

自動車エンジン油添加剤の 化学構造と作用機構

石油分析化学研究所

研究所長
工学博士(大阪大学)
技 術 士(化学部門)

藤 田 稔

ガソリンおよびディーゼルエンジン油には、酸化防止剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤、摩耗防止剤、さび止め剤等が添加されている。これらの添加剤の化学構造およびその作用機構について述べた。また最近の添加剤の動向についても記述した。

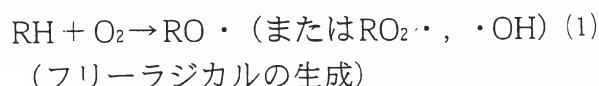
1. 酸化防止剤

潤滑油が金属の存在下で高温で空気中になると一部は酸化され、アルコール、ケト有機酸を経て一般にガム状スラッジと称する高分子樹脂状化合物を生成する。酸化は潤滑油の寿命を短くし、また、ガム状スラッジの発生は使用機械の正常な働きを阻害する。

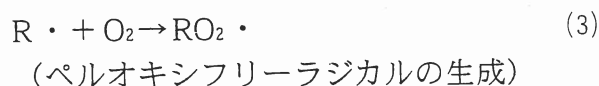
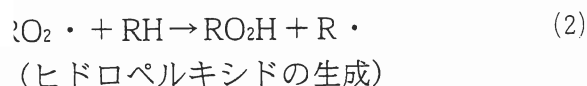
このような潤滑油の酸化・劣化を防止するのが酸化防止剤であり、普通実用面から低温用（タービン油、工業用潤滑油など）と高温用（内燃機関用潤滑油）に区分され、前者は連鎖反応停止剤であるヒンダード・フェノール系、芳香族アミン系などが用いられ、後者は過酸化分解剤であるジアルキルジチオリン酸亜鉛が多く用いられる。ジアルキルジチオリン酸亜鉛は酸化防止剤としての働きのほ

かに腐食防止作用や極圧添加剤としての作用も持っている。また、この酸化防止剤の両者を組み合わせたものは相乗効果によって特に有効な場合がある。このほか酸化防止作用を助けるものに金属不活性剤がある。

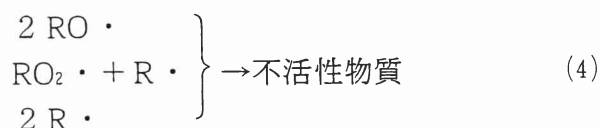
連鎖開始反応



成長反応



連鎖停止反応



ヒドロペルオキシドの分解



酸化防止剤は作用機構から2つに分けられており、

- (i) 連鎖停止剤(chain reaction inhibitors)
 - (ii) ペルオキシド分解剤(peroxide decomposers)
- とがある。

| ROの型 | ZnDTP |
|------|---------|
| | 2級アルキル |
| | 1級アルキル |
| | アルキル芳香族 |

図4 ZnDTPの化学構造

少し溶媒和の方がうちかって膨潤の状態となる。

粘度指数向上剤は流動点降下剤としての機能も有する。また、低温流動性を改良する。

図5に非分散性粘度指数向上剤の化学構造を、図6に分散性粘度指数向上剤の化学構造を示す。図7に粘度指数向上剤を添加したマルチグレードエンジン油の粘度-温度特性を示す。

3. 清浄分散剤

潤滑油添加剤の約50%は清浄分散剤であり、その大部分はガソリンエンジン油およびディーゼルエンジン油に使用される。ガソリンエンジンとディーゼルエンジンにおけるエンジンスラッジの生成機構を図8に示す。

ディーゼルエンジンでは油に不溶な高温スラッジは主に潤滑油の酸化によって生ずる重合性スラッジプリカーサがスラッジ生成の主因であり、硫黄の多い燃料を用いる場合には生成する硫酸および不完全燃焼によ

表1 R基の異なるZnDTPの特性

| ZnDTPのR基 機能, 特性 | 2級アルキル | 1級アルキル | アルキル芳香族 |
|-----------------------|--------|--------|---------|
| 酸化防止性 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 摩耗防止性 | ◎ | ◎ | ○/△ |
| 熱安定性 | △ | ○ | ◎ |
| 加水分解安定性 | ◎ | ◎ | ○ |
| エンジン性能 (酸化安定性, 摩耗防止性) | | | |
| ガソリン | ◎ | ◎ | ○ |
| ディーゼル | ○ | ○ | ◎ |

◎非常に優れている ○優れている △普通

| ポリマーの型 | 化学構造 |
|------------------------------|------|
| ポリアルキルメタクリレート | |
| エチレン-プロピレン共重合物 | |
| 混合アルキルメタクリレート-エチレン-プロピレン共重合物 | |
| ポリイソブチレン | |
| 水素化スチレン-ジエン共重合物 | |

図5 非分散性粘度指数向上剤 X, Y, Zは重合度

| ポリマーの型 | 化学構造 |
|-----------------------|------|
| スチレンベースポリエステル | |
| 混合アルキルメタクリレートビニルピロリドン | |
| アミン化エチレン-プロピレン | |

*分散性とは清浄分散性の機能を持つこと X, Y, Zは重合度

図6 分散性粘度指数向上剤

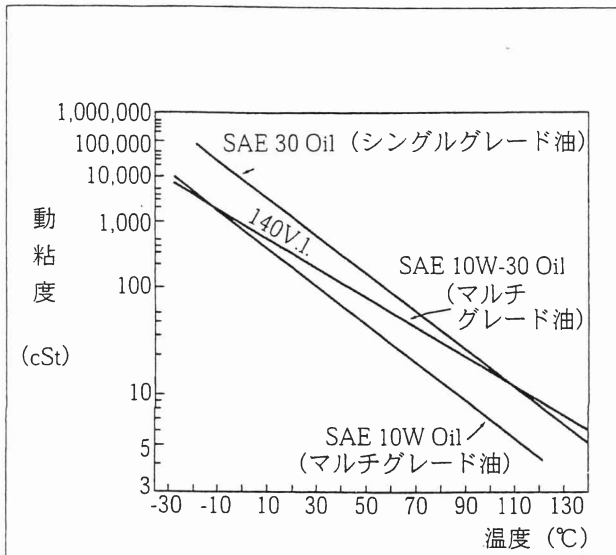


図7 マルチグレードエンジン油の粘度-温度特性

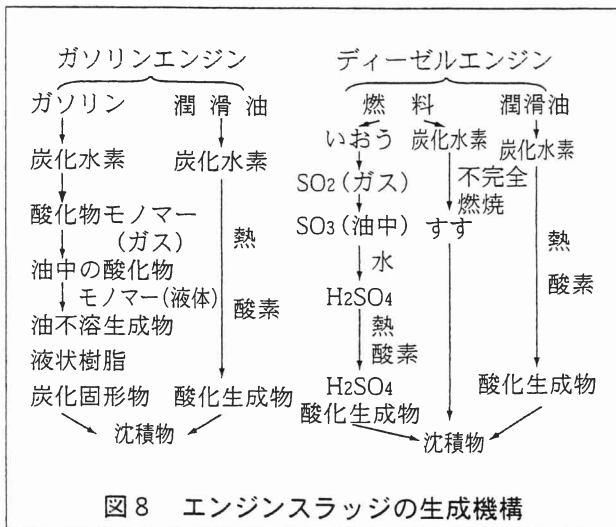


図8 エンジンスラッジの生成機構

るすすがこれに加算される。ガソリンエンジンでは高温スラッジよりもむしろ停止発進運転に伴って生ずる低温スラッジが主であり、これはガソリンの不完全燃焼によって生ずるスラッジプリカーサがスラッジ生成の主因であり、これに水とアンチノック剤と掃鉛剤からくる金属およびハロゲンが加算される。

清浄分散剤はこれらを防止、抑制するために油に添加される。清浄分散剤の役割は次のように分類することができる。

(1) 分散作用

不溶性スラッジ、すす、固体夾雑物の油中への分散

表2 清浄分散剤の作用効果

| 清浄分散剤の種類 | 分散作用 | 可溶化作用 | 酸中和作用 |
|-----------------|------|-------|-------|
| 金属系清浄分散剤 | | | |
| 中性、塩基性スルホネート | 中 | 中 | 中 |
| 過塩基性スルホネート | 中 | 中 | 大 |
| 中性、塩基性フェネート | 小 | 小 | 中 |
| 過塩基性フェネート | 小 | 小 | 大 |
| サリチレート | 小 | 小 | 中 |
| ホスホネート | 中 | 中 | 中 |
| 無灰清浄分散剤 | | | |
| こはく酸イミド | 大 | 大 | 小 |
| ベンジルアミン | 大 | 大 | 小 |
| こはく酸エステル | 大 | — | 小 |
| 共重合系ポリマー | 大 | 中 | 小 |

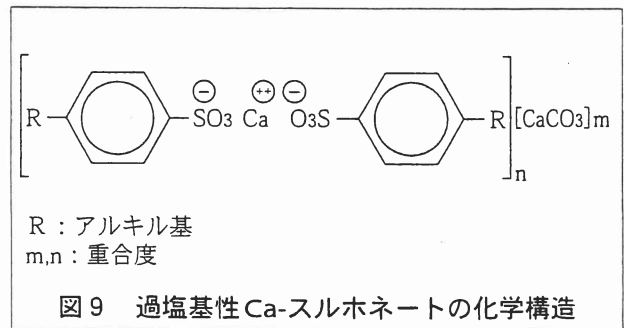


図9 過塩基性Ca-スルホネートの化学構造

(2) 可溶化作用

スラッジプリカーサ、水などの可溶化

(3) 中和作用

有機酸、硫酸、窒素酸化物の中和

清浄分散剤の作用効果を表2に示す。

金属系清浄分散剤としてはスルホネート、フェネート、サリチレート等がある。金属としてはCa、Mg。

過塩基性Ca-スルホネートの化学構造は図9とおりである。塩基価は300~400mgKOH/g。過塩基性Ca-スルホネートによるミセル形成の様子は図10のとおりである。

無灰分散剤としては、こはく酸イミド、こはく酸エステル、アルキルフェノールアミン等がある。化学的合成法は図11~13のとおりである。

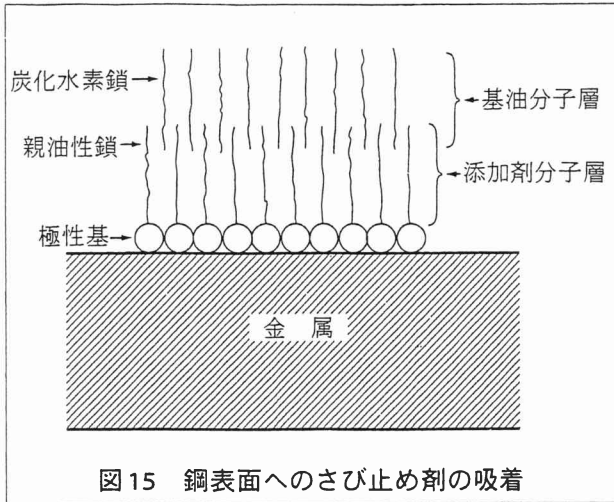
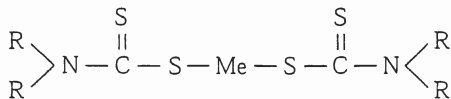


図 15 鋼表面へのさび止め剤の吸着

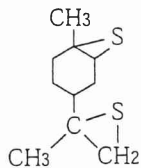
これらの金属と化学反応して耐食性の保護膜を形成する。次のようなものが代表的である。

- ①金属ジチオホスフェイト
- ②金属ジチオカーバメート



ここでMeはZn, Ba, Niなど

- ③硫化テルペン：例えば硫化ジペンテン



- ④リン硫化テルペン：例えば処理ターペンチン

6. さび止め剤

これは鉄あるいは鋼表面に選択的に吸着膜を形成し、それが水や酸素と接触してさびるのを防ぐ役割をする。その様子を図 15 に示す。

循環油量が多く、少量の水しか存在しないゆるやかな条件の場合には、アルキルこはく酸型のものや有機アミン類がよく用いられる。船舶機械や長期間貯蔵や、屋外装置類のような過酷な条件下の場合には、より吸着性の強い有機ホスフェイト、多価アルコール、Na-あるいはCa-スルホネートが用いられる。

7. 摩擦調整剤(Friction Modifier)

潤滑油の摩擦調整剤 (friction modifier, フリクションモディファイア, 以下FMと略称する。) は潤滑油に微量添加することによって静および動摩擦係数を小さくする作用のある有機および無機化合物の総称である。

元来, FMはギヤ油, 変速機油, 案内面油, トラクションフルイド等に添加され, 動力の伝達を制御する場合に使用されてきた。

1978年の石油危機以来, 自動車の燃費が世界中の課題となり, そのために, 自動車の潤滑油の低粘度化およびFMの添加が行われ, その結果, 著しい燃費の向上が実現された。

米国政府は, エンジンの製造メーカーや, 石油精製会社, 添加剤メーカーに対して, 燃料経済法規を義務づけ, 自動車の燃費の向上を推進した。

潤滑油の性能向上により燃費を向上するうえにおいて, 再現性の良い燃費測定方法と, 専用のエンジン試験法の確立が急務となった。その結果, 省燃費型エンジン試験として, Sequence VIテストが開発された。これは, 標準油に比べて燃費の少ない新しい潤滑油が要求される。

Sequence VIテストを満足させるためには、新しい潤滑油はゼネラルモータースの3.8リットルの定置エンジンにおいて標準油に比べて優れた燃費を示さねばならない。

欧州のECは燃料経済性を定量するために、燃料のエミッションテストを採用した。これがEC15テストシーケンスである。一般的に、添加剤が配合されている潤滑油製品の摩擦係数は0.12～0.18である。次に、FMをこの潤滑油に加えると、摩擦係数は0.08～0.06となる。摩擦係数の減少の割合はFMの添加量、化学構造に大きく依存する。

(1) FMの作用機構

潤滑油に溶解したFMは金属表面に選択的に吸着する。まず、FMの極性基が金属表面に吸着し、長鎖炭化水素成分は油中に可溶化する。FM分子は金属表面に対して垂直に並ぶ。

通常のFM分子の濃度においては、長鎖炭

化水素成分は稠密に垂直に並び、水素結合力とDebyeのオリエンテーション力によって、極性基は二量体クラスタをつくり、15kcal/moleの力で金属表面に吸着する。

(2) FMの化学構造

一般的には次のようなものが用いられている。

- ①長鎖アルキルカルボン酸とその誘導体
- ②長鎖アルキルリン酸とその誘導体
- ③長鎖アルキルアミン、アミド、イミドおよびその誘導体
- ④油溶性モリブデン化合物

<参考文献>

- 1) 藤田稔「石油分析化学」石油分析化学研究所 (1992)
- 2) 藤田稔「燃料油・潤滑油および添加剤の特性と分離・分析技術」技術情報協会 (1996)
- 3) 藤田稔「機械技術者、初心者のためのやさしい潤滑油入門講座」(株)新技術開発センター (2000)
- 4) T.V.Liston, Lubrication Engineering, 48, (5), 389 (1992)

