

## グリース増ちょう剤の棒状粒子形成に及ぼすせん断速度の影響

Effect of shear rate on the formation of rod-like particles of grease thickener

出光興産・営研（正）\*平野 幸喜，（正）高倉 豊，（正）瀧口 修平，（正）鳥居 秀則

Koki Hirano\*, Yutaka Takakura, Shuhei Takiguchi, Hidenori Torii

Lubricants Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

### 1. はじめに

グリースは基油と増ちょう剤粒子からなる粒子分散系の素材である。静置ではゲル（粒子凝集による物理架橋ゲル）だが、せん断変形にともないゾル（粒子高濃度分散液体）に転移し、大変形域では増ちょう剤粒子のせん断凝集やせん断配向という力学イベントが起こる<sup>1)</sup>。グリースは製造工程や実使用でせん断場にさらされるから、増ちょう剤粒子のせん断場での挙動の把握はグリースの最適製造や品質機能発現の理解につながる。本発表ではグリースの製造工程のうちアニール工程（加熱工程）に着目し、工程を模した条件でのレオロジー測定と偏光イメージング観察を用い、増ちょう剤が棒状粒子に発達する様子を調べた。なお、アニールの役割として「増ちょう剤の構造の安定化」を目的とする<sup>2)</sup>と1967年の文献<sup>2)</sup>にある。

### 2. 実験

#### 2.1 材料

ウレアグリース製造におけるアニール工程前の中間品を用いた。以降、基グリース(raw grease)と書く。なお、基グリースも静止状態ではレオロジー的にゲルであり、この段階の増ちょう剤粒子もネットワーク形成の能力を持つ。

#### 2.2 装置

Carl Zeiss 製 Axio2 偏光顕微鏡，Anton Paar 製レオメーターMCR302（25mmφパラレルプレート，偏光イメージングユニット併用），JEOL 製 SEM(JSM-IT500HR)を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 基グリース増ちょう剤の凝集状態とせん断速度

Figure 1 は基グリース（25℃）のフローカーブである。ニュートン流体なら応力 $\sigma$ はせん断速度 $\dot{\gamma}$ に対して傾き 1 の直線となる。この基グリースは階段状の挙動（領域①～④）を示した。流動初期の応力が減少する領域①は流体として異常だから、基グリースの静止状態（ゲル）のネットワーク構造が流動しながら崩壊することで応力低下に優位に寄与していると解釈した。その後、傾き 1 で増加の領域②、一定値の領域③、再び傾き 1 で増加の領域④と続く。領域②と④はニュートン流体に近似できるから基油支配の流れであり増ちょう剤粒子のイベントの関与の影響がないとみてよい。その間の領域③では、領域①で崩壊したネットワークのフラグメントがさらに破壊しながら流れていそう

だ。  
このように、せん断速度に対応した増ちょう剤粒子の状態があるといえる。ということは、アニール工程での「増ちょう剤の構造の安定化」が基グリースの増ちょう剤粒子の状態に依存するなら、つまるところアニール工程のせん断速度に依存することになる。

そこで増ちょう剤粒子の状態が異なる領域③と④に着目し、それぞれせん断速度を 10 および 200 s<sup>-1</sup> としてレオメーター内での模擬アニール実験をおこなった。

#### 3.2 アニール工程におけるせん断速度と増ちょう剤粒子の発達の過程

室温から 5℃/min の昇温と最高温度 160℃保持の過程のせん断応力の変化を Fig.2 に示す。いずれのせん断速度も昇温の初期で応力が減少している。この理由は二つある。第一に基油の粘度の低下，第二に熱膨張で体積増加した試料の余剰分が治具外に出ることによる治具内の試料質量の実質的な減少である。ところがその後、昇温途中で応力は増加に転じており、増ちょう剤粒子の力学イベントの進行を示唆している（基グリースの調製温度は 70℃であり、それ以上の温度で測定しているため反応の関与も予想される。それも含めて増ちょう剤粒子に関わるイベントとして扱う）。

増加に転じた応力は、せん断速度 10、200 s<sup>-1</sup> ともに最高温度 160℃到達時点付近（およそ 27 min）で極大を示した。その後、時間経過に伴って減少・安定化した。応力の減少は 200 s<sup>-1</sup> で顕著だった。

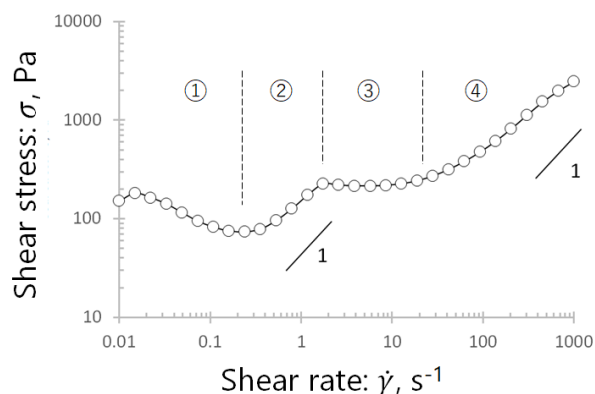


Fig. 1 Flow curve of a raw grease used in this study at 25 °C, measured after pre-shear at the condition: shear rate 100 s<sup>-1</sup>, 2 min

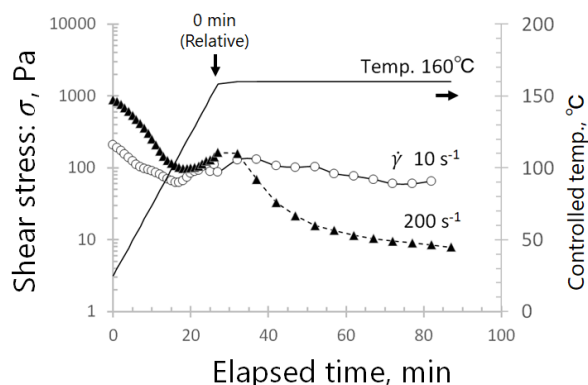


Fig. 2 Shear rate  $\dot{\gamma}$  dependence of shear stress  $\sigma$  for the model annealing experiments

つぎに偏光イメージング(Fig. 3)との対応をみたい。上段で経過時間の下の (relative) は昇温から保持に切り替わる時間 (Fig.2 に矢印, 27 min 地点) を 0 min とした相対時間である。いずれのせん断速度も、昇温開始直後の基グリースの状態から 20 (-7) min までは一様に暗く、棒状粒子のような複屈折を示す物体がないことを示す。また、せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  の 32(5) min ですでに明るい部分があるが、これは治具内にできた空隙であり測定中に試料が流出したことを示す。治具の回転の円周方向の接線流れ以外に径方向の流れが生じたようで、粒子の凝集状態の分布による応力差に起因した圧力差によると考えられる。一方、 $200 \text{ s}^{-1}$  では空隙はなく実験終了まで安定な流れが保持されていた。

せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  では上述のように安定な流れを継続できなかったが、結果として偏光イメージングの試料部分は一様に暗いままだった。一方、 $200 \text{ s}^{-1}$  では 37(10) min の時点でマルターゼクロス (Maltase cross) が暗い十字模様として現れている。マルターゼクロス以外の明るくなった部分は光が透過しており、複屈折をもつ物体の生成を示している。

試料がウレアグリースであることからして棒状の増ちょう剤粒子が形成され、周方向にせん断配向している<sup>1)</sup>と考えられる。Fig. 2 で応力との対応をみると、最高温度  $160^\circ\text{C}$  の保持開始の直後の応力の極大に続いて複屈折を持つ物体が生成していることになる。

### 3.3 増ちょう剤粒子の形態

模擬アニール終了後、室温まで冷却してから試料を取り出し、偏光顕微鏡観察をおこなった (Fig. 4)。せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  では可視光の波長レベルで識別できるような構造体はみえていない。一方、予想通り  $200 \text{ s}^{-1}$  では一様に棒状粒子が観察されており、その形状はおおよそ長軸  $L$  で  $10 \mu\text{m}$  程度・径  $D$  で  $2\sim 3 \mu\text{m}$  だった。さらに、観察視野における棒状粒子の配置の角度と色 (鋭敏色検板による干渉色) から判別して、光学軸は棒状粒子の長軸と交差した方向にある。これはウレア分子の分子軸が棒状粒子の長軸の交差方向にあることを意味する<sup>1)</sup>。なお、せん断速度  $200 \text{ s}^{-1}$  の棒状粒子は溶剤脱脂処理後の SEM でも観察された。

## 4. おわりに

ウレア増ちょう剤の棒状粒子の発達に、アニール工程での安定なせん断流れやせん断速度が影響していることを実験的に示した。なお、棒状に発達するか否かは温度にも依存し、ウレア分子配列の相転移温度との関係とする報告<sup>3)</sup>もある。相転移によるウレア分子の再配列は粒子内の双極子や粒子表面の格子サイズに影響し、粒子間の凝集力や格子の一致 (lattice matching) を介して粒子配列にも関与していそう。引き続き、レオロジーと偏光を使いながら解析を進めたい。なお、アニール工程で生成した棒状粒子も、その後ミルなどを用いて微細化され製品となる。製品における増ちょう剤のサイズや形状で品質や機能が決まる。グリースの製造工程や実用環境をイメージしながら、せん断場での増ちょう剤挙動とグリースの品質機能の検討が必要なのはいうまでもない。

## 文献

- 1) 平野・高倉：せん断場におかれたグリース増ちょう剤の配向と凝集に関する考察，トライボロジー会議 2021 秋 松江 予稿集 (2021) F16.
- 2) 広瀬：グリースの製造装置，油化学，**16**, 5 (1967) 300.
- 3) S. Okamura, H. Hasegawa, M. Hasegawa, Y. Hayashi, T. Yamamoto: Structural Changes in Urea Greases Electron Microscopic Observation of DUDM, NLGI Spokesman, **54** (1991) 421.

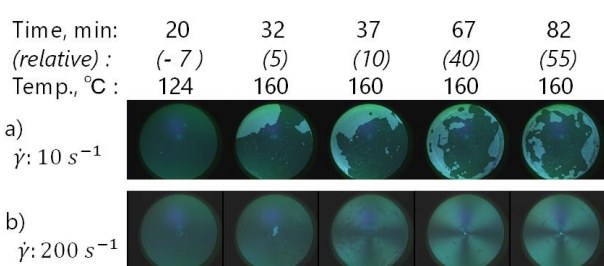


Fig. 3 Trend of optical imaging with polarization during the model annealing experiments (Diameter : 25mmφ)

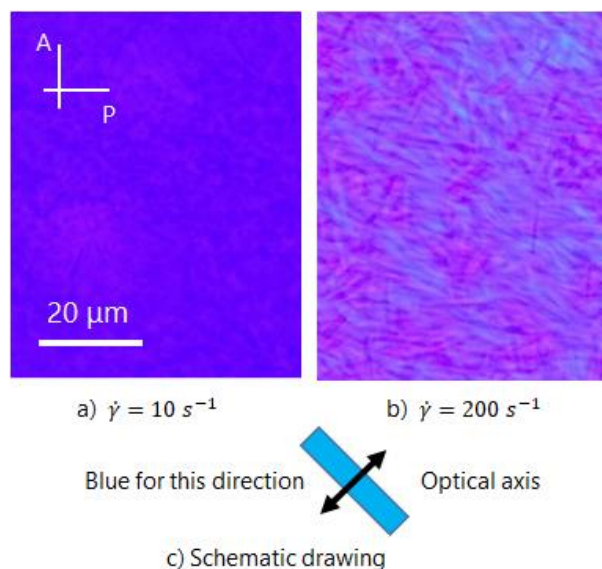


Fig. 4 Polarization microscope observation of urea grease after the model annealing experiments