

ウレアグリースの低温時のレオロジー特性の研究

Study of the rheological behavior of grease at low temperature condition

シェル ルブリカンツ ジャパン (正) *長谷川 和俊 シェル ルブリカンツ ジャパン (正) 渡邊 和也

シェル ルブリカンツ ジャパン (正) 田中 啓司

Kazutoshi Hasegawa, Kazuya Watanabe, Keiji Tanaka

Shell Lubricants Japan K.K.

1. はじめに

近年のグリース開発においては、幅広い使用環境に対応するため、高温から低温までの広い温度域で高い潤滑性能を維持することが求められており、特に自動車用グリースでは、熱帯地域から極寒地域に至るまでの広範囲の温度環境や、過酷な走行条件下でも車両を保護する高い信頼性と長寿命が必要である。また、低温時の潤滑性能の低下は、乗り心地の悪化や異音発生の原因にもなるため、高温時の性能とあわせて、低温時の性能も維持向上させることが重要であり、これらの幅広い温度域にて性能が発揮し易いウレアグリースの研究が国内において特に盛んである。ウレアグリースは、増ちょう剤であるウレア化合物の化学的組成の違いや基油の種類、製造方法により、ウレア増ちょう剤の纖維構造や3次元的な網目構造が異なり、それにより複雑な物理的挙動を示す¹⁾ことが知られている。これまで我々は、ウレアグリースの増ちょう剤の量やウレア化合物の種類の違いが、グリースの低温時の流動挙動に与える影響を報告^{2,3)}してきたが、明らかになっていない部分も多い。今回、ウレアグリースにポリマーを処方することによって、低温時のグリースの弾性的な挙動に起因する貯蔵弾性率（以下、G'）と粘性的な挙動に起因する損失弾性率（以下、G") の変化を整理した。更に、損失正接（以下、Tan δ）を G" ÷ G' で算出し、グリースが粘弹性体から流体へ移行するフローポイント（Tan δ=1）が低温時の低ひずみ領域に位置する流動性に優れたウレアグリースの研究を行った。

2. 実験方法

2.1 供試グリース

供試グリースはウレア増ちょう剤の原料となるアミンの配合がモル比率で 50 対 50 になるよう調合した増ちょう剤種を用い、増ちょう剤量を 7.5 質量%に揃え、その内の 4 サンプルについて、種類の異なるポリメタクリレート（以下、PMA）を添加した。これらグリースの処方を Table 1 に示すが、増ちょう剤として 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、MDI）とオクチルアミン及びドデシルアミンを基油中で反応させて得たものをベースグリース（Grease A）とし、これに側鎖の平均炭素数が異なる PMA を各々 0.5 質量% 添加したものを供試グリース（Grease B～E）とした。これらグリースの基油はいずれもナフテン系鉱物油とパラフィン系鉱物油の混合油であり、基油粘度も混合割合も同一である。

Table 1 Experimental greases

Grease samples		A	B	C	D	E
Thickener type		Di-urea				
Base oil		Paraffinic oil+Naphthenic oil				
Kinematic viscosity, 40 °C (mm ² /s)		182.5				
Thickener	Pour Point (°C)		-15.0			
	Isocyanate		MDI			
	Amine	A	Octylamine			
		B	Dodecylamine			
	Molar fraction, A:B		50:50			
Polymethacrylate	Thickener content (mass %)		7.5			
	C-Av. (Av. C number of side chains)		-	13	15	15
	Number average molecular weight (Mn)		-	26,000	35,000	69,000
	PMA content (mass %)		0	0.5		
Kinematic viscosity with PMA, 40 °C (mm ² /s)		-	184.6	186.5	188.2	187.1
Worked Penetration, 60 W, 25 °C		295	307	301	298	302

2.2 ポリメタクリレートとそのエステル側鎖の平均炭素数の算出方法

PMA の構造において、直鎖状の側鎖の炭素数が少なければ側鎖の結晶化が起きにくく、逆に、炭素数が 13 個以上であれば、側鎖同士による相互作用が生じて、結晶化しやすくなる⁴⁾。つまり、側鎖の炭素数が多い程、PMA 側鎖のガラス転移温度（以下、Tg 点）も高くなると考えられる。更に側鎖は炭素数が多い程、低温において結晶となりやすい。それらの結晶は、グリース中で存在する場合、増ちょう剤との相互作用によりレオロジー特性が改善される可能性がある。従って、本研究では側鎖の平均炭素数（以下、C-Av.）の異なる各種 PMA（Table 1 参照）をグリースに添加し、グリースの低温流動性を評価した。なお、PMA の C-Av. は NMR により算出し、数平均分子量（Mn）はポリスチレン換算で GPC 法により算出した。また、供試 PMA はグリース B～E に準じ、それぞれ PMA-B～E とした。

2.3 ポリメタクリレートの低温時のガラス転移温度・貯蔵弾性率の測定方法

低温において PMA がゴム状態からガラス状態へ変化する温度、つまり、ガラス転移温度（以下、 T_g 点）の測定を動的粘弹性測定装置（以下、DSR）により評価した。具体的には直径 25 mm のパラレルプレートに PMA を塗布し、0.5 mm のギャップ（パラレルプレートの隙間）に設定し、振動ひずみモードにて測定した。測定条件は、1 Hz 固定で 0.2 % のひずみ率を与えるながら、25 °C から -70 °C まで 5 °C/min の速度で降温し、 G'' の変化をモニタリングしながら G'' が最大値を示す温度を T_g 点として算出した。 T_g 点は PMA のエステル側鎖に由来するものと主鎖のポリメタクリル酸部分に由来するものが検出できるため、低温側を主鎖由来、高温側をエステル側鎖由来として帰属できる。本研究では、主に PMA のエステル側鎖由来の T_g 点に着目した。また、側鎖が結晶化した T_g 点以下の温度領域において、グリース中の PMA は、どの程度弾性体として機能するのかを確認するため、-20 °C における G' に着目し評価した。

2.4 レオメーターを用いた低温時におけるグリースの動的粘弹性・流動挙動の測定方法

グリースが低温時において粘弹性体から流体へ移行する挙動としては、 G' や G'' の推移、特に流体移行前の 0.2 % ひずみ状態から流動開始時のフローポイント状態における G' や G'' の平均値、増ちょう剤ネットワークの脆性、即ち、0.2 % のひずみ時とフローポイントにおけるひずみ時の G' に着目した際に、これら 2 点を結ぶ直線の傾きの絶対値（以下、増ちょう剤の分散速度）、フローポイントを DSR により確認した。測定方法は 2.3 を基本とし、パラレルプレートにグリースを塗布し、グリースを 0.1 mm のギャップ（パラレルプレートの隙間）に設定し、25 °C から -20 °C まで約 6.5 °C/min の速度で降温し、-20 °C で 3 分間保持後に、1 Hz 固定でひずみ率を 0.01～100 % に変化させて測定した。

3. 実験結果

3.1 ポリメタクリレートの低温時におけるガラス転移温度・貯蔵弾性率

2.3 の方法にて各種ポリメタクリレート（PMA-B～E）の側鎖の T_g 点を評価した所、-19 °C から -9 °C の範囲であった（Table 2 参照）。このことから、これらの PMA を添加したグリース B～E においても、-20 °C 以下の温度領域では、添加した各 PMA の側鎖は結晶化していると考えられる。更に、その結晶影響を受け、増ちょう剤のネットワークの構造は各々変化すると示唆される。また、-20 °C における各 PMA の G' は C-Av. が小さくなる程、高くなる傾向がある。これは C-Av. が小さい PMA ほど、立体障害となる長い炭素鎖が少ないと想定されるためであると考察できる。

3.2 低温時のグリースの動的粘弹性・流動挙動

PMA を添加した各種グリース B～E の低ひずみ領域での流動特性を 2.4 の条件に準拠し、測定した。その結果を Table 3 に示す。-20 °C での各種グリースの流動特性は PMA 無添加のグリース A よりも、数平均分子量が 26,000～69,000 に該当する PMA を添加した B～E グリースの方が G'' が高い傾向を示した。この理由は、低温時に PMA 側鎖の結晶がグリース中で析出し、それが増ちょう剤と分子間相互作用して、結果として、粘性に対応する G'' が上昇したためと考えた。C-Av. が 13 と最も小さい PMA-B をグリースへ添加した場合、増ちょう剤の分散速度は 19 となり、検体の中で最も遅い。このことは Table 2 の G' で示した通り、PMA-B の析出した側鎖の硬い結晶によって、増ちょう剤の分散する動きが阻害されたためと考えられる。一方で、C-Av. が 15～18 である PMA を添加したグリース C～E は、-20 °C における増ちょう剤の分散速度が 39～56 となり、グリース A, B よりも速い。この現象は、低温時にグリース中の PMA の結晶が柔らかい性質を持つため、グリースの流動が阻害されないことに起因すると考えられる。フローポイントについては、グリース A～E の順に、8.9 %, 8.9 %, 2.1 %, 4.3 %, 1.6 % となった。このことから、C-Av. が 15～18 である PMA をグリースへ 0.5 質量% 添加すると、-20 °C におけるフローポイントは低ひずみ側にシフトし、低温流動性の改善を示した。以上のことから、該当 PMA をグリースへ添加すると、低温時において、増ちょう剤は、PMA 側鎖の結晶と分子間相互作用し、分散状態が凝集状態へと誘導され、降伏しやすくなり、結果として、グリースが優れた低温流動性を示すと考えられる。

4. まとめ

以上の実験から、C-Av. が一定以上の値を持つ PMA は、増ちょう剤の分散状態に影響を与え、流動状態への遷移を促進でき、更に、ウレアグリースへ添加することで、グリースの流動性を改善できると明らかにできた。今後、この技術を自動車部品や各種産業機械に応用することで、低温時の潜在課題である各種機械部品の振動や異音の抑制ならびに潤滑性の向上が期待できる。

文献

- 1) 社団法人日本トライボロジー学会グリース研究会編: 潤滑グリースの基礎と応用, 養賢堂, P. 15-17, P. 59-89. (2007).
- 2) 矢野・田中・渡邊・藤巻: トライボロジー会議 2018 (秋) 伊勢 予稿集 F-17. (2018).
- 3) K. Hasegawa etc: Study on Rheological Behavior of Polyurea Grease at Low Temperature, ITC 2023 Fukuoka, 27C-09 (2023).
- 4) 中川鶴太郎: レオロジー第 2 版, 岩波オンデマンドブックス, P203-205. (2017).

Table 2 PMA property at low temperature

PMA sample	B	C	D	E
Av. C number of side chains	13	15	15	18
Tg point, °C	-18	-19	-19	-9
State below -20°C	Side chains are crystallized.			
G' , -20°C, kPa	3,199	2,402	2,481	54

Table 3 Greases characteristics at low temperature

Grease samples	A	B	C	D	E
Av. G'' at 0.2 %- FP, kPa	64	69	83	77	82
Av. G' at 0.2 %-FP, kPa	123	124	114	133	115
Dispersal rate of thickener	24	19	48	39	56
Flow point, %	8.9	8.9	2.1	4.3	1.6