

報 文

金修飾光ファイバーセンサーシステムによるカルボン酸エステル
及びエステル系潤滑剤の分析満 塩 勝^{®*}, 吉留 俊史^{**}, 鎌田 薩男^{**}Analyses of carboxylic acid esters and lubricants using a gold-coated
optical-fiber sensor systemMasaru MITSUSHIO^{*}, Toshifumi YOSHIDOME and Satsuo KAMATA^{**}^{*}Department of Applied Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065^{**}Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065

(Received 7 January 2000, Accepted 29 February 2000)

The concentrations of carboxylic acid esters and lubricants were measured by using a gold-coated optical-fiber sensor system. The sensor system consisted of a He-Ne laser, an optical fiber, and a detector. A part of the optical fiber, which was in contact with a sample solution, was coated by a gold thin film after removing the fiber clad. The intensity of the transmitted laser light by the fiber varied with the refractive index of the sample solution. The transmittance of the fiber on ethyl formate with a refractive index below 1.37 decreased with increasing the concentration of the formate, while that of the fiber on the other ester compounds with a refractive index, above 1.37, such as diethyl sebacate and DOS, increased with increasing these material concentrations. The difference in the concentration dependence of the transmittance was thought to be explained on the basis of the refractive index of the sample solution. The sensitivity of this sensor system was good for these carboxylic acid esters and lubricants. In particular, plots of the transmittance against the concentrations of DOS and DOA were liner over the range of 20 to 80%. Thus, this gold-coated optical fiber sensor system can be used to determine the concentration of carboxylic acid esters and lubricants.

Keywords : gold-coated optical-fiber; lubricant; DOS; DOA; carboxylic acid esters.

1 緒 言

機械産業が発達している現代において、潤滑剤の持つ役割は極めて大きい。特に、産業機械のほとんどは回転運動を基本とした動作を行うため、機械の動作を円滑にするためのベアリングには、高荷重、高回転に耐えうる潤滑剤が必要とされる。

このような条件下で用いられる潤滑剤として、セバシン酸ビス 2-エチルヘキシル (DOS) や、アジピン酸ビス 2-

エチルヘキシル (DOA) のようなジカルボン酸ジエステル系潤滑剤がある。これらは、耐寒性に優れている高性能潤滑剤である¹⁾。これらの潤滑剤の性能を分析・試験する方法には様々な方法がある^{2)~6)}が、潤滑剤の状態を連続的にリアルタイムで観測できる方法はほとんどない。

近年、クラッドを除去した光ファイバーをセンサーとして用いる方法が研究されている。これには、単色光の吸光度を測定するもの^{7)~12)}、赤外分光法を応用するもの^{13)~15)}、蛍光法を用いるもの^{16)~19)}など、多様な測定法がある。また、この方法を応用した光ファイバーセンサーシステムによるアルコール類の濃度測定などがある²⁰⁾。

本報では、数種の脂肪酸エチルエステル及び合成潤滑剤

^{*} 鹿児島大学大学院理工学研究科: 890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

^{**} 鹿児島大学工学部応用化学工学科: 890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

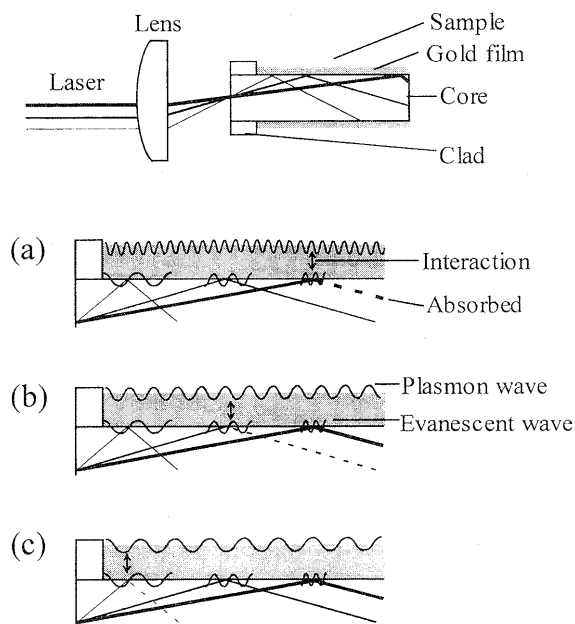


Fig. 1 Schematic drawings for light absorption of the gold-coated unclad optical fiber²⁰⁾

の DOS 及び DOA について、金修飾光ファイバーセンサーシステムを用いる濃度測定を検討し、良好な結果を得たので報告する。

2 実験

2.1 試料

測定試料として用いた酢酸エチル、プロピオン酸エチル、マロン酸ジエチルは和光純薬製の市販特級品、ギ酸エチル、セバシン酸ジエチルは和光純薬製の市販一級品、アジピン酸ジエチルは関東化学製の市販特級品である。これらの試薬は、市販品をそのまま使用した。また、DOS 及び DOA は大八化学工業より提供されたものを用いた。その他、溶媒等に使用した試薬はすべて市販特級品である。

2.2 測定原理

実験装置には、既報²⁰⁾に報告した金修飾光ファイバーシステムを用いた。Fig. 1 に原理図²⁰⁾を示す。光ファイバー内で光が全反射を起こすと、その反射点において入射角によって波数が決まるエバネッセント波が発生する。レンズによって光ファイバーに入射されるレーザー光 (He-Ne レーザー, 632.8 nm) は、様々な角度で入射されるため、光ファイバー表面上には様々な波数のエバネッセント波が発生する。更に、レーザー光は光軸から離れるに従って光の強度が急速に減少するため、入射角によって光の強さが異なる。また、金表面と試料の界面には、試料の屈折率に対応した波数を持つプラズモン波が発生している。このエバネッセント波とプラズモン波の波数が一致すると、その

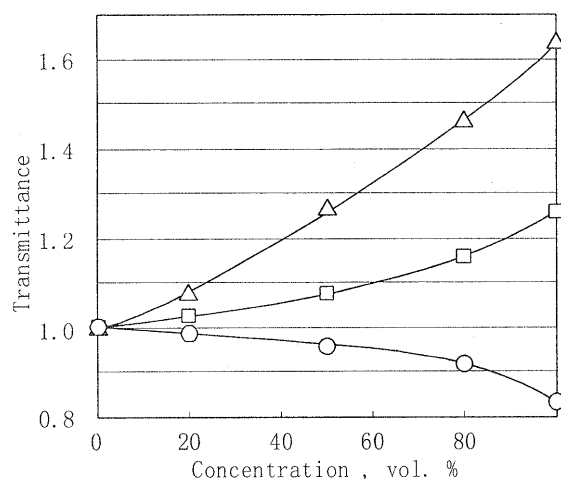


Fig. 2 Relationship between transmittance and the concentration of ethyl propionate, ethyl acetate, and ethyl formate in ethanol

△: ethyl propionate; □: ethyl acetate; ○: ethyl formate

波数に対応した入射角の光のみが吸収される。このため、屈折率に依存して光ファイバーを透過するレーザー光の透過率が変化する。

2.3 実験方法

検知部への試料の導入はマイクロチューブポンプを用い、ファイバーを透過してきた光の強度の変化を光マルチメーターを用いて観測した。試料の測定温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ とし、測定試料は、すべてアルコール溶液として 0~100 vol% に濃度を調製して測定した。

3 結果と考察

3.1 カルボン酸エチルエステル

エステル類は動植物の油脂やろう成分として自然界に存在している。なかでも酢酸エチルなどの低級脂肪酸エステルは食用としての香料、有機合成材料、医薬品として多用されている。そこで、はじめに低級脂肪酸エステルの本装置による測定を試みた。すなわちギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチルを用い、その濃度-透過率曲線を測定した。これらの結果を Fig. 2 に示す。ギ酸エチルでは、透過率がやや減少傾向の濃度-透過率の関係を得たが、酢酸エチル、プロピオン酸エチルでは濃度とともに透過率が増加する曲線を示した。Fig. 3 に金修飾光ファイバーセンサーシステムによるエチレングリコールの測定結果を示す²⁰⁾。濃度 40 vol% 以下の領域では減少傾向を示している濃度-透過率関係が、濃度 40 vol% 以上、すなわち試料の屈折率が 1.37 以上の濃度領域では増加傾向を示している。これは、光ファイバー内で全反射をしているレーザー光の

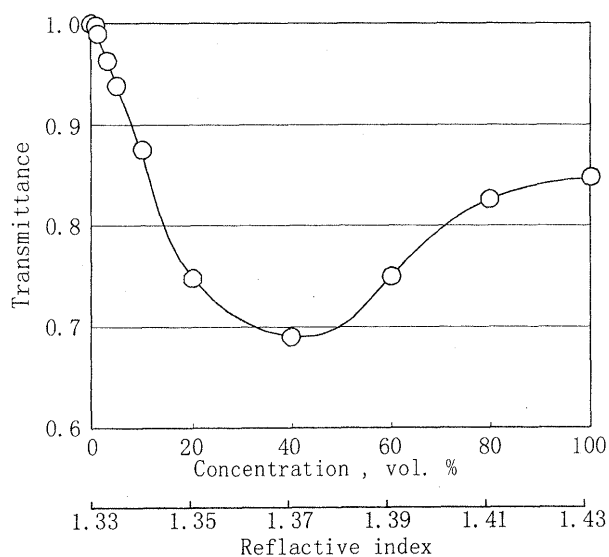


Fig. 3 Relationship between transmittance and the concentration of ethylene glycol in ethanol

The relevant refractive index values are also shown

角度範囲と、ファイバーに接触している試料と共鳴して吸収を起こす角度を持つ物質の屈折率に関係している²⁰⁾。すなわち本装置では、物質の屈折率がおよそ 1.37 が透過率の増減の境界値である。ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチルの屈折率 (N_D^{20}) はそれぞれ 1.3597, 1.3719, 1.3844 である²¹⁾。屈折率が 1.37 よりも小さなギ酸エチルのみが濃度-透過率関係が減少の傾向を示し、屈折率が 1.37 以上の酢酸エチル、プロピオン酸エチルでは濃度-透過率関係が増加の傾向を示している。これは、Fig. 3 において、屈折率が 1.37 以下である 0~40 vol% の濃度領域では濃度-透過率曲線が減少傾向を示すのに対し、40~100 vol% の領域では増加傾向を示すことと同様の現象である。

3.2 ジカルボン酸ジエチルエステル

ジカルボン酸ジエステルは、合成潤滑剤、可塑剤、医薬品など、非常に幅広い用途で用いられる物質である。また、DOS, DOA はジカルボン酸ジエステル系の高性能の合成潤滑剤である。そこで、DOS, DOA と類似の構造を持つセバシン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、及びマロン酸ジエチルの金修飾光ファイバーセンサーシステムによる測定を試みた。

これら化合物の構造式を Fig. 4(a) に、またエタノール溶媒系からの濃度-透過率関係の測定結果を Fig. 5 に示す。ジカルボン酸ジエチルエステルは、濃度-透過率関係がすべて増加傾向を示した。これは、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチルの屈折率 (N_D^{20}) がそれぞれ 1.4143, 1.42807²¹⁾ であり、試料の屈折率が 1.37 よりも大きいため

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{ROC}(\text{CH}_2)_n\text{COR} \end{array}$		
	R	n
(a)	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1 Diethyl malonate
		4 Diethyl adipate
		8 Diethyl sebacate
(b)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	4 Bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA)
		8 Bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS)

Fig. 4 Structural formula of dialkyl dicarboxylates

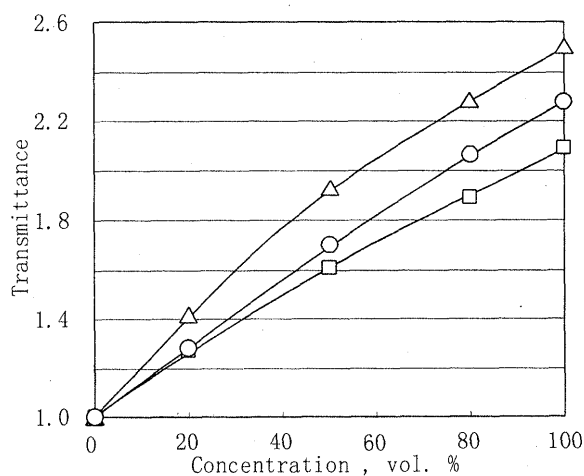


Fig. 5 Relationship between transmittance and the concentrations of diethyl sebacate, diethyl adipate, and diethyl malonate in ethanol

△: diethyl sebacate; □: diethyl adipate; ○: diethyl malonate

である。また、セバシン酸ジエチルも、構造が類似のセバシン酸ジオクチルの屈折率 (N_D^{20}) が 1.447 であることから、1.37 以上であることが予想される。透過率の変化は、セバシン酸ジエチルが最も大きく、アジピン酸ジエチルが最も小さいが、透過率の変化は Fig. 2 のカルボン酸エチルのものよりも大きく、濃度変化に対してより敏感に検出可能であることが分かる。

3.3 DOS 及び DOA

高性能潤滑剤の DOS 及び DOA の構造式は Fig. 4(b) に示すとおりである。DOS, DOA などのジエステル系潤滑油は、粘度が類似している石油に比べて粘度指数及び引火点が高く、流動性が低い。また、潤滑性が良いなどの優れた性質を持っており、低温潤滑剤や航空機潤滑剤等の過酷な条件で用いられている。このため、性能の劣化に基づく潤滑剤の濃度変化の測定が望まれる。

Fig. 6 に DOS 及び DOA に対する濃度-透過率関係を示

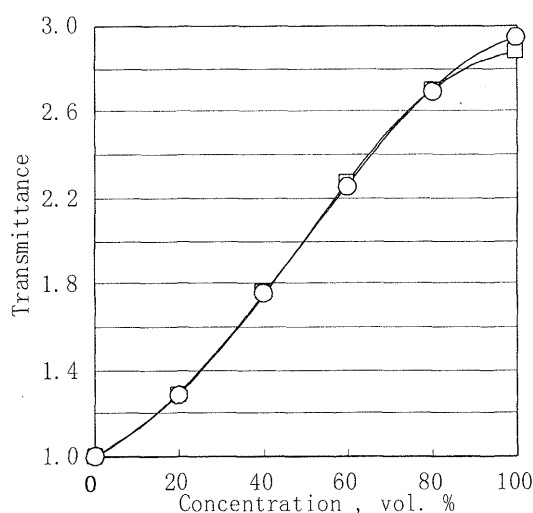


Fig. 6 Relationship between transmittance and the concentrations of DOS and DOA in ethanol

□: DOS; ○: DOA

す。溶媒にはエタノールを用いて測定を行ったが、両者の結果にはほとんど差は見られなかった。濃度変化に対する透過率変化はほぼ全濃度領域にわたって比較的大きく高感度であるため、潤滑剤の分解などによる劣化の検知及び測定には十分応用可能であることが分かる。

3.4 2-エチルヘキシルアルコール溶媒系からの DOS の 回答

3.3 から明らかなように、金修飾光ファイバーセンサーシステムを用いることにより、エステル系合成潤滑剤である DOS 及び DOA の測定が可能であることが分かった。DOS 及び DOA は、アルミナ上において表面での触媒作用によって酸とアルコールに加水分解されることが知られている²³⁾。加水分解ではセバシン酸やアジピン酸が生成するが、これらは分解生成物の 2-エチルヘキシルアルコールにほとんど溶けず、また DOS/2-エチルヘキシルアルコール混合溶液にも溶解しない。そこで、DOS 及び 2-エチルヘキシルアルコールを用いて、DOS が表面で加水分解された状態を想定して測定を試みた。Fig. 7 に DOS、2-エチルヘキシルアルコール混合溶液の測定結果を示す。横軸には DOS の 2-エチルヘキシルアルコールに対するモル分率、縦軸に透過率を示している。Fig. 7 では、DOS/エタノール溶液 (Fig. 6) のような大きな透過率の変化割合を得ることはできなかったが、明らかに DOS 含量の減少に伴って透過率が増加していることが分かる。これより、DOS 含量の減少量を金修飾光ファイバーセンサーを用いてリアルタイムで測定が可能であることが分かった。

本報では、金を蒸着したアングラッドファイバーセンサ

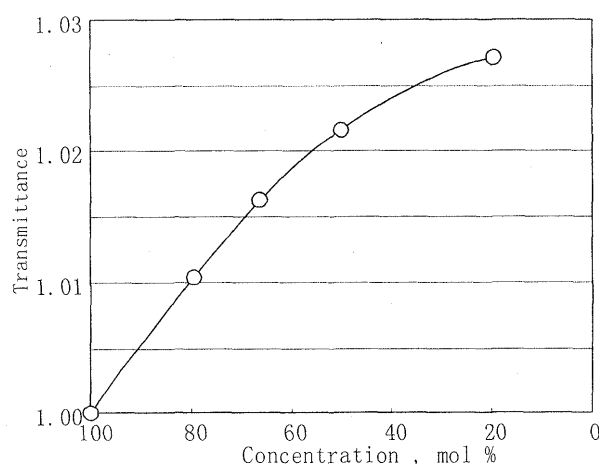


Fig. 7 Relationship between transmittance and the concentration of DOS in 2-ethylhexyl alcohol

ーシステムを用いて潤滑剤の劣化による濃度変化の測定に対する基礎実験を行った。

金修飾アングラッドファイバーセンサーを用いたセンサーにより、カルボン酸エステルの測定が可能であることが分かった。更に、本装置では、濃度-透過率関係が屈折率 1.37 以下の領域では減少傾向、1.37 以上の領域では増加傾向を示すことが分かった。また、本装置によるカルボン酸エステルのほとんどは、濃度に対する透過率の変化が大きく、濃度変化の測定が容易に行えることが分かり、本装置が潤滑剤の濃度変化に基づいた測定センサーとして十分に応用できることを明らかにした。

文 献

- 1) 化学大辞典編集委員会編: “化学大辞典”, 4, p. 83 (1978), (共立出版).
- 2) R. G. Larsen, A. Bondi: *Industrial and Engineering Chemistry*, **42**, 2421 (1950).
- 3) R. R. Mod, F. C. Magne, G. Sumrell: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **54**, 589 (1977).
- 4) B. R. Hohn, K. Michaelis, C. Eberspacher, L. Schlenk: *Tribotest*, **5**, 383 (1999).
- 5) H. Heshmat, C. A. Heshmat: *Tribol. Trans.*, **42**, 640 (1999).
- 6) G. Ngaile, H. Saiki: *Lubr. Eng.*, **55**, 22 (1999).
- 7) M. D. DeGrandpre, L. W. Burgess: *Anal. Chem.*, **60**, 2582 (1988).
- 8) A. Safaai-Jazi, J. V. Peterson: *Optics & Laser Technology*, **26**, 399 (1994).
- 9) W. M. Henry: *Sens. Actuators B*, **22**, 101 (1994).
- 10) C. D. Singh, B. D. Gupta: *Appl. Opt.*, **34**, 1019 (1995).
- 11) Y. Kurauchi, T. Yanai, N. Egashira, K. Ohga: *Anal. Sci.*, **10**, 213 (1994).
- 12) Y. Kurauchi, T. Ogata, N. Egashira, K. Ohga: *Anal. Sci.*, **12**, 55 (1996).
- 13) J. A. de Haseth, J. E. Andrews, J. V. McClusky, R. D. Priestler Jr., M. A. Harthcock, B. L. Davis: *Appl.*

- Spectrosc.*, **47**, 173 (1993).
- 14) J. S. Sanghera, F. H. Kung, P. C. Pureza, V. Q. Nguyen, R. E. Miklos, I. D. Aggarwal: *Appl. Opt.*, **33**, 6315 (1994).
- 15) Z. Ge, C. W. Brown, M. Brown: *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 667 (1995).
- 16) A. Fuchs, N. Sung: ANTEC '95, p. 2437 (1995).
- 17) L. C. Shriver-Lake, K. A. Breslin, P. T. Charles, D. W. Conrad, J. P. Golden, F. S. Ligler: *Anal. Chem.*, **67**, 2431 (1995).
- 18) Y. Kurauchi, K. Ohga: *Anal. Sci.*, **6**, 919 (1990).
- 19) Y. Kurauchi, R. Hayashi, N. Egashira, K. Ohga: *Anal. Sci.*, **8**, 837 (1992).
- 20) 満塩 勝, 鎌田 薩男: 分析化学 (*Bunseki kagaku*), **48**, 757 (1999).
- 21) 有機合成化学協会編: “溶剤ポケットブック”, (1967), (オーム社).
- 22) S. Kamata, A. Hida, M. Higo, H. Inadome: *J. Phys. Chem.*, **98**, 1648 (1994).

要 旨

光ファイバーのコアを被覆しているクラッドを除去した後に, 露出させたコア表面上に金を蒸着し, これを用いるセンサーシステムを構築した. このセンサーシステムを用い, 数種類のカルボン酸エチルエステル及びジカルボン酸ジエチルエステルの濃度を, ファイバーを透過する光の強度の変化より測定した. また, ジカルボン酸ジエステル系潤滑剤であるセバシン酸ビス 2-エチルヘキシル (DOS) 及びアジピン酸ビス 2-エチルヘキシル (DOA) についても測定を行い, 潤滑剤の濃度センサーとしての応用を検討した. カルボン酸エチル及びジカルボン酸ジエチルエステルの測定ではほぼ全濃度領域において, DOS 及び DOA については 20~80% の濃度領域においてほぼ直線に近い濃度-透過率関係が得られ, 容易に濃度の測定が可能であることが分かった. これより, 本装置による潤滑剤の濃度変化の測定を可能にすることができた.