

平成14年度修士論文

環境調和型潤滑油の実用化
に向けた添加剤の検討

Investigating of Additive Technology for Environmentally
Friendly Fluids Toward Practical Application

平成15年3月

高知工科大学
工学研究科 基盤工学専攻
物質・環境システム工学コース
1055026 三村 和令

目次

Abstract	．．． 2
1. はじめに	．．． 4
2. 植物油の化学構造と性質	
2.1 植物油について	．．． 6
2.2 植物油の主成分	．．． 7
2.3 植物油の安定性	．．． 9
2.4 植物油の性能向上の取り組み	．．． 11
3. 実験方法	
3.1 基油と添加剤	．．． 13
3.2 摩耗試験	．．． 14
3.3 過酸化価 (POV)・全酸価 (TAN)	．．． 15
3.4 酸化実験	．．． 16
3.5 XPS 分析	．．． 17
4. 実験結果	
4.1 酸化防止剤無添加での酸化実験の結果	．．． 18
4.2 酸化防止剤を添加した酸化実験の結果	．．． 20
4.3 酸化防止剤と耐摩耗添加剤を併用した 酸化実験の結果	．．． 29
5. まとめ	．．． 32
参考文献	．．． 33
参考資料	
Asiatrib Abstract	．．． 35
トライボロジスト(投稿中)	．．． 37

Abstract

Vegetable oils have been used as lubricating fluid from ancient Egypt, BC 1880. Recently, they are recognized as ecologically acceptable lubricating fluids. Therefore they are expected to apply machines where exposure of lubricating oil is a problem. Zinc dialkyldithiophosphates (ZDTP) improve antiwear properties of vegetable oils. The additive performance depends on quality of the base oil. Careful analyses of base oils revealed that peroxide affects the additive response, whereas peroxides themselves do not promote wear. Vegetable oils have unsaturated carbon-carbon bonds, which are ready to undergo autoxidation.

In this work, we investigated influence of degradation products on performance of anti-wear additives. Our attention was also paid to improve antiwear effect of additives by combination of antioxidants. Oxidation test of vegetable oil was performed by tracing peroxide value (POV) to understand the mechanism. Antiwear properties of oxidized oil were evaluated by means of four-ball wear test, which is regulated by ASTM D 4172. Peroxide value (POV) of the oxidized sample was obtained by the iodometric titration.

We found that POV increases rapidly at the beginning of reaction. It reaches the maximum value of approximately 1500ppm within 50 hours. Then it decreases to reach an equilibrium value of 400-500ppm within 200 hours. Decrease of POV can be explained by the conversion of peroxides into organic oxides. Then at the equilibrium stage, rate of peroxide generation, and the rate of peroxide consumption are almost equal. Antioxidants were examined to prevent the peroxide generation. Phenolic antioxidants and Zinc dibutyldithiocarbamate (ZDTC) exhibit good results in preventing peroxide generation, whereas aromatic amines and vitamin E gave poor results. Almost no effect on antiwear was observed with

antioxidant-free sample and VE-containing sample. PNA-containing sample showed a little effect, however it is not an acceptable level. Excellent wear reduction was observed with the oxidized sample in the presence of phenolic antioxidants and ZDTC. The synergistic effects of antioxidants with antiwear additives can be confirmed by formulate better lubricants based on vegetable oils.

Keywords: Vegetable oils, Anti-wear additives, Antioxidants, Auto-oxidation, Peroxides,

1. はじめに

人類は摩擦に関する問題を解決するために様々な工夫を行ってきた。その1つの解決方法として潤滑油の使用が挙げられる。潤滑油は摩擦によるエネルギーのロスや材料の消耗を防ぐために必要であり潤滑特性の向上は環境保護に直結する。人類が潤滑油を使用した歴史はFig.1に示す、古代エジプトの壁画から伺うことが出来る¹⁾。壁画には石像を積載しているその下に潤滑油を供給している様子が描かれている。この頃から重量物を効率よく運搬ために潤滑油を使用されていたことが理解できる。紀元前1400年頃になると荷車の軸受部分に植物油などの天然から得られる潤滑剤を使用されるようになった¹⁾。19世紀以降は石油化学工業の発展により、現在では比較的 low cost で入手できる鉱油系潤滑油が多用されるようになった。近年では環境保護の重要性が認識され、環境調和型潤滑油基油の有望株として植物油が注目を集めている^{2,3)}。植物油はいくつかの潤滑油基油としてのふさわしい特徴を備えている。しかしながら、実用化には、耐摩耗性や酸化安定性が不十分であり、添加剤技術による性能の向上が不可欠である。すでに我々はZDTPが植物油に対してよい耐摩耗性を示すことを確認した。植物油は不飽和結合を含んでおり自動酸化反応を受けて過酸化物を生じる。そして、過酸化物がこの耐摩耗性を阻害することも見出した⁴⁾。そこで、過酸化物価(POV)の経時変化を追跡して酸化実験を行い、酸化防止剤と耐摩耗添加剤の併用効果を検討した。



Fig.1 The first recorded tribologist (2400B.C.Egypt)

2. 植物油の化学構造と性質

2.1 植物油産業について

植物油の製造は、主として大豆、ナタネ、ゴマなどの油糧種子と呼ばれる原料を、圧搾・抽出の過程を経て油と粕とに分離する工程である。我が国の植物油の総供給量は年間約 2,400,000 t (2001 年)であり、そのうち国内生産が約 1,800,000 t で海外からの輸入は約 600,000 t である⁵⁾。また利用法としては 9 割が食用として利用されている。Fig.2 に示すように、国内生産では、ナタネ油が最も多く次に大豆油で、この 2 種類で全体の 3 分の 2 を占めている。輸入される油では、パーム油・パーム核油・やし油が多い。

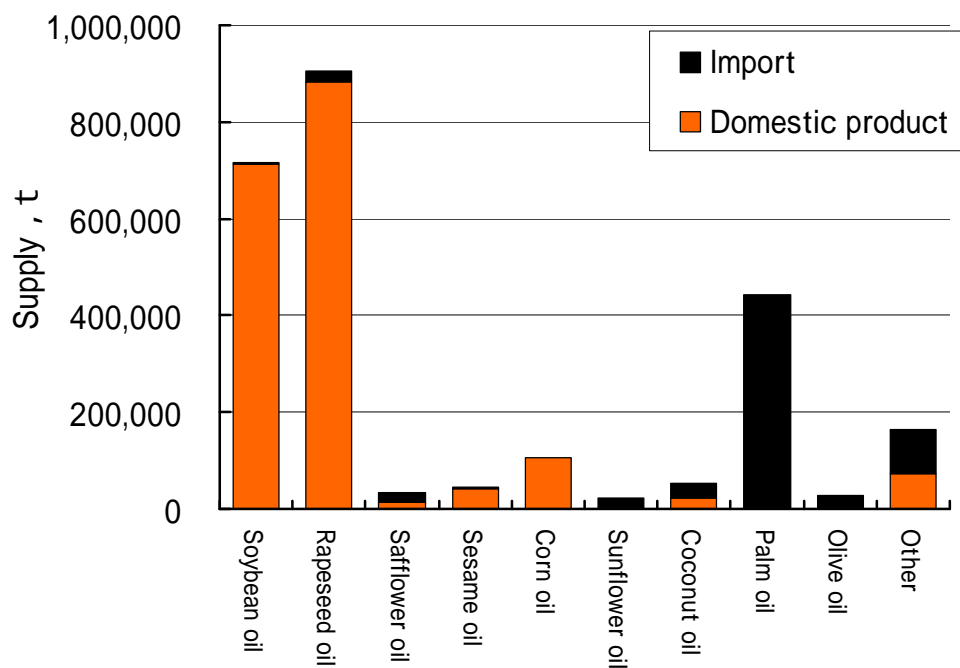


Fig.2 Supply of vegetable oil in 2001

2.2 植物油の主成分

植物油の主成分は脂肪酸トリグリセリドであり基本構造を Fig.3 に示す。R は飽和または不飽和の炭化水素基で、この部分の構造が植物油の物性に反映する。植物油を加水分解するとグリセリンとカルボン酸が得られる。実際には、天然で得られる植物油は種々のカルボン酸混合物で構成されている。天然の植物油は、Fig.4 のような形で異なるカルボン酸組成のエステル分子が存在したものである。すなわち、天然の植物油は様々な種類のエステルが混合した化合物である。そのため植物油の性質を述べる際には、加水分解した後に得られるカルボン酸の種類が重要である。天然植物油はカルボン酸の炭素数が 4~30 の間で構成されている。その中で潤滑油として期待されている植物油の炭素数は 16 または 18 が大部分である。さらに、分子内の不飽和結合の有無で飽和脂肪酸か不飽和脂肪酸に分類される。植物油を構成する代表的なカルボン酸を Table 1 に示す。表中の「C_n: m」は炭素数 n 個に対して不飽和結合が m 個あることを示している。

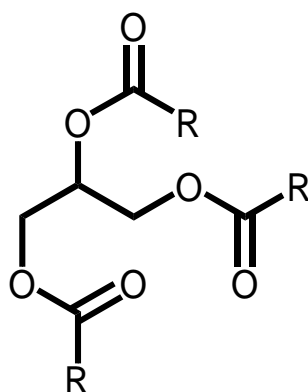


Fig.3 Structure of Triglyceride

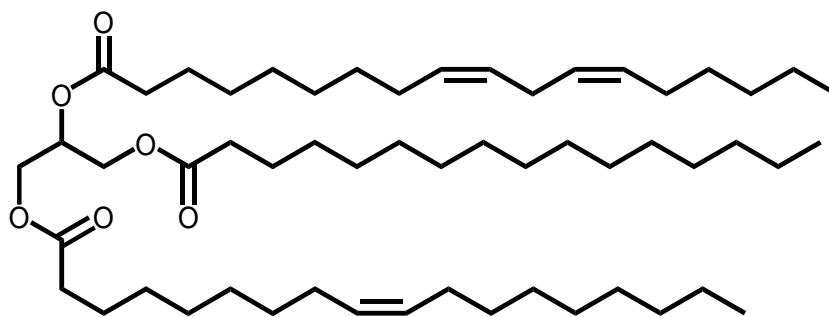


Fig.4 Example of natural vegetable oils

Table 1 Representative fatty acid of vegetable oils

	Name	Rational formula	
Saturated fatty acid	hexadecanoic acid palmitic acid	16 1	C16 :0
	octadecanoic acid stearic acid	18 1	C18 :0
Unsaturated fatty acid	octadecenoic acid oleic acid	18 9 1	C18 :1
	octadecadienoic acid linoleic acid	18 12 9 1	C18 :2
	octadecatrienoic acid linolenic acid	18 15 12 9 1	C18 :3

2.3 植物油の安定性

植物油は、不飽和脂肪酸の含有率が多いため潤滑油にとって最も重要な物性の1つである流動性に優れている。しかしながら、不飽和脂肪酸の存在は安定性にとっては不都合である。不飽和結合の存在により酸化安定性が低下するのは、不飽和結合によって隣の炭素 - 水素結合が活性化されるためである。Fig.5 に示すようにこの結合が切断することによってラジカル中間体が生じ、自動酸化反応を引き起こす。また、もう一つの原因として Fig.5 に示すように、生成したラジカルは空気中の酸素と結合してパーオキシラジカルとなり、他の脂肪酸の分子中より、不飽和結合のとなりにある炭素の部分から水素を引き抜いて付加し、ヒドロパーオキシドとなる⁶⁾。また Fig.6 に示す、 α -水素脱離反応や Fig.7 に示す加水分解も植物油の安定性を考えるうえで考慮する必要がある。これらは、グリセリン構造による分解反応なので油脂を用いる限り根本的解決方法はない。

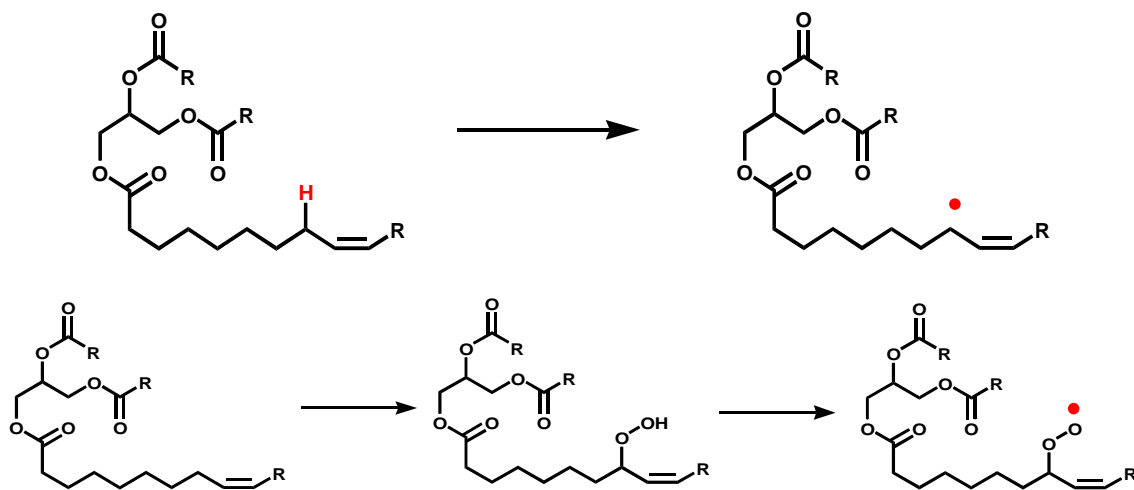


Fig.5 Autoxidation

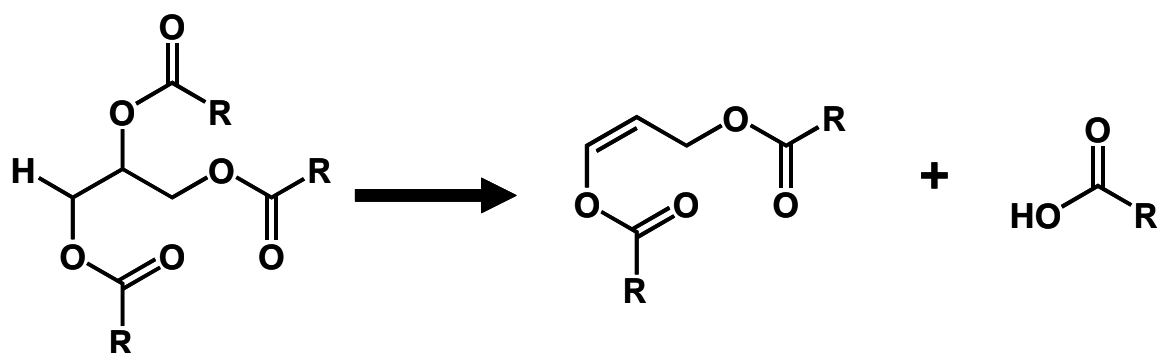


Fig.6 β - hydrogen elimination

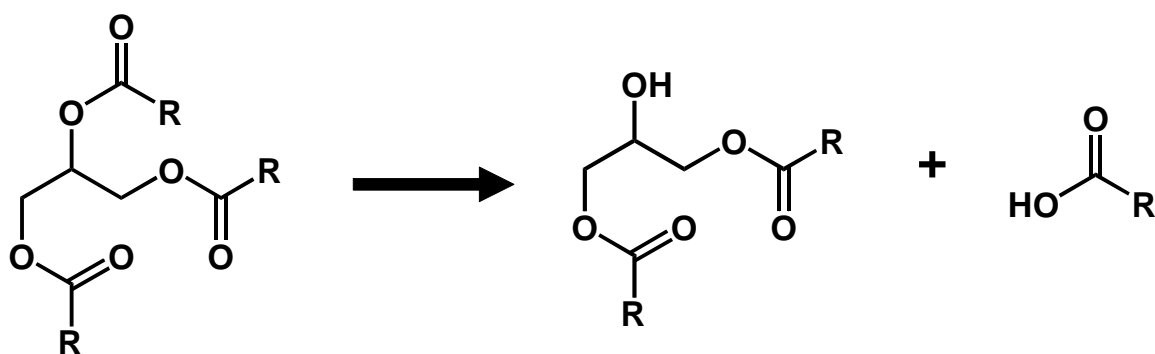


Fig.7 Hydrolysis

2.4 植物油の性能向上の取り組み

Fig.8 に示すとおり，無添加の植物油では 4 種類とも品種による差は見られず，DW は 0.3mm であった．また，無添加状態の鉱油と比較して，無添加の植物油は良い耐摩耗性を示した．各植物油に ZDTP 5mmol/kg 添加した結果を Fig.9 に示す．いずれの試料に対しても耐摩耗性の向上が見られた．その中でもヒマワリ油が最も良い添加剤効果を示した．この結果を油中に含まれる POV の違いによるものと考察した．自動酸化反応により生成した過酸化物が ZDTP を分解して耐摩耗効果の低いジスルフィドになることが知られている⁷⁾．Fig.10 に示すとおり，実際にヒマワリ油中に含まれる過酸化物価を変化させた試料と ZDTP の添加剤効果の低減を比較すると良い相関関係が見られた．無添加のヒマワリ油では POV の値が 100 ~ 900ppm の間では耐摩耗性が変化しなかったのに対して，ZDTP 5mmol/kg 添加の試料では POV の値が上昇することにより DW が増大した．このことより，過酸化物の生成は ZDTP の耐摩耗性を低減することがわかった．

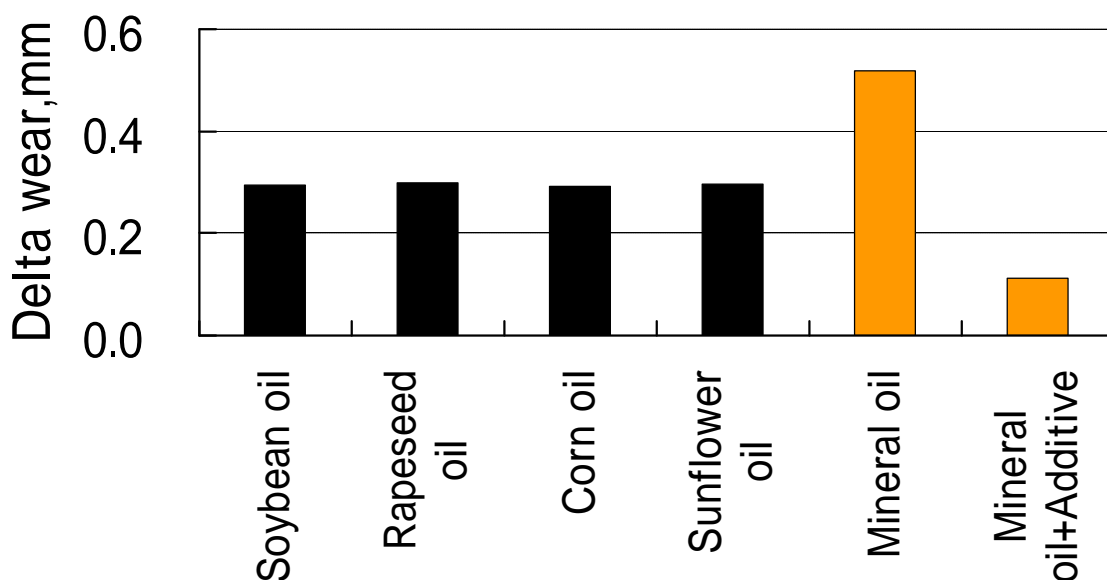


Fig.8 Result of four ball test with vegetable oil and mineral oil

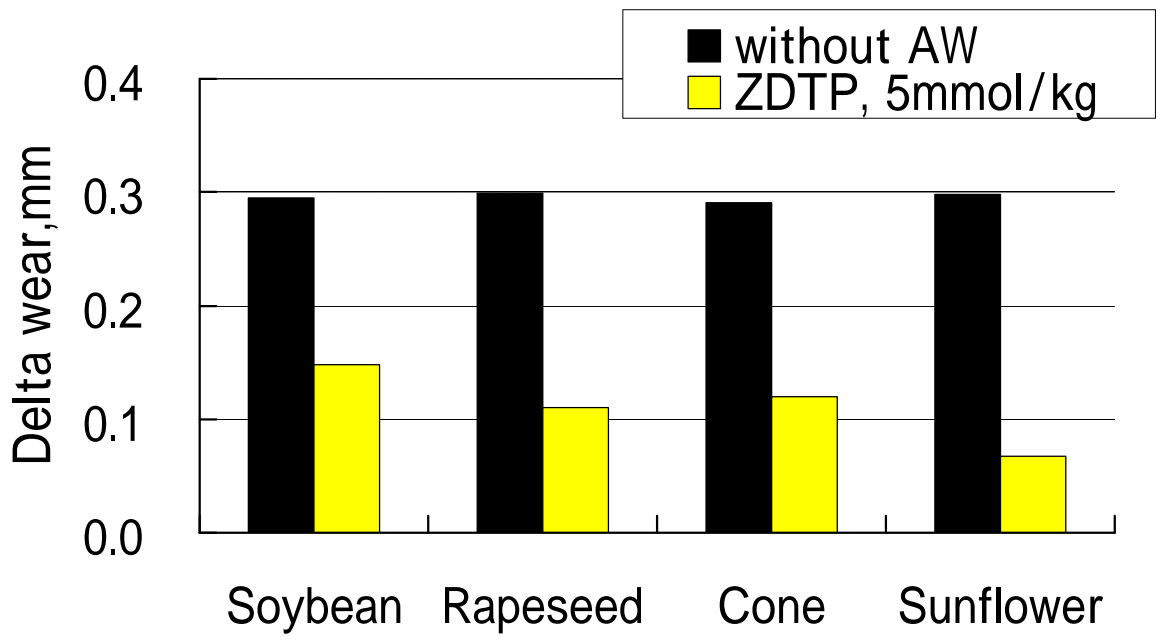


Fig.9 Results of four-ball test with vegetable oil + ZDTP

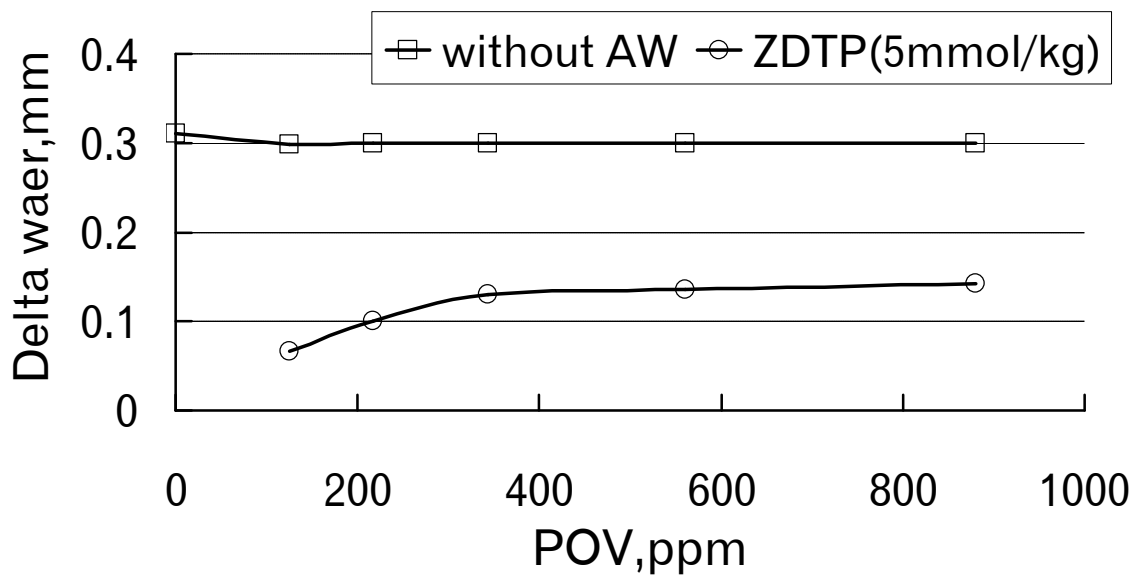


Fig.10 Effect of POV on antiwear properties of ZDTP

3. 実験方法

3.1 基油と添加剤

本稿で基油として用いたナタネ油の物性を Table 2 に示す．酸化防止剤として用いた， α -トコフェロール(ビタミン E, VE), 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(DBPC), 4-4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)(MBDBC), フェニルナフチルアミン(PNA), ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛(ZDTP)はすべて市販の試薬である．ZDTP は文献法に準拠して合成した⁸⁾.これらの添加剤の構造式と略号を Fig.11 に示す．

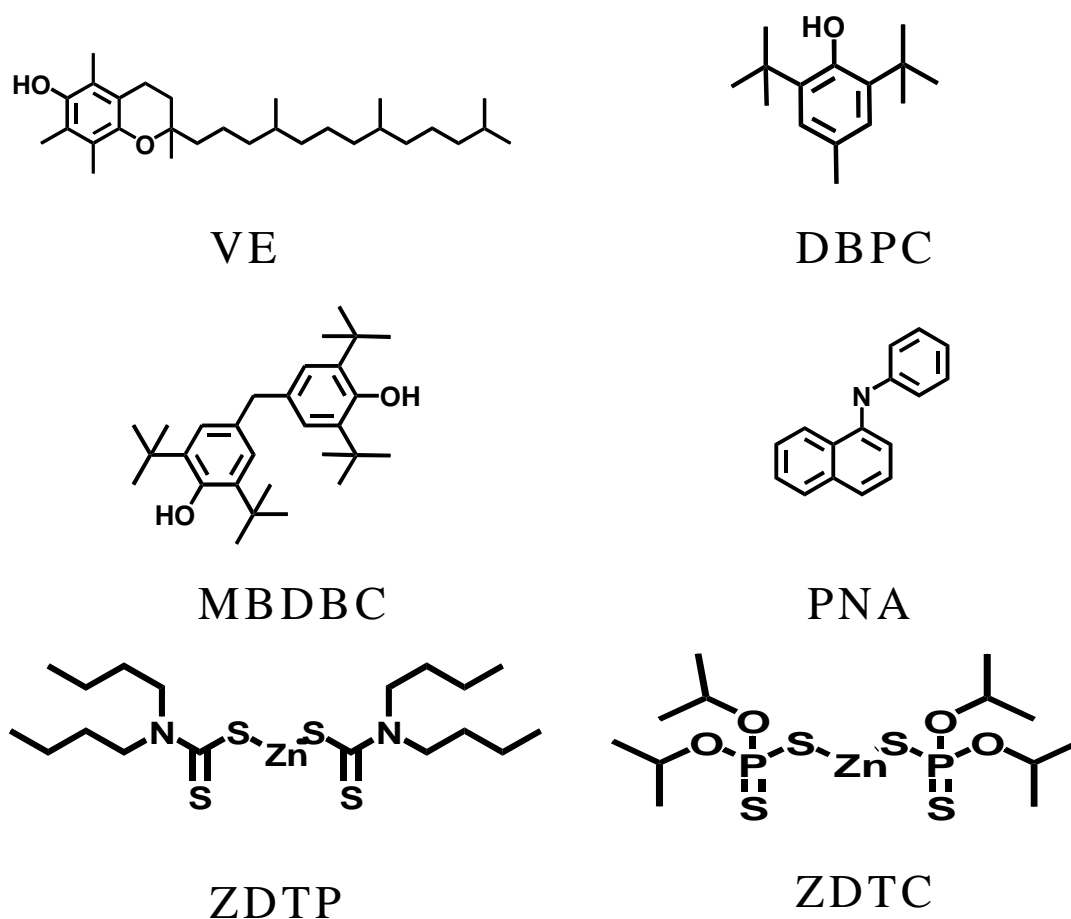


Fig.11 Structure and abbreviations of additives

Table2 Properties of Rapeseed Oil

Total acid number, mg KOH/g	0.04
Iodine value, g iodine per 100g sample	105.3
Peroxide value, ppm	1.2
Contents of erucic acid, %	48.1
Viscosity at 40 centigrade, mm ² /s	35.4
Viscosity at 100 centigrade, mm ² /s	6.8
Viscosity Index, -	155

3.2 摩耗試験

試料の耐摩耗性は四球式摩耗試験機 (ASTM D 4172) を用いて評価した。その実験条件を Table 3 に示す。試験片を Fig.12 で示すように四個の同一系の鋼球をピラミッド型に積み上げ、下の三個の鋼球を固定し上の一個の鋼球を回転させる。実験後、摩耗痕径 (WSD) を光学顕微鏡を用いて測定した。実験は 2 回以上行い、WSD の差が 0.06mm 以内である結果の平均値を報告した。また試験片は、実験前にヘキサンとアセトンで 10 分間ずつ超音波洗浄を行い、1 回の実験ごとに新品に取り替えた。試験片保持具は実験前後にヘキサン、2-プロパノール、アセトンの順に 10 分ずつ超音波洗浄を行った。ここでは WSD とヘルツ直径 (0.299mm) の差である Delta wear (DW) を用いて試験結果として報告する⁹⁾。

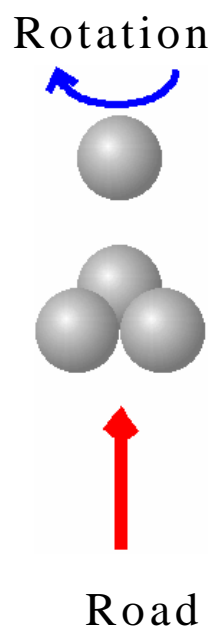


Fig.12 Detail of four ball wear test

Table 3 Conditions for the Four Ball Test

Operation parameters	Applied load, N	392
	(Hertz contact stress, GPa)	3.0
	(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	4.0×10^{-2}

3.3 過酸化物価 (POV) ・全酸価 (TAN)

試料の過酸化物に含まれる活性酸素の重量濃度を自動滴定装置（メトロノーム社製 716DMS）を用いてヨウ素還元滴定法で測定した。実験条件を Table 4 に示す。滴定溶媒を試料容器に 30ml 計量し、試料油とヨウ化カリウム 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加えた。滴定は試料毎にブランク測定を行い、2 回測定をした平均値を報告する。試料の全酸価 (TAN) は POV と同じ滴定装置を用いて測定した。

Table4 Conditions for the POV measurement

Electrode	Combined massive Pt electrode
Titrant	0.01mol/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
	acetic acid/2-propanol 1 :1
	KI 150g/100ml solution
Measuring point density	0
Minimum increment, μl	30 (blank 50)
Size of volume increment, ml/min	max(60ml/min)
Signal drift, mV/min	10
Equilibration time, s	38 (blank 52)
Temperature,	25
EPC(Equivalence point criterion)	5

3.4 酸化実験

Fig.13 に示した装置を組み立て、セパラブルフラスコに 200g の試料を入れて油温を 100 ± 2 に保ち、乾燥した混合空気を流量 200ml/min で流入させて自動酸化反応を行った。24 時間毎に 7g ずつ試料を採油し POV を測定した。

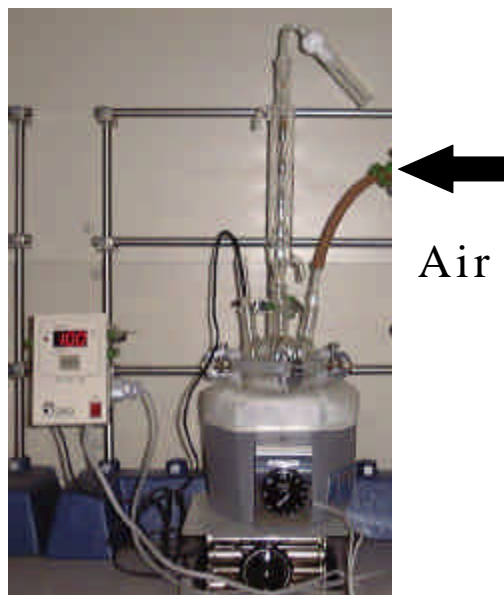


Fig.13 Detail of oxidation test

3.5 XPS 分析

分析試料は本研究室で開発を行った改良型 PV 式摩耗試験機で摩耗試験を行い作製した¹⁰⁾。その試験条件を Table 5 に示す。この試験機の特徴として、試験片の組み合わせを比較的に行加工が容易な円柱と直方体を用いた。Fig.14 のように試験片を組み合わせ試験を行った。また、試験片はそのまま表面分析が行えるサイズに設計した。試験後に摩耗面の元素定量を X 線光電子分光分析法 (XPS 分析) を使用し分析を行った。分析条件を Table 6 に示す。

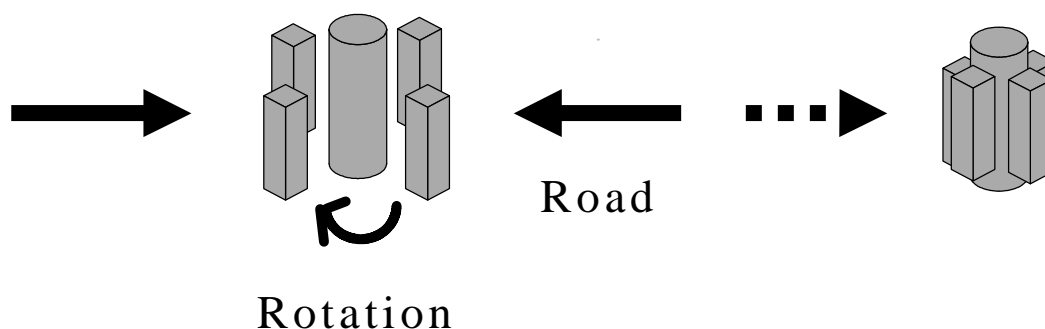


Fig.14 Detail of P-V block test

Table 5 Conditions for the P-V Block Test

Operation parameters	Applied load, N	192
	(Hertz contact stress, GPa)	0.51
	Rotation, rpm	290
	Sliding velocity, m/s	0.96
	Oil temperature,	room temperature
	Test duration, minute	20

Table 6 Conditions for the X-ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray source	Monochromated-Al-karay 300W
Test area, mm	0.4 ellipse (Silt: 3) 2×0.8 (Silt: 5)
Photoelectron of detection angle	45°
Test depth, nm	4

4. 酸化実験の結果

4.1 酸化防止剤無添加

以前の研究より植物油の実用化を進める上で酸化安定性の向上は重要であることがわかる。また植物油のように酸化安定性の低いものでは、酸化の初期状態から観察する必要がある。そこで植物油を3章4項で示した実験条件で自動酸化させてPOVの経時変化を観察した。酸化防止剤無添加の試料の結果をFig.15に示す。POVは反応開始と同時に急激に上昇し、約50時間で1500ppm付近まで増加し極大に達したあとはゆっくりと減少し400~500ppm付近で平衡状態となった。POVが減少する理由は、過酸化物がアルデヒド、ケトン、カルボン酸などの有機酸化物に変化したためと考えられる⁷⁾。その後、酸化物の生成とPOVの消費の割合が等しくなり平衡状態に達した。平衡状態に達した200時間後から酸化試料の全酸価(TAN)が上昇した。

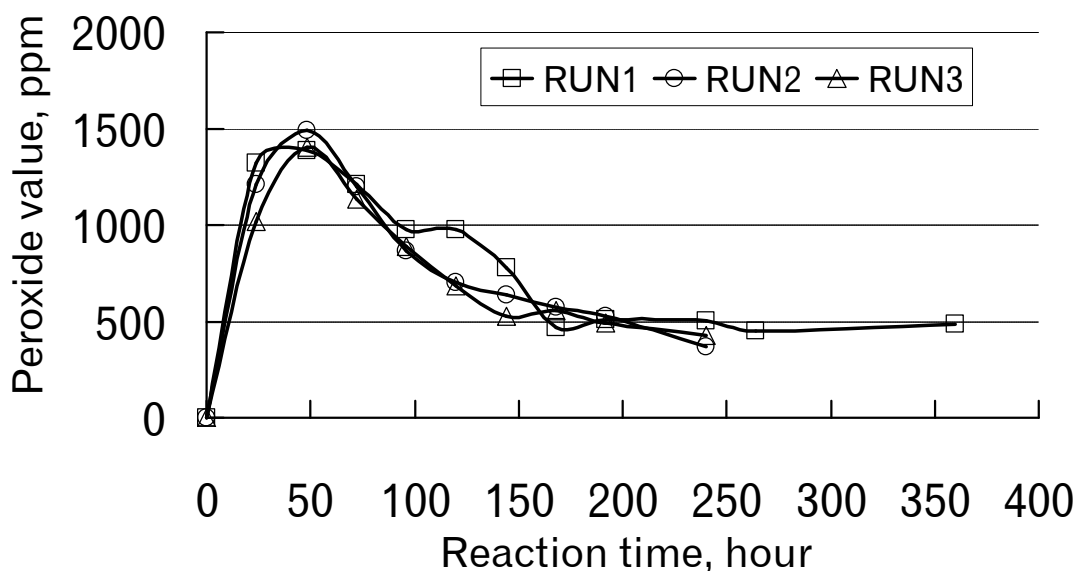


Fig.15 POV trace during the oxidation test with additive-free rapeseed oil

Fig.16 に示したとおり，本試験条件で酸化試験を行った酸化試料に ZDTP 5mmol/kg を添加した結果は DW が 0.37mm であり，無添加新油の DW0.3mm と比較して耐摩耗性がないと判断される．

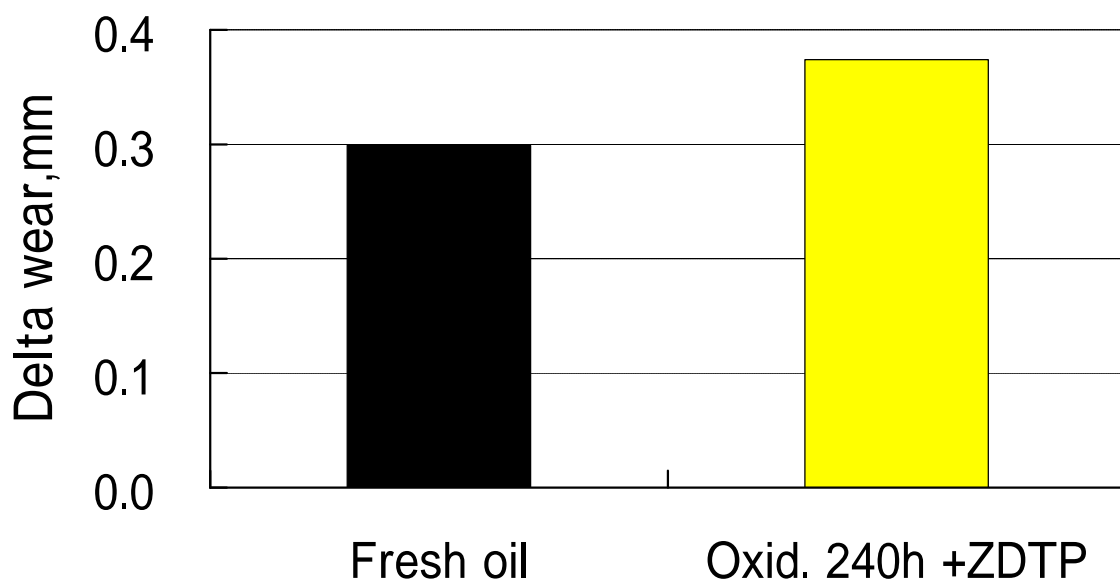


Fig.16 Results of four-ball test with Oxid.240h+ZDTP

4.2 酸化防止剤を添加した植物油の酸化実験

そこで、耐摩耗性と酸化防止性能の2つの機能を備えている ZDTP を 5mmol/kg 添加した植物油の酸化実験を行った。その結果を Fig.17 に示す。ZDTP は過酸化物の生成を抑制し良い酸化防止性能を示した。しかし 240 時間反応後の酸化試料の DW は 0.18mm であった。すでに報告した最適条件では DW は 0.1mm であるから、満足のいく結果ではなかった。

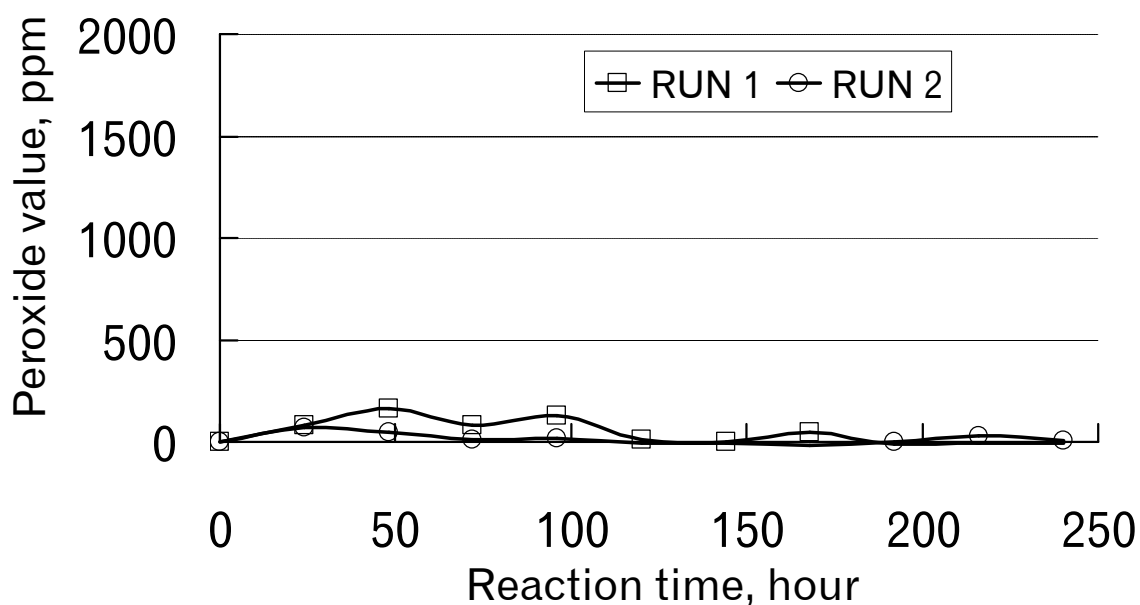


Fig. 17 POV trace during the oxidation test with ZDTP

上述と同様の条件で試料に Fig.11 に挙げた酸化防止剤を 1wt%添加し評価した結果を Fig.18 に示す。VE 添加の試料ではまったく酸化防止剤の効果を示さなかった。PNA 添加の試料は、無添加の試料よりも POV の上昇が若干緩和された。DBPC、MBDBC 添加の試料の POV は緩やかに上昇し、240 時間以内では極大を示さなかった。両者は同じフェノール系の酸化防止剤であるが、DBPC は昇華性があるため Fig.19 に示すとおり実験結果の再現性は余りよくなかった。それに対して MBDBC は Fig.20 で示すとおりの良い再現性が見られ、DBPC より効果的と判断される。ZDTC は、240 時間反応させても POV の上昇は見られず最も良い酸化防止性能を示した。これらの 240 時間反応後の酸化試料の TAN を測定した結果を Table 7 に示す。POV が一度極大値を示した PNA と VE では 7~12mgKOH/g と高い値を示したのに対し、極大値を示さなかった DBPC、MBDBC、ZDTC では 0.1~0.7mgKOH/g で低い値を示した。

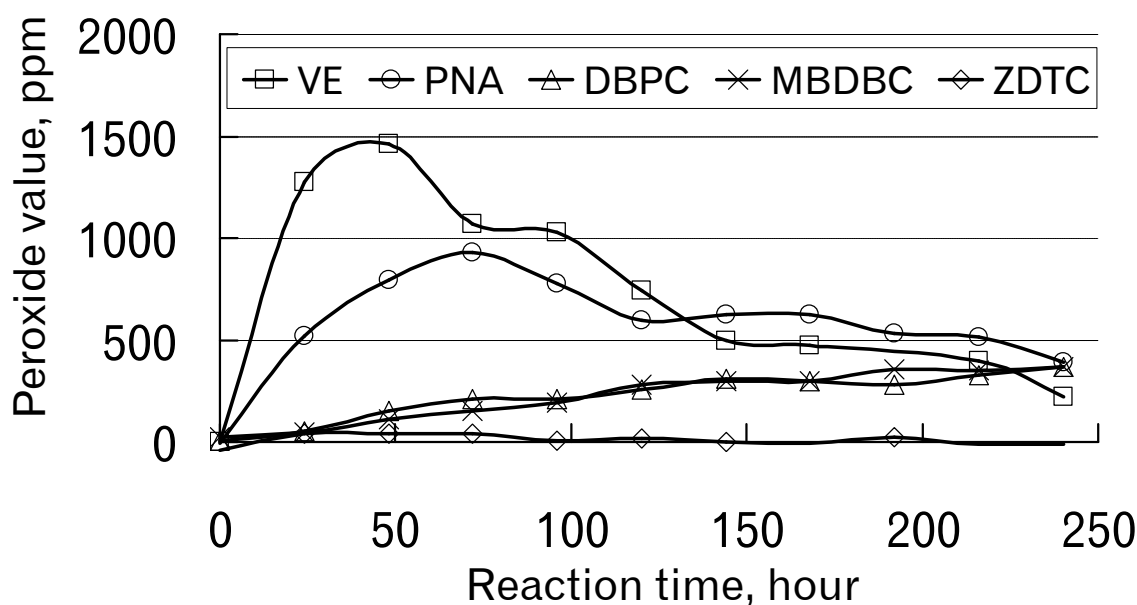


Fig.18 POV trace during the oxidation test with various antioxidants

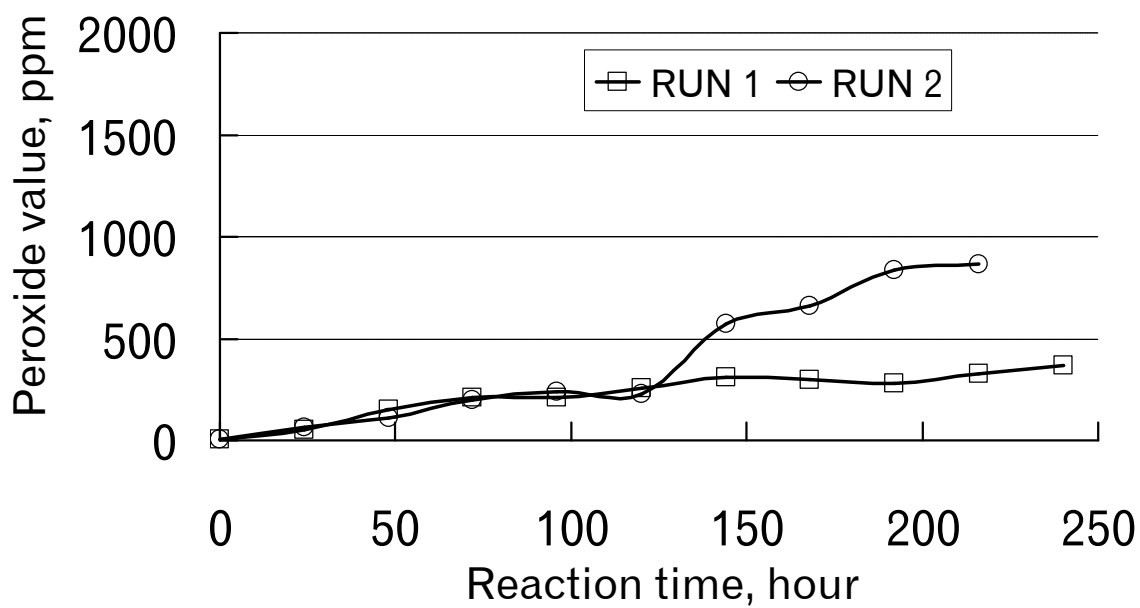


Fig.19 POV trace during the oxidation test with DBPC

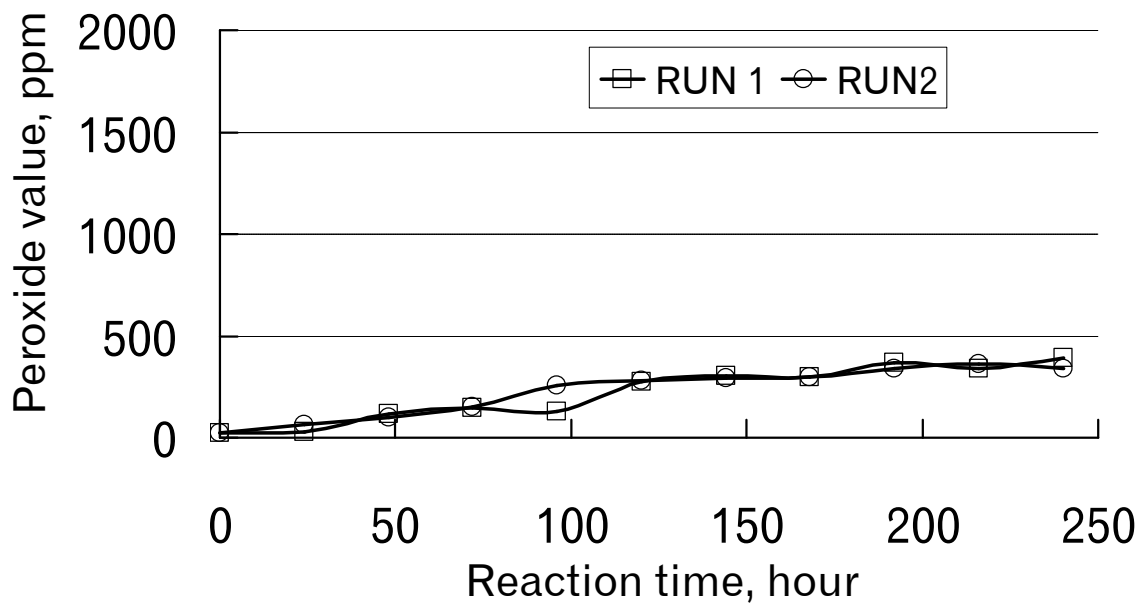


Fig.20 POV trace during the oxidation test with MBDBC

Table 7 POV and TAN after oxidation test for 240 hour

Sample	POV, ppm	TAN, mg KOH/g	
		0 hour	240 hour
without antioxidants	470	0.04	9.35
VE	220	0.04	12.8
PNA	393	0.05	7.25
DBPC	367	0.05	0.16
MBDBC	363	0.04	0.58
ZDTC	0	0.05	0.69

酸化実験 240 時間反応後の試料に ZDTP を 5mmol/kg 添加して耐摩耗性を評価した結果を Fig.21 に示す。酸化防止剤無添加と VE と PNA の酸化試料では耐摩耗添加剤の効果が見られなかった。これに対して POV の値が極大値に達しなかった DBPC, MBDBC, ZDTC の酸化試料での DW が約 0.1mm で良い耐摩耗性を示しており、過去のデータと比較しても良い結果である。最も良い耐摩耗性を示した ZDTC の摩耗痕の写真を Fig.22 に示す。ZDTC は酸化防止性と耐摩耗性の性能を備えていることが知られており、初期状態でも若干の耐摩耗性を示した¹¹⁾。また、240 時間の酸化実験後の酸化試料で耐摩耗性の向上が見られた。酸化試料 ZDTC と酸化試料 ZDTC に ZDTP を 5mmol/kg 添加した試料の摩耗試験後の表面を XPS 分析した結果を Fig.23 ~ Fig.26 と Table 8 に示す。また、XPS 分析を行った摩耗面を Fig.27 と Fig.28 に示す。酸化試料 ZDTC に ZDTP を添加した試料で摩耗面にリン酸鉄が確認できた。このことより ZDTP のリンが耐摩耗性に寄与していることが理解できる^{12~15)}。Table 7 と Fig.21 を比較すると POV だけでは ZDTP の耐摩耗性は左右されないことが理解できる。Fig.21 で耐摩耗性の悪かった酸化防止剤無添加、VE、PNA の 3 つの酸化試料では TAN が高い値を示した。それに対し、耐摩耗性の良かった DBPC、MBDBC、ZDTC の酸化試料では TAN は低い値を示した。この結果は Fig.18 で示した酸化実験では、POV が極大に達したか否かで区別できる。有機酸化物は ZDTP の分解を促進することが知られている⁷⁾。

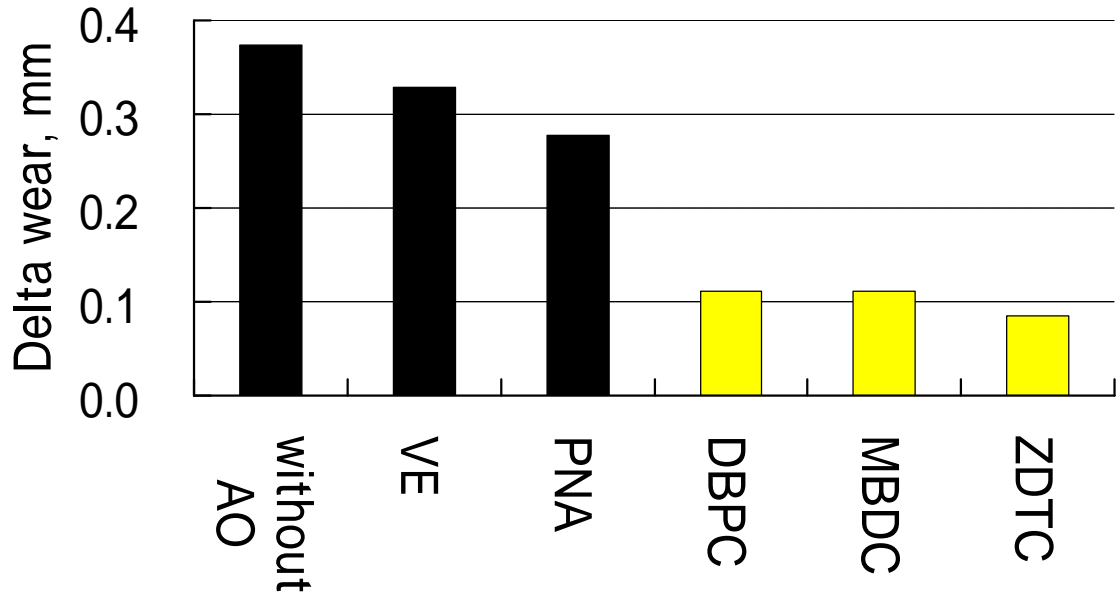
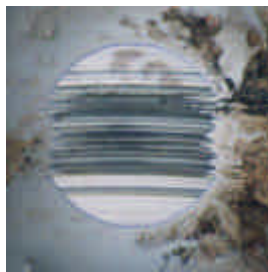
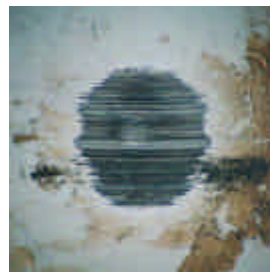


Fig.21 Combination effect of antioxidants and ZDTP on antiwear properties



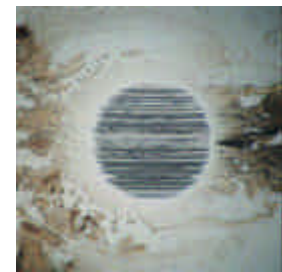
**ZDTC
Oxid. 0h**

**DW = 0.237 mm
(WSD = 0.536 mm)**



**ZDTC
Oxid. 240h**

**DW = 0.136 mm
(WSD = 0.445 mm)**



**ZDTC Oxid.
240h+ZDTP**

**DW = 0.085 mm
(WSD = 0.384 mm)**

Fig.22 Morphology of worn surface (AO:ZDTC)

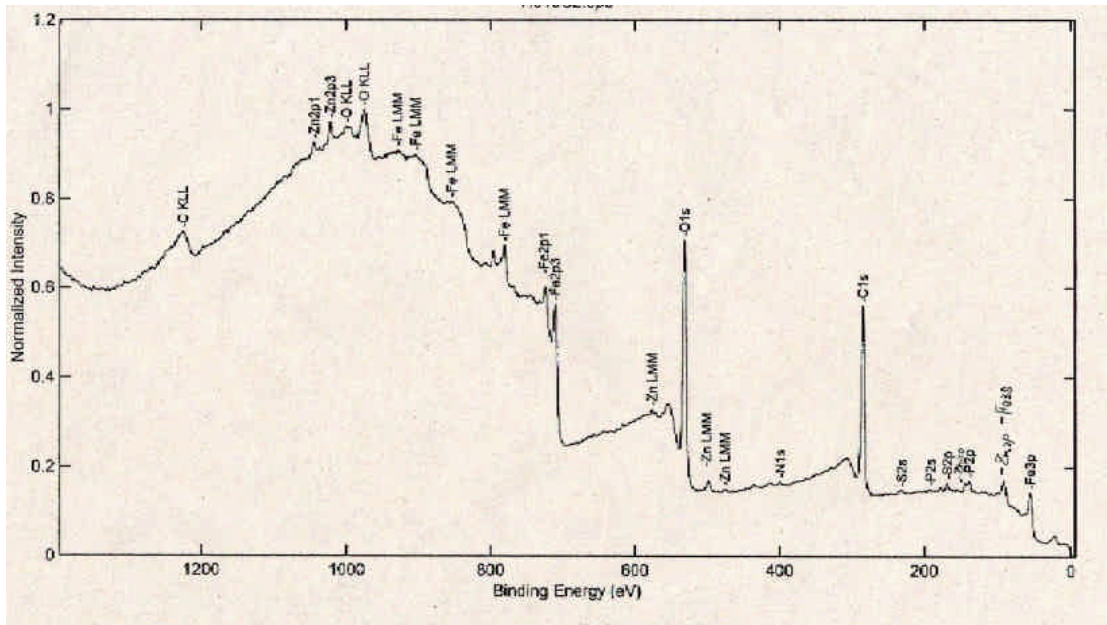


Fig.24 Result of XPS with Oxid.ZDTC+ZDTP (out of wear surface)

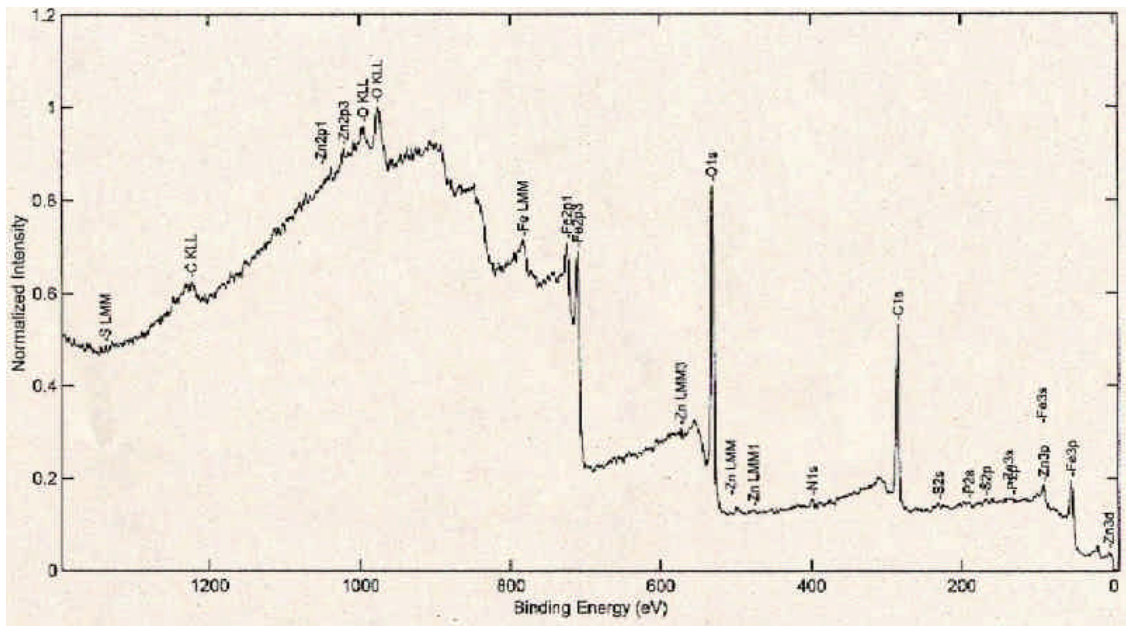


Fig.25 Result of XPS with Oxid.ZDTC (wear surface)

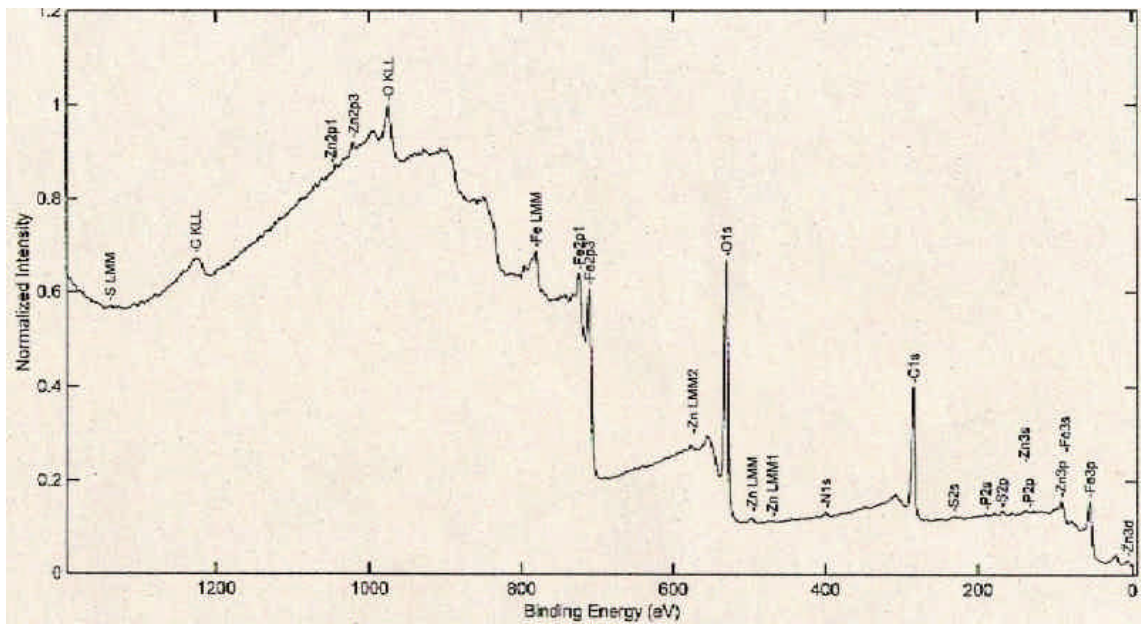
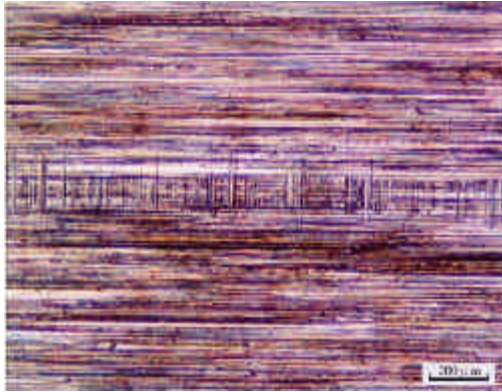
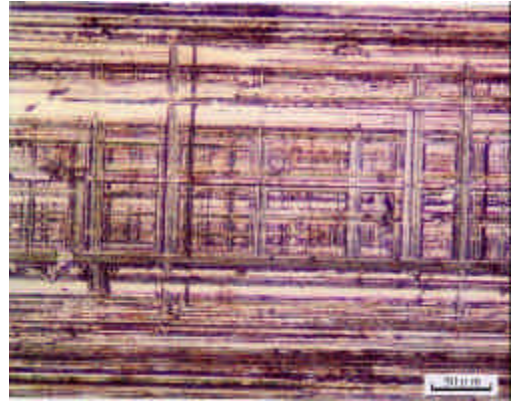


Fig.26 Result of XPS with Oxid.ZDTC (out of wear surface)

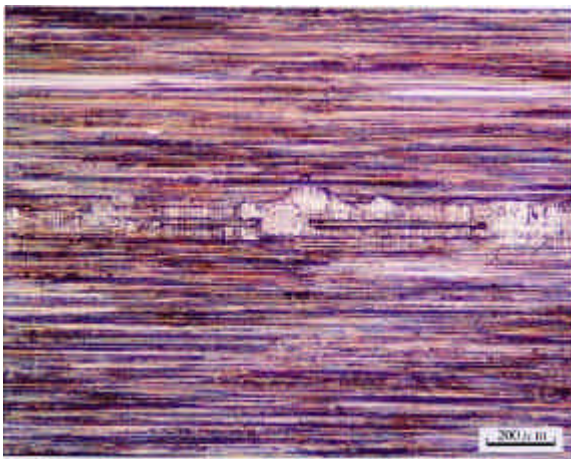


Oxid.240 ZDTP+ZDTC (200 μ m)

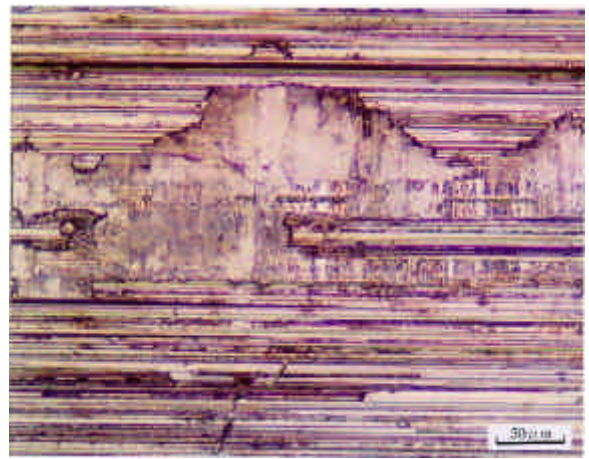


Oxid.240 ZDTP+ZDTC (50 μ m)

Fig.27 Morphology of worn surface Oxid. ZDTP+ZDTC



Oxid.240 ZDTC (200 μ m)



Oxid.240 ZDTC (50 μ m)

Fig.28 Morphology of worn surface Oxid. ZDTC

4.3 酸化防止剤と耐摩耗添加剤を併用した植物油の酸化実験

ZDTC+ZDTP, DBPC+ZDTP, MBDBC+ZDTP の 3 つの試料を上記の酸化実験で評価した結果を Fig.29 に示す .240 時間酸化試験後の POV と TAN の値を示した Table 9 より, すべての試料が過酸化物の生成を抑制し, 良い酸化防止性能を示した .

Table 9 POV amd TAN after oxidation test for 240 hou

Sample	POV, ppm	TAN, mg KOH/g
ZDTP	0	0.15
DBPC+ZDTP	0	0.08
MBDBC+ZDTP	17	0.09
ZDTC+ZDTP	38	0.46

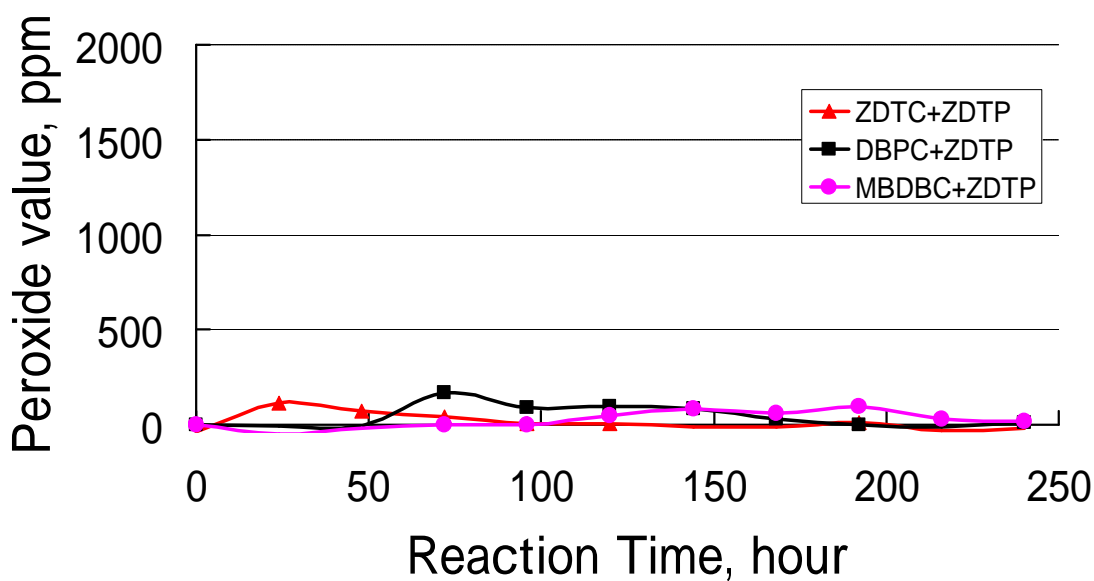


Fig.29 POV trace during the oxidation test with antioxidants and ZDTP

240時間反応後の酸化試料の耐摩耗性を評価した結果を Fig.30 に示す。併用の時ではフェノール系酸化防止剤と ZDTP を添加した酸化試料の方が良い結果を示した。ZDTC+ZDTP の併用では良い結果が見られなかった。その理由は Fig.31 に示した ZDTP, ZDTC+ZDTP, ZDTC の 3 つ酸化試料の摩耗痕の写真を注意深く比較すると理解できる。酸化試料 ZDTC+ZDTP と酸化試料 ZDTP を比較すると同等の耐摩耗性を示し、摩耗痕の形状もほぼ同様であった。酸化試料 ZDTC+ZDTP と酸化試料 ZDTC を比較すると摩耗痕の形状が異なっており、ZDTC に過酸化物の影響が見られなかった。これらの結果より ZDTP が ZDTC より先に消耗した為に、併用効果を示さなかったと考察した。Fig.32 に示すように酸化試料 DBPC+ZDTP と酸化試料 MBDBC+ZDTP の摩耗痕は平滑でよい耐摩耗性を示した。フェノール系酸化防止剤は、ラジカル捕捉剤として知られている。自動酸化反応の機構は過酸化物の生成に先立ってラジカルから生じると説明されている⁷⁾。すなわちフェノール系酸化防止剤はラジカルを捕捉して過酸化物の生成を抑制し、その結果 ZDTP の耐摩耗性を持続させたと考察した。

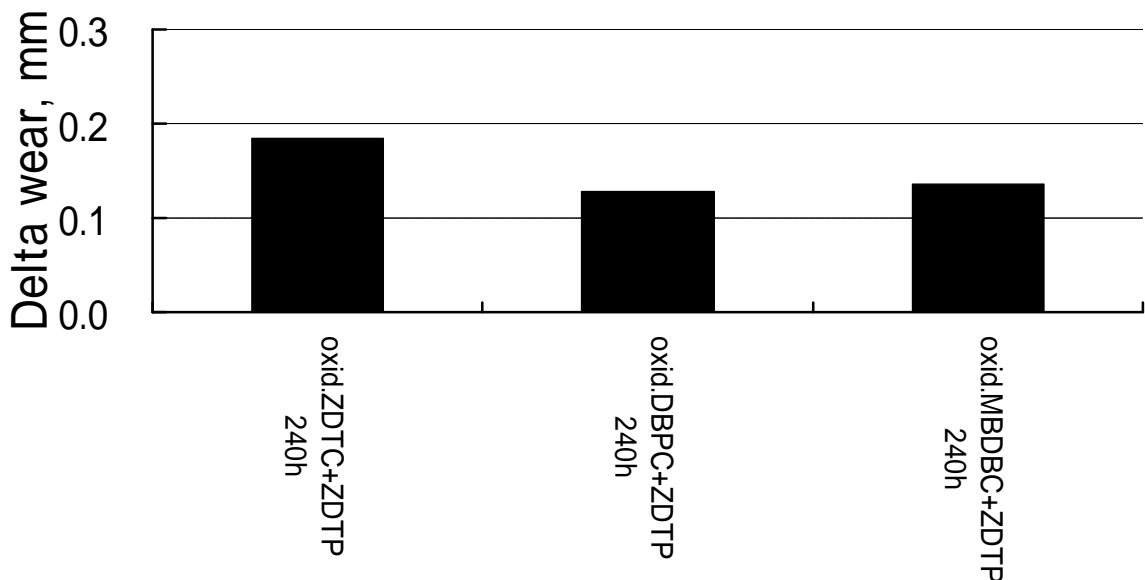


Fig.30 Effect of antioxidants on antiwear properties



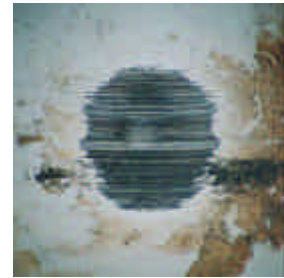
ZDTP
Oxid. 240h

DW = 0.178 mm
(WSD = 0.477 mm)



ZDTC+ZDTP
Oxid. 240h

DW = 0.184 mm
(WSD = 0.484 mm)



ZDTC
Oxid. 240h

DW = 0.146 mm
(WSD = 0.445 mm)

Fig.31 Morphology of worn surface (AO+ZDTP)



DBPC+ZDTP
Oxid. 240h

DW = 0.129 mm
(WSD = 0.428 mm)



MBDBC+ZDTP
Oxid. 240h

DW = 0.136 mm
(WSD = 0.435 mm)

Fig.32 Morphology of worn surface (AO+ZDTP)

5. まとめ

1. 植物油は自動酸化反応を受けやすく，本稿の実験条件では開始直後から POV が急激に上昇し極大値を示した後，平衡状態に達した．フェノール系酸化防止剤と ZDTC は植物油の過酸化物の生成を抑制した．しかし，芳香族アミンとトコフェロールは酸化防止効果を示さなかった．
2. 酸化防止剤により過酸化物の生成を抑制した酸化試料は良い耐摩耗添加剤効果を示した．POV が極大を一度示した酸化試料は TAN の上昇が見られ，POV の値が低くても ZDTP は耐摩耗添加剤効果を示さない．酸化防止剤と耐摩耗添加剤を組み合わせることにより，耐摩耗添加剤効果を向上させることが出来た．
3. フェノール系酸化防止剤と ZDTP を併用することで良い耐摩耗性を示した．ZDTC は単独で酸化実験をした後に ZDTP を添加すると良い耐摩耗性を示したが，ZDTP と併用すると耐摩耗性添加剤効果はフェノール系よりも劣った．

以上の結果から植物油を環境調和型潤滑油の基油としての可能性を見いだすことができた．しかしながら植物油は構造上の問題から鉱油と比較して安定性が劣る．よって，すべての潤滑油を植物油に代替するのではなく，適材適所での活用が望ましい．

謝 辞

研究を通して社会人としての仕事の進め方や自己形成にいたる様々なことを，心のこもったご指導ご鞭撻して頂いた高知工科大学物質・環境システム工学科南一郎助教授に心から感謝の意を表します．また，終始にわたり助言やサポートをして頂いた Tribolab のメンバーに心から感謝の意を表します．

参考文献

- 1) D. DOWSON: History of Tribology 2nd Edition, Professional Engineering Publishing, (1998) 32.
- 2) S. ASADAUSKAS, J. M. PEREZ & J. L. DUDA: Oxidative Stability and Antiwear Properties of High Oleic Vegetable Oils, Lubrication Engineering, 52, 12 (1996) 877.
- 3) S. LAWATE, K. LAL & C. HUANG: Vegetable Oils Structure and Performance, Tribology Data Handbook edited by E. R. Booser, CRC Press, (1997) 103.
- 4) I. MINAMI & S. MITSUMUNE: Antiwear Properties of Phosphorous Containing Compounds in Vegetable Oils, Tribology Letters, 13, 2 (2002) 95.
- 5) 社団法人日本植物油協会 http://www.oil.or.jp/3/top3_3_4.html
- 6) 黒崎富裕・八木和久：油脂化学入門，産業図書株式会社，第2刷 (1997) 20
- 7) I. MINAMI: Influence of Aldehydes in Make-up Oils on Antioxidation Properties, Lubrication Science, 7, 4 (1996) 319.
- 8) V. P. WYSTRACH, E. O. HOOK & G. L. M. CHRISTOPHER: Basic Zinc Double Salts of O,O-Dialkyl Phosphorodithioic Acids, Journal of Organic Chemistry, 21, 6 (1956) 705.
- 9) 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, 56, 11 (2000) 39.
- 10) 飯塚宏平・田上晴久・南一郎：耐摩耗性添加剤の評価方法の開発，トライボロジー会議予稿集 高松 1999-10 (1994) 249.
- 11) A. B. VIPPER, O. P. PERENAGO, A. K. KARAULOV, G. N. KUZ'MINA, O. A. MISHUK & T. A. ZAIMOVSKAYA: Tribological Performance of Molybdenum and Zinc Dithiocarbamates and Dithiophosphates, Lubrication Science, 11, 2 (1999) 187.

- 12) 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.
- 13) I. L. GOLDBLATT & J. K. APPELDOORN: The Antiwear Behavior of TCP in Different Atmospheres and Different Base Stocks, ASLE Trans., 13, (1970) 203.
- 14) T. SAKURAI & K. SATO: Chemical Reactivity and Load Carrying Capacity of Lubricating Oils Containing Organic Phosphorus Compounds, ASLE Trans., 13, (1970) 252.
- 15) 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.

Synergistic effect of antioxidants and anti-wear additives for vegetable oils

Kazunori MIMURA¹, Syota MITSUMUNE², and Ichiro MINAMI³

Kochi University of Technology,
185 Miyanokuchi Kami-gun Tosayamadacyo782-8502 Kochi, JAPAN

Although vegetable oils provide good lubricity, they still need optimization by certain additive technology for practical applications. ZDTP improve antiwear properties of vegetable oils. However the additive performance depends on quality of the base oil. Antioxidants were applied to prevent the auto-oxidation of vegetable oils. Good synergistic effect of anti-wear and anti-oxidant additives was confirmed.

Keywords: Vegetable oils, Antiwear properties, Antioxidants, peroxide value

1. INTRODUCTION

Recently, vegetable oils have been recognized as ecologically acceptable lubricating fluid. In our previous work on improvement of vegetable oils as lubricating fluid, we have found that certain additive technology may offer practical solutions [1,2]. For example, friction modifiers and antiwear additives much improve performance of vegetable oils. However, vegetable oils are unstable when they are compared to mineral based ones. Peroxides are generated during the reaction. The intermediates show destructive effect by decomposing antiwear additives. In this work, our attention was paid to improve antiwear effect of additives by inhibition of autoxidation during use.

2. EXPERIMENTAL

The properties of rapeseed oil are listed in Table 1. Structure and abbreviations of additives are shown in Figure 1. The antiwear properties of vegetable oils were evaluated by means of the four-ball test, which is regulated by ASTM D 4172. The delta wear, which is the difference between the wear scar diameter and the Hertz diameter, is reported [3]. Oxidation test was performed by the following procedure. 500g of rapeseed oil were placed in a round-bottomed flask, fitted with a gas inlet tube and a condenser. Dry air was introduced at 200m/min at 100 . Then 10g of the resultant oil were picked out at the scheduled sampling time. The sample was subjected to the POV measurement and the four-ball test.

Table 1 Properties of rapeseed oil

TAN, mg KOH/g	POV, ppm	Viscosity, mm ² /s		VI
		40	100	
0.04	309	35.4	6.8	155

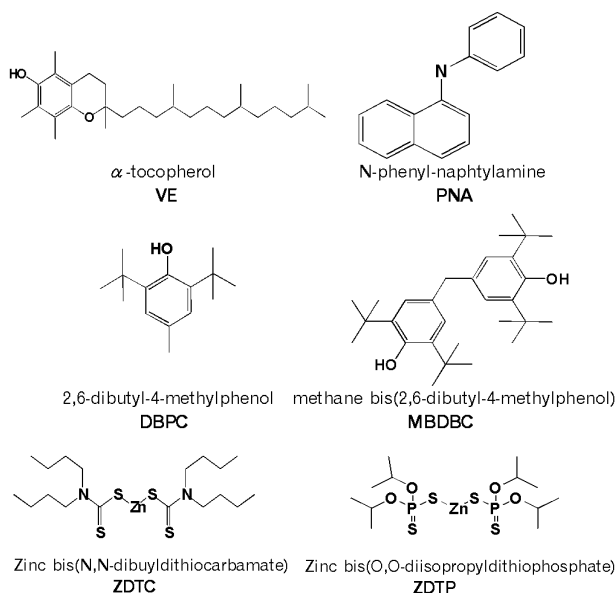


Figure 1 Structure of the additives

3. RESULTS AND DISCUSSION

We previously reported that peroxides react with ZDTP to give ineffective compounds as antiwear additives in mineral oil solutions [4]. The same phenomena were observed in vegetable oil solutions. As shown in Figure 2, additive effect of ZDTP decreases with increase of POV. It has been reported that peroxides may cause oxidative wear [5]. However, delta wear obtained by vegetable oil containing peroxides less than 900 ppm, was approximately 0.3mm. Therefore, peroxides themselves do not promote wear under these conditions.

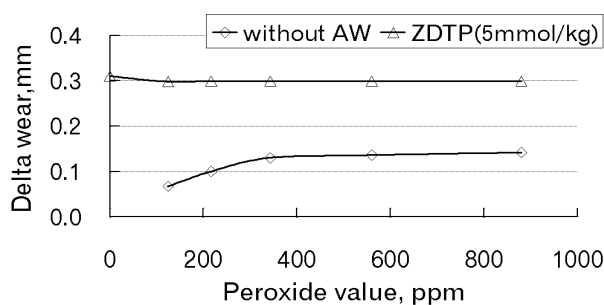


Figure 2 Effect of POV on antiwear with ZDTP

As Figure 3 shows, POV increases rapidly at the beginning of the reaction. The POV reaches the maximum value of approximately 1500 ppm within 50 hours after the reaction start. Then the value decreases to reach an equilibrium value of 400-500ppm. Total acid number and viscosity of the oxidized oil increased during the equilibrium stage.

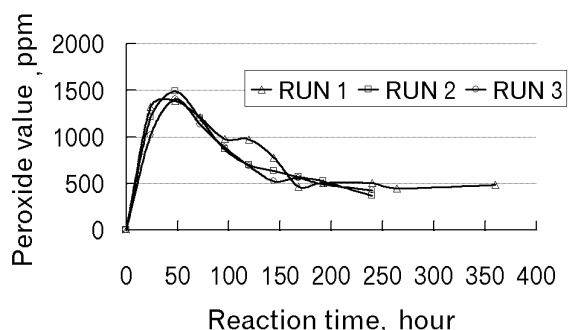


Figure 3 Results of the oxidation test

Results with antioxidants at 1wt% are shown in the Figure 4. VE exhibited almost no effect in preventing generation of peroxides. Rate of POV increase with PNA showed little letted. The maximum value of POV in the presence of PNA was approximately 1000ppm. Rate of POV increase with DBPC-containing and MBDBC-containing sample was much lower. The sample did not reach the maximum value even after 240 hours reaction. ZDTC-containing gave excellent results.

Figure 5 shows antiwear effects of ZDTP in the oils after 240 hours oxidation. Almost no effect on antiwear was observed with antioxidant-free, VE-containing PNA-containing samples. Excellent wear reduction was observed with DBPC, MBDBC, and ZDTC samples. Here we achieved good synergy of antioxidant and antiwear additives. No relationship between POV and wear prevention can be find out from Figure 4 and Figure 5. It seems to be inconsistent with the results presented by Figure 2. However, we understand that the phenomena are due to difference of the oxidation stage. Figure 4 represents the results at the initial stage of the oxidation, where contents of organic oxides are negligible. On the contrary, Figure 5 represents "the equilibrium stage" where organic oxides are present in the solution. As we have reported previously, certain organic oxides promote decomposition of ZDTP [4].

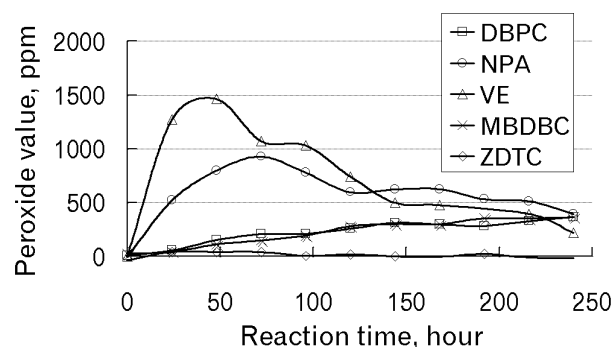


Figure 4 Results of the oxidation test

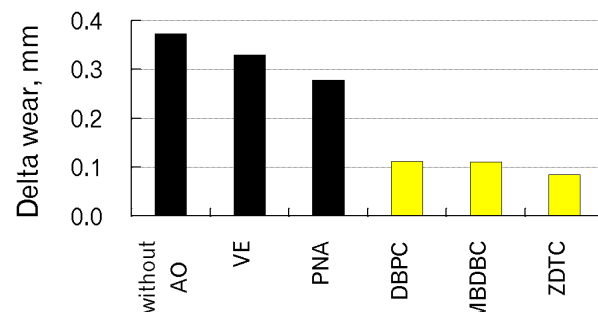


Figure 5 Effect of ZDTP on antiwear

4. CONCLUSIONS

1. DBPC, MBDBC and ZDTC inhibit formation of peroxides, where as PNA and VE gave poor results.
2. At an initial oxidation stage, AW properties of ZDTP depend on POV. Less content of peroxides are desirable for good wear reduction.
3. At an equilibrium stage of oxidation, AW properties of ZDTP depend not only on POV.
4. Combination of AO and AW additives may provide practical lubricants.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors appreciate to NOF Corporation for providing rapeseed oil.

6. REFERENCES

- [1] I.Minami,H.S.Hong, N.C. Mathur,"Lubrication Performance of Model Organic Compounds in High Oleic Sunflower oil" Journal of Synthetic Lubrication, vol.16, No.1, pp.3-12, 1999
- [2] I.Minami,S.Mitsumune,"Antiwear Properties of Phosphorous Containing Compounds in Vegetable Oils" Tribology Letters, in press
- [3] 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, No11, pp. 39-44, 2000
- [4] I.Minami,"Influence of Aldehydes in Make-up Oils on Antioxidation Properties" Lubrication Science, vol. 7, No4, pp. 319-321, 1996
- [5] F.Rounds,"Effects of Hydroperoxides on Wear-as Measured in Four-Ball Wear Tests" Trbology Transactions, vol. 36, No2, pp. 297-303, 1993

植物油に対する耐摩耗添加剤と酸化防止剤の併用効果

三村 和 令

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)

南 一 郎

高知工科大学 工学部 物質・環境システム工学科

(同上)

Abstract Vegetable oils are recognized as ecologically acceptable lubricating fluids. Therefore they are expected to apply machines where exposure of lubricating oil is a problem. Zinc dialkyldithiophosphates (ZDTP) improve antiwear properties of vegetable oils. The additive performance depends on quality of the base oil. Careful analyses of base oils revealed that peroxide affects the additive response, whereas peroxide itself does not promote wear. Our attention was also paid to improve antiwear effect of additives by combination of antioxidants. Oxidation test of vegetable oil was performed by tracing peroxide value (POV) to understand the mechanism. We found that POV increases rapidly at the beginning of reaction. It reaches the maximum value of approximately 1500 ppm within 50 hours. Then it decreases to reach an equilibrium value of 400-500 ppm within 200 hours. Antioxidants were examined to prevent the peroxide generation. Phenolic antioxidants and Zinc dibutyldithiocarbamate (ZDTC) exhibit good results in preventing peroxide generation, whereas aromatic amines and vitamin E gave poor results. The synergistic effect of antioxidants with antiwear additives can be confirmed by formulate better lubricants based on vegetable oils.

1. はじめに

植物油は古代エジプトの時代から潤滑油として使用されてきた¹⁾。19世紀以降は石油化学工業の発展により、比較的低コストで入手できる鉱油系潤滑油が多用されるようになった。近年では環境保護の重要性が認識され、環境調和型潤滑油基油の有望株として植物油が注目を集めている^{2,3)}。植物油はいくつかの潤滑油基油としてのふさわしい特徴を備えている。しかしながら、実用化には、耐摩耗性や酸化安定性が不十分であり、添加剤技術による性能の向上が不可欠である。すでに我々はZDTPが植物油に対してよい耐摩耗性を示すことを確認した。植物油は不飽和結合を含んでおり自動酸化反応を受

けて過酸化物を生じる。そして、過酸化物がこの耐摩耗性を阻害することも見出した⁴⁾。そこで、過酸化物価(POV)の経時変化に注目し酸化実験を行い、酸化防止剤と耐摩耗添加剤の併用効果を検討した。

2. 実験方法

2.1 基油と添加剤

本稿で基油として用いたなたね油の物性をTable 1に示す。酸化防止剤として用いた、トコフェロール(ビタミン E, VE), 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(DBPC), 4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)(MBDBC), フェニルナフチルアミン(PNA),

Synergistic Effect of Antioxidants and Anti-wear Additives for Vegetable Oils

By Kazunori MIMURA, Graduate Student, Kochi University of Technology (185, Miyanokuchi, Tosayamada-cho, Kami-gun, Kochi 782-8502, E-mail :tribolab@env.kochi-tech.ac.jp), and Ichiro MINAMI, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kochi University of Technology (ditto)

keywords: vegetable oils, anti-wear additives, antioxidants, peroxides, oxidaiton test

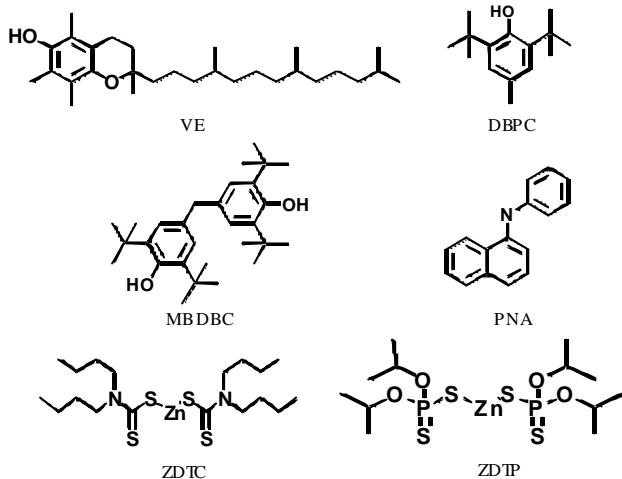


Fig.1 Structure and abbreviation of the additive

Table 1 properties of rapeseed oil

Total acid number, mg KOH/g	0.04
Iodine value, g iodine per 100g sample	105.3
Peroxide value, ppm	1.2
Contents of erucic acid, %	48.1
Viscosity at 40 centigrade, mm ² /s	35.4
Viscosity at 100 centigrade, mm ² /s	6.8
Viscosity Index, -	155

ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (ZDTC) はすべて市販の試薬である。ZDTP は文献法に準拠して合成した⁵⁾。これらの添加剤の構造式と略号を Fig.1 に示す。

2.2 摩耗試験

試料の耐摩耗性は四球式摩耗試験機 (ASTM D 4172) を用いて評価した。その実験条件を Table 2 に示す。実験後、摩耗痕径 (WSD) を光学顕微鏡を用いて測定した。実験は 2 回以上行い、WSD の差が 0.06mm 以内である結果の平均値を報告した。また試験片は、実験前にヘキサンとアセトンで 10 分間ずつ超音波洗浄を行い、1 回の実験ごとに新品に取り替えた。試験片保持具は実験前後にヘキサン、2-プロパノール、アセトンの順に 10 分ずつ超音波洗浄を行った。ここでは WSD とヘルツ直径 (0.299mm) の差である Delta wear (DW) を用いて試験結果として報告する⁶⁾。

2.3 過酸化価 (POV)・全酸価 (TAN)

試料の過酸化物に含まれる活性酸素の重量濃度を自動滴定装置 (メトロノーム社製 716DMS) を用いてヨウ素還元滴定法で測定した。実験条

Table 2 Conditions for the Four Ball Test

Operation parameters	Applied load, N	392
	(Hertz contact stress, GPa)	3.0
	(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	4.0×10 ⁻²

Table 3 Conditions for the POV measurement

Electrode	Combined massive Pt electrode
Titrant	0.01mol/l Na ₂ S ₂ O ₃
	acetic acid/2-propanol 1:1
	KI 150g/100ml solution
Measuring point density	0
Minimum increment, μl	30 (blank 50)
Size of volume increment, ml/min	max(60ml/min)
Signal drift, mV/min	10
Equilibration time, s	38 (blank 52)
Temperature,	25
EPC (Equivalence point criterion)	5

Table 4 Conditions for the P-V Block Test

Operation parameters	Applied load, N	192
	(Hertz contact stress, GPa)	0.51
	Rotation, rpm	290
	Sliding velocity, m/s	0.96
	Oil temperature,	room temperature
	Test duration, minute	20

Table 5 Conditions for the X-ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray source	Monochromated-Al-karay 300W
Test area, mm	0.4 ellipse (Silt: 3) 2×0.8 (Silt: 5)
Photoelectron of detection angle	45°
Test depth, nm	4

件を Table 3 に示す。滴定溶媒を試料容器に 30ml 計量し、試料油とヨウ化カリウム 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加えた。滴定は試料毎にブランク測定を行い、2 回測定をした平均値を報告する。同じ滴定装置を用い、試料の全酸価 (TAN) を測定した。

2.4 酸化実験

セパラブルフラスコに 200g の試料を入れて油温を 100 ± 2 に保ち、乾燥した混合空気を流量 200ml/min で流入させて自動酸化反応を行った。24 時間毎に 7g ずつ試料を採油し POV を測定した。

2.5 XPS分析

分析試料は本研究室で開発を行った改良型 PV 式摩耗試験機で摩耗試験を行い作製した⁷⁾。その試験条件を Table 4 に示す。この試験機の特徴として、試験片の組み合わせを比較的に加工が容易な円柱と直方体を用いた。また、試験片はそのまま表面分析が行えるサイズに設計した。試験後に摩耗面の元素定量を X 線光電子分光分析法 (XPS 分析) を使用し分析を行った。分析条件を Table 5 に示す。

3. 実験結果

すでに報告したとおり無添加の植物油では、品種による耐摩耗性の差は見られない。しかしながら、ZDTP の添加剤効果は基油の POV の値によって差が生じることがわかった⁴⁾。これについては、自動酸化反応により生成した過酸化物が ZDTP を分解して耐摩耗性の低いジスルフィドになるためと考えられる⁸⁾。

そこで植物油を自動酸化させて POV の経時変化を観察した。酸化防止剤無添加の試料の結果を Fig.2 に示す。POV は反応開始と同時に急激に上昇し、約 50 時間で 1500ppm 付近まで増加し極大に達したあとはゆっくりと減少し 400 ~ 500ppm 付近で平衡状態となった。POV が減少する理由は、過酸化物がアルデヒド、ケトン、カルボン酸などの有機酸化物に変化したためと考えられる⁸⁾。その後、酸化物の生成と POV の消費の割合が等しくなり平衡状態に達した。平衡状態に達した 200 時間後から酸化試料の全酸価 (TAN) が上昇した。Fig.3 に示したとおり、本試験条件で酸化試験を行った酸化試料に ZDTP 5mmol/kg を添加した結果は DW が 0.37mm であり、無添加新油の DW0.3mm と比較して耐摩耗性がないと判断される。

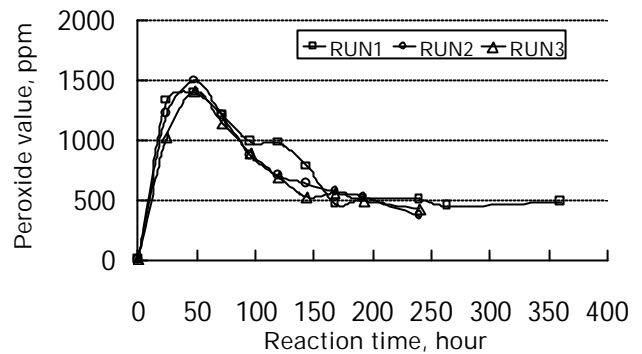


Fig.2 POVtrace during theoxidationtest withadditive-freerapeseedoil

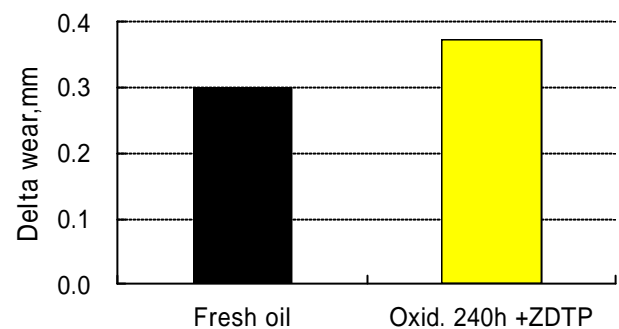


Fig.3 Results offour-ball test withOxid.240h+ZDTP

そこで、耐摩耗性と酸化防止性能の 2 つの機能を備えている ZDTP を 5mmol/kg 添加した植物油の酸化実験を行った。その結果を Fig.4 に示す。過酸化物の生成を抑制し良い酸化防止性能を示した。しかし 240 時間反応後の酸化試料の DW は 0.18mm であった。すでに報告した最適条件では DW は 0.1mm であるから、満足のいく結果ではなかった⁴⁾。

上述と同様の条件で試料に Fig.1 に挙げた酸化防止剤を 1wt% 添加し評価した結果を Fig.5 に示す。VE 添加の試料ではまったく酸化防止剤の効果を示さなかった。PNA 添加の試料は、無添加の試料よりも POV の上昇が若干緩和された。DBPC、MBDBC 添加の試料の POV は緩やかに上昇し、240 時間以内では極大を示さなかった。両者は同じフェノール系の酸化防止剤であるが、DBPC は昇華性があるため Fig.6 に示すとおり実験結果の再現性は余りよくなかった。それに対して MBDBC は Fig.7 で示すとおり、のよい再現性が見られ、DBPC より効果的と

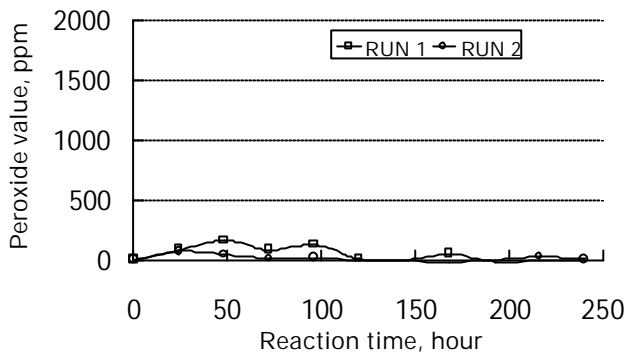


Fig.4 POV traceduringtheoxidationtest with ZDTP

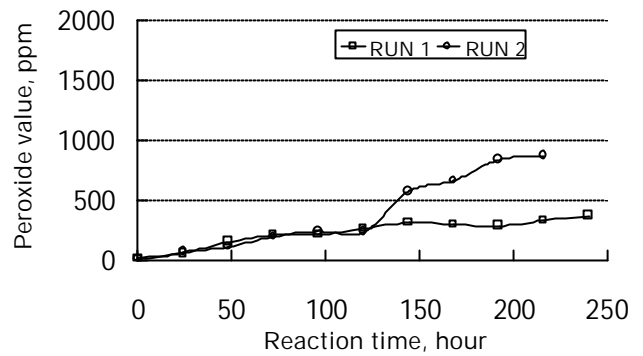


Fig.6 POV trace during theoxidationtestwithDBPC

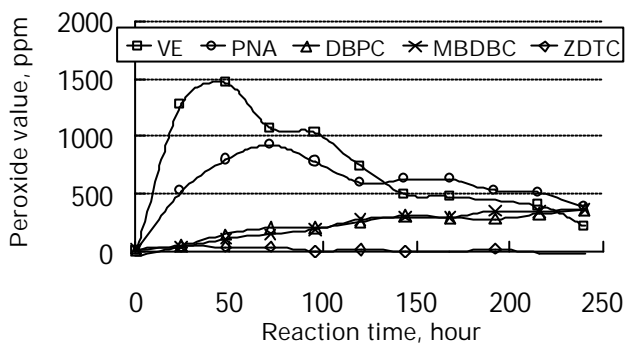


Fig.5 POV traceduringthe oxidation test withvariousantioxidants

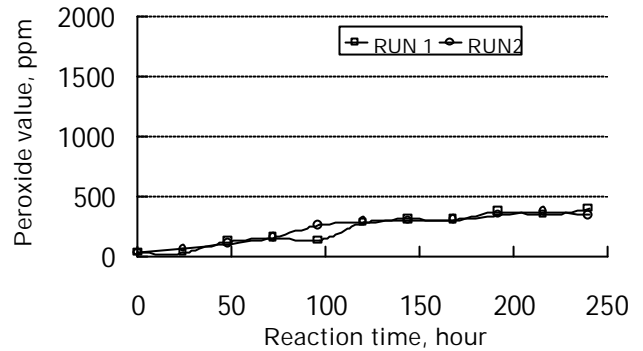


Fig.7 POV trace during theoxidationtestwithMBDBC

Table6 POV andTANaftertheoxidationtest for 240hour

Sample	POV, ppm	TAN, mg KOH/g	
		0 hour	240 hour
without antioxidants	470	0.04	9.35
VE	220	0.04	12.8
PNA	393	0.05	7.25
DBPC	367	0.05	0.16
MBDBC	363	0.04	0.58
ZDTC	0	0.05	0.69

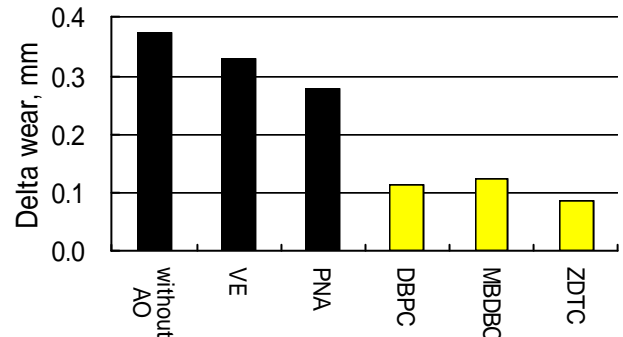


Fig.8 Combinationeffectofantioxidantsand ZDTPonantiwearproperties

判断される。ZDTC は、240 時間反応させても POV の上昇は見られず最も良い酸化防止性能を示した。これらの 240 時間反応後の酸化試料の TAN を測定した結果を Table 6 に示す。POV が一度極大値を示した PNA と VE では 7 ~ 12mgKOH/g と高い値を示したのに対し、極大値を示さなかった DBPC、MBDBC、ZDTC では 0.1 ~ 0.7mgKOH/g で低い値を示した。

酸化実験 240 時間反応後の試料に ZDTP を 5mmol/kg 添加して耐摩耗性を評価した結果を Fig.8 に示す。酸化防止剤無添加と VE と PNA の酸化試料では耐摩耗添加剤の効果が見られな

かった。これに対して POV の値が極大値に達しなかった DBPC、MBDBC、ZDTC の酸化試料での DW が約 0.1mm で良い耐摩耗性を示しており、過去のデータと比較しても良い結果である。最も良い耐摩耗性を示した ZDTC の摩耗痕の写真を Fig.9 に示す。ZDTC は酸化防止性と耐摩耗性の性能を備えていることが知られており、初期状態でも若干の耐摩耗性を示した⁹⁾。また、240 時間の酸化実験後の酸化試料で耐摩耗性の向上が見られた。酸化試料 ZDTC と酸化試料 ZDTC に ZDTP を 5mmol/kg 添加した試料

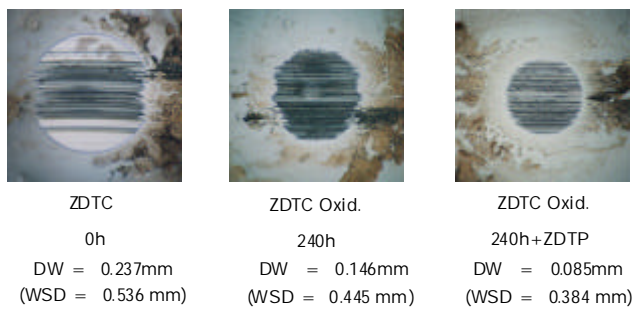


Fig.9 Morphology of worn surface(AO:ZDTC)

Table7 ResultsofXPSwithoxid.240hZDTC

Sample	Test area	Unit	N (1s)	S (2p)	P (2p)	Zn (2p3)
oxid.ZDTC	wear surface (Silt: 3)	Atomic%	1.04	0.62	0.78	0.27
	out of wear surface (Silt: 5)	Atomic%	1.06	0.54	N.D.	0.40
oxid.ZDTC +ZDTP	wear surface (Silt: 3)	Atomic%	N.D.	0.75	3.00	0.52
	out of wear surface (Silt: 5)	Atomic%	0.51	0.71	3.00	0.68

の摩耗試験後の表面を XPS 分析した結果を Table 7 に示す。酸化試料 ZDTC に ZDTP を添加した試料で摩耗面にリン酸鉄が確認できた。このことより ZDTP のリンが耐摩耗性に寄与していることが理解できる¹⁰⁻¹³⁾。Table 6 と Fig.8 を比較すると POV だけでは ZDTP の耐摩耗性は左右されないことが理解できる。Fig.8 で耐摩耗性の悪かった酸化防止剤無添加, VE, PNA の3つの酸化試料では TAN が高い値を示した。それに対し, 耐摩耗性の良かった DBPC, MBDBC, ZDTC の酸化試料では TAN は低い値を示した。この結果は Fig.5 で示した酸化実験では, POV が極大に達したか否かで区別できる。有機酸化物は ZDTP の分解を促進することが知られている⁸⁾。

ZDTC+ZDTP, DBPC+ZDTP, MBDBC+ZDTP の3つの試料を上記の酸化実験で評価した結果を Fig.10 に示す。240時間酸化試験後の POV と TAN の値を示した Table 8 より, すべての試料が過酸化物の生成を抑制し, 良い酸化防止性能を示した。240時間反応後の酸化試料の耐摩耗性を評価した結果を Fig.11 に示す。併用の時ではフェノール系酸化防止剤と ZDTP を添加した酸化試料の方が良い結果を示した。ZDTC+ZDTP の併用では良い結果が見られな

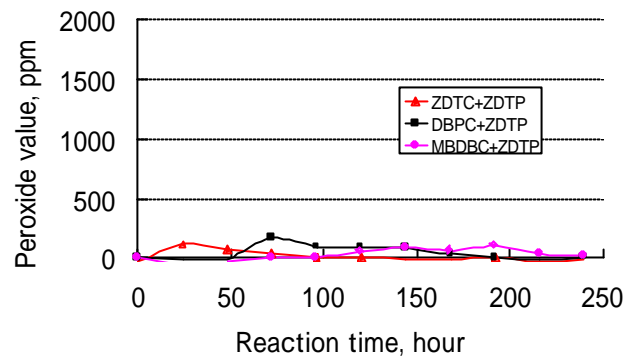


Fig.10 POV traced during the oxidation test with antioxidants and ZDTP

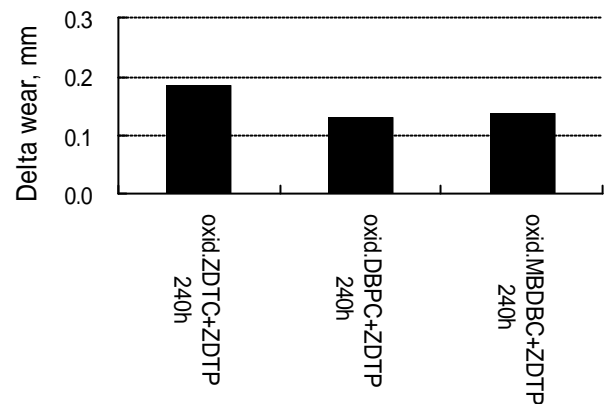


Fig.11 Effect of antioxidants on antiwear properties

Table8 POV and TAN after oxidation test for 240 hour

Sample	POV, ppm	TAN, mg KOH/g
ZDTP	0	0.15
DBPC+ZDTP	0	0.08
MBDBC+ZDTP	17	0.09
ZDTC+ZDTP	38	0.46

った。その理由は Fig.12 に示した ZDTP, ZDTC+ZDTP, ZDTC の3つ酸化試料の摩耗痕の写真を注意深く比較すると理解できる。酸化試料 ZDTC+ZDTP と酸化試料 ZDTP を比較すると同等の耐摩耗性を示し, 摩耗痕の形状もほぼ同様であった。酸化試料 ZDTC+ZDTP と酸化試料 ZDTC を比較すると摩耗痕の形状が異なっており, ZDTC に過酸化物の影響が見られなかった。これらの結果より ZDTP が ZDTC より先に消耗した為に, 併用効果を示さなかったと考察した。Fig.13 に示すように酸化試料 DBPC+ZDTP と酸化試料 MBDBC+ZDTP の摩耗痕は平滑でよい耐摩耗性を示した。フェノール系酸化防止剤は,

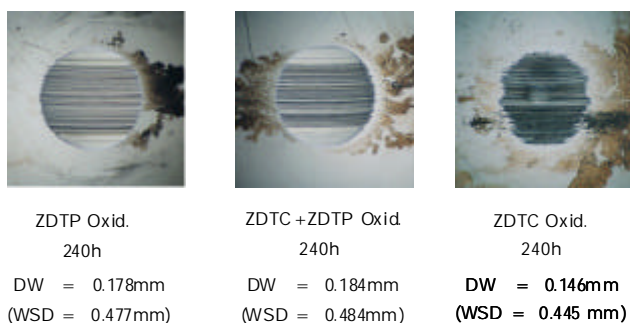


Fig.12 Morphology of worn surface (ZDTP+AO)

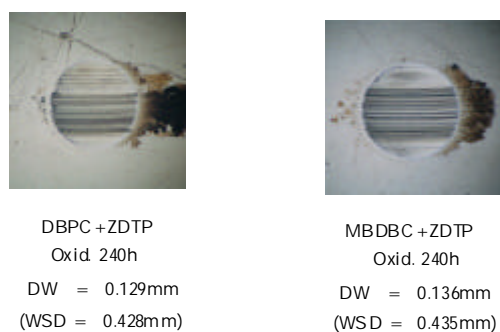


Fig.13 Morphology of worn surface (ZDTP+AO)

ラジカル捕捉剤として知られている。自動酸化反応の機構は過酸化物の生成に先立ってラジカルから生じると説明されている⁸⁾。すなわちフェノール系酸化防止剤はラジカルを捕捉して過酸化物の生成を抑制し、その結果 ZDTP の耐摩耗性を持続させたと考察した。

4. まとめ

1. 植物油は自動酸化反応を受けやすく、本稿の実験条件では開始直後から POV が急激に上昇し極大値を示した後、平衡状態に達した。フェノール系酸化防止剤と ZDTC は植物油の過酸化物の生成を抑制した。しかし、芳香族アミンとトコフェロールは酸化防止効果を示さなかった。

2. 酸化防止剤により過酸化物の生成を抑制した酸化試料は良い耐摩耗添加剤効果を示した。POV が極大を一度示した酸化試料は TAN の上昇が見られ、POV の値が低くても ZDTP は耐摩耗添加剤効果を示さない。酸化防止剤と耐摩耗添加剤を組み合わせることにより、耐摩耗添加剤効果を向上させることが出来た。

3. フェノール系酸化防止剤と ZDTP を併用することで良い耐摩耗性を示した。ZDTC は単独で酸化実験をした後に ZDTP を添加すると良い耐摩耗性を示したが、ZDTP と併用すると耐摩耗性添加剤効果はフェノール系よりも劣った。

謝辞

本研究は財団法人高知県産業振興センターによる研究成果育成型地域研究開発促進拠点支援事業の成果である。実験試料の植物油を提供していただいた日本油脂株式会社油化学研究所殿に感謝を申し上げます。本稿の校正を協力していただいた、梅原秀太君、林泰寿君に感謝を申し上げます。

文献

- 1) D. DOWSON: History of Tribology 2nd Edition, Professional Engineering Publishing, (1998) 32.
- 2) S. ASADAUSKAS, J. M. PEREZ & J. L. DUDA: Oxidative Stability and Antiwear Properties of High Oleic Vegetable Oils, Lubrication Engineering, 52, 12 (1996) 877.
- 3) S. LAWATE, K. LAL & C. HUANG: Vegetable Oils Structure and Performance, Tribology Data Handbook edited by E. R. Booser, CRC Press, (1997) 103.
- 4) I. MINAMI & S. MITSUMUNE: Antiwear Properties of Phosphorous Containing Compounds in Vegetable Oils, Tribology Letters, 13, 2 (2002) 95.
- 5) V. P. WYSTRACH, E. O. HOOK & G. L. M. CHRISTOPHER: Basic Zinc Double Salts of O,O-Dialkyl Phosphorodithioic Acids, Journal of Organic Chemistry, 21, 6 (1956) 705.
- 6) 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, 56, 11 (2000) 39.
- 7) 飯塚宏平・田上晴久・南一郎: 耐摩耗性添加剤の評価方法の開発, トライボロジー会議予稿集 高松 1999-10 (1994) 249.
- 8) I. MINAMI: Influence of Aldehydes in Make-up Oil on Antioxidation Properties, Lubrication Science, 7, 4 (1996) 319.

- 9) A.B.VIPPER, O.P.PERENAGO, A.K.KARAULOV, G.N.KUZMINA, O.A.MISHUK & T.A.ZAIMOVSKAYA: Tribological Performance of Molybdenum and Zinc Dithiocarbamates and Dithiophosphates, *Lubrication Science*, 11, 2 (1999) 187.
- 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.
-