

ノート

潤滑油中のエチレンプロピレンターポリマーの分析

有 銘 政 昭 , 加 藤 時 信*

Determination of Ethylene Propylene Terpolymer in Lubricating Oils

Masaaki ARIME and Tokinobu KATO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Analytical methods for determination of ethylene propylene terpolymer (EPT) in lubricating oils were investigated. Infrared spectrometry was used to identify fractional precipitates obtained from lubricating oils. For quantitative analysis of EPT, Gel Permeation Chromatography (column : JAIGEL 2H) and Fractional Precipitation methods were investigated. It was found that these methods were useful.

- Received Aug. 23, 1983 -

1 緒 言

エチレンプロピレンターポリマー（以下 EPT と略記）は、粘度指数向上剤として潤滑油に添加されている。

輸入される潤滑油は、その石油分（潤滑油基油の重量割合）によって関税率表の番号が決定されるので、税関においては潤滑油基油と潤滑油添加剤の分離分析を行っており、その分析法は主として関税中央分析所参考分析法 No.12¹⁾に基づいている。この参考分析法 No.12 は連続溶出カラムクロマトグラフィーを基本としており大野ら²⁾により多種類の潤滑油添加剤について検討された結果等を参考として作成されているが、これらの文献を含め、潤滑油中の EPT の分析に関する報告は見当たらない。なお、参考分析法 No.12 には EPT と同様に粘度指数向上剤として潤滑油に添加されるポリイソブチレンの分析方法も記載されており、その方法がポリイソブチレンと物理化学的性質の類似している EPT の分析

にもそのまま応用できる可能性が推測されたので、その方法を適用して分析を試みたが、満足な結果が得られなかった。そこで本報では潤滑油に含まれている EPT の確認法と定量法について検討した結果を報告する。

2 実 験

2・1 試薬及び試料

アセトン及びクロロホルムは市販（和光純薬製）の試薬特級を使用した。石油エーテルは市販（和光純薬製）の試薬特級のものを蒸留し、70 以下の留分を使用した。

2・2 装 置

赤外分光器は日本分光製 A-3 型を使用し、ゲルパーメーションクロマトグラフィー（以下 GPC と略記）には、日本分析工業製、液体クロマトグラフ LC-07 型を使用した。

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

2・3 操 作

2・3・1 EPTの確認法

潤滑油中に EPT が存在することを確認するため試料約 5g を三角フラスコにはかりとり、石油エーテル 20ml を加えて溶かし、かきまぜながらアセトン徐徐に加えて生じた沈殿物を傾斜法で分離回収して、その赤外吸収スペクトルを測定した。

2・3・2 分別沈殿法による定量法

試料約 5g を 20ml 容三角フラスコに正確にはかりとり、石油エーテル 20ml を加えて溶かし、かきまぜながらアセトン 20ml を徐々に加える。湯浴上で逆流冷却管を付けて 10 分間加温し、次いで 20 分間放冷し、沈殿物を熟成させた後、傾斜法で母液を遠心分離管に移す（三角フラスコには凝集した沈殿が残り、母液には微細な沈殿が分散している。）、遠心分離管の母液は、液が透明になるまで遠心分離する。この母液を傾斜法で除き、遠心分離管に残った沈殿は、20ml の石油エーテルで溶かし最初の三角フラスコに移して、すべての沈殿を溶かす。以下上記と同様に処理して分別沈殿をさらに 2 度繰り返す。最後に沈殿物を合わせて、 100 ± 2 に調整した恒温乾燥器で恒量となし、この沈殿物を EPT 分とした。

2・3・3 GPC法による定量法

GPCの条件

分離カラム：JAIGEL 2H（架橋型ポリスチレン、分離可能分子量範囲 5,000 ~ 100）

溶離液：クロロホルム、流速 3ml/min.

検出器：示差屈折計

試料の 5%クロロホルム溶液 3ml を装置に注入し流出液 EPT 画分と潤滑油基油画分に分離し、両者の溶媒を除去して重量割合を求めた。

3 結果及び考察

3・1 EPTの確認

潤滑油添加剤のある種のもののは赤外吸収スペクトルにおいて、潤滑油基油とは異なる特徴的な強い吸収を持っており、このような添加剤を含む潤滑油の

場合は、潤滑油そのものの赤外吸収スペクトルを注意深く観察することにより、添加剤の有無や種類が推測できる。しかし、EPT の赤外吸収スペクトルは潤滑油基油に類似しており、これらの混合物の赤外吸収スペクトルから EPT の存在を確認することはできない。

従って、EPT の存在を確認するには、分別沈殿又は GPC のような分離手段により潤滑油基油を除去して赤外吸収スペクトルを測定する必要がある。

Fig.1 に潤滑油基油と分別沈殿により得た EPT の赤外吸収スペクトルを示す。EPT のスペクトルは潤滑油基油に比較して 950cm^{-1} 、 1150cm^{-1} 及び 1220cm^{-1} 付近の吸収が強く現われるのでその特徴的な吸収を観察することにより EPT であることの確認が可能である。

なお、潤滑油中にポリイソブチレンが含まれている場合も分別沈殿により分離されるが、ポリイソブチレンの赤外吸収スペクトルは EPT と顕著に異なるので、これらとの判別は容易である。

3・2 定 量 法

3・2・1 分別沈殿法の条件

参考分析法 No.12¹⁾に記載されているポリイソブチレンの分別沈殿条件を参考として、条件の検討を行った。即ち、潤滑油を石油エーテルに溶解し、アセトンを添加して EPT を沈殿させる方法によった。

潤滑油の溶解に用いた石油エーテル 20ml に対して添加するアセトンの割合をかえて EPT の回収量を求めた結果、石油エーテル 1 に対してアセトン 0.5 ~ 2.0 の範囲で、EPT 回収量（約 5%）は一定した値が得られたが、アセトン 3.0 では、回収量（約 8%）が異常に高い値を示した。このことから、アセトンの割合が 3.0 以上になると潤滑油基油の成分がかなり多量に共沈することが示唆される。一方、アセトン割合 0.5 の場合には傾斜法で分離できる沈殿量が少なく、母液に浮遊した微細な沈殿が多いので、遠心分離で回収する沈殿量が多くなるため、誤差が生じ易かった。従って、操作性を考慮して、石油エーテル 1 に対してアセトン 1 の割合で行うこととした。

しかし、石油エーテルに対するアセトンの割合をどのように変えても、傾斜法のみで沈殿の完全な回

ノート 潤滑油中のエチレンプロピレンターポリマーの分析

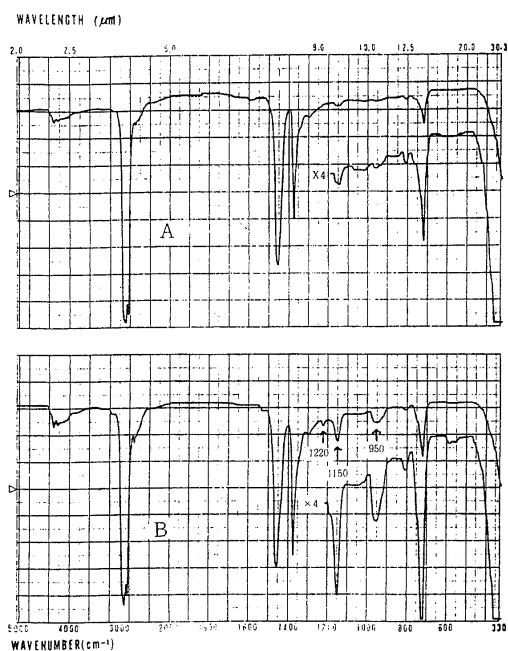


Fig.1 Infrared spectra of Base oil and EPT

A : Base oil B : EPT

Table 1 EPT contents determined by GPC method and fractional precipitation method

	GPC(%)	Fractional Precipitation(%)
1	5.20	5.10
2	5.10	5.40
3	5.50	4.90
4	5.40	5.40
5	5.00	5.20
6	4.90	5.30
7	5.10	4.90
8	5.20	4.90
A V	5.18	5.14
S D	0.20	0.22

収は困難であったので、沈殿の回収に遠心分離法を併用する必要があった。

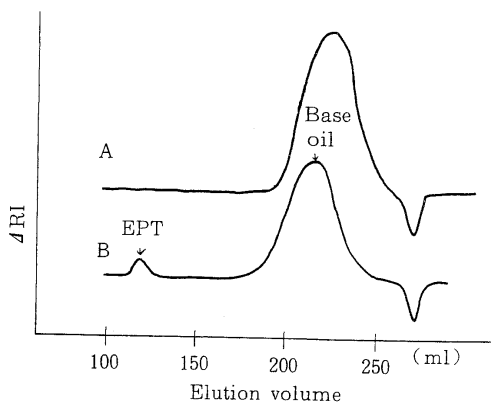


Fig.2 Gel permeation chromatograms of Base oil and Lubricating oil

A : Base oil (Neutral type)

B : Lubricating oil (imported good)

Column : JAIGEL 2H, Eluent : CHCl_3

Detector : RI

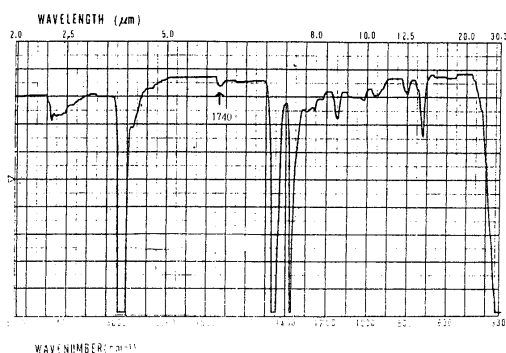


Fig.3 Infrared spectrum of EPT obtained by GPC method

3・2・2 GPC法の条件

分離カラムとして JAIGEL 2H を用いて分離した潤滑油と潤滑油基油の GPC クロマトグラムは、Fig.2 に示したとおりであり、この分離カラムにより、潤滑油基油と EPT はよく分離され、ほぼ完全に分画可能であった。

3・3 定量値の比較

分別沈殿法と GPC 法によって得られた定量値を Table 1 に示す。

分別沈殿法の平均値は 5.14%、GPC 法の平均値は 5.18%であり比較的良い一致を示した。なお、GPC 法がわずかに高い値を示しているが、これは、Fig.3 に示した GPC 法により回収された EPT 画分の赤外吸収スペクトルを観察すると 1740cm^{-1} 付近にカルボニルによる弱い吸収が認められることから、潤滑油基油に極少量含まれている樹脂分が一部混在してくることによるものと考えられる。

4 要 約

潤滑油に添加されている EPT の存在確認と定量法について検討した。

EPT の存在確認は、分別沈殿物の赤外吸収スペクトルを観察することにより可能であった。

EPT の定量法として、傾斜法に遠心分離を併用した分別沈殿法及び分離カラムとして JAIGEL 2H を用いる GPC 法について検討し、両者とも良好な定量法であることが判明した。

文 献

- 1) 大蔵省関税中央分析所：参考分析法，No.12 潤滑油中の石油分の定量分析法（1976）
- 2) 大野幸雄：本誌，19，1（1978）