

ノート

連続ゴム膜透析法における潤滑油基油の透析挙動 及び潤滑油中のポリアクリレートの分離

大野幸雄，入江隆夫

1. 緒 言

潤滑油中の添加剤の分離手段の一つとしてシリカゲルまたはアルミナクロマトグラフ法が一般に用いられている。これらの吸着クロマトグラフ法は、潤滑油がポリイソブチレンあるいはポリアクリレートのような粘度指数向上剤を含有する場合には、これらの添加剤が基油と類似の吸着挙動を示すために適用できない。

前者については著者の - 人は基油と共に存下でのポリイソブチレンを分別沈澱法と赤外吸収スペクトル法を併用する定量法を検討し解決をみた¹⁾。また後者についてはG.I Jenkins らはクロマトグラフ法とゴム膜透析を体系的に潤滑油添加剤の分離に応用し興味ある結果を示し²⁾、また、藤田らはポリメタアクリレートを含む潤滑油の連続ゴム膜透析分離法を開発し、エンジン油に添加した粘度指数向上剤のせん断安定性の評価に応用している³⁾。しかし、各種潤滑油基油の透析状態についての詳細な報告は成されていない。

著者らは連続溶出クロマトグラフ法を骨子とする潤滑油中の添加剤分離法⁴⁾の前処理の一つとして、連続ゴム膜透析法を採用するため各種潤滑油基油およびパラフィン系炭化水素のゴム膜による透析挙動を詳細に検討し、軽質油からプライトストック系重質油に至るまで石油エーテルで定量的に透析されることを知った。さらに、この透析法と連続溶出クロマトグラフ法を併用した粘度指数指数向上剤および輸入潤滑油製品中の添加剤分離法を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および性状

連続透析法に用いた各種の潤滑油基油の性状はTable 1 に示すもので、現在各社で実際に潤滑油の製造

このノートを「カラムクロマトグラフ法による潤滑油および関連製品の石油分の定量（第2報）」とする。

大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Physical properties of base oils

No.	Base oils	Sp. Gr. (d_4^{15})	Ref. Ind. (n_D^{20})	Vis. (η_{ssu} $(100^{\circ}F)$)
1	Neutral oil-150	0.8675	1.4620	34.4
2	Neutral oil-350	0.8763	1.4801	75.4
3	Neutral oil-500	0.8785	1.4760	107.8
4	Bright stock-150 (A)	0.8922	1.4898	563.3
5	Naphthene SAE-30	0.9050	1.4950	100.0
6	Neutral oil-450	0.8770	1.4827	—
7	Bright stock-150 (B)	0.8937	1.4929	—
8	Base DN-65	0.8753	1.4837	—
9	ChinaGulf Bright stock-150	0.8940	1.4922	528
10	Citacon 150-Base	0.8930	1.4901	571
11	Stanco base-2500	0.8937	1.4916	158.6 (210 $^{\circ}F$)

に使用されているものである。なお、標準パラフィン系油としては試薬流動パラフィン、白色ワセリンおよび精製パラフィンワックス(m.P. 68 ~ 70 $^{\circ}$)を用いた。また、ポリアクリレート系粘度指数向上剤の標準品として市販のPlexol-162, 772, 917, 966, Lubrizol-3120, 3125, Kane-Lube-350, 572, 772, 815 およびViscoplex S-1, H-7などを用いた。

2.2 装置および器具

ポリアクリレート系ポリマー分離用の透析膜として市販の永ノウ、フィッシュキン、自製セロイジン膜および衛生用ゴル膜（天然ゴム系およびポリウレタン系のもの）などを検討したが価格、入手の容易さ、膜の均一性および基油の透析能などを考慮すると市販衛生用ゴム膜が最適であったので以下の実験では全て岡理ゴム KK 製のもの(Heart Bzin Gold)を使用した。

連続透析用装置はFig.1 に示すように通常のソックスレー抽出器を利用し、透析膜は円筒ろ紙(30 × 28)に設置して透析液の循環を容易にした。

透析物などの赤外吸収スペクトルの測定は日立EPI-G2 形赤外分光光度計によった。

2.2 実験方法

試料約2gをFig.1に示すような円筒ろ紙内にセットしたゴム膜中に正確にはかりとり、円筒ろ紙の底部にゴム膜の下端がふれるように下げる。膜の上部は図

に示すようなガラス製の排気管をひもでむすびろ紙の上部に設置する。(冷却器から滴下する石油エーテルはなるべくゴム膜内に直接入らないようにすることが望

ましい)

ゴム膜を装着後、受器に石油エーテル(b.P.70 以下に分留したもの)を入れ湯浴上におき石油エーテルを循環させて透析を行なう。循環速度は 1 時間に 6~7 回の環流が行なわれるよう湯浴温度または加熱面を調節する。透析物および膜中の内容物は減圧下で溶媒を除去し 80 の乾燥器内で恒量となるまで乾燥し秤量する。

3. 結果および考察

3.1 ゴム膜プランク

透析に用いるゴム膜をソックスレー抽出器を用い石油エーテルで 10 時間環流抽出すると少量の褐色油状物が得られる。同一銘柄でロットの異なるゴム膜溶出物の定量結果は Table 2 のとおりである。

Table 2 Petroleum ether extracts of rubber membrane

Lot.No.	Weight/piece(g)	Extracts(mg)	Extracts(mg%)
I	1.0508	17.6	16.7
II	1.0670	22.2	20.8
III	1.2101	18.3	15.1

Fig.1 Dialysing apparatus
Extraction cup
Rubber membrane
Glass holder with air-pipe
Soxlet extraction column

また、抽出物の赤外吸収スペクトルの一例は Fig.2 に示すように脂肪酸およびそのエステル類を主体にするものと考えられる。これらの成分は石油エーテルを用いる連続溶出クロマトグラフ法ではシリカゲルまたはアルミナに完全に吸着される。

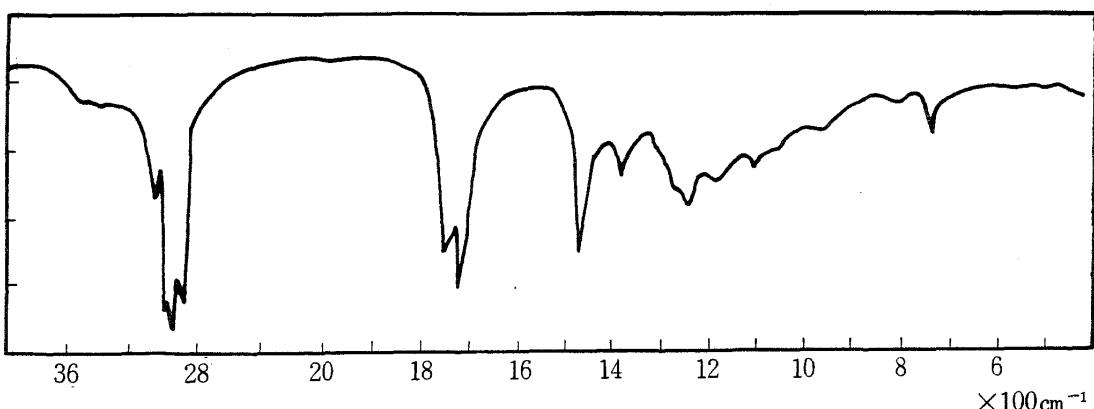


Fig.2 Infra-red spectra of extracts from rubber membrane (liquid film)

ノート 連続ゴム膜透析法における潤滑油基油の透析挙動及び潤滑油中のポリアクリレートの分離

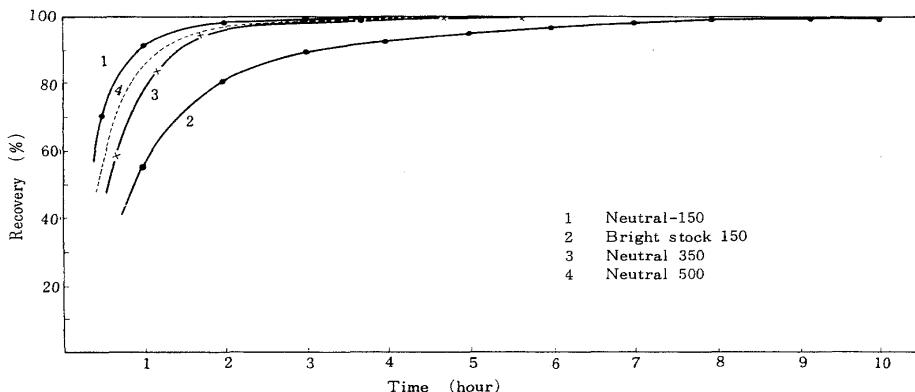


Fig.3 Dialysis curve of base oils

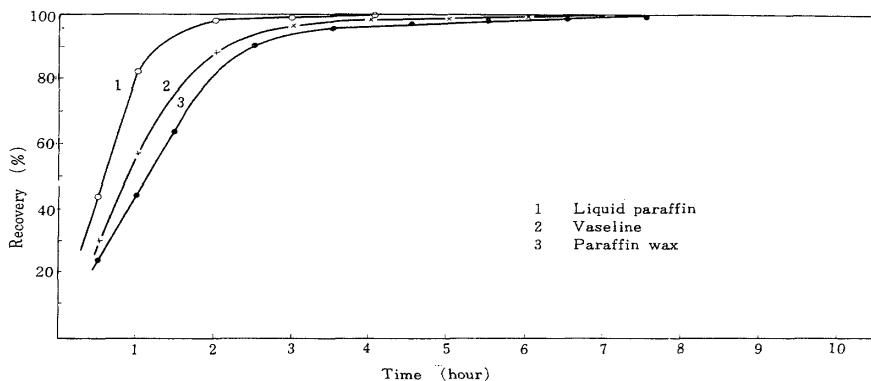


Fig.4 Dialysis curve of paraffin hydrocarbons

3・2 連続透析法による基油の挙動

標準透析時間の設定のために各種潤滑油基油約 2g をゴム膜中にはかりとり 環流速度を毎時 6~7 回になるよう加熱面を調節し連続的に透析した結果を Fig.3 に示す。透析曲線から明らかのようにニュートラル-150, 350 のような比較的軽質系基油は約 5 時間の透析で完全に回収されるが、ブライトストック系重質油ほど透析しにくく完全に回収するためには約 10 時間を必要とした。このことは先に報告した連続溶出シリカゲルクロマト法の溶出結果と類似する。

また、石油成分のうち分子量の相異による透析の難易さを知るためパラフィン分について流動パラフィン精製ワセリンおよびパラフィン、ワックスの透析曲線を比較すると Fig.4 のように、ほど平均分子量に比例することは明らかである。

なお、ブライトストック系基油の各透析フラクションの屈折率と透析物の関係は、透析の初期と後期とでは屈折率に差が認められるがニュートラル系基油では

顕著な差は見られない。このことは透析の難易さは分子量とともに基油の構造にも起因するものと考える。

以上の結果から、透析条件として環流速度を毎時 6~7 回、透析時間を 10 時間に設定して各種基油の回収率を求めた結果が Table 3 である。

Table 3 Recoveries of base oils

No.	Base oils	Recovery(%)
1	Bright stock-150 (A)	99.71
2	Naphthene SAE-30	100.34
3	Neutral oil-450	99.91
4	Bright stock-150 (A)	99.62
5	Naphthene SAE-30	99.89
6	Neutral oil-450	99.91
7	Bright stock-150 (B)	99.62
8	Base DN-65	99.89
9	China Gulf Bright stock-150	99.55
10	Citacon-150 Base	99.25
11	Stanco base 2500	99.90

通常、潤滑油製品の基油として使われる石油成分は

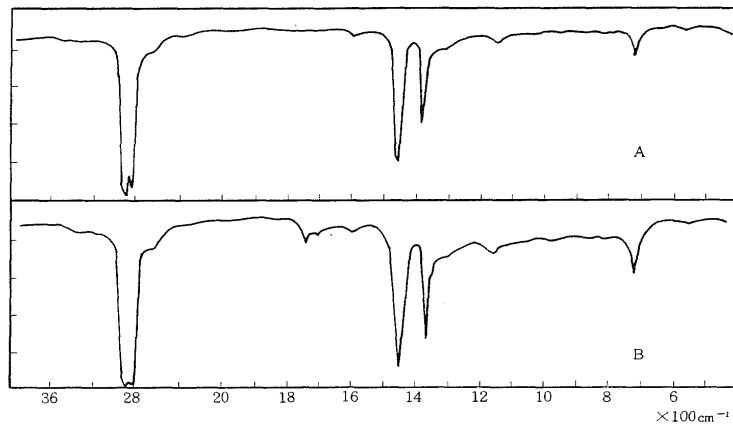


Fig.5 Infra-rad spectra of base oil and its residue of dialysis

A : Bright stock 150 (original)

B : Residue of dialysis

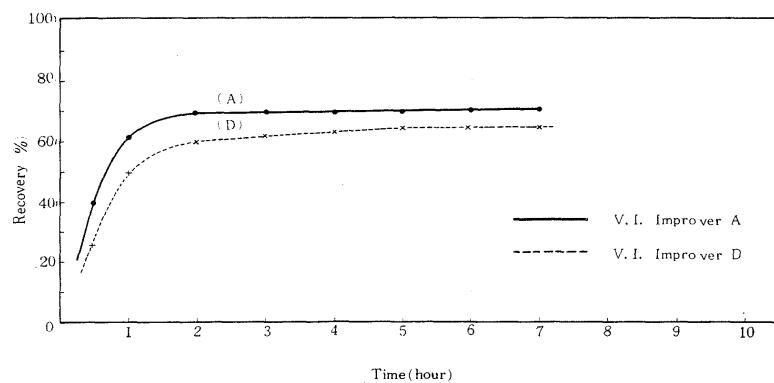


Fig.6 Dialysis curve of commercial V. I. improvers

Table 4 Recoveries of Commercial V. I. improvers

No.	Commercial V. I. improver	Sample weight(g)	Found(g)		Recovery(%)		Total recovery(%)
			oil	polymer	oil	polymer	
1	A	2.6926	1.8769	0.5985	69.70	26.43	96.13
2	B	2.1456	1.2400	0.7872	57.79	36.69	94.48
3	C	2.4366	1.4756	0.8512	60.56	34.93	95.49
4	D	3.5444	2.2382	1.2050	63.15	34.00	97.15
5	E	3.8935	2.4016	1.3821	61.68	35.50	97.18

この条件でほとんど回収される。なお、ライトストック系基油の 10 時間連続透析でゴム膜内に残留した成分は赤褐色ペースト状物質で、赤外吸収スペクトルは Fig.5 に示すようにカルボニル基の吸収を示し、連続シリカゲルクロマトグラフ法におけるエーテル溶出分に近似しているがこのものが基油中のレジン分に相当するものであることは明瞭でない。

3・3 市販粘度指数向上剤の透析分離

アクリル系ポリマーと共存する場合の基油の透析状

態を検討するため市販粘度指数向上剤を 2~3g とり、3・2 の条件で透析曲線を求めた。Fig.6 に示すように、回収油分は 6 時間の透析で一定となり、10 時間連続して透析してもポリマーの溶出は認められなかった。そこで各種添加剤を 10 時間連続透析し、透析油分および膜内残留ポリマーはゴム膜に由来するカルボニル成分および他の添加剤成分を除去するため、さらに連続溶出シリカゲルクロマトグラフ法で 15 時間溶出し、それぞれの回収量を求めた結果が Table 4 である。

また、回収油および分離ポリマーの赤外吸収スペクト

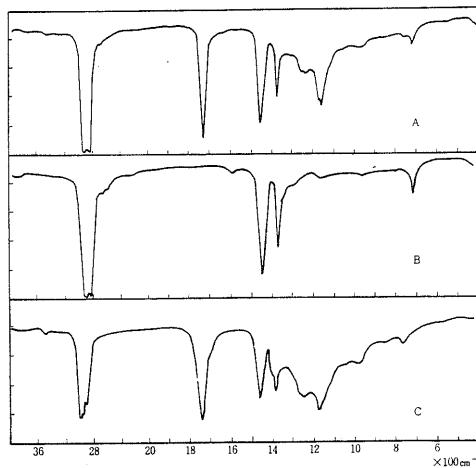


Fig.7 Infra-red spectra of V. I. improver and its dialysates

A : V. I. Improver A (liquid film)

B : Oil (liquilm)

C : Polymer (film on KBr plate)

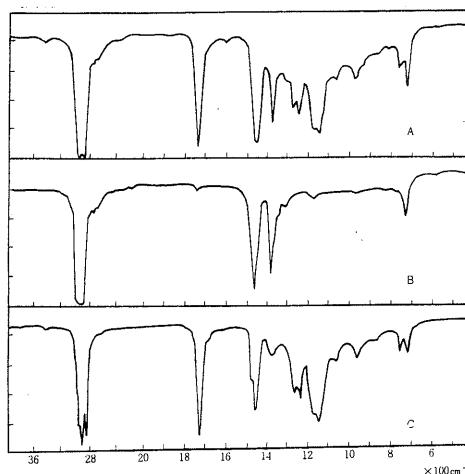


Fig.8 Infra-red spectra of V. I. improver and its dialysates

A : V. I. Improver C

B : Oil

C : Polymer

ルは Fig.7 , Fig.8 に示したように、10 時間の透析ではアクリル系ポリマーは全く透析されないことがわかる。しかし、精製鉱油をベースとするこれら粘度指数向上剤の透析分離物のシリカゲルクロマトグラフ法による鉱油およびポリマーの回収率の和は 95 ~ 97% 程度で、連続溶出クロマトグラフ法の回収率とすると低めを示している⁴⁾。透析物および透析残留物をさらに 10 時間石油エーテル溶出を行なったが回収率の増加は認め

られなかった。そこで、粘度指数向上剤を石油エーテルを用い直接シリカゲルクロマトグラフ法で 15 時間連続溶出し溶出量を比較した結果、試料 A では回収率が 96.4% であり、透析法の全回収率にほど一致することが判明した。精製鉱油の連続シリカゲルクロマトグラフ法で 99.5% 以上の回収率が得られていることからポリマーの一部がシリカゲルに吸着されるものと考えられる。

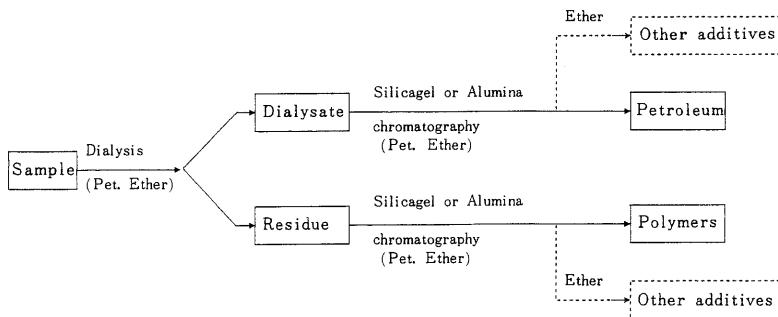


Fig.9 Schematic diagrams of separation of petroleum⁴⁾ preparations containing ester polymer

3・4 輸入潤滑油および潤滑油添加剤の分析

実際に輸入された非けん化性エステル型ポリマーを含有する石油調製品の分析の場合、石油製品中には粘度指数向上剤、流動点降下剤以外の添加剤も含まれるのが普通であり、すでに Jenkins らが示しているように²⁾透析法のみで各種添加剤の分離効果を期待するるのは困難である。したがって著者らは Fig.9 に示すような連続溶出クロマトグラフ法を併用する分離法を行い、分離物はそれぞれの赤外吸収スペクトルから同定する方法を採用した。

試料 A , B の分離結果を Table 5 に示す。分離物の赤

4. 結語

潤滑油および関連製品中の石油分の一括定量にシリカゲルを充填剤とする連続溶出カラムクロマトグラフ法を応用する際、ポリアクリレート系添加剤の分離にゴム膜透析法を利用する場合の基油の透析挙動を検討した結果、通常用いられるニュートラル油からブライトストック系基油にいたる潤滑油基油類は 10 時間の連続透析で 99.5% 以上の回収率が得られた。これら基油の透析曲線は連続溶出シリカゲルクロマトグラフ法による溶出曲線と同様の傾向がみられ、軽質基油ほど短時間に透析される。また、この方法を精製鉱油を含む市販粘度指数向上剤の分離に応用し 10 時間の透析で基油とポリマーは完全に分離できることが判明した。しかし、アクリル系ポリマー以外の添加剤が共存する石油製品を分析する場合にはゴム膜ブランクおよび他の添加剤との関連からカラムクロマトグラフ法を併用する必要があるが、石油分の一括定量法の前処理としてゴム膜透析法は極めて有用な方法であることが判明した。

Table 5 Determination of oils and polymers in imported petroleum preparations

No.	Sample	Oil (%)	Polymer (%)
1	Motor oil "A"	91.3	3.8
2	Petroleum additive "B"	63.5	28.3

外吸収スペクトルは Fig.10 , に示すように、試料 A のポリマー成分は $1730, 1240, 1180, 1150, 740$ および 720 cm^{-1} の吸収帯からポリアルキルメタクリレート, $1460, 860 \text{ cm}^{-1}$ 吸収帯から Calcium polycarbonate の混合物であることが判明した。

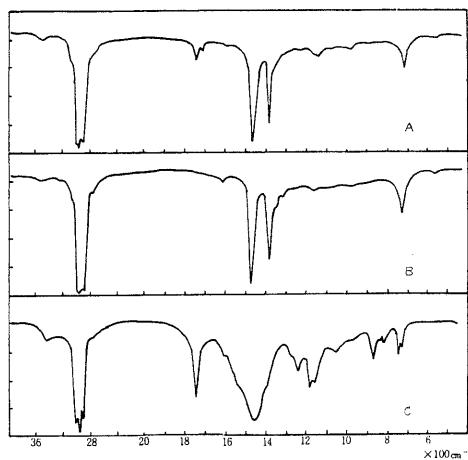


Fig.10 Infra-red spectra of motor oil A and its dialysates

A : Motor oil A (liquid film)

B : Oil (liquid film)

C : Polymer (film on KBr plate)

文 献

- 1) 田中誠之, 大野幸雄 : 分析化学, 14, 711 (1964).
- 2) G. I. Jenkins, C. H. A. Humphreys : *J. Inst. Petrol.*, 51, 1 (1965).
- 3) 藤田稔, 小野山益弘 : 潤滑, 11, 25 (1966).
- 4) 大野幸雄, 節田功, 井沢賢司 : 本誌, No.3, 65 (1966).

Behaviours of Lubricating Base Oils on Continuous Rubber Membrane Dialysis Method and Separation of Polyacrylates in Lubricating Oils

Yukio ONO, Takao IRIE

Central Customs Laboratory

531, Iwase Matsudo-shi, Chiba-ken

Received Jan. 7, 1971