

## 重回帰分析によるファンデルワールス型液体密度方程式の固有定数 および潤滑油の高圧密度の推算

Estimation of van der Waals type liquid density equation's constants and high-pressure density of lubricants by multiple regression analysis

高圧物性ラボ（正）\*金子 正人

Masato Kaneko\*

\* High-Pressure Property Laboratory (E-mail mk3111@outlook.jp)

### 1. はじめに

潤滑油の高圧物性は、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。そのため EHL 理論の中で高圧密度を算出するために Dowson-Higginson 密度式が導出されている。この式は現在でも潤滑油の高圧密度の推算式として多用されているが、式に温度関数が含まれていないという欠点がある。また、大野や中村らは、液体から固化領域にわたる密度圧力温度関係式<sup>4-6)</sup>を提案しており、高圧により体積弾性率が一定の  $K_{\max}$  となる変曲点を境に液体領域の式と固化領域の式を得ている。

一方、新たな高圧密度に関する経験式や理論式として、液体領域のみであるが拡張 Dowson-Higginson 密度式<sup>7)</sup>、ファンデルワールス型液体状態方程式<sup>8)</sup>、無次元密度圧力温度線形式<sup>9)</sup>およびファンデルワールス型液体密度方程式<sup>10)</sup>が見つかっており、いずれも高圧密度の推算式として有効であることが確認されている。さらに、拡張 Dowson-Higginson 密度式、ファンデルワールス型液体状態方程式および無次元密度圧力温度線形式の各種潤滑油の固有定数を用いて、重回帰分析により重回帰式を作成し、未知の潤滑油の高圧密度の推算を可能にした<sup>11-13)</sup>。また、ファンデルワールス型粘性方程式<sup>14)</sup>の各種潤滑油の固有定数を用いた重回帰式も作成されている<sup>15)</sup>。このように、未知の潤滑油の高圧物性の推算に重回帰分析<sup>16)</sup>が応用できるようになった。

本報では、ファンデルワールス型液体密度方程式についても、未知の潤滑油の高圧密度の推算を可能にするため、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密度  $\rho_{t=0}$  [g/cm<sup>3</sup>]、密度定数  $R_D$  [(g/cm<sup>3</sup>)GPa/K]、圧力定数  $P_D$  [GPa]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、実験により高圧密度測定装置を用いて高圧密度を測定せずとも、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液体密度方程式の 3 つの固有定数( $\rho_{t=0}$  *mr-eq*,  $R_D$  *mr-eq* および  $P_D$  *mr-eq*)の推算ができるとともに、これらを用いて高圧密度  $\rho_{mr-eq}$  [g/cm<sup>3</sup>]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液体密度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液体密度方程式を式(1)に示す。

$$P = R_D T / (\rho_{t=0} - \rho_{pt}) - P_D \quad (1)$$

式(1)は、3 つの潤滑油の固有定数である絶対零度密度  $\rho_{t=0}$  (g/cm<sup>3</sup>)、密度定数  $R_D$  ( $\equiv 1/E$ ) [(g/cm<sup>3</sup>)GPa/K]、圧力定数  $P_D$  ( $\equiv F/E$ ) [GPa]と、3 つの変数である圧力  $P$  [GPa]、温度  $T$  [K]、密度  $\rho_{pt}$  (g/cm<sup>3</sup>)から成り立っており、各圧力  $P$ 、温度  $T$  における密度  $\rho_{pt}$  を推算できる理論式である。なお、既報<sup>10)</sup>での密度定数と圧力定数の記号を括弧内に示した。

そこで、文献 10)にて求めたファンデルワールス型液体密度方程式が既知の潤滑油 21 種の 3 つの固有定数を目的変数とし、文献 15)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 種の固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )と重回帰式から求めた固有定数( $\rho_{t=0}$  *mr-eq*,  $R_D$  *mr-eq* および  $P_D$  *mr-eq*)の比較および高圧密度の実測値  $\rho_{obs}$  と推算値  $\rho_{mr-eq}$  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液体密度方程式が既知の潤滑油として、文献 10)で評価した市販のエンジン油、変速機油、ギヤ油、冷凍機油、トラクション油、油圧油、各種基油単体の計 16 種類を用いた。なお、これらの主成分である基油組成は、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、および、ポリ  $\alpha$  オレフィン(PAO)、ポリアルキレングリコール(PAG) ポリビニルエーテル(PVE)等の各種合成基油である。さらに、ASME 報告<sup>17)</sup>にある化学構造が明確で、説明変数として用いる分子量、密度、屈折率、粘度、粘度指数等のデータのある 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および説明変数

Table 1 に示す上記 21 種の各サンプル油の目的変数である 3 つの固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )は、文献 10)の Table 3 に記載するデータ( $\rho_{t=0}$ ,  $1/E$  および  $F/E$ )を用いた。また、各サンプル油の説明変数である分子量、 $^{13}\text{C}$ -NMR による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、カルボニル炭素およびカルボニル酸素、エーテル酸素の各原子、および 1 級から 3 級炭素に結合している水素原子の各原子数の構成比データおよび 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>mm<sup>2</sup>/s における温度に対応する各サンプル油の量的データを Table 2 に示す。なお、Table 2 のデータは文献 15)の値を用いた。

Table 1 Objective variable of lubricants [一部出典：文献10)]

Test Sample	Oil Type	C-C Bond Form or Base Oil	Liquid Density Equation constants		
			$\rho_{t=0}$	$R_D(\equiv 1/E)$	$P_D(\equiv F/E)$
			g/cm <sup>3</sup>	(g/cm <sup>3</sup> )/GPa/K	GPa
Lubricant 1	Engine Oil	MO-P	1.045	2.321E-04	0.3335
Lubricant 2	ATF	MO-P	1.038	1.861E-04	0.2808
Lubricant 3	Base Oil only	MO-P	1.065	3.361E-04	0.4343
Lubricant 4	Gear Oil	MO-P	1.096	3.156E-04	0.4159
Lubricant 5	Refrigeration Oil	MO-N	1.130	2.648E-04	0.3742
Lubricant 6	Traction Fluid	SY-N	1.193	3.534E-04	0.4555
Lubricant 7	Base Oil only	PAO	1.010	2.050E-04	0.3056
Lubricant 8	Hydraulic Fluid	PAO	1.019	1.796E-04	0.2903
Lubricant 9	Refrigeration Oil	PAG	1.217	2.709E-04	0.3432
Lubricant 10	Refrigeration Oil	PAG	1.217	2.525E-04	0.3186
Lubricant 11	Refrigeration Oil	PVE	1.157	2.660E-04	0.3306
Lubricant 12	Refrigeration Oil	PVE	1.153	2.059E-04	0.2796
Lubricant 13	Base Oil only	DTDA	1.124	2.524E-04	0.3453
Lubricant 14	Refrigeration Oil	POE	1.182	2.393E-04	0.3162
Lubricant 15	Base Oil only	AB(Soft)	1.074	2.535E-04	0.3600
Lubricant 16	Base Oil only	AB(Hard)	1.056	1.904E-04	0.2867
8-C	Single compound	ACHC	1.045	1.888E-04	0.3066
9-C	Single compound	CSHC	0.982	1.714E-04	0.2719
10-C	Single compound	ACHC	1.048	2.042E-04	0.3090
11-C	Single compound	CSHC(n-C16)	0.982	2.196E-04	0.3110
12-C	Single compound	ACHC	1.044	1.825E-04	0.3038

Table 2 Quantitative data of lubricants for multiple regression analysis [一部出典：文献15)]

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	$T_{\rho=0.75}$ , °C	$T_{\rho=0.95}$ , °C	$T_s$ , °C
Lubricant 1	380	4.33	19.53	1.86	0.52	0.00	0.00	0.8301	0.7916	1.4643	29.52	6.546	220	164.8	-147.0	-89.63
Lubricant 2	317	3.85	14.80	2.53	0.44	0.24	0.15	0.8345	0.7952	1.4631	20.63	5.440	261	169.0	-136.3	-100.9
Lubricant 3	382	5.05	19.48	1.65	0.00	0.00	0.00	0.8198	0.7819	1.4619	16.61	3.414	127	149.6	-163.7	-76.45
Lubricant 4	473	6.50	23.35	2.40	0.23	0.00	0.00	0.8538	0.8169	1.4761	58.97	7.531	109	208.9	-116.5	-59.02
Lubricant 5	343	5.59	13.37	1.40	0.40	3.02	0.00	0.9073	0.8690	1.5041	49.09	5.192	15	286.2	-26.92	-47.39
Lubricant 6	246	3.28	8.02	4.87	1.08	0.21	0.00	0.9443	0.9042	1.5062	32.23	5.162	107	330.9	31.44	-65.19
Lubricant 7	438	4.61	24.02	1.47	0.00	0.00	0.00	0.8027	0.7646	1.4552	13.95	3.025	126	123.0	-192.0	-78.61
Lubricant 8	509	10.08	60.45	3.21	0.15	0.15	0.60	0.8308	0.7930	1.4616	37.34	6.420	155	168.3	-149.2	-72.96
Lubricant 9	1097	18.72	19.32	21.14	0.06	1.33	19.72	0.9732	0.9270	1.4477	41.13	8.551	209	330.0	70.15	-86.34
Lubricant 10	1556	26.90	27.85	29.56	0.09	1.29	28.10	0.9750	0.9290	1.4485	62.55	12.40	216	334.4	73.14	-86.91
Lubricant 11	574	9.93	15.37	7.65	0.00	0.57	7.65	0.9053	0.8609	1.4416	27.96	4.265	75	249.8	-20.40	-61.46
Lubricant 12	705	11.31	20.18	9.16	0.00	0.78	9.16	0.9259	0.8821	1.4450	64.50	7.462	90	281.1	6.990	-54.20
Lubricant 13	510	2.02	28.31	0.00	0.00	0.00	2.02	0.8962	0.8548	1.4572	23.26	4.451	149	123.0	-192.0	-72.73
Lubricant 14	754	15.51	18.45	4.94	3.82	0.00	3.87	0.9470	0.9049	1.4553	79.93	8.772	93	320.6	35.75	-53.02
Lubricant 15	342	3.98	12.38	0.58	0.19	7.00	0.00	0.8568	0.8170	1.4891	21.03	3.840	48	201.0	-100.6	-64.99
Lubricant 16	329	3.74	7.00	5.25	2.37	5.61	0.00	0.8528	0.8138	1.4868	44.82	4.547	-11	198.1	-109.3	-45.37
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	196.9	-98.96	-61.65
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	100.2	-201.7	-89.17
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	186.4	-122.5	-79.59
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	104	56.73	-234.2	-112.6
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	96	212.1	-107.8	-60.92

## 2.4 重回帰分析結果

各サンプル油の 3 つの固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )について、下記に示す重回帰式(2)により分析を行った。なお、Table 2 に示すように、各セグメントの原子数の中で、1 級炭素数×3 倍＝1 級水素数、2 級炭素数×2 倍＝2 級水素数、3 級炭素数＝3 級水素数の関係にあり、また、Lubricant 2,8,13 および 14 は、カルボニル炭素数＝カルボニル酸素数＝エーテル酸素数の関係にあり、データとして重複することから、1～3 級水素、カルボニル炭素およびカルボニル酸素を除いた説明変数(X1～X16) について PRC 値(偏回帰係数:a1～a16)を求めた。各 PRC 値の結果を Table 3 に示す。

$$Y=a_1X_1+a_2X_2+a_3X_3+a_4X_4+a_5X_5+a_6X_6+a_7X_7+a_8X_8+a_9X_9+a_{10}X_{10}+a_{11}X_{11}+a_{12}X_{12}+a_{13}X_{13}+a_{14}X_{14}+a_{15}X_{15}+a_{16}X_{16} \quad (2)$$

Table 3 PRC value of Multiple regression analysis

	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	$T_{\rho=0.75}$ , °C	$T_{\rho=0.95}$ , °C	$T_s$ , °C
Y	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	X <sub>7</sub>	X <sub>8</sub>	X <sub>9</sub>	X <sub>10</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>14</sub>	X <sub>15</sub>	X <sub>16</sub>
PRC	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>	a <sub>8</sub>	a <sub>9</sub>	a <sub>10</sub>	a <sub>11</sub>	a <sub>12</sub>	a <sub>13</sub>	a <sub>14</sub>	a <sub>15</sub>	a <sub>16</sub>
$\rho_{t=0}$	-6.618E-06	1.539E-02	-3.233E-03	1.478E-02	-4.010E-02	-4.041E-03	-3.173E-02	9.915E+00	-7.417E+00	-1.043E+00	-1.885E-03	2.514E-02	-7.219E-04	-4.592E-06	-8.312E-04	-1.464E-03
$R_{tD}$	9.363E-08	4.348E-05	-8.806E-06	4.699E-05	-1.225E-04	-8.046E-06	-1.007E-04	7.159E-03	-2.184E-03	-2.880E-03	-6.251E-06	7.219E-05	-2.051E-06	-1.449E-06	-1.099E-06	-4.331E-06
$P_{tD}$	1.436E-04	3.970E-02	-7.999E-03	4.433E-02	-1.181E-01	-6.891E-03	-9.672E-02	-1.782E+00	6.686E+00	-2.385E+00	-6.012E-03	6.735E-02	-1.930E-03	-2.149E-03	-3.069E-04	-4.219E-03

## 2.5 考察 1：各サンプル油の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 3 つの固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )と重回帰式より求めた固有定数( $\rho_{t=0 \text{ } mr\text{-}eq}$ ,  $R_{D \text{ } mr\text{-}eq}$  および  $P_{D \text{ } mr\text{-}eq}$ ) との関係を図 1～3 に示す。また、各固有定数の誤差%, 誤差%の標準偏差および決定係数を Table 4 に示す。これらの誤差%の標準偏差は各 0.5, 7.1, 5.1%であり、決定係数は 0.9958, 0.8931, 0.8859 であり、重回帰式の有効性は高いと言える。

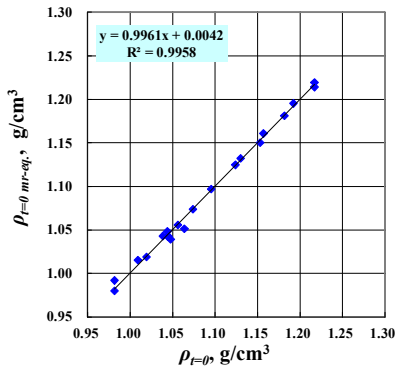


Fig.1 Comparison of  $\rho_{t=0}$  and  $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ .

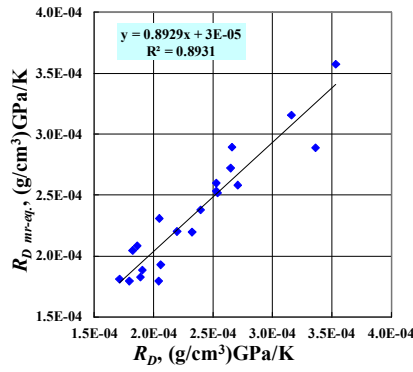


Fig.2 Comparison of  $R_D$  and  $R_{D \text{ mr-eq}}$

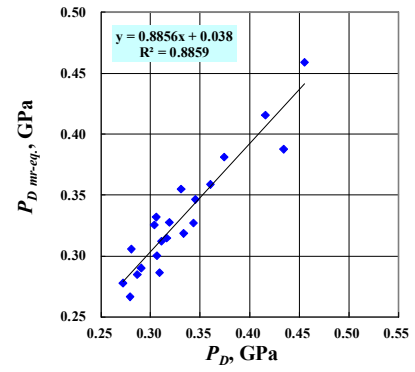


Fig.3 Comparison of  $P_D$  and  $P_{D \text{ mr-eq}}$

## 2.6 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 の高圧密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. 4 に示す. Lubricant 1 の実測値と推算値の誤差%の標準偏差は 0.30%であり, 良い一致を示した.

また, 詳細は省くが Lubricant 1 に残りの 20 サンプル油を含めた高圧密度の実測値と重回帰式による推算値の誤差%の標準偏差は 0.12~0.92%の範囲にあり, 重回帰式を用いることで, 精度良く各圧力温度での高圧密度の推算が可能であることがわかった.

なお, 残りの 20 サンプル油である Lubricant 2~16, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C および 12-C の実測値と推算値の密度圧力線図の比較結果を, 文末の Appendixes Fig. A1 に示す.

Table 4  $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$ ,  $P_{D \text{ mr-eq}}$  value and several error%

Test Sample	$\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ , g/cm <sup>3</sup>	$R_{D \text{ mr-eq}}$ , (g/cm <sup>3</sup> )GPa/K	$P_{D \text{ mr-eq}}$ , GPa	$\rho_{t=0}$ error%	$R_D$ error%	$P_D$ error%
Lubricant 1	1.0423	2.196E-04	0.3185	-0.3	-5.4	-4.5
Lubricant 2	1.0426	2.082E-04	0.3057	0.4	11.9	8.8
Lubricant 3	1.0513	2.888E-04	0.3878	-1.2	-14.1	-10.7
Lubricant 4	1.0967	3.157E-04	0.4155	0.1	0.1	-0.1
Lubricant 5	1.1321	2.721E-04	0.3812	0.2	2.8	1.9
Lubricant 6	1.1955	3.573E-04	0.4590	0.3	1.1	0.8
Lubricant 7	1.0152	2.307E-04	0.3317	0.5	12.6	8.6
Lubricant 8	1.0191	1.793E-04	0.2901	0.0	-0.2	-0.1
Lubricant 9	1.2142	2.580E-04	0.3270	-0.2	-4.8	-4.7
Lubricant 10	1.2190	2.596E-04	0.3275	0.2	2.8	2.8
Lubricant 11	1.1608	2.890E-04	0.3549	0.3	8.7	7.3
Lubricant 12	1.1503	1.926E-04	0.2666	-0.2	-6.4	-4.6
Lubricant 13	1.1247	2.533E-04	0.3463	0.0	0.3	0.3
Lubricant 14	1.1806	2.380E-04	0.3150	-0.1	-0.6	-0.4
Lubricant 15	1.0734	2.518E-04	0.3586	0.0	-0.7	-0.4
Lubricant 16	1.0556	1.885E-04	0.2847	-0.1	-1.0	-0.7
8-C	1.0430	1.826E-04	0.3005	-0.2	-3.3	-2.0
9-C	0.9916	1.811E-04	0.2780	1.0	5.6	2.2
10-C	1.0395	1.793E-04	0.2862	-0.8	-12.2	-7.4
11-C	0.9802	2.203E-04	0.3124	-0.2	0.3	0.4
12-C	1.0483	2.045E-04	0.3255	0.4	12.0	7.1
max error%				1.0	12.6	8.8
min error%				-1.2	-14.1	-10.7
Standard deviation $\sigma$				0.5	7.1	5.1
Determination coefficient R <sup>2</sup>				0.9958	0.8931	0.8859

$$X \text{ error\%} = 100 * [(X_{\text{mr-eq}} - X) / X], X : \rho_{t=0}, R_D, P_D$$

Table 5  $\rho_{\text{obs}}$ ,  $\rho_{\text{mr-eq}}$ , error% and  $\sigma_{\rho}$  of Lubricant 1

Sample $T, ^\circ\text{C}$ $P, \text{GPa}$	Lubricant 1											
	40			60			80			100		
	$\rho_{\text{obs}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{mr-eq}}, \text{g/cm}^3$	error%	$\rho_{\text{obs}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{mr-eq}}, \text{g/cm}^3$	error%	$\rho_{\text{obs}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{mr-eq}}, \text{g/cm}^3$	error%	$\rho_{\text{obs}}, \text{g/cm}^3$	$\rho_{\text{mr-eq}}, \text{g/cm}^3$	error%
0.000	0.8301	0.8265	-0.44	0.8172	0.8127	-0.56	0.8044	0.7989	-0.68	0.7916	0.7851	-0.82
0.025	0.8416	0.8422	0.06	0.8297	0.8294	-0.04	0.8181	0.8166	-0.18	0.8056	0.8038	-0.23
0.050	0.8531	0.8557	0.31	0.8420	0.8438	0.21	0.8314	0.8319	0.06	0.8193	0.8200	0.08
0.075	0.8640	0.8676	0.41	0.8537	0.8564	0.32	0.8438	0.8453	0.17	0.8321	0.8341	0.24
0.100	0.8744	0.8780	0.41	0.8646	0.8675	0.34	0.8553	0.8570	0.20	0.8439	0.8465	0.31
0.125	0.8843	0.8873	0.34	0.8748	0.8774	0.29	0.8659	0.8675	0.18	0.8548	0.8576	0.32
0.150	0.8936	0.8956	0.22	0.8844	0.8862	0.21	0.8756	0.8768	0.14	0.8648	0.8674	0.31
0.175	0.9023	0.9030	0.07	0.8932	0.8941	0.10	0.8843	0.8852	0.10	0.8738	0.8763	0.29
0.200	0.9106	0.9097	-0.09	0.9013	0.9012	-0.01	0.8921	0.8928	0.07	0.8819	0.8843	0.28
0.225	0.9182	0.9158	-0.27	0.9088	0.9077	-0.11	0.8990	0.8996	0.07	0.8890	0.8916	0.29
0.250	0.9254	0.9214	-0.43	0.9155	0.9136	-0.20	0.9050	0.9059	0.11	0.8952	0.8982	0.33
$\sigma_\rho$	0.32			0.27			0.26			0.36		
$\sigma_p$	0.30											

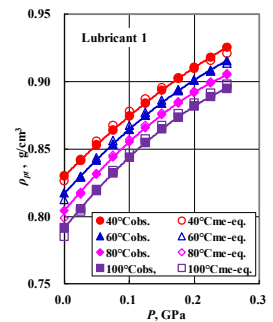


Fig.4 Comparison of  $\rho_{\text{obs}}$  and  $\rho_{\text{mr-eq}}$  of Lubricant 1

## 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液体密度方程式の固有定数および高圧密度の推算

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 報告データ<sup>17)</sup>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 19-D の DOS, および 56-H の Di(2-ethylhexyl) phthalate(DEHP)とトラクション油の DM2H<sup>18)</sup>の 4 サンプル油を用いた.

この 4 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, 2.4 節の重回帰分析結果で得られた Table 3 に示す PRC 値(偏回帰係数)を用いて, 式(3)に示すファンデルワールス型液体密度方程式の固有定数( $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$ ,  $P_{D \text{ mr-eq}}$ )を推算した.

$$P = R_{D \text{ mr-eq}} T / (\rho_{t=0 \text{ mr-eq}} - \rho_{\text{pt}}) - P_{D \text{ mr-eq}} \quad (3)$$

さらに, この結果をもとに未知の潤滑油について高圧密度の推算を行った. 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 4 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 のデータは文献 15)の値を用いたが，56-H の粘度関連データに間違いがあることがわかったため，ExxonMobil(Jayflex™DEPH) および BASF(Palation® DEPH)のデータをもとに訂正し，斜体で示した．

Table 6 Quantitative data of 1-A, 19-D, 56-H and DM2H [出典：一部文献15)]

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	$T_{\rho=0.75}$ , °C	$T_{\rho=0.95}$ , °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	10.59	2.793	153	255.3	-29.00	-89.80
19-D	426	4.00	18.00	2.00	0.00	0.00	2.00	0.9002	0.8572	1.4518	11.13	2.897	155	254.4	-28.58	-89.35
56-H	390	4.00	10.00	2.00	0.00	6.00	2.00	0.9700	0.9263	1.4868	<b>28.14</b>	<b>5.067</b>	<b>127</b>	341.9	67.51	<b>-71.32</b>
DM2H	258	3.00	7.00	7.00	2.00	0.00	0.00	0.8962	0.8548	1.5112	26.13	4.210	87	252.0	-37.98	-64.00

### 3.3 $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ , $R_{D \text{ mr-eq}}$ および $P_{D \text{ mr-eq}}$ の推算

上記 4 サンプル油について，3.2 節の Table 6 に示す量的データと 2.4 節の Table 3 に示す PRC 値(偏回帰係数)を重回帰式(2)に代入し，固有定数( $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$  および  $P_{D \text{ mr-eq}}$ )を推算した．結果を Table 7 に示す．なお，Figs.5～7 に 4 サンプル油の  $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$  と  $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$  および  $P_{D \text{ mr-eq}}$  の比較結果を Figs.1～3 のデータ上に併記する．

Table 7  $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$ ,  $P_{D \text{ mr-eq}}$  and several error% of 1-A, 19-D, 56-H and DM2H

Test Sample	by liquid density equation			by multiple regression			$\rho_{t=0}$ error%	$R_D$ error%	$P_D$ error%
	$\rho_{t=0}$ , g/cm <sup>3</sup>	$R_D$ , (g/cm <sup>3</sup> )GPa/K	$P_D$ , GPa	$\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ , g/cm <sup>3</sup>	$R_{D \text{ mr-eq}}$ , (g/cm <sup>3</sup> )GPa/K	$P_{D \text{ mr-eq}}$ , GPa			
1-A	1.1230	2.346E-04	0.3286	1.1138	2.198E-04	0.3165	-0.8	-6.3	-3.7
19-D	1.1252	2.344E-04	0.3242	1.1137	2.105E-04	0.3024	-1.0	-10.2	-6.7
56-H	1.2032	2.551E-04	0.3378	1.1946	2.744E-04	0.3782	-0.7	7.6	12.0
DM2H	1.1240	2.523E-04	0.3452	1.1326	2.893E-04	0.3854	0.8	14.7	11.6

$$X \text{ error\%} = 100 * [(X_{\text{mr-eq}} - X) / X], X : \rho_{t=0}, R_D, P_D$$

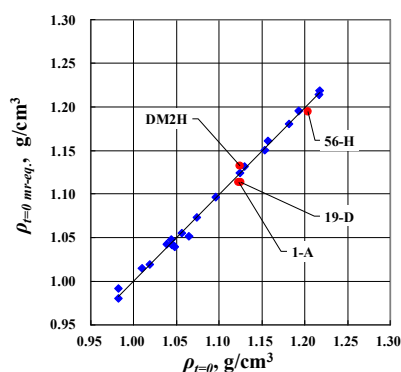


Fig.5 Comparison of  $\rho_{t=0}$  and  $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$  of 1-A, 19-D, 56-H and DM2H

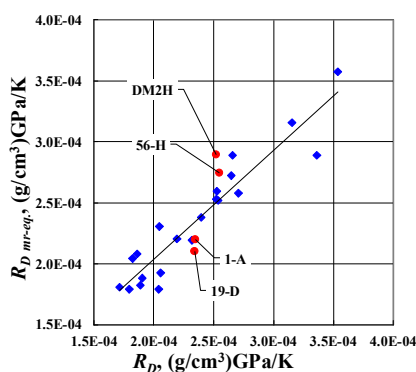


Fig.6 Comparison of  $R_D$  and  $R_{D \text{ mr-eq}}$  of 1-A, 19-D, 56-H and DM2H

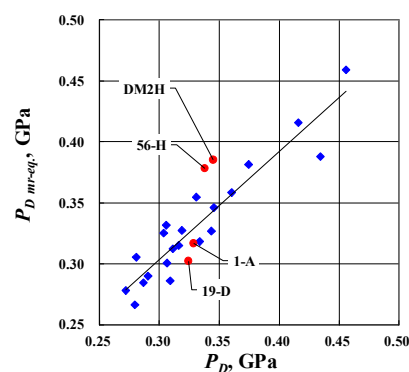


Fig.7 Comparison of  $P_D$  and  $P_{D \text{ mr-eq}}$  of 1-A, 19-D, 56-H and DM2H

### 3.4 考察 1：未知の潤滑油の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 4 サンプル油の 1-A, 19-D, 56-H および DM2H の固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )は，文献 10)にて求められており，重回帰式から推算した固有定数( $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$ ,  $P_{D \text{ mr-eq}}$ )を同じ Table 7 に示した．これらの固有定数と重回帰式から求めた固有定数の誤差%は， $\rho_{t=0}$  と  $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$  の場合は-1.0～0.8%の範囲にあり誤差%は小さい．一方  $R_D$  と  $R_{D \text{ mr-eq}}$  の場合は-10.2～14.7%の範囲にあり，また  $P_D$  と  $P_{D \text{ mr-eq}}$  の場合は-6.7～12.0%の範囲にあり誤差%が大きいことがわかった．そこで，この結果が，高圧密度の実測値  $\rho_{\text{obs}}$  と推算値  $\rho_{\text{mr-eq}}$  の違いにどう影響するか次節で検討した．

### 3.5 考察 2：未知の潤滑油の高圧密度の実測値と推算値の比較

未知の潤滑油の例として上げた 4 サンプル油の 1-A, 19-D, 56-H および DM2H の高圧密度について，実測値  $\rho_{\text{obs}}$  と，式(3)を変形した下記に示す式(4)により，重回帰式から得られた固有定数( $\rho_{t=0 \text{ mr-eq}}$ ,  $R_{D \text{ mr-eq}}$ ,  $P_{D \text{ mr-eq}}$ )を用いて密度の推算値  $\rho_{\text{mr-eq}}$  を求め，実測値  $\rho_{\text{obs}}$  と推算値  $\rho_{\text{mr-eq}}$  を比較した結果を Fig. 8 に示す．また，4 サンプル油の実測値  $\rho_{\text{obs}}$  と推算値  $\rho_{\text{mr-eq}}$  の誤差%および誤差%の標準偏差を Table 8 に示す．

$$\rho_{mr-eq} = \rho_{t=0\ mr-eq} - R_D\ mr-eq\ T / (P + P_D\ mr-eq) \quad (4)$$

この結果、密度の実測値  $\rho_{obs}$  に対して、推算値  $\rho_{mr-eq}$  の誤差%の標準偏差は、各 0.18, 0.19, 0.30, 0.18%であり、3.4 節の固有定数  $R_D$  と  $R_D\ mr-eq$  および  $P_D$  と  $P_D\ mr-eq$  の大きな誤差%が、密度の推算にはほとんど影響しないことがわかった。これは、式(4)の右辺の 1 項目と 2 項目の寄与率が関係しており、例えば、詳細は省略するが、DM2H の測定範囲での 2 項目の寄与率は最大 17.2%であり、推算値  $\rho_{mr-eq}$  の誤差%に、固有定数  $R_D$  と  $R_D\ mr-eq$  および  $P_D$  と  $P_D\ mr-eq$  の大きな誤差%の寄与が小さいためと思われる。また、 $R_D\ mr-eq$  と  $P_D\ mr-eq$  が分子、分母の関係にあり、誤差%を相殺している可能性が考えられる。

以上の結果から、未知の潤滑油について、実験により高压密度測定装置を用いて高压密度を測定せずとも、物性や化学構造を分析するだけで、2.4 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液体密度方程式の 3 つの固有定数( $\rho_{t=0\ mr-eq}$ ,  $R_D\ mr-eq$  および  $P_D\ mr-eq$ )が求められ、さらに、式(4)より密度  $\rho_{mr-eq}$  の推算が可能となった。

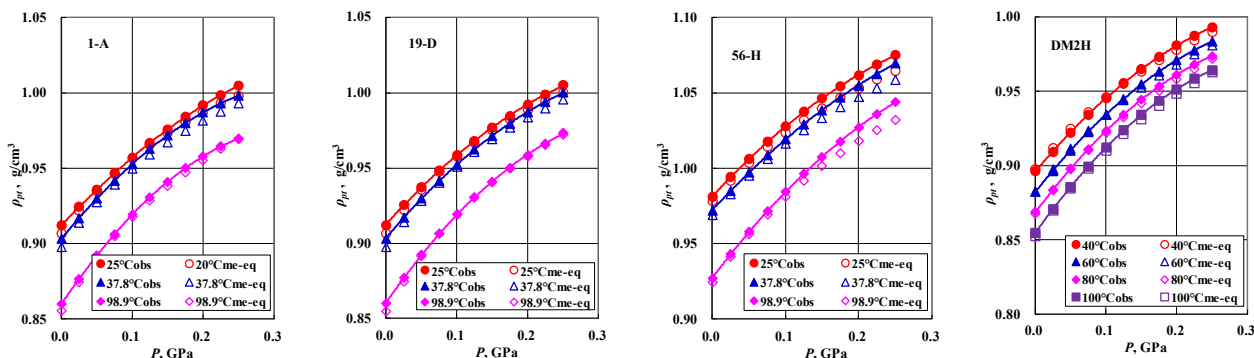


Fig.8 Comparison of  $\rho_{obs}$  and  $\rho_{mr-eq}$  of 1-A, 19-D, 56-H, DM2H

Table 8  $\rho_{obs}$ ,  $\rho_{mr-eq}$ , error% and  $\sigma_p$  of 1-A, 19-D, 56-H and DM2H

Sample	1-A											
	25				37.8				98.9			
$T, ^\circ C$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$
0.000	0.9121	0.9068	-0.58	0.9031	0.8979	-0.57	0.8601	0.8555	-0.54			
0.025	0.9242	0.9209	-0.25	0.9169	0.9137	-0.35	0.8767	0.8744	-0.27			
0.050	0.9358	0.9350	-0.09	0.9298	0.9273	-0.27	0.8921	0.8907	-0.16			
0.075	0.9468	0.9464	-0.04	0.9418	0.9392	-0.27	0.9063	0.9049	-0.15			
0.100	0.9570	0.9565	-0.06	0.9528	0.9497	-0.32	0.9191	0.9175	-0.18			
0.125	0.9666	0.9654	-0.13	0.9627	0.9590	-0.39	0.9307	0.9286	-0.23			
0.150	0.9756	0.9733	-0.23	0.9718	0.9673	-0.46	0.9411	0.9385	-0.27			
0.175	0.9839	0.9805	-0.35	0.9798	0.9747	-0.51	0.9501	0.9474	-0.28			
0.200	0.9915	0.9869	-0.46	0.9868	0.9815	-0.54	0.9579	0.9555	-0.25			
0.225	0.9985	0.9928	-0.57	0.9929	0.9876	-0.54	0.9644	0.9628	-0.17			
0.250	1.0048	0.9981	-0.67	0.9980	0.9931	-0.49	0.9696	0.9694	-0.02			
$\sigma_p$	0.23				0.11				0.13			
$\sigma_p$												

Sample	19-D											
	25				37.8				98.9			
$T, ^\circ C$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$
0.000	0.9120	0.9062	-0.64	0.9030	0.8973	-0.64	0.8600	0.8547	-0.61			
0.025	0.9252	0.9220	-0.35	0.9170	0.9138	-0.35	0.8770	0.8745	-0.28			
0.050	0.9374	0.9356	-0.19	0.9299	0.9280	-0.20	0.8924	0.8915	-0.10			
0.075	0.9485	0.9474	-0.12	0.9416	0.9403	-0.14	0.9064	0.9062	-0.02			
0.100	0.9587	0.9577	-0.10	0.9523	0.9510	-0.13	0.9191	0.9191	0.01			
0.125	0.9680	0.9669	-0.12	0.9621	0.9606	-0.16	0.9304	0.9305	0.01			
0.150	0.9766	0.9750	-0.16	0.9711	0.9690	-0.21	0.9407	0.9406	-0.01			
0.175	0.9845	0.9822	-0.23	0.9792	0.9766	-0.27	0.9500	0.9497	-0.04			
0.200	0.9918	0.9888	-0.31	0.9868	0.9834	-0.34	0.9585	0.9578	-0.07			
0.225	0.9987	0.9947	-0.40	0.9937	0.9896	-0.42	0.9662	0.9652	-0.10			
0.250	1.0052	1.0001	-0.51	1.0002	0.9952	-0.50	0.9732	0.9719	-0.13			
$\sigma_p$	0.18				0.16				0.18			
$\sigma_p$												

Sample	56-H											
	25				37.8				98.9			
$T, ^\circ C$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$
0.000	0.9810	0.9782	-0.28	0.9720	0.9690	-0.31	0.9270	0.9246	-0.26			
0.025	0.9942	0.9917	-0.25	0.9850	0.9829	-0.21	0.9429	0.9414	-0.17			
0.050	1.0063	1.0035	-0.28	0.9972	0.9953	-0.19	0.9578	0.9561	-0.17			
0.075	1.0175	1.0140	-0.34	1.0086	1.0063	-0.23	0.9716	0.9693	-0.24			
0.100	1.0278	1.0235	-0.42	1.0192	1.0161	-0.30	0.9845	0.9811	-0.34			
0.125	1.0374	1.0320	-0.52	1.0291	1.0250	-0.40	0.9964	0.9917	-0.47			
0.150	1.0461	1.0397	-0.62	1.0383	1.0330	-0.51	1.0074	1.0013	-0.61			
0.175	1.0542	1.0467	-0.72	1.0469	1.0403	-0.63	1.0176	1.0100	-0.74			
0.200	1.0617	1.0531	-0.82	1.0550	1.0470	-0.76	1.0270	1.0180	-0.88			
0.225	1.0687	1.0589	-0.91	1.0625	1.0531	-0.88	1.0357	1.0253	-1.01			
0.250	1.0752	1.0643	-1.01	1.0695	1.0587	-1.01	1.0438	1.0320	-1.12			
$\sigma_p$	0.27				0.29				0.35			
$\sigma_p$												

Sample	DM2H											
	40				60				80			
$T, ^\circ C$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$	$\rho_{obs}, g/cm^3$	$\rho_{mr-eq}, g/cm^3$	error%	$\sigma_p$
0.000	0.8962	0.8975	0.15	0.8824	0.8825	0.01	0.8666	0.8675	-0.13	0.8548	0.8525	-0.27
0.025	0.9094	0.9119	0.27	0.8964	0.8978	0.15	0.8854	0.8837	-0.02	0.8708	0.8696	-0.09
0.050	0.9223	0.9245	0.24	0.9100	0.9112	0.13	0.8978	0.8980	0.02	0.8854	0.8847	-0.09
0.075	0.9343	0.9358	0.17	0.9227	0.9233	0.07	0.9110	0.9107	-0.03	0.8994	0.8981	-0.14
0.100	0.9454	0.9460	-0.06	0.9343	0.9341	-0.03	0.9232	0.9221	-0.12	0.9121	0.9102	-0.21
0.125	0.9556	0.9551	-0.05	0.9449	0.9438	-0.12	0.9343	0.9324	-0.20	0.9237	0.9211	-0.28
0.150	0.9648	0.9634	-0.15	0.9546	0.9526	-0.21	0.9444	0.9418	-0.27	0.9341	0.9310	-0.34
0.175	0.9732	0.9710	-0.23	0.9633	0.9606	-0.28	0.9533	0.9503	-0.32	0.9434	0.9400	-0.36
0.200	0.9807	0.9779	-0.29	0.9710	0.9680	-0.31	0.9612	0.9581	-0.33	0.9515	0.9482	-0.34
0.225	0.9873	0.9842	-0.31	0.9777	0.9747	-0.30	0.9680	0.9652	-0.29	0.9584	0.9558	-0.28
0.250	0.9930	0.9900	-0.30	0.9834	0.9809	-0.25	0.9738	0.9718	-0.20	0.9642	0.9627	-0.15
$\sigma_p$	0.23				0.18				0.13			
$\sigma_p$												

#### 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液体密度方程式の 3 つの固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )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密度方程式の固有定数( $\rho_{t=0}$ ,  $R_D$  および  $P_D$ )に対して、重回帰式より求めた固有定数( $\rho_{t=0\ mr-eq}$ ,  $R_D\ mr-eq$  および  $P_D\ mr-eq$ )の誤差%の標準偏差は各 0.5, 7.1, 5.1%であり、決定係数は 0.9958, 0.8931, 0.8859 と高く、重回帰式の有効性は高いと言える。
- (3) 未知の潤滑油について、実験により高压密度測定装置を用いて高压密度を測定せずとも、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液体密度方程式の 3 つの固有定数( $\rho_{t=0\ mr-eq}$ ,  $R_D\ mr-eq$  および  $P_D\ mr-eq$ )の推算が可能となった。
- (4) さらに、未知の潤滑油について、重回帰式から求めたファンデルワールス型液体密度方程式を用いて、密度  $\rho_{mr-eq}$  の推算が可能であることがわかった。
- (5) なお、導出した重回帰式は、本報で検討した圧力、温度の測定範囲で、各サンプル油 21 種に類似した粘性液体に適用可能と考えられる。

## 文献

- 1) D. Dowson, G. R. Higginson : A Numerical Solution to Erasto-hydorodynamic 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-hydorodynamic Lubrication: A Survey of Isothermal Solutions, JMES, 4, 2 (1962) 121.
- 4) 大野：潤滑油の固化領域にわたる密度－圧力関係の予測，日本トライボロジー学会トライボロジー会議 1999 春東京，予稿集，D5 (1999) 239.
- 5) N. Ohno, F. Hirano: High-pressure Rheology Analysis of Traction Oils Based on Free Volume Measurements, Lubr. Eng., 57, 7 (2001) 16.
- 6) 中村・黒崎・大野：潤滑油の高圧レーザ光散乱測定と力学特性評価，日本機械学会論文集（C 編），68, 673, (2002) 233.
- 7) 金子：潤滑油の高圧物性(第 2 報)－密度の圧力，温度関係式の導出－，トライボロジスト，63, 3 (2018) 191.
- 8) 金子：潤滑油の高圧物性(第 4 報)－液体の状態方程式の提案と高圧密度の推算－，トライボロジスト，65, 1 (2020) 45.
- 9) 金子：潤滑油の高圧物性(第 6 報)－無次元密度の圧力温度線形式の導出と高圧密度の推算－トライボロジスト，66, 11 (2021) 864.
- 10) 金子：ファンデルワールス型液体密度方程式の導出と潤滑油の高圧密度の推算，熱物性，36, 2 (2022) 68.
- 11) 金子：潤滑油の高圧物性(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圧物性の推算－，トライボロジスト，63, 10 (2018) 706.
- 12) 金子：潤滑油の高圧物性(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圧密度の推算－，トライボロジスト，67, 10 (2022) 718.
- 13) 金子：潤滑油の高圧物性(第 12 報)－重回帰分析による無次元密度圧力温度線形式の固有定数  $\epsilon$  および潤滑油の高圧密度の推算－トライボロジスト，70, 5 (2025)307.
- 14) 潤滑油の高圧物性(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.
- 15) 金子：潤滑油の高圧物性(第 10 報)－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－，トライボロジスト，69, 1 (2024) 56.
- 16) 金子：重回帰分析による潤滑油高圧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.
- 17) ASME Research Publication: Pressure Viscosity Report Vol.1 & Vol.2, ASME (1953).
- 18) 畑一志，坪内俊之：ハーフトロイダル CVT 車用トラクション油の開発，表面科学，24, 6 (2003) 351.

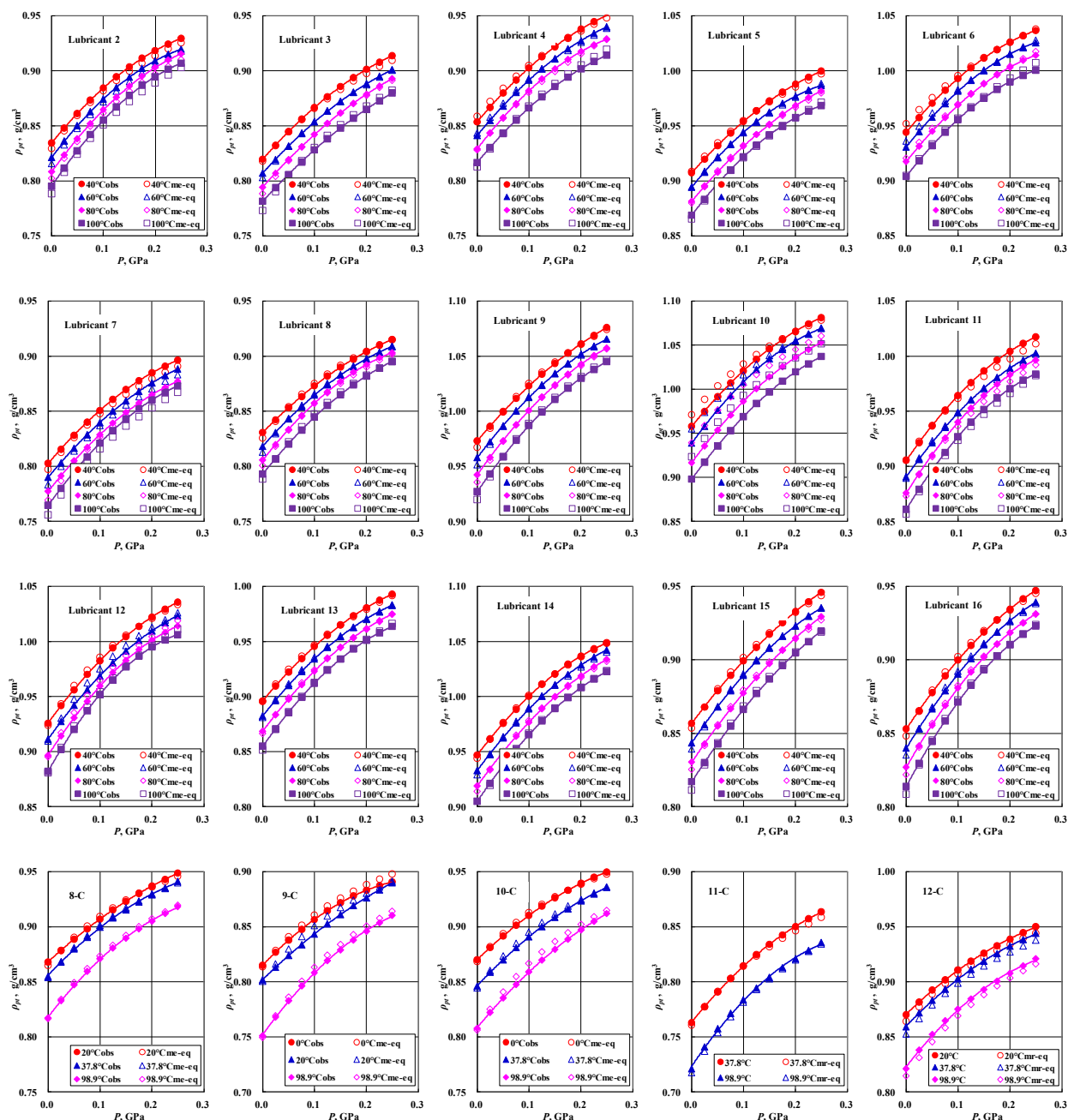


Fig. A1 Comparison of  $\rho_{obs}$  and  $\rho_{m-eq}$  of Lubricant 2~16, 8-C, 9-C, 10-C, 11-C and 12-C