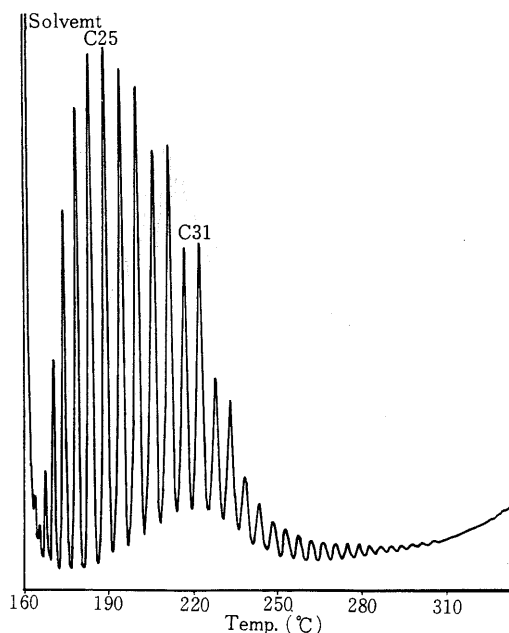


Fig.14 Hydrocarbons of Hoechst wax BJ

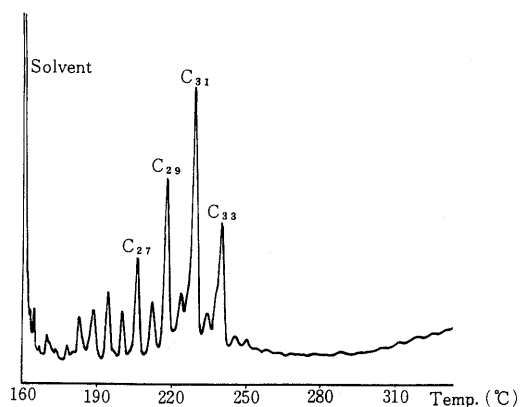


Fig.15 Hydrocarbon of montan resin

と同様の、No.3はNo.2と同じパターンを示す。Crude waxの最大ピークがC₂₉であり、montan resin・酸性ワックス(S・L)・エステルワックス(KPS)・部分ケン化エステルワックス(OP)はC₃₁である他は、これらはほとんど同じパターンを示している。このことは、モンタンの炭化水素が特徴的な炭素数分布をもち、化学的な変性を受けても変化しないことを示している(Fig.8, 10, 11, 15)。Fig.12, 13に示したエステルワックス(KSS)・部分ケン化エステルワックス(special)は前

述のパターンと、炭素数偶数の一群のピークが重ったパターンを示しているが、天然ワックスエステル⁴⁾の脱炭酸によって生じる炭化水素は奇数⁴⁾だとされることから、これらのピークがモンタンろうの成分に由来するものかどうか不明である。Fig.14のBJ(FL, Code A)は crude wax のパターンとパラフィンワックス⁵⁾が重った、Fig.9のNo.2(No.3)はパラフィンワックスのパターンを示している。以上のように、モンタンろうの炭化水素はC₂₉, C₃₁を中心とした特徴的な炭素数分布をもち、瀝青化の進んだ Ozokerite や Ceresin とは異っていることがわかる。(分岐の有無については確認できなかった。)従って Bleached montan wax (No.2, No.3, Code A) や BJ.FL にはパラフィンワックスが添加されていると考えられる。

3・3 遊離脂肪酸画分

Fig.16~20に、遊離の脂肪酸画分をメチルエステル化後測定したクロマトグラムを示す。図中に示した炭素数は Bee wax の遊離脂肪酸を標準として推定した。

モンタンろうの遊離の酸は奇数、エステルを構成している酸は偶数といわれている⁵⁾が、今回測定した試料については、Fig.16に示すように crude wax の遊離酸も偶

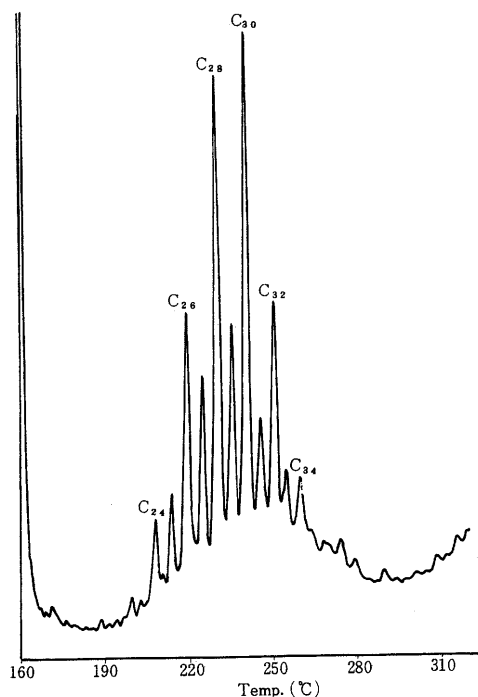


Fig.16 methylated free fatty acid fraction of crude montan wax(No.1)

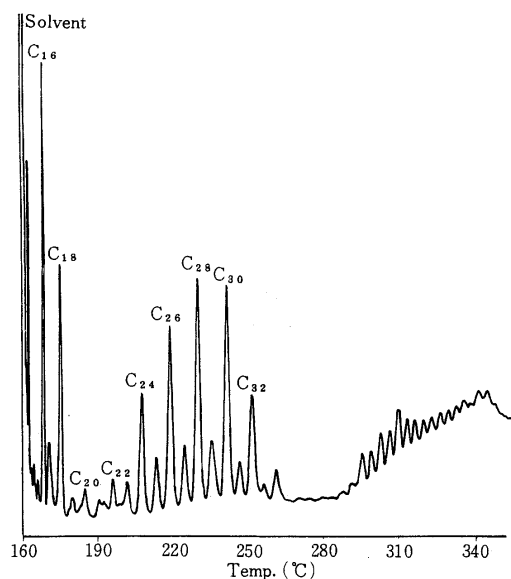


Fig.17 methylated free fatty acid fraction of No.2

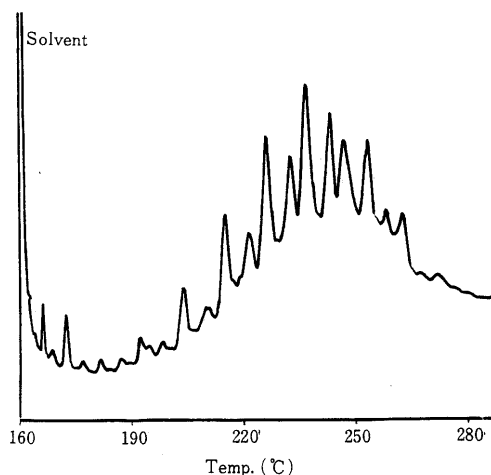


Fig.18 methylated free fatty acid fraction of bleached montan wax Code A

数を主としていた。No.3のこの画分のGCパターンはCrude waxと同じであり、No.2(Fig.17)はこれにC₁₆, C₁₈の酸が加わったパターンを示していた。又、Fig.19, 20にモンタンろうを酸化して得たというHoechst wax S, Lのパターンを示すが、これらのピークは直鎖飽和のモノカルボン酸のピークとはわずかつづれており、少し異った構造をしていると考えられる。ここでNo.2,

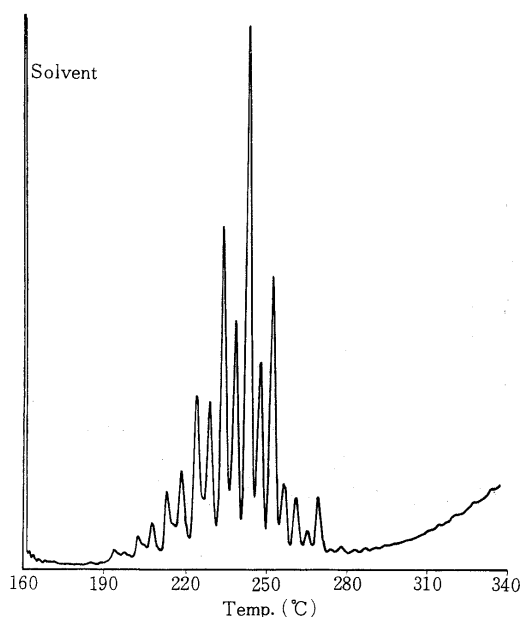


Fig.19 methylated free fatty acid fraction
of Hoechst wax S

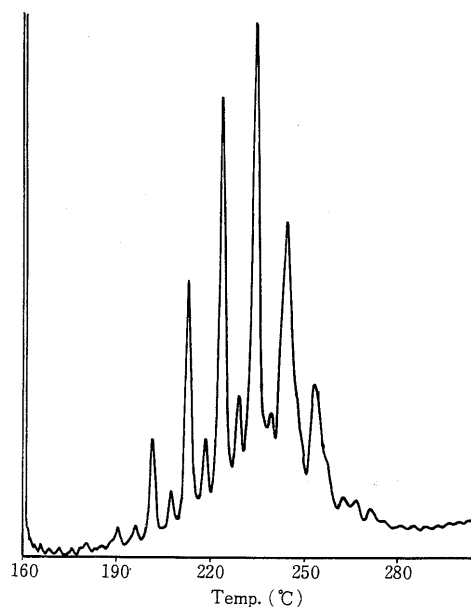


Fig.20 methylated free fatty acid fraction of
Hoechst wax L

No.3 は IRS ではエステルを含まず、酸と炭化水素のみからなることから、モンタンろうを酸化したものとパラフィンワックスが混合されたものと考えていたが、酸の GC パターンは crude wax と類似しており、この点矛盾している。Fig.18 に Bleached montan wax Code A のこの画分のクロマトグラムを示すが、crude wax のものとは少し異っており、何らかの操作が加えられている可能性を示している。BASF montan resin は IRS では Crude wax と同様のパターンを示し、 1700cm^{-1} あたりに CO がかなり強くでているが、この画分のクロマトグラムを測定するとピークとしては現われず、単純なモノカルボン酸以外の構造をしていると推定される。

4 終りに

以上のようにモンタンろうの炭化水素は、 C_{29} 、 C_{31} を中心とする特徴的な炭素数分布をもつことが明らかとなり、これは定性に利用できると考える。遊離脂肪酸画分は、変性を受けた場合、それを反映するものと思われるがさらに検討を加えてみたい。また、今回ふれることのできなかったエステル画分などについては、今後の課題としたい。

終りに、本実験に際し、Crude montan wax など3種のワックスを提供下さった関税中央分析所に対し感謝を表します。

文 献

- 1) B. Karabon, H. Szyputa : *Fette Seifen Anstrichm.* , **76** , 63(1974)
- 2) H. P. Kaufmann, B. Das : *Fette Seifen Anstrichm.* , **65** , 398(1963)
- 3) 浅野成子, 達家清明 : 本誌 , **15** , 27(1975)
- 4) A. H. Warth : "The Chemistry and Technology of Waxes" (1956)
- 5) 浅野成子, 達家清明, 門坂忠雄, 安部堯 : 本誌 , **14** , 111(1973)

Gas-Liquid Chromatography of Montan Wax and It's Derivatives

Shigeko ASANO

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

Received Sep . 13 , 1975