

ノート

ポリブテンの分析

井上 昭 朗*

Analysis of Polybutene

Teruo INOUE*

*Tokyo Customs Import Division,

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo 108, Japan

Identification of liquid polybutenes or solid form by several methods was investigated.

The following method is considered simple and convenient for the judgement.

- (1) A sample is filled in a transparent flat-bottomed test tube (having an inside diameter of 30 mm and a height of 120 mm), up to its 55 mm height. Temperature is maintained at 20 .
- (2) As soon as the test tube is placed horizontally, times is measured until the sample flows and reaches as far as 10 mm ahead. It may take about 7 hours in standard cases.

Samples having a molecular weight of not more than 60,000 show fluidity.

- Received Sep. 9, 1982 -

1 緒 言

関税率表第 39.02 - 1 - (3)号 統計細分 1 3 5 に分類されるポリブテンのもの(液状又はペースト状のもの)は、暫定税率(1 - 2)で 8%の関税がかかる。一方、塊、粉、粒、ブレーク、その他これらに類する形状のポリブテンは税番 39.02 - (2) - 8 号、統計細分 289 に分類され、暫定税率(1 - 2)で 7.3%の関税となり、関税率に差がある。

「液状とは一般的に一定の形をもたず流動性がありほぼ一定の体積をもつものをいう」と一般的に定義されている³⁾。液状であると判定する方法は調査したが少なかった。日本工業規格(以下 J I S と略す) K 2269 原油及び石油製品の流動点並びに石油製品曇り点試験方法に内径 $31.5 \pm 0.5\text{mm}$ 外径 $34 \sim 35\text{mm}$ 、高さ $120 \sim 125\text{mm}$ の平底硬質試験管に試料を

51 ~ 57mm の高さまでとり、試験管に傾けて 5 秒間動かなければ……という規定がある。この J I S の規定は、5 秒間流動性を示さなければ固体と考えるというものである。5 秒間という時間は温度が変化しない間と考えると常温で流動性を示すか否かの問題と直接関係はないと考えられる。

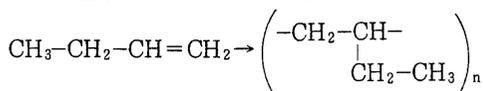
消防法別表備考 1 「石油類の常温で液状となるもの」の取扱についての規格がある。この規格は、平底円筒型透明試験管(内径 30mm、高さ 120mm)に試料を 55mm の高さまで満たし、20 でその試験管を水平に倒す。液面先端が 30mm の所に達する時間が 90 秒以内のものを液体としている。90 秒の時間は問題があるが、この規定は参考になるものと考えられる。

ポリブテンは次の三種類のものが工業的に製造され、輸入されている。^{1) 2)}

- (1) ポリブテン - 1

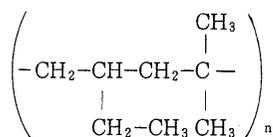
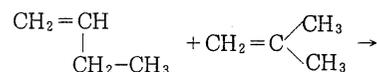
*東京税関輸入部 108 東京都港区港南 5 - 5 - 30

n - ブテン - 1 をフリーデル・クラフツ反応で重合させたもので、アイソタクチックな分子構造をもち、一種の高密度ポリエチレンと考えられる熱可塑性樹脂で融点 130 ~ 140 , 密度 0.92 , 分子量 6 ~ 16 万でケーブル絶縁体として用いられる。



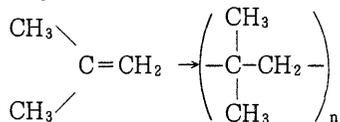
(2) ポリブテン

石油分解物 C₄ 留分のうち、ブタン、ブタジエン抽出後の B - B 留分は n - ブテン イソブチレンの混合物で、これを共重合して得られ、分子量 300 ~ 2500 の無色または淡黄色透明な非乾燥性の液体である。含浸油、潤滑油、接着剤、シーラント、チューインガムなどに用いられている。



(3) ポリイソブチレン

前記 B - B 留分より単離精製された高純度イソブチレンを原料とし、マイナス 80 ぐらいの超低温でフリーデル・クラフツ触媒を用いて製造される。ポリイソブチレンは液状重合体及びゴム状固体の二種類があり、優れた耐薬品性と水蒸気及びガス不透過性を有し、チューインガムベース、接着剤、各種乳剤、ペイント添加物、シーラント、絶縁体として用いられている。



ポリブテン及び液状のポリイソブチレンは、非常に粘度が高く、一見固体状とみられるものもあり、その判定の困難なものがある。ここでは、このような点について検討を行ったので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

(1) 日石ポリブテン

LV100 (平均分子量 570), HV35 (同 750)

HV100 (同 900), HV300 (同 1260)

(2) Aldrich Chemical Co. Inc. ポリイソブチレン

Low molecular weight (分子量 5万)

Medium molecular weight (同 10万)

Medium high molecular weight (同 15万)

High molecular weight (同 20万)

(3) Exxon Chemical International Ltd. ポリイソブチレン

Vistanex soft LM (分子量 7,000 ~ 9,700)

LMMS (同 8,700 ~ 10,000), LMMH (同 10,000 ~

11,700), MML80 (同 64,000 ~ 81,000) MML100

(同 81,000 ~ 99,000) MML120 (同 99,000 ~

117,000), MML140 (同 117,000 ~ 135,000)

2・2 装置

(1) 赤外分光光度計: 日本分光(株) A 3

(2) GPC: 日本分析工業(株) LC 07 (JAIGEL2H を使用)

(3) 回転粘度計: 東京計器(株) E 型

(4) 示差熱装置: 理学電機(株) TG-DTA 型

2・3 方法

赤外吸収スペクトルによる定性、加熱蒸発減量、分子量、粘度、流動性、熱分析について実験を行った。

(1) 加熱蒸発減量

JISC2320 に準拠して 62mm 径、32mm 高さの平底結晶皿に試料約 1g を精秤し、98 ± 1 で 5 時間乾燥して減量を求めた。

(2) 分子量

GPC による流出量及び粘度より分子量を測定した。

(3) 粘度

回転粘度計により 200 における粘度を測定した⁴⁾

(4) 流動性

流動性は、消防法別表備考 1 に定めてある方法を準拠して測定した。前記試験管に同様に試料を採取

し、重さ 5.46g の鋼球（パチンコの球）を試料の上面に置き、球が試料中を落下する時間も測定した。

(5) 熱分析

DTA-TG 曲線を記録しその変化について解析した。

3 結果

3・1 赤外吸収スペクトル

ポリブテンの赤外吸収スペクトルを Fig.1 に示す。いずれも枝別れ炭化水素に特徴的な吸収を示す。1380 cm^{-1} 付近及び1350 cm^{-1} 付近に C-H の変角振動が、

1200 cm^{-1} 付近には $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ の骨核振動、920 cm^{-1} 付近に CH_3 - の面内変角振動が認められる。⁵⁾

3・2 加熱蒸発減量

結果は、Table 1 に示す。文献⁶⁾と比較すると低分子量のものは大きな数値となっている。また、揮発した成分については合成の際に使用した重合触媒希釈剤であるヘキサンと考えられるが、この点は確認しなかった。分子量の大きいものについては蒸発減量はなかった。

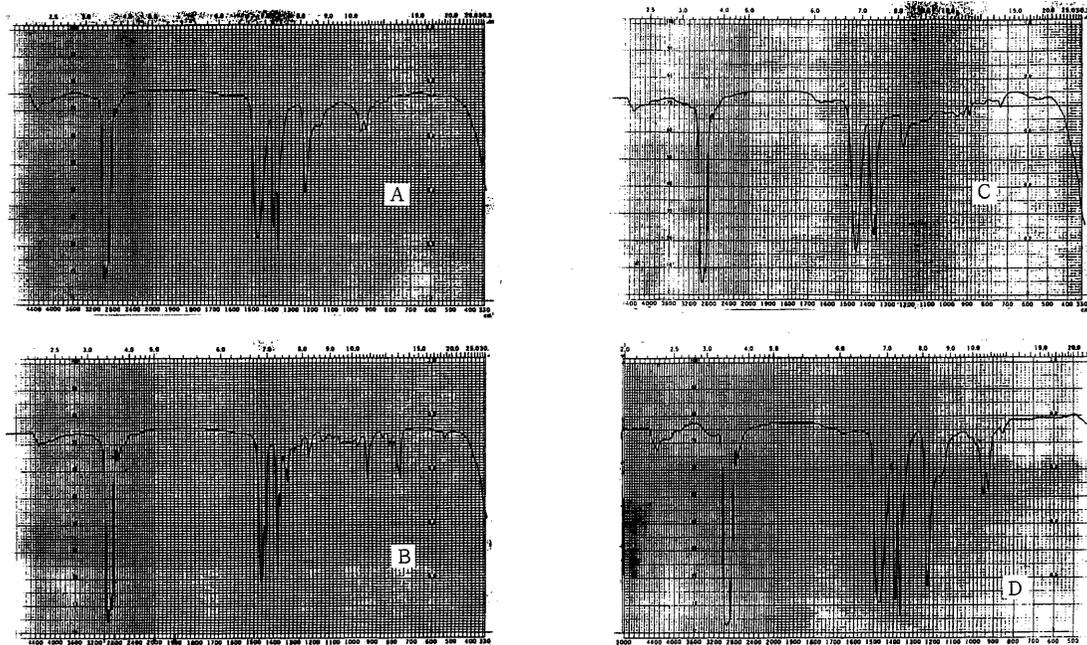


Fig.1 Infrared spectrum of polybutene

A : HV100 B : Polybutene - 1

C : LV100 D : LMMS

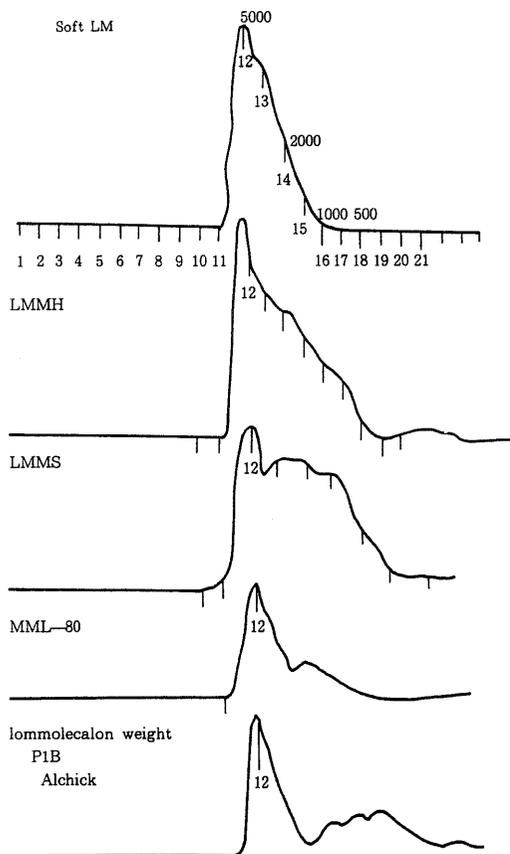
Table 1 Weight percent of evaporating matter

品名	LV - 100	HV - 35	SoftLM	HV - 100	LMMS	HV - 300	LMMH	MML - 80	MML - 100	MML - 120
蒸発減量	4.49	1.56	1.00	0.93	0.69	0.55	0.43	0	0	0
品名	MML - 140	Aldrich low M.W	Aldrich medium M.W	Aldrich high M.W	(単位：%)					
蒸発減量	0	0	0	0						

3・3 分子量

3・3・1 GPC

GPCによるポリイソブチレンの流出カーブはFig.



カラム：JAIGEL 20t (分離分子量範囲5000以下)
Solvent：クロロホルム
Detector：RI

Fig.2 GPC curve of polyisobutylene

カラム：JAIGEL 2H(分離分子量範囲5000以下)
Solvent：クロロホルム
Detector：RI

2のとおりで、分子量分布があり、低分子量側に広がりのあるカーブとなっている。肩の広がり分子量との関係は特に認められないが、MML 80, Aldrich low molecular weight のポリイソブチレンでは一つのピークにほぼ近いカーブを示しており、高分子のものは分子量分布の差が少ない。これは、JAIGEL 2Hは分離分子量範囲が5,000 以下のためと考えられる。

3・3・2 回転粘度計法

回転粘度計により求めた 200 の粘度 (CP) から粘度平均分子量を次式により算出した。⁷⁾

$$X = \left(\frac{Y}{228} \right)^{\frac{1}{3.021}}$$

ここで、X：(MV)(万) 粘度平均分子量

$$Y = \frac{200 \text{ °Cにおける粘度 (CP)}}{0.92} \quad (0.92 \text{ は密度})$$

結果は Table 2 に示す。求めた粘度平均分子量はカタログの分子量より少ない数値であるが、同試料を動粘度法より日石樹脂化学 (KK) で求めた数値を比較するとほとんど差がなく、妥当の数値と考えられ測定法の違いによるものと認められる。現在、液状が固体かの問題となっている試料の粘度平均分子量は6万以下と考えられる。

3・4 流動性

消防法別表備考 1 に定められた方法に準拠し、20 で流動した先端が 10, 20, 30mm に達した時間を測定したが LMMS では 20mm まで、LMMH は 10mm までの時間のみ測定した。結果は Fig.3 に示すようにゆるいカーブを画いて流動することがわかる。

鋼球落下テストでは Soft LM の場合、120 秒で底に達したが、他の LMMS, LMMH では同じ時間に 15mm 落下したのみであった。なお、試験を行った

Table 2 Molecular weight by viscosity

	粘度 Pa.s 200 °C	動粘度 cst (粘度より計算)	粘度平均分子量 Mr (by vis) 万	動粘度 * 200 °C (s.s.t)	* 粘度平均分子量 Mr (by vis)	* 粘度平均分子量 Mr (by η)
soft-LM	14.335	15581	4.05	12,200	37,300	38,000
LMMS	23.970	26054	4.8	35,000	52,900	52,000
LMMH	45.590	49554	5.9	65,200	65,000	61,000

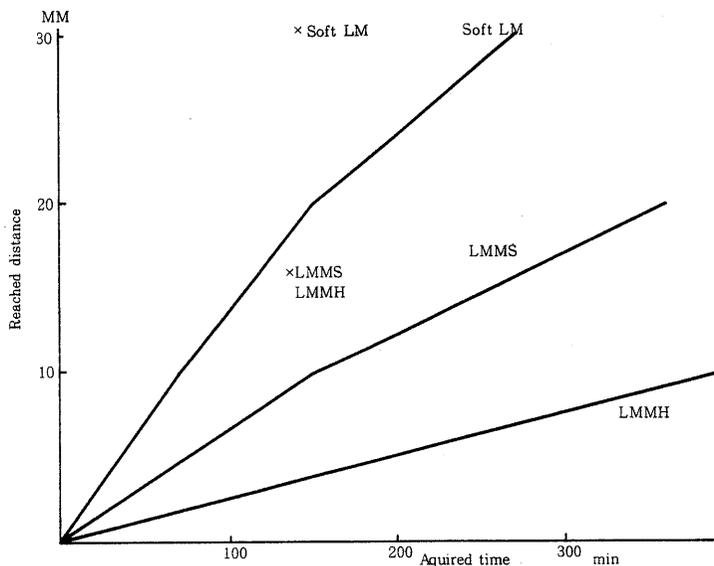


Fig.3 Liquidity test of polyisobutylene
x Steel ball dropping test

各試料は流動性を示した。

3・5 熱分析

3・5・1 DTA

結果は Fig.4 ~ Fig.6 に示す。Fig.4 は流動性を示すポリブテン及びポリイソブテンの DTA カーブである。162 から 168 でカーブの上昇が認められるが、その上昇はゆるやかである。これは試料が徐々に分解し燃え始めたことを示している。その後、270 ~ 300 で急激な吸熱が認められ、360 付近で再び発熱が認められる。低分子のポリブテンでは吸熱が 2 段にわたっているものも認められる。吸熱量はほぼ分子量に比例していると考えられるが、比較はできなかった。

Fig.5 は固体のポリイソブチレンの DTA カーブである。Fig.4 とほぼ同様なカーブを示すが、カーブの立ち上りは、190 ~ 196 とやや高くなっている。そのカーブは階段状を示しており、分解は急激に起こっており、2 段階の分解を示すものである。吸熱反応は Fig.4 とほぼ同様であるが、それに続く発熱カーブは Fig.4 に比較して弱い。吸熱量はほぼ分子量に対応して大きくなっている。Fig.5 に示すように融点を示す吸熱反応は認められず、この点 Fig.4

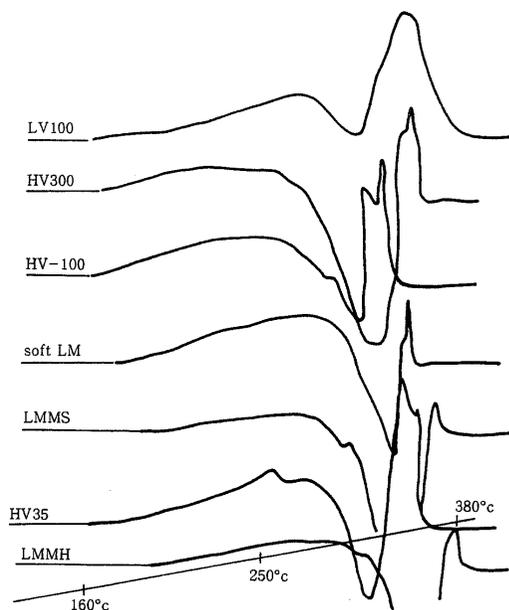


Fig.4 DTA curve of polybutene & polyisobutylene
DTA range : 25 μ v/heating temp rate 5 $^{\circ}$ C/min
chart speed : 2.5 mm/min, standard : - Al₂O₃
thermo couple : Pt - Rh

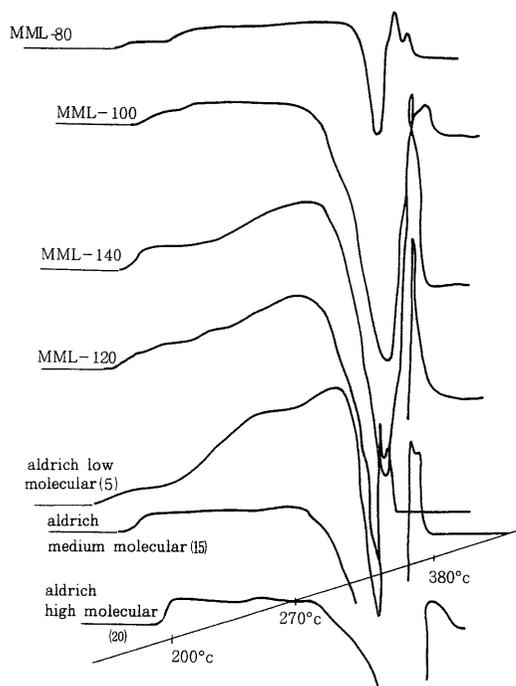


Fig.5 DTA Curve polyisobutylene
Conditions are same as Fig.4

との区別はできなかった。

Fig.6 はポリブテン - 1 の DTA カーブで、126 付近に融点を示す吸熱部分が認められ、Fig.2 と異なりポリブテン - 1 のアイソタクチックな構造を裏付けている。カーブの立ち上がり点も Fig.5 より更に高く、230 であった。また、分解点も 376 で高い値となっている。

3・5・2 TG

Fig.7 は熱天秤による重量減少と温度をプロットしたものである。分子量の小さい液状ポリブテンは、分子量の低いものほど分解が早くそのカーブは低温側にある。分子量の大きい流動性を示すポリイソブチレンについて、減量を始めた点と 10% 減量点までを結んだ線は、分子量の小さいものでは低温側にあるが、それ以降では分子量とは関係のないカーブを画いている。これは固体のポリイソブチレンについても Fig.8 に示されるように同様な結果となっている。

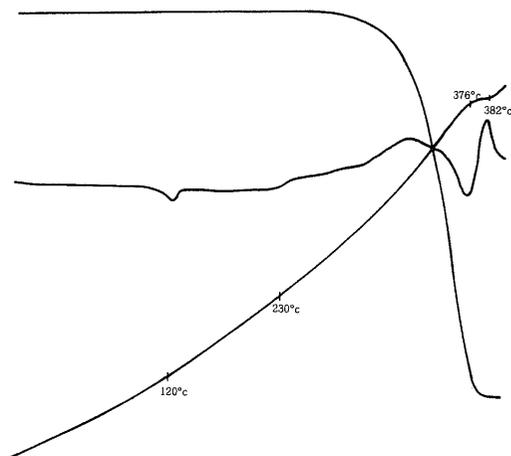


Fig.6 DTA curve of polybutene - 1
conditions are same as Fig.4

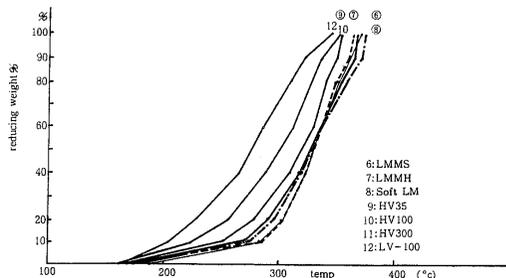


Fig.7 TG Curve of polybutene & polyisobutylene
TG full scale : 20 mg
heating temp. rate : 5 /min

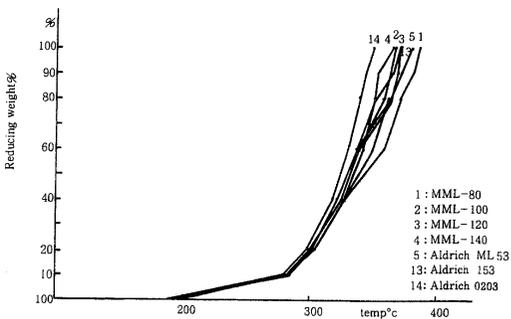


Fig.8 TG curve of polyisobutylene
TG full scale : 20 mg
heating temp. rate : 5 /min

なお、熱分析で使用了試料は98 で、乾燥後の試料を使用了

4 要 約

液体であるか、固体であるかの判定は、流動性をみるのが一番簡単である。消防法別表の方法に準拠するのが良いと考えられるが、30mm では時間がかかりすぎるので 10mm の所に達する時間で決めるのが妥当と考えられる。使用了が一番粘稠な試料である

LMMH では6時間 30 分かった。この数値が限度と考えられるが、なお検討する必要もある。

分子量については6万程度までは流動性を示すのでこの線で区切ることも考えられる。

加熱減量、熱分析等も異なった挙動を示すことがわかった。

本実験に種々の御援助いただきました横浜税関栗原統括分析官、日石樹脂化学の試験室の皆様には厚く感謝いたします。

文 献

- 1), 6) オリゴマーハンドブック 1) 59~76, 6) 63, 化学工業日報社
- 2) 三羽忠広: 合成樹脂の化学 127, 技術堂
- 3) 化学大事典編集委員会: 化学大辞典 1巻 850 三共出版
- 4), 7) 日石樹脂化学試験法: PIB 002, PIB 003,
- 5) 堀口博: 赤外吸光図説総覧: 28, 三共出版
- 7) SIL Laboratory inspection circular 350・24A