

グリースのアニール工程における増ちょう剤粒子の構造発達過程の解析：  
レオメーター模擬実験と実装置の相関

Analysis of the structure development of grease thickener during annealing process

出光興産 (正) \*平野 幸喜, (非) 濱野 純也, (正) 高倉 豊

Koki Hirano\*, Junya Hamano, Yutaka Takakura

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1. はじめに

ウレアグリース製造におけるアニール工程をレオメーター（レオロジー測定装置）で模した筆者らの実験から、安定なせん断流れ<sup>1)</sup>と転移温度以上での熱処理<sup>2)</sup>の組合せが増ちょう剤の棒状粒子形成に寄与することがわかっている。本発表では、さらに実装置との相関を把握したうえで、実製造での増ちょう剤粒子の構造発達過程を調べた。

2. 実験

材料および装置

ウレアグリース中間品（基グリース, raw grease)をアニール実験に用いた。アニールには Anton Paar 製レオメーター MCR302（偏光イメージング装備）および実装置（アンカー翼搭載 60L 小型プラント）を用いた、増ちょう剤の形態やサイズについて Carl Zeiss 製 AXIO 2 偏光顕微鏡・微分干渉顕微鏡（DIC）、JEOL 製 SEM JSM-IT500HR、SHIMADZU 製レーザー散乱型粒径測定装置 SALD-7500 nano 等を用いて調べた。

3. 結果と考察

3.1 レオメーターでの模擬アニールと実装置との相関

昇温および温度保持に対するグリースの力学的な応答（応力やトルク、いずれも 3 スケールで表示）を Fig.1 に示す。応力やトルクは昇温初期では基油粘度低下により減少、終盤では増ちょう剤粒子の構造形成の影響で増加、その後極大を示して減少している。また、レオメーターも実装置も応力やトルクの変化のスケールが同程度で、かつ実験終了サンプルで棒状粒子の形成がみられた。これらから事象に相関があると判断した。なお、温度に対して応力またはトルクの極大の出現位置が異なるのは、昇温速度の違いのほか、実装置における温度計位置の影響および温度分布・せん断速度分布の影響と考えられる。また、レオメーターでは昇温中にグリースが熱膨張して一部が測定治具外に排出され、測定対象のサンプル重量が減少するのに対し、実装置では熱膨張に関わらず重量一定であることも考慮しておきたい。ともあれ実装置の温度やせん断速度、それら分布の影響をレオメーターで調べることの妥当性が示された。

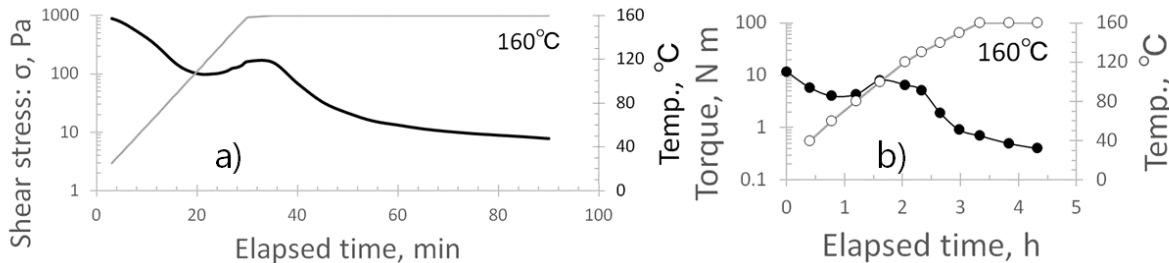


Fig.1 The relationship between temperatures and mechanical responses (stress or torque) of grease  
a) Rheometer (25mm φ parallel plate, 5K/min) b) 60L midget plant (60L, 0.6K/min)

3.2 アニール工程昇温中のサンプリング温度と増ちょう剤棒状粒子のサイズや形状

次に実装置(60L)を用いて 185℃までの昇温実験(0.6K/min)をおこなった。所定の温度に到達した時点で都度サンプルを採取、室温まで自然冷却したのち種々の評価をおこなった。結果を Tab.1 に示す。なお微分干渉顕微鏡観察下での粒子の採寸は、プレパラート上で基油を添加し基油中に分散した増ちょう剤粒子 20~30 個の平均値とした。

まず粒径測定装置ではサンプリング温度 160℃と 185℃で粒子サイズに差があるとは言えない。これは散乱パターンが球形粒子の分布への近似であること、実際の増ちょう剤粒子の高次の凝集体の形成などが原因だろう。

これに対し光学顕微鏡観察では明瞭な棒状粒子が観察され、高温になるにつれ肥大化している。

Tab. 1 Dimensions and size of the thickener particles taken at the given temperatures for temperature rising stage (60L)

Methods	Dimensions	Raw grease	140℃	160℃	185℃
Particle size analyzer, Analyzed as spherical particles distribution	D50 / D90, μm	4.6 / 12.7	N/A	37.9 / 76.1	38.0 / 72.6
Optical Microscope (DIC), Rod shaped particles having length L and diameter D	L / D, μm Aspect L/D, - Volume, μm <sup>3</sup>	Not rod-shaped	7.2 / 2.4 3.0 36	8.9 / 2.8 3.2 61	30.7 / 3.6 8.5 334
Sphere having the equivalent volume of the rod	d, μm	N/A	4.1	4.9	8.6
Consistency, -		265	N/A	356	385

160℃と185℃では、長さ  $L$  は  $8.9\mu\text{m}$  から  $30.7\mu\text{m}$  へ、円柱に近似した体積も  $61\mu\text{m}^3$  から  $334\mu\text{m}^3$  へと5.5倍に増加している。円柱と等価体積の球径  $d$  は  $4.9\mu\text{m}$  と  $8.6\mu\text{m}$  だが、これらサイズの差が粒径測定装置では表現されない。

### 3.3 増ちょう剤棒状粒子の形成過程

採寸した個々の棒状粒子の長さ  $L$  およびアスペクト比  $L/D$  の関係を Fig. 2 に示す。サンプリング温度 140℃ (○), 160℃ (▲) では  $L/D$  はほぼ一定であり、 $L$  に分布はあれどもプロポーションが整っている。一方 185℃ (■) は相関係数  $R^2=0.51$  だが、 $L$  が大きく長い粒子ほど  $L/D$  も大きい傾向を示唆する。つまり、大きい棒状粒子ほどスリムなプロポーションを持つ。また、Fig. 2 にプロットしたデータは左下の象限 ( $L$  小・ $L/D$  小) から右上の象限 ( $L$  大・ $L/D$  大) に向けて連続的に変化しているようにみえる。なお Fig. 2 に示す棒状粒子の写真 (185℃の例) は、偏光顕微鏡観察から光学的伸長が負であり、長さ方向に直交するかたちでウレア分子軸が配向してことを示す。MDI ユニットの二つの芳香環のスタッキングによる積層モデルを考えるのが妥当だろう。

さて、所定の条件でアニール後にロールで処理したサンプルの SEM 写真 (Fig. 3) に示す。増ちょう剤の棒状粒子はフィブリル状の構造体が束になった房状であることがわかる。これら異方性形状をもつ高次の構造体がアニール工程で生成する時間過程について、ウレア分子の規則的な配列やせん断配向しうるアスペクト比を持つ棒状粒子の形成に、アレニウス型の活性化エネルギーに相当する温度依存性があることを筆者らは報告している<sup>2)</sup>。

### 3.4 高温でアニールしたグリースの軟化 (高ちょう度化)

昇温過程でのサンプリング温度が高いほど、ちょう度が高く軟化の傾向を示す (Tab. 1)。測定時の円錐侵入のひずみに伴い、静止したグリース (ゲル) のネットワーク崩壊および流動したグリース (ゾル) の流動抵抗の両方が効いている。そこで、広いひずみ域での力学的応答を動的粘弾性 (ひずみ分散) および偏光イメージングで調べた (Fig. 4)。

弾性・粘性を同じ重みづけで評価した複素弾性率の絶対値  $|G^*|$  は、全ひずみ域にわたりサンプリング温度が高いと小さい。とくに 185℃ はひずみ 600% 付近に極大 (↑ 矢印) を持ち、増ちょう剤粒子のせん断凝集を示唆した。このひずみ付近の偏光イメージング (講演では動画) では、基グリースは棒状粒子でないためせん断配向しないのでマルテゼクロスはなく、160℃ は棒状のため、せん断配向によるマルテゼクロスと振動に追従した揺動による明滅 (動画) をした。一方、185℃ は棒状粒子にも関わらずマルテゼクロスも明滅 (動画) も不明瞭であり、凝集によってランダムな方向を向いていると解釈される。サイズの大きい棒状粒子は凝集力が強い<sup>3)</sup> ことに対応する事象だろう。凝集力の強い粒子にもかかわらず 185℃ が軟質なのは、粒子の肥大化に連動した粒子数の減少に由来すると考えられる。大きな少数の粒子による粗い凝集ネットワークが脆弱なためだろう。するとアニール後のミリング工程の硬化 (低ちょう度化) には逆の解釈がなりたち、粒子数が増えることで緻密な粒子凝集ネットワークが形成されるためと考えられる。だとするとアニールの役割とは何か、場を改めての議論としたい。

### 4. おわりに

グリースのアニール工程での事象に着目し、レオメーターと実装置との相関を得た。レオメーターで得た視点をもとに流れや温度が増ちょう剤粒子の発達に及ぼす影響を考察し、実装置の工程で形成された増ちょう剤粒子の特性を調べた。これら知見は、グリースの仕様に応じた増ちょう剤粒子のサイズや形状のコントロールに活用できるだろう。

### 文献

- 1) 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.
- 2) 平野・高倉：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，トライボロジー会議 2022 秋福井 予稿集 (2022) B20
- 3) J.N. イスラエルアチヴィリ 著，大島広行 訳：分子間力と表面力 第3版，朝倉書店 (2013)

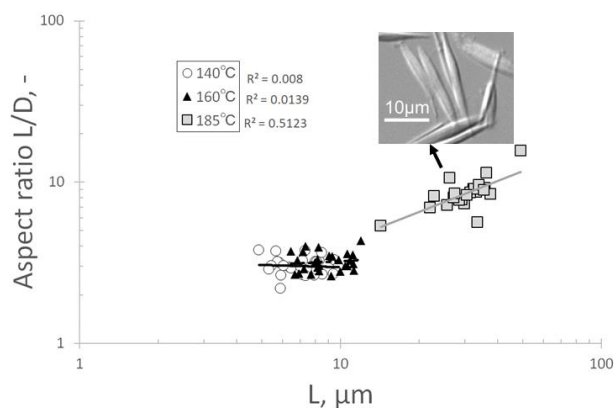


Fig. 2 Relationship between  $L$  and  $L/D$  for given temperatures during rising temperature stage

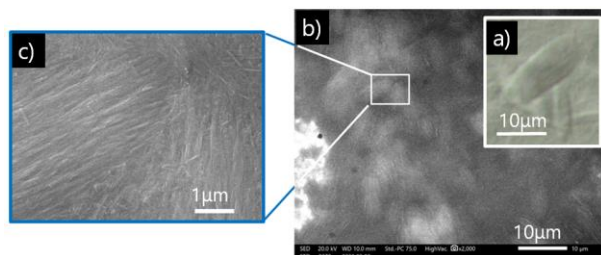


Fig. 3 Image of the rod-shaped particle (160℃ annealing × roll)

a) Optical microscope (DIC) b, c) SEM

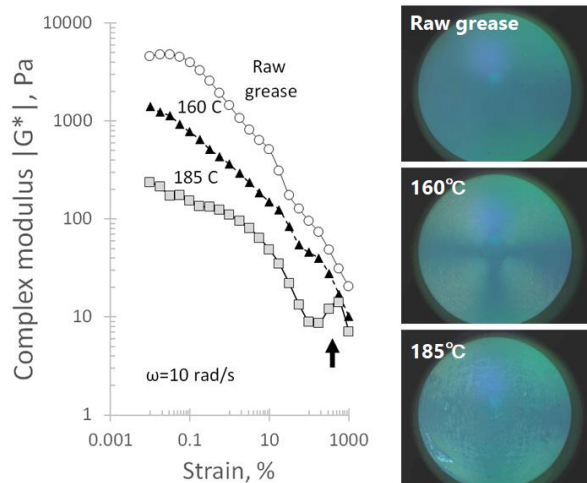


Fig. 4 Rheological behavior and Polarization image