The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水溶性金属加工油剤における加工性能向上と環境負荷低減に関する研究
Author(s)	山本, 修太郎
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/806
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

水溶性金属加工油剤における

加工性能向上と環境負荷低減に関する研究

山本　修太郎

目　　次

第１章　緒　　論 ･･････････P1

1.1　金属加工油剤について ･･････････P2
1.1.1　金属加工油剤の歴史的経緯 ･･････････P2
1.1.2　金属加工油剤の概論 ･･････････P3
1.1.2.1　金属加工油剤の分類 ･･････････P4
1.1.2.2　水溶性金属加工油剤に求められる性能 ･･････････P8

1.2　本研究の背景 ･･････････P12
1.2.1　金属加工油剤の課題 ･･････････P13
1.2.1.1　PRTR 法非該当化 ･･････････P13
1.2.1.2　窒素非含有化 ･･････････P15
1.2.1.3　塩素非含有化 ･･････････P15
1.2.1.4　不水溶性油剤の水溶性化 ･･････････P16

1.3　本研究の目的 ･･････････P17

1.4　本論文の構成およびその概要 ･･････････P18

1.5　参考文献 ･･････････P21

第 2 章　水溶性金属加工油剤への界面活性剤の導入　・・・・・・・・・・・P23

2.1　界面活性剤の基本的性質と化学構造的分類　・・・・・・・・・・・P24
2.1.1　界面活性剤とは　・・・・・・・・・・・P24
2.1.2　界面活性剤の基本的性質　・・・・・・・・・・・P25
2.1.3　界面活性剤の化学構造的分類　・・・・・・・・・・・P30

2.2　本研究で用いた界面活性剤の基本的性質と作用　・・・・・・・・・・・P35
2.2.1　カルボン酸塩のミセル形成　・・・・・・・・・・・P35
2.2.2　ポリアルキレングリコールの曇点　・・・・・・・・・・・P42
2.2.3　界面活性剤の置換エネルギー　・・・・・・・・・・・P46

2.3　本研究で用いた水溶性金属加工油剤の物性評価法　・・・・・・・・・・・P49
2.3.1　表面張力　・・・・・・・・・・・P49
2.3.2　接触角　・・・・・・・・・・・P52
2.3.3　ζ（ゼータ）電位　・・・・・・・・・・・P57

2.4　参考文献　・・・・・・・・・・・P65

第 3 章　ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤の開発　・・・・・・・・・・・P67

3.1　緒　　言　・・・・・・・・・・・P68
3.2　安全性・衛生性に優れた基油を用いた DI 加工油剤の開発
・・・・・・・・・・・P68
3.2.1　植物油を基油に用いた DI 加工油剤　・・・・・・・・・・・P68
3.2.2　ポリアルキレングリコールを基油に用いた DI 加工油剤
・・・・・・・・・・・P70
3.3　ミセルによる潤滑性向上を目的とした DI 加工油剤の提案および検討
・・・・・・・・・・・P70
3.3.1　ソルブルタイプ加工油剤の潤滑性向上　・・・・・・・・・・・P70
3.3.2　ミセル形成に関する脂肪酸の検討　・・・・・・・・・・・P72
3.3.3　摩擦特性の評価　・・・・・・・・・・・P74
3.3.4　絞り特性の評価　・・・・・・・・・・・P77
3.4　開発 DI 加工油剤の特性評価　・・・・・・・・・・・P80
3.4.1　開発 DI 加工油剤の構成および実験条件　・・・・・・・・・・・P80
3.4.2　実験結果　・・・・・・・・・・・P81
3.5　結　　言　・・・・・・・・・・・P83
3.6　参考文献　・・・・・・・・・・・P84

第 4 章　ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた絞りーしごき加工油剤の開発 ･･････････P85

4.1　緒　　言 ･･････････P86
4.2　ポリアルキレングリコールを用いた DI 加工油剤の潤滑性向上 ･･････････P86
4.3　脂肪酸・アルカノールアミン塩とポリアルキレングリコールの絞り特性 ･･････････P88
4.3.1　絞り特性の評価 ･･････････P88
4.3.2　ポリアルキレングリコールに着目した絞り特性の評価 ･･････････P88
4.4　開発 DI 加工油剤の特性評価 ･･････････P91
4.4.1　開発 DI 加工油剤の構成および実験条件 ･･････････P91
4.4.2　実験結果 ･･････････P91
4.5　結　　言 ･･････････P92
4.6　参考文献 ･･････････P93

第５章　置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤の開発
・・・・・・・・・・・P94

5.1　緒　　言　・・・・・・・・・・・P95
5.2　ミセル形成・油膜形成を利用した加工油剤の検討　・・・・・・・・・・・P96
5.2.1　転造タップ試験による耐溶着性の評価　・・・・・・・・・・・P96
5.2.2　ミセル形成を用いたアルミニウム用加工油剤　・・・・・・・・・・・P98
5.2.3　油膜形成を用いたアルミニウム用加工油剤　・・・・・・・・・・・P98
5.3　脂肪酸の効果的導入に着目した耐溶着性の向上　・・・・・・・・・・・P99
5.3.1　アルミニウム材表面への脂肪酸の有効な供給方法の検討
・・・・・・・・・・・P99
5.3.2　置換エネルギーによる油膜形成能力の評価　・・・・・・・・・・・P99
5.3.3　種々の界面活性剤の置換エネルギー　・・・・・・・・・・・P102
5.3.4　置換エネルギーを考慮したアルミニウム材表面への脂肪酸の導入と耐溶着性　・・・・・・・・・・・P103
5.4　耐溶着性のさらなる向上の検討　・・・・・・・・・・・P105
5.4.1　耐溶着性へのアルカノールアミンの影響　・・・・・・・・・・・P105
5.4.2　耐溶着性への脂肪酸の種類の影響　・・・・・・・・・・・P107
5.5　耐溶着性に優れる水溶性金属加工油剤の開発　・・・・・・・・・・・P108
5.6　結　　言　・・・・・・・・・・・P109
5.7　参考文献　・・・・・・・・・・・P110

第 6 章　ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた水溶性ホーニング油剤の開発 ･･････････P112

6.1　緒　　言 ･･････････P113
6.2　水溶性ホーニング油剤の摩擦摩耗特性に関する検討 ･･････････P113
6.2.1　チムケン摩擦摩耗試験による評価 ･･････････P114
6.2.2　ボール･オン･プレート摩擦摩耗試験による高荷重下における評価 ･･････････P118
6.3　水溶性ホーニング油剤の切りくず分散性に関する検討 ･･････････P123
6.3.1　切りくずの濡れ性評価 ･･････････P124
6.3.2　切りくずの再付着性評価 ･･････････P124
6.4　ホーニング盤を用いた加工特性の評価 ･･････････P126
6.4.1　ホーニング加工実験方法 ･･････････P126
6.4.2　ホーニング加工特性の評価① ･･････････P128
6.5　ミセル形成を用いたホーニング加工特性の向上 ･･････････P130
6.5.1　ホーニング加工特性の評価② ･･････････P132
6.5.2　ホーニング仕上げ面粗さの評価 ･･････････P133
6.6　結　　言 ･･････････P134
6.7　参考文献 ･･････････P135

第７章　結　　論　　・・・・・・・・・・・P136

7.1　　研究成果の概要　　・・・・・・・・・・・P137
7.2　　今後の展望　　・・・・・・・・・・・P141

本研究に関連した研究論文，講演発表および解説記事　　・・・・・・・・・・・P142

謝　　辞　　・・・・・・・・・P144

第１章　緒　　論

1.1　金属加工油剤について

1.1.1　金属加工油剤の歴史的経緯

金属加工の歴史は古いが，産業が著しく進歩を遂げたこの 250 余年は特に重要な役割を果たしてきた．その中で，人類は昔から金属加工面の摩擦と発熱を抑制するために油剤を本能的に用いてきた．人類が油剤を金属加工に使い出してから，すでに 150 余年の月日が流れている．

油剤はある場合には潤滑剤として，また，ある場合には冷却剤として利用され，その効果としては，送りや切削速度を上げることによる生産性の向上，仕上げ面粗さの精度向上および工具寿命の延長などが挙げられる．初期には水が使われていたが，やがて鉱物油や油脂類が使われるようになり，最近では，鉱物油や油脂類を基油として構成された不水溶性油剤や水で希釈して使用する水溶性油剤がその用途によって使い分けられている．

油剤に関する文献は，1868 年に旋削加工における油剤の効果について述べた Northcott[(1)]のものが最初である．油剤が著しい潤滑性を示す原因については不明な点が多く，1881 年，Mallock[(2)]は，この現象を解明することの難しさを「油剤には工具と切りくずとの間の摩擦を減少させる効果があるが，油剤がどのように加工点に侵入するかを観察することは困難である.」と述べている．油剤の効果については，数多くの報告[(1), (2)]があるが，実際の加工に応用されるようになったのは Taylor の研究[(3)]以後のことである．この Taylor の研究では油剤を実際の加工に応用して，工具寿命が延長され，切削能率が向上したことが報告されている．しかし，油剤の種類，使用方法が工業の発展とともに多様化する一方で，その作用機構の解明は遅々として進んでいなかった．

油剤の作用機構に関しての研究が，大きく進歩したのは，冷却性，潤滑性に続いて，せん断応力下における金属のせん断層の性質を変化させる化学的活性な油剤の雰囲気効果の発見である．この結果，推測の域で議論されていた油剤の冷却性，潤滑性に続く，第 3 の作用として極圧効果が解明された[(4)～(7)]．

今日まで油剤に関する種々の実験や研究がなされてきた結果，油剤の主要な作用機構は 3 種類に分類され，それらは個々に確然としているが，また互いに関係しあってもいることがわかってきた．また，それらの 3 種類の作用機構の相対的な重要性は油剤の種類および適用される被削材や加工内容によっても大きく異なることもわかってきた．

油剤に関する知識が向上するにつれて，油剤の重要性ならびにその効果が徐々に認識されてきた．そして，油剤を適切に使用することにより，切削抵抗の減少や仕上げ面粗さの向上が可能になり，高い加工精度が容易に得られるようになってきた．

さらに，油剤を使用することによる二次的効果として，加工点からの切りくずの除去，工作機械のすべり面の潤滑，被削材の表面の防錆，防食効果などを付与することが可能となった．

そのため，今日では非常に多くの切削油剤が市販され，使用されているが，被削材，加工内容，要求仕上げ面精度，生産能率などの決まった作業条件下で最適な油剤を選定するためには，これまでに得られている明確な知識に基づいて判断しなければならなくなってきた．また，金属加工の分野では，これまで以上に加工精度の高度化，高能率化，低コスト化，さらに環境負荷低減が求められている．これらの現場の要求に対して，工作機械，工具の研究開発とともに金属加工油剤もさらに進歩しなければならない．

1.1.2　金属加工油剤の概論

金属加工の中で最も広く行われている加工法は，切削加工と塑性加工である．切削加工は，工具を用いて加工物の不要部分を機械的に破壊して除去し，必要とされる形状と寸法を得る除去加工である．工具の代わりに砥石を用いた研削加工も広い意味では切削加工に含まれる．塑性加工とは，材料に大きな力を加えて変形させることによって，目的とする形状に加工することである．金属加工油剤の主な効果は，冷却と潤滑であり，水溶性油剤は冷却性，不水溶性油剤は潤滑性が優れているとされているが，この 2 種類の油剤は一般的に考えられている以上に両方の性能を兼ね備えている．

水溶性油剤は主に冷却剤として働き，熱の発生を抑制する効果よりも，発生した熱の除去と刃先の軟化防止に効果がある．一方，不水溶性油剤は主に潤滑剤として働き，熱の発生そのものを抑制し，わずかではあるが，冷却の役割も果たす．しかし，この潤滑効果は，すべり摩擦の領域に限られており，せん断面に対しての効果はない[(8)～(16)]．切削による仕事量の 1～3 %は被削材または切りくずへの残留応力として残り，97 %以上は発生熱となるが，この熱の 2／3 はせん断部分で発生し，残りの 1／3 は工具と切りくず，工具と被削材のすべり面で発生する[(17)]．

一般の金属加工は油剤の供給を必要とするが，不水溶性油剤の場合には引火の危険性，水溶性油剤の場合には分離や腐敗のおそれなど，それぞれ油剤を使用することによる問題点がある．

本研究は水溶性金属加工油剤における加工性能の向上と環境負荷低減を目的としている．しかしながら，第 3 章から第 6 章で金属加工油剤の分類や加工性能の向上や環境負荷低減以外にも水溶性金属加工油剤に求められる 2 次性能面での向上についても触れているため，以下の 1.1.2.1 で不水溶性油剤と水溶性油剤の JIS 規格

（日本工業規格）における分類やそれぞれの性状，特徴や構成成分について，1.1.2.2 で水溶性金属加工油剤に求められる 2 次性能，3 次性能について説明を加えた．

1.1.2.1　金属加工油剤の分類

油剤は，不水溶性油剤（表 1.1）と水溶性油剤（表 1.2）に大別される．不水溶性油剤とは，多量の水に希釈して使用する水溶性油剤に対する呼び方であり，水に希釈しないで用いる油剤をいう．

「不水溶性油剤」は，鉱油や脂肪油を基油とし，基油に脂肪酸やエステル化合物，さらに各種添加剤を数種類以上加えたものが多く使用されている．不水溶性油剤の含有成分による分類を以下に示す．

鉱物油

灯油，軽油，スピンドル油，マシン油などをそのまま，あるいは混合して用いる．粘度は上記の順に高くなる．一般的に油性が低く，鉱物油のみでは油剤として十分な効果が期待できず，基油として用いられる．特に粘度が低いものは，冷却や切りくずの排出を目的として，ホーニング加工や研削加工，自動盤での加工に用いられる．

脂肪油

ラード，鯨油などの動物油，菜種油，大豆油，ひまし油，トール油，ヤシ油などの植物油が用いられる（狂牛病などの影響で主流は植物油となっている）．油性が高いので軽切削，低速切削などの温度があまり高くならない場合には有効な油剤である．酸化重合による劣化や腐敗など変質を起こし易く，長期の使用や貯蔵に問題がある．一般に油性向上剤として，鉱油および極圧油に混合して用いられることが多い．

混合油

鉱油を基油として，脂肪油や脂肪酸エステル油などの油性剤を混合したもので，低速切削や極圧油による変色や腐食のある非鉄金属の加工に用いられる．脂肪油や脂肪酸エステル油の添加量は一般的に 5～30 %程度であり，高速切削用では添加量が少なく，重切削用では添加量を多くする．混合油とすることで脂肪油のコスト低減と劣化を防ぐことができる．

極圧油

塩素，硫黄，リンなどをいろいろな化合物の形で鉱油や混合油に 1 種類またはそれ以上添加したもので，鉄鋼の切削，研削に，その加工条件に応じて添加剤の種類や量を変えることによって広く用いられる．一般には塩素化合物を主体にしたものを塩化油，硫黄化合物を主体にしたものを硫化油，塩素化合物，硫黄化合物，脂肪油を含むものを硫塩化脂肪油などとよぶ．これらの添加物は加工によって生じた熱により，金属と容易に反応し，摩擦係数の小さい反応生成物（塩化鉄，硫化鉄など）を形成し，金属の溶着を防ぐので，重切削や被削性の悪い材料の加工に効果を発揮する．現在では廃棄の際のダイオキシン発生の問題から塩素化合物を含むものは JIS 規格外となっており，その使用も大幅に減少している．

「水溶性油剤」は，水に乳化するものと溶解するものがあり，前者はエマルション型，後者はソルブル型およびソリューション型とよばれる（表 1.2，表 1.3）．

エマルション型（乳化型）

水で希釈するとエマルションとなり白濁するもの（JIS A1 種）で，通常，10～20 倍に希釈して用いる．主に基油として多量の鉱物油と乳化剤である少量の界面活性剤からなる．その他に防錆剤，防食剤，防腐・防カビ剤，消泡剤，および油性向上剤，極圧添加剤などを，適宜含有する構成となっている．不透明で加工点の透視がきかず，循環使用中にエマルションの劣化に伴う，分離，発錆，腐敗などの問題が発生することもあるが，水溶性油剤の中で最も安価で潤滑性に富むため，一般の切削や研削に幅広く用いられる．やわらかく溶着し易い材質であるアルミニウムなどの加工にも適用できる．

逆に，浸透性，洗浄性，冷却性は水溶性油剤の中では最も悪い．そのため極圧添加剤を有効に活用して油性を向上させる場合もある．

ソルブル型（半透明溶解型）

組成的には潤滑基油として合成のポリマ化合物が使用されている．また，エマルションと比較し，多量のアミン成分（アルカノールアミン）を防腐性や防錆性を維持するために含有させているものが多い．水に希釈すると半透明もしくは透明に近くなり（JIS A2 種）希釈液安定性や冷却性，浸透性に優れる．

鉄や鋳鉄の加工にはエマルションよりも優れた加工性能を示すこともある．また鉄イオンの溶出抑制力もエマルションと比較して優れる．しかしながら，やわらか

いアルミニウムなど材質の加工には耐溶着性が不足しており，不向きである．

ソリューション型（完全溶解型）

アルカノールアミンと防錆剤もしくは無機塩類などを主成分とし，水に希釈すると透明に溶解するもの（JIS A3 種）で，厳密には水溶液であって油剤ではない．このためケミカルソリューション型ともよばれる．10～60 倍程度に希釈して，主に研削用途で使用される．

以前は防錆剤に亜硝酸ソーダなどを含有しているものが多く使用されていたが，2 級アミンとの反応で生成する発がん性物質のニトロソアミンが問題となり，今ではアルカノールアミンと脂肪酸系防錆剤による防錆機構のものが主流となっている．

研削用途には汎用的な鉄，鋼，鋳鉄などの加工以外に，特殊用途のネオジム材，超硬（WC，Co）材,セラミックス材などがあり，要求される性能も多岐に渡っている．

Table 1.1　不水溶性油剤の種類

N1 種	鉱油及び/又は脂肪油からなり，極圧添加剤を含まないもの．
N2 種	N1 種の組成を主成分とし，極圧添加剤を含むもの． （銅板腐食が 150 ℃で 2 未満のもの．）
N3 種	N1 種の組成を主成分とし，極圧添加剤を含むもの． （硫黄系極圧剤を必須とし，銅板腐食が 100 ℃で 2 以下，150 ℃で 2 以上のもの．）
N4 種	N1 種の組成を主成分とし，極圧添加剤を含むもの． （硫黄系極圧剤を必須とし，銅板腐食が 100 ℃で 3 以上のもの．）

Table 1.2　水溶性油剤の種類

A1 種	鉱油や脂肪油など，水に溶けない成分と界面活性剤からなり，水に加えて希釈すると外観が乳白色になるもの．
A2 種	界面活性剤など水に溶ける成分単独,または溶けない成分と鉱油や脂肪油など，水に溶けない成分からなり，水に加えて希釈すると外観が半透明ないし透明になるもの．
A3	水に溶ける成分からなり，水に加えて希釈すると外観が透明になるもの．

種	

Table 1･3　水溶性油剤の種類及び性状

種類		外観	表面張力 10^{-3} N/m	pH	乳化安定度 ml(室温,24h) 水 油層	乳化安定度 ml(室温,24h) 水 クリーム層	乳化安定度 ml(室温,24h) 硬水 油層	乳化安定度 ml(室温,24h) 硬水 クリーム層	不揮発分質量 %	全硫黄分質量 %	泡立ち試験 ml (24℃±2℃)	金属腐食 (室温,48h)
A1種	1号	乳白色	―	8.5以上10.5未満	こん跡	2.5以下	2.5以下	2.5以下	80以上	5以下	1以下	変色がないこと(鋼板)
	2号			8.0以上10.5未満								変色がないこと(アルミニウム及び鋼板)
A2種	1号	半透明ないし透明	40未満	8.5以上10.5未満					30以上			変色がないこと(鋼板)
	2号			8.0以上10.5未満								変色がないこと(アルミニウム及び鋼板)
A3種	1号	透明	40以上	8.5以上10.5未満								変色がないこと(鋼板)
	2号			8.0以上10.5未満								変色がないこと(アルミニウム及び鋼板)

備考　1.A1種～A3種のいずれも塩素系極圧添加剤及び亜硝酸塩を使用しない.

2.不揮発分及び全硫黄分は原液における性状を規定し，それ以外の項目は室温20～30℃においてA1種は基準希釈倍率10倍の水溶液，A2種及びA3種は30倍の水溶液の性状を規定したものである.

1.1.2.2　水溶性金属加工油剤に求められる性能

本研究は，水溶性金属加工油剤における加工性能の向上と環境負荷低減に関するものである．水溶性金属加工油剤に限定して求められる性能を以下に記す．

水溶性金属加工油剤は水で希釈した後，ポンプを使用してノズルから加工点に供給される．そのため，水溶性金属加工油剤には，第一の使用目的である一次性能（加工性能），つまり，潤滑性，冷却性，切りくず除去性の他に二次性能，三次性能も同時に求められる．

「一次性能」としては，生産能率の向上，仕上げ面精度の向上，工具寿命の延長が挙げられる．水溶性金属加工油剤の一次性能における作用機構には，潤滑作用，浸透作用，耐溶着作用，冷却作用がある．潤滑作用，浸透作用，耐溶着作用，冷却作用は互いに作用しあうことによって加工性能を向上している．

「二次性能」としては，防錆性，非鉄金属（アルミニウム合金）防食性，防腐性・防カビ性，希釈液安定性，消泡性などが挙げられる．以下にそれぞれの二次性能について補足説明を加える．

防錆性

鉄が錆びるには，水と酸素の存在が不可欠であり，どちらか一方を完全に取り除くことによって錆の発生は防止できる．

しかし，水溶性金属加工油剤は水で 10～50 倍に希釈して使用されるため，潜在的に錆の発生し易い状況にあり，工作機械や被削材の錆の発生を防ぐために防錆機構を付与することが必要となる．図 1.1 に遮蔽層と防錆剤分子層によって金属と水との接触を妨げ，錆の発生を防止する“防錆機構モデル”を示した．

水溶性金属加工油剤の場合，防錆剤分子層が有機脂肪酸となる．その上に遮蔽層として炭化水素などの油性の高い成分があるが，これは水溶性金属加工油剤の中でもエマルションタイプに含有されている鉱物油などを示している．

放置条件や結露などの影響で錆が発生し易い現場では，このように遮蔽層を有するエマルションタイプがソルブルタイプよりも優れた防錆性を示す．しかしながら，水溶性金属加工油剤に付与する防錆機構は，基本的には，次工程に入るまでの一時的な防錆である．

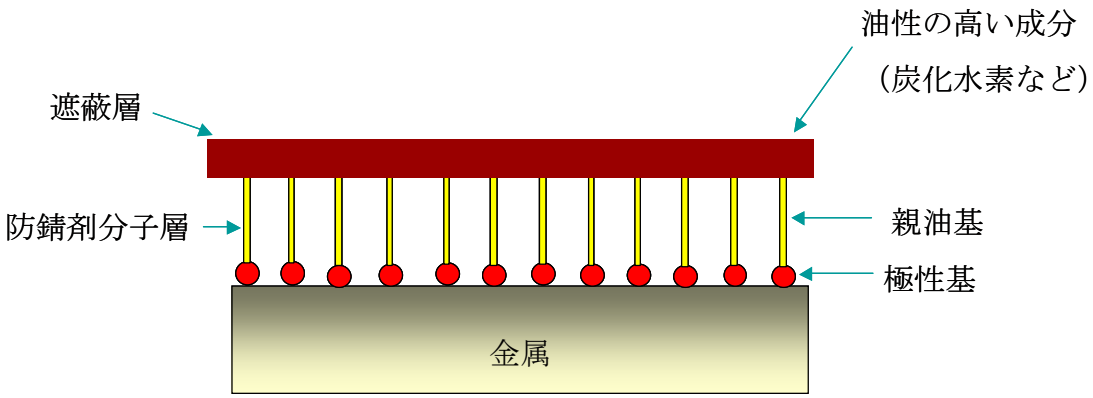


Fig. 1.1　　防錆機構モデル

非鉄金属（アルミニウム合金）防食性

鉄の錆（腐食）が酸化であることに対し，アルミニウム合金の腐食は，アルミニウム合金中の特定元素の溶出にある．水溶性金属加工油剤は弱アルカリ性であるため，アルミニウム合金表面の保護層（アルミナ層）を溶解し，アルミニウム合金中の特定元素の溶出を促進する．弱アルカリ条件下でアルミニウム合金に対し，防食効果を発揮する成分としては，脂肪酸系防食成分（高級脂肪酸など），リン系防食成分（アルキルリン酸エステルなど），珪素系防食成分（メタ珪酸ソーダなど）が知られているが，それぞれに長所，短所があり，その使用については用途により使い分けがなされている．

防腐・防カビ性

水溶性金属加工油剤の成分は，主に有機物質であり，その多くが微生物の栄養源となるものである．水中で有機物質を分散させ，これらを開放条件下で長期循環させる環境は，微生物の繁殖に好適である．

水溶性金属加工油剤の希釈液中で繁殖した微生物は，油剤成分を分解し，様々な性能低下を促す．また油剤成分の分解により，低級脂肪酸成分の放出などにより，pH 低下を引き起こし，さらなる微生物の増殖を促進する．増殖する微生物の種類によっては悪臭が発生し，作業環境の悪化にも繋がる．

表 1.4 に酸素の有無による菌種の違いをまとめた．油剤使用現場で問題となる悪臭は偏性嫌気性菌の硫酸還元菌により引き起こされる．

Table 1.4 酸素の有無による菌種の違い

区分	酸素要求性	菌種
好気性菌	酸素が必要	カビ・細菌
通気性嫌気性菌	酸素の有無に関係なし	酵母・細菌
偏性嫌気性菌	酸素があると育成不可	硫酸還元菌

希釈液安定性

水溶性金属加工油剤は，水で希釈された後，長期間に渡り循環使用されるため，希釈液中に多種多様な混入物が入ってくる．希釈直後であっても，希釈水中にすでに，カルシウムイオン，マグネシウムイオンなどの硬度成分や腐食因子の塩素イオン，硫酸イオンなどが含まれており，これらのイオン種は使用中に水分の蒸発に伴い濃縮傾向となる．

その中でも，カルシウムイオンやマグネシウムイオンは希釈液安定性に影響を与え，不溶解性の塩の析出やエマルションであれば分離などの不具合が発生する．

また，作業時には被削材やその切りくずからの金属イオン溶出による液劣化，液変色や工作機械の摺動面油や作動油の混入による分離や発泡，腐敗などの不具合が生じる．

消泡性

水溶性金属加工油剤には，各成分の分散，溶解に界面活性剤が使用されている．これらの界面活性剤により発泡が起こると，工作機械付属のタンクから溢れることにより作業性を低下させたり，加工点への油剤供給量の低下による加工不良の発生

を引き起こす可能性がある．

工作機械は年々，油剤供給量の確保のため高圧化が進んでいる．また，油剤希釈液の清浄度を維持し，液寿命の延長を図るために遠心分離システムの導入やドラムフィルタの取り付けなど泡立ち易い構造へと進化している．そのため，水溶性金属加工油剤にはより優れた消泡性が要求されている．

「一次性能」，「二次性能」以外の要求項目として「三次性能」が挙げられる．「三次性能」としては，地球環境性，作業環境性が挙げられる．

地球環境性とは，環境ホルモンや富栄養化に影響を与える物質の規制などが挙げられる．基本的には，「法の遵守」，「条例の遵守」などによる規制物質の不使用や使用制限などの対応である．また，液劣化し難いことによる液更新頻度減少，すなわち廃液量の削減やその逆に生分解性の高い原料での油剤構築なども検討されている．

「作業環境性」としては，油煙や加工時およびエアブロー時の油剤ミストによる目や喉，鼻の粘膜刺激や臭気，皮膚刺激などの人体への影響が挙げられる．また，作業能率低下に繋がる床や工作機械周辺のべたつき低減などもその１つである．

さらに，「その他の要求性能」としては，工作機械への影響（樹脂，ゴム，塗装への影響）が少ないことや低濃度補給による油剤使用量の低減などが挙げられる．

これらの課題に対しては，近年，ますます要求が高まり，油剤の基本設計の段階で構成成分の選定から取り組む必要がでてきている．

1.2　本研究の背景

今後の経済発展は持続可能な地球環境の保護・再生を考慮しなければならないという国際的な共通認識のもと，化学物質を取り巻く環境は，国内，国外問わず，厳しくなってきており，化学物質に関する規制は，年々，強化されつつある．

化学物質に関する管理規制として，日本では 1999 年に PRTR 法（特定化学物質の環境への排出量把握および管理の改善の促進に関する法律）が制定され，環境や生態系への影響が懸念される化学物質について，事業所からの排出量および他事業所への移動などを自ら把握し，国へ届け出るように義務付けられた．

海外では欧州連合（EU）で流通する製品に含まれる，約 3 万種類の化学物質の毒性情報などの登録・評価・認定を産業界に義務付ける「REACH」が 2007 年 6 月より施行された．また，近年，EU で施行された RoHS（電気電子機器に含まれる特定有害物質使用禁止指令）に続き，中国版 RoHS，韓国版 RoHS の制定など，化学物質に対する世界的な環境規制が広がりを見せている．

このような国内外の環境規制の広がりにより，金属加工油剤の分野においても使用できる物質が徐々に限られてきている．従来，金属加工の分野では，製造現場における高能率化，高品質化，低コスト化という目標を実現するため，多岐にわたる化学物質を用いて付加価値の高い金属加工油剤の開発がなされてきたが，このような化学物質の規制が強化され続けている状況下で，法律を遵守しつつ，高効率化，高品質，低コストを実現するためには，金属加工油剤の作用機構を明らかにし，各種法規制に該当しない物質から構成成分を選択することが可能な汎用性をもった技術を確立することが必要となってきている．

1.2.1　金属加工油剤における課題

従来，多岐にわたる化学物質を用いて付加価値の高い金属加工油剤の開発がなされてきたが，今後は高能率化，高品質，低コストに加えて「環境」を考慮した金属加工油剤を開発し，市場に普及させることが必要である．

本研究における金属加工油剤の「環境」とは，「地球環境（法規制）」と「作業環境」の両側面を含むものである．以下に「地球環境（法規制）」としてPRTR法非該当化，窒素非含有化の課題について述べる．また，「作業環境」として塩素非含有化，不水溶性油剤の水溶性化の課題について述べる．

1.2.1.1　PRTR法非該当化

化学物質の管理と環境保全のためのシステムとして，PRTR法（環境汚染物質排出移動登録制度）が 1999 年に公布された．この法律は，人の健康や生態系への影響が懸念される化学物質について，環境への排出量・移動量の把握とMSDS（化学物質安全性データシート）の交付が必要な第1種354の化学物質とMSDSの交付のみが必要な第2種81の化学物質が指定されている．

水溶性金属加工油剤に使用されている化学物質のうち，第1種指定化学物質に該当するものとして，表1.5に示す化学物質が挙げられる．いずれも水溶性金属加工油剤の界面活性剤，防錆剤，あるいは不水溶性油剤の潤滑成分として多用されてきたものである．

PRTR法の改正にともない，これら指定物質を含まない金属加工油剤が開発されている．

指定物質の見直しにより，改正化管法施行令が施行（平成20年11月21日公布）され，現在，562物質（第1種462物質，第2種100物質）が対象となっている．

PRTR 法の指定化学物質はその毒性や環境影響性に使用量が加味され選定されている．PRTR法非該当油剤の開発においては，指定化学物質と構造が類似した化合物で代替する手法がとれることがあるが，毒性や環境影響性が明らかになっていない代替化学物質が使用されることもあり，毒性や環境影響性の点で必ずしも改善されるとは限らないという問題点を含んでいる．

Table 1.5 The main PRTR object material which has been used for metal cutting fluid

Chemical substance	Effect in the metal cutting Fluid
2-Aminoethanol	Rust prevention pH adjustment Emulsification
Boron and the compounds	Rust prevention Antibacteria
Polyoxyethylene nonylphenol	Emulsification
Polyoxyethylene alkylene ether (C12～C15)	Emulsification
Molybdenum and the compounds	Lubrication
Dicyclohexylamine	Antibacteria Antimold
Decanoic acid	Rust prevention

1.2.1.2　窒素非含化

水溶性金属加工油剤には主要な構成成分の１つとして窒素化合物が含まれている．水溶性金属加工油剤に含まれている代表的な窒素化合物はアミン（アルカノールアミン類）である．アミンはクーラントの防錆性，防腐性，pH 維持性および界面活性剤（乳化）としての役割を担う非常に重要な成分である．また，アミン以外にも防腐剤，銅防食剤，界面活性剤などとして窒素化合物が使用されている．

これらの窒素化合物は廃液を処理する際，化学的，物理的手法では処理が難しく，排水中の COD（化学的酸素要求量），BOD（生物化学的酸素要求量）の問題や河川の富栄養化などの環境への負荷を及ぼす．また，水質汚濁防止法では，事業所から排出される排水に対して，全窒素などの排出規制が設けられている．

このため，各ユーザーの廃水処理基準を満たす水溶性金属加工油剤を検討しつつ，さらなる環境負荷の低減を目的に，アミンを含まないアミン非含有水溶性金属加工油剤，最終的には窒素化合物を含まない窒素非含有水溶性金属加工油剤の研究が行われている．

アミン非含有水溶性金属加工油剤および窒素非含有水溶性金属加工油剤は，低 COD，低 BOD だけでなく，非鉄金属（アルミニウム，マグネシウム，銅など）に対する影響が少なくなる可能性を秘めているが，その反面，防錆性，防腐性が弱くなる傾向があり，その改善が今後の課題とされている[18]．

1.2.1.3　塩素非含有化

塩素化パラフィンに代表される塩素系極圧剤は，安価で耐圧性（極圧効果による表面改質性）に優れるという特徴から，主に不水溶性油剤に多用化されてきた．また，水溶性金属加工油剤にも同様の効果があり，難削材加工や重切削加工，アルミ加工全般に広く含有されてきた．

しかし，塩素化合物を燃焼した際に発生が懸念されるダイオキシン問題が提起され，ダイオキシン法が制定された．

また，ダイオキシン問題を考慮して，2000 年の JIS 改正（JIS K2241：2000）では，塩素系極圧添加剤を含有する切削油剤を JIS から完全に除外した（表 1.1～1.3）．

不水溶性油剤については，従来の塩素系極圧剤を主体とする分類から，硫黄系極圧剤を主体とする分類に改められている．

このような背景から，金属加工油剤の塩素非含有化が研究されてきた．その結果，不水溶性油剤においては，硫黄系極圧添加剤および過塩基性カルシウムスルホネートの併用により，従来の塩素含有金属加工油剤に近い性能を達成することができ，ブローチ加工などの低速加工や自動機による難削材の加工などに順次代替が進ん

でいる．

一方，水溶性金属加工油剤は，水に 2～10 %希釈して使用するため，塩素系極圧剤の含有量は不水溶性油剤に比べて少ない．そのため，硫黄系極圧剤，リン系極圧剤への代替および油性向上剤への代替で対応し，順次代替が進められてきた．しかし，水溶性金属加工油剤に硫黄系極圧剤やリン系極圧剤を添加すると腐敗の促進や腐敗した際の悪臭の発生に繋がるため，さらなる環境負荷低減を目指して，これら極圧添加剤を使用しない水溶性金属加工油剤の開発が望まれている．

このような課題に対しては，加工内容を絞り，より効果的な加工油剤の作用機構を解明することで，塩素，硫黄，リンなどの化学反応を利用した金属表面表面改質に匹敵する加工油剤の研究が進められている．

1.2.1.4　不水溶性油剤の水溶性化

現在，不水溶性金属加工油剤と水溶性金属加工油剤の国内における製造量は全国工作油工業組合の集計では，ここ数年ほぼ同量，もしくは，水溶性金属加工油剤が若干上回るデータとなっている．実際の使用においては，水溶性金属加工油剤は水に 10～50 倍に希釈して使用されるため，多くの金属加工で使用される油剤は水溶性化が進んでいると考えられる．しかしながら，ホブ加工，歯切り加工，シェービング加工，溝切り加工，ベアリングの超研磨加工，強制切込みホーニング加工などの限定された加工や被削材の種類によっては水溶性化が進んでいないのが現状である．

不水溶性金属加工油剤の水溶性化への要求は，火災に対する防災や現場における油煙を低減することによる労働者への作業環境の改善が挙げられる．水溶性金属加工油剤に変更されていない残された不水溶性金属加工油剤の領域は加工性能への要求が厳しいだけでなく，2 次性能面においても水溶性化への課題が多い．

1.3　本研究の目的

本研究の目的は，従来の高能率化，高品質，低コストに加えて「環境」を考慮した金属加工油剤を開発し，市場に普及させることである．

機械工作技術は，要求される形状・寸法精度の製品を能率よく，経済的に作るためにある．そして，金属加工油剤の使用はこれらの目的を助けることにある．被削性を改善する手段は，加工方式や加工条件の変更，工具材料や刃先形状ならびに切刃の表面状態の変更，被削材の機械的性質を製造方法とか熱処理によって変更するなど金属加工油剤の効果以外にも多岐に渡って存在する．しかし，これらの変更が困難な場合，油剤の変更により対応することが多い．油剤の変更は，容易且つ経済的に実施できることが多いので，広く被削性改善の手段として利用されている．

ここで考慮すべきことは，まず，油剤以外の被削性改善手段を検討し，できるだけよい条件を整えた上で，油剤の効果を考えることである．ある油剤がある加工内容，加工条件下でよい結果を示したとしても，その適用範囲は極めて狭く，それ以外の加工内容，加工条件下では適切でないことも多い．つまり，加工方式，加工条件に応じて最適の油剤が存在し，これを見出すのが重要である．

これには加工現象を十分に理解し，且つ，油剤の働きを十分に知っておく必要がある．長い間，油剤の働きについては経験によって定性的な説明がなされることが多かったが，ここ十数年来，切削および研削機構に関する研究の躍進に加えて，摩擦，潤滑，摩耗などの表面物性，界面化学などの分野における急激に発展した研究業績も取り入れられ，油剤の働きに関する知識も急速に発展しつつある．

特に，昨今の環境負荷低減の流れの中においては化学物質への規制は厳しくなり，使用できる化学物質も徐々に限られてきている．このような状況の中で現場の要求に対応するためには，金属加工油剤の作用機構を明確にした上で新たな金属加工油剤の提案がなされなければならない．これまでの研究の結果，油剤の作用機構に関するいくつかの問題は解明されてきたが，いまだ多くの基本的な問題が未解決のまま残されている．

本研究においては，被削材や加工内容，加工条件を絞り，「加工性能向上」と「環境負荷低減」をキーワードに界面活性剤の基本的性質と作用を水溶性金属加工油剤に導入することで，より最適な水溶性金属加工油剤の提案ならび開発を行うとともにその加工におけるメカニズムの解明を行った．

本研究で用いた界面活性剤の基本的性質とは，カルボン酸塩のミセル形成，ポリアルキレングリコールの曇点である．これらの基本的性質がもたらす物性の表面張力，接触角，さらにはこの物性から導かれる界面活性剤の置換エネルギーやカルボン酸の金属表面へ導入作用を適用することで新たな金属加工油剤を提案する．

1.4　本論文の構成およびその概要

本論文の構成とその概要を各章別にまとめると次のようになる.

第 1 章「緒論」においては，まず，金属加工油剤の歴史的経緯と概論について述べた．金属加工油剤の概論としては，金属加工油剤の分類および水溶性金属加工油剤に求められる性能について述べた.

そして，本研究の背景として，金属加工油剤の課題を挙げた．特に，PRTR 法非該当化，窒素非含有化，塩素非含有化，不水溶性油剤の水溶性化に関しては，その意図と開発動向をより詳細に述べた.

これらのことを踏まえて，本研究の目的である「水溶性金属加工油剤における加工性能の向上と環境負荷低減に関する研究」の必要性を述べた.

第 2 章「水溶性金属加工油剤への界面活性剤の導入」においては，第 3 章から第 6 章で，開発した水溶性金属加工油剤に用いた界面活性剤について基本的な性質と化学構造的分類および作用について述べた.

特に，カルボン酸塩のミセル形成とポリアルキレングリコールの曇点については詳細に述べた．さらに，界面活性剤の添加により変化する物性値である表面張力，接触角，ζ電位については評価法もあわせて説明を加えた.

第 3 章「ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤の開発」においては，FDA（アメリカ食品医薬品局）規格リストを考慮し，安全性，衛生性に優れ，かつ良好な DI 加工油剤の提案ならびに開発を行った.

本章では，FDA 規格リスト記載物質のみからなり，また，ミセル形成により高潤滑性を得ることを目的とした加工油剤を新たに提案・開発し，その結果，アルミニウム飲料缶に対して優れた絞り加工特性を実現したことを述べた.

国内の PRTR 法非該当化の開発動向としては，PRTR 法該当物質と類似構造を持つ化合物への代替が主流であるが，代替物質の人体，生態系ならびに環境への影響性については明らかになっていない場合も少なくない．本章の研究では，PRTR 法とは逆に使用可能な物質，物質の毒性データや環境影響性データが明らかになっている物質が規定されている FDA（アメリカ食品医薬品局）規格リスト記載物質のみから構成することでより安全性，衛生性の高い成分構成の金属加工油剤を提案した.

第 4 章「ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた絞りーしごき加工油剤の開発」においては，第 3 章の FDA 規格リスト記載物質からなるミセル形成により高潤滑性が得られた油剤を基に，基油であるポリアルキレングリコールの最適化により，さらなる高潤滑性を得ることを目的とした加工油剤を検討した．その結果，アルミニウム飲料缶に対して優れた絞り加工特性を有する DI 加工油剤の作用機構を明らかにした．

第 5 章「置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤の開発」においては，アルミニウム材の加工性能，特に，耐溶着性向上を目的とした水溶性金属加工油剤の提案・開発を行った．本章では，優れた耐溶着性を実現するために，置換基エネルギーの考え方を取り入れ，脂肪酸のアルミニウム材表面への有効な導入・供給を新たに着想した．

その結果，アルミニウム材に対して，耐溶着性に優れ，かつ良好なアルミニウム防食性を有し，さらに環境への影響にも配慮した窒素を含有していない水溶性金属加工油剤を開発した．

第 6 章「ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた水溶性ホーニング油剤の開発」おいては，不水溶性油剤から水溶性油剤への代替が様々な加工で進んでいる中，依然として不水溶性油剤が主流であるホーニング加工における水溶性化に取り組んだ．

ホーニング加工の中でも，特に砥石と被削材の接点において高い圧力と温度の負荷がかかる強制切込み内面ホーニング加工に焦点をあてて検討を行った．

本章では，水溶性油剤の基油として潤滑性（耐圧性，耐熱性），切りくずの洗浄性に優れる水溶性高分子のポリアルキレングリコールに着目し，その物性が摩擦摩耗特性および加工時に発生する切りくずの除去性に及ぼす影響を詳細に検討し，新たな水溶性ホーニング油剤を開発した．

第 7 章「結論」においては，以上の章の要約を行うとともに，今後の展望について述べる．

以上のように，本論文は「加工性能向上」と「環境負荷低減」をキーワードに界面活性剤の基本的性質と作用を水溶性金属加工油剤に導入することで，被削材や加工内容，加工条件を絞り，より最適な水溶性金属加工油剤の提案ならび開発を行うとともにその加工におけるメカニズムの解明を行った．

また，本論文は，地球環境，作業環境に着目し,第 3 章，第 4 章では，消費者の安全・衛生および廃液量低減に寄与するアルミニウム飲料缶用の絞りーしごき加工油剤の開発，第 5 章では廃水処理の際に問題となるアルカノールアミンおよび窒素を含有しない耐溶着性に優れるアルミニウム用加工油剤の開発，第 6 章では，不水溶性油剤が主流のホーニング加工の分野で問題となる火災や油煙による劣悪な作業環境の改善が可能な水溶性ホーニング油剤の開発に取り組んだ.

さらに，本論文におけるメカニズムの解明により，実際の金属加工現場で容易に変更ができる水溶性金属加工油剤を選定する上での指針を提供するだけでなく，油剤の設計において，より汎用性のある技術を確立した.

1.5 参考文献

(1) W.H.Northcott, A Treatise on Lathes and Turning, (1869), Longmans Green and Company.

(2) A Mallcock, The Action of Cutting Tools, Proc.Royal Soc., Vol.33, (1881), p.127.

(3) I.M.Feng, A.Gujral, and M.C.Shaw, Cutting Fluid Performance, Lub. Eng., Vol.17, (July,1961), pp.324-329.

(4) W.B.Heginbotham and S.L.Gogia, Metal Cutting and the Built-Up Nose, Proc., I. Mech. E., Vol.175, (1961), p.892.

(5) Hans Ernst and M.E.Merchant, Chip Formation, Friction and High Quality Machined Surfaces, Trans. ASME, Vol.29, (1941), pp.299-378.

(6) M.E.Merchant, The Physical Chemistry of Cutting Fluid Action, Am. Chem. Soc., Div., Petrol. Chem., Preprint 3, No.4A, (1958), pp.179-189.

(7) K.Okushima and K.Hitomi, On The Cutting Mechanism for Soft Memoirs of the Facully of Engineering, Kyoto University, Vol.18, (1957), pp.135-166.

(8) K.J.Trigger and B.J.Chao, An Analytical Evaluation of Metal-Cutting Temperature, Trans. ASME, Vol.73, (January,1951), pp.57-68.

(9) K.J.Trigger, Progress Report No.2 on Tool-Chip Interface Tenperatures, Trans. ASME, Vol. 71, (February,1949), pp.163-174.

(10) J.C.Herbert and L.Fersing, Research in Metal Turning, Western Machinery and Steel World, vol.3, (November,1955).

(11) F.W.Taylor, On the Art of Cutting Metal, Trans. ASME, Vol. 28, (1907), pp.31-350.

(12) B.Deryagin and Kusakov, The Characteristics of Thin Liquid Films and Their Influences on the Interaction of Solid Surfaces, Isvest Akademii Nauk. CCCR, Vol. 5, (1936), pp.741-752.

(13) P.A.Rebinder and V.I.Likhtman, Effects of Surface-Acting Media on Strains and Ruptures in Solids, Proc. 2nd Int. Cong. of Surf. Activity, (1947), pp.563-580.

(14) N.A.Pleteneva, L.A.Shreiner, and P.A.Rebinder, Strain Hardening of Aluminum During Cutting in Inactive and in Surface Active Cutting Fluids, Doklady Akad. Nauk., CCCR, Vol.62, (1948), pp.653-655.

(15) G.I.Epifanov, N.A.Pleteneva, and P.A. Rebinder, Mechanism of Action

of Active Agents in the Cutting of Metals, Brutcher Translation, Doklady Akad.Nouk., CCCR, Vol.97 ,No.3424, (1954), pp.277-279

(16) M.C.Shaw, On Action of Metal Cutting Fluids at Low Speeds, Wear-Usure-Verschleiss, Vol.2, No.3, (February,1959), pp.217-227.

(17) E.G.Thomsen, J.T.Lapsley, and R.C.Grassi, Deformation Work Absorbed by the Workpiece During Metal Cutting, Trans. ASME, Vol.71, (1953), p.591.

(18) 向恭平, 環境負荷低減に貢献するアミンフリーエマルション油剤, 潤滑経済, No.522, (2009), pp.13-16.

第 2 章　水溶性金属加工油剤への界面活性剤の導入

2.1　界面活性剤の基本的性質と化学構造的分類

2.1.1　界面活性剤とは

界面活性剤とは,「2 物質間の界面に集まりやすい性質をもち,その２物質間の界面の性質を著しく変えるものである.」と表現できる.

界面活性剤分子は油に溶けやすい親油基と水に溶けやすい親水基の２つの相反する性質の部分からなり，その両方の部分で油と水が互いに反発して分離するのを防ぎ，両者をつなぎ止める役目を果たしている.

言い換えると,「界面活性剤分子は，疎水基と親水基の両方をもっていることで，界面への吸着（表面張力の減少），分子の配向（一定方向に分子が向かい合って並ぶこと），ミセル形成などの諸現象を生じる原動力となっており，たがいに反発している界面に集まって，その界面張力を下げる性質を示す.」と表現できる.

界面への吸着は，金属（被削材）表面への吸着，すなわち潤滑成分の加工点への供給に影響を及ぼす．また，界面張力を下げる性質は加工点への油剤の浸透性や切り屑の排出性などに影響を及ぼす.

このような点から水溶性金属加工油剤に含有される界面活性剤は加工性能に大きく影響を与える因子である.

本研究は，金属加工における作用機構を明らかにし，界面活性剤の「基本的性質と作用」を水溶性金属加工油剤に活用，最適化することで，より優れた加工性能を発揮する水溶性金属加工油剤を開発・提案するものである.

界面活性剤は，繊維，医薬品，化粧品，食品，船舶，土木，建設，鉱業，家庭用洗浄剤などあらゆる方面に用いられている．身近な具体例としては，マヨネーズや化粧用クリーム，シャボン玉，消火剤などがある．工業用薬品としては，金属加工油剤[(1)]，洗浄剤，剥離剤，離型剤，レベリング剤,・・・と数限りない用途で使用され続けている.

今日では，極めて多数の界面活性剤が，それぞれ独自の特徴をうたって市場に投入され，その構造も数限りなく存在している．そのため，界面活性剤を不適切に使用，含有させたり，不可能な効果を期待したりすることがある.

しかし，多種多様で複雑な界面活性剤も，ある程度の基礎知識をもって分類することで，それぞれの群に分けてその特徴を把握し，活用することができる.

本章では，界面活性剤の基本的性質と化学構造的分類について，詳細に説明を加え，第 3 章から第 6 章で水溶性金属加工油剤に導入した界面活性剤の化学構造と発現される特徴を関連付けて示した.

2.1.2　界面活性剤の基本的性質

界面活性剤の基本的な性質である“界面への吸着”，“界面への配列”，および“ミセル形成”によって必然的に生じる表面および界面張力の低下作用によって，以下のような，A.直接関係のある有用な作用，およびB.間接的に関係のある有用な作用が発現する．

界面活性剤の「A.基本的な性質と直接関係のある有用な作用」と「B.基本的な性質と間接的に関係のある作用」を以下に示した．

A.界面活性剤の基本的な性質[(2),(3)]と直接関係のある有用な作用

1.湿潤作用・浸透作用
2.乳化作用・分散作用
3.起泡作用・消泡作用
4.洗浄作用

B.界面活性剤の基本的な性質と間接的に関係のある有用な作用

1.平滑作用（減摩作用）
2.帯電防止作用
3.防錆作用
4.殺菌作用
5.均染作用，抜染作用，染料固着作用

本節では特に，本研究に用いたAの分類に属する作用の「1.湿潤作用・浸透作用」と「2.乳化作用・分散作用」について，界面張力の低下によって直接得られる有用な作用がどのようにして発現し，その原因である界面張力の低下と関係があるかを述べる．

<u>1.湿潤作用・浸透作用</u>

水が固体を濡らすとき，例えば水がガラスを濡らすような場合に，少し界面活性剤を加えておくと非常に濡らしやすくなる．このような界面活性剤の湿潤を助ける作用を「湿潤作用」という．実際，界面活性剤を少し溶かした水溶液は普通では濡れないものでも濡らしてしまう効果がある．

例えば，パラフィンワックスの表面に水を落としてもはじかれてしまいほとんど濡らすことはできないが，この水に少しの界面活性剤を添加することでパラフィンワックスを容易に濡らすことが可能になる．

また，同じ濡らす場合でも，厚みの厚いフェルトや綿などに水を染み込ませようとするときには，相手がなかなか濡れにくいので染み込みにくい．このときにも，水に少量の界面活性剤を添加することで，容易に染み込みやすくすることが可能になる．このような場合の界面活性剤の作用を「浸透作用」という．

このような「湿潤作用」,「浸透作用」はどうして生じるのか，また，界面張力の低下とどういう関係にあるのかを以下に例を挙げて述べる．

まず，固体表面に水と界面活性剤水溶液とを，それぞれ水滴にしてのせると図2.1(a)，図2.1(b)で示すように水滴の形に差ができる．

図2.1(a)は水，図2.1(b)は界面活性剤水溶液を表している．

この2つの形を見ればすぐに(a)よりも(b)がよく濡れていることがわかる．この水滴の形を示す一つの尺度として用いられるのが図2.1に示している角度θであって，この角度が接触角と呼ばれる．したがって，この角度が0°に近いほどよく濡れていることになり，逆に，180°に近いほど濡れにくいことになる．接触角が180°の場合は全く濡れないではじかれている状態を示している．水滴が完全に球状になって転がるときなどが，これに相当する．この関係は図2.1(c)に示した．

この接触角によって，湿潤作用を数字で表すことが可能になる．

さらに，この接触角を用いることで界面張力との関係を明確にすることができる．

接触角と界面張力の関係を図2.2(a)と図2.2(b)に示した．

図2.2(a)は，固体上の水滴の接点Xにおいて液体の表面張力γ(l)，固体の表面張力γ(s)，および液体と固体との界面張力γ(sl)との 3 つの力が作用していることを示す．

この3つの力を合計してみてX点の水分子がさらに左に引かれるならば，ますます水滴は広がり，固体は濡れてθは小さくなる．

逆に，右に引っかれるならば，水滴は球状に近づき，固体は濡れにくくなりθは多きくなる．

図 2.2(b)より，左に引っ張るろうとする力はγ(s)，右に引っ張ろうとする力はγ(l)・cosθ＋γ(sl)で表されることがわかる．

以上のことより，以下の関係が成り立つ．

γ(s)　＞　γ(l)・cosθ＋γ(sl)　：濡れは広くなる

γ(s)　＜　γ(l)・cosθ＋γ(sl)　：濡れは狭くなる

γ(s)　＝　γ(l)・cosθ＋γ(sl)　：水滴は静止していて，
このときのθが接触角である

＊接触角は上の 3 番目の式を変形して，次のように示される．

$$\cos\theta = (\gamma(s) - \gamma(sl)) / \gamma(l)$$

上式のことを踏まえて，この水滴の中に界面活性剤を添加した場合を考えてみる．

式中γ(s)は固体の種類によって一定であるため変化しないが，γ(l)およびγ(sl)はそれぞれ水の表面張力と水と固体との界面張力であるから，当然どちらも小さくなる．そうすると式の右辺は急激に大きな数字となり，これに釣り合うためには接触角θを減少させなければならない．

このような理由から，界面活性剤の界面張力の低下作用は接触角θを減少させることになり，「湿潤作用」あるいは「浸透作用」を増大させる方向に作用するものであることが容易に理解できる．

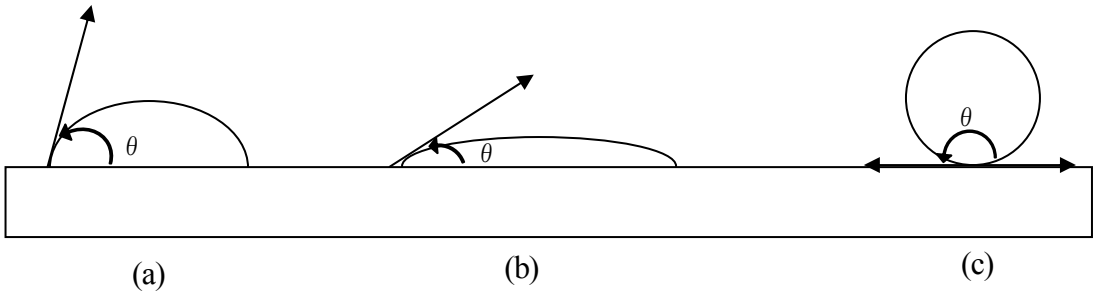


Fig. 2.1　濡れと接触角

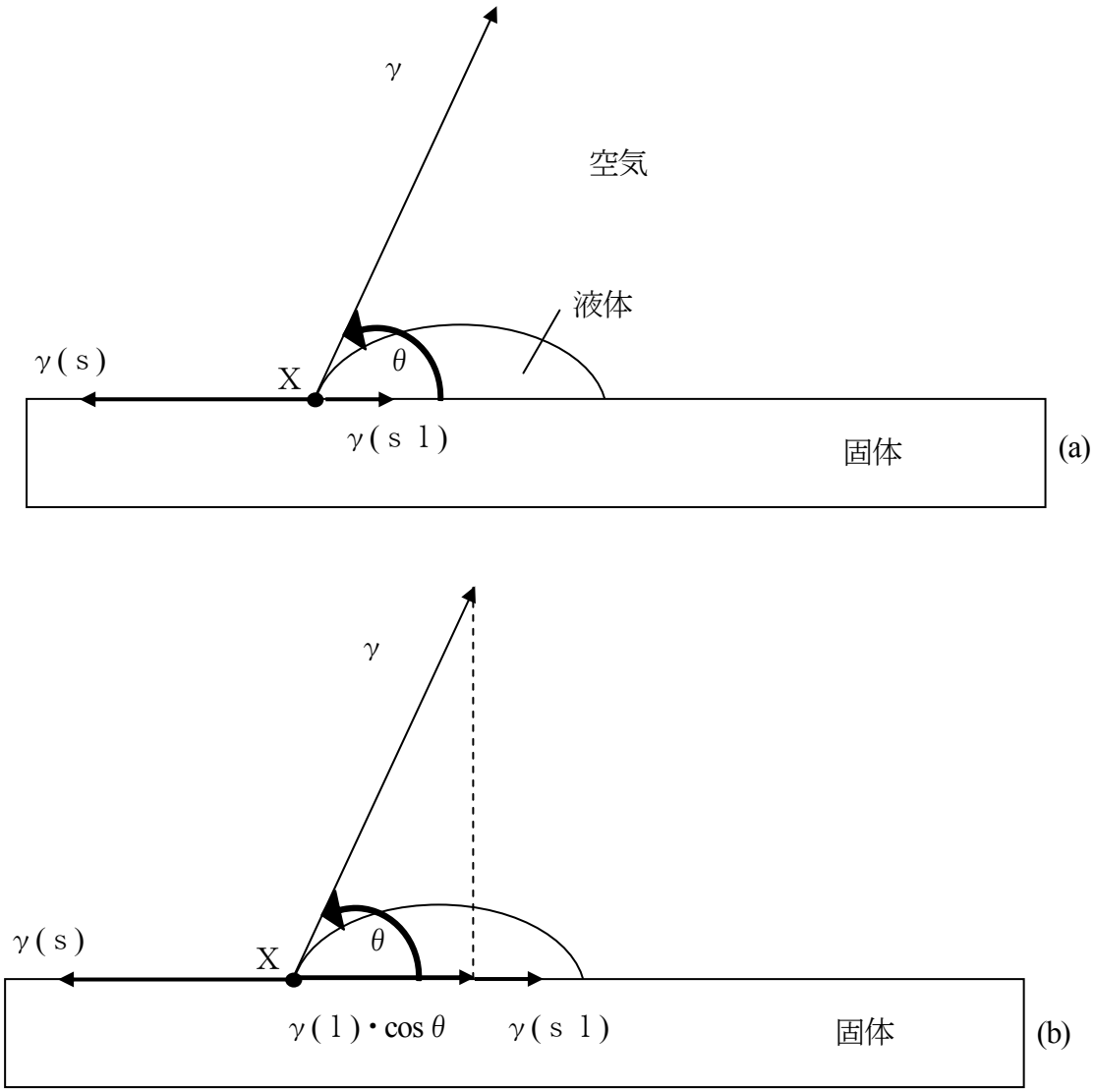


Fig. 2.2　接触角と界面張力との関係

２．乳化作用・分散作用

液体中に他の液体，例えば水の中に油が細かい粒子となって存在しているときに，これをエマルション（乳濁液）といい，固体が細かい粒子となって存在しているときには，これをサスペンション（懸濁液）という．

粒子の大きさは，およそ 0.1 μmから数 10μm程度の直径の粒子である．この程度の大きさの粒子は，肉眼では見えず，ただ牛乳状に見えるだけであるが，100～500 倍程度の顕微鏡では１つ１つの粒子を見分けることができる．

油などをこのような細かい粒子にすると水との接触面積が著しく大きくなるので，水と反発する力（界面張力）の大きいものほど乳化しにくくなる．このような場合に，この界面張力を下げて乳化あるいは分散しやすくするのが界面活性剤の作用である．

この他にも電気的あるいは機械的な分散粒子の保護作用など，いろいろと有利な作用も界面活性剤はもっており，これらの作用も乳化・分散作用に大きな影響を与える．

2.1.3　界面活性剤の化学構造的分類

界面活性剤の物理的な性質に着目し，その性質を利用することで，いろいろな効果を発現させることができる．しかし，それら発現した効果の作用機構を解明するためには，物理的な性質に着目するだけでなく，界面活性剤の化学的な分子構造にも着目し，分類，比較することが必要となる．

一群の有機化合物である界面活性剤を分類するのに最も一般的に用いられているものはイオン型による分類である．イオン型による分類は，界面活性剤が水に溶解したときに電離してイオンになる（イオン型）か，ならないか（非イオン型）かを基準にして，できたイオンの種類によって大別する方式である．

非イオン型界面活性剤は水に溶けてもイオンにならない種類の界面活性剤であり，その親水基はエチレンオキサイド重合物－$(CH_2CH_2O)_n$－，プロピレンオキサイド重合物－$(CH_2CH(CH_3)O)_n$－，や水酸基（－OH）のようなイオンにならずに，しかも水に溶けやすい原子団からなる．

イオン型界面活性剤には，アニオン型界面活性，カチオン型界面活性剤，両性界面活性剤がある．アニオン型界面活性剤は水に溶けたときに疎水基のついている部分がアニオンになり，カチオン型界面活性剤は水に溶けたときに疎水基のついている部分がカチオンになるものである．両性界面活性剤は同一分子内にアニオンとカチオンを有している化学構造のものである．

このイオン型の分類は，そのまま化学組成による分類に繋がり，すべてその親水基の種類で分類することができる[(4)]．

イオン型による分類と親水基の種類による分類を表 2.1 に示す．

Table. 2.1　親水基の種類による界面活性剤の分類

界面活性剤	アニオン系界面活性剤	R-COONa	カルボン酸塩
		R-OSO3Na	硫酸エステル塩
		R-SO3Na	スルホン酸塩
		R-OPO3Na2	リン酸エステル塩
	カチオン系界面活性剤	R-NH2･HCl	第１級アミン塩
		R-NH(CH3)･HCl	第２級アミン塩
		R-N(CH3)2･HCl	第３級アミン塩
		R-N^+(CH3)3･Cl^-	第４級アンモニウム塩
	両性界面活性剤	R-NHCH2CH2COOH	アミノ酸型両性界面活性剤
		R- R-N^+(CH3)2CH2COO^-	ベタイン型両性界面活性剤
	非イオン系界面活性剤	R-O-(-CH2CH2O)nH	ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤
		R-COOCH2C(CH2OH)3	多価アルコール型非イオン界面活性剤
	イオン型分類	親水基の種類のによる分類（一般式ではなく，一例）	

親水基の種類により分類した後に，さらに疎水基の種類による分類を加えることで，より詳細な分類が可能になる．

疎水基の種類としては，脂肪族か芳香族による分類，さらにその炭素数による分類，そして，疎水基のどの位置に親水基がついているか（末端もしくは末端でないか）による分類となる．このように分類して考えると，界面活性剤は極少数の基本部位によって構成されていることがわかる．

言い換えれば，少数の親水基の性質と疎水基の性質を十分に理解しておくことで，あらゆる界面活性剤のおよその性質は，その組合せによって理解できる．

現在，数多くの界面活性剤が市場にあることや，界面活性剤の基本的性質が完全には解明されていないこと，さらには，界面活性剤どうしの複雑な配合の問題が存在したりするために，見かけ上，非常に複雑でわかりにくくなっているだけである．

本研究で用いた，カルボン酸塩が属する「アニオン系界面活性剤の分類」[(5)]を表 2.2 に，また，ポリアルキレングリコールが属する「ノニオン系界面活性剤の分類」[(6)]を表 2.3 に示した．

Table 2.2　アニオン系界面活性剤の分類

- アニオン系界面活性剤
  - カルボン酸塩 (-COONa)
    - 石鹸
    - その他
  - 硫酸エステル塩 (-OSO3Na)
    - 高級アルコール硫酸エステル塩
    - 高級アルキルエーテル硫酸エステル塩
    - 硫酸化油
    - 硫酸化脂肪酸エステル
    - 硫酸化オレフィン
    - その他
  - スルホン酸塩 (-OSO3Na)
    - アルキルベンゼンスルホン酸塩
    - アルキルナフタレンスルホン酸塩
    - パラフィンスルホン酸塩
    - イゲポンＴ
    - エアロゾルＯＴ
    - その他
  - リン酸エステル塩 (-OPO3Na2)
    - 高級アルコールリン酸エステル塩
    - その他

親水基による分類　疎水基による分類

Table. 2.3　非イオン系界面活性剤の分類

- 非イオン系界面活性剤
  - ポリエチレングリコール型
    - 高級アルコールエチレンオキサイド付加物
    - アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物
    - 多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物
    - 高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物
    - 脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物
    - 油脂のエチレンオキサイド付加物
    - ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物
    - その他
  - 多価アルコール型
    - グリセロースの脂肪酸エステル
    - ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル
    - ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル
    - ショ糖の脂肪酸エステル
    - 多価アルコールのアルキルエーテル
    - アルカノールアミン類の脂肪酸アミド
    - その他

2.2　本研究で用いた界面活性剤の基本的性質と作用

2.2.1　カルボン酸塩のミセル形成

カルボン酸塩は表 2.1 および表 2.2 に示されるようにアニオン系界面活性剤に属し，一般的にセッケンとも呼ばれる．

天然の油脂を水酸化ナトリウム水溶液（一般的にはアルカリ水溶液）と一緒に加熱しながら，かき混ぜていくと，ケン化反応が起こり，セッケン（高級脂肪酸のアルカリ金属塩）[(7),(8),(9),(10),(11)]とグリセリンができる．これに食塩の濃厚液を入れるとセッケンが塩析して浮上してくるので，これを取り出し，精製することでカルボン酸脂肪酸塩を得ることができる．さらに，得られたカルボン酸塩を酸中和すれば，カルボン酸を遊離させることができ，カルボン酸として取り出すことができる．

使用される原料の油脂としては，牛脂，ヤシ油，パーム油，米ヌカ油，大豆油，落花生油，菜種油，硬化油などいろいろなものがある．原料油脂の種類が異なると含まれている脂肪酸の種類やその比率が異なるため，できたセッケンの性能も変わってくる．

以下に，代表的なカルボン酸のセッケン[(12),(13),(14)]について，その性質を述べる．

<u>ラウリン酸ナトリウム</u>：$C_{11}H_{23}COONa$

CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2-C(=O)O^{-}・Na^{+}

ヤシ油からつくるセッケンの主成分で，炭素数が全部で 12 であるから疎水基は比較的短い．そのため，水に溶けやすく洗浄力も優れている．

（ただし，炭素数が 12 以下になると水溶性は向上するが，洗浄力は大幅に低下する）

<u>ステアリン酸ナトリウム</u>：$C_{17}H_{35}COONa$

CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2-C(=O)O^{-}・Na^{+}

硬化油などの固体の油脂からのセッケンに多く含まれている炭素数 18 の飽和脂肪酸のセッケンである．疎水基が長いので状態も硬く，かなり疎水性が高く，親水基のカルボキシル基のナトリウム塩－COONa　1 つでは親水性が不足し，あまり水に溶けない．また，洗浄力も低温では悪い．

オレイン酸ナトリウム：$C_{17}H_{33}COONa$

CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2=CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2-C(=O)O^-・Na^+

オリーブ油などからのセッケンの主成分で，牛脂やトール油の大半もこれである．

ステアリン酸と同じく炭素数は全部 18 であるが，分子の真ん中に二重結合が存在することで性質が大きく異なってくる．二重結合は弱いながらも親水基であるため，オレイン酸ナトリウムは水にもよく溶け，また洗浄力も優れている．

（ただし，分子の真ん中あたりに強い親水基があると洗浄性を低下させる場合もある．例えば，ヒマシ油セッケンは分子の真ん中に二重結合と水酸基（－OH）が存在するので，水にはよく溶けるが洗浄力は非常に悪い）

一般的に水溶性金属加工油剤として使用されるカルボン酸塩はカルボン酸のアルカノールアミン塩の形で使用されることが多い．そのため，水の存在下でカルボン酸と過剰のアルカノールアミンを中和反応させ，水溶性金属加工油剤の原液中に含有させている．

つぎに上記のカルボン酸塩におけるミセル形成についての研究の結果を模式図（図 2.3，図 2.4）に示す．

図 2.3 は(a)，(b)，(c)，(d)と進むにつれて，カルボン酸塩の濃度が徐々に増加した場合の水溶液中でのカルボン酸塩分子の挙動を模型的に示したものである．

図 2.3(a)は，極めて薄い溶液の場合で図 2.4 では，表面張力が水単独の場合の 72 mN/m から少し下がりはじめようとするあたりの濃度に対応する図である．このように極低濃度では，空気と水との界面にはあまりカルボン酸塩が集まっていないので，空気と水はほとんど直接接触していることになり，表面張力はあまり下がらず水に近い状態にとどまっている．

図 2.3(b)は(a)よりも幾分カルボン酸塩の濃度が上昇したところで，図 2.4 の急速に表面張力が減少している部分に相当する．このような状態では，カルボン酸塩の量が少し増加して水の表面に集まって空気と水との直接接触する面積を減少されるため表面張力もそれに比例して下がる．それと同時に水の中でもカルボン酸塩同士が数分子集まり，お互いに疎水基を重ねあって小さい集団（ミセル）を形成する傾向を示している．

図 2.3(c)はカルボン酸塩の濃度が高くなり，水溶液表面にはカルボン酸塩が十分に集まって，隙間もなく並び単分子膜を形成して，空気と水との直接の接触を完全に遮断している状態を示している．この状態は図 2.4 の表面張力のカーブが下がり，水平になりはじめた部分にあたる．この濃度あたりから，もう少し濃度の高いあた

りでは，水溶液中でカルボン酸塩分子は，数十から数百個ずつ集まって，お互いの疎水基を内側に向け,親水基を外側に向けた集合体(ミセル)になってくる.図 2.3,図 2.4 ではミセルの形として球状ミセルを示したが，その他にも棒状ミセル，層状ミセルなどいろいろな形のものが存在する．ミセルの形は界面活性剤の構造や濃度,その他の条件によって決定されるため簡単に決めることができない．また，ミセルは非常に小さく顕微鏡などでも確認することができないため，物理的な測定によって推定されている.

カルボン酸塩がミセルを形成を完成すると考えられる最低濃度をミセル限界濃度，略して c.m.c(critical micelle concentration)と呼ぶ．このミセル限界濃度以上では，今まで低分子状で存在していた界面活性剤分子が急に大きな存在となって１つの塊として挙動するようになるため，水溶性の高分子になったのと同じような効果が生じてくる.

そのために，このミセル限界濃度を境として，それ以上とそれ以下とでは，その水溶液の表面張力をはじめ，その他にも多くの物理的な性質に差異が生じてくる．つまり，ミセル限界濃度以上の濃度において，はじめて界面活性剤としての本当の性質が現れてくる.

実際，界面活性剤の水溶液はそのミセル限界濃度を境として，電気伝導度，浸透圧，氷点降下，蒸気圧，粘度，密度，可溶化能，洗浄力，光散乱，などの多くの物理的性質に急激な変化を生じる．また，逆にこれらの物理的性質の急変点を測定して，ミセル限界濃度を測定することができる．種々の異なる方法で測定されたミセル限界濃度は幾分ずれることももあるが，ほぼ一定値を示す.

図 2.3(d)は,ミセル限界濃度よりもより高い濃度でのカルボン酸塩分子の状態を示したものである．カルボン酸塩を追加増量すればミセルの数は増加するが，水溶液表面の単分子膜はすでに形成されているため，空気と水との直接の接触面積が減少することはなく，表面張力は低下しない.

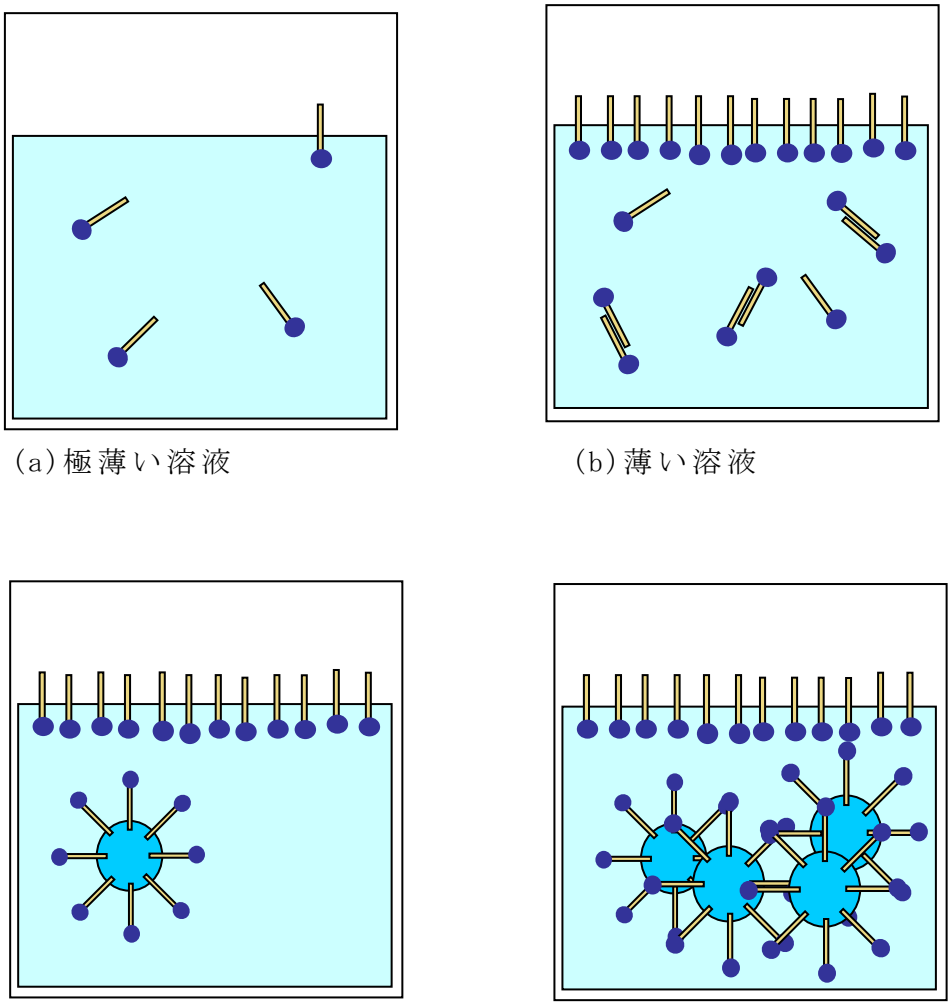


Fig. 2.3　カルボン酸塩の濃度変化と挙動の関係

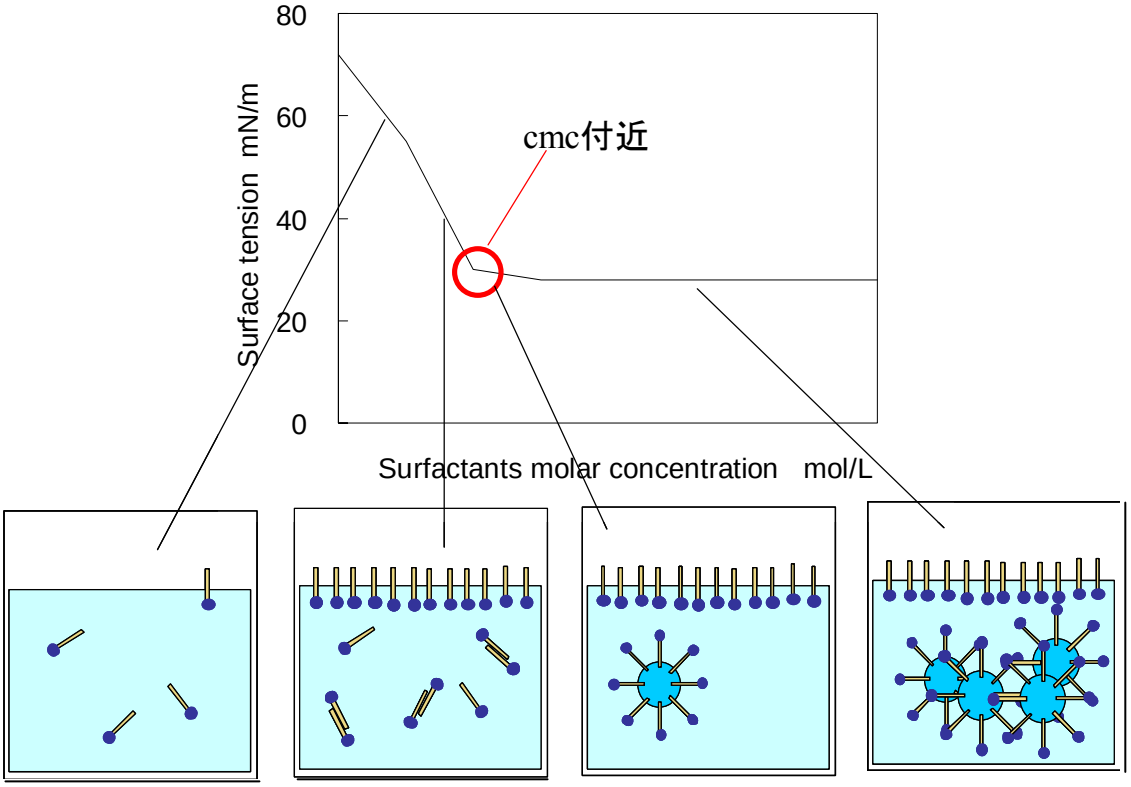


Fig. 2.4 カルボン酸塩の濃度変化と挙動および表面張力の関係

次に，ミセル形成の原因をカルボン酸塩の分子１つを取り出して，水に溶けたときの挙動を考えてみる(図 2.5)

図 2.5(a)に示されるように，カルボン酸塩が単独の分子状で水に溶けているときには，周囲を完全に囲まれている．したがって，疎水基は水に対して反発しようとし，親水基は水を引き付けようとしている．

したがって，カルボン酸分子が水に溶け込むのは，疎水基の水に対する反発よりも親水基の方の水との吸引の方が大きいからである．

しかしながら，多くのカルボン酸塩分子はわずかに親水基の方が強いだけであるため，水に不安定な状態で溶けているに過ぎない．そのため，できるだけ安定な状態，すなわち疎水基と水との反発のより少ない状態になろうとする傾向が強くなる．

このような不安定な状態の分子が安定化するには図 2.5(b)，図 2.5(c)の２つの状態が考えられる．１つは図 2.5(b)のように親水基を水中に残して疎水基だけを空気中へ突き出す状態であり，もう１つは図 2.5(c)のようにカルボン酸塩同士で疎水基を寄せ合って，少しでも疎水基と水との接触面積を減少させる状態である．図 2.5(b)はカルボン酸塩分子が水面へ吸着されて一定の方向に配向した単分子膜をつくる現象となり，図 2.5(c)はミセル形成の現象となる．

図 2.5(c)に示してあるミセルはわずかに２個の分子からなるもので，ミセル形成の初期の段階である．さらに水中のカルボン酸塩濃度が高くなってミセル形成が十分に進むと数十～数百個の分子からなる本式のミセルになると疎水基は完全に球の内部に包み込まれてしまってほとんど水との接触がなくなる．このような球面では親水基ばかりが外を向いているので，水に対しては親水基ばかりの球状高分子のように振る舞い，反発なくカルボン酸は容易に水に溶解していく．

このようにして，カルボン酸分子が疎水基と親水基の両方をもっていること自身が界面への吸着，その結果として界面張力の低下を引き起こしたり，分子の配向やミセル形成の諸現象を生じる原動力になっていることが理解できる．

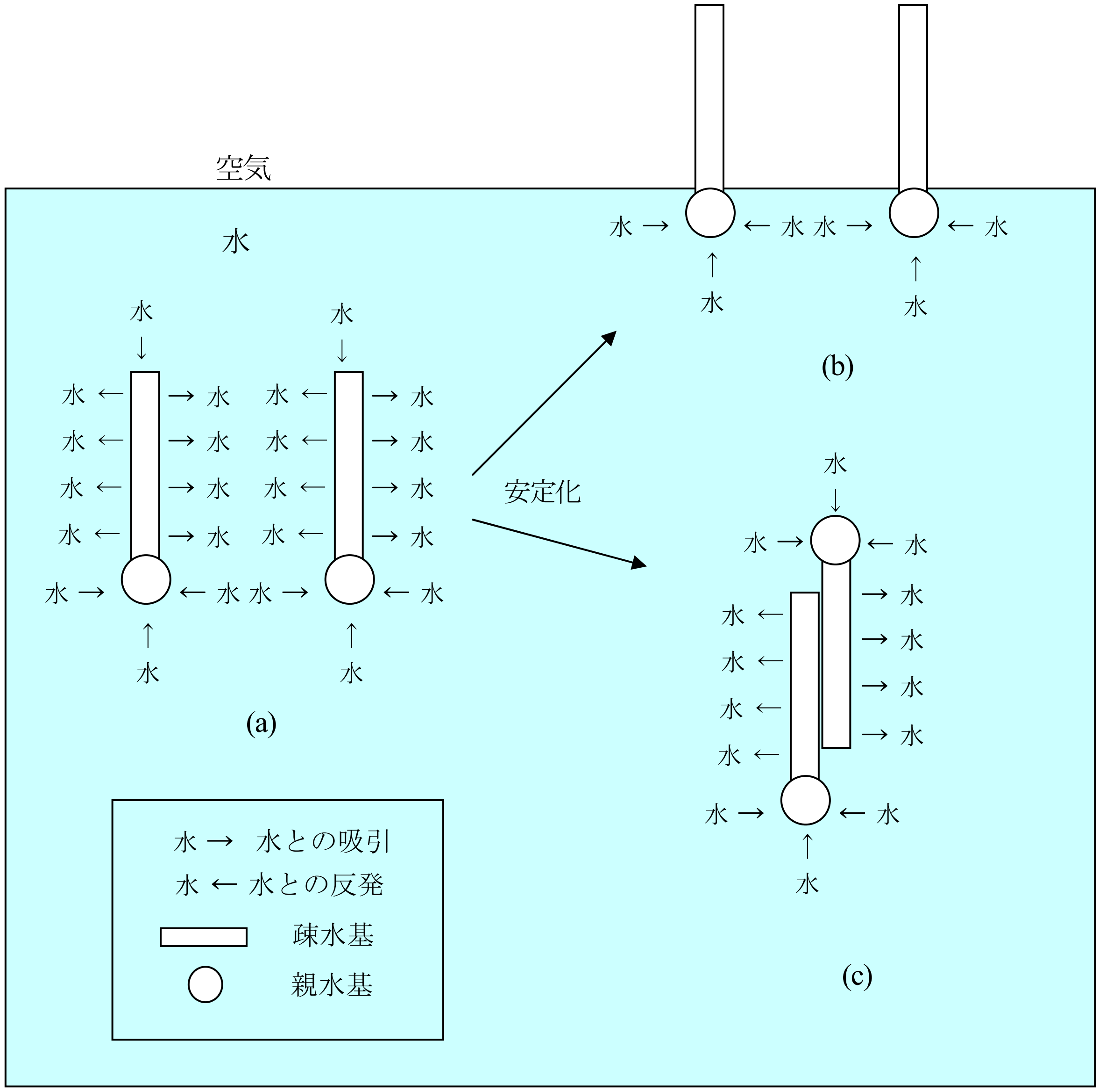


Fig. 2.5　　水中でカルボン酸塩分子が水分子と疎水基の反発を緩和して安定化する２つの挙動

2.2.2　ポリアルキレングリコールの曇点

・ポリアルキレングリコール型非イオン界面活性剤とは

非イオン系界面活性剤は，大別すると表 2.3 に示したように，ポリエチレングリコール型と多価アルコール型に分けることができる．さらに，ポリエチレングリコール型の詳細な分類の中に，ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物がある．

本研究に用いたポリアルキレングリコールとは，ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物と類似の構造を有する種々の化合物である．

本研究で用いたポリアルキレングリコールを説明するために，代表的なポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物について説明する．エチレンオキサイドに類似の化合物としてプロピレンオキサイド(図 2.6)がある．プロピレンオキサイドはエチレンオキサイドと同様に付加反応するが，その重合物であるポリプロピレングリコールは水溶性が低く，分子量数百程度のものは水に溶けるが，それ以上の分子量のものは水に溶けない．そのため，ポリプロピレングリコールの 1,000～2,500 程度のものは疎水基原料としても適している．

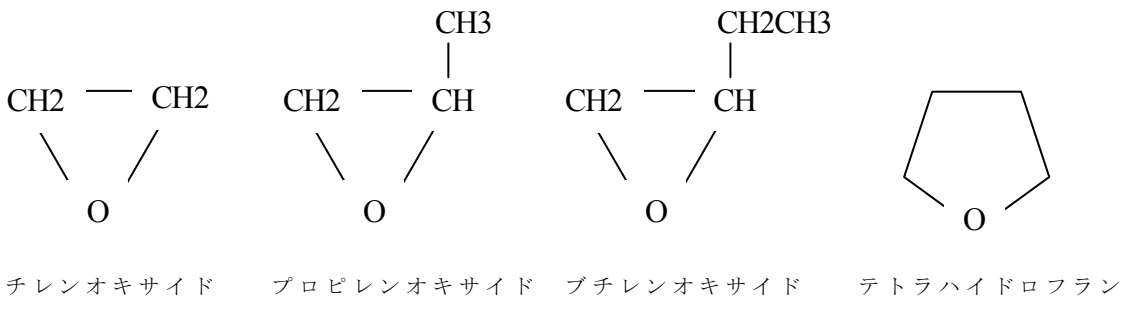


Fig. 2.6　アルキレンオキサイドの構造

ポリプロピレンオキサイドにエチレンオキサイドを付加させた非イオン系界面活性剤は最初にアメリカのワイアンドット社（現在の BASF）から「プルロニック」という商品名で各種のものが発売されたので，プルロニック型非イオン界面活性剤とも呼ばれている．

プルロニック型非イオン界面活性剤は，図 2.7 に示すように疎水基を中に挟んで両末端に親水基であるポリエチレングリコールが位置した構造をしている(図 2.7).

水溶性金属加工油剤のソルブルタイプ油剤（特にシンセティックソルブル）には，このプルロニック型非イオン界面活性剤が潤滑基油として使用されている．プルロニック型非イオン界面活性剤は，分子量や親水基（ポリエチレングリコール部位）と疎水基（ポリプロピレングリコール部位）の比率を容易に変えることができるため，水への溶解度や曇点，潤滑特性を変化させることが可能な基油である．

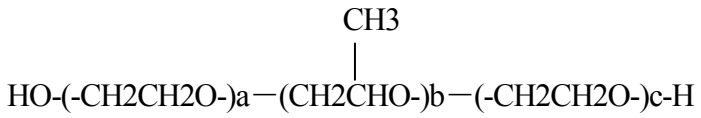


Fig. 2.7　プルロニック型界面活性剤の構造

本研究では，ポリアルキレングリコール骨格の基礎になるアルキレンオキサイドに図 2.6 に示した 4 種類の構造を用い，種々の組合せでポリアルキレングリコールを合成した．また，種々の組合せで合成したポリアルキレングリコールは，分子量やそれぞれのアルキレンオキサイドの比率を調整することで，異なる物性を示すように調整した．

・ポリアルキレングリコール型非イオン系界面活性剤の親水性と曇点

ポリアルキレングリコール型非イオン系界面活性剤は，エチレンオキサイドの付加率を高めることで親水性を高めることができる．ポリアルキレングリコール型非イオン系界面活性剤を用いる場合，使用目的により適切な親水性の程度が存在するはずである．

このポリアルキレングリコール型非イオン系界面活性剤の親水性の程度を容易に判断する物性値として，「曇点」[15],[16]がある．

まず，ポリアルキレングリコールのポリエチレングリコール部位が親水性を発揮するメカニズムについて以下に示す．

図 2.8 にポリエチレングリコール部位の一部分を示す.

ポリエチレングリコール鎖は無水状態では図 2.8(a)のジグザグ型をしており，水溶液中では主として図 2.8(b)のメアンダー型をしていることがわかっている.

そのため，水中でメアンダー型になると，親水基の酸素原子が鎖の外側に押し出され，疎水性の－ＣＨ２－基が鎖の内側に囲み込まれるような構造となり，水分子が周囲に結合しやすくなる（図 2.8(b)）.

ポリエチレングリコール鎖のこのような構造変化は非常に特異的かつ重要な性質である．ちなみに，ポリエチレングリコールよりも親水性が高いと考えやすいポリメチレングリコールはポリエチレングリコール鎖のような構造変化を取れないため水には完全に溶解することができない.

ポリエチレングリコールの親水性の根源は，エーテル結合の酸素分子と水分子の水素原子の弱い水素結合にあるため，温度が上がったり，塩類が溶け込んだりすることで，水素結合している水分子が外れていく傾向にある．ポリエチレングリコール型非イオン系界面活性剤の水溶液を加熱して，徐々に温度を上げていくと，熱エネルギーにより，分子運動が激しくなり，結合している水分子が徐々にはずれていくため，親水性が低下し，界面活性剤は水中に溶解した状態を保てなくなり，急に析出し，透明の水溶液が白濁してくる（図 2.9(c)）.

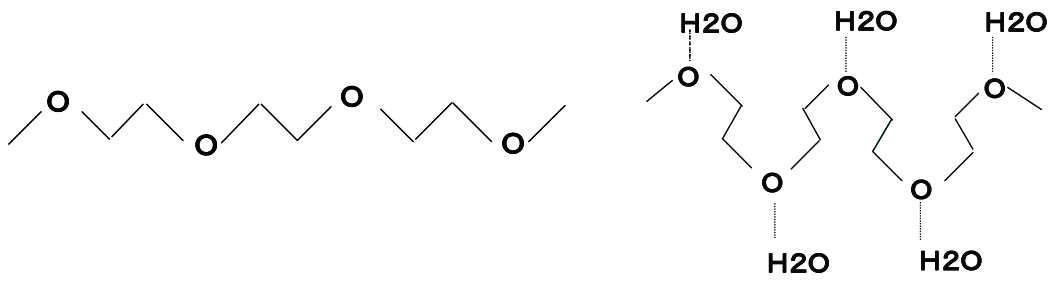
このように，ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤の透明な水溶液を徐々に加熱していき，急に白濁してきて，その界面活性剤が細かい液滴になって析出してくるときの温度を「曇点」と呼び，界面活性剤の親水性，疎水性が極端に変化する極めて重要な温度である.

白濁した溶液は曇点以下に温度を下げると，すぐに水溶性を回復して透明な溶液に変化する．言い換えると，ポリエチレングリコール型非イオン系界面活性剤は曇点以下の温度では水に溶解し，曇点以上の温度では水に溶解しない性質があるといえる.

このように，疎水基原料が同一であればエチレンオキサイドの付加モル数が増加して親水性が増大するにつれて曇点も上昇し，しかも極めて鋭敏であることから，この曇点をその界面活性剤の親水性をあらわす数値として利用することができる.

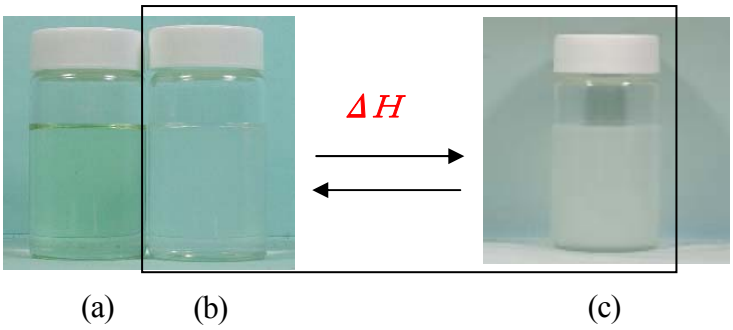
界面活性剤の効果は，疎水基と親水基の両方の相反する性質のつり合いから生じてくるものであるため，このつり合いの程度を示す曇点はポリエチレングリコール型非イオン系界面活性剤の性質を決定する最も重要な数値の 1 つである．実際に，この種の界面活性剤の品質管理や使用上の目安などは，曇点測定を基に行われることが多い．

本研究においては，種々のポリアルキレングリコールの分子量と曇点に着目し，金属加工における水溶性金属加工油剤の潤滑膜としての役割や潤滑成分である高級脂肪酸を加工点へ供給するときのキャリアー効果などについて検討を行った．



(a)ジグザグ型（無水状態）　　(b)メアンダー型（水溶液中）

Fig. 2.8　　ポリエチレングリコール鎖のジグザグ型とメアンダー型



(a)ポリエチレングリコール原液，
(b)曇点以下のポリエチレングリコール５％水溶液
(c)曇点以上のポリエチレングリコール５％水溶液

Fig. 2.9　　ポリエチレングリコール水溶液の温度変化による外観

2.2.3　界面活性剤の置換エネルギー

本研究の第 5 章では，水溶性金属加工油剤の耐溶着性を向上させる方法として，被削材であるアルミニウム材表面に鉱物油を媒体として脂肪酸を有効に導入・供給することを新たに着想した．

媒体，すなわちキャリアーとしての鉱物油が水と置き換わり，アルミニウム材表面を覆う浸透力を評価する指標として置換エネルギーを用いた．

本研究に用いた界面活性剤の置換エネルギーの考え方は，航空宇宙ロケット専用の防錆・除錆剤の開発過程で生まれた，「水置換理論（Water-Displacement Formulation)」という発想を参考にした方法である．「水置換」とは，金属面に付着した水分を置換（除去）する現象のことで，水置換性防錆剤を塗布した場合，被膜が金属面に沿って強力に浸透するため，水分等の付着物との置換現象が起こる．この働きによって，金属面の錆や腐食を防ぎ，性能を維持，保護する方法である．

以下に本研究で用いた，油膜形成能力の評価方法としての「置換エネルギー」の考え方を示す．

本研究で用いた「置換エネルギー」の考え方

置換エネルギーは，ヤング・デュプレの式[17]にもとづき導出される．

水溶性金属加工油剤，特にエマルションの場合は水溶液中で基油の表面に界面活性剤が存在したミセル状態で存在する．このような状態において，油滴とアルミニウム材との界面張力γ_{so} と水とアルミニウム材との界面張力γ_{sw} との差として式(1)に示す置換エネルギーD を定義する．油滴とアルミニウム材との界面張力γ_{so}と水とアルミニウム材との界面張力γ_{sw}は直接測定することはできないが，次のような方法で見積もることができる．

図 2.10(a)，図 2.10(b)に示すように，一定量の界面活性剤を含有する水の表面張力をγ_{wa}，一定量の界面活性剤を含有する基油の表面張力をγ_{oa}，図 2.10(a)の状態から決定される接触角をθ_o，図 2.10(b)の状態から決定される接触角をθ_wとし，一定量の界面活性剤を含有する基油をアルミニウム材上に滴下した状態，および一定量の界面活性剤を含有する水滴をアルミニウム材上に滴下した状態を想定した場合，界面張力の釣り合いは式(2)，(3)で表される．式(1)に式(2)，(3)を代入すると置換エネルギーD は式(4)で表すことができる．

$$D = \gamma_{so} - \gamma_{sw} \quad (1)$$

$$\gamma_{sa} = \gamma_{so} + \gamma_{oa} \cdot \cos\theta_o \quad (2)$$

$$\gamma_{sa} = \gamma_{sw} + \gamma_{wa} \cdot \cos\theta_w \quad (3)$$

$$D = \gamma_{wa} \cdot \cos\theta_w - \gamma_{oa} \cdot \cos\theta_o \quad (4)$$

式(4)からわかるように,置換エネルギーDは一定量の界面活性剤を含有する水の表面張力γ_{wa},一定量の界面活性剤を含有する基油の表面張力γ_{oa},および図4.2,図4.3の状態から決定される接触角θ_o, θ_wを用いて算出できる.上記の方法で任意の基油および界面活性剤の種類に対して式(4)を用いて置換エネルギーを求めることができる.

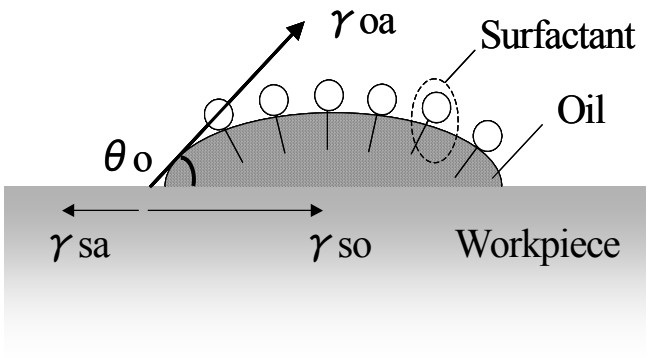


Fig. 2.10(a) Oil droplet containing surfactant on workpiece surface

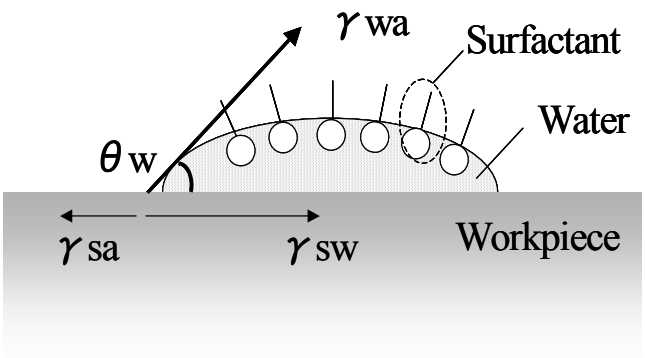


Fig. 2.10(b) Water droplet containing surfactant on workpiece surface

2.3　本研究で用いた水溶性金属加工油剤の物性評価法

2.3.1　表面張力

(1)表面張力とは

液体の分子と分子の間には「分子間力」がはたらいて，液体の表面積を最小にしようとする．この力が「表面張力」であり，その力の大きさが「ぬれ性」などの現象に大きく作用する．

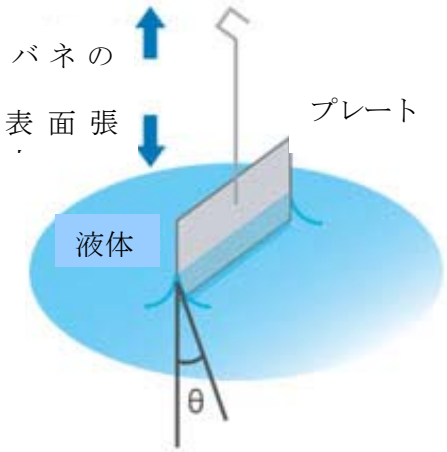
(2)表面張力の測定

【静的表面張力の測定】

・Wilhelmy 法（プレート法）

プレートが液体の表面に触れると，液体がプレートに対してぬれ上がる．このとき，プレートの周囲に沿って表面張力がはたらき，プレートを液中に引き込もうとする力が働く．この引き込む力を読み取り，表面張力を測定する(図 2.11)．

本研究では，第５章の置換エネルギー算出に必要な表面張力の測定に，最も一般的な静的表面張力の測定法[18]であるプレート法を用いた．



P(つり合う力)＝

mg(プレート重量)+Ｌ γ・cos θ（表面張力総和)－sh ρ g(プレート浮力)

m:プレート質量，L:プレート周囲長，θ：プレートと液体の接触角，
h:沈む深さ，g:重力加速度，γ：表面張力，s：プレート断面積

Fig. 2.11　Wilhelmy 法（プレート法）による表面張力測定

・ディヌーイ法（リング法）

測定子としてリングを用いるディヌーイ法は 50 年程前から普及しており，今でも一部の JIS 規格（K 2241）[19]に掲載されている．しかし，誤差が生じやすく，経時変化が測定できないなどの問題があるため，本研究における表面張力の測定には用いなかった．

【動的表面張力の測定】

・滴重法

滴重法は水道栓がゆるいと水滴が落ちる現象ににている．外径が 2ｒの管の先端から液体を落下させた場合（図 2.12）,液滴の重さがその液体の表面張力よりも大きくなったときに液滴は落下する．したがって，原理的には液滴が落下する瞬間の表面張力を測定することで動的表面張力が測定できる[18]．液滴の重さをM，表面張力をγ，重力加速度をｇとすると以下の関係式が成り立つ．

$$M g = 2 \pi \gamma r$$

しかし，実際には液滴は全部落下しないで一部は残るため，この分だけを補正しなければならない．補正項Ｆを考慮して上式は以下のような形に変形できる．

$$\gamma = M g F / r$$

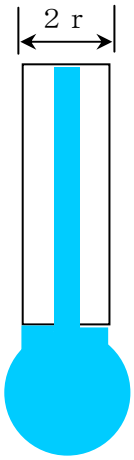


Fig. 2.12　滴重法による表面張力測定

本研究の第 3 章，第 4 章のカルボン酸塩の表面張力の測定には，動的表面張力の測定が可能な滴重法を用いた．測定装置には以下に示すアニオン系界面活性剤の高精度測定が可能な DVS-2000（YTS 社製）を用いた．

(3) 本研究で用いた滴重法での表面張力測定装置

機種：　　YTS 社製

DVS-2000（自動表面張力，界面張力測定装置）

測定ユニット

電子冷却器付き恒温水槽

シリンジホルダー

特徴：

●動的・静的表面張力・界面張力の自動測定が可能

●熱勾配を低減した測定ユニットにより低沸点試料の高精度測定が可能

●専用シリンジによりアニオン性界面活性剤の高精度測定

●標準で界面張力測定兼用

●温度勾配・内部圧力・蒸気平衡の測定３要素を科学的に考慮した設計

●試料量は５ ｍｌ以下

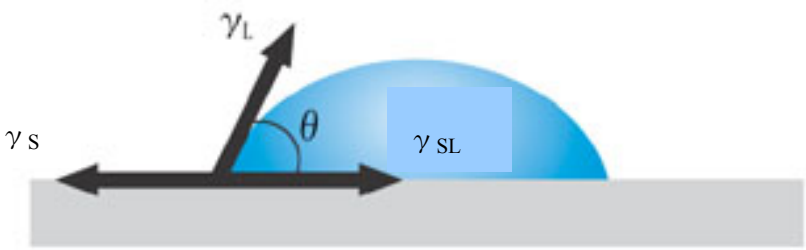
●連続測定・吸着平衡の自動測定が可能

その他の動的表面張力の測定法としては，プレートにぬれにくい粘稠液体，溶融ポリマーや液体/液体間の界面張力測定に適した懸滴法（ペンダント・ドロップ法）などがある．時間の経過とともに，平衡へ向かっていく表面張力を「動的表面張力」といい，Wilhelmy 法による静的表面張力よりも高く，ぬれにくい傾向にある．

2.3.2　接触角

(1)接触角とは

液体を固体表面に滴下すると，液体は自らの持つ表面張力で丸くなり，以下のような式（＊）が成り立つ（図 2.13）.



γS　　：固体の表面張力
γL　　：液体の表面張力
γSL　　：固体と液体の界面張力

Fig. 2.13　Ｙｏｕｎｇの式を導く模式図

$$\gamma S = \gamma L \cdot \cos\theta + \gamma SL \quad \cdots \quad (*)$$

この式（＊）を「Young の式」[17]と言い，この液滴の接線と固体表面とのなす角度 θ を「接触角」という.

「接触角」は「ぬれ」を表す指標としてはとても直感的でわかりやすく，あらゆる産業分野において，表面評価手法として採用されている.

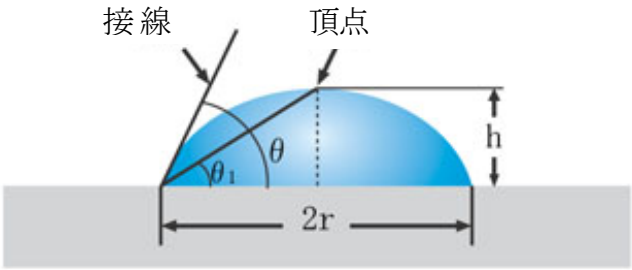
(2)接触角の測定

【静的接触角測定】

・θ/2 法

接触角の測定は，一般的に θ/2 法が用いられている． θ/2 法は，液滴の左右端点と頂点を結ぶ直線の，固体表面に対する角度から接触角を求める(図 2.14).

θ/2 法は，液滴が球の一部であることを前提としているため，重力の影響を無視できる液滴量で測定する．本研究の接触角の測定もこの「θ/2 法」を用いた.



微小液滴形状は円の一部と仮定でき，幾何の定理より
θ ＝ ２θ1　が成り立つ.

Fig. 2.14　θ/2 法による接触角測定

その他にも，測定する液滴の状態や目的，用途に合わせた接触角の測定法がある.

・接線法

液滴の画像の輪郭形状を円の一部と仮定し，円の中心を求め，円の接線と直線でなす角度を接触角として求める.

θ/2 法は取り込んだ液滴の幅と高さから接触角を計算するため，求める接触角は左右の平均値となるが，接線法は，左右別に接触角を求めることができるため，固体表面の状態により，液滴左右の値にばらつきがある場合に有効な測定方法である.

・カーブフィッティング法

液滴の輪郭形状が真円または楕円の一部をなすと仮定し，指定された区間内（フィッティング区間）のすべての観測座標を使って最小二乗法フィッティングを行う.この計算により，真円または楕円のパラメータを決定し，端点における微分係数を求めて接触角を算出する.

接線法では，輪郭形状として真円が仮定されているが，この結果と真円フィッティングの結果とを比較すると，真円フィッティングのほうがより多くの座標を利用しているため，ばらつきが小さくなる.

【動的接触角測定】

前項の接触角は，液滴が固体上で静止していることが前提で，速やかに平衡状態に達し，あまり変化のない場合，あるいは着滴後，一定時間における相互比較であれば，とても有用なデータとなる．

しかし様々な状態,，例えば塗布や洗浄のような，液体と固体の界面が動いている場合を想定すると充分なデータが得られない場合がある．

液滴の界面が動く「動的」な状況（前進接触角と後退接触角を持つ）をシミュレートするケースが，最近では増えてきている．

パソコンによる解析が主流になり，秒間数十コマの画像も容易に取得できるため，液滴（接触角）の経時変化を測定することが容易になってきている．

以下に，動的接触角の測定方法を示す．

・液滴法（経時変化）

前項の接触角の測定を連続的に行う方法であり，厳密な定義はないが，1 秒未満の間隔での経時変化を動的接触角の 1 種として扱ってる場合が多い．吸収や揮発の状況を追う目的にも使用できる．

・拡張／収縮法

固体表面に接した液滴を，膨らませたり，吸い込んだりすることで，液滴の界面が前進，後退するときの接触角（前進接触角と後退接触角）を測定する方法である(図 2.15)．拡張/収縮法は，固体表面の均一さの影響が大きく，界面のスリップスティック現象などで，データがなめらかな曲線にならないことが多いという難点がある．

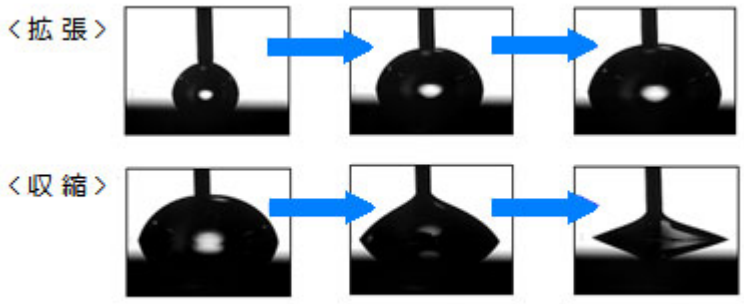
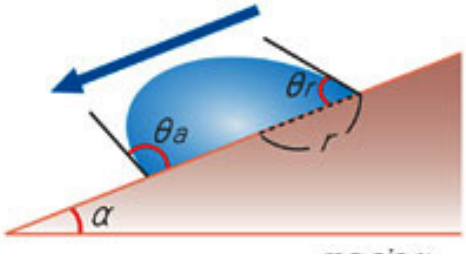


Fig. 2.15　拡張／収縮法による接触角測定

・滑落法（転落法）

液滴を載せた固体試料を傾けて液滴を滑らせる方法.

平面のみの測定では得られない，液体の固体に対する「滑りやすさ」「付着力」などのデータを得ることができる（図 2.16）.



θa　：前進角

θr　：後退角

α　　：滑落角

付着エネルギー　：　$E = mg\sin\alpha / 2\pi r$

r：着液半径，　m：液滴質量，　g：重力加速度

Fig. 2.16　滑落法による接触角測定

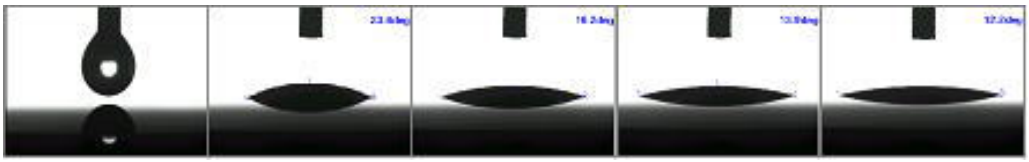
(3) 本研究に用いた測定装置

機種：　　協和界面科学株式会社製

DM-701（自動接触角計 Drop Master シリーズ）

特徴：

①静的接触角測定



②連続自動測定モードにより簡単に繰返し測定が可能.

③測定画像を見ながら測定ができ，液量もリアルタイム表示が可能.

④測定データのグラフ化，経時変化の画像の動画保存，再生が可能.

2.3.3　ζ（ゼータ）電位

(1)ゼータ電位とは

近年，新素材，新材料としての微粒子機能性向上のため，表面改質が積極的に行われている．粒子の分散・安定性の指標として，ゼータ電位と粒径を測定することは重要な情報源である．

ゼータ電位は，セラミックス，半導体，高分子・化学工業，医学分野だけでなく，フィルムや平板状試料の表面科学の基礎研究，応用研究にも利用されている．

ゼータ電位は，実用的な観点からは界面電気現象の中で最も重要なものであり，電気泳動，電気浸透，流動電位など，すべての界面電気現象に関係し，また分散の安定性にも支配的な影響を与える．

(2)電気二重層とゼータ電位[20],[21]

ゼータ電位という概念は，電気泳動や電気浸透の説明の過程で生じたものである．そこで，まず，電気二重層を説明する．

水溶液と接する固体または液体の界面は，特別の場合を除き電荷を帯びている．この電荷による電場は，溶液側から反対符号のイオン（対イオン）を引き寄せ，表面近傍にイオン雰囲気（電気二重層）を形成する．図2.17は，表面が正に帯電している場合の電気二重層の構造と，対応する電位の分布を模式的に示したものである．

粒子表面周囲のイオン分布が，地球の大気が上層に行くほど薄くなって拡散した構造になっているのと似た構造を取っているので，拡散電気二重層と呼ぶ．固体の表面における電位を表面電位（ϕ_0），または二重層電位といい，この対イオンの広がりの程度を電気二重層の厚さ(κ^{-1})として表す．κ^{-1}は，ζ電位の大きさや分散系の安定性に対して大きな影響を与える．

液中に界面活性なイオン，例えばイオン性界面活性剤や多価イオンが存在すると，これが固体表面に特異吸着して表面電位を大きく変化させる．

最近接距離まで表面に接近した活性対イオンの中心の面を，シュテルン（Stern）面と言う．シュテルン面と固体表面間の吸着層をシュテルン層（Stern layer）と言い，シュテルン面における電位をシュテルン電位（ϕ_δ）と呼ぶ[22]．ϕ_δは界面活性イオンの特異吸着力の強さによって変化し，場合によってはϕ_δ はϕ_0 と反対符号になる場合もある．

電気泳動などで実測されるζ電位は，これよりさらに外側の“滑り面”（ずり面とも言う）での電位であるが，多くの場合$\phi_\delta \fallingdotseq \zeta$ と近似されている．シュテルン電位ϕ_δ の外側には拡散電位（ϕ）が存在するが，ϕはフリーイオン（イオン密度ni，イオン価zi）にPoisson Boltzmann分布を仮定すると，次のような含まれる

イオン種に対する総和の形で書き表される.

$$\Delta^2\phi = -1/\varepsilon_0\varepsilon_r \Sigma z_1 e n_1 \exp(-z_1 e\phi / kT) \quad \cdots(1)$$

ここでε_0とε_rは真空中の誘電率と媒質の比誘電率を，またeおよびkは電気素量とBoltzmann 定数を表す.

式(1)は特別な条件下でのみ解くことができ，例えば界面が平板面の場合，ラプラスオペレーター $\Delta^2\phi = d^2\phi/dx^2$ と近似され，１種類の対称型電解質の系では，式(1)の2回積分により次式が求められる.

$$\phi = 2kT/ze \ln\{(1+\gamma \exp(-\kappa x)/(1-\gamma \exp(-\kappa x)))\cdots(2)$$

$$\gamma = \{\exp(ze\phi d/2kT) - 1\} / \{\exp(ze\phi d/2kT) + 1\}\cdots(3)$$

ただし，　$k = \sqrt{(2\pi nz^2e^2)} / (\varepsilon_0\varepsilon_r kT)\cdots(4)$

ここでϕ_δはx=0（シュテルン面）での電位を示す.

いま，$\phi_\delta \leqq 25$ mV を満たす小さなϕ_δ値の場合，$ze\phi_\delta \ll kT$となり，これをDebye・Huckel近似と呼び，式(2)は次のように簡略化される.

$$\phi = \phi_\delta \exp(\kappa x)\cdots(5)$$

式(5)によると，$x = \kappa^{-1}$でϕはϕ_δからϕ_δ/ε まで減衰するので，

κ^{-1}を電気二重層の厚さと呼び，イオン雰囲気の広がりの目安に用いる．式(2)も一見複雑に見えるが，x が大きくなるとϕ_δはやはり指数関数的に減少することがわかる.

(3)動電現象の理論

溶液側に電気二重層を持つ固・液界面に，外部より直流電場$\boldsymbol{E}$を界面に平行に印加した場合，固体面は静止しているので，溶液側に層流が発生すると界面に沿って速度の分布が生じる．

溶液中に微小立方体を仮定すると，定常状態では立方体に作用する電気力と粘性力は釣り合わねばならない．立方体中の平均電荷密度をρとすれば電気力は$\rho\boldsymbol{E}$となり，定常状態では粘性力（$\eta\ d^2\boldsymbol{u}/dx^2$）と釣り合っている（SI 単位系）．

$$\rho\boldsymbol{E} = \eta\ (d^2\boldsymbol{u}/dx^2) \cdots (6)$$

ここで $\boldsymbol{u}$ は界面又は粒子と溶液の相対速度，すなわち電気泳動移動度である．

この関係にPoisson の式を代入し，整理した後，両辺を2 回積分すると次式が得られる．

$$V = (\varepsilon_0\varepsilon_r/\eta)\phi_0\boldsymbol{E} \cdots (7)$$

したがって，電気泳動移動度 $\boldsymbol{u} = V/\boldsymbol{E}$ は

$$\boldsymbol{u} = (\varepsilon_0\varepsilon_r/\eta)\ \zeta \qquad \cdots (8)$$

で表される．

ここで η は粘度を示す．また式(8)では，表面電位ϕ_0 をζ電位（ζ） に置き換えてある．

この式はSmoluchowski の式と呼ばれ，最も広く用いられている電気泳動の式である．Smoluchowskiの式は平板を対象にして導かれたが，粒子半径(a)が電気二重層の厚さ（1／κ）に比べ大きい，a≫1／κ（またはκa）1），球状粒子に適用できるばかりでなく，半径の大きな円筒粒子にも使える．

さらに，任意の形状の大きな粒子に適用できることになるので極めて有用な式と言える．とくに25° C の水中（ε_r =78.5，η =0.89 mPa）では，式(8)を逆に解いて次式を得る．

$$\zeta = 12.8\,\boldsymbol{u}\ (\mathrm{mV}) \cdots (9)$$

ここで，$\boldsymbol{u}$の単位はμm V^{-1} s^{-1} cmで与えている．

式(9)によると1 μm V^{-1} s^{-1} cmの泳動度はζ電位の値 12.8 mV に対応することがわかる．

動電現象は全く異なった観点からアプローチされている.

第二の方法は外部電場が“点電荷に作用する”と考える方法で，Smoluchowski 式の適用極限と逆の極限，つまり小さな粒子半径(a) または二重層が厚い極限，a ≪ 1/κ（またはκa ≪ 1），で適用できる式で，Huckel の式と呼ばれている.

$$u = 2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta / 3\eta \quad \cdots(10)$$

式(10)を25° C の水中（ε_r =78.5, η =0.89 mPa）に適用し，逆に解くと次式を得る.

$$\zeta = 19.2\ (\mathrm{mV}) \quad \cdots(11)$$

ただし，uの単位はμm V^{-1} s^{-1} cmで与える.

Huckelの式は，Smoluchowski の式(８)と同様，粒子の半径(a)に依存しないが，Smoluchowski の式と比べると,2/3の因子がついているところが異なる.すなわち，Huckelの関係式を用いると同じu に対し，Smoluchowski 式による値の1.5 倍のζを示す.

この矛盾に対してHenryは次のように考えた. Smoluchowski式では粒子の存在による電場の歪ひずみ（電場は界面に並行に作用している）が考慮されているが，Huckel式では粒子が非常に小さく，その存在による外部電場の歪みが無視されている.

この電場の歪みをκaの関数として厳密に取り扱ったのがHenry[23]である. Henryはさらに，粒子は静止した液中を泳動するのではなく，対イオンによって逆方向に流れている液中を動くための効果（遅延効果）をも考慮に入れて，次式を導いた.

$$u = (\varepsilon_0\varepsilon_r / \eta)\ \zeta\ f(\kappa a) \quad \cdots(12)$$

関数f(κa)をHenry 係数と呼び，粒子の存在による外部電場の歪みの度合いを表し，κa→0 でf = 2/3 となりHenry式はHuckel の式になる.

逆に，κa→∞ではf = 1となってSmoluchowski 式となり，この極限では外部電場が完全に歪んでいる.

また，κa の中間の値については図2.18 に示すような値をとる.

電気泳動移動度とζ電位の関係にはまだ問題が一つ残っている.

それは，強電解質の電気伝導理論でなじみ深い緩和効果で，外部電場で二重層が変形して非対称になるために，粒子に逆の電気力が作用する効果である. この取り扱いは数学的困難を伴うため，まずWiersema・Loeb・Overbeek (W・L・O)[22]によっ

て，コンピュータによる数値解析法が試みられ，その後さらに，O'Brien・White[4]によって数値解析のための，より優れたプログラムが発表された．このプログラムによる計算結果の一例を図2.19 に示す．ただし，縦軸UE と横軸Z はそれぞれ無次元化した泳動度とζ電位で次式で定義される．

$$U_E = (3\ \eta\ ze\ /\ 2\ \varepsilon_0 \varepsilon_r\ kT)\cdot u \qquad Z = ze\zeta\ /\ kT \quad \cdots(13)$$

以上の彼らの計算結果を要約すると次のようになる．

（ｉ）　ζ電位が50 ｍＶ 以下のコロイド系の電気泳動では，緩和効果は無視できる．

（ⅱ）　κａ ≫ 1 または κａ ≪ 1 を満足するコロイド系では，緩和効果の影響は少ない．

（ⅲ）　1＜κａ＜100 でゼータ電位が75 ｍＶ 以上のコロイド系の u は緩和効果に大きく影響され，u の値からζ電位を見積もるのが困難になる．とりわけ（c）の結論は留意すべき点と考える．

(4)電気泳動法によるゼータ電位の測定

電気泳動法は溶液内に一定の直流電場をかけ，その電場内を泳動する粒子の速度uを測定する．泳動する粒子が顕微鏡下で観察できる場合は，光学顕微鏡や限外顕微鏡で粒子の泳動を直接観察することができる．

最近，新しい電気泳動移動度の測定技術が次々に開発されている．ドップラー効果を利用する方法や回転回折格子法などがその例である．これらの方法を用いると，従来のζ電位の値のほかに，ζ電位の分布に関する情報も得ることができる．

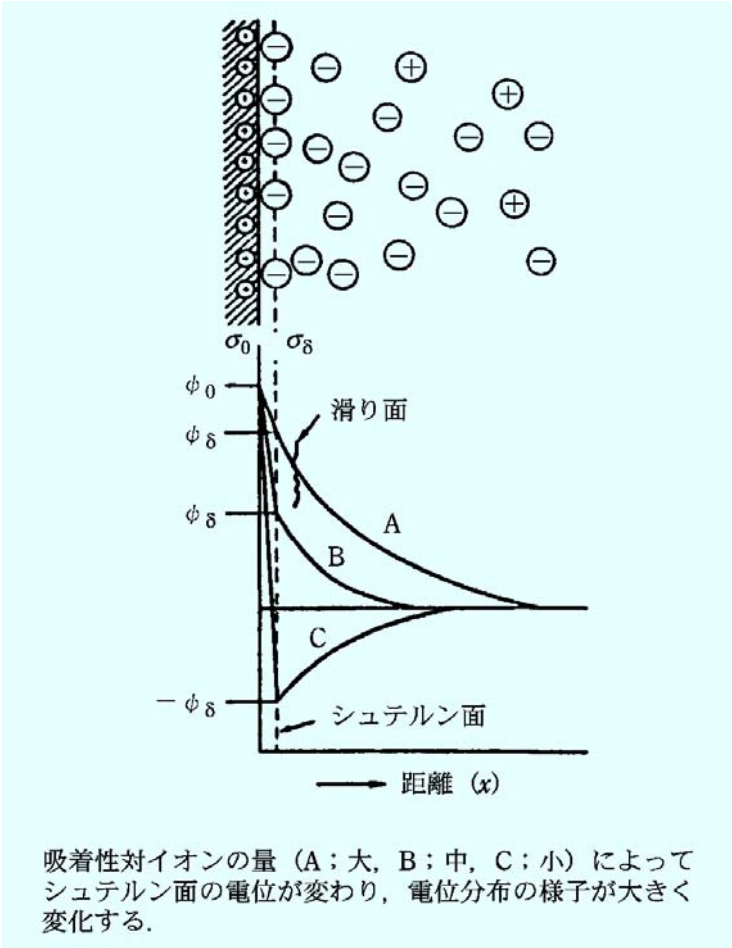


Fig. 2.17　電気二重層と電位分布の模式図

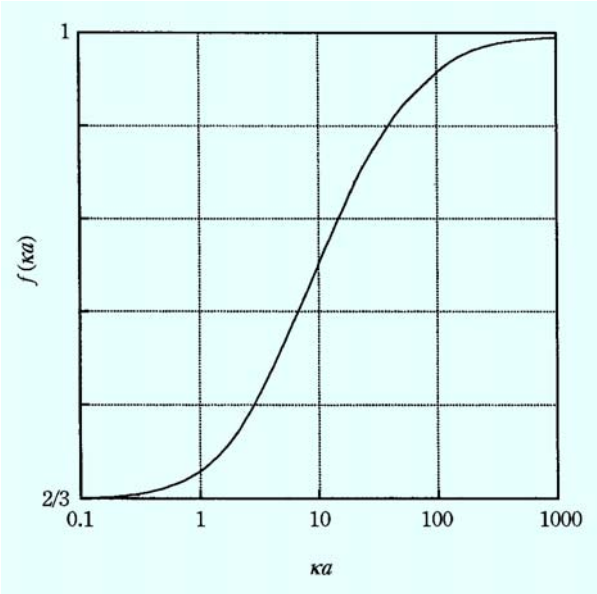
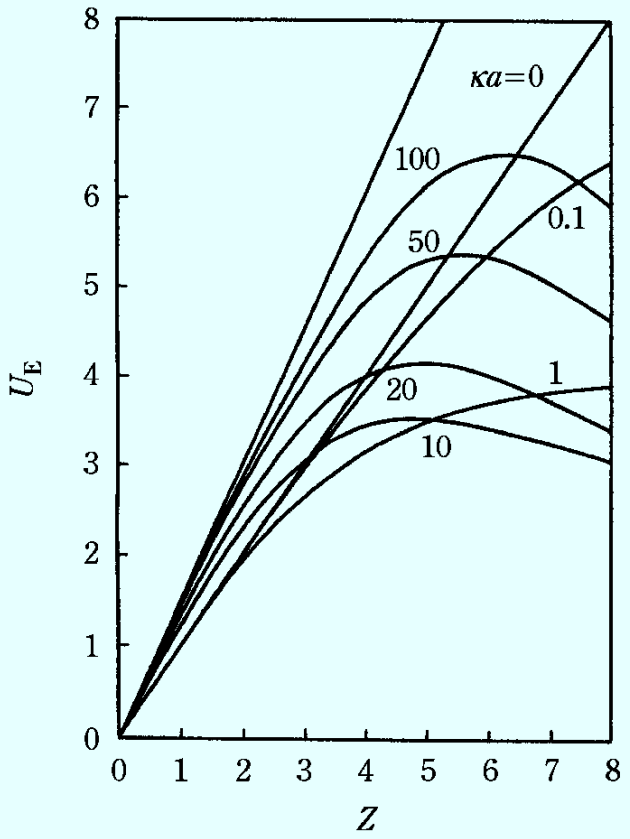


Fig. 2.18　Henry 係数　f　の κ a による変化



図中の縦軸 U_E と横軸 Z はそれぞれ,

$$U_E = \frac{3\eta ze}{2\varepsilon_r\varepsilon_0 kT}u, \qquad Z = \frac{ze\zeta}{kT}$$

で定義される無次元化した泳動速度とゼータ電位を示す。

Fig. 2.19　κ a 値に対する電気泳動移動度とζ電位の関係

(5) 本研究に用いた測定装置

機種：	大塚電子株式会社製
	ELS－8000（pH タイトレーションシステム付）
測定項目	ζ電位，　粒径
光学系	レーザードップラー法
光源	He-Ne レーザー　10 mW
検出器	フォトカウント用光電子倍増管
測定範囲	ゼータ電位　; -100～100 mV
	電気移動度　; -10×10^{-4}～10×10^{-4} $cm^2/s\cdot V$
	粒径　; 3 nm～5 μm

2.4 参考文献

(1) 田代清，泉総一，芦浦武夫，伊藤吉司，鉄と鋼，(1997)，p.223.

(2) 難波義郎，林清三郎，油化学， Vol.4，No.208，(1953).

(3) G.D.Miles, J.Ross, The effect of sodium chloride on the dynamic surface tension of sodium dodecyl sulfate solutions, J.Phys. Chem., Vol.48, No.280, (1944), p.24.

(4) 藤本武彦，新・界面活性剤入門， (1981)，p.30，三洋化成工業株式会社.

(5) 藤本武彦，新・界面活性剤入門， (1981)，p.31. 三洋化成工業株式会社.

(6) 藤本武彦，新・界面活性剤入門， (1981)，p.92. 三洋化成工業株式会社.

(7) 松浦良平，船越民雄，表面，Vol.5，No.448，(1967)，p.574.

(8) 松浦良平，船越民雄，化学の領域，Vol.11，No.939，(1967).

(9) K.S.Markley, “Fatty Acids”, Part2, Interscience Publ., Inc., (1961), p.715.

(10) 山手重好，色部航，脂肪酸化学(改訂増補版)，(1970)，p.36，幸書房.

(11) E.S.Pattison, Industrial Fatty Acid and Their Application, Chap. Ⅷ, Reinhold Publ. Corp. , New York, (1968).

(12) B.N.Tyutyunnikov, Khimiya Zhirov2, Izd. Pishchevaya Prom., Moskva, (1966), pp.13-98.

(13) 藤本武彦，新・界面活性剤入門，(1981)，p.18. 三洋化成工業株式会社.

(14) 界面活性剤研究(Ⅰ)， (1961)，p.14. 幸書房.

(15) 藤本武彦，新・界面活性剤入門，(1981)，p.137. 三洋化成工業株式会社.

(16) Hansschott and Sukkyuham, J.Pharm.Sci., Vol.64, No.4, (1975), pp.658-664

(17) J. N. Israelachvili, 分子間力と表面力(第 2 版), pp.309-311. 朝倉書店.

(18) G.C.Nutting, F.A.Long, W.D.Harkins, The Change with time of the Surface Tension of Solutions of Sodium Cetyl Sulfate and Sodium Lauryl Sulfate, J.Am.Chem.Soc., Vol.62, No.1496, (1940), pp.1319-1324.

(19) Powell,H.M. and Ewens,R.V.G., Crystal Structure of Iron Enneacarbonyl, J. Chem. Soc., Vol.61, (1939), pp.286-292

(20) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島宏行, Zeta Potential ゼータ電位 微粒子, 界面の物理化学, (1995), サイエンティスト社.

(21) 北原文雄, 古澤邦夫, 最新コロイド化学, (1990), 講談社.

(22) P.H.Wiersema, A. L. Loeb, J. Th.G.Overbeek, Calculation of the electrophoretic mobility of spherical colloid particle, J. Colloid Interface Sci., No.22, (1966), p.78.

(23) D. C. Henry, Apporoximate Analytic Expression for the electrophoretic mobility of spherical colloid particle, Proc. R. Soc. London, Ser. A, No.133, (1931), p.106.

(24) R. W. O'Brien, L. R. White, Electrophoretic mobility of spherical colloid particle, J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol.2, No.74, (1978), p.1607.

第 3 章　ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤の開発

3.1 緒　　言

現在，アルミニウム飲料缶のほとんどが絞り-しごき（Draw and wall Ironing；以下，DI と記す）加工により製造されている．すなわち円形に打ち抜かれた金属素板を絞り(Drawing)加工によりカップ状に成形し,その側面をしごき(Wall Ironing)加工で薄く成形することで飲料缶は作製されている．

この DI 加工工程では素板（Sheet metal blank）と成形金型（Die）との焼き付きを防止するために，大量の DI 加工油剤[(1)]が使用されている．

アルミニウム飲料缶用の DI 加工油剤としては，アルミニウムが凝着を生じやすいことから高い潤滑性が求められるため，合成エステル油を基油としたエマルションタイプの加工油剤[(2),(3)]が主に用いられている．

一方，飲料用の缶加工に用いられることから，特に高い安全性・衛生性が強く求められるようになり，近年になりアメリカ食品医薬品局（Food and Drug Administration；以下 FDA と記す）規格リストに記載された物質のみで加工油剤を構成することが必要となってきた．

そこで本章では FDA 規格リストを考慮し安全性，衛生性に優れ，かつ良好な DI 加工を実現する加工油剤の提案ならびに開発を行う．本章では FDA 規格リスト記載物質のみからなり，またミセル形成により高潤滑性を得ることを目的とした加工油剤を新たに提案・開発し，その結果，アルミニウム飲料缶に対して優れた絞り加工特性を実現したので報告する．

3.2 安全性・衛生性に優れた基油を用いた DI 加工油剤の開発

3.2.1 植物油を基油に用いた DI 加工油剤

現在おもに用いられている DI 加工油剤では基油である合成エステル油が FDA 規格リスト外となっている．そこでまずは基油について検討することとした．

ところで DI 加工油剤と類似の物質からなる加工油剤として水溶性切削油剤が挙げられる．水溶性切削油剤はおもに鉱物油を基油に用いてる．そこで後述する絞り試験機を用いて市販の DI 加工油剤と水溶性切削油剤の加工特性比較を行った．

その結果，図 3.1 に示すように DI 加工油剤使用時には良好に成型できた（図 3.1 (a)）が，水溶性切削油剤を DI 加工油剤として用いると，割れ（図 3.1 (b)）や絞れない（図 3.1 (c)）といった問題が発生した．このように鉱物油では DI 加工時の潤滑性が不十分であることがわかった．

そこで合成エステル油に類似した化学構造をもち，かつ FDA 規格リスト記載物質である植物油，具体的には菜種油を基油としたエマルションタイプの DI 加工油剤を開発した．そしてこの加工油剤を飲料缶製造機で実機評価したところ，合成エス

テル油を基油に用いた市販 DI 加工油剤とほぼ同等の加工特性を得ることができたが，成形された缶の側面にブラックスポットと呼ばれる黒い汚れが観察された．

この汚れは菜種油が加工時の熱により分解し，脂肪酸がアルミ塩に変化したものと考えられており[(4),(5)]，菜種油よりも耐熱性に優れた基油を用いた DI 加工油剤の開発が必要となった．

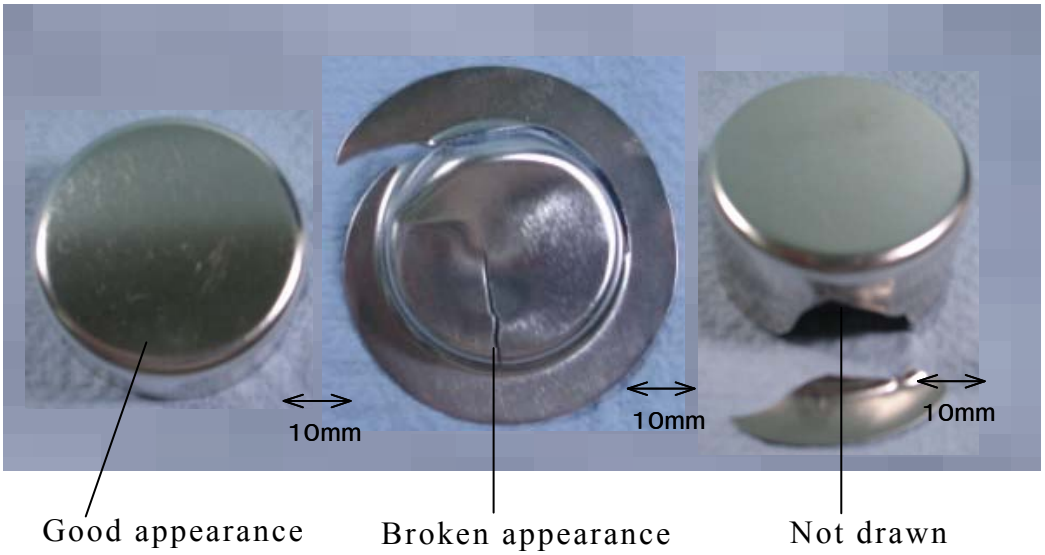


Fig. 3.1　Deep drawn cup in using of DI cutting fluid

3.2.2　ポリアルキレングリコールを基油に用いたDI加工油剤

FDA規格を満たし，かつ植物油よりも耐熱性に優れ，さらには耐バクテリア性にも優れる水溶性高分子であるポリアルキレングリコールを基油に用いることとした．なお基油にポリアルキレングリコールを用いる加工油剤はソルブルタイプに分類される．JIS規格ではエマルションタイプ（A1種）とは希釈液の外観が乳白色で不揮発分80 mass %以上とされており，ソルブルタイプ（A2種）とは希釈液の外観が半透明ないし透明で不揮発成分30 mass %以上，表面張力40 mN/m未満とされている．

ソルブルタイプの加工油剤はエマルションタイプの加工油剤に比べ，・洗浄が容易，・耐腐敗性の向上，・コスト低減，・作業環境の改善といった多くの特長を有する．しかしアルミニウムの加工においては一般に，ソルブルタイプよりもエマルションタイプの加工油剤のほうが金属表面に油性の高い成分が吸着することにより保護膜を形成するため，溶着をより抑制でき適している[(6)]．

したがってポリアルキレングリコールを基油としたソルブルタイプ加工油剤をDI加工に適用するためには，その潤滑性をより向上することが必要である．

3.3　ミセルによる潤滑性向上を目的としたDI加工油剤の提案および検討

3.3.1　ソルブルタイプ加工油剤の潤滑性向上

ソルブルタイプ加工油剤の潤滑性を高めるために，脂肪酸やアルカノールアミン塩を添加することが一般的に行われる．脂肪酸は図3.2のようなモデルにより金属表面に吸着し潤滑性を高め，炭素数が多いほどさらに高めることができる．しかしDI加工油剤のように水で希釈して使用する場合にも同様の高い潤滑性が得られるかどうかは不明である．一方，鉄系材料の加工においては潤滑性を高めるために，加工油剤に高分子材料を添加し滑り作用を高める方法が用いられることがある．

そこで，こうした方法を参考に，潤滑性を高める作用のある脂肪酸・アルカノールアミン塩をDI加工油剤に添加し，さらにそれをミセル化することでミセルによる滑り作用（図3.3）を発現させ高い潤滑性を得ることを新たに着想した．

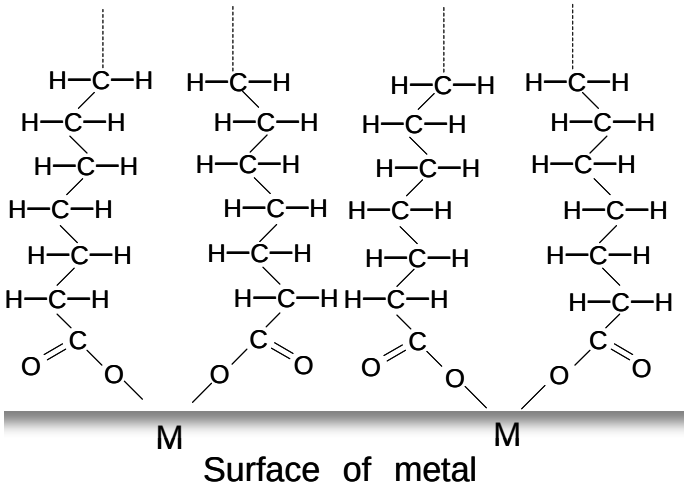


Fig. 3.2 Chemical adsorption model of fatty acid

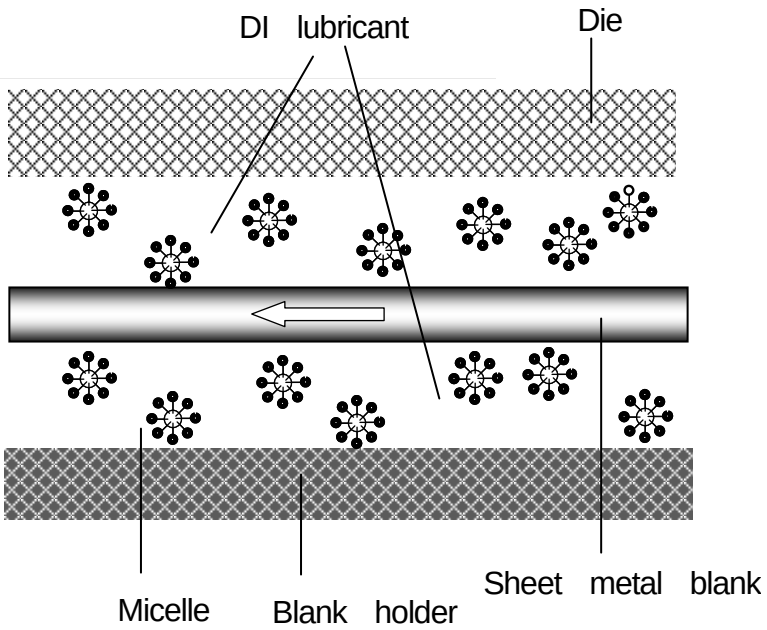


Fig. 3.3 Conceptual model of lubrication with micelle of fatty acid

3.3.2　ミセル形成に関する脂肪酸の検討

脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成に着目し，脂肪酸，アルカノールアミンおよびポリアルキレングリコール（基油），水で構成した加工油剤試料を作製した．

脂肪酸としては炭素数の異なる代表的な3種類の脂肪酸,すなわちカプリル酸(炭素数 8，以下 CA-A と記す)，ラウリン酸（炭素数 12，以下 LA-A と記す）およびオレイン酸（炭素数 18，以下 OL-A と記す）を用いた．アルカノールアミンにはトリエタノールアミン（以下，TEA と記す)，基油にはポリプロピレングリコール（分子量 1000，以下 PPG と記す）を用い，脂肪酸：TEA：PPG＝1：5：1 のモル比で試料を作製した．そして脂肪酸濃度などを変化させながら試料の表面張力を測定し，ミセル形成状態を評価した．アルミニウム飲料缶用の DI 加工油剤は原液を 2.5～5 %に希釈して使用されるため，脂肪酸濃度として 0.005～0.1 mol/L の範囲を中心に設定した．

図 3.4 に表面張力（YTS 社製 DVS-2000 を使用）の測定結果を示す．CA-A の TEA 塩は脂肪酸濃度 0.005～0.1 mol/L の範囲の表面張力は高くミセルを形成していない．これは CA-A の TEA 塩は炭素数が 8 と少なくミセルを形成できなかったためと考えられる．一方，LA-A の TEA 塩は脂肪酸濃度 0.005 mol/L では表面張力が高くミセルを形成していないが，脂肪酸濃度 0.01～0.1 mol/L の範囲の表面張力は低くミセルを形成している．OL-A の TEA 塩は DI 加工油剤の実使用上の脂肪酸濃度 0.005～0.1 mol/L の範囲で表面張力は低くミセルを形成している．

DI 加工油剤としては PPG を基油として添加しており，ここでは CA-A の TEA 塩も低い表面張力を示した．しかし PPG のみを添加した試料においても表面張力が低いことから，これがミセル形成を示すものであるかは不明である．

次に脂肪酸種類によりミセル形成に違いがみられた脂肪酸濃度 0.1 mol/L において摩擦特性および絞り特性について評価を行い，ミセル形成との相関について検討する．

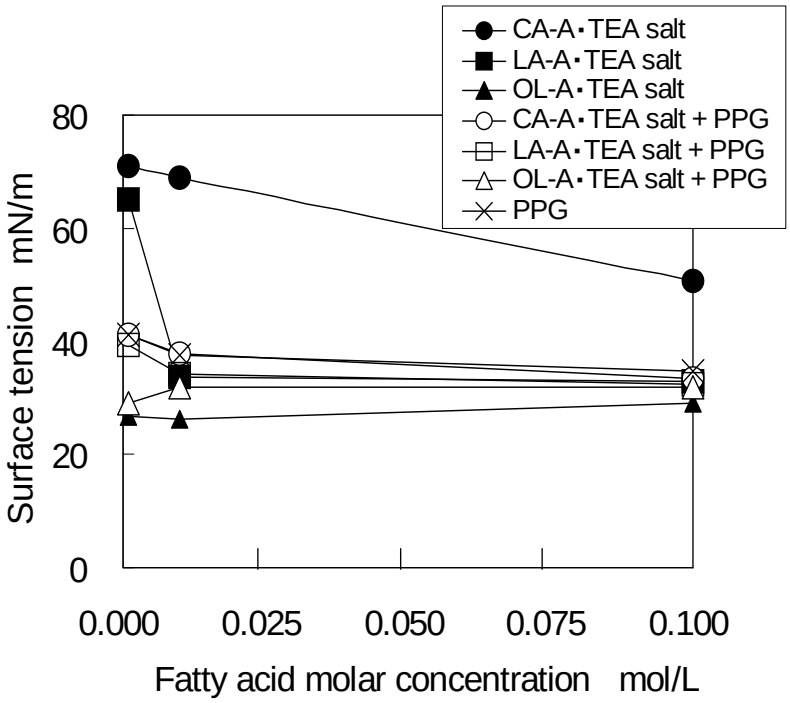


Fig. 3.4 Surface tension of soluble lubricant

3.3.3　摩擦特性の評価

前節の結果を参考に，8 種類の DI 加工油剤試料（表 3.1）を作製し，その潤滑特性をボール・オン・プレート摩擦摩耗試験機（神鋼造機株式会社製 SZ-FT-93B）を用いて評価した（図 3.5）．摩擦摩耗試験ではボールに SUJ2（直径 3 mm）を，金属プレートには最も溶着を起こし易い純アルミニウム A1050（18 mm － 28 mm － t 1 mm）を用い，負荷荷重 5 N，摺動半径 5 mm，回転数 200 rpm として，液温度を 20 ±2℃に調整して行った．なお，8 種類の DI 加工油剤試料の粘度は液温 20 ℃では，すべて 0.4 Pa･s（B 型粘度計）であった．

評価結果として摩擦係数の時間変化を図 3.6 に示す．同図からわかるように，小さな摩擦係数が持続する加工油剤試料（No.2，3，5，6）は，PPG 添加の有無とは関係なく，すなわち液の表面張力とは相関がない．

そして脂肪酸として LA-A や OL-A を用いることで低摩擦を持続できることから，潤滑性向上にミセル形成が非常に有効であることが推測された．

Table 3.1 Lubricants tested for friction and wear

	Fatty acid mol/L		TEA mol/L	PPG mol/L
No.1	CA-A	0.01	0.05	—
No.2	LA-A	0.01	0.05	—
No.3	OL-A	0.01	0.05	—
No.4	CA-A	0.01	0.05	0.01
No.5	LA-A	0.01	0.05	0.01
No.6	OL-A	0.01	0.05	0.01
No.7	—		0.05	—
No.8	—		—	0.01

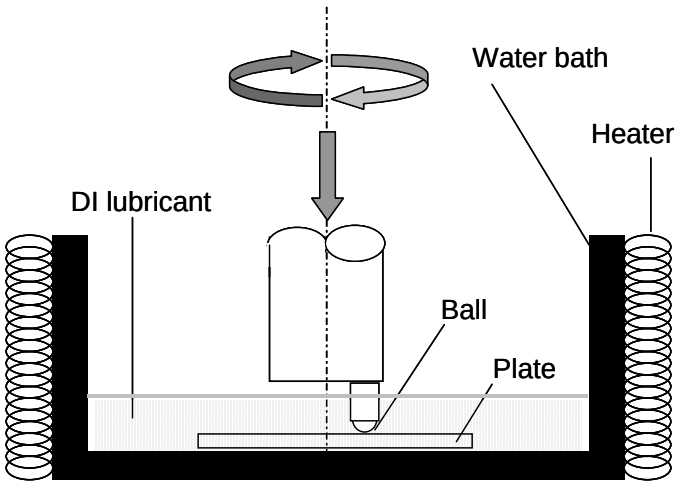
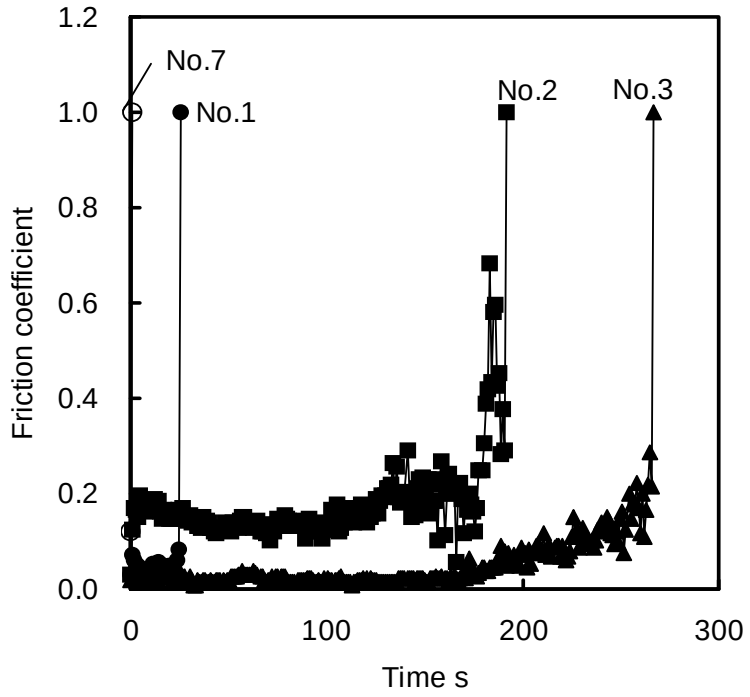
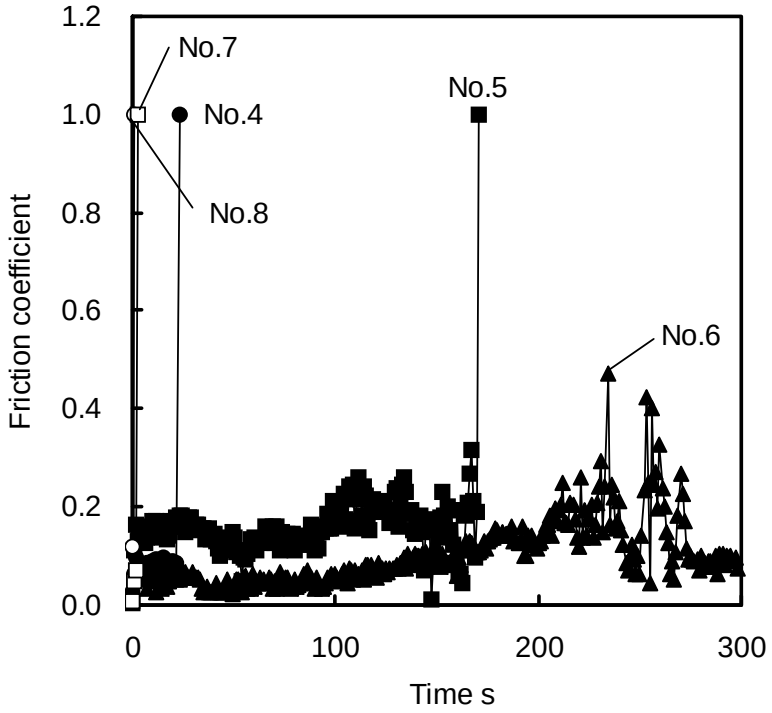


Fig. 3.5 Experimental setup of ball on plate friction test



(a) Lubricants containing fatty acid and TEA



(b) Lubricants containing fatty acid, TEA and PPG

Fig.3.6 Changes of friction coefficients with time

3.3.4　絞り特性の評価

アルミニウム飲料缶用の絞り-しごき加工油剤は再絞りとしごきの工程に用いられ，特に再絞り時の潤滑性が重要とされる．そこで次に実用に近い加工特性が得られる絞り試験を行った．試験には自動型万能絞り試験機（JT トーシ製）を用い（図 3.7)，表 3.2 に示す条件[7]で絞り試験を行った．なお，ブランクに用いた A3004H19 は，実際に飲料缶に用いられる Al-Mn 系の材質である．ダイとパンチの間隙量については実用機と同じ値に設定した[7]．またしわ押さえ力については 3 水準変化させた．試験前に予めダイ，パンチ，しわ押さえ部を研磨し，ヘキサンで脱脂した．ブランクについても予めヘキサンとアセトンで洗浄した．

そして加工油剤を，まずしわ押さえに 1 mL 滴下してのばし，その上にブランクを設置した．さらにブランクの上に 1 mL 滴下した．絞り試験は 5 回連続して行い，加工油剤の塗布のみ毎回行った．

加工油剤試料としては前節までと同様に,脂肪酸,TEA,PPG そして水から構成し，それらのモル濃度を脂肪酸：TEA：PPG＝0.01 mol/L：0.05 mol/L：0.01 mol/L とした．そして本節では脂肪酸について詳細に検討するために，炭素数や構造の異なる計 10 種類の脂肪酸を選択した．

試験結果を表 3.3 に示す．ここでは連続して絞りを行った 5 個中の問題なく成形できた個数で評価した．ハッチングを施した範囲が良好に絞りを行えた条件を示しているが，前節の摩擦特性の評価結果と同様，ラウリン酸よりも炭素数の小さい脂肪酸では成形ができなかった．このように絞りについても脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成が極めて重要であることが明らかになり，炭素数が 18 と多いオレイン酸が特に優れていることがわかった．

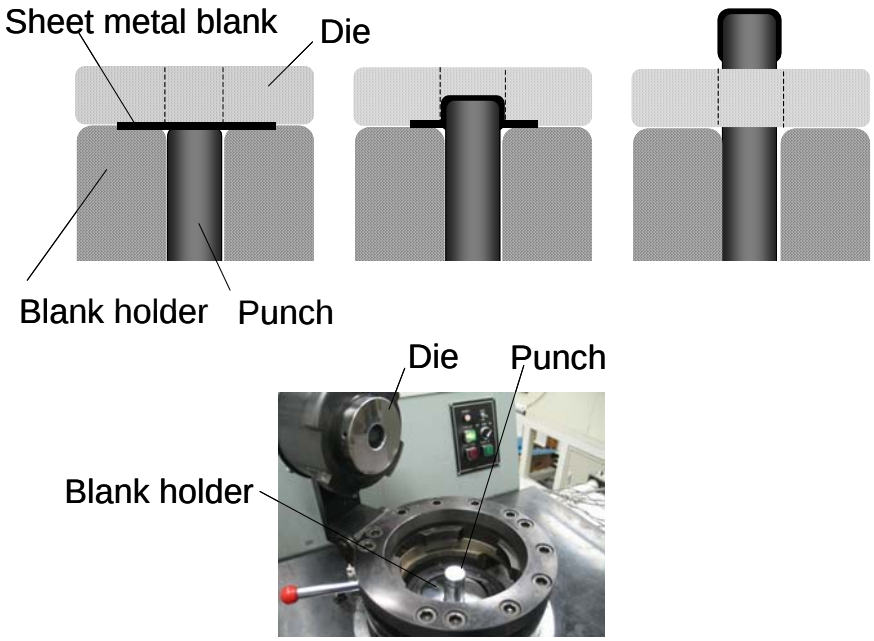


Fig. 3.7 Experimental setup of DI test

Table 3.2 DI test conditions

Sheet metal blank	A3004H19
	ϕ 70 mm – t 0.3 mm
Die	SKD11, Cr-coating
	ϕ 40.3 mm, Corner radius 6 mm
Punch	SKD11
	ϕ 40.0 mm, Corner radius 2 mm
Clearance between die and punch	0.15 mm
Drawing speed	1.0 mm/s
Punch stroke	40 mm

Table 3.3 Success ratio in DI drawing test

Type of fatty acid	Num. of Carbon	Blank holding force kN		
		10	12	15
Caprylic (CA-A)	8	0/5	0/5	0/5
Iso-nonanoic	9	0/5	0/5	0/5
Neo-decanoic	10	0/5	0/5	0/5
Undecanoic	11	0/5	0/5	0/5
Lauric (LA-A)	12	3/5	3/5	0/5
Myristic	14	5/5	5/5	1/5
Palmitic	16	5/5	5/5	2/5
Stearic	18	5/5	5/5	2/5
Oleic (OL-A)	18	5/5	5/5	5/5
Recinolec	18	5/5	5/5	5/5

3.4　開発 DI 加工油剤の特性評価

3.4.1　開発 DI 加工油剤の構成および実験条件

前章における結果をもとに，脂肪酸としてオレイン酸を用いた DI 加工油剤の原液（表 3.4）を開発した．同表には FDA 規格リストに記載されている物質の番号も併記した．いずれも FDA 規格を満足している．ここでオレイン酸の含有率については以下のように決定した．オレイン酸含有率を高めることで潤滑性が高まることが考えられる．

しかしオレイン酸などの不飽和結合を有する脂肪酸を原液中に 10 wt %以上添加すると，3.2.1 節で述べたブラックスポットが発生しやすくなる．そこで表 3.4 の構成による加工油剤を基準に，オレイン酸含有率を 10 wt %，20 wt %とした加工油剤についても特性評価を行った．

また開発加工油剤の実用性を検討するために，市販のエマルションタイプの DI 加工油剤（基油は合成エステル油）とソルブルタイプの DI 加工油剤（FDA 規格未対応）と比較評価を行った．そしていずれの加工油剤とも 3 %に希釈し，絞り試験に供した．

開発 DI 加工油剤原液の 3 %希釈液中の各成分モル濃度は脂肪酸:TEA:PPG＝0.005 mol/L：0.030 mol/L：0.006 mol/L となる．なお，脂肪酸すなわちオレイン酸の濃度 0.005 mol/L の場合でも図 3.4 に示したようにミセルを形成している．

加工油剤の特性評価としては，3.3.4 節で述べた絞り試験により行った．ここでは成形個数だけでなく，成形された缶の側壁面状態すなわちスクラッチの発生状態についても評価した．

Table 3.4　Developed DI lubricant

Component	wt %	FDA list No.
Oleic acid　(OL-A)	5	175,176,177
Triethanolamine　(TEA)	15	175,176,177,178
Polypropylene glycol　(PPG)	20	173,175,177,178
Antibacterial amine	2	178
Surfactant	10	172,173,176,177,178
Water	48	

3.4.2　実験結果

表 3.5 に結果を，しわ押さえ力 12 kN で絞った時の缶の側壁面状態を図 3.8 に示す．これらからわかるように，新たに開発した DI 加工油剤は，現在すでに用いられている市販の加工油剤に比べ，同等以上の成形特性を示した．また，オレイン酸含有率 5 wt%の成形性は 10 wt%，20 wt%の場合と同様であった．なお，オレイン酸濃度を高くするとブラックスポットの発生や発泡，原液安定性の劣化などの加工性能以外の不具合が生じやすくなるため，5 wt%が適していると考えられる．

Table 3.5 Success ratio and appearance of side wall in DI test

Type of lubricant	Blank holding force kN		
	10	12	15
Developed lubricant	5/5	5/5	5/5
	Good	Good	Good
Commercial emulsion lubricant	5/5	5/5	0/5
	Good	Good	-
Commercial soluble lubricant	5/5	5/5	0/5
	Scratch	Scratch	-

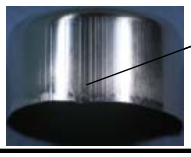
Sample	Surface appearance
Developed lubricant	↔ 10mm
Commercial emulsion lubicant	↔ 10mm
Commercial soluble lubricant	 Scrach ↔ 10mm

Fig. 3.8 Appearance of drawn can

3.5 結　　言

アルミニウム飲料缶の製造工程で使用される絞り-しごき（DI）加工油剤の安全性・衛生性の向上を目的に，FDA 規格リスト記載物質のみで構築した加工油剤を開発した．そして脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成に着目し検討を行った結果，次のような結論を得た．

(1)　植物油を基油に用いた加工油剤を用いると成形された缶の壁面に黒い汚れが生じやすく，油の耐熱性に問題があることがわかった．

(2)　FDA 規格リスト記載物質のみからなり，また高い潤滑特性を得ることを目的に，脂肪酸・アルカノールアミン塩を含有した加工油剤を開発した．

(3)　脂肪酸・アルカノールアミン塩がミセルを形成することで優れた摩擦特性を得ることができ，市販の DI 加工油剤と比較して，より優れた絞り加工特性を実現することができた．

3.6 参考文献

(1) J. Bech et al., A Study of Mechanism of Liquid Lubrication in Metal Forming, *Annals of the CIRP*, Vol.47, No.1 (1998), pp.221-226.

(2) 碓井栄喜，稲葉隆，アルミニウムのDI加工と潤滑油，プレス技術，Vol.23, No.3 (1985), pp.47-53.

(3) 今津勝宏，アルミニウムDI缶のトライボロジー，トライボロジスト，Vol.35, No.8 (1990), pp.540-545.

(4) 小山克己，神林幹，稲林芳人，藤倉潮三，アルミニウムDI缶の黒すじ発生機構，軽金属，Vol.41, No.1 (1991), pp.18-24.

(5) 伊藤清文，土田信，竹島義雄，アルミニウムDI缶の表面性状に及ぼす再絞り加工条件の影響，住友軽金属技報，Vol.32, No.3 (1991), pp.177-183.

(6) 中村隆，糸魚川文広，館石太一，アルミニウム合金と鋼の摩擦・摩耗に対する油性剤の効果，第3回機素潤滑設計部門講演会講演論文集，No.03-03 (2003-4), pp.123-124.

(7) 大硲進，横田秀雄，小倉茂稔，アルミニウム深絞り・しごき缶用加工油剤の研究(第1報)，トライボロジスト，Vol.34, No.12 (1989), pp.894-900.

第４章　ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた絞りーしごき加工油剤の開発

4.1 緒　　言

第 3 章では FDA 規格リストを考慮し安全性，衛生性に優れ，かつ良好な DI 加工を実現する加工油剤の開発に脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成を用いた．

第 3 章で開発した DI 加工油剤は，ソルブルタイプの DI 加工油剤であり，潤滑性を高めるために，脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成に着目し，摩擦特性および絞り特性のについて評価を行った．

その結果，脂肪酸・アルカノールアミン塩がミセルを形成することで優れた摩擦特性が得られ，より優れた絞り加工特性を実現できることが明らかになった[(5)]．

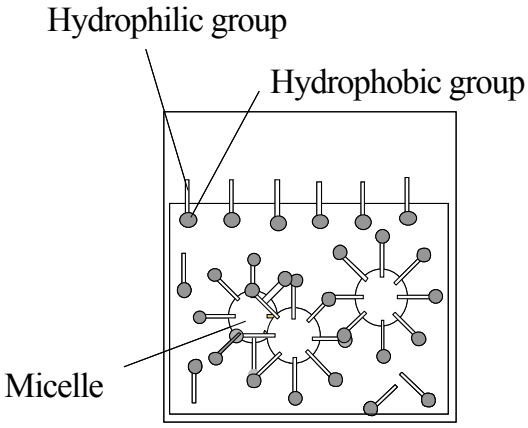
本章では FDA 規格リスト記載物質のみからなり，またミセル形成に加え，基油であるポリアルキレングリコールの最適化により，高潤滑性を得ることを目的とした加工油剤を検討した．その結果，アルミニウム飲料缶に対して優れた絞り加工特性を有する DI 加工油剤の作用機構を明らかにしたので報告する．

4.2 ポリアルキレングリコールを用いた DI 加工油剤の潤滑性向上

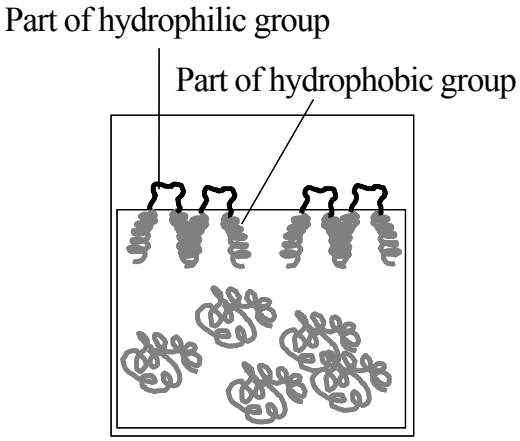
脂肪酸・アルカノールアミン塩やポリアルキレングリコールの水溶液中での状態を推測できる物性値の 1 つである表面張力に着目した．

脂肪酸・アルカノールアミン塩は脂肪酸の種類すなわち炭素数によってミセル形成濃度が異なる．脂肪酸・アルカノールアミン塩がミセルを形成する濃度では気相と液相の界面で，脂肪酸のアルキル基すなわち疎水基を気相に，カルボキシル基とアルカノールアミンで形成される親水基を液相にして配列することで表面張力が低下する（図 4.1(a)）．脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成が摩擦抵抗の低減，すなわち，低い摩擦係数の持続と密接な相関があることは既に明らかになっている（図 3.5，図 3.6(a)）[(5)]．

一方，ポリアルキレングリコールは水溶液中で同一分子内にヘリックス状となった親水基部と，直鎖状になった疎水基部を形成する．そして，気相と液相の界面で，疎水基部を気相に，親水基部を液相にして配列することで表面張力を低下させる（図 4.1(b)）．ポリアルキレングリコールによる表面張力の低下と低い摩擦係数の持続に関しては，相関は見られなかったが，ミセル形成により低い摩擦係数を維持したオレイン酸を用いた加工油剤においては，ポリアルキレングリコールを添加することで低い摩擦係数がさらに持続された（図 3.6(b)）[(5)]．



(a) Micelle formation by aggregation of fatty acid and alkanolamine in water



(b) The polymer polypropylene glycol in water

Fig. 4.1 Conceptual model of soluble-type lubricants

このことより，ポリアルキレングリコール自身が低い摩擦係数の持続や絞り特性に影響を与えるのではなく，ポリアルキレングリコールは脂肪酸・アルカノールアミン塩を金属表面に導入するキャリアとして働いていると推測した．

そこで，ポリアルキレングリコールを最適化することで，脂肪酸・アルカノールアミン塩を金属表面に有効に導入するキャリア効果を発現させ，ダイとしわ押さえに挟まれたブランクの滑り性を高めることによる絞り特性の向上を新たに着想した．

4.3　脂肪酸・アルカノールアミン塩とポリアルキレングリコールの絞り特性

4.3.1　絞り特性の評価

アルミニウム飲料缶用の絞り-しごき加工油剤は再絞りとしごきの工程に用いられ，特に再絞り時の潤滑性が重要とされる．そこで次に実用に近い加工特性が得られる絞り試験を行った．

試験には自動型万能絞り試験機（JT トーシ製）を用い（図 3.7），表 3.2 に示す条件[6]で絞り試験を行った．なお，ブランクに用いた A3004H19 は，実際に飲料缶に用いられる Al-Mn 系の材質である．

ダイとパンチの間隙量については実用機と同じ値に設定した[6]．

またしわ押さえ力については 3 水準変化させた．試験前に予めダイ，パンチ，しわ押さえ部を研磨し，ヘキサンで脱脂した．ブランクについても予めヘキサンとアセトンで洗浄した．そして加工油剤を，まずしわ押さえに 1 mL 滴下してのばし，その上にブランクを設置した．さらにブランクの上に 1 mL 滴下した．絞り試験は 5 回連続して行い，加工油剤の塗布のみ毎回行試験結果は連続して絞りを行った 5 個中の問題なく成形できた個数で評価した．ハッチングを施した範囲が良好に絞りを行えた条件を示している．

4.3.2　ポリアルキレングリコールに着目した絞り特性の評価

すでに脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成が小さな摩擦係数の持続と絞り特性に大きく影響すること，また，脂肪酸としてはオレイン酸が優れた絞り特性を発揮することを報告した（表 3.3）[5]．

そこでさらなる絞り性の向上のために基油として用いたポリアルキレングリコールについて，より詳細に検討した．

加工油剤試料には分子量の異なる 3 種類のポリプロピレングリコール（分子量 700 g/mol，1000 g/mol，2000 g/mol，以下それぞれ PPG700，PPG1000，PPG2000 と記す）を用いた．また，PPG2000 は水への溶解度が低いことから，水溶性切削油剤

でよく使用されるエチレンオキサイド基を導入した構造のポリマであるポリエチレンオキサイドーポリプロピレンオキサイドブロックポリマー（分子量 1800 g/mol，重量比でプロピレンオキサイド：エチレンオキサイド＝1：9，以下 Pw-61 と記す）をあわせて評価した．ポリアルキレングリコール水溶液の特徴としては曇点を有していることである（表 4.1）．

加工油剤試料に用いたポリアルキレングリコールの 1 %水溶液の曇点は PPG700，PPG1000，PPG2000，Pw-61，それぞれ 42℃，21℃，14℃，24℃である．加工油剤は，脂肪酸にはオレイン酸（以下 OL-A と記す），アルカノールアミンにはトリエタノールアミン（以下 TEA と記す）を用い，OL-A：TEA＝0.01 mol/L：0.05 mol/L にポリアルキレングリコールをそれぞれ 10000 ppm 添加した．ポリアルキレングリコールの 10000 ppm は PPG1000 の含有量 0.01 mol/L と重量濃度換算で同じとした．上記の加工油剤試料に Blank としてポリアルキレングリコールを含まないものを加え，表 3.2 に示す条件で絞り試験を行った．

試験結果を表 4.2 に示す．基油のポリアルキレングリコールを含まない Blank では絞り特性が低下した．また，PPG1000 よりも曇点の高いもの，すなわち水への溶解度が高いものほど絞り特性が低下した．

PPG1000 よりも曇点が低く，水への溶解度が低い PPG2000 が PPG1000 よりも絞り特性が若干，低下した原因については，PPG2000 が水に溶解しきれない状態であったためキャリアとして働かなかった，もしくは，オレイン酸・アルカノールアミン塩のミセル形成を PPG2000 が阻害し，ミセル形成状態を変化させたためと推測している．

このことから，基油の選定により，絞り特性が変化することがわかった．さらに，本章のミセル形成を用いた DI 加工油剤の基油としては PPG1000 が適していることがわかった．

Table 4.1 Polyalkylene glycols tested.

Type	Molecular weight g/mol	Clouding point °C
PPG700	700	42
PPG1000	1000	21
PPG2000	2000	14
Pw-61	1900	24

Table 4.2 Success ratios for polyalkylene glycols tested for drawing capability

Polyalkylene glycol	Blank holding force kN		
	10	12	15
Blank	5/5	2/5	0/5
PPG700	5/5	5/5	0/5
PPG1000	5/5	5/5	5/5
PPG2000	5/5	5/5	3/5
Pw-61	5/5	5/5	0/5

4.4　開発 DI 加工油剤の特性評価

4.4.1　開発 DI 加工油剤の構成および実験条件

前章における結果から，第 3 章で開発した脂肪酸としてオレイン酸，ポリアルキレングリコールには PPG1000 を用いた DI 加工油剤の原液（表 3.4）が最も DI 加工には適していることが分かった．同表には FDA 規格リストに記載されている物質の番号も併記した．いずれも FDA 規格を満足している．

開発 DI 加工油剤原液の 3 %希釈液中の各成分モル濃度は OL-A：TEA：PPG1000＝0.005 mol/L：0.030 mol/L：0.006 mol/L となる．なお，OL-A の濃度 0.005 mol/L の場合でも低い表面張力を示し，ミセルを形成している．

加工油剤の特性評価としては，4.4.1 節で述べた絞り試験により行った．ここでは成形個数だけでなく，成形された缶の側壁面状態すなわちスクラッチの発生状態についても評価した．

4.4.2　実験結果

表 3.5 に結果を，しわ押さえ力 12 kN で絞った時の缶の側壁面状態を図 3.8 に示す．これらからわかるように，新たに開発した DI 加工油剤は，現在すでに用いられている市販の加工油剤に比べ，同等以上の成形特性を示した．また，OL-A の含有率 5 wt%の成形性は 10 wt%，20 wt%の場合と同様であった．なお，OL-A 濃度を高くするとブラックスポット[(7),,]の発生[(7),,(8)]や発泡，原液安定性の劣化などの加工性能以外の不具合が生じやすくなるため，5 wt%が適していると考えられる．

4.5 結　　言

アルミニウム飲料缶の製造工程で使用される絞り-しごき（DI）加工油剤の安全性・衛生性の向上を目的に，FDA 規格リスト記載物質のみで構築した加工油剤を開発した．そして脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成と基油のポリアルキレングリコールに着目し検討を行った結果，次のような結論を得た．

(1)　FDA 規格リスト記載物質のみからなり，また高い潤滑特性を得ることを目的に，脂肪酸・アルカノールアミン塩とポリアルキレングリコールを含有した加工油剤を開発した．

(2)　脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセルを形成と脂肪酸・アルカノールアミン塩のブランク表面へのキャリアとして基油にポリアルキレングリコールを用いた DI 加工油剤は優れた絞り特性をもつことがわかった．

(3)　脂肪酸にオレイン酸，基油にポリプロピレングリコール（分子量 1000 g/mol）を用いた開発品は市販の DI 加工油剤と比較して，より優れた絞り加工特性を実現することができた．

4.6 参考文献

(1) J. Bech et al., A Study of Mechanism of Liquid Lubrication in Metal Forming, *Annals of the CIRP*, Vol.47, No.1 (1998), pp.221-226.

(2) 碓井栄喜，稲葉隆，アルミニウムのDI加工と潤滑油，プレス技術，Vol.23, No.3 (1985), pp.47-53.

(3) 今津勝宏，アルミニウムDI缶のトライボロジー，トライボロジスト，Vol.35, No.8 (1990), pp.540-545.

(4) 中村隆，糸魚川文広，館石太一，アルミニウム合金と鋼の摩擦・摩耗に対する油性剤の効果，第3回機素潤滑設計部門講演会講演論文集，No.03-03 (2003-4), pp.123-124.

(5) 山本修太郎，榎本俊之，ミセル形成を用いた絞り-しごき加工油剤の開発，日本機械学会論文集(C 編), Vol.74, No740 (2008), pp.978-983.

(6) 大硲進，横田秀雄，小倉茂稔，アルミニウム深絞り・しごき缶用加工油剤の研究(第1報)，トライボロジスト，Vol.34, No.12 (1989), pp.894-900.

(7) 小山克己，神林幹，稲林芳人，藤倉潮三，アルミニウムDI缶の黒すじ発生機構，軽金属，Vol.41, No.1 (1991), pp.18-24.

(8) 伊藤清文，土田信，竹島義雄，アルミニウムDI缶の表面性状に及ぼす再絞り加工条件の影響，住友軽金属技報，Vol.32, No.3 (1991), pp.177-183.

第５章　置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた水溶性金属加工油剤の開発

5.1 緒　　言

アルミニウム材の使用用途，加工内容は多岐に渡っているが，共通する課題として工具への溶着と加工油剤によるアルミニウム材そのものの腐食が挙げられる．特に近年，小径の転造タップ加工などにおいて溶着に起因する工具破損が大きな問題となっている．そこで摩擦係数が極めて低いDLC（Diamond-Like Carbon）を工具にコーティングする技術[(1),(2)]が多方面で用いられているが，工具折損はやはり生じてしまい，加工現場の要求に応えるには至っていない．

アルミニウム材は軟らかく，かつ融点も低いため工具への溶着を起こしやすく，加工性能が低下しやすい．そこで現在，良好な耐溶着性を得ることを目的に，アルミニウム材の加工油剤には基油に鉱物油を用いたエマルションタイプの水溶性加工油剤がおもに使用されている．さらに耐溶着性を向上させるために，塩素系，リン系極圧剤や植物油，エステル系化合物などの油性向上剤の添加が実際の加工油剤では行われている．

しかし，塩素系極圧剤はダイオキシン発生の原因となり，リン系極圧剤は腐敗促進や富栄養化，植物油やエステル系化合物は熱劣化や加水分解による劣化を生じるなど，環境負荷が極めて高いという問題を有している．

一方，アルミニウム材は両性金属であるため弱アルカリ性領域（pH 8.5～10.5）でも腐食しやすい．一般に，水溶性金属加工油剤は潤滑・防錆効果を有する脂肪酸を水に溶解させるために，液を弱アルカリ性にするアルカノールアミンを添加している．そのため，防食を目的として，特定の脂肪酸やリン系および珪素系の防食物質[(3)～(5)]を別途添加している．しかしアルカノールアミンはアルミニウムの腐食因子であるだけでなく，廃水処理高負荷物質でもあるため，近年，非/低窒素，非/低アミンの水溶性金属加工油剤[(6)]が要望されている．

そこで本章では，アルミニウム材の加工性能，特に耐溶着性向上を目的とした水溶性金属加工油剤の提案・開発を行う．本章では，優れた耐溶着性を実現するために，置換エネルギーの考え方[(7)]を取り入れ，脂肪酸のアルミニウム材表面への有効な導入・供給を新たに着想した．

その結果，アルミニウム材に対して耐溶着性に優れ，かつ良好なアルミニウム防食性を有し，さらに環境への影響にも配慮した非窒素系の水溶性金属加工油剤を開発したので報告する．

5.2　ミセル形成・油膜形成を利用した加工油剤の検討

5.2.1　転造タップ試験による耐溶着性の評価

アルミニウム材の加工において高い耐溶着性を要求されるものとしてタップ加工がある．その中でも特に，小径の転造タップ加工では加工油剤の耐溶着性効果が顕著に現われる．そこで小径転造タップ加工により加工油剤の特性を評価することとした．

小径（M4）の転造タップ試験には，立型マシニングセンタ（ヤマザキマザック製 Vertical Center Nexus 410A）を用いて，表 5.1 の条件で行った．ここでタップ加工条件においては引っ掛かり率が耐溶着性に強く影響を与えることが知られている．引っ掛かり率とは，雄ネジの山と雌ネジの溝がかみ合う比率を 0～100 %で表したものである．例えばタップ谷部の径と下穴径が同じ場合は引っ掛かり率が 100 %となる．通常，引っ掛かり率は 90 %程度に設定されているが同表の引っ掛かり率は 119 %である．本加工条件では耐溶着性に起因するタップ折損（図 5.1）が発生しやすく，量産工程で使用されている市販加工油剤では 10 穴までにタップ折損が発生するものがほとんどである．

評価項目である耐溶着性は工具折損せずに加工できる穴数で比較し，10 穴もしくは 15 穴まで評価した．試験は再現性を確認するために 3 回行い，1～5 穴，5～9 穴，>10 穴の 3 段階評価もしくは 1～5 穴，5～9 穴，10～14 穴，>15 穴の 4 段階評価とした．そして著者らのこれまでの研究等を参考に，良好な耐溶着性が得られると考えられる 2 種類の加工油剤について評価を行った．

Table 5.1 Conditions of tapping test

Workpiece material	AC4C
Tool	Tapping M4.0×0.7 after Drilling 3.6 mm Co high-speed steel
Peripheral speed	5.0 m/min.
Feed rate	0.7 mm/revolution
Depth	7.0 mm non-perforation

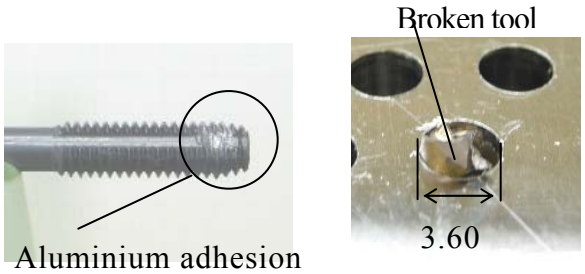


Fig. 5.1 Aluminium adhesion for tap and the broken tool

5.2.2　ミセル形成を用いたアルミニウム用加工油剤

ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤[8]を参考に，ミセル形成により滑り性を発現することで耐溶着を高めることを検討した．

実際にポリアルキレングリコールを基油に用い，脂肪酸・アルカノールアミン塩（具体的にはオレイン酸・トリエタノールアミン塩）を添加した加工油剤を作製し，表 5.1 の条件で加工実験を行った．

その結果，1～5 穴でタップは折損してしまい，耐溶着性が不十分であることがわかった．このことからミセル形成を利用した潤滑効果は絞りーしごき加工や引抜きなどの滑り性を要求される加工には効果が高いが，耐溶着性を必要とされる小径の転造タップ加工では不十分であることが判明した．

5.2.3　油膜形成を用いたアルミニウム用加工油剤

一般に，水溶性金属加工油剤で耐溶着性を高めるために，エマルション内の油を被削材上で油膜として形成する方法が挙げられる．

ここでエマルション（粒子径 1～10 μm）はマイクロエマルション（粒子径 1 μm 以下）に比べ耐溶着性に優れており，その理由は粒子径が大きいためと考えられている．すなわち，粒子径が大きいほど溶着を抑制する油を工具と被削材との間に多量に供給できる，また粒子径が大きいほどエマルションが不安定となり油膜を形成しやすいことなどが推測されている．

しかし，市販の様々な加工油剤を用いて表 1 と同様の小径（M4）の転造タップ加工を行ったところ，耐溶着性は必ずしも粒子径の大きさと相関がないことを見いだした．

そこで，粒子径の大きさが耐溶着性に強く影響を与える因子ではないこと，すなわち鉱物油のみでは高い耐溶着性を得ることができないことを確認するために，鉱物油をノニオン系の界面活性剤で乳化した粒子径の大きな（約 3 μm）エマルション加工油剤を作製し，表 5.1 の条件で小径転造タップ試験を行った．

その結果，1～5 穴でタップは折損し，油膜形成を利用した潤滑効果は高い耐溶着性を必要とされる小径の転造タップ加工では不十分であることがわかった．

5.3　脂肪酸の効果的導入に着目した耐溶着性の向上

5.3.1　アルミニウム材表面への脂肪酸の有効な供給方法の検討

水に希釈せずに使用する不水溶性金属加工油剤では鉱物油のみで十分な耐溶着性が得られない場合，鉱物油に脂肪酸やエステル化合物，極圧剤を含有させ加工性能を高めることが行われる．また，水溶性金属加工油剤においても転造タップ加工やバニシングリーマ加工などの高い耐溶着性が必要な加工では，脂肪酸やエステル化合物が耐溶着性向上に有効である[(9),(10)]ことが知られている．

そこで水溶性金属加工油剤の耐溶着性を向上させる方法として，被削材であるアルミニウム材表面に鉱物油を媒体として脂肪酸を有効に導入・供給することを新たに着想した．

5.3.2　置換エネルギーによる油膜形成能力の評価

エマルション粒子中の鉱物油が水を排除しながらアルミニウム材表面に吸着する能力の指標，すなわち油膜形成能力の指標として置換エネルギーを用いることとした．置換エネルギーは，ヤング・デュプレの式[(11)]にもとづき導出される．

水溶性金属加工油剤，特にエマルションの場合は水溶液中で基油の表面に界面活性剤が存在したミセル状態で存在する．このような状態において，油滴とアルミニウム材との界面張力γ_{so} と水とアルミニウム材との界面張力γ_{sw} との差として式(1)に示す置換エネルギーD を定義する．油滴とアルミニウム材との界面張力γ_{so}と水とアルミニウム材との界面張力γ_{sw}は直接測定することはできないが，次のような方法で見積もることができる．

図 5.2，図 5.3 に示すように一定量の界面活性剤を含有する水の表面張力をγ_{wa}，一定量の界面活性剤を含有する基油の表面張力をγ_{oa}，図 5.2 の状態から決定される接触角をθ_o，図 5.3 の状態から決定される接触角をθ_wとし，一定量の界面活性剤を含有する基油をアルミニウム材上に滴下した状態，および一定量の界面活性剤を含有する水滴をアルミニウム材上に滴下した状態を想定した場合，界面張力の釣り合いは式(2)，(3)で表される．式(1)に式(2)，(3)を代入すると置換エネルギーDは式(4)で表すことができる．

$$D = \gamma_{so} - \gamma_{sw} \quad (1)$$

$$\gamma_{sa} = \gamma_{so} + \gamma_{oa} \cdot \cos\theta_o \quad (2)$$

$$\gamma_{sa} = \gamma_{sw} + \gamma_{wa} \cdot \cos\theta_w \quad (3)$$

$$D = \gamma_{wa} \cdot \cos\theta_w - \gamma_{oa} \cdot \cos\theta_o \quad (4)$$

式(4)からわかるように,置換エネルギーDは一定量の界面活性剤を含有する水の表面張力γ_{wa},一定量の界面活性剤を含有する基油の表面張力γ_{oa},および図4.2,図4.3の状態から決定される接触角θ_o, θ_wを用いて算出できる.上記の方法で任意の基油および界面活性剤の種類に対して式(4)を用いて置換エネルギーを求めることができる.

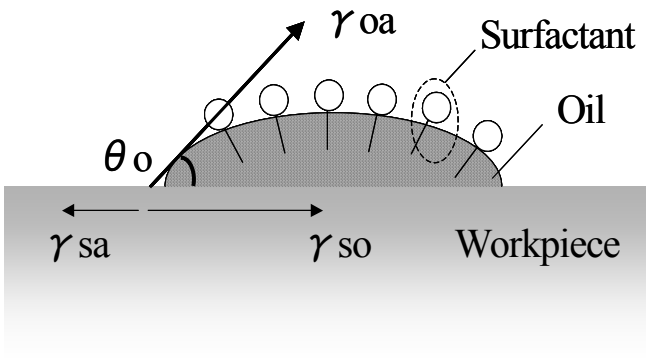


Fig. 5.2 Oil droplet containing surfactant on workpiece surface

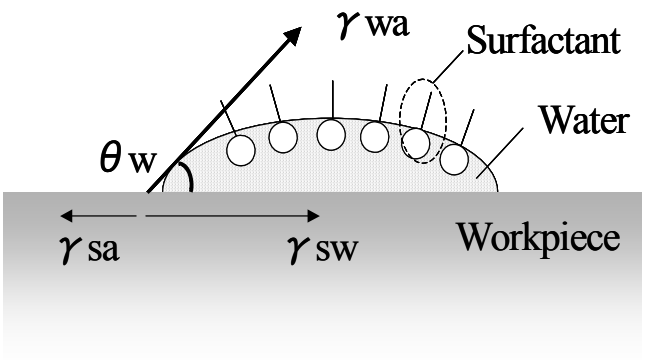


Fig. 5.3 Water droplet containing surfactant on workpiece surface

5.3.3　種々の界面活性剤の置換エネルギー

界面活性剤にはアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物（R-AO），石油スルホネート（R-Ar-SO3Na），そして等モル濃度のオレイン酸トリエタノールアミン塩（OL-A-TEA）を用いた．鉱物油にはナフテン系鉱物油（40 ℃の動粘度が 8 mm^2/S）を用いた．なお置換エネルギーは均一溶液状態で議論する必要があるため，界面活性剤として鉱物油を可溶化もしくは分散し，均一な水溶液にできる種類を選択した（表 5.2）．

同表における接触角は 5 秒後の測定結果である．また Blank とは界面活性剤を含有しない場合であり，水と鉱物油それぞれの表面張力，接触角から置換エネルギーを算出した．加工油剤中の含有量は界面活性剤 2500 ppm，鉱物油 10000 ppm とした．

表 5.2 にからわかるように，界面活性剤の種類が異なると置換エネルギーが異なることが確認された．

Table 5.2　Replacement energy of various surfactants

Type of surfactants		Surface tension		Contact angle		Replacement energy
		mN/m		θ°		10^{-7} J/cm^2
	HLB	γwa	γoa	θw	θo	D
Blank	－	73.0	32.1	93.4	7.1	- 36.2
R-AO	10	33.1	32.5	53.6	6.1	- 12.7
	14	38.3	34.0	48.2	24.9	- 5.3
R-Ar-SO3Na	－	37.2	33.6	40.0	11.8	- 4.4
OL-A-TEA	－	30.0	32.8	11.2	21.0	- 1.2

5.3.4　置換エネルギーを考慮したアルミニウム材表面への脂肪酸の導入と耐溶着性

置換エネルギーが低いほどエマルション粒子中の鉱物油がアルミニウム材表面で水を排除しながら吸着する能力が高い，すなわち油膜形成能力が高いと考えられる．そこでまず置換エネルギーを考慮したアルミニウム表面への脂肪酸の供給と耐溶着性との関係を検討するため，界面活性剤として同種類であり置換エネルギーのみ異なる R-AO の HLB 10 と 14 を作製した．HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) とは，親水基と親油基のバランスを示す値である．最も一般に活用されているグリフィンの HLB を用いるとポリエチレングリコール型および多価アルコール型ノニオン系界面活性剤の親水性すなわち HLB は以下のように計算される．

ノニオン系界面活性剤の HLB

＝親水基部分の分子量/界面活性剤の分子量×100/5

＝親水基重量/(親油基重量＋親水基重量)×100/5

＝親水基の重量%×1/5

上式を用いると，親水基のないパラフィンのようなものは，HLB 0，親水基だけで親油基のないポリエチレングリコールのようなものは HLB 20 となり，ノニオン系界面活性剤の HLB は 0～20 の間にあることになる．その他のアニオン界面活性剤や脂肪酸塩については明確な HLB の計算方法がない．そこで HLB が変化すると乳化性が敏感に変化することに着目して，標準の油の乳化実験によって HLB を決定する手法を採用した．

そして各々に脂肪酸としてオレイン酸（OL-A）を 5000 ppm 添加して表 5.1 の条件で転造タップ試験を行った．また，オレイン酸自身の耐溶着性への効果を確認するためにオレイン酸を含有しない加工油剤もあわせて評価した．表 5.3 に転造タップ試験に用いた加工油剤の組成と転造タップ試験の結果の一部を示す．同表から，鉱物油の油膜形成が耐溶着性に寄与しているのではなく，鉱物油中に存在する脂肪酸，すなわちオレイン酸が耐溶着効果に大きく寄与していることがわかった．

また置換エネルギーの低い R-AO の HLB 10 の界面活性剤を用いた加工油剤は HLB 14 の界面活性剤を用いた加工油剤よりも耐溶着性に優れることが確認された．

なお，その他の界面活性剤 R-Ar-SO3Na，OL-A-TEA を添加した置換エネルギーの高い加工油剤は，オレイン酸の有無にかかわらず，1～5 穴でタップ折損した．

以上の結果より，鉱物油中の脂肪酸による被削材上の潤滑作用として図 5.4 に示すようなモデルを考えることができる．

このように，置換エネルギーを考慮し，アルミニウム材表面に鉱物油を媒体として脂肪酸を有効に導入・供給する方法が，水溶性金属加工油剤の耐溶着性向上に極めて有効であることがわかった.

Table 5.3　Effect of fatty acid and replacement energy in tapping test

Component				Success of tapping
Mineral oil ppm	R-AO ppm HLB 10	R-AO ppm HLB 14	OL-A ppm	
10000	2500	-----	-----	1～5 (2,2,3)
10000	-----	2500	-----	1～5 (2,2,2)
10000	2500	-----	5000	>10 (10,10,10)
10000	-----	2000	500	5～9 (7,7,9)

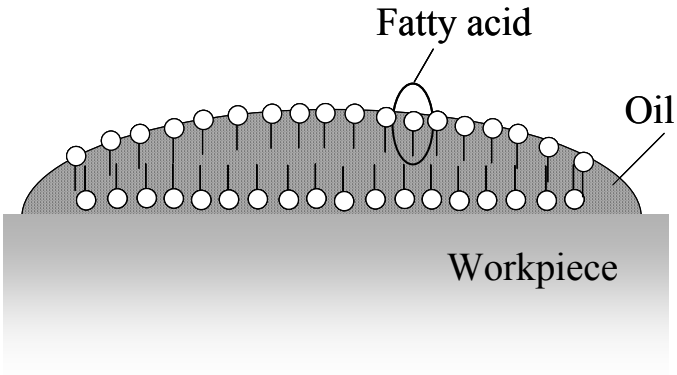


Fig. 5.4　Conceptual model of lubrication with fatty acid in mineral oil

5.4　耐溶着性のさらなる向上の検討

5.4.1　耐溶着性へのアルカノールアミンの影響

通常の水溶性金属加工油剤には，潤滑成分・防錆成分として用いられる脂肪酸を水に溶解させるために，過剰量のアルカノールアミンが添加されている．ここで 5.3 章で提案した耐溶着性の向上方法においては，アルカノールアミンやカリウムイオン，ナトリウムイオンなどは脂肪酸と塩を形成し，水溶液中に分配させる物質により耐溶着性効果が低下してしまう恐れがある．

オレイン酸（OL-A）5000 ppm で構成した加工油剤（表 5.4 中の Blank）にアルカノールアミンとして pKa の異なるモノエタノールアミン（MEA）とトリエタノールアミン(TEA),アルカリ金属とし水酸化カリウム(KOH)をそれぞれオレイン酸(OL-A)の 2 倍モル量添加した加工油剤を作製し，転造タップ試験を実施した．

その結果，脂肪酸と塩を形成するカチオン成分の添加は耐溶着性を著しく低下させることがわかった（表 5.4）．この耐溶着性の低下の原因は塩形成，すなわちイオン解離することによる水溶液中へ脂肪酸の分配と考えられる．脂肪酸がイオン解離し水溶液中に分配されると鉱物油中の脂肪酸濃度が低下する．

このことを確認するために表 5.4 の Blank に MEA，TEA，KOH をそれぞれ徐々に滴下し電気伝導度を測定した（図 5.5）．

カチオンの滴下量が増えるにつれ，電気伝導度が高くなり脂肪酸の水溶液中への分配が促進された．また，TEA の添加量を 2600 ppm，5300 ppm，10600 ppm（モル比 OL-A：TEA＝5：1，1：1，1：2）と変化させ転造タップ試験を行い，耐溶着性と相関があることを確認した（表 5.4）．

Table 5.4 Influence of cation in tapping test

Type of cation	M.W. g/mol	ratio of mol cation /OL-A	addition conc. ppm	Success of tapping
Blank	---	---	---	>10 (10,10,10)
KOH	56	2/1	2000	1～5 (2,3,2)
MEA	61	2/1	2200	1～5 (2,3,3)
TEA	149	2/1	10600	1～5 (2,3,3)
		1/1	5300	1～5 (5,4,5)
		1/5	2600	5～9 (8,9,8)

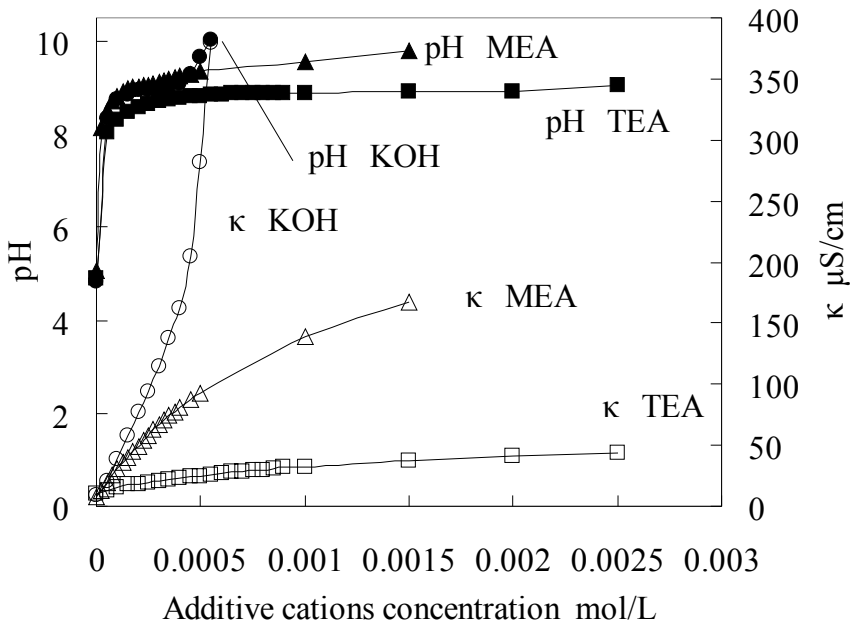


Fig. 5.5 Influence of cation on electric conductivity

5.4.2　耐溶着性への脂肪酸の種類の影響

油膜中に供給する脂肪酸の違いによる耐溶着性を比較するために，鉱物油 10000 ppm，界面活性剤（R-OA，HLB 10）2500 ppm に表 5.5 に示した脂肪酸およびエステル化合物を 5000 ppm 添加した加工油剤を作製し，転造タップ試験を実施した．

脂肪酸にはカプリル酸（CA-A），ラウリン酸（LA-A），オレイン酸（OL-A），リシノレイン酸重縮合物酸価 32（RI-A-4），エステル化合物は菜種油（CA-OIL），トリメチロールプロパンデカン酸エステル（TMP-C10）およびオレイン酸エチルエステル（OLA-Et）を用いた．

転造タップ試験の結果，オレイン酸以上の炭素数 18 以上の脂肪酸が耐溶着性に優れていることがわかった．これは脂肪酸のアルキル基が長いほど摩擦係数が低下するためと考えられる．

一方，油性向上剤として公知のエステル化合物は引っ掛かり率の高い表 5.1 の試験条件では効果が得られず，耐溶着性において脂肪酸に劣ることがわかった．

これはエステル基がカルボキシル基に比べ，被削材表面への吸着力が劣ることによると考えられる．

Table 5.5　Influence of type of fatty acid and ester compound in tapping test

	Type of fatty acid and ester compound	Success of tapping
Fatty acid	CA-A	1～5 (2,2,3)
	LA-A	1～5 (3,3,4)
	OL-A	10～14 (12,14,13)
	RI-A-4	>15 (15,15,15)
Ester compound	CA-OIL	1～5 (2,2,2)
	TMP-C10	1～5 (3,3,4)
	OL-A-Et	1～5 (2,2,2)

5.5　耐溶着性に優れる水溶性金属加工油剤の開発

前章までの結果を参考に，耐溶着性に優れるアルミニウム用加工油剤を開発した．基油には，安全衛生性をより高めるために鉱物油ではなく 40 ℃の動粘度が 8 mm^2/S の流動パラフィン（P-8）10000 ppm を用いた．脂肪酸には RI-A-4　5000 ppm を，界面活性剤には置換エネルギーを考慮し R-AO，HLB 10　2500 ppm を用いた．

脂肪酸の油膜中からの離脱を促進させるアルカノールアミンおよび無機アルカリ成分の水酸化カリウム，水酸化ナトリウムなどは非含有とした．

その結果，本開発加工油剤は 15 穴以上も加工可能となる優れた耐溶着性を示した（表 5.5）．また，アルミニウム材の腐食原因となるアルカノールアミンを含まないため，各種アルミニウム材に対して優れた防食性を示すことが期待できる．

そこで開発加工油剤に研磨，アセトン脱脂した各種アルミニウム試験片を 24 時間，半浸漬し，表面状態を観察した（図 5.6）．

同図が示すように，腐食は一切認められず，良好な防食性を有することがわかった．また同加工油剤は非窒素であることから廃水処理負荷低減にも優れるといえる．

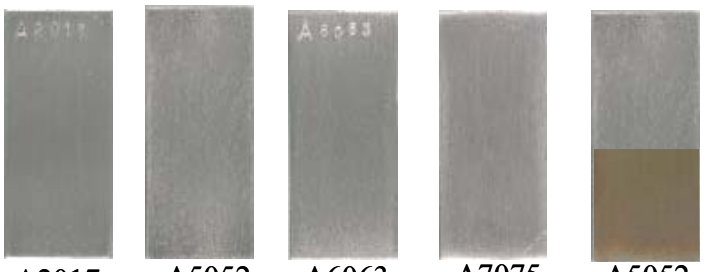


Fig. 5.6　Prevention of rust ability for various aluminium

5.6 結　　言

アルミニウム材に対し耐溶着性に優れる加工油剤の開発を目的に，置換エネルギー効果による鉱物油を媒体とした脂肪酸導入・供給に着目して検討を行った結果，次のような結論を得た.

(1) 深絞り加工において効果のあったミセル形成を用いた加工油剤および工具と被削材間に多量の油を供給できると考えられる油膜形成を用いた加工油剤（粒子径の大きなエマルション）のいずれとも，小径（M4）の転造タップ加工では耐溶着性能が不十分であることがわかった.

(2) 置換エネルギー効果を考慮し，鉱物油を媒体として脂肪酸を被削材表面に供給することで，耐溶着性を著しく向上することができた.

(3) 耐溶着性向上には脂肪酸が有効であり，脂肪酸としては炭素数 18 以上のものがより効果が高いことがわかった．また，エステル化合物は脂肪酸よりも耐溶着性に関しては効果が低いことがわかった.

(4) 置換エネルギーを考慮し，鉱物油を媒体として脂肪酸を供給する方法において，アルカノールアミンやアルカリ金属などのカチオン種は，水溶性の塩を形成し，鉱物油中の脂肪酸の供給量を減少させるため耐溶着性を低下させた.

(5) 置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤は，アルカノールアミンおよびアルカリ金属非含有で構築され，耐溶着性に優れるだけでなく，アルミニウム防食性，廃水処理負荷低減にも優れる加工油剤となった.

5.7 参考文献

(1) 津田圭一，福井治世，森良克，アルミ切削用 DLC 膜の開発，砥粒加工学会誌，Vol.46，No.5（2002-5），pp.218-221.

(2) 福井治世，沖田淳也，森口秀樹，井寄秀人，真空アーク法で成膜したDLCコーティング工具のアルミニウム合金の切削性能，トライボロジスト，Vol.49，No.6（2004），pp.509-517.

(3) Yamamoto, S, Tomoda, H, Watanabe, S, Water-Soluble Metal Working Fluids Additives Derived from the Esters of Acid Anhydrides with Higher alcohols for Aluminum Alloy Materials, *Journal of Oleo Science*, Vol.56, No.9 (2007), pp.463-469.

(4) Yamamoto, S, Tomoda, H, Watanabe, S, New water-soluble metal working fluids additives derived from the esters of acid anhydrides with higher alcohols for aluminum alloy materials, *Int. J. Materials and Product Technology*, Vol.32, No.1 (2008), pp.107-115.

(5) Kohara, K, Tomoda, H, Watanabe, S, New Water-Soluble Metal Working Fluids Additives from Phosphonic Acid Derivatives for Aluminium Alloy Materials, *Journal of Oleo Science*, Vol 56, No.10 (2007), pp.527-532.

(6) 向恭平，環境負荷低減に貢献するアミンフリーエマルション油剤，潤滑経済，No.522，(2009)，pp.13-16.

(7) 森内勉，相原了，グリース潤滑とレオロジー，トライボロジスト，Vol.36，No.5（1991），pp.375-380.

(8) 山本修太郎，榎本俊之，ミセル形成を用いた絞り-しごき加工油剤の開発，日本機械学会論文集(C 編)，Vol.74，No740（2008），pp.978-983.

(9) Tomoda, H, Sugimoto, Y, Tani, Y, Watanabe, S, Characteristic Properties of Cutting Fuid Additives Derived from the Reaction Products of Hydroxyl Fatty Acids with Some Acid Anhydrides, *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol.1, No.4 (1998-8), pp.533-537.

(10) 中村隆，糸魚川文広，館石太一，アルミニウム合金と鋼の摩擦・摩耗に対する油性剤の効果，第3回機素潤滑設計部門講演会講演論文集，No.03-03（2003-4），pp.123-124.

(11)　J. N. Israelachvili, 分子間力と表面力(第 2 版), pp.309-311. 朝倉書店.

第 6 章　ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた水溶性ホーニング油剤の開発

6.1 緒　　言

近年，油剤の分野でも環境負荷低減への関心が高まり，不水溶性油剤から水溶性油剤への代替が様々な加工で進んでいる[(1)].

一方，ホーニング加工の分野では，環境負荷低減の要求に対して，塩素などの有害な添加剤を含まない不水溶性油剤が開発，提供されてきた．しかし，さらなる環境負荷低減，火災などの防災およびコスト削減を実現できる水溶性油剤については，その適用例は極めて少ないのが現状である．特に，自動車や自動二輪部品などの量産小径穴の精密加工に多用される定寸性および高能率化に有利な強制切込み内面ホーニング加工では加工油剤の潤滑性や粘性，および切りくずの除去性が加工性能に大きく影響を及ぼすため[(2)]，それら特性に優れる不水溶性油剤の使用がいまだ主流である[(3),(4)].

強制切込み内面ホーニング加工は，定圧方式を用いる一般のホーニング加工[(5)]や超仕上げ加工に比べ，砥石と被削材の接点において高い圧力と温度の負荷がかかる加工であるため，加工油剤には高い耐圧性と耐熱性が必要となる．

また，強制切込み内面ホーニング加工では加工時に発生する切りくずがホーニング抵抗や切込み限界および面粗さに影響を与えるため，その切りくず除去にも考慮しなければならない．

そこで本章では，水溶性油剤の基油として潤滑性（耐圧性，耐熱性），切りくずの洗浄性に優れる水溶性高分子のポリアルキレングリコールに着目し，その物性が摩擦摩耗特性および加工時に発生する切りくずの除去性に及ぼす影響を詳細に検討し，新たな水溶性ホーニング油剤を開発したので報告する．

6.2 水溶性ホーニング油剤の摩擦摩耗特性に関する検討

強制切込み内面ホーニング加工に用いる油剤には高い耐圧性と耐熱性が必要となるため，基油として耐圧性と耐熱性に優れる水溶性高分子であるポリアルキレングリコールを用いることとした．

基油にポリアルキレングリコールを用いる油剤は JIS A2 種のソルブルタイプに分類される．一般的に JIS A2 種のソルブルタイプは，JIS A1 種のエマルションタイプ油剤よりも耐腐敗性に優れ，液バランスの崩れも少ないため，廃液の排出量削減による環境負荷低減やコスト削減の要求の点においても優れている．

本章においては，ポリアルキレングリコールの原材料であるエチレンオキサイド，

プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドガスの種類の選択とその組み合わせ，さらに重合反応を制御することにより，その分子量，曇点，界面活性能力および摩擦摩耗特性を調整し，特性の異なる基油を作製した．

6.2.1　チムケン摩擦摩耗試験による評価

まず特性の異なる基油の摩擦摩耗特性をチムケン試験機（バルビス製 BAL50，図 6.1）により評価した．テストピースには円柱状（Φ10 mm×14 mm）の SUJ2，リングには SUJ2 の高周波焼入れ鋼を用いた．負荷トルクは 5 N･m，測定時間は 1 分間とした．そして試験前後の重量を測定し摩耗量を算出した．

水溶性切削研削油剤に使用される一般的なポリアルキレングリコールの分子量は 1000～3000 g/mol であり，その分子量の違いにより耐圧度などの潤滑膜の強度が変化する．また，ポリアルキレングリコールは，曇点以下の温度では水に溶解し，曇点以上の温度では水に溶解しない性質，つまり液温に依存して金属への吸着性が変化する性質を持つ．

そこで基油であるポリアルキレングリコールは，潤滑膜の強度に影響を与える分子量と金属への吸着性に影響を与える曇点に着目し，15 種類を準備した．試験に用いたポリアルキレングリコールの濃度は，実際の加工時には油剤原液中に 30 wt%含有し，それを 5 %に希釈して使用すると考え 1.5 wt%水溶液とした．また，試験開始時の温度は 20±2 ℃に調整した．そして試験液の均一性を考慮し，ポリアルキレングリコールには 1.5 wt%水溶液の曇点が 20 ℃以上のものを選択した．

表 6.1 に試験に用いた 15 種類の試験液の各ポリアルキレングリコールの分子量，1.5 %水溶液の曇点および実験結果として摩耗量を示す．また，試験液 Polymer 2 と Polymer 5 のチムケン試験後のテストピースを図 6.2 に示す．

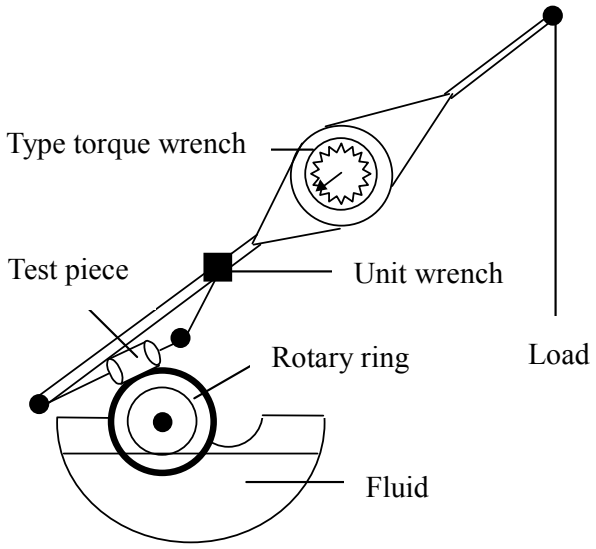
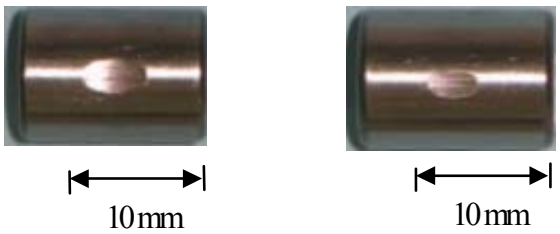


Fig. 6.1 Experimental setup of Timken friction wear test



(a) Polymer 2 (b) Polymer 5

Fig. 6.2 Test pieces after Timken wear tests

Table 6.1 Specifications of tested polyalkylene glycol, and the results of Timken friction wear tests

	M.W. g/mol	Clouding point of 1.5 % aq ℃	Weight of wear mg
Polymer 1	700	24	4.0
Polymer 2	1000	20	5.2
Polymer 3	1100	39	3.0
Polymer 4	1000	>70	3.0
Polymer 5	2000	20	0.8
Polymer 6	2000	24	3.0
Polymer 7	2500	32	2.0
Polymer 8	2900	22	1.7
Polymer 9	3000	34	3.0
Polymer 10	3000	52	3.2
Polymer 11	3500	26	3.0
Polymer 12	3500	82	4.2
Polymer 13	4000	42	3.5
Polymer 14	4600	75	3.5
Polymer 15	90000	75	2.7

表 6.1, 図 6.1 からわかるように, 曇点が 20 ℃, かつ分子量が 2000 g/mol の Polymer 5 において摩耗量が最も少なく良好な結果となり，これが基油として最良であることがわかった．こうした耐摩耗性の違いは，テストピースとリングとの接点近傍へのポリアルキレングリコールの供給量および形成された潤滑膜の強度と維持性の差異に起因すると考えられる．

一般にはポリアルキレングリコールは曇点以上の温度条件下では親油性が増し，金属への吸着性が向上する．ここで，曇点が高いほど水への溶解度が高く，油剤の希釈液安定性は向上するが，同時に接点近傍への局在化は低下し，供給量は低減する．

一方，曇点が低すぎるものは希釈液の均一性を保てず，ポリアルキレングリコールの分離を引き起こし，接点近傍への供給量は大きく低下する．したがって，通常の加工現場で用いられる希釈液の温度でポリアルキレングリコールが希釈液の均一性を良好に保ち，かつ接点近傍への供給量を増加させるためには，20 ℃付近の曇点を有するポリアルキレングリコールが適していると考えられる．

本章でのチムケン摩擦摩耗試験において，液温を曇点と合わせて 25±2℃とした場合の Polymer 6 の摩耗量や 35℃±2℃とした場合の Polymer 9 の摩耗量はともに 20±2 ℃のときの摩耗量の 3.0 mg とほとんど同じ摩耗量であった．このことは，ポリアルキレングリコール水溶液の摩擦摩耗特性は，曇点と希釈液の液温の関係のみで決まっているのではなく，曇点という性質に由来し，接点近傍でのポリアルキレングリコール分子の金属への吸着性によって決まるものと考えられる．

また，通常は分子量の大きいポリアルキレングリコールを用いることで，高い耐圧性および耐熱性を有する潤滑膜を得ることができるが，分子量 3000 g/mol 以上のポリアルキレングリコールになるとポリマ自身の粘性が高くなるため，接点付近での滑り性が低下し，摩擦特性が低下したと考えられる．こうした理由から本試験においては，曇点 20 ℃，分子量 2000 g/mol のポリアルキレングリコールを用いた Polymer 5 が最も良好な耐摩耗性を示したと考えられる．

6.2.2　ボール・オン・プレート摩擦摩耗試験による高荷重下における評価

強制切込み内面ホーニング加工では加工点に高い圧力が作用するため，高荷重を設定できるボール・オン・プレート試験を実施し，潤滑性，つまり砥粒の脱落抑制や砥石の結合剤と工作物表面が金属接触するのを防ぐ効果をより高負荷で確認した．

ここでは，チムケン試験で摩耗量の最も多かった表 1 中の Polymer 2 と最も少なかった Polymer 5，およびそれらの中間の摩耗量を示した Polymer 6 をそれぞれ基油に用いた水溶性ホーニング油剤 P2，P5 および P6 を試作した（表 6.2）．

ボール・オン・プレート試験機には新東科学株式会社 トラボギア TYPE35（図 6.3）を用い，P2，P5 および P6 の 10 %水溶液および比較のために市販の不水溶性油剤を評価した．評価に用いた市販の不水溶性油剤は，スピンドル油を基油とし，油脂成分（合成エステル）10 %，硫黄分 1 %以下の組成であり，性状は外観 淡黄色透明，比重 087 g/cm^3（15 ℃），粘度 9.5 mm^2/s（40 ℃），引火点 160 ℃以上（消防法上，第 4 類危険物第 3 石油類）の JIS K2241 N1 種相当品を用いた．

試験では，ボールに SUJ2（直径 3mm），金属プレートには SK-5（18 mm×28 mm ×t1 mm）を用い，負荷荷重 800 N，摺動半径 5 mm，回転数 200 rpm として，液温 20±2 ℃に調整して行った．試験時間は 5 分間とし，摩擦係数，摩耗痕深さ，ボールの温度上昇および面粗さを評価した．なお，ボールの温度上昇はボールに熱電対を接触させることにより測定し，試験終了時の 20 ℃からの上昇分を求めた．

その結果，前節のチムケン試験で摩耗量の最も少なかった Polymer 5 を用いた水溶性ホーニング油剤 P5 は市販の不水溶性油剤と摩擦係数，摩耗痕深さ，面粗さにおいては同等の性能を示し，温度上昇をより抑制できることがわかった（表 6.3，図 6.4）．

表 6.3 の面粗さの値は，図 6.4 に示したリング状摩耗痕の上下左右の 4 点を内径から外径方向に底部 1.0 mm で測定して，その平均値を記載した．また，図 4 の面粗さ曲線はリング状摩耗痕上部の 500 倍の面粗さ曲線を示した．

Table 6.2 Components of ball on plate tested lubricants

		P2	P5	P6
Water		30 wt%		
Alkanolamine		20 wt%		
Rust preventing agent		1 wt%		
Antibacterial amine		2 wt%		
Intermediate fatty acid		12 wt%		
Others		5 wt%		
Polymer	2	30 wt%	---	---
	5	---	30 wt%	---
	6	---	---	30 wt%

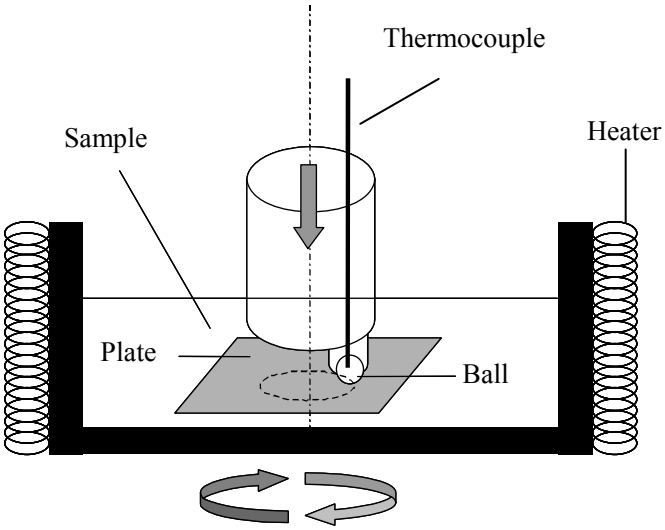


Fig. 6.3 Experimental setup of ball on plate friction test

Table 6.3 Results of ball on plate test

	P2	P5	P6	Commercial undiluted lubricant
Friction coefficient	0.13	0.08	0.12	0.08
Depth of abrasion mm	0.08	0.08	0.10	0.10
Surface roughness Ra μm	4.7	1.0	4.4	1.0
Temperature rise ℃	29.9	16.2	30.6	24.8

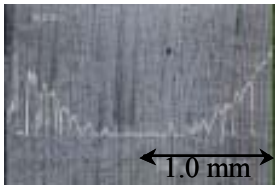
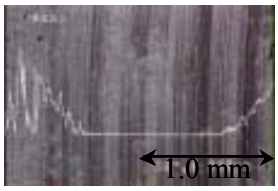
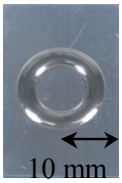
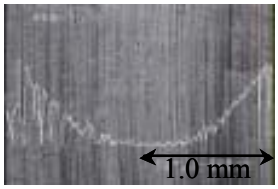
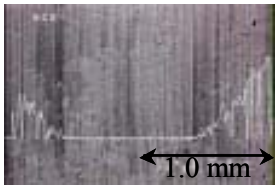
	Surface appearance	Surface roughness profile
P2 10 % aq		
P5 10 % aq		
P6 10 % aq		
Commercial undiluted fluid		

Fig. 6.4 Surface appearance and roughness of test pieces after ball on plate tests

油剤 P5 と油剤 P2 の比較では, 曇点がほぼ同じ場合の分子量の違いによる潤滑膜の強度と維持性を確認した.

また，油剤 P5 と油剤 P6 の比較では，分子量がほぼ同じ場合の曇点の違いによる接点近傍へのポリマ成分の供給性を確認した.

油剤 P5 と比較して油剤 P2 は分子量が小さいことでポリマ自身の潤滑膜の強度と維持性が十分でなかったと考えられる.

一方，油剤 P5 と比較した油剤 P6 は曇点が高いため接点近傍にポリマ成分が局在化しにくく供給量が十分でなかったと考えられる.

油剤 P2，P6 はともにこれらの理由から潤滑性を十分に発揮できず，摩擦係数の増大や面粗さの劣化を生じ，さらにその影響で温度が上昇したと考えられる.

一方，油剤 P5 は市販の不水溶性油剤と比較して摩擦係数，摩耗痕深さ，面粗さがほぼ同じであったが，温度上昇を大きく抑制することができた．これは水の比熱が鉱物油の比熱のほぼ 2 倍であり，非常に温まりにくいためであり，このことは摩擦抵抗が抑えられた状態では，冷却性の点で水溶性油剤が不水溶性油剤に比べ優れており，熱変形による形状精度の低下を抑制できることを示唆している.

こうした理由から，Polymer 5 を基油に用いた水溶性油剤 P5 は前節のチムケン摩擦摩耗試験の Polymer 5 の結果と同様に，高荷重下においても良好な耐摩耗性を示したと考えられる.

6.3　水溶性ホーニング油剤の切りくず分散性に関する検討

第 6.2 章では，まず基油となるポリアルキレングリコールの潤滑性，潤滑膜の維持性に着目し，ポリマを最適化した．強制切込み内面ホーニング加工では，切りくずがホーニング抵抗や切込み限界に影響を与えるため，油剤には潤滑性に優れるだけでなく，切りくずの優れた除去能力も求められる．

表 6.3 で示したように, 油剤 P5 を用いることで市販の不水溶性油剤と同等の低い摩擦係数が得られた．これは油剤の摩耗特性（耐圧性や耐熱性）が優れているのみならず，切りくずの除去性も大きく影響を及ぼしたと考えられる．

そこでまず，表 6.3 中の油剤 P2，P5 および P6 の 5 %水溶液に切りくずに見立てた粒径 45 μm 以下の鉄粉 99.9 %（和光純薬工業株式会社製）を 1 wt%添加して，スターラで 1 分間撹拌し, 3 分間 静置後の鉄粉の分散状態を観察してみた. その結果, 油剤 P2 においては，切りくずと油剤希釈液とのなじみが悪く，液表面に鉄粉が浮上，凝集する傾向が見られた．これより鉄粉表面の濡れ性が油剤 P2 においては不十分であり，分散性が非常に悪いことがわかった．

水溶性ホーニング油剤は水で希釈して使用するため，クーラントの主成分は水となる．そのため主成分が鉱物油である不水溶性油剤と比較すると切りくずの濡れ性は劣る．そのため，界面活性剤であるポリマの性質を利用し，できるだけ濡れ性を高める必要がある．

また，不水溶性油剤の主成分が帯電しない鉱物油の場合は，微細な切りくずの電気的凝集や再付着性を考慮する必要はないが，希釈時に主成分が水となる水溶性ホーニング油剤の場合には考慮する必要がある．

これらのことより，切りくずの除去性を濡れ性と再付着抑制性の観点から定量的に評価することとした．

6.3.1　切りくずの濡れ性評価

ボール･オン･プレート試験に用いた金属プレート SK-5（18 mm×28 mm×t1 mm）上で油剤 P2，P5 および P6 の 5%水溶液の 5 秒後の接触角を液滴下型の接触角測定機（協和界面科学株式会社製 Drop master 700）を用いて測定した．その結果，油剤 P2，P5，P6 の接触角は各々，34.1°，20.8°，24.5° となり，P5 は水溶性ホーニング油剤の中では，濡れ性が最も高いことがわかった（表 4）．

評価に用いた不水溶性油剤の接触角は 5° 以下であった．表 4 には，第 5 章で検討した水溶性ホーニング油剤 P5HF の測定結果もあわせて示した．

6.3.2　切りくずの再付着性評価

油剤 P2, P5 および P6 の 5 %水溶液に平均粒径 45 μm の鉄粉を 0.1 wt%添加して，ζ 電位を測定し，切りくずの再付着性を評価した．

ζ 電位測定には動的電気泳動光散乱測定装置（大塚電子株式会社 ELS-8000）を用いた．pH は 10.0 に調整した．P2，P5，P6 の ζ 電位は各々，-9.5 mV，-13.5 mV，-13.0mV と低い値となり，電気的反発による分散性には大きな違いがないことがわかった（表 6.4）．以上の分散性試験の結果から，油剤成分が切りくず除去性に及ぼす影響について，次のように考えられる．

まず，含有するポリマの曇点，分子量およびポリマを構成するアルキレンガスの種類やランダム型，ブロック型などの構成ユニットの違いなどにより，油剤ごとに切りくずの濡れ性や再付着性は大きく異なる．油剤 P2，P5 および P6 の ζ 電位はいずれも小さく，大きな差がなかったことから，これら油剤においては，切りくずの再付着性の影響は少ないことがわかった．

一方, 分散性に優れ, 接触角の最も低かった油剤 P5 は, 6.2.2 節で述べたように, 優れた摩擦摩耗特性および仕上げ面粗さを与えた．

このことから，油剤 P5 は切りくずへの濡れ性に優れ，接点において生じる切りくずをすみやかに分散できたと考えられる．

さらに油剤 P5 は接触角が低いため浸透性にも優れており，接点へより多くの油剤を供給できる．

これらのことにより，油剤 P5 は良好な仕上げ面粗さを得られたと考えられる．

Table 6.4 Results of contact angle and ζ potential value

	P2 5% aq	P5 5% aq	P6 5% aq	P5HF 5% aq
Contact angle degree	34.1	20.8	24.5	18.8
ζ potential value mV	-9.5	-13.5	-13.0	-10.0

6.4　ホーニング盤を用いた加工特性の評価

6.4.1　ホーニング加工実験方法

前章までの検討で，水溶性ホーニング油剤 P5 は市販の不水溶性油剤に極めて近い，すなわち優れた摩擦摩耗特性を示し，また切りくず分散性にも優れることがわかった.

第 6.2 章の摩擦摩耗特性による潤滑性および潤滑膜の維持性と第 6.3 章の切りくずの分散性の検討では，強制切込み内面ホーニング加工における不水溶性油剤の水溶性化の方向性を導くために必要となる２つの要素を分けて検討した.

しかしながら，実際の砥石作用面における潤滑特性や加工によって継続的に発生する切りくずの除去性については実機で評価し，整合性を検証しなければならない.

そこで，実際にホーニング盤（株式会社日進製作所製，縦型高速自動ホーニング盤 CMH-200-N-S 型）を用いて強制切込み内面ホーニング加工実験を行い，油剤 P5 の加工特性としてホーニング抵抗および限界切込み量を評価した.

一般にホーニング加工では，砥石を工作物に対してバネや油圧によってある一定圧力で押し当てながら（定圧方式）加工する定圧ホーニングを採用しているが，本章では定寸および高能率化に有利な強制切込み方式（ステッピングモータを用い，ネジーウェッジ方式によりストローク毎に一定量の切込みを与える方式）への適用を検討した.

また，本章の強制切込み内面ホーニング加工では，高能率化と寸法精度の確保が重視され，自生作用を期待した砥石選定基準よりも初期（ドレッシング後）の切れ味の良い砥石作用面状態を長時間維持できる砥石仕様の選定が優先されるため，CBN 砥石を選定した.

表 6.5 および図 6.5 にホーニング砥石の仕様と実験用ホーニング盤の概略を示す. おもな加工条件は以下の通りである.

ホーニング方式は定切込み内面ホーニング，設定砥石切込み量（⊿）は，0.1～0.4 μm/stroke，工作物保持はフローティングサポート方式，クロスハッチ角（2θ）は，20°，ホーニング速度（V）は，40 m/min，オーバートラベル量（a）は，10 mm.

Table 6.5 Specifications of the honing stone

Honing stone	Metal-bonded CBN stone
Abrasive grain	CBN
Grain size *d*g μm	35.0 (#400)
Grade	M
Concentration	50
Bond material	MBA4 (Tough)
Dimension of stone mm	2.5×2.5×30 - 4 pieces

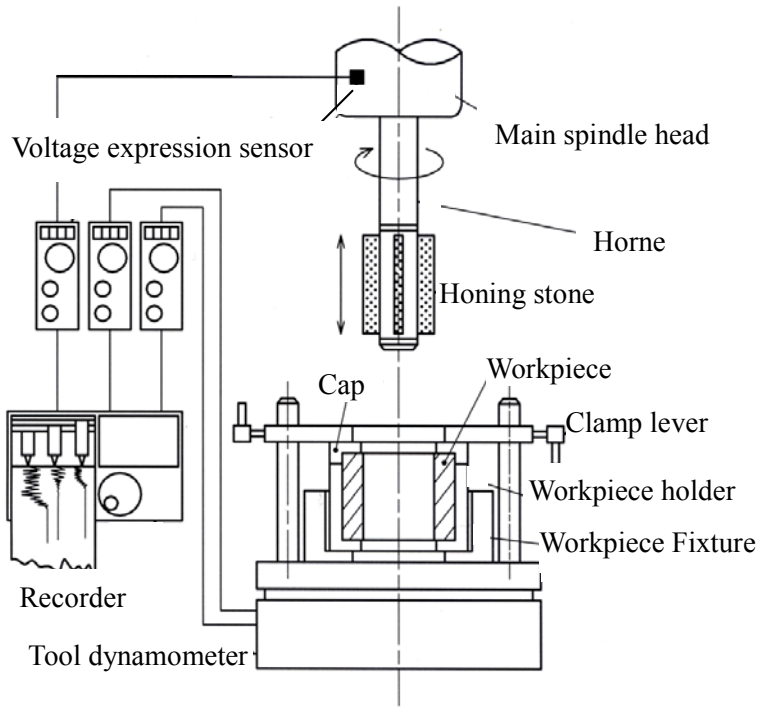


Fig. 6.5 Diagrammatical view of experimental honing machine

ホーニング抵抗の主分力（接線方向抵抗）Fq1 は，トルク検出型工具動力計（キスラー社製，キスラーType9272）により，また，背分力は（切込み方向抵抗）Fp1 は，砥石切込み機構内に組込まれた圧電式力センサにより測定[6]した．ここで主分力は主軸を回転させるために必要な動力であり，発熱量にも影響を与える．一方，背分力は砥石を押し返す方向の分力であり，被削材や砥石のたわみを起こす原因となり，これが大きいと寸法精度を劣化させる．そして仕上げ面粗さは，触針式表面形状測定器により測定した．

油剤は 6.6 mm 径のノズルを用いて，4 L/min を 2 方向からの供給した．被削材には，SK-3 の焼入れ焼戻し鋼（ビッカース硬さ 830 程度），内径 16～20 mm，外径 40 mm，長さ 30 mm を用いた．砥石ドレッシングは，WA600K スティック砥石を用いて機上にてホーニング方式[7]により行った．

6.4.2　ホーニング加工特性の評価①

試作した水溶性ホーニング油剤 P5 の濃度 5 %と市販の不水溶性油剤を用いて，強制切込み内面ホーニング加工実験を行った．

図 6.6(a)に P5 使用時の主分力，(b)に背分力の測定結果を示す．

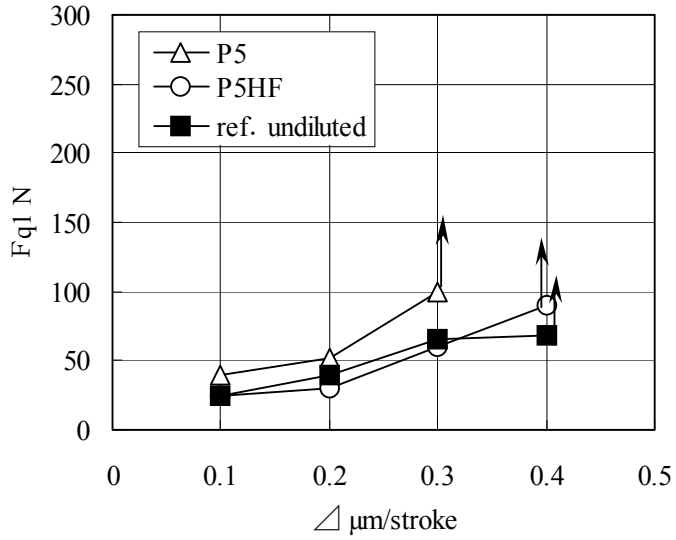
比較のため市販の不水溶性油剤（ref. undiluted）のデータを同一グラフ内に記載した．また図中には，それぞれの限界切込み量[8]を ↑で示した．

同図からわかるように, P5 は切込み限界の範囲内の砥石切込み量⊿ 0.2 μm/stroke 以下では低いホーニング抵抗となった．しかし，切込み限界付近の砥石切込み量⊿ 0.3 μm/stroke では加工中に激しい加工音（擦過音）が発生し，ホーニング抵抗の急激な増大によって突然加工不能となる問題が新たに明らかとなった．

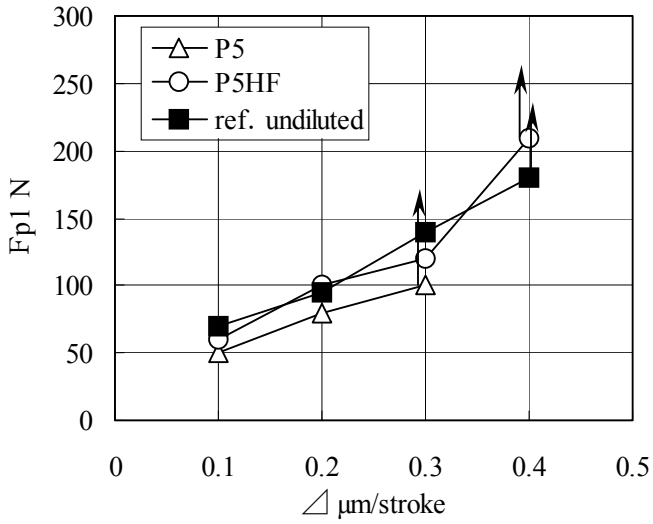
ホーニング抵抗急増後の砥石作用面には，目視によっても傷や光沢面がみられる．これは砥粒が脱落し，砥粒の巻き込みや砥石の結合剤と工作物表面が金属接触を生じた可能性が考えられる．

これらの現象を軽減するためには，潤滑性を向上させ，切りくず生成を容易にするとともにその排出性を良好にし，砥粒あたりの切削抵抗を小さくすることが有効と考えられる．

なお，図 6 には，第 5 章で検討した水溶性ホーニング油剤 P5HF の強制切込み内面ホーニング加工実験の結果もあわせて示した．



(a) Principal force of water-soluble fluid P5 and P5HF



(b) Thrust force of water-soluble fluid P5 and P5HF

Fig.6.6 Honing force and limit on depth of cut of water-soluble fluid P5 and P5HF

6.5　ミセル形成を用いたホーニング加工特性の向上

さらなる加工特性の向上，すなわち加工中の擦過音と切込み限界付近での急激なホーニング抵抗の増大を解消するために，高級脂肪酸のアルカノールアミン塩のミセル形成を利用することとした．

こうしたミセル形成を用いることで，表面張力を低下させ，砥石と被削材の隙間への浸透性を高められる．さらに摩擦係数の低下によりホーニング抵抗の一層の低減が期待できる[9]．

ミセル形成をはじめる濃度である臨界ミセル濃度との関係で論じられるのが表面張力である．アニオン系界面活性剤である脂肪酸塩の濃度が高まると表面張力は低下していき，ある濃度で一定値に達する．

濃度が高まっても表面張力の変化がほとんどなく，一定になる点が臨界ミセル濃度である．この臨界ミセル濃度より高い濃度ではミセル形成していると考えられる．

脂肪酸塩がミセル形成をした場合には，炭素数 12 のラウリン酸ナトリウム塩で 34～38 mN/m, 炭素数 18 の高級脂肪酸であるステアリン酸ナトリウム塩やオレイン酸ナトリウム塩で 26～30 mN/m 程度に表面張力は低下する[10]．

ここで，脂肪酸のアルカノールアミン塩のミセル形成濃度はその脂肪酸の炭素数により大きく異なる. 図 6.7 に P5 に含有されている中級脂肪酸のアルカノールアミン塩（IFA･AA salt）とさらなる加工特性向上のために添加する高級脂肪酸のアルカノールアミン塩（HFA･AA salt）の脂肪酸濃度に対する表面張力（YTS 社製 YHC-2000 を使用）の測定結果を示す．表面張力は脂肪酸濃度で 0.001 mol/L，0.01 mol/L，0.1 mol/L の 3 点で測定した．

中級脂肪酸を 12 wt%含有した油剤 P5 の 5 %水溶液中の中級脂肪酸の濃度はおよそ 0.04 mol/L となる．この濃度領域では，表面張力が高く中級脂肪酸のアルカノールアミン塩はミセルを形成していないことが同図よりわかる．

そこで，油剤 P5 に高級脂肪酸を 2 wt%添加した水溶性ホーニング油剤を油剤 P5HF として新たに試作した. 油剤原液中に高級脂肪酸を 2 wt%の添加した場合, 5 %水溶液中の高級脂肪酸の濃度はおよそ 0.003mol/L となる．

その結果，この濃度領域でも表面張力が十分に低下しており，高級脂肪酸のアルカノールアミン塩はミセル形成していることがわかる．

P5HF の切りくず除去性に関しては，6.3･1 節の切りくずの濡れ性評価において，接触角は 18.8°であった. 6.3.2 節の切りくずの再付着性評価においてζ電位は-10.0

mV であった．こうしたことから P5HF は油剤 P5 と同等以上の切りくず分散性を有することを確認できた（表 6.4）．

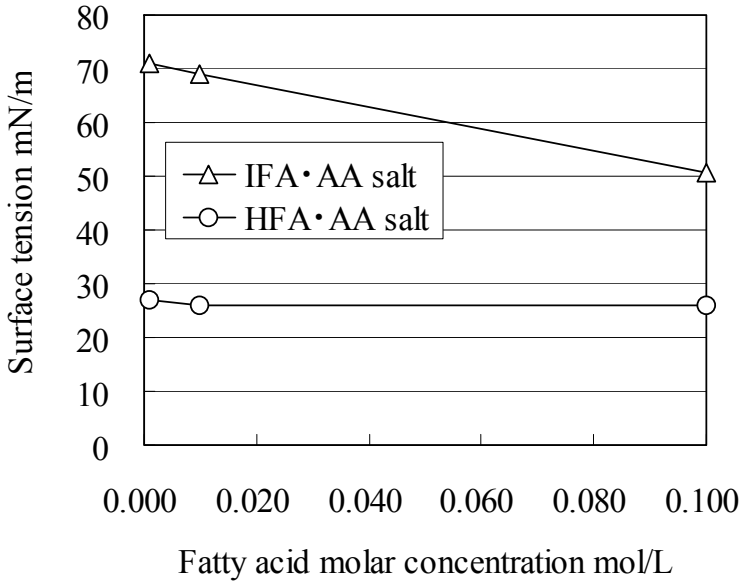


Fig.6.7　Surface tension of fatty acid and alkanolamine salt

6.5.1　ホーニング加工特性の評価②

6.4 章と同様の条件で，油剤 P5HF の濃度を 5 %に設定し，強制切込み内面ホーニング加工特性を評価した．

図 6.6 (a)に加工時の主分力，(b)に背分力の結果を示す．油剤 P5HF を用いることで，ホーニング抵抗および限界切込み量ともに不水溶性油剤とほぼ同等の結果が得られた．そして，加工中に擦過音は発生せず，ミセル形成の効果を得ることができた．

高級脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成を導入することで，油剤希釈液の表面張力と接触角が低下し，浸透性が向上する．そのため，工作物と砥石作用面へ液が供給されやすくなる．接触面の摩擦領域では温度上昇や圧力の影響により，水に溶解しにくくなったポリマをミセル内に取り込んだり，さらには，水がなくなり，ポリマがキャリアとなって潤滑効果の高い高級脂肪酸を取り込んだ形で供給されることにより，ホーニング加工特性が向上したと考えられる．

本章では油剤 P5HF のホーニング加工特性の維持性については，検証が不十分であるため，今後，実際の量産工程において，その効果を検証する必要がある．

6.5.2　ホーニング仕上げ面粗さの評価

次に油剤 P5HF の切込み限界以下の砥石切込み量⊿ 0.2 μm/stroke における仕上げ面粗さ Ra を油剤の濃度を変化させて評価した（図 6.8）．同図より，仕上げ面粗さに関して不水溶性とほぼ同様の良好な結果が得られ，また濃度が高いほど仕上げ面粗さが小さくなることがわかった．

これは，油剤の濃度が高いほど潤滑性が高くなるため，上滑りを生じ削れにくくなり，仕上げ面粗さが小さくなったものと考えられる．

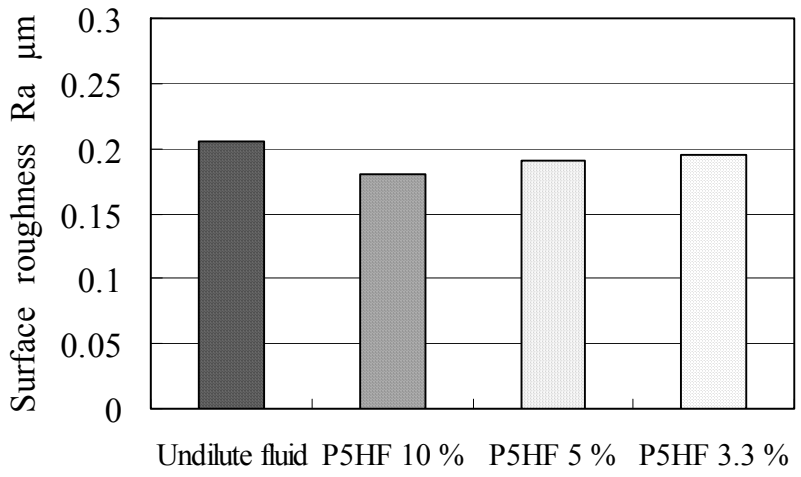


Fig.6.8　Surface roughness for concentration of fluid P5HF

6.6 結　　言

不水溶性油剤が主流で水溶性油剤への置き換えが進んでいない強制切込み内面ホーニング加工において，環境負荷低減，防災対策，コスト低減等の要求に応えることを目的に，ポリマ化合物の最適化とミセル形成を用いた水溶性ホーニング油剤を新たに開発した.

そして，開発した水溶性ホーニング油剤の強制切込み内面ホーニングにおける加工特性を検討し，以下の結論が得られた.

(1) 水溶性油剤の基油に用いるポリマとして, その分子量, 曇点に着目することで, 摩擦摩耗特性および切りくず分散性に優れる基油ポリマを明らかにすることができた.

(2) 水溶性油剤に高級脂肪酸・アルカノール塩のミセル形成を導入することで，切込み量を大きくした場合でもホーニング抵抗を小さくすることができた.

(3) 新たに開発した水溶性ホーニング油剤は市販の不水溶性油剤と同等の加工特性を実現でき，水溶化による環境負荷の低減を達成することができた.

6.7 参考文献

(1) 飯井基彦，江田弘，今井尭一，塩素フリー水溶性研削油剤の開発，精密工学会誌，Vol.64，No.6（1998），pp.918-922.

山本明，鈴木音作，切削油剤とその効果，(1966)，pp.234，朝倉書店.

(2) 切削油技術研究会，切削油剤ハンドブック，(2004)，pp.234，工業調査会.

(3) 切削油技術研究会，切削油剤ハンドブック，(2004)，pp.242，工業調査会.

(4) 中川平三郎，廣垣俊樹，福田靖，マシニングセンタによるホーニング加工の研究(第1報)，精密工学会誌，Vol.64，No.9（1998），pp.1360-1364.

(5) 水谷秀行，田中正司，浜岡亨，WAおよびGCスティック砥石による超砥粒ホーニング砥石のドレッシング，砥粒加工学会誌，Vol.50，No.11（2006），pp.660-665.

(6) 水谷秀行，田中正司，浜岡亨，定切込み内面ホーニングの切削背分力測定による砥石切込み制御システムの開発，砥粒加工学会誌，Vol.53，No.3（2009），pp.180-185.

(7) 水谷秀行，田中正司，浜岡亨，多結晶ダイヤモンド砥石のホーニング特性，砥粒加工学会誌，Vol.51，No.11（2007），pp.651-656.

(8) 山本修太郎，榎本俊之，ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤の開発，日本機械学会論文集Ｃ編，Vol.74，No.740（2008），pp.978-983.

(9) 吉田時行，進藤信一，大垣忠義，山中樹好，新版界面活性剤ハンドブック，(1991)，pp.72，工学図書株式会社出版.

第7章　結　　論

7.1　研究成果の概要

機械工作技術の前進目標は，要求される形状・寸法精度の製品を能率よく，経済的に作ることにある．切削油剤の使用目的もこれを目指す作業を助けることにある．

被削性を改善する手段は，加工方式や加工条件の変更，工具材料や刃先形状ならびに切刃の表面状態の変更，被削材の機械的性質を製造方法とか熱処理によって変更するなど油剤の効果意外にもいろいろある．しかし，これらの変更が許されないとき，油剤の効果に頼らなければならなくなる．

油剤の変更は，容易且つ経済的に実施できることが多いので，広く被削性改善の手段として利用されているが，ある油剤がある加工内容，ある加工条件下でよい結果を示したとしても，その適用範囲は極めて狭く，それ以外の加工内容，加工条件下では適切でないことも多い．つまり，加工方式，加工条件に応じて最適の油剤が存在し，これを見出すのが重要であるといえる．これには，加工現象を十分に理解し，且つ，油剤の働きを十分に知っておく必要がある．

金属加工の分野では，製造現場における高能率化，高品質化，低コスト化という目標を実現するため，多岐にわたる化学物質を用いて付加価値の高い金属加工油剤の開発がなされてきた．

しかし，今後の経済発展は持続可能な地球環境の保護・再生を考慮しなければならないという国際的な共通認識のもと，化学物質に関する規制が年々強化されつつあり，従来の高能率化，高品質，低コストに加えて環境規制を考慮した金属加工油剤を開発し，市場に普及させることが必要である．

本研究では，金属加工の用途を絞り，「加工性能の向上」と「環境負荷低減」をキーワードに最適な水溶性金属加工油剤の提案および開発を行った．

また，提案および開発した水溶性金属加工油剤は，界面活性剤の基本的性質とその作用を活用，最適化して導入することで新たな効果を生み出した．

さらに，界面活性剤の基本的性質と作用と加工メカニズムを結びつけることでより汎用性の高い要素技術の構築を行った．

以下，本研究で得られた結果について示す．

第 3 章「ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤の開発」においては，アルミニウム飲料缶の製造工程で大量に使用される絞り-しごき（DI）加工油剤の安全性・衛生性の向上を目的に，FDA 規格リスト記載物質のみで構築した加工油剤を開発した．そして脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成に着目し検討を行った結果，次のような結論を得た．

(1)　植物油を基油に用いた加工油剤を用いると成形された缶の壁面に黒い汚れ

が生じやすく，油の耐熱性に問題があることがわかった.

(2) FDA 規格リスト記載物質のみからなり，また高い潤滑特性を得ることを目的に，脂肪酸・アルカノールアミン塩を含有した加工油剤を開発した.

(3) 脂肪酸･アルカノールアミン塩がミセルを形成することで優れた摩擦特性を得ることができ，市販の DI 加工油剤と比較して，より優れた絞り加工特性を実現することができた.

第 4 章「ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた絞りーしごき加工油剤の開発」においては，第 3 章の結果を基に，脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセル形成に加え，基油のポリアルキレングリコールの基本的性質に着目して，最適化を行い，さらなる加工性能の向上と加工メカニズムの解明を検討した結果，次のような結論を得た.

(1) FDA 規格リスト記載物質のみからなり，また高い潤滑特性を得ることを目的に，脂肪酸・アルカノールアミン塩とポリアルキレングリコールを含有した加工油剤を開発した.

(2) 脂肪酸・アルカノールアミン塩のミセルを形成と脂肪酸・アルカノールアミン塩のブランク表面へのキャリアとして基油にポリアルキレングリコールを用いた DI 加工油剤は優れた，優れた絞り特性をもつことがわかった.

(3) 脂肪酸にオレイン酸,基油にポリプロピレングリコール(分子量 1000 g/mol)を用いた開発品は市販の DI 加工油剤と比較して，より優れた絞り加工特性を実現することができた.

第 5 章「置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた金属加工油剤の開発」においては，アルミニウム材に対し耐溶着性に優れる金属加工油剤の開発を目的に，置換エネルギー効果による鉱物油を媒体とした脂肪酸導入・供給に着目して検討を行った結果，次のような結論を得た.

(1) 深絞り加工において効果のあったミセル形成を用いた金属加工油剤および工具と被削材間に多量の油を供給できると考えられる油膜形成を用いた金属加工油剤（粒子径の大きなエマルション）のいずれとも，小径（M4）の転造タップ加工では耐溶着性能が不十分であることがわかった.

(2) 置換エネルギー効果を考慮し,鉱物油を媒体として脂肪酸を被削材表面に供給することで，耐溶着性を著しく向上することができた.

(3) 耐溶着性向上には脂肪酸が有効であり，脂肪酸としては炭素数 18 以上のものがより効果が高いことがわかった．また，エステル化合物は脂肪酸よりも

耐溶着性に関しては効果が低いことがわかった.

(4) 置換エネルギーを考慮し,鉱物油を媒体として脂肪酸を供給する方法において，アルカノールアミンやアルカリ金属などのカチオン種は，水溶性の塩を形成し,鉱物油中の脂肪酸の供給量を減少させるため耐溶着性を低下させた.

(5) 置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤は,アルカノールアミンおよびアルカリ金属非含有で構築され，耐溶着性に優れるだけでなく，アルミニウム防食性，廃水処理負荷低減にも優れる金属加工油剤となった.

第 6 章「ミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた水溶性ホーニング油剤の開発」においては，不水溶性油剤が主流で水溶性油剤への置き換えが進んでいない強制切込み内面ホーニング加工において，環境負荷低減，防災対策，コスト低減等の要求に応えることを目的に，ポリマ化合物の最適化とミセル形成を用いた水溶性ホーニング油剤を新たに開発した.

そして，開発した水溶性ホーニング油剤の強制切込み内面ホーニングにおける加工特性を検討し，以下の結論が得られた.

(1) 水溶性油剤の基油に用いるポリマとして，その分子量，曇点に着目することで,摩擦摩耗特性および切りくず分散性に優れる基油ポリマを明らかにすることができた.

(2) 水溶性油剤に高級脂肪酸・アルカノール塩のミセル形成を導入することで，切込み量を大きくした場合でもホーニング抵抗を小さくすることができた.

(3) 新たに開発した水溶性ホーニング油剤は市販の不水溶性油剤と同等の加工特性を実現でき，水溶化による環境負荷の低減を達成することができた.

7.2　今後の展望

本研究で開発した水溶性金属加工油剤を実際の金属加工プロセスに適用するための課題や展望について述べる.

(1)　第 3 章,第 4 章のミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた絞りーしごき加工油剤については，すでに製罐メーカーの実機にて，120 万缶までの量産評価を実施し，使用可能な結果を得ている.
今後,量産工程で使用するためには,さらなる,耐久性の確認が必要である.
また,缶形状や面仕上がりの要求レベルも最終ユーザーにより様々であることから，基本的な考え方をもとにした微調整が必要となる.

(2)　第 5 章の置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤については,基本的な考え方をもとにして,微調整した水溶性金属加工油剤を開発し,数十社のユーザーにて，1 次性能（加工性能）および 2 次性能（アルミニウム防食性)，3 次性能（皮膚・粘膜刺激性）で良好な評価を受けている.
今後は，本章をもとにした開発品が窒素非含有で構築されることから，さらなる環境負荷低減として，廃水処理性の向上についてより深く検討する.

(3)　第6章のミセル形成とポリアルキレングリコールを用いた水溶性ホーニング油剤については，実験室レベルにおいて現行の不水溶性油剤と同等の結果が得られている．しかし，量産工程での使用において，加工性能の維持性が確認されておらず，今後，検討の必要がある.
また，本章は強制切込みホーニング加工に焦点をあてたものであるが，定圧切込みホーニング加工においても不水溶性油剤が主流である.
本章の考え方を，定圧切込みホーニング加工への応用や他の不水溶性油剤を使用している加工分野への適用を検討する.

金属加工は，被削材，機械，工具，加工条件さらに加工油剤とすべての技術が複合され，より複雑さを増している.

本研究においては，加工性能の向上が不可欠であり，且つ，環境負荷低減の必要性のある金属加工分野を選定して，金属加工油剤以外の条件を固定した上で，金属加工油剤の構成成分である界面活性剤に着目した性能向上を行った.

本研究は，界面活性剤の中でもカルボン酸アミン塩のミセル形成やポリアルキレングリコールの曇点などの基本的性質とその作用に着目し，それらの特性を被削材

表面への潤滑膜の形成や潤滑成分のキャリアー効果などと相関をづけることで加工のメカニズムを解明した.

このように本研究は，水溶性金属加工油剤を構成する成分の化学的特性にまで踏み込んだ検討を行ったことで，汎用性が高く，適用範囲は極めて広い技術を提供したものと考える.

これらのことから，本研究は，工業的有用性に優れた技術を創出し，その意義は極めて大きいものと考えられる.

本研究に関連した研究論文，解説記事および講演発表

(A) 研究論文

(1) 山本修太郎，榎本俊之，“ミセル形成を用いた絞り－しごき加工油剤の開発”，日本機械学会論文集（C編），74 巻，740 号（2008），pp.978-983.

(2) 山本修太郎，榎本俊之，川戸祐一，“置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤の開発”，日本機械学会論文集（C編），75 巻，759 号（2009），pp.3062-3068.

(3) 山本修太郎，榎本俊之，水谷秀行，浜岡　亨，向恭平，“ミセル形成とポリマを用いた水溶性ホーニング油剤の開発”，日本機械学会論文集（C 編），77 巻 776 号(2011)，pp.1535-1543.

(B) 解説記事

(1) 山本修太郎，“切削油剤の環境負荷低減と加工性の向上”，潤滑経済，No. 548，(2011)，pp. 2-6.

(C) 講演発表

(1) 向恭平，山本修太郎，友田英幸，榎本俊之，“ミセル形成を用いた絞りーしごき加工油剤の開発“，2008 年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集，(2008), pp.341-344.

(2) 山本修太郎，榎本俊之，川戸祐一，“置換エネルギー効果による脂肪酸供給を用いた加工油剤の開発”，2009 年度精密工学会秋季大会講演会論文集，(2009), pp.417-418.

(3) 山本修太郎，水谷秀行，向恭平，浜岡亨，“ミセル形成とポリマ化合物を用いた水溶性ホーニング油剤の開発”，2009 年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集，(2009)，pp. 75-78.

(4) 水谷秀行，山本圭吾，毛利嘉康，山本修太郎，向恭平，浜岡亨，“オイルレス水溶性ホーニング油剤の開発”，日本機械学会・精密工学会共催・山梨講演会講演論文集，No. 090-4，(2009)，pp. 212-213.

(5) Yamamoto,S, Enomoto,T, “Development of Working Lubricant Utilizing Micelle Formation and Polymer Compounds”, The 5th International Conference on Leading Edge manufacturing in 21st Century (LEM21 2009 Osaka), 176_22-17

(6) 山本修太郎，榎本俊之，水谷俊之，向恭平，浜岡亨，“ミセル形成とポリマ化合物を用いた水溶性ホーニング油剤の開発“，2011 年度砥粒加工学会関西支部特別講演会（2011）.

謝　　辞

本論文は大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻博士後期課程在学中（2009 年 4 月～2012 年 3 月）に大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻榎本研究室で行った研究成果をまとめたものである．

本研究の遂行にあたり多大なご教示を頂くとともに，本論文を草するにあたり熱心なご指導を賜った大阪大学大学院工学研究科教授　榎本　俊之博士に謹んで感謝の意を表します．また，本研究をまとめるにあたり，貴重なご助言とご教示を賜った大阪大学大学院工学研究科教授　高谷　裕浩博士，大阪大学大学院工学研究科准教授　藤原　順介博士に感謝の意を表します．

研究について，ご指導ならびにご討議を賜った株式会社ネオス中央研究所所長　友田　英幸博士に深く感謝いたします．

研究の一部について，ご指導ならびにご討議を賜った中部大学教授　水谷　秀行博士，大阪府立産業技術総合研究所　総括研究員　出水　敬博士，大阪府立産業技術総合研究所　主任研究員　白川　信彦氏に深く感謝いたします．

また本研究では実験および実機検証に際し，多くの方々からご支援を頂きました．

実験試料の合成についてご支援，ご指導頂いた千葉大学名誉教授　(故)渡辺　昭二博士に深く感謝申し上げます．

実験装置についてご支援頂いた株式会社日進製作所　浜岡　亨氏に深く感謝申し上げます．

実機検証についてご支援ならびにご討議を賜った東洋製罐株式会社　飛田　芳春氏に深くお礼申し上げます．

また実験試料を快くご提供頂いた，次の各社の方々に厚くお礼申し上げます．

三洋化成工業株式会社，旭硝子ウレタン株式会社，日油株式会社，青木油脂工業株式会社，クラリアントジャパン株式会社．あらためて関係各位に感謝の意を表します．

最後に，社会人博士課程での研究の機会を与えて頂いた，株式会社ネオスに深謝申し上げます．