

エステルの熱安定性と耐摩耗性の向上検討

Thermal stability and wear characteristic of ester base lubricants

出光興産・営業研究所（正）*阿賀野 静

Shizuka Agano

Idemitsu Kosan, Lubricants research laboratory

1. はじめに

エステル基油は、耐熱性と低温流動性のバランスが良く、広範な温度領域で使用する潤滑油で選定されるが、高温かつ金属触媒が共存する環境下に長時間曝露すると、熱分解が起こることで急激に蒸発し、装置の故障原因となる。本検討では、低温流動性に優れるが、アルコールの β -炭素上に水素原子を持ち、熱分解を引き起こしやすいジエステルをモデル基油として用い、寿命延長を目的とし、エステル基油の急激な蒸発を抑制する最適な酸化防止剤を検討した。これに加えて、エステル基油においてしばしば問題となる加水分解安定性と潤滑性の両立検討を実施した。

2. 実験

2.1 供試油

エステル基油としてアルコールの β -炭素上に水素原子を持つジエステルを用いた。熱安定性評価用サンプルとして、酸化防止剤無配合の Diester-A、これにフェノール誘導体、アミン誘導体、窒素と硫黄原子を含む有機化合物である NS-A とフェノール誘導体、NS-A と異なる構造を持ち、窒素と硫黄原子を含む化合物である NS-B をそれぞれ添加した Diester-B, Diester-C, Diester-D, Diester-E を用いた (Table 1)。耐摩耗性評価と加水分解安定性評価サンプルとしてさらに Diester-E にホスフェート誘導体を 2 倍量入れた Diester-E'、ホスファイト誘導体を処方した Diester-F を用いた。なお全ての供試油は、この他に粘度指数向上剤、加水分解抑制剤、銅不活性化剤を含む。

Table 1 Formulation of test samples

Additives		Diester-A	Diester-B	Diester-C	Diester-D	Diester-E	Diester-E'	Diester-F
Anti-oxidant	Phenol type	None	Included	None	Included	None	None	None
	Amine type	None	None	Included	None	None	None	None
	NS-A	None	None	None	Included	None	None	None
	NS-B	None	None	None	None	Included	Included	Included
Anti-wear	Phosphate type	Included	Included	Included	Included	Included	Included*	None
	Phosphite type	None	None	None	None	None	None	Included

*The amount of phosphate is added twice as much as others.

2.2 熱安定性評価方法

熱安定性の評価には、潤滑油熱安定度試験方法 (JIS K 2540) に定める、回転盤を持つ恒温槽 (吉田科学器械社 TST-9R 型) を用い、試料容器は内径 53mm、深さ 56mm のガラス容器を用いた。試料容器に供試油を 2.0g (± 0.010 g)、鉄粉あるいは銅粉を 2.0g (± 0.010 g) 量り取り、150°C に加熱した恒温槽に静置し、24 時間の倍数の時間で取り出して重量測定を行い、最大 14 日まで実施した。試験前後の重量から、蒸発率 (wt%) を算出した。蒸発率は Fig. 1 に示す蒸発率の傾きが変化する時間 X (days) を分解寿命として評価した。

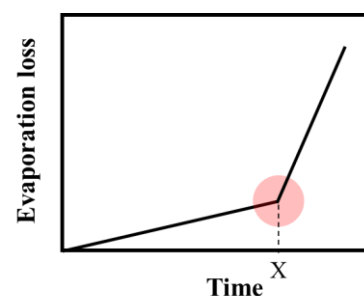


Fig. 1 Life time of ester

2.3 耐摩耗性評価

4 球式摩耗試験機を用い 1200 rpm, 392 N, 80°C, 60 分の条件で耐摩耗性を評価した (ASTM D 4172 準拠)。

2.4 加水分解安定性評価

JIS K 2514-3 で規定される回転ポンベ式酸化安定度試験機と試料容器を用い、Table 2 に記載の条件で供試油を試験した。試験後に試料容器中の油分と水分を分離し、油分の酸価と Cu 分を評価した。

Table 2. Hydrolytic stability test condition

Oil quantity (g)	20
Catalyst	Copper powder
Amount of catalyst (mg)	120
Water quantity (g)	1.0 (Inside and outside oil container)
Encapsulated gas	Air (atmospheric pressure)
Temperature (°C)	150
Rotational speed (rpm)	100
Test time (h)	24

3. 結果と考察

3.1 酸化防止剤による分解寿命延長検討

異なる酸化防止剤を処方した Diester-A～E の鉄触媒存在下における熱安定性評価結果を Fig. 2 に示す。Diester-A と B との比較により、フェノール誘導体は効果が低いことが明らかになった。Diester-A に対して、Diester-C で分解寿命が 2.5 倍、Diester-D で 4.5 倍、Diester-E では 7 倍以上となった。

ジエステルは、六員環構造の形成を経由したイオンの開裂によって、カルボン酸とオレフィンに分解することが知られている¹⁾。鉄触媒存在下においては、ルイス酸として鉄が働き、開裂後のイオンの安定化に寄与すると推測する。以上のことから、分解抑制には六員環構造形成の阻害が重要であると考えられる。フェノール誘導体のみ処方した場合、ラジカル捕捉効果しかなく、六員環構造形成は阻害出来なかったと考える。窒素原子を含むアミン誘導体、NS-A と NS-B は窒素上に孤立電子対を持ち、電子供与効果が高いため、六員環構造形成の阻害に効果があつたと推測する。窒素を含む酸化防止剤の化学組成を最適化することで分解寿命の延長が可能となることが明らかになった。

銅触媒存在下における熱安定性評価結果を Fig. 3 に示すが、NS-A とフェノール誘導体を処方した Diester-D は、鉄触媒と異なる傾向を示し、分解寿命が短くなった。

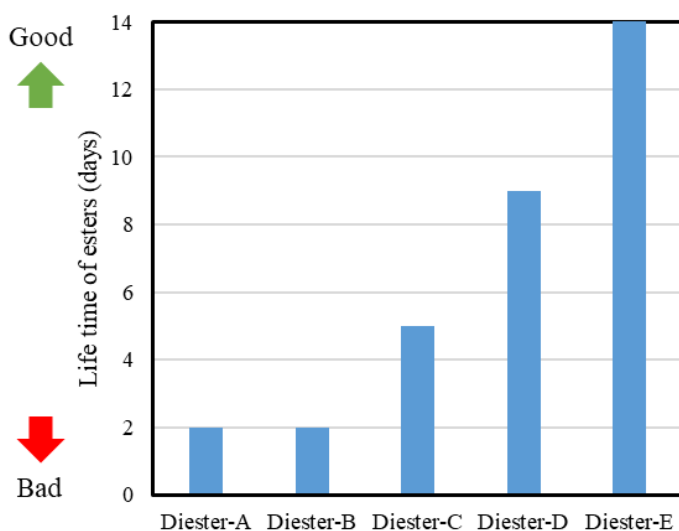


Fig. 2 Results of thermal stability test (iron)

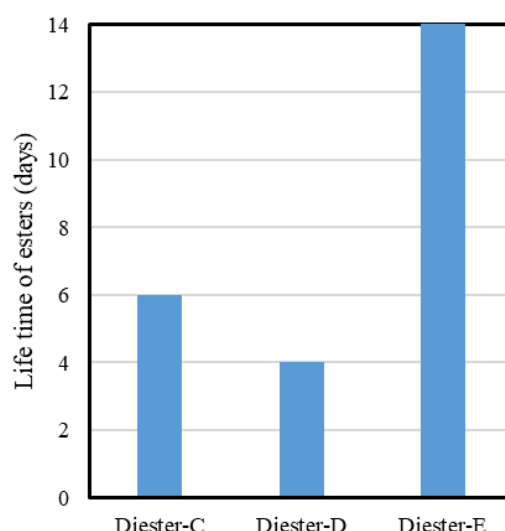


Fig. 3 Results of thermal stability test (copper)

3.2 耐摩耗性と加水分解安定性両立検討

4 球式摩耗試験と加水分解安定性試験の結果を Table 3 に示す。ホスフェート誘導体の増量により耐摩耗性は向上し、加水分解安定性への影響は小さかった。Diester-E と P 分が等量となるホスファイト誘導体を処方した Diester-F においても、耐摩耗性は向上したが、加水分解安定性は低くなった。耐摩耗性と加水分解安定性を両立するためには、加水分解安定性への影響が小さいホスフェート誘導体を増量するのが好ましいことが明らかになった。

Table 3. Results of hydrolytic stability test

	Diester-E	Diester-E'	Diester-F
Anti-wear	Phosphate type	Phosphate type	Phosphite type
Ratio of Phosphorus	1	2	1
Four-ball wear test 1200 rpm, 392N, 80°C, 60min, mm	0.73	0.45	0.46
Hydrolytic stability test Increase of acid number, mgKOH/g	2	2	38
Increase of Cu, ppm	3	3	97

4. まとめ

- 鉄触媒存在下におけるジエステル基油の熱分解を抑制する酸化防止剤を検討し、分解寿命がジエステル基油単体に対して、Amine-A が 2.5 倍、NS-A とフェノール誘導体の組み合わせが 4.5 倍、NS-B が 7 倍以上となることを確認した。
- 銅触媒存在下において、熱分解に対する酸化防止剤の効果が異なることを確認し、NS-A とフェノール誘導体の組み合わせでは、熱分解抑制効果が低いことを確認した。
- ジエステル基油において、耐摩耗性と加水分解安定性を両立するためには、加水分解安定性への影響度合いが小さいホスフェート誘導体の増量が効果的であることを確認した。

文献

- 1) 星野・渡嘉敷・藤田：潤滑グリースと合成潤滑油，幸書房(1983)210.