ポリアミノポリブテニルこはく酸イミドと メタノールとの非水溶媒中における相互作用*

渡 辺 治 道**

Interaction of Polyaminopolybutenylsuccinimides with Methanol in Nonpolar Media*

by Harumichi Watanabe**

Summary : An investigation was made on the interaction of polyaminopolybutenylsuccinimides with methanol by using the gaschromatography and the nuclear magnetic resonance spectroscopy.

The following results were obtained :

- (1) Polyaminopolybutenylsuccinimides reduce the activity of methanol in toluene.
- (2) This phenomenon seems to be interpreted by the formation of hydrogen bond between the imide group of polyaminobutenylsuccinimides and the hydroxy group of methanol.

1 緒 言

無灰清浄分散剤が低温スラッジに対して有効な理由の一つとして無灰清浄分散剤がスラッジプリカーサを可溶化することがあげられている。スラッジプリカーサはエンジン燃焼室からくるガソリンの不完全燃焼生成物で分子量 150, その構造中に水酸基, カルボキシ基, アルデヒド基等を持つ重合しやすい化合物であることが知られている¹⁾。スラッジプリカーサを直接可溶化することは実験的に困難なため, モデル化合物を設定してその可溶化機構を検討することが行なわれている。スラッジプリカーサの重合反応ではポリエステル形成反応が最も重要であることから²⁾, モデル化合物としてはアルコール類および有機酸類が選ばれることが多い^{3)~9)}。アルコール類の可溶化現象については二つの研究方法が開発されている。一つは Kaufman^{3)~5)} および Groszek⁶⁾ の使用している方法で, ガスクロマトグラフを使用して溶液と平衡状態になっている気相中のアルコール濃度の減少量を測定し, 溶質アルコールの活量の減少を測定するものである。この方法によって得られる可溶化量は溶液内のアルコールの実効濃度を測定しているものであるから, 数値を算出する場合次の仮定が必要である。“可溶化とは溶液中に被可溶化物と可溶化物とがともに溶解して存在する時, 被可溶化物の活量が減少する現象である”。

もう一つは Gallopoulos⁷⁾, Kaufman³⁾ の使用している方法で, IR スペクトルの水酸基の伸縮振動が水素結合すると 3,600 cm^{-1} から 3,400~3,200 cm^{-1} にシフトすることを利用して可溶化現象に果たす水素結合の効果を論じるものである。

こはく酸イミド系清浄分散剤とアルコール類との相互作用については系統的な研究は行なわれていないが, アルコール類の

可溶化現象に水素結合の関与していることが Gallopoulos により指摘されている⁷⁾。

前報¹⁰⁾ではこはく酸イミドは炭化水素中でミセルを形成していないことを示した。したがって, こはく酸イミドとアルコール類との相互作用もミセル形成を前提とする可溶化現象とは考えられない。NMR も水素結合を初めとする分子間相互作用を検討する場合に IR 同様有用な道具である。アミン-カルボン酸系^{11), 12)}, カルボン酸の会合状態^{13), 14)}あるいはアミン-アルコール系¹⁵⁾の水素結合について NMR を使用した研究が発表されている。

本報はガスクロマトグラフおよび NMR を使用してこはく酸イミド系清浄分散剤とメタノールとの相互作用を検討したものである。

2 実 験

2.1 実験方法

(1) ガスクロマトグラフを使用する見かけ可溶化量の測定: 試料液(トルエン+メタノール+清浄分散剤)300 g を直列につないだ二つのガス吸収びんに入れ, これを恒温そう(24±0.1°C)に入れて 1 hr 放置する。次いでヘリウムガスを試料液中に導入し, 吸収びんより出てきた平衡蒸気を 30 min おきに 3~4 回, ガスクロマトグラフにより分析する。この方法による代表的な実験結果を Fig. 1 に示す。見かけ可溶化量の計算法は次のとおりである。溶液中のメタノール量が 0.14 mol の場合, メタノール-トルエン二成分系の時のピーク高さは 66.5 であるが, これに清浄分散剤が加わるとピーク高さは 45.0 まで下がる。一方トルエン-メタノール二成分系でピーク高さ 45.0 の時の溶液中のメタノール量は 0.0805 mol であるから, (0.14 - 0.0805 = 0.0595 mol) が見かけ上清浄分散剤により可溶化されたことになる。したがって試料液中の清浄分散剤のモル数でこの値を割ることにより清浄分散剤のモルあたりの可溶化メタノールのモル数が求まる。ガスクロマトグラフは島津 GC-

* 昭和 44 年 9 月 3 日受理 この報文を“こはく酸イミド系清浄分散剤の作用機構(第 2 報)”とする。

** 日本石油株式会社中央技術研究所(川崎市夜光 2-3-2)
Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd.
(2-3-2, Yako, Kawasaki)

Fig. 1 Typical Results for MeOH-Dispersant-Toluene System by Gaschromatography

2C で、カラムは 20% PEG 4000-ダイアソリッド長さ 5 m である。

(2) NMR の測定：Varian 社 A 60 A 型を使用した。測定温度は 39~40°C である。

2.2 試料および試薬

ポリブチレンこはく酸無水物：ポリブテンおよび無水マレイン酸 (20% 過剰) を三ツ口フラスコに加え、窒素下で加熱かくはんしつつ還流反応させる。反応温度 200~215°C, 反応時間は 24 hr である。反応生成物は *n*-ヘキサンで希釈減圧ろ過後さらに溶媒を留去し、170°C, 20 mmHg の条件で未反応無水マレイン酸を除去する。反応物は酸価 76.9 で IR スペクトルの特性吸収として C=O 1,850 cm⁻¹, 1,790 cm⁻¹, C-O 1,050 cm⁻¹ を示す。

ポリブチレンこはく酸イミド：こはく酸イミド A, B, C は前報と同一で、こはく酸イミド D は 1,2-プロピレンジアミンとポリブチレンこはく酸無水物とを反応させたものである。

メタノール：和光純薬 (株) 製特級品にマグネシウム粉末を加えて乾燥後蒸留した。

トルエン：和光純薬 (株) 特級品をそのまま使用した。

3 結果および考察

ガスクロマトグラフを使用した見かけ可溶化量の測定結果を Fig. 2 に示した。ポリブチレンこはく酸無水物とこはく酸イミド-D はほぼ同一の見かけ可溶化量を示し、こはく酸イミド-A はこれらの約 2 倍の可溶化量を示している。こはく酸イミド-A はその主成分がジイミドを形成しているものであるから¹⁰⁾,

Fig. 2 Apparent Solubilization of Methanol by Succinimides

ポリブチレンこはく酸残基あたりのメタノールの見かけ可溶化量はこの三つの試料とも同一ということになる。この事実はメタノールとこはく酸イミドとの間の相互作用はメタノールの水酸基とこはく酸イミドのイミド基との間の相互作用であることを示している。一方前報¹⁰⁾で示したとおり、炭化水素中ではこはく酸イミドはミセルを形成していない。したがって今回の測定で得られた可溶化量は見かけのものであり、ミセル形成を前提とする可溶化現象ではない。今回の測定は結局溶液内におけるメタノールの活量の減少を観測しているに過ぎないのであるから、可溶化に基づくという以外の説明が可能である。ジノニルナフタレンスルフォネートについて今回と同様の測定を行なった Kaufman の結果と比較するとバリウム、マグネシウム、亜鉛ジノニルナフタレンスルフォネートとこはく酸イミドの mol あたりの可溶化量はほぼ同一量である。したがって同一重量で比較するとこはく酸イミドはスルフォネートの約 2 倍の分子量を持つので、スルフォネートのほうがメタノールの活量をより多く減少させる。こはく酸イミドが他の清浄分散剤と比較してスラッジブリカーサとより強い相互作用を行なうという定説はメタノールをモデル化合物とするかぎり疑問である。この事実は逆にメタノールがスラッジブリカーサのモデル化合物として必ずしも適切ではないことを示しているともいえる。

メタノール-こはく酸イミド-トルエン系の NMR スペクトルの測定結果を Fig. 3, 4 に示した。トルエン中のメタノールは水素結合により会合している。メタノール濃度を下げると水素結合が破壊されるため水酸基プロトンは高磁場にシフトする。Fig. 3 の表示ではこのことは (τ_{OH} of MeOH - τ_{CH_3} of MeOH) の値が大きくなるを意味する。この系にポリブチレンこはく酸無水物が加わると (τ_{OH} of MeOH - τ_{CH_3} of MeOH) の値が小となる。つまり低磁場にシフトする。この低磁場シフトは新たにポリブチレンこはく酸無水物とメタノールとの間に水素結合が生じたためと考えられる。ポリブチレンこはく酸無水物の代りにこはく酸イミド-A を加えた場合も同様の低磁場シフトが観測される。そしてその低磁場シフトの程度は実験の誤差範囲内

Fig. 3 Plots of τ_{OH} of MeOH - τ_{CH_3} of MeOH against wt% of MeOH

Fig. 4 Plots of τ_{OH} of MeOH - τ_{CH_3} of MeOH against wt% of MeOH

で同一である。ポリブテニルこはく酸無水物とこはく酸イミド-A とが同程度の低磁場シフトを起こすのであれば、他のこはく酸イミドも同じ現象が観測されるはずである。Fig. 4 の結果はこの推定の正しいことを示している。こはく酸イミド-A、こはく酸イミド-B およびこはく酸イミド-C はいずれも同程度の低磁場シフトを引き起している。

以上の実験結果は同一重量%のこはく酸イミドを加えた場合の結果である。こはく酸イミド-B とこはく酸イミド-C の分子量はそれぞれ 1,130, 1,113 でありほぼ同一なのでこのような比較はそのまま mol あたりの比較となる。こはく酸イミド-A の分子量は 2,110 で他のこはく酸イミドの 2 倍であるが、ジイミドを形成しているので同一重量中のイミド基の mol 数は他のこはく酸イミドとほぼ同一となる。

NMR の測定結果は Fig. 1 のガスクロマトグラフによる活量の測定結果に対応しており、こはく酸イミドとメタノールとの間の炭化水素中における相互作用はこはく酸イミド分子のイミド基とメタノールの水酸基との間に形成される水素結合によるものであると推論できる。

こはく酸イミドとアルコール類との間の相互作用については

IR を使用した Gallopoulos⁷⁾ の研究がある。彼の結論は (1) こはく酸イミドとアルコール類との相互作用には水素結合が関与している、(2) しかしながら可溶化されたメタノール量に比較して水素結合しているメタノール量は少ない、(3) 水素結合はこはく酸イミドのアミノ基が寄与している、の 3 点である。今回の結論と (1) については同じである。(3) についての彼の結論は実験的な証拠は示されていないが、プロトン受容体としてはアミノ基のほうがイミド基よりも強いことから推測したものと考えられる。筆者の研究結果ではこはく酸イミドとアルコールとの相互作用にこはく酸イミドのアミノ基が関与しないと推論したが、この理由は不明である。(2) については Gallopoulos の実験条件が測定技術上の制約で低濃度で行なわれたためのものであり、そういった条件下での可溶化実験（活量の減少量の測定）が行われていない以上、今回の結果と比較して定量的な比較を行なうことは不可能である。

4 結 論

こはく酸イミドとメタノールとの相互作用をガスクロマトグラフおよび NMR を使用して検討した結果、この相互作用はこはく酸イミドのイミド基とメタノールの水酸基との間の水素結合に基づくものであると推論できる。この相互作用の結果トルエン中のメタノールの活量が減少する。

文 献

- 1) Dimitroff, E., Quillian, R.D., SAE Preprint, No. 951 A (1965).
- 2) Burgess, J.E., Morris, A.L., Vickers, M.A., ACS Preprint Div. Petrol. Chem., D-91 (1968).
- 3) Kaufman, S., *J. Colloid Sci.*, **17**, 231 (1962).
- 4) Kaufman, S., *J. Phys. Chem.*, **68**, 2814 (1964).
- 5) Kaufman, S., *J. Colloid & Interface Sci.*, **25**, 401 (1967).
- 6) Bell, G.H., Groszek, A.J., ACS Preprint Div. Petrol. Chem., D 89 (1965).
- 7) Gallopoulos, N.E., *IEC Product Res. & Dev.*, **6**, 36 (1967).
- 8) Raney, M.W., ACS Preprint Div. Petrol. Chem., **13**, (2), B 83 (1968).
- 9) Fryar, A.J., Kaufman, S., *J. Colloid & Interface Sci.*, **29**, (3), 444 (1969).
- 10) 渡辺, 石油誌, **13**, (2), 112 (1970).
- 11) Isobe, T., Ikenoue, T., *J. Chem. Phys.*, **28**, 356 (1958).
- 12) Isobe, T., Ikenoue, T., Hazato, G., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1371 (1959).
- 13) Davis, J.C., Pitzer, K.S., *P. Phys. Chem.*, **64**, 886 (1960).
- 14) Reeves, L.W., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1684 (1959).

国内ニュース

北樺太天然ガス導入計画、1 億ドルの輸銀融資も 経団連は日ソ経済委員会が中心になって北樺太の天然ガスを北海道に導入する計画を検討中だったが、20 日大蔵省にその概要を説明した。これによると北樺太のオハ・ガス田から北海道室蘭まで 1,480 km のパイプラインを建設し、年間 24 億 m³ のガスを 20 年間にわたって輸入する計画で、ソ連側

との折衝を進める意向である。ガス田の開発にはソ連側が当たるがこれに必要な資材やパイプライン建設資材は日本が延べ払い輸出するバーター方式を取り、その資金として輸銀から 1 億ドル以上の超大型融資を求める方針である。日本側はパイプラインの保有と天然ガスの国内販売のため資本金 30 億円の新会社を作り、これに丸紅飯田、帝国石油、北海道東北開発公庫、北海道庁のほか市中金融機関が参加する予定である。

(読売 12/24)