

氏 名	若 菜 章 わか な あきら
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 548 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	燃料油および潤滑油の流動点降下剤に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 舟 阪 渡 教 授 福 井 謙 一 教 授 岡 本 邦 男

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は燃料油および潤滑油の流動点降下剤に関する研究と題し、4編より成っている。

第1編は緒論で、燃料油および潤滑油の添加剤についてその種類と作用機構、また研究の目的と概要について述べている。

第2編は潤滑油の流動点降下剤の研究について述べている。

第1章はまず市販されているパラフローと称する流動点降下剤の製造法とされているナフタレンと塩素化パラフィンとの無水塩化アルミニウムを触媒とするフリーデルクラフツ反応による合成法について種々の条件で合成し、この反応によって得られる生成物の物理化学的性質と流動点降下能とについて調べ、このような方法 (Davis 法と呼ぶ) では有効な流動点降下剤は得られないことを明らかにした。

そこで第2章では、有効な流動点降下剤を得る方法についてさがし求め、このようなフリーデルクラフツ反応に際して少量の水を添加することの有効なことを見出し、適当な合成条件について探求した。

第3章ではナフタレンと塩素化パラフィンのフリーデルクラフツ反応生成物の組成について、ゴム膜透析法、液体クロマトグラフィーなどによって各成分に分離し、それぞれについて一般の物理化学的性状の測定、n-d-M 環分析、元素分析、赤外吸収分析、質量分析、核磁気共鳴、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーなどをおこない、また各成分の潤滑油に対する流動点降下能を測定し、その組成と降下能の関係を総合的に研究し、Davis 法による合成物はだいたいナフタレン核の主として β 位に $C_{27}H_{55}$ 程度の側鎖のついたものがおもで、この程度の分子量の比較的小さいものでは、ほとんど降下能が認められないことを明らかにした。

第4章では、第2章で述べた著者が考案した水添加のもとにおけるフリーデルクラフツ反応によって合成した流動点降下能を有する生成物について、第3章におけると同様な要領で、有効な成分と無効な成分とに分離して分子構造を調べ、有効な成分は平均分子量約5000で、ナフタレン核の α 位あるいは β 位に $C_{36}H_{72}$ 程度の側鎖のついたものが8個ぐらい重合したものが主体で、このような長鎖のアルキルナフタ

レンポリマーが有効成分であることを明らかにし、その生成の機構について考察を加えた。

第5章は、市販の流動点降下剤であるパラフローについて、同じ要領でその組成と流動点降下能とについて調べたもので、その有効成分は、第4章に記述したものとよく似たものであることを明らかにした。

第3編は重油あるいは潤滑油の低温流動性に関する研究について述べたものである。

第1章は回転粘度計による粘度測定について述べたもので、重油や潤滑油のように非ニュートン液体である場合には、普通の毛細管粘度計より回転粘度計によって粘度を測定するほうが適当であると考えられることから、Brookfield 回転粘度計を用い、試料油として重油、ディーゼル油、一定条件でエンジン試験され劣化したディーゼル油などについて温度 $25\sim 100^{\circ}\text{C}$ で、せん断速度 $0.7\sim 7\text{sec}^{-1}$ の範囲で Brookfield 粘度計の補正実験をおこない、繰り返し性 $\pm 1.7\sim 3.5\%$ の精度で粘度の測定ができることを認め、非ニュートン液体の粘度測定用としてレオロジーの見地から有用であるとの結論を得た。

第2章は重油の諸性状と低温流動性との関係について述べたものである。重油の低温流動性について予測する方法として従来適当な方法があまりなかったことにかんがみ、Brookfield 回転粘度計を用いて各種の低温における粘度を測定し、重油の諸性状と低温粘度との関係あるいはレオロジー的特性について若干の考察を試みた。かくして低温下における重油の非ニュートン流動性および粘度の上昇はろう分の含有量、ろう分の形ならびにその存在状態に起因するものとした。また重油の低温流動性の評価のためには、流動点よりむしろ実際の温度における粘度を測定するほうが実用的であることを強調している。

第3章は重油の低温粘度と流動性に関する研究について述べている。第2章にひきつづき Brookfield 回転粘度計によって種々の重油、各種留分および脱ろう油の低温粘度を測定し、レオロジー的特性について考察した。その結果、特に低温における流動性を論ずるためには、これによる各種の温度における粘度の測定のほかに、 -20°C におけるろう分の測定が必要なことを述べている。

第4章は重油の流動点降下剤に関する研究である。流動点降下剤の作用機構は、降下剤がろうの表面に吸着して、ろうの結晶の成長を阻止することにあるとも考えられることより、金属石けんや界面活性剤について研究し、ステアリン酸アルミニウムが最もすぐれた流動点降下能を有するをつきとめた。すなわち、 $5\sim 10\text{wt.}\%$ のろう分を含む重油は $+15^{\circ}\text{C}$ の流動点を有しているが、ステアリン酸アルミニウムを $0.5\sim 1.0\text{wt.}\%$ 添加することにより、重油の熱履歴の如何にかかわらず、流動点を 0°C 以下に保つことができた。またステアリン酸アルミニウムの製造原料として炭素数が18以上の飽和脂肪酸が最も有効であることを見出し、標準的合成法を確立した。

第5章は種々の試験法による潤滑油の流動点可逆性に関する研究である。流動点降下剤を添加した潤滑油には、いわゆる流動点可逆性が認められることがあるが、これは添加剤のろうへの吸着状態の温度履歴による変化に起因するものと考えられている。この予測法としては、比較的急激な加熱、冷却を繰り返したのちの流動点を調べるところの ASTM 法があるが、実際の点とよくマッチしないことがある。著者はこの点を明らかにするために、SAE30 溶剤精製基油に代表的な流動点降下剤3種をそれぞれ添加し、ASTM 法におけるよりさらに苛酷な条件で、流動点の可逆性について考察を加えた。その結果、比較的脱ろう処理が進んだ流動点の低い潤滑油に各種の流動点降下剤を加えたものでは、急激な加熱、冷却によって流動点の可逆現象はおこらなかったが、温度変化のゆるやかな Federal 法では、すべての場合に

+2.5~+7.5°C の程度で流動点の可逆現象のおこることが認められた。

第6章では、そこで如何なる因子が流動点の可逆現象に影響を及ぼしているかを明らかにするために、中東原油潤滑油留分について Federal 試験法による流動点可逆性を測定し、分散分析によってこれを解析し、これには脱ろう温度と添加剤の種類が影響を及ぼすことを明らかにした。

第4編は、この研究の結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

従来、燃料油および潤滑油の流動点降下剤あるいは低温流動性に関しては系統的な研究があまりおこなわれていない。この論文は、流動点降下剤について合成的研究、構造分析の研究、作用機構の研究ならびに石油類の低温流動性に関する研究を系統的にしかも独自の方法によっておこなったところを述べたものであり、得られたおもな成果は、つぎのとおりである。

1) 潤滑油の流動点降下剤として有名なパラフローの合成法といわれるもの、すなわち、ナフタレンと塩素化パラフィンとの無水塩化アルミニウムを触媒とするフリーデルクラフツ反応による合成 (Davis 法とよぶ) について研究したが、これによつては有効な流動点降下剤は得られないことを認め、これに対しこの場合、水を添加する方法 (著者法とよぶ) が有効なことを見出し、適当な合成条件を定めた。

2) それぞれ Davis 法と著者法による合成生成物について、ゴム膜透析法、液体クロマトグラフィーなどによつて各成分を分離し、それぞれについて各種の分析試験法を駆使してその成分組成と流動点降下能との関係について調べ、Davis 法による生成物は平均分子量が約 600 のアルキルナフタレンであり、著者法による生成物では、平均分子量約 5000 の長鎖アルキルナフタレンのポリマーが有効成分の主体をなしていることを明らかにし、かつその生成の機構について考察を加えている。

3) つぎに重油あるいは潤滑油の低温流動性について研究している。まずこのような非ニュートン液体である重質油の粘度測定には、回転粘度計の一種である Brookfield 粘度計がその性能上適当なことを認め、試料油として重油、ディーゼル油、一定条件下でエンジンテストをした劣化油などについて、各種の低温における粘度を測定し、その諸性状と低温粘度との関係について考察を試み、ろう分の含有量、その形、ならびにその存在状態が大きく影響することを認め、低温流動性を評価するには、流動点よりむしろ実際の温度における粘度を測定するほうが適当であり、また -20°C におけるろう分の測定が必要であることを認めている。

4) つぎに重油の流動点降下剤について研究している。すなわち、その作用機構より考えて金属石けんや界面活性剤について研究し、結局、ステアリン酸アルミニウムが最もすぐれた流動点降下能を有することをつきとめ、これを少量添加することにより流動点を 0°C 以下に保つことができることを認めている。

5) さらに種々の試験法による潤滑油の流動点可逆性について研究している。これは添加剤のろうへの吸着状態の温度履歴による変化に起因するものと考えられ、その予測法として比較的條件のゆるやかな Federal 法が適当であることを認め、この試験法によつて種々の条件で機構について検討した結果、流動点可逆性には脱ろう温度と添加剤の種類が最も大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

これを要するにこの論文は燃料油および潤滑油の流動点降下剤について独自の方法で研究し、有効な流

動点降下剤の合成に成功するとともに、その構造分析的研究、作用機構の研究などをおこない、あわせて重質油の低温流動性そのものについて種々検討を加えるなど、学術上ならびに工業上に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。