

潤滑油添加剤の基礎的研究

- 鉄表面におけるりん系極圧添加剤の吸着と反応 -

大森俊英, 川村益彦

Fundamental Studies on Lubricating Oil Additives
-Adsorption and Reaction Mechanism of Phosphorus Type Additives
on Iron Surface-

Toshihide Ohmori, Masuhiko Kawamura

要 旨

潤滑油添加剤に関する基礎研究として、りん系極圧添加剤の鉄に対する吸着・反応特性について、流動方式の吸着試験を行うことによって検討した。

りん酸トリエステルの吸着に伴うエステル結合部分 (P-O-C) の加水分解機構については、添加剤が鉄表面に物理吸着した後、鉄表面に存在する吸着水との反応によって加水分解するものと推察された。

添加剤の分子構造と吸着性との関係については、-OH 結合およびP=O結合が分子内に存在するものは初期吸着速度が大きかった。また、吸着量に対してはP-O-C結合部の加水分解のしやすさも重要になることが明らか

になった。

また、りん酸エステルの吸着に関しては、りん酸ジエステルが全く加水分解することなく吸着するのに対して、りん酸トリエステルはジエステルのみならずモノエステル以下まで加水分解し、それらの塩として吸着することを見出した。このようなエステル化度による特異的な吸着特性は、吸着姿勢に依存した立体選択的な加水分解反応を生じていることに起因するものと推察された。亜りん酸エステルでは、エステル化度によらず、無機りん酸にまで至る加水分解を生じ、化学吸着から化学反応への移行が認められた。

Abstract

As fundamental studies on lubricating oil additives, adsorption and reaction behaviors of phosphorus type extreme pressure additives on iron surface have been investigated by a flow type adsorption test. Initial adsorption rates of phosphorus-containing esters depended largely on existence of -OH and P=O bonds in the molecules. Amount of adsorption was influenced by the hydrolyzing property of the esters. Ester bonds of the additives were found to hydrolyze through the reaction with the water adsorbed on the iron surface. Phosphite esters hydrolyzed to inorganic acid

regardless of the esterification degree followed by adsorption as its iron salt. Adsorption behaviors of the phosphate esters varied depending on the esterification degree; triester adsorbed on the iron surface after being decomposed hydrolytically to monoester, while diester was adsorbed without hydrolysis. It was suggested that the adsorbing and hydrolyzing properties of these ester compounds depended on the configurations of the molecules physisorbed on the iron surface.

キーワード

潤滑油, 極圧添加剤, りん酸エステル, 亜りん酸エステル, 吸着, 反応, 汎用分子軌道計算

1. はじめに

潤滑油には、必要に応じた諸特性を付与するために、各種の添加剤が配合されている。添加剤のうち、摺動面間の直接接触を生じる厳しい摩擦条件である境界潤滑において、焼付き防止ならびに摩耗低減効果を発揮するものを極圧添加剤という¹⁾。

現在、極圧添加剤として一般的に用いられているのは、硫黄、塩素、りんなどを分子内に含む有機化合物および有機金属化合物である。これらの極圧添加剤は、摩擦表面に機械的ならびに熱的強度に優れた反応被膜を形成し、金属表面を保護することによって作用する。

極圧添加剤の最適な設計や配合のためには、作用機構の理解が不可欠であるが、その詳細な機構は、まだ十分解明されているとはいえない。たとえば、駆動系潤滑油等に広く用いられているりん系添加剤を例にとっても、加水分解反応を伴い、りん酸鉄被膜を摩擦面に生成することによって機能すること²⁻⁴⁾は分かっているが、どこで加水分解するのか、また、水の由来はどこなのかといったこと等、作用機構の詳細については不明な点が多い。

このような背景のもと、当所においても、極圧添加剤の作用機構の解明を進めている。その中から、本報では、りん系極圧添加剤の鉄表面における吸着・反応特性について検討した結果をまとめる。

2. トリエステルの吸着・反応機構

最も一般的なりん系極圧添加剤であるりん酸トリエステルのモデル物質として、Table 1に示すりん酸トリクレジル (Tricresyl phosphate; TCP) を用いて、この種の添加剤の鉄表面における吸着機構ならびに加水分解機構を検討した。

2.1 吸着特性

吸着試験には、Fig. 1に示す流動方式の吸着試験装置⁵⁾を用いた。フラクションコレクタで分取した流出溶液の紫外吸収スペクトル分析によって、Fig. 2に示すような流出曲線を求めた。添加剤の吸着量はA部面積から、また、分解物が生成した場合には、その生成量をB部面積から算出できる。吸着媒である鉄粉の表面積は1.0m²/g、充填量は50gである。また、減圧加熱処理および加湿処理によって、吸着水量の異なる鉄粉

Table 1 Structural formulae of additives.

	Phosphate ester	Phosphite ester
Triester	Tricresyl phosphate (TCP) 	Trepheyl phosphite (TPPi)
	Triphenyl phosphate (TPP) 	
Diester	Diphenyl phosphate (DPP) 	Diphenyl phosphite (DPPi)

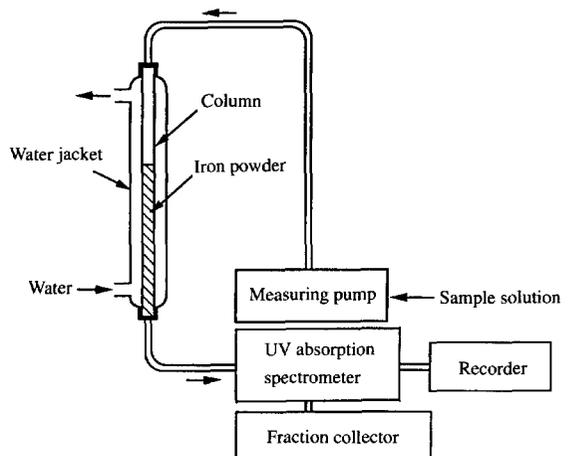


Fig. 1 Schematic diagram of adsorption test apparatus.

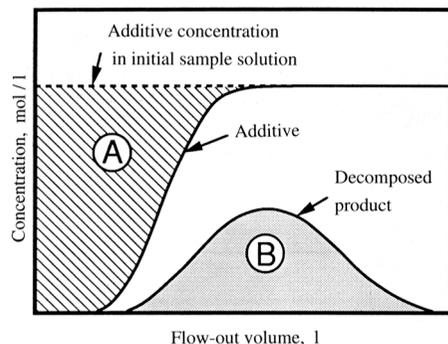
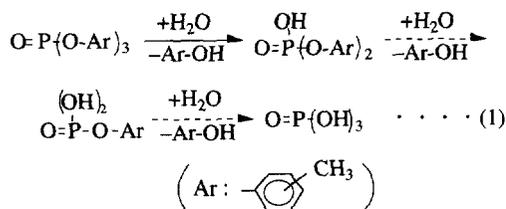


Fig. 2 Schematic model of flow-out curves.

を作製した。特に記述がない限り、鉄粉の吸着水量は $395 \mu\text{g}/\text{m}^2$ である。*n*-ヘキサンに添加剤を $4 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{l}$ 配合して試料溶液を調製した。

TCPを配合した試料溶液を用いて吸着試験を行った場合の流出曲線の一部をFig.3に示す。TCPは鉄粉に対して吸着するのみならず、*m*-クレゾールおよび*p*-クレゾールを生成している。これは、式(1)のようなTCPの加水分解反応³⁾の発生を示すものである。



また、流出溶液からはTCP、*m*-クレゾールおよび*p*-クレゾールだけが検出されたことから、クレゾールが脱離したTCPの分解物は、有機もしくは無機のりん酸鉄として鉄表面に化学吸着していると考えられる。

このような流出曲線から得られたTCPの吸着量およびクレゾールの流出量 (*m*-クレゾールと*p*-クレゾールの流出量の和) をFig.4に示す。TCPの吸着量およびクレゾールの流出量は、共に、温度上昇に伴って増加している。これは、TCPの化学吸着 (鉄塩生成) が加水分解反応を経た上で生じるものであることから妥当な傾向と考えられる。

2.2 溶液中の水分および表面性状の影響

TCPを $4 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{l}$ 含む*n*-ヘキサン溶液には35ppmの水分が存在する。この試料溶液を55 で1.5時間保持したが、クレゾールは全く検出されなかった。したが

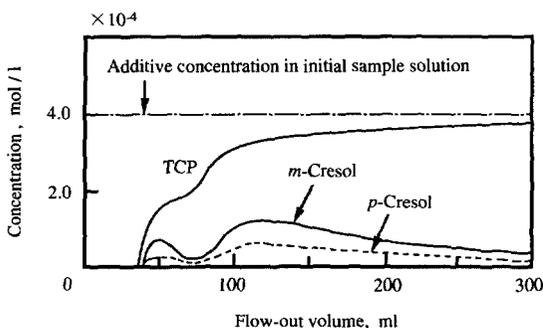


Fig.3 Flow-out curves (TCP, 40 °C).

って、吸着試験におけるTCPの加水分解は、溶液反応で起こったものではないと考えられる。

水の吸着量が異なる鉄粉を用いて40 で吸着試験を行った。その結果をFig.5に示す。

TCPの鉄粉への吸着量および加水分解によって生じたクレゾールの流出量は、共に、鉄粉の吸着水量が $395 \text{mg}/\text{m}^2$ 以下の領域において、吸着水の増加に伴い増大している。これは、TCPの加水分解ならびに吸着には、鉄表面に存在する水が不可欠であり、TCPは、鉄表面において、吸着水の作用のもとに加水分解することを示唆している。

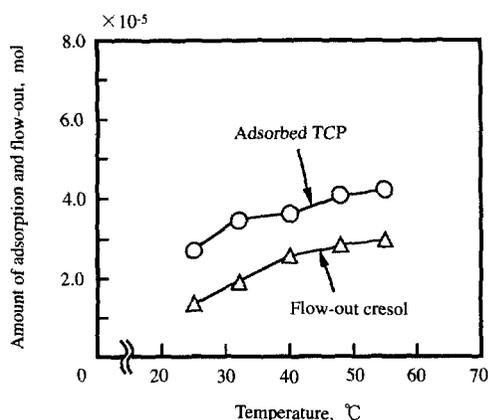


Fig.4 Amount of adsorption and flow-out cresol (TCP).

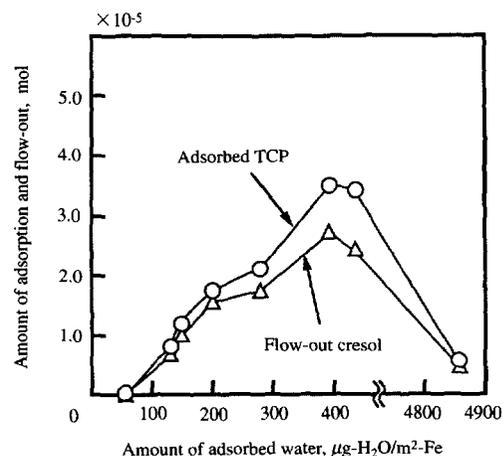


Fig.5 Influence of adsorbed water on iron surface.

他方、鉄粉の吸着水量が $395\mu\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、TCPの吸着量ならびにクレゾールの流出量は減少している。このことから、鉄表面を覆った過剰な水、すなわち多量の分子状の水は、かえってTCPの吸着ならびに加水分解を阻害するものと解釈される。

2.3 吸着機構

水の存在下において、鉄表面は、例えばFig.6のような水和物と水酸化物とが混在した状態に変化するとされている⁶⁾。このような状態のもとで、TCPは、鉄表面の水和物(吸着水)もしくは水酸化鉄(水酸基)部分と水素結合を形成することによって物理吸着し、吸着水との反応によって加水分解して、クレゾールを生成すると共に、鉄塩として化学吸着すると推察される。

3. 添加剤の分子構造の影響

分子構造の異なるりん系極圧添加剤の吸着特性を統一的に検討した例は見受けられない。そこで、Table1に示したエステル化度の異なるりん酸および亜りん酸のフェニルエステルを用いることにより、添加剤の分子構造ならびに物理的・化学的特性と吸着・反応特性との関係を検討した。

3.1 吸着特性

エステル化度の異なるりん酸エステルであるりん酸トリフェニル (Triphenyl phosphate; TPP) およびりん酸ジフェニル (Diphenyl phosphate; DPP), 亜りん酸エステルである亜りん酸トリフェニル (Triphenyl phosphite; TPPi) および亜りん酸ジフェニル (Diphenyl phosphite; DPPi) の鉄粉に対する吸着量をFig.7に示す。TCPと同様にこれらすべてのエステルにおいても鉄粉に対する吸着を生じており、吸着量の序列は、低温域においては、

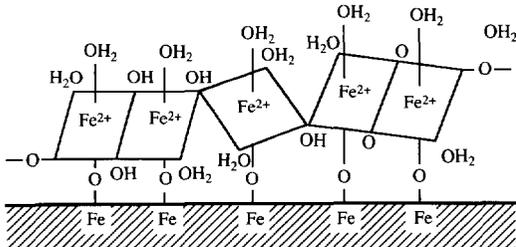


Fig.6 Schematic illustration of iron surface with adsorbed water⁶⁾.

$\text{TPPi} < \text{TPP} \quad \text{DPPi} < \text{DPP}$, 高温域においては、 $\text{TPP} < \text{TPPi} \quad \text{DPP} < \text{DPPi}$ となっている。また、TPP, TPPiおよびDPPiにおいては温度の上昇に伴い吸着量が増大しているのに対して、DPPではほぼ一定値を示している。これは、TPP, TPPiおよびDPPiの化学吸着には、エステル結合部分 (P-O-C) の加水分解が必要であるのに対して、DPPは、-OH結合の水素原子の解離のみによって化学吸着できるためと考えられる。

流動方式の吸着試験において、吸着質(添加剤)は、カラム滞留時間内に吸着しきれなくなった場合にカラム外への流出を開始する。したがって、添加剤成分が流出を開始するまでの時間には、吸着初期段階における吸着速度が反映されている。それゆえ、添加剤成分が流出を開始するまでの試料溶液の流出量を保持容量 (Retention volume; Rv) として、その値によって初期吸着速度を評価することにした。

各添加剤系でのRv値をFig.8に示す。Rv値すなわち初期の吸着速度の序列は、 $\text{TPPi} < \text{TPP} < \text{DPPi} < \text{DPP}$ となっている。また、吸着量の場合 (Fig.7) と同様に、TPP, TPPiおよびDPPiにおいては、温度上昇に伴いRv値が大きくなっているのに対して、DPPでは温度に影響を受けずほぼ一定の値となっている。

3.2 吸着に伴う加水分解

フェニルエステルの加水分解生成物であるフェノー

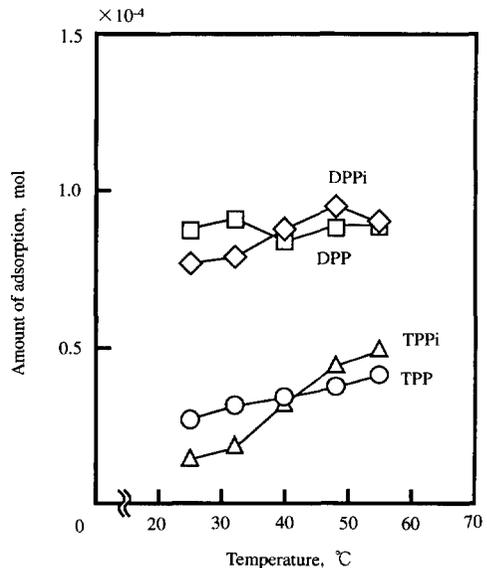


Fig.7 Amount of adsorption.

ルの流出量をFig.9に示す。TPP, TPPiおよびDPPiにおいては、温度上昇に伴いフェノールの流出量は増加しており、その傾向はTPPiにおいて顕著である。それに対して、DPPでは、温度によらずフェノールは全く流出していない。すなわち、TPP, TPPiおよびDPPiは、TCPと同様に、加水分解を伴って吸着するのに対して、DPPは、加水分解せずに吸着することを意味する。フ

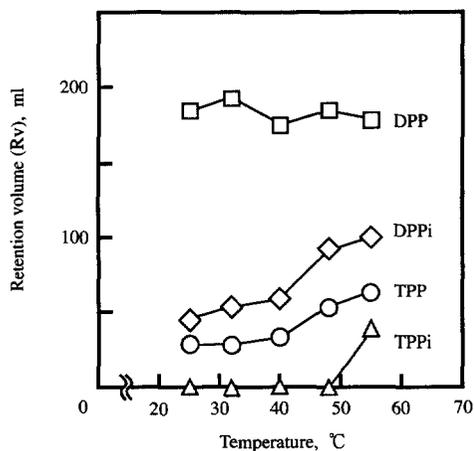


Fig.8 Retention volume.

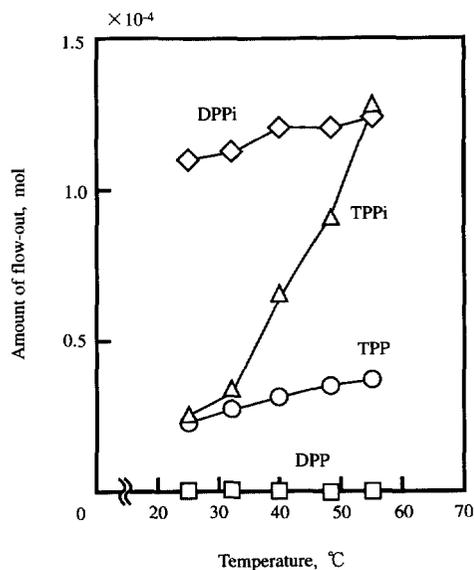


Fig.9 Amount of flow-out phenol.

エノールの流出量の序列は、 $DPP(=0) < TPP < TPPi < DPPi$ である。

フェノールの流出量と添加剤の吸着量との比率：P/A (フェノールの流出量 / 添加剤の吸着量) をFig.10およびFig.11に示す。生成したフェノールのうち、鉄粉に吸着した分もあるため、本試験におけるフェノールの流出量はあくまで見かけの量で、実際のフェノールの生成量はさらに多い⁵⁾。したがって、このP/A値は、吸着した分子がどの程度加水分解していたかの目安を示すものであり、エステル1分子当たり少なくともP/A

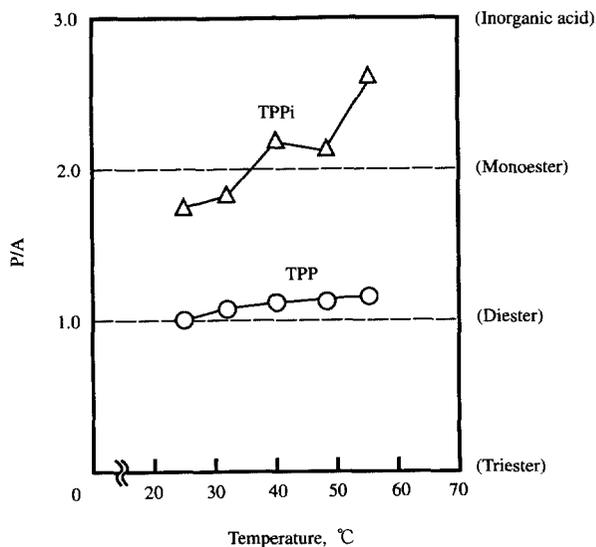


Fig.10 P/A value (Triester).

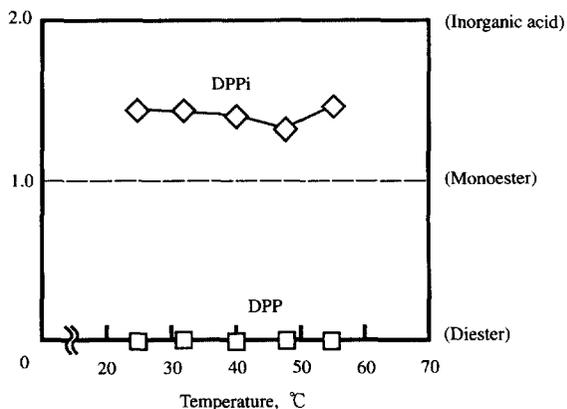


Fig.11 P/A value (Diester).

値以上のエステル結合が加水分解していたことを意味する。

りん酸エステルの場合、トリエステルであるTPPでは、 $1 < P/A < 2$ であり、ジエステルを乗り越してモノエステル以下まで加水分解が進んでいる部分もあると考えられる。それに対して、ジエステルであるDPPでは、フェノールの流出は検出されないため、 $P/A = 0$ である。すなわち、前述のように、DPPiはエステル結合部が全く加水分解することなく鉄表面に吸着している。したがって、りん酸エステルには、エステル化度の高いトリエステルの方が、エステル化度の低いジエステルよりも、吸着に伴い、より低次のエステルまで加水分解するという特異性があるといえる。

垂りん酸エステルの場合には、トリエステルであるTPPiの低温域において $1 < P/A < 2$ 、高温域において $2 < P/A < 3$ 、また、ジエステルであるDPPiにおいては $1 < P/A < 2$ となっている。すなわち、垂りん酸エステルでは、エステル化度によらず、無機酸まで加水分解が進行していると考えられる。したがって、垂りん酸エステルでは、もはや吸着というよりも多分子層にわたる無機りん酸鉄系被膜を生成する化学反応を生じていると推察される。

3.3 分子構造と吸着性

塩基性溶液中での加水分解試験⁷⁾によって得られた、各添加剤の溶液反応での加水分解特性をFig.12に示す。これは、加水分解量から、加水分解の進行の度合いを平均的なエステル化度としてまとめたものである。

りん酸エステルであるTPPおよびDPPは加水分解し

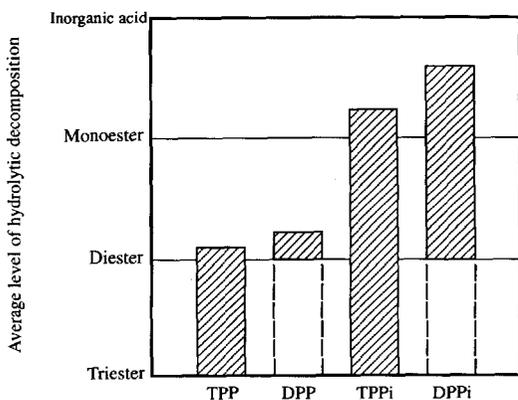


Fig.12 Hydrolyzing property under homogeneous reaction.

にくく、垂りん酸エステルであるTPPiおよびDPPiでは加水分解しやすいという傾向は、吸着試験における傾向とおおむね一致するものである。しかし、このような溶液反応では、りん酸ジエステルのDPPiにおいても若干の加水分解を生じ、トリエステルのTPPよりも加水分解の進行度合いは大きくなっている。したがって、りん酸エステルの吸着において認められた、吸着質であるりん酸エステルのエステル化度によって加水分解の進行度合いが逆転する特異的な現象は、表面反応であるがゆえに生じたものと考えられる。

汎用分子軌道計算⁷⁾によって得られた、添加剤のフェニル基をメチル基に置換したモデル分子における酸素原子の部分電荷をTable2に示す。ここで、部分電荷 = (原子状態での電子数) - (化合物状態での原子の電荷密度)であり、負電荷の片寄りの程度を意味する。エステルの種類によらず、 $P=O$ 結合の酸素原子は $-OH$ 結合および $P-O-C$ 結合の酸素原子に比べて負電荷が大きい。したがって、 $P=O$ 結合の酸素原子は、鉄表面に存在すると考えられる鉄の水和物(吸着水)や水酸化鉄⁸⁾の水素原子と水素結合を形成する能力が大きい。それゆえ、 $P=O$ 結合が存在する添加剤分子は物理吸着能が大きいと考えられる。TPP、DPPおよびDPPiには、この $P=O$ 結合が存在している。また、DPPiは水素原子の解離によって容易に鉄塩を生成する $-OH$ 結合をも有している。

以上のような、加水分解試験および部分電荷の計算結果と吸着試験結果とから、添加剤の分子構造および物理的・化学的性質と吸着性との関係はTable3、Table4およびTable5のようにまとめられる。Table3から、添加剤の初期吸着速度は、主に化学吸着能の大きい $-OH$ 結合および物理吸着能の大きい $P=O$ 結合の有無に支配されると考えられる。また、Table4およびTable5が

Table2 Partial charge on oxygen atom.

Ester	Functional group		
	$-OH$	$P=O$	$P-O-C$
TPP	-	-0.54	-0.37
DPP	-0.42	-0.52	-0.38
TPPi	-	-	-0.38
DPPi	-	-0.51	-0.37

ら、吸着量に関しては、このような官能基の存在以外にエステル結合部分（P-O-C）の加水分解のしやすさも重要となり、特に高温となり反応が促進される場合においてその比重が大きくなると考えられる。

3.4 吸着形態

各添加剤の分子構造と実験結果から推察される吸着形態をFig.13に示す。

りん酸トリエステルであるTPP分子では、三つのフェニル基の存在によってP-O-C結合の回転障害を生じる。このため、P=O部分に関して、aのようにフェニル基で遮へいされた構造と、bのように分子外に突出した構造とを取りうる。aの場合、TPPiは、3個のP-O-C結合部分の酸素原子で吸着の活性点である鉄表面の水和物（吸着水）もしくは水酸基部分に物理吸着しやすい⁸⁾。したがって、吸着水との反応によるP-O-C結合部の加

水分解の進行の確率が高くなる。それによって、TPPつまりりん酸トリエステルは、ジエステル（DPPに相当）のみならず、さらに低次のエステルまで加水分解する部分を生じ、それらの鉄塩として化学吸着すると考えられる。また、bの場合には、酸素原子の負電荷の大きなP=O結合部分での物理吸着⁹⁾が優先的に起こる反面、P-O-C結合部と吸着水との接触頻度はaの場合よりも低くなる。それゆえ、この場合には、加水分解はそれほど進まず、ジエステル程度で化学吸着すると推察される。TPPが化学吸着する際のモノエステル以下までの加水分解（Fig.10においてP/A > 1）およびTPPの初期吸着速度に対するP=O結合の寄与（Fig.8においてTPPiよりもRv値が大きい）は、このようなa, bふたつの吸着形態の存在に起因するものと考えられる。

Table3 Correlation between initial adsorbing rate and additive properties.

Rv value (adsorbing rate)	TPPi	< TPP	< DPPi	< DPP
-OH	None	None	None	Exists
P=O	None	Exists	Exists	Exists
Hydrolyzing property	Easy	Difficult	Easy	Difficult

Table 4 Correlation between amount of adsorption and additive properties (low temperature range).

Amount of adsorption	TPPi	< TPP	<< DPPi	< DPP
-OH	None	None	None	Exists
P=O	None	Exists	Exists	Exists
Hydrolyzing property	Easy	Difficult	Easy	Difficult

Table 5 Correlation between amount of adsorption and additive properties (high temperature range).

Amount of adsorption	TPP	< TPPI	<< DPP	< DPPi
-OH	None	None	Exists	None
P=O	Exists	None	Exists	Exists
Hydrolyzing property	Difficult	Easy	Difficult	Easy

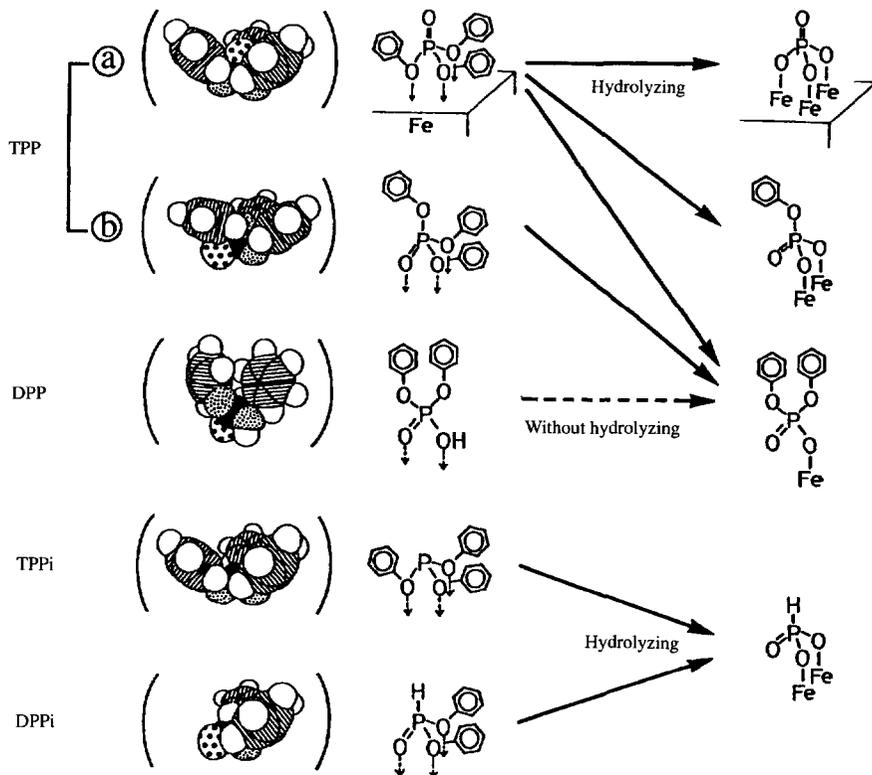


Fig.13 Schematic illustration of adsorption style of additives.

DPPすなわちりん酸ジエステルでは、物理吸着能に富んだP=O結合部および化学吸着能に富んだ-OH結合部の吸着に対して何ら立体的障害はない。したがって、これらの結合部による物理吸着が優先的に起こり、P-O-C結合部と表面吸着水との接触頻度は小さくなる。そのため、P-O-C結合部分の加水分解は起こりにくく、ジエステルのまま、-OH結合部分の解離のみによって化学吸着すると考えられる。

亜りん酸エステルでは、TPPi, DPPiともにP=OおよびP-O-C結合部の吸着に対して立体的障害はない。また、Fig.12に見られるように加水分解しやすい性質を有している。したがって、エステル化度によらず、物理吸着した後、主として無機酸まで加水分解し、その鉄塩としての化学吸着、さらには化学反応へと進むものと考えられる。

4. おわりに

極圧添加剤は、潤滑油に焼付き防止および摩耗低減という基本的特性を付与する添加剤である。したがって、潤滑油に関する研究の中で、極圧添加剤の開発および配合技術は極めて重要な位置を占めている。

本研究によって、りん系極圧添加剤の吸着機構および分子構造と吸着特性との関係の一端を明らかにすることができた。しかし、極圧添加剤の作用機構に関して、依然として未解明のまま残されている部分は少なくない。冒頭でも述べたように、極圧添加剤の最適な設計や配合のためには、作用機構の正しい理解が不可欠である。それゆえ、その全貌の解明は、今後とも、精力的に取り組まれるべき課題と考えられる。

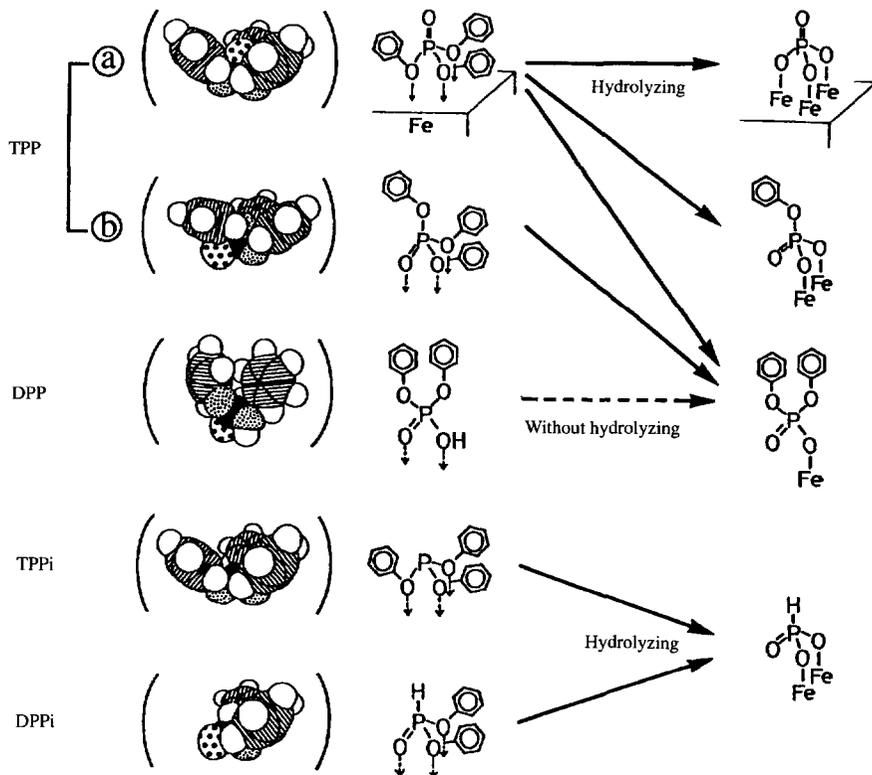


Fig.13 Schematic illustration of adsorption style of additives.

DPPすなわちりん酸ジエステルでは、物理吸着能に富んだP=O結合部および化学吸着能に富んだ-OH結合部の吸着に対して何ら立体的障害はない。したがって、これらの結合部による物理吸着が優先的に起こり、P-O-C結合部と表面吸着水との接触頻度は小さくなる。そのため、P-O-C結合部分の加水分解は起こりにくく、ジエステルのまま、-OH結合部分の解離のみによって化学吸着すると考えられる。

亜りん酸エステルでは、TPPi, DPPiともにP=OおよびP-O-C結合部の吸着に対して立体的障害はない。また、Fig.12に見られるように加水分解しやすい性質を有している。したがって、エステル化度によらず、物理吸着した後、主として無機酸まで加水分解し、その鉄塩としての化学吸着、さらには化学反応へと進むものと考えられる。

4. おわりに

極圧添加剤は、潤滑油に焼付き防止および摩耗低減という基本的特性を付与する添加剤である。したがって、潤滑油に関する研究の中で、極圧添加剤の開発および配合技術は極めて重要な位置を占めている。

本研究によって、りん系極圧添加剤の吸着機構および分子構造と吸着特性との関係の一端を明らかにすることができた。しかし、極圧添加剤の作用機構に関して、依然として未解明のまま残されている部分は少なくない。冒頭でも述べたように、極圧添加剤の最適な設計や配合のためには、作用機構の正しい理解が不可欠である。それゆえ、その全貌の解明は、今後とも、精力的に取り組まれるべき課題と考えられる。

参 考 文 献

- 1) 潤滑用語集, 日本潤滑学会編, (1981), 118, 養賢堂
- 2) Godfrey, D. : ASLE Trans., 8(1965), 1
- 3) Barcroft, F. T., et al. : ASME Trans., 87D(1965), 761
- 4) Gauthier, A., Montes, H. and Georges, J. M. : ASLE Trans., 25(1982), 445
- 5) 大森俊英, 川村益彦 : トライボロジスト, 35-3(1990), 181
- 6) 大谷南海男 : 金属の塑性と腐食反応, (1979), 7, 産業図書
- 7) 大森俊英, 川村益彦 : トライボロジスト, 35-3(1990), 188
- 8) Wheeler, D. R. : Appl. Surf. Sci., 18(1984), 106
- 9) Ries, H. E., Jr. and Cook, H. D. : J. Colloid Sci., 9(1954), 535

著 者 紹 介



大森俊英 Toshihide Ohmori

生年：1959年。

所属：トライボロジ研究室。

分野：潤滑油の研究・開発。

学会等：日本トライボロジー学会，日本塑性加工学会会員。

1991年日本潤滑学会（現日本トライボロジー学会）論文賞受賞。

1991年R&D100 受賞。



川村益彦 Masuhiko Kawamura

生年：1939年。

所属：情報特許部。

分野：資料，調査，特許関連業務。

学会等：日本トライボロジー学会，日本化学会，自動車技術会会員。

1991年日本潤滑学会（現日本トライボロジー学会）論文賞受賞。

1991年R&D100（2件）受賞。

工学博士。