

平成12年度卒業研究

植物油に適する耐摩耗添加剤の開発

平成13年3月

高知工科大学

工学部 物質・環境システム工学科

学籍番号1010089 光宗将太

目次

概要 …… 1ページ

1. 研究の背景 …… 1ページ

2. 植物油の化学構造と主成分 …… 2ページ

3. 実験方法

3.1. 試料油の種類と特性 …… 3ページ

3.2. モデル添加剤の構造 …… 4ページ

3.3. 試験方法 …… 4ページ

4. 実験結果と考察

4.1. 無添加状態での基油の性能比較 …… 7ページ

4.2. ZDTPとDBP₀の効果 …… 7ページ

4.3. ODTとDBDSの効果 …… 10ページ

5. まとめと今後の課題 …… 11ページ

6. 発表実績 …… 12ページ

7. 謝辞 …… 12ページ

8. 参考文献 …… 12ページ

概要

環境調和型潤滑剤として有望な植物油に適する耐摩耗添加剤の開発を目標としてヒマワリ油，菜種油，大豆油，コーン油に耐摩耗添加剤を添加して四球式摩耗試験法で耐摩耗性を評価した．無添加状態では各植物油に性能の差は見られなかった．Zinc dialkyl dithiophosphate (ZDTP) と Dibutyl phosphonate (DBPo) は耐摩耗性を向上させた．特にZDTPを添加したヒマワリ油に顕著な効果が見られた．これはヒドロペルオキシドによってZDTPが分解され，添加剤効果が減少したため性能に差が生じたと考察した．滴定装置を用いて過酸化物価を測定した結果，ヒマワリ油の過酸化物価が最も低く上記の考察が裏付けられた．Dibenzyl disulfide (DBDS) と Octadecanethiol (ODT) は摩耗を促進した．試験後の摩耗痕形状から腐食摩耗が進行していると推察し，植物油中のカルボン酸と添加剤のチオール反応によって腐食摩耗が進行したものと考察した．

キーワード

環境調和型潤滑剤，植物油，耐摩耗添加剤，過酸化物価，腐食（化学）摩耗

1. 研究の背景

接触しながら運動する物体の間には摩擦が発生する．摩擦の定義とは「接触している二物体が相対的に運動するとき，その接触面でその運動を妨げようとする向きに働く力の現象，またはその力」である¹⁾．この摩擦が大きくなると，エネルギーのロスや摩耗による材料の破壊が発生する．古くから人類は摩擦を減少するために様々な工夫を行ってきた．潤滑剤の使用もその一つである．紀元前2400年頃のエジプトの壁画に，重量物を運搬するそりの下に潤滑剤を供給している様子が描かれており²⁾，この頃から既に潤滑剤が摩擦を減少させるために使用されていた事が分かる．紀元前1400年頃になると車軸の潤滑剤として動植物油が使われるようになった³⁾．以来，1859年にアメリカで石油の採掘が開始されるまで動植物由来の潤滑剤が使用されてきた．石油を原料とする鉱油は精製におけるコストが動植物油よりも低く，保存中の安定性が高い事などから現在では鉱油系潤滑油が潤滑油の主流となっている．

しかし，近年では屋外作業機械やモーターボートのエンジン等に使用される鉱油系潤滑油の流出による土壌や湖沼の汚染が問題となっている．この問題を解決するため，環境調和型潤滑剤の開発が必要である．鉱油以前に潤滑油の主流であった植物油は，自然界の食物連鎖の中で二酸化炭素と水に分解され無害な物質となる「生分解性」が高いため⁴⁾，環境調和型潤滑剤として有望である．

一般に，潤滑油は基油に添加剤を添加する事によって実用レベルにまでその性能を向上させている．鉱油は摩擦を低減させ，材料の摩耗や焼き付きを防ぐ「潤滑性」が同粘度の動植物油に比べて低い．これを解決するため様々な添加剤が開発され，その性能を

向上させてきた．ところが植物油にはそのような性能向上のための添加剤がほとんど無いのが現状である．そのため本研究では植物油に適する耐摩耗添加剤の開発を目指し，既に鉱油用として実用されているものや基礎研究のためにモデル化合物として文献に記載されている耐摩耗添加剤を用いて性能の評価と機構解析を行った．

2. 植物油の化学構造と主成分

植物油は植物の種子などに含有される油脂を絞って，更に溶媒で抽出する事によって得られる液体である．その主成分であるカルボン酸トリグリセリドの基本構造を図1に示す．

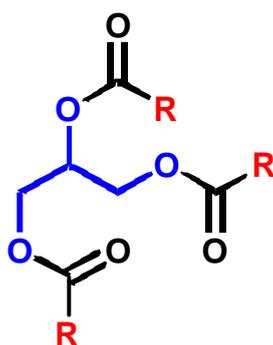


図1カルボン酸トリグリセリドの基本構造

R は飽和または不飽和の炭化水素である．図 1 の油脂で加水分解反応が起こるとグリセリンとカルボン酸が得られる．このカルボン酸の構造，すなわちアルキル基 R の構造が油脂の物性に反映される．実際の植物油は多種のアルキル基 R を含む混合物となっている．表 1 は植物油を構成する代表的なカルボン酸である．

表1 植物油中の代表的カルボン酸

	化合物名	構造式	略号
飽和カルボン酸	hexadecanoic acid パルミチン酸, palmitic acid	16 1	C16 0
	octadecanoic acid オクタデカン酸, stearic acid	18 1	C18 0
不飽和カルボン酸	octadecenoic acid オレイン酸, oleic acid	18 9 1	C18 1
	octadecadienoic acid リノール酸, linoleic acid	18 12 9 1	C18 2
	octadecatrienoic acid リノレン酸, linolenic acid	18 15 12 9 1	C18 3

表中の略号「C_n:m」の意味は、炭素数nに対して不飽和結合がm個ある事を示している。植物油を構成するカルボン酸の炭素数は4～30であり、潤滑油として期待される植物油のカルボン酸は表1に示した炭素数が16か18であるものが大部分である。また、分子内の不飽和結合の有無で飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸に分類される。天然の植物油のカルボン酸組成や物性は品種や産地、収穫年によって変化するため、一般には幅を持ったデータとして報告されている。

3. 実験方法

3.1. 試料油の種類と特性

本研究では潤滑剤基油としてヒマワリ油，大豆油，菜種油，コーン油を用いた。これらは一般に食用として使用されているものとほぼ同等なものであり，鉱油と比較して安全性が高い。基油の分析値を表2に，カルボン酸組成を表3に示す。このうちのヒマワリ油は遺伝子組み換えによって得られた品種で，炭素数18に対し不飽和結合を1つ持つオレイン酸（9(Z)-Octadecenoic acid）の含有率が80%と高い¹⁾のが特徴である。

表2 試料油の物性

		ヒマワリ	大豆	菜種	コーン
酸価，mgKOH/g		0.03	0.05	0.04	0.19
動粘度，mm ² /s	40	38.8	32.3	35.4	32.6
	100	8.50	7.70	6.83	7.72
粘度指数		205	222	155	220

表3 試料油のカルボン酸組成

	パルミチン酸 16:0	ステアリン酸 18:0	オレイン酸 18:1	リノール酸 18:2	リノレイン酸 18:3
ヒマワリ	3.7	5.4	81.3	9.0	-
大豆	10.6	4.0	23.2	53.7	7.6
菜種	4.0	-	59.0	21.7	9.2
コーン	10.4	2.0	26.3	59.0	0.3

表2中の酸価と粘度及び粘度指数はいずれも油脂の特質を示す代表的な特性値である。

酸価：試料1g中に含有する遊離脂肪酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの量をmgで表す。この値が高いと腐食（化学）摩耗が進行する

動粘度：潤滑油の粘りの度合いを粘度といい，潤滑油では粘度を粘度と密度の比で表した動粘度が用いられる。粘度が高すぎると摩擦が増加し機械効率が低下し，低すぎると表面を保護する油膜が破断して焼き付きの原因となる。

粘度指数：粘度の温度による変化の度合いの尺度として用いられる。この値が大きいほ

ど温度による粘度の変化は小さくなる．粘度の変化が大きいと潤滑の状態が大きく変化する原因となる．

3.2. モデル添加剤の構造

本研究で使用した化合物の構造式と略号を図2に示す．

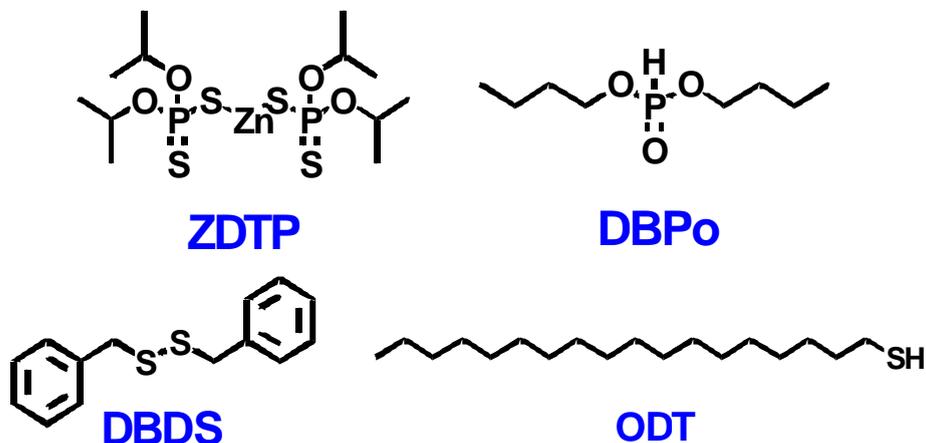


図2 使用した添加剤の構造式と略号

これらの化合物は鉱油用の添加剤として実用されているもの，あるいは基礎研究のためのモデル化合物として文献に記載されているものであり，耐摩耗添加剤として作用する．耐摩耗添加剤とは，摩擦面が金属接触して生じる熱によって金属表面と化学反応し，硫化物，リン酸塩等の表面膜を形成する事によって金属間の直接の接触を防ぎ，より高温での摩擦・摩耗を低減する働きをする添加剤の総称である．

今回はこれらの化合物を濃度5mmol/kgで基油に溶解して試料油を調整した．

3.3. 試験方法

試料油の耐摩耗性は四球式摩耗試験機によって評価した．この試験方法は潤滑油の耐摩耗性を評価するものである．試験機構は図3に示す通り四個の同一径の鋼球をピラミッド型に積み上げ，下の三個を固定し上の1個を回転させながら下から荷重をかけるというものである．



図3 摩擦試験機構の模式図

試験後に下の三個の鋼球に出来た摩耗痕の直径（摩耗痕径）を測定する事によって試料油の耐摩耗性を評価する．

試験条件は表4に示した通りであり、これはASTM D 4172に準じている。

表4 摩擦試験条件

摩擦試験 (四球式)試験機	
回転数 (rpm)	1200
速度 (m/s)	0.8
荷重 (N)	490
接触圧 (Gpa)	3.0
油温 ()	75
試験時間 (分)	60

摩擦試験 (四球式)試験片	
試験片材質	SUJ2
試験片硬度 (HRc)	62
縦弾性係数(E)(kg/mm ²)	201 × 103
ポアソン比()	0.296
試験片半径(mm)	12.7

摩耗痕径の測定は、試験後に試験片をヘキサソールとアセトンで洗浄した後に測定顕微鏡を用いて行った。試験後の摩耗痕径が小さく、かつ摩耗面が平滑であるほど耐摩耗性に優れると評価した。また試験結果と比較するためヘルツ (Hertz) 直径を計算により求めた。ヘルツ直径は、試験片を組んだ後に回転させず、荷重をかけただけの状態における接触面の最小直径である。次のヘルツの式より縦弾性係数 $E_i = 201 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ 、ポアソン比 $\nu_i = 0.296$ 、球半径 $R_i = 6.35 \text{ mm}$ として接触面の最小半径 a を求めた。

$$a = \sqrt[3]{\frac{3P}{4} \times \frac{\Theta_1 + \Theta_2}{\rho_1 + \rho_2}}$$

$$\rho_i = \frac{1}{R_i} \quad \Theta_i = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (i=1,2)$$

計算の結果、荷重 392N におけるヘルツ直径は 0.299mm となった。試験後の摩耗痕径がこのヘルツ直径より小さくなる事はなく、言い換えれば試験後の摩耗痕径をどれだけこの値に近づけられるかが耐摩耗添加剤の開発における目標の一つである。更に試験中の摩擦係数の変化を見るため摩擦係数 μ を計算により求めた。摩擦係数 μ は、摩擦力 F を荷重 W で割った値で表される。図4に摩擦係数 μ の算出法を示した。この際、試験中のトルク (kgf/cm) を T 、荷重 (kgf) を L とし、さらに三点での点接触となるため摩擦力及び荷重は1/3として一点のみを考えている。ただし、四球式摩耗試験は基本的に摩耗を測定する試験であり、摩擦係数のデータについては点接触であるため、表面の変化などに影響されることから信頼性に欠ける。そのため、今回摩擦係数は試験中の摩擦状態のトレースとしてのみ使用した。

・摩擦係数 $\mu = \frac{F}{W}$ ・摩擦力 $F = \frac{2T}{3l}$

・荷重 $W \cos \theta = \frac{L}{3}$ より $W = \frac{L}{3 \times \sqrt{\frac{2}{3}}}$
 $\cos \theta = \frac{\sqrt{4r^2 l^2}}{2r} = \sqrt{\frac{2}{3}}$

以上から

$\mu = \frac{F}{W} = \frac{\sqrt{2}}{r} \times \frac{T}{L}$ ここで $r = 0.635 \text{ cm}$
 $l \cos(30^\circ) = r \quad l = \frac{2}{\sqrt{3}} r$ である事から

$\mu = 2.227 \times \frac{T}{L}$

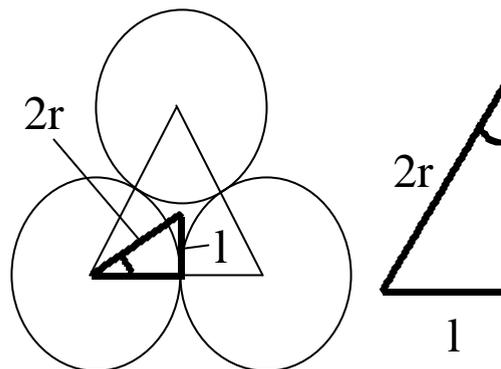


図4 摩擦係数 μ 算出法

試料油の過酸化価の測定は自動滴定装置を用いて行った。過酸化価は油脂の自動酸化の過程で生じる一般式ROOH (Rはアルキル基) を有するヒドロペルオキシドに含まれる活性酸素の重量濃度である。分子内のC-O-O結合のうち一つが活性酸素原子に当たる。ヒドロペルオキシドは酢酸溶液中ヨウ化物イオンI⁻によって還元されるため生じたヨウ素をチオ硫酸ナトリウムNa₂S₂O₃で滴定する。この際の反応を図5に示す。

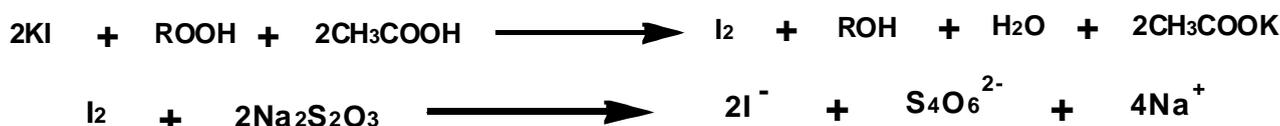


図5 過酸化価測定における反応 (ヨウ化還元反応)

自動滴定装置はメトローム社製自動滴定装置716型を用いた。試験条件を表5に示す。

表5 滴定試験条件

自動滴定装置 716型(メトローム社)	
使用電極	白金テイト電極No.6.0431.100
試薬	0.01mol/l Na ₂ S ₂ O ₃ 標準液 (滴定試薬)
	酢酸 2-プロパノール1:1溶液 (滴定溶媒)
	ヨウ化カリウム150g/100ml水溶液

試験条件	
測定点密度	0
最小吐出量(μl)	30(プランク50)
吐出速度(ml/min)	max(60ml/min)
シグナルドリフト値(mV/min)	10
平衡時間(s)	52(プランク38)
滴定温度()	25
EPC(変曲点検出感度)	5

測定モードは過酸化価 (POV) 測定に設定した。実際に試料を測定する前に、試料油を使用しないブランク測定を行った。滴定溶媒を試料容器に30ml計り取り、試料油3gとヨウ化カリウムKI水溶液2gを加えて滴定装置にセットした。1分間静置した後、攪拌子を回転させて攪拌しながら、滴定試薬0.01mol/lチオ硫酸ナトリウム標準液を最小吐出量50 μ lで加えた。ブランク測定後、滴定溶媒30mlに試料油を3g、ヨウ化カリウム水溶液2gを加え1分間静置した後、攪拌子を回転させて攪拌しながら最小吐出量を30 μ lに変えた滴定試薬で滴定を行った。

4. 実験結果と考察

4.1. 無添加状態での基油の性能比較

図6は無添加状態での試験結果である。性能比較のため、同試験条件で試験を行った無添加の鉱油及び既開発油の結果を合わせて表示した。

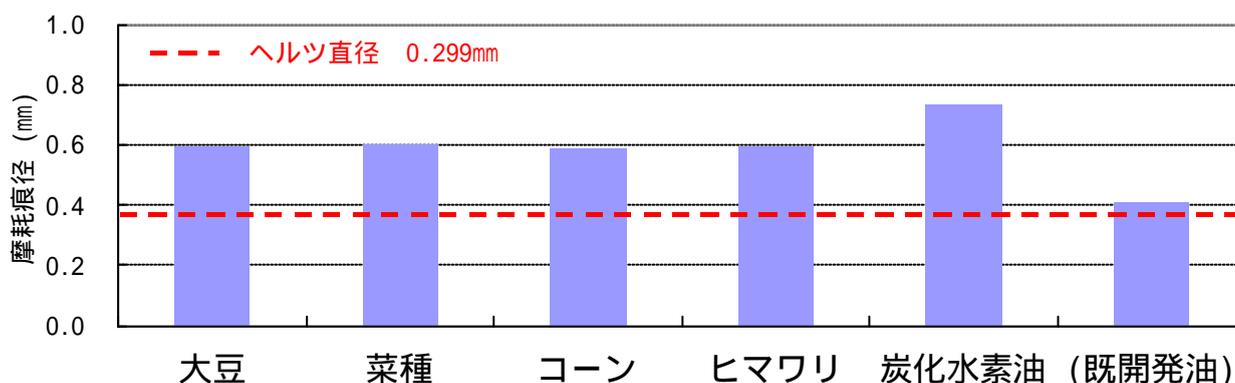


図6 植物油の品種による性能の比較

既開発油は鉱油に添加剤を添加したもので既に実用されており、開発の目標値として挙げた。図6より無添加植物油では品種による性能の差はほとんど見られなかった。また、無添加の鉱油と比較した場合、無添加植物油は良い耐摩耗性を示した。しかし鉱油に添加剤を添加したものと比較すると実用レベルには達していない事が分かる。

4.2. ZDTPとDBPoの効果

各植物油にZDTPとDBPoを添加した試験結果を図7に示す。両添加剤とも試験後の摩耗痕径が無添加状態よりも小さくなっており、耐摩耗性の向上が見られた。またZDTP、DBPoともにヒマワリ油に最も効果があった。特にヒマワリ油にZDTPを添加したものが最も摩耗痕径が小さく、図6中の既開発油に匹敵する耐摩耗性を示した。

図8は無添加とZDTPを5mmol/kg添加したヒマワリ油の試験後の摩耗痕の写真である。ZDTP添加後のヒマワリ油の摩耗痕は無添加状態よりも小さく、表面も平滑である事から良好な潤滑状態である事が分かる。

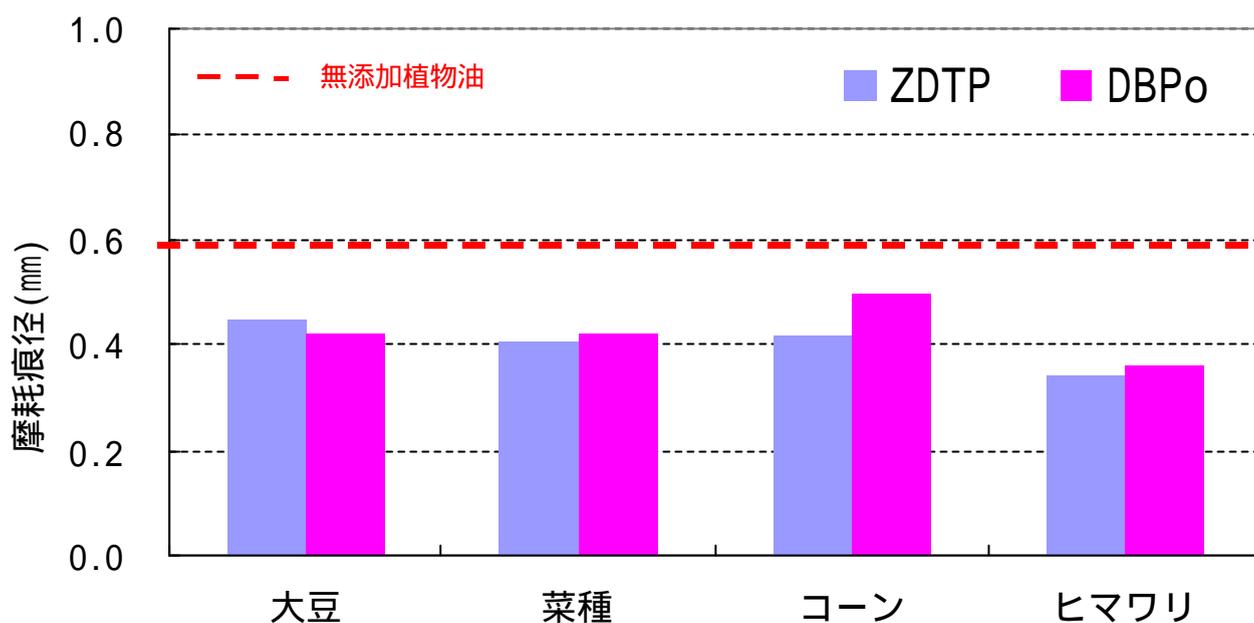
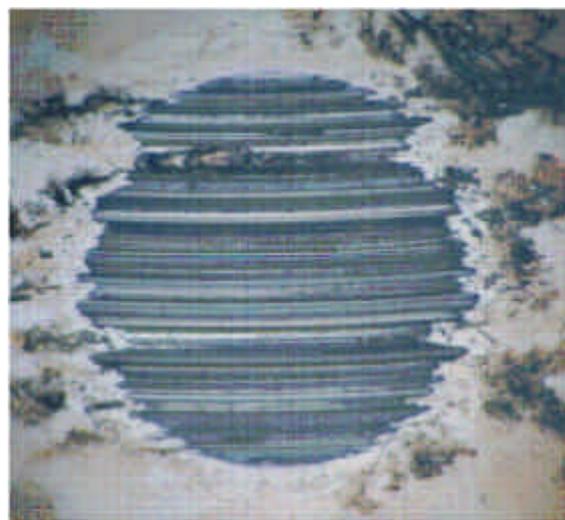
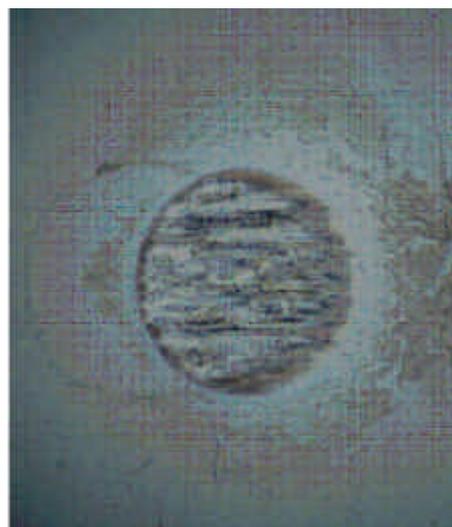


図7 各植物油に対する添加剤（ZDTP，DBPo）の効果



無添加ヒマワリ油

摩耗痕径 = 0.597 mm



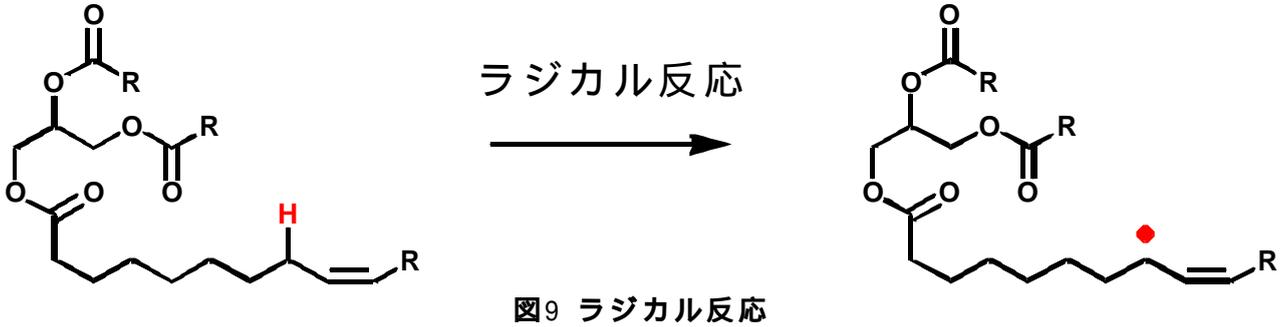
ヒマワリ油 + ZDTP

摩耗痕径 = 0.344 mm

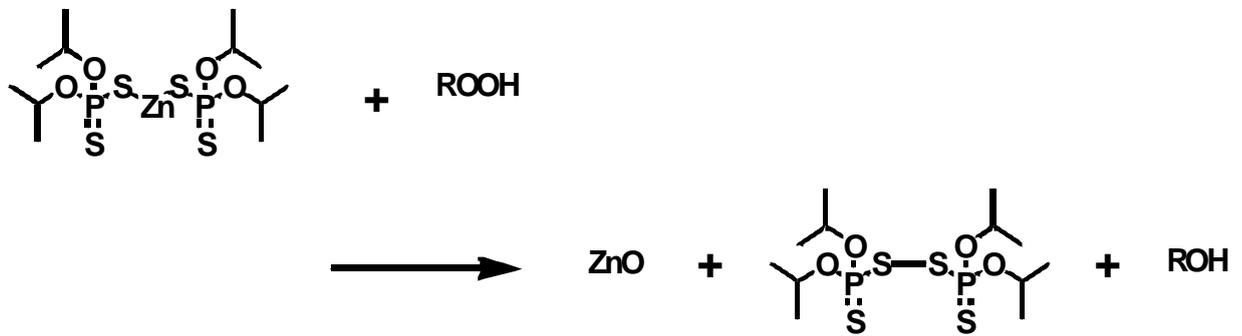
図8 摩耗痕の比較（無添加とZDTP）

以上の結果については以下のように考察した．図1中に示した植物油の基本構造中のアルキル基Rの不飽和度が高いと，図9に示すラジカル反応によって生じたラジカル中間体による自動酸化が進行する．ヒマワリ油はアルキルRの組成を他の3種の植物油と比較した場合，炭素数18 に対して不飽和結合が1つのカルボン酸を80%と多く含むため，不飽和度が低くなっている．そのため自動酸化反応に由来する劣化が進行しにくい．自動酸化

反応の中間体や生成物はZDTPを分解して耐摩耗効果の低い化合物（ジスルフィド）にする事が報告されている⁶⁾。この反応を図10に示す。



ZDTPの分解反応



以上より、不飽和度が高い植物油ほど、過酸化物によるZDTPの分解反応が進行し添加剤効果が減少すると考察した。これを実証するため、自動滴定装置を用いて各植物油の過酸化物価を測定した。結果を図11に示す。

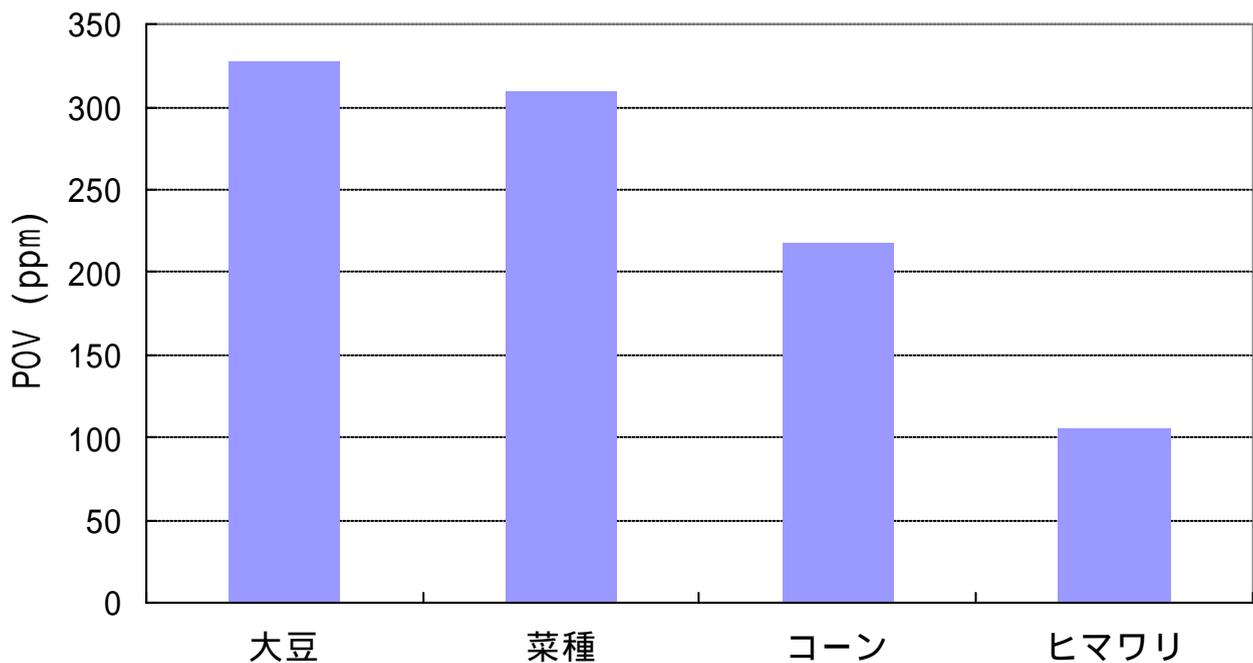


図11 各植物油の過酸化物価(POV)

図11よりヒマワリ油の過酸化物価が他の3種より二倍以上低い事から上述した考察が裏付けられた。ZDTPと同じく亜リン酸エステルDBPoも各植物油の耐摩耗性を向上させ、特にヒマワリ油に効果があった。亜リン酸エステルは過酸化物と反応してリン酸となる。DBPoと過酸化物の反応を図12に示す。

DBPoと過酸化物の反応

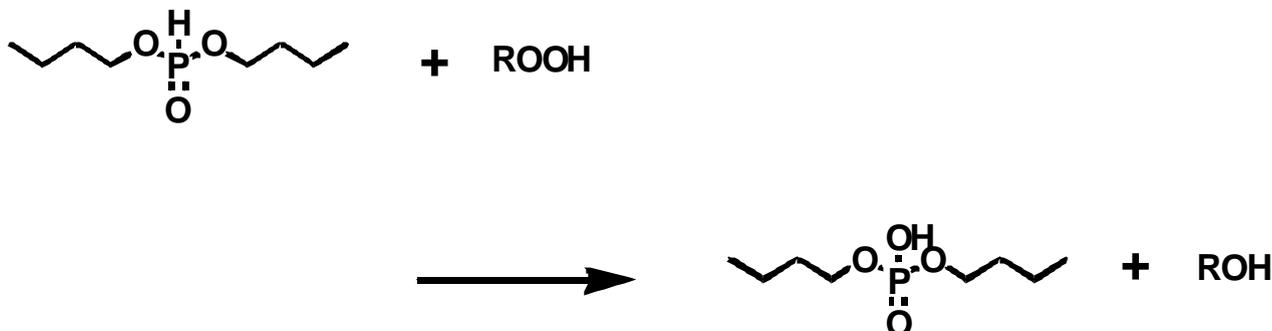


図12 過酸化物とDBPoの反応

そのため、DBPoも過酸化物価の低いヒマワリ油に効果があったと考察した。植物油の過酸化物価は保存中にも上昇する。図10のヒマワリ油の過酸化物価は105ppmであるのに対し、半年後に再び測定した結果は175ppmであり、過酸化物価の増加が確認された。このため植物油の使用の際には使用期間・保存条件等を考慮に入れた計画的な使用法を検討する事が必要である。

4.3 ODTとDBDSの効果

ODTとDBDSを添加した植物油の試験後結果を図13に示す。

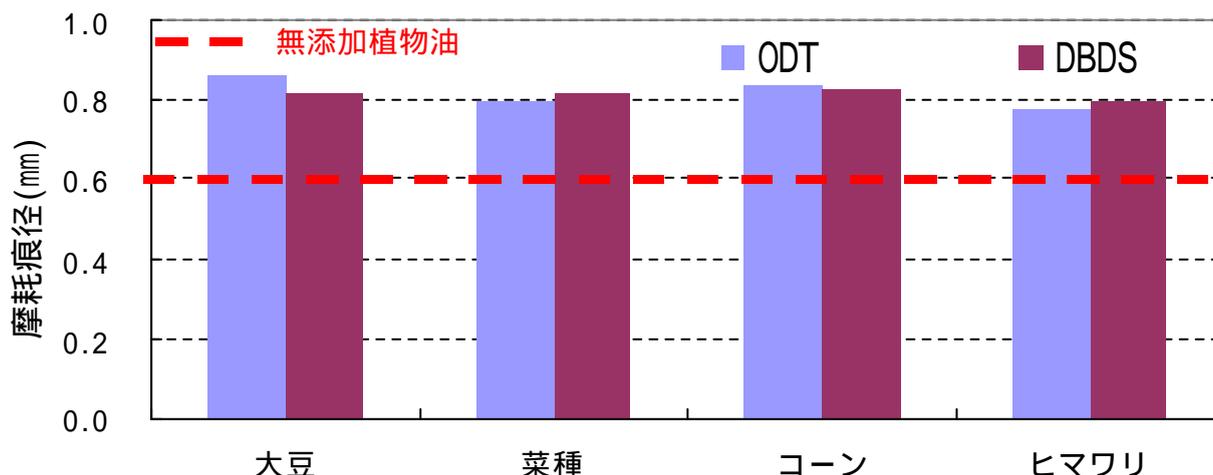


図13 各植物油に対する添加剤(ODT, DBDS)の効果

各植物油とも無添加状態と比較して摩耗が促進されている事が分かる。ヒマワリ油の無添加とODT及びDBDS添加後の試験後の摩耗痕を図14に示す。

過酸化物質は保存中にも増加する。

(4) 硫黄系添加剤を植物油に使用すると、摩耗が促進された。表面を観察した結果、腐食(化学)摩耗が進行している事から植物油中のカルボン酸と添加剤のチオールが反応して酸性度の高いチオカルボン酸を生じ、それが腐食(化学)摩耗の原因であると考察した。

以上の結果より、植物油に対して適切な添加剤を使用する事で耐摩耗性を実用レベルにまで向上出来る事が明らかになり、環境調和型潤滑剤としての植物油の可能性を見いだすことが出来た。

今後の課題としては、植物油は保存中も自動酸化によって劣化が進行することから、適切な使用期間の検討と、それに適した安定性を持つ化合物の設計が挙げられる。

6. 発表実績

・1999 トライボロジー会議 '99高松(高松)

発表タイトル「植物油に適する耐摩耗添加剤の検討」

・2000 STLE2000(Tennessee,USA)

“Performance of phosphorus and sulfur containing anti-wear additives in vegetable oils”

7. 謝辞

本研究は財団法人四国産業・技術振興センター平成10年度大学依頼研究の成果である。試料油として大豆油、コーン油、菜種油を提供いただいた日本油脂株式会社並びにヒマワリ油を提供いただいたThe Lubrizol Corporation(Ohio,USA)に感謝します。さらに本研究にあたり、ご指導いただいた南一郎先生並びに実験に協力をいただいた高知工科大学トライボロジー研究室の皆さんに感謝します。

8. 参考文献

1)S.Asadauskas,J.M.Perez,J.Duda:“Oxidative Stability and Antiwear Properties of High Oleic Vegetable Oils”, Lubr. Engin. (1996) 52(12) 877-88

2)角田和雄:“摩擦の世界”,岩波新書,(1994),2-28

3)D.Dowson:“History of Tribology”, 2nd Edition,ProfessionalEngineering Publishing (1998) 41

4)木村 浩:“生分解性グリースの課題と展望”,トライボロジスト,45,11,(2000),795-796

5)S.Lawate,K.Lal,C.Huang:“Vegetable Oils-Structure and Performance” in “Tribology Data Handbook”, editate by E.R.Booser,P103-116(Capter11),CRC Press(1997)

6)I.Minami:“Influence of Aldehydes in Make-up Oils on Antioxidation Properties”, Lube.Science(1995), 7(4)319-331

- 7) E.S. Forber and A.J.D. Reid : "Liquid Phase Adsorption / Reaction Studies of Organo-Sulfur Compounds and Their Load-Carrying Mechanism", ASLE Trans., 16, 1, 50-60 (1973)
- 8) I. Minami, H.S. Hong, N.C. Mathu : " Lubrication Performance of Model Organic Compounds in High Oleic Sunflower Oil " , J. Synthetic Lubrication., (1999) 16-13-12
- 9) M.J. Janssen, : " Thiolo, thiono and acids and esters " in "The Chemistry of carboxylic acids and esters " , edited by S. Patai, P705-764 (Chapter 15), Jhon Wiley & Sons Ltd., London (1969)
- 10) A. Konishi, S. Ohkawa, M. Nanba, N. Nakamoto and T. Yoshida : " Development of a High Performance Biodegradable Hydraulic Oil for Construction Equipment " , SAE Technical Paper 971632 (1997)