

熱重量測定—示差熱分析法による潤滑油の評価

湯川 治夫*

1. はじめに

最近における熱分析機器の発達は著しく、装置の高精度化、信頼性の向上、操作の簡易化あるいは多機能化等の進展には目をみはるものがある。それ故、TG-DTAが過去に広く利用されて来た分野は窯業や鋳業であるが、今日では有機無機のあらゆる物質に及び、極めて広範囲な分野で利用されている。

ところで、潤滑油の熱安定性や酸化安定性の評価法はASTMとかJIS等の規格に定められている。しかし、これらの方法は、必要とする試料量が多く、測定が長時間に及ぶという大きな欠点を有する。現在は研究や管理上の分析評価にも簡易性と迅速性が要請されている。そこで、著者らは多くの特長を持つTG-DTAに着目し、潤滑油の酸化安定性を少量の試料で迅速容易に評価する方法について検討した。ここでは、その内容を主として紹介し、併せて他の利用法についても触れる。

2. TG-DTAによる潤滑油の評価

2.1 試料及びTG-DTA

試料油は市販の空気圧縮機油7銘柄である。一般性状は表1に示す。吐出空気量540 l/min, 最高使用圧力9.9 kgf/cm², 出力5.5 kWの空気圧縮機で試料油の実用試験を実施、この試験で得られたストップバルブ油(STV油)も併せて試料とした。

TG-DTAに使用した装置は真空理工(株)TGD-3000型である。試料セルは内径、深さとも5 mmの白金製、試料油の採取法は所定量(7~9 mg)を採取、精秤した

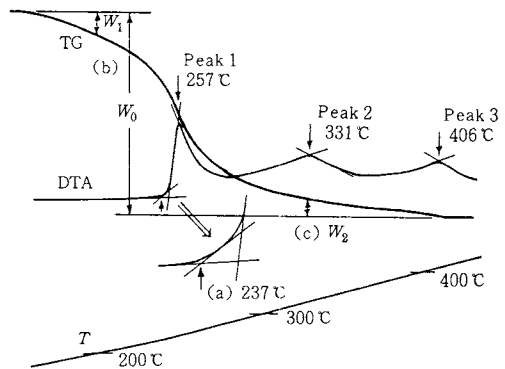
後、 α -アルミナ粉末を充填するボトム法¹⁾とした。そして、雰囲気は通気量1 l/minの空気、昇温速度5°C/min, TG \pm 10 mg, DTA \pm 250 μ Vの感度で分析した。

また、STV油についてはIRスペクトルを求めた。

2.2 結果

試料油のTG-DTA曲線の一例を図1に示す。図中DTA曲線にはピークⅠ, Ⅱ, Ⅲの発熱ピークがみられる。ピークⅠの立ち上がりは鋭く、またTG曲線が示す大きい減量と併せ考えると、この温度域では試料油の酸化反応と熱分解反応が同時に進んでいるものと思われる。また、試料油が空气中酸素と反応を開始する温度はDTAの原理からピークⅠの立ち上がり点(発熱開始温度)であると考えられる。それ故、油の酸化安定性の評価はこの温度の高低で行うと推定される。試料油の発熱開始温度は表1に示す。さらに、図中に示す方法で10%減量点温度及びピークⅡ残存量を求めた。これらの値はSTV油についても求めた。結果は表1, 2に示す。

図1からわかるように、10%減量点温度は採取した試料量の10%が損失した温度で、油の蒸発し安さの目安と



- (a) Peak 1-appearing Temperature ($T/^\circ\text{C}$)
- (b) Temperature for 10% Weight Loss ($T/^\circ\text{C}$)
- (c) Weight Residue at Peak 2 ($W/\% = W_2/W_0 \times 100$)

Fig. 1 An Example of TG-DTA Curve and the Evaluation Method of the Experimental Values.

Table 1 General Properties and TG-DTA Values Obtained with the Commercial Compressor Oils.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Kinematic Viscosity 37.8°C ($\eta/\text{mm}^2\text{s}^{-1}$) 98.9°C	64.68 8.17	69.95 8.66	56.50 6.06	57.78 7.26	58.73 4.49	53.31 6.35	72.13 8.88
Flash Point ($T/^\circ\text{C}$)	238	232	192	236	224	212	220
Peak 1-appearing Temperature ($T/^\circ\text{C}$)	207	210	237	219	217	237	210
Temperature for 10% Weight Loss ($T/^\circ\text{C}$)	240	235	196	248	247	212	233
Weight Residue at Peak 2 ($W/\%$)	25.0	13.2	8.0	24.5	19.8	15.5	13.0

* 神奈川県工業試験所: 横浜市金沢区昭和町 3173
〒 236

Table 2 Experimental Results of STV Oils.

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Peak 1-appearing Temperature (T/°C)	121	115	145	113	116	171
Temperature for 10% Weight Loss (T/°C)	217	212	195	220	211	218
Weight Residue at Peak 2 (W/%)	28.7	17.5	9.3	27.9	23.7	20.0
Transmittance Ratio ($\nu_{C=O}/\nu_{CH_3}$)	1.33	1.12	0.69	1.26	1.59	0.33
Evaluations by a Marked Air Compressor	△	△	◎	△	△	○

- 1) Symbol; ◎ Excellent, ○ Good, △ Bad.
- 2) Oil No. 7 Not test because of very small weight.

なる。また、ピークⅡ残存量は、ピークⅡの試料残存量を百分率で表した値である。このピークⅡで残存している成分は、ピークⅠで酸化と熱分解が生じた後の重合物やカーボン質等であると思われる。したがって、この値は試料油のカーボン析出傾向を評価する指標となる。

表2には、実機試験による油の評価とSTV油のIRスペクトル図から求めたカルボニル基の相対生成比を表す赤外強度を示す。この赤外強度は、酸化により生成したカルボキシル基の 1715 cm^{-1} とメチル基の 1378 cm^{-1} の各吸収ピーク大きさの比率である。したがって、この比率は酸化劣化の相対的な大きさを示す指標値である。

表1からNo.3は発熱開始温度が高く、10%減量点温度が低く、ピークⅡ残存量が少ないことがわかる。これらの値から、No.3油は酸化安定性に優れ、幾分蒸発し易くカーボン析出量の少ない空気圧縮機油であると評価できる。表2に示すSTV油の諸結果はこの推定を確認する。

また、表1の引火点と10%減量点温度は強い相関を有することもわかった。さらに、酸化防止剤の効果を評価するにもTG-DTAは効果的に利用できることがわかった。

3. 放射線照射グリースのTG-DTA

放射線照射によって、グリースの性能は劣化する。それ故、原子力発電所などの放射線に曝される環境下で使用するグリースは耐放射線性が必要とされる。そこで、基油には水素化ポリフェニルを用い、増稠剤をシリカゲルとした耐放射線性を持つグリースを試作した。 ^{60}Co γ 線照射による試作グリースの劣化をTG-DTAで調べた一例を紹介する。

グリースは内径11mm、長さ120mmのパイレックスガラス製試験管内壁に約1mmの厚さで均一に塗布した。これに温度30~35°C、空気雰囲気の下、 γ 線を $10.1 \times 10^8\text{ R}$ 照射し、照射前後のグリースの性状変化を調べた。

図2は γ 線照射前後のグリース基油のTG-DTA曲線を示す。グリースから基油の抽出は石油エーテルを使い、遠心分離機により分別する操作によった。また、TG-

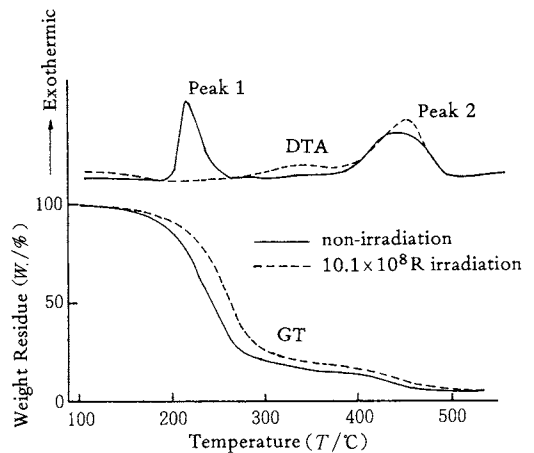


Fig. 2 Changes of the TG-DTA Curve for the Base Oil in Grease Irradiated with γ -Ray.

DTAの条件は昇温速度が 10 °C/min である他は2.1項と同じである。DTA曲線は未照射グリースではピークⅠ、Ⅱがみられる。しかし、照射後はピークⅠが完全に消失し、ピークⅡだけとなった。TG曲線は照射グリースが未照射に比べ揮発性の低下したことを示している。これらの結果はカルボニル基が生成することを示すIRスペクトルの結果と併せ考察するならば、ピークⅠ温度域で生ずる炭素-酸素結合が γ 線照射によって既に完了し、そして水素化ポリフェニルは分解せず高分子量に移行する等の知見を与える。

4. 定性分析への応用例

生産現場などで、排水中に油分が浮遊することは時々散見される現象である。しかし、この油分の排出源が何処で、如何なる成分であるか等を知ることは、排水の適切な処理と管理及び油分の使用目的に合う保守管理のために必要なことである。ところで、工場では数多くの油製品を使用している例が多く、また浮遊面から量多く採油することは難しい等のことから、浮遊油分の同定は比較的困難である場合が多い。

そこで、著者らは、使用している油製品と採油分につ

いて、少量の試料で分析できることから IR スペクトルと TG-DTA 曲線を求めている。IR スペクトルからは成分を、TG-DTA 曲線からは熱特性を知ることにより、数種類の油分から排出油分を特定することができる。

以上の他にも応用例は多く、TG-DTA は化合物の同定や反応の進行を知るにも有力な一手段となっている。

文 献

- 1) 高嶋, 安積, 前田: 日本化学雑誌, **85**, 776 (1964)
- 2) 湯川, 小金, 藤川: 神奈川県工業試験所研究報告, **51**, 27 (1981)

〈書 評〉

「液体と溶液」

J. N. アレル・E. A. バーチャ著
 発行 ワイリー・ジャパン
 中西浩一郎・飯田雅康・岡崎 進訳

液体や溶液の化学は、長い伝統のある研究分野であるが、その理論的取扱いはむづかしく、電解質溶液や高分子溶液の理論では一時期はなやかに展開されたが、現代の物理化学が量子力学に主たる基礎をおくために地味な研究分野とみなされがちであった。しかしながら最近の計算機実験の進歩や積分方程式を用いた理論の発展は、それらが液体や溶液の微視的性質を理解する上で強力な武器になることを示している。また、分子動力学法の進歩により、液体や溶液中の分子の動的性質に関する情報まで得られるようになり、今やこの分野は、分子論的立場から新しい発展を遂げようとしている。したがって、この分野のこれまでの成果をふまえつつ、将来を展望するような入門書の出現が望まれていた。この時期にこの入門書が公にされ、我国のこの方面の有力な研究グループによって訳書が出されたことは喜ばしいことである。

本書は次の13章からなっている。1. 物質の液体状態、2. 分子間力、3. 液体状態の理論とモデル、4. 純液体の熱力学的性質、5. 液晶・中間相、6. 非電解質の溶液、7. 多成分系の相平衡状態図、8. 有機性液体、9. 電解質の溶液、10. 溶液内の化学平衡、11. 高分子の溶液、12. 液体の界面と吸着現象、13. コロイド系。

各章の並べ方は後に続く章を理解するための基礎とな

る部分が前にくるように配慮されているため、あまり苦勞せずに読み進むことができる。1~3章は本書の序ともいべき部分で、通読するだけで液体や溶液への現代的アプローチの一端を知ることができる。特に本書の特徴として、それが現代的で概念的に理解し易いように計算機実験の結果を多く用いて解説している。特に3章の計算機実験の手法の解説は初学者の興味を引くのではないだろうか。8.9章では古くからの溶液論の中心的テーマである水や電解質水溶液について、入門書としてはかなり詳しい解説をしている。この領域は最近、計算機実験からのデータの集積が進み、その成果が比較的新しい分光学的結果と共に、動径分布関数をはじめ多くの図を用いて紹介している。

本書は全体を通じて、今日の問題を多く取り入れ、それらをできるだけ分子論的に説明しようとしている。引用されている図表も最近の研究結果のものが多く、その量も豊富であり、液体や溶液を概念的にとらえるのに役立つ。ただ、本書が液体や溶液の化学への入門書を意図しているため、記述が全般的に定性的であるのが残念である。特に11章以降は取扱う内容が複雑なため総論的である。しかし今後、さらに高度の専門書に取り組む読者には、溶液化学の全体像を眺めるのに、本書は好適な入門書である。また巻末に訳者が専門的立場から適切な訳注をつけ加えており、原著の判りにくい部分を補っている。また邦文で書かれた参考文献も挙げてあり、初学者には最適書と言える。

(大阪産大教養部 藤原一朗)