

界面活性剤による潤滑油の解乳化特性の向上

Improving Demulsification Properties of Lubricating Oils with Surfactants

ADEKA（正）*山本 賢二 （非）古小高 明洋 （非）舩川 諒 （非）松倉 範佳

Kenji Yamamoto, Akihiro Kotaka, Ryo Masukawa, Noriyoshi Matsukura

ADEKA CORPORATION

1. はじめに

油と水は本来交じり合わない性質を持つが、潤滑油においてはその添加剤の作用により意図的あるいは非意図的に乳化作用を有する場合がある。水が有効成分として含まれる水系加工油¹⁾や、水の分離が運転の不具合に繋がるエンジンオイル²⁾においてはある程度安定した乳化状態を保つことが求められる一方で、混入する水を分離して除去する機構を持つ一部の作動油³⁾などにおいては抗乳化性が求められる。乳化作用は必ずしも乳化を目的としていない添加剤により引き起こされる事もあり、抗乳化性を必要とする潤滑油への添加剤配合の制約となるケースがある。潤滑油の劣化によって発生する酸の中和やそれに伴う清浄作用を目的に使用される過塩基性金属塩も副次的に乳化作用を持つ添加剤の一つである。過塩基性カルシウム塩配合油の解乳化により処方の幅を広げ、より高性能な作動油等の配合可能性を追求するため、界面活性効果のある添加剤追加による解乳化の可能性について検討した。

2. 実験

2.1 試料油

高度精製パラフィン基油（API Group III）である BO へ過塩基性カルシウムスルフォネート（TBN 300 mg KOH/g）を添加し、更に極性の異なる界面活性剤を単独及び併用にて添加し Test oil A から D を作成した（Table 1）。なお、本検討では極性と構造の異なる油溶性の界面活性剤二種類を用いた。Surfactant A は直線的な構造、Surfactant B は環状のアルキル鎖からなる。それぞれの溶解度パラメーターを Table 2 に示す。ハンセン溶解度パラメーターは van Krevelen & Hoftyzer 法により算出し、得られた値よりヒルデブランド溶解度パラメーターを算出した。

Table 1 Test oil composition

	Ca-Sulfonate	Surfactant	
	(ppm: Ca)	A	B
BO*	-	-	-
Test oil A	1,000	-	-
Test oil B	1,000	0.5	-
Test oil C	1,000	-	0.5
Test oil D	1,000	0.5 in total	

*Mineral oil: Group III+, KV100 4.2 mm²/s, VI 122

Table 2 Tested Surfactants

Sample	HSP*1			SP*2
	δ _d	δ _p	δ _h	
Surfactant A	17.2	2.5	11.6	20.9
Surfactant B	18.9	6.3	16.3	25.6

*1 Hansen Solubility Parameter, calculated with van Krevelen & Hoftyzer method

*2 Hildebrand Solubility Parameter, calculated from HSP

2.2 抗乳化試験

試験油（30mL）と水（3mL）を試験管に採り、室温で 6,000 rpm で 1 分間かきまぜた後に生じた乳化液の分離状態を 24 時間後に確認した。

2.3 界面張力計測

界面活性剤の挙動について考察するため、白金プレートを用いたウィルヘルミープレート法にて界面張力（γ）を測定した（Fig. 1）。

$$\gamma = \frac{F}{2(w+t)\cos\theta}$$

初めに測定容器に水（20mL）を注ぎ、続いて試験油（100mL）を混ざらないように静かに注ぐことで液/液界面を作製し、作製 24 時間後の試験油/ 水の界面張力を測定した。

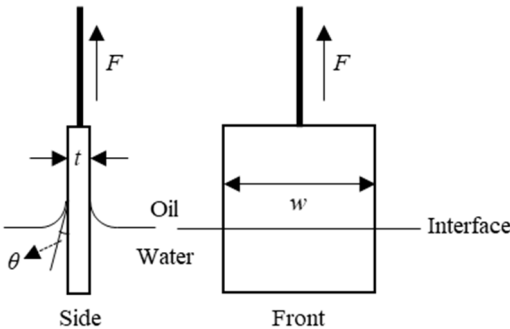


Fig. 1 Conceptual diagram of the Wilhelmy plate

3. 結果

高度精製パラフィン基油（BO）は攪拌後速やかに油水分離したが、カルシウムスルフォネートを添加した Test oil A は乳化状態が維持され、水相が観察されなかった。界面活性剤についてはそれぞれの単独添加では効果が観察されなかったが、その併用により抗乳化性が大幅に改善した。一方で、油水分離が観察された Test oil D について、その界面張力は Test oil A と比較してわずかに低い値が観測された。Figure 2 に静置後の Test oil A および Test oil D の外観を示す。二種類の界面活性剤を追加した Test oil D では乳化層は観察されず完全に油水分離している。

4. 考察

界面張力の計測結果から Test oil D で観察された抗乳化作用が界面張力の上昇に起因していない事は明らかである。今回配合した界面活性剤は油溶性が低いため選択的に界面に配向しそれに伴い界面張力が低下すると考えられ、今回の計測結果はこの作用を支持するものである。その他の機構として、界面活性剤が会合したミセルの構造不安定化や過度な接近が粒子成長につながった可能性について検討した。

Figure 3 に各試験油のミセル構造のモデル図を示す。Test oil A は過塩基性カルシウムスルフォネート添加油であり、構成物であるアルキルベンゼンスルホン酸系界面活性剤が油水分離に配向し、その排除体積効果が安定なミセル形成に寄与していると考えられる。Surfactant A を加えた Test oil B ではその直線的なアルキル鎖によりミセル間の相互作用が増大し、また Surfactant B を加えた Test oil C においては、環状で比較的短いアルキル基により排除体積効果は小さくなるが、アルキルベンゼンスルホン酸系の界面活性剤によりミセルの安定性が維持されたと考えられる。一方、極性の大きく異なる Surfactant A と Surfactant B を併用した場合、界面における活性剤の配列を乱し、分子の熱運動による合一の頻度上昇や近接ミセルのオストワルド成長の加速により結果的に油水分離が促進され抗乳化性の向上につながったと推察される。

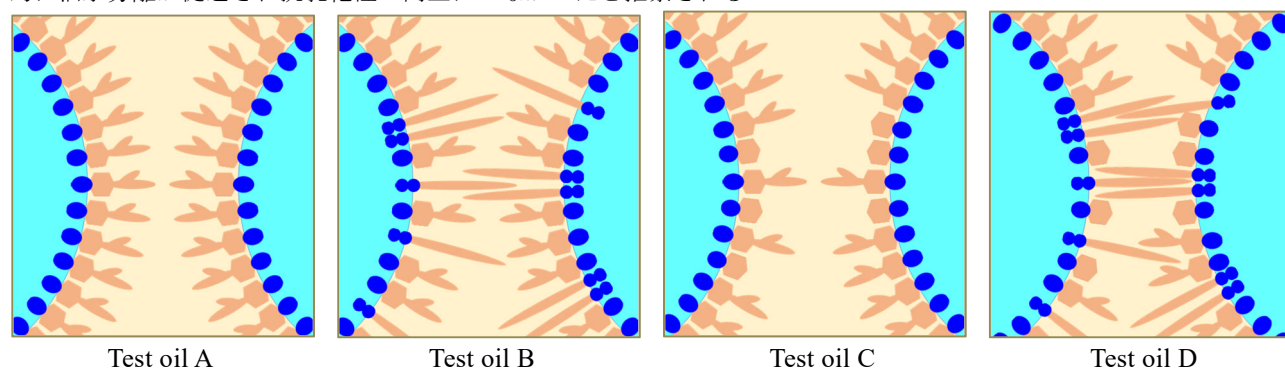


Fig. 3 Model scheme of micelles with different surfactants

5. まとめ

過塩基性金属塩の乳化作用をその他の複数の構造からなる界面活性剤により阻害する事で、実用的な抗乳化性を発揮可能な処方範囲の拡大について検討を行った。抗乳化のスクリーニング試験により、ミセル間の相互作用を増大させる界面活性剤および排除体積効果の小さい界面活性剤を追加併用する事で、抗乳化性を大幅に改善できる可能性が示された。今後は JIS K2520 等の標準条件での試験を行うと共に摩擦性能への影響を確認し、実使用時の性能向上への貢献を目指す。また、別に報告した乳化力を向上させる添加剤とも併用しつつ、乳化/解乳化を柔軟に制御可能な技術を模索していく。

文献

- 1) JIS K 2241:2017: 切削油剤, 日本規格協会, (2017).
- 2) Engine Oil Licensing and Certification System, API 1509 22nd edition (2021).
- 3) ASTM D6158-10: Standard Specification for Mineral Hydraulic Oils, ASTM International (2010). doi: <https://doi.org/10.1520/D6158-10>
- 4) 舩川・山本・松倉: 電動車用エンジンオイルへの水混入による低温固化に対する乳化剤の効果, トライボロジー会議予稿集 2024 秋名護 (2024).

Table 3 Test results

	Water separation	Interface tention, mN/m
BO	Yes	No data
Test oil A	No	5.6
Test oil B	No	No data
Test oil C	No	No data
Test oil D	Yes	5.2



Test oil A Test oil D
Fig. 2 Test oils after demulsification test