

粘度指数向上剤の基油への溶解性および基油中での構造評価

Relationship between the solubility and the structure of Viscosity Index Improver in base oils

京大・工（院）（学）*南保 壮平 京大・工（正）平山 朋子 京大・複合研（非）佐藤 信浩

京大・複合研（非）杉山 正明 出光興産（正）高嶋 賴由

Sohei Nambo*, Tomoko Hirayama*, Nobuhiro Sato*, Masaaki Sugiyama*, Yoriyuki Takashima**

*Kyoto University, **Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. 緒言

摺動面の摩擦損失を低減するには低粘度な潤滑油を用いることが有効であるが、低粘度な潤滑油を用いると高温時に摺動面が境界潤滑状態に遷移しやすい。これは潤滑油の粘度が温度上昇に伴って低下することに起因する。そのためエンジン油のように広い温度域で使用される潤滑油の場合、温度変化に伴う潤滑油の粘度変化が小さいことが望ましい。温度変化に伴う潤滑油の粘度変化の度合いは粘度指数を使って表すことができる。粘度指数は潤滑油の40°Cおよび100°Cの動粘度を用いて算出され、粘度指数が高いほど温度変化に伴う粘度変化が小さい。

粘度指数を高くするために、エンジン油には粘度指数向上剤(VII)と呼ばれる高分子が添加される。VIIが潤滑油の粘度指数を高めるメカニズムはFig.1のように考えられている。潤滑油の温度が低いときには、VIIは基油への溶解性が低く、収縮している。潤滑油の温度が高くなると、VIIの基油への溶解性が高くなり、VIIが広がる。VIIが広がるほど増粘効果は高くなるので、特に高温での粘度低下が抑制される。

基油中のVIIの構造が潤滑油の粘度特性に影響するが、潤滑油の開発の際にVIIの構造を一つ一つ解析することは困難である。そのため、溶解度パラメータならびにHansen溶解度パラメータを用いてVIIの基油への溶解性を評価することで、VIIの基油中の構造を推測する。しかし、実際に基油中のVIIの構造を解析した研究は少なく、VIIの基油への溶解性と基油中の構造との関係は不明瞭である。溶解性の評価によって基油中のVIIの構造を推測するという方法で最適なVIIを設計するには、VIIの基油中の構造と基油への溶解性との関係を明らかにすることが不可欠である。

そこで本研究では複数の基油にVIIを溶解して基油中のVIIの構造を解析し、またVIIの基油への溶解性をHansen溶解度パラメータで評価することで、VIIの基油中の構造と基油への溶解性の関係を調査した。

2. 実験試料および分析方法

VIIの油中の構造を解析した先行研究¹⁾では、VIIとして汎用的なポリアルキルメタクリレート(PMA)および汎用的なPMAよりも側鎖の炭化水素基が長い櫛形のPMA(Comb PMA)が用いられている。この研究によると、汎用的なPMAは昇温に伴いFig.1のように構造が変化したのに対し、Comb PMAは低温域では収縮して会合体を形成し、昇温に伴って広がりながら分離していた。またComb PMAは汎用的なPMAに比べて大きい粘度指数向上効果を示すことが確認されている。

そこで本研究ではComb PMAを対象として、基油中の構造と基油への溶解性の関係を調査することとした。ただし、Comb PMAの溶解性に違いが見られる溶媒を基油のモデルとして使用した。具体的にはトリ-n-デシルアミン、トリドデシルアミン、スクアラン、トルエン、テトラヒドロフランの5つを使用した。それぞれにComb PMAを質量パーセント濃度で2%となるように溶かし、各溶媒中のComb PMAをSAXS測定した。SAXS測定には京都大学複合原子力科学研究所のCu線源X線小角散乱装置(NANOPIX, RIGAKU)を使用し、温度は25°Cとした。Comb PMAの溶媒への溶解性の評価にはHansen溶解度パラメータ(HSP値)を用いた。HSP値は溶解度パラメータ(SP値)をLondon分散力項、双極子間力項、水素結合力項の3つに分割し、SP値では考慮できない極性を考慮できるようにしたものである²⁾。London分散力項、双極子間力項、水素結合力項に対応するパラメータは δ_d , δ_p , δ_h で表される。溶質のHSP値を $\delta_{d,1}$, $\delta_{p,1}$, $\delta_{h,1}$ 、溶媒のHSP値を $\delta_{d,2}$, $\delta_{p,2}$, $\delta_{h,2}$ としたとき、式(1)で表されるHSP距離 R_a により溶解性を評価できる²⁾。

$$R_a = \left\{ 4 \cdot (\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 + (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 + (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2 \right\}^{1/2} \quad (1)$$

HSP距離 R_a が小さいほど2物質の相溶性が高い。HSP値はHansenらが開発したHSPiPというソフトウェアを用いて求めた。Comb PMAのHSP値は、HSP値が既知の34種類の溶媒に対してComb PMAの溶解試験を行い、Hansen溶解球法により求めた。トリドデシルアミン、スクアラン、トルエン、テトラヒドロフランのHSP値はデータベースの値を用いた。トリ-n-デシルアミンのHSP値は構造式から算出した。

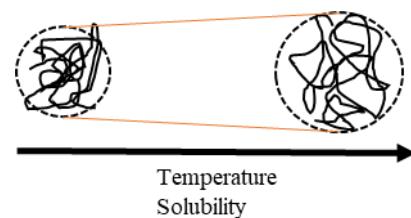


Fig.1 Viscosity Index Improver Model

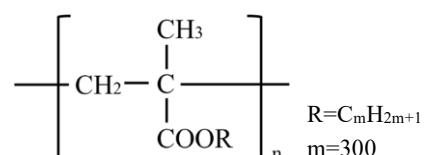


Fig.2 Comb PMA

3. 実験結果・考察

3.1 SAXSによる構造解析

SAXS 測定によって得られた散乱プロファイルを Fig.3 に示す。トリ-n-デシルアミン、トリドデシルアミン、スクアラン中の Comb PMA の散乱プロファイルが同傾向であり、トルエン、テトラヒドロフラン中ではそれとは異なっていた。Fig.3 を解析することで、トリ-n-デシルアミン、トリドデシルアミン、スクアラン中では Comb PMA は収縮しており、トルエン、テトラヒドロフラン中では Comb PMA は広がっていることがわかった。

3.2 HSP 値を用いた溶解性評価

Comb PMA と各溶媒の HSP 値および各溶媒と Comb PMA との HSP 距離を Table 1 に示す。

HSP 距離が短いほど溶解性が高いので、5 つの溶媒の中ではトルエンが最も Comb PMA の溶解性が高く、テトラヒドロフランが最も溶解性が低い。しかし、SAXS による構造解析ではトルエン中とテトラヒドロフラン中で Comb PMA は広がっており、溶解性の高い溶媒中で分子が広がり、溶解性の低い溶媒中で収縮するという一般的な関係が成立しなかった。この理由として、Comb PMA の主鎖と側鎖の溶媒への溶解性の違いが Comb PMA の溶媒中の構造に影響していると考えられる。Comb PMA の HSP 値は、34 種類の溶媒に対する溶解試験により求めた。この方法では Comb PMA の

主鎖と側鎖のどちらの溶解性が Comb PMA 自体の溶解性を決定づけているか判別できない。また、今回使用した Comb PMA は汎用的な PMA に比べて側鎖は長いが、主鎖は側鎖の 25 倍以上の長さがあるため、SAXS 測定による構造解析は主鎖の構造を主に反映した結果であると考えられる。

そこで、Comb PMA を主鎖と側鎖に分けてそれぞれの HSP 値を求めるにした。主鎖のモデルとしてポリメチルメタクリレートを、側鎖のモデルとしてポリエチレンを採用し、HSP 値はデータベースの値を用いた。Comb PMA の主鎖および側鎖と各溶媒との HSP 距離を Table 2 に示す。Comb PMA が収縮していたトリ-n-デシルアミン、トリドデシルアミン、スクアランは、主鎖よりも側鎖の溶解性が高いという結果になった。トルエンは主鎖も側鎖も溶解性が高く、テトラヒドロフランは主鎖の溶解性が低いが側鎖の溶解性がそれ以上に低いという結果になった。以上から VII のひとつである Comb PMA は、それを添加する基油への溶解性の違いによって構造が以下のようになると考えられる。①主鎖の溶解性が低く、側鎖の溶解性が高い基油中では Comb PMA 分子は主鎖が収縮し、側鎖が広がっている。②主鎖と側鎖の溶解性がともに高い基油中では主鎖も側鎖も広がっている。③主鎖の溶解性が低くてもそれ以上に側鎖の溶解性が低い基油中では、側鎖が収縮することで主鎖の収縮が妨げられる。

加えて、各純溶媒および Comb PMA を加えた溶液の粘度指数を調べたところ、Comb PMA の主鎖の溶解性が低く側鎖の溶解性が高い溶媒、つまり Comb PMA の主鎖が 25°Cにおいて収縮していた溶媒で顕著な粘度指数向上効果が見られた。このことから、Comb PMA では主鎖の伸縮が粘度指数向上効果の発現に重要なことが示唆された。

4. 結言

4.1 まとめ

- VII の 1 つである Comb PMA の溶媒中の構造と溶媒への溶解性の関係について調査した。
- Comb PMA は主鎖と側鎖の溶媒への溶解性の違いが溶媒中の構造に影響すると考えられる。
- Comb PMA の主鎖の溶解性が低く、側鎖の溶解性が高い溶媒で、Comb PMA は顕著な粘度指数向上効果を示した。

4.2 展望

今後の課題は、本研究とは異なる溶媒中での Comb PMA の構造を解析して溶解性との関係をさらに調査することと温度変化による Comb PMA の構造の変化を解析することである。

文献

- 1) 高橋・平山ら：量子ビーム小角散乱法による潤滑油中の粘度指数向上剤の構造解析、トライボロジー会議 2020 秋別府予稿集(2020).
- 2) C. M. Hansen, HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition, CRC Press (2007).

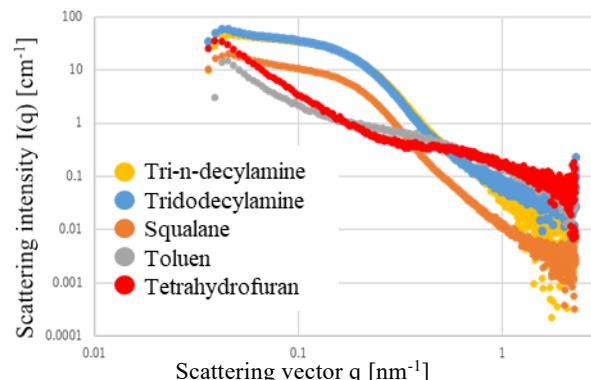


Fig.3 SAXS spectra of Comb PMA

Table 1 HSP distance to Comb PMA

Sample	δ_d	δ_p	δ_h	HSP distance to Comb PMA
Comb PMA	17.9	3.4	2.0	-
Tri-n-decyllamine	15.9	1.2	1.7	4.6
Tridodecyllamine	15.9	0.8	1.3	4.8
Squalane	15.9	0.1	0.1	5.5
Toluene	18.0	1.4	2.0	2.0
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	6.8

Table 2 HSP distance to Main chain and Side chain of Comb PMA

Sample	δ_d	δ_p	δ_h	HSP distance to Main chain	HSP distance to Side chain
Main chain of Comb PMA	18.3	2.8	3.6	-	-
Side chain of Comb PMA	17.6	0.4	0.3	-	-
Tri-n-decyllamine	15.9	1.2	1.7	5.4	3.8
Tridodecyllamine	15.9	0.8	1.3	5.7	3.6
Squalane	15.9	0.1	0.1	6.5	3.4
Toluene	18.0	1.4	2.0	2.2	2.1
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	6.1	9.5