

ノート

ポリアルファーオレフィンを含む潤滑油の分析

長井 哲也, 岩本 秀平, 天野 千秋*

Analysis of lubricating oil containing poly alpha olefin

Tetsuya NAGAI, Hidehira IWAMOTO and Chiaki AMANO*

*Kobe Customs Laboratory

12 - 1 Shinko - cho, Chuo - ku, Kobe - shi , 650 Japan

Identification of poly alpha olefins(decene oligomer)in lubricating base oil and the method to separate and determine petroleum oils in lubricating base oil were investigated by gas chromatography.

It was found that gas chromatography, infrared spectrophotometry and continuous elution column chromatography were effective for rapid and simple identification of poly alpha olefins(decene oligomer)and petroleum oils in lubricating base oil.

Determination by gas chromatography of petroleum oils in lubricating base oil seemed further study.

1. 緒 言

輸入される潤滑油及び調製潤滑剤は、その石油分の含有量により関税率表上の所属区分が決定されることから、税関分析においては、使用されている潤滑油基油の特性確認及び石油分の正確な定量が重要な問題となる。

潤滑油基油としては原油の分留により得られた石油系のものが一般的であるが、最近では合成油（ポリアルファーオレフィン、エステル系合成油等）を潤滑油基油として使用した潤滑油の輸入が増大している。それらのうちでも、各種オレフィンの重合により得られる合成ポリオレフィンはオレフィンの炭素数及び重合度により、その性状が石油に近いものから高分子に近

いものまで広範囲にわたるものがある。

ところで、関税率表第 27 類の注 2 によると、液状合成ポリオレフィンは減圧蒸溜法での分留性状により、石油又は高分子化合物に分類されることになっている。したがって、液状の合成ポリオレフィンを含有する潤滑油の分析に際しては、ポリオレフィンの特性確認が重要なポイントとなる。しかしながら、ポリオレフィンについては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン以外のものは文献にほとんど記載がなく、分析実績が少ないこともあって、その物理特性が比較的石油系潤滑油基油に近いポリアルファーオレフィンを潤滑油基油として使用した潤滑油中の石油分の分離定量は、相当の困難が予想される。

ここでは、液状合成ポリオレフィンと石油系潤滑油

*神戸税関輸入部分析部門 〒650 神戸市中央区新港町 12 - 1

基油との判別及びそれらの分離定量等に関し、国内産の石油系潤滑油基油、輸入品のポリアルファオレフィン（デセンオリゴマー）及び輸入調製潤滑油等を用いて、赤外吸収スペクトル及びガスクロマトグラフィー等で比較検討した結果、若干の知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

国内産潤滑油基油（日本鉱業 D-2、三菱石油 20H 他）4点

輸入デセンオリゴマー 2点

輸入調製潤滑油 4点

流動パラフィン等の標準品（和光純薬製）

2. 2 装置及び測定条件

赤外吸収スペクトル

装 置：赤外分光光度計（日本分光 IR-700）

連続溶出カラムクロマトグラフィー

関税中央分析所参考分析法 No12 に準拠

ガスクロマトグラフィー

装 置：島津 GC-9A

カラム：DEXSIL300GC（2%）-50cm

温 度：120～360，6 /min，Inj-380

減圧蒸留試験

（装置：離合社 RVD-01 関税中央分析所に測定

を依頼）

2. 3 測定

潤滑油中の石油分の分離定量法（参考分析法 No12）に基づき試料中の石油分を定量した後、得られた石油分の約20%石油エーテル溶液でガスクロマトグラフィーを実施した。

3. 結果及び考察

3. 1 石油系潤滑油とデセンオリゴマーの相異点

3. 1. 1 外観、性状等

Table1 に石油系潤滑油基油、デセンオリゴマー及び標準的な流動パラフィンの外観及び一般性状を示す。

実験に使用した国内産石油系潤滑油基油は、中近東産の比較的芳香族及び硫黄の含有量が多い原油を精製したもので、そのいずれも微黄色～淡褐色の透明油状液で、試料に紫外線を照射する強い蛍光が認められる。一方、デセンオリゴマーは比較的粘性が少なく無色透明液で、紫外線照射による蛍光は全く認められない。したがって、単一の石油系潤滑油基油とデセンオリゴマーとの区別は、外観及び紫外線照射による蛍光の有無を確認することによりある程度可能であると考えられる。

なお、輸入調製潤滑油については、基油以外に添加物として相当量のエステル系化合物等を含有しているため、試料の外観及び物理特性だけで基油の種類を判

Table1 Analytical results of base oil for lubricating oil

		外観及び物理特性等				赤外吸収スペクトル		ガスクロマトグラフィー（連続溶出）	
		色調	比重	動粘度 (40℃)	蛍光	パターン	芳香族	ゴム質	石油分（色調） （定量値）
石油系潤滑油基油 （国内産）	日本鉱業/D-2	微黄色	0.8646	26.5*	有	炭化水素油	有	全量通過	99% （無色）
	日本鉱業/D-3	淡褐色	0.8645	37.3*	有	炭化水素油	有	ほぼ全通	99% （微黄色）
	三菱石油/20H	微黄色	0.8799	48.1*	有	炭化水素油	有	全量通過	99% （無色）
	三菱石油/30H	淡黄色	0.8665	33.1*	有	炭化水素油	有	全量通過	99% （無色）
デセンオリゴマー （輸入品）	PAO-4CST	無 色	0.8191	16.9*	無	石油系に類似	無	全量通過	100% （無色）
	PAO-6CST	無 色	0.8269	30.3*	無	石油系に類似	無	全量通過	99% （無色）
流動 パラフィン	和光純薬（試薬）	無 色	0.8552*	未測	微弱	炭化水素油	微弱	全量通過	100% （無色）

（注） *印の値はメーカー測定値

別することは困難である。

3.1.2 赤外吸収スペクトル

潤滑油基油として使用されるデセンオリゴマーの赤外吸収スペクトルは、全体としてはパラフィン系炭化水素油に酷似するエチレン連鎖の吸収を主体としたものである。しかし、Fig.1 に示した微細吸収の拡大図で石油系潤滑油基油と比較すると、石油系潤滑油基油のスペクトルに見られる原油に由来する芳香族の吸収 (1600cm^{-1} , 1820cm^{-1} 等) が、デセンオリゴマーのスペクトルには認められない。

3.1.3 連続溶出マラムクロマトグラフィー

参考分析法 No12 に基づく連続溶出カラムクロマトグラフィーにおいては、石油系潤滑油基油及びデセン

オリゴマーは、どちらも前処理であるゴム膜透析での透析残分は全く認められず、また、石油エーテル溶出分にベンゼン溶出分を加算した石油分としての定量値は、ほぼ 100% に近い値を示した。

このことから、連続溶出カラムクロマトグラフィー（又はそれに類似の分析法）で石油系潤滑油基油とデセンオリゴマーを分離定量することは極めて困難であることが判明した。

3.1.4 ガスクロマトグラフィー

Fig.2～Fig.4 に標準品（流動パラフィンおよび、*n*-パラフィン混合物）石油系潤滑油基油及びデセンオリゴマーのガスクロマトグラムを示す。

石油系潤滑油基油のピークパターンはブロードな単一の山型で、流動パラフィンのピークパターンとはほぼ

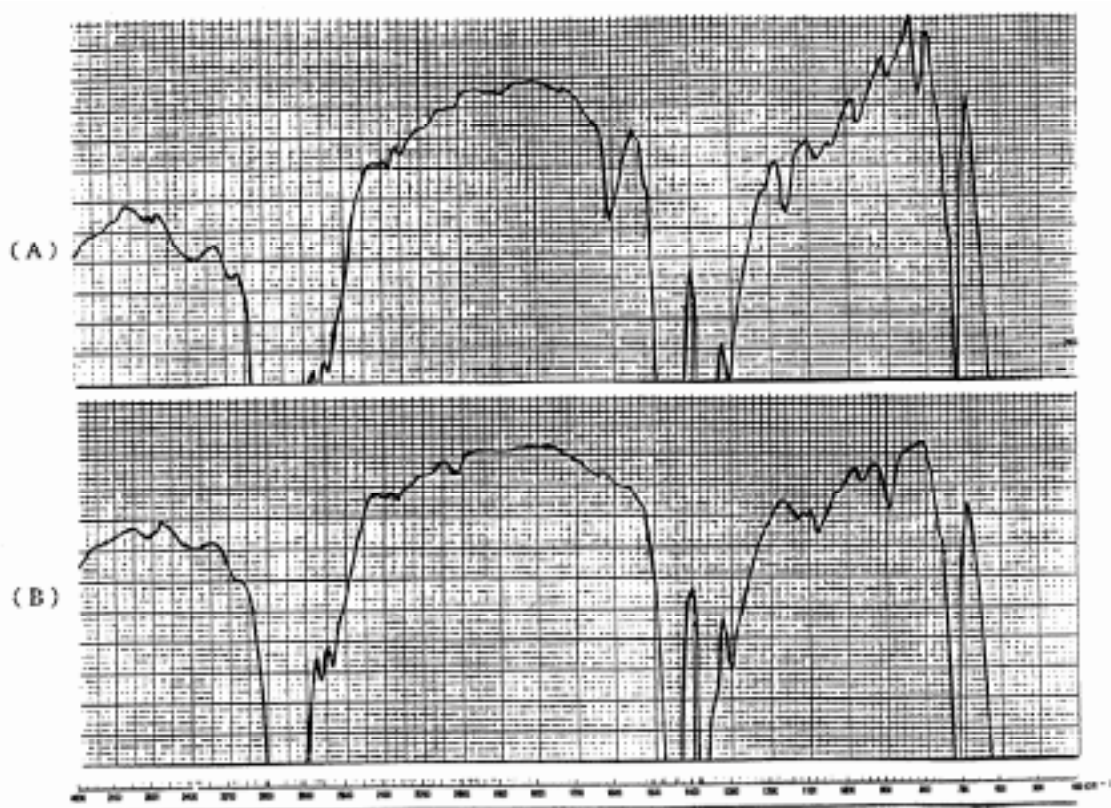


Fig.1 Infrared spectra of base oil for lubricating oil

(A): Petroleum lubricating base oil(日鉱/D-2)

(B): Decene oligomer(PAO-6CST)

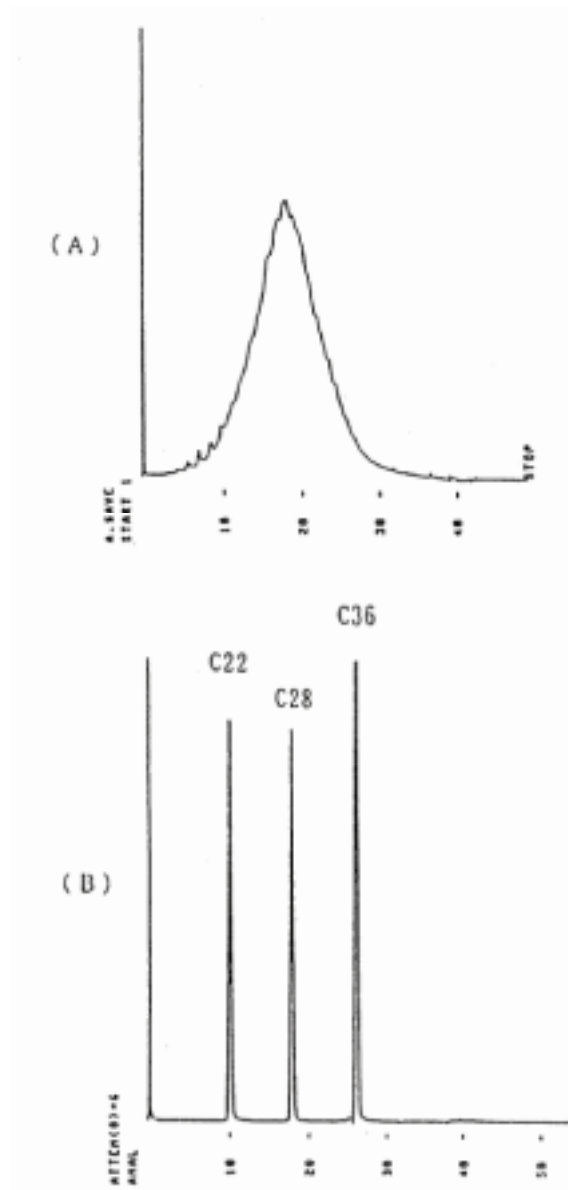


Fig.2 Gas chromatogram of standard paraffins
 (A) : Liquid paraffin
 (B) : Solid normal paraffin mixture(C22, C28, C36)

同様である。

一方、デセンオリゴマーのピークパターンは、製品の規格により幾分の差異はあるものの、2~4本の比較的シャープなピークからなるもので、石油系潤滑油基油のパターンとは明らかに異なる。なお、試薬のn-パラフィン混合物を標準として主ピークの炭素数を求めたところ、PAO-4CSTでC26~C28、PAO-6CSTでC36前後であった。

3.1.5 減圧蒸留

潤滑油基油として使用される合成ポリオレフィンが、関税率表第27類の炭化水素油に分類されるものかどうかの基準である減圧蒸留法による分留試験については、測定を関税中央分析所に依頼した。その結果、今回の実験に使用した輸入デセンオリゴマー(PAO-6CST等)は、300における留出分は5%以下で関税率表上は第39類の高分子化合物に分類されるものであることが判明した。

なお、国内産石油系潤滑油基油については測定を実施していないが、試料提供者の報告では、300における留出分はほとんど認められないとのことである。

3.2 輸入調製潤滑油の分析

3.2.1 外観、性状等

3.1で得た知見に基づき輸入調製潤滑油の分析を実施した。

Table2に輸入調製潤滑油の一般性状及び連続溶出カラムクロマトグラフィーにおける石油分の定量値等を示す。

なお、Table2に記載した試料はいずれも小売容器入の最終製品で、容器又は添付資料に“Include Synthetic Oil”の表示を有する自動車エンジン用のものである。

3.2.2 潤滑油基油の特性確認

Fig.5及びFig.6に輸入調製潤滑油のガスクロマトグラムを示す。

Table2で示したように、輸入調製潤滑油はいずれも相当量の添加物を含有しているため、ガスクロマトグラフへの注入試料としては、連続溶出カラムクロマトグラフィーでの石油エーテル溶出物を用いた。なお、添加物の種類によっては、試料を直接注入しても潤滑

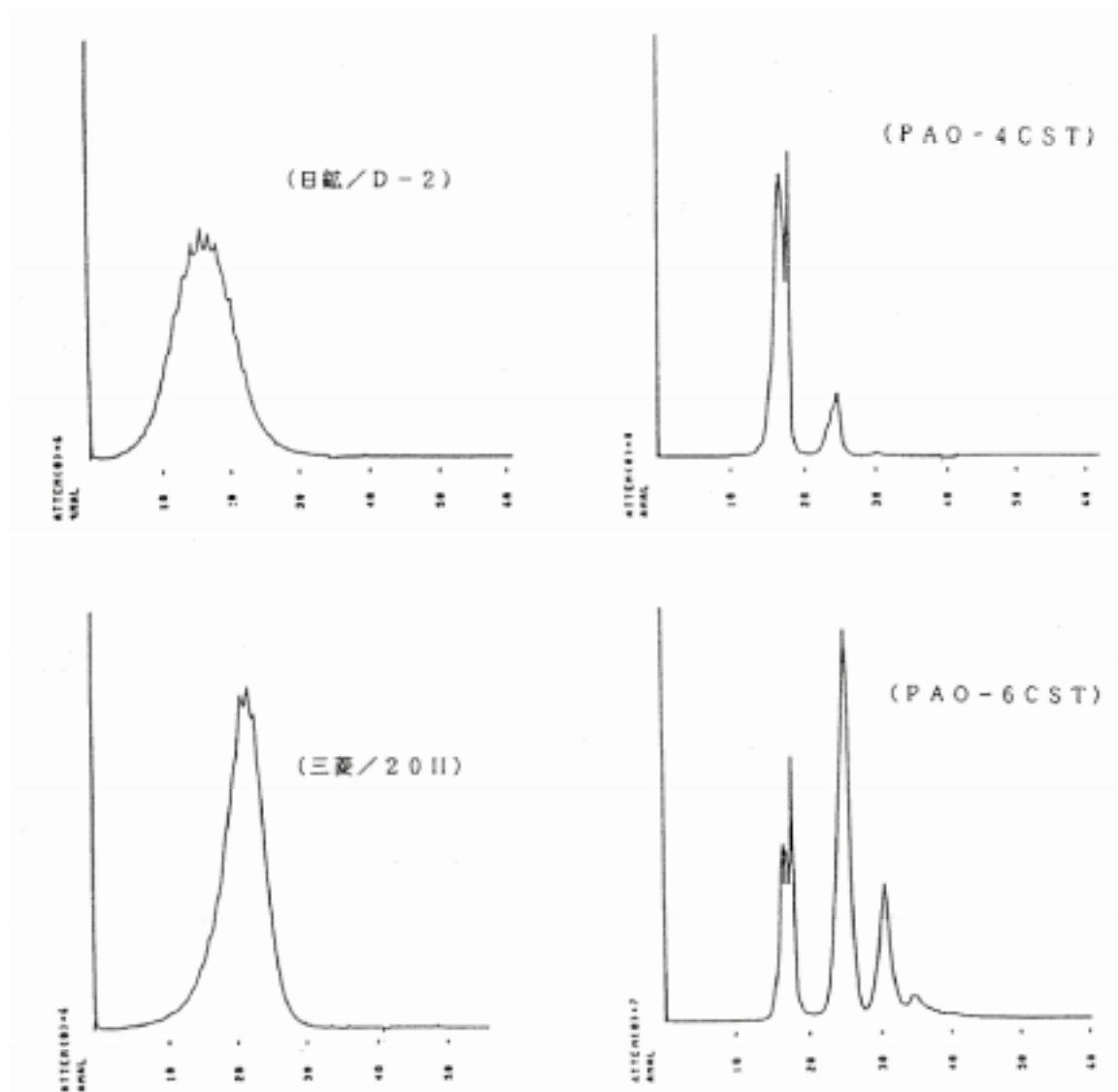


Fig.3 Gas chromatogram of Petroleum lubricating base oil

Fig.4 Gas chromatogram of decene oligomer

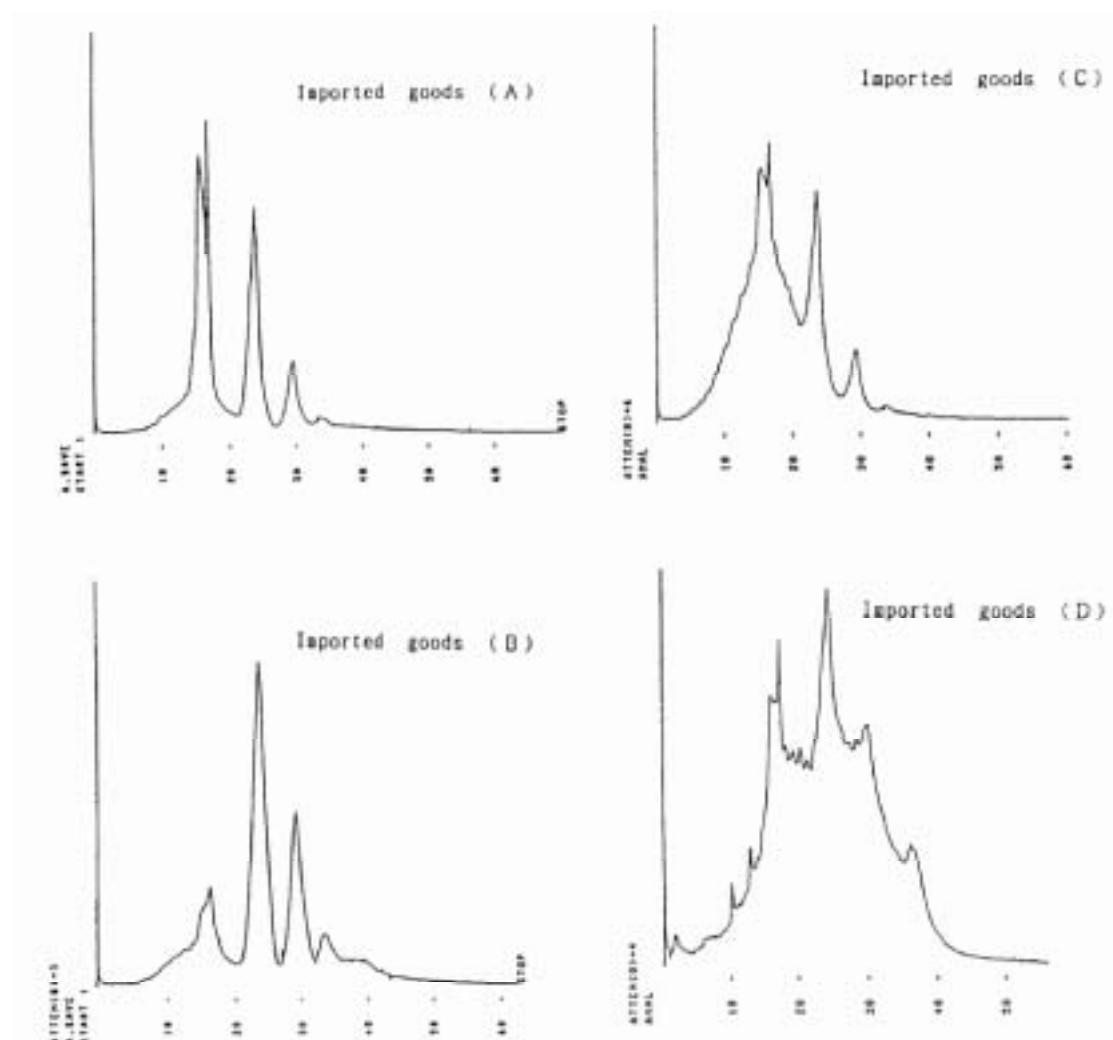


Fig. 5 Gas chromatogram of imported lubricating oil (1)

Fig. 6 Gas chromatogram of imported lubricating oil (2)

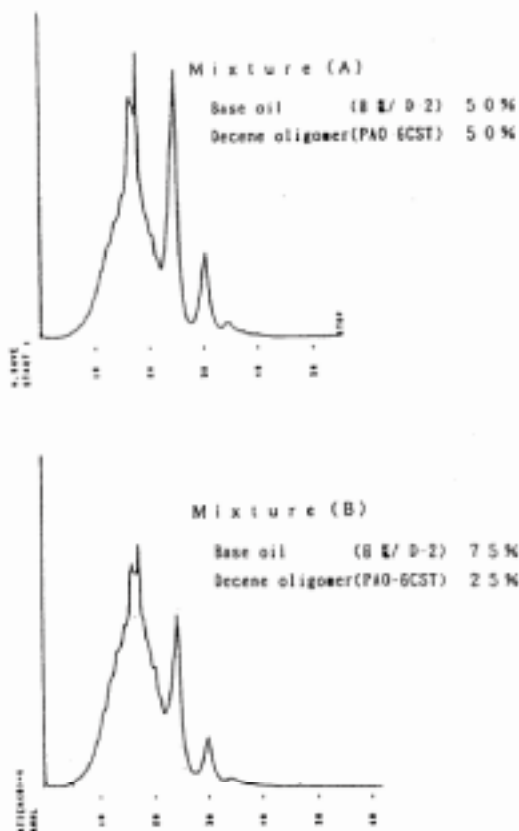


Fig.7 Gas chromatogram of mixture of petroleum lubricating base oil and decene oligomer

油基油の特性確認が可能なものも若干認められた。

輸入品 A 及び輸入品 B は容器に“Full Synthetic Oil”の表示があるもので、そのガスクロマトグラムのピークパターンは Fig.4 で示した PAO-6CST タイプのデセンオリゴマーに類似するピークパターンを示した。

輸入品 C 及び輸入品 D は添付資料に“Semi Synthetic Oil”の表示があるもので、そのガスクロマトグラムは石油系潤滑油基油と PAO-6CST タイプのデセンオリゴマーの混合物と考えられるピークパターンを示した。

3.2.3 潤滑油基油中の石油分の分離定量に関する考察

Fig.7 に国内産潤滑油基油（日鉱/D-2）とデセンオリゴマー（PAO-6CST）を一定の割合で混合して測定したガスクロマトグラムの一部を示す。

Fig.7（下段）で示したデセンオリゴマーと石油系潤滑油基油（1対3）混合物のピークパターン及び主要ピークのリテンションタイムは、Fig.6（上段）で示した輸入品 C とほぼ一致した。

このことは、潤滑油基油としてデセンオリゴマー系の液状合成ポリオレフィンと石油系潤滑油基油の混合物を使用した潤滑油中の石油分の分離定量が、ガスクロマトグラフィーである程度可能なことを示唆していると思われる。しかしながら、石油系潤滑油基油は製品の規格により物理特性が著しく異なること、並びに、デセンオリゴマーにもかなりのバリエーションがあると考えられることから、石油分の分離定量に関しては

Table 2 Analytical results of imported lubricating oils

	外観等			赤外線吸収スペクトル		ガスクロマトグラフィー（濃縮抽出）		
	色調	揮発分	蛍光	炭化水素	石油分	石油分（重量）	ゴム成分	主な添加剤
輸入品 A (Full synthetic)	透明色透明油状	0.1 %	有り	炭化水素+エステル (芳香族/有)	炭化水素油に類似 (芳香族/有)	8.3 % (黄色透明)	1.9 %	約 1.5 % *アクリル酸エステル *ZDDP (微)
輸入品 B (Full synthetic)	透明色透明油状	0.1 %	有り	炭化水素+エステル (芳香族/有)	炭化水素油に類似 (芳香族/有)	8.4 % (黄色透明)	微量	約 1.4 % *エステル系化合物
輸入品 C (Semi synthetic)	透明色透明油状	0.1 %	有り	炭化水素が主体 (芳香族/有)	炭化水素油に類似 (芳香族/有)	9.3 % (黄色透明)	微量	6~7 % *ZDDP (微)
輸入品 D (Semi synthetic)	透明色透明油状	0.2 %	有り	炭化水素+エステル (芳香族/有)	炭化水素油に類似 (芳香族/有)	8.3 % (黄色透明)	8 %	約 1.6 % *アクリル系高分子 *脂肪酸エステル

国産潤滑油の分析結果（単位：重量）

今後さらに検討が必要である。

要 約

潤滑油基油としてポリアルファーオレフィン（デセンオリゴマー）を含有する潤滑油基油の特性確認及び潤滑油基油中の石油分の分離定量の可否についてガスクロマトグラフィー等で検討した。

その結果、潤滑油基油の特性確認については、赤外吸収スペクトル及び連続溶出カラムクロマトグラフィー等の従来の方法に加えガスクロマトグラフィーを実施することで、より迅速かつ正確な定性が可能であることが判明した。

また、ガスクロマトグラフィーによる潤滑油基油中の石油分の定量については、今後さらに検討を要するものの、ある程度可能なことが示唆された。