

平成 14 年度 修士課程卒業研究論文

Investigation of mechanism of antiwear additives

by means of computer simulation

コンピュータシミュレーションを利用した

耐摩耗添加剤のメカニズムの検討

平成 15 年 2 月

指導教員：南 一郎 助教授

高知工科大学 大学院  
物質・環境システム工学コース  
1055022 修士二年 長谷川 敏晃

# 目次

Abstract . . . 3 ページ

1 . はじめに(潤滑油の歴史と合成潤滑油) . . . 4 ページ

2 . ネオペンチル型エステル of 化学 . . . 5 ページ

3 . 実験操作 . . . 6 ページ

3.1 基油と添加剤 . . . 6 ページ

3.2 試験方法と手順 . . . 7 ページ

4 . 試験結果と考察 . . . 9 ページ

4.1 基油 F 中での含リン添加剤の耐摩耗性 . . . 9 ページ

4.2 基油の極性と添加剤の耐摩耗性の関係 . . . 13 ページ

4.3 混合 TMP エステルの極性と添加剤の耐摩耗性の関係 . . . 15 ページ

4.4 ホスホン酸アミン塩の設計と耐摩耗性 . . . 17 ページ

5 . まとめ . . . 22 ページ

6 . 参考文献 . . . 22 ページ

7 . 専門用語解説 . . . 24 ページ

8 . 学会発表発表および投稿論文の実績 . . . 24 ページ

9 . 謝辞 . . . 25 ページ

参考資料 1 : 日本トライボロジー学会誌「トライボロジスト」投稿論文 . . . 26 ページ

参考資料 2 : ASIA TRIB (Cheju , Korea) 予稿 . . . 33 ページ

## Abstract

Antiwear properties of phosphonic acid derivatives in trimethylolpropane esters were investigated under boundary conditions. Effect of molecular structure of phosphonic acid derivative on antiwear properties was observed. The computer assisted chemistry was applied to explain the phenomena. Dipole moment of individual additives was calculated by means of molecular orbital method. Good relationship of dipole moment of the derivatives with their antiwear properties was found. Antiwear properties of dialkyl phosphonates depend on polarity of base fluid. Nonpolarity index (NPI) of trimethylolpropane ester molecule was calculated to explain the phenomena. The trimethylolpropane esters have NPI in the range of 34.3 - 185.5. Dialkyl phosphonates provide good antiwear properties in less polar trimethylolpropane esters (higher NPI), whereas their antiwear properties are not sufficient in polar trimethylolpropane esters (lower NPI). Antiwear properties of dialkyl phosphonates in formulated trimethylolpropane esters were also investigated. Dialkyl phosphonates provide good antiwear properties in less polar formulated oils, whereas their antiwear properties are not sufficient in polar formulated oils. Therefore, amine salts of phosphonic acid were designed as new antiwear additive system for polar trimethylolpropane esters. Dipole moment of these salts was much higher than that of phosphonates. Excellent antiwear properties of the salts was confirmed even in polar base fluid.

Keywords : synthetic esters, antiwear additives, phosphonates, dipole moment, nonpolarity index, computer assisted chemistry, amine salts of phosphonic acid

注意:本稿中では,本文中で説明していない専門用語は「(\*数字)」で示し,本稿末に説明文を掲載した.

## 1. はじめに(潤滑油の歴史と合成潤滑油)

潤滑油は機械などの擦れ合う部分を保護してその動きを滑らかにする事で摩擦を低減し、それによって起こる摩耗を防いでいる。この潤滑油の作用は、省エネ化や材料の長寿命化に直接関わるものであり、限られた資源を有効利用するために不可欠なものである。そのため我々の現代文明を支えている三大要素である「材料」、「エネルギー生産」、「物流」に潤滑油が貢献している。例えば、電気エネルギーを生産する発電所の発電タービンを効率よく回転させるためには、その回転軸の潤滑が重要である。また物流では、物品を運搬する輸送機械(自動車、船舶、航空機など)の燃費改善に貢献している。材料では、前述したとおりその長寿命化に貢献している。

潤滑油の歴史は古く、紀元前 2400 年前のエジプトの壁画には水を潤滑油として用いた様子が描かれたものがある<sup>1)</sup>。また古代のエジプトでは、重量物の運搬に木製のころや車輪の付いた台車を使うなどして、仕事をする時のエネルギーの効率化に努めていた。更に時代が進むと、動植物の油脂が潤滑剤として使われたようである。後に、石油の精製過程から得られる鉱油が潤滑油として使われるようになり、現在では低コストで技術の蓄積があるため主流となっている。また、潤滑油の性能を向上させる添加剤も開発され、その進歩は現在でも続いている。一方で鉱油に替わる有効な潤滑油の候補の一つに、合成潤滑油がある。本稿ではこの合成潤滑油に注目して研究を行った。

潤滑油は一般的にベースとなる基油と性能向上のための添加剤から成り立っている。基油と添加剤の分子構造は、それらの潤滑性能に大きく関与するファクターである。合成潤滑油基油の特長の一つに分子設計が可能なが挙げられる<sup>2)</sup>。すなわち、用途や使用条件に対して適切な潤滑油分子を設計することができる。合成潤滑油基油にはこのような長所があるにもかかわらず、適する添加剤が少ないという問題がある。また、従来からある鉱油用の添加剤を加えても、効果が不十分な場合や摩耗が促進することがある<sup>3)</sup>。

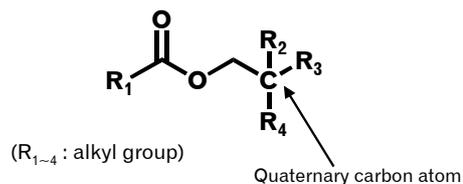
優れた性能が期待される合成潤滑油の候補に、合成エステルがある。合成エステルには熱安定性<sup>4,5)</sup>や難燃性<sup>6)</sup>などの潤滑油として重要な性質が優れているものがある。本研究では合成エステルに属するネオペンチル型エステルであるトリメチロールプロパン(TMP)エステルを基油に用いて、これに適する耐摩耗添加剤(Antiwear additive)(\*1)の検討を行った。添加剤には数種のホスホン酸誘導体(含リン添加剤, phosphorus-containing additive)を用いた。実験結果から添加剤の分子構造と耐摩耗性(Antiwear properties)(\*2)に関連性が見られたため、コンピュータシミュレーションによる分子軌道法を用いてこの現象を考察した。また、極性が異なる数種の TMP エステル中での耐摩耗添加剤のレスポンスを検討した。その結果極性の高い基油中で含リン添加剤の耐摩耗性が不十分であったため、更に効果的な添加剤分子としてホスホン酸アミン塩を設計した。また、ホスホン酸アミン塩の耐摩耗性に関わるデータをコンピュータシミュレーションで求め、それから得られたデータが実際の実験結果に反映されるか検討した。

## 2. ネオペンチル型エステル化学

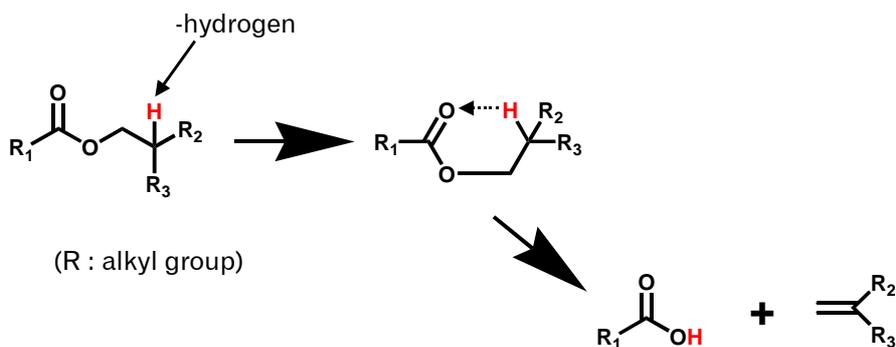
ネオペンチル型エステル(neopentyl type ester)はカルボン酸エステルに属する化合物である。カルボン酸エステルはアルコールとカルボン酸を合繊原料とした化合物なので、これらの組み合わせを可変にする事により分子設計が可能である。

Fig.1 にネオペンチル型エステルの一般的な分子構造を示す。ネオペンチル型エステルが潤滑油基油として使用されている理由の一つに優れた熱安定性がある。ネオペンチル型エステ

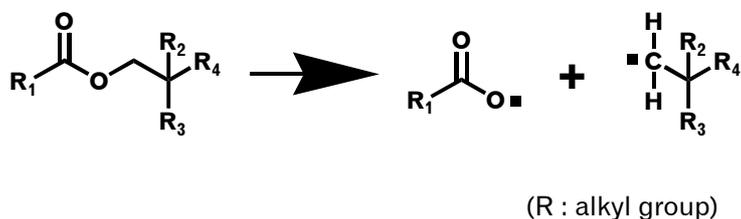
ルの分子は Fig.1 に示すように 位の炭素が第四級炭素原子となっており、この特徴が優れた熱安定性に貢献している。 位炭素に水素原子が結合しているエステルの場合は Fig.2 に示したように、この水素原子が脱離することで熱分解が進行しやすい。これに対してネオペンチル型エステルの熱分解過程では、Fig.3 に示したようにラジカルが生じるため、反応が進行するために必要なエネルギーは Fig.2 の反応過程よりも高い<sup>7)</sup>。



**Fig.1 Chemical structure of Neopentyl type ester**



**Fig.2 Pyrolysis of ester**



**Fig.3 Pyrolysis of Neopentyl type ester**

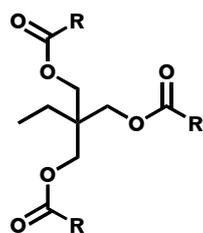
### 3. 実験操作

#### 3.1 基油と添加剤

基油として用いた TMP エステルは分子中のカルボン酸組成の炭素数が 6 ~ 18 個のものである。これらの基油の性状を Table 1 に、分子構造を Fig.4 に示す。

Table 1 Properties of the TMP esters

Base oil	Oil A	Oil B	Oil C	Oil D	Oil E	Oil F
Number of C atoms in carboxylic group	6	8	9	10	12	18
Total number of C atoms	24	30	33	36	42	60
Total acid number, mgKOH/g	0.03	0.01	0.01	0.10	0.30	0.41
Viscosity, mm <sup>2</sup> /s	40	11.2	16.9	20.1	24.7	33.6
	100	2.9	3.9	4.6	5.1	6.7
Viscosity index	108	127	151	143	161	186
Nonpolarity index (NPI)	34.3	51.3	61.0	71.6	95.4	185.5



(R : alkyl group)

Fig.4 Chemical structure of TMP ester

Table 1 中の Base oil A ~ E(以下 基油 A ~ E)は飽和直鎖カルボン酸トリエステルである。Base oil F(以下 基油 F)はオレイン酸トリエステルで、ここで用いた唯一の不飽和カルボン酸エステルである。これらの基油は文献法に準拠して合成した<sup>8)</sup>。Table 1 中の Total acid number(\*3), Peroxide value(\*4), Viscosity(\*5), Viscosity index(\*6)についての説明は本稿末にまとめた。Table 1 の非極性指数(NPI)とは基油分子の極性を示す数値であり、基油分子の分子量、炭素原子数、エステル基数から導かれる<sup>4)</sup>。この数値が高いほど極性が低い。Table 1 からカルボン酸組成の炭素数が多い TMP エステルほど極性が低い事が分かる。

Fig.5 に本研究で扱った含リン添加剤とアミンの構造式を示した。これらは全て市販試薬グレードである。ホスホン酸エステル(phosphonate)であるホスホン酸ジブチル(DBPo), ホスホン酸トリブチル(TBPo), ホスホン酸トリフェニル(TPPo), リン酸エステル(phosphate)であるリン酸トリフェニルを用いた。これらのホスホン酸エステルとリン酸エステルは基油 F に 5 ~ 50 mmol/kg の濃度で添加し、その耐摩耗性を評価した。

また、基油の極性と含リン添加剤のレスポンスの関係を見るために、DBPo を基油 A ~ F に 10 mmol/kg で添加して試験を行った。トリブチルアミン(TBA)とトリフェニルアミン(TPA)はホスホン酸アミン塩添加油を調製するために使用した。Fig.6 に示したようにホスホン酸はアミンと反応してホスホン酸アミン塩を生成する。ホスホン酸アミン塩添加油の調製するために、最初に基油 50 g に TBA または TPA を 0.25 mmol 加えた。TBA 溶液は室温で、TPA 溶液は加熱してそれぞれ 30 分間窒素置換しながら攪拌した。ついでエタノール 45.9 g にホスホン酸 4.1 g を加えた濃度 1.0 mol/kg のホスホン酸エタノール溶液を 0.25 g 加えて室温で窒素置換しながら攪拌した。1 時間攪拌後、試料油を

12 時間静置して実験に使用した．この調製により，ホスホン酸とアミンの TMP エステル中での濃度はそれぞれ 5 mmol/kg となる．

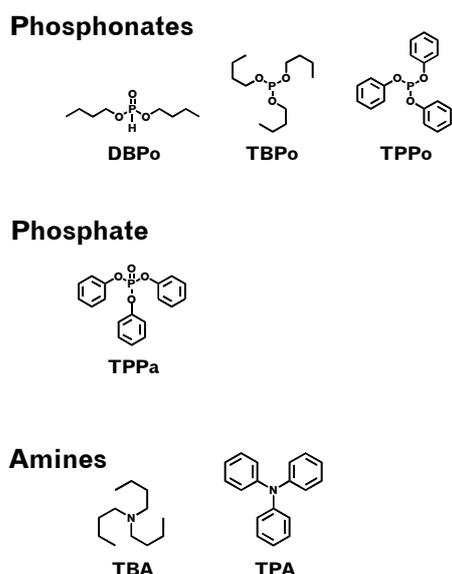


Fig.5 Structure and abbreviation of examined organic compounds

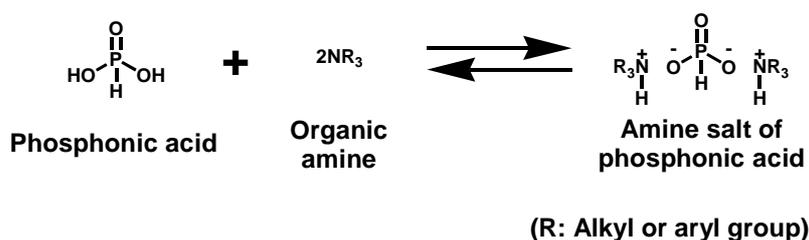


Fig.6 Amine salts of phosphonic acid

### 3.2 試験方法と手順

試料油の性能評価は四球式摩耗試験(Four-ball wear test)で行った．Fig.7 に四球式摩耗試験の機構を示した．この試験では四個の鋼球を試験片として使用する．このうち三個の鋼球を Fig.7 中に示した試験片ホルダー内に固定し，これに試料油を注入する．残りの一個の鋼球を試験機に取り付け固定し，その真下に試験片ホルダーを設置する．次に試験片ホルダーに鉛直上向きの荷重をかけて押し上げ，この中に固定された三個の鋼球と試験機に固定された一個の鋼球がピラミッド型を形成するように押し当てる．この状態で試験機に固定した鋼球を回転させ，摩耗試験を行う．実験終了後，試験片ホルダー内の三個の鋼球にできる摩耗傷(摩耗痕)の直径(Wear scar diameter, WSD)を光学顕微鏡で測定する．WSD が小さな試料油ほど耐摩耗性が優れている．本稿では測定した摩耗痕径の差が 0.06 mm 以内で，かつ顕微鏡で観察した摩耗面の状態が類似している実験結果 2 回を平均し WSD として報告した．試験条件は米国の材料評価規格(ASTM D 4172)に準じており，Table 2 に示した．Table 2 中の Hertz deformation indentation(0.299 mm)とは，押しつけられた試験片の接触部分が弾性変形

することで形成される円形接触面の直径である．この Hertz deformation indentation より小さな摩耗痕は理論上ありえない．ゆえに WSD と Hertz deformation indentation の差である Delta wear(DW)<sup>9)</sup>は 0 mm に近い方がよい．すなわち DW を求める事により，その試料油がどの程度理想に近い耐摩耗性を示しているか知る事ができる．また試験片は使用前にヘキサンとアセトンで 10 分間ずつの超音波洗浄を行い，一回の実験ごとに新品に取り替えた．試験片を試験機に取り付ける器具も実験前後にヘキサン，2-プロパノール，アセトンの順で 10 分間ずつの超音波洗浄を行い使用した．

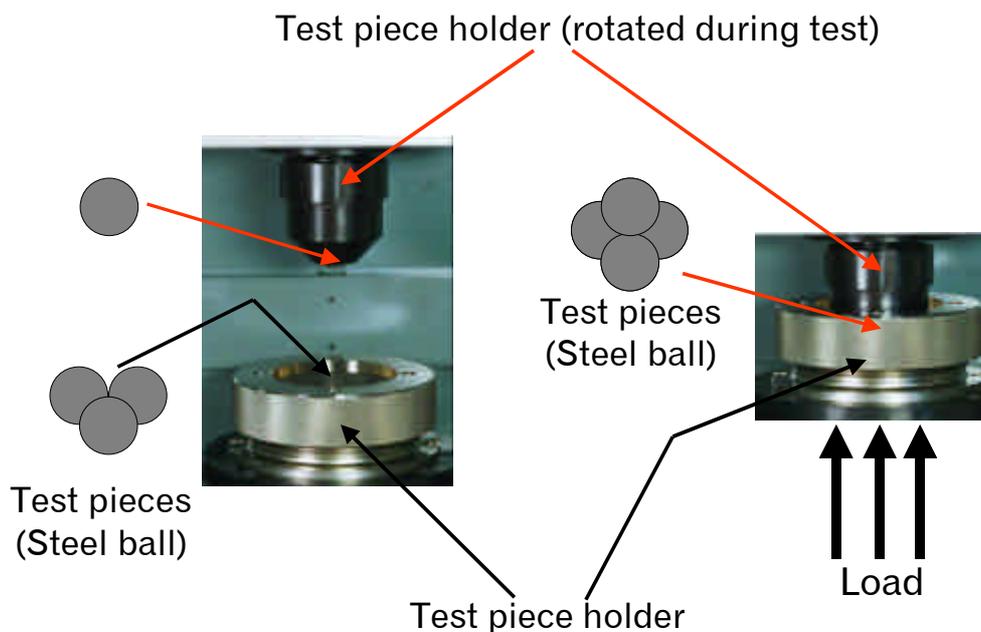


Fig.7 Mechanism of four-ball wear test

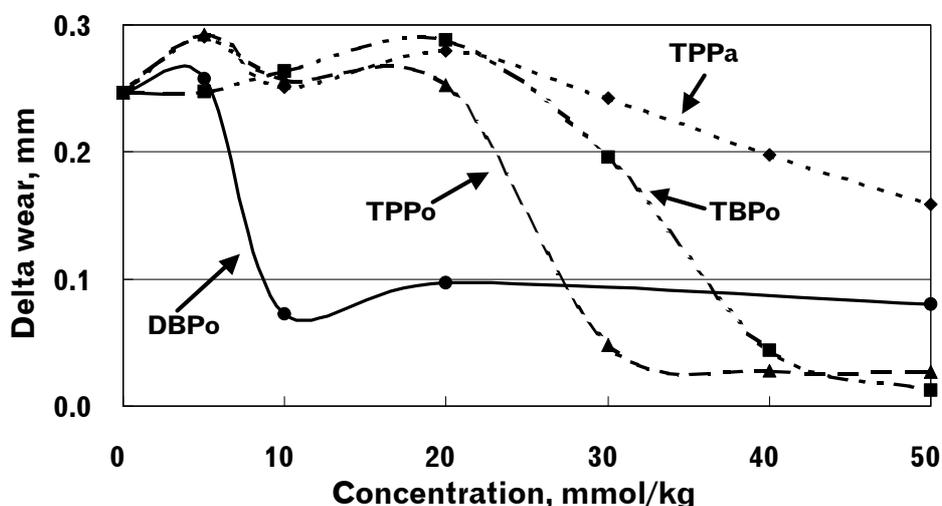
Table 2 Test conditions of four-ball wear test (ASTM D 4172)

<b>Operation parameters</b>	<b>Applied load, N</b>	<b>392</b>
	<b>Hertz contact stress, GPa</b>	<b>3.0</b>
	<b>Hertz deformation indentation, mm</b>	<b>0.299</b>
	<b>Rotation, rpm</b>	<b>1.2E+03</b>
	<b>Sliding velocity, m/s</b>	<b>0.46</b>
	<b>Oil temperature,</b>	<b>75</b>
	<b>Test duration, minute</b>	<b>60</b>
<b>Test ball</b>	<b>Material</b>	<b>SUJ2 (JIS)</b>
	<b>Diameter, mm</b>	<b>12.7</b>
	<b>Hardness, HRc</b>	<b>62</b>
	<b>Surface roughness Ra, <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>0.040</b>

## 4. 試験結果と考察

### 4.1 基油 F 中での含リン添加剤の耐摩耗性

最初に, Fig.5 に示した含リン添加剤を基油 F に 5 ~ 50 mmol/kg で添加し, 耐摩耗性を評価した. その試験結果を示した Fig.8 から, どの含リン添加剤も無添加油より摩耗を低減しており, 濃度の上昇とともに耐摩耗性が向上している事が分かる. Fig.8 から含リン添加剤が優れた耐摩耗性を発揮する濃度は, DBPo は 10 mmol/kg, TPPo は 30 mmol/kg, TBPo は 40 mmol/kg であることが分かる. TPPa はホスホン酸エステルほどの耐摩耗性を示していないが, 50 mmol/kg で最も摩耗を低減している. これらの濃度を遷移濃度(Transition concentration)と定義し, グラフ中に マークで示した. Fig.8 の結果は, 含リン添加剤の微妙な化学構造の差異により遷移濃度が異なってくることを示している. この現象を含リン添加剤の耐摩耗機構に注目して考察した.



( : Transition concentration)

Fig.8 Results of four-ball wear test with Oil F

含リン添加剤が耐摩耗性を発揮するメカニズムは添加剤分子の摩擦面への吸着と, 吸着分子のトライボ化学反応(Tribochemical reaction)(\*7)の2段階からなり, その結果摩擦面上にリン酸鉄の耐摩耗膜が形成する<sup>10~13</sup>). この機構の概要を Fig.9 に示す. 耐摩耗機構を構成する2つの過程のうち, 吸着過程(Fig.9 の Step1)では極性が高い添加剤分子が高い吸着活性を示す. すなわち耐摩耗機構の律速段階が Step1 であると仮定すると, 添加剤分子の極性が高いほど耐摩耗性が発現しやすくなるため遷移濃度が低下する. 一方, トライボ化学反応過程(Fig.9 の Step2)が耐摩耗機構の律速段階であると仮定すると, 含リン添加剤分子中の酸素-炭素結合あるいはリン-酸素結合が開裂しやすい方がリン酸鉄を生成しやすく, 遷移濃度が低下する.

そこでコンピュータシミュレーションによる分子軌道法を用いて, 添加剤分子の極性を示す双極子モーメント(dipole moment)と, 酸素-炭素結合エネルギーとリン-酸素結合エネルギーを計算した. DBPo は Fig.10 に示すように T-form と P-form の互変異性体が存在するので, 両方の分子について

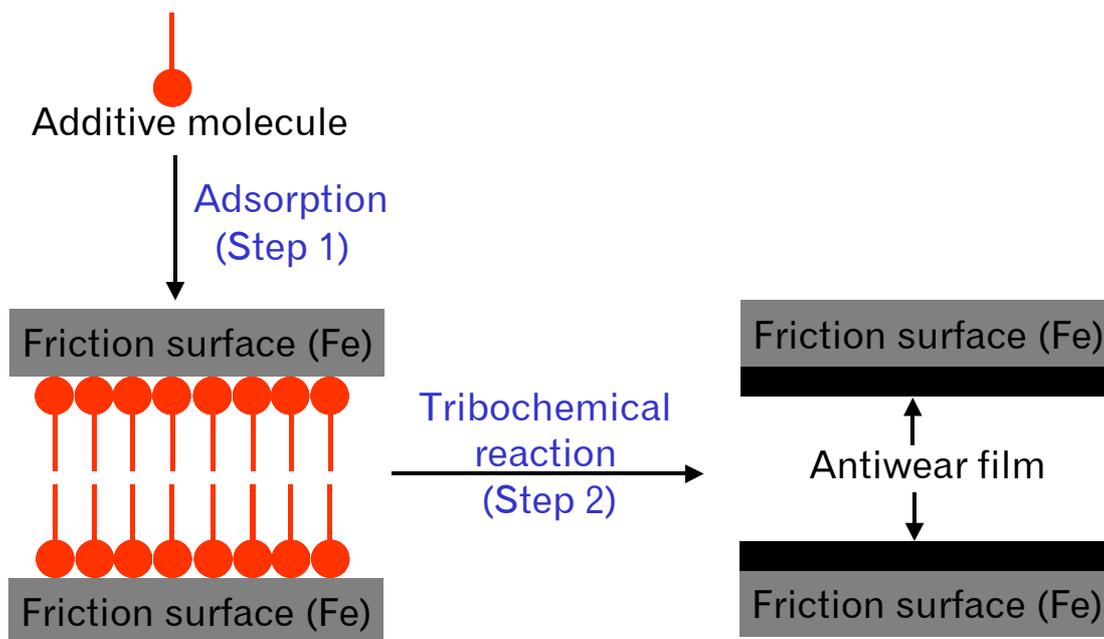


Fig.9 Antiwear mechanism of phosphorus-containing additives

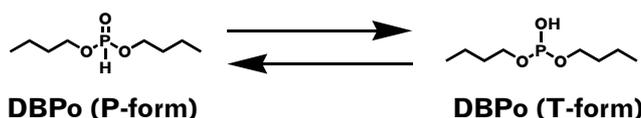


Fig.10 Tautomerization of DBPo

シミュレーションを行った。このコンピュータシミュレーションには、富士通株式会社の分子軌道計算ソフト「WinMOPAC 3.0」を Windows NT 4.0 を OS としたコンピュータ上で用いた。このソフトでシミュレーションを行うには、使用目的に応じたキーワードを入力する必要がある。今回用いたキーワードは AM1(Austin Model 1:ハミルトニアン), EF(分子構造の最適化), ENPART(原子間の結合エネルギーを計算), Precise(計算の詳細化)である。これらのキーワードを入力して、分子構造を最適化し、その時の双極子モーメントと、酸素 - 炭素結合エネルギー, リン - 酸素結合エネルギーを計算した。

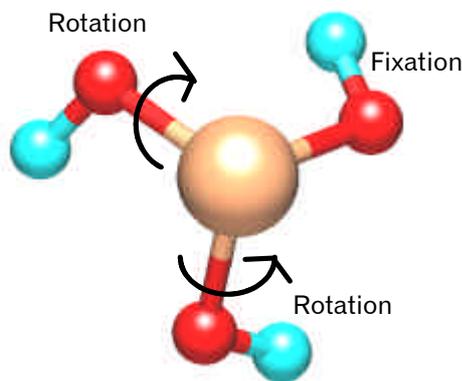


Fig.11 Optimization of conformation ( $H_3PO_3$ )

このシミュレーションの作業行程を Fig.11 ~ 13 に示す。最初に関リン添加剤分子の基本骨格となるホスホン酸分子とリン酸分子をディスプレイ上に作成した。Fig.11 にホスホン酸分子の例を示す。次に、分子中で結合を軸とした回転が可能な部分のうち、1 箇所を固定し、他の部分を回転させた。例えば Fig.11 に示したホスホン酸の例のように、3 個あるヒドロキシル基が回転可能であるため、このうちの 1 つを固定し、残りの 2 つを回転させ、分子構造の最適化を行った。リン酸分子も同様の手順で分子構造最適化を行った。次に構造最適化した基本骨格分子を元にして、各含リン添加剤分子を作

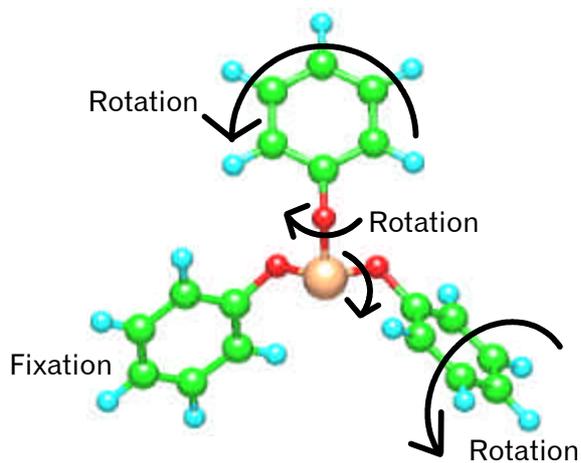


Fig.12 Optimization of conformation (TPPo)

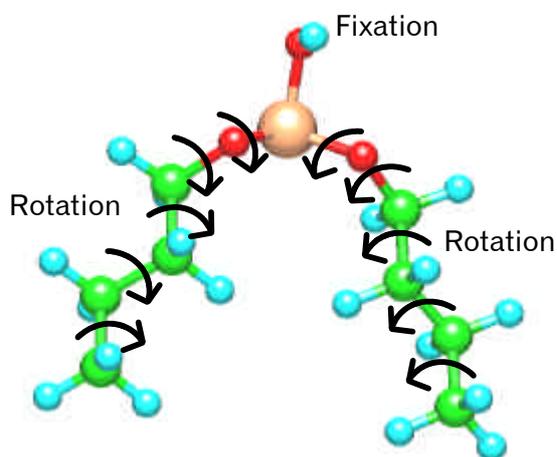


Fig.13 Optimization of conformation (DBPo)

成する．これらの添加剤分子も基本骨格分子と同様の手法で構造最適化した．ここではTPPo(Fig.12)とDBPo(Fig.13)を例に挙げて示す．

このシミュレーションの結果，算出した添加剤分子の生成熱，双極子モーメント，酸素 - 炭素結合エネルギー，リン - 酸素結合エネルギーをTable 3 に示す．Fig.14 に含リン添加剤の双極子モーメントと遷移濃度の関係を示した．Fig.14 から，双極子モーメントが大きな(極性が高い)添加剤分子ほど遷移濃度が低いことが分かる．すなわち吸着活性が高い含リン添加剤分子ほど，同一基油中ではより低い濃度で耐摩耗性を発揮すると説明できる．また，Fig.15 には酸素 - 炭素結合エネルギーと遷移濃度の関係を，Fig.16 にはリン - 酸素結合エネルギーと遷移濃度の関係をそれぞれ示した．これらの図に示した結合エネルギーは，各添加剤分子中のそれぞれの結合の平均値である．Fig.15, 16 から酸素 - 炭素結合エネルギーあるいはリン - 酸素結合エネルギーと遷移濃度の間に相関関係は見られないことが分かった．これらのシミュレーション結果と実験結果から，含リン添加剤の耐摩耗機構(Fig.9)の律速段階は吸着過程(Step1)であると説明できる．

Table 3 Results of computer simulation

Additive	DBPo (T-form)	DBPo (P-form)	TBPo	TPPo	TPPa
Heat of formation, kJ/mol	-1003.26	-949.70	-1039.06	-298.02	-592.63
Dipole moment, debye	2.60	1.72	1.58	1.89	1.35
O-C Bond energy, eV	-14.11	-14.11	-13.98	-15.50	-15.78
	-14.23	-14.13	-14.02	-15.69	-15.78
	-	-	-14.02	-15.72	-15.78
P-O Bond energy, eV	-13.85	-23.08	-13.77	-13.23	-21.62
	-13.85	-23.08	-13.79	-13.28	-21.62
	-14.97	-	-14.05	-13.59	-21.62

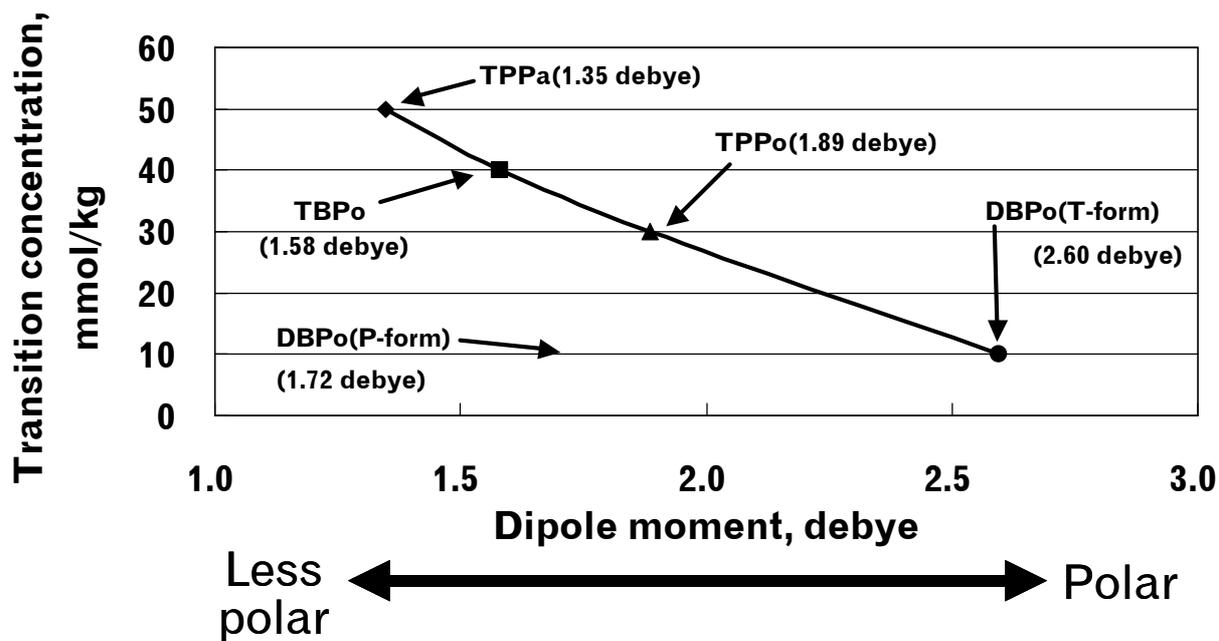


Fig.14 Relationship between Dipole moment and Transition concentration

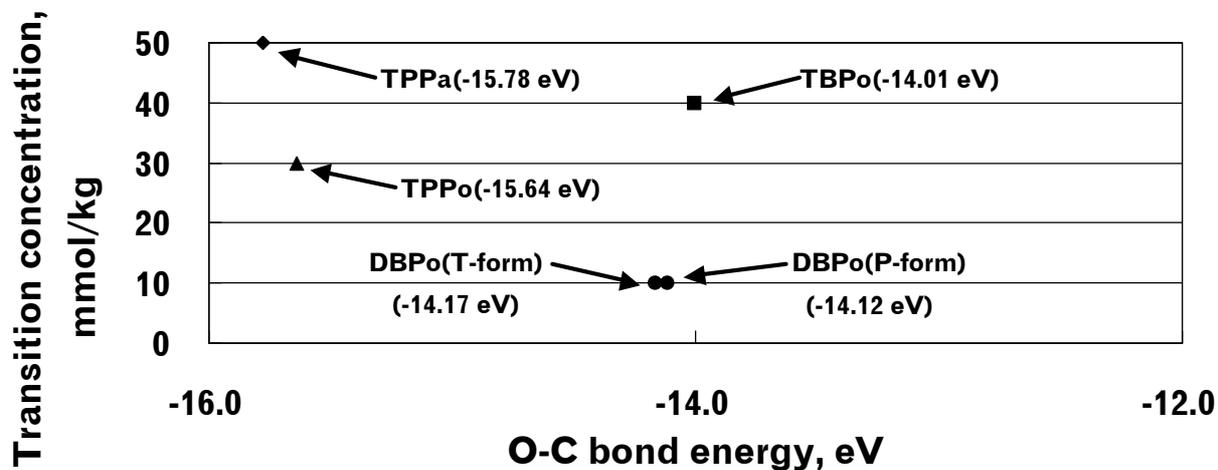


Fig.15 Relationship between O – C bond energy and Transition concentration

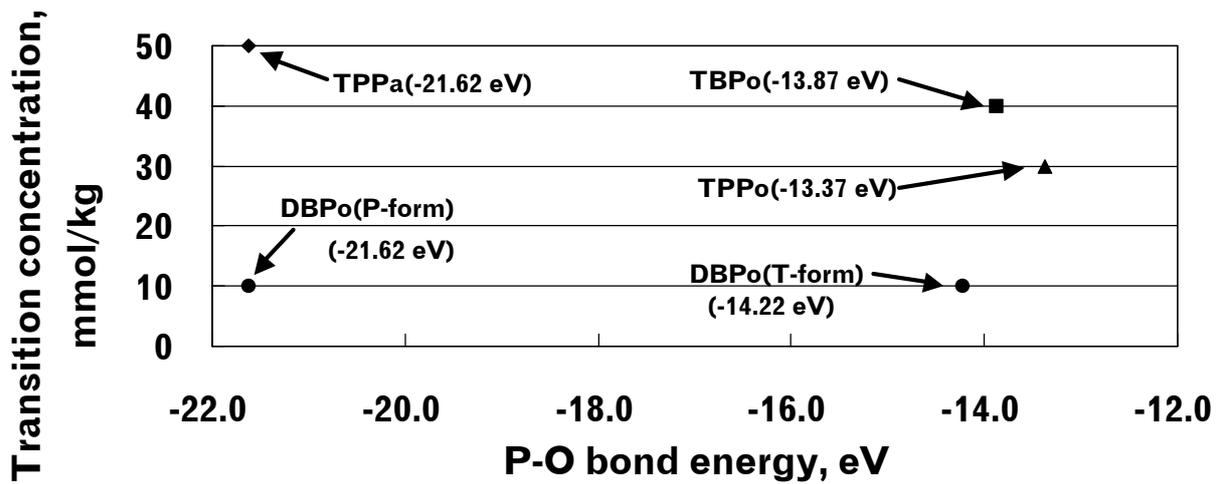


Fig.16 Relationship between P – O bond energy and Transition concentration

#### 4.2 基油の極性と添加剤の耐摩耗性の関係

次に基油分子の極性と含リン添加剤のレスポンスの関係を検討した。Oil A ~ F に DBPo を 10 mmol/kg で添加し、基油の極性と添加剤の耐摩耗性の関係を調べた。その結果を Fig.17 に示す。無添加(Additive free)状態では基油の NPI が高くなるほど耐摩耗性が良い。これは基油の粘度上昇による効果で説明できる。一般的に粘度が高い潤滑油基油ほど耐摩耗性が高い。本研究で用いた基油は NPI が高いものほど粘度が高いため、Fig.17 に示した結果が得られたと考察した。

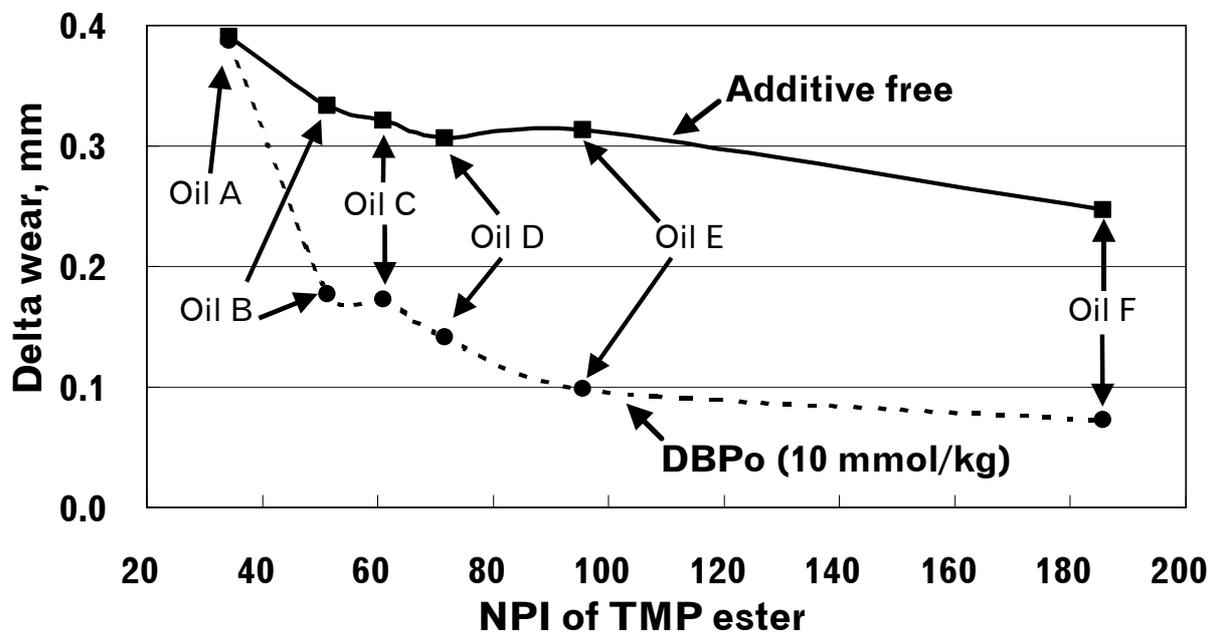


Fig.17 Test results with various TMP esters

Fig.17 の DBPo 添加油の試験結果から，基油の NPI が低いと DBPo の耐摩耗性が発現しにくい事が分かる．摩耗状態の変化を分かり易くするために，Fig.18 基油 A，Fig.19 に基油 E，Fig.20 に基油 F の無添加油と DBPo 添加油の摩耗痕写真を示す． Fig.18 から基油 A に DBPo を添加しても摩耗状態が全く改善されていない事が分かる．基油 A よりも NPI が高い基油 E(Fig.19)では DBPo による摩耗状態の改善が観察できる．そして最も NPI が高い基油 F(Fig.20)では DBPo の摩耗状態の改善度合が最も大きい．

この現象を Fig.9 に示した含リン添加剤の耐摩耗機構に注目して考察した．添加剤分子は極性が高く(双極子モーメントが大きく)，吸着活性が高いものほど耐摩耗性が発現しやすい事は既に述べた．ところが NPI が低い基油は極性が高いため，DBPo のような極性化合物の溶解性が高い．DBPo の溶解性が高くなると，その分子が摩擦面に吸着しにくくなる．ゆえに NPI が低い基油中では耐摩耗性を発揮するのに十分な DBPo 分子が摩擦面に吸着しなかったために摩耗状態の改善度合が低かったと考察した．



**Additivefree**  
WSD = 0.690 mm  
DW = 0.391 mm



**DBPo (10 mmol/kg)**  
WSD = 0.687 mm  
DW = 0.388 mm

Fig.18 Morphology of worn surface lubricated with Oil A

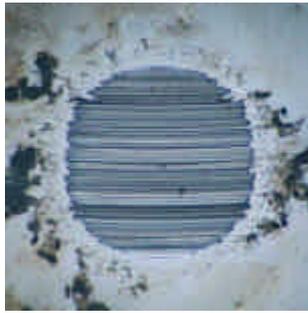


**Additivefree**  
WSD = 0.613 mm  
DW = 0.314 mm



**DBPo (10 mmol/kg)**  
WSD = 0.398 mm  
DW = 0.099 mm

Fig.19 Morphology of worn surface lubricated with Oil E



**Additivefree**  
WSD = 0.546 mm  
DW = 0.247 mm



**DBPo (10 mmol/kg)**  
WSD = 0.372 mm  
DW = 0.073 mm

**Fig.20 Morphology of worn surface lubricated with Oil F**

#### 4.3 混合 TMP エステルの極性と添加剤の耐摩耗性の関係

潤滑油はしばしば性状が異なったものを混合し、使用される場合がある。例えば、異なった粘度の潤滑油を混合し、ある用途に適切な粘度に調製することがある。そこで基油 A と基油 E を混合し、混合 TMP エステルの NPI と DBPo の耐摩耗性の関係を検討した。調製した混合 TMP エステルの試験コード、基油 A と基油 E の重量比、NPI を Table 4 に示す。混合 TMP エステルの NPI は基油 A と基油 E のモル比に基いて計算した。

**Table 4 Properties of the formulated TMP ester**

Code of mixture		Oil A	M-a	M-b	M-c	M-d	M-e	Oil E
Contents by weight ratio	Oil A	1	7	6	1	4	3	0
	Oil E	0	3	4	1	6	7	1
NPI		34.3	47.3	52.3	57.9	63.9	70.6	95.4

これらの混合 TMP エステルの無添加油と DBPo 10 mmol/kg 添加油の試験結果を基油 A と基油 E の単体のものと合せて Fig.21 に示す。また摩耗状態の変化を分かり易くするために、Fig.22 に M-a、Fig.23 に M-c、Fig.24 に M-e の無添加油と DBPo 添加油の摩耗痕写真を示す。Fig.21 より無添加の混合 TMP エステルでは NPI が高くなるとやや耐摩耗性が向上している事が分かる。これは NPI が高い混合 TMP エステルほど粘度が高い基油 E を多く含むためである。DBPo を添加した混合 TMP エステルの試験結果も NPI が高くなるにつれて耐摩耗性が向上している。また、Fig.22 ~ 24 の摩耗痕写真からも、混合 TMP エステルの NPI が高くなるにつれて摩耗状態の改善度合が大きくなって行く事が分かる。これは単体の TMP エステルに DBPo を添加した場合と同様の現象であると考察した。すなわち、混合 TMP エステルであっても、その NPI からホスホン酸エステルの耐摩耗性のレベルが予測できる事が分かった。

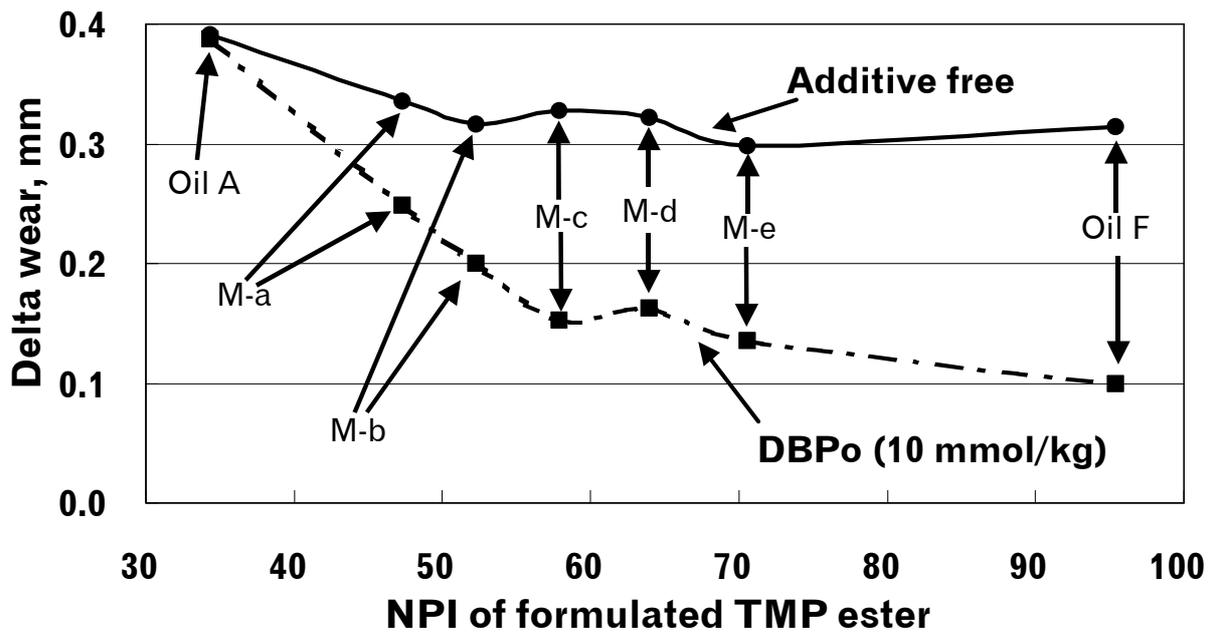
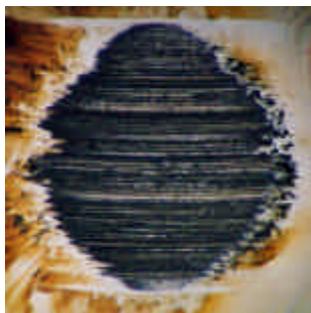


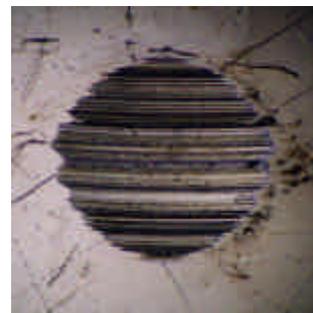
Fig.21 Test results with the formulated TMP esters



**Additivefree**

WSD = 0.635 mm

DW = 0.336 mm

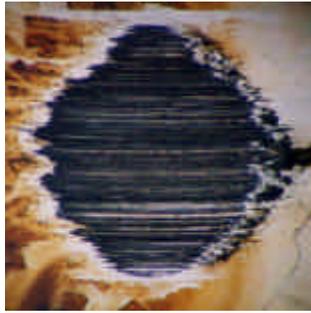


**DBPo (10 mmol/kg)**

WSD = 0.548 mm

DW = 0.249 mm

Fig.22 Morphology of worn surface lubricated with M-a



**Additivefree**  
WSD = 0.627 mm  
DW = 0.328 mm



**DBPo (10 mmol/kg)**  
WSD = 0.452 mm  
DW = 0.153 mm

Fig.23 Morphology of worn surface lubricated with M-c



**Additivefree**  
WSD = 0.598 mm  
DW = 0.299 mm



**DBPo (10 mmol/kg)**  
WSD = 0.435 mm  
DW = 0.136 mm

Fig.24 Morphology of worn surface lubricated with M-e

#### 4.4 ホスホン酸アミン塩の設計と耐摩耗性

これまでの試験結果から NPI が低い TMP エステルに対して有効な添加剤分子の設計が必要である事が分かる。これまでの研究成果から添加剤の双極子モーメントが高いほど耐摩耗性が発現しやすい事が分かった。また、新たな添加剤分子を設計する上で、比較的シンプルな化学構造で、基油に対する溶解性をコントロールしやすい方が良い。そこでこのような条件がそろった添加剤分子の候補を設計し、それらの双極子モーメントをコンピュータシミュレーションによる分子軌道法で計算した。その結果、ホスホン酸アミン塩が適切であると推定した。このシミュレーションには前述した WinMOPAC 3.0 を Windows NT 4.0 を OS としたコンピュータ上で使用した。今回のシミュレーション条件のキーワードには EF(化学構造の最適化), AM1(ハミルトニアン), Precise(計算の詳細化)を用いた。Fig.25, 26 にホスホン酸 TPA 塩を例に挙げてシミュレーションの手順を示す。最初にホスホン酸アニオンと TPA カチオンを組み立てる(Fig.25)。次にホスホン酸アニオンのリン原子とプロトンが脱離した酸素原子が, TPA カチオンの窒素原子とこれに結合した水素原子に直線上に並ぶよう

に調整する(Fig.26)．この状態で，ホスホン酸アニオンのリン原子と TPA カチオンの窒素原子の距離を 0.6 nm に設定し，0.01 nm 刻みで近づける(Fig.26)．ホスホン酸 TBA 塩の場合は，ホスホン酸アニオンと TBA カチオンを用いて，同様のシミュレーションを行った．このシミュレーションの結果を Fig.27, 28 に示す．TPA 塩( $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{TPA}$ , Fig.27)も TBA 塩( $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{TBA}$ , Fig.28)も Fig.5 の含リン添加剤(1.35 ~ 2.60 debye)よりも双極子モーメントが高い事が分かる．

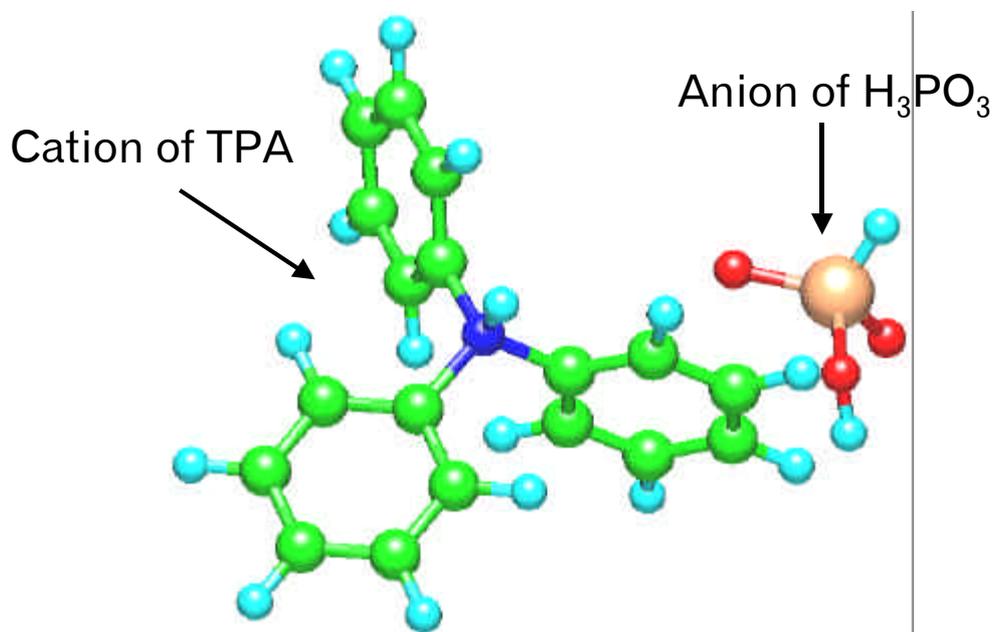


Fig.25 First step of computer simulation of amine salts of phosphonic acid

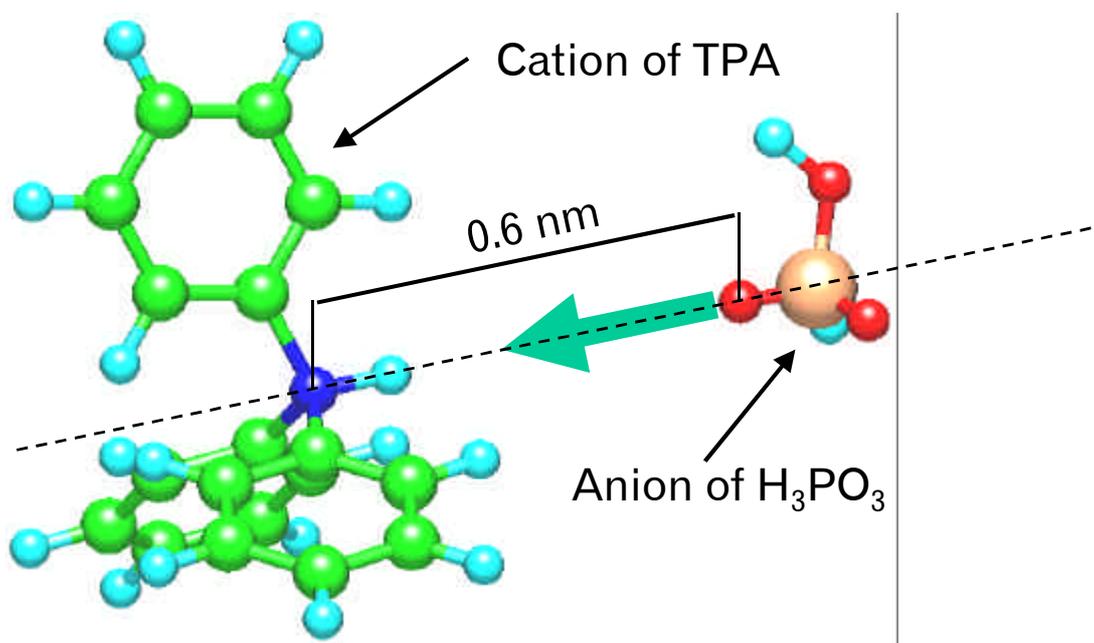


Fig.26 Second step of computer simulation of amine salts of phosphonic acid

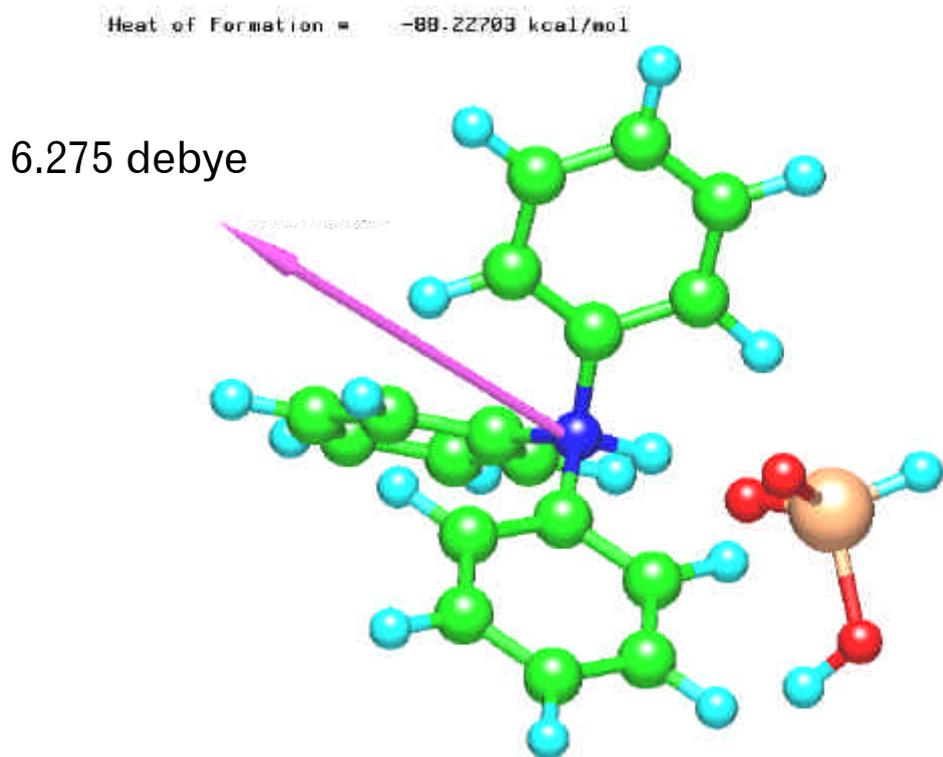


Fig.27 Result of Computer simulation ( $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{TPA}$ )

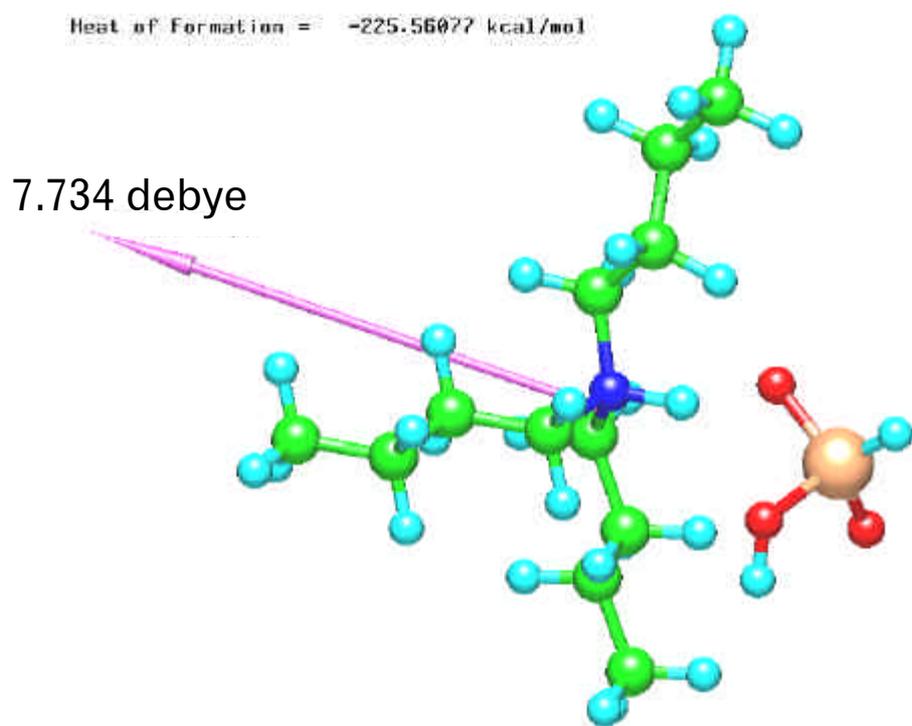
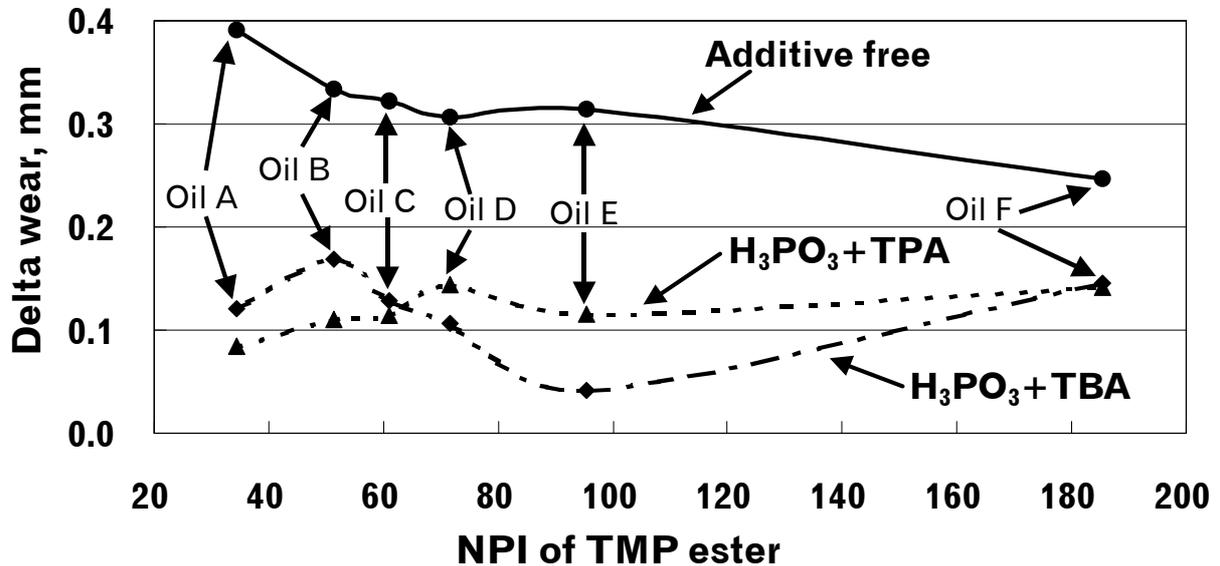


Fig.28 Result of Computer simulation ( $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{TBA}$ )

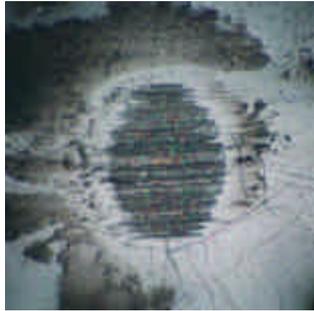
またホスホン酸アミン塩の TMP エステルに対する溶解性はアミンの炭化水素基に依存している．なぜなら無機酸であるホスホン酸は，有機溶媒である TMP エステルに対する溶解性が低いためである．すなわちホスホン酸に組み合わせるアミンの種類が可変なため，簡単に分子設計が可能で，様々な基油に対して適切な溶解性を示すことができる．



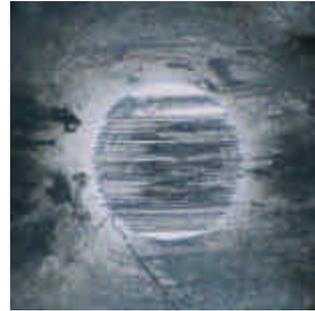
(Concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> : 5 mmol/kg, Concentration of amine : 5 mmol/kg)

Fig.29 Test results with various TMP esters with amine salt of phosphonic acid

各基油にホスホン酸アミン塩を加えた試料油の試験結果を Fig.29 に示す．また，Fig.30 に基油 A，Fig.31 に基油 E，Fig.32 に基油 F のホスホン酸アミン塩添加油の摩耗痕写真を示す．Fig.29 からホスホン酸アミン塩は最も NPI が低い基油 A に添加しても良い耐摩耗性を示している事が分かる．またホスホン酸アミン塩添加基油 A の摩耗痕(Fig.30)と無添加油，DBPo 添加油のもの(Fig.18)と比較すると，大幅な摩耗面の状態の改善が観察できる．すなわち NPI が低い基油には高い双極子モーメントの添加剤が有効である事が分かった．また，ホスホン酸アミン塩は基油 B～E に添加しても DBPo と同等かそれ以上の耐摩耗性を示している．ホスホン酸アミン塩添加基油 E の摩耗痕(Fig.31)を無添加または DBPo 添加(Fig.19)の摩耗痕と比較すると，摩耗面の状態がやや改善されている事が分かる．基油 B～D でも同様の現象が見られた．ところが最も NPI が高い基油 F ではホスホン酸アミン塩を加えると DBPo 添加油に比べて摩耗が増大している事が Fig.29 と Fig.17 の比較から分かる．また基油 F にホスホン酸アミン塩を添加した摩耗痕(Fig.32)は無添加基油 F のもの(Fig.23)よりも摩耗面がやや平滑である事が分かる．これはホスホン酸アミン塩が摩擦面上に過剰に吸着して過剰反応が起こり，その結果，腐食摩耗により摩耗が促進したと考察した．

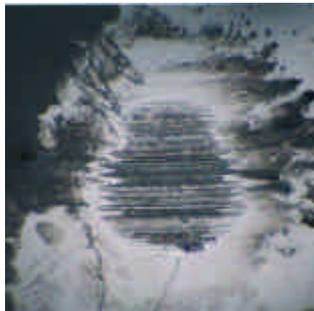


**H3PO3 + TPA**  
(5 mmol/kg)  
WSD = 0.383 mm  
DW = 0.083 mm



**H3PO3 + TBA**  
(5 mmol/kg)  
WSD = 0.420 mm  
DW = 0.121 mm

**Fig.30 Morphology of worn surface lubricated with Oil A**

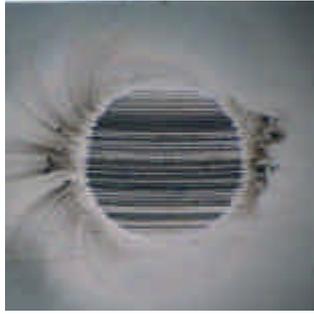


**H3PO3 + TPA**  
(5 mmol/kg)  
WSD = 0.415 mm  
DW = 0.116 mm

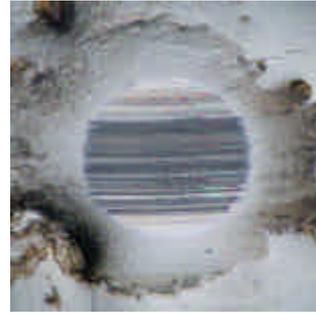


**H3PO3 + TBA**  
(5 mmol/kg)  
WSD = 0.341 mm  
DW = 0.042 mm

**Fig.31 Morphology of worn surface lubricated with Oil E**



**H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> + TPA**  
(5 mmol/kg)  
WSD = 0.441 mm  
DW = 0.142 mm



**H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> + TBA**  
(5 mmol/kg)  
WSD = 0.445 mm  
DW = 0.146 mm

**Fig.32 Morphology of worn surface lubricated with Oil F**

## 5. まとめ

1. 含リン添加剤の化学構造に依存した遷移濃度の差が生じる理由は、添加剤分子の双極子モーメントで説明できた。同一基油中では、双極子モーメントが大きい添加剤ほど低い濃度で耐摩耗性が発現しやすかった。
2. 含リン添加剤のレスポンスは、その分子の双極子モーメントと TMP エステルの NPI には相関関係を示した。NPI が低い基油には双極子モーメントが高い含リン添加剤が有効であった。
3. NPI が低い TMP エステルに有効な添加剤として、ホスホン酸アミン塩を設計した。コンピュータシミュレーションの結果、ホスホン酸アミン塩の双極子モーメントはホスホン酸エステルよりも高く、NPI が低い TMP エステル中でも優れた耐摩耗性を示す事を実証した。

## 6. 参考文献

- 1) D. Dowson : Histry of Tribology, 2nd Eddition, Professional Engineering Publishing (1988) 41
- 2) 木村 好次, 岡部 平八郎 : トライボロジー概論, 養賢堂(1982) 81.

- 3) I. MINAMI, S. KIKUTA, & H. OKABE: Anti-wear and friction reducing additives composed of ortho-phenylene phosphate-amine salts for polyether type base stocks, *Tribology International*, 31, 6 (1998) 305.
- 4) G. van der WAAL: The Relationship between the Chemical Structure of Ester Base Fluids and Their Influence on Elastomer Seals and Wear Characteristics, *J. Synthetic Lubrication*, 1, 4 (1958) 280.
- 5) G. van der WAAL & D. KENBEEK: Testing, Application, and Future Development of Environmentally Friendly Ester Base Fluids, *J. Synthetic Lubrication*, 10, 1 (1993) 67.
- 6) 清木啓通: 脂肪酸エステル型作動油, *トライボロジスト*, 42 7 (1997) 528.
- 7) 小西 誠一, 上田 亨: 潤滑の基礎と応用, *コロナ社*(1992) 50.
- 8) R. S. BARNES & M. Z. FAINMAN: Synthetic Ester Lubricants, *Lubrication Engineering*, 13, (1957) 454.
- 9) D. E. WELLER, Jr. & J. M. PEREZ: A Study of the Effect of Chemical Structure on Friction and Wear: Part1-Synthetic Ester Base Fluids, *Lubrication Engineering*, 56, 11 (2000) 39.
- 10) J. M. PEREZ, C. S. KU, P. PEI, B. E. HEGEMANN, & S. M. HSU: Characterization of Tricresylphosphate Lubricating Films by Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *STLE Tribology Trans.*, 33, 1 (1990) 131.
- 11) I. L. GOLDBLATT & J. K. APPELDOORN: The Antiwear Behavior of TCP in Different Atmospheres and Different Base Stocks, *ASLE Trans.*, 13, (1970) 203.
- 12) T. SAKURAI & K. SATO: Chemical Reactivity and Load Carrying Capacity of Lubricating Oils Containing Organic Phosphorus Compounds, *ASLE Trans.*, 13, (1970) 252.
- 13) O. D. FAUT & D. R. WHEELER: On the Mechanism of Lubrication by Tricresylphosphate (TCP)-The Coefficient of Friction as a Function of Temperature for TCP on M-50 Steel, *ASLE Trans.*, 26, 3 (1983) 344.

## 7. 専門用語説明

### (\*1)耐摩耗添加剤 (antiwear additive)

潤滑剤の摩耗を防ぐ能力を向上させる添加剤。その分子構造や基油との相性が性能に影響する。

### (\*2)耐摩耗性 (antiwear properties)

潤滑剤が摩耗を防ぐ性質。この性質が高いほど優れた潤滑剤であり、材料の長寿命化に貢献する。

(\*3)全酸価 (total acid number)

試料油 1g 中に含まれ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 で表わしたものである。この数値が高いと腐食摩耗が起こりやすくなる。

(\*4)過酸化物価 (peroxide value)

油脂の自動酸化の過程で生じる過酸化物の濃度を示す数値 (単位 : ppm)

(\*5)粘度 (viscosity)

潤滑油の最も重要な性質の 1 つ。一般的には粘度の高い潤滑油ほど性質が優れている。潤滑油の粘度は低温になるほど高くなり、高温になるほど低くなる。

(\*6)粘度指数 (viscosity index)

温度変化による潤滑油の粘度変化の度合を示す数値。この数値が大きいほど温度変化に伴う粘度変化が小さくなり、より広い温度範囲で使用できる。

(\*7)トライボ化学反応 (Tribological reaction)

固体どうしが摩擦する時の高温、高圧状態において、そこに介在する物質が化学変化する事や、あるいは固体表面と介在物質(添加剤)の間で起こる化学反応。

## 8. 学会発表発表および投稿論文の実績

### 発表実績

2001/5 トライボロジー会議 (東京)

発表タイトル : 合成エステル油に対する含リン添加剤のメカニズム

長谷川 敏晃, 南 一郎, 平尾 佳二, 見目田 道政

2002/10 ASIA TRIB 2002 (Cheju, Korea)

発表タイトル : Investigation of antiwear additives for synthetic esters; -Amine salts of phosphonic acid-

T.Hasegawa, I.Minami, Y.Kidera, M.Memita, K.Hirao

### 投稿論文

タイトル : ネオペンチル型エステルに対する耐摩耗添加剤の効果とメカニズム, トライボロジスト, 47,3 (2002) 198

長谷川 敏晃, 南 一郎, 平尾 佳二, 見目田 道政

## 9. 謝辞

最後に、本研究を進める上で TMP エステルの供給等の協力をいただいた、日本油脂株式会社 油化学研究所 様に感謝の意を表します。また指導教員である南 一郎 助教授と、研究活動に協力していただいたトライボロジー研究室のメンバーに感謝いたします。

# 參考資料 1

論文

ネオペンチル型エステルに対する  
耐摩耗添加剤の効果とメカニズム

長谷川 敏晃

高知工科大学 大学院学生

(〒 782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185)

平尾 佳二

目見田 道政

日本油協 油化学研究所

(〒 660-0095 兵庫県尼崎市大浜町 1-36)

南 一郎

高知工科大学 工学部 物質・環境システム工学科

(〒 782-8502 高知県香美郡土佐山田町宮ノ口 185)

**Abstract** Anti-wear properties of organo-phosphorus and organo-sulfur compounds in neopentyl type synthetic esters were examined by the four-ball wear test. Trialkyl and triaryl phosphonates exhibit excellent anti-wear properties in a base oil having high non-polarity index (NPI). In a base oil having low NPI, dialkyl phosphonates reduce wear to some extents, whereas triester showed almost no effect on anti-wear. Effect of additive concentration on anti-wear properties was observed in a base oil having high NPI. The results were explained by the coordination theory of phosphonates or phosphates to transition metals. A molecule having better coordination properties reduces wear at lower concentrations in a base oil. On the other hand, higher concentrations were required with a molecule having a less coordination properties. Organo-sulfur compounds exhibit negative effect or no effect on anti-wear properties under these conditions.

1. はじめに

ネオペンチル型合成エステルは特に熱安定性<sup>1)</sup>が評価され、第二次世界大戦中にドイツなどで精力的に開発が進められた<sup>2)</sup>。当初は軍用戦闘機のジェットエンジン油として開発され、現在では民間旅客機のジェットエンジン油としても使用されている<sup>3)</sup>。その技術が自動車エンジン油にも活かされ、1970年頃より使用が開始された。極性基に由来する分子間力が働くので、エステルは同じ粘度レベルの鉱油と比べて高い難燃性を示し、熱間圧延機の作動油として使用される<sup>4)</sup>。また、一般に生分解性が良好であることから建設機械の作

動油など環境調和型潤滑油の基油としても開発が進められている<sup>5)</sup>。

最近の大きな使用実績としては、含塩素冷媒の規制に伴う冷凍機油としての使用があげられ、この他にも切削、圧延などの金属加工油、グリース基油などその特長を活かして開発が進められている<sup>6)</sup>。様々な特長や応用例を総合すると、合成エステルは環境・生物に対して低負荷であり、ロングドレイン化と省エネルギー化への適応に最も有望な基油である。しかしながら、多くの事例で合成エステルは他の種類の基油と混合し、潤滑油として使用される。基油として合成エステルを単独で使用する場合には、従来から鉱油に使用されてい

Effects and Mechanism of Anti-wear Additives for Neopentyl Type Esters

By Toshiaki Hasegawa, Student, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kochi University of Technology (185, Miyanokuchi, Tosayamada-cho, Kami-gun, Kochi 782-8502, E-mail: tribolab@env.kochi-tech.ac.jp), Keiji Hirao, Michimasa Memita, Oleochemicals Research Lab., NOF Corporation (1-56, Oohama-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0095) and Ichiro Minami, Department of Environmental Systems Engineering, Faculty of Engineering, Kochi University of Technology (185, Miyanokuchi, Tosayamada-cho, Kami-gun, Kochi 782-8502)

key words: neopentyl type esters, anti-wear additives, phosphonates, nonpolarity index, coordination properties

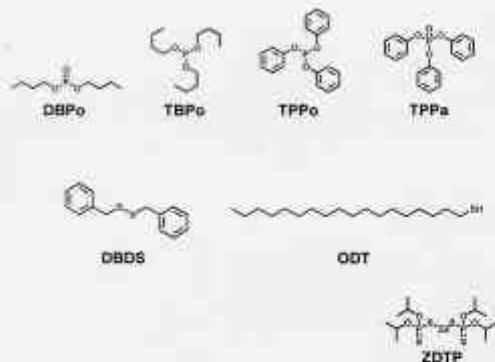


Fig.1 Structure and abbreviation of the additive

る添加剤が必ずしも有効ではない。例えば過剰反応による摩耗促進が問題となることがある<sup>9)</sup>など、適する添加剤の選定にはまだ多くの課題が残っている。

本稿では、合成エステルに適する耐摩耗添加剤の検討として、特にエンジン油、作動油、金属加工油として実績のあるネオペンチル型エステルを選択し、鉱油に対して実績のある ZDTP、リン酸エステル、スルフィドの適合性を検討した。その結果、リン酸エステル誘導体で興味深い化学構造と耐摩耗性の関係が見られたので、そのメカニズムを考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 基油と添加剤

本研究で用いた Base oil A (以下 基油 A) はトリメチロールプロパンエステルで、カルボン酸組成が炭素数 8 と 10 がほぼ同量の混合物である。Base oil B (以下 基油 B) はトリメチロールプロパンのオレイン酸トリエステルである。どちらの基油も文献法<sup>10)</sup>に準拠して合成した。これらの性状を Table 1 に示す。Table 1 中の Nonpolarity index (非極性指数、NPI)<sup>10)</sup> は基油分子のエステル基数、炭素数、分子量の 3 種のパラメーターから導かれる指数で、この数値が高いほど極性が低くなる。すなわち、基油 A の方が基油 B よりも極性が高いことを示し

Table 1 Properties of the base oils

	Base oil A	Base oil B
Total acid number, mgKOH/g	0.11	0.41
Viscosity, mm <sup>2</sup> /s	-40℃	20
	100℃	4.4
Viscosity index	133	186
Nonpolarity index	61.4	185.5

Table 2 Test conditions of the four-ball wear test

Operation parameters	Applied load, N	392
	(Hertz contact stress, GPa)	3.03
	(Hertz deformation indentation, mm)	0.299
	Rotation, rpm	1.2E+03
	Sliding velocity, m/s	0.80
	Oil temperature, ℃	75
	Test duration, minute	60
Test ball	Material	SUJ2 (JIS)
	Diameter, mm	12.7
	Hardness, HRC	62
	Surface roughness Ra, μm	0.040

ている。

本研究で用いた耐摩耗添加剤は市販試薬グレードのホスホン酸ジブチル (DBPo)、ホスホン酸トリブチル (TBPo)、ホスホン酸トリフェニル (TPPo)、リン酸トリフェニル (TPPa)、ジベンジルジスルフィド (DBDS)、オクタデカンチオール (ODT) である。ZDTP は文献法<sup>10)</sup>に準拠して合成したもので、耐摩耗性のリファレンスとして用いた。これらの添加剤分子の構造式を Fig.1 に示す。

### 2.2 試験条件と実験手順

四球式摩耗試験 (ASTM D 4172) の試験条件を Table 2 に示す。本稿では、測定した摩耗直径の差が 0.06 mm 以内で、かつ顕微鏡で観察された摩耗面の状態が類似している実験結果 2 回の値を平均して摩耗直径 (WSD) を報告した。また試験片は使用前にヘキサンとアセトンで 10 分間ずつの超音波洗浄を行い、一回の実験毎に新品に取り替えた。試験片を四球式摩耗試験機に固定する器具も実験前後にヘキサン、2-プロパノール、アセトンの順

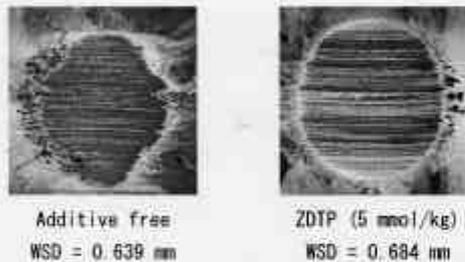


Fig.2 Morphology of worn surface lubricated by the base oil A

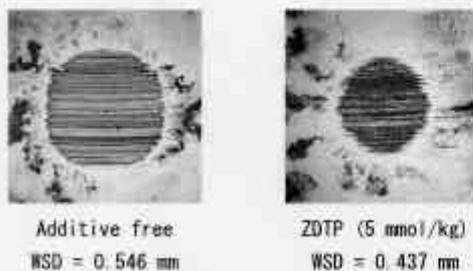


Fig.3 Morphology of worn surface lubricated by the base oil B

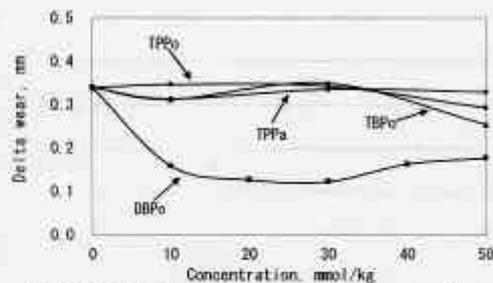


Fig.4 Effect of concentration on anti-wear properties of TPPo or DBPo in the base oil A

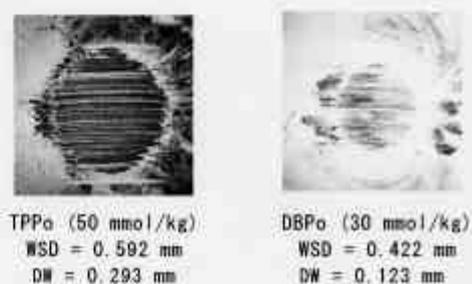


Fig.5 Morphology of worn surface lubricated by the base oil A with TPPo or DBPo

番で10分間ずつの超音波洗浄を行い、使用した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 無添加油とZDTP添加油の耐摩耗性

まず基油 A, 基油 B の無添加と ZDTP 5 mmol/kg 添加を実験した。その結果の摩耗痕を Fig.2 ~ 3 に示す。基油 A は ZDTP を添加すると摩耗が増大している。一方、基油 B では ZDTP は摩耗を低減している。基油 A と基油 B では動粘度、全酸値等の物理的、化学的性質が異なる。これらを総合的に加味すると、かえって事象の解析を困難にするので、本稿では NPI に注目した。すなわち、NPI が異なると添加剤の耐摩耗性の発現も異なる事に注目した。

ZDTP 添加油の WSD は基油 A, B とともにヘルツ直径よりも大きい。また、WSD とヘルツ直径の差、Delta wear (DW)<sup>18)</sup> は 0 mm に近い方が良く、すなわち DW を求める事により、その試料油がどの程度理想に近い耐摩耗性を示しているのかを知るこ

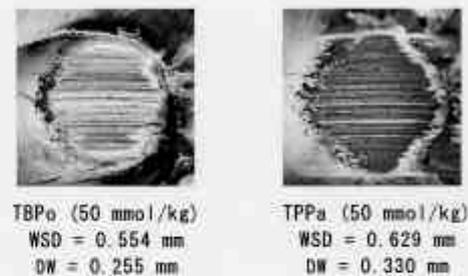


Fig.6 Morphology of worn surface lubricated by the base oil A with TBPo or TPPa

とができる。

#### 3.2 含リン添加剤の耐摩耗性

基油 A に Fig.1 に示した含リン添加剤を加えて濃度と耐摩耗性の関係を調べた結果を Fig.4 に示す。TPPo と TBPo は基油 A では 50 mmol/kg 添加で僅かに耐摩耗性を発揮しているが、DBPo は 10 mmol/kg 以上の濃度で摩耗を低減している。基油 A

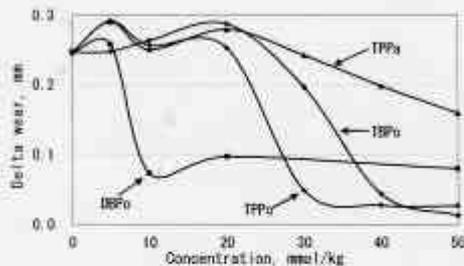


Fig.7 Effect of concentration on anti-wear properties of phosphorus containing additives in the base oil B



TBPo (40 mmol/kg)  
WSD = 0.343 mm  
DW = 0.044 mm



TPPa (50 mmol/kg)  
WSD = 0.458 mm  
DW = 0.159 mm

Fig.9 Morphology of worn surface lubricated by the base oil B with TBPo or TPPa



TPPo (30 mmol/kg)  
WSD = 0.348 mm  
DW = 0.049 mm



DBPo (10 mmol/kg)  
WSD = 0.372 mm  
DW = 0.073 mm

Fig.8 Morphology of worn surface lubricated by the base oil B with TPPo or DBPo

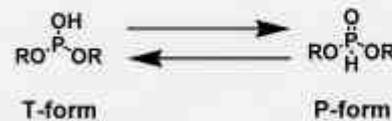


Fig.10 Isomers of DBPo

にDBPoを30 mmol/kg添加, TPPoを50 mmol/kg添加した摩耗痕を Fig.5に示す。DBPoは30 mmol/kg添加で最小のDWを示し、無添加基油A (Fig.2)よりも摩耗状態を大幅に改善している。一方、TPPoは50 mmol/kg添加で無添加基油A (Fig.2)よりも摩耗状態を若干改善しているが、DBPoには及ばない。Fig.6に基油AにTBPoとTPPaをそれぞれ50 mmol/kg添加した摩耗痕を示す。TBPoはTPPoと同様に50 mmol/kg添加で無添加基油A (Fig.2)よりも摩耗状態を若干改善している事が分かる。また、TPPaは50 mmol/kg添加でも無添加基油A (Fig.2)と比較するとほとんど摩耗状態を改善していない事が分かる。

Fig.1に示した含リン添加剤は基油Bに添加すると良い耐摩耗性を示すが、これらの濃度と耐摩耗性の関係には差が見られた。この結果を Fig.7に示す。基油BではDBPoは10 mmol/kg、TPPoは30 mmol/kgで耐摩耗性を発揮しており、DWの値も基油Aに添加した場合よりも小さい。TBPoは40 mmol/kg以上の濃度でTPPoと同レベルの耐摩耗

性を示している。また、TPPaの耐摩耗性は50 mmol/kg添加でもホスホン酸エステルには及ばなかった。

基油BにTPPoを30 mmol/kg、DBPoを10 mmol/kg添加した摩耗痕を Fig.8に示す。TPPo、DBPoともに摩耗面の状態が無添加油 (Fig.3)よりも大幅に改善されている。基油BにTBPoを40 mmol/kg、TPPaを50 mmol/kg添加した摩耗痕を Fig.9に示す。TBPoは40 mmol/kgでTPPo、DBPoと同レベルに摩耗面の状態を改善している。一方、TPPaは50 mmol/kgでも、ホスホン酸エステルほど摩耗面の状態を改善していない。以上述べたように、ここで用いた含リン添加剤は類似した構造でありながら、耐摩耗性を発揮する濃度に差異が認められた。これを濃度効果と定義する。

これら含リン添加剤の濃度効果と化学構造の関係を考察した。含リン耐摩耗添加剤が耐摩耗性を発揮するメカニズムは、添加剤分子の摩擦面への吸着と、吸着分子のトライボ化学反応の二段階からなり、その結果リン酸鉄を主成分とする耐摩耗膜が形成される<sup>14,15)</sup>。ここで合成エステルのような極性油の場合はトライボ化学反応が進行するに足る添加剤分子が摩擦面に吸着するかどうか耐摩耗性の発現に関わっている<sup>16)</sup>。

DBPoの耐摩耗性が最も優れている濃度は、基

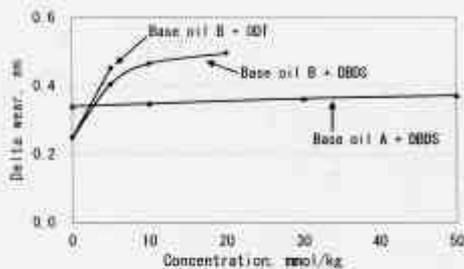


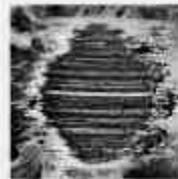
Fig.11 Effect of DBDS concentration on anti-wear properties

油 A では 30 mmol/kg, 基油 B では 10 mmol/kg である。これは以下のように説明できる。基油 A は基油 B よりも極性が高い。すなわち、基油 A は基油 B よりもホスホン酸エステルのような極性化合物をよく溶解するので、DBPo 分子が摩擦面に吸着しにくくなる。その結果、耐摩耗性を発揮する濃度が高くなったと考察した。

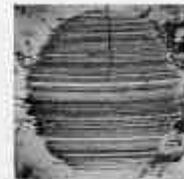
基油 B に添加した含リン添加剤が優れた耐摩耗性を示し始める濃度には差がある。Fig.7 より、この濃度は DBPo で 10 mmol/kg, TPPo で 30 mmol/kg, TBPo で 40 mmol/kg, TPPa で 50 mmol/kg であることが分かる。この濃度差が生じる理由を添加剤分子の化学構造と、遷移金属に対する配位力の関係を着目して考察した。

TBPo, TPPo は三価リン化合物で孤立電子対が存在するため、遷移金属に配位結合できる<sup>18)</sup>。また TPPo のフェニル基はそのπ電子が配位結合に寄与するため<sup>19)</sup>TBPo よりも強い配位力を示す。一方、五価リン原子には孤立電子対が存在しないため TPPa は配位結合しない。事実、鉄の新生面に対するリン酸トリメチルの吸着性がホスホン酸トリメチルのそれより弱い事が報告されている<sup>18)</sup>。

DBPo には Fig.10 に示すように三価リン型(T-form)と五価リン型(P-form)の異性体が存在する。T 型は分子中にリン原子の孤立電子対と酸性を示すヒドロキシル基が存在する。従って T 型分子と摩擦面の間には配位結合だけでなくイオン性相互作用が生じ、TPPo や TBPo より強く吸着すると考察した。



Base oil A  
DBDS (10 mmol/kg)  
WSD = 0.647 mm  
DW = 0.348 mm



Base oil B  
DBDS (20 mmol/kg)  
WSD = 0.795 mm  
DW = 0.496 mm

Fig.12 Morphology of worn surface lubricated by sulfur-added oils

ここまでの考察から含リン添加剤分子の配位力と優れた耐摩耗性を示す最も低い濃度は以下のよう整理できる。

配位力 DBPo > TPPo > TBPo > TPPa  
濃度 DBPo < TPPo < TBPo < TPPa

このように、配位力の高い添加剤ほど低い濃度から耐摩耗性を発揮すると考察すれば実験結果をよく説明できる。

### 3.3 DBDS, ODTの耐摩耗性

スルフィドは ZDTP と同様に鉱油によく使われる添加剤である。基油 A, B に DBDS を添加し、耐摩耗性にどのような差が生じるかを調べた。結果を ODT 添加基油 B と合わせて Fig.11 に示す。DBDS は基油 A に添加すると濃度上昇に伴い、少しずつ摩耗が増大していることが分かる。一方、基油 B に DBDS を添加すると、摩耗増大の程度が明らかに基油 A よりも大きい。基油 B に、ODT を 5 mmol/kg 添加しても、DBDS と同様に無添加油よりも摩耗が促進された。これらの結果はスルフィドを植物油に添加した研究報告<sup>20)</sup>と一致する。

DBDS を基油 A に 10 mmol/kg, 基油 B に 20 mmol/kg 添加した摩耗痕を Fig.12 に示す。DBDS 添加基油 A の摩耗痕を無添加基油 A のもの(Fig.2)と比較すると、摩耗面の状態にほとんど差がないことが分かる。一方、基油 B に DBDS を添加した摩耗痕を無添加基油 B のもの(Fig.3)と比較すると、前者の摩耗面がやや平滑であり、摩耗メカニ

ズムが異なっていると推察される。実際に無添加基油 B と DBDS を 20 mmol/kg 添加した基油 B の摩耗面の平均粗さを測定すると、前者は  $Ra = 0.578 \mu\text{m}$ 、後者は  $Ra = 0.334 \mu\text{m}$  であった。エステルが加水分解して生じるカルボン酸がスルフィドと反応することでチオカルボン酸が生じ<sup>20)</sup>、これが化学摩耗による摩耗促進の原因となると考察した。

DBDS の基油 A と基油 B に対する摩耗促進の差は、DBPo を両基油に添加した場合と同様の理由で説明できる。つまり、NPI の高い基油 B では極性化合物である DBDS の溶解性が基油 A より低いため吸着が起こりやすく、添加剤の影響が大きく現れたと考察した。

以上述べてきたように、ホスホン酸エステルがトリメチロールプロパンエステルの耐摩耗性向上に有効である事が判明した。その効果の度合いは基油と添加剤の化学構造と関係があり、基油の NPI に注目すると添加剤の配位力で良く説明できる。

#### 4. まとめ

1. ホスホン酸エステルはトリメチロールプロパンエステルに対して摩耗を低減し、摩耗面の状態も改善した。ホスホン酸トリエステルの耐摩耗性は基油の NPI によりに差が生じた。
2. 含リン添加剤の濃度効果を遷移金属に対する配位力で説明した。配位力の強い含リン添加剤ほど低い濃度で良い耐摩耗性を示した。
3. スルフィドは摩耗を促進し、無添加油よりも平滑な摩耗面から化学摩耗が進行していると考察した。

#### 文献

- 1) G. van der WAAL: The Relationship between the Chemical Structure of Ester Base Fluids and Their Influence on Elastomer Seals and Wear Characteristics, *J. Synthetic Lubrication*, 1, 4 (1958) 280.
- 2) G. van der WAAL & D. KEMMER: Testing, Application, and Future Development of Environmentally Friendly Ester Base Fluids, *J. Synthetic Lubrication*, 10, 1 (1993) 67.
- 3) 平野二郎: 合成潤滑油 とくに合成エステル油につい

- て, 油化学, 22, 11 (1973) 695.
- 4) 渡嘉敷通秀: 合成潤滑油と潤滑油添加剤, 石油学会誌, 31, 6 (1988) 448.
- 5) 渡嘉敷通秀: 内燃機関用合成潤滑油, 潤滑, 23, 8 (1978) 565.
- 6) 清水啓通: 脂肪酸エステル型作動油, トライボロジスト, 42, 7 (1997) 528.
- 7) A. KONISHI, S. OIKAWA, M. NANBA, N. NAKAMOTO & T. YOSHIDA: Development of a High Performance Biodegradable Hydraulic Oil for Construction Equipment, SAE Technical Paper, 971632 (1997).
- 8) 木寺洋介, 半尾佳二: エステル系合成潤滑油の特性と最近の動向, 月刊トライボロジ, 14, 9 (2000) 41.
- 9) 南 一郎, 藤田 哲, 岡部平八郎: 摩耗調整剤の分子設計(第 2 報), トライボロジスト, 38, 3 (1993) 247.
- 10) R. S. BARNES & M. Z. FAHMAN: Synthetic Ester Lubricants, *Lubrication Engineering*, 13, (1957) 454.
- 11) T. KONISHI & J. M. PEREZ: Properties of Polyol Ester-Lubrication of an Aluminum Silicon Alloy, *STLE Tribology Trans.*, 40, 3 (1997) 500.
- 12) V. P. WYSTRACH, E. O. HOGK & G. L. M. CHRISTOPHER: Basic Zinc Double Salts of O,O-Dialkyl Phosphorodithioic Acids, *J. Org. Chem.*, 21, 6 (1956) 705.
- 13) D. E. WELLER, Jr. & J. M. PEREZ: A Study of the Effect of Chemical Structure on Friction and Wear: Part 1-Synthetic Ester Base Fluids, *Lubrication Engineering*, 56, 11 (2000) 39.
- 14) J. M. PEREZ, C. S. KU, P. PEI, B. E. HEGEMANN, & S. M. HSU: Characterization of Tricresylphosphate Lubricating Films by Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *STLE Tribology Trans.*, 33, 1 (1990) 131.
- 15) I. L. GOLDBLATT & J. K. APPELDORF: The Antiwear Behavior of TCP in Different Atmospheres and Different Base Stocks, *ASLE Trans.*, 13, (1970) 203.
- 16) T. SAEBURAI & K. SATO: Chemical Reactivity and Load Carrying Capacity of Lubricating Oils Containing Organic Phosphorus Compounds, *ASLE Trans.*, 13, (1970) 252.
- 17) O. D. FAUT & D. R. WHEELER: On the Mechanism of Lubrication by Tricresylphosphate (TCP)-The Coefficient of Friction as a Function of Temperature for TCP on M-50 Steel, *ASLE Trans.*, 26, 3 (1983) 344.
- 18) 山本明夫: 有機金属化学-基礎と応用-, 裳華房(1982) 67, 221.
- 19) S. MORI & Y. IMAIZUMI: Adsorption of Model Compounds of Lubricant on Nascent Surfaces of Mild and Stainless Steels under Dynamic Conditions, *STLE Tribology Trans.*, 31, 4 (1988) 449.
- 20) I. MINAMI, H. S. HONG & N. C. MATHUR: Lubrication Performance of Model Organic Compounds in High Oleic Sunflower Oil, *J. Synthetic Lubrication*, 16, 1 (1999) 3.
- 21) M. J. JANSSEN: Thiolo, Thiono and Dithio Acids and Esters in the Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, edited by S. PATAL, John Wiley & Sons Ltd., London (1969) 705.

## 參考資料 2

## Investigation of anti-wear additives for synthetic esters; Amine salts of phosphonic acid

T. HASEGAWA<sup>1</sup>, I. MINAMI<sup>1</sup>  
Y. KIDERA<sup>1</sup>, K. HIRAO<sup>2</sup>, and M. MEMITA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kochi University of Technology  
183, Miyakuchi, Tosayamada-cho, Kami-gun, Kochi 782-8502, JAPAN  
<sup>2</sup>NOF Corporation, JAPAN  
1-56, Oshamu-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0095, JAPAN

Antiwear (AW) properties of phosphonic acid derivatives for trimethylolpropane (TMP) esters were investigated under boundary conditions. AW effect of dialkyl phosphonates depends on polarity of base fluid. They provide good AW performance in less-polar TMP esters, whereas their AW effect is not sufficient in polar TMP esters. Amine salts of phosphonic acid were developed as new AW additive system for TMP esters. They provide excellent AW performance even in polar TMP esters.

**Keywords:** boundary condition, antiwear additive, amine phosphonate, synthetic ester, nonpolarity index

### 1. INTRODUCTION

Synthetic esters have many advantages as lubricating fluid. However they still need optimization, especially in AW properties. Performance of additive is sometimes unpredictable probably due to polarity of the base fluid. In our previous work, we have found that phosphonates (or phosphites) exhibit good AW properties in TMP esters. Performance of additive depends on organic moiety of the molecule [1]. Transition points were observed in additive concentration versus delta wear chart. As shown in Figure 1, dibutyl phosphonate (DBPo) exhibits good AW properties at concentration of 10 mmol/kg or higher. Transition points with phosphonic acid triesters (TBPo, TPPo) are higher than that with DBPo. The results were considered by the effect of adsorption activity of additives [2].

Taking these backgrounds into account, we investigated effect of polarity of base fluid on AW properties of phosphonates. Development of new additive system for polar synthetic esters was also interested in.

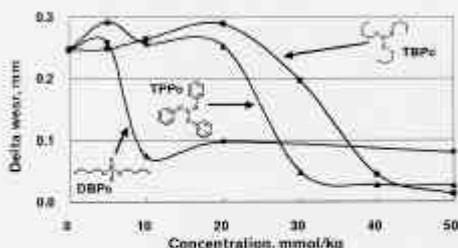


Fig.1 Concentration effect of phosphonates on anti-wear properties in Oil F

Table 1 Properties of TMP esters

Base oil	Oil A	Oil B	Oil C	Oil D	Oil E	Oil F
Number of C atoms in acyl group	8	8	9	10	12	18
Total number of C atoms	24	28	31	36	42	50
Total acid number, mgKOH/g	0.00	0.01	0.01	0.16	0.30	0.41
Viscosity, mm <sup>2</sup> /s	40°C	11.2	18.9	20.1	24.7	32.9
	100°C	2.8	3.8	4.8	5.1	6.1
Viscosity index	100	121	123	142	151	158
Nonpolarity index	24.3	31.3	31.0	35.8	39.4	109.5

### 2. EXPERIMENTAL

Reagent grade phosphonic acid ( $H_3PO_4$ ), tributylamine (TBA) and triphenylamine (TPA) were used as received. TMP esters were prepared by the literature method [3]. Their physical properties are listed in Table 1. Nonpolarity index (NPI) was calculated by the literature method [4].

A solution of amine phosphonate (phosphonic acid amine salt) in TMP esters was prepared by the following procedure. A 1 mol/kg solution of phosphonic acid in absolute ethanol was prepared. The ethanol solution (0.25 g) was added dropwise to a mixture of amine (0.25 mmol) and TMP esters (50 g) at room temperature. The resultant mixture was stirred for 1 h to be a clear solution for the four-ball test.

The AW properties of the samples were evaluated by means of the four-ball test, according to ASTM D 4172. After the test, the wear scar diameter (WSD) of the fixed three balls was measured with an optical microscope. The average of two test runs was obtained. The delta wear, which is the difference between the WSD and the hertz diameter (0.299 mm), is reported [5]. The morphology of the worn surface was also studied to understand the antiwear mechanism.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

AW effect of DBPo was examined in various TMP esters. The results are shown in Figure 2. Wear with additive free base oil decreases with increase in NPI. The results are easily understood by the effect of viscosity. Additive effect of DBPo varies on NPI of the base oil. Excellent AW performance was observed with Oil F, whereas fair results

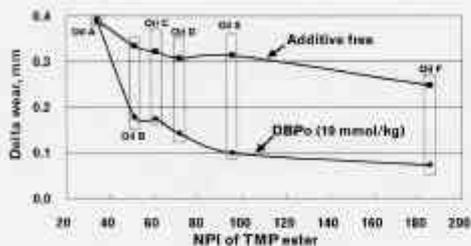


Fig. 2 Relationship between anti-wear properties of DBPo and NPI of TMP ester

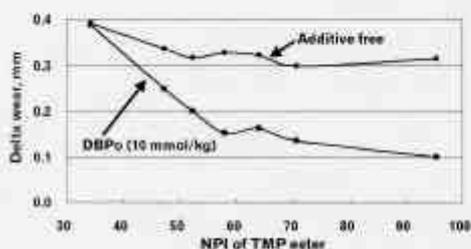


Fig. 3 Anti-wear properties of DBPo in TMP ester mixture

were obtained with Oils B-D. It should be noted that almost no effect was observed in Oil A. Effect of NPI on AW performance of DBPo was also observed in a mixture of TMP esters. Oil A and Oil E were mixed to prepare base fluid having NPI in the range of 35-95. As shown in Figure 3, wear reduction by DBPo decreases with decrease of NPI. In other words, phosphonic acid esters seem to have insufficient AW effect in polar TMP esters.

Amine salt of phosphate ester had been introduced as effective AW additives for poly ether type lubricants [6]. In this study, amine phosphonates was investigated as analogous with the phosphate ester derivatives. The feature of the new additive system is simple preparative method. Phosphonic acid hardly dissolves in organic fluids. Reaction of the inorganic acid with organic amines gives amine salts in a quantitative yield. The salts dissolve easily in polar organic fluids. Another feature of the new additive system is flexibility in certain properties by modification of amine structure.

AW performance of the new additive system was examined. As shown in Figure 4, TBA and TPA salts reduce wear in Oil F. AW properties of the salts for various TMP esters were also confirmed. As shown in Figure 5, the salts reduce wear even in polar TMP esters.

#### 4. CONCLUSIONS

1. AW properties of dialkyl phosphonates in TMP esters depend on polarity of the base fluid. They provide good AW properties in less polar TMP esters, whereas almost no effect was found in polar TMP esters.

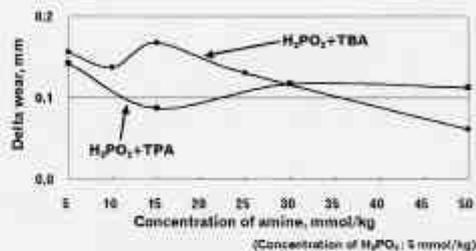


Fig. 4 Effect of amine concentration on anti-wear properties of amine phosphonate in oil F

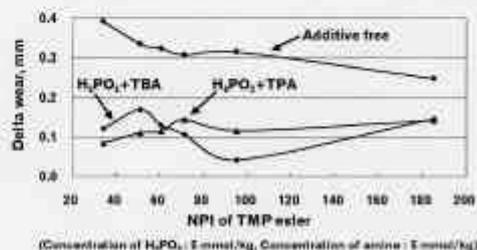


Fig. 5 Anti-wear properties of aminephosphonates in TMP ester

2. Amine salts of phosphonic acid were developed as new additive system for TMP esters. They were prepared by simple reaction of phosphonic acid with organic amines. Their AW effect was excellent even in polar TMP esters.

#### 5. REFERENCES

- [1] I.Minami, T.Hasegawa, M.Memita, K.Hirao, "Investigation of Antiwear Additives for Synthetic Esters," *Lubrication Engineering*, Vol.58, No.1, pp.18-22, 2002.
- [2] I.Minami, T.Hasegawa, M.Memita, K.Hirao, "Relation between Chemical Structure and Antiwear Effect of Additives in Trimethylolpropane Ester Basestocks," presented at SLE 57th Annual Meeting in Houston, Texas, 2002.
- [3] Hall, J. M., "Wear and Friction Studies of Neopentyl Polyol Ester Lubricants," *ASLE Trans.*, Vol.12, No.4, pp. 242-253, 1969.
- [4] G.van der Waal, "The Relationship Between the Chemical Structure of Ester Base Fluids and their Influence on Elastomer Seals and Wear Characteristics," *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol.1, No.4, pp.280-301, 1985.
- [5] D. E. Weller, Jr., J. M. Perez, "A Study of the Effect of Chemical Structure on Friction and Wear: Part I - Synthetic Ester Base Fluids," *Lubrication Engineering*, Vol.56, No.11, pp.39-44, 2000.
- [6] I.Minami, S.Kikuta, H.Okabe, "Anti-wear and friction reducing additives composed of ortho-phenylene phospho-amine salts for polyether type base stocks," *Tribology International*, Vol.31, No.6, pp.305-312, 1998.