

## 可視光波長以下のサイズを有するウレアグリース増ちょう剤の 凝集・崩壊・分散・遊離・配向挙動の追跡

### Tracking the Flocculation, Dispersion, and Orientation Behavior of Urea Grease Thickener Particles Sized Below Visible Light Wavelength

出光興産（正）\*平野 幸喜，（正）高倉 豊

Koki Hirano\*, Yutaka Takakura

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

#### 1. はじめに

グリース増ちょう剤は種々のサイズや形状を持つ粒子であり、グリースの品質や機能に影響するとされる。しかしながら、実際にグリースが使用される温度場や流動場における増ちょう剤の粒子ならではの挙動（凝集・崩壊・分散・遊離、棒状粒子の場合のせん断配向）について体系的な研究事例は多くないと思われる。筆者らはレオロジー測定と光学観察（偏光イメージング）を併用したレオ・オブティクス（Rheo-Optics）解析を用いて、実際に増ちょう剤による粒子凝集ゲル（物理架橋ゲル）が崩壊して粒子分散液体（ゾル）へ転移する様子や、せん断凝集挙動・せん断配向挙動について報告してきた<sup>1,2)</sup>。本発表では増ちょう剤粒子サイズに着目し、粒子の最小単位（一次粒子）のサイズが可視光の波長域よりも小さいウレアグリースについて温度場・流動場（せん断場）における上述の挙動を調べた。増ちょう剤の形状を反映した粒子（おそらくは一次粒子に相当するもの）が基油中に遊離する事象の規則性や定量評価についても考察した。

#### 2. 実験

##### 材料および装置

増ちょう剤を 10wt%程度含むウレアグリースを用いた。光学顕微鏡による形態観察には Carl Zeiss 製 AxioImager2 微分干渉(DIC)仕様と偏光 (Pol) 仕様を、レオ・オブティクス測定には Anton Paar 製レオメーターMCR302（偏光イメージングユニット装備）を用いた。

#### 3. 結果と考察

##### 3.1 光学顕微鏡による静的状態の観察

微分干渉(DIC)および偏光(Pol)による観察結果を Fig.1 に示す。上段 a)が研究対象の試料で、下段 b)が比較のための一般品である。差は歴然で、研究対象の試料には一般品のような粗い組織が観られないほか、偏光（クロス・ニコル）の全視野が暗黒なことから可視光波長域で観察されるサイズの増ちょう剤組織がないことになり、増ちょう剤の最小単位（一次粒子）サイズも可視光波長以下ということになる。なお、次項で述べるが、研究対象の増ちょう剤は、実際にはせん断配向しうるアスペクト比を持つ棒状粒子であり、その長軸方向にウレア分子が積層、つまり長軸方向とウレア分子の分子軸（光学軸）が直交した構造を持つ。しかしながら、Fig.1 の偏光観察でウレア分子の配列による複屈折が観察されないのは、可視光波長以下のサイズであり、かつ粒子群がランダム方向を向いており、結果として複屈折が平均化されているためと考えよい (Fig.2 ポンチ絵を参照)。ちなみに Fig.1 の光学顕微鏡写真は試料にせん断を与えないように注意して塗布した状態で得たものである。

ところで、サイズや形態の評価にレーザー散乱式粒径測定装置や電子顕微鏡を用いていないのは、それぞれ球形近似による取り扱いのリスク<sup>3)</sup>や脱脂および乾燥工程において少なからず散逸構造形成のリスク<sup>4)</sup>があることによる。

##### 3.2 フローカーブの温度依存性とマルテゼクロス出現

Figure 2 a)に 25～100℃のフローカーブ（せん断速度 - 応力）を示す。温度上昇に伴い応力は減少していく。基油支配の流れであればニュートン流体となり、グラフは傾き 1 となるが、いずれのデータの傾きも 1 より小さく、増ちょう

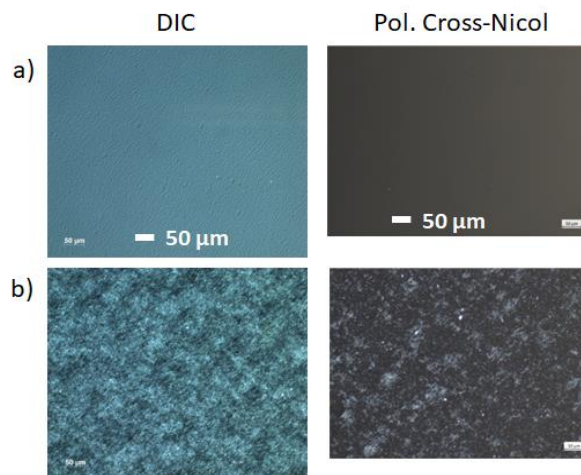


Fig. 1 Optical microscope image (20× for objective lens) of the two samples

a) The sample used in this study b) A conventional

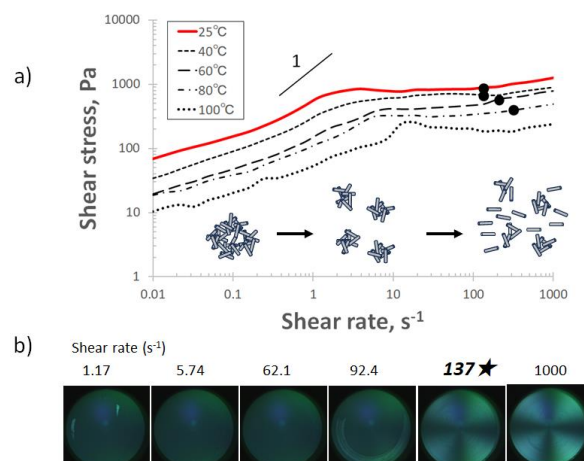


Fig. 2 Rheo-optical measurements of the sample grease

a) Flow curves at five temperatures

b) Polarization imaging for the data of 25℃

Where ●★Induction for the Maltese cross

う剤の凝集構造が崩壊しながら流れていると解釈される。また、25℃を例に説明するが、応力は極大（この場合、せん断速度  $1 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ ）となり、凝集体の大規模な崩壊を示唆する。ただし、この段階でも偏光イメージング(Fig. 2 b)にはマルテゼクロスが現れておらず、せん断配向する構造体の痕跡は認められない。マルテゼクロスが現れるのは、この極大を過ぎ、せん断速度  $137 \text{ s}^{-1}$  (★)においてであった。これは、せん断配向しうる構造体が流動場に存在することの直接的な証拠であり、増ちょう剤の凝集体から遊離した棒状粒子が流れに沿って配向したことを示すものである。

それぞれの測定温度でマルテゼクロスが現れた位置を●で示しておく。

### 3.3 時間温度換算測によるフローカーブの重ね合わせ

低せん断速度域では温度によらず同等の傾きだったため、この速度域に着目して、任意のシフトファクターを乗じて横軸（せん断速度）方向にスライドさせ、25℃を基準に重ね合わせを実施した(Fig. 3)。シフトファクターから求めた流動の活性化エネルギーは  $59 \text{ kJ/mol}$  だった。Fig. 2 と同じく、●印はマルテゼクロスの現れた位置、つまり凝集体から遊離した棒状粒子のせん断配向が確認された位置である。25℃基準で事象を観ると、凝集体の大規模な崩壊を示す極大値は、温度が高いほど低せん断速度側（長時間側）にシフトし、応力も小さくなった。温度の高いデータほど応力も低下している。これは、温度が高いほど、凝集体の凝集力が低下することを意味する。

また、増ちょう剤の遊離・配向を示す●印は、この温度範囲では、ある漸近線に沿って右上がりに直線状にならんでおり、凝集体の崩壊や粒子の剥離に一定のルールが成り立っているようにもみえる。なお、100℃でマルテゼクロスが観察されなかったが、粒子が遊離する際の臨界せん断応力に達していなかったのではないかなど、凝集体の特性に関する情報を含んでいる可能性もある。

### 3.4 増ちょう剤棒状粒子の遊離・剥離・配向の規則

そこで、フローカーブの温度依存性から得た、マルテゼクロスの現れる条件（温度、せん断速度、せん断応力の関係）について、次式のようにアレニウス型の解析を試みた。

$$f(1/T) \propto e^{\frac{E_a}{RT}}$$

T は絶対温度、R は気体定数( $8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ )、 $E_a$  は凝集体から増ちょう剤粒子が遊離する事象に関連する活性化エネルギーである。なお、せん断応力/せん断速度=粘度であるから、両者は独立した物理量ではないのだが、粒子の凝集力と流れとの関連を直観的に理解するのに、せん断速度もせん断応力も便利のため便宜的に結果を示しておく (Fig. 4)。

それぞれ、よい直線関係が得られており、活性化エネルギーは、せん断速度に対し  $-15 \text{ kJ/mol}$ 、せん断応力に対し  $12 \text{ kJ/mol}$  だった。他のグリースでも同じプロットをしているが、応力の大きさや傾きに明確な差が得られている。したがって、このプロットが個々のグリースにおける増ちょう剤の凝集体の特性、たとえば凝集力やその温度依存性、粒子の遊離に必要な温度や流れの環境を定量的に示すパラメーターになるのではないかと考えている。

## 4. おわりに

可視光波長以下の増ちょう剤粒子サイズを持つグリースを対象に、増ちょう剤の凝集・崩壊・分散・遊離・配向についてレオ・オプティクス解析を用いて考察した。温度や流れに対して様々な状態が存在しており、実際のグリースの使用環境や摩擦空間での増ちょう剤の状態や構造に配慮する必要があることを示す結果となった。

グリースを連続体としてとらえたシミュレーションや可視化実験など最近の研究に、ここで紹介してきたような増ちょう剤粒子の挙動を取り入れることで、グリースの機能発現メカニズムや品質向上・品質設計につながることを期待したい。

## 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) 平野・高倉：油中に分散したウレア微粒子のせん断配向・せん断凝集挙動の Rheo-Optics 解析，成形加工シンポジウム'23 山形 予稿集 (2023) E-206
- 3) 平野・濱野・高倉：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，トライボロジー会議 2023 春 東京 予稿集 (2023) D32
- 4) 瀧口・高倉・鳥居・平野：グリースの電子顕微鏡写真における溶剤脱脂の影響と増ちょう剤形態の解釈，トライボロジー会議 2022 秋 福井 予稿集 (2022) B19

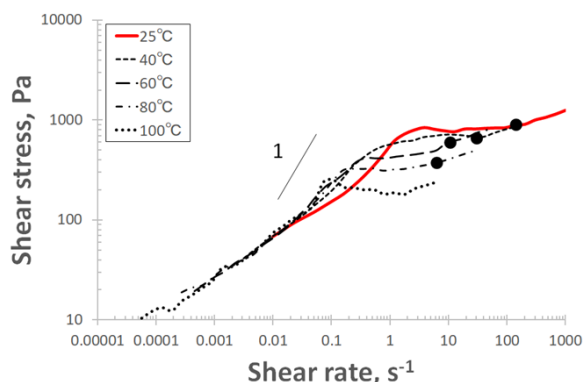


Fig. 3 Time – temperature superposition of the flow curves (reference temperature 25℃)

● Induction for the Maltese cross

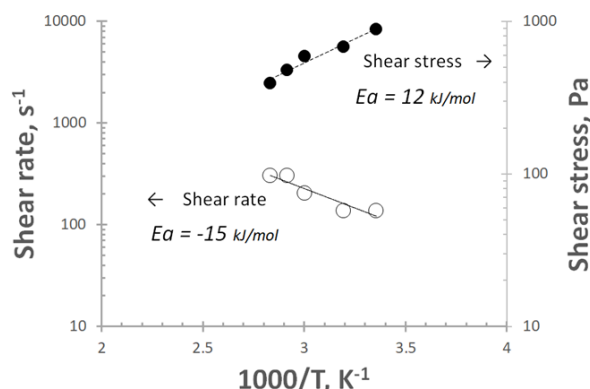


Fig. 4 Arrhenius plot of both the shear rate and stress corresponding to induction of the Maltese crosses