

ノート

ポリブテンの定量分析法の一考察

平 松 佐枝子, 秋 枝 毅, 猪 間 進*

Quantitative Analysis of Polybutene

HIRAMATSU Saeko, AKIEDA Takeshi, INOMA Susumu*

*Central Customs Laboratory,

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271, Japan

Pyrolysis gas chromatography with a curie point pyrolyzer (PGC) method was carried out for the quantitative analysis of polybutene in lubricating oils.

It was found that there were linear relationships between the weight of polybutenes which were separated by gel permeation chromatography (GPC) according to the molecular weight and the peak area of isobutene by PGC. Because there was no C₄ - isomers by PGC of lubricating oils, the quantitative analysis of polybutene in lubricating oils by GPC and PGC was become possible by this method.

It was shown that this method was useful for the quantitative analysis of polybutene in lubricating oils.

1 緒 言

ポリブテンは潤滑油分野においては、粘度指数向上剤、無灰清浄分散剤、酸化防止剤、合成潤滑油基油等に広く使用されており、ポリブテンを含有する潤滑油の輸入事例も多い。

これらの潤滑油のうち、石油又は歴青油の含有量が全重量の70%以上でかつ石油又は歴青油が基礎的な成分をなすものは石油等として税番第27.10項に、他のものは調製潤滑剤として税番第34.03項に分類される。

液状のポリブテンのうち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(ヘクトパスカル)に換算したときの温度300度における留出容量が全容量の60%未満のものは税番第39類に分類される。有銘らによると、温度300度以下の留出分はブテンの3量体、4量体及び5量体の混合物が主体で、さらに重合度が大きいものを主体とするポリブテンは税番第39類に分類されると述べている¹⁾。試料中に税番第39類に分類されるポリブテンが含まれる場合、炭化水素油の重量からポリブテンの重量を差し引いて潤滑油中の石油分(石油、歴青油合計)を計算するものと解釈されている。

潤滑油中に添加された、ポリブテンを定量分析する方法として、分別沈殿法²⁾、IRS法³⁾、GPC法⁴⁾等が用いられている

が、ポリブテンが分子量2000(平均重合度35程度)以下場合、上記の方法は有効ではなく、税関分析において最も分析が困難なもの一つとなっている。

最近、ポリブテンを含有する潤滑油で、平均分子量1500~2000のポリブテンを3割程度含有する事例が数多くみられ、従来の方法(分別沈殿法、GPC法等)ではその含有量を求ることはできなかった。今回、それぞれのピークがオーバーラップしていると考えられる部分をGPCで分子サイズごとに分離し、各分子サイズの試料について、同一条件における再現性が向上した高周波誘導熱分解GC法によりポリブテンを定量することを検討し、二・三の知見が得られたことからその結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

輸入品：“ギヤオイル”と称するもので、潤滑油基油とポリブテンの混合物からなり、GPCによる分子サイズでの分離が困難なもの

標準ポリブテン及び鉱油系基油を次に示す。

日石ポリブテン LV-7(平均分子量300)*

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

日石ポリブテン	LV -	10 (平均分子量340) *
"	LV -	25 (平均分子量400) *
"	LV -	50 (平均分子量 460) *
"	HV -	100 (平均分子量1,020) **
"	HV - 1 , 900 (平均分子量2,950) **	
出光ポリブテン		35R (平均分子量1,000) *
"		100R (平均分子量1,020) *
"		300R (平均分子量2,000) *
"		300H (平均分子量2,500) *
"		2,000H (平均分子量3,000) **

() 内の数値は平均分子量既知のポリエチレンゴリコールの溶出容量を基に計算した平均分子量である。

鉱油系ベースオイル

ニュートラル系のもの

ライトストック系のもの

* : 末端二重結合水素未添加のもの

** : 末端二重結合水素添加のもの

2.2 装置及び測定条件

熱分解装置

日本分析工業社 JHP - 3型 (誘導加熱型)

熱分解温度 : 764

熱分解時間 : 5秒

He 気流中

ガスクロマトグラフィー

島津 GC - 7AG

カラム: UnicarbonA - 400 3.2mm × 2.1m(ガラスカラム)

温度 : 50 (16min) ~ 100 (8 / min)

注入口温度 : 120

ガスクロマトグラフィー・質量分析計 (GC - MS)

日立二重収束質量分析計 M - 80 B 型

カラム : CBPI - M25 - 025 (OV - 1相当), 0.22mm × 25 mm

温度 : 20

注入口温度 : 120

赤外吸収スペクトル

日本分光 IR - 700

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)

日本分析工業

カラム : JAIGEL 1HF 及び2HF

溶離液 : クロロホルム

3 結果及び考察

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図1に示す。

高分子のポリブテンの赤外吸収スペクトルでは, $1,370\text{cm}^{-1}$ の CH 变角振動, $1,230\text{cm}^{-1}$ 付近の C - C 骨格振動等ポリイソブチレンの特性吸収体がみられるのに対して, 平均分子量の低

下に伴い $1,230\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が弱くなり $1,370\text{cm}^{-1}$ の CH 变角振動の枝分れによる吸収が小さくなるのが特徴である。

3.2 核磁気共鳴スペクトル

ポリブテン及び潤滑油基油の ^1H - NMR スペクトルを図2及び3に示す。ブテンには4種類の異性体(イソブテン, 1 - ブテン, cis - ブテン及びtrans - ブテン)があるが, イソブテンは他の3つの異性体より著しく反応性が高いため, ポリブテンは主にイソブテンを重合したポリマーと言われている⁵⁾。高分子量ポリブテンは, 1.12ppm に CH_3 (メチル基), 1.44ppm に CH_2 (メチレン基) とポリイソブテンの特徴的なシグナルが認められる。平均分子量の低下に伴いこれらのシグナルの強度が減少し, 0.6 ~ 2.2 ppm の広範囲にシグナルが出現する。これらはポリブテン中に含まれるイソブテン以外のブテン異性体に由来するシグナルと考えられ, 平均分子量1,000未満のポリブテンはこれらの異性体組成比が大きいものと考えられる。ポリブテンと潤滑油基油が混合されている場合, 平均分子量1,000以上の高分子量ポリブテンのシグナルについては潤滑油基油とのシグナルが明確に分離することから成分組成について概算できる。一方, 平均分子量1,000未満の低分子量ポリブテンについては潤滑油基油の CH_3 のシグナル (0.86ppm 付近) がポリブテンのシグナルとオーバーラップするが, 潤滑油基油は CH_2 (1.27ppm) の鋭いシグナルが認められること及び低分子量ポリブテンは 0.7ppm ~ 2.2ppm に一定のピークパターンを示すことから両者が混合されているという判断を行うことができる。

3.3 GC - MS

平均分子量 1,000 程度の標準ポリブテンを試験管にとり, 試験管の口部分を強熱により引き延ばしてビニール袋に誘導する。試料を強熱分解することにより生成したガス成分をビニール袋に採取し, これを GC - MS に注入する。このもののトータルライオンクロマトグラムを図4, 各ピークのマススペクトルを図5に示す。ブテン異性体のマススペクトルは非常に類似する⁶⁾ことから, マススペクトルのみではブテン異性体の判別をすることはできないが, 主ピークはブテンのスペクトルを示すことから, 生成したガス成分はブテンを主体とすることが分かった。

3.4 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)

早野らによると平均分子量 2,300 以上のポリブテンがニュートラル系基油と混合されている場合は両者の分離定量が可能であるが, 平均分子量の小さい低重合ポリブテンやライトストック系基油を含む試料ではそれぞれのピークがオーバーラップすることから分子量サイズによる分離は困難であると述べている⁴⁾。今回, 標準のポリブテン, 潤滑油基油及び輸入品について GPC を用いてそれぞれの分子サイズの把握を行うとともにピーク波形の確認を行った。標準のポリブテン及び潤滑油基油の GPC を図6に示す。ポリブテンについては平均分子量 1,000 ~ 3,000 のサンプルを抽出し, 各分子サイズごとに試料を分離して熱分解 GC 用の標準試料とした。一方, 輸入品については, ポリブテンと潤滑油基油のピーク波形を参考にしてそれぞれの

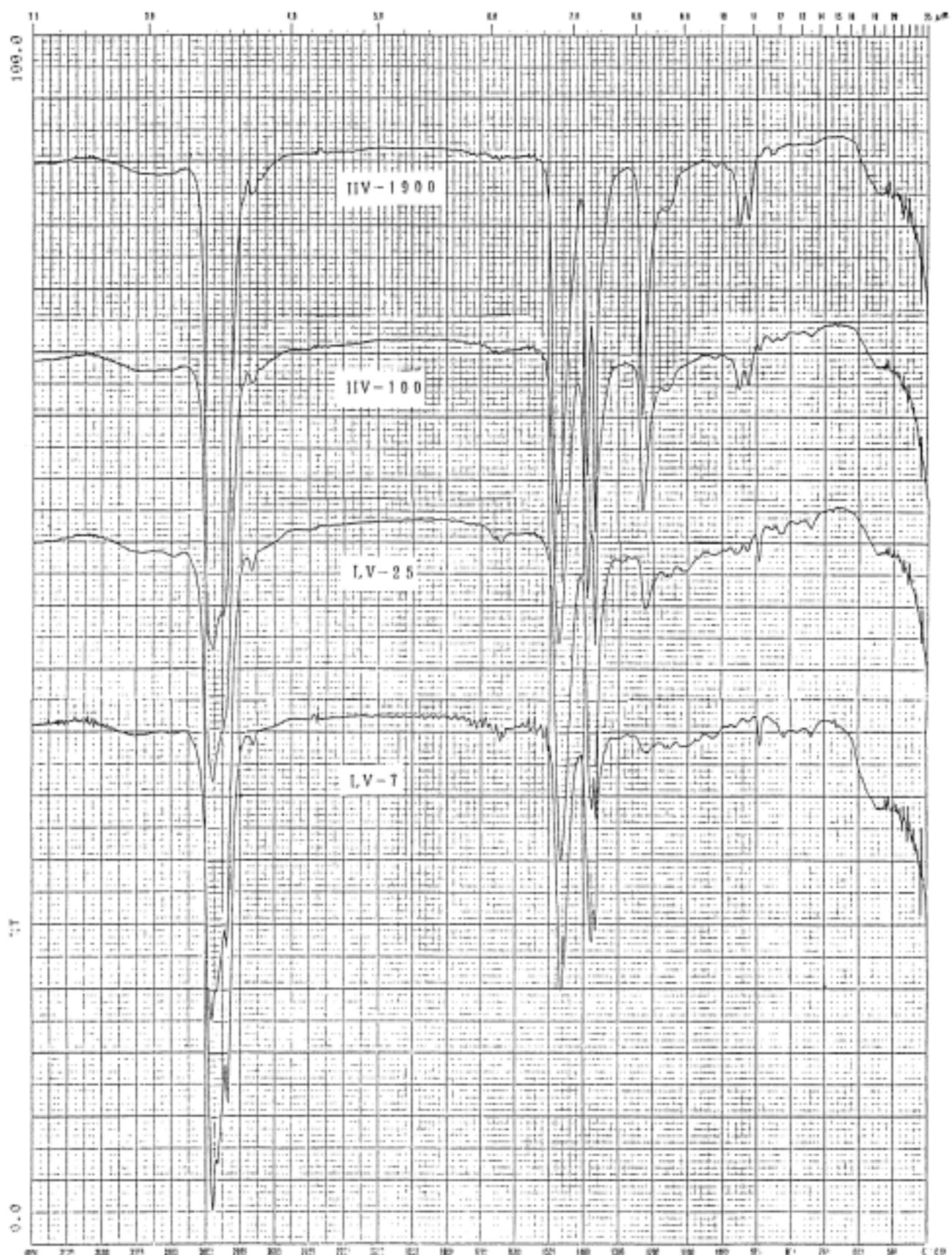
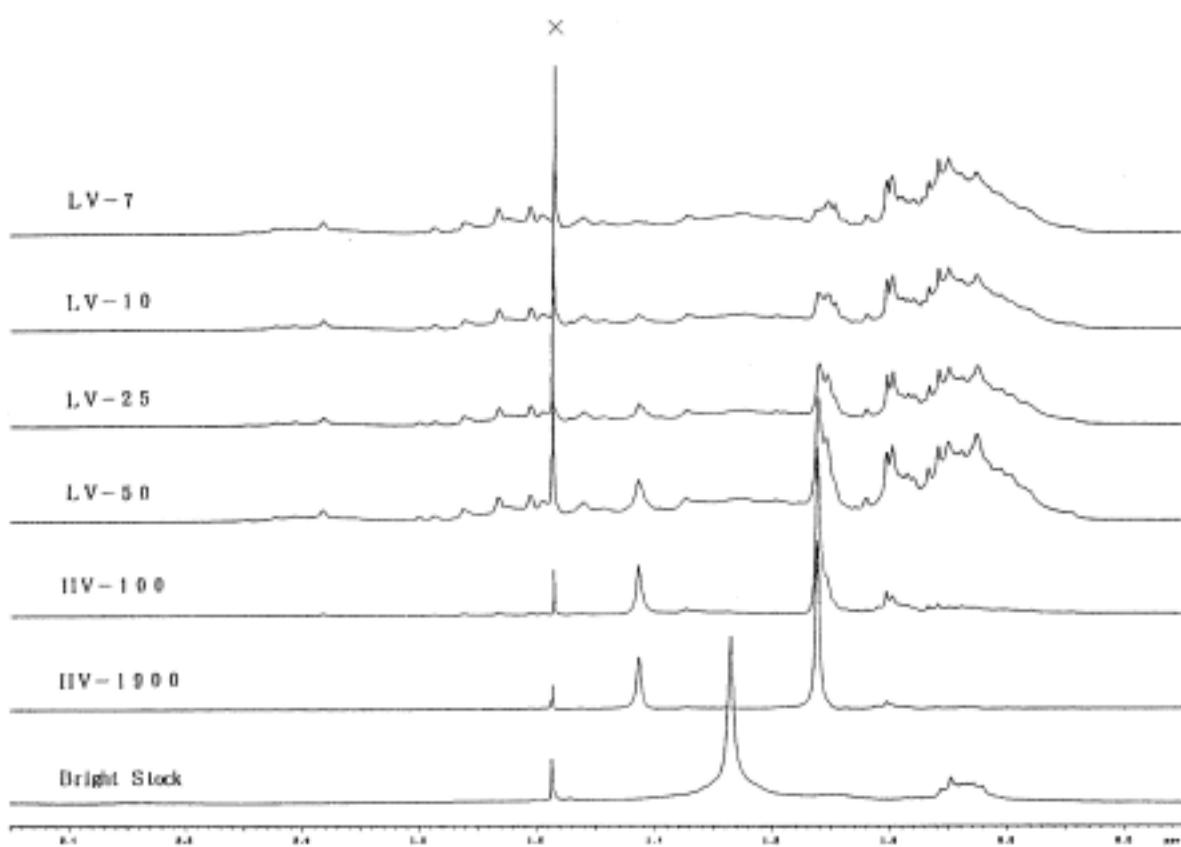
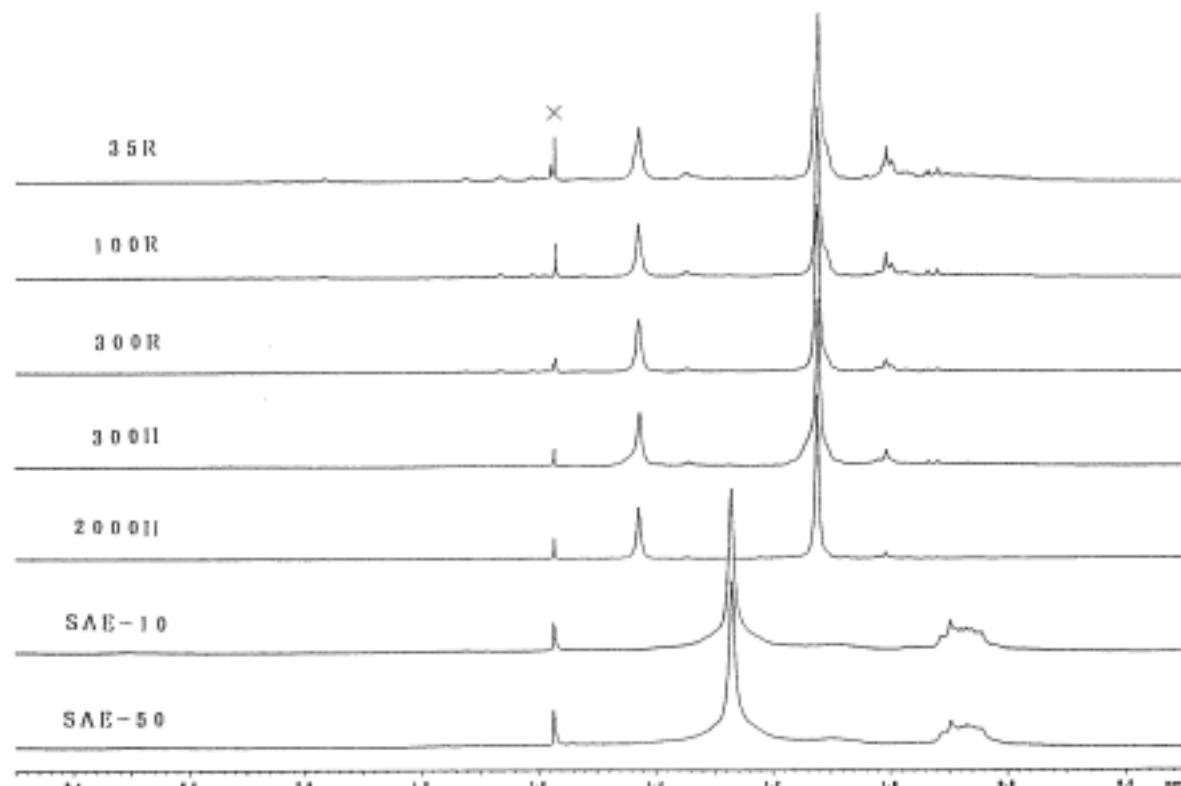


Fig. 1 Infrared spectra of polybutenes.

Fig. 2 ^1H - NMR spectra of polybutenes and natural lubricating oils.Fig. 3 ^1H - NMR spectra of polybutenes and natural lubricating oils.

SAMPLE : 13 HIRAMATSU IDEMITSU 100R

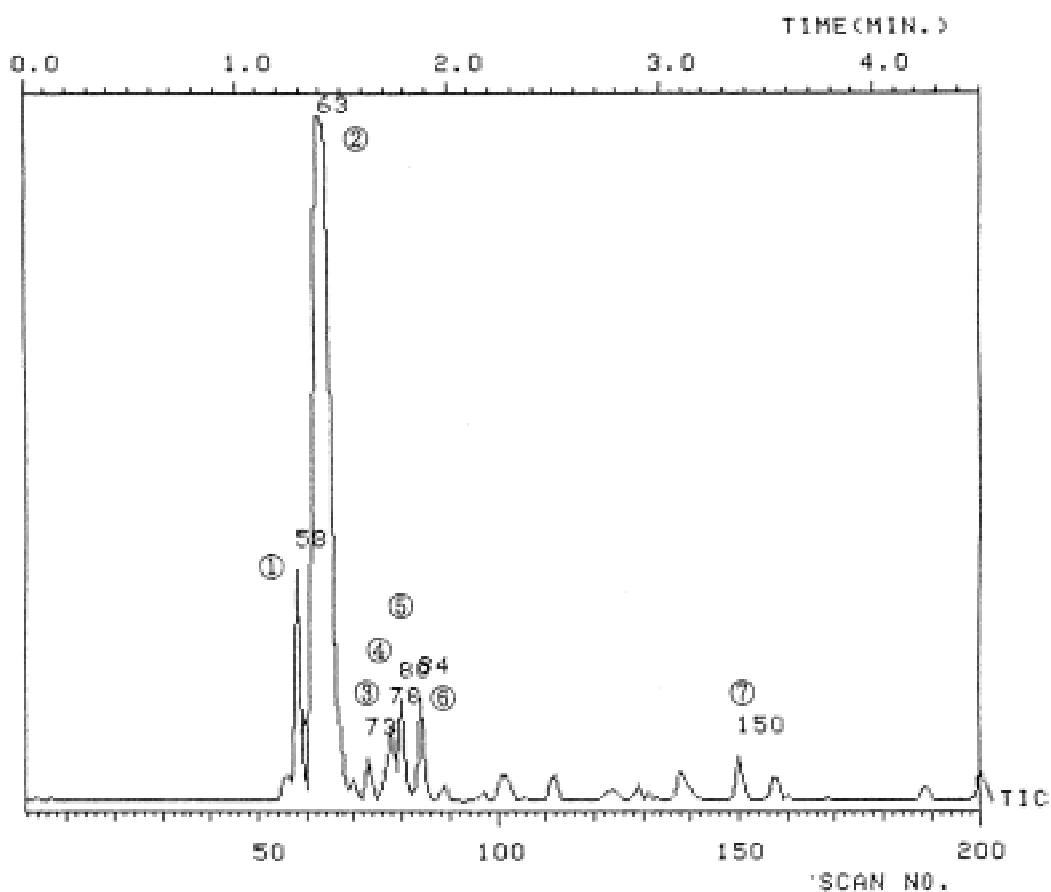


Fig. 4 Total ion chromatogram (GC - MS) of pyrolyzed gas of polybutene (Idemitsu 100 R)

Col. : CBPI - M25 - 025, 0.22mm × 25m

Inj. : 120

Temp. : 20

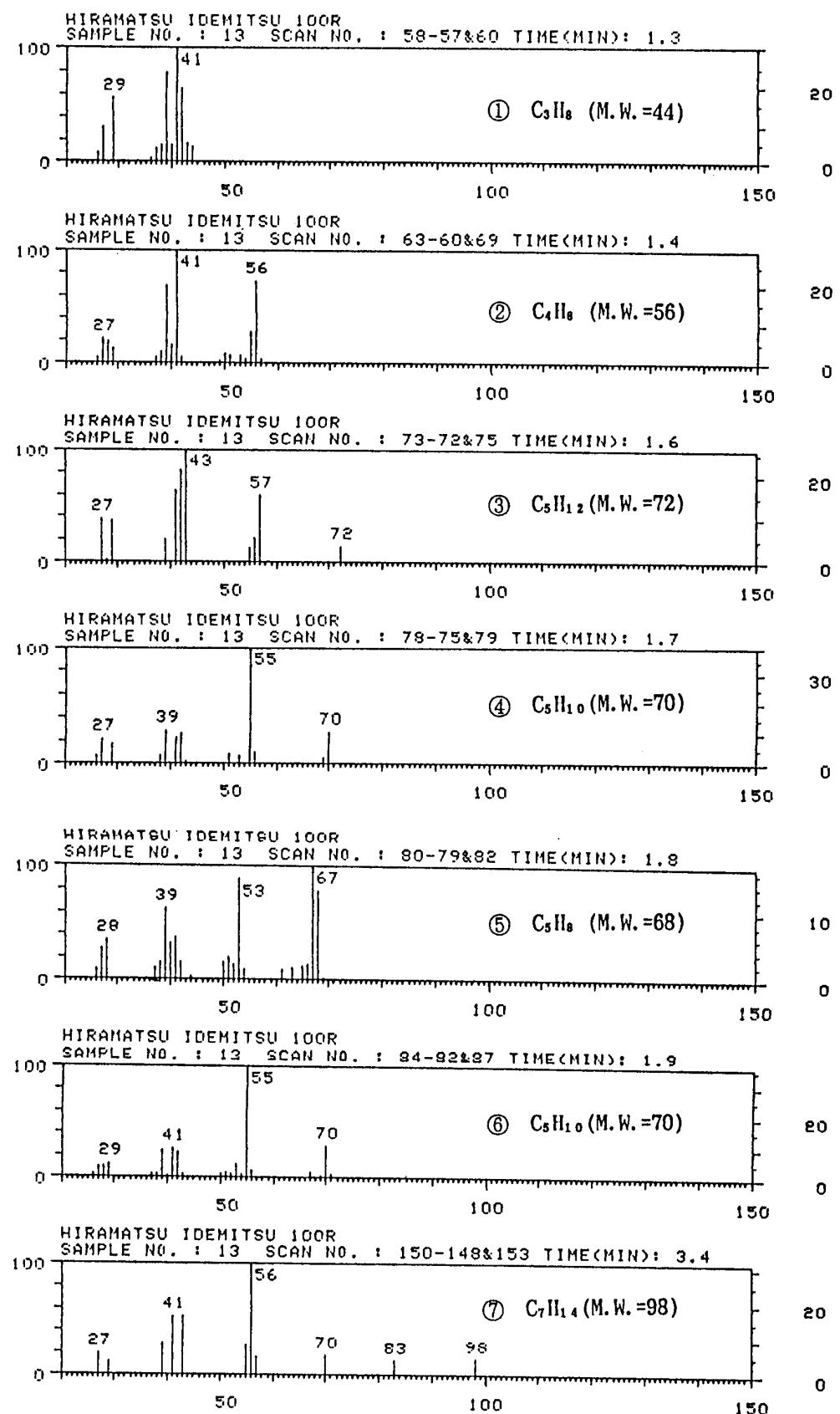


Fig. 5 Mass spectra of pyrolyzed gas of polybutene.

Ion voltage : 70eV

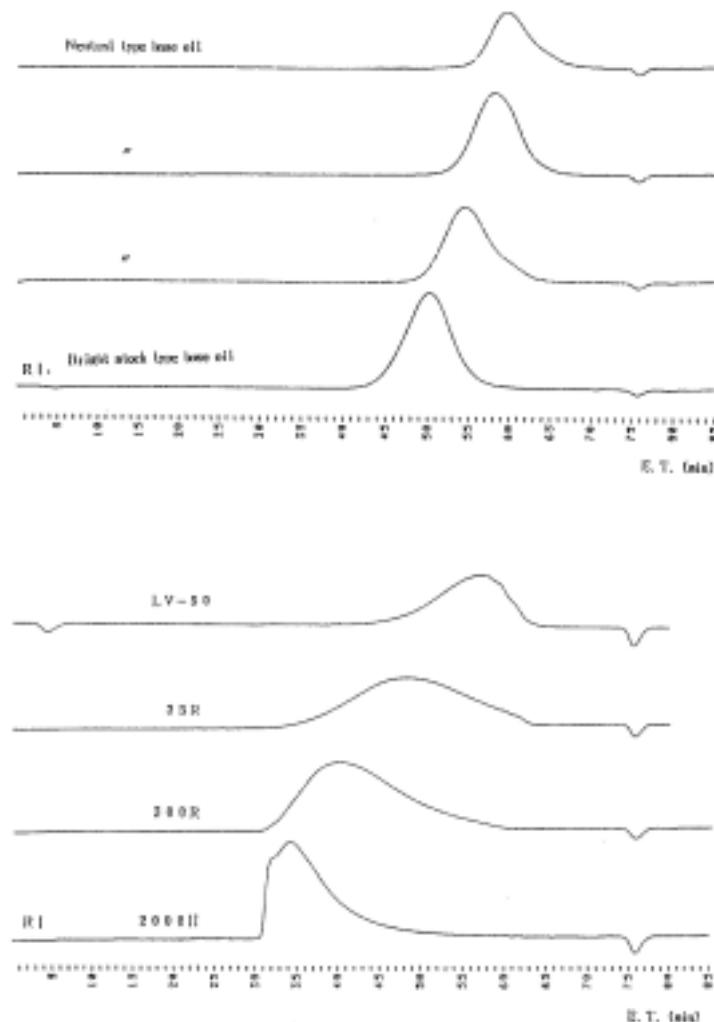


Fig. 6 Gel permeation chromatograms of polybutenes and natural lubricating oils.

ピークがオーバーラップする部分を分子サイズごとに分離し 热分解 GC 用の標準試料とした。

3.5 热分解ガスクロマトグラフィー

パックドカラム充填剤として Unicarbon A - 400 を使用した。この充填剤は担体が破壊しやすいので取扱には注意を要するが、C₄異性体についてブテン異性体のみでなくブタン及びブチル等の C₄異性体に対しても良好な分離能力を有するものである⁷⁾。ピークの帰属については GC - MS に使用した標準ポリブテンの热分解ガスを GC に注入し まずイソブテンのピークの帰属を決めたのち、相対リテンションタイムから他の C₄異性体のピークの帰属を行った。

まず、GPC で各分子サイズごとに分取する。この試料 10 ~ 100mg をエチルエーテルに溶解し、5 ~ 20ml のメスフラスコに定容する。これらの溶液は、恒温室 (15 °C) に放置する。これらの溶液をマイクロシリンジにより 10 μl を正確にとり、パイロホイルに滴下する。エチルエーテルを揮発させた後、パイロホイルを三つ折りにたたんで試料を包み込む。この時、試料とパイロホイルの接触を良くするためにスパーテルで強く押圧して、試料に均一に熱がかかるようにする。これを石英試料管内に入れ、熱分解装置にセットし、加熱時間を 5 秒間、加熱

温度を 764 °C, He 気流中で行う条件で熱分解 GC の測定を行った。

標準のポリブテンの熱分解ガスクロマトグラムを図 7 に示す。リテンションタイム 4.7 分にイソブテンによるものと考えられる大きいピークが、また、その前後に C₄異性体によるものと考えられる微少ピークが認められる。

潤滑油基油の熱分解ガスクロマトグラムを図 8 に示す。潤滑油基油のクロマトグラムはブランクのものと一致し、潤滑油基油の熱分解生成物はこの条件下では認められないことから、ポリブテンと潤滑油基油の混合物を熱分解したもののクロマトグラムにはポリブテンに由来する分解生成物のみが認められるものと推定され、潤滑油中のポリブテンの定量の可能性が示唆される。

各分子サイズごとの熱分解 GC を測定し、添加した試料量と熱分解により生成したイソブテンのピーク面積の関係を図 9 に示す。使用したポリブテンは末端の二重結合を水素添加したものと水素添加していないもので平均分子量は同程度のものを使用した。熱分解に使用した試料量は 0 ~ 10 μg である。いずれの分子サイズにおいても、添加した試料量と生成したイソブテンのピーク面積との間にはほぼ直線関係が成立することが判

明した。

なお、パイロホイルへの試料の添加等定量精度についての詳細な検討は今後の課題にしたい。

3.6 GPC - 熱分解 GC 法の輸入品への応用

“ギヤオイル”と称する輸入品についてこの方法を応用した。まず、分別沈澱法による分離を試みたが分離はできなかった。更に、GPC法により分子サイズでの分離を試みた。このもののGPCを図10に示す。標準のGPCからこのものは平均分子量3,000程度のポリブテン（出光2,000Hに相当）とニュートラル系潤滑油基油の混合物を主体とするものと考えられ、ポリブテンと潤滑油基油のピークがオーバーラップすることから、分子サイズによる分離は困難である。そこでオーバーラップする部分を分子サイズごとに採取し、標準のポリブテンの各分子サイズの直線の傾きから各分子サイズ中に含有するポリブテンの重量%を定量し、ポリブテンと潤滑油基油の組成比の計算を

行った。

4 要 約

GPC により分離したポリブテンの同一分子サイズの試料について, その試料量と熱分解により生成したイソブテン量との間に直線関係が成立することがわかった。潤滑油基油の熱分解生成物からは相当する C₄ 異性体は生成しないことから, GPC 法と熱分解 GC 法を併用することにより, GPC による分子サイズでの分離が困難な部分の潤滑油中のポリブテン (平均分子量 700 ~ 2,000) の定量が可能なことが判明した。

この分析方法を、実際の輸入品に応用し、良好な結果が得られた。

最後に、本実験を行うにあたり標準ポリブテンを提供して顶いたとともに助言して顶いた横浜税関分析室宮城特別分析官に深謝いたします。

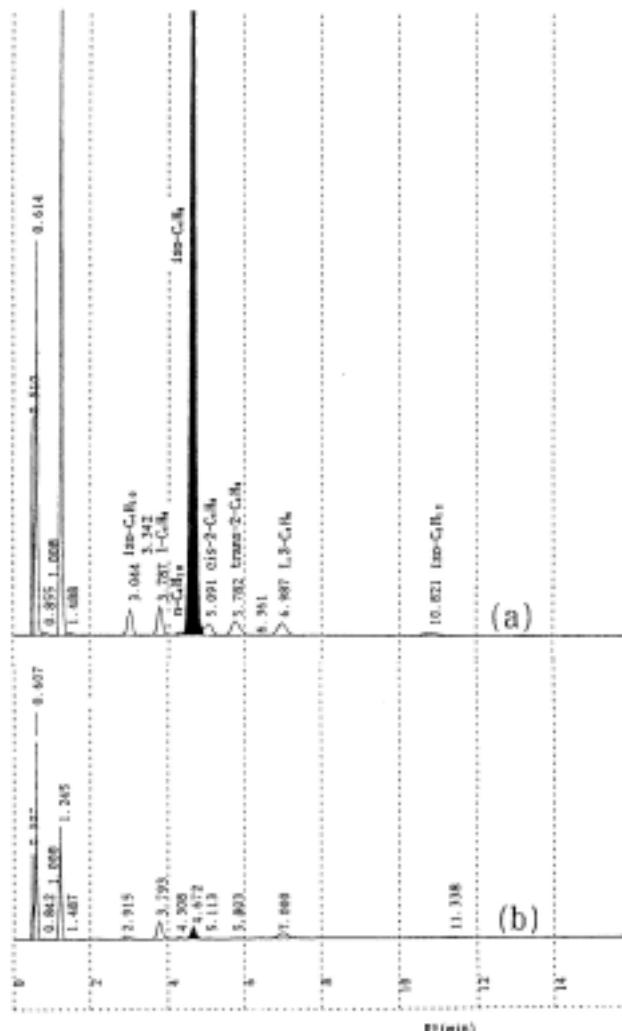


Fig. 7 Pyrograms of polybutenes (a) and blank (b) at 764 for 5 sec

Col. : Unicarbon ; A - 400 , 3.2mm \times 2.1m
Temp. : 50 (16min) ~ 100 (16 / min)

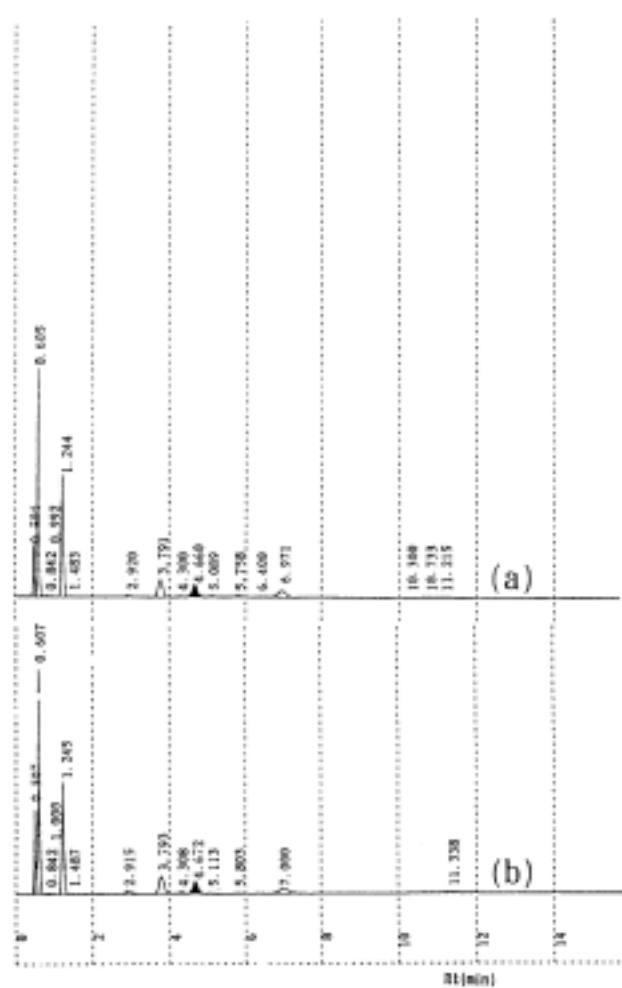


Fig. 8 Pyrogram of natural lubricating oil(a) and blank(b) at 764 for 5 sec

Col. : Unicarbon ; A - 400 , 3.2mm × 2.1m
Temp. : 50 (16min) ~ 100 (16 / min)

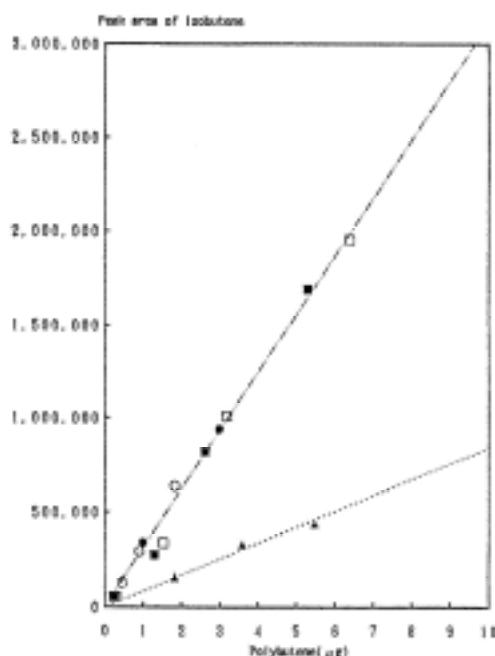


Fig. 9 Relationships between quantity of polybutene which were separated by GPC and peak area of isobutene.

: Idemitsu 300 R (M. W. 2,000)
 : Idemitsu 300 R (M. W. 1,200)
 : Nisseki HV - 1,900 (M.W.1600)
 : Nisseki HV - 100 (M.W.1,000)
 : Nisseki LV - 25 (M.W.400)

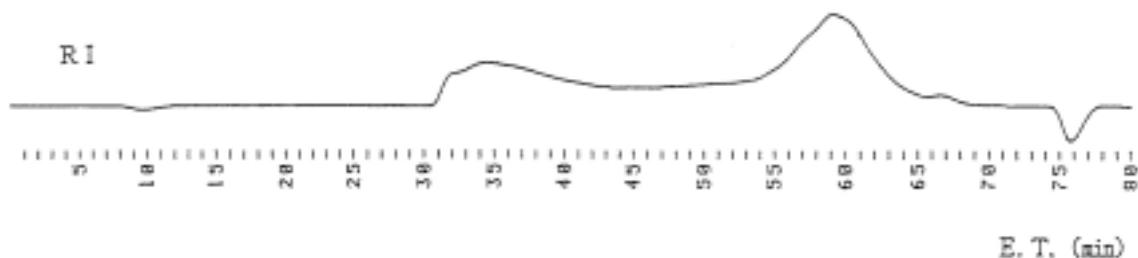


Fig. 10 Gel permeation chromatogram of imported goods.

文 献

- 1) 有銘政昭, 川端省三, 杉本成子: 本誌, 26, 47 (1968)
- 2) 関税中央分析所参考分析法 No. 12
- 3) 大野幸雄, 田中誠之: 分化, 14, 500 (1964)
- 4) 早野弘道, 大野幸雄: 本誌, 19, 119 (1978)
- 5) 渡辺隆佐: 出光技報, 5, 20, 612 (1977)
- 6) The Wiley / NBS Registry of Mass Spectral Data, Wiley Interscience
- 7) ジーエルサイエンス(株)応用データ集