

重回帰分析によるファンデルワールス型液体状態方程式の固有定数 および潤滑油の高圧密度の推算

Estimation of van der Waals type liquid state equation's constants and high pressure density of lubricants by multiple regression analysis

出光興産（正）*金子 正人

Masato Kaneko*

* Process Development Group, Lubricants Productive Technology Center, Lubricants Department 1, Idemitsu Kosan Co., Ltd

1. はじめに

潤滑油の高圧物性は、塑性加工や軸受・歯車の Elasto-Hydrodynamic Lubrication(EHL)領域^{1~3)}における潤滑状態を知る上で重要である。著者は、既報⁴⁾にてファンデルワールス型液体状態方程式を導出し、高圧密度の推算に応用した。また、この式に含まれる3つの潤滑油の固有定数である絶対零度体積 $V_{t=0}$ [cm³/g]、液体定数 R_L [GPa/K·(g/cm³)]、液体の分子間力による圧力低下分についての補正圧力 P_R [GPa]について、各種潤滑油のデータを蓄積した。

本報では、この3つの固有定数を目的変数とし、潤滑油の物性や化学構造を説明変数とする重回帰分析^{5,6)}を行い、重回帰式を作成した。その結果、未知の潤滑油について、実験により高圧密度測定装置を用いて高圧密度を測定せども、この重回帰式により、物性や化学構造を分析するだけで、ファンデルワールス型液体状態方程式の3つの固有定数($V_{t=0\text{ mr-eq}}$, $R_{L\text{ mr-eq}}$ および $P_{R\text{ mr-eq}}$)および高圧密度 ρ_{mr-eq} [g/cm³]の推算が可能となったので報告する。

2. 実験 1 および考察

2.1 ファンデルワールス型液体状態方程式の固有定数を目的変数とする重回帰式の作成

ファンデルワールス型液体状態方程式を式(1)に示す。

$$P = R_L T / (V - V_{t=0}) - P_R \quad (1)$$

式(1)は、3つの潤滑油の固有定数である絶対零度体積 $V_{t=0}$ [cm³/g]、液体定数 R_L [GPa/K·(g/cm³)]、液体の分子間力による圧力低下分についての補正圧力 P_R [GPa]と、3つの変数である圧力 P [GPa]、温度 T [K]、体積 V [cm³/g]から成り立っており、各圧力 P 、温度 T における体積 V (逆数は密度 ρ_P [g/cm³])を推算できる理論式である。

そこで、ファンデルワールス型液体状態方程式が既知の潤滑油21種の3つの固有定数を目的変数とし、文献5にて蓄積した物性や化学構造データを説明変数として重回帰分析を行い、3つの重回帰式を作成した。さらに、各重回帰式の有効性を確認するために、既知の潤滑油21種の固有定数($V_{t=0}$, R_L および P_R)と重回帰式から求めた固有定数($V_{t=0\text{ mr-eq}}$, $R_{L\text{ mr-eq}}$ および $P_{R\text{ mr-eq}}$)の比較および高圧密度の実測値 ρ_{obs} と推算値 ρ_{mr-eq} の比較を行った。以下に順を追って説明する。

2.2 重回帰分析用サンプル油

ファンデルワールス型液体状態方程式が既知の潤滑油として、文献4の市販のエンジン油、変速機油、ギヤ油、冷凍機油、トラクション油、油圧油、各種基油単体の計16種類を用いた。なお、これらの主成分である基油組成は、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、および、ポリαオレフィン(PAO)、ポリアルキレングリコール(PAG) ポリビニルエーテル(PVE)等の各種合成基油である。さらに、ASME報告⁷⁾にある化学構造が明確で、説明変数として用いる分子量、密度、屈折率、粘度、粘度指数のデータのあるCode No. 8-C, 9-C, 10-C, 11-Cおよび12-Cの5種類を加え、文献5と同じ21種類を重回帰分析用サンプル油として用いた。

2.3 各サンプル油の目的変数

上記16種の各サンプル油の目的変数である3つの固有定数($V_{t=0}$, R_L および P_R)は、文献4のTable7,9に記載するデータ [$V_{t=0\text{ av}}$, $R_{L\text{ av}}$ および $P_{R\text{ av}}$]を用いた。また、ASME報告の5種類については、ASME報告の圧力温度密度データより、文献4と同じ方法でファンデルワールス型液体状態方程式を導

Table 1 Objective variable of lubricants [一部出典:文献4]

Test sample	Base Oli or ASME No.	$V_{t=0}$, cm ³ /g	R_L , GPa·(cm ³ /g)/K	P_R , GPa
Lubricant 1	MO-P	0.9030	0.0003239	0.3288
Lubricant 2	MO-P	0.9268	0.0002504	0.2844
Lubricant 3	MO-P	0.8817	0.0004627	0.4322
Lubricant 4	MO-P	0.8645	0.0003973	0.4128
Lubricant 5	MO-N	0.8498	0.0002994	0.3731
Lubricant 6	SY-N	0.7988	0.0003678	0.4513
Lubricant 7	PAO	0.9485	0.0002955	0.3073
Lubricant 8	PAO	0.9471	0.0002483	0.2954
Lubricant 9	PAG	0.7866	0.0002695	0.3453
Lubricant 10	PAG	0.7877	0.0002501	0.3213
Lubricant 11	PVE	0.8223	0.0002959	0.3284
Lubricant 12	PVE	0.8355	0.0002224	0.2811
Lubricant 13	Diester	0.8517	0.0002933	0.3460
Lubricant 14	POE	0.8128	0.0002496	0.3182
Lubricant 15	AB(Soft)	0.8897	0.0003256	0.3618
Lubricant 16	AB(Hard)	0.9126	0.0002453	0.2895
Lubricant 17	8-C	0.9161	0.0001973	0.2484
Lubricant 18	9-C	0.9721	0.0001843	0.1622
Lubricant 19	10-C	0.9102	0.0001945	0.1873
Lubricant 20	11-C	0.9666	0.0003501	0.3193
Lubricant 21	12-C	0.9197	0.0001788	0.1995

出し、目的変数となる3つの固有定数を求めた。結果をTable 1に示す。

2.4 各サンプル油の説明変数

各サンプル油の説明変数である分子量、¹³C-NMRによる構造解析による官能基(セグメント)の最小単位である各原子、すなわち1級から4級炭素、芳香族炭素、カルボニル炭素およびカルボニル酸素、エーテル酸素の各原子、および1級から3級炭素に結合している水素原子の各原子数の構成比データおよび40°C、100°Cにおける密度、屈折率、40°C、100°Cにおける粘度、粘度指数、密度0.75g/cm³と0.95g/cm³における温度および外挿により求めた粘度10⁷mm²/sにおける温度に対応する各サンプル油の量的データをTable 2に示す。なお、Table 2のデータは全て文献5の値を用いた。

Table 2 Quantitative data of lubricants for multiple regression analysis [出典:文献5]

Test Sample	Base Oil or ASME No.	MW	Primary carbon, n	Secondary carbon, n	Tertiary carbon, n	Quaternary carbon, n	Aromatic carbon, n	Carbonyl carbon, n	Ether oxygen, n	Primary hydrogen, n	Secondary hydrogen, n	Tertiary hydrogen, n	$\rho_{0.40}$, g/cm ³	$\rho_{0.100}$, g/cm ³	Refractive Index	$\eta_{0.40}$, mPa·s	$\eta_{0.100}$, mPa·s	Viscosity Index	$T_{\rho=0.75}$, °C	$T_{\rho=0.95}$, °C	T_s , °C	
Lubricant 1	MO-P	380	4.46	20.12	1.92	0.54	0.00	0.00	0.00	13.38	40.23	1.92	0.8301	0.7916	1.4643	29.52	6.546	215	165	-148	-89.6	
Lubricant 2	MO-P	317	3.90	14.99	2.57	0.45	0.25	0.16	0.16	11.71	29.99	2.57	0.8345	0.7952	1.4631	20.63	5.440	261	169	-137	-100.9	
Lubricant 3	MO-P	382	5.22	20.11	1.70	0.00	0.00	0.00	0.00	15.65	40.23	1.70	0.8198	0.7819	1.4619	16.61	3.414	126	150	-166	-76.4	
Lubricant 4	MO-P	473	6.70	24.10	2.48	0.23	0.00	0.00	0.00	20.11	48.20	2.48	0.8538	0.8169	1.4761	58.97	7.531	110	209	-116	-59.5	
Lubricant 5	MO-N	343	5.80	13.88	1.46	0.42	3.14	0.00	0.00	17.41	27.76	1.46	0.9073	0.8690	1.5041	49.09	5.192	17	286	-27	-47.4	
Lubricant 6	SY-N	246	3.36	8.21	4.99	1.11	0.21	0.00	0.00	10.08	16.41	4.99	0.9443	0.9042	1.5062	32.23	5.162	107	331	-31	-65.2	
Lubricant 7	PAO	438	4.75	24.78	1.52	0.00	0.00	0.00	0.00	14.25	49.56	1.52	0.8027	0.7646	1.4552	13.95	3.025	126	123	-192	-78.6	
Lubricant 8	PAO	509	4.80	28.78	1.53	0.07	0.07	0.28	0.28	14.39	57.57	1.53	0.8308	0.7930	1.4616	37.34	6.420	124	168	-149	-73.0	
Lubricant 9	PAG	1097	17.43	17.96	19.65	0.06	1.12	0.00	19.65	52.29	35.93	19.65	0.9732	0.9270	1.4477	41.13	8.551	209	330	-70	-86.4	
Lubricant 10	PAG	1556	25.12	26.00	27.56	0.08	1.24	0.00	0.00	27.56	57.37	52.00	0.9750	0.9290	1.4485	62.55	12.40	215	334	73	-86.8	
Lubricant 11	PVE	574	9.63	14.91	7.42	0.00	0.45	0.00	0.00	7.42	28.89	29.83	7.42	0.9053	0.8609	1.4416	27.96	4.265	75	250	-38	-74.3
Lubricant 12	PVE	705	10.82	19.63	8.91	0.00	0.78	0.00	0.00	8.91	32.46	39.26	8.91	0.9259	0.8821	1.4450	64.50	7.462	90	282	7	-54.2
Lubricant 13	Diester	510	4.00	24.00	2.00	0.00	0.00	2.00	2.00	12.00	48.00	2.00	0.8962	0.8548	1.4572	23.26	4.451	135	252	-38	-74.3	
Lubricant 14	POE	754	15.17	18.04	4.83	3.74	0.00	3.78	3.78	45.51	36.08	4.83	0.9470	0.9049	1.4553	79.93	8.772	93	321	36	-53.0	
Lubricant 15	AB(Soft)	342	4.17	12.95	0.61	0.20	7.32	0.00	0.00	12.50	25.91	0.61	0.8568	0.8170	1.4891	21.03	3.840	48	201	-101	-65.0	
Lubricant 16	AB(Hard)	329	3.87	7.24	5.43	2.45	5.80	0.00	0.00	11.60	14.48	5.43	0.8528	0.8138	1.4868	44.82	4.547	-11	198	-110	-45.4	
Lubricant 17	8-C	348	1.00	21.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	42.00	3.00	0.8534	0.8151	1.4766	25.89	3.970	70	207	-117	-61.4	
Lubricant 18	9-C	352	3.00	21.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.00	42.00	1.00	0.7908	0.7557	1.4485	6.414	1.865	116	100	-209	-93.0	
Lubricant 19	10-C	348	1.00	21.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	42.00	3.00	0.8451	0.8059	1.4725	12.72	2.833	117	191	-128	-78.6	
Lubricant 20	11-C	226	2.00	14.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.00	28.00	0.00	0.7597	0.7183	1.4340	2.222	0.898	101	56	-242	-113.6	
Lubricant 21	12-C	432	2.00	25.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.00	50.00	4.00	0.8572	0.8195	1.4792	36.70	5.053	95	212	-107	-58.7	

2.5 重回帰分析結果

各サンプル油の3つの固有定数($V_{t=0}$ 、 R_L および P_R)について、下記に示す重回帰式(2)により分析を行った。なお、Table 2に示すように、各セグメントの原子数の中で、1級炭素数×3倍=1級水素数、2級炭素数×2倍=2級水素数、3級炭素数=3級水素数の関係にあり、また、Lubricant 2,8,13および14は、カルボニル炭素数=カルボニル酸素数=エーテル酸素数の関係にあり、データとして重複することから、1~3級水素、カルボニル炭素およびカルボニル酸素を除いた説明変数(X1~X16)についてPRC(偏回帰係数:a₁~a₁₆)を求めた。各PRC値の結果をTable 3に示す。

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_5 X_5 + a_6 X_6 + a_7 X_7 + a_8 X_8 + a_9 X_9 + a_{10} X_{10} + a_{11} X_{11} + a_{12} X_{12} + a_{13} X_{13} + a_{14} X_{14} + a_{15} X_{15} + a_{16} X_{16} \quad (2)$$

Table 3 Multiple regression analysis of $V_{t=0}$, R_L and P_R value

	MW	Primary carbon, n	Secondary carbon, n	Tertiary carbon, n	Quaternary carbon, n	Aromatic carbon, n	Ether oxygen, n	$\rho_{0.40}$, g/cm ³	$\rho_{0.100}$, g/cm ³	Refractive Index	$\eta_{0.40}$, mPa·s	$\eta_{0.100}$, mPa·s	Viscosity Index	$T_{\rho=0.75}$, °C	$T_{\rho=0.95}$, °C	T_s , °C
Y	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅	X ₁₆
$V_{t=0mr-eq}$	-9.527E-04	1.988E-03	1.975E-02	1.296E-03	6.248E-02	1.751E-02	3.360E-02	-2.129E+00	2.321E+00	5.227E-01	2.125E-03	-1.929E-02	2.344E-04	-4.342E-04	-4.771E-05	-9.309E-04
R_{Lmr-eq}	3.662E-06	-5.387E-06	-7.453E-05	-1.377E-05	-2.320E-04	-8.716E-05	-1.256E-04	1.288E-02	-1.606E-02	3.062E-03	-1.085E-05	1.057E-04	-1.116E-06	-4.974E-06	4.495E-06	5.905E-06
P_{Rmr-eq}	3.194E-03	-5.722E-03	-6.749E-02	-2.107E-02	-1.986E-01	-8.544E-02	-1.019E-01	1.230E+01	-1.618E+01	3.654E+00	-1.200E-02	1.200E-01	-1.186E-03	-5.289E-03	5.493E-03	6.671E-03

2.6 考察1: 各サンプル油の固有定数と重回帰式から求めた固有定数の比較

各サンプル油の3つの固有定数($V_{t=0}$ 、 R_L および P_R)と重回帰式より求めた固有定数($V_{t=0 mr-eq}$ 、 $R_{L mr-eq}$ および $P_{R mr-eq}$)との関係をFigures 1~3に示す。また、各固有定数の誤差%、誤差%の標準偏差および決定係数をTable 4に示す。これらの誤差%の標準偏差は各1.2、12.5、9.3%であり、決定係数は0.97、0.80、0.86であり、重回帰式の有効性は高いと言える。

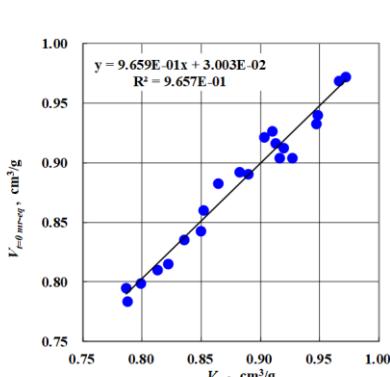


Fig. 1 Comparison of $V_{t=0}$ and $V_{t=0 mr-eq}$.

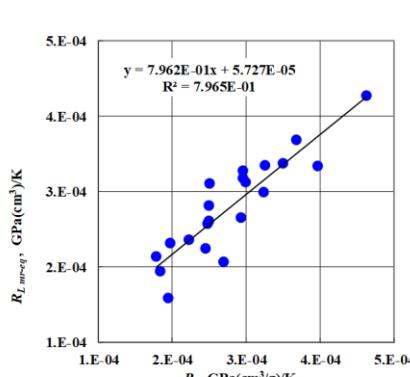


Fig. 2 Comparison of R_L and $R_{L mr-eq}$.

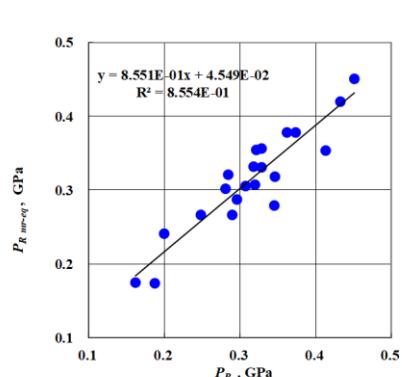


Fig. 3 Comparison of P_R and $P_{R mr-eq}$.

2.7 考察 2：各サンプル油の高圧密度の実測値と推算値の比較

一例として、Lubricant 1 の高圧密度の実測値と重回帰式より求めた固有定数から算出した推算値との比較結果を Table 5 および Fig.4 に示す。Lubricant 1 の実測値と推算値の誤差%の標準偏差は 0.16% であり、良い一致を示した。

なお、詳細は省くが Lubricant 1 に残りの 20 サンプル油を含めた高圧密度の実測値と重回帰式による推算値の誤差%の標準偏差は 0.12~0.94% の範囲にあり、重回帰式を用いることで、精度良く各圧力温度での高圧密度の推算が可能であることがわかった。

3. 実験 2 および考察

3.1 未知の潤滑油のファンデルワールス型液体状態方程式の固有定数および高圧密度の推算

未知の潤滑油の例として、構造が明確で性状データが揃っている ASME 報告⁷データの Code No.

1-A の Di(2-ethylhexyl) sebacate(DOS), 同じ物質であるが別途測定されていた Code No.19-D の DOS, および Code No. 56-H の Di(2-ethylhexyl) phthalate(DOP) の 3 サンプル油を用いた。

Table 4 $V_{T=0 \text{ mr-eq}}$, $R_{L \text{ mr-eq}}$ and $P_{R \text{ mr-eq}}$ value and Standard deviation

Test Sample	Base Oil or ASME No.	$V_{T=0 \text{ mr-eq}}$, cm ³ /g	$R_{L \text{ mr-eq}}$, GPa·(cm ³ /g) ²	$P_{R \text{ mr-eq}}$, GPa	$V_{T=0}$ error%	R_L error%	P_R error%
Lubricant 1	MO-P	0.9216	0.0002992	0.3304	2.1	-7.6	0.5
Lubricant 2	MO-P	0.9038	0.0003108	0.3204	-2.5	24.1	12.6
Lubricant 3	MO-P	0.8924	0.0004271	0.4195	1.2	-7.7	-2.9
Lubricant 4	MO-P	0.8825	0.0003339	0.3533	2.1	-15.9	-14.4
Lubricant 5	MO-N	0.8430	0.0003125	0.3777	-0.8	4.4	1.2
Lubricant 6	SY-N	0.7990	0.0003683	0.4502	0.0	0.2	-0.2
Lubricant 7	PAO	0.9397	0.0003181	0.3050	-0.9	7.6	-0.8
Lubricant 8	PAO	0.9327	0.0002575	0.2874	-1.5	3.7	-2.7
Lubricant 9	PAG	0.7949	0.0002072	0.2795	1.1	-23.1	-19.1
Lubricant 10	PAG	0.7836	0.0002815	0.3541	-0.5	12.6	10.2
Lubricant 11	PVE	0.8154	0.0003277	0.3563	-0.8	10.8	8.5
Lubricant 12	PVE	0.8355	0.0002363	0.3016	0.0	6.2	7.3
Lubricant 13	DTDA	0.8603	0.0002652	0.3184	1.0	-9.6	-8.0
Lubricant 14	POE	0.8103	0.0002612	0.3320	-0.3	4.7	4.3
Lubricant 15	AB(Soft)	0.8906	0.0003348	0.3776	0.1	2.8	4.4
Lubricant 16	AB(Hard)	0.9161	0.0002250	0.2664	0.4	-8.3	-8.0
Lubricant 17	8-C	0.9037	0.0002313	0.2666	-1.4	17.3	7.4
Lubricant 18	9-C	0.9722	0.0001940	0.1751	0.0	5.3	8.0
Lubricant 19	10-C	0.9263	0.0001588	0.1741	1.8	-18.3	-7.0
Lubricant 20	11-C	0.9686	0.0003378	0.3075	0.2	-3.5	-3.7
Lubricant 21	12-C	0.9122	0.0002137	0.2407	-0.8	19.5	20.6
Standard deviation σ							
Determination coefficient R^2							
$X_{\text{error}}\% = 100 * [(X_{\text{mr-eq}} - X)/X] (X: V_{T=0}, R_L, P_R)$							
0.97 0.80 0.86							

Table 5 Comparison of density-pressure relation of Lubricant 1 between observation and multiple regression equation

Sample	Lubricant 1												
	40			60			80			100			
$T, \text{ }^\circ\text{C}$	P, GPa	$\rho_{\text{obs}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{mr-eq}}, \text{g/cm}^3$	error%									
	0.000	0.8301	0.8298	-0.04	0.8172	0.8175	0.03	0.8044	0.8055	0.14	0.7916	0.7940	0.30
	0.025	0.8416	0.8437	0.25	0.8297	0.8319	0.26	0.8181	0.8204	0.29	0.8056	0.8092	0.45
	0.050	0.8531	0.8562	0.37	0.8420	0.8449	0.33	0.8314	0.8338	0.28	0.8193	0.8230	0.44
	0.075	0.8640	0.8675	0.40	0.8537	0.8565	0.34	0.8438	0.8459	0.24	0.8321	0.8354	0.40
	0.100	0.8744	0.8777	0.38	0.8646	0.8672	0.30	0.8553	0.8568	0.17	0.8439	0.8467	0.33
	0.125	0.8843	0.8870	0.31	0.8748	0.8768	0.23	0.8659	0.8668	0.10	0.8548	0.8571	0.26
	0.150	0.8936	0.8955	0.22	0.8844	0.8857	0.15	0.8756	0.8760	0.05	0.8648	0.8665	0.21
	0.175	0.9023	0.9034	0.11	0.8932	0.8938	0.07	0.8843	0.8844	0.01	0.8738	0.8753	0.17
	0.200	0.9106	0.9105	0.00	0.9013	0.9013	0.00	0.8921	0.8922	0.01	0.8819	0.8833	0.17
	0.225	0.9182	0.9172	-0.12	0.9088	0.9082	-0.06	0.8990	0.8994	0.05	0.8890	0.8908	0.20
	0.250	0.9254	0.9233	-0.22	0.9155	0.9146	-0.09	0.9050	0.9061	0.12	0.8952	0.8977	0.28
σ_P		0.22			0.16			0.10			0.10		
σ_P													

この 3 サンプル油について、説明変数に対応する分子量等の量的データと、2.5 節の重回帰分析結果で得られた Table 3 に示す PRC(偏回帰係数)を用いて、式(3)に示すファンデルワールス型液体状態方程式の固有定数($R_{L \text{ mr-eq}}$, $V_{T=0 \text{ mr-eq}}$, $P_{R \text{ mr-eq}}$)を推算した。

$$P = R_{L \text{ mr-eq}} T / (V - V_{T=0 \text{ mr-eq}}) - P_{R \text{ mr-eq}} \quad (3)$$

さらに、この結果をもとに未知の潤滑油について高圧密度の推算を行った。これらの検討内容について、以下に順を追って説明する。

3.2 未知の潤滑油の説明変数

上記 3 サンプル油について、各説明変数に対応する分子量等の量的データを Table 6 に示す。なお、Table 6 のデータは全て文献 5 の値を用いた。

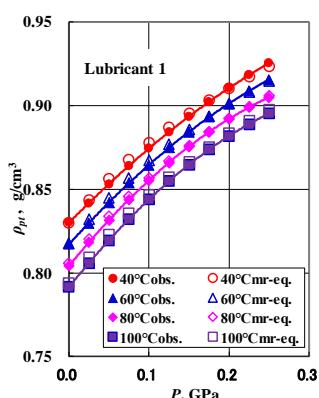


Fig.4 Comparison of ρ_{obs} and $\rho_{\text{mr-eq}}$ of Lubricant 1

Table 6 Quantitative data of DOS(1-A,19-H), DOP(56-H) [出典: 文献5]

Test Sample	ASME No.	MW	Primary carbon, n	Secondary carbon, n	Tertiary carbon, n	Quaternary carbon, n	Aromatic carbon, n	Ether oxygen, n	$\rho_{0.40}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{0.100}, \text{g/cm}^3$	Refractive Index	$\eta_{0.40}, \text{mPa/s}$	$\eta_{0.100}, \text{mPa/s}$	Viscosity Index	$T_{\rho=0.75}, ^\circ\text{C}$	$T_{\rho=0.95}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$
DOS	1-A	426	4.00	18.00	2.00	0.00	0.00	2.00	0.9016	0.8593	1.4508	11.65	3.276	154	256	-29	-91
DOS	19-D	426	4.00	18.00	2.00	0.00	0.00	2.00	0.9002	0.8572	1.4518	12.35	3.372	156	250	-29	-89
DOP	56-H	390	4.00	10.00	2.00	0.00	6.00	2.00	0.9700	0.9263	1.4868	27.32	3.884	12	342	67	-56

3.3 $V_{t=0 \text{ mr-eq}}$, $R_L \text{ mr-eq}$ および $P_R \text{ mr-eq}$ の推算

上記 3 サンプル油について、3.2 節の Table 6 に示す量的データと 2.5 節の Table 3 に示す PRC(偏回帰係数)を重回帰式(2)に代入し、固有定数($R_{L \text{ mr-eq}}$, $V_{t=0 \text{ mr-eq}}$ および $P_{R \text{ mr-eq}}$)を推算した。結果を Table 7 に示す

3.4 考察 1：未知の潤滑油の固有定数と重回帰式から求めた固有定数の比較

未知の潤滑油の例としてあげた 3 サンプル油の DOS(1-A,19-D)および DOP(56-H)は、ASME 報告の高圧密度の測定データから、ファンデルワールス型液体状態方程式の導出が可能であり、比較のため固有定数($V_{t=0}$, R_L および P_R)を求めた。このようにして求めた固有定数($V_{t=0}$, R_L および P_R)を、重回帰式から推算した固有定数($V_{t=0 \text{ mr-eq}}$, $R_{L \text{ mr-eq}}$ および $P_{R \text{ mr-eq}}$)と同じ Table 7 に示した。この結果、DOS(1-A)の固有定数と重回帰式から求めた固有定数の誤差%はいずれも小さかったが、DOS(19-D) および DOP(56-H)の固有定数(R_L および P_R)の誤差%が大きい傾向にあった。そこで、この結果が、高圧密度の実測値と重回帰式から推算した固有定数($V_{t=0 \text{ mr-eq}}$, $R_{L \text{ mr-eq}}$ および $P_{R \text{ mr-eq}}$)をもとに作成したファンデルワールス型液体状態方程式から求めた高圧密度の推算値との誤差%に対して、どの程度影響するか次節で検討した。

Table 7 $V_{t=0}$, R_L and P_R value of DOS(1-A,19-H), DOP(56-H)

Test Sample	Base Oil or ASME No.	by liquid state equation			by multiple regression			$V_{t=0}$ error%	R_L error%	P_R error%	error		
		$V_{t=0}$, cm ³ /g	R_L , GPa·(cm ³ /g)/K	P_R , GPa	$V_{t=0 \text{ mr-eq}}$, cm ³ /g	$R_{L \text{ mr-eq}}$, GPa·(cm ³ /g)/K	$P_{R \text{ mr-eq}}$, GPa				$\Delta V_{t=0}$, cm ³ /g	ΔR_L , GPa·(cm ³ /g)/K	ΔP_R , GPa
DOS	1-A	0.8476	0.0002667	0.3075	0.8336	0.0002822	0.3150	-1.6	5.8	2.4	-0.0140	0.0000155	0.0074
DOS	19-D	0.8569	0.0002516	0.3089	0.8332	0.0003426	0.3808	-2.8	36.2	23.2	-0.0238	0.0000910	0.0718
DOP	56-H	0.8012	0.0002547	0.3663	0.7574	0.0004026	0.4758	-5.5	58.1	29.9	-0.0438	0.0001479	0.1095

3.5 考察 2：未知の潤滑油の高圧密度の実測値、計算値および推算値の比較

未知の潤滑油の例として上げた 3 サンプル油の DOS(1-A,19-D)および DOP(56-H)の高圧密度について、実測値 ρ_{obs} とファンデルワールス型液体状態方程式から求めた密度 ρ_{calc} (計算値)、および重回帰式から得られたファンデルワールス型液体状態方程式から求めた密度 ρ_{mr-eq} (推算値)の比較結果および実測値 ρ_{obs} を基準とした各誤差%の標準偏差を Table 8 および Figs. 5~7 に示す。

Table 8 Comparison of high pressure density between observation, calculation and multiple regression value equation of samples

Temp. °C	GPa	ASME 1-A				19-D				56-H						
		ρ , g/cm ³		error%		ρ , g/cm ³		error%		ρ , g/cm ³		error%				
		obs.	calc.	mr-eq.	calc.	mr-eq.	obs.	calc.	mr-eq.	calc.	mr-eq.	obs.	calc.	mr-eq.	calc.	mr-eq.
25	0.000	0.9121	0.9041	0.9085	-0.87	-0.39	0.9120	0.9094	0.9080	-0.29	-0.44	0.9810	0.9916	0.9904	1.08	0.96
	0.025	0.9242	0.9202	0.9250	-0.44	0.08	0.9253	0.9246	0.9218	-0.07	-0.38	0.9942	1.0047	1.0029	1.06	0.88
	0.050	0.9358	0.9346	0.9397	-0.14	0.41	0.9374	0.9382	0.9343	0.08	-0.33	1.0063	1.0166	1.0145	1.03	0.81
	0.075	0.9468	0.9474	0.9529	0.07	0.65	0.9485	0.9503	0.9458	0.19	-0.28	1.0175	1.0274	1.0253	0.97	0.76
	0.100	0.9570	0.9590	0.9649	0.21	0.82	0.9587	0.9612	0.9564	0.26	-0.24	1.0278	1.0373	1.0353	0.92	0.73
	0.125	0.9666	0.9695	0.9757	0.30	0.94	0.9680	0.9711	0.9661	0.32	-0.20	1.0374	1.0463	1.0447	0.86	0.71
	0.150	0.9756	0.9790	0.9856	0.35	1.03	0.9766	0.9801	0.9750	0.36	-0.16	1.0461	1.0545	1.0535	0.80	0.70
	0.175	0.9839	0.9877	0.9947	0.39	1.10	0.9845	0.9882	0.9833	0.38	-0.12	1.0542	1.0621	1.0617	0.75	0.71
	0.200	0.9915	0.9957	1.0030	0.42	1.16	0.9918	0.9957	0.9910	0.39	-0.08	1.0617	1.0692	1.0695	0.70	0.73
	0.225	0.9985	1.0031	1.0106	0.46	1.22	0.9987	1.0026	0.9982	0.39	-0.05	1.0687	1.0757	1.0768	0.66	0.76
	0.250	1.0048	1.0099	1.0177	0.50	1.29	1.0052	1.0090	1.0049	0.38	-0.03	1.0752	1.0817	1.0836	0.61	0.79
37.8	0.000	0.9031	0.8951	0.8991	-0.88	-0.43	0.9030	0.9009	0.8986	-0.24	-0.49	0.9720	0.9829	0.9799	1.12	0.82
	0.025	0.9169	0.9116	0.9159	-0.58	-0.10	0.9170	0.9164	0.9127	-0.06	-0.48	0.9850	0.9964	0.9927	1.15	0.77
	0.050	0.9298	0.9263	0.9310	-0.38	0.13	0.9299	0.9304	0.9255	0.05	-0.46	0.9972	1.0086	1.0045	1.14	0.73
	0.075	0.9418	0.9395	0.9446	-0.24	0.30	0.9416	0.9428	0.9373	0.13	-0.46	1.0086	1.0197	1.0155	1.10	0.69
	0.100	0.9528	0.9514	0.9568	-0.15	0.43	0.9523	0.9540	0.9481	0.18	-0.44	1.0192	1.0298	1.0258	1.04	0.65
	0.125	0.9627	0.9621	0.9680	-0.06	0.54	0.9621	0.9641	0.9581	0.21	-0.42	1.0291	1.0390	1.0354	0.97	0.61
	0.150	0.9718	0.9719	0.9781	0.02	0.65	0.9711	0.9734	0.9672	0.24	-0.39	1.0383	1.0475	1.0444	0.89	0.59
	0.175	0.9798	0.9809	0.9874	0.11	0.78	0.9792	0.9818	0.9758	0.26	-0.36	1.0469	1.0554	1.0529	0.81	0.57
	0.200	0.9868	0.9891	0.9960	0.23	0.93	0.9868	0.9895	0.9837	0.27	-0.31	1.0550	1.0626	1.0608	0.72	0.55
	0.225	0.9929	0.9967	1.0039	0.38	1.10	0.9937	0.9966	0.9911	0.29	-0.27	1.0625	1.0693	1.0683	0.65	0.55
	0.250	0.9980	1.0037	1.0112	0.57	1.32	1.0002	1.0031	0.9980	0.29	-0.22	1.0695	1.0756	1.0754	0.57	0.55
98.9	0.000	0.8601	0.8546	0.8570	-0.64	-0.36	0.8600	0.8622	0.8563	0.26	-0.43	0.9270	0.9435	0.9327	1.78	0.61
	0.025	0.8767	0.8726	0.8753	-0.47	-0.16	0.8770	0.8793	0.8716	0.27	-0.61	0.9429	0.9584	0.9465	1.64	0.38
	0.050	0.8921	0.8888	0.8918	-0.38	-0.04	0.8924	0.8947	0.8857	0.26	-0.75	0.9578	0.9719	0.9594	1.48	0.17
	0.075	0.9063	0.9033	0.9067	-0.32	0.05	0.9064	0.9085	0.8986	0.24	-0.86	0.9716	0.9843	0.9715	1.30	-0.02
	0.100	0.9191	0.9165	0.9202	-0.29	0.12	0.9190	0.9210	0.9105	0.21	-0.92	0.9845	0.9956	0.9827	1.13	-0.17
	0.125	0.9307	0.9285	0.9326	-0.24	0.20	0.9304	0.9323	0.9215	0.20	-0.96	0.9964	1.0059	0.9933	0.96	-0.31
	0.150	0.9411	0.9394	0.9439	-0.17	0.30	0.9407	0.9426	0.9317	0.20	-0.96	1.0074	1.0155	1.0032	0.80	-0.41
	0.175	0.9501	0.9494	0.9543	-0.07	0.44	0.9500	0.9521	0.9412	0.21	-0.93	1.0176	1.0243	1.0126	0.66	-0.49
	0.200	0.9579	0.9587	0.9638	0.08	0.62	0.9585	0.9608	0.9500	0.24	-0.88	1.0270	1.0325	1.0214	0.53	-0.55
	0.225	0.9644	0.9672	0.9727	0.29	0.86	0.9662	0.9688	0.9583	0.27	-0.82	1.0357	1.0401	1.0297	0.42	-0.58
	0.250	0.9696	0.9750	0.9809	0.56	1.16	0.9732	0.9762	0.9660	0.31	-0.74	1.0438	1.0471	1.0376	0.32	-0.60
		Standard deviation σ		0.41	0.52					0.16	0.29				0.32	0.49

実測値 ρ_{obs} に対して、ファンデルワールス型液体状態方程式から求めた密度の計算値 ρ_{calc} の誤差%の標準偏差は、各 0.41, 0.16, 0.32 であった。また、重回帰式から得られたファンデルワールス型液体状態方程式から求めた密度の推算値 ρ_{mr-eq} の誤差%の標準偏差は、各 0.52, 0.29, 0.49% であり、計算値と同様に小さいことがわかった。この結果、3.3 節の DOS(19-D)および DOP(56-H)の固有定数(R_L および P_R)と重回帰式から求めた固有定数($R_{L \text{ mr-eq}}$ および $P_{R \text{ mr-eq}}$)の誤差%が大きいことが、高圧密度の実測値 ρ_{obs} と重回帰式による推算値 ρ_{mr-eq} との誤差%に対して、ほとんど影響しない

いことがわかった。なお、既知の潤滑油 21 種についても、実測値と重回帰式による推算値の誤差%の標準偏差は 1.0% 以下であり、同様に固有定数と重回帰式から推算した固有定数との誤差%の違いの影響は見られなかった。

この理由について考察すると、詳細は省くが、3.1 節の式(3)を変形した式(4)の右辺の 2 つの項は、 $R_{L\text{mr-eq}} T/(P+P_{R\text{mr-eq}})$ < $V_{t=0\text{ mr-eq}}$ の関係にあり、固有定数 $R_{L\text{mr-eq}}$ および $P_{R\text{mr-eq}}$ を含む $R_{L\text{mr-eq}} T/(P+P_{R\text{mr-eq}})$ 項の V への寄与率は、測定圧力温度範囲において DOS(1-A) が 15~24% に対して、DOS(19-D) は 16~24% および DOP(56-H) は 18~25% であり、 $R_{L\text{mr-eq}} T/(P+P_{R\text{mr-eq}})$ 項の $R_{L\text{mr-eq}} / P_{R\text{mr-eq}}$ 比が寄与率を決定づけていることがわかった。このため、固有定数 $R_{L\text{mr-eq}}$ および $P_{R\text{mr-eq}}$ の誤差%の違いは、重回帰式から求められた式(5)の密度の推算値 $\rho_{\text{mr-eq}}$ の誤差%に反映せず、 $R_{L\text{mr-eq}} / P_{R\text{mr-eq}}$ 比が反映しているためと思われる。これは、重回帰式から求めた 3 つの固有定数 ($V_{t=0\text{ mr-eq}}$, $R_{L\text{mr-eq}}$ および $P_{R\text{mr-eq}}$) が、説明変数である分子量等の量的データを介して従属関係にあるためと思われ、一般的なことかどうかについては今後の検討課題とする。

$$V = R_{L\text{mr-eq}} T/(P+P_{R\text{mr-eq}}) + V_{t=0\text{ mr-eq}} \quad (4)$$

$$\rho_{\text{mr-eq}} = 1/V \quad (5)$$

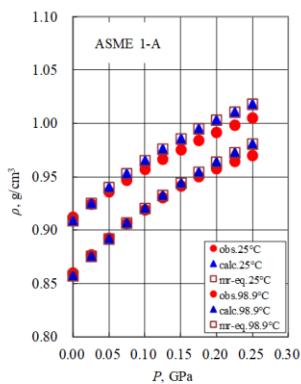


Fig.5 Comparison of $\rho_{\text{obs.}}$, $\rho_{\text{calc.}}$ and $\rho_{\text{mr-eq.}}$ of ASME 1-A

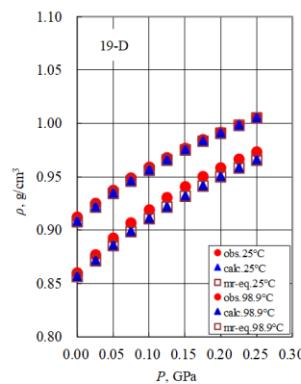


Fig.6 Comparison of $\rho_{\text{obs.}}$, $\rho_{\text{calc.}}$ and $\rho_{\text{mr-eq.}}$ of 19-D

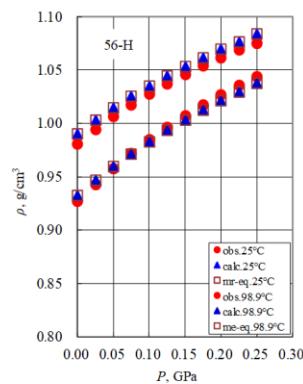


Fig.7 Comparison of $\rho_{\text{obs.}}$, $\rho_{\text{calc.}}$ and $\rho_{\text{mr-eq.}}$ of 56-H

以上のように、未知の潤滑油について、実験により高圧密度測定装置を用いて高圧密度を測定せずとも、物性や化学構造を分析するだけで、2.5 節の Table 3 に示す PRC(偏回帰係数)を用いて、重回帰式(2)からファンデルワールス型液体状態方程式の 3 つの固有定数 ($V_{t=0\text{ mr-eq}}$, $R_{L\text{mr-eq}}$ および $P_{R\text{mr-eq}}$) が求められ、さらに密度 $\rho_{\text{mr-eq}}$ の推算が可能となった。

4. 結言

潤滑油 21 種のサンプル油について、重回帰分析を行い以下の結果を得た。

- (1) ファンデルワールス型液体状態方程式の 3 つの固有定数 ($V_{t=0}$, R_L および P_R) を目的変数とし、潤滑油の物性や化学構造を説明変数とする重回帰分析により、各固有定数について PRC(偏回帰係数)を求め、重回帰式を作成した。
- (2) ファンデルワールス型液体状態方程式の固有定数 ($V_{t=0}$, R_L および P_R) に対して、重回帰式より求めた固有定数 ($V_{t=0\text{ mr-eq}}$, $R_{L\text{mr-eq}}$ および $P_{R\text{mr-eq}}$) の誤差%の標準偏差は各 1.2, 12.5, 9.3% であり、決定係数は 0.97, 0.80, 0.86 と高く、重回帰式の有効性は高いと言える。
- (3) 未知の潤滑油について、実験により高圧密度測定装置を用いて高圧密度を測定せずとも、物性や化学構造を分析するだけで、PRC(偏回帰係数)を用いて、重回帰式からファンデルワールス型液体状態方程式の 3 つの固有定数 ($V_{t=0\text{ mr-eq}}$, $R_{L\text{mr-eq}}$ および $P_{R\text{mr-eq}}$) の推算が可能となった。
- (4) さらに、未知の潤滑油について、重回帰式から求めたファンデルワールス型液体状態方程式を用いて、密度 $\rho_{\text{mr-eq}}$ の推算が可能となった。

文献

- 1) D.Dowson, G.R.Higginson : A Numerical Solution to Erasto-hydrodynamic Problem, 1,1(1959)6.
- 2) D.Dowson, G.R.Higginson : The Effect of material properties on the lubrication of elastic rollers, 2,3(1960)188.
- 3) D.Dowson, G.R.Higginson & A.V.Whitaker: Erasto-hydrodynamic Lubrication: A Survey of Isothermal Solutions, JAMES, 4,2(1962)121.
- 4) 金子正人, 潤滑油の高圧物性(第 4 報)-液体の状態方程式の提案と高圧密度の推算-, トライボロジスト, 65,1 (2020) 45.
- 5) 金子正人 : 潤滑油の高圧物性(第 3 報)-化学構造を説明変数とする重回帰分析による各種高圧物性の推算-トライボロジスト, 63,10(2018)706.
- 6) 金子正人 : 重回帰分析による潤滑油高圧物性推算に関する研究の最新動向-トライボロジスト, 66,2(2021)133.
- 7) ASME Research Publication: Pressure Viscosity Report Vol.1 & Vol.2, ASME(1953).