マイクロ・ワックスの組成分析

川 関 等 基・藤 田 稔

昭和石油株式会社中央技術研究所 (神奈川県愛甲郡愛川町)

Composition Analysis of Microcrystalline Wax

Toshimoto KAWASEKI and Minoru FUJITA

Central Research Laboratory, Showa Oil Co., Ltd. (Akikawa-machi, Aiko-gun, Kanagawa-ken)

A rapid method of composition analysis for microcrystalline (M.C.) wax using liquid adsorption chromatography and the urea adduction method was established. Physico-chemical properties, infrared absorption spectrum, differential thermal analysis of each component in M.C. waxes were measured.

The following conclusions were obtained from the experimental results.

(1) *n*-Paraffins, *iso*-paraffins, aromatics and resins in M.C. waxes were separated and then determined quantitatively by the combined analysis using liquid adsorption chromatography and urea adduction. The repeatability of this analytical method was quite good.

(2) Distribution of *n*-paraffins, *iso*-paraffins, aromatics and resins during the production of M.C. wax could make clear by analyzing the composition of crude wax, M.C. wax products and wax by-products. It was suggested that this analytical method is very useful in the production research of commercial M.C. wax.

(3) Infrared absorption spectrum of each component in M.C. waxes showed that *n*-paraffins had an intense methylene absorption band, while *iso*-paraffins had an intense methyl absorption band and aromatics showed a substituted benzene absorption band. The change in methylene rocking absorption spectrum of M.C. waxes at various temperatures was investigated and correlated to the melting point of M.C. waxes.

(4) Differential thermal analysis curves of each component in M.C. waxes showed special characteristics. The melting point of M.C. waxes could be inferred from the transition point of these curves.

1 緒 言

最近、マイクロ・クリスタル・ワックス [微結晶ロウ] (以下マイクロ・ワックスという) の需要はしだいに増大しており、また、その新しい用途も開発されつつある。マイクロ・ワックスの製造時あるいはその品質管理や品質評価を行なう上において、従来行なわれてきた一般性状試験 (色相、針入度、融点、引火点など) のほかに、少量の試料で、しかも迅速な組成分析法が要望されてきた。そこで著者らは、主として液体クロマトグラフィーと尿素付加による迅速な組成分析法を検討することとした。ワックス [ロウ] の組成に関するこれまでの研究のおもなものをあげると、1957 年 Rumberger ら¹⁾ は固体飽和炭化水素の構造と物理性状の関係を検討し、1958 年 Ridenour ら²⁾ は分子蒸留、熱拡散によってマイクロ・ワックスを分別して、組成と性能の関係を調べ、1965 年 Wiel³⁾ はモレキュラーシーブとガスクロマトグラフ

ィーによってパラフィン・ワックスを分析し Triems ら^{4), 5)} は非常に大量の溶剤を用いてパラフィン・ワックスをクロマト分析し、Lange ら⁶⁾ はワックスの示差熱分析を行ない、Ludwig^{7), 8)} はガスクロマトグラフィーおよび赤外線吸収スペクトル法でマイクロ・ワックスを分析している。このように、パラフィン・ワックスあるいはマイクロ・ワックスの分離や特性についての研究は個々にかなり行なわれているが、少量試料による迅速組成分析法についての研究は見あたらない。

そこで著者らは、主として液体クロマトグラフィーと尿素付加による少量試料で迅速な組成分析法を確立するために詳細な検討を行ない標準法を考案した。著者らの考案にかかる迅速組成分析法によって、市販マイクロ・ワックスの組成を分析し、ついで、マイクロ・ワックスの試製時における各成分の移動状態を明らかにすることができた。つぎに本法によって分離したマイクロ・ワックス中の各成分の物理化学的性状、赤外線吸収スペクトル

ル分析および示差熱分析を行なって、これらの相互間の関係を追究し、総合的にマイクロ・ワックスの特性を検討したので以下に報告する。

2 実験および結果

2.1 液体クロマトグラフィーおよび尿素付加による組成分析法

液体クロマトグラフィーの方法は著者らの潤滑油分析の既報の方法⁹⁾に改良を加えて行なった。すなわち内径 1.5 cm、長さ 120 cm の外とう付き吸着管に吸着剤としてトーカイシリカゲル I（東海化学工業所製、30~200 mesh、表面積 810 m²/g、細孔容積 0.46 ml/g、細孔直径 23 Å、使用前 200°C×4 hr 乾燥活性化）を 125 g 充てんし、70~75°C の温水を循環しつつイソオクタン（関東化学製特級）100 ml で湿潤した。試料ワックス 5 g を、イソオクタン 40 ml に加温溶解して、吸着剤中に注入した。ゲル/ワックス 比は 25 : 1 である。吸着後、イソオクタン 60 ml によって飽和炭化水素成分（*n*-パラフィン、*iso*-パラフィン、ナフテン）を溶出し、つぎにベンゼン（関東化学製特級）100 ml を加えて芳香族炭化水素成分を溶出し、最後に 60°C に下げて、メチルアルコール（関東化学製特級）130 ml を加えて樹脂分を溶出した。溶出液を試験管でそれぞれ 20 ml ずつ捕集し、脱溶剤したのち、油量、屈折率を測定し、回収率、各成分量を求めてクロマトグラムを画いた。なお、必要に応じて、各成分の融点、元素分析、赤外線吸収スペクトルを測定した。液体クロマトグラフィーに要する分析時間は 4 hr である。分析の繰返性（同一人が同一試料について同一操作を行なって得られた分析値の繰返性）は良好であった。つぎに、尿素付加の方法としては前述の液体クロマトグラフ法で試料ワックス中の飽和成分を予め分離し、得られた飽和成分 10 g を採取し、ベンゼン 20 ml およびメチルエチルケトン（関東化学製特級）25 ml の混合溶剤に 70~75°C で完全に溶解した。つぎに、モーターでかくはんしつつ、尿素（関東化学製特級）30 g および活性化剤として蒸留水 1 ml を加え、上記の温度で 1 hr かくはんした。反応の途中で加温ベンゼン 50 ml を加えた。反応終了後、加温ベンゼンを 50 ml 加えて加温口過して、尿素付加物とロ液とを分けた。尿素付加物をさらに加温ベンゼン 100 ml で洗った。ロ液は尿素非付加物（主として、*iso*-パラフィン）であって、脱溶剤して油量を測定した。尿素付加物は 500 ml の加温蒸留水中に投入して分解した。*n*-パラフィン・ワックスは水上に浮くので、取り出してさらに熱水で洗った。脱水乾燥して *n*-パラフィン量を測定した。分析時間は 2 hr であり、分析の繰返性は良好であった。

以上の組成分析法のフローシートを Fig.-1 に示す。液体クロマトグラフィーと尿素付加の分析の繰返性を

Fig.-1 Composition analysis of M.C. wax.

Table-1 Repeatability of composition analysis of M.C. wax.

Liquid chromatography of M.C. wax C			
	1 st	2 nd	Mean
Sample (g)	5.049	5.092	—
Recovery (wt%)	96.0	96.2	—
Saturated hydrocarbons (wt%)	79.3	78.6	79.0
Aromatic hydrocarbons (wt%)	20.3	21.0	20.6
Resins (wt%)	0.4	0.4	0.4

Urea adduction of M.C. wax B			
	1 st	2 nd	Mean
Sample (g)	10.409	10.603	—
Recovery (wt%)	98.0	97.5	—
<i>n</i> -Paraffins (wt%)	54.0	52.3	53.2
<i>iso</i> -Paraffins (wt%)	46.0	47.7	46.8

Table-2 Physical properties and composition analysis of M.C. wax A.

Physical properties	mp (°C) A.S.T.M.D 127	80.4
	mp (°C) Glass capillary	80.5
	Penetration (25°C) A.S.T.M.D 1321	20
	fp (°C)	260
	Color (union)	1½(—)
	Odor	non
	Refractive index (n_D^{80})	1.4484
	MW (Ebullioscopic)	765
Elemental analysis	C (%)	85.4
	H (%)	13.8
	S (%)	0.0
Chromatography	Saturated hydrocarbons (wt%)	94.5
	Aromatic hydrocarbons (wt%)	5.4
	Resins (wt%)	0.1
Urea adduction	<i>n</i> -Paraffins (wt%)	24.7
	Refractive index (n_D^{80})	1.4450
	mp (°C)	90.0
	<i>iso</i> -Paraffins (wt%)	69.8
	Refractive index (n_D^{80})	1.4506
	mp (°C)	64.5
	Aromatic hydrocarbons (wt%)	5.4
	Refractive index (n_D^{80})	1.4665
	mp (°C)	73.0
Resins (wt%)		0.1

Fig.-2 Chromatographic analysis of M.C. wax A.

Table-1 に示す。マイクロ・ワックス A の一般性状および組成分析結果を Table-2, Fig.-2 に示す。なお, Table-2 および Table-3 に掲げた各種の測定法はそれ

Table-3 Physical properties and composition analysis of crude wax, wax product and wax by-product.

Properties and composition			Sample	Crude wax	Product (micro-crystalline wax B)	By-product
Physical properties	mp (°C)			52.5	73.0	44.5
	Penetration (25°C)			146	31	227
	fp (°C)			240	253	236
	Refractive index(n_D^{80})			1.4532	1.4421	1.4540
	MW			537	582	502
	Elemental analysis	C (%)	85.8	85.5	85.4	
H (%)		13.7	14.2	13.6		
S (%)		0.4	0.3	0.6		
Chromatography	Saturated hydrocarbons (wt%)		82.3	91.8	78.6	
	Aromatic hydrocarbons (wt%)		17.5	8.0	21.0	
	Resins (wt%)		0.2	0.2	0.4	
Urea adduction	<i>n</i> -Paraffins (wt%)		26.2	53.2	18.9	
	Refractive index(n_D^{80})		1.4347	1.4348	1.4350	
	mp (°C)		71.5	77.0	60.5	
	<i>iso</i> -Paraffins (wt%)		56.1	38.6	59.7	
	Refractive index(n_D^{80})		1.4503	1.4485	1.4501	
	mp (°C)		34.0	57.0	33.0	
	Aromatic hydrocarbons (wt%)		17.5	8.0	21.0	
	Refractive index(n_D^{80})		1.4864	1.4771	1.4879	
	mp (°C)		33.0	59.0	25.5	
Resins (wt%)		0.2	0.2	0.4		

それつぎの方法によった。

融点 (°C): A.S.T.M.D 127 法によるべきであったが, 試料量を多く必要とするので, 本報では協和科学製銀砂浴式ブロック融点測定器 (ガラスキャピラリー使用) によった。両法の測定値はよく一致した。

針入度 (25°C): A.S.T.M.D 1321 法。

引火点 (°C): A.S.T.M.D 92 法。色相 (ユニオン): A.S.T.M.D 1500 法。

屈折率 (n_D^{80}): アタゴ製アッペ型屈折計による。

分子量: ベンゼンを用いる沸点上昇法¹⁰⁾ による。

元素分析: C, H は迅速炭水素分

析装置による。

S は高周波炉法 (Leco 法) による。

2.2 マイクロ・ワックス試製時における各成分の移動状態

はじめ, マイクロ・ワックス原料よりマイクロ・ワックス製品を溶剤加温過法によって試製した (詳細な方法は省略する)。この場合におけるマイクロ・ワックス各成分の移動状態を, 2.1 で述べた組成分析法で追究した。その結果を Table-3, Fig.-3 および Fig.-4 に示す。

2.3 マイクロ・ワックスの赤外線吸収スペクトル分析

マイクロ・ワックス A, B およびその各成分の赤外線吸収スペクトルを, Perkin Elmer 21 型装置で, スペーサーの厚さ 0.025 mm, ワックスの固体状態で測定した。その結果を Fig.-5, 6 に示す。つぎにマイクロ・ワックス A, B について, 日立製縦形加熱セルを用いて, 温度を 50°C より 90°C へ昇温しながら, 赤外線吸収スペクトルを測定し, 13.7 μ および 13.9 μ のメチレンロッキング吸収の変化を追究した。その結果を Fig.-7, 8 に示したが, マイクロ・ワックス A においては, 13.7 μ の吸収の消失する点は 84°C, 13.9 μ の吸収強度が一定になる点は 87°C であった。マイクロ・ワックス B においては, これらの温度はそれぞれ 72°C および 83°C であった。

2.4 マイクロ・ワックスの示差熱分析

市販 120, 130°F パラフィン・ワックス, マイクロ・ワックス A, B およびその各成分の示差熱分析を行なった。測定装置は, 理学電機製示差熱分析装置で, 測定条件は, 標準試料として γ -Al₂O₃ を用い, 熱電対はクロ

Fig-3 Chromatographic analysis of M.C. wax B.

Fig-4 Distribution of compositions in M.C. wax production.

Fig-5 Infrared spectrum of M.C. wax A.

メル-アルメル, 加熱速度 2.5°C/min, 温度範囲 30~90°C, 試料保持材料ニッケル, 感度 100 mV, 測定時間 1~1.5 hr/試料, 試料採取量 0.3~0.5 g で行なった。反応は吸熱反応であった。測定結果を Fig-9 に示す。つぎに示差熱曲線より融点を矢印の点で求め、実測融点との比較値を Table-4 に示した。

3 考 察

3.1 液体クロマトグラフィーと尿素付加による組成分析結果について

異なる原料よりつくられたマイクロ・ワックス A と B とを比

Table-4 Melting point of wax measured by glass capillary and differential thermal analysis.

Sample	mp (°C)	Glass capillary	Differential thermal analysis
n-paraffins	120°F paraffin	52.0	56.5
	130°F paraffin	55.0	57.5
	M.C. wax A	90.0	90.5
	M.C. wax B	77.0	77.0
iso-paraffins	M.C. wax A	64.5	67.5
	M.C. wax B	57.0	57.5
Aromatic hydrocarbons	M.C. wax A	73.0	73.0
	M.C. wax B	59.0	59.0
M.C. wax	A	80.5	80.5
	B	73.0	72.0

較してみると, Table-2, 3 の組成分析結果から明らかなように, マイクロ・ワックス A は B よりも飽和炭化水素成分が多く, 芳香族成分および樹脂成分が少なく, 精製度が高いものと考えられる。また A の方が B よりも n-パラフィンが少なく, iso-パラフィンが多いことがわかる。分離した各成分の屈折率の大ききの順は一般に, 芳香族成分 > iso-パラフィン > n-パラフィンであり, 融点の高きの順は, n-パラフィン > iso-パラフィン = 芳香族成分であった。

本法によって, 少量試料で, しかも迅速にマイクロ・ワックスの組成を知ることができ, マイクロ・ワックスの品質特性のは握や品質検定, 品質評価を行なう上においてきわめて有用な方法であると考えられる。

3.2 マイクロ・ワックス試製時における各成分の移動状態について

Fig.-6 Infrared spectrum of M.C. wax B.

Fig.-7 Change in infrared absorption spectrum of methylene rocking at various temperature (M.C. wax A).

Fig.-8 Change in infrared absorption spectrum of methylene rocking at various temperature (M.C. wax B).

Table-3 より明らかなように、融点 52.5°C のワックス原料より融点 73.0°C のワックス製品（マイクロ・ワックス B）が 23 wt% の収率で得られ、副産物の融点は 44.5°C で、収率は 77 wt% であった。液体クロマトグラフィーおよび尿素付加によって分析した各成分の移動の物質収支はよく一致した。このように、マイクロ・

Fig.-9 Differential thermal analysis curves of M.C. waxes.

ワックスの製造研究において、その成分の分布状態を迅速に知ることは不可欠のことであり、本法に示したこのような組成分析法は有用なものである。

3.3 マイクロ・ワックスの赤外線吸収スペクトル分析について

マイクロ・ワックス A, B とも、Fig.-5, 6 から明らかなように、尿素付加で分離した *n*-パラフィン、その特性吸収である結晶性メチレン基の 13.7μ および 13.9μ の吸収

が強く、側鎖パラフィンを示す 7.25μ のメチル基の吸収は弱い。一方、尿素不付加物である *iso*-パラフィン成分は逆にメチレン基の吸収は弱く、メチル基の吸収が強い。芳香族成分はその特性吸収である 6.2μ , 12.25μ の吸収が強い。これらの結果は、本法による分離分析が良好に行なわれていることを示す一つの裏づけとなる。

つぎに、マイクロ・ワックスの昇温赤外線吸収スペクトル分析の結果について考察すると、赤外線吸収の立場からみると、 13.9μ の吸収強度が一定になる点が分子構造的融点と考えられる。しかし、この点で求めた値は、Fig.-7, 8 より明らかなように、実測融点よりかなり高い値が得られた。この原因についてはまだ充分に明らかでなく、現在検討中である。つぎに 13.7μ の吸収の消失する点を融点と考えてみると、実測融点に近い値が得られることがわかった。昇温赤外線吸収スペクトルを測定することにより、ワックスの特性吸収の変化と融点との間にはなんらかの関連性があるものと考察された。

3.4 マイクロ・ワックスの示差熱分析結果について

Fig.-9 から明らかなように、マイクロ・ワックス中の各成分はそれぞれ特徴のある示差熱曲線を示した。市販 120 および 130°F パラフィン¹⁾は代表的な n -パラフィン・ワックスであるが、その示差熱曲線において三つの特徴あるピークを示した。その形状は、 120°F パラフィン、 130°F パラフィンマイクロ・ワックス A, B の中の n -パラフィンいずれも類似している。 n -パラフィンは加熱により、3回の相転移を行なうものと考察される。

一方、マイクロ・ワックス B は前述の組成分析結果から、53 wt% の n -パラフィンを含み、 n -パラフィン性が強い。このために、マイクロ・ワックス B 自体の示差熱曲線において、 n -パラフィン単独の曲線にかなり相似した形状を示している。一方、マイクロ・ワックス A は n -パラフィンは少なく、 iso -パラフィン 70 wt% を含み、 iso -パラフィン性が強い。そのために、マイクロ・ワックス A 自体の示差熱曲線は n -パラフィンのそれとはまったく異なった特性曲線を示した。このことから、マイクロ・ワックス自体の示差熱分析を行なうことにより、ある程度、そのワックスの n -パラフィン性、 iso -パラフィン性を定性的に判定できるのではないかと考えられる。つぎに、 iso -パラフィンの示差熱曲線は、なだらかな形で二つの波形から成っている。昇温時における吸熱反応が n -パラフィンほど激しくないためと考

えられる。芳香族成分の示差熱曲線は、山形で一つのピークしかない。このように、マイクロ・ワックス中の各成分はそれぞれ独特な特性曲線を示す。分子構造と相転移特性との間の関係については、さらに詳細な検討が必要であろうと考えられる。

つぎに、Table-4 には、実測融点とワックスの示差熱分析曲線から求めた融点とを比較して示したが、この場合、示差熱分析曲線からの融点の読みは、 n -パラフィンについては最後のピークの点で、その他の成分についてはすべての相転移が終わって、標準物質との昇温温度差がなくなる点 (ΔT が一定になった点) で読みとった。このような測定条件下では、両法による融点の測定値は比較的良好に一致することがわかった。さらに詳細な検討を加えることにより、ワックスの融点を示差熱分析曲線から精度よく求めることが可能であると考察された。

最後に、本研究に対し、終始懇切なる御指導をたまわった若菜章研究所長、島津彰夫副主任研究員に厚く感謝の意を表します。また、実験に御協力いただいた小野山益弘、津田亮両所員に感謝します。

本研究は昭和 41 年 3 月 31 日、日本化学会第 19 年会において講演発表した。

(昭和 41 年 10 月 12 日受理)

文 献

- 1) G.G. Rumberger, R.W. Dannenbrink, A.S.T.M. Special Technical Publication, No. 224, 275 (1957)
- 2) W.P. Ridenour, I.J. Spilners, P.R. Templin, *Tappi.*, **41** (6), 257 (1958)
- 3) A. Wiel, *Erdöl Kohle*, **18** (8), 632 (1965)
- 4) K. Triems, G. Heinze, *Erdöl Kohle*, **18** (9), 695 (1965)
- 5) K. Triems, G. Heinze, *Erdöl Kohle*, **18** (11), 870 (1965)
- 6) J. Lange, H. Jochinke, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **67** (2), 89 (1965)
- 7) F.J. Ludwig, *Anal. Chem.*, **37** (13), 1732 (1965)
- 8) F.J. Ludwig, *Anal. Chem.*, **37** (13), 1737 (1965)
- 9) 藤田, 石油学会誌, **7** (12), 863 (1964)
- 10) 室賀, 昭石技報, **4**, 185 (1960)