

シリコーンオイルグリースの レオロジー挙動への加熱およびプレシ アの影響

平成 24 年度修士論文

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻

有機素材化学研究室
山口 敏章

目次

第 1 章 緒言

第 2 章 実験

2-1 試料

2-2 装置

2-3 レオロジー測定

第 3 章 結果と考察

3-1 ヒステリシス測定

3-2 応力 - ひずみ測定

3-3 動的粘弾性測定

3 - 4 定常流粘性率測定

3-4-1 粘度値のせん断速度依存性

第 4 章 結論

参考文献

第1章 緒言

グリースとは、潤滑油中に増ちょう剤を分散させ、半固体または固体状にしたものをいう。グリースは潤滑剤として広く一般的に使用されている。グリースは典型的な非ニュートン流体であり、あるせん断応力以上になって流動が始まる塑性流体である。また、グリースはチキソトロピー性を示すことが知られている。しかし、グリースは増ちょう剤の種類でせっけん系と非せっけん系に大きく分類され、さらにせっけん系と非せっけん系の中で様々な種類の増ちょう剤が用いられており、様々な潤滑油が用いられているために非常に様々な系がある。そのため、グリースのレオロジー特性は未だにしっかりと理解が得られていない。

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は耐熱性や耐薬品性に優れているため、フライパンのコーティングなどから宇宙関連や半導体製造などの先端技術分野まで広く使用されている。また、摩擦が小さいためにグリースの増ちょう剤や、添加剤として用いられている。

シリコーンオイルは腐食されにくく高温でも安定であるなど、化学的に安定である。そのため潤滑剤としてよく使用されており、本研究室でもシリコーンオイルに固体粒子を分散させたサスペンションの研究¹⁾がおこなわれている。

過去に高粘度シリコーンオイルのレオロジー²⁾やグリースのレオロジーの研究³⁾はいくつか行われている。また、グリースを加熱することによりグリースの性質が変化することが知られている⁴⁾。しかし、グリースを加熱したことによる影響をレオロジー的手法により詳細に分析した研究はほとんど行われていない。

以前の研究で、基油にシリコンオイル、増ちょう剤に PTFE パウダーを用いた、耐熱性に優れた PTFE - シリコンオイルグリースについて、加熱したものと未加熱のものについて、そのレオロジー挙動を検討した結果、グリースにプレシアとしてせん断を与えることによっても、その性質が変化することが明らかとなった⁵⁾。そこで本論文では、グリースを一度加熱したものと、加熱せずそのままのもののレオロジー測定を行い、グリースを加熱した場合とプレシアを加えた場合のそれぞれの効果がそのレオロジーにどのような影響をもたらすのかを検討した。

第 2 章 実験

2-1 試料

試料として潤滑油にシリコンオイル、増ちょう剤に PTFE パウダーを用いて調製された PTFE - シリコンオイルグリースを加熱したものと未加熱のものを使用した。

PTFE - シリコンオイルグリースの調製は、グリースの潤滑油として動粘度 1,000cSt のシリコンオイルに PTFE パウダーが 15wt%となるように加えた。全体が混ざるようガラス棒で攪拌した後、コロイドミルで分散させた。さらに分散したサンプルをもう一度コロイドミルで分散させ、PTFE の粒ゲージが 10 μ m 以下になるよう調製した。こうして調製したサンプルを半分に分け、半量は 140℃の恒温槽で 24 時間加熱処理し、加熱グリースとした。残りの半量は室温で静置し、未加熱グリースとした。以上のグリースの調製は住鋁潤滑剤株式会社に行って頂いた。また、加熱処理したものと未加熱のもの両方のグリースは、恒温槽に入れ 25℃にて保管した。

2-2 装置

レオロジー測定には、光学顕微鏡内蔵のレオメーター RheoScope 1 (HAAKE 社製)を使用した。測定治具にはコーンプレート C35-1/Ti (直径 : 35mm, コーン角度 : 1°, Gap : 0.024mm)を使用した。試料を乗せるプレートには滑り止めにすりが入ったガラスプレートを用いた。試料の取り出しと、トリミングにはステンレス製のスパチュラを使用した。

2-3 レオロジー測定

加熱および未加熱のグリースに関して、プレシア後のレオロジー測定を行った。また、比較のためにプレシアを加えないグリースについてもレオロジー測定を行った。測定は、ヒステリシス測定、応力 - ひずみ測定、動的粘弾性測定および定常流粘性率測定である。

ヒステリシス測定は、せん断速度を 1,000 秒で 0.01 - 1,000 [1/s] まで上昇させ、その後せん断速度を 1,000 秒で 1,000 - 0.01 [1/s] まで下降させたときの応力の変化を測定した。せん断速度の上昇、下降の 1 サイクルを 1 ループとし、2 ループ連続で測定を行った。応力-ひずみ測定は、試料にせん断応力を 350 秒で 0.1 - 1500 Pa まで加えて、その時の試料のひずみを求めた。動的粘弾性測定は、1 Hz の周波数で 0.01 - 1000% の範囲でひずみ依存性測定を行い、貯蔵弾性率および損失弾性率と、貯蔵弾性率がひずみに依存しない領域（線形領域）を求めた。定常流粘性率測定はせん断速度を 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200、500、1,000[1/s]に固定し、測定される応力値が一定となるまでせん断を加えた。用いたグリースには PTFE 粒子の沈降が見られたので、測定前にグリースを手で少し振り PTFE 粒子を分散させてから試料を使用した。

すべての測定において、 1000s^{-1} で 30 分間プレシアを加えた後、1 時間のレストタイムを与えたものと、その操作を行わなかったものに対して測定を行った。同時に、付属の光学顕微鏡でせん断が加えられた状態のグリースの様子を観察した。

第3章 結果と考察

3-1 ヒステリシス測定

ヒステリシス測定の結果を図3-1から図3-6に示す。図3-5に示すように加熱と未加熱グリースは、せん断速度を上昇させていったときのグラフとせん断速度を減少させていったときのグラフが重なったことから、共にヒステリシスをほとんど示さないことが分かった。このことにより、測定した範囲のせん断速度では加熱および未加熱グリース中のテフロン粒子の構造は変化しないと考えられる。しかしながら、同じせん断速度において、未加熱グリースの方が加熱グリースよりも高い応力値を示した。これは加熱によって、テフロン粒子の分散性が高くなったことを示唆している。また、図3-1および図3-2に示すように、ヒステリシスループをくり返してもループは重なるので、ループをくり返すことによるテフロン粒子の凝集構造の変化もないと考えられる。

プレシアを加えた加熱および未加熱グリースのヒステリシスループを測定した結果を図3-3および図3-4に示す。また、プレシアの影響を検討するためにヒステリシスループを比較した結果を図3-6に示す。その結果、加熱の有無によらずプレシアを加えることによって同じせん断速度におけるそれぞれのグリースの応力値は低下することがわかった。これは、せん断を加えることによってグリース中のテフロン粒子の凝集構造が破壊されたことと、テフロン粒子の分散性を向上させることが出来ることを示している。また、プレシアをせずにヒステリシスループをくり返した結果では応力値の低下は観察されなかったことより、せん断によるテフロン粒子の凝集構造の破壊および分散性の向上は高せん断下でゆっくり起こっていると考えられる。

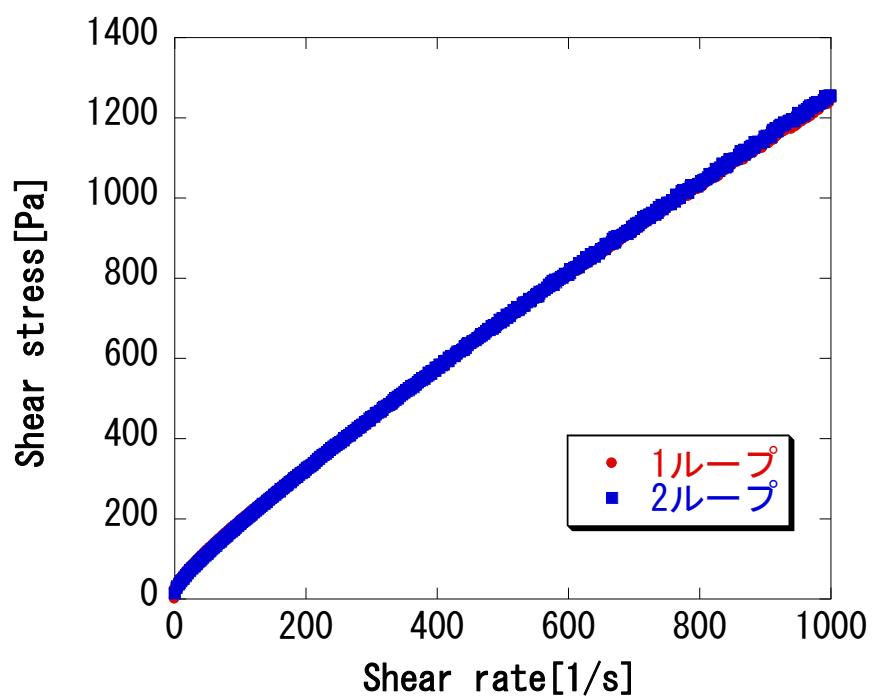


図 3-1. 未加熱グリースのヒステリシスループ

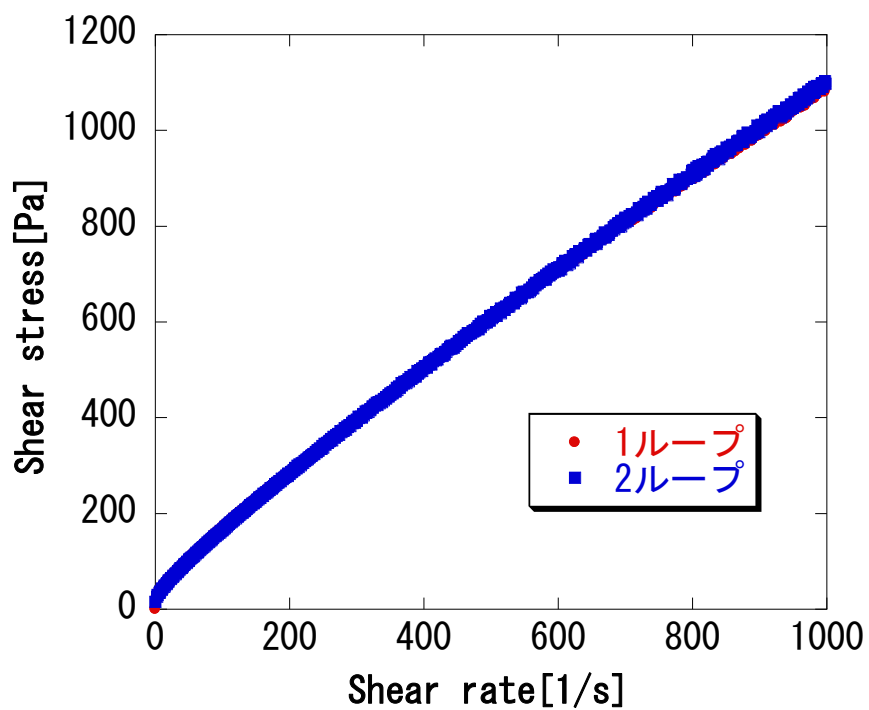


図 3-2. 加熱グリースのヒステリシスループ

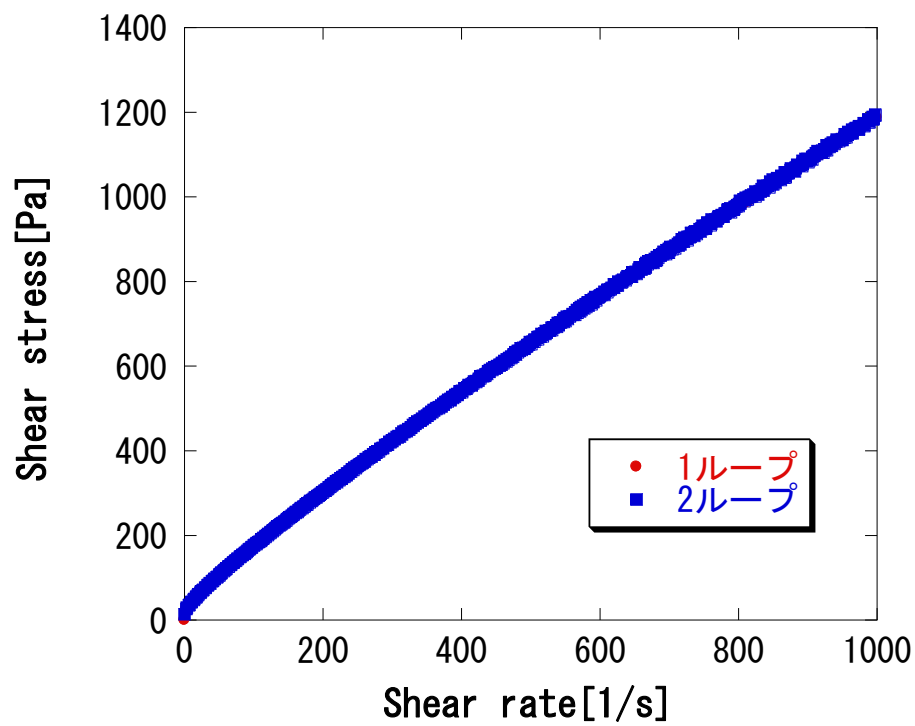


図 3-3. プレシア後の未加熱グリースのヒステリシスループ

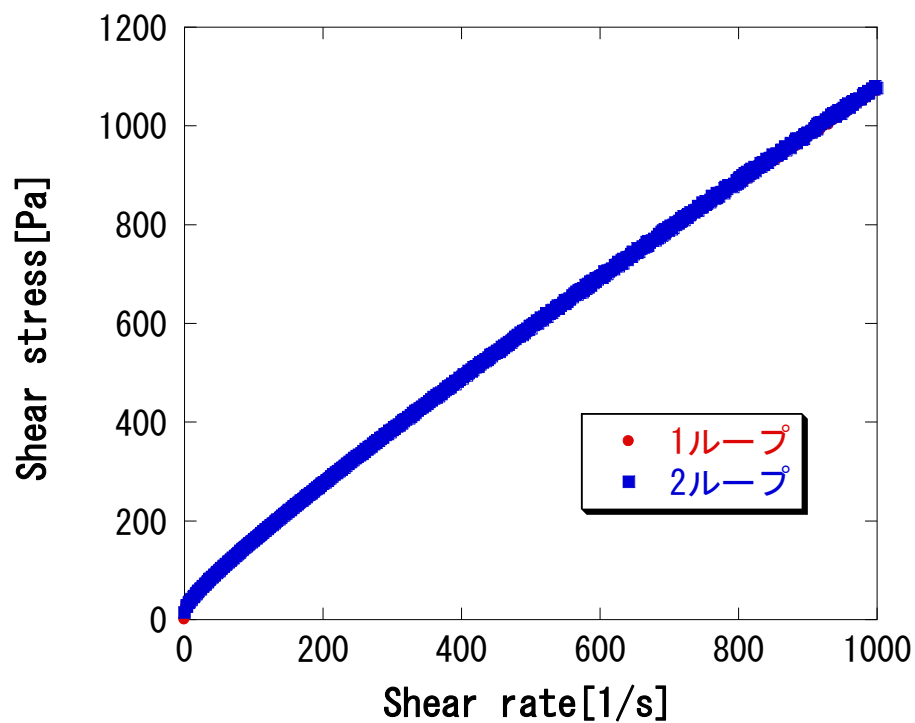


図 3-4. プレシア後の加熱グリースのヒステリシスループ

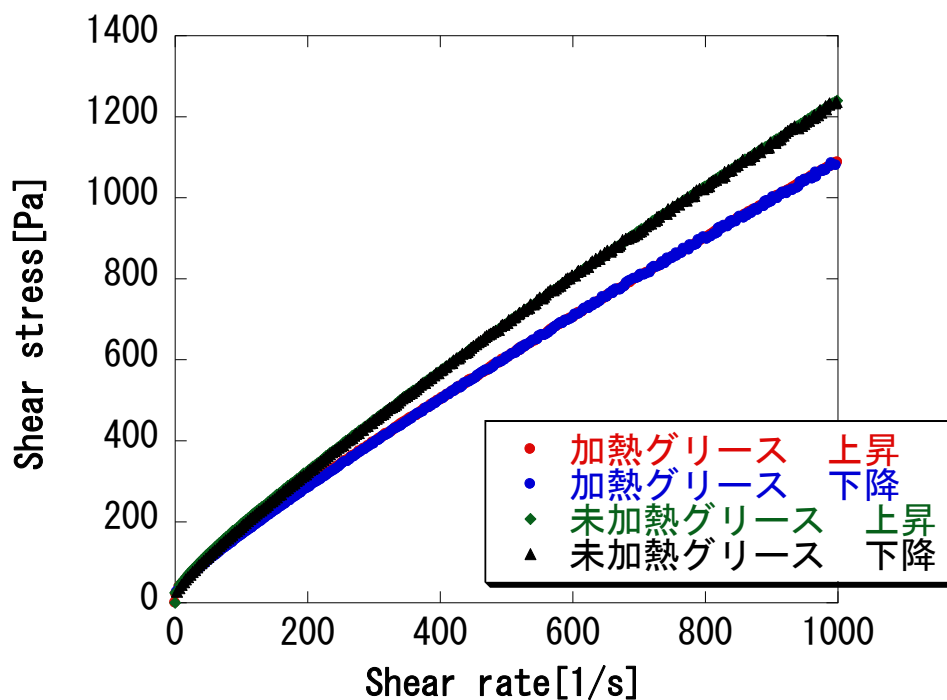


図 3-5. 加熱グリースのヒステリシスループと未加熱グリースのヒステリシスループの比較

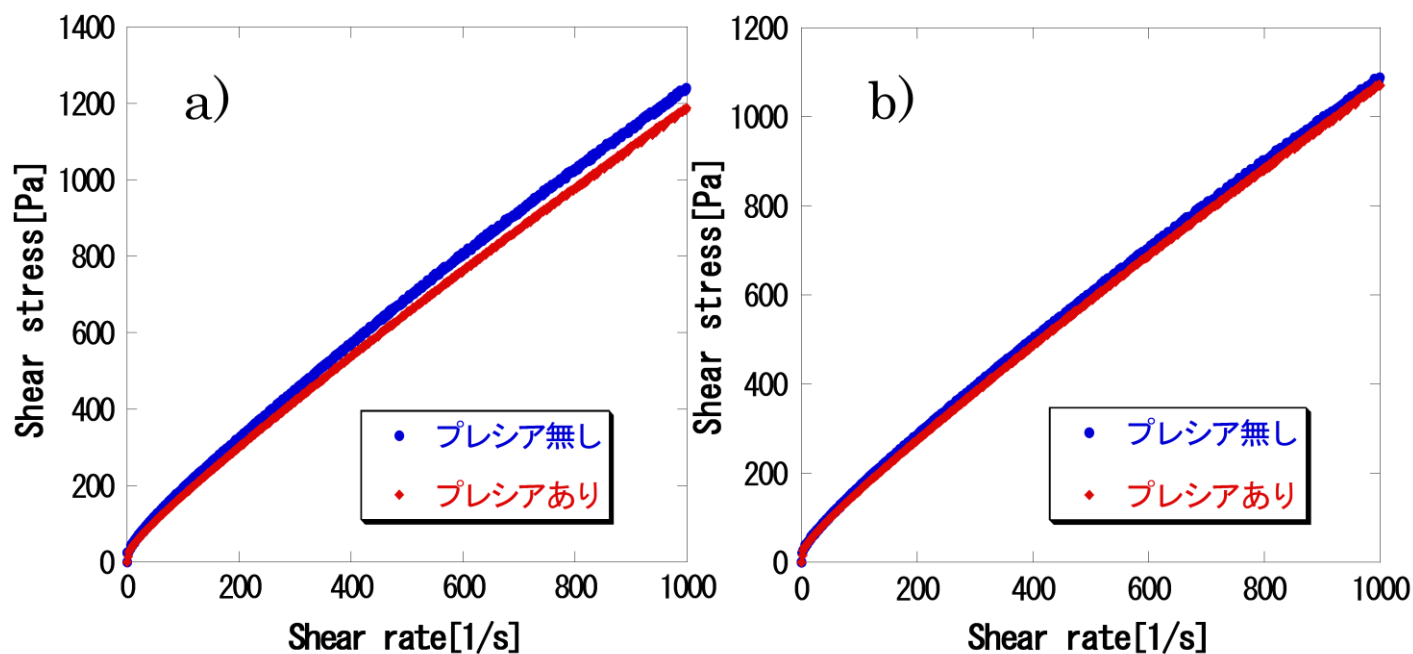


図 3-6. ヒステリシスループのプレシアありと無しの比較

a)未加熱グリース b)加熱グリース

3-2 応力 - ひずみ測定

応力 - ひずみ測定の結果を図 3-7 から図 3-12 に示す。図 3-11 および図 3-12 は応力 - ひずみ測定と同時に行った顕微鏡観察の結果である。図 3-7 に示した加熱および未加熱グリースの応力 - ひずみ曲線より、加熱の有無に関係なく低いひずみ領域では必ず応力とひずみがほぼ比例し、この比例関係から外れる最小の応力を降伏応力とすると、加熱グリースの降伏応力は未加熱の場合に比べて高くなることが分かった。また、加熱グリースのグラフは未加熱グリースのものより高いひずみへシフトしていることから、加熱グリースの方が分散性は高いことが分かる。さらに、図 3-11 に示した同時観察の顕微鏡画像により、加熱の有無にかかわらず降伏応力を超えたところでテフロン粒子が流動を開始する様子が観察された。このことからグリースの降伏応力とテフロン粒子の流動には密接な関係があると考えられる。

未加熱グリースのプレシアの影響を検討するための応力 - ひずみ曲線を図 3-9 に示す。プレシアを加えたグリースの降伏応力の値は、プレシアを加えなかった物の値に比べて高くなった。また、プレシアすることによって、低いひずみ領域では同じ応力で高いひずみが生ずることが分かった。これはプレシアによってグリース中のテフロン粒子の凝集構造が破壊されたため、グリースがひずみ易くなったためであると考えられる。しかし、高いひずみ領域ではプレシアによらず応力 - ひずみ曲線の違いはほとんどなくなることがわかった。同様な結果がプレシア有無の加熱グリースにも観察された。

また、図 3-8 に示したプレシアした未加熱グリースとプレシアした加熱グリースの応力 - ひずみ曲線はほぼ重なった。これはプレシアにより、グリース中のテフロン粒子の凝集構造が破壊されたため、加熱グリースと未加熱グリース

中のテフロン粒子の構造の差がほとんど無くなったからと考えられる。一方、図 3-12 に示した同時観察の顕微鏡画像からは降伏応力を超えたところでテフロン粒子が流動を開始する様子は観察されず、降伏応力よりも低い領域でテフロン粒子が流動する様子が観察された。そのため、プレシアを加えたグリースの降伏応力とテフロン粒子の流動には関連性が見いだせなかった。

また、プレシアをしていない加熱グリース及び未加熱グリース両方の応力-ひずみ曲線は 2 つの降伏値を示した。一方、プレシアをすることによって加熱、未加熱共に 1 つの降伏値を示すようになり、プレシアしていないグリースの 2 つ目の降伏値とほぼ一致する挙動が観察された。同時観察の顕微鏡画像では、2 つの降伏値のうち 1 つ目の降伏値で粒子の流動が開始する様子が観察されたが、2 つ目の降伏値では粒子の流動が激しく画像からは詳しいことは分からなかった。このことから、プレシアしていないグリースの 2 つ目の降伏値およびプレシアを加えたグリースの降伏値はテフロン粒子の流動が開始することとは違う要因によって生じていると考えられる。

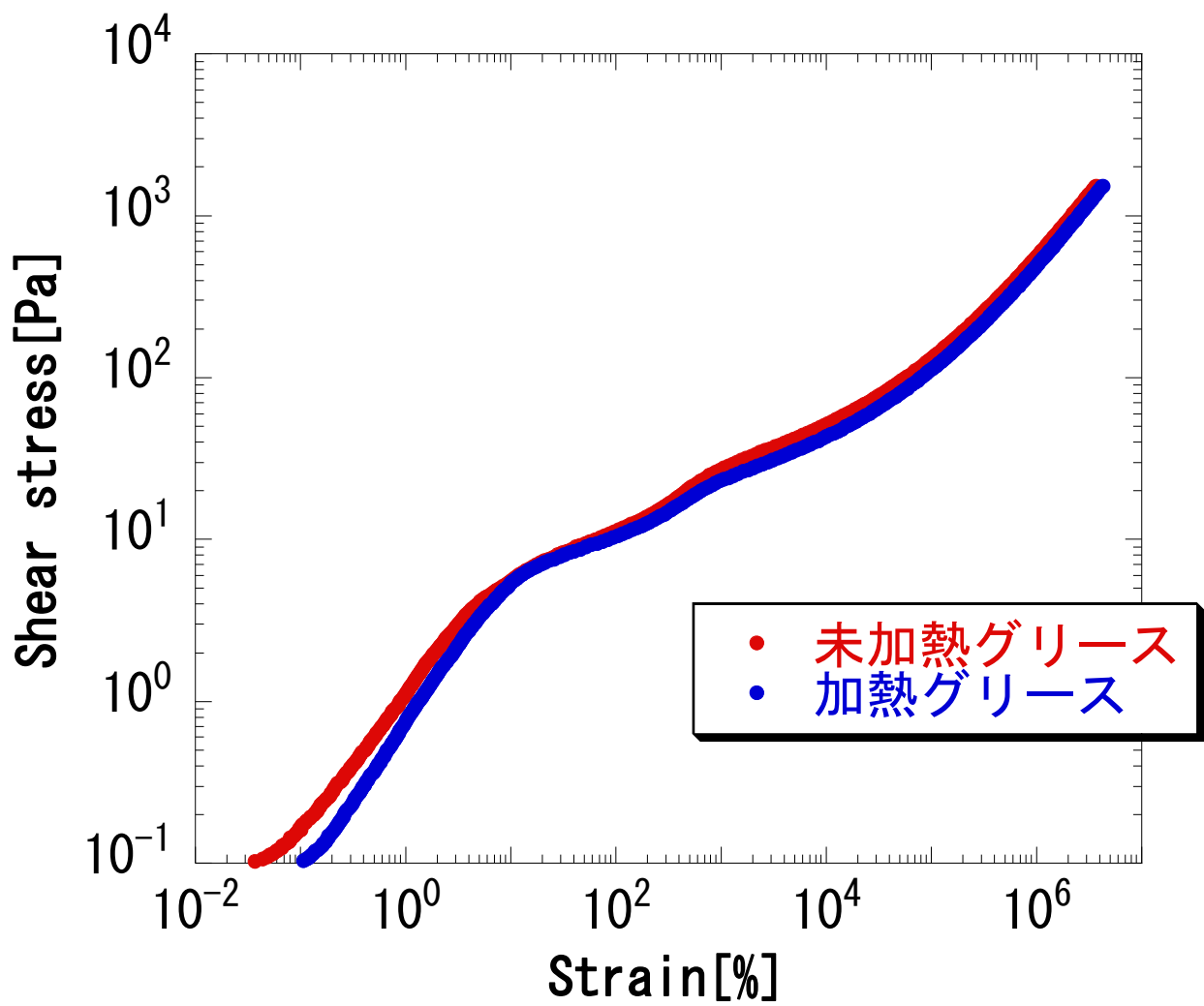


図 3-7. 加熱グリースと未加熱グリースの
応力 - ひずみ曲線の比較

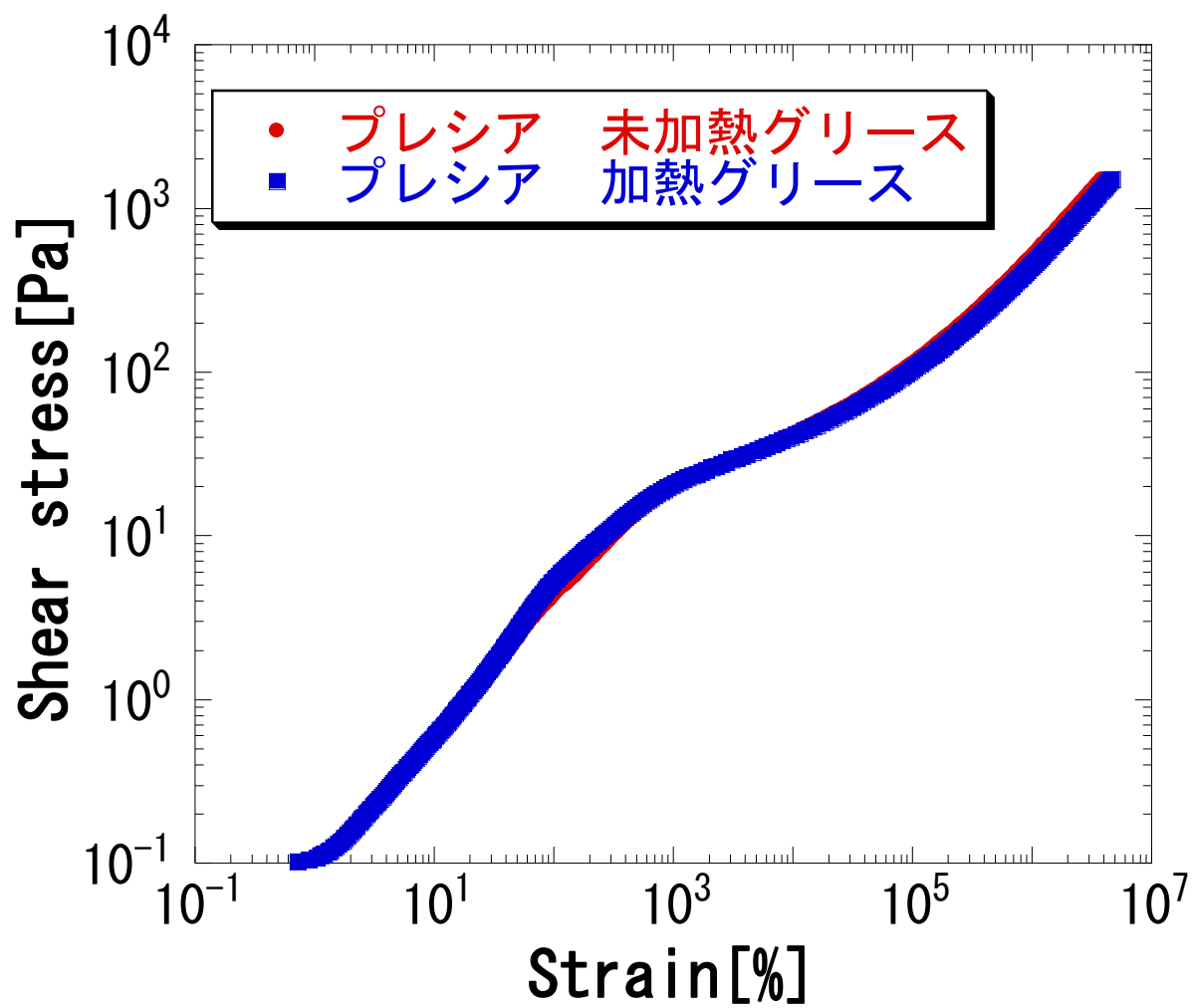


図 3-8. 加熱グリースと未加熱グリースのプレス後の

応力 - ひずみ曲線の比較

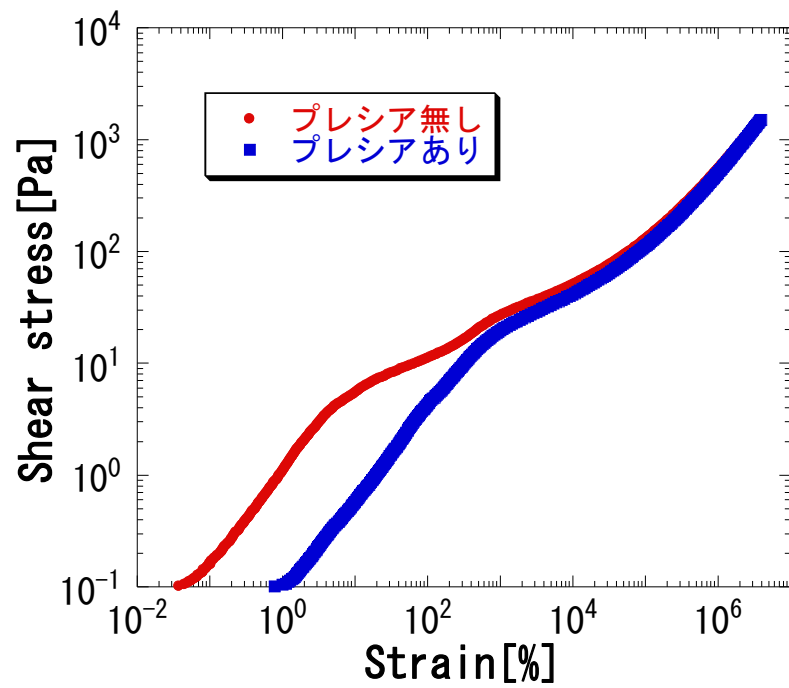


図 3-9. 未加熱グリースの応力 - ひずみ曲線の
プレシアありと無しの比較

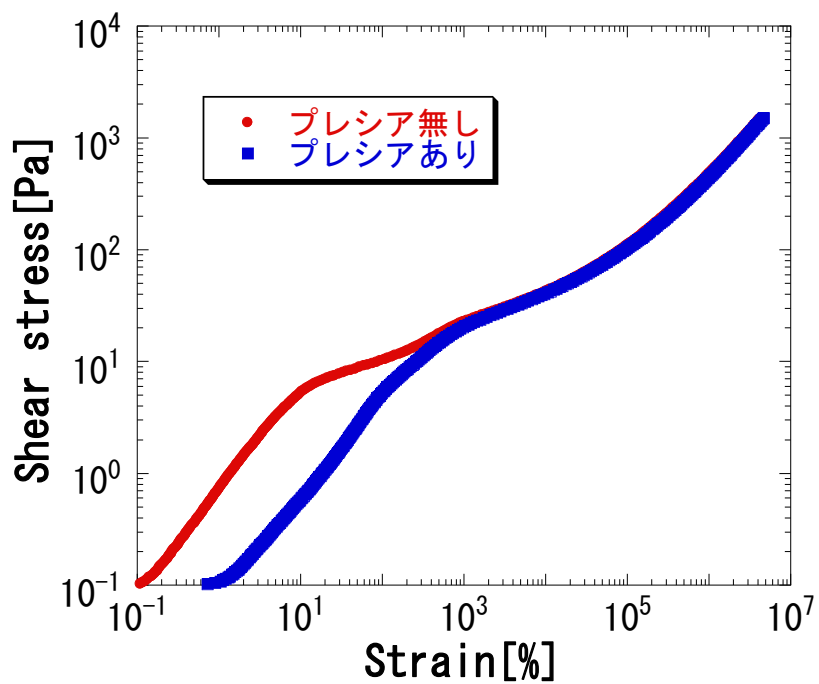


図 3-10. 加熱グリースの応力 - ひずみ曲線のプレシア
ありと無しの比較

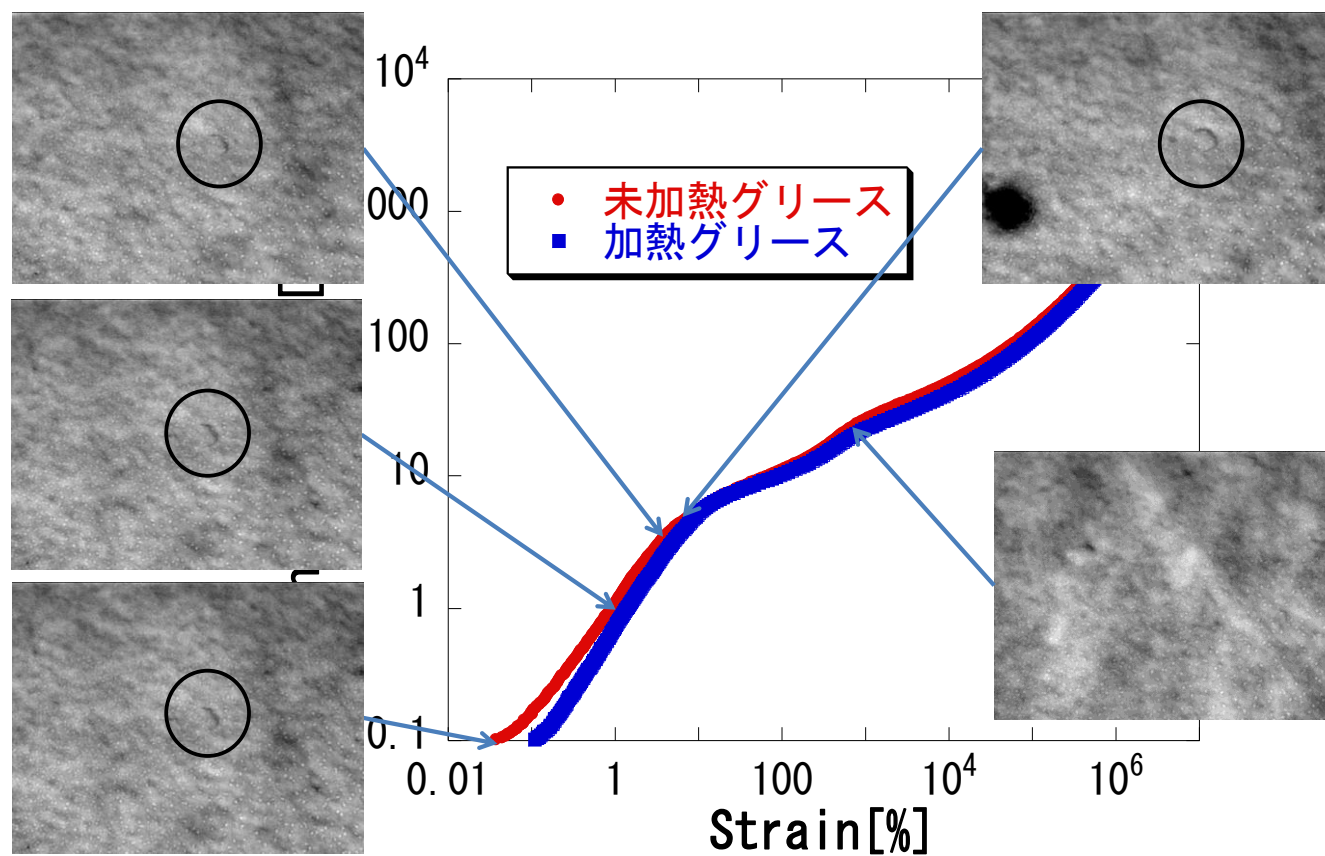


図 3-11. 加熱および未加熱グリースの応力 - ひずみ測定時の顕微鏡画像

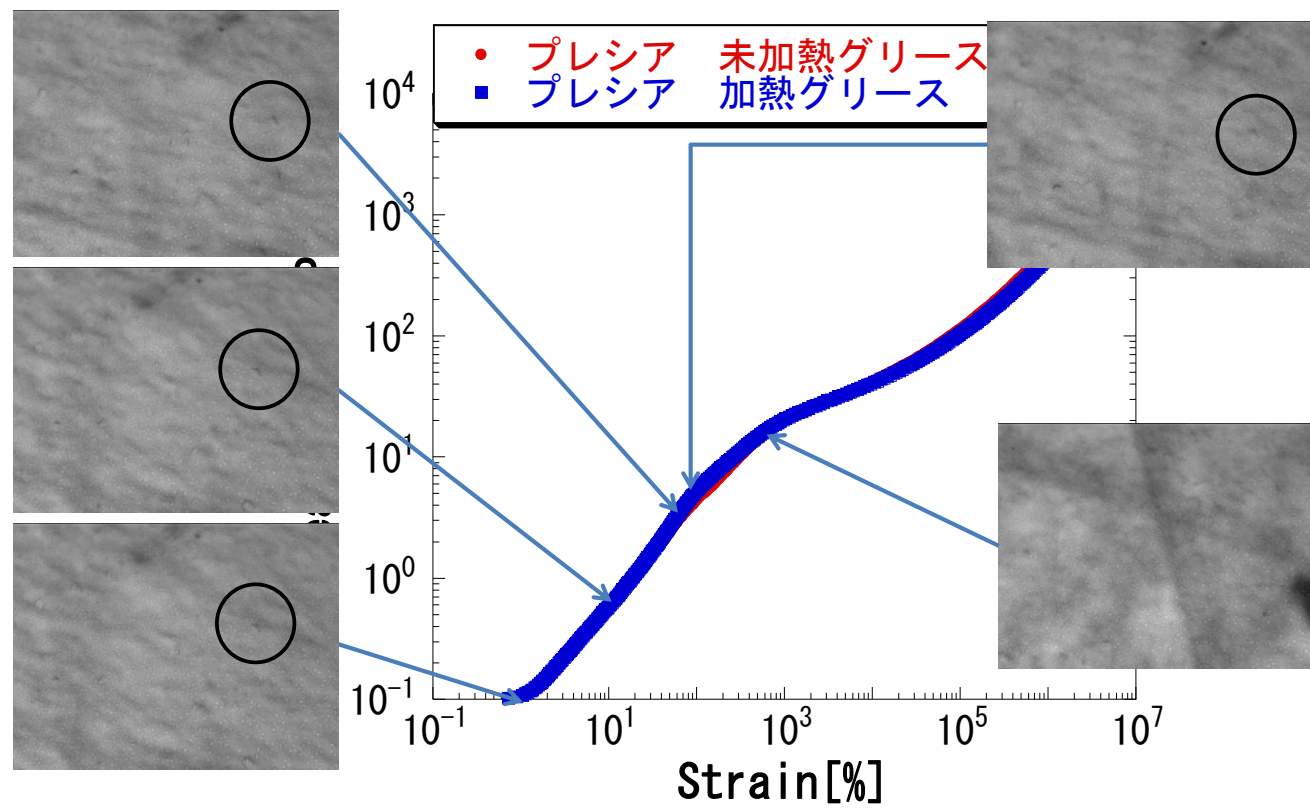


図 3-12. 加熱および未加熱グリースのプレシア後の応力 - ひずみ測定時の顕微鏡画像

3-3 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定の結果を図 3-13 から 3-16 に示す。図 3-13 に示すように、低いひずみ領域では加熱および未加熱グリースともに貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' よりも高い値を示した。また、加熱および未加熱グリースともにひずみが増加しても貯蔵弾性率 G' の値が変化しない領域の線形領域が確認された。これより、低いひずみでは加熱および未加熱グリースともに固体的な粘弾性挙動を示していると考えられる。

一方、未加熱グリースの G' の値は加熱グリースの物より高い値を示した。すなわち、未加熱グリースはより固体的な粘弾性挙動を示すことを表している。これは、加熱グリース中のテフロン粒子の凝集構造よりも未加熱グリース中のテフロン粒子の凝集構造の方が強固であると考えられる。すなわち、グリースを加熱することでグリース中の凝集構造を変化させることが出来ると考えられる。

図 3-15 および図 3-16 より、プレシアを加えると加熱および、未加熱グリースともに G' および G'' の値が減少し、グリースが液体的な粘弾性挙動を示すようになることが分かった。これはせん断を加えたことによって固体的な粘弾性挙動を支えていたグリース中のテフロン粒子の凝集構造が破壊された事を示している。

また、図 3-14 に示すように、加熱グリースと未加熱グリースの G' および G'' の値がほぼ同じ値を示した。これは、せん断を加えたことによって低いひずみ領域で存在していた加熱グリースと未加熱グリースのテフロン粒子の凝集構造の差が無くなった事を示唆している。これらの事より、低いひずみ領域に存在

していた加熱グリースと未加熱グリース中の凝集構造の差は、せん断を加えることによってなくなると考えられる。

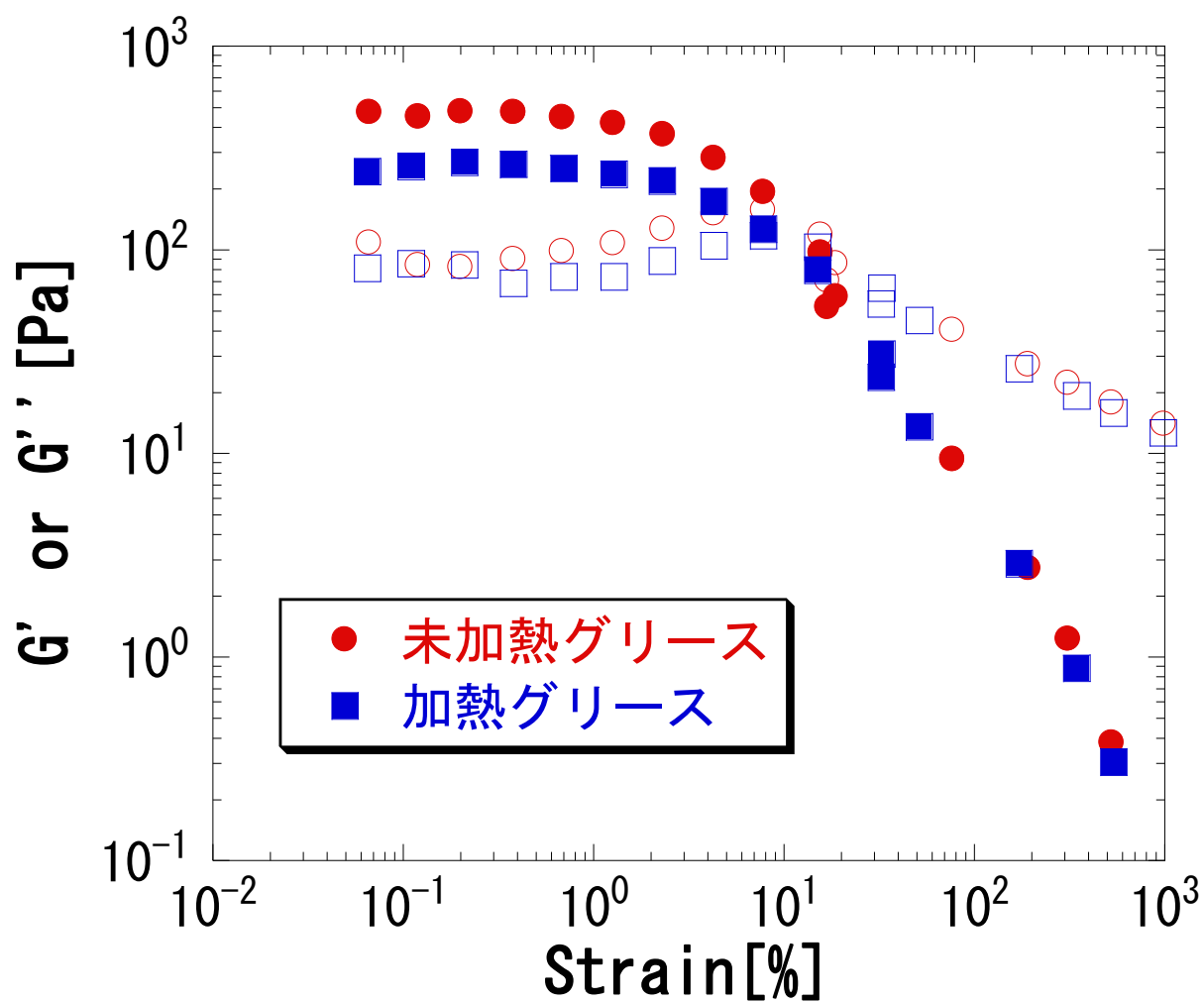


図 3-13. 加熱グリースと未加熱グリースの

線形安定領域測定と比較

(G' : closed symbol) , (G'' : open symbol)

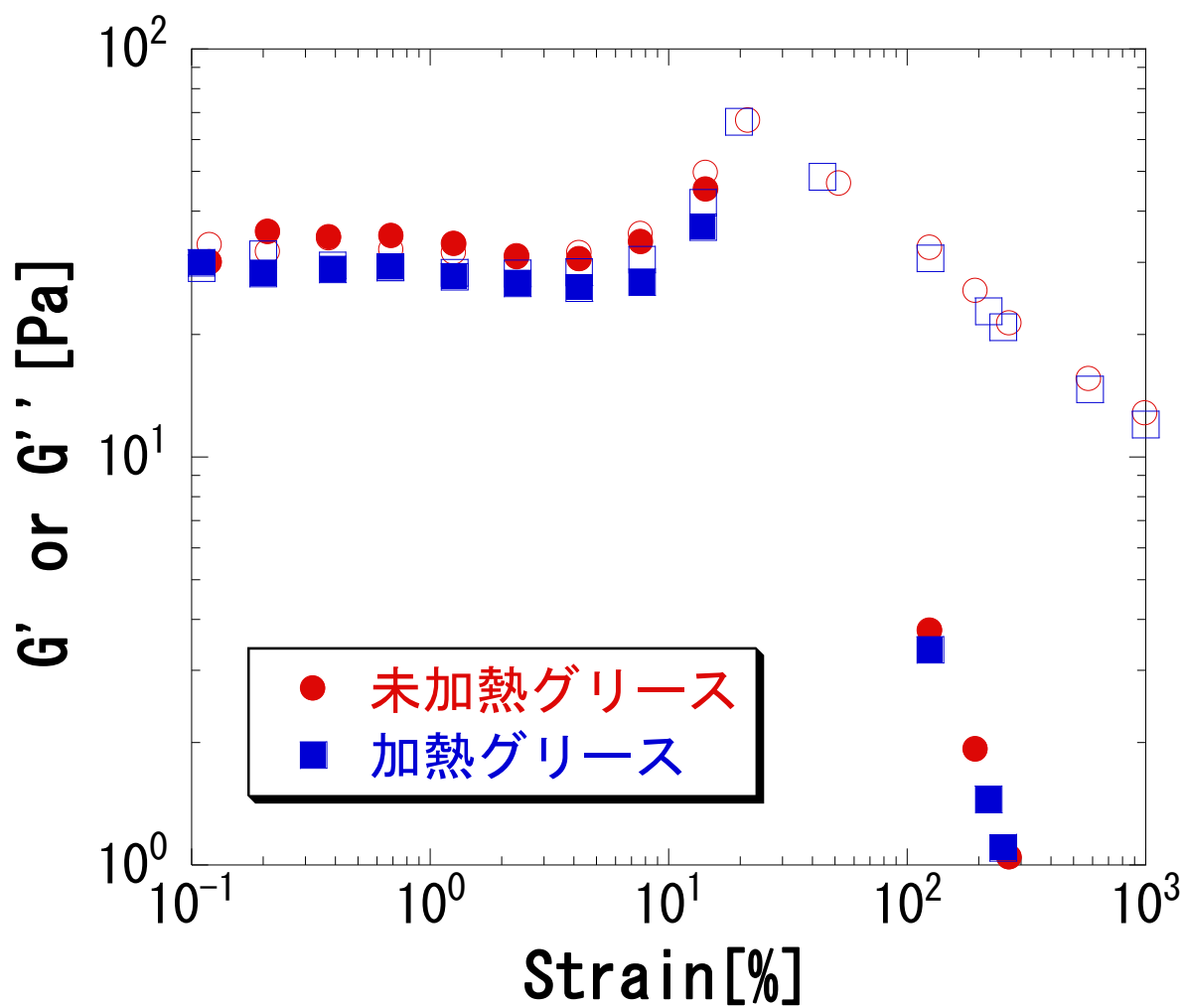


図 3-14. 加熱グリースと未加熱グリースの

プレシア後の線形安定領域測定と比較

(G' : closed symbol) , (G'' : open symbol)

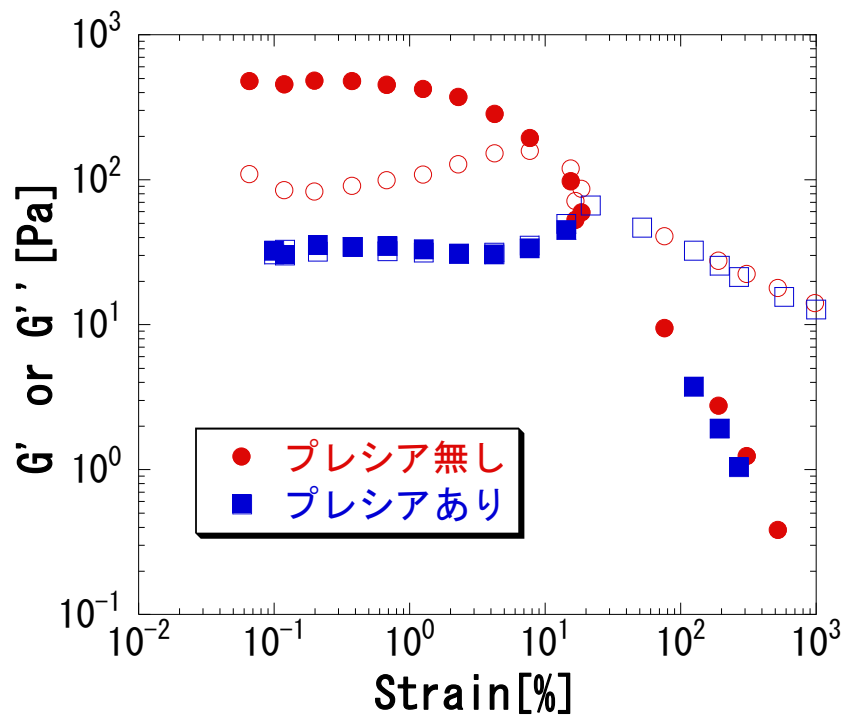


図 3-15. 未加熱グリースの線形安定領域測定のプレシアありと無しの比較

(G' : closed symbol) , (G'' : open symbol)

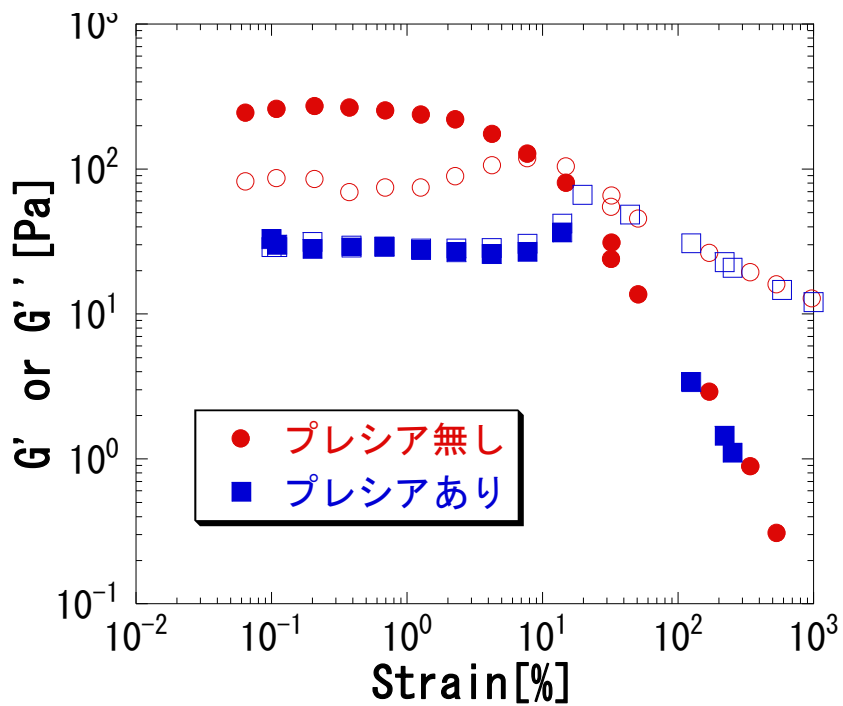


図 3-16. 加熱グリースの線形安定領域測定のプレシアありと無しの比較

(G' : closed symbol) , (G'' : open symbol)

3-4 定常流粘性率測定

一定のせん断速度下において、せん断応力および見かけ粘度の値が時間経過によらず一定となった時を定常値とした。図 3-17-1 から図 3-18-4 までは各せん断速度下における加熱および未加熱グリースのせん断応力と時間の関係を示したものである。いずれのせん断速度でもよい再現性が得られた。

加熱グリースおよび未加熱グリースともにプレシアを加えたものは、いずれのせん断速度においてもプレシアをしなかったものよりも低い応力値を示した。これは、プレシアとしてせん断を加えることによって、グリース中のテフロン粒子の分散性が向上したことと、テフロン粒子の凝集構造が破壊されたために示す応力値が減少したことに依ると考えられる。また、せん断速度が大きくなるにつれ、プレシアをしたものとしていないものの応力値の差が小さくなった。これは、テフロン粒子の分散性およびテフロン粒子の凝集構造の応力値に及ぼす影響が小さくなったためであると考えられる。

本来の定常流粘性率測定では、せん断応力および見かけ粘度の値が時間経過によらず一定となった値を定常値として用いる。しかし、本研究では小さいせん断速度において、2 時間たっても定常値とならなかった場合があったため、0.1 及び 0.2s^{-1} では測定開始後 2 時間の値を、 0.5s^{-1} では測定開始後 1 時間 30 分の値をそれぞれ定常値として用いた。

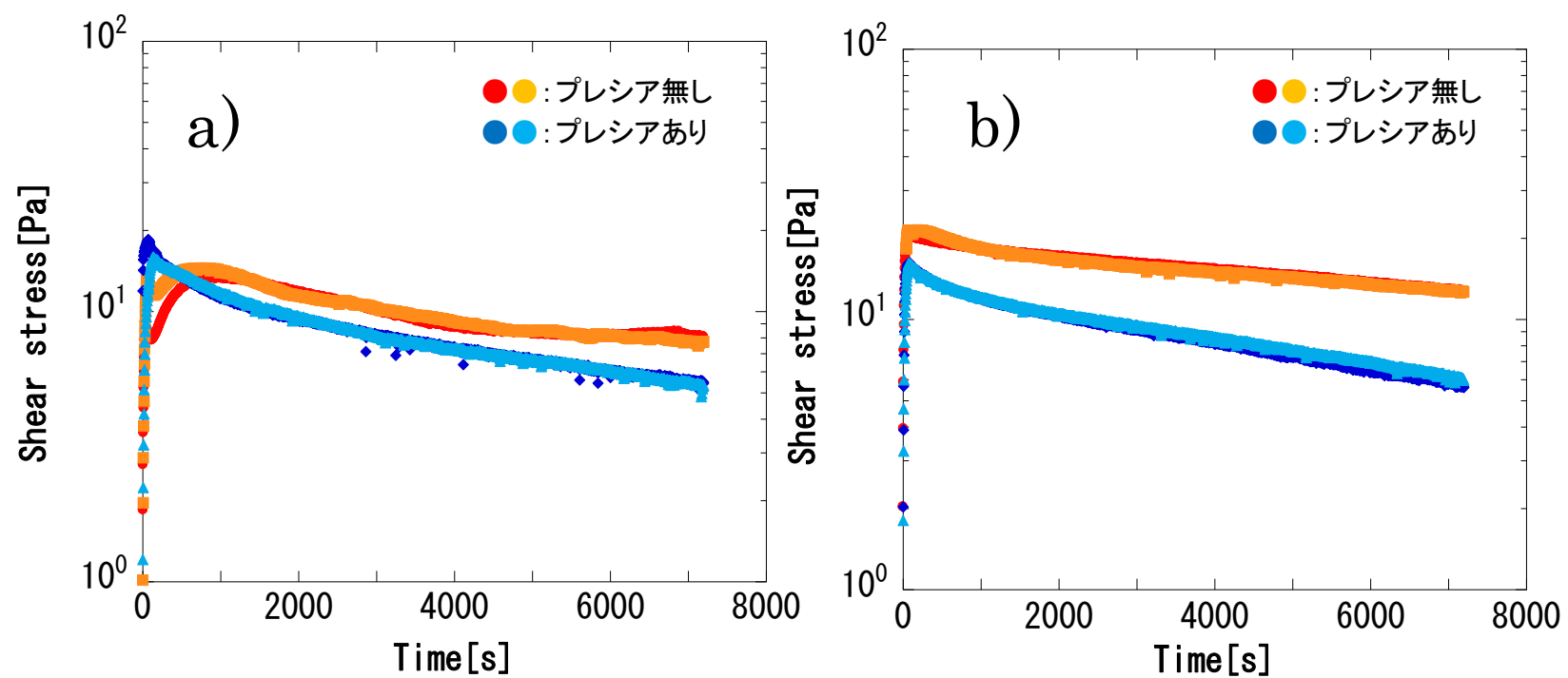


図 3-17-1. 未加熱グリースの定常流粘性率測定結果
a) 0.1 s^{-1} b) 0.2 s^{-1}

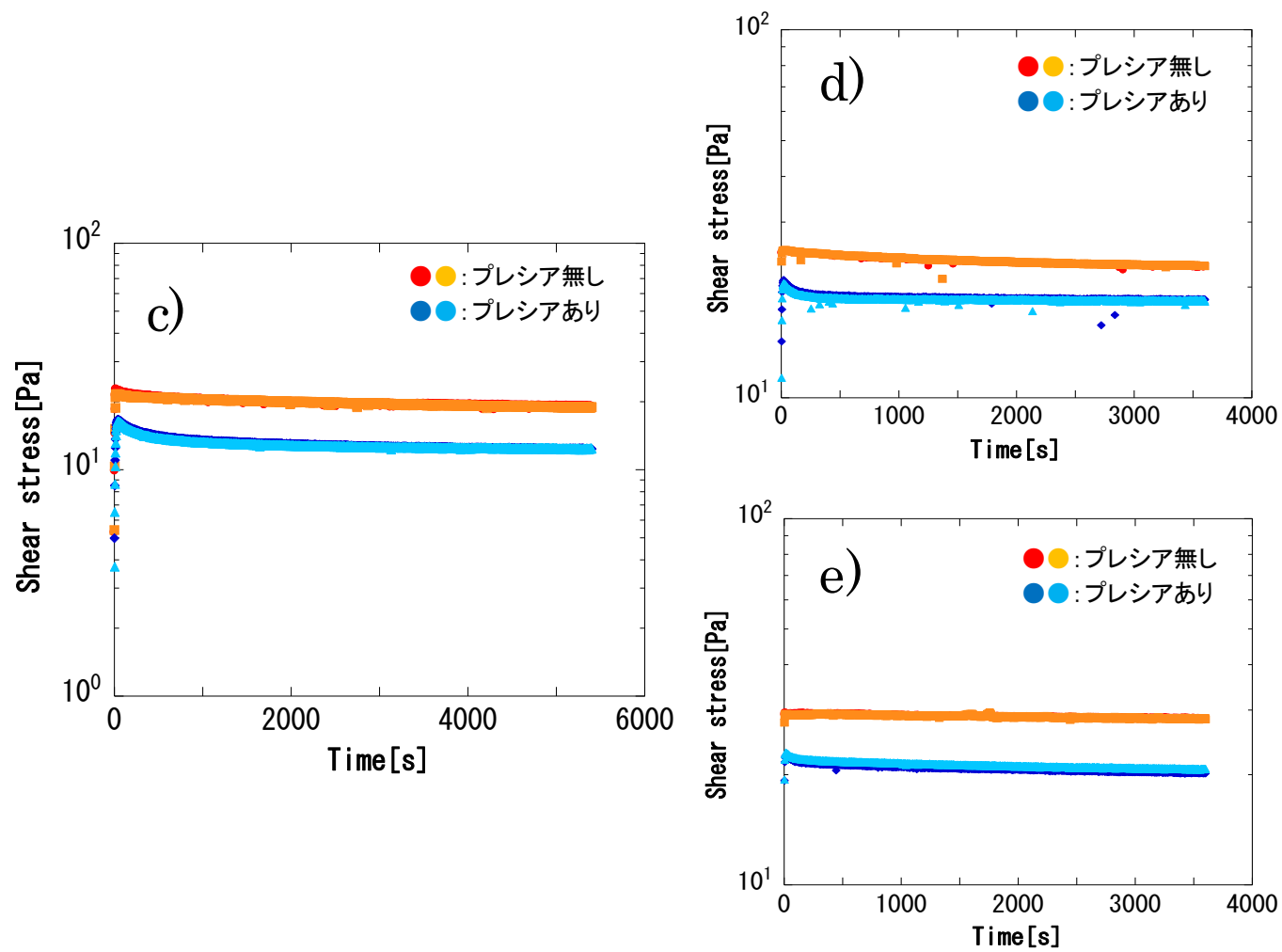


図 3-17-2. 未加熱グリースの定常流粘性率測定結果

c) 0.5 s^{-1} d) 1 s^{-1} e) 2 s^{-1}

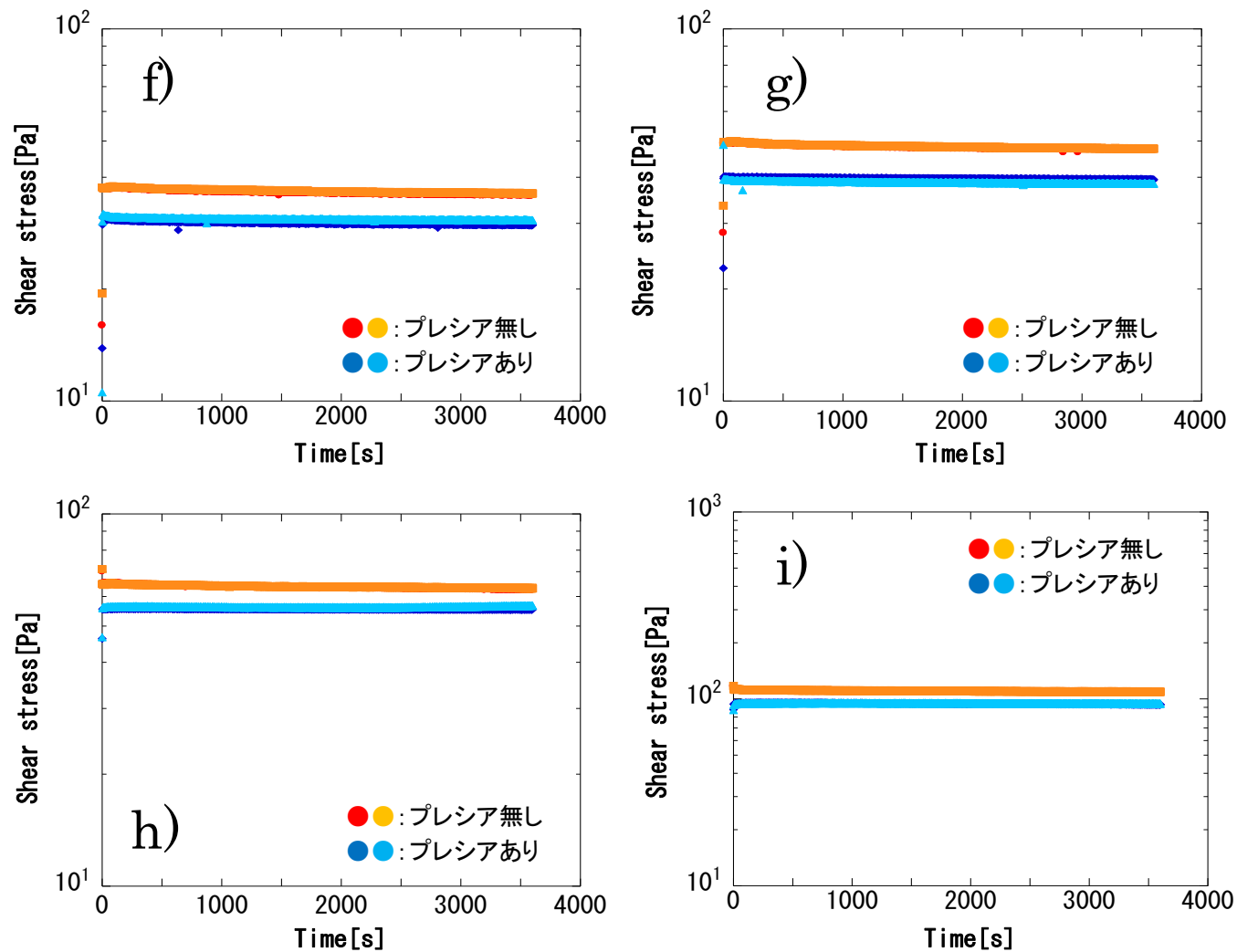


図 3-17-3. 未加熱グリースの定常流粘性率測定結果

f) 5s^{-1} g) 10s^{-1} h) 20s^{-1} i) 50s^{-1}

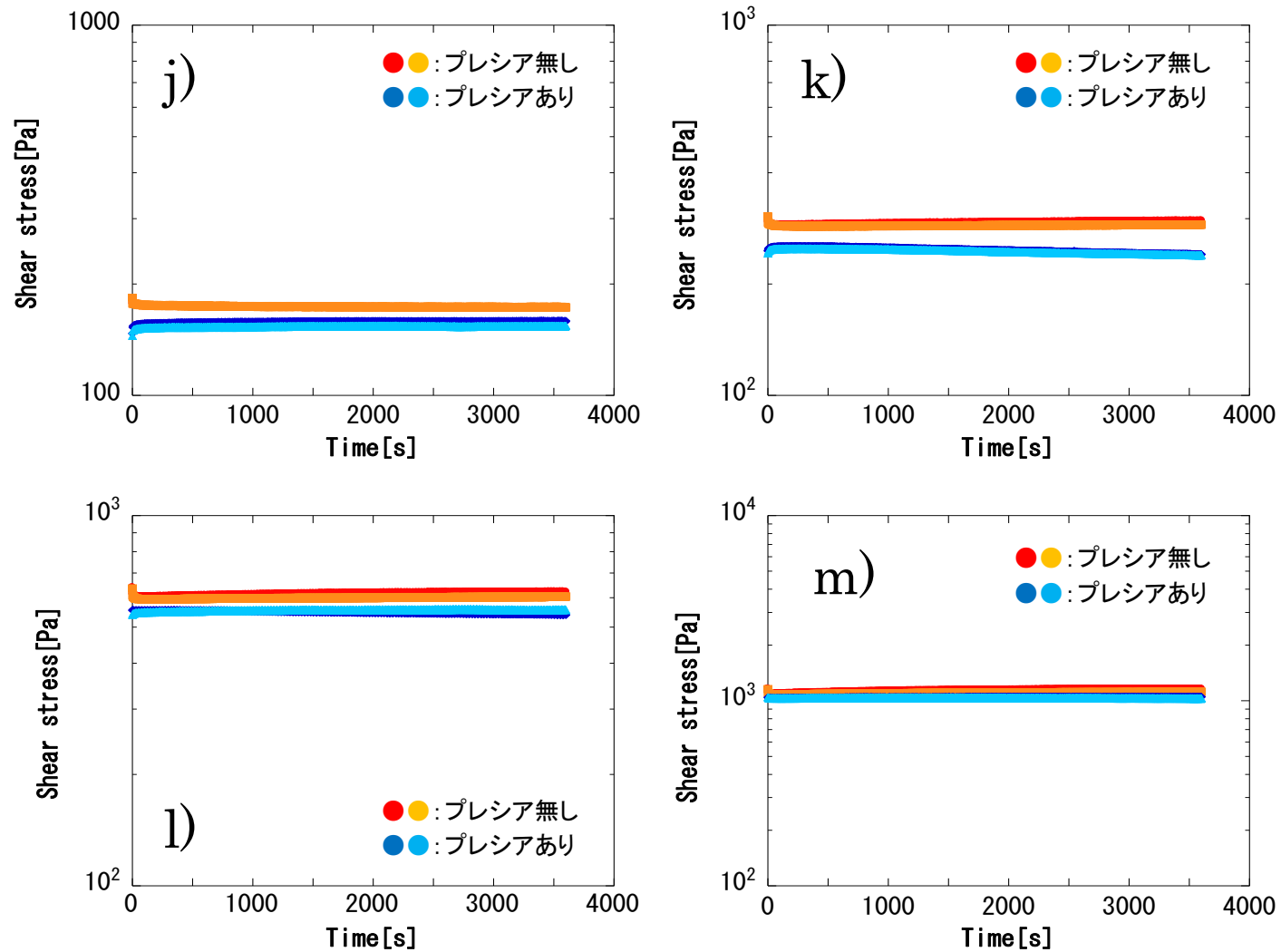


図 3-17-4. 未加熱グリースの定常流粘性率測定結果

j) 100s⁻¹ k) 200s⁻¹ l) 500s⁻¹ m) 1000s⁻¹

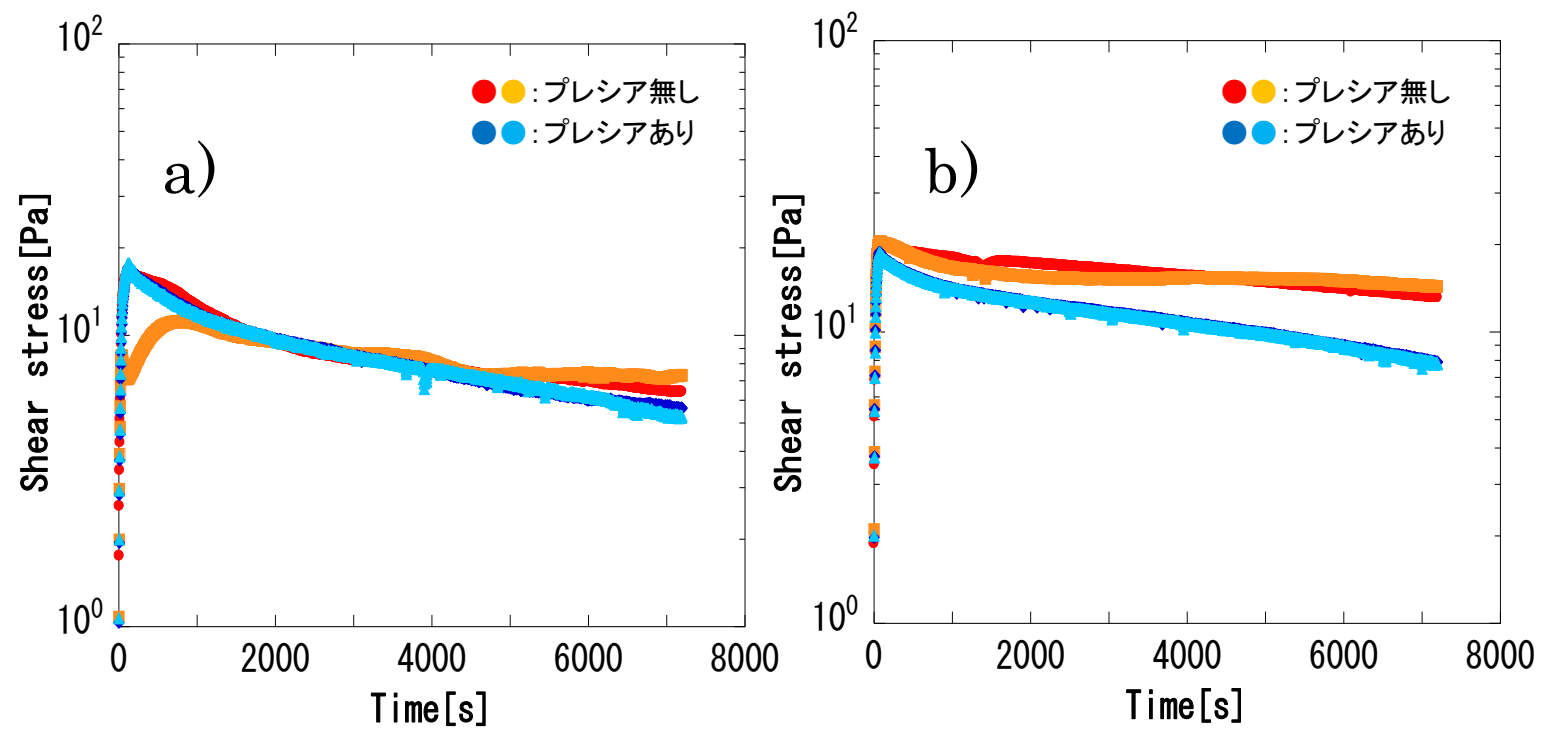


図 3-18-1. 加熱グリースの定常流粘性率測定結果

a) 0.1s⁻¹ b) 0.2s⁻¹

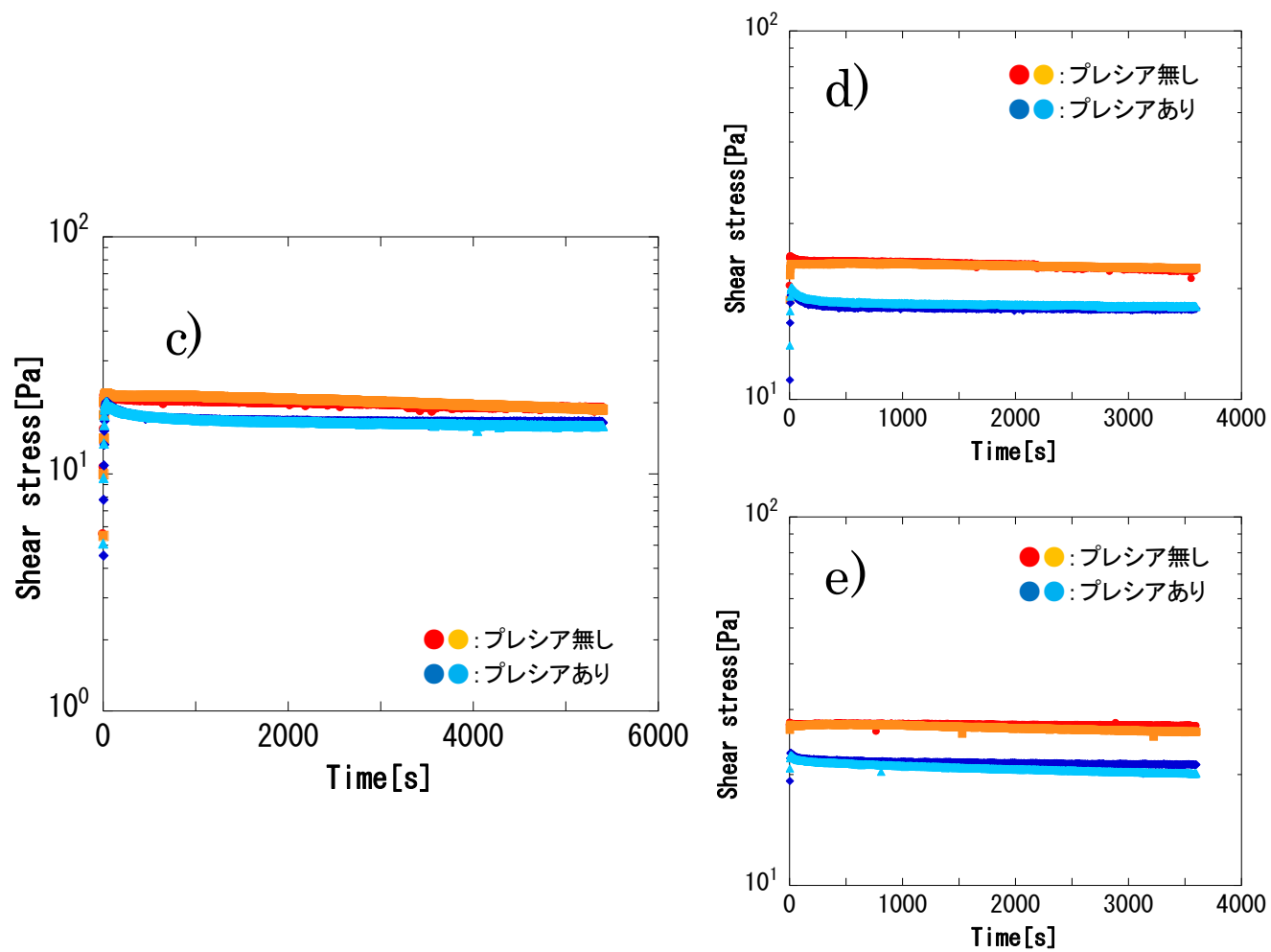


図 3-18-2. 加熱グリースの定常流粘性率測定結果

c) 0.5 s^{-1} d) 1 s^{-1} e) 2 s^{-1}

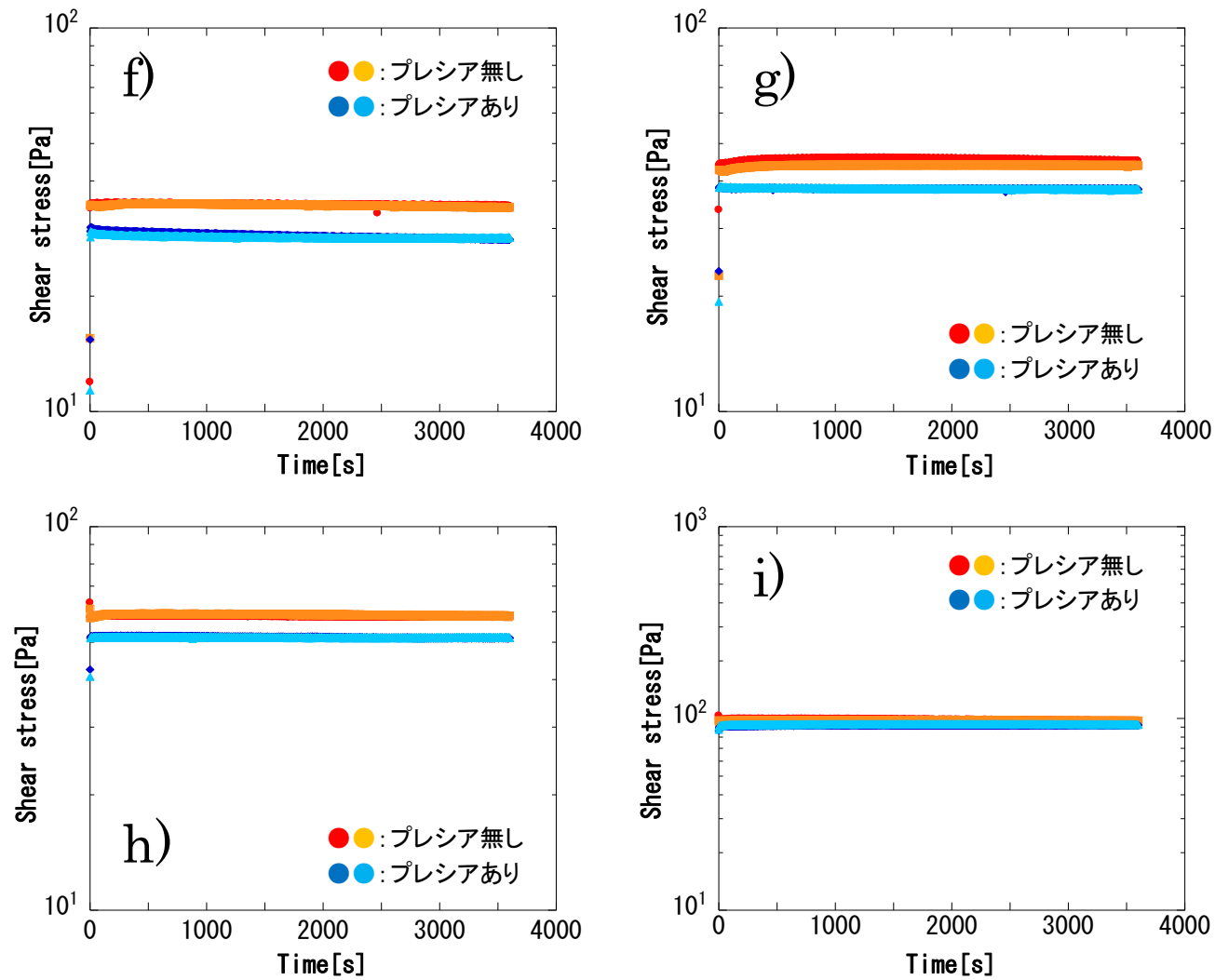


図 3-18-3. 加熱グリースの定常流粘性率測定結果

f) 5s^{-1} g) 10s^{-1} h) 20s^{-1} i) 50s^{-1}

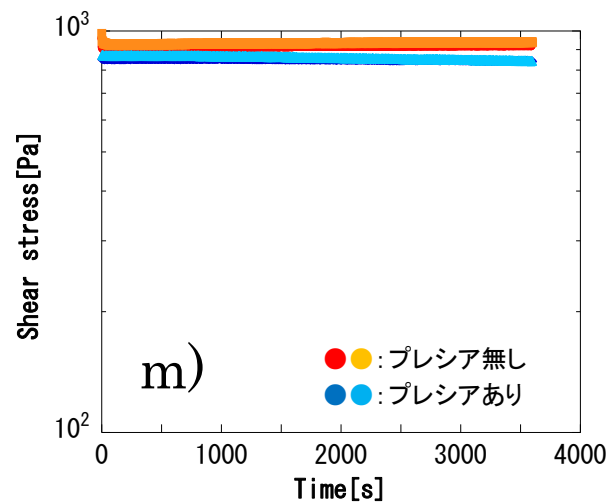
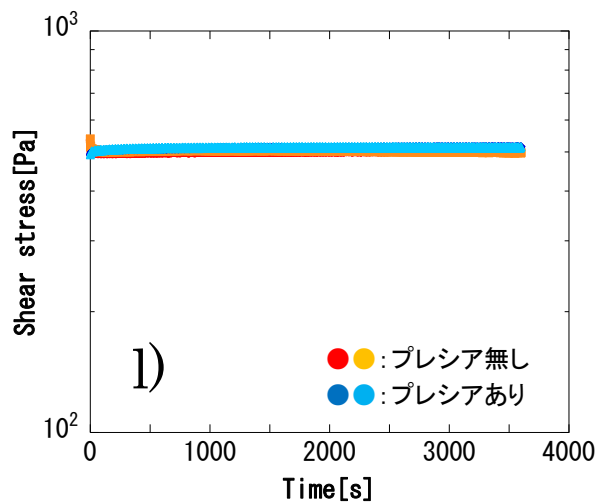
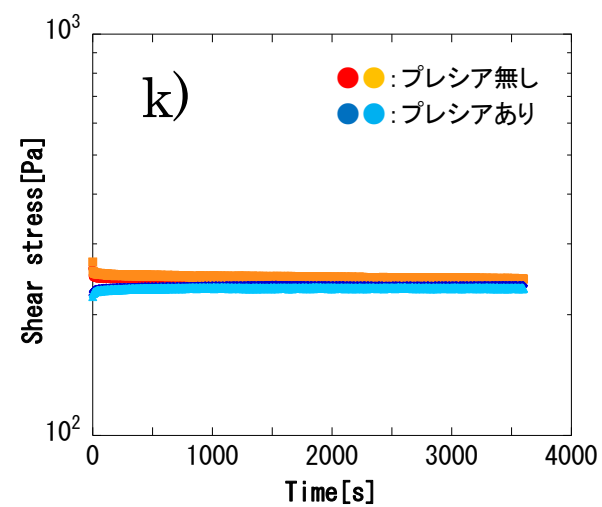
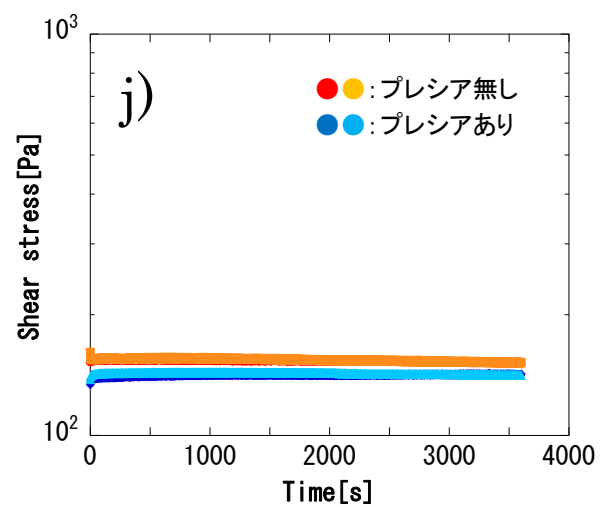


図 3-18-4. 加熱グリースの定常流粘性率測定結果

j) 100s^{-1} k) 200s^{-1} l) 500s^{-1} m) 1000s^{-1}

3-4-1 粘度値のせん断速度依存性

次式によって、粘度 η とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係が定義される。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \sigma / \dot{\gamma} \quad (1)$$

ここで、 $\eta(\dot{\gamma})$ はみかけ粘度、 σ はせん断応力である。

図 3-19 は (1) 式より算出した、加熱および未加熱グリースの定常状態におけるみかけ粘度をせん断速度の関数として表したものである。測定したすべてのグリースについて粘度はせん断速度に依存し、せん断速度が上昇するにつれて粘度が下がる *shear thinning* 現象を示した。また、未加熱グリースに比べ加熱したものはみかけ粘度の値が低くなった。これは加熱によって、グリース中のテフロン粒子の分散性が高くなったためであると考えられる。さらに、加熱、未加熱両方のグリースについて、プレシアをしたものはしていない物に比べ粘度値が低くなっている。このことは、せん断を加えることによってテフロン粒子の分散性を向上させることが出来ることを示している。

また、図 3-19 に示した各グリースの流動曲線を次式 (2) で示す Herschel-Bulkley モデルを用いてフィッティングし、解析を行った。

$$\eta = \frac{\tau_y}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

τ_y は降伏応力、 k は粘度係数、 n はべき乗指数である。

各グリースの粘度を Herschel-Bulkley モデルとフィッティングした結果を図 3-20 から図 3-21 にそれぞれ示す。また、フィッティングした際のパラメータを表 1 に示した。

未加熱グリースにおいて、プレシアをすることで n の値が 0.690 から 0.747 へと増加した。 n は擬塑性の程度の尺度とみなすことができ、 $n=1$ のときモデルはビンガム流動を示している。また $0 < n < 1$ のときにはモデルは shear thinning を示し、 $n > 1$ のときは shear thickening を示している。すなわち shear thinning を示す流体の場合、 n の値が 0 に近いほど見かけ粘度のせん断速度依存性が高く、1 に近づくほどせん断速度依存性が低くなる。このことから未加熱グリースはプレシアをすることによって見かけ粘度のせん断速度依存性が低くなったことが分かる。これはプレシアによってグリース中のテフロン粒子の凝集構造が破壊されたためだと考えられる。以上の結果は加熱グリースでも同様に観察された。

また、未加熱グリースにおいて粘度係数 k の値がプレシアすることで 6.690 から 4.738 へ減少した。 k はビンガム流動における塑性粘度に相当する値であり、この値がモデルの粘性を示している。これより、プレシアすることでグリースの粘度が減少することが示される。さらに、プレシアしていない加熱グリースの k の値は 5.971 であり、加熱することによってグリースの粘度が減少していることも読み取れる。これらのことから、プレシアや加熱によってグリース中のテフロン粒子の分散状態や凝集構造が変化していることが明らかになった。

表 1. 各グリースのフィッティングパラメーターの値

	未加熱グリース		加熱グリース	
	プレシア無し	プレシアあり	プレシア無し	プレシアあり
τ_y	16.34	13.34	16.88	13.05
k	6.690	4.738	5.971	4.783
n	0.690	0.747	0.680	0.724

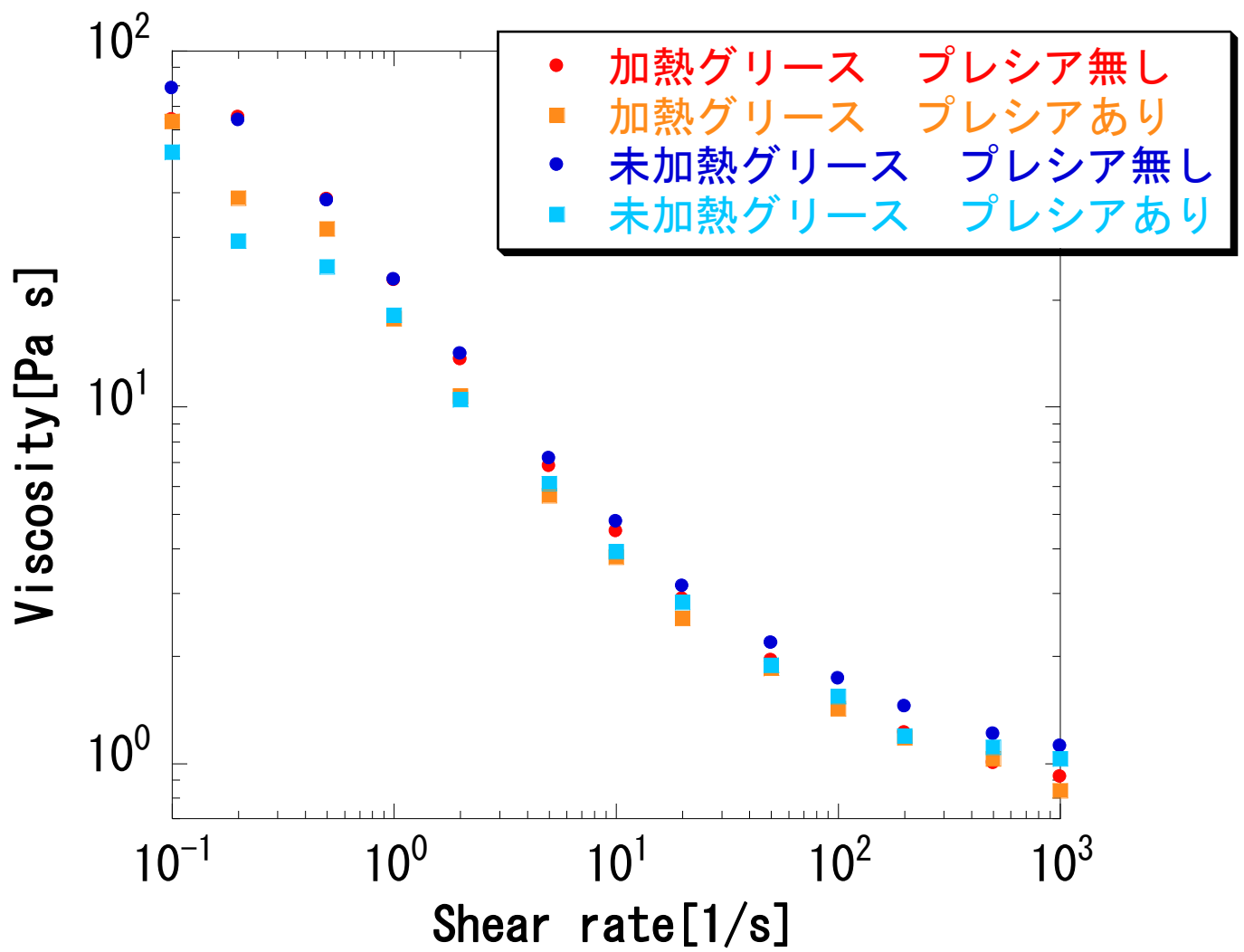


図 3-19. グリースの見かけ粘度のせん断速度依存性

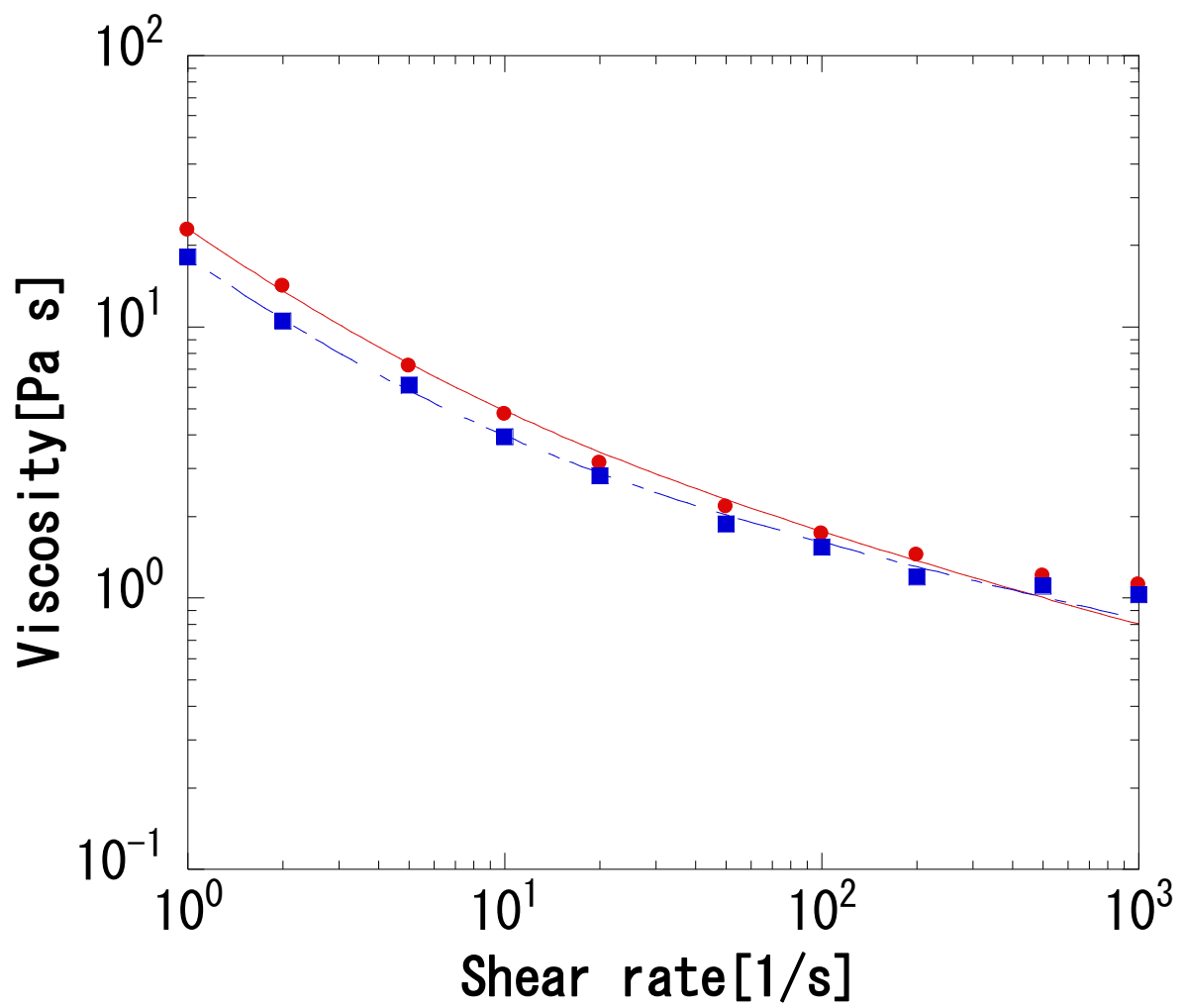


図 3-20. 未加熱グリースのフィッティングの結果

(赤：プレシア無し，青：プレシアあり

)

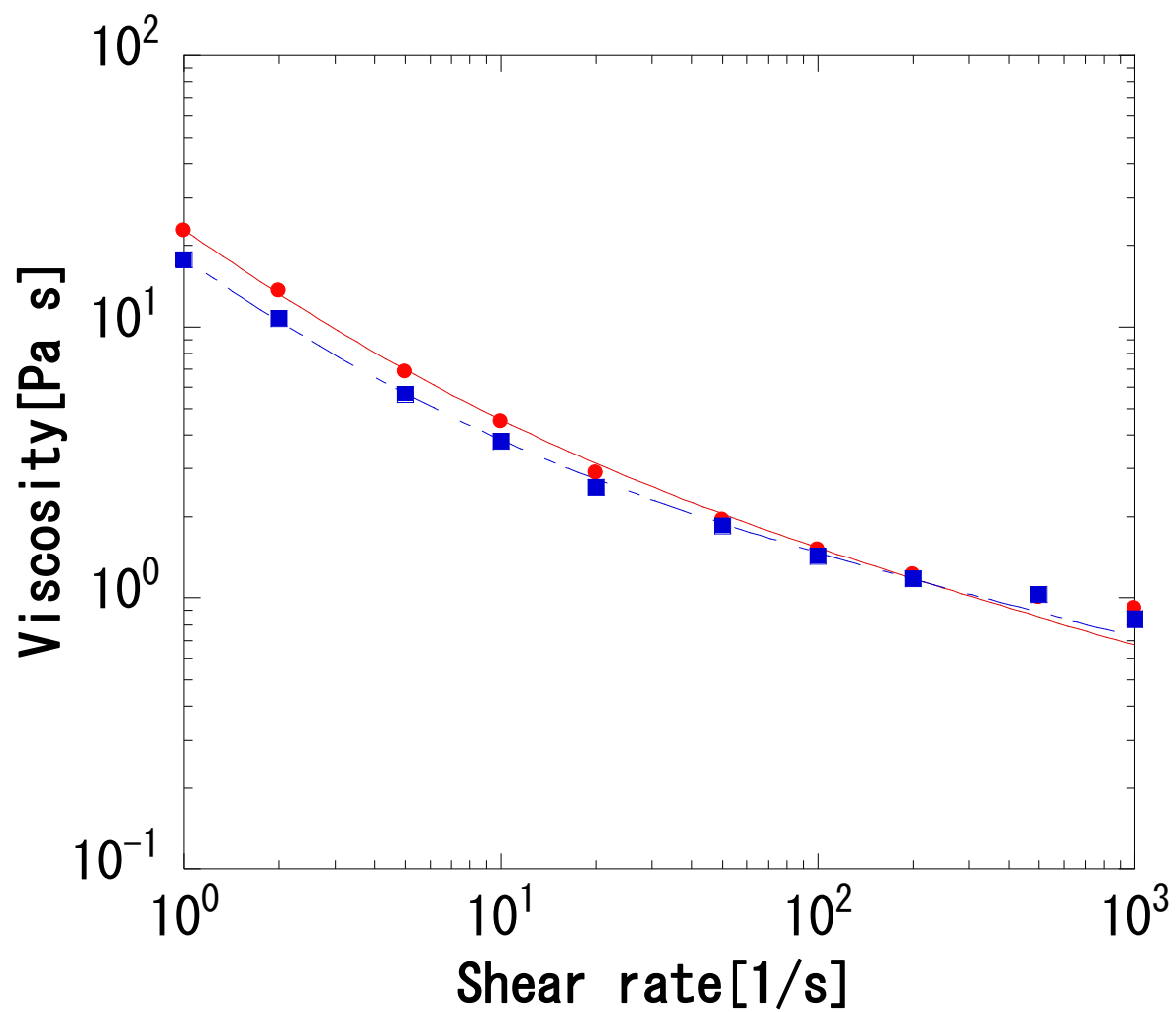


図 3-21. 加熱グリースのフィッティングの結果

(赤：プレシア無し，青：プレシアあり)

第4章 結論

- 加熱の有無に関係なく、ヒステリシスは観察されなかった。また、ヒステリシスループを繰り返してもループは重なるため、測定した範囲のせん断速度では加熱および未加熱グリース中のテフロン粒子の構造は変化しないと考えられる。
- 同じずり速度では加熱グリースよりも未加熱グリースのほうが高い応力値を示した。これは加熱によって、テフロン粒子の分散性が高くなったことを示唆している。
- 応力 - ひずみ曲線において、加熱の有無にかかわらず2回の降伏値が観察された。また、1回目の降伏値において、テフロン粒子が流動する様子が観察された。
- プレシアすることによって、応力 - ひずみ曲線の低いひずみ領域において同じ応力で高いひずみが生ずることが分かった。これはプレシアによって、グリース中のテフロン粒子の凝集構造が破壊されたため、グリースがひずみ易くなったためであると考えられる。
- 加熱および未加熱グリースともに線形領域が確認された。
- プレシアすることによって、 G' と G'' の値が低くなり、加熱グリースと未加熱グリースの差がほとんど観察されなくなった。このことは、せん断を加えたことによって、低いひずみ領域で存在していたテフロン粒子の凝集構造の差が無くなった事を示唆している。
- Herschel-Bulkley モデルを用いてグリースの流動の様子をフィッティングした結果、うまくフィッティングすることが出来た。

参考文献

- 1) 奥野 真季、 平成 12 年度三重大学工学部分子素材工学科 卒業論文
- 2) 峯村 正彦： トライボロジスト. 日本トライボロジー学会, Vol, 38, No 9, p. 797 (1993)
- 3) 森内 勉, 相原 了： トライボロジスト. 日本トライボロジー学会, Vol, 36, No 5, p. 375 (1991)
- 4) G. Moreno, C. Valencia, M. V. de Paz, J. M. Franco, and C. Gallegos: *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**.(2006) 4001
- 5) 山口 敏章、 平成 22 年度三重大学工学部分子素材工学科 卒業論文
- 6) 中江 利昭監修, “レオロジー工学とその応用技術”, フジ・テクノシステム (2001)
- 7) 松本 孝芳, “コロイド科学のためのレオロジー”, 丸善株式会社 (2003)
- 8) 北原 文雄, “界面・コロイド化学の基礎”, 講談社サイエンティフィク (1994)

謝辞

本研究を行うにあたり、アドバイスをしていただいた鳥飼直也准教授、野村伸志助教授、研究と研究室生活を円滑に行うためにいろいろサポートしていただいた山本みどり技官には深く感謝いたします。特に直接ご指導いただいた川口正美教授には厚く御礼申し上げます。また、サンプルの調製、提供と研究のアドバイスをしていただいた住鋤潤滑剤株式会社の茅野啓介様および野呂和孝様に厚く御礼申し上げます。

研究室生活 3 年間、ともに過ごした 5 人にはいろいろありましたが、様々なイベントなどに参加できてとても楽しかったです。貴重な時間をありがとう。まあでも K（仮）さんは食事中的くちやりを抑えた方がいいかな。

M1 と B4 の後輩たちのおかげで楽しい時間を過ごせたと思います。どうもありがとう。また研究室に顔を出すと思うので、その時には、横井君がチキンからレジェンドへ進化していることを切に願っています。

最後に、研究室生活を充実した楽しいものへ変えてくださった先輩方、同輩および後輩の皆に深く感謝いたします。