真空ポンプ油として使用された合成コンプレッサ油 Cellulube 220および300について*

芳賀 竜 寿**・中山 勝 矢***

(昭和40年10月2日受理)

Evaluation of the Synthetic Compressor Oils Cellulube 220 and 300 for Vacuum Pumps

Tatsutoshi HAGA and Katsuya NAKAYAMA

(Electrotechnical Laboratory, Tanashi, Tokyo)

This paper is a technical report of synthetic phosphate lubricants, Cellulube 220 and 300, in certain aspects of their use as diffusion pump fluids. The vapour pressures, the ultimate pressures, the stabilities, and the chemical properties have been examined for these fluids. The ultimate pressure obtained experimentally by using the fluid in the metal pump only with an unrefrigerated chevron baffle is 1.0×10^{-8} Torr or lower. It is presumed that the chemical species is not tricresyl phosphate, but is probably trixylenyl phosphate, although it is written to be triaryl phosphate in the commercial literature of the manufacturer.

1. まえがき

最近、Cellulube という商品名の油が真空ポンプ油として試みられているようなので、当所で行なった試験の結果を報告して参考としたい。今回は、このシリーズのうち、220番と300番とを使用した。

これはもともと不燃性コンプレッサ油として米国の Celanese Corp. of America が合成したものである。現在は Stauffer Chemical Co. が作っている。カタログによると、リン酸エステルとなっているが、その化学組成は不明である。特別な添加剤は加えていないと考えられる。

リン酸エステルを拡散ポンプに使った例はかなり古くからあるから、試験の結果をそれらと比較してみたい⁽¹⁾⁽²⁾。何しろこの油はコンプレッサ油なので真空ポンプ油と比べると値段の点でかなり安価で、注目に値する。

物理的性質はカタログから抜いて、Table 1 にまとめている。

2. 蒸気圧

まず蒸気圧と蒸発熱とを測定した。

試料の液体そのものをU字管マノメータの作動液に使用して蒸気圧を直接測定する方式によった⁽³⁾。0.5~15 Torr の圧力範囲で得た結果を Table 2 に示す⁽⁴⁾。1 Torr 付近の圧力は、ふつうの拡散ポンプのボイラ圧に相当するから、そのときの温度 225°C はこの油の適正ボイラ温度を与えていると考えてよいだろう。

蒸発熱は、蒸気圧 P (Torr) と温度 T (°K) とが以下の式

$$\log P = A - B/T \quad \dots\dots\dots(1)$$

にしたがうとして求めた。蒸発熱 ΔH (Kcal/mol) は

$$\Delta H = 4.574 \times 10^{-3} \cdot B \quad \dots\dots\dots(2)$$

によって計算した。

Cellulube 220 および 300 は、いずれも 250°C 付近において、26.4 Kcal/mol の蒸発熱を与えた。これは DEHS (Octoil-S に相当) や DC 704 よりも大きく、DC 705 よりも小さかった⁽⁴⁾。蒸発熱の点から考えると拡散ポンプのヒータ電力はDC 704 の場合に比べ、かなり多くしてやる必要があるように見える。しかしヒータ電力が多すぎると熱分解の点から到達圧力が低下して

* 昭和40年2月27日真空協会研究例会および昭和40年4月6日応物連合講演会で一部口頭発表

** 株式会社盤城無線研究所(川崎市二子485)からの派遣研究員

*** 電気試験所(東京都北多摩郡田無町上向台)

Table 1 Physical properties of Cellulube 220 and 300

Properties		Cellulube 220	Cellulube 300
Specific density	20/20°C	1.125~1.165	1.125~1.165
Viscosity	cst, 38°C	48	70
Coeff of thermal expansion	$\times 10^{-4}$ cc/cc $\cdot$ °C	~12	~12
Specific heat	Cal/g $\cdot$ °C, 23°C 107°C	0.3681 0.4174	
Refractive index	20°C, avg.	1.551	1.554
Thermal conductivity	$\times 10^{-4}$ Kcal $\cdot$ cm/sec $\cdot$ cm ² $\cdot$ °C, 39.4°C	3.04	

Table 2 Vapour pressures of Cellulube 220 and 300

Eluid name	Density (25°C)	Vapour pressure constant*		Heat of Vapourization (Kcal/mol)	Temp $\cdot$ (°C) at P (Torr) =	
		A	B		1	10
Cellulube 220	1.141	11.61	5780	26.4	224.6	271.6
Cellulube 300	1.137	11.61	5780	26.4	224.6	271.6
DC 704	1.063	11.02	5376	24.6	214.6	263.3
DC 705	1.092	11.65	6098	27.9	250.2	299.4
DEHS (Octoil-S)	0.912	10.02	4878	22.3	213.6	267.6
Lion A	0.903	10.24	4950	22.6	210.2	262.5

$$* \log P (\text{Torr}) = A - B/T (^\circ\text{K})$$

好ましくないようである。

0.5~15 Torr で測定された 蒸気圧のデータを常温まで延長すると、20°C で 7.8×10^{-9} Torr となった。

$\log P$ と $1/T$ とでとった蒸気圧曲線は上に凸の形で彎曲するのが普通であるから、本当の蒸気圧はこの推定値よりさらに低いのではないだろうか。

なお文献によれば^{(4),(5)}、20°C における DC704 と DC705 の 蒸気圧は、それぞれ、 1.1×10^{-8} Torr および 1.4×10^{-10} Torr と推定されるから、Cellulube の場合はこの中間と考えてよからう。

Cellulube 220 と 300 とは、密度や粘度の点でいくぶん差異があるにもかかわらず、蒸気圧と蒸発熱との点ではほとんど差が認められなかった。その理由はよくわからない。

3. 到達圧力

到達圧力の試験は2つの方法で行なった。第1の方法は、4吋口径の金属性3段分溜形ポンプ、第2の方法は

3段分溜形ヒックマンポンプによった。

金属性ポンプによる装置の構成は Fig. 1 のとおりでシェブロンパッフルを有する拡散ポンプの上にステンレス鋼製のテストドームをつけてある。ガasketはテフロンを用いた。ポンプは真空器械工業株式会社製、電離真空計はB-A形真空計で、導管はコパールを使ってテストドームに融着してある。油量 300cc、ポンプのヒータ電力は 600Wであった。テストドーム、真空計、および真空計導管には、フレキシブルなガラス綿被覆ヒーターを捲いて、約300°Cに加熱できるようにしてある。

Cellulube 300 を使った場合の試験結果をFig. 2 に示す。入手した油は、これをそのままポンプに入れて使った。ヒータに通電開始後、約1時間で 10^{-5} Torr の領域に達した。コンプレッサ油として市販されている油を何らの精製もせずに拡散ポンプに使えんということは、具合のよいことである。

テストドームを 220°C、真空計の部分を 300°C に加熱し、真空計の電極を電子衝撃によって脱ガスしたのちには、トラップなしの真空計で 1.2×10^{-8} Torr、液体室

Fig. 1 Experimental apparatus used for the ultimate pressure measurements and the oxidation stability tests.

素を入れた真空計で 8×10^{-9} Torr を得た。

再度加熱による脱ガスをくり返したところ、トラップを入れない真空計で、 23°C の室温のとき、 1.0×10^{-8} Torr、ドームを 15°C に水冷したときは 7×10^{-9} Torr、液体窒素トラップ付き真空計で 2.3×10^{-9} Torr を記録した。

このあと20時間以上放置したが特に到達圧力の悪化もみられず、さらに何度かベークと電子衝撃による脱ガス操作を繰り返しても、だいたい同じような結果が得られた。この辺が到達圧力であると考えられる。

この場合、テストドームの内壁には、油の付着はみられなかった。

同じ排気系に Cellulube 220 を入れて試験を行ったが、ほとんど差異を認めなかった。

ヒックマンポンプの場合は、真空計までの約 70 cm の導管のうちポンプに近い方の半分にはニクロム電熱線を巻いて加熱脱ガスができるようにし、残り半分と真空計とは電気炉に入れるようになっている。電熱線を巻いた部分は約 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱するが、この部分の加熱脱ガスを止めたのちも電気炉の方は $300 \sim 350^\circ\text{C}$ に数時間以上保って脱ガスを続けた。このあと真空計の電極を電子衝撃によって脱ガスした。

試験に供した油は Cellulube 220 の方で、油量は約 250cc であった。ボイラ部分はよく保温し、ヒータ電力はよく調整して最適条件で使った。

Fig. 2 The ultimate pressure data obtained with the metal pump system as shown in Fig. 1. The gauge electrodes were outgassed at the points marked by E. B.

充分脱ガスしたのち、B—A 形真空計は室温で 4×10^{-9} Torr を示した。しかしその後時間とともに圧力は上昇して、1時間で、 1×10^{-8} Torr、2時間で 2×10^{-8} Torr、5～6時間目には 6×10^{-8} Torr になり、それから約20時間にわたって、この値が保たれていた。この値が、このような系を用いた場合の Cellulube 220 の到達圧力であると考えられる。

この油を使った系の到達圧力は、ポンプのボイラ温度に敏感なようである。ヒックマンポンプの場合、この傾向は特に顕著で、ヒータ電力の最適値の範囲が比較的狭かった。このことは、この油が熱分解にあまり強くなく、熱分解生成物が到達圧力を決めているということであろう。

油の主成分分子の蒸発熱はかなり大きいから、吸着熱もそれにとまって大きいと考え、これが逆流していった真空計に達し到達圧力を決めるのには相当に長い時間が必要な筈である⁽⁶⁾。少くとも数週間とか数カ月が必要なのではあるまいか。

ところが実際には、充分脱ガスしたあとの到達圧力は数時間で 10^{-9} Torr の領域から 10^{-8} Torr の領域に戻ってしまうし、またポンプのヒータ電力を変えた場合、到達圧力は数分間で追従して変化することが認められた。したがって、支配的なものは、かなり軽い熱分解生成物分子であるとしなければ説明がつかないと思う。

排気速度に比べて油量の多いヒックマンポンプの場合は、熱分解量が多いとき、金属製ポンプよりも不利になると考えられる⁽⁷⁾。また油で濡れたシュブロンパッフルが、これら熱分解生成物のトラップとして働き、到達圧

力が低くなるということも考えられるかも知れない。

4. 酸化試験

実際に使う段になると、真空ポンプのなかにはしばしば空気が導入され、油は温度の高い状態で空気にさらされることになる。その場合、耐酸化性の弱い油では、たちまち油の劣化ということが起り、到達圧力が悪くなってしまふ。

酸化試験は、到達圧力を試験した Fig.1 の装置を使って行なった。ヒータ電源を切らずに、油回転ポンプの側から空気を導入し、テストドーム内を一時大気圧にしたのち、直ちに排気することを繰り返した。

結果を Fig.3 に示す。

到達圧力は、空気導入前、トラップを入れない真空計で 1.0×10^{-8} Torr だった。図のA点でごく短時間（～30秒以内）空気を大気圧まで導入し、排気のあとテストドームの約15時間にわたる加熱脱ガスと真空計電極の脱ガス（図のE. B.）を行った場合では、ほぼはじめの値である 1.8×10^{-8} Torr まで回復した。

B点において再度、大気圧まで短時間の空気導入を行なったが、その場合も 2.3×10^{-8} Torr まで戻った。

つぎにC点では、ポンプのヒータを入れたまま、10分間空気にさらしておく試験を試みた。このときは4時間の脱ガスをしても 1.2×10^{-7} Torr までしか得られなかった。さらにD点で20分間の空気導入をし、4時間の脱ガスで 4.5×10^{-7} Torr になった。E点では、その上、10分間の空気導入を加えた。このあと排気して連続20時間あまりの徹底した脱ガス操作をしたけれども、トラップなしの真空計では 2.2×10^{-7} Torr にとどまり、 10^{-8} Torr の領域には達しなかった。液体窒素トラップを入れた真空計でも、 $\sim 2 \times 10^{-8}$ Torr だった。いずれも酸化試験の前の到達圧力に対して、約1桁悪くなっている。

相当に厳しい条件で試験したわけだが、それにしてもシリコン油系の真空ポンプ油に比べると耐酸化性は悪いようである。しかし、DEHS (Octoil-S相当) などのエステルよりはよいのではないだろうか。つまり、少しぐらい空気の入るような使い方をしても、 10^{-7} Torr には達する油であるといえる。

この酸化試験のあとで、油をポンプから取り出して観察した。色は淡黄色だったものが黒褐色に変わっており、かなり酸化されたことが判ったが、特別な臭気もなく、アルミ製のジェット系の腐食もみられなかった。しかし

Fig. 3 Results of the oxidation stability tests of the fluid which were exposed to air at A to E points. The gauge electrodes were outgassed at the points of E. B. marks.

徹底的に酸化が行なわれた場合には、有機酸やリン酸の生成が考えられ、金属は腐食されるかも知れない。たびたび空気の導入が予想されるような装置では、使用前によく検討した方がよいと思われる。

5. 腐食性・酸性・毒性・その他

カタログによれば、銅、銅、真鍮、亜鉛、アルミニウム、カドミウムは腐食されず、マグネシウムもやや黒化する程度で大丈夫だと書いてある。しかし、温度の高い場合のことははっきりしない。われわれの場合、真空ポンプのジェット系のアルミニウムには、何らの腐食もみつかっていない。前節に述べた酸化試験の程度では腐食は起らなかった。鋼の部分も同じである。

酸性の度合は、カタログでは 0.1 mg KOH/g 以下とあり、ほとんど問題ない。

毒性についてカタログに、直接飲み下すことは避けるべきだとしている。また蒸気や霧（ミスト）の発生するところで作業すべきでないとして述べている。しかし拡散ポンプ油として蒸気や霧が外部に発生することはないだろうから、まず心配あるまい。これらは一般的注意なのであって、毒性の強いことを言っているのではないと考えられるが、蒸気や霧が多量に発生したら換気するのにこしたことはない。

皮ふにつけた場合も病的な変化は起らないようである。われわれは素手で扱ったが、まだ何ともない。しかし多量に長期間皮ふにつけておくと吸収ということがあるかも知れないから、作業が終わったら洗っておいた方がよいだろう。新らしい油よりもポンプで使い古した油には熱分解生成物が含まれているから、注意をはらった方

がよいと思う。コンプレッサ油として多量に使われている様子だが、毒性は問題になっていないようである。

(軍用にも使用されるので、非常に厳しい毒性試験が行なわれているということである。)

この油は、市販品は淡黄色だが、蒸溜すると無色になる。

水に対してはほとんど溶けない。比重の関係で水は上層に分離する。アルコール、アセトン、ベンゼン、石油系溶剤などにはよく溶けるので、洗うことは容易であった。

加水分解については、16時間沸騰水のなかで加熱を続けても微量であるとカタログやメーカーの出している技術資料には書いてある。

Cellulube の難点の1つは溶解性の強いことである。ビニルタイルの床はぼろぼろになるから注意せねばならない。またブナやクロロブレン等のガスケットを膨潤させる。

この油は、もともとコンプレッサ油で潤滑性がよい筈だから油回転ポンプに入れてみた。かなり低い到達圧力を示したが、軸のシールのガスケットが膨潤のため破損してしまうという結果になった。もしこの点が改められれば油回転ポンプ油としても使えると思う。

フランジのガスケットの場合は、少し膨潤しても、漏れを生ずることはなかった。ブチルゴム、シリコンゴム、バイトンA、テフロンなどは、Cellulube によって膨潤させられることはなく、安全に使える。

6. 化学成分

最後に化学成分について調べたところを簡単に述べておく。

カタログやメーカーの出している技術資料によれば、Cellulube は Triaryl phosphate となっている。しかし、Aryl 基というのは芳香族一般を指す基名であって、手がかりにはならない。TCP (Tricresyl phosphate) もこれに含まれる。

またカタログでは、この物質の分子量が書いてない。しかし一個所だけ蒸発熱が 24.7 Kcal/mol および 60 cal/g と併記されているところがあった。これから推定すると、分子量は 412 前後となる。

Cellulube について、実験的に調べた結果をつぎにまとめてみよう。

(1) 赤外線吸収スペクトルは、Cellulube 220 および 300 についてかなりよく一致した。しかし TCP とは、似ているが細かい点で異なっていて、同じものではないといった方が正しいようである。(Fig. 4)。

(2) Vapour Pressure Osmometer⁽⁸⁾ による分子量測定の結果は、 410 ± 5 という値を得て、カタログからの推定と一致した。

(3) Cellulube を苛性カリ (KOH) のアルコール溶液で加水分解し、リン酸の相手のアルコールをエーテルで抽出分離したところ、茶色のクレゾール臭の強い液体を得た。茶色に着色しているのは不純物のためかも知れない。

(4) この茶色のクレゾール臭の強い液体を Bendix 社のタイムオブフライト形質量分析計に入れてみれば、その結果、主ピークは 122 で、それに芳香族の分解のために生じたと思われる多くのピークを伴っていた。しかし、29のピーク ($\text{CH}_3-\text{CH}_2^+$) は認められなかった。

(5) また、この茶色の液体の赤外線吸収スペクトルはクレゾールとは一致しなかった。むしろ置換基 3 つを有するベンゼン環化合物らしいと推定された。

以上の結果から考えてみると、加水分解で得られた液状物質はキシレノール (Dimethyl phenol) のようである。エチルフェノール (Ethyl phenol) だとしても分子量は 122 で同じだが、質量分析の結果に CH_3CH_2^+ に相当する 29 のピークが出ていないので可能性は薄い。またエチルフェノールは二置換体だから、赤外線吸収スペクトルを説明するのに無理があるようである。

加水分解によって生じた物質がキシレノールだとすると、Cellulube は Trixylenyl phosphate (TXP) ということになる。TXP は分子量 410.4 であって、つじつまがあう。TCP は 368.4 である。

キシレノールには、メチル基のつき方で 6 種類の異性体が存在する。しかも特別な製造法をとっていないかぎり、リン酸と結合させてエステルを作るときには、これらがいろいろな組合せで入ってしまうだろう。したがってリン酸エステルの方にも多種の異性体が生じる筈である。それが Cellulube として、90, 150, 220, 300, 550, 1000 番というような粘度の違う製品を与える原因かも知れない。Cellulube 90 は人工衛星用潤滑剤として試験されたという報告がある⁽⁹⁾。

キシレノールの毒性はクレゾールと比べてずっと少ないと言われている。メチル基が多いため、速に酸化されて体外に排出されるからだという。

Latham はすでに TXP を真空ポンプ油として使い、その結果を報告している^{(1),(2)}。そのときの到着圧力は $3 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ぐらいであり、固形炭酸でテストドームを $-30 \sim -50^\circ\text{C}$ に冷却したとき $6.5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ が得られたとしている。われわれの結果との差が何に起因しているのかよく判らないが、少なくともその 1 つは測定技術の進歩にあり、他の 1 つは TXP の合成法の違いに

Fig. 4 Infra-red spectra of the sample flnids. (Thickness : 0.01mm)

よる不純物や不安定物質の存在の多少にあるのではなか
ろうか。

〔文 献〕

- (1) D. Latham, B. D. Power, N. T. M. Dennis
: *Vacuum* 1 67 (1951)
- (2) D. Latham, B. D. Power, N. T. M. Dennis
: *Vacuum* 2 33 (1952)
- (3) 石井・中山 : 真空 1 222 (1958)
- (4) 中山 : 真空 8 333 (1965)
- (5) D. J. Crawley, E. D. Tolmie, A. R. Huntress
: 1962 *Trans. 9th Natl. Vac. Symp.* 399 (1962)

(6) 林：応用物理 27 83 (1958)

富永：J. J. A. P. 4 129 (1965)

(7) 石井・中山：真空 2 192 (1959)

(8) 例えば W. I. Higuchi, M. A. Schwartz, E. G.

Rippie, T. Higuchi : J. Phys. Chem. 63 996

(1959)

(9) R. W. Parcel, F. J. Clauss, C. F. O'hara, W. C.

Young : 1963 Trans. of 10th Natl. Vac. Symp.

3 (1963)

付 記

クレゾール、キシレノール、T X P等は異性体が多く、全部の化学式をここに書くわけにいかないが、参考までに二例を示しておく。

化 学 名	化 学 構 造 式	分子量
o-Cresol	HO- -CH ₃	108.1
2, 4-Dimethylphenol (キシレノールノ1種)	CH ₃ HO- -CH ₃	122.2
o-Ethylphenol	HO- -CH ₂ • CH ₃	122.2
Trixylenyl phosphate (T X P)	CH ₃ PO-[-O- -CH ₃] ₃	410.4
Tricresyl phosphate (T C P)	PO-[-O- -CH ₃] ₃	368.4