

第 1 章

燃料油および添加剤の基礎知識

第6節 燃料油添加剤の化学構造と作用機構

まえがき

最近のわが国の石油製品添加剤の需要は、燃料油用および潤滑油用を合計すると、年間約20万klである。平均価格1L 1,000円として年間約2,000億円の市場である。

添加剤は石油製品の性能を維持、向上させるために必須のものであり、界面活性剤が多く用いられている。

添加剤自体の性能はもちろん重要であるが、最近では特に、人体に影響を及ぼさない安全な化合物であること、地球環境を汚染しない化合物であること、グリーンケミストリーの理念に則って合成させた化合物であることが要請されている。

産業・工業の発展にともなって添加剤に対する要求事項も年々きびしくなっており、さらなる開発が望まれている。

本節では石油製品の添加剤について、界面活性剤および有機化合物、無機化合物の全般について述べることとする。



1. オクタン価向上剤

オクタン価はガソリンのアンチノック性を示す指標であり、オクタン価向上剤は、燃料のオクタン価を上げ、火花点火機関での燃焼における早期着火によるノッキングの発生を防止する。以前は四エチル鉛などが使われていたが、環境問題、安全性の観点から、日本では1975年よりレギュラーガソリンの無鉛化が実施されている。その後、1983年に無鉛プレミアムガソリンが販売され、事実上の完全無鉛化に至っている。

四エチル鉛にかわるオクタン価向上剤としてMMT (Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl)が一部で使用されているが、自動車用触媒への堆積の問題などが指摘されており、これら以外のオクタン価向上剤についても費用対効果、および毒性などの問題により使用されていないのが現状である。

オクタン価向上剤に関する最近の動向を見ると、含酸素化合物がオクタン価向上剤の中心となっている。

すなわち、アルコールとしてはメタノール、エタノールが、エーテル系としてはMTBE, ETBE, TAMEなどがある。これらはそれ自身オクタン価が高く、添加量も多いので、高オクタン価ガソリン基材として使用されている現状である。

第 2 章

潤滑油， グリースおよび添加剤の基礎知識

第1節 潤滑油・グリースの種類と性状

1. 潤滑剤の分類

潤滑剤とは二つの固体表面の摩擦を減少させるような物理化学的性質をもつ物質の総称であり、図1に示すように液体、半固体または固体の状態で用いられる。

一般に広く用いられているのは液体潤滑油で、とりわけ石油系潤滑油は最も豊富で安価であるため最も広く用いられている。ここでは石油系潤滑剤にしぼってその種類と特徴をのべる。

液体潤滑剤： { 石油系潤滑油 } 動植物油
 { 非石油系潤滑油 } 合成潤滑油

半固体潤滑剤：グリース { 石けん基 } 石油系基油
 { 非石けん基 } 合成基油

固体潤滑剤：グラファイト、二硫化モリブデンなど

図1 潤滑剤の分類

2. 潤滑剤の機能

潤滑剤を使用する目的は言うまでもなく、機械の摩擦部分を潤滑して摩擦抵抗を減少させ、焼付きや摩耗を防ぐと同時に動力の損失を少なくし、機械の効率を高めることにあるが、その他にも実用上いくつかの機能をもっている。すなわち、潤滑油はおよそ次のような働きをもつ。

(1) 摩擦の抑制

流体膜条件下における潤滑油の摩擦の抑制作用は、油膜の粘度とエネルギー損失の効果による。金属-金属の接触点がふえると、境界潤滑条件となり、油の粘度はあまり重要でなくなり摩擦表面に作用する潤滑油の化学的性質が重要となる。

(2) 摩耗の抑制

摩耗には、アブレシブ摩耗と腐食摩耗と金属-金属の接触による摩耗がある。潤滑油に酸化防止剤と腐食防止剤を添加したものは腐食摩耗の抑制に有効で、金属-金属の接触による境界潤滑条件下では、極圧添加剤が有効である。

(3) 温度の制御

潤滑油は摩擦を軽減し、また、機械の運転中に発生した熱をもち去ることにより温度を抑制する。循環油量が多いほどその効果は大である。

見本

第2章

は、インラインにろ過器が設置され、異物の除去が行われている。

小型モータの軸受など、特に低騒音性が要求される用途で使用されるグリースでは、グリース中の有効成分である増ちょう剤や固型添加剤の大きい粒子が異物として作用するため、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子を除く方法もとられている。

グリースの充てんは、通常 100°C 以下の温度で、ごみや気泡が混入しないように行われている。量産型のグリース製造ラインでの容器充てんやカートリッジ容器などの小缶への充てんでは、自動充てん装置が多く用いられている。

3. グリースの化学的組成

3.1 グリースの構成成分

グリースとは液状の潤滑油(基油)に増ちょう剤を分散させることによって半固体あるいは半液状の状態にしたものである。

グリースの構成を図2に示す。

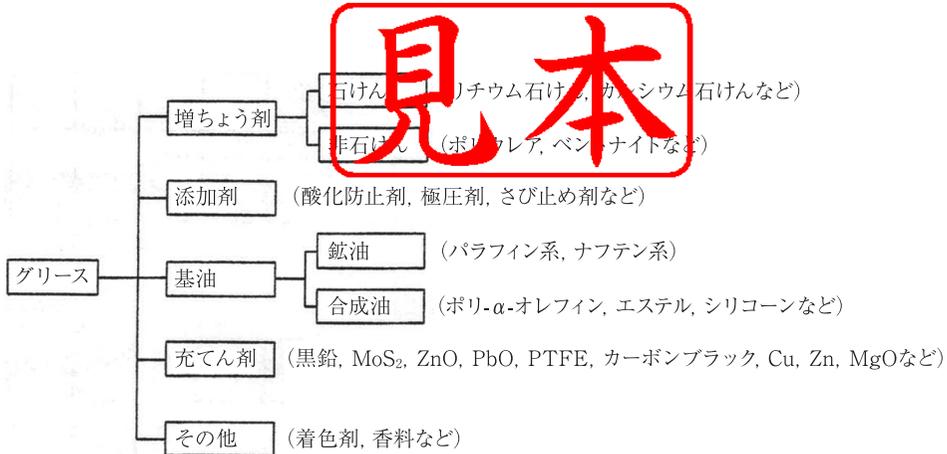


図2 グリースの構成²⁾

グリースはおおむね基油75~96 wt%, 増ちょう剤5~20 wt%, 添加剤0~5 wt%, その他, グリースの性能を補うため各種の粉末(充てん剤)が配合されることがある。

3.2 グリースの基油

表1に基油の種類と特性を示す。

第2章

表2 一般的な潤滑剤に用いられる添加剤一覧^{1,10,11)}

	酸化防止剤	さび止め剤	腐食防止剤	抗乳化剤	粘度指数向上	清浄分散剤	流動点降下剤	消泡剤	AW添加剤	EP添加剤
ガソリンエンジン油	○	○	△	○	○	○	○	○	○	
ディーゼルエンジン油	○	○	△	○	○	○	○	○	○	
車両用ギヤ油	○	○	△	△	△	△	○	○	△	○
軸受油	○	○	△		△		○	○	△	△
無添加タービン油								△		
添加タービン油	○	○	△				△	○	△	
R&O作動油	○	○	△		△		△	○	△	
耐摩耗性作動油	○	○	△	△	○	△	○	○	○	△
難燃性作動油			○				○	○	○	○
工業用ギヤ油	○	○	△				○	○	○	○
圧縮機油	○	○					○	○		
冷凍基油	○	○					△	△	△	
不水溶性切削油	△	△	△					△	△	○
水溶性切削油		△	△					△	△	△
熱処理油	○	○				○				
塑性加工油	○	○	△					○	○	○
グリース	○	○	△						○	○

○:必須 △:使用の可能性が高い

見本

3. 添加剤各論

3.1 酸化防止剤

潤滑油が金属の存在下で高温で空気に接触すると一部は酸化され、アルコール、ケトン、有機酸を経て一般にガム状スラッジと称する高分子樹脂状化合物を生成する。酸化は潤滑油の寿命を短くし、また、ガム状スラッジの発生は使用機械の正常な働きを阻害する。

このような潤滑油の酸化・劣化を防止するのが酸化防止剤であり、普通実用面から低温用（タービン油、工業用潤滑油など）と高温用（内燃機関用潤滑油）に区分され、前者は連鎖反応停止剤であるヒンダード・フェノール系、芳香族アミン系などが用いられ、後者は過酸化合物分解剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛が多く用いられる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は酸化防止剤としての働きの他に腐食防止作用や極圧添加剤としての作用も持っている。また、この酸化防止剤の両者を組み合わせたものは相乗効果によって特に有効な場合がある。この他、酸化防止作用を助けるものに金属不活性剤がある。

第 3 章

潤滑油および添加剤の分離・分析方法

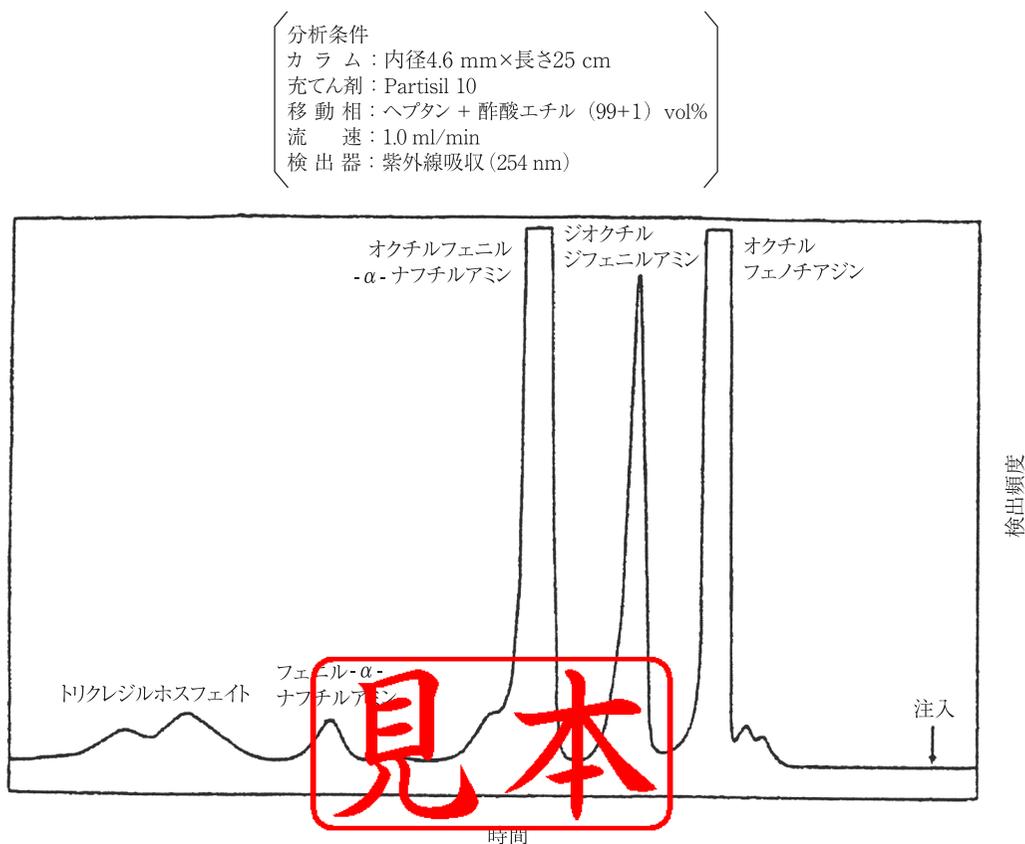


図13 添加剤混合物のHPLC

3. 潤滑剤無機成分の化学分析法および機器分析法

精製された潤滑油基油中に不純物として含まれる金属および非金属元素の量はごく微量であり、実用上あまり問題にならない。しかし、潤滑油やグリース製品には各種の添加剤が配合されており、これらの添加剤の構造や量あるいは使用中における濃度変化などを知る上において、また、異種潤滑油やグリースの混入のチェック、使用中の摩耗金属の分析など、各種元素の定量分析は非常に重要になってくる。定量法には化学分析法と機器分析法がある。

3.1 化学分析法

潤滑油新油および使用油中の Ba, Sn, Si, Zn, Al, Ca, Mg, Na, および K の系統的な化学定量法が ASTM D811 に規定されている。この方法は使用油をも対象としているため化学的操作がかなり複雑になっている。また、Sn, Si, Al, Na, K などの元素は量的にも少ないの

第2節 グリースの化学構造と成分分離・分析方法

まえがき

グリースは基油, 増ちょう剤(金属石けん, 非石けん), 充填剤, 添加剤からなっている。グリースの構成成分を正確に分析することは, グリースの製造管理上, 品質管理上大切なことであり, また, 外国の優れたグリースの成分を解析したり, 新製品を開発するうえにおいても重要であり, 組成と実用性能との関連を研究するうえで欠くことのできない手段である。

本論では, グリースの化学構造と分離分析方法および機器分析について解説する。

1. グリースの構成成分

ひとくちにグリースといっても, その品種は極めて多様である。グリースがいかなる成分から構成されているかをながめると図1のようになり, たいていのグリースはこの中に包含されるだろう。

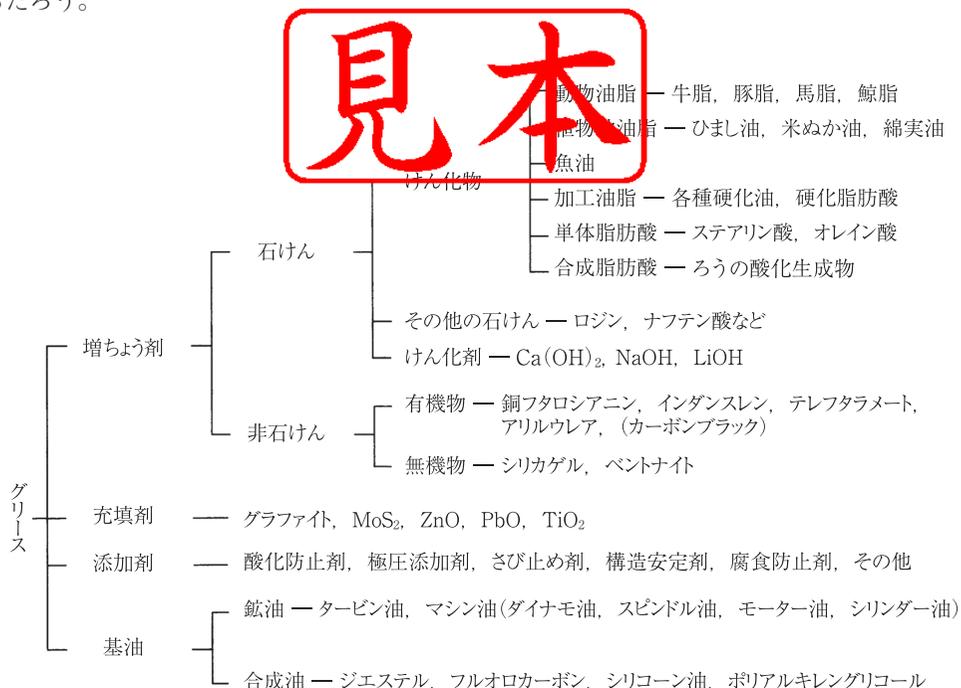


図1 グリースの構成成分

さらに, グリースに用いられている代表的な添加剤の種類, 化合物および添加量を表1に示す。

第3節 合成潤滑油の化学構造と機能および成分分離・分析方法

1. 合成潤滑油の歴史

1930年代の初めに合成炭化水素とエステル¹⁾の製造技術が、ドイツとアメリカでほぼ同時に開発された。アメリカではオレフィンの接触重合プロセスにより低温性能の優れた自動車用潤滑油が開発された。しかし、まだコストが高く、また鉱油系潤滑油の性能が改良されたため、工業化するに至らなかった。

ドイツでも同様な合成油が開発されたが、これは主に石油系潤滑油の不足分を補うためのものであった。

その後、合成潤滑油は長い間工業化生産はされなかった。その理由は、鉱油系潤滑油に各種の添加剤を配合した潤滑油商品は非常に性能がよく、また、価格も安価でとても競合できなかったからである。

しかし、ジェットエンジン潤滑油や各種の過酷な条件(特に高温)の機械に用いられる潤滑油は、従来の鉱油系潤滑油では対応できないものがあり、ここに再び合成潤滑油が脚光を浴びるようになった。

合成潤滑油は現在では、潤滑のあらゆる分野、すなわち自動車用潤滑油(ガソリンエンジン油およびディーゼルエンジン油)、船舶用ディーゼルエンジン油、変速機油、工業用潤滑油、作動油、航空機用潤滑油、宇宙用潤滑油の一部に、あるいは場合により100%使用されている。

数多くの化合物が開発されてきたが、主な合成潤滑油のタイプは次のとおりである。

- ポリ- α -オレフィン(polyalphaolefins)
- アルキル化芳香族(alkylated aromatics)
- ポリブテン(polybutenes)
- 脂肪酸ジエステル(aliphatic diesters)
- ポリオールエステル(polyolesters)
- ポリアルキレングリコール(polyalkyleneglycols)
- リン酸エステル(phosphate esters)

この他、シリコーン、フルオロエステル、パーフルオロエーテル、ポリフェニルエーテルなどがある。

合成潤滑油が適用される分野は次のような条件の潤滑個所で、鉱油系では十分にその効果が期待できない分野である。