

重回帰分析によるファンデルワールス型粘性方程式の固有定数  
および潤滑油の高圧粘度の推算

Estimation of van der Waals type viscosity equation's constants and high-pressure viscosity 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

潤滑油の高圧粘度は、塑性加工や軸受・歯車の Elasto-Hydrodynamic Lubrication(EHL)領域<sup>1-3)</sup>における潤滑状態を知る上で重要である。著者は、既報<sup>4)</sup>にてファンデルワールス型粘性方程式を導出し、高圧粘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粘度  $\eta_{t=0}$  [mPa・s]、粘性定数  $S$  ( $\equiv 1/B$ , Sticky の  $S$ ) [GPa/K<sup>2</sup>] と圧力定数  $P_V$  ( $\equiv C/B$ , viscosity の  $v$ ) [GPa] について、各種潤滑油のデータを蓄積した。なお、既報での粘性定数と圧力定数の記号と新たな記号の意味を括弧内に示した。

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<sup>5-7)</sup>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、実験により高圧粘度測定装置を用いて高圧粘度を測定せずとも、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粘性方程式の3つの固有定数 ( $\eta_{t=0}$   $mr$ -eq,  $S$   $mr$ -eq および  $P_V$   $mr$ -eq) および高圧粘度  $\eta_{mr$ -eq [mPa・s] 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粘性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粘性方程式を式(1)に示す。

$$P=ST^2/[\ln(\ln(\eta_{t=0}))-\ln(\ln(\eta_{pt}))]-P_V \quad (1)$$

式(1)は、3つの潤滑油の固有定数である絶対零度粘度  $\eta_{t=0}$  [mPa・s]、粘性定数  $S$  [GPa/K<sup>2</sup>] と圧力定数  $P_V$  [GPa] から成り立っており、各圧力  $P$  [GPa]、温度  $T$  [K] における粘度  $\eta_{pt}$  [mPa・s] 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粘性方程式が既知の潤滑油 21 種類について、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 種類の理論式から求めた固有定数( $\eta_{t=0}$ ,  $S$  および  $P_V$ ) と重回帰式から求めた固有定数( $\eta_{t=0}$   $mr$ -eq,  $S$   $mr$ -eq および  $P_V$   $mr$ -eq) の比較および高圧粘度の実測値  $\eta_{obs}$  と推算値  $\eta_{mr$ -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粘性方程式が既知の潤滑油として、文献4に記した市販の各種潤滑油 16 種類、ASME 報告<sup>8)</sup>にある Code No. 8-C, 9-C, 10-C, 11-C および 12-C の5種類の合計 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 21 種類のファンデルワールス型粘性方程式から求められた、各サンプル油の目的変数である固有定数 [ $\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ ,  $\eta_{t=0}$ ,  $S$  および  $P_V$ ] を Table 1 に示す。なお、式(1)をもとに線形の重回帰分析を行うため、粘度の目的変数は、指数の2乗

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

Test Sample	Oil Type	C-C Bond Form or Base Oil	$\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ mPa・s	$\eta_{t=0}$ mPa・s	$S(\equiv 1/B)$ GPa/K <sup>2</sup>	$P_V(\equiv C/B)$ GPa
Lubricant 1	Engine Oil	MO-P	2.661	1.641E+06	4.824E-06	0.3338
Lubricant 2	ATF	MO-P	2.636	1.152E+06	4.719E-06	0.3092
Lubricant 3	Base Oil only	MO-P	2.842	2.821E+07	6.234E-06	0.3398
Lubricant 4	Gear Oil	MO-P	2.995	4.743E+08	6.180E-06	0.3836
Lubricant 5	Refrigeration Oil	MO-N	3.326	1.220E+12	6.720E-06	0.3356
Lubricant 6	Traction Fluid	SY-N	3.102	4.605E+09	5.249E-06	0.3065
Lubricant 7	Base Oil only	PAO	2.834	2.452E+07	6.757E-06	0.3601
Lubricant 8	Hydraulic Fluid	PAO	2.759	7.172E+06	5.583E-06	0.3726
Lubricant 9	Refrigeration Oil	PAG	2.654	1.474E+06	5.066E-06	0.3738
Lubricant 10	Refrigeration Oil	PAG	2.640	1.220E+06	4.794E-06	0.3927
Lubricant 11	Refrigeration Oil	PVE	3.064	1.981E+09	6.998E-06	0.3754
Lubricant 12	Refrigeration Oil	PVE	3.057	1.731E+09	6.868E-06	0.4174
Lubricant 13	Base Oil only	DTDA	2.886	6.103E+07	6.410E-06	0.3660
Lubricant 14	Refrigeration Oil	POE	3.017	7.442E+08	5.924E-06	0.3775
Lubricant 15	Base Oil only	AB(Soft)	3.058	1.761E+09	7.294E-06	0.3607
Lubricant 16	Base Oil only	AB(Hard)	3.286	4.107E+11	6.057E-06	0.3030
8-C	Single compound	ACHC	3.272	2.817E+11	7.508E-06	0.3628
9-C	Single compound	CSHC	3.021	8.127E+08	8.065E-06	0.3300
10-C	Single compound	ACHC	3.059	1.807E+09	7.855E-06	0.3680
11-C	Single compound	CSHC(n-C16)	3.478	1.153E+14	9.183E-06	0.2378
12-C	Single compound	ACHC	3.094	3.826E+09	6.684E-06	0.3708

MO-P/Paraffinic mineral oil, MO-N/Naphthenic mineral oil, SY-N/Synthetic naphthenic oil, PAO/Poly- $\alpha$ -olefine, PAG/Polyalkyleneglycol, PVE/Polyvinylether, DTDA/Ditridecyl Adipate, POE/Polyolester, AB/Alkyl Benzene, ACHC/Alicyclic hydrocarbon, CSHC/chain saturated hydrocarbon, n-C16/n-Hexadecane

関数的に変化する  $\eta_{i=0}$  ではなく、 $\ln(\ln(\eta_{i=0}))$  の値を用いた。

## 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、 $^{13}\text{C}$ -NMR での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、エーテル酸素の各原子数および 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/cm<sup>3</sup> と 0.95g/cm<sup>3</sup> における温度および外挿により求めた粘度 10<sup>7</sup>mPa・s における温度に対応する各サンプル油の 21 種類の量的データを Table 2 に示す。

Table 2 Quantitative data of lubricants for multiple regression analysis [一部出典：文献5]

Test Sample	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	$\eta_{0.40}, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta_{0.100}, \text{mPa}\cdot\text{s}$	Viscosity Index	$T_{\rho=0.75}, ^\circ\text{C}$	$T_{\rho=0.95}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$
Lubricant 1	380	4.46	20.12	1.92	0.54	0.00	0.00	0.8301	0.7916	1.4643	29.52	6.546	215	165	-148	-89.6
Lubricant 2	317	3.90	14.99	2.57	0.45	0.25	0.16	0.8345	0.7952	1.4631	20.63	5.440	261	169	-137	-100.9
Lubricant 3	382	5.22	20.11	1.70	0.00	0.00	0.00	0.8198	0.7819	1.4619	16.61	3.414	126	150	-166	-76.4
Lubricant 4	473	6.70	24.10	2.48	0.23	0.00	0.00	0.8538	0.8169	1.4761	58.97	7.531	110	209	-116	-59.5
Lubricant 5	343	5.80	13.88	1.46	0.42	3.14	0.00	0.9073	0.8690	1.5041	49.09	5.192	17	286	-27	-47.4
Lubricant 6	246	3.36	8.21	4.99	1.11	0.21	0.00	0.9443	0.9042	1.5062	32.23	5.162	107	331	31	-65.2
Lubricant 7	438	4.75	24.78	1.52	0.00	0.00	0.00	0.8027	0.7646	1.4552	13.95	3.025	126	123	-192	-78.6
Lubricant 8	509	4.80	28.78	1.53	0.07	0.07	0.28	0.8308	0.7930	1.4616	37.34	6.420	124	168	-149	-73.0
Lubricant 9	1097	17.43	17.96	19.65	0.06	1.12	19.65	0.9732	0.9270	1.4477	41.13	8.551	209	330	70	-86.4
Lubricant 10	1556	25.12	26.00	27.56	0.08	1.24	27.56	0.9750	0.9290	1.4485	62.55	12.40	215	334	73	-86.8
Lubricant 11	574	9.63	14.91	7.42	0.00	0.45	7.42	0.9053	0.8609	1.4416	27.96	4.265	75	250	-38	-74.3
Lubricant 12	705	10.82	19.63	8.91	0.00	0.78	8.91	0.9259	0.8821	1.4450	64.50	7.462	90	282	7	-54.2
Lubricant 13	510	4.00	24.00	2.00	0.00	0.00	2.00	0.9470	0.8548	1.4572	23.26	4.451	135	252	-38	-74.3
Lubricant 14	754	15.17	18.04	4.83	3.74	0.00	3.78	0.8962	0.9049	1.4553	79.93	8.772	93	321	36	-53.0
Lubricant 15	342	4.17	12.95	0.61	0.20	7.32	0.00	0.8568	0.8170	1.4891	21.03	3.840	48	201	-101	-65.0
Lubricant 16	329	3.87	7.24	5.43	2.45	5.80	0.00	0.8528	0.8138	1.4868	44.82	4.547	-11	198	-110	-45.4
8-C	348	1.00	21.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.8534	0.8144	1.4766	25.85	3.978	70	207	-117	-61.6
9-C	352	3.00	21.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.7890	0.7496	1.4485	6.616	1.833	116	100	-209	-89.2
10-C	348	1.00	21.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.8455	0.8060	1.4725	12.57	2.841	117	191	-128	-79.7
11-C	226	2.00	14.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.7597	0.7204	1.4340	2.234	0.897	101	56	-242	-112.3
12-C	432	2.00	25.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.8571	0.8202	1.4792	35.35	5.093	95	212	-107	-60.9

## 2.5 重回帰分析結果

各サンプル油の 3 つの説明変数[ $\ln(\ln(\eta_{i=0}))$ 、 $S$  および  $P_V$ ]について、下記に示す重回帰式(2)により分析を行い、説明変数( $X_1 \sim X_{16}$ )について PRC(偏回帰係数: $a_1 \sim a_{16}$ )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  $\ln(\ln(\eta_{i=0}))$ ,  $S$  and  $P_V$  value

	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	$\eta_{0.40}, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta_{0.100}, \text{mPa}\cdot\text{s}$	Viscosity Index	$T_{\rho=0.75}, ^\circ\text{C}$	$T_{\rho=0.95}, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$
Y	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$	$X_9$	$X_{10}$	$X_{11}$	$X_{12}$	$X_{13}$	$X_{14}$	$X_{15}$	$X_{16}$
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$	$a_{10}$	$a_{11}$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{14}$	$a_{15}$	$a_{16}$
$\ln(\ln(\eta_{i=0}))_{mr-eq}$	4.293E-03	-1.021E-01	-7.947E-02	-6.022E-02	-1.311E-01	-8.977E-02	-1.219E-02	2.973E+00	-1.117E+01	5.781E+00	1.601E-02	-7.771E-02	-3.375E-03	5.260E-03	-1.237E-03	-9.667E-03
$S_{mr-eq}$	-2.285E-09	4.954E-07	1.891E-07	8.179E-07	-1.037E-06	-3.311E-07	-1.201E-06	8.753E-04	-1.060E-03	9.044E-05	2.481E-08	-2.469E-07	-2.657E-08	-2.301E-08	1.299E-07	-9.226E-08
$P_{Vmr-eq}$	-3.272E-04	1.311E-02	1.220E-02	1.686E-02	-1.477E-02	1.694E-02	-1.738E-02	2.043E+01	-2.056E+01	-6.470E-01	1.373E-03	-1.366E-02	2.683E-04	1.492E-03	-1.070E-03	2.499E-04

## 2.6 考察 1：各サンプル油の理論式から求めた固有定数と重回帰式から求めた固有定数の比較

各サンプル油の理論式から求めた固有定数[ $\ln(\ln(\eta_{i=0}))$ 、 $\eta_{i=0}$ 、 $S$  および  $P_V$ ]と重回帰式より求めた固有定数[ $\ln(\ln(\eta_{i=0}))_{mr-eq}$ 、 $\eta_{i=0} \text{ } mr-eq$ 、 $S_{mr-eq}$  および  $P_{Vmr-eq}$ ]との関係を Figures 1~4 に示す。また、各固有定数の誤差%、誤差%の最大値、最小値、最大値と最小値の差、標準偏差および決定係数を Table 4 に示す。これらの決定係数は 0.986、0.998、0.930、0.984 であり、重回帰式の有効性は高いと言えるが、誤差%の標準偏差は各 1.2、92.9、5.4、1.4 であった。ここで、絶対零度粘度  $\eta_{i=0}$  の標準偏差は 92.9 と大きな値を示しており、誤差%は -76.1~235.3% の範囲にあり、最大値と最小値の幅は 311.5% もあることがわかった。これは、対数対数粘度  $\ln(\ln(\eta_{i=0}))$  に対して、指数の 2 乗の値として絶対零度粘度  $\eta_{i=0}$  を算出するために、誤差が増幅されるものと思われる。

Table 4  $\ln(\ln(\eta_{i=0}))$   $mr-eq$ ,  $\eta_{i=0} \text{ } mr-eq$ ,  $S_{mr-eq}$  and  $P_{Vmr-eq}$  value and error%

Test Sample	$\ln(\ln(\eta_{i=0}))_{mr-eq}, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta_{i=0} \text{ } mr-eq, \text{mPa}\cdot\text{s}$	$S_{mr-eq}, \text{GPa/K}^2$	$P_{Vmr-eq}, \text{GPa}$	$\ln(\ln(\eta_{i=0}))$ error%	$\eta_{i=0}$ error%	$S$ error%	$P_V$ error%
Lubricant 1	2.636	1.158E+06	4.767E-06	0.3288	-0.9	-29.4	-1.2	-1.5
Lubricant 2	2.650	1.406E+06	5.106E-06	0.3153	0.5	22.0	8.2	2.0
Lubricant 3	2.869	4.469E+07	6.196E-06	0.3347	0.9	58.4	-0.6	-1.5
Lubricant 4	3.003	5.573E+08	5.830E-06	0.3843	0.3	17.5	-5.7	0.2
Lubricant 5	3.359	3.093E+12	7.290E-06	0.3427	1.0	153.6	8.5	2.1
Lubricant 6	3.097	4.065E+09	8.959E-06	0.3056	-0.2	-11.7	-1.9	-0.3
Lubricant 7	2.799	1.364E+07	6.786E-06	0.3631	-1.2	-44.4	0.4	0.8
Lubricant 8	2.812	1.704E+07	5.929E-06	0.3793	1.9	137.7	6.2	1.8
Lubricant 9	2.652	1.433E+06	4.611E-06	0.3723	-0.1	-2.8	-9.0	-0.4
Lubricant 10	2.643	1.280E+06	5.042E-06	0.3939	0.1	4.9	5.2	0.3
Lubricant 11	3.069	2.229E+09	7.380E-06	0.3794	0.2	12.5	5.5	1.1
Lubricant 12	3.047	1.382E+09	6.785E-06	0.4136	-0.3	-20.2	-1.2	-0.9
Lubricant 13	2.931	1.379E+08	6.851E-06	0.3733	1.5	125.9	6.9	2.0
Lubricant 14	2.989	4.224E+08	5.649E-06	0.3729	-0.9	-43.2	-4.6	-1.2
Lubricant 15	3.009	6.306E+08	6.723E-06	0.3523	-1.6	-64.2	-7.8	-2.3
Lubricant 16	3.330	1.377E+12	6.471E-06	0.3096	1.3	235.3	6.8	2.2
8-C	3.216	6.720E+10	6.964E-06	0.3578	-1.7	-76.1	-7.2	-1.4
9-C	3.041	1.229E+09	8.048E-06	0.3329	0.7	51.2	-0.2	0.9
10-C	3.084	3.099E+09	7.890E-06	0.3650	0.8	71.5	0.4	-0.8
11-C	3.460	6.503E+13	8.995E-06	0.2350	-0.5	-43.6	-2.0	-1.2
12-C	3.046	1.355E+09	6.584E-06	0.3653	-1.6	-64.6	-1.5	-1.5
max $\sigma$					1.9	235.3	8.5	2.2
min $\sigma$					-1.7	-76.1	-9.0	-2.3
$\Delta(\text{max } \sigma - \text{min } \sigma)$					3.6	311.5	17.5	4.5
Standard deviation $\sigma$					1.2	92.9	5.4	1.4
Determination coefficient $R^2$					0.986	0.998	0.930	0.984

$$X\text{error}\% = 100 * [(X_{mr-eq} - X) / X] \quad [X: \ln(\ln(\eta_{i=0})), \eta_{i=0}, S \text{ and } P_V]$$

## 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 の高圧粘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.5 に示す. また, Lubricant 2~16, 8-C~12-C の比較結果を文末に Appendix Fig. A1 として示す. なお, 重回帰式より求めた固有定数からの高圧粘度の算出は下記の式(3)による.

$$\eta_{pt} = \exp\{\exp[\ln(\ln(\eta_{t=0 \text{ mr-eq}})) - S_{\text{mr-eq}} * T^2 / (P + P_{V \text{ mr-eq}})]\} \quad (3)$$

Table 5 に示すように, Lubricant 1 においては, 高圧粘度の実測値と推算値の誤差%の平均値は-9.25%であったものの, Fig.5 に示すように, 高圧粘度の実測値と推算値は良い一致を示し, 重回帰式を用いることで, 高圧粘度の推算が可能であることがわかった.

一方, Lubricant 1 と残りの 20 サンプル油を含めた高圧粘度の実測値と重回帰式による推算値の誤差%は-89.2~55.6%の範囲にあり, 最大値と最小値の幅は 144.8%と大きいことがわかった. なお, Appendix Fig. A1 に示したように, 推算値の誤差%が-89.2%であった Lubricant 6 の推算値は, 実測値に対して著しくずれていることがわかった.

これは, 2.6 節に示したのと同様に, 重回帰式の有効性は高いものの, 式(3)により, 指数の 2 乗の値として高圧粘度の推算値が求められるため, 誤差が増幅され, 異常値となったものと思われる. なお, 2.6 節の絶対零度粘度の誤差%の最大値と最小値の幅と比較して, 各温度の誤差%は約 1/2 になっている.

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

Sample	Lubricant 1											
T, °C	40			60			80			100		
P, GPa	$\eta_{obs}$ , mPa·s	$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s	error%	$\eta_{obs}$ , mPa·s	$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s	error%	$\eta_{obs}$ , mPa·s	$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s	error%	$\eta_{obs}$ , mPa·s	$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s	error%
0.000	29.52	29.03	-1.65	16.12	16.33	1.27	9.852	9.86	0.11	6.549	6.386	-2.48
0.025	45.37	41.45	-8.63	23.21	22.86	-1.54	13.63	13.47	-1.14	9.020	8.486	-5.92
0.050	68.27	58.21	-14.74	33.95	31.62	-6.86	19.17	18.28	-4.64	12.32	11.25	-8.72
0.075	98.49	80.38	-18.39	48.59	43.20	-11.09	26.70	24.59	-7.88	16.63	14.85	-10.72
0.100	136.36	109.19	-19.92	67.39	58.26	-13.55	36.44	32.77	-10.08	22.11	19.48	-11.93
0.125	182.19	146.00	-19.86	90.64	77.54	-14.45	48.65	43.23	-11.13	28.95	25.37	-12.37
0.150	-	-	-	118.59	101.90	-14.08	63.54	56.45	-11.16	37.32	32.79	-12.13
0.175	-	-	-	151.53	132.24	-12.73	81.36	72.94	-10.34	47.40	42.05	-11.29
0.200	-	-	-	189.72	169.58	-10.62	102.33	93.30	-8.82	59.36	53.47	-9.92
0.225	-	-	-	-	-	-	126.70	118.16	-6.74	73.38	67.43	-8.11
0.250	-	-	-	-	-	-	154.70	148.19	-4.21	89.64	84.34	-5.91
error%av	-13.87			-9.29			-6.91			-9.05		
	-9.25											

## 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粘性方程式の固有定数および高圧粘度の推算

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<sup>8)</sup>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) phtalate(DOP) の 3 サンプル油を用いた.

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 Table 3 に示す重回帰分析結果で得られた PRC(偏重回帰係数)を用いて, 式(4)に示すファンデルワールス型粘性方程式の固有定数( $\eta_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $S_{\text{mr-eq}}$  および  $P_{V \text{ mr-eq}}$ )を推算した.

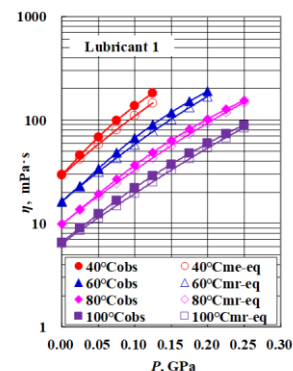


Fig.5 Comparison of  $\eta_{\text{obs}}$  and  $\eta_{\text{mr-eq}}$  of Lubricant 1



$$P=S_{mr-eq} T^2/[\ln(\ln(\eta_{t=0\ mr-eq}))-\ln(\ln(\eta_{pt}))]-P_{V\ mr-eq} \quad (4)$$

さらに、この結果をもとに未知の潤滑油について高圧粘度の推算を行った。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。

Table 6 Quantitative data of 1-A, 19-D, 56-H [出典:文献5]

Test Sample	MW	Primary carbon, n	Secondary carbon, n	Tertiary carbon, n	Quaternary carbon, n	Aromatic carbon, n	Ether oxygen, n	$\rho_{0.40}$ , g/cm <sup>3</sup>	$\rho_{0.100}$ , g/cm <sup>3</sup>	Refractive Index	$\eta_{0.40}$ , mPa·s	$\eta_{0.100}$ , mPa·s	Viscosity Index	$T_{p=0.75}$ , °C	$T_{p=0.95}$ , °C	$T_s$ , °C
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	-91.3
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	-89.4
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

### 3.3 $\eta_{t=0\ mr-eq}$ , $S_{mr-eq}$ および $P_{V\ mr-eq}$ 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( $\ln(\ln(\eta_{t=0\ mr-eq}))$ ,  $\eta_{t=0\ mr-eq}$ ,  $S_{mr-eq}$  および  $P_{V\ mr-eq}$ )を推算した。結果をTable 7に示す

### 3.4 考察1：未知の潤滑油の理論式から求めた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報告の高圧粘度の測定データから、ファンデルワールス型粘性方程式の導出が可能であり、比較のため理論式からも固有定数( $\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ ,  $\eta_{t=0}$ ,  $S$  および  $P_V$ )を求め、重回帰式から求めた固有定数( $\ln(\ln(\eta_{t=0\ mr-eq}))$ ,  $\eta_{t=0\ mr-eq}$ ,  $S_{mr-eq}$  および  $P_{V\ mr-eq}$ )とともに、Table 7に示した。この結果、Table 4と比較して、3サンプル油の理論式から求めた固有定数と重回帰式から求めた固有定数の誤差%の多くは大きい傾向にあり、特にDOS(1-A)の $\eta_{t=0}$ の誤差%が著しく大きい傾向にあった。そこで、高圧粘度の実測値と、重回帰式から求めた固有定数( $\ln(\ln(\eta_{t=0\ mr-eq}))$ ,  $\eta_{t=0}$ ,  $S_{mr-eq}$  および  $P_{V\ mr-eq}$ )をもとに、式(4)のファンデルワールス型粘性方程式から求めた高圧粘度の推算値との比較を行い、これらの誤差%が高圧粘度にどのように影響をするか次節で検討した。

Table 7  $\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ ,  $\eta_{t=0}$ ,  $S$  and  $P_V$  value of 1-A, 19-D, 56-H

Base Oil or ASME No.	by liquid state equation				by multiple regression				$\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ error%	$\eta_{t=0}$ error%	$S$ error%	$P_V$ error%
	$\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ mPa·s	$\eta_{t=0}$ mPa·s	$S$ GPa/K <sup>2</sup>	$P_V$ GPa	$\ln(\ln(\eta_{t=0}))$ mPa·s	$\eta_{t=0\ mr-eq}$ mPa·s	$S_{mr-eq}$ GPa/K <sup>2</sup>	$P_{V\ mr-eq}$ GPa				
1-A	2.809	1.600E+07	7.042E-06	0.3870	2.991	4.399E+08	7.370E-06	0.3455	6.5	2648.8	4.7	-10.7
19-D	2.884	5.805E+07	7.752E-06	0.3956	2.963	2.545E+08	8.375E-06	0.3514	2.8	338.5	8.0	-11.2
56-H	3.412	1.458E+13	9.843E-06	0.4504	3.275	3.072E+11	7.344E-06	0.3671	-4.0	-97.9	-25.4	-18.5

### 3.5 考察2：未知の潤滑油の高圧粘度の実測値、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)の高圧粘度について、実測値 $\eta_{obs}$ とファンデルワールス型粘性方程式から求めた粘度 $\eta_{calc}$ (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粘性方程式から求めた粘度 $\eta_{mr-eq}$ (推算値)の比較結果および実測値 $\eta_{obs}$ を基準とした各誤差%の最大値、最小値、最大値と最小値の差、標準偏差をTable 8に示す。また、実測値 $\eta_{obs}$ と推算値 $\eta_{mr-eq}$ のグラフをFigs. 6~8に示す。

1-A および 56-H の推算値は、誤差%の最大値と最小値の差、標準偏差が計算値に対して大きいことがわかった。一方、19-Dの推算値は、誤差%の最大値と最小値の差、標準偏差が計算値に対して小さいものの、誤差%の最大値、最小値が、ともに負側に大きくずれていることがわかった。

また、Figs. 6~8から、1-A および 56-H の推算値は、実測値からの誤差%の分、上側にずれていることがわかった。一方、19-Dの推算値は、

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					
		$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s			error%			$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s			error%			$\eta_{mr-eq}$ , mPa·s			error%		
		obs.	calc.	mr-eq.	calc.	mr-eq.	calc.	obs.	calc.	mr-eq.	calc.	mr-eq.	calc.	obs.	calc.	mr-eq.	calc.	mr-eq.	calc.
25	0.000	17.44	18.47	19.89	5.89	14.05	18.41	22.94	10.26	24.61	-44.27	58.60	77.19	87.29	31.73	48.96			
	0.025	26.05	26.13	29.86	0.32	14.61	27.95	32.24	14.56	15.34	-47.90	101.66	122.94	148.93	20.94	46.50			
	0.050	37.43	36.72	44.61	-1.89	19.19	41.12	45.04	20.69	9.53	-49.69	171.63	195.42	251.81	13.86	46.72			
	0.075	53.22	51.11	66.09	-3.96	24.18	58.84	62.40	29.30	6.05	-50.21	-	-	-	-	-			
	0.100	74.86	70.40	96.92	-5.96	29.46	82.35	85.67	41.28	4.03	-49.88	-	-	-	-	-			
	0.125	103.74	95.91	140.55	-7.55	35.48	113.33	116.49	57.78	2.79	-49.02	-	-	-	-	-			
	0.150	141.47	129.23	201.43	-8.65	42.38	153.96	156.86	80.26	1.88	-47.87	-	-	-	-	-			
	0.175	190.01	172.20	285.21	-9.37	50.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	0.200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.225	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37.8	0.000	11.18	12.23	12.58	9.36	12.53	11.84	14.72	6.91	24.31	-41.60	29.19	39.08	45.78	33.88	56.84			
	0.025	16.18	16.94	18.33	4.67	13.29	17.39	20.25	9.51	16.46	-45.34	47.52	60.01	75.46	26.28	58.80			
	0.050	21.72	23.38	26.69	7.62	22.90	24.51	27.79	13.13	13.37	-46.44	78.71	92.31	123.90	17.28	57.41			
	0.075	29.42	32.06	38.70	8.96	31.53	33.91	37.92	18.14	11.82	-46.51	125.78	141.71	201.66	12.66	60.33			
	0.100	40.52	43.62	55.72	7.65	37.52	46.27	51.40	25.01	11.08	-45.95	195.53	216.71	324.74	10.83	66.08			
	0.125	55.96	58.85	79.60	5.16	42.25	62.38	69.15	34.37	10.86	-44.91	-	-	-	-	-			
	0.150	76.53	78.67	112.68	2.80	47.24	83.15	92.32	46.99	11.03	-43.49	-	-	-	-	-			
	0.175	102.94	104.21	157.97	1.23	53.46	109.67	122.24	63.86	11.46	-41.77	-	-	-	-	-			
	0.200	136.00	136.75	219.24	0.55	61.21	143.33	160.53	86.23	12.00	-39.84	-	-	-	-	-			
	0.225	176.68	177.77	301.18	0.62	70.46	185.82	209.05	115.59	12.50	-37.79	-	-	-	-	-			
	0.250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
98.9	0.000	2.860	3.02	2.83	5.76	-1.07	3.060	3.28	2.05	7.13	-33.17	4.090	4.36	5.26	6.65	28.53			
	0.025	3.700	3.74	3.55	1.04	-3.93	4.260	4.03	2.43	-5.37	-42.85	5.960	5.62	7.23	-5.76	21.35			
	0.050	4.820	4.66	4.52	-3.34	5.00	5.530	5.00	2.94	-9.66	-46.86	8.070	7.33	10.09	-9.23	25.00			
	0.075	6.210	5.84	5.81	-6.00	-6.46	6.950	6.22	3.59	-10.47	-48.41	10.73	9.65	14.20	-10.08	32.29			
	0.100	7.890	7.34	7.51	-7.02	-4.85	8.600	7.78	4.41	-9.59	-48.70	14.23	12.81	20.09	-9.98	41.20			
	0.125	9.870	9.23	9.74	-6.44	-1.27	10.56	9.73	5.47	-7.82	-48.24	18.84	17.11	28.54	-9.18	51.47			
	0.150	12.17	11.62	12.68	-4.48	4.17	12.89	12.20	6.80	-5.38	-47.21	24.86	22.96	40.58	-7.62	63.23			
	0.175	14.83	14.62	16.51	-1.42	11.31	15.66	15.27	8.50	-2.46	-45.72	32.60	30.92	57.67	-5.14	76.90			
	0.200	17.89	18.35	21.48	2.58	20.09	18.93	19.11	10.64	0.94	-43.78	42.43	41.73	81.79	-1.65	92.78			
	0.225	21.40	22.98	27.92	7.37	30.45	22.77	23.86	13.34	4.79	-41.43	54.80	56.38	115.65	2.88	111.03			
	0.250	25.43	28.68	36.19	12.77	42.31	27.25	29.72	16.72	9.07	-38.66	70.23	76.18	162.84	8.48	131.87			
				max $\sigma$		12.77		70.46				24.61		-33.17		33.88		131.87	
				min $\sigma$		-9.37		-6.46				-10.47		-50.21		-10.08		21.35	
				$\Delta(\max \sigma - \min \sigma)$		22.15		76.93				35.08		17.04		43.96		110.52	
				Standard deviation $\sigma$		6.60		21.40				9.65		4.12		14.57		28.43	

負側に大きくずれており、25℃の推算値が37.8℃の実測値よりも小さな値を示しており、推算性が著しく低下していることがわかった。

この結果について考察すると、1-A および 56-H については、いずれも圧力が高い程ずれが大きくなっており、2.7 節の式(3)の圧力項の誤差が影響しているものと思われる。また、1-A と 19-D は同じ化合物の DOS であるにも関わらず、19-D の推算性が著しく低下した理由は、1-A と 19-D とで 3.2 節の Table 6 の量的データにわずかな違いがあり、

これが式(2)の重回帰式から推算した Table 7 の固有定数の違いとなり、さらには、式(3)により、指数の 2 乗の値として高压粘度が推算されたため、大きな違いとなったと思われる。

このように、上記 19-D のグラフならびに 2.7 節の Appendix Fig. A1 の Lubricant 6 のグラフの結果から、今回の検討では考慮していなかったが、量的データの正確性が高压粘度の推算に大きく影響することがわかった。

以上のように、ファンデルワールス型粘性方程式を用いた重回帰分析により、未知の潤滑油について、実験で高压粘度測定装置を用いて高压粘度を測定せずとも、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粘性方程式の固有定数 $[\ln(\ln(\eta_{t=0})), \eta_{t=0}, S$  および  $P_V]$ が求められ、さらに粘度  $\eta_{mr-eq}$  の推算が可能であることがわかった。

しかしながら、量的データの正確性が、重回帰式および指数の 2 乗の値として求められる高压粘度の推算値に大きく影響することがわかった。今後の課題として、誤差%の大きかったサンプル油については、量的データの正確性を検証していく必要がある。

#### 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粘性方程式の 3 つの固有定数 $[\ln(\ln(\eta_{t=0})), S$  および  $P_V]$ 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 $[\ln(\ln(\eta_{t=0})), \eta_{t=0}, S$  および  $P_V]$ に対して、重回帰式より求めた固有定数 $[\ln(\ln(\eta_{t=0})), \eta_{t=0}, S$  および  $P_V]$ の誤差%の決定係数は 0.986, 0.998, 0.930, 0.984 であり、重回帰式の有効性は高いと言えるが、標準偏差は各 1.2, 92.9, 5.4, 1.4%であり、絶対零度粘度  $\eta_{t=0}$  の標準偏差が著しく大きくなることがわかった。これは、対数対数粘度  $\ln(\ln(\eta_{t=0}))$  に対して、指数の 2 乗の値として絶対零度粘度  $\eta_{t=0}$  を求めるため、誤差が増幅されたためと思われる。

(3) 未知の潤滑油について、実験により高压粘度測定装置を用いて高压粘度を測定せずとも、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粘性方程式の固有定数 $[\ln(\ln(\eta_{t=0})), \eta_{t=0}, S$  および  $P_V]$ が求められ、さらに粘度  $\eta_{mr-eq}$  の推算が可能であることがわかった。なお、未知の潤滑油の高压粘度の推算結果からも、量的データの正確性が、重回帰式および指数の 2 乗の値として求められる推算値に大きく影響することがわかった。今後の課題として、誤差の大きかったサンプル油については、量的データの正確性を検証していく必要がある。

#### 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, JMES,4,2(1962)121.
- 4) 金子正人, 潤滑油の高压物性(第 5 報)-ファンデルワールス型粘性方程式の導出-トライボロジスト, 66, 6 (2021)452.
- 5) 金子正人: 潤滑油の高压物性(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压物性の推算-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压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) 金子正人: 潤滑油の高压物性(第 8 報)-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压密度の推算-トライボロジスト, 67,10(2022)718.
- 8) ASME Research Publication: Pressure Viscosity Report Vol.1 & Vol.2, ASME(1953).

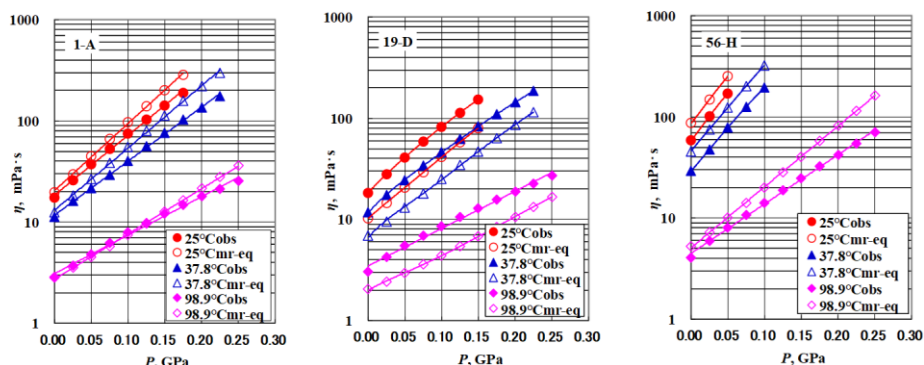
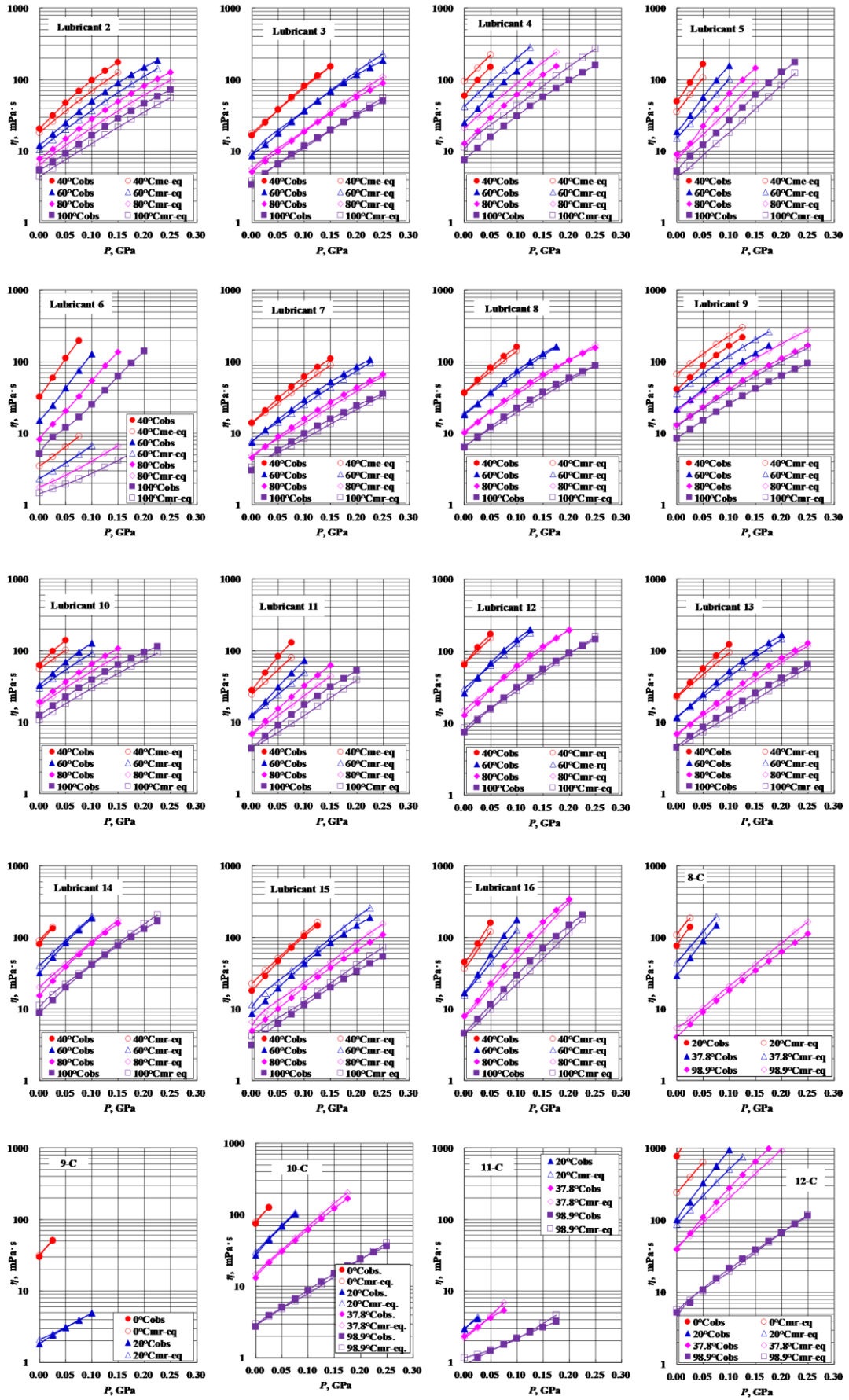


Fig.6 Comparison of  $\eta_{obs}$  and  $\eta_{mr-eq}$  of 1-A

Fig.7 Comparison of  $\eta_{obs}$  and  $\eta_{mr-eq}$  of 19-D

Fig.8 Comparison of  $\eta_{obs}$  and  $\eta_{mr-eq}$  of 56-H



Appendix Fig. A1 Comparison of Viscosity between observation and Multiple regression-eq value of Lubricant 2~16, 8-C~12-C