

(Published August, 1940.)

Viscosity Characteristics of Lubricating Oils as Related to their Chemical Structure.

By

Bunnosuke YAMAGUCHI, *Rigakuhakushi*,

Member of the Institute.

Abstract.

The author has shown that no clear definite relation exists between the chemical structure and the viscosity index or the "Viscositätshöhe" of high-molecular-weight hydrocarbons, and has explained its reason. It has been theoretically and experimentally evidenced that the viscosity-temperature coefficient at the same viscosity of liquids is an unique function of their chemical structure. For a number of synthetic high-molecular-weight hydrocarbons, the viscosity-temperature coefficients at their respective temperatures having the same viscosity of 100 centistokes, e.i., the values of $-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100 \text{ c.s.}}$ have been calculated by means of Walther's viscosity-temperature equation, and it has been substantiated that the coefficients thus calculated are always definitely correlated with their chemical structure, with the conclusion that the greater the "entangling degree" of molecules of a hydrocarbon, which depends upon its molecular structure and is decidable under an assumption by the size or length of cyclic nuclei and paraffinic side chains together with the size and allocation of branched chains in the molecule, the smaller its value of $-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100 \text{ c.s.}}$ or its "structure viscosity index," $-\left[\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100 \text{ c.s.}} + 5\right] \times 100$. A criterion for grading the viscosity characteristics of hydrocarbons may be given by both the values of viscosity and "structure viscosity index," and as for compounds of comparative viscosities, the smaller the structure viscosity index, the more excellent the viscosity characteristics. From this point of view, it has been pointed out what molecular structure to be required for a hydrocarbon to have the best viscosity characteristics. It has been also shown that the viscosity characteristics of commercial mineral and fatty lubricating oils and the effect of such an addition agent as paratone can be reasonably explicated by the idea of structure viscosity index.

分子構造より見た潤滑油成分の粘度特性

所員 理學博士 山口文之助

目次

1. 緒言.....	111
2. 簡單なる炭化水素及び脂肪酸エステルに就いての考察.....	115
3. 高分子量炭化水素の構造と形状粘度指數.....	120
4. 市販潤滑油の形状粘度指數.....	132
5. 脂肪油と形状粘度指數.....	133
6. 粘度指數向上劑と形状粘度指數.....	134
7. 總括.....	134

1. 緒言

潤滑油の粘度特性殊に粘度の温度による變化性は潤滑油に於ける重要な性質の一つとして數へられ、工業的にはこの性質を示す尺度として今日専ら粘度指數なる數値が用ひられてゐる。

普通潤滑油と云へば諸種の高分子量炭化水素の混合から成る鑛油或は脂肪酸エステル類を主成分とする動植物油に専ら限られるが、鑛油の成分は甚だ複雑多種であり、その個々の炭化水素の化學構造に就いては今日の處未だ一般に明確でない。唯だ從來一般にパラフィン基及びナフテン基炭化水素に大別され、前者は粘度指數大きく、後者は小であるとされてゐる。

最近溶劑抽出法等の如き鑛物性潤滑油精製法の發達により、又各種合成潤滑油製法の發明により 100 以上の粘度指數をもつ油が製出されるに至つたが、これら各種潤滑油の成分が如何なる分子構造或は分子形状をもつものであるか、即ち炭化水素の分子構造と粘度特性との間の關係は潤滑油に於ける重要な研究問題として、近年これの闡明に關する數多の研究が行はれた。就中 Mikeska⁽¹⁾, Wiggins⁽²⁾, Mair 及び

(1) Ind. Eng. Chem., 28 (1936), 970.

(2) Jour. Inst. Petroleum Techn., 22 (1936), 305.

Willingham,⁽¹⁾ Hugel,⁽²⁾ Bütchisch⁽³⁾ 等の研究はその主要なものとして挙げねばならない。Mikeska は多数の合成高分子量炭化水素の化学構造と粘度指数との間の関係について考察してゐるけれども、彼がその間の関係について得た多くの結論は後に例示する様に凡ての炭化水素類に例外なく成立するものでなく、従つて寧ろ嚴格に云へば粘度指数と炭化水素の化学構造との間には何等普遍的成立性をもつた相關々係の存在しないことが意味されてゐる。この事は粘度指数なるものが、元來證明されてない假設に立脚した便宜上の目安に過ぎないためであつて、この指数の定義に於てはペンシルバニア系油及びガルフ・コースト系油の粘度指数が夫々 100 及び 0 に置かれてゐるが、同じペンシルバニア系油或はガルフ・コースト系油に於ても低温溜出分と高温溜出分とに於ては成分の分子形状が著しく異なることは明かで、従つて粘度指数と構造との間に一定の関係が求め得られないのは寧ろ當然である。尙又粘度指数を用ふることの他の大なる缺點は 210°D に於ける粘度範囲 40~160 セイボルト秒、即ち普通の潤滑油の示す粘度範囲から著しく離れた低粘度或は高粘度の液體に對しては、この指数が最早使用し難いことであつて、この點は大なる粘度範囲に互る合成炭化水素等の粘度特性を取扱ふ研究に於て甚だ不便を感じしめる所である。扱て然らば粘度の温度變化度を如何なる表示法によつて示すならば、液體の分子形状との間の相關々係が闡明されるであらうかの問題が生ずる。粘度指数以外にも油の粘度温度變化度を比較するための種々の目安が提案されてゐるけれども、それらは何れも油の分子構造との間に明瞭な相關々係をもつものであることが認められてゐない。先づ第一に一定温度に於ける粘度 (η) の温度係數として $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)$ 或は $\left(\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt}\right)$ が考へられるが、これらも液體の分子形状と直接の關係をもたぬ事が、多くの炭化水素、脂肪酸エステル其他の液體に就いての既知の實驗結果に照して既に明かである。尙その實證の一例は第 1 表の最後の二欄に記載した各種芳香族炭化水素についての 20°C に於ける上記兩温度係數の値の比較が示してゐる。近年 Wiggins⁽⁴⁾ は $\left(\frac{d\eta}{dt} \cdot \frac{1}{\eta \log \nu}\right)$ なる量が同族體化合物に對して略一定の値を示すことを認めてゐるが、例へば同一パラフィン族に屬する炭化水素でも低級と高級の同族體に於てはその分子形状は著しく異なり、後者は前者に較べて甚だ長形であらねばならない故、斯る兩者に對して同一値を與へる様な表示法は分子の形状的構

(1) Ind. Eng. Chem., 28 (1936), 1451.

(2) Trans. Faraday Soc., 35 (1939), 1054.

(3) Schriften Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, Heft 9 (1939), 11-35.

(4) 前出。

* 後に (134頁) に示す如く 100°C に於て同一粘度の各種油にのみ對しては粘度指数が油分子の形状的構造と關係性をもつものとなる。

造との間に関係をもつものと云ひ難いことが明白である。著者は各種の炭化水素及び脂肪酸エステル等に就いて同一温度に於ける粘度の温度係数 $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_t$ の代りに各種物質の同一粘度に於ける温度係数 $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_\eta$ を比較し、その量が液體の分子形状と相關々係をもつことを認め得た。尙この相關々係の存在性は、液體の粘度を次の如く表示して考へることによつて、簡単に説明することが出来る。

抑も液體の粘度は分子間の凝集力（ヴァン・デル・ヴァールスカの外、分子の極性に基因する分子間の牽引力等を包含する廣義の凝集力）及び分子の形状的構造に關係するものと見ることが出来るから、今液體粘度（絶対粘度 η ）の表示式として

$$\eta = k \cdot f_q \cdot f_s \dots\dots\dots(1)$$

但し f_q : 分子間の凝集力に基因する因子
 f_s : 分子形状に基因する因子
 k : 恒數

を假定する。この假定の妥當性については後に詳説する。

(1) 式を温度について微分すれば

$$\frac{d\eta}{dt} = k \left[f_s \frac{df_q}{dt} + f_q \frac{df_s}{dt} \right] \dots\dots\dots(2)$$

この際分子の形状は温度によつて殆ど變化せざるものと看做し得るから

$$\frac{df_s}{dt} \approx 0,$$

又 $\frac{df_q}{dt}$ の値は凝集力の大小、従つて f_q の大きさに支配されるものなる故、前者は後者の函數であると假定するならば、

$$\frac{df_q}{dt} = F(f_q),$$

依つて(2)式は

$$\frac{d\eta}{dt} = k \cdot f_s \cdot F(f_q) \dots\dots\dots(3)$$

今各液體に就いて同一粘度 ($\eta = a$) に於ける粘度の温度係数、即ち $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=a}$ を比較する場合には

$$\eta = k f_s \cdot f_q = a$$

$$\text{或は } f_q = \frac{a}{k \cdot f_s} \dots\dots\dots(4)$$

従つて(3)式より

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=a} = k \cdot f_s \cdot F(f_q) = k \cdot f_s \cdot F\left(\frac{a}{k \cdot f_s}\right) = \phi(f_s) \dots\dots(5)$$

即ち $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=a}$ は分子形状の単なる函数として表はされ、斯くて各種液體の同一粘度に於ける粘度の溫度係數と液體の分子形状との間の何等かの關係の存在性が説明される。

尙既に述べた如く一定溫度に於ける粘度の溫度係數 $\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_t$ と分子形状との間に相關々係の認め難いことは、(3) 式によつて示される如く、それが f_s と f_v との兩者の函数であることに基因するものと説明することが出來よう。

上述の議論は絶対粘度 (η) の代りに動粘度 (ν) を用ふる場合にも全く同様に適用出來ることは明かである。

扱て最初に假定した (1) 式の妥當性についてであるが、近年 Dunn,⁽¹⁾ Andrade⁽²⁾ 及び Sheppard⁽³⁾ 等は液體粘度の理論式として

$$\eta = Ae^{\frac{Q}{T}} \dots\dots\dots (6)$$

但し A 及び Q は液體の種類に關係した恒數。

又 T は絶対溫度。

なる式を誘導し、これが分子會合を起さない正常液體に對してはよく適合し、實測値と甚だ一致した結果を與へることを確めた。今この式の誘導理論を概説するため、迂りの歪力の下に置かれて互に相接した二液層面間の迂りについて考察する。この際液體の粘度は迂りの量に逆比例し、その量は又接觸液層面に於ける分子集團が歪力に基因するポテンシャル・エネルギーの熱エネルギーへの變移に基いてそれら分子相互間の凝集力を消失する箇所の數に比例すべきである。其故若しエネルギーの亂雜分配を假定するならば(6) 式が直ちに誘導される。式中の恒數 Q の値は周圍の凝集力に打勝つ爲に任意の分子に與へねばならないエネルギー量を示すものと看做さる可きものであり、又恒數 A はこれも各液體に特有の恒數にして Andrade によれば液體の分子量と比重との函数 $A = M^{\frac{2}{3}} d^{\frac{-1}{3}}$ にて表はされる。

然し乍ら液體の粘度は分子凝集力のみに關係するものでなく、又液體分子の形状にも關係をもつものと考へねばならない。この事は分子が周圍からの凝集力に打勝つだけのエネルギーを得ても、その分子が特殊の構造、例へば極めて長形な纖維状分子であつて、斯る場合屢々考へられる様に、周圍の分子と複雑な絡み合ひを生じてゐる場合には迂りの生起が或る程度妨げられることが考へられるからである、それ故(6) 式の A 中には分子形状に關する因子が包含されるものと考へねばならな

(1) Trans. Faraday Soc., 22 (1926), 401.

(2) Nature, 125 (1930), 309, 580.

(3) Nature, 125 (1930), 489; Jour. of Rheology 1 (1930), 349.

い。従つて

$$\eta = A e^{\frac{Q}{T}} = A' \cdot f_s e^{\frac{Q}{T}} \dots \dots \dots (7)$$

但し f_s : 分子形状に關する因子。

A' : 恒數。

會合分子を生ずる様な液體に於ては斯る分子に對する Q の値が、温度の上昇と共に變化する故、 Q の値は單分子液體の場合の如く恒數と見ることが最早出來なく、温度の函數として一般に表はされねばならない。正常液體と看做される炭化水素に於ても潤滑油成分の如き高分子量のものに於ては(6)式が最早適合し難いことが知られてゐる。この事は斯る高分子量の炭化水素に於ては多小の分子會合の生起を意味するものと考へられてゐる。この種の液體の場合 Q が T の如何なる函數として表はされるか、換言すれば(6)式中の凝集力に基因した因子と看做される所の $e^{\frac{Q}{T}}$ なる因子が如何なる形に書き換へらる可きかは不明であるが、今この因子を簡單のため一般に f_q と書き表はすならば、(7)式は

$$\eta = k \cdot f_s \cdot f_q$$

となり、(1)式が得られる。

2. 簡單なる炭化水素及び脂肪酸エステルに就いての考察

各液體の同一粘度に於ける 粘度-温度係數 即ち $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ 或は $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu}$ の値が液體分子の形状的構造と關係をもつことを實證するため、粘度の精確なる實測値の知られてゐる簡單なる炭化水素及び脂肪酸エステル類について最初の考察を試みた。炭化水素類と脂肪酸エステル類とを選んだのは、これら的高级同族體が潤滑油の主要なる成分を成すからである。これらの物質の粘度と温度との間の關係は Slotte の實驗式 $\eta = \frac{C}{(1+bt)^n}$ によつて正確に表示されることが Thorpe 及び Rodger⁽¹⁾ の研究に於て確められ、又後に Dunn⁽²⁾ の計算によつて前述の理論式(6)が甚だよく適合することが認められた。

第 I 表は各種の芳香族炭化水素について、それらが同一粘度 ($\eta = 0.003$ ポアズ)^{*}をもつ様な夫々の温度に於ける粘度-温度係數、即ち $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003}$ の値を Slotte の式より誘導される次式によつて算出して比較したものである。

(1) Phil. Trans of Proc. Roy. Soc., A, 185 (1894), 397.

(2) 前出。

* 一定粘度として $\eta = 0.003$ ポアズを選んだのはその値が表中のすべての炭化水素に於て Slotte の式の適合範囲内に來るためである。

$$-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003} = nb \times 0.003 \left[\frac{C}{0.003} \right]^{\frac{-1}{n}} \dots\dots\dots (8)$$

(Slotte の式より)

又第2表は各種パラフィン族炭化水素について同様 $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003}$ の値を比較したものであるが、但しこの場合にはその係数の計算に(6)式より誘導された次式

$$-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003} = \frac{Q \times 0.003}{(T_{\eta=0.003})^2} \dots\dots\dots (9)$$

但し $T_{\eta=0.003}$ は $\eta=0.003$ ボアズなる温度。

(Dunn の式より)

を使用した。

芳香族炭化水素に於てもパラフィン族炭化水素に於ても $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003}$ にて表はされた粘度の温度係数は炭化水素の分子構造が長形なもの程、常に小なる値をもつことが認められる。即ちパラフィン族に於ては高級炭化水素に至る程その係数の値が減少し、芳香族に於てはベンゼン環に長形な側鎖の結合してゐるもの程、温度係数の値が小である。尙例へばヘプタンとイソヘプタン或はエチル・ベンゼンとキシレンとの比較に於て認められる様に異性體に於ても長形な分子形状をもつ化合物の方が常に小なる係数を示す事が認められ、 $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003}$ の値は分子形状と或る關聯性をもつことが明かである。




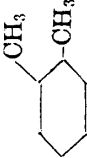
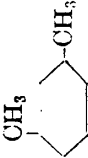

斯る關聯性は他種の物質、例へば脂肪酸エステル類に於ても認められる。第3表は各種のエステルに就いてそれらの粘度が $\eta=0.004$ ボアズの値をもつ様な夫々の温度に於ける粘度の温度係数、即ち $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.004}$ の(8)式による計算値の比較を示したもので、尙表中には比較のため二三の炭化水素の $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.004}$ の値を併記した。

蟻酸のメチル、エチル及びプロピルの各エステルについての比較、及び蟻酸メチル、醋酸メチル、酪酸メチルの三者についての比較が示す様にこれらの場合に於ても分子構造の長形な化合物程、小なる係数をもつことが認められる可く、又酪酸メチルとその異性體であるメチル・イソブチレートに於ても同様なことが結論される。

上述の如く各同族體化合物に於ては、常に分子構造の長形なる物質程、 $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ の値が小なることが結論されるのであるが、斯る結論は同族體に屬さざる異種化合

* $\eta=0.004$ ボアズを選んだのはそれが表中のすべてのエステル類に於て Slotte の式の適合範圍の粘度であるからである。

第 I 表 低級芳香族炭化水素の粘度—温度係数

芳香族炭化水素	化学構造	Slotteの粘度式, $\eta = \frac{C}{(1+bt)^n}$ の各恒数			$-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.005}$	$-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{t=20^{\circ}\text{C}}$	$-\left[\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt}\right]_{t=20^{\circ}\text{C}}$
		C	b	n			
Benzene		0.009055	0.011936	1.5554	2.738×10^{-5} *	9.73×10^{-5}	1.50×10^{-2}
Toluene		0.007684	0.008850	1.6522	2.483×10^{-5}	7.29×10^{-5}	1.24×10^{-2}
Ethylbenzene		0.008745	0.008218	1.7616	2.366×10^{-5}	8.32×10^{-5}	1.25×10^{-2}
o-Xylene		0.011029	0.010379	1.6386	2.306×10^{-5}	11.40×10^{-5}	1.41×10^{-2}
m-Xylene		0.008019	0.008646	1.6400	2.335×10^{-5}	7.02×10^{-5}	1.14×10^{-2}
p-Xylene		0.008457	0.008494	1.7326	2.427×10^{-5}	8.11×10^{-5}	1.42×10^{-2}



* 外挿値

第 2 表 低級脂肪族炭化水素の粘度—温度係數

炭化水素	化 學 構 造	Dunn の粘度式中の各恒數			$-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.003}$
		$Q/2.3026$	$\log A$	$T_{\eta=0.003}$	
Pentane	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	346.0	-3.815	267.7	3.334×10^{-5}
Hexane	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	374.0	-3.773	299.2	2.885×10^{-5}
Heptane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}_3$	410.0	-3.786	322.6	2.722×10^{-5}
Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CH}_3$	472.0	-3.883	347.0	2.708×10^{-5}
Isopentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	350.1	-3.846	264.0	* 3.468×10^{-5}
Isohexane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	383.0	-3.800	293.0	3.081×10^{-5}
Isoheptane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	416.1	-3.839	316.1	2.876×10^{-5}

* 外挿値

第 3 表 各種低級エステル及び炭化水素の粘度—温度係数

物質名	化学構造	Slotte の粘度式中の各恒数			$-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta=0.004}$
		C	b	n	
エ	Methyl formate	$\text{CH}_3\cdot\text{OOCH}$	0.014655	0.8325	4.472×10^{-5}
ス	Ethyl formate	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OOCH}$	0.007197	1.7006	4.270×10^{-5}
テ	Propyl formate	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OOCH}$	0.007179	1.9154	4.132×10^{-5}
ル	Methyl Acetate	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_3$	0.006472	1.8636	4.383×10^{-5}
	Methyl Propionate	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\cdot\text{CH}_3$	0.006820	1.8972	4.250×10^{-5}
	Methyl Butyrate	$\text{CH}_3\cdot\text{COOCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	0.008081	1.8375	3.662×10^{-5}
	Methyl Isobutyrate	$\text{CH}_3\cdot\text{COOCH}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	0.007144	1.9405	4.244×10^{-5}
炭	Heptane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CH}_3$	0.005551	2.1879	4.317×10^{-5}
化	Isoheptane	$\text{CH}_3\begin{matrix} \diagdown \text{CH}(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_3 \\ \diagup \text{CH}_3 \end{matrix}$	0.005541	2.1633	4.422×10^{-5}
水	Toluene		0.007684	1.6522	3.939×10^{-5}
素	Benzene		0.009055	1.5554	4.392×10^{-5}

物間にも亦或る前提の下に於て適用することが可能である。抑も構造の類似した同族化合物に於て長形分子より成る化合物程、 $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ の値の小であるといふ事は長形分子の化合物程、分子相互間の絡合ひの生起率が大なることに基因するものと考へねばならない。この事から同数の直鎖炭素をもち、従つて長形度に於て同一の炭化水素であつても、相當の長さの枝鎖をもつものはそれをもたぬものに較べて分子間の絡合率が大なるため、小なる $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ を示すべきであることが結論される。この結論の正しい事及び分子絡合率に関する見解については後節に詳しく説明する。斯くて同じ大きさの枝鎖或は環状核をもつ類似構造の炭化水素について比較する場合には、常に長形分子より成る化合物程、小なる $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ の値をもつものと云ひ得るのである。

異種化合物、例へば環状核の種類及び数を異にする各種芳香族並びにナフテン族炭化水素、枝鎖の長さ及び位置を異にする各種脂肪族炭化水素等との間の比較を行はんとする場合には、各環状核或は枝鎖が夫々の場合に分子絡合率に於て直鎖炭素の幾何に相當するか、換言すれば各炭化水素が分子絡合率に於て直鎖パラフィンの幾何の長さ（この長さを直鎖炭素の数にて表示して、“分子絡合長形度”と便宜上名付ける）に相當するかを豫め定め得れば、この分子絡合長形度の比較によつて各種異種化合物間の $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ の大小の推斷が類似構造の化合物間に於ける場合と同様可能となり、分子絡合長形度の異なる化合物程、一般に $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ の値が小であることが結論される可きである。この結論の妥當性の實證は次節に述べる各種高分子量炭化水素についての考察の結果が示す所である。

3. 高分子量炭化水素の構造と形状粘度指數

潤滑油の成分をなす様な高分子量炭化水素類及び高級脂肪酸エステル類に於ては、それらの分子が幾分の會合を生じてゐるものと一般に看做される故、斯る物質に對しては理論式(1)が最早其儘適用出來ないことについては既に述べた所であるが、斯る物質の粘度と温度との間の關係を與へる實驗式として従來多くのものが提案された。就中 Walther の範式、

$$(\nu+0.8)^{T^m} = k \dots\dots\dots (10)$$

但し m 及び k は各油に特有な恒數。

は各種の潤滑油に對して比較的よく適合し、多くの場合 2% 以下の誤差の範圍内

(1) Oel und Kohle, 12 (1936), 221; Maschinenbau, 10 (1931), 671.

第 4 表 (a) 高分子量ナフテン族炭化水素の粘度特性

化合物香號	化學式	化學構造	粘度(センチ・ストークス)		粘度指數	Walther の粘度式中の恒數			$-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100}$	形状粘度指數
			100°F(37.8°C)	210°F(98.9°C)		m	log log k	$T_{v=100}$		
1	$C_{31}H_{58}$		13.24	3.39	160	3.4104	8.56006	264.0	5.99	99
2	$C_{32}H_{56}$		19.60	4.17	140	3.5189	8.88793	275.4	5.94	94
3	$C_{33}H_{56}$		19.86	4.70	170	3.1959	8.68429	272.4	5.46	46
4	$C_{32}H_{54}$		28.18	5.60	149	3.3169	8.43229	282.6	5.46	46
5	$C_{35}H_{54}$		30.80	5.86	144	3.3400	8.50088	285.0	5.45	45
6	$C_{32}H_{52}$		44.26	7.80	148	3.1804	8.14557	292.6	5.05	5
7	$C_{32}H_{52}$		52.93	7.61	114	3.4901	8.93710	298.0	5.45	45
8	$C_{33}H_{56}$		77.12	9.10	110	3.5760	9.18996	305.8	5.44	44
9	$C_{39}H_{58}$		51.28	6.37	88	3.8802	9.90601	298.7	6.04	104
10	$C_{31}H_{54}$		32.92	5.18	98	3.7692	9.57974	289.2	6.06	106
11	$C_{39}H_{58}$		30.20	5.10	103	3.6533	9.28039	286.9	5.92	92

で、温度の廣範圍に亙つて、實測値と一致した結果を與へることが知られて居り、今日廣く應用されてゐる。著者は Mikeska 及び Zorn が潤滑油の粘度特性に關する研究に於て合成せる多數の高分子量炭化水素についても上記の (10) 式が概してよく成立することを認めた故、この式の温度についての微分式、及び $\nu=100$ センチストークスなる條件の導入によつて得られる

$$-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} = 2.303 m (\log k) \cdot \frac{100.8}{T_{\nu=100}^{m+1}} \dots\dots\dots (11)$$

(Walther の式より)

なる式を用ひて上記の各種合成炭化水素について、それらの同一粘度 ($\nu=100$ センチストークス) に於ける粘度の温度係数を計算し、その値と炭化水素の構造との間に前記の低級炭化水素の場合に認められた様な關係がこゝにも存在するや否かを觀察した。上式中 $T_{\nu=100}$ は $\nu=100$ センチストークスなる時の絶對温度を示すものである。 $\nu=100$ センチストークスなる一定粘度を選んだのは普通の潤滑油、従つてその成分をなす炭化水素類に於ては、この附近の粘度で性質を論ずることが種々の點から便利と考へられたからである。

第 4 表 (a) は Mikeska によつて合成された 9 種のナフテン族炭化水素、及び Landa 及び Čech によつて合成された 2 種のそれと同族の炭化水素について、又第 4 表 (b) は Zorn によつて合成されたナフテン族炭化水素について一般の粘度特性と (11) 式によつて計算した $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ の値の比較を示したものであり、又第 5 表は Mikeska によつて合成された高分子量芳香族炭化水素の中で比較的 Walther の範式 (10) がよく成立することの認められた主要なる 14 種の化合物について同様な比較を示したものであり、尙又第 6 表 (a) は Zorn の合成による各種の高分子量脂肪族炭化水素についての結果を與へたものである。潤滑油の成分としての存在が思惟される様なそれらの高分子量炭化水素に於ては、 $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ の値が大體 5~6 の間に存し、それらの相互の間の差異は比較的大ならざるため、この差を廓大して比較し易からしめるための便宜上、著者は

$$-\left[\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} + 5\right] \times 100 \dots\dots\dots (12)$$

なる表示法を提案し、これの値を表中の最後の列に記載した。この表示法は一つの新しき粘度指數と看做することが出来るが、普通の粘度指數と異なり、以下に示す様に分子形状と關係をもつものである故、特に「形状粘度指數」と命名して従來の粘

(1) 前出。

(2) (5) の Bütetisch の論文参照。

(3) Collection Czechoslov. Chem. Communications. 6 (1934), 423.

第 4 表 (b) 高分子量ナフテン族炭化水素の粘度特性 (續)

化合物番號	化學式	化學構造	粘 (センチ・ストークス)		粘度極高度	Walther の粘度式中の恒數			$-\left(\frac{d'}{dt}\right)_{v=100}$	形狀粘度指數
			38°C	99°C		m	log log k	$T_{v=100}$		
12	$C_{23}H_{54}$		41.40	6.65	1.53	3.4756	8.87477	292.8	5.52	52
13	$C_{28}H_{50}$		785.0	21.80	4.37	4.2432	11.03897	339.2	5.82	82
14	$C_{33}H_{54}$		282.0	20.70	2.00	3.4045	8.87603	330.0	4.80	—20
15	$C_{30}H_{52}$		50000	73.60	12.30	5.1401	13.18386	367.2	6.51	151

第 5 表 高分子量芳香族炭化水素の粘度特性

化合物番号	化学式	化学構造	粘度(センチ・メートル)		粘度指数	Walther の粘度式: η の恒数				形状粘度指数
			100°F(37.8°C)	210°F(98.9°C)		η	log log K	$T_v \cdot 10^6$	$-(\frac{d\eta}{dT})_{v=100}$	
16	C ₉ H ₁₂		9.28	2.78	196	3.3111	8.25437	252.5	6.14	114
17	C ₂₆ H ₃₀		16.57	3.72	138	3.5538	8.95113	271.5	6.09	109
			14.57	3.51	162	3.4884	8.76911	267.5	6.07	107
18	C ₂₆ H ₃₄		12.28	4.63	140	3.4190	8.65669	277.8	5.72	72
			at 133.8°F	at 211°F	144	3.2838	8.37785	288.0	5.30	30
19	C ₂₈ H ₄₄		35.48	6.53	122	3.4317	8.73590	286.9	5.56	56
20	C ₂₂ H ₂₂		4.82	1.41	—66	4.3343	10.67807	247.7	8.14	314
			32.67	5.09	98	3.8053	9.66781	289.3	6.12	112
21	C ₂₈ H ₄₄		37.58	6.90	145	3.2343	8.26122	289.0	5.20	20
22	C ₁₆ H ₂₀		29.18	54.9	131	3.4248	8.70562	284.4	5.60	60
23	C ₃₂ H ₄₆		54.42	7.46	112	3.5756	9.15319	298.9	5.56	56
			56.80	7.60	111	3.5896	9.19262	299.0	5.52	52
24	C ₃₁ H ₄₄		38.64	7.07	141	3.2162	8.21931	289.6	5.17	17
			26.35	4.68	96	3.6943	9.36439	283.9	6.05	105

第 6 表 (a) 高分子量脂肪族炭化水素の粘度特性

化合物 番号 順	化 學 式	化 學 構 造	粘 度 係 数 (η_{sp}/c)		精 度 係 数	Walther の m	log log m	27°v-100 の 傾 度	$-\left(\frac{d\nu}{d\tau}\right)_{v=100}$	形 狀 粘 度 係 数	回 轉 容 積 π/d^2
			38°C	99°C							
30	$C_{52}H_{104}$	$OH_2-(CH_2)_{20}-OH_2$ ↑	12.80	3.63	0.87	3.1360	7.87171	259.3	5.62	62	183
31	$C_{32}H_{66}$	$OH_2-(CH_2)_{20}-OH_2$ ↑	20.30	5.20	0.83	2.9689	7.52274	270.5	5.10	10	240
32	$C_{22}H_{46}$	$C_6H_{17}-CH_2-C_6H_{15}$ ↑ $C_8H_{17}-CH_2-C_8H_{15}$ ↑	17.55	3.89	1.25	3.5328	8.96803	273.0	6.02	102	113
33	$C_{22}H_{46}$	$C_6H_{17}-CH_2-C_6H_{15}$ ↑ $C_8H_{17}-CH_2-C_8H_{15}$ ↑	17.46	3.74	1.33	3.6421	9.17977	273.9	6.18	118	100
34	$C_{16}H_{34}$	$C_{10}H_{21}-CH_2-C_6H_{13}$ ↑ $C_8H_{17}-CH_2-C_8H_{15}$ ↑	42.70	7.73	1.23	3.1565	8.08284	291.8	5.03	3	244
35	$C_{22}H_{46}$	$C_8H_{17}-CH_2-C_8H_{15}$ ↑ $CH_2-CH-C_6H_{13}$ ↑ $CH_2-CH-C_6H_{13}$	18.50	3.74	1.48	3.7476	9.45097	276.3	6.31	131	87
36	$C_{22}H_{46}$	$C_6H_{17}-CH_2-C_6H_{15}$ ↑ $C_8H_{17}-CH_2-C_8H_{15}$ ↑ $C_8H_{17}-CH_2-C_8H_{15}$ ↑	31.60	4.90	2.01	3.8659	9.81590	289.1	6.22	122	90
37	$C_{22}H_{46}$	$CH_3-CH_2-CH_2-C_6H_{13}$ ↑ $CH_3-CH_2-CH_2-C_6H_{13}$ ↑ $CH_3-CH_2-CH_2-C_6H_{13}$ ↑	22.40	3.73	2.31	4.0926	10.33716	283.2	6.72	172	62
38	$C_{22}H_{46}$	$OH_2-(CH_2)_{11}-CH_2-(CH_2)_{11}-OH_2$ ↑ $(CH_2)_{22}$ ↑ CH_3	25.22	5.41		3.2260	8.19153	279.0	5.38	38	225

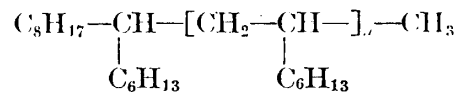
度指数と區別した。尙この形状粘度指数は通常の粘度指数と逆に粘度の温度による變化の小なる時程、小なる値を示すものである。

各種高分子量炭化水素についてこの新指数と分子形状との間の関係を見るに、前節の低級化合物に於て認めたと全く同様に、長形の分子構造をもつ炭化水素程、形状粘度指数或は $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ の値が小なることが認められ、尙その関係の細目について次の如き諸種の結論が得られる。

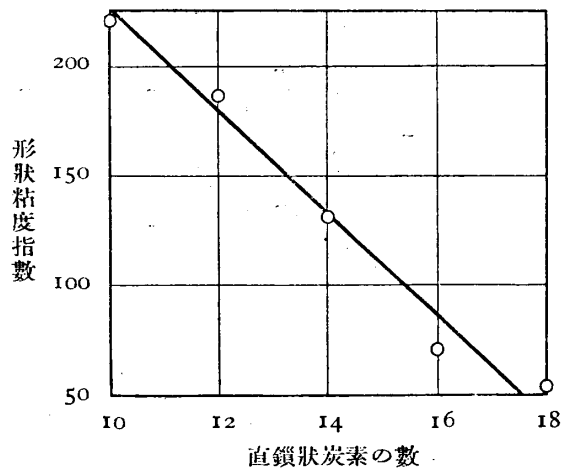
i) 直鎖炭素の数の影響

(a) 化合物 No. (30) 及び (31) の比較によつて明なる如く、枝鎖をもたぬ直鎖パラフィンに於ては直鎖炭素の数の増大、従つて分子の長形度の増加する程、形状粘度指数は減少する。

(b) 枝鎖をもつイソパラフィン炭化水素に於て、その枝鎖が同一の大きにして同位置に存在する様な各化合物に於ては、直鎖炭素の数の大なるもの程、形状粘度指数は小である。その好例は第6表(b)に記載の各炭化水素の形状粘度指数の比較によつて認められる。この場合それらの炭化水素の構造は



にて表はされ、 n の値が 0~4 に相當する。表に於てこの n の値が大なる炭化水素程、形状粘度指数の小なるのが認められるのは、直鎖炭素の数の増大と共に形状粘度指数の減少することを意味するものに外ならない。第 I 圖はこれらの炭化水素に於ける直鎖炭素の数と形状粘度指数との間の関係を示したもので、略直線的關係の成立が認められる。



第 I 圖

第 6 表 (b) 高分子量脂肪族重合體の粘度特性

化合物番号	化学式	化学構造	粘度 (センチ・ストークス)		粘度極高度	Walther の粘度式中の恒数			$-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100}$	形状粘度指数
			38°C	99°C		m	log log k	$T_{v=100}$		
39	$C_{16}H_{34}$	$C_8H_{17}-CH-CH_3$ C_6H_{13}	2.96	1.28	0.09	3.3080	8.00586	213.3	7.21	221
40	$C_{24}H_{50}$	$C_8H_{17}-CH-CH_2-CH-CH_3$ C_6H_{13} C_6H_{13}	8.60	2.31	1.16	3.7997	9.45991	257.2	6.87	187
41	$C_{32}H_{66}$	$C_8H_{17}-CH-[CH_2-CH-]_2-CH_3$ C_6H_{13} C_6H_{13}	18.50	3.74	1.48	3.7476	9.45097	276.3	6.31	131
42	$C_{40}H_{82}$	$C_8H_{17}-CH-[CH_2-CH-]_3-CH_3$ C_6H_{13} C_6H_{13}	31.90	5.60	1.49	3.5210	8.95730	287.2	5.70	70
43	$C_{48}H_{98}$	$C_8H_{17}-CH-[CH_2-CH-]_4-CH_3$ C_6H_{13} C_6H_{13}	53.90	7.49	1.48	3.5606	9.11577	298.8	5.54	54

(c) 化合物 No. (22), (19) 及び (20) の比較、並びに No. (1) 及び (3) の比較が示す様に、一つの直鎖パラフィンの側鎖をもつた同一環状核の炭化水素に於ては形状粘度指数の値が側鎖炭素の数の増大と共に減少する。(尚化合物 No. (25) と (28), 及び No. (5) と (6) とを比較せよ。)

(d) 化合物 No. (2) 及び (4) の比較によつて見られる様に同一の環状核及び同一の枝鎖を側鎖に於てもつ化合物に於ても、側鎖の直鎖炭素数の大なるもの程、形状粘度指数は小である。

(e) 化合物 No. (19) と (23) との比較から明かなる如く、同一の環状核に結合する側鎖のパラフィン炭素数が同一なる場合には、これらが多くの側鎖に分れて存在する場合より単一側鎖として存在する場合に於て最小の形状粘度指数を與へる。

(f) 化合物 No. (20) と (21), No. (2) と (3), 及び No. (6) と (7) 等の比較から認められる様に、同一の環状核に結合してゐる側鎖の炭素数が同一なる場合には、それらの炭素が直鎖として存在する場合に於て最小の形状粘度指数を與へ、枝鎖が存在すると、その枝鎖の大きさ及び位置に應じて形状粘度指数は増大する。

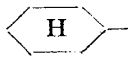
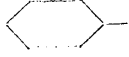
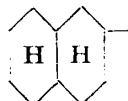
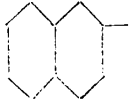

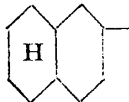
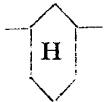
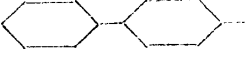

ii) 環状核の形響

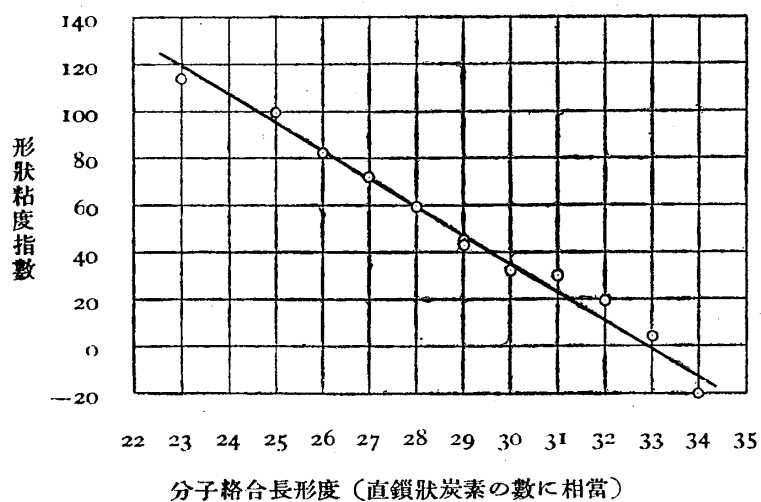
(a) 化合物 No. (16), (19), (25) 及び (29) 等の比較によつて明かなる如く、同一のパラフィン側鎖をもつ環状化合物に於ては、その環状核の複雑性或はその数の増す程、換言すれば環状核が分子形状を増大する影響の大なる程、形状粘度指数は減少する。(尚化合物 No. (1) と (5), 及び No. (3) と (6) とを比較せよ。)

(b) 芳香族環をそれに相當したナフテン環に還元すれば、常に形状粘度指数は減少する。(化合物 No. (19) と (5), No. (17) と (2), No. (21) と (7), 及び No. (24) と (6) 等を比較せよ。)

以上直鎖炭素の數及び環状核の種類の影響に就いて述べたが、要するに芳香族、ナフテン族及び脂肪族の何れの炭化水素なるを問はず、分子絡合長形度の異なる化合物程、形状粘度指数は小であることが結論されるのである。この一般的結論を定量的に證明するためには、尚各種の環状核及び枝鎖についての分子絡合長形度を豫め決定しなくてはならない。著者は各種の環状核に對して第7表に示す如き分子絡合長形度を夫々假定し、これによつて第4~6表の各炭化水素の中、側鎖に枝鎖をもたぬ各種環状化合物及び枝鎖をもたぬ純パラフィン炭化水素のすべてについて分子絡合長形度と形状粘度指数との間の關係を求めた。その結果は第2圖に示す如くそ

第 7 表 各種環状核の分子絡合長形度

ナフテン環		芳香族環	
環の種類	絡合長形度	環の種類	絡合長形度
	7		5
	11		9
	14		10
	5		10
	5		



第 2 圖

の兩者の間に略直線關係が成立し、形狀粘度指數は常に分子絡合長形度の増大と共に減少することが認められる。

iii) 枝鎖の影響

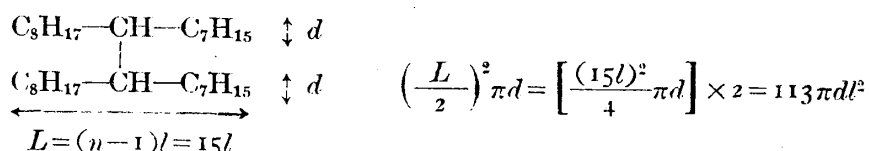
パラフィン直鎖或は環状核に結合してゐる側鎖パラフィンに枝鎖が附加した場合の影響は一般に甚だ複雑である。それはこの場合結合した枝鎖の大いさばかりでなく、その位置によつて化合物の分子絡合率の上に受ける影響が夫々異なるからであつて、單に枝鎖の種類のみによつては分子絡合長形度の決定が不可能であるからである、著者は次の如き考察によつてその影響の觀察を試みた。今分子が分子の長さに直角の方向を軸として回轉する時の回轉容積にその分子の絡合率が比例するものと假定する。即ち分子の長さを L とし、(直鎖炭素の數を n とし、隣接する直鎖炭素間の距離を l とすれば、 $L=(n-1)l$)、分子の厚さを d とすれば、分子絡合率は

$$\left(\frac{L}{2}\right)^2 \pi d = \frac{(n-1)^2 l^2 \pi d}{4}$$

に比例するものと假定するのである。例へば、第6表(a)の化合物 No. (30) については、その回轉容積は

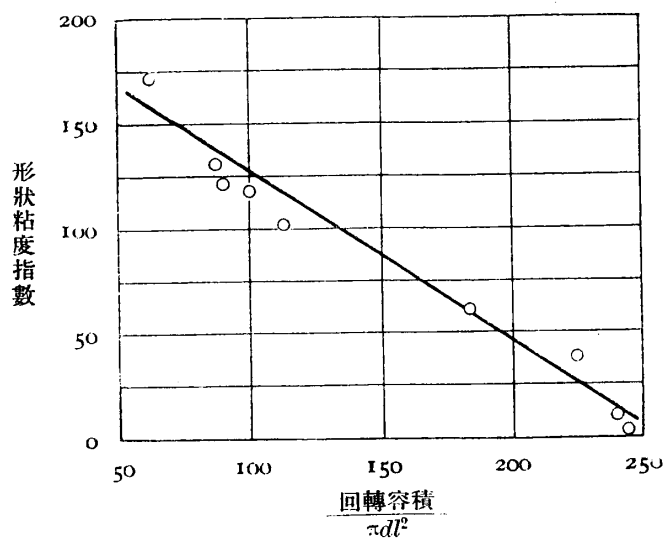
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \quad \downarrow d \\ \longleftarrow L = (n-1)l = 27l \longrightarrow \end{array} \quad \left(\frac{L}{2}\right)^2 \pi d = \frac{(27l)^2}{4} \pi d = 183 \pi d l^2$$

又化合物 No. (32) については、



と計算される。第6(a)の最後の列に記載した數値は斯る計算法によつて同表の各化合物について求めた回轉容積を示したもので、尙表の第3列の化學構造の箇所に記入した矢印はこの計算を行ふ場合に選んだ回轉軸の方向を表示したものである。第3圖が示す如く、斯くして求めた回轉容積と形狀粘度指數との間には直線關係が略成立し、回轉容積の大なる炭化水素程、常に形狀粘度指數の小なることが認められる。

以上の考察は一つの試みに過ぎないけれども、枝鎖の大いさ及び位置が分子絡合率に如何程の影響をもつかの決定を行ふ一つ的手段として興味ある方法と思惟される。



第 3 圖

iv) 二重結合の影響

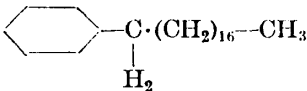
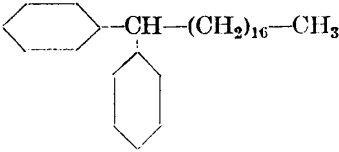
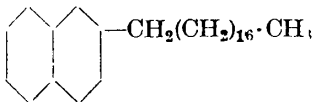
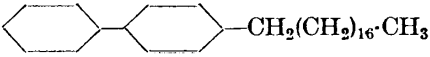
化合物 No. (26) と (27) との比較によつてその例を見る様に側鎖に於ける二重結合の存在は形状粘度指数の値を幾分増大する傾向が認められるが、その影響は甚だ小である。この事は二重結合によつて結ばれた二つの炭素間の距離が飽和結合の場合の兩者間の距離より僅かに小なる事實から説明される所であらう。

以上の各結論は凡ての高分子量炭化水素に對して殆ど例外なく適合するのであるが、但し $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ の計算に使用される Walther の粘度式が常に全く嚴格に各化合物に對して成立するものと云ひ難く、特に粘度の小なる炭化水素に對しては稍大なる誤差を示す場合が屢々あるため、この原因から誘導される形状粘度指数の計算値に於ける誤差の範囲内に屬する程度の微細な化學構造と形状粘度指数間の量的關係は求め難い場合があることを免れない。例へば、化合物 No. (3) と (4) の比較に於て兩者の化學構造の小なる差異に基因して現はる可き形状粘度指数の値に於ける差異が認められないのは上述の如き理由に基くものと考へられる。

粘度指数或は獨逸に於て専ら用ひられてゐる粘度極高度 (Viskositätspolhöhe) と分子形状との間には上述の各結論に於て見る如き明瞭なる一般關係は全く認められない。この事は第5表の化合物 No. (16) が No. (3), (19) 或は (25) 等に比較して明かに短小の分子形状をもつに拘はらず最大の粘度指数を示すことの矛盾によつても既に明かであらう。尙第8表は同一數の炭素から成る直鎖パラフィン側鎖としてもつた4種の炭化水素について、粘度指数及び形状粘度指数の値を前表から

比較のため、取り出して示したものであるが、これらの化合物に於ても形状粘度指数は分子形状の長形度の増大と共に減少することが認められるのに反し、粘度指数と分子形状との間には斯る関係が何等成立しないことが知られるであらう。粘度極高度も亦、分子形状と少くとも明瞭な関係をもたぬことが第4表(b)及び第6表(b)の結果から明かである。

第 8 表

化合物番號	化 學 構 造	形状粘度指数	粘 度 指 數
16		114	196
29		105	96
19		72	140
25		60	131

形状粘度指数は上述の如く炭化水素の分子構造と密接な関係を有するものなる故、粘度指数の如く同一系種の油、例へば同じペンシルバニア系油の粘度を異にする各溜分に對して同一の値を示すことがなく、一般に高粘度の溜出分に對する程形状粘度指数の値は小となる。この事は同一系種の油に於てもその各溜分に於ける組成は自ら異なり、粘度の大なる高溜出分は粘度小なる低溜出分に較べて高分子量、従つて分子形状に於ても概して長大な炭化水素より組成されてゐることが當然であるからである。

同族炭化水素の粘度は一般に分子量の増大と共に増加する。然し乍ら分子量の増加に基く分子形状の變化は夫々の場合の分子構造に關係するもので、常に必ずしも長形に變ずるものとは限らない、又長形度を増す場合に於てもその程度が個々の場合に於て著しく相違すべきである。この事は分子量の増加、従つて粘度の増加によ

る形状粘度指数の減少度が分子構造によつて著しく異なることを結論せしめる。第4表(a)の化合物 No. (3) 及び (4), 或は化合物 No. (5) 及び (7) が夫々異なる分子量、従つて異なる粘度を有するのに形状粘度指数に於ては略同一値を示すのは上述の論理を證據付ける一つの例と見ることが出来よう。

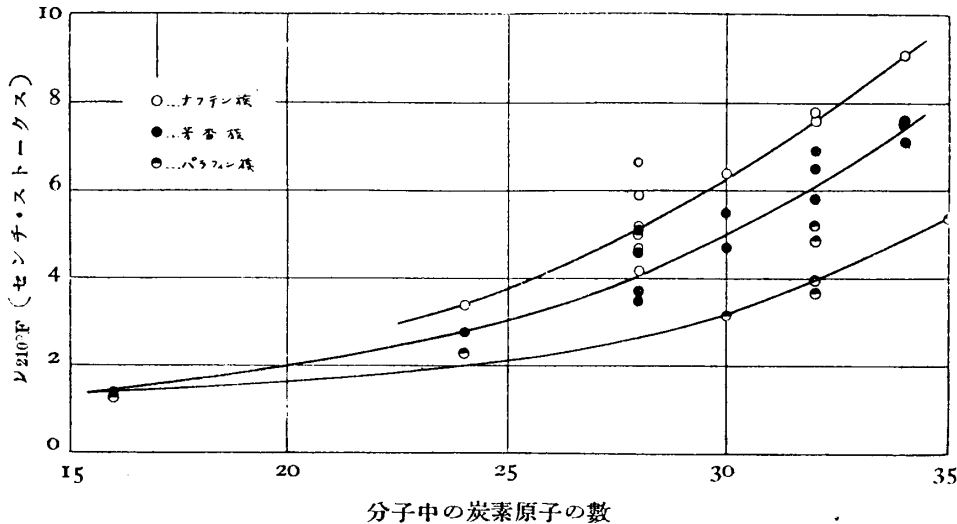
一般に液体の粘度特性の批判は形状粘度指数或は $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ と一定温度に於ける粘度との兩者によつて與へ得る。而して粘度の大ならざる割合に形状粘度指数の比較的的小なるものが粘度特性に於て優れたものとされるのであるが、この點の關係を數量的に興へるためには粘度特性そのものの標準を豫め規定することが必要であつて、この標準との比較によつて始めて各種化合物の粘度特性の數量的表示が可能となる。斯る標準となる可き粘度特性としては、例へばペンシルバニア系油(粘度指数=100)のそれを選ぶことが最も便利である。後に(134頁参照)述べる様に著者はペンシルバニア系油に於ては 100°C に於ける動粘度 ($\nu_{100^{\circ}\text{C}}$) と $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ との間に、

$$\frac{-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}}{\nu_{100^{\circ}\text{C}}^{-0.1616}} = 7.799$$

なる關係が成立することを認めたるを以て、各種化合物の $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} / \nu_{100^{\circ}\text{C}}^{-0.1616}$ の値が 7.799 に對比して如何程大なるか或は小なるかを比較すれば、それによつてペンシルバニア系油(粘度指数=100)を標準とした場合のそれら化合物の粘度特性が數量的に興へられる。而して $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} / \nu_{100^{\circ}\text{C}}^{-0.1616}$ の値が小なれば小なる程粘度特性が優れてゐることを示すものであり、その値が 7.799 より小なれば、粘度特性がペンシルバニア系油に勝り、7.799 より大なればペンシルバニア系油に劣ることを意味する。而して 100°C 附近の温度に於て略同一の粘度をもつ各液体に對しては、簡単に形状粘度指数の小なるもの程、粘度特性が概して優れてゐると云ひ得る。この事は第4及び5表に於て、例へば 210°F に於て略同一粘度をもつ各炭化水素について比較する場合、概して形状粘度指数の小なる化合物に於ける程、通常の粘度指数の値が大なることが認められるのによつて了解されよう。(化合物 No. (6) と (7), No. (10) と (11), 及び No. (21) と (25) 等を比較せよ)。又この事は同じく 210°F (99°C) に於て略同一粘度をもつ第6表(a)中の化合物 No. (33), (35), 及び (37) の三者に於て、回轉容積の大なるもの程、粘度極高度の小なる事實によつても確められる。

斯る見地から今第4~6表の諸炭化水素について粘度特性の優劣の比較を試みん

とするのであるが、その批判を満足に行ふためには尙炭化水素の化学構造と同一温度に於ける粘度との間の関係について詳細な考察が望ましい。既に述べた如く炭化水素の粘度は甚だ概括的に云へば、分子量の増加に伴つて増大すると云へるのであるが、第4圖（脂肪族炭化水素、及び一個或は二個の環状核をもつ芳香族並びにナ



第4圖

フテン族炭化水素に就いて分子中の炭素数と粘度との間の関係を示す)に示す如く、その関係は決して厳格に成立するものでなく、この場合も亦分子構造の影響を受ける。高分子量炭化水素の分子構造と粘度との間の関係については既に Mikeska 及び Zorn の考察が発表されてゐるけれども、著者は前記の各表に於ける諸炭化水素についての結果の観察から、それらの研究者の考察を補ひ、分子構造と粘度との間の関係について主要なる諸点を次の如く總括した。

i) パラフィン族炭化水素、並びに同一環状核をもつナフテン族或は芳香族炭化水素に於ては、粘度は概して分子量と共に増大する。(第4圖参照)。

ii) 然し乍ら同一或は略同一の分子量をもち、従つて炭素原子数の等しい各炭化水素に於ても、その化学構造の相違によつて粘度は一般に相違する。斯くて同一炭素数より成る炭化水素について云へば、粘度に對する構造の影響は次の如く要約される。

a) 芳香族炭化水素をそれに對應するナフテン族炭化水素に還元すれば、粘度が増大する(化合物 No. (16)と(1), No. (17)と(2), No. (19)と(5), No. (20)と(6), No. (21)と(7), 及び No. (27)と(8)等を夫々比較せよ)。

b) 環状核の数の多い炭化水素に於ける程粘度が著しく増大する。この事は第

4表(b)に於ける各化合物の比較が明かに示してゐる。(尙同一炭素数より成る化合物 No. (17) と (19) との比較、及び化合物 No. (30), (3), (5), (10) 或は No. (31), (4), (7), (6) の比較等によつてもそれが認められる)。

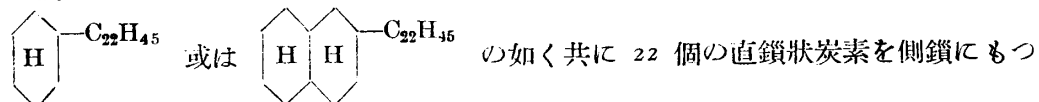
c) 同一分子量のパラフィン炭化水素に於ては枝鎖の數及び大いさの増大する程、粘度が増大する。(化合物 No. (31), (32), (33), (35), (36), (37) 及び (41) 等を比較せよ)。

d) 側鎖に於ける二重結合の存在は常に幾分粘度を減少する。(化合物 No. (17) と (18), 及び No. (27) と (26) とを比較せよ)。

iii) 同一の環状核に同數の直鎖炭素原子より成る側鎖の結合せる炭化水素に於ては、枝鎖の存在によつて粘度が常に著しく増大する。この場合は枝鎖の存在によつて分子量が増大するから、粘度の増大は寧ろ當然である。(化合物 No. (16) と (17), No. (19) と (21), No. (25) と (27), No. (1) と (2), No. (3) と (4), No. (5) と (7) 等を比較せよ)。

上述の如き粘度—構造間の關係から分子絡合長形度が可及的に大にして、而も比較的粘度の小なる(従つて $\nu_{100^\circ\text{C}}^{-0.1616}$ の大なる)炭化水素としては如何なる化學構造のものを選ぶ可きかを判断すれば、それによつて粘度特性の可及的に優れた炭化水素の決定が出来るわけである。

潤滑油の優劣は單に粘度特性のみによつて判断し得るものではないが、上述の如き判定法は少くとも粘度特性に於て優れた潤滑油の合成研究に於ける一つの指針として役立つであらう。斯くてこの見地から第 4~6 表中の諸炭化水素について云ふならば、それらの中で化合物 No. (3), (6), (30), (31) 及び (34) 等は粘度特性に於て最も優秀なものに屬するものと斷定される。化合物 No. (3) 及び (6) は夫々



ナフテン族炭化水素であるが、この側鎖を更に直鎖炭素數の多い側鎖を以て置き換へれば一層粘度特性の優秀な炭化水素となる可きことが前述の結論から容易に推断される。これに反して、例へば化合物 No. (3) の側鎖に枝鎖を附加して No. (4) の如くなす時は、その枝鎖の添加が分子絡合長形度には認められる程度に大なる影響を及ぼさないのに對して、粘度には著しく影響してそれを増大せしめるから、粘度特性に於て化合物 No. (4) は No. (3) に較べて劣性となる。

* 化合物 No. (4) が粘度特性に於て No. (3) に劣ることは前者の粘度指數 (I49) が後者のそれ (I70) より著しく小なることから推断されよう。

Mair 及び Willingham⁽¹⁾ はミッド・コンチネント産原油組成の精細な分別による研究によつて、潤滑油成分として優れた粘度特性をもつものは恐らく甚だ長形のパラフィン側鎖をもつた 1 乃至 3 個の環状核から成るナフテン族炭化水素であらうと断定してゐるが、この推斷は上述の判断と調和した事実と見られるであらう。

4. 市販潤滑油の形状粘度指数

第9表は各種粘度のペンシルバニア系油（粘度指数=100）及びガルフ・コースト系油（粘度指数=0）の $-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100}$ 及び形状粘度指数の値を示したもので、ペンシルバニア系油（H系油）に於ては形状粘度指数の値がその油の粘度に應じて 4.0~5.8 の間に存し、又ガルフ・コースト系油に（L系油）に於ては 5.0~6.5 の間に存して、同一粘度の兩系油を比較すれば常に H系油は L系油に較べて小なる形状粘度指数或は $-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100}$ の値をもつことが認められる。

第 9 表 各種粘度の H 及び L 兩系油の粘度—温度係數

油	粘 度 (センチ・ストークス)		Walther の式中の恒數		$T_{v=100}$	$-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100}$	形状粘 度指数
	$v_{100^{\circ}\text{C}}$	$v_{50^{\circ}\text{C}}$	m	$\log \log k$			
H 系 油	6.5	28.41	3.6765	9.39106	296.7	5.76	76
	10.0	51.59	3.5367	9.10964	309.3	5.32	32
	20.0	134.8	3.3419	8.71435	329.1	4.72	-28
	30.0	236.3	3.2454	8.51900	340.4	4.43	-57
	60.0	617.1	3.1094	8.24785	359.3	4.02	-98
L 系 油	6.5	39.76	4.3218	11.05058	307.0	6.55	155
	10.0	78.94	4.2372	10.91112	319.0	6.18	118
	20.0	238.0	4.0995	10.66268	336.8	5.66	66
	30.0	453.8	4.0269	10.52879	346.5	5.40	40
	60.0	1368	3.9202	10.33299	362.1	5.04	4

尙著者はこの兩系油の 100°C に於ける粘度 ($v_{100^{\circ}\text{C}}$) と $-\left(\frac{dv}{dt}\right)_{v=100}$ の値との

(1) 前出。

間には次の如き関係が成立することを認めた。

ペンシルバニア系油(H系油)に對して

$$-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} = 7.799\nu_{100}^{-0.1616}$$

ガルフ・コースト系油(L系油)に對して

$$-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} = 8.165\nu_{100}^{-0.1180}$$

.....(13)

この関係式より通常〇粘度指數も同一程度の粘度をもつ油のみに對しては分子形状と關係をもつ數値を與へることが推定されるであらう。

5. 脂肪油と形状粘度指數

脂肪油は専ら高級脂肪酸のグリセリン・エステルを主成分とするが、このグリセリドの種類によつて油の粘度に多少の相違がある。特にリシノル酸のグリセリドを、主成分とする蓖麻子油は他の脂肪油、例へば大豆油、菜種油等の如きオレイン酸、ステアリン酸及びパルミチン酸等のグリセリドを主成分とするものに較べて著しく大なる粘度をもつ。これはリシノル酸が水酸基をもつことに基因するもので、斯く分子内に於ける水酸基の存在は分子間の凝集力に影響を及ぼし、粘度を著しく増大するけれども、分子絡合長形度に對しては水酸基の如き比較的小なる原子團の存在はその影響が微小であると考へられる故、形状粘度指數の値はオレイン酸グリセリド或はステアリン酸グリセリド等を主成分とする他の油の場合と大なる差がないことが想像される。この想像は第10表に示した蓖麻子油、大豆油、オリーブ油、及びトリオレイン等に就いての $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ 或は形状粘度指數の計算値に於て著しき差が認められないことで實證されてゐる。然し乍らその値に幾分の差が猶存在するのは上述の各油が完全にグリセリドのみより成るものでなく、少量の不飽和化合物及び遊離酸等⁽¹⁾を含有し、その含有量を異にするためと思惟される。外山修之氏は蓖麻子油をアセチル化する時、粘度指數が第10表の最後の行に示す如く著しく増大することを認めてゐるが、アセチル化によつて小なる水酸基がこれに較べて遙かに大なるアセチル基によつて置換されれば、そのグリセリド分子の絡合長形度が増大することは當然であるから、従つて形状粘度指數の値は小となる可きである。表に於てアセチル化蓖麻子油に對する形状粘度指數の値が蓖麻子油のそれに對して小なるのが之によつて説明される。

(1) 工化, 昭和14年, 415頁。

第 10 表 脂肪油の形状粘度指数

油	粘 (センチ・ストークス)		粘度指数	Walther の粘度式の恒数		$T \nu^{100}$	$-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$	形状粘度指数
	100°F	210°F		m	log log k			
蓖麻子油	298	20.6	88	3.4595	9.01638	330.4	4.87	-13
大豆油	32.05	7.02	169	2.9533	7.54188	282.8	4.86	-14
オリーブ油	42.9	8.75	160	2.8703	7.36914	289.9	4.61	-39
Triolein	42.0	8.63	-	2.8703	7.36663	289.3	4.61	-39
アセチル化蓖麻子油	79.9	17.0	135	2.9317	7.63653	317.6	4.29	-71

第 11 表 スピンドル油に對する粘度指数向上剤の影響

粘度指数向上剤の添加量(%)	粘 (センチ・ストークス)		粘度指数 (Docksey, Hands & Hayward)	- Walther の式の中の恒数		$T \nu^{100}$	$-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$	形状粘度指数
	50°C	100°C		m	log log k			
0	15.96	3.932	51.3	10.1647	10.1647	286.7	6.71	171
5.0(9)	27.76	6.472	104	9.6435	9.30537	295.9	5.73	73
9.9(9)	43.63	10.12	131	3.2111	8.27430	303.9	4.91	-9
100	97.56	12.12	124	1.7887	5.08899	474.7	1.75	-325

6. 粘度指数向上剤と形状粘度指数

最近米國に於てはパラトンと稱して、之を少量鑛物性潤滑油に混和する時、粘度並びに粘度指数を著しく上昇せしめる様な物質が製出されてゐる。この物質は數千の高分子量をもつ極めて長鎖状の炭化水素重合體である故、その少量を混和した鑛油は基油に較べて著しく平均の分子量及び分子長形度を増すため、形状粘度指数の値が著しく減少しなければならない。第 II 表はパラトン類似の試製品の一種を日石 A スピンドル油に種々の量混和した場合の粘度、粘度指数及び (II) 式より計算した $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100}$ 及び形状粘度指数の値を示したもので、豫期の如く形状粘度指数はこの物質の添加によつて著しく減少することが認められる。この場合通常の粘度指数は添加量と共に當然増大するが、約 10% の添加に於て添加剤自身の粘度指数 (124) を遙かに凌駕した値を示すと云ふ矛盾の結果を與へる。この矛盾はパラトンの如き高粘度の物質には粘度指数なる概念が最早適用出來ないことを示すものに外ならない。形状粘度指数に於ては、之に反して、如何なる高粘度或は又低粘度の物質の場合も斯る矛盾が全く認められないばかりでなく、その指数の示す値は常にその油の平均分子形状或は分子絡合長形度と關聯性をもつものである。

7. 總 括

i) 炭化水素の分子構造と粘度指数或は粘度極高度との間には明瞭な普遍的相關々係の存在しないこと及びそれを求むることの無理なる理由を説明した。

ii) 各種液體の同一粘度に於ける粘度の溫度係數 $-\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{\eta}$ と液體の分子形状との間に於ける相關々係の存在性についての理論的説明を與へ、Thorpe 及び Rodger によつて粘度の精確な測定値の知れた低級の各種炭化水素及び脂肪酸エステル等に就いてその存在性を確めた。斯くて同族化合物に於ては分子形状の長形な化合物に於ける程、上述の係數の値が減少することを認めた。

iii) 各種の合成高分子量炭化水素に就いても分子形状と $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu}$ との間に同様に相關々係の存在することを形状粘度指数なる數値の提案によつて觀察した。

iv) 炭化水素の粘度特性はその粘度と形状粘度指数との兩者によつて斷定され、ペンシルバニア系油の粘度特性を標準とした場合 $-\left(\frac{d\nu}{dt}\right)_{\nu=100} / \nu_{100^{\circ}\text{C}}^{-0.1616}$ の値が小なる程、粘度特性が優れたものとされる。この見地から如何なる構造の炭化水素が粘度特性に於て優秀なるかを指摘した。

v) 鑛物性潤滑油、脂肪油及び粘度指数向上剤等にも形状粘度指数の觀念が合理的に適用し得ることを説明した。