

グリース増ちょう剤の分子配列と棒状粒子形成におよぼすアニール温度の影響

Effect of annealing temperature on both the molecular arrangement and rod-like particle formation for grease thickener

出光興産・営研（正）*平野 幸喜, (正) 高倉 豊

Koki Hirano*, Yutaka Takakura

Lubricants Research Laboratory, Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

グリース製造におけるアニール工程については、1967年の文献¹⁾に「増ちょう剤の構造の安定化」とある。その名からして熱処理（温度操作）が目を引くが、実際には攪拌操作による流れを伴う工程である。著者らは、ウレアグリースにおいて、アニール工程において安定なせん断流れが増ちょう剤の棒状粒子形成に寄与することを動的な実験によって示した²⁾。そこで今回、流れが重要なことを考慮したうえで、あらためてアニール温度の影響を検討した。

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 微分干渉顕微鏡, Anton Paar 製レオメーターMCR302（偏光イメージングユニット）を用いた。

3. 結果と考察

3.1 相転移温度とアニール温度（保持温度）の設定

試料と同じ組成でMDIとアミンを溶媒中で反応させ、再結晶して得たモデル化合物は、TG-DTA測定で重量変化を伴わない吸熱ピークを130°Cに持つ。これを増ちょう剤の相転移温度とみてアニール温度（保持温度）の影響を調べた。

3.2 模擬アニール中の応力変化と棒状粒子の形成

レオメーターを用いた模擬アニールで室温(25°C)から5°C/minで昇温させ、保持温度(Holding temp.)110, 120, 130, 140, 160°Cにそれぞれ到達した時刻をゼロとし、応力の時間変化をFig.1に示す。なお、定常流測定のせん断速度は、160°Cで本試料が棒状粒子を形成することがわかっている200 s⁻¹とした²⁾。

相転移温度130°Cより高い140および160°Cでは、時刻ゼロ以前の昇温過程で応力の増加がみられた。昇温中の基油の粘度低下や熱膨張による試料の一部の治具外への吐出による試料量（質量）の実質減少は応力を低下させる方向なので、この時間帯の応力の増加は増ちょう剤粒子の凝集やそれによる構造形成に由来する力学イベントと解釈できる²⁾。一方、130°C以下では応力の増加はみられなかった。

また、時刻ゼロ以降、温度一定にもかかわらず応力が低下し、その後安定化したのは相転移温度より高い140および160°Cで、低下傾向は160°Cで顕著だった。他方、転移温度130°Cではわずかながら応力は低下したが、110および120°Cでは応力はほぼ一定だった。

実験終了後、室温まで冷却して微分干渉(DIC)顕微鏡で形態観察した(Fig.2)。まず、140°C（および160°C）では視野全面に一様に長さ20μm程度の棒状粒子が形成されていた。110および120°Cでは棒状粒子は認められず、相転移温度130°Cでは少数ながら棒状粒子が散在していた。アニール工程の保持温度とレオロジー挙動（応力の変化）、増ちょう剤の棒状粒子形成は相転移温度を介して相関があることになる。

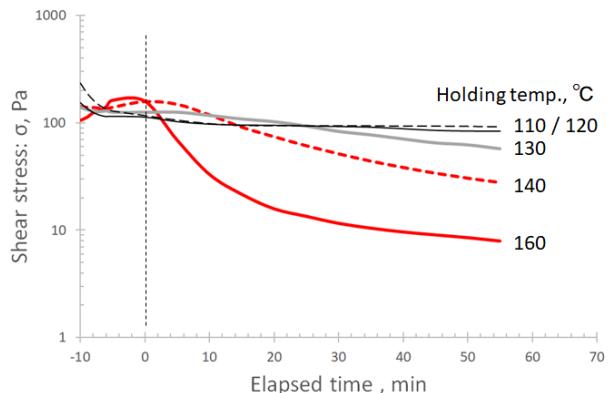


Fig.1 Shear stress profile in series of the holding temperatures; 110 - 160°C (shear rate: 200 s⁻¹)

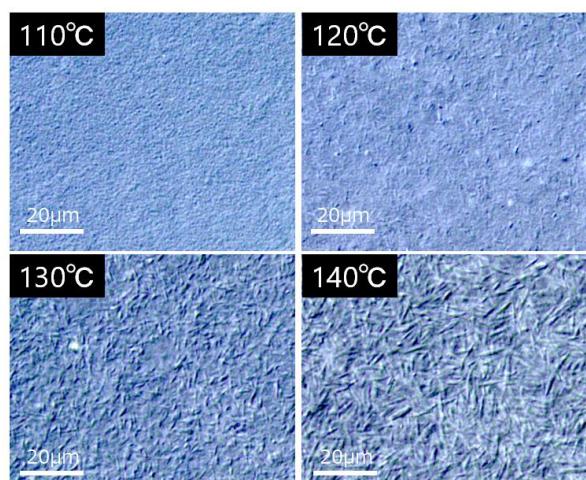


Fig. 2 DIC microscope pictures of sample greases observed after model annealing experiments.

3.3 偏光イメージング同時観察と棒状粒子の形成過程

レオロジー測定時に同時に観察していた偏光イメージングを Fig.3 に示す。それぞれの保持温度に対して、代表的な経過時間のみを抜き出してある。円状の画像は直径 25mm の測定治具全体に対応している。最も右上(保持時間 160°C, 経過時間 60 分)の写真で説明するが、黒い(暗い)十字状部分がマルテーゼクロス(Maltese cross)であり、本実験では、増ちょう剤の棒状粒子が治具の周方向にせん断配向した結果として現れる。つまり、時系列でみると、棒状粒子の形成過程がわかる。

Figure 3 全体を見渡してわかるのは、明瞭なマルテーゼクロスは右上半分の領域である。相転移温度 130°C 以上では、温度が高いほどマルテーゼクロス出現までの誘導時間が短い。130°C でも後半部分にはマルテーゼクロスが認められる。一方、110 および 120°C では実験を通じて明瞭なマルテーゼクロスは認められなかった。

ここで<マルテーゼクロスの出現>をそのまま<増ちょう剤の棒状粒子の形成>と置き換えることができる。ならば、Fig.1 で 140 および 160°C でみられた時間経過に伴う応力の低下と安定化は、形成された棒状粒子のせん断配向によって粘性抵抗が低下した結果と考えられる。

3.4 マルテーゼクロス観認までの誘導時間の評価

偏光イメージングの結果 (Fig.3) から、棒状粒子の形成は相転移温度以上の高い温度ほど早期に起こることが示された。つまり、基グリースの段階では規則的に配列していなかったジウレア分子(増ちょう剤成分)が、相転移温度(本実験で 130°C) 以上で活性化し、安定なせん断流れ(本実験でせん断速度 200 s⁻¹)において配列し、配列の規則性を保ちながら(光学異方性を維持しながら) 棒状粒子へと発達していくイメージである。

そこで、マルテーゼクロスが観認できる程度に出現するまでの経過時間を誘導時間として定量化した。筆者 2 名の目視によるものであることを断っておく。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Induction time of Maltese cross on polarization imaging (eye judgement)

Holding temp., °C	110	120	130	140	160
Induction time : λ , min	60 <	55	30	20	10

この事象を増ちょう剤の棒状粒子形成の速度論ととらえ、絶対温度 T の逆数に対してマルテーゼクロス出現までの誘導時間 λ の対数をプロットしたところ直線関係を得た (Fig.4)。ここで、傾きを示す定数 α を用いて $\lambda \propto \exp(\alpha/T)$ と表せる。誘導時間の逆数を誘導速度とすれば、アレニウス型の反応速度式に従って、ウレア分子の規則的配列に伴う棒状粒子形成の活性化エネルギー E_a を定義できよう。 $\alpha = E_a/R$ (ここで R は気体定数 8.31J/(mol K) の関係から、 $E_a = 58$ kJ/mol を得た。この値は増ちょう剤の仕様やアニール工程のせん断速度に依存すると考えられる)。

4. おわりに

グリースの増ちょう剤が棒状(さらに成長すれば纖維状)に発達するか否かは、増ちょう剤の化学種や組成はもちろん、製造のアニール工程における安定なせん断流れ²⁾や温度によって決まるこを、あらためて実験的に示した。流れや温度の制御性を向上するだけでも、増ちょう剤の形状をコントロールできることを示唆している。なお、温度の影響についていえば、先行研究³⁾にもあるが、相転移に配慮した温度の影響の考察は依然として課題であろう。

文献

- 1) 広瀬: グリースの製造装置, 油化学, 16, 5 (1967) 300.
- 2) 平野・高倉・瀧口・鳥居: 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, トライボロジー会議 2022 春東京 予稿集 (2022) D18.
- 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.

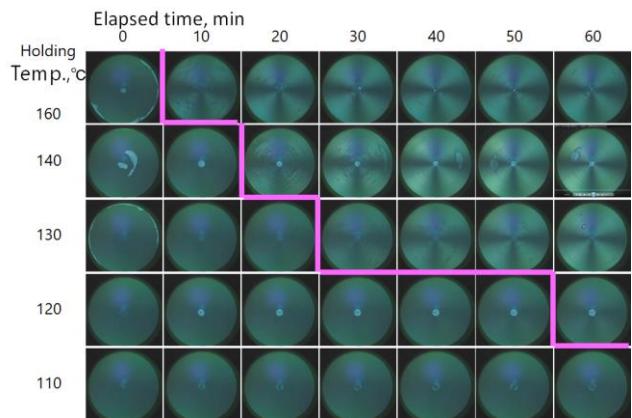


Fig. 3 Polarization imaging (25mm ϕ) corresponding to elapsed time for the given holding temperatures. Maltese crosses appear for the temperatures of 140 and 160°C, also for the latter stage of 130°C.

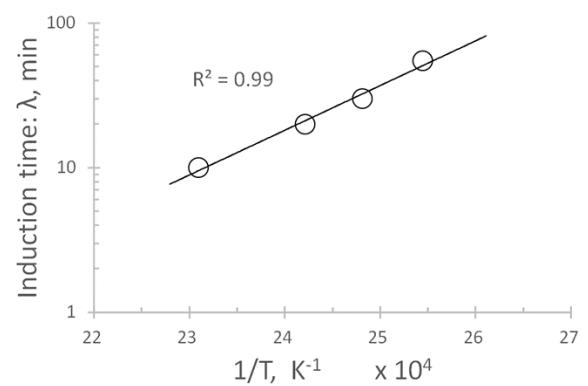


Fig. 4 Relationship between the induction time of Maltese cross and holding temperature for the model annealing (shear rate 200 s⁻¹)