

## フラーレンのラジカルトラップ効果による潤滑油自動酸化反応の抑制

 八木 渉<sup>1</sup>, 本田 知己<sup>2\*</sup>

### Suppressing Oil Autoxidation Reaction Using the Radical Trapping Effect of Fullerenes

 Wataru YAGI<sup>1</sup> and Tomomi HONDA<sup>2\*</sup>

Autoxidation is a chain reaction that occurs in oil when it is in the presence of free radicals (oxidants) that can be stopped by adding another substance to trap the radicals. To accomplish this, radical scavengers called antioxidants are commonly added to lubricating oils. Zinc dialkyl dithiophosphate (ZnDTP), which provides both good autoxidation performance and wear resistance, has been used for that purpose in the past, but because it contains phosphorus, zinc and sulfur, which cause catalyst poisoning, alternative additives are currently being sought. Fullerenes, which have recently attracted significant interest due to their ability to reduce friction and wear, are now being explored due to their oil antioxidant capabilities. Furthermore, some studies have indicated that static electricity spark discharges resulting from electrification flows could promote oil oxidation. In the present study, we conducted experiments on oil containing 0.1 wt% fullerenes by attempting to promote oxidation of the oil using an in-house fabricated electrostatic discharge generator. These samples were then heated at 80 °C and maintained at that temperature for four weeks during which they were analyzed by FT-IR once each week. Since our obtained results found that no oxidation occurred in the oil to which fullerenes had been added, we conclude that fullerenes effectively suppress oil autoxidation by trapping both alkyl and peroxy radicals, while conventional antioxidants target only peroxy radicals.

**Key Words** : fullerenes, autoxidation reaction, radical trapping effect, radical scavengers, electrostatic discharge, condition monitoring

#### 1. 緒言

潤滑油の劣化は様々な要因で進行し、機械システムの機能低下につながる。潤滑油の劣化のうち、酸化は基油の自動酸化反応によって連鎖的に進行することが知られている。推定されている基油の自動酸化反応を Fig. 1 に示す<sup>1)</sup>。自動酸化反応は二つの段階に分けられ<sup>2)</sup>、反応の第一段階はさらに三つの反応に分類される<sup>3)</sup>(Fig. 1 上部)。この反応の第一段階は定常状態の基油中에서도生じており、連鎖の開始と停止の反応が平衡状態にあるとされている<sup>4)</sup>。しかしながら、加熱、せん断、放電および光照射をはじめとするトリガーイベントの

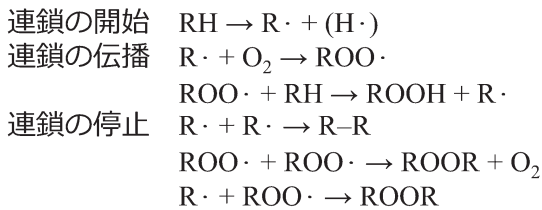
発生に伴って連鎖の開始の反応が促進され、反応の第一段階のうち連鎖の開始と伝搬の反応が有意となる。反応の第二段階は生成された酸化物の分解であり、第一段階の連鎖の伝搬の反応物質であるアルキルラジカル (R・) の再生成である。この反応の発生要因は熱、酸塩基、金属触媒など様々であるが、ここでは熱分解反応を代表して Fig. 1 の下部に示す。このように、自動酸化反応とは「様々なトリガーイベントによって連鎖的に反応して酸化物を生成し(反応の第一段階)、生成された酸化物の一部が分解されてラジカルを再生成し(反応の第二段階)、さらに酸化物の生成を促進する連鎖反応」と解釈できる。自動酸化反応の伝搬

<sup>1</sup> 福井大学 大学院生 (〒910-8507 福井県福井市文京3丁目9-1)  
Student, Graduate School, University of Fukui (9-1, Bunkyou 3-chome, Fukui-shi, Fukui 910-8507)

<sup>2</sup> 福井大学 大学院工学研究科 (同上)  
Graduate School of Engineering, University of Fukui (ditto)

\* Corresponding author : E-mail: honda@u-fukui.ac.jp

### 反応の第一段階



### 反応の第二段階

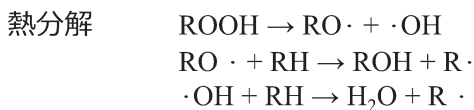


Fig. 1 Autoxidation reaction [出典：文献1)]

要因はアルキルラジカル ( $R\cdot$ ) やペルオキシラジカル ( $ROO\cdot$ ) をはじめとする種々のラジカルであり、自動酸化反応の進行を抑制するためにはこれらのラジカルを捕捉することでその連鎖反応を停止させる必要がある。

そのため、潤滑油にはフェノール系や芳香族アミン系などのラジカル捕捉剤が酸化防止剤として添加されている。特に、優れた酸化防止効果とともに耐摩耗性および極圧性を有する ZnDTP は優れた万能型添加剤として使用されてきた。しかしながら、リンや亜鉛、硫黄による触媒被毒問題が指摘されている。さらに油圧システムの高圧化や高性能化に伴い、使用油温の上昇やしゅう動面の油膜の薄膜化が進むことによりこれまで問題にならなかった ZnDTP 添加油のスラッジ発生や金属部品の腐食に起因するトラブルが報告されるようになった<sup>5)</sup>。以上のことから、近年では厳しい条件下で用いられる潤滑油として ZnDTP が添加されていない潤滑油が求められるようになった。そこで、ZnDTP に代わる添加剤としてフラーレンが注目されている。フラーレンは摩擦摩耗低減添加剤として優れた性能を示すことが報告されている。例えば、LEE らは鉱油にフラーレンを添加して体積分率の異なるフラーレン添加油を作製し、それらを潤滑剤として摩擦試験を行った結果、フラーレンの体積分率の増加に伴って金属接触が減少することを示している<sup>6)</sup>。YUNUSOV らは鉱油に

フラーレン含有すずを添加して質量濃度の異なるフラーレン含有すず添加油を作製し、同様に摩擦試験を行った結果、質量濃度の増加に伴って耐荷重性および耐摩耗性が増加することを明らかにした。特に 0.5 wt% 添加時には無添加時と比較して、耐荷重性は 30% 増加し、摩耗量は 30% 減少することを示している<sup>7)</sup>。これは、球状構造であるフラーレン分子の一つ一つが基油の炭化水素分子をまとい、「カエルの卵」のように一つ一つが独立して油を保持する能力を有した状態でしゅう動面に存在することによって、しゅう動面の油膜を保持する効果を発揮することが要因であるという考えが一般的となっている。そのメカニズムを踏まえて、安部らはフラーレンの基油に対する親和性が摩擦摩耗低減効果に大きく影響すると考え、フラーレンのシリコンオイルおよびイオン液体のそれぞれに対する親和性向上のために、フラーレンに官能基を化学修飾することによって得られたフラーレン誘導体を添加して、それらの摩擦摩耗低減効果を比較解析した<sup>8)</sup>。その結果、親和性が向上したフラーレン誘導体添加油は優れた低摩擦性、耐摩耗性および耐焼付き性を発現することを明らかにしている。また、三田村らはフラーレン添加油がアルミニウム合金の摩擦摩耗特性に及ぼす影響を評価しており、しゅう動二面の表面粗さがフラーレンの低摩擦発現に大きく影響を与えることを示唆している<sup>9)</sup>。このようにフラーレンはこれまでの発想と異なるメカニズムで低摩擦を発現する摩擦摩耗低減添加剤として期待される一方で、ラジカルトラップ効果を有することから酸化防止剤としての潜在能力も有することが示唆されている。栗谷らはポリアルファオレフィン (PAO) 中にフラーレンを溶解させ、波長 254 nm の UV 光によって PAO 中の C-H 結合を開裂してラジカルを発生させて、ラジカルの反応過程を電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance : ESR) 法によって測定した<sup>10)</sup>。その結果、フラーレンを添加した PAO はフラーレンを添加しなかった PAO に比べてアルキルラジカル ( $R\cdot$ ) の生成が著しく少ないことを示している。このようにフラーレンは ZnDTP の代替となる新たな万能型添加剤として期待されている。

一方、潤滑油の酸化要因の観点から、流動帯電に起因する油中放電が油に与える影響に関する研究が盛んに行われており、油中放電が油の酸化を促進することが示唆されてきた。例えば、山岡は変圧器内で放電が発生することで油が熱分解され、気体が生成することを報告している<sup>11)</sup>。また、小林も変圧器で同様に放電の発生を確認しており、その放電は流動帯電現象に起因して発生した放電であることを示唆している<sup>12)</sup>。佐々木らは放電現象により潤滑油劣化が促進することを報告している<sup>13,14)</sup>。さらに、PHAIRらはフィルタと潤滑油との間で流動帯電が起こり、それにより発生した静電気がフィルタおよび油中に蓄積して放電に至ることを示し、流動帯電に起因する油中放電が潤滑油劣化にどの程度影響を与えるかを明らかにする重要性を述べている<sup>15)</sup>。しかしながら、油中放電による油の酸化促進メカニズムについて調べた研究は少ない。

これらの報告をもとに、本研究では油中放電が炭化水素分子の水素の解離現象を引き起こすことでアルキルラジカル ( $R\cdot$ ) の生成を促進していることを明らかにするとともに、意図的に油中で放電を発生させたフラーレン添加油において、自動酸化反応が停止することを示すことによって、フラーレンがそのラジカルトラップ効果により潤滑

油の酸化防止剤としての潜在能力を有することを検証することを目的とする。

## 2. 試料油、試験装置および分析装置

### 2.1 試料油の作製

本研究室で作製した油中放電試験機の概略および仕様を Fig. 2, Table 1 にそれぞれ示す。この試験機は、一定間隔離したステンレス製容器と SUJ2 ボール電極、直流電源装置 (6 V)、昇圧トランス (A676, GAOHOU, CN)、加振機 (9514-AN/AS, EMIC, JP)、信号発生器 (FG-124, NF, JP)、電力増幅器 (373-A/Z12, EMIC, JP)、精密 Z ステージ (TSD-603UD, SIGMAKOKI, JP) およびレーザ変位計 (ZX-LDA11-N 2M, OMRON, JP) から構成される。加振機の上に潤滑油の入った容器を固定し、そこに上方向から電極を挿入する。容器と電極間に直流電圧を印加した後、容器を上下に

Table 1 Specification of the discharge-generator equipment

Frequency, Hz	5–3000
Maximum displacement, mm	30
Working distance of Z stage, mm	±5
Movement precision of Z stage, $\mu\text{m}$	2.5
Voltage of insulation tester, kV	400
Electrode material	Steel (SUJ2)

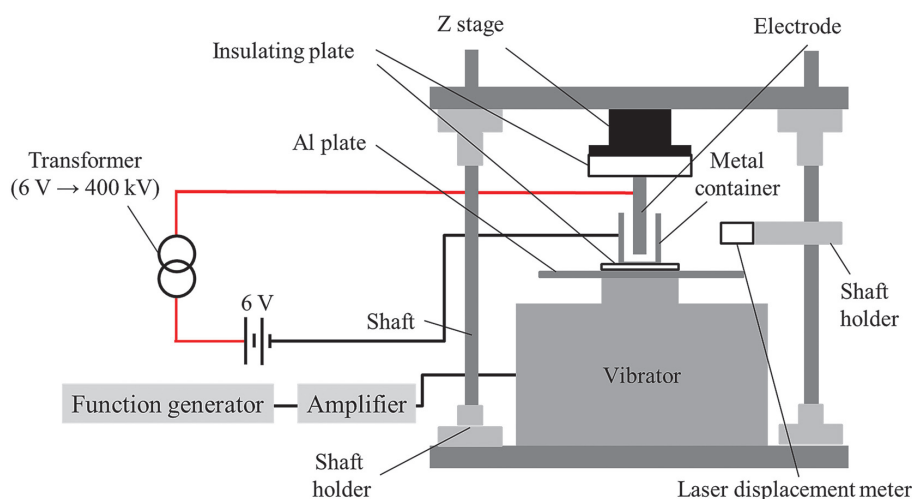


Fig. 2 Schematic of discharge-generator equipment

振動させて電極との間隔を変化させることによって周期的に油中で放電を発生させた。信号発生器によって正弦波を出力し、電力増幅器によって信号発生器の電気信号を増幅して加振機を振動させた。正弦波の振幅と電力増幅量を制御することで加振機の振幅を約 2mm に調整し、上面の精密 Z ステージによって電極と容器との距離を調整した。

本研究では、無添加鉱油（動粘度：33.1 mm<sup>2</sup>/s @20℃, 粘度指数：115）の中で放電を発生させて試料油を作製した。試験条件は、振動数 5Hz, 放電ギャップ長 0.2mm（概算値）、油量 10mL, 放電回数 10<sup>4</sup>回、放電電圧 400kV とした。今回分析した試料油の詳細を Table 2 に示す。放電した油を Oil 400kV, 放電しない油を Oil ND, フラーレン添加油を Oil C<sub>60</sub>, 無添加油を Oil NA と定義した。また、フラーレン（C<sub>60</sub>）（nanom mix ST, Frontier Carbon Corporation, JP）の質量濃度は 0.1wt% とした。さらに、放電によって生成されたラジカルによる自動酸化反応を促進するために、加熱攪拌装置（HDBS-6, AS ONE, JP）を用いて加熱しながら暗室大気中で 80℃ に保持した。保持期間は 0, 1, 2, 3, 4 週とした。

## 2.2 試料油分析

試料油の分析には、フーリエ変換赤外分光光度計（Fourier Transform Infrared Spectrometer：FTIR）（IRAffinity-1, SHIMADZU, JP）の試料室一体型水平型全反射測定装置（HTAR10, SHIMADZU, JP）を用いて、すべての試料油に対して全反射測定法（Attenuated Total Reflection：ATR）を用いて分析した。特に潤滑油中の酸化物の生成を調べるために、カルボニル基の C=O 結合の振動に起因する飽和ケトン、アルデヒド、カルボン酸およびエステルの吸収帯（1 800-1 650 cm<sup>-1</sup>）のピークに注目した。また、装置内部の水蒸気が測定結果に与える影響を取り除くために窒

素ガスによってパージし、水蒸気のピークが規定値以下に減少したことを確認した後に窒素ガスを流しながら各試料油を分析した。

## 3. FT-IR 分析結果

酸化生成物のピークが検出される 1 800-1 650 cm<sup>-1</sup> の範囲を拡大した IR スペクトルを放電の有無に分けて Fig. 3 に示す。ここではピーク高さの差を明瞭にするために、すべての試料油で 1 800 cm<sup>-1</sup> を吸光度 0 となるように補正して表示した。フラーレン無添加油を Oil NA として実線で、フラーレン添加油を Oil C<sub>60</sub> として破線で表示した。放電した Oil 400kV/NA において 2 週以降は顕著なピークの増大が現れたため、縦軸のスケールを 10 倍にして表示した。Oil 400kV/NA および Oil ND/NA の週ごとの変化を比較すると、Oil 400kV/NA は 1 週時点でピークが現れ始め、2 週以降は顕著に増加し続けた。一方で、Oil ND/NA は 1 週時点でピークに変化はなく、2 週時点でピークが微増し、3 週以降は微少な増加を続けた。このことから、今回の試験条件による加熱のみでも酸化物が生成されるとともに、油中放電が酸化物の生成を促進することが示された。次に、Oil 400kV/NA および Oil 400kV/C<sub>60</sub> の週ごとの変化を比較すると、Oil 400kV/C<sub>60</sub> は 4 週の間ピークは増加しなかった。さらに Oil ND/NA および Oil ND/C<sub>60</sub> の週ごとの変化を比較しても同様に Oil ND/C<sub>60</sub> は 4 週の間ピークは増加しなかった。このことから、フラーレンは加熱および油中放電による酸化物生成の促進をともに防止する効果があることが示唆された。

## 4. 考察

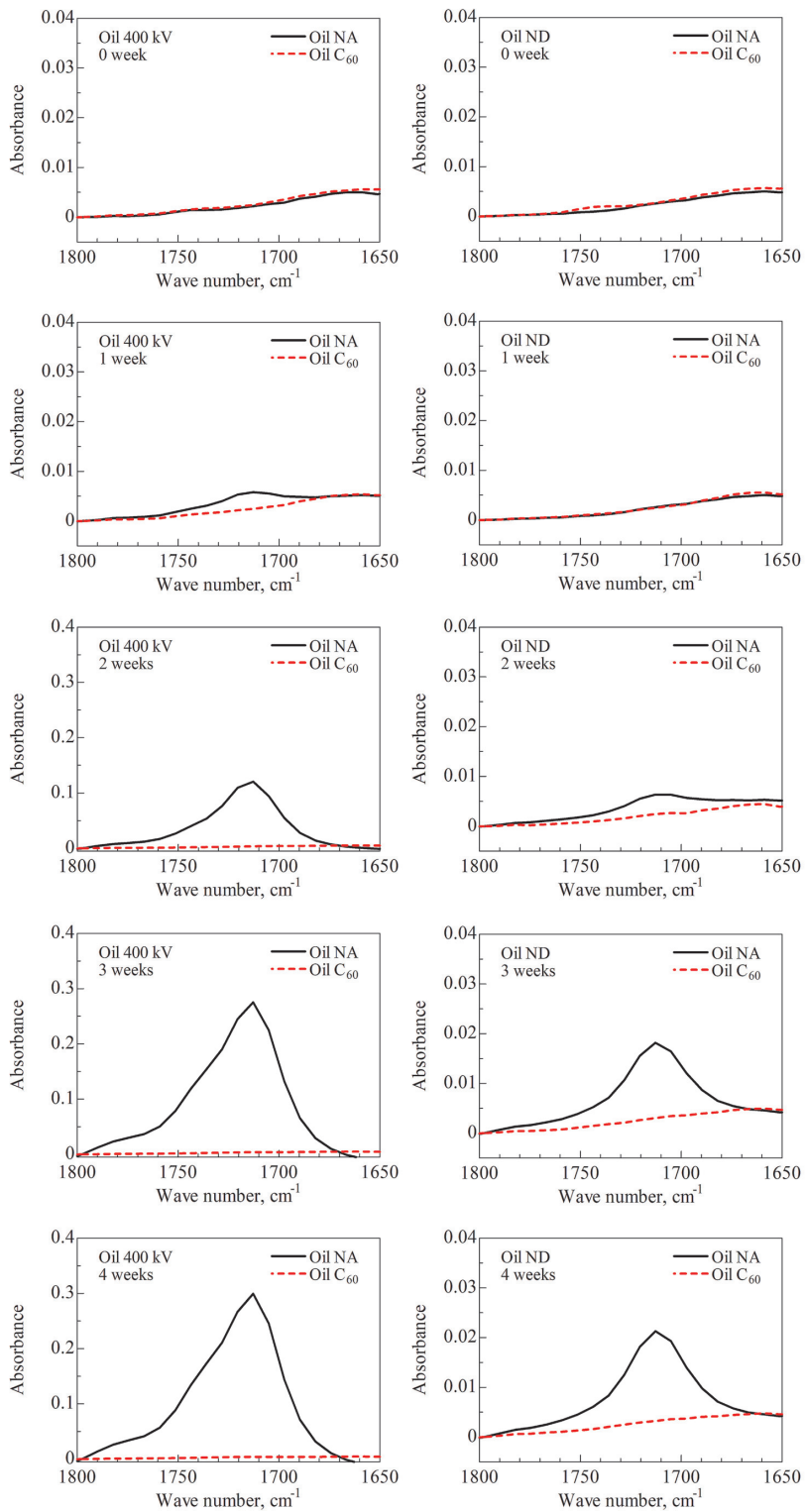
自動酸化反応と推定されるそれを抑制するフラーレンのラジカルトラップ反応をまとめた経路図を Fig. 4 に示す<sup>1,10</sup>。

### 4.1 油中放電による酸化物の生成過程

油中放電によって酸化反応が促進された経路は経路 A であると考えられる。油中放電によって炭化水素分子の水素の解離現象を発生させるために必要なエネルギーを検討する<sup>16</sup>。油中放電に用いられた放電電極を点放電と仮定すると、点対平

Table 2 Definition of sample oils

Sample ID	Discharge voltage, kV	Additive
Oil 400 kV/NA	400	-
Oil 400 kV/C <sub>60</sub>	400	C <sub>60</sub> , 0.1 wt%
Oil ND/NA	-	-
Oil ND/C <sub>60</sub>	-	C <sub>60</sub> , 0.1 wt%

Fig. 3 IR spectra of sample oils from 1800 to 1650  $\text{cm}^{-1}$

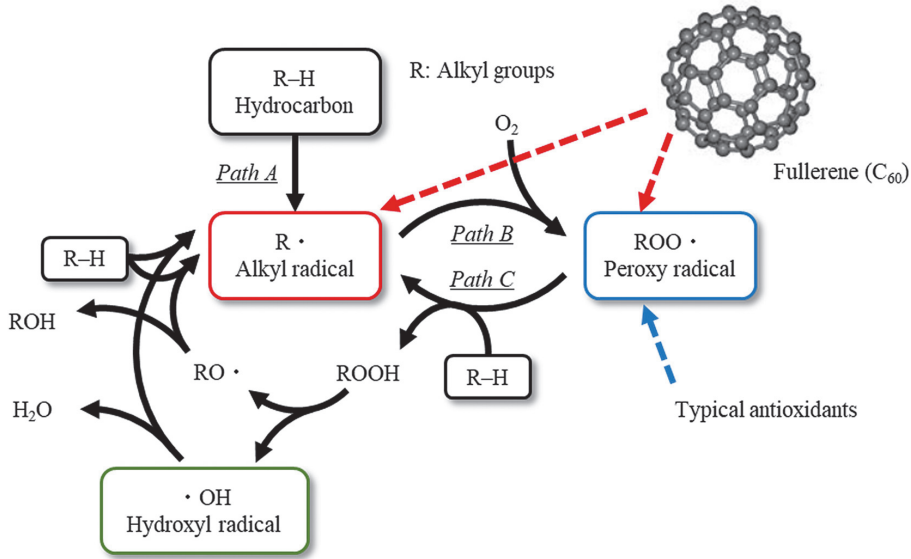


Fig. 4 Mechanism of oxidation of oil and reaction of each radical scavenger [出典：文献1, 10)]

板電極構成における電極先端の電界強度は JACOTTET の式を用いて近似計算が可能である。JACOTTET の式を式(1)に示す。ここで、 $E_{max}$  は電極先端の電界強度、 $r$  は電極の曲率半径、 $S$  はギャップ長、 $2\theta_1$  は電極を回転双曲体で近似したときの開角、 $U$  は印加電圧である。ギャップ長  $S$  は式(2)で表されることから、 $r=5\text{ mm}$ 、 $S=0.2\text{ mm}$  を代入して  $\theta_1$  について解くと  $\theta_1 \cong 11.3\text{ deg}$  となる。これを式(1)に代入すると、 $E_{max}/(U/S) \cong 11.0$  となる。よって  $U=400\text{ kV}$ 、 $S=0.2\text{ mm}$  を代入すると、 $E_{max} \cong 220\text{ MV/cm}$  となる。次に、この電界中を電子が放出されて運動するとき電子が持ち得るエネルギーを検討する。電子の移動度を  $\mu_e$  とすると、電子の平均移動速度  $v_d$  は式(3)で表される。電子が炭化水素分子に衝突して全エネルギーを失うと仮定すると、衝突の瞬間の電子の速度は最大となり、最大速度  $v_{max}$  は電子の古典運動論より式(4)で表される。以上のことから、移動する電子の最大エネルギー  $\varepsilon_{max}$  は式(5)で表される。ここで  $m$  は  $m=9.11 \times 10^{-31}\text{ kg}$  で電子質量である。液体中の自由電子の移動度は一般的に認められた値として  $\mu_e=10\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  を用いると  $\varepsilon_{max}=8.82 \times 10^{-16}\text{ J/element}$  となり、電子  $1\text{ mol}$  当たりに換算すると  $\varepsilon_{max}=531\text{ MJ/mol}$  とな

る。C-H 結合の結合解離エネルギーのうち炭化水素分子中の C-H 結合解離エネルギーを Table 3 に示す<sup>17)</sup>。これらと比較すると、本試験における油中放電によるエネルギーはいずれの結合に対しても水素の解離現象を発生させるのに十分なエネルギーである。以上のことから、油中放電が経路 A のアルキルラジカル生成を促進していると推定される。

$$\frac{E_{max}}{U/S} = \frac{\cos \theta_1}{\sin^2 \theta_1 \ln \cot(\theta_1/2)} \quad (1)$$

$$S = r \tan^2 \theta_1 \quad (2)$$

$$v_d = \mu_e E_{max} \quad (3)$$

$$v_{max} = 2v_d \quad (4)$$

Table 3 Bond dissociation energy of hydrocarbons [出典：文献17)]

R-H	Bond dissociation energy, kJ/mol
CH <sub>3</sub> -H	435
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H	410
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-H	395
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-H	381

$$\varepsilon_{max} = \frac{mv_{max}^2}{2} = 2m\mu_e^2 E_{max}^2 \quad (5)$$

#### 4.2 フラーレンのラジカルトラップ効果による自動酸化反応抑制過程

フラーレンのラジカルトラップ効果によって自動酸化反応が抑制された経路は経路 B および C であると考えられる。フラーレンはその高いラジカルトラップ効果から特にペルオキシラジカル (ROO $\cdot$ ) およびアルキルラジカル (R $\cdot$ ) に対して作用する。本試験における加熱時間内では、自動酸化の連鎖反応の核となる二つのラジカルを捕集することで酸化物の生成を抑制したと考えられる。栗谷らは、前述の通りフラーレンを添加した PAO のアルキルラジカル (R $\cdot$ ) が著しく減少することを示している。また彼らは、ペルオキシラジカル (ROO $\cdot$ ) のトラップ効果を有することが知られているフェノール系酸化防止剤を添加したブチルゴムとフラーレンを添加したブチルゴムでも同様に ESR 法によって測定し比較した結果、フェノール系酸化防止剤を添加したブチルゴムではアルキルラジカル (R $\cdot$ ) が生成するが、フラーレンを添加したブチルゴムではアルキルラジカル (R $\cdot$ ) が生成しないことを明らかにしている<sup>10)</sup>。さらに、門脇らはリノール酸メチルを溶存させたトルエンに対して高温加熱を行い、リノール酸メチル由来のアルキルラジカル (R $\cdot$ ) を生成して、さらにそのアルキルラジカル (R $\cdot$ ) に対して酸素が反応して生成されたペルオキシラジカル (ROO $\cdot$ ) とフラーレンが反応してフラーレンエーテル体が生成することを明らかにしている<sup>18, 19)</sup>。これらのことからフラーレンがアルキルラジカル (R $\cdot$ ) およびペルオキシラジカル (ROO $\cdot$ ) の両方のラジカルに対してのトラップ効果を有することを示唆している。この報告と比較しても、フラーレンはこれまでの酸化防止剤よりも効果的に自動酸化反応経路を断つラジカルトラップ効果を有すると推察される。

#### 5. 結 言

フラーレンを添加した無添加鉱油に対して、本研究室で作製した油中放電試験機を用いて放電を

発生させ、それを 4 週間加熱保持し、酸化物の生成過程を FT-IR によって分析した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 放電を発生させた無添加鉱油において酸化物由来のピークが現れたことから、油中放電は炭化水素分子の水素の解離現象を発生させてアルキルラジカル (R $\cdot$ ) の生成を促進することが示された。
- (2) 油中放電によりアルキルラジカル (R $\cdot$ ) の生成を促進した油を FT-IR 分析した結果、フラーレンを添加した油では酸化物由来のピークが現れなかったことから、フラーレンはアルキルラジカル (R $\cdot$ ) に対するラジカルトラップ効果を有し、自動酸化反応経路を断つ酸化防止能を有することが示された。また、本試験が大気中で行われたことに鑑みて、フラーレンはアルキルラジカル (R $\cdot$ ) が大気中の酸素と反応することによって生成されるペルオキシラジカル (ROO $\cdot$ ) に対するラジカルトラップ効果も有すると推察された。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、昭和電工株式会社融合製品開発研究所 近藤邦夫氏、横浜国立大学先端科学高等研究院 門田隆二氏にフラーレン添加油の提供と有益なご助言をいただいた。ここに記し、感謝の意を表する。

#### 文 献

- 1) 小西・上田：潤滑油の基礎と応用, コロナ社 (1992) 110.
- 2) 桜井：潤滑の物理化学, 幸書房 (1983) 164.
- 3) C. E. FRANK: Hydrocarbon Autoxidation, Chemical Reviews, **46**, 1 (1950) 155.
- 4) 神谷：自動酸化反応における諸問題, 有機合成化学, **26**, 11 (1968) 957.
- 5) 藤井・藤原・永飯・長富：微量の金属系清浄剤による ZnDTP 分解抑制とメカニズム解明, トライボロジスト, **61**, 9 (2016) 615.
- 6) J. LEE, S. CHO & Y. HWANG: Enhancement of Lubrication Properties of Nano-Oil by Controlling the Amount of Fullerene Nanoparticle Additive, Tribology Letters, **28** (2007) 203.
- 7) F. A. YUNUSOV, A. D. BREKI, E. S. VASILYEVA & O. V. TOLOCHKO: The Influence of Nano Additives on Tribological Properties of Lubricant Oil, Materials Today, **30**, 3 (2020) 632.
- 8) 安部・門田・近藤・今村：フラーレンのシリコンオイル、イオン液体への添加効果, トライボロジー会議 2020

- 秋 別府 予稿集 (2020) 44.
- 9) 三田村・宇佐美：フラーレン分散油剤のアルミニウム合金の摩擦特性, トライボロジー会議 2020 秋 別府 予稿集 (2020) 48.
  - 10) 栗谷・門田・高・高橋・河合・近藤：フラーレンのラジカルトラップ効果, トライボロジー会議 2018 春 東京 予稿集 (2018) 120.
  - 11) 山岡：変圧器内絶縁油の異常現象に基づくガス発生について, 電気学会雑誌, **82**, 887 (1962) 75.
  - 12) 小林・山田・白坂・細川：経年変圧器における流動帯電現象, 電気学会論文誌, **128**, 3 (2008) 511.
  - 13) A. SASAKI, S. UCHIYAMA & T. YAMAMOTO : Generation of Static Electricity during Oil Filtration, *Lubrication Engineering*, **55**, 9 (1999) 14.
  - 14) A. SASAKI, S. UCHIYAMA & T. YAMAMOTO : Free Radicals and Oil Auto-Oxidation due to Spark Discharges of Static Electricity, *Lubrication Engineering*, **55**, 9 (1999) 24.
  - 15) B. PHAIR, L. BENSCH, J. DUCHOWSKI, M. KHAZAN & V. TSALYUK : Overcoming the Electrostatic Discharge in Hydraulic, Lubricating and Fuel-Filtration Applications by Incorporating Novel Synthetic Filter Media, *Tribology Transactions*, **48**, 3 (2005) 343.
  - 16) 石川・山下・天野：絶縁油中における破壊前駆密度変化の経時変化, 電気学会論文誌 A, **101**, 5 (1981) 39.
  - 17) 眞鍋：ラジカル反応, 化学と教育, **59**, 9 (2008) 454.
  - 18) A. KADOWAKI, S. IWAMOTO & R. YAMAUCHI : Reaction Products of [60]Fullerene during the Autoxidation of Methyl Linoleate in Bulk Phase, *Chemistry and Physics of Lipids*, **165**, 2 (2012) 178.
  - 19) A. KADOWAKI, S. IWAMOTO & R. YAMAUCHI : The Antioxidative Effect of Fullerenes during the Peroxidation of Methyl Linoleate in Toluene, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **76**, 1 (2012) 212.