

グリースに関する物理化学的研究

(I) グリースの離漿についての流動学的研究

山口文之助・大木 喬・影山八郎

(1955年12月27日受理)

Physico-chemical Studies on Lubricating Greases

(I) Rheological Studies on the Syneresis of Lubricating Greases*

Bunnosuke YAMAGUCHI, Takashi ŌKI and Hachiro KAGEYAMA.

(Received December 27, 1955)

ABSTRACT: The syneretic behaviour of grease has been discussed under the consideration that syneresis is due to creep. It has been shown that the syneresis-time curves obtained in the Herschel tests on Bentone grease and Silicone grease can be finely represented by the theoretical equation of creep for the generalized Voigt model. "Syneresis index" has been devised as a measure for evaluating the initial rate of syneresis and the bleeding of grease in storage.

1. 緒言

ゲルの離漿過程の機構に関しては、古くから Lloyd¹⁾ および Kuhn²⁾等の考察が知られており、前者は離漿がゲルの弾性力に基因する現象であると考え、また後者はゲル化反応の進行の継続に基づく構造の変化と脱溶和を伴う液相分離の過程であると考えた。グリースは油を石鹼あるいはその他の増稠剤によつてゲル化した製品であるが、石鹼基のグリースにおいては、X線および電子顕微鏡による観察によつて認められているように³⁾、石鹼が微結晶性のいわゆる石鹼繊維を形成し、それらの繊維は互に網状に纏れ合つてグリースの骨格となつており、それに対して油の方はその一部分が石鹼ミセルに強く溶和して存在するであろうが、残余の油は上述のような骨格の間隙に毛細管力によつて物理的に保持されていると考えられて

いる⁴⁾。離漿現象を呈する他のゲルの場合においても、骨格の構造にはそれぞれの差異があるであろうが、石鹼グリースの場合と同様に、分散質粒子が互に連結して骨格を構成し、その骨格の毛細間隙に少なくとも分散媒（その中には多くの場合微量の分散質が溶存する）の一部が機械的に保持されていると考えられる多くの実証が知られている²⁾。離漿はこのように機械的に保持された液が、一部は自然に一部はゲル骨格の構造変化に基因して放出される現象であると Smith 等⁵⁾は解釈している。これに対して筆者等は粘弾性体であるゲルのクリープ現象が、その中に機械的に保持された液の放出すなわち離漿の原因をなすものと考えた。ゲルを一定の力で圧する場合、その力に応じた弾性変形あるいは塑性変形（グリースの場合に専ら塑性変形）を直ちに起すが、その変形の後においても漸次クリープの生起のあることが考えられる。離漿はそのクリープに基因した現象であると考えたのが筆者等の見解である。ゲルに外部から応力をかけない場合でも、重力の作用はあり、ま

* This article has been published in English on NLGI Spokesman Vol. XVIII (1955), No. 11, p. 8.

た Kuhn²⁾ が認めているように、一般にゲルには若干の内部歪力が存在する故、ゲルを単に放置する場合にもそれらの力に基因したクリープの発生とそれに伴う離漿の生起のあり得ることが考えられる。この見解を確かめるためには離漿現象を呈するゲルについてクリープおよび離漿の時間的経過を同時に測定して検討することが最も望ましいが、離漿性の軟質ゲルについてのクリープの測定は甚だ難しく、恐らく不可能であろう。しかしながら、一定温度における粘弾性体の一定応力下のクリープと時間との間の関係については、実験結果とよく一致する理論式が知られている故、本研究においては各種のグリース（各種石鹼基グリース、シリカ・グリース、ベントン・グリース、シリコン・グリース、アルダック・グリース等）について一定応力下における離漿の時間的経過を恒温度で測定し、それがクリープの理論曲線と如何なる関係にあるかの検討を行った。

2. 実験方法

一定応力下におけるグリースの離漿と時間との関係の測定には、Herschel 法⁶⁾を用いた。この場合グリースにかかる荷重は 5 lbs とした。またグリース試料をサンドキッチする濾紙は、Herschel の指示に従って、軽質油（シリコン・グリースの場合には軽質のシリコン油）にて予め適当に湿润

する操作を採つた。なるとなれば、この予備操作の下においてのみ離漿度の正しい測定が可能であるからである。

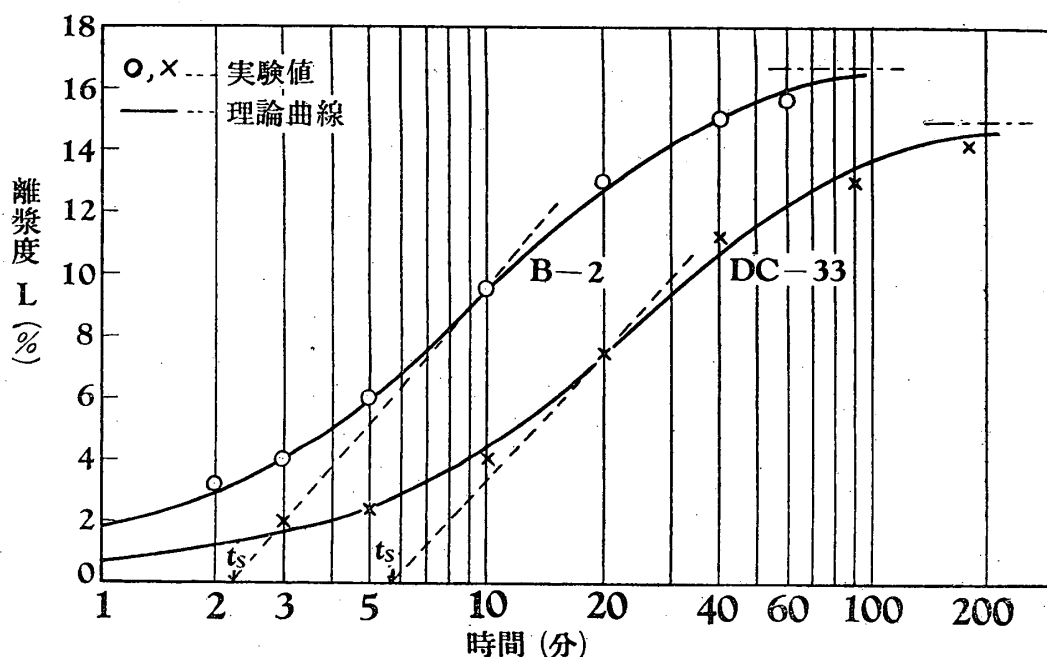
3. 実験結果およびその考察

測定結果の一例として、第1図にベントン・グリース B-2 およびシリコン・グリース DC-33（それらの組成については第1および第2表参照）の場合の離漿度 L （分離した油の試料に対する%）と時間との関係をそれぞれ○印および×印で図示した。いずれも S 字形の関係であり、粘弾性体のクリープの時間的経過を表示する曲線と、後に示すように、その形において殆ど全く一致する。離漿度と時間との関係が S 字形曲線、あるいはその一部分と認められる形状をとることは、ヴィスコーズ、低温加硫ゴム、ゲラニン等の他のゲルの場合にも認められている²⁾。

グリースを粘弾性体と考え、それに Voigt の一般模型を仮定すれば、一定応力 (f_0) の下におけるクリープ (S) と時間 (t) との関係は、次式で表示される。

$$S = f_0 \int_{\tau=0}^{\tau=\infty} J(\tau)(1 - e^{-t/\tau}) d\tau \quad (1)$$

但し τ は遅延時間 (retardation time), $J(\tau) d\tau$ は遅延時間が τ と $\tau + d\tau$ との間にある Voigt 模型構成要素のコンプライアンス (弾性率 E の逆



第1図 ベントン・グリース B-2 およびシリコン・グリース DC-33 の離漿曲線

数) に対する寄与を示す. $J(\tau)$ は遅延時間の分配函数と呼ばれるものであるが, 今これに Tobolsky 等⁸⁾ がイソブチレン重合体の緩和時間の分配函数 $E(\tau)$ の場合に仮定したと同様に

$$J(\tau) d\tau = (J_0/\tau) d\tau \quad \tau_l < \tau < \tau_m$$

$$J(\tau) = 0 \quad \tau < \tau_l \text{ および } \tau > \tau_m$$

と仮定すれば (但し J_0 は恒数, τ_l および τ_m はそれぞれ粘弾性体の構成要素がもつ最小および最大の遅延時間を示す), (1) 式は次の如くなる.

$$S = f_0 \left[\int_{\tau_l}^{\tau_m} (J_0/\tau) d\tau - \int_{\tau_l}^{\tau_m} (J_0/\tau) e^{-t/\tau} d\tau \right]$$

$$= f_0 J_0 \left[\int_{\tau_l}^{\tau_m} d \ln \tau - \int_{\tau_l}^{\tau_m} \frac{e^{-t/\tau}}{\tau} d\tau \right]$$

$$= f_0 J_0 \left[\ln \frac{\tau_m}{\tau_l} - \left\{ E_i \left(-\frac{t}{\tau_l} \right) - E_i \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \right\} \right] \quad (2)$$

但し E_i は指数積分函数で

$$E_i(-x) = - \int_x^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (0 < y < \infty)$$

である.

さてグリースの離漿がクリープに比例して進行すると仮定すれば, 離漿によつて分離する油の量 (%), すなわち離漿度 L は次式で表示される.

$$L = \frac{kS}{f_0 J_0} = k \ln \frac{\tau_m}{\tau_l} - k \left[E_i \left(-\frac{t}{\tau_l} \right) - E_i \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \right] \quad (3)$$

但し k は比例恒数である.

今ベントン・グリース B-2 に対しては, $\tau_l=4$ 分, $\tau_m=40$ 分および $k=7.25$ と置いて, またシリコン・グリース DC-33 に対しては, $\tau_l=10$ 分, $\tau_m=100$ 分および $k=6.55$ と置いて, 上式 (3) による計算によつてこれらグリースの離漿度・時間の関係曲線を求めると第 1 図に実線で示した曲線の如くなり, いづれのグリースの場合も実験的に求めた離漿の経過曲線と殆んど全く一致する. それ故グリースのクリープが (2) 式によつて表示されるという仮定が正しいとするならば, これらの場合離漿度がクリープに比例することになる. グリースは, その構成要素である油や増稠剤の種類および分量並びに相状態等によつて, τ_l および τ_m の値を異にすることが当然考えられる. τ_l は毛細管力によつてグリース中に保持され

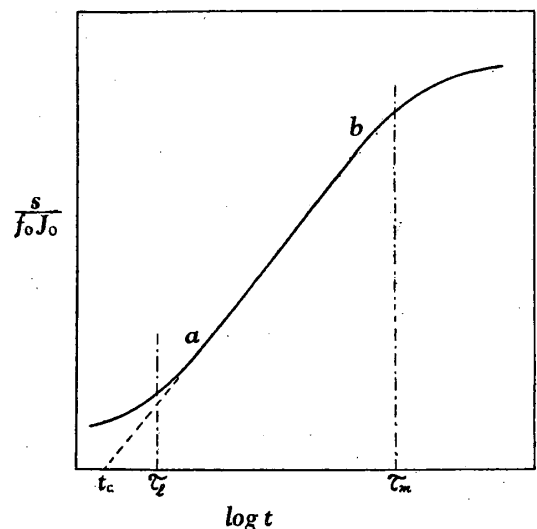
ている油の中で最も移動を受け易い油分子のもつ緩和時間 (最小の緩和時間) と考えられるもので, その値は一般に甚だ小さいが (多くの場合 $\tau_l < 30$ 分), 増稠剤が同一のグリースにおいては, 含まれる油の粘度および増稠剤の含量の大きい場合ほど, 後に示す実験結果 (第 2~4 表の離漿指数の測定値) から明かな如く, τ_l が大きくなる. これに対して τ_m は, τ_l に較べて著しく大きく, ある種のグリースの場合には τ_l の数百倍以上の値を示す. それ故いま観測時間 t を $3\tau_l < t \ll \tau_m$ と限定して (2) 式を考察して見よう. 式中の $-E_i \left(-\frac{t}{\tau_l} \right)$ は $t/\tau_l=3$ の時 0.013 で, t/τ_l が増すと急激に減じて $t/\tau_l=10$ の時は 0.000004 となり, $t/\tau_l = \infty$ において全く零となる故, $3\tau_l < t$ ならば, (2) 式において $E_i \left(-\frac{t}{\tau_l} \right)$ は第一項に対して近似的に無視できる. なおまた $t \ll \tau_m$ と考えれば,

$$E_i \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \doteq - \ln \frac{1}{\nu \frac{t}{\tau_m}} \quad (\text{但し } \nu=1.781)$$

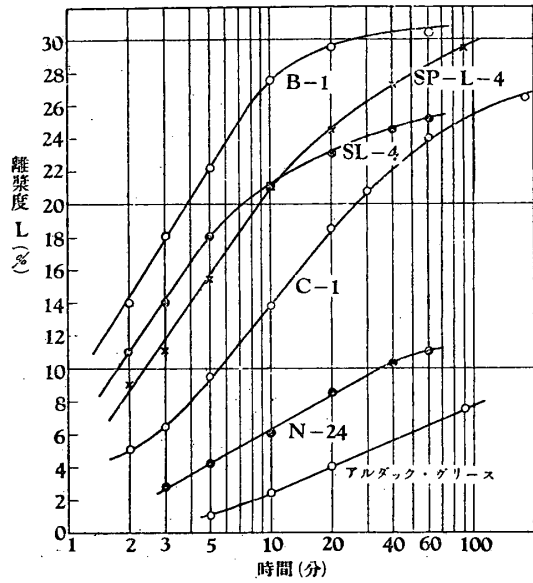
なる近似式⁹⁾が成立する. 従つてこのような場合 (2) 式は

$$\frac{S}{f_0 J_0} = 2.303 \left(\log \frac{\nu}{\tau_l} + \log t \right) \quad (4)$$

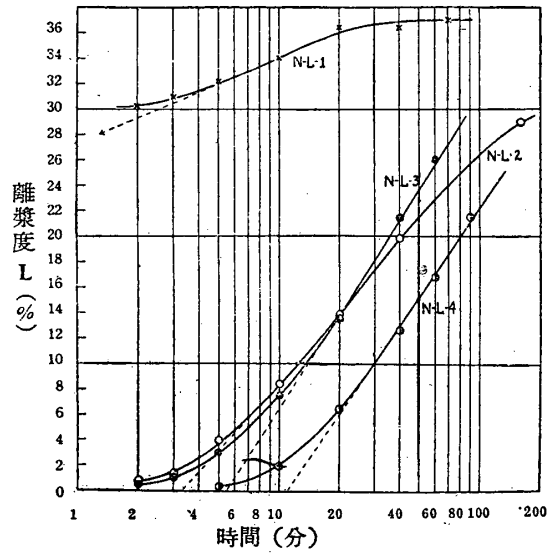
の如く書き換えられ, かくてクリープ (S) と t の対数との間に直線関係が成立することになる. しかし t が τ_m に近づくか, あるいわそれより大



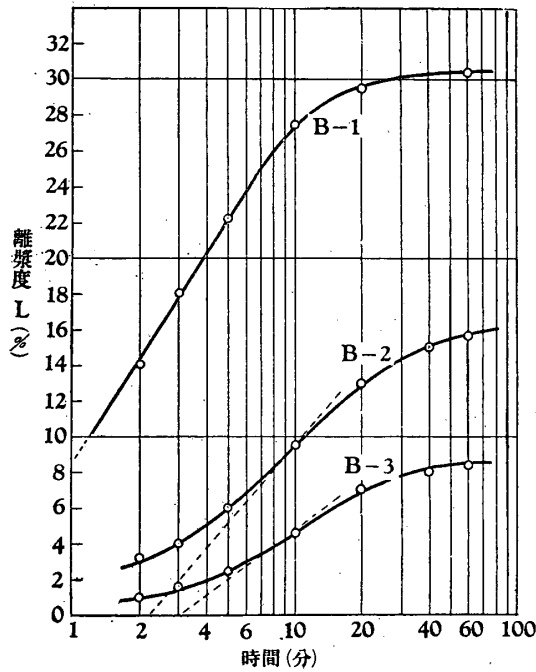
第 2 図 $3\tau_l < t \ll \tau_m$ に対して直線部を示すクリープ曲線の型



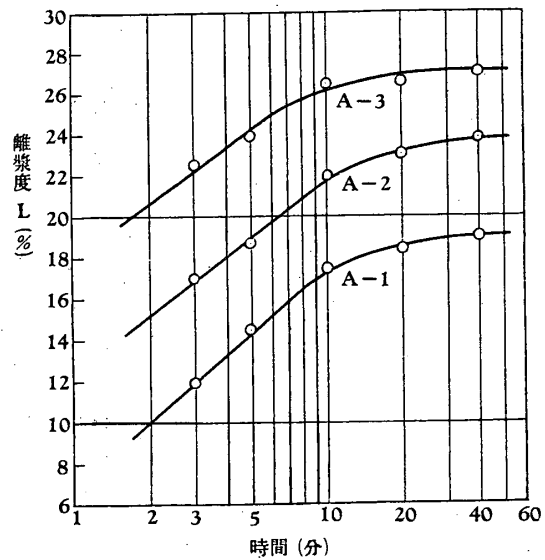
第3図 数種のグリースの離漿曲線



第5図 リチウム石鹼グリースの離漿曲線



第4図 ベントンのグリースの離漿曲線



第6図 シリコン・グリースの離漿曲線

きくなれば、また t が t_0 に近づくか、あるいはそれより小さくなれば最早そのような関係は成立

第1表 使用した市販グリースの組成と性状

グリース試料の記号	組 成		A.S.T.M. ペネトレーション (25°C)	離漿指数 ($1/t_s$)
	基 油	増 稠 剤		
シリコングリース DG-33	シリコン油	リチウム石鹼	218	$\frac{1}{5.7} = 0.18$
ソーダ石鹼グリース N-24	鉍 油	ソーダ石鹼	227	$\frac{1}{1.0} = 1.0$
アルダック・グリース No. 300	鉍 油	珪酸アルミナゲル	220	$\frac{1}{3.4} = 0.29$
カップグリース C-1	鉍 油	カルシウム石鹼	227	$\frac{1}{1.7} = 0.59$

第2表 使用したベントン・グリースの組成と性状

グリース 試料の記号	組 成		A.S.T.M. ペネトレーション (25°)	離漿指数 (1/t _s)
	鉍油* (%)	ベントン ³⁴ (%)		
B-1	90	10	381	$\frac{1}{0.4}=2.5$
B-2	86	14	226	$\frac{1}{2.2}=0.45$
B-3	82	18	188	$\frac{1}{3.0}=0.33$

* 鉍油は 50°C で 7.37 c.p. の粘度の精密機械油

第3表 使用したリチウム石鹼グリースの組成と性状

グリース 試料の記号	基 油		リチウム石 鹼*の含量 (%)	A.S.T.M. ペネトレーション (50°C)	離 漿 指 数 (1/t _s)	最 終 離漿度 L _{ult} (%)
	種 類	粘 度 (50°C, c.p.)				
N-L-1	60 スピンドル油	7.26	15	426	$\frac{1}{0.5 \times 10^{-4}}=2 \times 10^4$	—
N-L-2	120 マ シ ン 油	37.3	15	231	$\frac{1}{3.3}=0.33$	—
N-L-3	250 デ ー ゼ ル 油	54.2	15	228	$\frac{1}{5.5}=0.18$	—
N-L-4	30 モ ー タ ー 油	70.0	15	223	$\frac{1}{11.0}=0.091$	—
S-L-4	ス ク ア ラ ン	12.9	17	261	$\frac{1}{0.6}=1.67$	26.1
SP-L-4	スクアラン+3% イソブテン重合体	24.4	17	246	$\frac{1}{0.8}=1.25$	28.2

* 水素添加した蓖麻子油酸のリチウム石鹼

第4表 使用したシリカ・グリースの組成と性状

グリース 試料の 記 号	組 成		A.S.T.M. ペネトレーション (25°C)	離漿指数 (1/t _s)
	鉍油* (%)	シリカ・エー ロゲル (%)		
A-1	92	8	425	$\frac{1}{0.01}=100$
A-2	91	9	356	$\frac{1}{0.05}=20$
A-3	90	10	263	$\frac{1}{0.30}=3.3$

* 鉍油は 50°C で 70.0 c.p. の粘度のモーター油

しなくなり、第2図に示すような曲線となる ($3\tau_i < t \ll \tau_m$ に対する部分のみが近似的に直線)。第2図のような形状の曲線あるいわその一部分と見做される形状の曲線がグリースの離漿と時間との関係においてもまた屢々認められる。そのような例は第3~6図のベントン・グリース、シリコン・グリース、シリカ・グリース、リチウム石鹼

グリース、ソーダ石鹼グリース、カルシウム石鹼グリースおよびアルダック・グリース等の各種グリースの離漿曲線において示されている。これらのグリースの組成並びに性状は第1~4表に記載の如くである。かくて以上のような事実は、離漿がゲルのクリープに基因すると考えた筆者等の見解に対

する有力なる支持であると見做されよう。

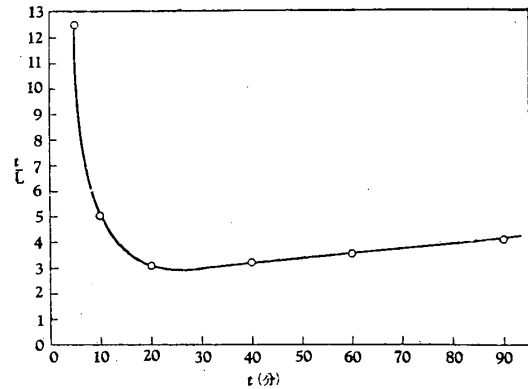
第2図の直線 ab の延長が横軸と交る点の示す時間 t_c は、(4)式において $\frac{S}{f_0 J_0} = 0$ と置いた場合の t に相当する故、

$$t_c = \frac{\tau_i}{\nu} = \frac{\tau_i}{1.781} \quad (5)$$

である。かく t_c は τ_i に比例し、 τ_i は最も流動を起し易い構成要素の緩和時間(最小の緩和時間)に相当するもの故、 t_c の値は離漿の初期速度と当然密接な関聯をもつものでなければならない。従つてその値によつて離漿の初期速度の評価が可能であろうと考えられる。クリープを表示する曲線が第1図の如き形の場合にも、 t_c の値は曲線の中央部の変向点において曲線に、同図に点線で示したように、接線を引き、そ

れと横軸との交点を求めることによつて容易に決定できる。

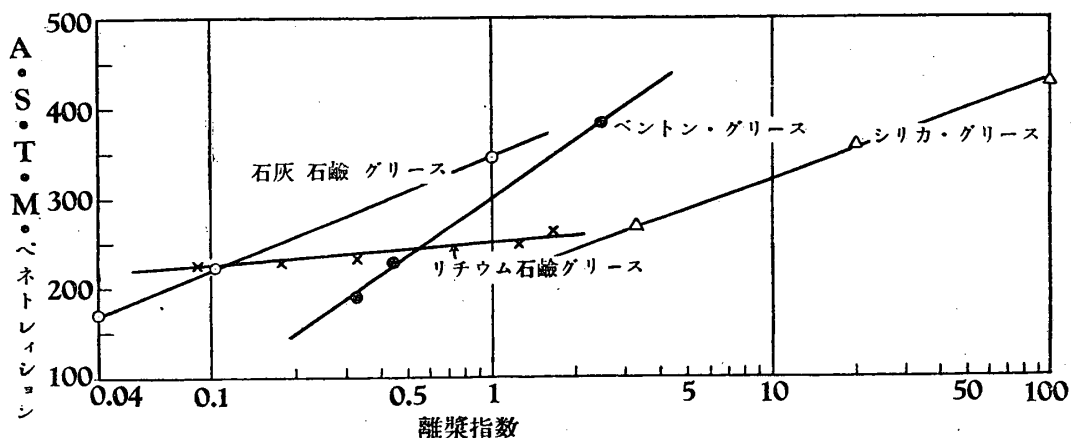
離漿はクリープと全く類形の経過曲線を示す故、離漿の場合にも、同様な方法で上述の t_c に相当する時間 t_s (分) を決定することが出来、その値は t_c の値と同様に離漿の初期速度を評価する尺度として用い得べきである。それ故筆者等は t_s が示す値の逆数を「離漿指数」と命名し、これによつてグリースの初期離漿の度合を比較評価する方法を提案した。既に Farrington および Humphreys¹⁰⁾ によつて指摘されているように、グリースを単に貯蔵する場合に生ずる離漿は、Herschel 法の離漿試験で観察される初期離漿度と専ら関係をもつが如く認められる故、上述の離漿指数によるグリースの離漿性の評価法は貯蔵離漿の度合の判定を簡便に与える試験法としても応用できよう。第 2~4 表にベントン・グリース、リチウム石鹼グリース、シリカ・グリース等の各種試料の離漿指数の測定値をそれらのグリースの稠度 (A.S.T.M. ペネトレーション) の値と共に示した。これらの離漿指数の値は第 3~6 図に示したそれらの各グリースの離漿曲線から決定したものである。同一石鹼基のグリースの場合では、稠度の大きいすなわち A.S.T.M. ペネトレーションの小さい試料ほど、離漿が一般に少ないことが従来知られているが、同一の増稠剤のグリースの場合 A.S.T.M. ペネトレーションと離漿指数との間には、第 7 図に見る如く、一定の関係が成立し、ペネトレーションは離漿指数の増大 (t_s の対数の減少) と共に直線的に増大する。第 7 図における石灰石鹼グリースの場合の関係は、Farrington



第 8 図 リチウム石鹼グリース N-L-4 の $\frac{t}{L} - t$ 曲線

等によつて測定された石鹼含量を異にする 3 種のグリースについての結果から求めたものである。

なお Farrington 等は離漿度 L と時間 t との関係に $L = t / (a + bt)$ (但し a および b は恒数) なる実験式を適用して各種の関係を論じているが、この式は最も重要な離漿の初期 (離漿性の比較的少ないグリースの場合には十数%余の油の分離が生ずるまでの期間) において全く実験結果に適合しない。このことは Farrington 等自身も認めている所であるが、筆者等の測定結果からも、例えば第 8 図に示したリチウム石鹼グリース N-L-4 についての t/L と t との関係曲線が示す如く、明かである。Farrington の式が成立するならば、 t/L と t との関係は直線であるべきのに、図の結果は全くそれに違反する。それ故その式に基いて彼等が導いた離漿の初期速度に関する結論は信頼性に乏しい。なお彼等はその式において、 $t = \infty$ とおいた時の L に相当する最終離漿度 L_{ult} (これは $L_{ult} = 1/b$ の関係から算出される) が、



第 7 図 離漿指数の対数と A.S.T.M. ペネトレーションとの関係

同一の石鹼基のグリースの場合には、A. S. T. M. ペネトレーションの増大と共にほぼ直線に増大すると観察しているが、そのような関係は必ずしも成立しないことが筆者等の実験結果から認められた。なんとなれば、第3図に離漿曲線を示したリチウム石鹼グリース S-L-4 および SP-L-4 について L_{ult} を決定すると、第3表の最後の列に記載の如き値となり、ペネトレーションの小さい SP-L-4の方が却つて大きい L_{ult} の値をもつからである。なおこのような反証は他の石鹼基のグリースの場合にも認められている。先に述べたように、グリースの離漿曲線から決定される離漿指数は初期離漿性の近似的尺度として役立つばかりでなく、増稠剤が一定のグリースの場合には A. S. T. M. ペネトレーションと一定の関係をもつこと、および離漿指数の決定が短時間（多くの場合60分以内）で行い得る初期離漿の測定のみで足りること等から鑑みて、離漿指数によるグリースの離漿性の評価法は実用的にも甚だ有用であると考えられる。

4. 結 論

離漿現象はゲルに働く重力および内部歪力によつて生ずるクリープに基因するという筆者等の見解は、一定応力下におけるグリースおよびその他の離漿性ゲルの離漿の経過曲線が粘弾性体のクリープを表示する Voigt の理論曲線と全く類形であるという事実によつて支持される。グリースの離漿曲線から決定される離漿指数は初期離漿の度を評価する相対的尺度として役立つ。同一の増

稠剤からなるグリースの場合には、離漿指数の対数と A. S. T. M. ペネトレーションとの間にほぼ直線関係が成立する。Farrington の実験式は少くとも離漿の初期において、グリースの離漿度と時間との関係を表示するのに全く不適當である。最終離漿度と A. S. T. M. ペネトレーションの間には Farrington 等の考えたような関係が必ずしも成立しない。

文 献

- 1) D. J. Lloyd: *Biochem. Jour.*, 14 (1927), 145, 584.
- 2) A. Kuhn: *Kolloid Zeits.*, 46 (1928), 299.
- 3) M. J. Vold, V. A. Elersich, R. F. Baker, R. D. Vold: *NLGI Spokesman Vol. XVIII*, No. 5 (1954), 8.
- 4) C. R. Boner: "Manufacture and Application of Lubricating Greases" (Rheinhold, 1954), p. 14-24.
- 5) T. D. Smith, A. Amott, L. W. McLennan: *NLGI Spokesman*, 14 (1950), No. 4, 10.
- 6) W. H. Herschel: *A.S.T.M. Proceedings*, Vol. 33 (1933), App. p. 346.
- 7) H. Mark, A. V. Tobolsky: "Physical Chemistry of High Polymeric Systems" (1955), p. 337.
- 8) R. D. Andrews, H. Hofman-Bang, A. V. Tobolsky: *Jour. Polymer Sci.*, 3 (1948), 669.
- 9) Jahnke-Emde: "Table of Functions," (1933), p. 79.
- 10) B. B. Farrington, R. L. Humphreys: *Ind. Eng. Chem.*, 31 (1939), 230.