

ノート

低分子量液状ポリブテンの分析上の問題点

有 銘 政 昭 , 川 端 省 三 , 杉 本 成 子 *

Some analytical problems of low molecular
weight liquid polybutenes

Masaaki ARIME, shozo KAWABATA and Shigeko SUGIMOTO *

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

In spite of the importance of liquid polybutenes is increasing in the petroleum industry, it seems to be lacked the information on the analytical aspects in the literatures.

So, some characteristics of liquid polybutenes such as the relationship between distillates under reduced pressure distillation and its number of monomer unit, infrared spectra of liquid polybutenes which was commercially available and chromatographic behaviors of polybutene, especially in the case of coexisting with petroleum lubricating base oils were investigated.

Polybutenes distilled under reduced pressure distillation below 300 (after conversion to 1,013 milibars) was mainly composed of mixture of trimer, tetramer and pentamer of butene. This fact suggested enough to permit simple evaluation by gas chromatography for the classification of liquid polybutenes under the Harmonized System tariff schedule.

As a rule, the chromatographic detections of liquid polybutenes added to lubricating base oils were difficult, but subtracted infrared spectrometry using base oil as the reference has enabled detection of liquid polybutene in the mixture.

- Received June 20, 1985 -

1 緒 言

ポリブテンはイソブチレンを主体に重合した炭化水素系ポリマーで、一種のポリアルキレン（ポリオ

レフィン）であり、各種化学工業用原料として使用されている¹⁾。とりわけ、比較的低分子量の液状ポリブテンの潤滑油分野での用途は、無灰清浄分散剤原料及び鉱油系基油との混合基油として²⁾サイクル

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

エンジンオイルに使用されるのが大半であり、また、輸入される 2 サイクルエンジンオイルのなかにも低分子量のポリブテンを添加した製品が増えてきている。

一方、関税率表において、低分子量液状ポリブテンが税番 27.10 号のアルキレン製品か、税番 39.02 号のポリアルキレンかの分類は、現在、わが国では平均単量体数が 5 以上かどうかで決定しているが、HS (国際統一商品分類, Harmonized System) 実施後、ポリブテン等のポリオレフィン類の分類は同品目表第 39 類、注 3(a)において「減圧蒸留法により蒸留した場合において、1,013 ミリバールに換算したときの温度 300 度における留出分が全容量の 60%に満たない液状のポリオレフィン」の記述があり、現行及び HS において分類基準の変更が生じる。このため、減圧蒸留試験は近い将来税関において必要不可欠な試験法となるが、減圧蒸留試験装置が税関に設置されていないこと、過去において液状ポリブテンの減圧蒸留試験を検討した実績があまりないことから今後の税関分析の参考に資するため、国内数社で製造されている数種類の低分子量ポリブテンを入手し、現行及び HS 実施後の関税分類上の比較と鉱油系基油に添加される液状ポリブテンについて、基礎的な実験を検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試料

今回使用した標準ポリブテン及び鉱油系基油を次に示す。

出光ポリブテン	OR (平均分子量 350) R ⁺
日石	LV5 (" 280) "
"	LV25 (" 390) "
"	LV50 (" 430) "
日本樹脂ポリビス	OSH (" 370) H ⁺⁺
"	O6SH (" 430) "
VSTANEX	LMMH (" 11,700 ~ 10,000) "
鉱油系基油	
ニュートラル	
ブライトストック	

⁺: 末端二重結合未水素添加のもの

⁺⁺: 末端二重結合水素添加のもの

以上、製造会社のカタログによる。

2.2 装置及び測定条件

減圧蒸留試験

装置: 石油製品減圧蒸留試験器

ASTM D1160 記載のもの

赤外吸収スペクトル

装置: 日立 295 型赤外分光光度計

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

装置: 日本分析工業 LC-08 型

カラム: JAICEL1H

溶離液: クロロホルム

ガスクロマトグラフィー

装置: 島津 GC-7AG

カラム: OV101 5% uniport HP DMCS

80 ~ 100 mesh 3mm × 200cm

温度: 70 ~ 340 , 6 /min . 昇温

3 結果及び考察

3.1 減圧蒸留試験

各種液状ポリブテンの減圧蒸留曲線を Fig.1 に示す。温度は 1,013 ミリバール換算温度である。Fig.1 から税番 27 類と 39 類の HS 分類基準である 300 における留出分を求めると、LV5 が 80% , OSH が 52% , LV10 が 34% , OR が 30% , LV25 が 20% である。LV5 及び LV10 では 100% 留出するが、OSH , OR , LV25 については約 90% 留出程度で分解が生じ蒸留を中止した。次に平均分子量と留出温度及び留出量との関係をみた場合、平均分子量の大きい液状ポリブテンが同一留出量における留出温度が高いとは限らないことが判明した。このことは各液状ポリブテンの分子量分布や製造過程による組成割合の違いによるものと考えられ、単に平均分子量から 300 留出量を推定することは困難である。

また、特に低分子量である LV5 の液状ポリブテンについて、300 以下で留出する留出分と残留分をガスクロマトグラフィーで分離し、組成について検討した結果を Fig. 2 のガスクロマトグラムに示す。各ピーク群の頂上に記載した数字は質量スペクトルから求めた分子量に対応するイソブチレンの単

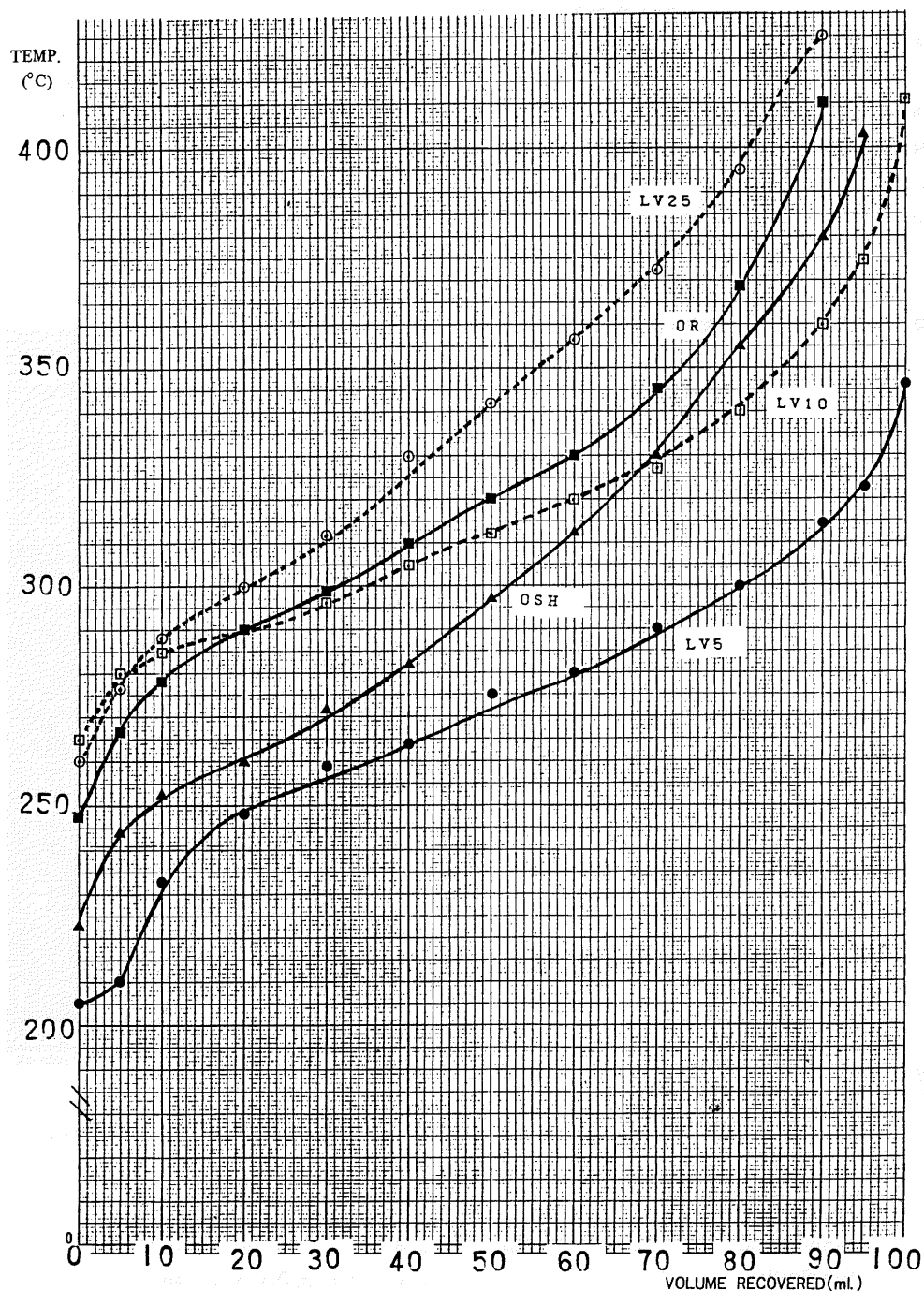


Fig.1 Distillation curves of Polybutenes
 Reduced-pressure distillation by ASTM
 D1160 was applied and the number on
 the Vertical axis indicated corrected tem-
 perature after conversion to the 1,013
 millibars

量体数で、LV5 については平均単量体数は約 5 程度と推定される。また、留出分と残留分のガスクロマトグラムを比較すると、留出分のクロマトグラムでは単量体 3, 4 及び 5 のものが主体で、残留分では単量体数が 5 の 1 部と 6 以上のものが主体である。

したがって、減圧蒸留試験結果とガスクロマトグラムパターンには、ほぼ相関性が見られる。これらのことから減圧蒸留試験による 300 留出量をガスクロマトグラフィーで推定できると考えられ、減圧蒸留装置が設置されていない税関においても、ある程

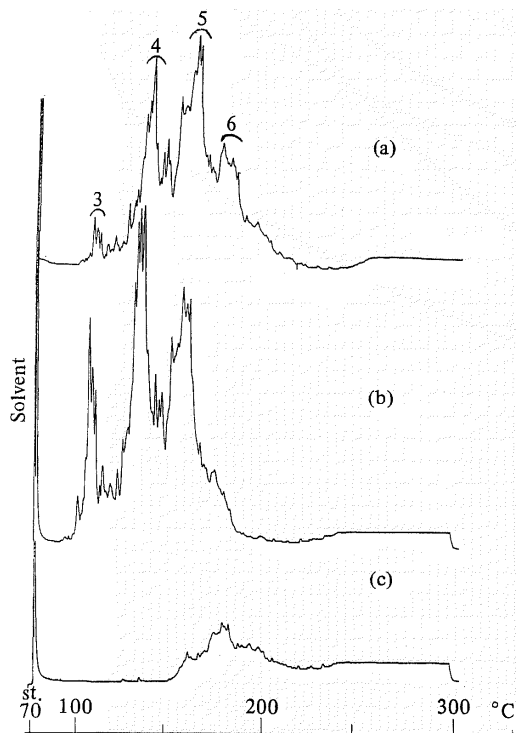


Fig.2 Gas chromatograms of Polybutene
(a) : Nisseki polybutene LV-5
(b) : Distillates under 300 (corrected temperature) by reduced-pressure distillation
(c) : Distillation residue
Each number on the chromatogram (a) indicates number of monomeric unit calculated from mass spectra.
Instead of Rt, column temperature was presented as abscissa.

度までは対処し得るものと思われる。

3. 2 市販液状ポリブテンの赤外吸収スペクトルと分離性

3. 2. 1 赤外吸収スペクトル

主な液状ポリブテン及び高分子量ポリブテンの赤外吸収スペクトルを Fig.3 に示す。

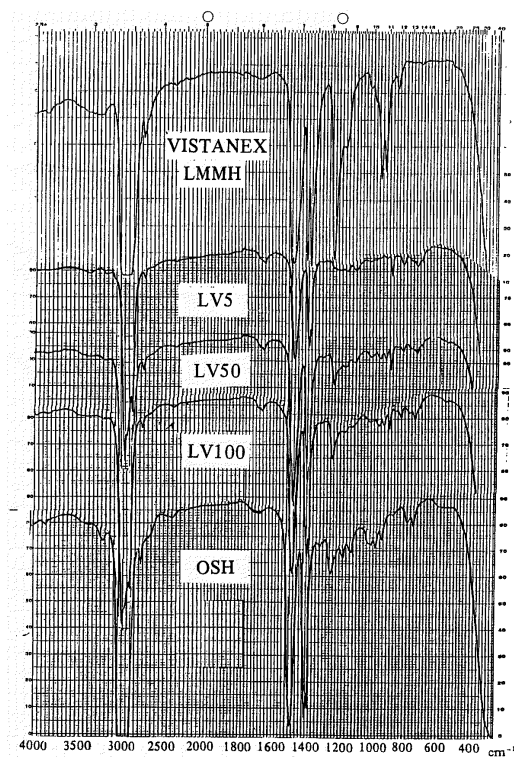


Fig.3 Infrared spectra of polybutenes

従来から粘度指数向上剤として知られている高分子量ポリブテンの赤外吸収スペクトルでは 1370cm^{-1} 付近の CH 変角振動, 1230cm^{-1} 付近の C - C 骨格振動など、いわゆる、典型的なポリイソブチレンの特性吸収帯がみられるのに対して、比較的低分子量の液状ポリブテン LV5 では、 1230cm^{-1} 付近の吸収はほとんど観察されないが、LV50, LV100 と平均分子量の増加に伴い 1230cm^{-1} 付近の吸収が強

く現れてくる。末端二重結合を水素添加していない R 型の液状ポリブテンでは $820\text{cm}^{-1} \sim 890\text{cm}^{-1}$ 付近の末端ビニル基の CH 面外変角振動が特徴的で、末端を水素添加したと称する H 型の液状ポリブテンではこれらの吸収は観察されない。

3.2.2 ゲルパーメーションクロマトグラフィー

分離カラムに JAIGEL 1H (分離分子量範囲 100 ~ 1000) を用いて、液状ポリブテン及び鉱油系基油を分離したゲルパーメーションクロマトグラムを Fig.4 に示す。

これらの分離図から、液状ポリブテンのピークは溶出容量が 120 ~ 180ml の間に幅広く分布し、鉱油系基油と分離パターンが類似し、ピークが全体的に重なり合うため、仮に鉱油系基油にこの程度の低分子量ポリブテンが混在している場合には、ゲルパーメーションクロマトグラフィーによる分離は困難である。

3.2.3 ガスクロマトグラフィー

低分子量液状ポリブテン LV5, LV10, LV25, LV50 のガスクロマトグラムを Fig.5 に示す。クロマトグラムを全体的に観察すると、非常に特徴的なピークパターンを示し、構成単量体数 (GC-MS による分子イオンピークからイソブチレンの単量体数を確認した。) ごとにブロックを形成する小ピーク群の集合として出現する。また、各ブロック上の小ピーク群は質量スペクトルから各単量体数の分子量に相当する分子イオンが見られることから異性体によるピークと認められた。

また、各単量体数のブロックの間に存在するピーク群のマススペクトルでは、ブテンのみによる重合物より質量数で 14 あるいは 28 多いか少ないかの分子イオンピークが確認される。このことから、ポリブテンが単にブテンのみの重合物だけではなく、ブテン以外のアルキレン (例えばエテンまたはプロペン等) との共重合物も一部において共存するものと考えられる。

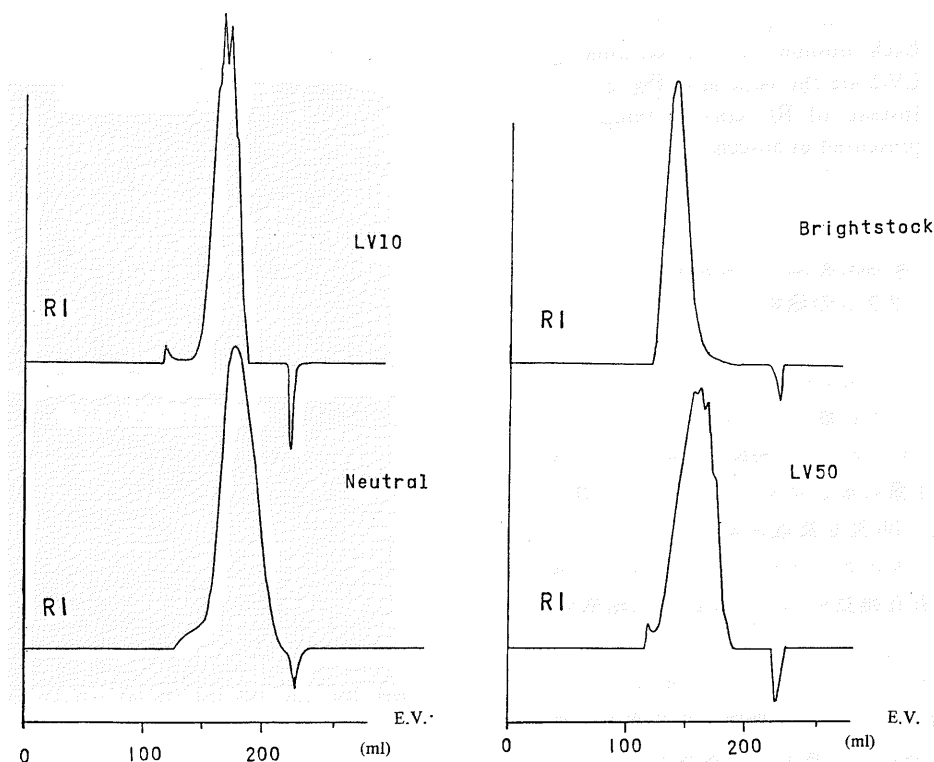


Fig.4 Gel permeation chromatograms of Polybutenes and Base oils

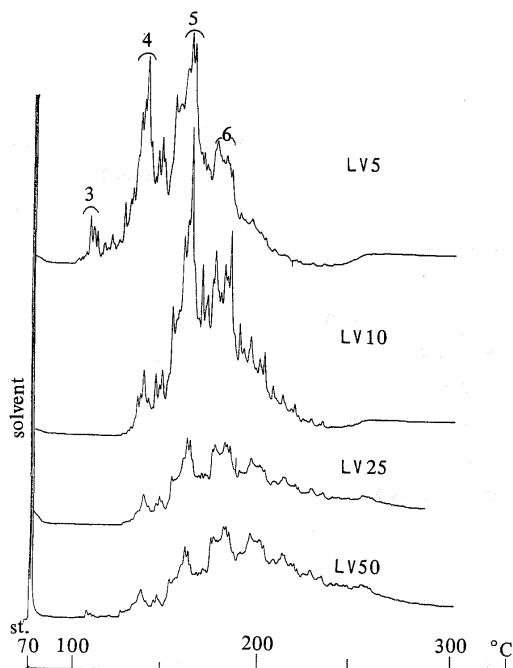


Fig.5 Gas chromatograms of polybutenes
Each number on the chromatogram of LV-5 are the same as in Fig.2
Instead of Rt, column temperature was presented as abscissa .

3.3 鉱油系基油中に添加されている液状ポリブテンの確認

3.3.1 ガスクロマトグラフィー

前述したように液状ポリブテンのガスクロマトグラムのピークパターンが特徴的であることに着目し、特に低分子量の液状ポリブテン LV5 を用いて、5%、10%、30%を鉱油系基油（ニュートラル系）に添加し、ガスクロマトグラフィーによる液状ポリブテンの存在確認について検討した結果を Fig.6 に示す。

Fig.6 のクロマトグラムから液状ポリブテンが 30%含まれるものでは明瞭にその存在が確認されるが、10%以下の場合では基油のブロードなピー

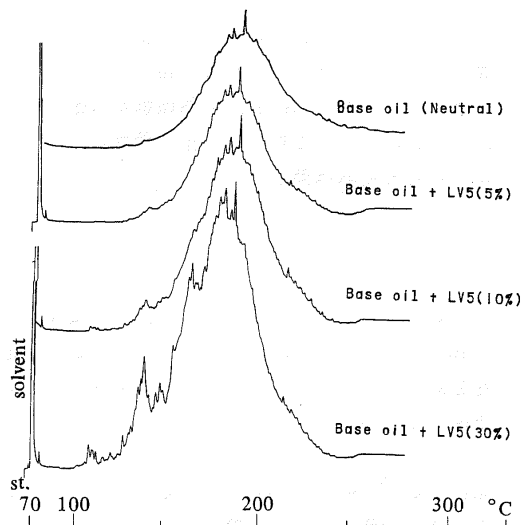


Fig.6 Gas chromatograms of lubricating base oil containing liquid polybutene
As the lubricating base oil, a neutral type of ordinary base oil was used .

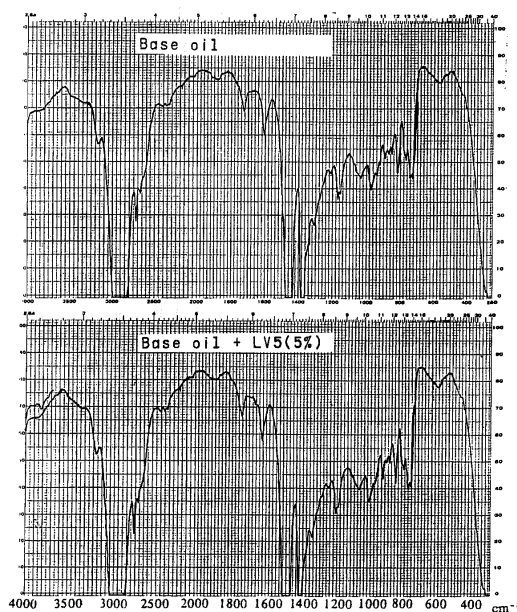


Fig.7 Infrared spectra of lubricating base oil containing liquid polybutene

クにかぶり確認は困難であった。

3.3.2 赤外吸収スペクトル法

鉱油系基油（ニュートラル系）の赤外吸収スペクトルとその基油に液状ポリブテン LV5 を 5% 添加したものの赤外吸収スペクトルを Fig.8 に示す。両スペクトルの比較から液状ポリブテンの存在確認は甚だ困難であるが、補償側に同じ基油を使用した

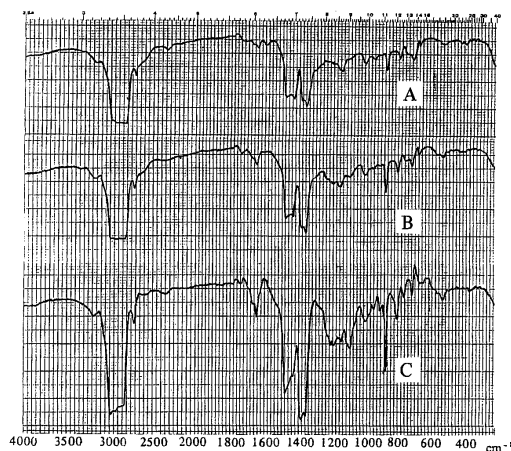


Fig.8 Subtracted infrared spectra of polybutene added to lubricating base oil

A: Polybutene(LV-5) 5%

B: Polybutene(LV-S) 10%

C: Polybutene(LV-5) 30%

Neutral type base oil was used as a representative lubricating Base oil.

場合の赤外吸収スペクトルでは、Fig.8 に示すように液状ポリブテンの存在は明確であり、更に 10%、30% と液状ポリブテンの量を増やした場合、 890cm^{-1} 付近の吸収強度が定量的に増大してくることが分かった。このことは、低分子量の液状ポリブテンについても、すでに大野ら²⁾により報告された「赤外吸収スペクトル法による粘度指数向上用配合潤滑油中のポリブデンの定量法」を応用することにより低分子量液状ポリブテンの定量が可能であることを示唆している。

4 要 約

石油化学工業においてポリブテン重要性は増大してきているにもかかわらず、分析分野での文献等の情報は不足している。ここでは、試料に市販の液状ポリブテンを用い、減圧蒸留試験法による留出分と重合度との関係、赤外吸収スペクトル及びクロマト的挙動について検討し、特に石油系潤滑油基油と共存する場合の液状ポリブテンの特性についても検討した。

液状ポリブテンの減圧蒸留法による 300 (1,013 ミリバールに換算した温度) 以下の留出分は GC-MS 法からブテンの 3 量体, 4 量体, 5 量体の混合物が主体であった。このことは、HS 関税率表における液状ポリブテンの分類においてガスクロマトグラフィーによる簡易評価が十分可能であることを示唆するものであった。

また、一般に、石油系潤滑油基油中に添加された液状ポリブテンはクロマト的手法による検出は困難であるが、補償側に基油を用いた赤外吸収差スペクトル法で、確認することが可能であった。

文 献

1) 出光石油技術, 20 巻, 5 号, 120, (1977)

2)

大野幸雄, 田中誠之: 分化, 14, 500 (1964)