

ノート

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる 潤滑油中のポリブテンの分離

早 野 弘 道 , 大 野 幸 雄*

1 緒 言

石油製品は、石油分の含有量により関税率表上の取り扱いを異にするため石油分の定量が必要になっている。一般に、各種添加剤が含まれている石油製品の分析を画一的な方法で行うことは難しく、このため吸着クロマトグラフィーを初めとする種々の分離法が開発され、添加剤の種類に応じこれらの方法が単独あるいは併用して行われている。

粘度指数向上剤として添加されるポリブテンは、潤滑油基油と類似した吸着挙動を示すため分離困難なものの一つである。Jenkins¹⁾はゴム膜透析法をポリブテンの分離に応用しているが、平均分子量 2,000 以下のものは透析される傾向にあり、一方 Krese²⁾、香月³⁾、戸田⁴⁾等も赤外法によるポリブテンの直接定量を報告しているが、ポリブテンの重合度により検量線の傾きが異なるため未知試料に適用することは困難であった。さらに田中等⁵⁾は、分別沈殿法により試料中のポリブテンを分離し、これを赤外法による定量の標準物質とする新たな方法を確立している。しかし、この方法も前処理操作を必要とするため簡便かつ迅速性という点からみると改善の余地が残っている。

近年、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下 GPC という。）が簡便かつ迅速な分析手段として盛んに利用され、既に金属スルフォネート系清浄分散剤⁶⁾、ポリアクリレート⁷⁾、あるいは流動点降下剤パラフロ⁸⁾などの添加剤の分離、分子量分布の測定などに応用されている。

こゝでは、潤滑油基油とポリブテンの分離に GPC を利用するためカラムによるポリブテンの分離性状の違い、適用範囲などを検討し若干の知見を得たので報告する。

2 実験方法

2・1 試 料

実験に用いたポリブテン及び潤滑油基油は、いずれも市販品で Table 1, 2 に示す性状のものである。また、定量性の検討には標準混合試料と輸入粘度指数向上剤を使用した。

Table 1 Physical properties of standard polybutenes

Physical properties※	Polybutenes					
	VISTANEX LMMH	HV-1900	HV-300	HV-100	HV-35	HV-15
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Av. M.W	11,700~10,000	2,350	1,260	900	750	610
Kinetic. Vis. 98.9°C c s t	—	4,050	630	240	90	33
RI n _D ²⁰	—	1.5046	1.4980	1.4932	1.4863	1.4801

※Submitted by the manufacturer

Table 2 Physical properties of standard base oils

Physical properties※	Base oils						
	Neutral						Bright Stock
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
S.G 15/4*	0.8671	0.9199	0.8588	0.8505	0.9124	0.9455	0.8922
VIS. [100°F SUS]	211	156	105.4	71.6	—	—	528
V.I	104	—	100	98	—	—	—
R.I n _D ²⁰	1.4769	1.5042	1.4730	1.4694	1.4988	1.5193	1.4922

※Submitted by the manufacturer

2・2 装置及び測定条件

装置は、日本分析工業 LC - 07 型液体クロマトグラ

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

フを用いた。

測定条件は、次のとおりである。

溶出溶媒；クロロホルム（特級），流速；3ml/min，

試料注入量；5%クロロホルム溶液3ml

検出器；示差屈折計（RI），カラム；JAIGEL 2H（100，20mm × 600mm × 2，分離分子量範囲 5,000 ~ 100）JAIGEL 2（JAIGEL 2H × 2），JAIGEL 4（25，20mm × 600mm × 4，分離分子量範囲 1,000 ~ 100），いずれも架橋ポリスチレンゲルを用いた分取用カラムである。

2・3 定量条件

試料を5%クロロホルム溶液になるよう調製し，この3mlを注入し，得られたクロマトグラムのRI曲線よりポリブテン画分及び基油画分を分画する。各画分の溶媒を除去後，回収量を求め，全回収量からポリブテンの回収率を求めた。

3 結果及び考察

3・1 溶媒及びカラムの選択

GPCによる潤滑油添加剤の分離には，一般に溶媒としてクロロホルムやテトラヒドロフランが用いられ，ポリアクリレート⁷⁾，あるいは流動点降下剤パラフロ⁸⁾などの分離又は分子量分布がなされている。ところが，テトラヒドロフランは毒性も強く，溶媒除去の際重合して不揮発性成分が残るなどの難点がある。これに対しクロロホルムは，純度及び溶媒除去の容易さなどの点から良好な溶媒と考えられ，以下の実験はすべてクロロホルム溶液を用いて行った。

非会合性ポリブテンと基油の分離は，金属スルフォネート系添加剤の分離と異なり，単に分子サイズで行われること並びに分離ピークを一括して分取し回収量から直接定量する必要上，ポリスチレン - ジビニルベンゼン系ゲルを充填した分取用カラムを用いた。

3・2 各種カラムにおける分離性状

ポアサイズ及びカラム長の異なる三種のカラムを用い，ポリブテン及び基油の分離性状を検討した。JAIGEL 2Hカラムにおける標準ポリブテンと各種基油のクロマトグラフをFig. 1，2に示した。両者の溶出曲線を比較するとポリブテン(3)~(5)は，いずれの基

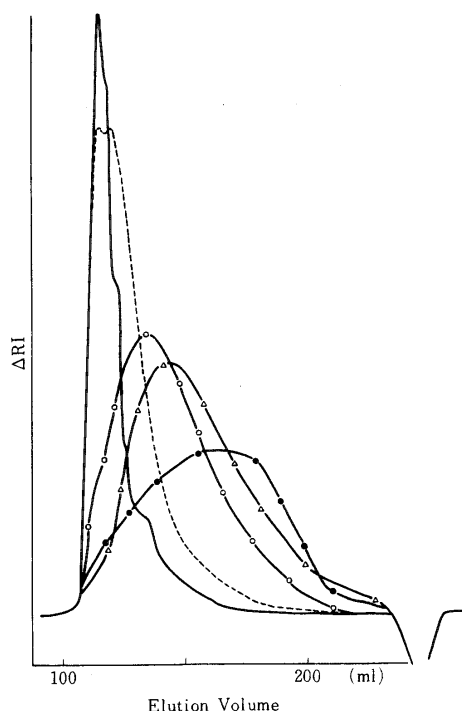


Fig. 1 Gel permeation chromatograms of polybutenes

Column: JAIGEL 2H

Eluent: CHCl₃

—○— Polybutene(1) —△— Polybutene(4)
 - - - - - " (2) —●— " (5)
 —○— " (3)

油とも溶出範囲が完全に重複するためこれらが混合している場合には分離できない。しかし，粘度指数向上剤として通常使用されている平均分子量 10,000 程度のポリブテン(1)は，ブライトストック系基油(G)及び 150ml 付近から溶出を開始するニュートラル系基油(A)を除けば，他のニュートラル系基油とはほぼ分離できる傾向がみられる。

一方，平均分子量 2,300 程度のポリブテン(2)は 190ml 付近で溶出を完了し，低重合体に比べて分子量分布はかなり狭くなっているが，いずれの基油とも重合し分離困難である。比較的粘性の少ないポリブテン(3)~(5)の分子量分布をみると，平均分子量が低いにもかゝらず 100ml 付近の高分子量領域から 220ml 付

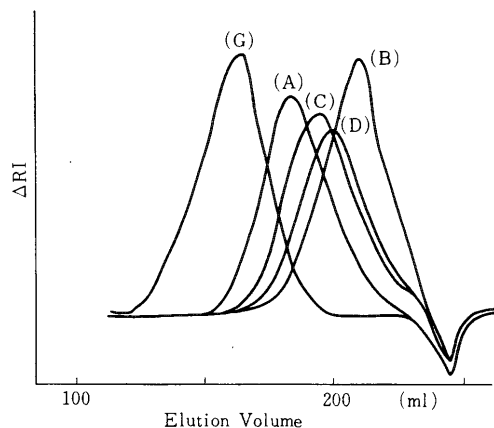


Fig. 2 Gel permeation chromatograms of base oils

Column: JAIGEL 2 H, Eluent: CHCl_3

近の低分子量領域まで広く分布し、通常のオリゴマーにみられない特徴的なパターンを示している。

同様に JAIGEL 2 カラムにおけるクロマトグラムを Fig. 3, 4 に示した。溶出性状は、JAIGEL 2H カラムよりもカラムが長くなるためかなり変ってくる。ポリブテン(1)及び JAIGEL 2H カラムでは分離困難であったポリブテン(2)は、いずれもブライトストック系基油とニュートラル系基油(A)を除けばその他のニュートラル系基油とは全く重複しないので、これらが混合された場合には完全に分離することができる。また、Fig. 1 のポリブテン(3)～(5)にみられた広い分子量分布は、JAIGEL 2H カラムよりカラム長が2倍のため一層明瞭に認められるようになり、ポリブテン(1)に対応する溶出容量の位置に高重合体ピークの存在も確認できた。

次にポアサイズの異なる JAIGEL 4 カラムを用いた時のクロマトグラムを Fig. 5, 6 に示した。JAIGEL 4 カラムの分離分子量範囲は、1,000 以下のため、1,000 以上の高分子量体は、クロマトグラムの最初の部分に一括して溶出される。実験に用いたポリブテンは、いずれも高重合体が存在しているため 165ml より溶出を開始するが、ポリブテン(1)及び(2)はそれぞれ 190ml, 200ml までに溶出を完了する。従って、ブライトストック系基油あるいは 200ml 以前に溶出成分を含むニュートラル系基油(A)がこれらと混合している場合には、分離困難であるが、220ml 以降から溶出を開始するそ

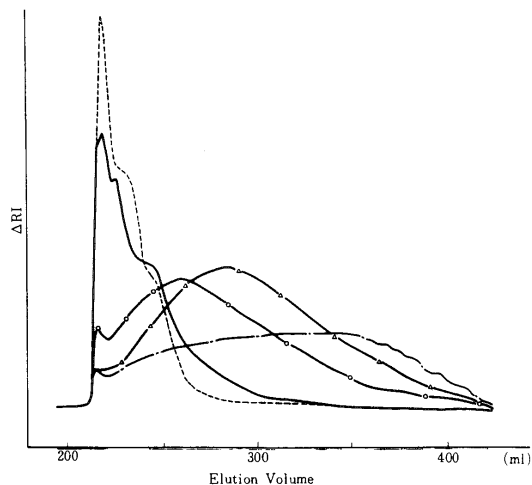


Fig. 3 Gel permeation chromatograms of polybutenes:

Column: JAIGEL 2, Eluent: CHCl_3

———— Polybutene (1) —△— Polybutene (4)
 - - - - - " (2) — · — · — (5)
 —○— " (3)

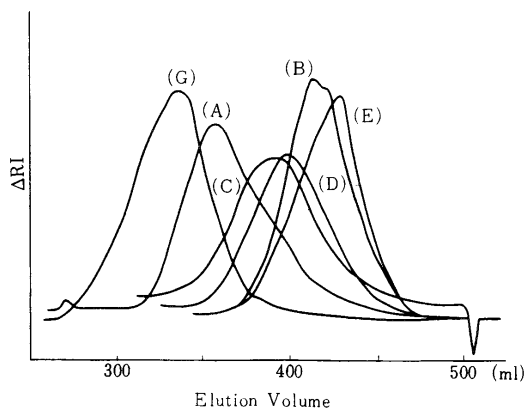


Fig. 4 Gel permeation chromatograms of base oils

Column: JAIGEL 2, Eluent: CHCl_3

他のニュートラル系基油が混合している場合には、完全に分離することが可能になる。なお、n-アルカン

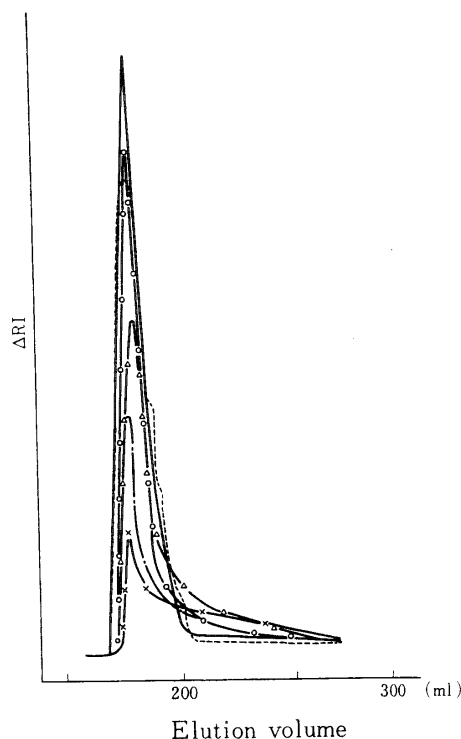


Fig. 5 Gel permeation chromatograms of polybutenes

Column : JAIGEL 4, Eluent : CHCl_3

— Polybutene (1) —△— Polybutene (4)
 - - - " (2) - - - " (5)
 —○— " (3) —X— " (6)

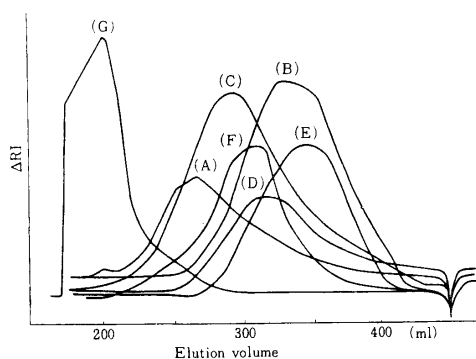


Fig. 6 Gel permeation chromatograms of base oils

Column : JAIGEL 4, Eluent : CHCl_3

を基準にした検量線から求めた潤滑油基油の分子量分布は、Table 3 のとおりである。

このようにカラムの種類を変えてポリブテンと基油の溶出性状を検討した結果、JAIGEL 2H カラムの場

Table 3 Range of molecular Weight of each base oils

Base oils		Range of MW
Neutral	(A)	618~156
	(B)	540~ 96
	(C)	540~180
	(D)	420~ 96
	(E)	460~ 96
	(F)	630~160
Bright Stock	(G)	880~240

column : JAIGEL 4

calibration curve : n-alkane hydrocarbons

合、ポリブテンの平均分子量が 10,000 以上であれば高分子量領域に溶出ピークのないニュートラル系基油とはほぼ分離することができる。JAIGEL 2 及び 4 カラムの場合は、ポリブテンの平均分子量が 2,300 以上であれば前記のニュートラル系基油とを完全に分離することも可能になる。JAIGEL 2 及び 4 カラムを比較した場合、JAIGEL 4 カラムではポリブテン画分が一括して溶出されるので分離定量の際には溶媒量が少なく済み、溶出成分の回収にも便利であるという利点が認められた。従って、ポリブテンの分離定量には、JAIGEL 4 カラムを用いることにした。

3・2 ポリブテンの簡易定量

ニュートラル系基油(B)に 10%ポリブテン(2)を含む標準混合試料を調製し、定量性の検討を行った。

JAIGEL 4 カラムを用いて測定した混合試料のクロマトグラムは、Fig. 7 である。3・1 に示したようにポリマーと基油は完全に分離している。次に 3 回のくり返し実験におけるポリブテン及び基油の回収率は、Table 4 のとおりである。それぞれの回収率は、変動係数で 2.16%、0.26% となり良好な結果が得られた。なお、ポリブテンの変動係数が基油のそれに比べて大きいのは、ポリブテンの回収量が 15mg 程度と少ない

ため秤量誤差による影響が大きいものと考えられる。

次に、本法を輸入された粘度指数向上剤の組成分析に応用した。このものは、基油にポリブテンを添加したいわゆる配合用粘度指数添加剤で他の添加剤成分を含まないことは赤外スペクトルで確認された。

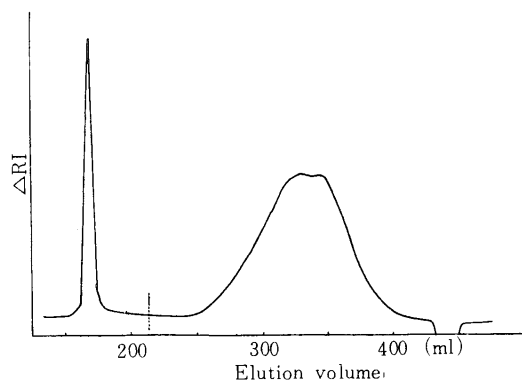


Fig. 7 Gel permeation chromatograms of mixed sample

Column : JAIGEL 4, Eluent : CHCl_3

----- Boundary of fraction

Table 4 Analytical results of standard mixture

	Recovery (%)			Av.	σ	c.v.
Polybutene (2)	10.8	10.4	10.8	10.7	0.231	2.16
Base oil Neutral (B)	89.2	89.6	89.2	89.3	〃	0.26

Standard mixture { Polybutene : 10.36 %
Base oil : 89.64 %

輸入試料のクロマトグラムは、Fig. 8 に示すとおりで、GPC パターンからみて高重合体のポリブテンと分子量範囲 560 ~ 148 程度の希釈油からなることが推察される。また、GPC 法で定量した結果は、Table 5 のとおりで、バラツキも少なく良好な値が得られた。

このように GPC 法による分離定量は、従来法に比べ前処理操作を必要としないので簡便かつ迅速な分析法と考えられる。しかし、1 回の測定に要するクロロ

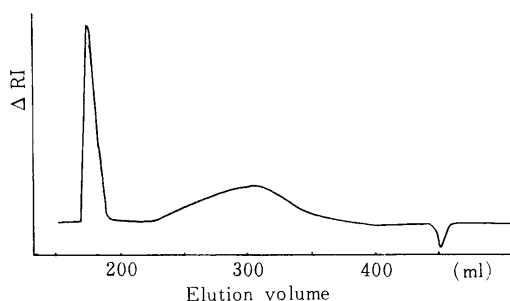


Fig. 8 Gel permeation chromatograms of imported viscosity index improver

Column : JAIGEL 4, Eluent : CHCl_3

Table 5 Analytical results of imported viscosity index improver

	Recovery (%)		
	1	2	Av.
Polybutene	23.0	23.4	23.2
Base oil	77.0	76.6	76.8

Column : JAIGEL 4

ホルム消費量が 450ml 程度と多いことは、経済性の点で問題もあるであろう。ところが、一般に使用されている粘度指数向上剤はポリブテンの平均分子量が 10,000 以上のものが多いので、JAIGEL 2H カラムを用いれば分離も可能でまた溶媒量も半分程度ですむことになる。

4 結 語

GPC 法でポリブテンと基油を分離定量する場合、分離の成否は両者の分子量分布に支配される。このため、平均分子量が 2,300 以上のポリブテンがニュートラル系基油で希釈されている粘度指数向上剤や潤滑油の場合には、JAIGEL 4 カラムを用いることによって両者の分離定量が可能である。しかし、平均分子量の小さい低重合ポリブテンやブライトストック系基油成分を含む試料では、分子量分布に重複が起るので分子サイズによる分離は困難となる。

文 献

- 1) G. I. Jenkins and G. M. A. Humphreys : *J. Inst. petrol.*, **51** , 1 (1965).
- 2) K. E Kres : *Anal. Chem.*, **30** , 287 (1958) .
- 3) 香月国良, 近藤利雄, 増田雅彦 : 古川電工時報, **No.19** , 39 (1959) .
- 4) 戸田昭三, 小島幸雄 : 神奈川工試研究報告, **No.10** , 24 (1964).
- 5) 田中誠之, 大野幸雄 : 分化, **14** , 500 (1965).
- 6) 大野幸雄, 三輪三郎, 田中誠之 : 分化, **26** , 352 (1977).
- 7) Linde : *Anal. Chem.*, **41** , 1463 (1969).
- 8) 若采章, 藤田稔 : 石油誌, **15** , 122 (1972).

Separation of Polybutenes and Base Oils in Lubricating Oils by Gel Permeation Chromatography

Hiromichi HAYANO and Yukio OHNO*

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

Gel permeation chromatography (GPC) was applied to the separation of polybutenes in additive concentrates, which used as viscosity index improvers for preparing lubricating oils.

The experiment was carried out using a Model LC - 07 (Japan Anal. Ind. Co.) equipped with UV and RI detector. The GPC condition was as follows; column : JAIGEL 2H (100 , 20mm × 600mm × 2), JAIGEL 2 (JAIGEL 2H × 2), JAIGEL 4 (25 , 20mm × 600mm × 4), polystyrene gel cross - linked with divinyl benzene, eluent : CHCl₃, 3 ml/min, 3ml of 5% additive concentration in CHCl₃ solution was poured into a column.

In GPC, the separations of polybutenes and base oils were effected remarkably by their molecular weight distribution.

When polybutenes having average molecular weight of 2,300 and more are diluted with neutral base oils it is possible to separate each other and the determination of polybutenes can be attained by using JAIGEL 4 column.

However, these techniques could not be applied to additive concentrates containing heavy oil such as bright stock or liquid polybutenes of low degree of polymerization. This is caused by overlapping of their molecular weight distribution.

It was found that GPC method was simple and rapid, but the limitation of this method was nearly the same as rubber membrane dialysis method.

Received Sept. 2, 1978