

JAERI - M  
83-060

流動点を改良した芳香族系潤滑油の耐放射線性

1983年4月

荒川 和夫・中西 博\*・早川 直宏

日本原子力研究所  
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。  
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.  
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 いばらき印刷(株)

流動点を改良した芳香族系潤滑油の耐放射線性

日本原子力研究所高崎研究所開発部

荒川和夫・中西 博<sup>\*</sup>・早川直宏

(1983年3月11日受理)

ポリフェニルエーテルは耐熱・耐放射線性に優れているが、流動点が高いため、低温時の使用が困難である。この欠点を二種以上のポリフェニルエーテルまたは異性体を組合せることにより改良した。改良油はフェノキシフェノキシジフェニルの異性体混合油 (mix-4P2E)、モノおよびジアルキルジフェニルエーテルの混合油、およびmix-4P2E とモノアルキルジフェニルエーテルの混合油 (mix-PPE) である。比較に用いた市販油は流動パラフィン、パラフィン系ニュートラル油、ジアルキルベンゼンおよびモノアルキルジフェニルエーテルである。各試料油は真空中、空気中および酸素吹込み下で  $60^{\circ}\text{C}$ 。- $\gamma$ 線を用いて  $1 \times 10^6 \text{ rad/h}$  の線量率で照射した。照射後、試料油の比重、動粘度、全酸価、引火点および色を測定した。いずれの照射条件においてもmix-4P2E が最も耐放射線性に優れ、低温特性を改良したmix-PPEも耐放射線性に優れていることが明らかとなった。

---

\*株式会社 松村石油研究所

Radiation Resistance of Aromatic Oils with Improving Pour Point

Kazuo ARAKAWA, Hiroshi NAKANISHI\* and Naohiro HAYAKAWA

Division of Development, Takasaki Radiation Chemistry Research  
Establishment, JAERI.

(Received March 11, 1983)

Although poly(phenyl ethers) show great promise as high-temperature radiation-resistant lubricants, their low temperature use is limited by the high pour point. To improve this, two kinds of poly(phenyl ethers) or isomers are mixed. The mixed oils are phenoxy-phenoxy diphenyl (mix-4P2E) which is a mixture of the structural isomers, alkyl diphenyl ether (mix-ADE) which is a mixture of mono- and di-alkyl diphenyl ethers, and poly(phenyl ether) (mix-PPE) which is a mixture of mix-4P2E and mono-alkyl diphenyl ether. The commercial base oils used for comparison are two types of mineral oils and synthetic aromatic oils. Each oil was irradiated with  $\gamma$ -rays at a dose rate of  $1 \times 10^6$  rad/h under vacuum, in air, and in the condition that the oil was bubbled by oxygen.

Specific gravity, viscosity, total acid number, flash point and color were measured after irradiation. The most radiation resistant one was mix-4P2E, and mix-PPE with improved viscosity-temperature properties and pour point showed excellent stability to radiation.

Keywords: Radiation-resistant Oil, Irradiation, Pour Point,  
Synthetic Aromatic Oil, Mineral Oil, Viscosity,  
Total Acid Number, Flash Point.

---

\* Matsumura Oil Research Corporation

## 目 次

1. 緒 言 .....	1
2. 実 験 .....	1
2.1 試 料 .....	1
2.2 照 射 .....	2
2.2.1 真空中照射 .....	2
2.2.2 空气中静置照射 .....	2
2.2.3 酸素吹込み照射 .....	2
2.3 性状測定 .....	3
2.4 性能測定 .....	3
3. 結果と考察 .....	4
3.1 比較油 .....	4
3.1.1 流動パラフィンP-350 (LP-350) .....	4
3.1.2 パラフィン系ニュートラル油N-350 (N-350) .....	4
3.1.3 ジアルキルベンゼン (DAB) .....	5
3.1.4 モノアルキルジフェニルエーテルC-18 (ADE C-18) .....	5
3.2 改良油 .....	5
3.2.1 mix-アルキルジフェニルエーテル (mix-ADE) .....	5
3.2.2 mix-フェノキシフェノキシジフェニル (mix-4P2E) .....	6
3.2.3 mix-ポリフェニルエーテル (mix-PPE) .....	6
3.3 耐放射線性の比較 .....	6
3.4 使用限界線量 .....	7
4. まとめ .....	8
5. あとがき .....	8
参照文献 .....	10

## Contents

1.	Introduction .....	1
2.	Experimental .....	1
2.1	Materials .....	1
2.2	Irradiation .....	2
2.2.1	Irradiation in Vacuum .....	2
2.2.2	Irradiation in Air .....	2
2.2.3	Irradiation under Bubbling Oxygen .....	2
2.3	Measurement of Property .....	3
2.4	Performance Test .....	3
3.	Results and Discussion .....	4
3.1	Commercial Oils .....	4
3.1.1	Liquid paraffin P-350 (LP-350) .....	4
3.1.2	Paraffinic neutral oil N-350 ( N-350) ....	4
3.1.3	Dialkyl benzene (DAB) .....	5
3.1.4	Mono-alkyl diphenyl ether C-18 (AED C-18) .	5
3.2	Improved Oils .....	5
3.2.1	mix-alkyl diphenyl ether (mix-ADE) .....	5
3.2.2	mix-phenoxy phenoxy diphenyl (mix-4P2E) ..	6
3.2.3	mix-poly(phenyl ethers) (mix-PPE) .....	6
3.3	Comparison of Radiation Resistants .....	6
3.4	Limit Dosage .....	7
4.	Conclusion .....	8
5.	Afterwords .....	8
	References .....	10

## 1. 緒 言

潤滑油は放射線照射により油分子の化学結合が解裂し、水素や炭化水素などのフラグメントを親分子から放出して、系内に活性種を生成する。この活性種は架橋や二重結合を生じて潤滑油の粘度を増加させたり、酸化安定性を低下させ、また酸素存在下ではカルボニル基や他の酸化物を生成する。一方、放出された水素などの発生ガスは機械の油圧系統では気こう (vapor lock) 現象を起こすなどの問題を生じる。

潤滑油の耐放射線性は主に粘度変化から評価されており、これまでに多くの報告がある。<sup>1-10</sup> 潤滑剤の耐放射線性は基油の化学構造に支配される場合が多く、耐放射線性に優れている潤滑油としては縮合多環芳香族化合物、<sup>1,3,6)</sup> ポリフェニル<sup>1,3,11,12,13,14)</sup> およびポリフェニルエーテル<sup>1,3,15,16,17)</sup> が知られているが、その大部分は常温で固体または高粘度の液体であり、これらを潤滑油として使用する場合、あるいは0℃以上の流動点をもつ潤滑油を冬期に使用する場合には、潤滑系統に加熱装置を附設しなければならないなどの欠点がある。

本報告では、二種類以上の芳香族系潤滑油を組合せるか、または異性体を組合せることにより、流動点を0℃以下に改良した試作潤滑油について照射による潤滑油の性状変化(動粘度、比重、全酸価、粘度指数、引火点、および色)を測定し、その耐放射線性を既存の潤滑油と比較して検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

本実験に用いた試料油の名称・略号及び化学構造を表1に示す。比較油として用いた石油系潤滑油は流動パラフィンP-350(LP-350)とパラフィン系ニュートラル油N-350(N-350)であり、芳香族系潤滑油はジアルキルベンゼン(DAB)とモノアルキルジフェニルエーテル(ADEC-18)である。LP-350は原料油を高度に精製したもので、芳香族成分を除いたナフテンやイソパラフィンからなっている。N-350はパラフィン系炭化水素が主成分であるニュートラル油であり、芳香族成分を含有している。表1では、芳香族成分の含有量を% $C_A$ <sup>18)</sup>で示した。ジアルキルベンゼン(DAB)のアルキル基の炭素数は12であり、モノアルキルベンゼンを10%程度含有している。モノアルキルジフェニルエーテル(ADEC-18)はジフェニルエーテルに炭素数18のアルキル基が1個結合したものである。比較に用いた潤滑油はいずれも市販のものをそのまま使用した。

低温特性を改良した潤滑油は、mix-アルキルジフェニルエーテル(mix-ADE)、mix-フェノキシフェノキシジフェニル(mix-4P2E)、およびmix-ポリフェニルエーテル(mix-PPE)の三種である。mix-ADEはモノアルキルジフェニルエーテルとジアルキルジフェニル

## 1. 緒 言

潤滑油は放射線照射により油分子の化学結合が解裂し、水素や炭化水素などのフラグメントを親分子から放出して、系内に活性種を生成する。この活性種は架橋や二重結合を生じて潤滑油の粘度を増加させたり、酸化安定性を低下させ、また酸素存在下ではカルボニル基や他の酸化物を生成する。一方、放出された水素などの発生ガスは機械の油圧系統では気こう (vapor lock) 現象を起こすなどの問題を生じる。

潤滑油の耐放射線性は主に粘度変化から評価されており、これまでに多くの報告がある。<sup>1-10</sup> 潤滑剤の耐放射線性は基油の化学構造に支配される場合が多く、耐放射線性に優れている潤滑油としては縮合多環芳香族化合物、<sup>1,3,6)</sup> ポリフェニル<sup>1,3,11,12,13,14)</sup> およびポリフェニルエーテル<sup>1,3,15,16,17)</sup> が知られているが、その大部分は常温で固体または高粘度の液体であり、これらを潤滑油として使用する場合、あるいは0℃以上の流動点をもつ潤滑油を冬期に使用する場合には、潤滑系統に加熱装置を附設しなければならないなどの欠点がある。

本報告では、二種類以上の芳香族系潤滑油を組合せるか、または異性体を組合せることにより、流動点を0℃以下に改良した試作潤滑油について照射による潤滑油の性状変化(動粘度、比重、全酸価、粘度指数、引火点、および色)を測定し、その耐放射線性を既存の潤滑油と比較して検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

本実験に用いた試料油の名称・略号及び化学構造を表1に示す。比較油として用いた石油系潤滑油は流動パラフィンP-350(LP-350)とパラフィン系ニュートラル油N-350(N-350)であり、芳香族系潤滑油はジアルキルベンゼン(DAB)とモノアルキルジフェニルエーテル(ADE C-18)である。LP-350は原料油を高度に精製したもので、芳香族成分を除いたナフテンやイソパラフィンからなっている。N-350はパラフィン系炭化水素が主成分であるニュートラル油であり、芳香族成分を含有している。表1では、芳香族成分の含有量を%CA<sup>18)</sup>で示した。ジアルキルベンゼン(DAB)のアルキル基の炭素数は12であり、モノアルキルベンゼンを10%程度含有している。モノアルキルジフェニルエーテル(ADE C-18)はジフェニルエーテルに炭素数18のアルキル基が1個結合したものである。比較に用いた潤滑油はいずれも市販のものをそのまま使用した。

低温特性を改良した潤滑油は、mix-アルキルジフェニルエーテル(mix-ADE)、mix-フェノキシフェノキシジフェニル(mix-4P2E)、およびmix-ポリフェニルエーテル(mix-PPE)の三種である。mix-ADEはモノアルキルジフェニルエーテルとジアルキルジフェニル



エーテルの混合油で、その混合割合は重量比で 58 : 42 である。両基油ともアルキル基の炭素数は 12 と 14 である。mix-4P2E は *o*-フェニル *m*-フェノキシフェノキシベンゼンと *m*-フェニル *m*-フェノキシフェノキシベンゼンおよび *p*-フェニル *m*-フェノキシフェノキシベンゼンの混合油であり、その混合割合は重量比でそれぞれ 60 : 30 : 10 である。mix-PPE は、mix-4P2E と ADE C-18 の混合油であり、その混合割合は重量比で 50 : 50 である。

表 2 に各試料油の性状及び性能を示す。表 2 に示す四球摩耗試験は潤滑油の潤滑性能を示すもので、JIS K-2519 の方法により、750 rpm の回転速度で室温において 30 分間試験した後の摩耗径 (mm) を測定したものである。他の性状および性能の測定方法は 2.3 項 (3 頁) に示す。表から明らかのように 4P2E の異性体を混合した mix-4P2E は酸化安定性に優れているが、低温特性に劣り、潤滑性も石油系潤滑油 (LP-350, N-350) に比べると若干悪い。ADE C-18 は低流動点、高引火点、および高粘度指数を有し、潤滑性も石油系潤滑油と同等ないしは優れている。mix-ADE の潤滑性は石油系潤滑油と同等であるが、酸化安定性と低温特性に優れている。しかしながら、ADE C-18 および mix-ADE の酸化安定性はいずれも mix-4P2E に比べて劣っている。一方、mix-PPE は mix-4P2E の物性上の欠点を ADE C-18 の混合により補完している。

## 2.2 照射

### 2.2.1 真空中照射

真空中照射には内容積 500 ml (直径 4 cm, 長さ 40 cm) のブレーカブルシールを 2 個つけたパイレックス製ガラスアンプルを用い、試料油 150 ml を入れた。ブレーカブルシールを 2 個つけた理由は照射により油からの発生ガスにより容器が破損する危険を避けるためであり、照射の途中で真空ラインに接続して、ブレーカブルシールからアンプル中の発生ガスを抜いた。ガス抜き後、再び照射を継続した。

ガラスアンプルに試料油を入れたのち、溶存酸素を除去するために  $10^{-4}$  Torr で 24 h 脱気したが、照射線量の増加とともに全酸価 (mg KOH/g) が増加し、試料油内の溶存酸素が除去されないことが明らかとなったため、脱気の前処理として窒素バブリングを行った。窒素バブリングは照射用ガラスアンプルに試料油を入れたのち、窒素流量とバブリング時間を変えて調べた結果流量 1.2 l/min で 1 h バブリングさせ、さらに 2 h 以上室温で脱気すると全酸価は 0 mg KOH/g となった。したがって、すべての試料油についてこの条件で前処理後脱気した。

### 2.2.2 空气中静置照射

空气中照射には内容積 200 ml (内径 7 cm, 高さ 8 cm) のビーカーを用い、試料油を 150 ml 入れ、そのまま照射した。

### 2.2.3 酸素吹込み照射

酸素吹込み照射には図 1 に示すような内容積 1 l (内径 9 cm, 高さ 31 cm) の木下式ガス洗滌瓶 (ボールガラスフィルター粒子は 100 ~ 120  $\mu$ ) を用い、試料油 750 ml を入れ、高純度酸素が

ンベから減圧弁を通じて酸素をバブリングさせながら照射した。酸素バブリングの流量は流動パラフィンP-350 (LP-350)を用いて $1 \times 10^6$  rad/hの線量率で流量を0 ~ 450 ml/minの範囲で変化させ、100 Mrad照射した時の流量に対する性状変化を調べた。その結果を表3および図2に示す。図2で明らかなように酸素流量の増加にともない比重、粘度比および全酸価が増大し、引火点は低下している。酸素の流量が230 ml/min以上では比重、粘度比および全酸価が一定となる。酸素流量によって性状変化に差が現われるのは、試料油中への酸素の拡散が不十分であるためと考えられる。したがって、本実験においては酸素の流量依存性が無くなる250 ml/minの流量でバブリングさせながら照射した。

照射は日本原子力研究所高崎研究所のコバルト2棟第6照射室で行った。使用した線源は平板型 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線源(昭和57年10月現在242 K Ci)である。線量率はサンプルの中心で $1 \times 10^6$  rad/hとなるように試料を設置した。

### 2.3 性状測定

照射前後の潤滑油の性状は次の項目について測定した。

- (1) 比重 (JIS K 2249による)
- (2) 動粘度 (JIS K 2283による)
- (3) 粘度指数 (JIS K 2283による)
- (4) 全酸価 (JIS K 2501による)
- (5) 引火点 (JIS K 2265による)
- (6) 色 (JIS K 2511, K 2580による)

照射による粘度変化は40℃の測定値で比較し、照射油の動粘度( $\eta$ )と未照射油の動粘度( $\eta_0$ )の比( $\eta/\eta_0$ )で示す。以下、本報告ではこの比を粘度比と呼び、動粘度を単に粘度と述べる。

### 2.4 性能測定

- (1) 酸化安定度試験 RBOT<sup>注)</sup> (ASTM D-2272による)

また参考のために、一部の試料については次の項目についても測定した。

- (2) あわ立ち試験 (JIS K 2518による)
- (3) 抗乳化試験 (JIS K 2520による)

---

注) RBOT : ロータリーポンプ法 (Rotary Bomb Oxidation Test at 150℃)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 比較油

##### 3.1.1 流動パラフィンP-350 (LP-350)

LP-350の照射による性状変化を表4および図3に示す。酸素吹込み照射の場合、全酸価と比重が線量とともに増加しており、粘度比は300 Mrad以上で急激に大きくなっている。引火点は0～300 Mradの間で低下し、これ以上の線量ではほぼ一定の値を示す。空气中静置照射と真空中照射では粘度比、比重および引火点の変化がほぼ同様な傾向を示しており、値もほとんど同じで、酸素吹込み照射にくらべるといずれの性状も変化が小さい。また、酸素吹込み下で910 Mrad照射したときの全酸価は84.1 mg KOH/gを示すのに対し、空气中静置照射では1000 Mradでも0.76 mg KOH/gであり、酸素吹込照射にくらべ2桁以上も小さな値を示している。これらのことから空气中静置の条件で $1 \times 10^6$  rad/hの線量率で照射した場合は、照射前に油中に溶解していた酸素が消費された後、大気中の酸素が油の表面から油中にほとんど供給されず、油のごく表面のみが酸化され、それ以外の部分は真空中照射に近い条件になっているものと考えられる。また、LP-350の酸素吹込み(未照射)による酸化劣化の有無を明らかにするため、酸素吹込み時間に対する性状変化を調べた結果を表5に示す。300 hの酸素吹込みにより粘度比1.02、全酸価0.13 mg KOH/gを示し、LP-350は酸素吹込みだけでも若干劣化することが明らかとなった。しかしながら、酸素吹込み照射下では290 h(290 Mrad)で粘度比3.20、全酸価22.2 mg KOH/gと著しく大きな値を示すことから、劣化の原因は放射線照射によるものであるといえる。色の変化はいずれの照射条件においても少ない。

##### 3.1.2 パラフィン系ニュートラル油 N-350 (N-350)

N-350の照射による性状変化を表6および図4に示す。酸素吹込み照射では、他の二つの照射条件に比べていずれの性状変化も大きく、全酸価と比重が線量とともに増加しており、粘度比は500 Mrad以上で急激に変化している。 $1 \times 10^6$  rad/hの線量率で空气中静置照射した場合は、いずれの性状変化もLP-350の場合と同様に真空中照射に近い挙動を示している。

図3および図4から明らかなように、LP-350とN-350は同様な性状変化の挙動を示しているが、その変化はいずれもN-350の方が小さい。鉱油系潤滑油は単一な組成でないため、基油の化学構造や組成による影響を評価することは困難である。鉱油系潤滑油に芳香族成分を添加すると、耐放射線性が向上することが良く知られており、<sup>1,3,4</sup>N-350は表1に示したように芳香族成分を含有しているため、LP-350よりも性状変化が小さいものと考えられる。LP-350およびN-350の照射による粘度指数の変化は、真空中と空气中静置において線量の増加とともに上昇し、酸素吹込み照射で減少している。このことは真空中および空气中静置で照射した油は温度が変化しても粘度変化が小さく、酸素吹込み下で照射した油は温度変化により粘度が大きく変化することを示している。酸素吹込み照射で比重が増加するのは、油分子と酸素分子が反応して酸化

物を生成するためと考えられる。

### 3.1.3 ジアルキルベンゼン (DAB)

DABの照射による性状変化を表7と図5に示す。いずれの照射条件においても線量の増加により比重と粘度比が上昇しており、粘度比は1000 Mrad以上で急激に上昇しはじめる。引火点は線量の増加とともに低下している。全酸価は空气中静置照射3000 Mradで0.32 mg KOH/gであるのに対し、酸素吹込み照射2800 Mradで35.5 mg KOH/gという大きな値を示し、酸素吹込みの影響が顕著にあらわれている。表7に示したように、DABは真空中照射でも全酸価の値が変化し、50 Mradで極大値(0.77 mg KOH/g)を示す。この原因を溶存酸素と考え、溶存酸素1分子から1分子のカルボン酸を生成するものと仮定して、カルボン酸の生成量を求めると、 $1.4 \times 10^{-5}$  mol/gである。しかしながら、DABに対する酸素の溶解度係数を求めると $6.7 \times 10^{-6}$  mol/g $\cdot$ atm (cf. LP-350の酸素の溶解度係数は $7.2 \times 10^{-6}$  mol/g $\cdot$ atm)である。したがって、DABを真空脱気した際に溶存する空気(酸素)が除去されず、かつその溶存酸素がすべてカルボン酸に変化したと仮定しても、この全酸価の値は説明できない。真空中で50 Mrad照射したDABの赤外線吸収スペクトルの測定においてもカルボニル基の吸収は見い出されず、この原因は明らかでない。粘度指数は真空中および空气中静置の照射で線量とともに上昇し、酸素吹込み照射では低下している。色はいずれの照射条件でも線量とともに大きな値を示すようになる。

### 3.1.4 モノアルキルジフェニルエーテル C-18 (ADE C-18)

ADE C-18の照射による性状変化を表8および図6に示す。粘度比と比重はいずれの照射条件においても線量とともに上昇し、引火点は低下している。粘度比は1000 Mrad付近まで酸素吹込み照射の方が真空中および空气中静置での照射よりも大きな値を示すが、1000 Mrad以上では真空中照射が最も大きな値を示し、3000 Mradでは364を示す。全酸価は真空中で3000 Mrad照射した場合でも0.00 mg KOH/gとまったく増加しないが、空气中静置では3000 Mradで0.67 mg KOH/gと若干増加している。一方、酸素吹込み下で2700 Mrad照射した場合28.4 mg KOH/gという大きな値を示し、線量とともに増大している。酸素吹込み照射したADE C-18の赤外線吸収スペクトルには $1700 \text{ cm}^{-1}$ 付近にカルボニル基の吸収が、また $3400 \text{ cm}^{-1}$ 付近に水酸基の吸収が見られ、これらの吸収強度は線量の増加とともに大きくなっており、全酸価の増加と対応している。空气中静置および酸素吹込み照射したADE C-18の液体クロマトグラフでは高分子量生成物が検出され、線量の増加とともに高分子量生成物が増加しており、粘度比の増大とよく対応している。粘度指数は真空中照射で上昇し、空气中静置照射で若干低下し、酸素吹込み照射で著しく減少している。

## 3.2 改良油

### 3.2.1 mix-アルキルジフェニルエーテル (mix-ADE)

mix-ADEの照射による性状変化を表9および図7に示す。酸素吹込み照射および空气中静置照射において、粘度比、全酸価、および比重は線量とともに増加し、引火点と粘度指数は低下す

るが、いずれの性状変化も酸素吹込み照射の方が大きい。表8および図6のADE C-18と比較すると、性状変化の挙動はほとんど同様であるが、mix-ADEの方が性状変化が若干大きい。一般にアルキルジフェニルエーテルのアルキル基の数が少ない方が、またアルキル基の炭素数が少ない方が、放射線照射による性状変化は小さい。<sup>1,3,15,17,19)</sup> mix-ADEはR-φ-O-φ (モノアルキルジフェニルエーテル) とR-φ-O-φ-R (ジアルキルジフェニルエーテル) の混合油であり、いずれもアルキル炭素数は12と14である (R:アルキル基, φはフェニル基を示す)。したがって、ADE C-18よりも大きな性状変化を示す原因は50%混合したR-φ-O-φ-Rの影響があらわれたものと考えられる。

### 3.2.2 mix-フェノキシフェノキシジフェニル (mix-4P2E)

表10および図8にmix-4P2Eの照射による性状変化を示す。空气中静置照射および酸素吹込み照射で全酸価と粘度比は線量とともに増大し、引火点は低下するが、いずれの性状変化も小さい。特に、比重はいずれの照射条件においてもまったく変化しない。粘度比は空气中静置照射2760 Mradで2.34であるが、酸素吹込み照射2750 Mradでも2.98であり、ほとんど差がみられない。全酸価は酸素吹込み照射2750 Mradで2.98 mg KOH/gであり、他の芳香族系潤滑油 (DAB, ADE C-18, およびmix-ADE) に比べて1桁以上も小さな値を示す。mix-4P2Eは酸素が十分に存在する条件においても極めて高い耐放射性を示しており、その原因はアルキル側鎖をもたないためと考えられる。著者らの*m*-フェニル*m*-フェノキシフェノキシベンゼン (*m*-4P2E) の結果<sup>19)</sup>と比較すると、酸素吹込み照射における粘度比および全酸価の増加の割合は、両者の間にほとんど差が見られない。このことから化学構造の相違が構造異性体程度では、未照射油の性状、例えば粘度および粘度指数に差があっても耐放射線性に影響しないことが明らかとなった。

### 3.2.3 mix-ポリフェニルエーテル (mix-PPE)

mix-PPEの照射による性状変化を表11および図9に示す。空气中静置照射および酸素吹込み照射において、全酸価および粘度比は線量とともに増大するが、いずれも酸素吹込み照射の方が変化は大きい。引火点は酸素吹込み照射で低下するが、空气中静置照射ではほとんど変化しない。比重は両照射条件においてもほとんど変化しない。酸素吹込み照射による性状変化をmix-4P2E (表10および図8)と比較すると、2700 Mrad付近でmix-PPEの粘度比はmix-4P2Eの約2.6倍、全酸価は2.5倍に増大している。しかしながらADE C-18 (表8および図6)と比較すると、2700 Mrad付近でmix-PPEの粘度比は約3分の1、全酸価は半分以下に抑えられている。このようにmix-PPEの照射による性状変化はmix-4P2Eより大きいですが、ADE C-18に比べると明らかに性状変化が小さく、混合の効果が認められる。

## 3.3 耐放射線性の比較

本研究に用いた7種類の試料油の粘度比と全酸価の変化を酸素吹込み照射した場合についてまとめて図10に示す。粘度比および全酸価はいずれもLP-350が低線量から最も大きく変化して

おり、つぎにN-350の変化が大きく、N-350の粘度比は500 Mrad 付近から急激に増大している。三種のアルキルジフェニルエーテルはいずれも全酸価が線量にほぼ比例して増加しており、粘度は1000 Mrad 以上から急激に増加している。mix-ADE はモノアルキルジフェニルエーテルにくらべ変化がやや大きい、mix-PPE とmix-4P2E は既存の油より変化が小さい。mix-4P2E は全酸価および粘度比の変化が最も小さく、粘度は2000 Mrad 以上から変化が比較的大きくなる傾向を示している。mix-PPE の全酸価はアルキルジフェニルエーテルとmix-4P2E のほぼ中間程度の値を示すが、粘度比はmix-4P2E に近い値を示している。

次に、各試料油の性状変化に及ぼす照射雰囲気の効果について述べる。図11に空气中静置および酸素吹込み下で300 Mrad および1000 Mrad 照射した時の各試料油の粘度比の変化の比較を示す。300 Mrad 照射時(図11-a)に、空气中静置照射では基油に含有される芳香環の割合が増加するほど粘度比の変化は小さいが、この程度の線量では各油間の差は比較的小さい。一方、酸素吹込み照射では基油間の差が明確にあらわれ、鉱油系の粘度比の変化が大きい。1000 Mrad 照射(図11-b)では空气中静置でも試料油間の差が大きくあらわれ、基油の化学構造による耐放射線性の相違が顕著に現われている。特に、酸素吹込み照射では各試料油とも粘度が著しく増加し、空气中静置照射と比較すると、LP-350は約7倍、N-350は約4倍、DAB, ADE C-18, およびmix-ADE は約1.5倍と増大している。しかしながら、mix-PPE は1.17倍、mix-4P2E は1.15倍と変化が小さい。

図12に空气中静置および酸素吹込み下で300 Mrad および1000 Mrad 照射したときの各試料油の全酸価の比較を示す。いずれの試料油においても空气中静置照射にくらべ酸素吹込み照射で全酸価が著しく増加しており、試料油の化学構造の相違が明確にあらわれている。1000 Mrad 照射(図12-b)では、いずれの試料油も空气中静置にくらべて2桁近い増加を示している。

以上の結果から、粘度および全酸価の変化は、石油系潤滑油(LP-350 > N-350) > アルキルジフェニルエーテル(mix-ADE > ADE C-18)・ジアルキルベンゼン(DAB) > mix-PPE > mix-4P2E となっている。

表12に空气中静置で1000 Mrad 照射した場合の各試料油の酸化安定度の試験結果を示す。いずれの試料油も照射により酸化安定度は低下しているが、mix-4P2E とmix-PPE は他の油に比べて酸化安定性にも優れていることが明らかとなった。

以上のように低温特性を改良した芳香族系潤滑油は石油系潤滑油より耐放射線性が優れ、特にmix-4P2E とmix-PPE はここで試験した既存の低粘度潤滑油のいずれよりも耐放射線性が優れている。

### 3.4 使用限界線量

これまで示したように、潤滑油は放射線の照射により粘度と全酸価が増加し、引火点が低下する。粘度の増加は潤滑性能を低下させ、全酸価の増加は錆の原因となる。また、着火源があるような所で潤滑油を使用する場合には引火点の低下は火災につながる恐れもある。このような潤滑油の劣化は、通常の使用環境にくらべ、放射線環境下では促進されるので、環境に応じて潤滑油を選択し、使用限界に留意して使用する必要がある。しかしながら、潤滑油の使用目的は千差万

別であるので、使用限界を一概に決めることは困難である。したがって、ここでは放射線照射下で作動油として使用する場合の使用限界線量を求めた1例を示す。

前報<sup>10)</sup>で述べたように、通常、潤滑油の劣化の程度の評価は、粘度および全酸価の変化が尺度として採用されている場合が多い。これらは実使用時の潤滑油の物理的性質および化学構造の径時変化に対応するものである。新井<sup>20)</sup>は作動油の使用限界として、粘度変化 $\pm 10 \sim 15 \%$ 、全酸価 $0.5 \text{ mg KOH/g}$ 以下、比重 $(15/4^\circ\text{C})$ および引火点の変化がそれぞれ $0.05$ 以下および $60^\circ\text{C}$ 以下であると提案している。HausmanとBooser<sup>21)</sup>は粘度変化が $\pm 25 \%$ で使用限界としている。本報では使用限界線量を求める条件を、各試料油の全酸価が $1.0 \text{ mg KOH/g}$ 以下、粘度比 $(\eta/\eta_0)$ が $1.2$ 以内、引火点の低下が $60^\circ\text{C}$ 以内、および比重の増加が $0.05$ 以下とし、この条件をすべて満足できる最大線量を使用限界線量として求め、表13に示した。表13では、例えばmix-4P2Eの酸素吹込み下の使用限界線量を450 Mradを示したが、mix-4P2Eの比重および引火点の変化は、酸素吹込み下で1000 Mrad照射した場合でもいずれも限界条件の範囲内であり、全酸価の限界に達する線量が550 Mradとなり、粘度比が限界に達する線量の450 Mradが最も低い線量となるため、使用限界線量を450 Mradとし、その原因を「粘度比」と示した。表13から、真空中と真空中静置では粘度比が問題となり、酸素吹込み下ではmix-4P2Eを除き全酸価の増加が重要な問題となるといえる。

#### 4. ま と め

本研究において比較した試料油のうち、いずれの照射条件においてもmix-4P2Eが最も優れた耐放射線性を示したが、この油は流動点が $2.5^\circ\text{C}$ と若干高いという欠点がある。一方、ADE C-18、あるいはmix-ADEは低流動点、高引火点、高粘度指数などの潤滑油として優れた物性を有しているが、酸素吹込み下で照射した場合の耐放射線性がmix-4P2Eより劣っている。mix-4P2EとADE C-18のそれぞれの欠点を改善するため両油を重量比で50:50に混合したmix-PPEは、流動点が $-22.5^\circ\text{C}$ となり、酸素吹込み下で照射した場合でも極めて優れた耐放射線性をもつ潤滑油であることが明らかになった。したがって、mix-4P2Eは比較的大線量照射を受ける部分に使用が可能であり、mix-PPEは低温特性等を要求される場合の原子炉周辺機器用の潤滑油として有効と考えられる。一方、mix-ADEは石油系潤滑油より耐放射線性に優れており、放射線環境下で使用するタービン油等に有効と考えられる。

#### 5. あ と が き

潤滑油が放射線環境下で使用されている場所の雰囲気・使用条件は種々あり、その条件を一概に規定することは困難である。そこで本研究では酸素が劣化に関与しない真空中、酸素が関与する酸素吹込み下、および劣化条件は明確でないが実用条件に比較的近いと考えられる真空中静置の三条件で耐放射線性を調べた。実用上の問題として照射下における動的試験結果がさらに必要

別であるので、使用限界を一概に決めることは困難である。したがって、ここでは放射線照射下で作動油として使用する場合の使用限界線量を求めた1例を示す。

前報<sup>10)</sup>で述べたように、通常、潤滑油の劣化の程度の評価は、粘度および全酸価の変化が尺度として採用されている場合が多い。これらは実使用時の潤滑油の物理的性質および化学構造の径時変化に対応するものである。新井<sup>20)</sup>は作動油の使用限界として、粘度変化 $\pm 10 \sim 15\%$ 、全酸価 $0.5 \text{ mg KOH/g}$ 以下、比重 $(15/4^\circ\text{C})$ および引火点の変化がそれぞれ $0.05$ 以下および $60^\circ\text{C}$ 以下であると提案している。HausmanとBooser<sup>20)</sup>は粘度変化が $\pm 25\%$ で使用限界としている。本報では使用限界線量を求める条件を、各試料油の全酸価が $1.0 \text{ mg KOH/g}$ 以下、粘度比 $(\eta/\eta_0)$ が $1.2$ 以内、引火点の低下が $60^\circ\text{C}$ 以内、および比重の増加が $0.05$ 以下とし、この条件をすべて満足できる最大線量を使用限界線量として求め、表13に示した。表13では、例えばmix-4P2Eの酸素吹込み下の使用限界線量を450 Mradを示したが、mix-4P2Eの比重および引火点の変化は、酸素吹込み下で1000 Mrad照射した場合でもいずれも限界条件の範囲内であり、全酸価の限界に達する線量が550 Mradとなり、粘度比が限界に達する線量の450 Mradが最も低い線量となるため、使用限界線量を450 Mradとし、その原因を「粘度比」と示した。表13から、真空中と空气中静置では粘度比が問題となり、酸素吹込み下ではmix-4P2Eを除き全酸価の増加が重要な問題となるといえる。

#### 4. ま と め

本研究において比較した試料油のうち、いずれの照射条件においてもmix-4P2Eが最も優れた耐放射線性を示したが、この油は流動点が $2.5^\circ\text{C}$ と若干高いという欠点がある。一方、ADE C-18、あるいはmix-ADEは低流動点、高引火点、高粘度指数などの潤滑油として優れた物性を有しているが、酸素吹込み下で照射した場合の耐放射線性がmix-4P2Eより劣っている。mix-4P2EとADE C-18のそれぞれの欠点を改善するため両油を重量比で50:50に混合したmix-PPEは、流動点が $-22.5^\circ\text{C}$ となり、酸素吹込み下で照射した場合でも極めて優れた耐放射線性をもつ潤滑油であることが明らかになった。したがって、mix-4P2Eは比較的大線量照射を受ける部分に使用が可能であり、mix-PPEは低温特性等を要求される場合の原子炉周辺機器用の潤滑油として有効と考えられる。一方、mix-ADEは石油系潤滑油より耐放射線性に優れており、放射線環境下で使用するタービン油等に有効と考えられる。

#### 5. あ と が き

潤滑油が放射線環境下で使用されている場所の雰囲気・使用条件は種々あり、その条件を一概に規定することは困難である。そこで本研究では酸素が劣化に関与しない真空中、酸素が関与する酸素吹込み下、および劣化条件は明確でないが実用条件に比較的近いと考えられる空气中静置の三条件で耐放射線性を調べた。実用上の問題として照射下における動的試験結果がさらに必要



別であるので、使用限界を一概に決めることは困難である。したがって、ここでは放射線照射下で作動油として使用する場合の使用限界線量を求めた1例を示す。

前報<sup>10)</sup>で述べたように、通常、潤滑油の劣化の程度の評価は、粘度および全酸価の変化が尺度として採用されている場合が多い。これらは実使用時の潤滑油の物理的性質および化学構造の径時変化に対応するものである。新井<sup>20)</sup>は作動油の使用限界として、粘度変化 $\pm 10 \sim 15 \%$ 、全酸価  $0.5 \text{ mg KOH/g}$  以下、比重 ( $15/4^\circ\text{C}$ ) および引火点の変化がそれぞれ  $0.05$  以下および  $60^\circ\text{C}$  以下であると提案している。Hausman と Booser<sup>21)</sup>は粘度変化が $\pm 25 \%$ で使用限界としている。本報では使用限界線量を求める条件を、各試料油の全酸価が  $1.0 \text{ mg KOH/g}$  以下、粘度比 ( $\eta/\eta_0$ ) が  $1.2$  以内、引火点の低下が  $60^\circ\text{C}$  以内、および比重の増加が  $0.05$  以下とし、この条件をすべて満足できる最大線量を使用限界線量として求め、表 13 に示した。表 13 では、例えば mix-4P2E の酸素吹込み下の使用限界線量を  $450 \text{ Mrad}$  を示したが、mix-4P2E の比重および引火点の変化は、酸素吹込み下で  $1000 \text{ Mrad}$  照射した場合でもいずれも限界条件の範囲内であり、全酸価の限界に達する線量が  $550 \text{ Mrad}$  となり、粘度比が限界に達する線量の  $450 \text{ Mrad}$  が最も低い線量となるため、使用限界線量を  $450 \text{ Mrad}$  とし、その原因を「粘度比」と示した。表 13 から、真空中と空气中静置では粘度比が問題となり、酸素吹込み下では mix-4P2E を除き全酸価の増加が重要な問題となるといえる。

#### 4. ま と め

本研究において比較した試料油のうち、いずれの照射条件においても mix-4P2E が最も優れた耐放射線性を示したが、この油は流動点が  $2.5^\circ\text{C}$  と若干高いという欠点がある。一方、ADE C-18、あるいは mix-ADE は低流動点、高引火点、高粘度指数などの潤滑油として優れた物性を有しているが、酸素吹込み下で照射した場合の耐放射線性が mix-4P2E より劣っている。mix-4P2E と ADE C-18 のそれぞれの欠点を改善するため両油を重量比で  $50 : 50$  に混合した mix-PPE は、流動点が  $-22.5^\circ\text{C}$  となり、酸素吹込み下で照射した場合でも極めて優れた耐放射線性をもつ潤滑油であることが明らかになった。したがって、mix-4P2E は比較的大線量照射を受ける部分に使用が可能であり、mix-PPE は低温特性等を要求される場合の原子炉周辺機器用の潤滑油として有効と考えられる。一方、mix-ADE は石油系潤滑油より耐放射線性に優れており、放射線環境下で使用するタービン油等に有効と考えられる。

#### 5. あ と が き

潤滑油が放射線環境下で使用されている場所の雰囲気・使用条件は種々あり、その条件を一概に規定することは困難である。そこで本研究では酸素が劣化に関与しない真空中、酸素が関与する酸素吹込み下、および劣化条件は明確でないが実用条件に比較的近いと考えられる空气中静置の三条件で耐放射線性を調べた。実用上の問題として照射下における動的試験結果がさらに必要

である。また、潤滑油が実際に使用されている場所の線量率および温度は種々あり、潤滑油の劣化に及ぼす線量率効果や熱と放射線の複合劣化環境の効果等についても今後検討する必要がある。

おわりに、本研究の推進にあたり熱心に議論していただいた田村直幸開発部次長、および吉田健三技術開発課長、ならびに試料の提供と熱心に議論していただいた株式会社松村石油研究所黒岩慎太郎専務、および八木徹也研究部長に厚く感謝致します。

## 参照文献

- 1) Carroll, J.G. and Bolt, R.O.: Radiation Effects on Organic Materials, ed. by Bolt, R.O. and Carroll, J.G., p.349, Academic Press, New York, London (1963)
- 2) David, V.W.: Effect of Nuclear Radiation on Hydrocarbon Oils Greases, and Some Synthetic Fluids, in Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear, Institute of Mechanical Engineers, London (1957)
- 3) Hollinghurst, R.: J.Inst.Petrol. 52, 9 (1966)
- 4) Carroll, J.G.: Lub. Eng. 13, 338 (1957)
- 5) Manley, L. W., Pukkila, A. O. and Barry, E.G.: J. Soc. Automotive Eng., 66, 8 (1958)
- 6) Bolt, R.O. and Carroll, J.G.: Ind. Eng. Chem., 50, 221 (1958)
- 7) Bolt, R.O.: Report WADC-TR 56-646 (Part 2) (1956)
- 8) 古賀雄造: 石油学会誌, 6, 11 (1963)
- 9) 岡野丈夫: 潤滑, 14, 391 (1966)
- 10) 中西博, 荒川和夫, 早川直宏, 町末男, 八木徹也: 日本原子力学会誌 25, 217 (1983)
- 11) Colichman, E.L. and Gercke, R.H.J., Nucleonics, 14, 50 (1959)
- 12) Burns, W.G., Wild, W., Williams, T.F.: Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 29, 266 (1958)
- 13) Hall, K.L., and Elden, F.A.: J. Chem. Phys., 31, 1420 (1959)
- 14) Koyama, H., Tsuchihashi, G., and Danno, A.: Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 696 (1962)
- 15) Mahoney, C.L., Barnum, E.R., Kerlin, W.W., Sax, K.J., and Saari, W.S.: J. Chem. Eng. Data 5, 172 (1960)
- 16) Rice, W.L.R., Kirk, D.A., and Cheney, W.B.Jr.: Nucleonics 18, 67 (1960)

- 17) Mahoney, C.L., Kerlin, W.W., Barnum, E.R., Sax, K.J., Saari, W.S., and Williams, P.H.: Report WADC-TR 57-177, (pt II), (1958)
- 18) Kurtz, S.S., King, R.W., Stout, W.J., Partikian, D.G., and Skrabek, E.A.: *Analy. Chem.*, 28, 1928 (1956)
- 19) 中西博, 荒川和夫, 早川直宏, 町末男, 八木徹也: 投稿中
- 20) 新井澄夫: 油圧作動油, 155 (1980), 日刊工業新聞社
- 21) Hausman, R.F., and Booser, E.R. : *Lub. Eng.*, 4, 199 (1957)
- 22) 中村政宣: 潤滑, 19, 405 (1974)



表2 潤滑油の性状及び性能

名 称	比重 (15/4°C)	粘度 $\eta$ (cSt)		粘度指数	全酸価 (mg KOH/g)	引火点 (°C)	色 ASTM	流動点 (°C)	四球摩耗試験* (摩耗径, mm)	酸化安定度試験 (ボンベ寿命, min)
		(40°C)	(100°C)							
1) 比較油										
流動パラフィン P-350	0.883	66.29	7.853	78	0.00	224	0	-22.5	0.58	30
パラフィン系ニュートラル油 N-350	0.882	72.99	8.665	89	0.00	244	L 0.5	-15.0	0.60	38
ジアルキルベンゼン	0.890	28.60	4.896	90	0.00	208	L 0.5	-47.5	0.56	48
モノアルキルジフェニルエーテルC-18	0.929	26.27	5.023	119	0.00	252	L 0.5	-27.5	0.47	100
2) 改良油										
mix-アアルキルジフェニルエーテル	0.900	55.15	8.399	125	0.00	226	0.5	-47.5	0.50	78
mix-フェノキシフェノキシジフェニル	1.17	190.0	8.100	-210	0.00	240	0	2.5	0.80	10,000以上
mix-ポリリフェニルエーテル	1.04	42.00	5.600	50	0.00	254	0	-22.5	0.55	2,000

\* 試験条件：荷重 1 kg/cm<sup>2</sup>，回転速度 750 rpm，時間 30 min，温度 室温

表3 LP-350の酸素吹込み照射における酸素流量効果

酸素流量 (mℓ/min)	線量* [Mrad]	比重 (15/4℃)	粘度 η (cSt)		η/η <sub>0</sub>		粘度指数	全酸価 (mg KOH/g)	引火点 (℃)	色	
			(40℃)	(100℃)	(40℃)	(100℃)				ユニオン	ASTM
	0	0.883	66.29	7.853	1.00	1.00	78	0.00	224	1(-)	L 0.5
	100	0.884	75.41	9.236	1.14	1.18	97	0.06	228	2(-)	L 1.5
	5	0.881	78.31	9.332	1.18	1.19	94	1.76	196	1-½(-)	1.0
	70	0.884	85.38	9.392	1.29	1.20	83	3.52	202	1(-)	L 0.5
	120	0.884	87.87	9.478	1.33	1.21	81	4.02	194	1(-)	L 0.5
	230	0.889	90.88	9.752	1.37	1.24	82	4.61	144	1(-)	L 0.5
	450	0.886	89.94	9.703	1.36	1.24	82	4.45	156	1(-)	L 0.5

\* 線量率は  $1 \times 10^6$  rad/h

表5 LP-350の酸素吹込み(未照射)による性状変化

試料名	酸素吹込み* 時間 (h)	比重 (15/4℃)	粘度 η (cSt)		η/η <sub>0</sub>		粘度指数	全酸価 (mg KOH/g)	引火点 (℃)	色	
			(40℃)	(100℃)	(40℃)	(100℃)				ユニオン	ASTM
LP-350	0	0.883	66.29	7.853	1.00	1.00	78	0.00	224	1(-)	L 0.5
	50	0.880	67.36	8.056	1.02	1.03	83	0.13	224	1(-)	L 0.5
	100	0.880	67.36	7.975	1.02	1.02	80	0.15	222	1(-)	L 0.5
	200	0.880	67.40	8.094	1.02	1.03	84	0.17	232	1(-)	L 0.5
	300	0.882	67.75	7.930	1.02	1.01	77	0.13	234	1(-)	L 0.5

\* 酸素の流量は 250 mℓ/min

表4 LP-350 の照射による性状変化

性状 試料	照射条件	線量 [Mrad]	比重 (15/4°C)	粘度 $\eta$ [cSt]		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 [mg <sup>KOH</sup> /g]	引火点 [°C]	色	
				(40°C)	(100°C)	(40°C)	(100°C)				ユニオン	ASTM
流動パラフィン P-350 (LP-350)	真 空	0	0.883	66.29	7.853	1.00	1.00	78	0.00	224	1(-)	0
		100	0.885	75.59	8.637	1.14	1.10	82	0.00	214	1(-)	0
		300	0.887	105.6	10.80	1.59	1.38	83	0.00	210	1½(-)	L 0.5
		560	0.888	165.5	14.85	2.50	1.89	88	0.00	212	1½	1.0
		920	0.894	526.3	33.31	7.94	4.24	96	0.00	194	2½	2.0
	酸素吹込み	5	0.877	67.46	8.620	1.02	1.10	99	0.11	232	1(-)	0
		21	0.879	68.22	8.648	1.03	1.10	98	0.52	232	1(-)	0
		50	0.880	74.95	8.877	1.13	1.13	90	1.52	230	1(-)	0
		98	0.883	86.32	9.469	1.30	1.21	83	3.64	194	1(-)	L 0.5
		290	0.920	212.1	14.38	3.20	1.83	47	22.2	150	1(-)	L 0.5
	空气中静置	530	0.951	587.1	22.74	8.86	2.90	10	45.9	150	1½	0.5
		910	0.998	2897	49.33	43.7	6.28	21	84.1	140	1½	0.5
		5	0.872	67.40	8.532	1.02	1.09	96	0.00	234	1(-)	0
		20	0.873	68.65	8.733	1.04	1.11	99	0.01	234	1(-)	0
		50	0.873	70.42	8.618	1.06	1.10	92	0.02	244	1(-)	L 0.5
	100	0.874	75.41	9.236	1.14	1.18	97	0.06	228	2(-)	L 1.5	
	230	0.876	85.06	10.31	1.28	1.31	103	0.28	216	2(-)	L 1.5	
	300	0.889	105.2	10.60	1.59	1.35	80	0.31	206	2(-)	1.0	
	500	0.883	153.7	14.88	2.32	1.89	96	0.35	212	2½(-)	2.0	
	750	0.887	275.3	22.42	4.15	2.85	99	0.36	214	3½(-)	L 3.0	
1000	0.902	531.8	30.71	8.02	3.91	85	0.76	202	4(-)	3.5		



表6 N-350の照射による性状変化

性状 試料	照射条件	線量 [Mrad]	比重 15/4℃	粘度 $\eta$ [cSt]		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 [mg KOH/g]	引火点 [℃]	色		過酸化物価 [mg当量/kg]
				(40℃)	(100℃)	(40℃)	(100℃)				ユニオン	ASTM	
パラフィン系 ニュートラルN -350(N-350)		0	0.882	72.99	8.665	1.00	1.00	89	0.00	244	1(-)	L0.5	0.00
	真空中	100	-	78.93	9.596	1.08	1.11	98	0.00	252	2½(-)	L2.5	-
		300	0.885	94.87	10.98	1.30	1.27	97	0.00	234	4	L4.5	-
		560	0.884	140.3	15.47	1.92	1.79	114	0.00	208	6(-)	6.0	-
		900	0.889	233.4	21.07	3.20	2.43	106	0.00	196	7	8.0	-
		5	0.884	74.08	9.169	1.01	1.06	98	0.16	248	2½(-)	L2.0	1.76
	酸素吹込み	21	0.885	78.84	9.460	1.08	1.09	96	0.79	246	4(-)	L3.5	3.00
		50	0.889	87.78	9.932	1.20	1.15	91	1.94	246	4½	L5.0	6.42
		98	0.894	100.3	10.56	1.37	1.22	85	4.18	240	6	L5.5	5.64
		290	0.895	117.2	11.78	1.61	1.36	87	4.47	226	8	8.0	-
440		0.900	137.3	13.06	1.91	1.48	87	12.4	116	8<	8+	-	
		900	0.935	402.9	22.23	5.52	59	30.8	-	8<	8+	21	
空气中静置		5	0.885	89.72	10.48	1.22	1.21	89	0.02	244	1(-)	L0.5	-
		20	0.880	78.07	9.462	1.07	1.09	97	0.03	244	2(-)	L1.5	-
		50	0.880	78.97	9.693	1.08	1.12	100	0.03	242	2(-)	L1.5	-
		100	0.883	80.17	9.698	1.10	1.12	101	0.02	240	4(-)	L3.5	-
		230	0.884	95.17	10.87	1.30	1.25	98	0.16	246	5(-)	L5.0	-
		300	0.887	106.7	11.09	1.46	1.28	87	0.38	244	5	5.5	-
		500	0.891	134.5	13.84	1.84	1.60	99	0.20	228	6(-)	6.0	-
		750	0.889	198.1	18.06	2.71	2.08	100	0.12	222	7(-)	7.0	-
	1000	0.895	213.1	19.09	2.92	2.20	100	0.26	238	8	7.5	-	

表7 DAB の照射による性状変化

性状 試料	照射条件	線量 [Mrad]	比重 (15/4℃)	粘度 $\eta$ [cSt]		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 [mg KOH/g]	引火点 [℃]	色		
				(40℃)	(100℃)	(40℃)	(100℃)				ユニオン	ASTM	
ジアルキルベンゼン (DAB)	真空中	0	0.890	37.30	5.704	1.00	1.00	90	0.00	208	1 (-)	L 0.5	
		20	0.880	29.35	4.900	1.03	1.00	83	0.42	206	1½ (-)	L 1.0	
		50	0.880	30.46	5.070	1.07	1.04	89	0.77	208	2 (-)	1.5	
		100	0.889	37.30	5.704	1.30	1.17	88	0.42	218	2½ (-)	L 2.0	
		300	0.891	41.61	6.125	1.45	1.25	90	0.37	208	3 (-)	L 3.0	
		550	0.891	43.48	6.596	1.52	1.35	103	0.19	188	5 (-)	5.5	
		900	0.894	55.37	7.946	1.94	1.62	110	0.10	172	6 (-)	6.5	
		2050	0.907	228.5	20.15	7.99	4.12	102	0.11	170	7 (-)	7.0	
		酸素吹込み	5	0.890	29.00	4.892	1.01	1.00	86	0.17	206	2 (-)	L 1.5
			23	0.890	29.61	4.944	1.04	1.01	85	0.34	206	3½ (-)	2.5
	50		0.890	30.93	5.109	1.08	1.04	89	0.65	206	4 (-)	L 3.5	
	98		0.893	32.90	5.219	1.15	1.07	83	1.24	206	4½ (-)	L 4.0	
	290		0.898	38.10	5.556	1.33	1.13	71	3.00	208	5 (-)	L 6.0	
	空气中静置	440	0.903	43.60	6.033	1.52	1.23	74	4.18	198	6 (-)	L 6.5	
		940	0.914	67.23	7.715	2.35	1.58	71	9.19	<145	6 (-)	L 6.5	
1800		-	148.7	12.11	5.20	2.47	59	20.3					
2800		0.957	365.5	20.31	12.8	4.15	52	35.5	142	7 (-)	7.0		
5		0.886	28.56	4.864	1.00	0.99	87	0.05	218	1½ (-)	L 1.0		
空气中静置	20	0.887	29.14	4.886	1.02	1.00	84	0.14	208	2½ (-)	L 2.0		
	50	0.887	30.00	5.090	1.05	1.04	95	0.22	206	3½ (-)	L 3.0		
	100	0.893	31.56	5.187	1.10	1.06	91	0.14	214	4 (-)	4.0		
	310	0.891	42.91	6.256	1.50	1.28	92	0.17	206	7 (-)	7.0		
	500	0.892	41.08	6.303	1.44	1.29	100	0.13	218	4 (-)	4.0		
	770	0.894	47.37	6.855	1.66	1.40	99	0.16	214	4 (-)	4.5		
	1050	0.898	56.09	7.580	1.96	1.55	97	0.35	208	5 (-)	L 5.0		
	2000	0.909	122.1	12.94	4.27	2.64	99	0.22	206	5 (-)	L 5.0		
	3000	0.914	268.0	21.20	9.37	4.33	94	0.32	208	5 (-)	6.0		

表8 ADE : C-18の照射による性状変化

性状 試料	照射条件	線量 [Mrad]	比重 (15/4°C)	粘度 $\eta$ [cSt]		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 [mgKOH/g]	引火点 [°C]	色		
				(40°C)	(100°C)	(40°C)	(100°C)				ユニオン	ASTM	
モノアキルルジ フェニルエーテル C-18	真空中	0	0.929	26.27	5.023	1.00	1.00	119	0.00	252	1 (-)	L 0.5	
		100	0.921	28.56	5.324	1.09	1.06	121	0.00	234	2 (-)	L 1.5	
		280	0.930	33.74	5.867	1.28	1.17	117	0.00	230	2½	2.5	
		480	0.931	40.27	6.640	1.53	1.32	119	0.00	200	3½	3.0	
		830	0.935	56.92	8.580	2.17	1.71	125	0.00	192	4	L 4.5	
		1930	0.951	373.2	35.08	14.2	6.98	137	0.00	174	6	6.0	
		3000	0.968	957.4	587.1	36.4	57.2	239	0.00	160		6.5	
		酸素吹込み	5	0.926	26.27	5.035	1.00	1.00	120	0.04	252	1 (-)	L 0.5
			20	0.927	26.80	5.080	1.02	1.01	119	0.15	240	2 (-)	L 2.0
			50	0.928	27.40	5.173	1.04	1.03	120	0.32	240	3 (-)	L 3.0
98	0.924		28.61	5.409	1.09	1.08	126	0.70	240	4 (-)	L 4.0		
280	0.933		34.97	5.721	1.33	1.14	103	2.42	240	5	5.5		
900	0.951		69.58	8.895	2.65	1.77	101	9.17	188	6½	6.5		
1800	0.970		182.7	16.34	6.95	3.25	93	18.7	160	6	6.5		
空空中静置	2700	0.992	605.6	33.94	23.1	6.76	87	28.4	164	7	6.5		
	50	0.927	27.09	5.156	1.03	1.03	122	0.03	252	1 (-)	L 0.5		
	100	0.927	28.01	5.274	1.07	1.05	122	0.03	242	1½ (-)	L 1.0		
	300	0.935	32.73	5.862	1.25	1.17	123	0.11	242	2 (-)	L 1.5		
	500	0.933	38.59	6.567	1.47	1.31	124	0.13	236	2½ (-)	L 2.0		
	1050	0.936	53.65	8.194	2.04	1.63	123	0.22	218	3 (-)	L 2.5		
	2000	0.946	137.2	15.49	5.22	3.08	117	0.50	228	4 (-)	L 3.5		
3000	0.951	269.6	24.68	10.3	4.91	116	0.67	232	4 (-)	3.5			

表9 mix-ADEの照射による性状変化

照射条件	線量 (Mrad)	比重 (15/4℃)	粘度 $\eta$ (cSt)		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 (mg KOI/g)	引火点 (℃)	色 ASTM	あわ立ち (mℓ)	抗乳化 (mℓ)	RBOT (min)
			(40℃)	(100℃)	(40℃)	(100℃)							
	0	0.900	55.15	8.339	1.00	1.00	125	0.00	226	0.5	760-0	40-40-0(5)	78
酸素吹込み	127	0.906	63.11	9.393	1.15	1.12	129	0.17	258	3.0			
	294	0.908	75.53	10.05	1.37	1.20	115	3.66	246	4.0			
	602	0.918	107.5	12.21	1.95	1.45	104	7.21	193	4.0			
	1016	0.931	183.1	16.67	3.32	1.98	96	7.69	183	5.5			
空气中静置	98	0.901	59.70	8.882	1.08	1.06	125	0.03	234	1.5	400-0	40-40-0(0)	70
	293	0.903	67.63	9.760	1.23	1.16	126	0.05	250	L 2.0			
	566	0.904	81.93	11.00	1.49	1.31	122	0.12	224	2.5	560-0	58-22-0(5)	65
	980	0.909	121.8	14.38	2.21	1.71	119	0.23	214	3.5	460-0	12-38-30(60)*	53

\* at 82℃, 3-31-46(60) at 54℃

表10 mix-4P2E の照射による性状変化

照射条件	線量 (Mrad)	比重 (15/4°C)	粘度 $\eta$ (cSt)		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 (mg KOH/g)	引火点 (°C)	色 ASTM	あわ立ち (mℓ)	抗乳化 (mℓ)	RBOT (min)
			(40°C)	(100°C)	(40°C)	(100°C)							
	0	1.17	190.0	8.100	1.00	1.00	-210	0.00	240	0	40-0	40-40-0(5)	10,000
酸素吹込み	83	1.17	194.5	8.113	1.02	1.00	-220	0.21	246	2.5			
	300	1.17	202.6	8.232	1.07	1.02	-226	0.22	262	5.0			
	540	1.17	216.6	8.586	1.14	1.06	-218	0.54	254	6.5			
	943	1.17	259.7	9.080	1.37	1.12	-253	0.89	240	7.5			
	2000	1.17	368.8	10.47	1.92	1.28	-293	2.85	248	8.0			
	2750	1.17	595.5	12.27	2.98	1.52	-393	5.28	202	D 8.0			
空气中静置	92	1.17	191.9	8.181	1.01	1.01	-206	0.00	244	1.0	20-0	40-40-0(5)	10,000
	277	1.17	204.7	8.270	1.02	1.03	-226	0.02	254	2.0	20-0	40-40-0(5)	10,000
	527	1.17	210.5	8.330	1.11	1.03	-233	0.02	248	2.0	20-0	40-40-0(10)	
	962	1.17	235.9	8.731	1.24	1.08	-243	0.06	258	3.5	20-0	40-40-0(10)	
	2000	1.17	302.4	9.530	1.59	1.18	-283	0.08	240	5.0			
	2760	1.17	467.8	11.41	2.34	1.42	-333	0.24	228	6.5			

表11 mix-PPEの照射による性状変化

照射条件	線量 (Mrad)	比重 (15/4℃)	粘度 $\eta$ (cSt)		$\eta/\eta_0$		粘度指数	全酸価 (mgKOH/g)	引火点 (℃)	色 ASTM	あわ立ち (mℓ)	抗乳化 (mℓ)	RBOT (min)
			(40℃)	(100℃)	(40℃)	(100℃)							
	0	1.04	42.00	5.600	1.00	1.00	50	0.00	254	0	10-0	40-40-0(5)	2,000
酸素吹込み	85	1.04	43.75	5.701	1.04	1.02	51	0.25	248	2.5			
	307	1.04	48.31	6.053	1.15	1.08	65	0.34	254	5.5			
	555	1.04	54.63	6.340	1.30	1.13	42	1.97	252	6.5			
	969	1.05	68.10	7.250	1.62	1.29	48	3.81	242	7.0			
	2057	1.06	125.4	9.808	2.99	1.75	28	8.50	230	7.5			
	2835	1.07	326.8	16.77	7.78	2.99	18	13.10	216	D8.0			
空气中静置	105	1.04	43.13	5.608	1.03	1.00	64	0.02	252	L1.0	10-0	40-40-0(5)	
	287	1.04	46.51	5.880	1.11	1.05	50	0.03	258	1.5	10-0	40-40-0(5)	
	588	1.04	53.53	6.420	1.27	1.15	52	0.08	248	2.0	20-0	40-40-0(5)	
	1044	1.04	61.32	7.030	1.46	1.26	58	0.12	234	2.5	20-0	40-40-0(10)	1,640
	2057	1.05	94.66	8.930	2.19	1.59	53	0.53	248	3.5			
	2844	1.05	197.0	13.59	4.69	2.43	44	0.90	248	4.5			

表 12 照射による試料油の酸化安定度の変化

試料油	ポンプライフ (min)	
	未照射	空气中静置 1000 Mrad
LP-350	30	
N-350	38	23
DAB	48	
ADE C-18	100	69
mix-ADE	78	53
mix-4P2E	10,000 以上	8,600
mix-PPE	2,000	1,640

表 13 作動油として使用した場合の使用限界線量

試料油	真 空 中		空气中静置		酸素吹込み	
	Mrad	原 因	Mrad	原 因	Mrad	原 因
LP-350	165	粘度比	130	粘度比	35	全酸価
N-350	210	粘度比	160	粘度比	25	全酸価
DAB	90	粘度比	230	粘度比	80	全酸価
ADE C-18	260	粘度比	250	粘度比	130	全酸価
mix-ADE			260	粘度比	130	全酸価
mix-4P2E			650	粘度比	450	粘度比
mix-PPE			470	粘度比	330	全酸価

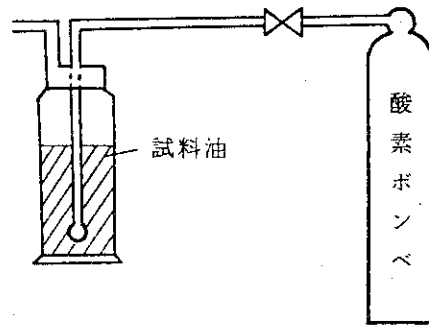


図1. 酸素吹込みの方法

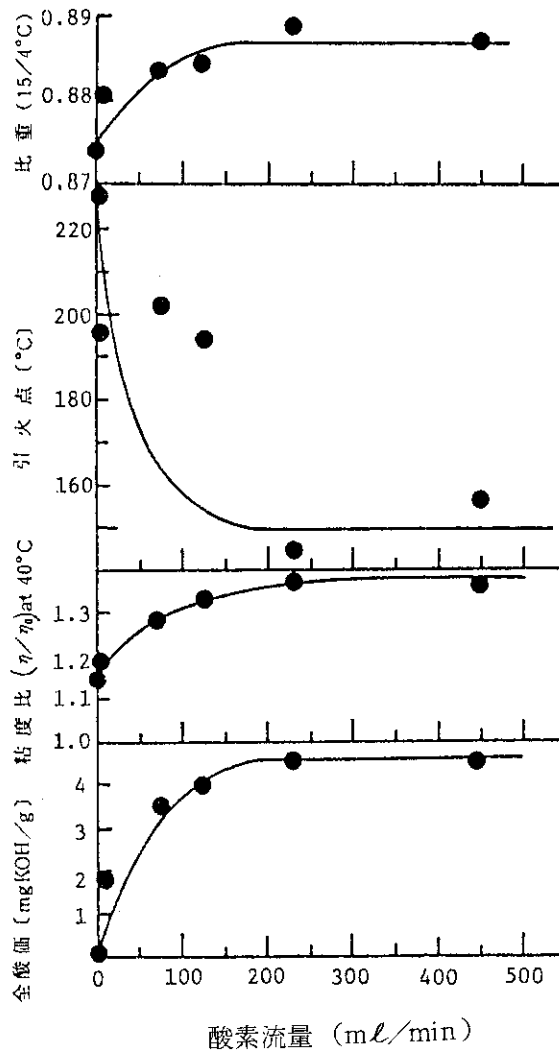


図2 LP-350 を用いた酸素吹込み照射の酸素流量効果 (線量 100 Mrad)



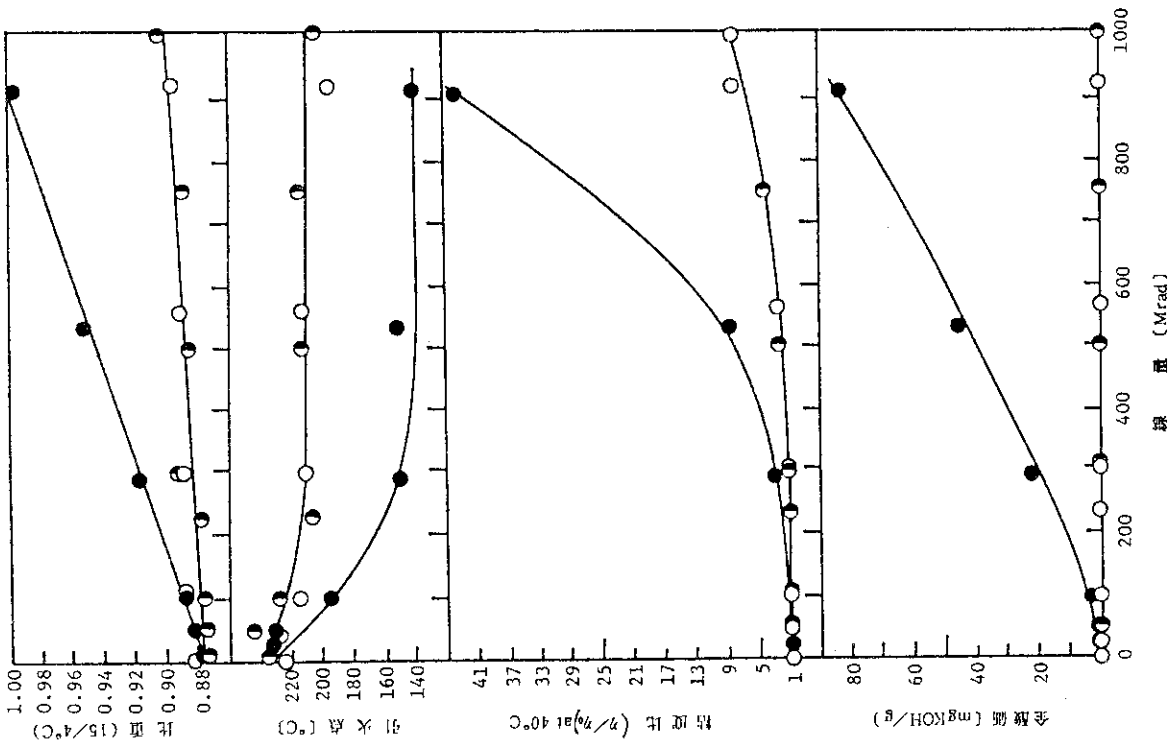


図3 LP-350の照射による性状変化  
○ 真空中, ● 酸素吹込み

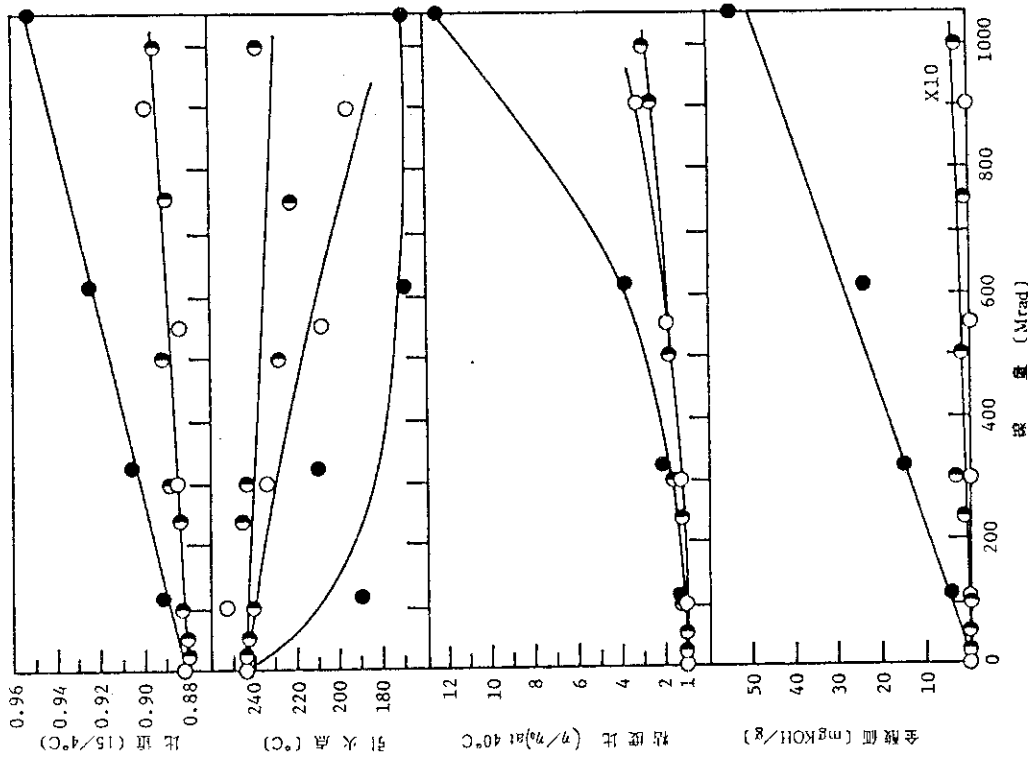


図4 N-350の照射による性状変化  
○ 真空中, ● 酸素吹込み

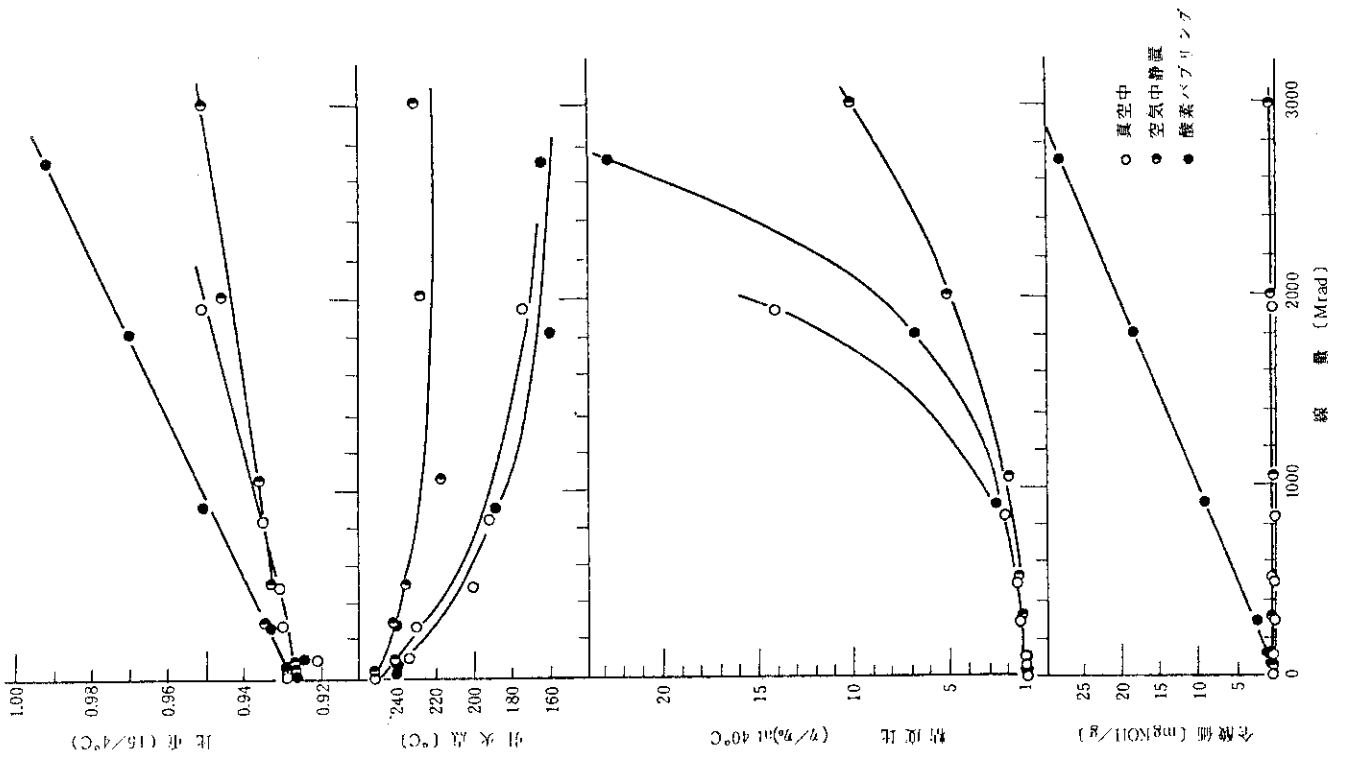


図6 ADE: C-18の照射による性状変化

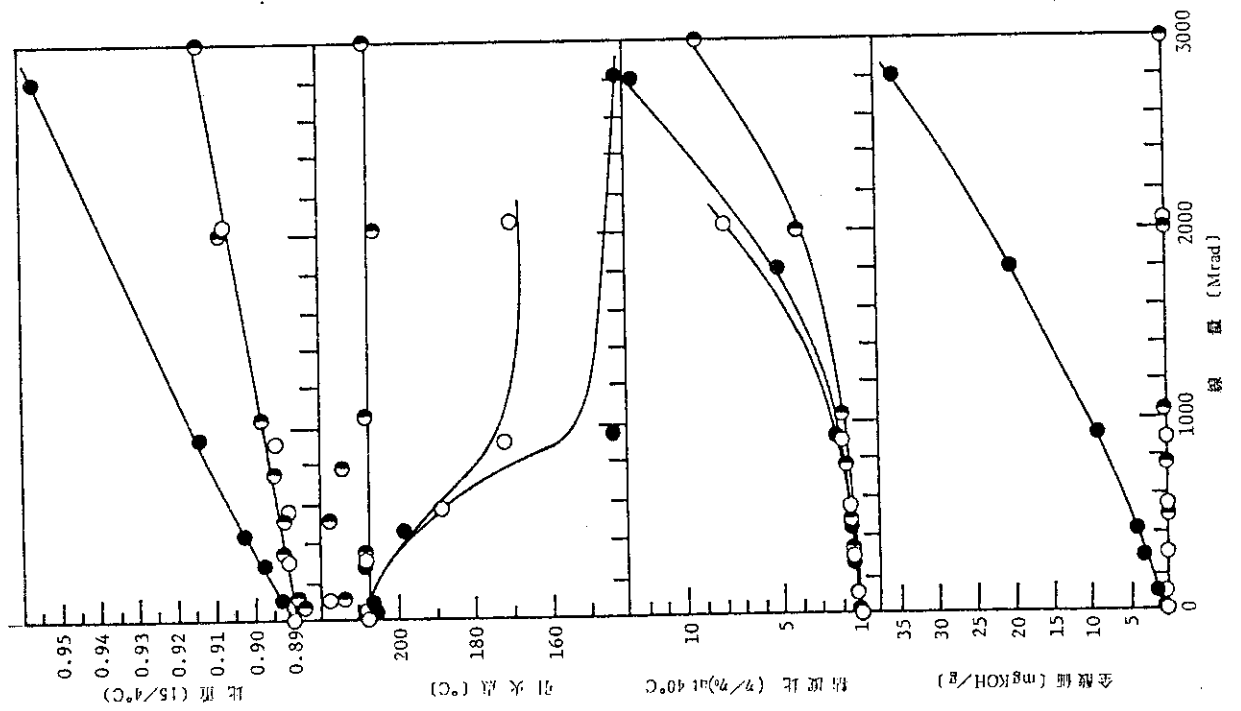


図5 DABの照射による性状変化  
○ 真空中, ● 空气中静置, ● 酸素吹込み

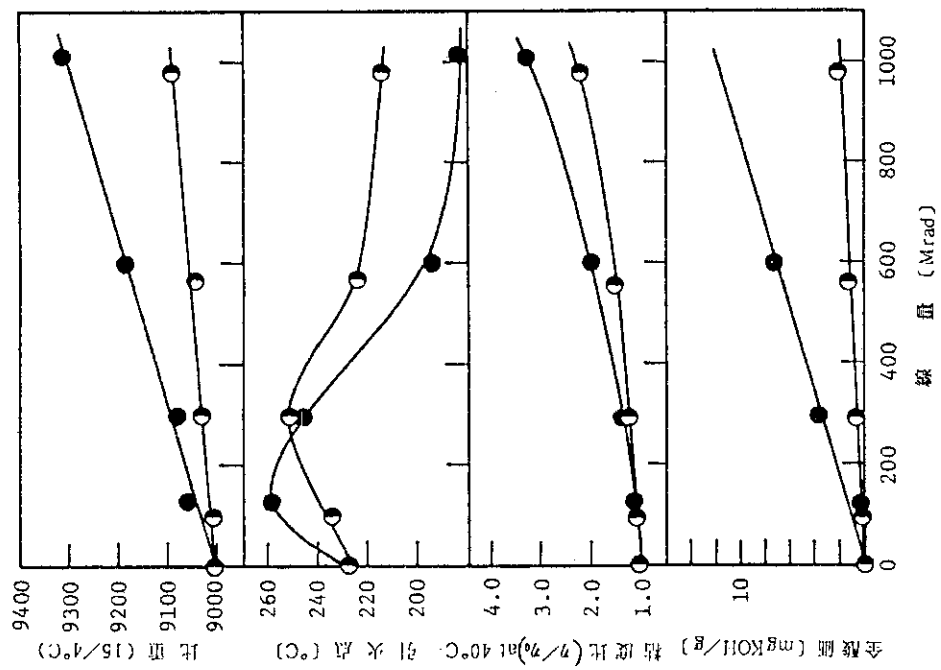


図7 mix-ADEの照射による性状変化  
 $\circ$  - 空气中静置,  $\bullet$  - 酸素吹込み

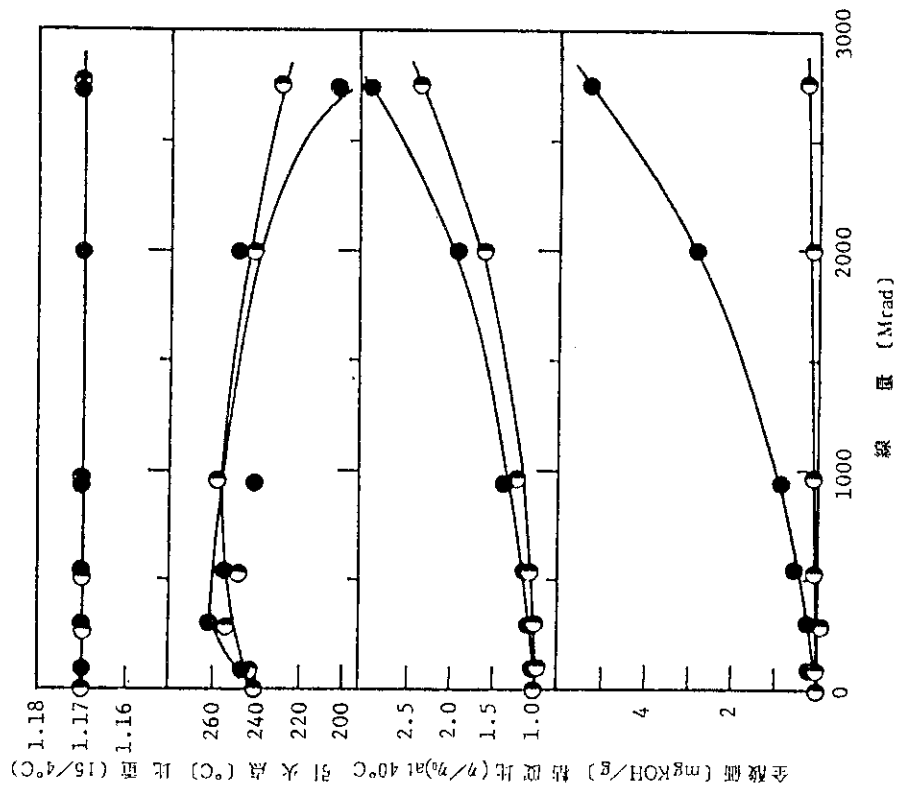


図8 mix-4P2Eの照射による性状変化  
 $\circ$  - 空气中静置,  $\bullet$  - 酸素吹込み

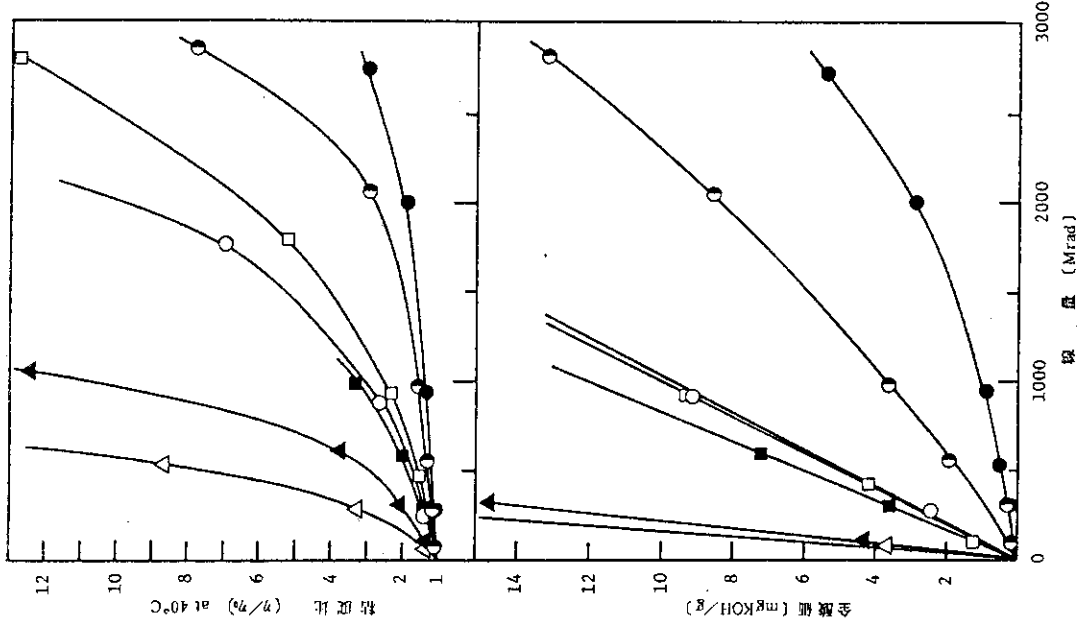


図10 酸素吹込み照射による粘度比と全酸価の変化  
 ●-mix-4P2E, ○-mix-PPE, ◐-ADE C-18  
 ■-mix-ADE, □-DAB, ▲-N-350, および  
 △-LP-350

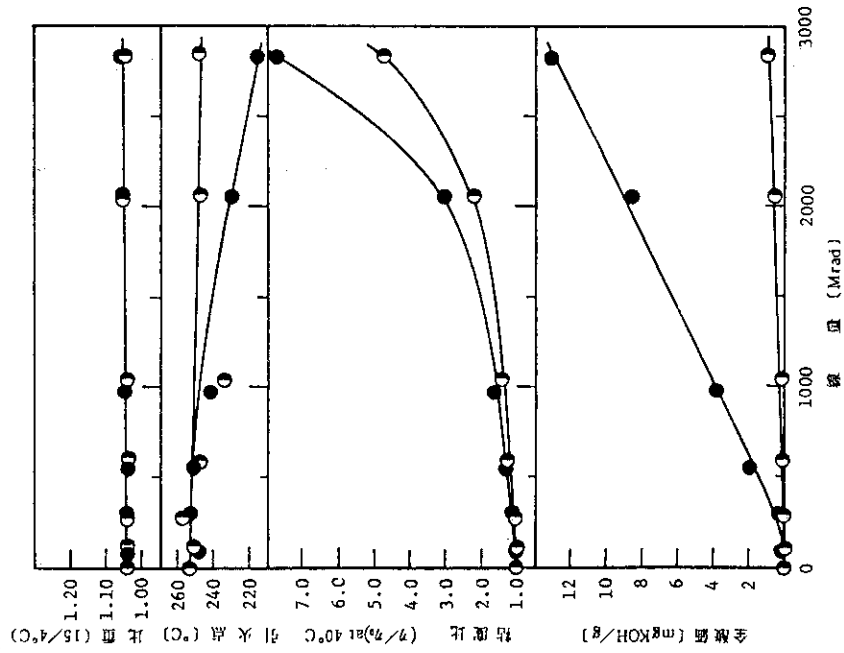


図9 mix-PPEの照射による性状変化  
 ○-空气中静置, ●-酸素吹込み

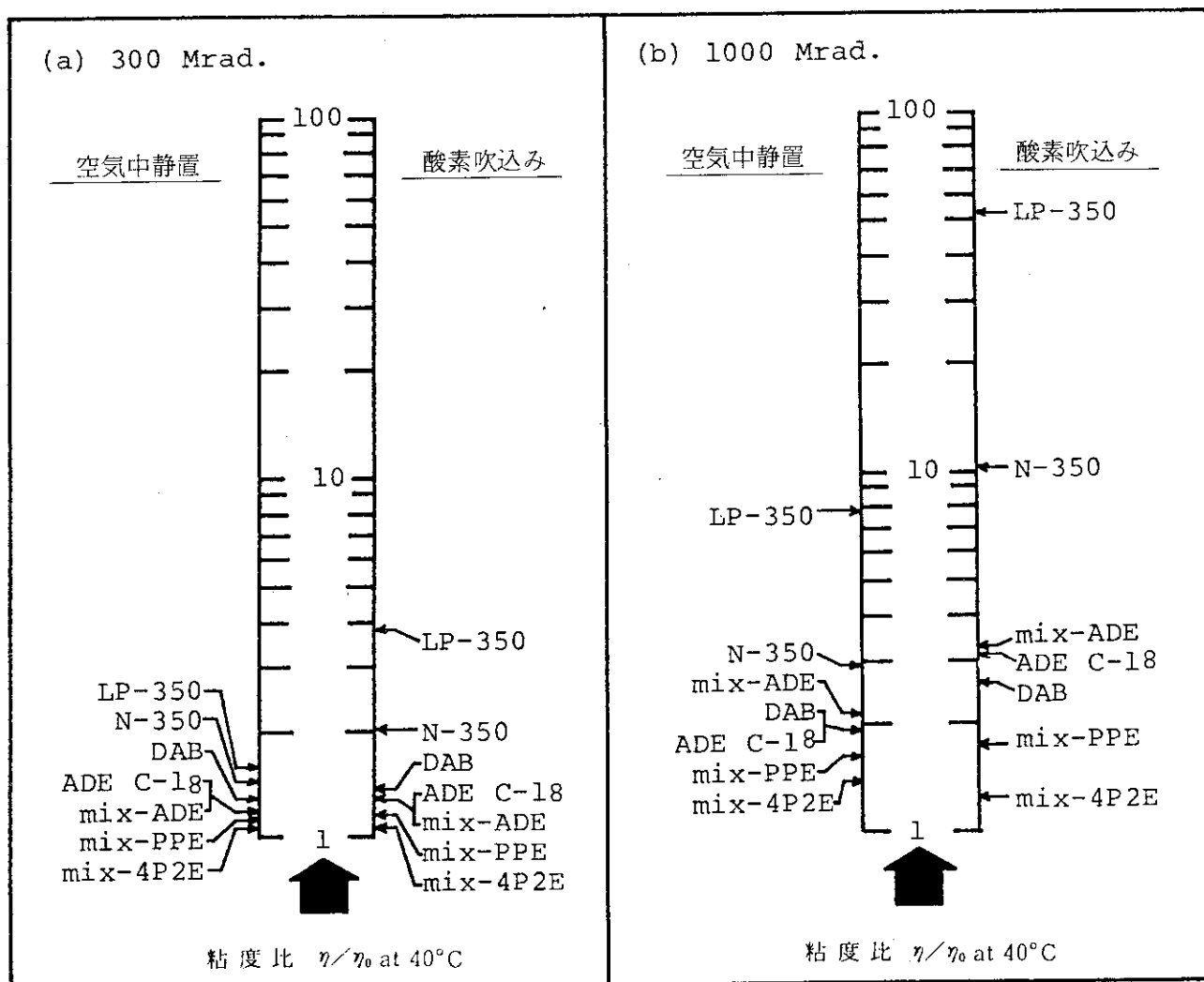


図 11 各基油の空气中静置および酸素吹込み照射による粘度比の変化の比較.  
 (a) 300 Mrad. (b) 1000 Mrad.

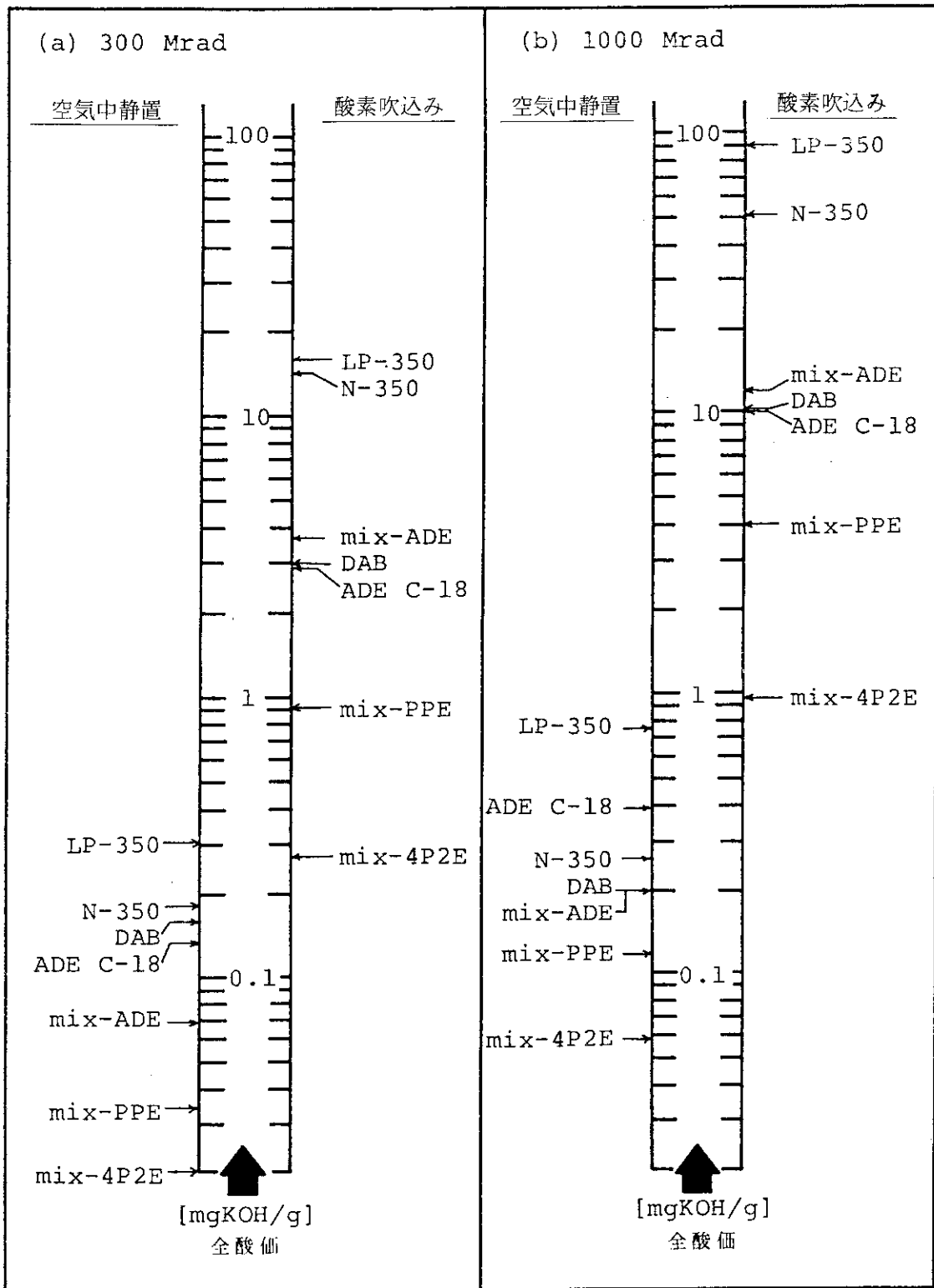


図 12 各基油の空气中静置および酸素吹き込み照射による全酸価の比較  
 (a) 300 Mrad. (b) 1000 Mrad.