

潤滑油中フラーレンのラジカルトラップ効果と既存の酸化防止剤との併用による影響

Radical trapping effect of fullerene in lubricating oil and effect of combined use with conventional antioxidants

福井大・院（学）*高崎 大暉 福井大・工（正）本田 知己

Daiki Takasaki*, Honda Tomomi *

*University of Fukui

1. 緒 言

潤滑油の劣化形態は酸化と汚損に大別され、これらは機械システムの機能低下を引き起こす。潤滑油の酸化は、アルキルラジカル（ $R\cdot$ ）やペルオキシラジカル（ $ROO\cdot$ ）をはじめとする種々のラジカル反応によって連鎖的に進行することが知られている¹⁾。このラジカルの連鎖反応によって進行する自動酸化反応を抑制するためには、これらのラジカルをトラップすることで連鎖反応を停止させる必要がある。そのため、潤滑油にはフェノール系や芳香族アミン系などの酸化防止剤がラジカルトラップ剤として添加されている。また、安価でありながら耐摩耗性および極圧性を有することに加え、優れた酸化防止効果を有する ZnDTP が、多機能添加剤として使用されている。しかしながら、近年の機械システムの高性能化に伴う潤滑環境の過酷化により、ZnDTP は酸化防止剤としての役目を早期に果たすことで不溶性物質へと変化し、フィルタの目詰まりやポンプ・制御バルブの動作不良などの様々な問題を引き起こしている²⁾。以上のことから、近年では過酷な使用環境で用いられる潤滑油として ZnDTP が添加されていない潤滑油が求められるようになってきた。そこで ZnDTP に代わる新たな多機能添加剤として、フラーレンが注目されている。フラーレンは摩擦摩耗低減添加剤として優れた性能を有することが報告されている³⁻⁵⁾ ことに加えてラジカルトラップ効果も示すことから、酸化防止剤としての潜在能力を有することが示唆されている^{6,7)}。そのため、フラーレンは ZnDTP に代わる新たな多機能添加剤として期待されている。

フラーレンの酸化防止効果を調べた研究では、フラーレンのラジカルトラップ効果の有無のみに言及したものが多く、ラジカルトラップ効果について詳細に研究された事例は少ない。これを受けて著者らはこれまで、フラーレンのラジカルトラップ効果について調査してきた。その結果、フラーレンは添加量に応じたラジカルトラップ効果を有し⁸⁾、ラジカルトラップに伴ってフラーレン添加油の紫外吸収スペクトルおよび色相に変化が生じることを明らかにした⁹⁾。一方で、これまでに調べてきた試料油はフラーレンのみが添加された試料油であり、既存の酸化防止剤と併用した際の酸化防止効果については明らかになっていない。そのため、フラーレン添加油を実機で使用することを想定した酸化防止能の評価が非常に重要である。本報では、フラーレンを多機能添加剤として実機に適用することを目的としてフラーレンと既存の酸化防止剤を併用した試料油を用い、併用した試料油の酸化防止能を評価した。加えて、紫外吸収スペクトルを用いて油中のフラーレンの消耗傾向を監視することを想定して、併用した酸化防止剤が紫外吸収スペクトルに与える影響について調査した。

2. 既存の酸化防止剤との併用効果の検証

2.1 試料油

試料油には、自動車エンジン用無添加鉱油（動粘度：33.1 mm²/s @20 °C、粘度指数：115）を基油とし、そこにフラーレン（Frontier Carbon Co.: nanom mix ST）を 0.1 wt% 添加した試料油、フェノール系酸化防止剤（ADEKA: アデカエコロイアル AIN-100）を 1.0 wt% 添加した試料油、フラーレンを 0.1 wt% とフェノール系酸化防止剤を 1.0 wt% 添加した試料油を使用した。試料油の詳細を Table 1 に示す。フラーレンを添加した試料油を Oil C₆₀、フェノール系酸化防止剤を添加した試料油を Oil Phenol、フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用した試料油を Oil C₆₀ + Phenol と呼称する。

Table 1 Definition of sample oils

Sample ID	Additives
Oil C ₆₀	C ₆₀ , 0.1 wt%
Oil Phenol	Phenol, 1.0 wt%
Oil C ₆₀ + Phenol	C ₆₀ , 0.1 wt% & Phenol, 1.0 wt%

2.2 試験装置

試料油の酸化防止能を評価するために、回転圧力容器酸化安定度試験（RPVOT: Rotating Pressure Vessel Oxidation Test）で酸化安定度を測定した。RPVOT 試験機の概略を Fig. 1、試験条件を Table 2 に示す。酸化安定度とは酸素に対する物質の酸化抵抗性を表すものであり、石油化学製品規格に採用されている試験である。酸化安定度試験は JIS K 2514-3:2013¹⁰⁾ に準拠した。試験方法の概略を説明する。試料油 50 g、蒸留水 5 g、銅コイルが入ったビーカーをマグネティックカップに固定した状態で試験機の圧力チャンバーに挿入する。また、圧力チャンバー内にもあらかじめ蒸

留水を 5 g 入れておく。圧力チャンバーに直接蒸留水を入れるのは、試験中に圧力チャンバーを加熱することで蒸留水を蒸発させ、密封した圧力チャンバー内部の圧力を上昇させるためである。さらに先端にマグネティックプレートをつけたモータを使用して、その磁力でマグネティックカップを回転させて試験を行う。圧力が試験中の最大値から 25.4 PSI (175.1 kPa) まで低下するのに要した時間を求め、その時間を酸化安定度とした。

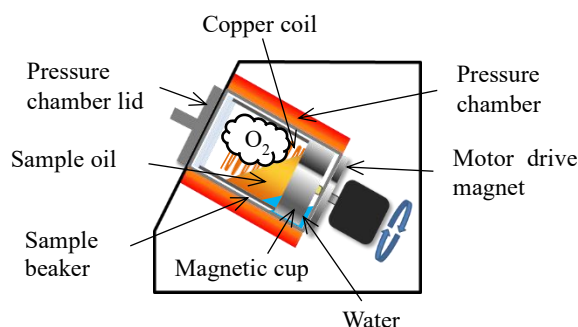


Fig. 1 Schematic of RPVOT apparatus

Table 2 Test condition of RPVOT

Change in pressure, PSI		25.4
Sample oil, g		50 ± 0.5
Amount of water, g	Sample beaker	5
	Pressure chamber	5
Pressure, PSI		90 ± 0.2
Temperature, °C		150
Rotational speed, rpm		100 ± 5

3. 酸化安定度試験結果

酸化安定度試験により得られた加熱時間に伴う圧力の変化を Fig. 2 に示す。最高圧力から 25.4 PSI 低下するまでに要した時間は Oil C₆₀ が 45 分, Oil Phenol が 165 分, Oil C₆₀ + Phenol が 262 分となった。フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用することでフラーレンのみ添加した場合よりも試験時間が約 200 分延び、フェノール系酸化防止剤のみ添加した場合よりも約 100 分延びた。

酸化防止剤は組み合わせる種類と量で相乗作用や拮抗作用を発現することが知られている。例えば、八兄は同じ酸化防止機構を有するフェノール系酸化防止剤である BHT (Butylated hydroxytoluene) とアミン系酸化防止剤である DODPA (Dioctyl diphenylamine) を併用することで、単体を添加した場合よりも酸化安定性が向上することを報告している¹¹⁾。これは Homosynergism を利用した応用例であり、フェノール系酸化防止剤がより反応性の高いアミン系酸化防止剤の再生剤として先に消耗されることで相乗効果を発揮している¹²⁾。一方で、山根らはフェノール系酸化防止剤である TBH (tert-Butylhydroquinone) とアミン系酸化防止剤である ECO (ステアラー-ECOTIVE) を質量比で 9:1 あるいは 3:2 で混合させると、両者間で拮抗作用が生じ単独を添加した場合よりも酸化安定性が低下することを報告している¹³⁾。したがって、フラーレンとフェノール系酸化防止剤の間に相乗作用がある場合は、Oil C₆₀ と Oil Phenol の試験時間を足した 210 分を超え、拮抗作用を発現した場合は 210 分程度あるいはそれ以下になることが予想される。本試験では、Oil C₆₀ + Phenol の試験時間は 262 分であり、約 50 分程度試験時間が増加し、酸化安定度が向上した。以上の結果から、両者の併用に拮抗作用はなく相乗作用があると推察した。

フラーレンとフェノール系酸化防止剤の併用による相乗効果について詳しく調べるために、油中でのそれぞれの消耗傾向を掴む必要がある。著者らはこれまで、フラーレンの消耗に伴って 330 nm 付近の吸光度が減少することを明らかにしてきた⁹⁾。そこで、フラーレンとフェノール系酸化防止剤が併用された試料油についても紫外吸収スペクトルの変化から両者の消耗傾向を監視できるのか検討するために、フェノール系酸化防止剤が紫外吸収スペクトルに及ぼす影響を調べた。

4. 既存の酸化防止剤が紫外吸収スペクトルに及ぼす影響

4.1 試料油の作製

フェノール系酸化防止剤が紫外吸収スペクトルに及ぼす影響を調べるために、RPVOT を用いて Oil C₆₀ と Oil C₆₀ + Phenol の模擬酸化油を作製した。本試験では劣化形態を酸化に限定するために水や銅コイルは使用しなかった。チャンバー内は酸素で満たされており、最高圧力から圧力低下量を選択的に変更することにより、段階的に酸化した試料油を作製した。作製した試料油の圧力低下量は 1, 3, 5, 7 PSI である。

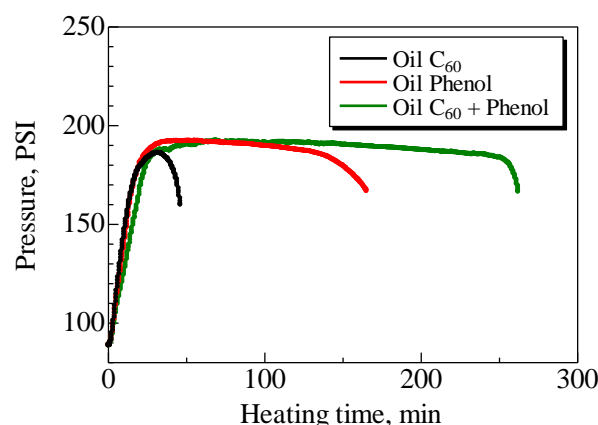


Fig. 2 Variation of pressure with heating time

4.2 UV-Vis 分析

試料油の波長ごとの吸光度を調べるために紫外可視近赤外分光光度計 (UV-Vis: Ultraviolet Visible Spectrophotometer) (株式会社日立ハイテクサイエンス: U-4100) を用いた。フラレーン添加油は新油の状態では濃色であり、そのまま測定すると吸光度が過大となり測定ができない。そこで、ヘキサンを用いて試料油を 50 倍に希釈したのちに測定した。また本試験では、フラレーン特有の吸収が現れる紫外領域に注目した。

添加剤や潤滑油特有の吸収ピークが検出される 220–600 nm の範囲を拡大した吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。フラレーンは 330 nm 付近に、フェノール系酸化防止剤は 280 nm 付近に特有の吸収ピークを持つことから、Oil C₆₀ + Phenol の新油はそれぞれを足し合わせたような吸収を示した。また、Oil C₆₀ ではラジカルトラップに伴い 330 nm 付近の吸光度が減少するのに対し、Oil C₆₀ + Phenol では 0–1 PSI で 280–300 nm 付近で吸収が増加し、1–7 PSI で減少していくことが観察された。これは、フェノール系酸化防止剤のラジカルトラップ反応によって生成されるフェノキシラジカルが影響していると考えられる。実際に、フェノール系酸化防止剤がペルオキシラジカルに水素原子を与えることにより生成されるフェノキシラジカルは 280–300 nm で吸収を持つことが報告されている¹⁴⁾。以上の結果より、フェノキシラジカルの生成により、330 nm の吸収に影響を及ぼしたと推察される。したがって、フラレーンとフェノール系酸化防止剤が併用された潤滑油でそれぞれの消耗傾向を監視するにはピーク波形を分離するなどの工夫が必要となることが示唆された。

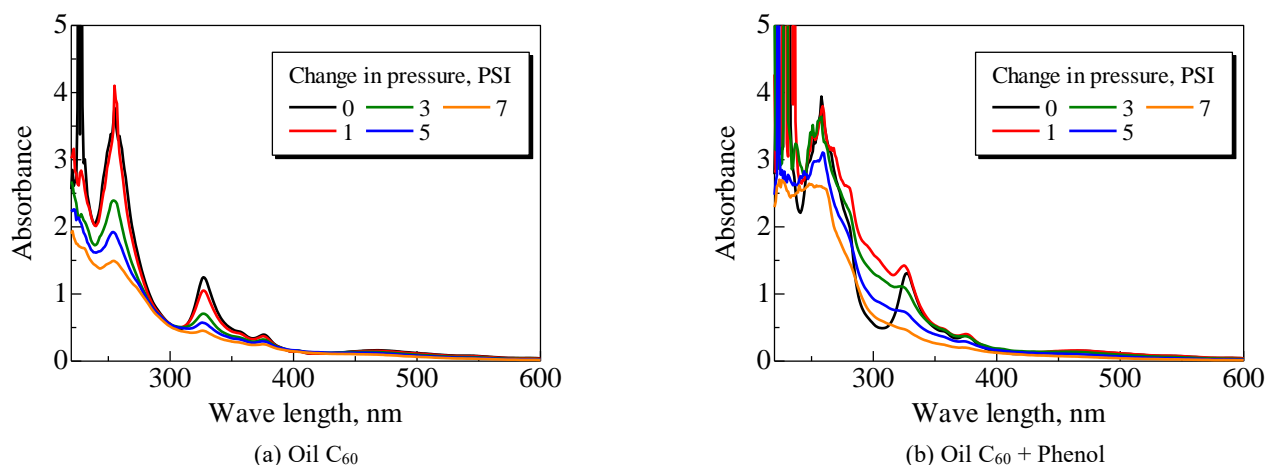


Fig. 3 Absorption spectra from 220 to 600 nm

4.3 スペクトル分離

Figure 3 に示すように、Oil C₆₀ + Phenol では紫外吸収スペクトルの変化を用いてフラレーンやフェノール系酸化防止剤の消耗傾向を観察できなかった。そこで、圧力低下量に伴うフラレーンとフェノール系酸化防止剤の消耗傾向を調べるために、Origin 2020 を用いて Fig. 3 に示した Oil C₆₀ + Phenol の紫外吸収スペクトルのピーク分離を行った。フェノール系酸化防止剤は 280 nm 付近、フラレーンは 330 nm 付近にピークを持つことからそれぞれをピーク分離し、それらの高さを算出した。ピーク分離後の 0 PSI の高さを基準とし、模擬酸化油における添加剤のピーク分離後の高さの比率を Fig. 4 に示す。

フラレーンは 0–1 PSI で残存量が約 55 % まで、フェノール系酸化防止剤は約 40 % まで大きく減少した。これより、0–1 PSI で 280–300 nm 付近の吸光度が増加したのは、フェノール系酸化防止剤の反応によることが推察された。フラレーンとフェノール系酸化防止剤を併用した場合、両者は油中でほぼ同時に消耗することがわかった。また、それぞれの消耗傾向に注目すると、フラレーンは 1 PSI 以降は直線的に消耗し、フェノール系酸化防止剤は緩やかに消耗する傾向が観察された。

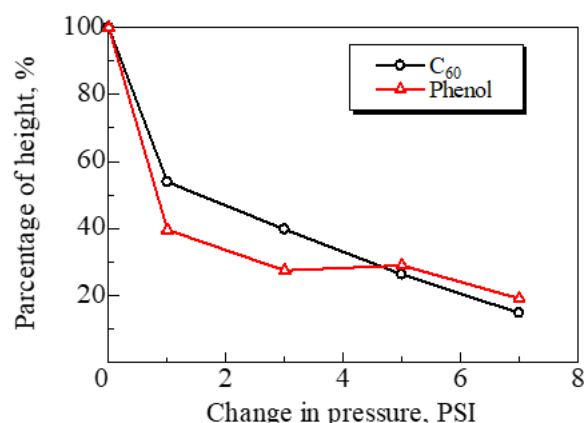


Fig. 4 Relation between change in pressure and percentage of height

5. 今後の展望

本試験により、フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用することでそれぞれを単体添加した場合よりも高い酸化安定性を示すことが明らかになった。また、フラーレンとフェノール系酸化防止剤を添加した試料油を酸化させることにより発生した沈殿物の量はフラーレンを単体で添加した試料油で発生した沈殿物の量よりも少なくなっていた。以上の結果より、実機においてもフラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用した潤滑油の使用が期待できる。また、油中での両者の消耗傾向を調べると、両者はほぼ同時に消耗していることが明らかになった。一方で、どちらが再生剤として作用し相乗効果を発揮させたかは未だ不明である。今後は、油中での反応を詳しく調べ、何が酸化安定性を向上させたのかを明らかにする必要がある。加えて、フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用した潤滑油が実機で使用されることを想定し、併用した潤滑油の劣化診断法の開発も今後の課題として挙げられる。

6. 結 言

自動車エンジン用無添加鉱油を基油とし、そこにフラーレン、フェノール系酸化防止剤またはその両方を添加した試料油に対して、RPVOTにより酸化安定度を測定した。また、RPVOTを用いてフラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用した試料油を模擬的に酸化させ、それらを分析した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用することで酸化安定性が向上し、両者の併用による相乗効果が期待できることが示された。
- (2) フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用すると、フェノールの反応により生成されたフェノキシラジカルが紫外吸収スペクトルに影響を及ぼし、330 nmの波長の吸収に基づくフラーレンの消耗傾向の監視が困難となることがわかった。
- (3) フラーレンとフェノール系酸化防止剤を併用した試料油の紫外吸収スペクトルをピーク分離し、消耗傾向を定量した結果、フラーレンとフェノール系酸化防止剤はほぼ同時に消耗することが示された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、昭和電工株式会社融合製品研究所よりフラーレン添加油を提供していただいた。ここに記し、感謝の意を表する。

文献

- 1) 片山：潤滑油の酸化，油化学，5，5 (1956) 261-270.
- 2) 藤井・藤原・永仮・長富：微量の金属系清浄剤による ZnDTP 分解抑制とメカニズム解明，トライボロジスト，61，9 (2016) 615-626.
- 3) B. M. Ginzburg, L. A. Shibaev, O. F. Kireenko, A. A. Shepelevskii, M. V. Baidakova & A. A. Shitnikova: Antiwear Effect of Fullerene C₆₀ Additives to Lubricating Oils, Russian Journal of Applied Chemistry, 75, 8 (2002) 1330-1335.
- 4) J. Lee., S. Cho & Y. Hwang: Enhancement of Lubrication Properties of Nano-oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticle Additives, Tribology Letters, 28 (2007) 203-208.
- 5) F. A. Yunusov, A. D. Breki, E. S. Vasilyeva & O. V. Tolochko: The influence of nano additives on tribological properties of lubricant oil, Materials Today, 30 (2020) 632-634.
- 6) 栗谷・門田・高・高橋・河合・近藤：フラーレンのラジカルトラップ効果，トライボロジー会議 2018 春 東京 予稿集，(2018) 120-121.
- 7) 八木・本田：フラーレンのラジカルトラップ効果による潤滑油自動酸化反応の抑制，トライボロジスト，66，9 (2021) 726-733.
- 8) 高崎・本田・八木：潤滑油中フラーレン含有量がラジカルトラップ特性に及ぼす影響，トライボロジー会議 2021 秋 松江 予稿集，(2021) 529-533.
- 9) 高崎・本田：潤滑油中フラーレンのラジカルトラップ効果と劣化診断法の開発，トライボロジー会議 2022 春 東京 予稿集，(2022) 60-63.
- 10) 日本工業規格：JIS K 2514-3 (2013).
- 11) 八児：酸化防止剤の適材適所，油化学，33，7 (1984) 420-425.
- 12) L. R. Rudnick: Lubricant Additives Chemistry and Applications Second Edition, CRC Press (2009) 29-30.
- 13) 山根・川崎・森・山本・田辺・柴田：バイオディーゼル燃料に対する多種酸化防止剤の混合添加による相乗効果，自動車技術会論文集，41，2 (2010) 449-454.
- 14) 相坂・鈴木：フェノール水溶液の光分解，環境技術，7，4 (1978) 314-319.