

ウレアグリースの劣化に伴うウレア構造変化の分析と基油および酸化防止剤の影響
Analysis of Urea Structure Change during Urea Grease Degradation and Influence of Base Oil
and Antioxidant

出光 NTG（正）*八木 渉 （非）秋山 博俊 （非）石建 克実 （非）土井 理史 （非）幸 賢司
Wataru Yagi*, Hirotooshi Akiyama*, Katsumi Ishidate*, Satoshi Doi*, Kenji Yuki*
*Technical Research Laboratory, Idemitsu NTG Co., Ltd.

1. 緒言

高温環境下でも潤滑性能を維持するウレアグリースは軸受をはじめとする多くのしゅう動環境で使用されている。また、ウレアグリースの軸受寿命と各種性状の変化や劣化過程に関する調査は、本学会のグリース研究会によって 2006 年から継続して報告されている¹⁻⁴⁾。これらの報告では、統一した基油や配合を持って寿命試験後のグリースを分析することでその性能および性状の変化が体系的にまとめられている。一方、基油や酸化防止剤がウレア構造の劣化に及ぼす影響やそれに伴うグリース性状の変化については、十分に議論されていない。そこで本研究では、異なる酸化防止剤を 1 種類ずつ添加した脂肪族ウレアグリースを供試グリースとし、経時でグリースを熱劣化させたときの蒸発量、赤外分光光度測定(FT-IR)による吸光度変化、ちょう度変化および遠心離油量の変化を調査した。FT-IR チャート変化および遠心離油量を経時で取得することで、基油および酸化防止剤が増ちょう剤構造の劣化に与える影響や、増ちょう剤構造の劣化がグリースの性状に及ぼす影響について考察した。本稿では、酸化防止剤の影響についてまとめた内容を述べる。

2. 供試油および供試グリース

供試油は PAO とし、酸化防止剤を 1mass%の濃度で添加した。供試グリースも、基油は PAO とし、増ちょう剤は、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)と脂肪族アミンを反応させて得られる脂肪族ウレアとした。増ちょう剤濃度は 13.0mass%とした。供試グリースへ酸化防止剤を 1mass%の濃度で添加した。詳細は 3 節に記す表を参照されたい。

3. 試験結果および考察

3.1 開放式蒸発量－基油に対する酸化防止剤の蒸発抑制

フェノール系、アミン系、硫黄系の酸化防止剤、計 9 種類を対象に、JIS K 2220: 2023 appendix JD に準拠した開放式蒸発量試験を行った。試験条件は、供試油の重量を 2.00 g、環境温度を 150℃に設定し、恒温槽内のターンテーブルに静置した。24 時間ごとに重量変化を測定した。ここでは、急激な蒸発量の増加を添加剤の消費が完了したと定義し、それまでにかかる時間を評価した。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Lifespan of antioxidants in sample oil

Sample	O-P1	O-P2	O-P3	O-A1	O-A2	O-A3	O-ZnDTP	O-ZnDTC	O-S
Type of Antioxidants	Phenol			Amine			Sulfur		
Lifespan, h	1056	1464	1152	2016	1608	336	912	840	>4248

3.2 薄膜蒸発量－グリースに対する酸化防止剤の蒸発抑制

3.1 で使用した酸化防止剤を添加したグリースおよび無添加のグリース(Nonadd.)の計 10 種類を対象に薄膜蒸発試験を行った。本試験は、グリースの蒸発特性の評価に広く用いられている^{5,6)}。試験条件は、60×80×1 mm の SPCC 鋼板に 45×30×1 mm のグリースを塗布し、環境温度を 150℃に設定し、恒温槽内のターンテーブルに静置し 24 時間ごとに重量変化を測定した。このとき、急激な蒸発量の増加は見られないため、G-Nonadd.の蒸発率とその他の供試グリースの蒸発率の比によって、384 時間時点の酸化防止剤の効果を評価した。結果を Table 2 に示す。3.1 節で述べた基油に対する酸化防止剤の蒸発抑制の結果と比較し、G-P1 を除くすべての供試グリースで蒸発が促進されることが示された。

Table 2 Ratio of evaporation rate to base grease at 384 h

Sample	G-P1	G-P2	G-P3	G-A1	G-A2	G-A3	G-ZnDTP	G-ZnDTC	G-S	G-Nonadd
Type of Antioxidants	Phenol			Amine			Sulfur			-
Ratio of evap.@384 h	0.88	1.10	1.09	1.01	1.02	1.09	1.14	1.12	1.08	1

3.3 劣化に伴うグリース性状の変化－FT-IR 吸光度比およびちょう度の変化

特に 2 次酸化防止機能を有する酸化防止剤は、グリースの蒸発量を増加させると予想した。そこで、FT-IR 吸光度比を測定してウレア構造の変化を調査し、そのときのグリースのちょう度を測定した。ここでは、酸化防止剤を含まない G-Nonadd.、1 次酸化防止機能のみを有する G-P1 および 2 次酸化防止機能を有する G-ZnDTP の 3 点を供試グリースとした。試験条件は、アルミ製のバット裏面に 265×80×3 mm のグリースを塗布、環境温度 150℃とし、恒温槽内に静

置し、24 時間ごとにグリースを約 7 g ずつ回収した。FT-IR 吸光度比は、ウレア構造由来である 1632 cm^{-1} を、劣化に伴う変化の少ない 722 cm^{-1} によって正規化して評価した。ちょう度は、1/4 スケールの混和器を用いて 60 回混和ちょう度を測定した。加熱時間に伴う吸光度比およびちょう度の変化を Fig. 1 にそれぞれ示す。酸化防止剤ごとに比較すると、G-P1 は、G-Nonadd. よりもウレア構造由来のピークの減少量が小さいことから、基油の蒸発を抑制するだけでなくウレア構造の劣化も抑制していることが予想される。一方、G-ZnDTP は、G-Nonadd. よりもウレア構造由来のピークの減少量が大きく、ウレア構造の劣化を促進していると考えられる。また、劣化に伴うちょう度変化に注目すると、G-P1 は G-Nonadd. よりもちょう度の変化量が小さいのに対し、G-ZnDTP は、G-Nonadd. よりもちょう度の変化量が大きい。このことから、G-ZnDTP は、ウレア構造の劣化を促進していることが予想される。

3.4 劣化に伴うグリースの離油特性の変化—遠心時間に伴う遠心離油量

試験条件は、グリース重量 2.00 g、遠心加速度 362 G、環境温度は室温(約 25°C)で制御せず、15, 30, 60, 120 分以降は 60 分周期で 720 分まで離油重量の測定を繰り返した。なお、試験は $n=2$ で実施し、平均した離油重量をグリース重量で除して離油度を評価した。供試グリースは 3.3 節で記した混和ちょう度測定後の劣化グリースをそれぞれ用いた。遠心離油度の変化を Fig. 2 に示す。G-Nonadd. は、劣化時間 72 時間までは、720 分時点の離油度が減少している。これは、劣化に伴い基油成分が蒸発することで、増ちょう剤の濃度が相対的に上昇し、毛細管力が増加して離油しにくくなったためと推察できる。一方で、72 時間以降は離油度が上昇している。これは、ウレア構造の劣化が原因で網目構造を維持できなくなり、油分の保持が困難になったことを示唆している。同様の傾向が G-ZnDTP でも認められたが、G-ZnDTP では G-Nonadd. に比べて離油度が上昇に転じる劣化時間の境界が早期に現れ、離油度の変化も大きい。この結果は、G-ZnDTP がウレア構造の劣化を促進していることを示唆している。一方で、G-P1 は、離油度の変化量が少なく、基油の酸化を防止するだけでなく、ウレア構造の劣化を抑制している可能性が高い。

4. 結言

異なる酸化防止剤を 1 種類ずつ添加した脂肪族ウレアグリースを経時で劣化させたときの蒸発量、FT-IR による吸光度変化、グリースのちょう度変化および遠心離油量の変化を調査した結果、下記の結論を得た。

- ・薄膜蒸発量試験の結果、特に 2 次酸化防止機能を有する酸化防止剤は蒸発量を増加させる可能性を示した。
- ・2 次酸化防止機能を有する酸化防止剤はウレア構造の劣化を促進している可能性を示した。
- ・酸化防止剤の種類によって劣化グリースの離油量の傾向が異なることを示した。

文献

- 1) グリース研究会：ウレアグリースの寿命と劣化過程に関する共同研究，トライボロジスト，51，8 (2006) 589.
- 2) グリース研究会：ウレアグリースの化学構造と劣化挙動，トライボロジスト，54，3 (2009) 186.
- 3) グリース研究会：ウレア増ちょう剤の化学構造とグリースの劣化挙動解析，トライボロジスト，62，10 (2017) 636.
- 4) グリース研究会：芳香族ウレアグリースの寿命と劣化過程，トライボロジスト，66，1 (2021) 59.
- 5) 田中，阿部：プレーキ用グリース組成物，特開 2012-72300.
- 6) 渡邊，田中，矢野：グリース組成物，特開 2016-121336.

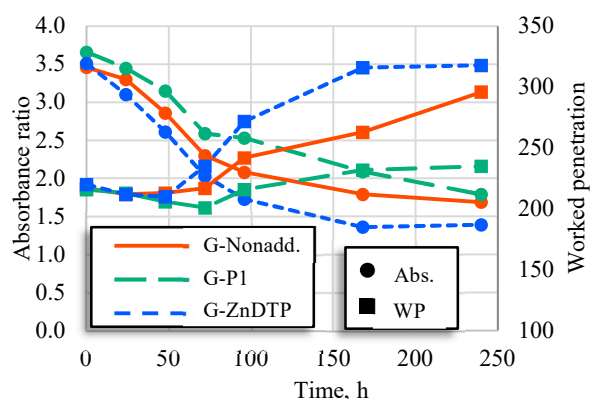


Fig. 1 Absorbance ratio and worked penetration of degradation grease

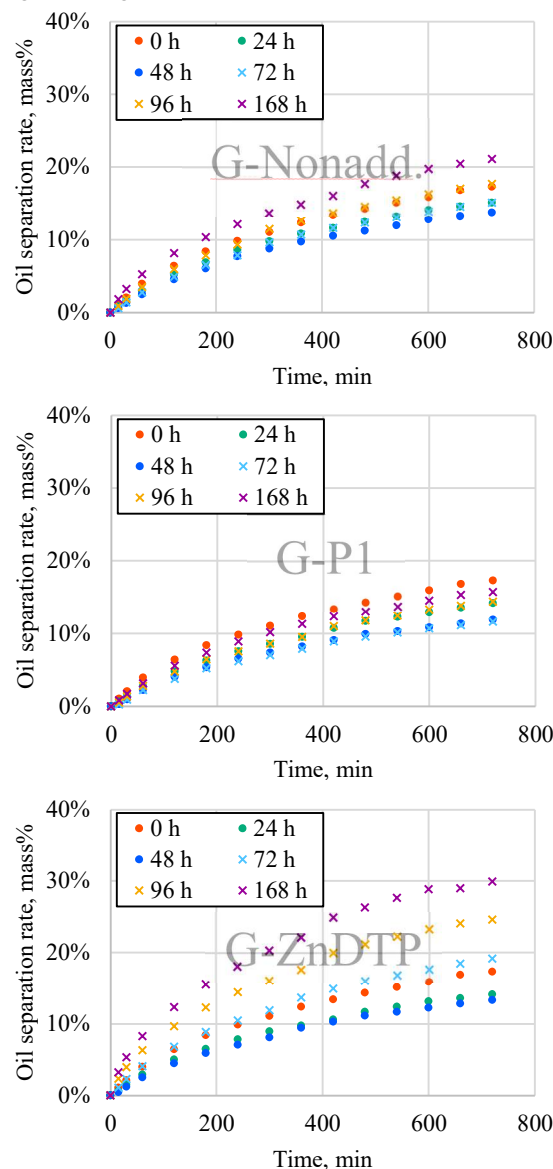


Fig. 2 Time variation of centrifuged oil separation rate and its equivalent radius each degraded grease