鉱油の冷却性能に及ぼす油溶性高分子添加剤の影響について

原 謙 次 郎*

Studies on the Change of Quenching Quantities of Mineral Oils With Oil-Soluble High Molecular Agents.

Kenjiro HARA

1. 実験目的

前報¹⁾において低沸点留分の鉱油を基油として、高沸点留分の鉱油をいくらか混合したものが、冷却性がよくなることを明らかにしたが、冷却の3段階すなわち蒸気膜、核沸騰、対流の各段階を特色づける蒸気膜崩壊温度、および対流開始温度の改良は、一般直留の鉱油または鉱油同志の混合では限度がある。

一般には冷却性をよくするには、蒸気膜崩壊温度が高温度で短時間で生じ、対流開始温度はできるだけ低温度であるものが望ましいが、同一鉱油では両者は相反し、両方を同時に満足させることができなかった。すなわち蒸気膜崩壊温度を高く早くするには、高分子・高沸点・高粘度の鉱油がよいことになるが、対流開始温度は著しく高い温度になり、反対に対流開始温度の低いものとして軽油を選択しても、200°C以上であって、かつまた蒸気膜崩壊温度は著しく低くなりおそくなる。しかし混合方式を選べば、たとえば低沸点鉱油に高沸点鉱油をいくぶん混合させると、対流段階はあまり大きな変化を生ぜずに蒸気膜崩壊温度を相当向上させることができ、その沸点差の大きいほど効果が大きいことを明らかにした。

ゆえに低沸点低分子量の鉱油を基油としてこれに鉱油以外の油溶性高分子添加剤（以下高分子物と略称す）を少量添加することによって冷却性を改良できないかと考えられる。この方面の文献としては、古くは French, 最近では W. Peter²⁾ はカッ炭タールを添加して、また大和久はアスファルトを添加して、多賀谷および田村³⁾ はタールピッチなどを添加して効果をあげている。しかし系統的な研究はなく、また最近潤滑油添加剤としての高分子の各種添加剤、特に粘度指数向上剤の添加効果を、

焼入油のみならず潤滑油としての見地上からもこれらの冷却性上の効果を明らかにする目的をもって行なった。

2. 供試試料

1) 基油：150 # スピンドル油（ナフテン系およびパラフィン系）、軽油、30 # モーター油（パラフィン系）を用い、表-1 にその性状を示す。

表-1 基油の一般性状

油 名	比重 d_4^{15}	引 火 点		粘 度 (SUS)		粘度 指数	凝固点 (°C)	残留炭素 (wt%)	色 相 ユニオン
		P.M. (°C)	C.O.C. (°F)	@ 100°F	@ 210°F				
軽 油	—	80	—	35.4	—	—	—	—	—1
150#スピンドル油(ナフテン系)	0.929	174	350	104	38.4	—	—40	—	—2
150#スピンドル油(パラフィン系)	0.896	193	374	113	40.4	80	—12.5	0.01	1
30# モーター油	0.929	230	455	640	63.8	68	—17.5	0.65	—4.5

表-2 添加剤の性状

品 名	外 観	粘 度 (SUS) @ 210°F	引火点 (°F)	色相 ユニオン	残留炭素 (%)	比重	分子量	全酸価 (KOH) (mg/g)	製造会社名
Paraton	粘稠な液体	3,000	420	3.5	0.2	0.875	—	—	Enjay
PO-19	水アメ状	59,000	450	無色	0	0.91	約 1,500	0.02	—
Vistanex	軟質粘稠なゴム状固体	—	—	—	—	—	約 10,000	—	Standard Vacuum
LMMS	—	—	—	—	—	—	約 10,500	—	Rohm & Haas
Acryloid 181	透明粘稠液体	1,650	—	2	—	0.89	—	0.20	—

2) 添加剤：鎖状のイソブチレンの重合体として（イ）Paraton、（ロ）PO-19、（ハ）Vistanex LMMS を、またメタクリル酸エステルの重合体として（ニ）Acryloid 181 を使用した。性状は表-2 に示す。

なお市販のコールタール、およびアスファルト-1 と、ナフテン系鉱油のカマ残部で 340°C まで 7 mmHg で減圧蒸留したストレートのアスファルト-2（針入度 35、軟化点 49°C）も使用した。

3. 実験装置および方法

前報¹⁾と同じ装置および方法で行なった。

4. 実験結果および考察

前報の実験結果¹⁾により低沸点範囲の鉱油にいくらかの高沸点鉱油を入れることによって、対流段階の冷却性はわずかの上昇でとどめ、蒸気膜崩壊温度を著しく高く、早くすることができ、その効果は両者の沸点差の大

* 日本油化学工業株式会社（大阪市城東区今福中 3-22）Nippon Yukagaku Kōgyō Co., Ltd.

なるものほど良好であった。

したがってこの結果を拡大して鉱油のとりうる最も高沸点留分からなる過熱シリンドー油以上のものを選び、基油の持つ対流部の冷却性を損せず蒸気膜崩壊温度を向上させる効果につき、4種の鉱油の基油を用い添加剤として Paraton, PO-19, Vistanex LMMS, Acryloid 181, コールタール, アスファルトの6種類を添加して、1) 同一基油に対する各添加剤の効果、2) 添加剤の混合量の影響、3) 油温による変化をパラフィン系とナフテン系の基油に分けて検討した。

1) 同一基油に対する各添加剤の効果

パラフィン系の 150 # スピンドル油を基油として、PO-19 を 5%, Vistanex LMMS 3%, コールタール 0.5%, アスファルト-2 を 5% 溶解したものの冷却曲線は図-1 のようになる。ただしコールタールは 5% を基油に入れて加熱しようとしたが大部分不溶で約 0.5% しか溶解しなかった。

図-1 パラフィン基油に対する高分子添加剤の冷却効果

コールタールはほとんど基油に溶解せず、溶解したものは軽質のものと考えられ、蒸気膜崩壊温度は基油と全く同一であるが、対流部を著しく低下させている。すなわち軽質油の混入のため初留点を低下させ、そのため気ホウ発生が終る温度、すなわち核沸騰段階の終止点が低くなるためである。その他のものはいずれも蒸気膜崩壊温度を著しく高温にして短時間に生ぜしめる結果となり、各冷却曲線の対流に入る段階はほとんど同一温度となっているが、時間が違っている。同一時間後における金属表面温度の相違は、早く蒸気膜崩壊温度に達したものが、対流開始温度に達する時間も早いのである。Vistanex LMMS 5% 添加鉱油の冷却曲線は蒸気膜崩壊温度がシャープな形で現われず、核沸騰部の冷却性が緩慢なのは、添加量が多すぎるためで、一つには粘度上昇にも基因すると考えられる。アスファルト-1, アスファルト-2 の各 5% 添加鉱油は類似した曲線を示し、基油と比較して蒸気膜崩壊温度を約 100°C 上昇させ、その時間を 4.1 sec より 1.75 sec に約 2.35 sec も短縮し、

したがって対流開始温度も早くなり、冷却速度の一番大きな核沸騰による冷却段階を著しく大きくして冷却性を大にし、結果的に対流部においても同一時間では、はるかに低温まで冷却する結果を示している。

また蒸気膜崩壊温度だけからいえば、Vistanex LMMS が最も高く、これは同じイソブチレン系の重合物である PO-19 よりも高分子物であるためと思われる。したがって添加剤としては高分子物であるほど有効であると考えられる。

一般に高分子物を添加することによって何ゆえ冷却性がよくなるかに関しては完全な理論的説明はないが、多賀谷らはコールタールピッチを溶解させてきわめてわずかに特性温度を上昇させたが、その原因としてピッチ中の可溶性縮合多環芳香族炭化水素の極性作用と説明している³⁾。ここで問題になる蒸気膜または核沸騰のような、はるかに油自体の気化温度を越えた分解温度では、その挙動の解析は特にむずかしい。基油の中に少量の高分子物を入れることによって特に蒸気膜崩壊温度が早く現われる原因は、つまり蒸気膜による冷却期間が早く消滅して核沸騰段階に早くなることであるから、高温の金属表面を早く液状の高分子物が接触し始めるわけで、この低沸点のものより高沸点のものが気化しにくく臨界温度も高いし、かつ高分子物が金属と接触しやすい。すなわちより吸着されやすいためと考えられる。

したがって低分子の鉱油中で、少量分散溶解または浮遊している高分子物が金属に吸着されやすく、かつ気化しにくく、臨界温度が高いために、初めは高分子物も金属温度があまり高いために蒸気となるが、高分子物のないものに比して、早く液状の形で金属表面の一点を占めることになり、これから核沸騰に入るといった形態をとると考えられる。

ナフテン系の 150 # スピンドル油を基油として、PO-19 を 3%, Paraton 4%, Acryloid 181 を 4% 添加したものの冷却曲線は図-2 のとおりである。

図-2 ナフテン基油に対する高分子添加剤の冷却効果

ナフテン系の基油でもパラフィン系の場合と同様で高分子物の添加によって、特に蒸気膜崩壊温度の向上が認

められる。そのうちでメタクリル酸エステル重合体である Acryloid 181 はその能力は低く、Paraton, PO-19の方が大きい。Paraton および PO-19 はともにイソブチレンの重合体であるが、PO-19 が効果は大きく、これは Paraton より PO-19 が高分子のためである。

2) 添加剤の混合量の影響

パラフィン基の 150 # スピンドル油に PO-19 を 0, 0.5, 1, 2, 5, 20% 混合したときの冷却曲線は図-3 のようになる。

図-3 PO-19 の添加量と冷却曲線

0.5% および 1% 添加したときは蒸気膜崩壊温度はほぼ変わらないが、その時間は早くなっている。かつ 1% においては冷却曲線の蒸気膜の終了点付近が乱れて、蒸気膜崩壊温度は添加剤の効果により高くなろうとする傾向を示し始めている。

すなわち 2% に増加すると著しく蒸気膜崩壊温度は高温かつ短時間で生ずるようになる。ところがさらに増加して 5% としたときはいくぶんわるく、さらに 20% に増加すると冷却曲線の蒸気膜段階と核沸騰段階との境界が不明確で冷却性自体も悪くなっている。

つぎにナフテン基の 150 # スピンドル油に Paraton を 4, 8, 20, 30% 添加したときの冷却曲線は図-4 のようになる。

図-4 Paraton の添加量と冷却曲線

すなわちいずれも蒸気膜崩壊温度を高温かつ短時間で生ぜしめる結果となっているが、添加量の増加に従って冷却性は悪くなっている。4% と 8% とではほぼ同様な冷却曲線を示しているが、20%, 30% の多量の高分子物を混合したときは蒸気膜崩壊温度を境とする蒸気膜段階と核沸騰段階の各冷却曲線がシャープでなくて鈍角化してきていて、かつ対流部は著しく上昇してきている。

これはこれらの高分子物は粘度が高いために多量混合するときは混合物の粘度を著しく上昇させるために、対流作用による油の蒸気と液状油との熱の交換、および液状油の対流を悪くし、核沸騰部では気ホウの消失をおそくし、対流部では相互の熱伝導を悪くするためであると考えられる。したがって高分子物の添加には一定の添加限度があって、その限度以上添加すると、かえって冷却性を妨げる結果となる。またその一定の限度は基油と高分子物の性状によって決まり、一般に高分子物であるほど少量の添加のところに限度がある。

すなわち 150 # スピンドル油に対しては Paraton ではほぼ 4%, PO-19 では 2%, Vistanex LMMS では 1% 程度が最も良好な結果を示す。

3) 油温による変化

パラフィン系の 150 # スピンドル油に PO-19 を 2% 添加したものおよび基油の特性温度および特温秒数と油温との関係は図-5 のようになる。

図-5 基油および PO-19 の 2% 添加油の油温による特性温度および特温秒数の変化

すなわち特性温度は基油に比し添加油は著しく上昇し、特温秒数は著しく早くなっているが、特性温度は基油と同様に油温の高低にかかわらずほとんど測定誤差範囲内で一定であり、特温秒数は 80°C の油温で最小となるような曲線となり、その曲線の形および最小になる油温はほぼ基油と一致している。

つぎにナフテン系の 150 # スピンドル油に Acryloid 181 を 4% 添加したものと、基油自体の 2 試料につき、

図-6 ナフテン基油および Acryloid 181 の 4% 添加油の油温による特性温度および特温秒数の変化

その油温における特性温度と特温秒数の変化を示すと図-6 のようになる。

添加油は、特性温度はほぼ実験誤差内にあるが、特温秒数は 80~100°C で最小となるような曲線となり、基油とはほぼ同一傾向を示している。

したがって高分子物を添加した油も基油同様に油の温度を変えれば、特性温度はほぼ実験誤差内にあるが、特温秒数はある油温で最小となるような傾向を示す曲線となる。また特温秒数の最小になる油温は、試料油の粘度より近似的に求めることができる⁴⁾が、添加油は基油に比し粘度が上昇し、210°F でセーボルト秒数 45 sec のときは、基油で 75°C (実験値約 75°C)、PO-19 の 2% 添加油で 82°C (実験値約 85°C) であるのでいくぶん上昇するが、その差は大きくない。しかし非常に粘度および粘度指数を向上させるような添加剤を相当量多く用いるときは、粘度上昇のために最適油温も上昇するものと考えられ、たとえば前記の計算値からゆけばパラフィン基の 150 # スピンドルで最適油温 75°C のものは、Plexol 181 と同じメタクリル酸エステルの重合体よりなる Plexol 618 では 2% 添加で 93°C、4% 添加で 112°C、6% 添加で 130°C に上昇する。

5. 結 論

1) 鉱油を基油として、主として油溶性高分子添加剤 (以下高分子物と略称す) を用いることによって蒸気膜崩壊温度を高温かつ短時間に生ぜしめ、対流段階の冷却を低温に導き、冷却性を著しく改良した。

2) 高分子物は蒸気膜段階を短縮し、したがって蒸気

膜崩壊温度は高温となり短時間で生ずるため、核沸騰段階が長くなり冷却性は良好となる。これは高分子物は金属表面に吸着されやすく気化しにくいとため、この高分子物が金属表面を覆って早く蒸気膜を消失させるためである。

3) 高分子物としてポリイソブチレンを例にとりその分子の重合度より見ると、重合度大なるものほど効果は大である。

すなわち Paraton より PO-19, PO-19 より Vistanex LMMS が大きい。アスファルト、メタクリル酸エステル重合体はいずれも有効である。

4) 添加剤には最適量が認められ、あまり多くては粘度上昇のためかえって不良になり、大体 2~5% 程度が良好で、分子量大なるほど少なくてすむ。

5) 基油がナフテン系であってもパラフィン系であっても有効である。

6) 添加油の油温の変化による特性温度、特温秒数の変化は基油と同一傾向を示し、特性温度の油温による変化はほぼ実験誤差内にあり、特温秒数はある油温において最小となり、基油によりいくぶん粘度が上昇するので、最適油温はやや上昇する。(昭和 34 年 2 月 13 日受理)

文 献

- 1) 原, 潤滑, **3**, 303-7 (1958)
- 2) W. Peter, *Arch. Eisenhüttenwes*, **20**, 263 (1947)
- 3) 多賀谷, 田村, 日本金属学会誌, **17**, 219 (1953)
- 4) 原, 潤滑, **3**, 126-32 (1958)

本邦産植物 8 種の種子油

スズメウリ, タラノキ, カクレミノ, タカノツメ, イイギリ,
ミツバウツギ, ゴンズイ, リンボクの種子油

小山吉人*・久恒忠良*・伊東祐隆*・外山修之*

Seed Oils from Eight Species of Japanese Plants.

Seed Oils from *Melothria japonica*, *Aralia elata*, *Giliberita trifida*, *Kalopanax innovans*, *Idesia polycarpa*, *Staphylea bumalda*, *Euscaphis japonica* and *Prunus spinulosa*.

Yoshito KOYAMA, Tadayoshi HISATSUNE, Suketaka ITÔ and Yoshiyuki TOYAMA

1. 緒 言

掲題の 8 種の種子油中、タラノキおよびカクレミノの種子油を除いては文献が見当たらないようである。ただし

* 名古屋大学 工学部 応用化学教室 (名古屋千種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University