

ノート

GPCによる金属スルホネート系清浄分散剤 と潤滑油基油の分離

三 輪 三 郎, 大 野 幸 雄, 佐 藤 宗 衛*

1 緒 言

配合用潤滑油添加剤及び潤滑油製品中の添加剤の分離手段として、一般にシリカゲル又はアルミナを吸着剤とするカラムクロマトグラフィーが用いられている。

各種添加剤のうち、金属スルホネート系清浄分散剤はシリカゲルやアルミナに対する吸着挙動を異にするため、この方法で潤滑油基油（以下単に基油と略称）と完全に分離することは困難である。このため吸着剤に用いるアルミナの細孔直径を考慮したり¹⁾、金属スルホネートの性状に応じてゲル比を厳密に規定して分離する方法²⁾、あるいは二相滴定法による直接滴定³⁾などが試みられている。著者らは既報⁴⁾で連続ゴム膜透析法による金属スルホネート系清浄分散剤の分離を検討し、コロイダ的溶存状態に違いのある中性の金属スルホネート類はこの方法でも完全に分離できないことを明らかにした。ここでは金属スルホネート類が有機溶媒中においてミセルを形成し、基油と見掛分子量に差を生じることに着目し、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（以下 GPC と略称）による分離を検討したので報告する。

2 実験方法

2・1 試 料

金属スルホネートと基油の分離に用いた試料は Table 1 に示す 6 種類である。これらは中性、塩基性及び過塩基性のカルシウム、バリウム及びマグネシウムスルホネートの約 50% 基油溶液で、いずれも潤滑油の配合用清浄分散剤として市販されているものである。これらの赤外吸収スペクトルを Fig. 1, 2, 3 に示した。また、試料中の金属成分は試料を灰化して発光分光分析を行い、表示どおりの金属塩を形成していることを確認して用いた。

基油の分子量分布の測定に用いた試料の性状は Table 2 に示すとおりで、現在潤滑油の製造に用いられている重

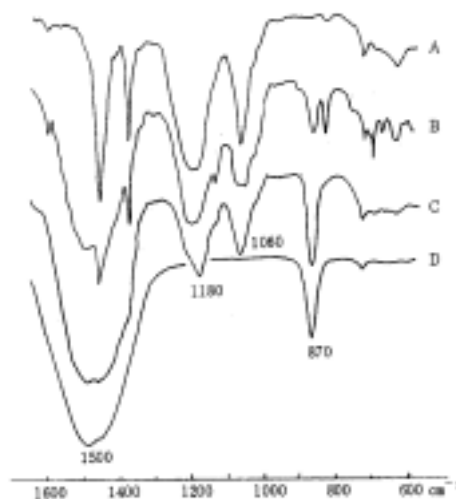


Fig.1 Infrared spectra of Ca - sulphonate
A: Neutral, B: Basic, C: Over based, D: CaCO₃

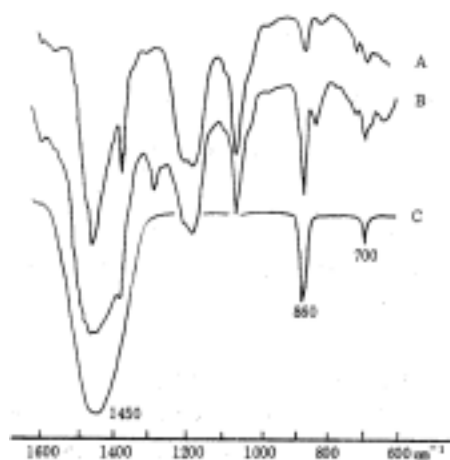


Fig.2 Infrared spectra of Ba - sulphonate
A: Basic, B: Over based, C: BaCO₃

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

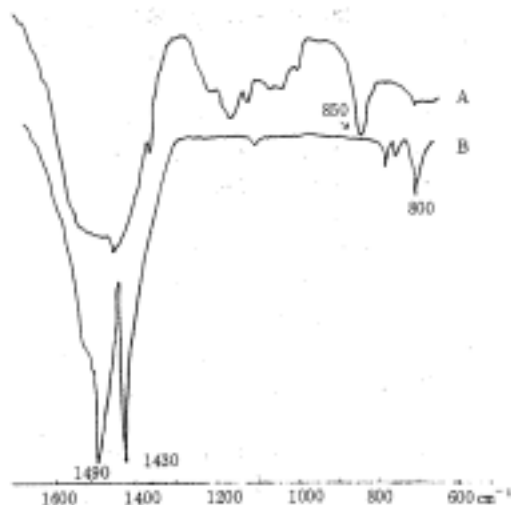


Fig.3 Infrared spectra of Mg - sulphonate
A: Over based, B: MgCO₃

Table1 Commercial metallic detergent - dispersants

Sample No	Composition*
1	Calcium sulphonate, neutral + Base oil, Ca 2.4%
2	Calcium sulphonate, basic + Base oil, Ca 4.8
3	Calcium sulphonate, over based + Base oil, Ca 11.4
4	Barium sulphonate, basic + Base oil, Ba 11.2
5	Barium sulphonate, over based + Base oil, Ba 22.8
6	Magnesian sulphonate, over based + Base oil, Mg 9.0

* Submitted by the manufacturer

Table2 Base oil for lubricating oil

	Physical property*			
	SG	Vis ^(100°F) _{sus}	RI	FP(°C)
A (Heavy)	0.8922	528	1.4922	—
B (Light)	0.8505	71.6	1.4694	184

* Submitted by the manufacturer

質基油と軽質基油の代表的な 2 種類である。

また、溶出容量と分子量の相関性を知るため、標準試料として用いた直鎖脂肪族炭化水素は東京化成製 n - オクタン、n - テトラデカン、n - オクタデカンの 3 種類である。

2・2 装置及び実験方法

装置は日本分析工業製 LC - 07 型液体クロマトグラフを用い、実験条件は次のとおりである。

溶出溶媒；ベンゼン（特級）

流 速；3ml/min

圧 力；5 ~ 10kg/cm²

注入試料；5%ベンゼン溶液 3ml

カラム；JAIGEL 4

検 出 器；RI

GPC により分取した各画分は減圧下で溶媒を除去し、60 °C で 3 時間真空乾燥した後ひょう量し、各画分の量を求めた。ついで、日立 EPI - G₂ 型赤外分光光度計により赤外吸収スペクトルを測定し、その成分の定性を行った。

3 結果及び考察

3・1 溶出溶媒の選択

GPC 用溶出溶媒としては、一般にテトラヒドロフランやクロロホルムが用いられている。すでにポリブテン⁵⁾、ポリアクリレート⁶⁾、あるいは流動点降下剤パラフロー⁷⁾などの高分子石油添加剤の分離にもこれらの溶媒を用いた報告がみられる。しかし、分離定量を目的とした場合、テトラヒドロフランは溶媒除去の過程で重合を起し、多量の不揮発分が残って障害となった。また、クロロホルムは純度、溶媒除去の容易さ、あるいはミセル形成の大きい過塩基性金属スルホネートの分離性を考慮すると優れた溶媒と言えるが、ミセル形成の少ないと考えられる金属スルホネートの分離には難点が認められた。

油中においてミセルを形成することにより、安定に溶解している金属スルホネート系清浄分散剤を GPC で分離する場合、見掛けの分子サイズに直接関係する会合数が大きい程、分離し易いことになる。そこで会合数と溶媒の溶解パラメーターの関係からみると、クロロホルムよりむしろベンゼンを用いた方が、溶媒中における金属スルホネートのミセル会合数の増加が考えられる。また、ベンゼンを用いた場合でも GPC 用ゲルは安定であることから、以下の実験ではベンゼンを溶媒に用いて GPC による金属スルホネートと基油の分離を検討した。

3・2 溶出容量と分子量の関係

基油の主体をなすものは脂肪族飽和炭化水素であるので、溶出物の分子量の推定は n - オクタン、n - テトラデカン及び n - オクタデカンを標準物質として作成した検量線を用いて行った。

ベンゼンを溶出溶媒とした場合、これら脂肪族飽和炭

化水素の溶出容量と分子量との間にはFig.4に示すような直線関係が得られた。

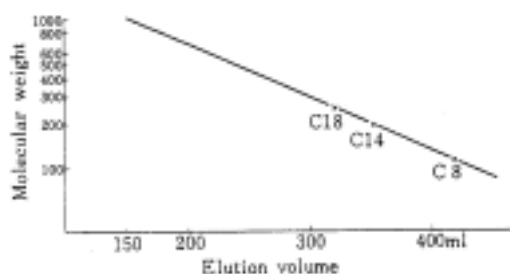


Fig.4 Relationship between elution volume and molecular weight of n - aliphatic hydrocarbons

Fig.5 は潤滑油に実際に使われている、重質基油と軽質基油の溶出クロマトグラムである。Fig.4 を用いて計算したこれらの基油の分子量分布は重質基油で 360~760、軽質基油で 180~430 の範囲にあった。この数値はポリス

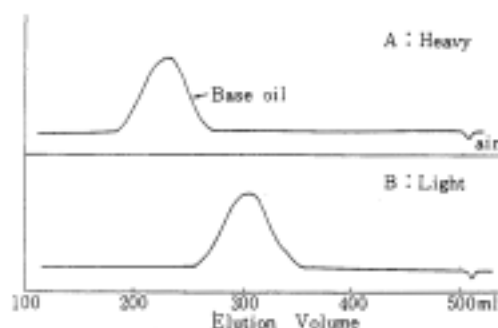


Fig.5 Gel permeation chromatograms of base oils

チレンを基準にした分子量分布値と比較するとやや低目であるが、基油によりかなり分子量分布に違いのあることを示している。

3・3 GPCによる金属スルホネートと基油の分離

Fig.6 に 2・2 の分離条件によって得た中性、塩基性及び過塩基性のカルシウムスルホネートの溶出クロマトグラムを示した。溶出溶媒にベンゼンを用いた場合は中性のカルシウムスルホネートもクロマトグラム上は金属スルホネートと基油の間には溶出溶媒にテトラヒドロフランやクロロホルム⁴⁾を用いた場合よりも、はるかに明瞭な分離がみられた。このことは、中性の金属スルホネートはベンゼン中においてはテトラヒドロフランやクロロホルムに比べてミセルの会合数が大きくなっていること

を示唆するものと考えられる。Fig.6 に示した溶出クロマトグラムのうち、最も分離しにくい中性カルシウムスルホネートの分離画分をそれぞれ分取し、溶媒を除去したのち赤外吸収スペクトルを測定して、その分離を検討した。

第1画分は溶出容量 180~190ml にシャープなピークとして現われる部分で、淡かっ色のもろい樹脂状物質であり、赤外吸収スペクトル (Fig.7 - a) より、カルシウムスルホネートと認められた。この分離物の性状はゴム膜透析法で分離したカルシウムスルホネートと全く同一物で、この画分中には基油成分の混入はみられなかった。なお、GPC 分離に使用した JAIGEL4 カラムは分離分子量範囲は 1,000 以下であるので、会合性の高い金属スルホネート類はすべてこの位置にシャープなピークとなって出現する。

第2画分は第1画分分取後 20ml の溶出分で、この画分は全溶出物に対して約 2% であった。Fig.6 - b でカルシウムスルホネートの吸収の他に、1460, 1380, 720 cm^{-1} の吸収強度からみて基油成分の混入していることが考えられる。この溶出容量に対応する分子量は 730~670 に相当する。従って、3・2 に示したように、重質基油の高分子量部分はこの溶出範囲にあたるため、テーリングしているカルシウムスルホネートと重なるものと考えられる。

第3画分は溶出容量 210ml 以上に溶出してくるもので、分取物は透明油状物である。赤外吸収スペクトルは Fig.

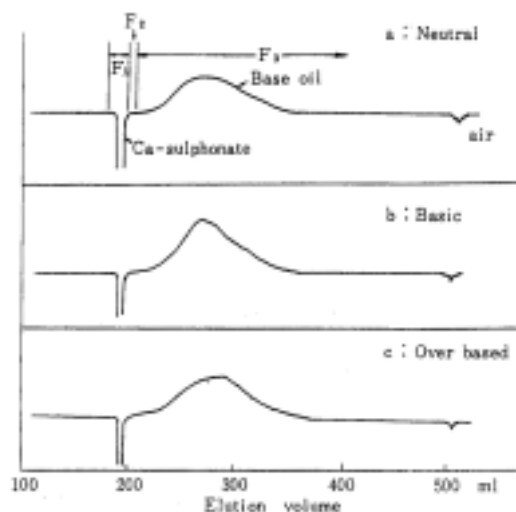


Fig.6 Gel permeation chromatograms of calcium sulphonates and base oil

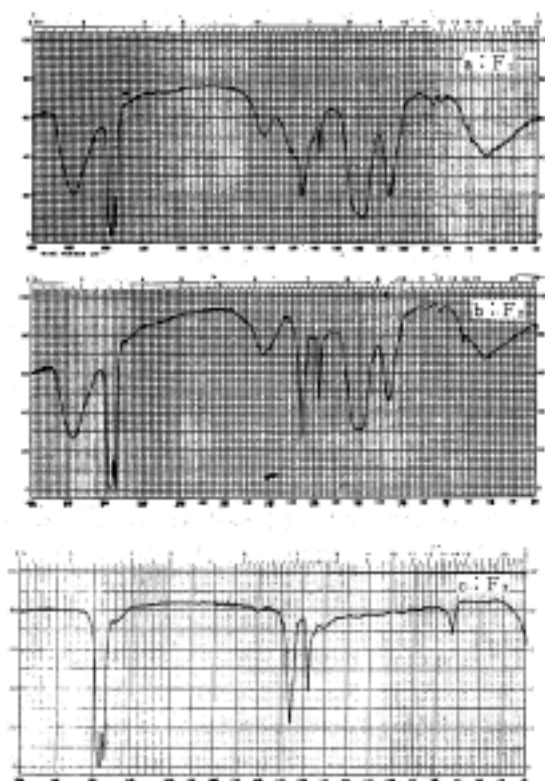


Fig.7 Infrared spectra of GPC fractions
of neutral calcium Sulphonate

7 - c に示すように、基油の吸収を示しスルホネートの吸収は全くみられず、この画分は完全に分離していることを示している。

同様な分離は、塩基性や過塩基性のカルシウムスルホネートの場合にも認められた。すなわち、180～190mlの間にカルシウムスルホネートがほとんど一括して溶出してくることが判明した。このような規則的な分離は溶出溶媒にテトラヒドロフランやクロロホルムを用いた場合には全く得られなかったもので、溶出溶媒にベンゼンを用いた効果が認められた。

金属を異にする塩基性及び過塩基性のバリウムスルホネートやマグネシウムスルホネートの場合も、カルシウムスルホネートと同様な分離結果が得られた。しかし、

これらの金属スルホネート類の分離においても、第 2 画分が 2～3%程度分取され、これらはいずれも金属スルホネート類と基油との混合物であった。

実験に用いた金属スルホネートの濃度は 5%ベンゼン溶液で、CMC をはるかに越えた高濃度の領域であるので、低濃度の場合と同様に一定のミセル会合数をもっているかどうか、明らかにされていないが⁹⁾、非会合金属スルホネートの平均分子量は中性では 1,000～1,200、過塩基性では 1,500～1,900 程度であることを考慮すると、低分子量領域にまで少量の金属スルホネートが分布していることは、金属スルホネート自体の分布、例えば炭化水素部の分布¹⁰⁾の違いが関与している可能性も考えられる。

Table3 に GPC による、市販の各種金属スルホネート類の分離定量結果を示した。

Table3 Separation of metallic sulphonates
and base oil by GPC

Sample No	Metallic sulphonate*	Base oil
1	45.0%	55.0%
2	39.5	60.5
3	56.8	43.2
4	47.2	52.8
5	49.2	50.8
6	55.2	44.8

* Including fraction 7

4 要 約

金属スルホネートを含む配合用潤滑油添加剤の分離に、新たにベンゼンを溶出溶媒に用いた GPC を検討した。中性、塩基性、過塩基性の金属スルホネート類のいずれにも適用できる特徴があり、また基油との分離も満足し得る結果が得られた。吸着クロマトグラフィー或いはゴム膜透析法の難点を考慮すると、迅速性、簡易性があり潤滑油添加剤の分離に十分利用できるものと考えられる。

終りに本実験を行うにあたり、GPC の使用について何かとご指導を戴いた当所の藤田分析室長に厚くお礼申し上げます。

(本研究の一部は分析化学に投稿中である。)

文 献

- 1) M. Fujita, Y. Aoki: *Bull Japan Petrol. Inst.*, 3, 46 (1961).
- 2) 大野幸雄, 田中誠之: *分化*, 24, 694 (1975).

- 3) P. I. Brewer : *J. Inst. Petrol.* , **58** , 41(1971) .
- 4) 大野幸雄, 田中誠之: 分化 , **25** , 98(1976) .
- 5) 未発表
- 6) Linde : *Anal. Chem.* , **41** , 1463(1969) .
- 7) 若菜, 藤田: 石油誌 , **15** , 122(1972) .
- 8) R. C. Little et al : *J. Physic. Chem.* , **68** , 3441(1964) .
- 9) 矢野久: 昭石技術資料 No 53 , 15(1974) .
- 10) C. V. Smalheer : " Lubricant Additives" 3(1967) Leizius - Hiles .

Separation of Metallic Sulphonates for Detergent - dispersants and Base Oil by Gel
Permeation Chromatography

Samuro MIWA, Yukio OHNO and Soei SATO
Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,
271 Japan.

- Received Sep. 30,1976 -