

報 文 4

HALSのエンジン油への適用検討

中央技術研究所 潤滑油研究所 機械・加工・基油グループ やぎした かずひろ
八木下 和宏



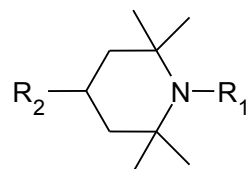
1. はじめに

エンジン油の機能は、「摩擦・摩耗の低減」、「焼き付き防止」、「冷却」、「密封」、「腐食防止」など、一般的な潤滑油に要求されるものに加えて、内燃機関用であることに由来する特有の性能がある。エンジン油は、燃焼室を潤滑する際にピストン・シリンダー域において 200 ~ 250°C という高温にさらされることや、燃焼により酸化反応の引き金となる窒素酸化物 (NO_x) や燃焼ラジカルと接触することにより、強力な熱や酸化劣化を受ける。このため、工業用の潤滑油が数千~数万時間使用されるのに対し、エンジン油の場合はせいぜい数百時間しか使用されない。近年、環境負荷低減を目的とした廃油量の削減の観点から他の潤滑油と同様にエンジン油にもより一層の長寿命化が求められている。エンジン油の寿命は、他の有機物と同様に空気中の酸素による酸化劣化が主に決定している。そのため、エンジン油を長寿命化する上で最も重要な性能は、酸化に対する対抗性を高める (酸化安定性の向上) こととなる。エンジン油の酸化安定性を高める手段としては大きく分けて二つある。その一つはエンジン油の主成分である基油の酸化安定性を高めること (基油の品質向上) である^{1,2)}。もう一つは基油を酸化劣化から保護する酸化防止剤 (A.O) の配合である。エンジン油に使用される代表的な酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、芳香族アミンの他、摩耗防止剤としても機能するジアルキルジチオリン酸亜鉛 (ZDTP) などがある。

ヒンダードアミン系の酸化防止剤は、一般的に Hindered Amine Light Stabilizer (HALS) と呼ばれている。HALS は、図 1 に示すように 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン骨格を持つ化合物である。名前から分かるように、当初は光に対する安定剤として開発されたが、現在では多機能酸化防止剤として多くの高分子材料に使用されている。多機能がゆえに作用機構は大変複雑で現在も完全には解明されていないが、いくつかの機構が提案されている^{3,4)}。興味深い作用機構として再生型のラジカル捕捉能や過酸化物の非ラジカル分解が挙げられる^{3,4)}。一方で HALS は併用する添加剤のえり好み⁵⁾が激しく、硫黄系酸化防止剤を併用すると拮抗作用を示すことが知られている³⁾。エンジン油には、半世紀以上に亘って不可欠な添加剤とし

て硫黄系の ZDTP が使用されており、HALS の併用効果が期待できない。そのため、HALS がエンジン油の酸化防止剤として適用されることはなかったと推測される。

筆者は、これまでに ZDTP の硫黄を酸素に置換したジアルキルリン酸亜鉛 (ZP) を中心としたエンジン油の配合技術 (ZP テクノロジー) を研究し報告してきた^{5,6)}。本技術は弊社のプレミアムモーターオイル「SUSTINA」の基幹技術としても使用されているものである⁷⁾。エンジン油の硫黄を可能な限り削減した本技術では、HALS の酸化防止性が期待できると予測された。本稿では、ZP テクノロジーの更なる進化を目的とし検討した「HALS によるエンジン油の酸化安定性の向上」について紹介する。



R₁: H, CH₃

R₂: RCOO-, RCON-

図 1 HALS の構造

2. エンジン油の酸化劣化と酸化防止剤

エンジン運転中のエンジン油の劣化モデルを図 2 に示す⁸⁾。燃焼により生成するフリーラジカルはエンジン油を構成する基油 (炭化水素: RH) と反応して、アルキルラジカル (R·) を生成し、これはたちどころに酸素と反応してパーオキシラジカル (ROO·) となる。図 2 の下半分に示すように、酸化防止剤が存在しない場合、パーオキシラジカルは基油 (炭化水素) と反応して、再びアルキルラジカルを生成する。このような反応はパーオキシラジカル同士がカップリングし安定化するまで繰り返されるため、一つのラジカルから多くの基油がヒドロパーオキシド (ROOH) へと酸化される (連鎖反応)。また、生成するヒドロパーオキシドはエンジン運転条件のような高温下では、安定な化合物として存在することはできず、ラジカル分解してフリーラジカルとなり酸化を加速させる。こうした酸化劣化

を防止する目的から、エンジン油には酸化反応の主要な活性種であるパーオキシラジカルやパーオキシ酸を不活性物質に変換する酸化防止剤が配合されている(図2の上半分)。パーオキシラジカルが基油(炭化水素)と反応する前に、これと速やかに反応し酸化反応の連鎖を断ち切るものを連鎖停止剤(またはラジカル捕捉剤)といい、ヒンダードフェノール、芳香族アミンが代表的な化合物である。また、生成するヒドロパーオキシ酸を、イオニックに不活性化化合物へと変換するものを過酸化分解剤と呼び、ZDTPなどの硫黄化合物が代表的な化合物である。エンジン油のように燃焼によるフリーラジカルによってヒドロパーオキシ酸が次々と生成する系では、過酸化分解剤の役割が重要となってくる。ZDTPが長年にわたりエンジン油に使用されてきたのは、優れた過酸化分解剤を持つためである。

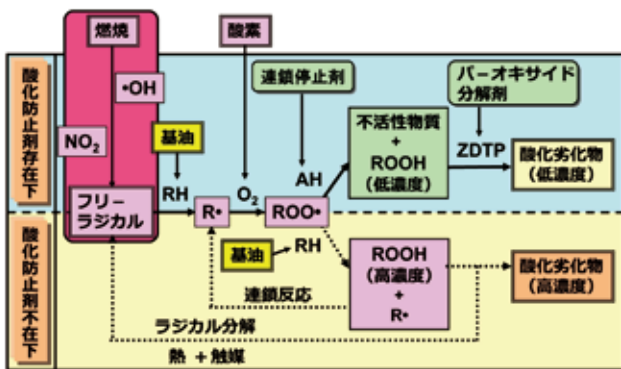


図2 エンジン油の酸化劣化反応機構

言うまでもないがエンジン油を長寿命化するには、単純に酸化防止剤の添加量を増やせば良い。現にこれまでのエンジン油の主要な長寿命化技術は、酸化防止剤の増量により行われてきた²⁾。しかし、フェノール系A.Oやアミン系A.Oのような自己犠牲型の場合は、酸化防止の反応活性により固有の速度で消耗する。このため、濃度増加に伴うその効果はしだいに頭打ちになり、増量による寿命延長には限界がある¹⁾。また、ZDTPの場合は、酸化防止反応に加えて熱や加水分解などによっても消耗する^{9,10)}。

ZDTPの消耗(分解)はZDTP自身の機能低下にのみならず、エンジン油の諸性能(清浄性の低下など)に悪影響を及ぼすこともある¹¹⁾。これまで述べてきたように、既存の添加剤技術によるエンジン油の長寿命化は、限界点に近づきつつあるものと思われる。すなわち、エンジン油用の新規酸化防止剤の探索は、「長寿命エンジン油」の研究開発で重要なテーマと言える。HALSは、図3に示すような再生型のラジカル捕捉能やフェノールの再生という興味深い性能を有しており、酸化防止期間の延長が期待できる。

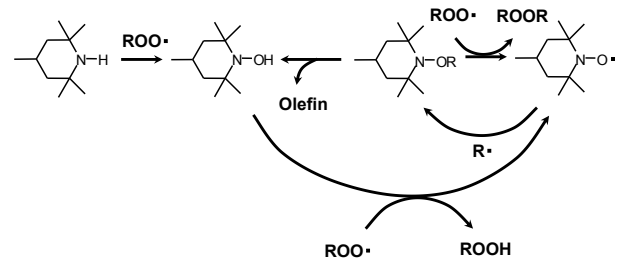


図3 HALSとパーオキシラジカルの反応機構

3. HALS 配合油の酸化安定性

HALSの酸化防止性を調べるため調整した試験油の組成と性状を表1に示す。試験油は、基油にAPI(アメリカ石油協会)グループIIIを用い、酸化防止剤と摩耗防止剤以外の添加剤は全て同一とした。HALSは、(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)2-エチルヘキサン酸エステルを合成し使用した。フェノール系A.Oは、市販のオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、アミン系A.Oは、市販のC₉のアルキル基を有するアルキルジフェニルアミンを使用した。基準油A(REO-A)は、一般的な酸化防止剤システムである連鎖停止剤とZDTPを組み合わせたものである。基準油B(REO-B)は、ZPテクノロジーの連鎖停止剤とモリブデン系過酸化分解剤(Mo系A.O)を組み合わせたものである。試験油A(OIL-A)およびB(OIL-B)は連鎖停止剤にHALSを組み合わせたもので、試験油C(OIL-C)は試験油AにさらにMo系A.Oを併用したものである。試験油D(OIL-D)は試験油Cの酸化防止剤を半減したものとなる。

表1 試験油の処方および性状

試験油	REO-A	REO-B	OIL-A	OIL-B	OIL-C	OIL-D
基油	APIグループ III					
酸化防止剤 mass%	フェノール系	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25
	アミン系	0.5	0.5		0.5	
	モリブデン(Mo)系		0.08			0.08
	HALS			0.3	0.3	0.3
摩耗防止剤	Sec.ZDTP	ZP	ZP	ZP	ZP	ZP
清浄剤	Salicylate					
分散剤	non Boron type Succinimide					
粘度指数向上剤	Mix type					
SAE粘度グレード	5W30					
元素含有量 ppm	Mo	—	150	—	—	150
	Ca	2100	2100	2100	2100	2100
	P	700	700	700	700	700

エンジン油の酸化安定性を評価するには実験室試験と実機試験がある。今回は実験室試験でHALSの性能を調べた。選定した実験室試験はNO_x吹き込み試験である。NO_x吹き込み試験は、試料量150g、温度140℃、NO_x1185ppmの条件下で行った。各油の長寿命性(酸化安定性)は、試験24時間ごとに採取した油の酸価増加から評価した。

3.1 連鎖停止剤とHALS併用油の酸化安定性

REO-A、REO-B、OIL-AおよびOIL-Bの酸価増加の経時変化を図4に示す。REO-Aは48時間、REO-Bは72時間で急激な酸価の上昇が見られたのに対し、OIL-Aは96時間で急激な酸価上昇が確認された。急激な酸価の上昇は、酸化防止機能の消失を示しており、この点が各油の酸化寿命と判断できる。この結果から、HALSを用いたOIL-Aは、従来の酸化防止システムを用いたREO-AやREO-Bより高い酸化寿命を有することがわかった。OIL-Aの酸化防止剤の総量はREO-AやREO-Bのほぼ半分であることから、HALSが他の酸化防止剤と比較して酸化防止反応による能力の失活が極めて緩やかであることを示している。他方でOIL-Aの急激な酸価の上昇に至るまでの酸価増加は、REO-AやREO-Bと変わらないことから、これらと遜色ない酸化防止活性を有していることがわかる。

OIL-Bの酸価増加の変化から、OIL-BはOIL-Aと同等の酸化防止性および酸化寿命を持つことがわかった(図4)。これまで、アミン系A.OとHALSとの併用系における酸化防止性については報告例がなかった。今回の検討でアミン系A.OとHALSの併用も、フェノール系A.Oとの併用と同様に優れた酸化安定性を示すことが明らかになった。

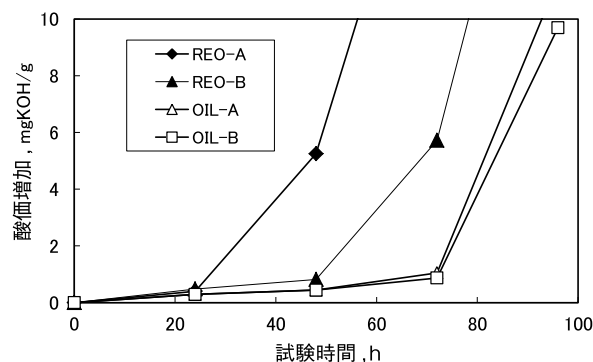


図4 REO-A,REO-B,OIL-A,OIL-Bの酸価増加の経時変化

3.2 HALSとMo系A.O併用油の酸化安定性

OIL-CおよびOIL-Dの酸価増加の経時変化を図5に示す。OIL-CおよびOIL-Dは共に96時間でも急激な酸価上昇が見られなかった。OIL-AとOIL-Cの比較から

Mo系A.Oの追添は、酸化寿命の延長に寄与することがわかった。HALSへの硫黄系過氧化物分解剤の併用は、拮抗作用を示すことが報告されているが、Mo系過氧化物分解剤の併用は、効果的な作用であることが確認された。

前述のようにOIL-Dの酸化防止剤の総量はOIL-Cの半分であるが、今回の試験時間条件下では同等の酸化寿命を示した。これまでエンジン油のラジカル捕捉剤として、フェノール系A.Oやアミン系A.Oが主に使用されてきた。これらのような自己犠牲型の酸化防止剤で、酸化寿命を延ばすには添加剤の増量が不可欠であった。今回の検討でHALSのような再生型の場合、少量の添加でも酸化寿命を大幅に向上できることが確認された。また、これまでHALSの酸化防止能は、高温域では効果が低いと言われているが、140℃という高温下でも優れた酸化防止性を示したことは、大変興味深い結果といえ、機構の解明は今後の課題としたい。

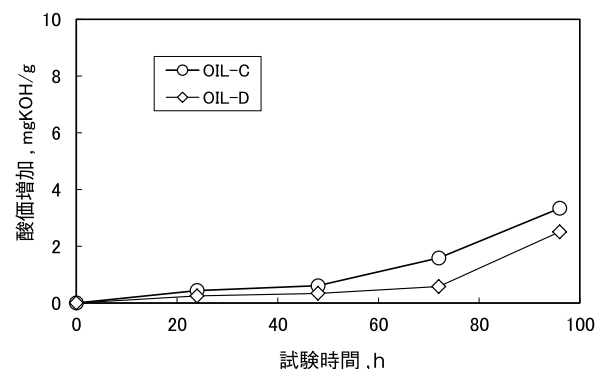


図5 OIL-C,OIL-Dの酸価増加の経時変化

3.3 HALSの酸化防止性の考察

HALSの酸化防止機構として、ニトロキシラジカル($>NO\cdot$)の酸化体がラジカル($R\cdot$, $ROO\cdot$, $R(CO)OO\cdot$)を捕捉し安定化することが提案されている^{3,4)}。また、フェノール系A.Oとの併用系では、フェノールの再生が重要と言われている³⁾。今回、IR分析で本実験過程のフェノールの再生を調べたが、フェノールの再生は確認されなかった。すなわち、本条件下では、前者の機構が支配的であったと考えられる。

Mo系A.Oとの相乗効果であるが、Mo化合物の過氧化物分解能が重要な役割を果たしたと考えている。山下¹²⁾は、HALSのニトロソニウム塩が過氧化物をラジカル分解することを報告している。過氧化物のラジカル分解は、かえって自動酸化を助長してしまうため、Mo系A.OがHALSより積極的に過氧化物をイオン分解し、ラジカルの発生を抑制したとすれば、併用系の相乗効果をうまく説明できる。

4. HALS 配合油の酸化安定性に与える Mo 化合物種の影響把握

前節で HALS に Mo 系 A.O を併用すると優れた効果が得られることを明らかにした。このことから、併用系における Mo 化合物種が酸化防止性に与える影響を調べることとした。実験に使用した試験油の組成と性状を表 2 に示す。各試験油の処方、前節で用いた OIL-C を基本骨格とした。すなわち、基油に API グループ III を用い、酸化防止剤と摩耗防止剤以外の添加剤は全て同一とした。HALS、フェノール系 A.O およびアミン系 A.O は、前節と同じものを使用した。Mo 系 A.O は、硫黄を含有するもの 2 種 (A, B) と、硫黄を含有しないもの 2 種 (C, D) を選定し配合した。

実験室試験は、前節で使用した NO_x 吹き込み試験に加え、内燃機関用潤滑油酸化安定度試験 (ISOT: Indiana Stirring Oxidation Test) も用いた。ISOT は、試料量 250g、温度 165.5℃ の条件下で行った。

4.1 NO_x 吹き込み試験による評価結果

NO_x 吹き込み試験 72 時間後の酸価増加および残存塩基価 (HCL 法) を図 6 および 7 に示す。酸価増加は、OIL-E が約 2mgKOH/g と他の試験油に比べて高い値を示した。一方、残存塩基価はほぼ同じであり、Mo 化合物種の違いによる差は認められなかった。

4.2 ISOT による評価結果

ISOT 96 時間後の酸価増加を図 8 に示す。OIL-F は酸価増加が認められず、優れた酸化安定性を示した。一方、硫黄を含有していない Mo 化合物を配合した OIL-G および OIL-H は、酸価が大幅に増加した。これまで、硫黄化合物は HALS に対する拮抗作用が指摘されているが、今回の結果では、硫黄を含有する Mo 化合物のほうが優れる結果となった。本結果が Mo 化合物の追添による影響であるかを調べるため、Mo 化合物を除いた試験油を調整し評価した。その結果、Mo を配合していない試験油 (w/o Mo) の 96h 後の酸価増加は、11.33mgKOH/g であった (図 8)。このことから、硫黄を含有する Mo 化合物は HALS の酸化安定性に悪影響を与えないか、あるいは相乗効果を示し、硫黄を含有しない Mo 化合物は、拮抗作用を示すことがわかった。

NO_x 吹き込み試験の結果と、ISOT での結果が大きく異なった理由は、触媒の有無が関与していたと考え、油中の銅量を調べた。試験油中の銅量を図 9 に示す。OIL-G および OIL-H からは、多量の銅が検出され、酸価増加と同じ傾向を示した。このことから、OIL-G および OIL-H の酸化劣化の加速要因は、銅が油中に溶出し酸化触媒として作用したものと推察される。一般的に硫黄系化合物は、銅に対する腐食性が高く、銅の溶出を促進する。しかし、今回の結果では、銅の溶出を抑制しており、HALS 添加油の特有の現象といえ、今後の研究課題としたい。

表 2 試験油の処方および性状

試験油	OIL-E	OIL-F	OIL-G	OIL-H	
HALS mass%	0.3	0.3	0.3	0.3	
モリブデン系化合物	type-A	type-B	type-C	type-D	
基油	API グループ III				
摩耗防止剤	ZP				
清浄剤	Salicylate				
分散剤	non Boron type Succinimide				
粘度指数向上剤	Mix type				
SAE 粘度グレード	5W30				
元素含有量 ppm	Mo	150	150	150	150
	Ca	2100	2100	2100	2100
	P	700	700	700	700

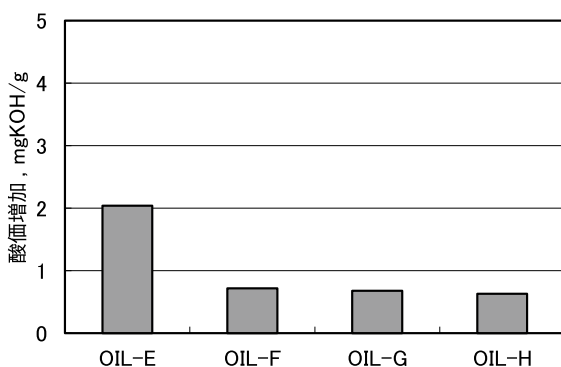


図 6 OIL-E ~ H の NO_x 吹き込み試験 72 時間後の酸価増加

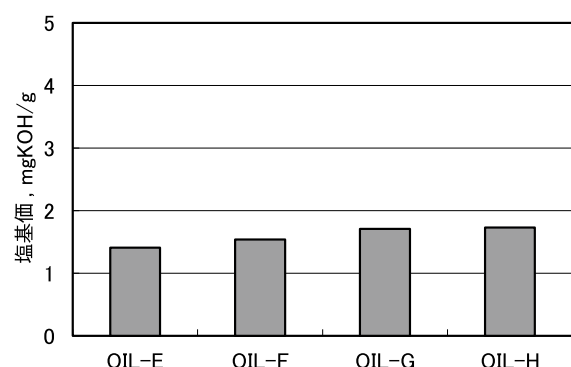


図 7 OIL-E ~ H の NO_x 吹き込み試験 72 時間後の残存塩基価

最も HALS との併用効果が高かった Mo 化合物 B の濃度依存性を調べるため、OIL-F の Mo 化合物の添加量を振って実験を行った。Mo 添加量と酸価増加の関係を図 10 に示す。図 10 から HALS に対する Mo 化合物の併用効果には、最適添加量が存在することがわかる。

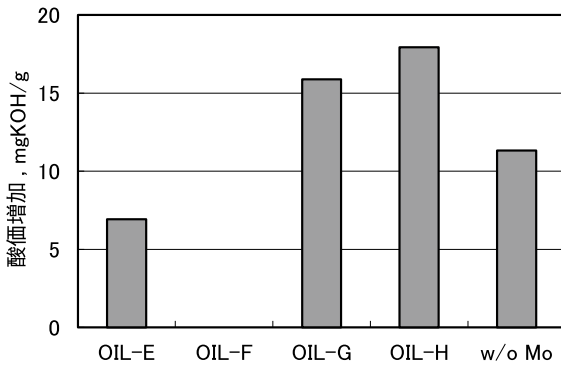


図 8 OIL-E ~ H の ISOT96 時間後の酸価増加

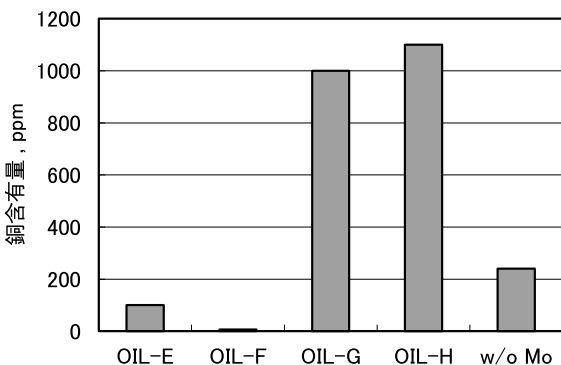


図 9 OIL-E ~ H の ISOT96 時間後の油中銅量

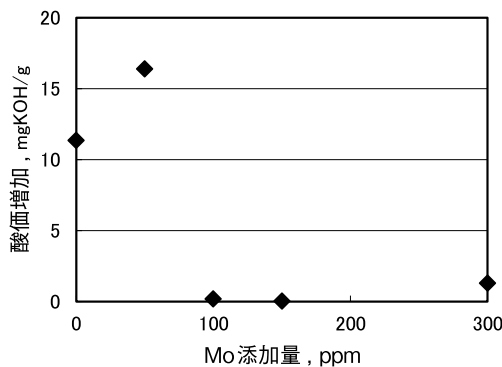


図 10 Mo 添加量と酸価増加の関係 (試験油: OIL-F, 試験: ISOT)

5. おわりに

本稿では、HALS の酸化防止性について検討した結果を紹介した。冒頭に述べたように HALS は、硫黄化合物との拮抗作用が指摘されており、これまでエンジン油用の酸化防止剤として使用されることがなかった。筆者らが逆転の発想で開発した ZDTP を使用しないエンジン油中においては、HALS の酸化防止性は、従来の酸化防止剤に比べて極めて優れることを明らかにした。特に、従来のラジカル捕捉剤と異なる酸化防止機構は、酸化防止寿命の延長に寄与するもので、今後のエンジン油の長寿命化技術の切り札と言っても過言ではない性能であった。本稿では HALS の酸化防止性に関して紙面の関係上、実験室試験による評価結果のみを紹介した。HALS の酸化防止性はエンジン試験においても優れた性能が確認されており、また機会があれば紹介したい。

ガソリンエンジン油の代表的な品質規格である ILSAC (国際潤滑油標準化および認定委員会) の要求性能の変遷を見てみると、改訂ごとに酸化安定性 (信頼性) の向上が盛り込まれてきた。2017 年に認証が開始予定の次期規格の ILSAC GF-6^{13,14)} では、現規格の ILSAC GF-5 に比べて、さらなる省燃費性の向上、後処理装置適合性の向上、信頼性の向上が検討されている。このように「エンジン油の長寿命化」を含む環境性能向上に関する技術開発は、将来に向けてゴールラインのない研究課題といえる。

6. 引用文献

- 1) 五十嵐仁一; トライボロジスト, 45, 11, p801 (2000)
- 2) 内藤康司; トライボロジスト, 52, 4, p255 (2007)
- 3) 大勝靖一; 石油学会誌, 51, 4, p191 (2008)
- 4) 吉川和美; 日本ゴム協会誌, 68, 53, p327 (1995)
- 5) 松井茂樹・八木下和宏; ENEOS Technical Review, 49, 3, p16 (2007)
- 6) 富永英二・八木下和宏; ENEOS Technical Review, 49, 3, p26 (2007)
- 7) 寺元良樹; ENEOS Technical Review, 53, 1, p18 (2011)
- 8) 五十嵐仁一; ベトロテック, 13, p546 (1990)
- 9) 岡田美津雄・山下正忠; 日石レビュー, 29, 3, p14 (1987)
- 10) 八木下和宏・五十嵐仁一・小泉武男; 日本トライボロジー学会トライボロジー会議東京 2000 予稿集, p91 (2000)
- 11) 八木下和宏; トライボロジー研究会 第 23 回講演会前刷, p23 (2010)
- 12) 山下浩司ほか; 石油学会誌, 49, 6, 294-300 (2006)
- 13) 内藤康司; 月刊トライボロジー 10, 24 (2012)
- 14) 潮田伸雄ほか; 石油学会石油製品討論会予稿集 p86 (2013)