

# ゲル状潤滑剤の開発

中央技術研究所 潤滑油研究所 グリース・冷凍機油グループ 設楽 裕治



## 1. はじめに

近年、地球環境問題が深刻化し、二酸化炭素の排出削減目標も大幅に高まり、自動車などの輸送機械、各種産業における生産設備の環境対策、とりわけ省燃費、省エネルギー対応設計が急速に進んでいる。あらゆる機械システムの円滑な動きを支える“潤滑剤”も環境対応への取り組みが急務となり、省エネルギー・省燃費、長寿命、環境適合性をキーワードとした検討が盛んとなっている。しかし、大幅な環境特性改善が求められている中、潤滑剤の設計においても従来技術の延長ではもはや対応に限界があり、新たな技術、発想による技術革新、高機能潤滑剤の創成が必要不可欠となってきた。

当社では、省エネルギー、省燃費対応を想定した新しい高機能潤滑剤として、熱可逆性を有するアミド系ゲル状潤滑剤（以下、ゲル状潤滑剤）を開発している<sup>1~4</sup>。ゲル状潤滑剤は、液状潤滑油に脂肪族アミド系ゲル化剤を配合したもので、その大きな特性は、温度によって半固体（ゲル）と液体（ゾル）を可逆的に状態変化することである〔図1〕。常温では半固体状グリースの様態を示し、加熱されゲル化剤の融点以上に達すると液状となるので、ワックスやバターと同類と言える。さらに潤滑性に優れ、特に低摩擦特性が得られる点が挙げられる。

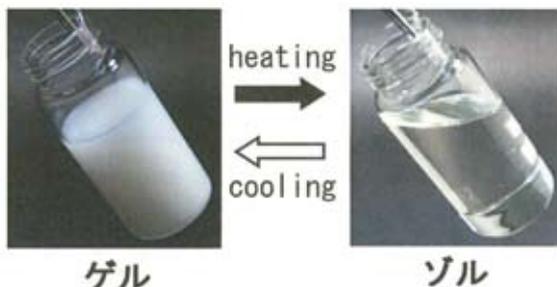


図1 アミド系ゲル状潤滑剤の状態変化

開発のきっかけは、複写機やプリンターの紙送り機構におけるトライボロジーの不具合対応である。紙送り機構には、ロールシャフトを支持する軸受部品として、多孔質な金属焼結含油軸受が用いられているが、含浸した潤滑油の漏れによる搬送紙の汚染を回避するため、同用途では

無含油状態で用いられており、それ故エネルギー損失や潤滑不良が発生していた。そこで、多孔質軸受に含浸でき、軸受外部へ油漏れせず、軸受油としての性能を有する油剤の開発が望まれていた。従来技術としてパラフィンワックスを配合したワックス油の含浸利用があったが、含浸と油漏れ対策には有効であったものの、十分なしゅう動特性は得られていなかった。そこで開発したのが、ゲル化剤に特定の脂肪族アミドを配合したゲル状潤滑剤である。状態変化を利用し、高温で融解し液状態で多孔質軸受に含浸でき、冷却により半固体状態となるため軸受外部へ漏洩することがなく、紙の汚染防止が可能となる。そして回転軸との摺動部は、摩擦熱によりしみ出したゲル状潤滑剤の低摩擦特性によって、約70%もの大幅な摩擦抵抗の軽減が図られている<sup>5,6</sup>。

このように、ゲル状潤滑剤は、新規潤滑剤として様々な可能性を秘めており、新しいトライボシステムが構築できるものと期待される。本稿では、ゲル状潤滑剤とはどのようなものか、その潤滑特性を中心に紹介したい。

## 2. ゲル状潤滑剤とは

ゲル状潤滑剤は、基油（鉱物油、合成油）とアミド系ゲル化剤、酸化防止剤や摩耗防止剤などの添加剤により構成される。ゲル状潤滑剤の状態変化はゲル化剤として配合している脂肪族アミド分子に起因している。融点以下の温度においては、脂肪族アミド分子がアミド基同士で水素結合し、三次元網目構造を形成し、液状油分を保持して半固体状を呈する。また融点以上に加熱されて液体化するのは、アミド基間の水素結合が切断され、液状油分に脂肪族アミド分子が溶解するためである（図2）。そのため、状態変化温度（融点）は、脂肪族アミドの分子構造（アミド基数の数、アルキル基構造）に大きく依存し、70～150℃の範囲にある。この完全な熱可逆性の状態変化が、従来の半固体状潤滑油剤であるグリースとは異なる点である。

またゲル化剤配合量が多いほどアミド分子の網目構造密度が高まるため、ゲルの状態は硬くなる（グリースで言うちよう度の値が小さくなる（図3）。つまり、アミド系ゲル化剤の分子構造、配合量を調節することで多様なゲル状潤滑剤の設計が可能である。また、粘度の温度依存性

について、融点の異なる2種類のアミド化合物(モノ、ジ)で調べると、融点以上の高温域において液状化したゲル状潤滑剤の粘度は基油と大差ないものの、融点以下では、ゲル化剤配合量に依存して粘性抵抗も大きくなる(図4)。これより、ゲル状潤滑剤のレオロジー特性は、ゲル化剤の分子構造、配合量に大きく依存するため、用途、使用条件に応じた最適設計にする必要がある。

ゲル状潤滑剤の主な特徴は上述した通り、熱可逆的な状態変化と特異な潤滑特性である。これら特性はアミド系ゲル化剤に起因したものであり、以降、机上潤滑試験結果と潤滑メカニズムに関する基礎的な研究成果について紹介したい。

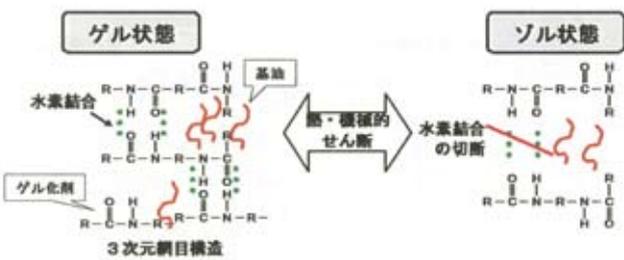


図2 アミド系ゲル化剤の水素結合

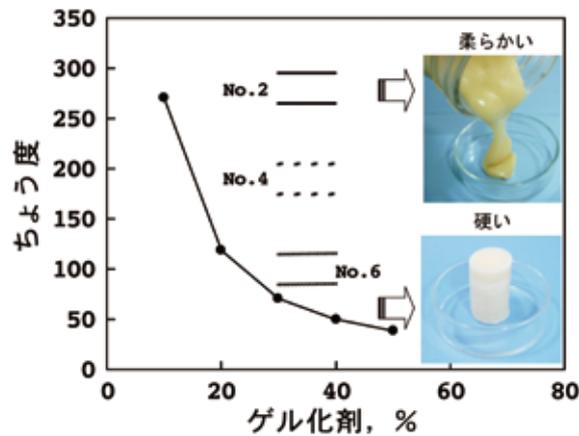


図3 ゲル化剤配合量と硬さの関係

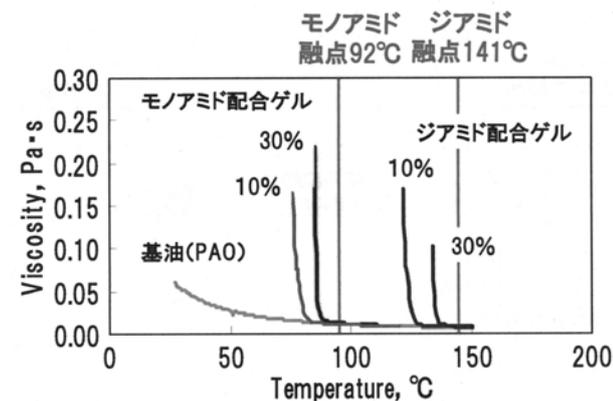


図4 ゲル状潤滑剤の温度-粘度の関係

### 3. ゲル状潤滑剤の潤滑特性とメカニズム

#### 3.1. アミド分子構造

ゲル状潤滑剤の設計パラメーターとして最も重要なアミド系ゲル化剤の分子構造と潤滑特性との関係を初めに記したい。ここではアミド化合物として最も簡単な脂肪族アミドをモデル分子として検討した。分子構造の異なる6種類の脂肪族アミド(A~F)を用いた(図5)。大別するとアミド基をひとつ有するモノアミド、およびふたつのジアミド化合物である。それぞれアミド基の両末端に3種類の炭化水素基(炭素数12と18、および飽和結合有無)を有している。これら6種類のゲル化剤を合成炭化水素系基油(ポリ- $\alpha$ -オレフィン、VG68)に10mass%配合し、加熱溶解後、冷却してモデルゲル状潤滑剤を作成した。

| アミド | アミド基数 | 炭化水素基              | 融点, °C |
|-----|-------|--------------------|--------|
| A   | 1(モノ) | 飽和C <sub>12</sub>  | 77     |
| B   | 1(モノ) | 飽和C <sub>18</sub>  | 95     |
| C   | 1(モノ) | 不飽和C <sub>18</sub> | 35     |
| D   | 2(ジ)  | 飽和C <sub>12</sub>  | 157    |
| E   | 2(ジ)  | 飽和C <sub>18</sub>  | 145    |
| F   | 2(ジ)  | 不飽和C <sub>18</sub> | 119    |

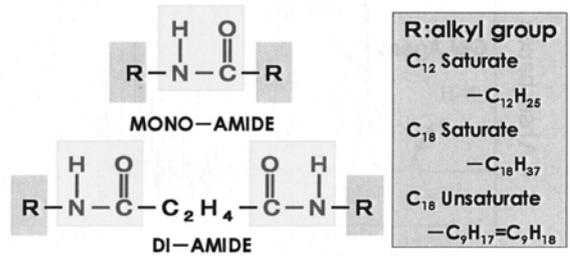


図5 脂肪族アミド化合物の分子構造

ボールオンディスク往復摩擦試験機を用い、室温下、初期荷重4.9Nから10分間毎にステップで4.9Nずつ荷重を加え、19.6N経過した時点での平均摩擦係数を求めた<sup>7)</sup>。上記6種類のゲル状潤滑剤および基油の平均摩擦係数を比較示す(図6)。その結果、基油に比べ、いずれのゲル状潤滑剤も低摩擦係数を示した。これは、アミド系ゲル化剤が摩擦を低減する役割を有していることを示唆している。さらに、アミドの分子構造に摩擦係数の序列は依存しており、特に炭化水素基の構造と摩擦係数には密接な関係が認められた。具体的には、炭素数18の飽和系炭化水素基(ステアリル)を有するモノアミド、ジアミドにおいて最も低摩擦係数を示すことが分かった。炭素数12の飽和系炭化水素基(ラウリル)と炭素数18の不飽和結合を有する炭化水素基(オレイル)はほぼ同じ摩擦係数であった。

一般的に、脂肪酸に代表される無灰系油性剤は、分子中に金属表面への吸着サイトとなる極性基、油性効果を発揮する親油基となる炭化水素基を含む。特に摩擦を低減する脂肪酸を例に挙げると、炭化水素基が直鎖状で炭素数10以上の場合に摩擦低減効果が高いことが知られ

ている。炭素数が長い炭化水素基ほどより厚い油膜を形成でき、かつ直鎖状であることで炭化水素基同士のファンデル・ワールス力によるより一層密な配列の親油基層が形成されるためと考えられる。その一方、不飽和結合や分枝を有する炭化水素基では、密な親油基層の形成が困難であるものと考えられる。このように、ゲル状潤滑剤の設計パラメーターであるゲル化剤の分子構造を最適化することで潤滑特性をコントロールできる可能性が高いことがわかった。

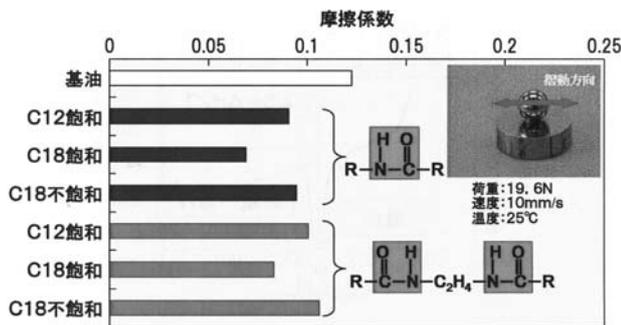


図6 摩擦特性に及ぼす脂肪族アミド分子構造の依存性

3. 2. 潤滑メカニズム

ゲル状潤滑剤の潤滑特性にアミド系ゲル化剤が重要な役割を担っていることがわかった。そこで、顕微赤外分光計を備えたボールオンディスク潤滑試験装置を用い、転がり潤滑条件下におけるEHL (Elastohydrodynamic Lubrication) 接触域における赤外スペクトルを取得した(図7)。その結果、EHL 中心部には、主に基油に起因するC-H吸収ピークが認められるほか、ゲル化剤のアミド基に起因するN-H吸収ピークが明確に検出されているのが分かる。つまり、ダイナミックな潤滑場である摺動部界面にアミド分子が存在していることを直接的に示しており、潤滑特性にアミドが関与し、アミドの分子構造が大きく影響するものと考えられる。

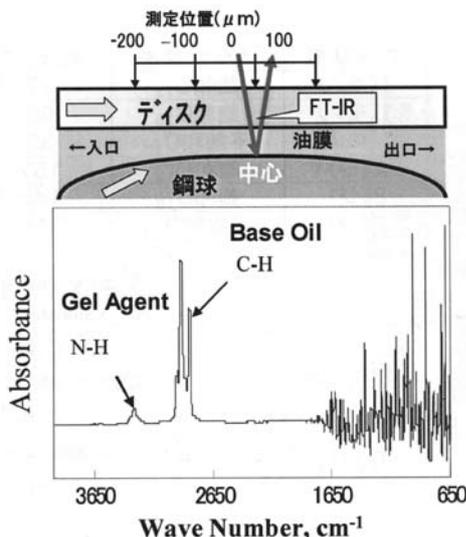


図7 ゲル状潤滑剤のEHL中心部における赤外スペクトル

さらにアミドの分子構造依存性を熱的な視点で解析することを試みた<sup>7)</sup>。摩擦面は局部的に摩擦熱やせん断が発生しており、特に熱の影響でゲル状潤滑剤が液化していることが予想されるためである。そこで、DSC(Differential Scanning Calorimeter) 熱分析によりアミド系ゲル化剤の融点、エンタルピー変化( $\Delta H$ )、エントロピー変化( $\Delta S$ )を求め、これらに対する分子構造の依存性を検討した(図8)。その結果、融点はゲル化剤分子構造に依存した(表1)。しかし、融点と摩擦係数に相関は認められなかった(図9)。

一方、ゲル状潤滑剤のエントロピー変化( $\Delta S$ )は、脂肪族アミドの分子構造に強く依存していることがわかる(図10)。特に炭素数18で飽和炭化水素基を有するアミドにおいて最も $\Delta S$ が大きかった。そして、 $\Delta S$ と摩擦係数に良好な相関が認められた(図11)。融解における $\Delta S$ は、一般に、 $S_{liquid}$ と $S_{solid}$ の差と表される。ゲル状潤滑剤のゲルから液体(ゾル)への状態変化も、 $\Delta S$ は $S_{sol}$ と $S_{gel}$ の差となる(図12)。いずれのゲル状潤滑剤においても、液状態における $S_{sol}$ が一定値を取ると仮定すると、最大 $\Delta S$ は、 $S_{gel}$ がより小さい値になることを示し、この場合、ゲルの構造がより規則正しい構造を取ることを示唆している。以上から、ゲル状潤滑剤の $\Delta S$ はアミドの分子構造に依存し、規則正しいゲルのネットワーク構造は、より安定な潤滑膜を形成し低摩擦に寄与したと考えられる(図13)。つまり、このような強度の高い潤滑膜を形成しうるゲル状潤滑剤は、摩擦特性に優れているものと考えられる。

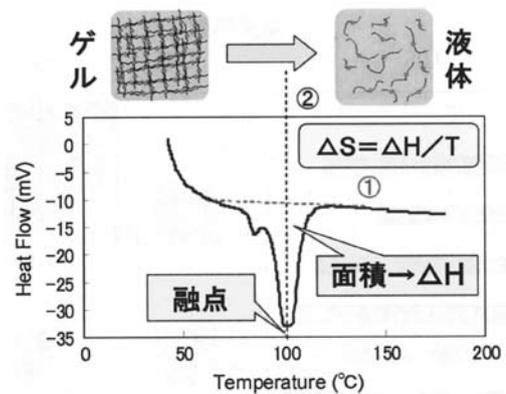


図8 DSC測定による融点、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ の算出

表1 ゲル状潤滑剤の熱力学的データ

| アミドタイプ               | モノアミド |       |       | ジアミド  |       |        |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                      | アルキル基 | C12飽和 | C18飽和 | C12飽和 | C18飽和 | C18不飽和 |
| $\Delta H$ (kJ/mol)  |       | 25.4  | 87.6  | 1.2   | 56.7  | 87.1   |
| 融点(K)                |       | 343   | 361   | 354   | 425   | 410    |
| $\Delta S$ (J/mol·K) |       | 74.2  | 242.6 | 3.4   | 133.4 | 212.4  |

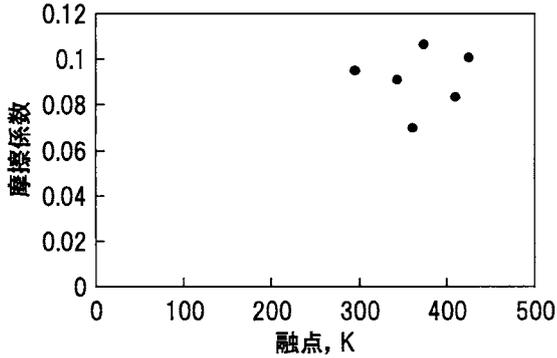


図9 ゲル状潤滑剤の融点と摩擦係数の関係

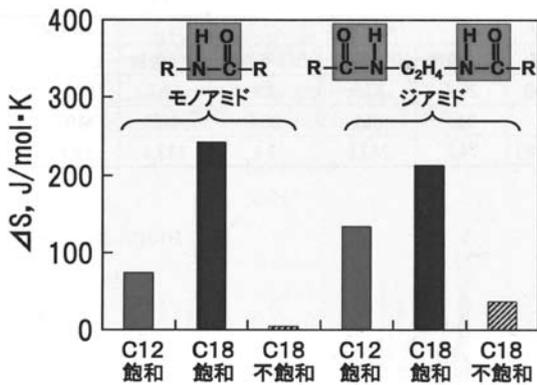


図10 ゲル状潤滑剤 アミド分子構造とΔSの比較

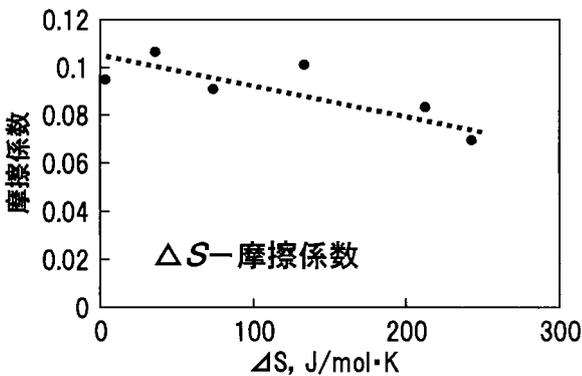


図11 ゲル状潤滑剤のΔSと摩擦係数の比較

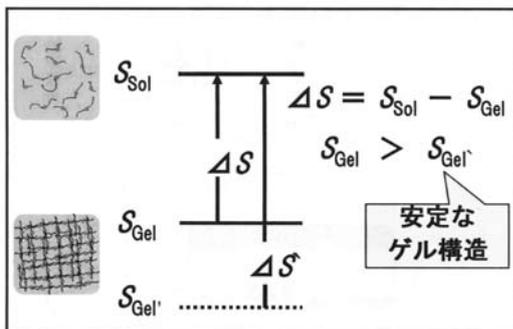


図12 ゲル状潤滑剤におけるエントロピー的考察

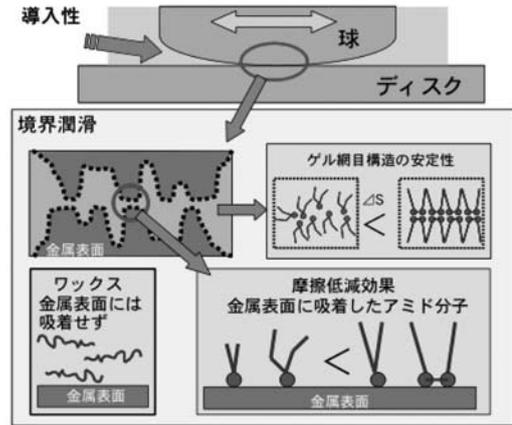


図13 ゲル状潤滑剤の潤滑メカニズム

### 3. 3. グリースとの潤滑特性の比較

上記の通り、ゲル状潤滑剤は、基油に比べ低摩擦特性など興味深い潤滑特性を有していることを示した。そこで、同じ基油を用いて作成した半固体状潤滑剤 (Li グリース、ウレアグリース) とアミド系ゲル状潤滑剤の潤滑特性を比較した。

曾田振り子式試験での摩擦係数 (図14) は、基油と Li グリース、ウレアグリースではほぼ同等であったのに対し、ゲル状潤滑剤は約 30% もの低摩擦係数を示した。つまり、半固体状を形成させるグリースの増ちょう剤 (Li セッケン、ウレア化合物) とアミド系ゲル化剤の挙動は大きく異なることを示している。

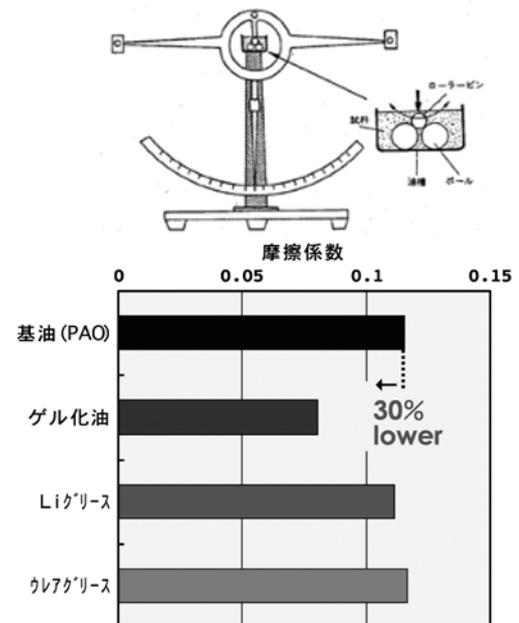


図14 曾田振り子式試験での摩擦係数

さらにシェル式4球摩耗試験での摩耗痕径を比較すると、ウレアグリース> Li グリース>ゲル状潤滑剤の順で耐摩耗性は向上した (図15)。摩擦特性と同様、アミド系ゲル化剤の油性効果が摩耗防止へ寄与したものと推察される。

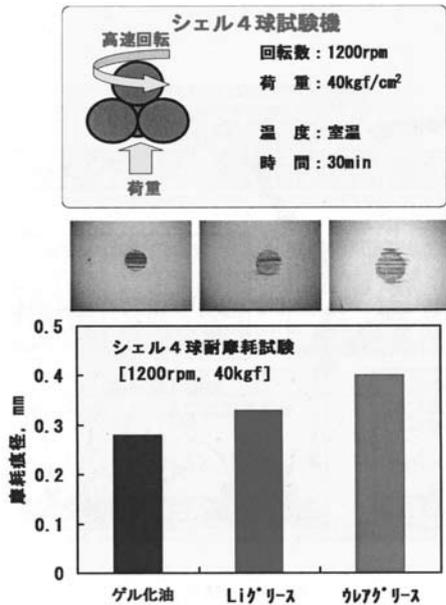


図 15 シェル4球摩耗試験での耐摩耗性

また、過酷な実使用条件を想定し、水を混入させた場合の摩擦特性を比較した。ウレアグリースおよびゲル状潤滑剤に精製水を1%、10%混合し、均一分散後、ボールオンディスク試験機にて摩擦係数の荷重依存性を評価した(図16)。ウレアグリースの場合、水の混入にともない摩擦係数は高くなつ不安定となった。これに対し、ゲル状潤滑剤では、水分の影響をほとんど受けず安定な摩擦特性を示した。これは、金属表面へのアミド分子の吸着力の強さや吸着膜の厚さが関与したものと考えられる。

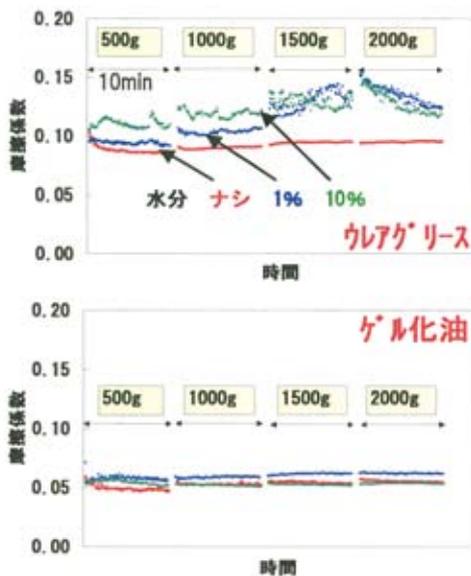


図 16 水混入下での摩擦特性

内径 20mm の小型スラスト玉軸受を用いた寿命試験を実施した<sup>8)</sup>。玉数 14 個を 3 個に減じた加速条件で、一定荷重、一定回転速度で 1 週間の耐久試験を行った。実験

回数 (N=10) のうち、ピッチングの発生などで異常振動が起きて寿命に至ったところで実験を中止し、軸受破損率を求めた(図17)。その結果、軸受破損率は、ウレアグリース、Li grease、ゲル状潤滑剤の順で低く、つまりゲル状潤滑剤が最も軸受寿命が長かった。この軸受耐久試験における球と転送面との間の油膜形成能(分離度 100% = 完全な油膜が形成)を経時変化で比較した(図18)。グリースに比べ、ゲル状潤滑剤は比較的早い時間で十分な油膜が形成されていることがわかった。一方、グリースではオイルスターベーションと考えられる油膜切れが見受けられ、油膜形成の差が軸受寿命に影響したものと考えられる。

|          |   |
|----------|---|
| ベアリング    | 軸受: 51104 型スラスト玉数: 14→3個<br>内径: 20mm        |
| 荷重, kN   | 4.4   |
| 回転数, rpm | 1000  |
| 測定温度, °C | 室温  |
| 試験時間, hr | 168   |
| 評価       | OK: 168hr 切7<br>NG: 168hr までに振動, 摩擦係数が過大となる |
| 軸受破損率, % | NG数/実験回数                                    |

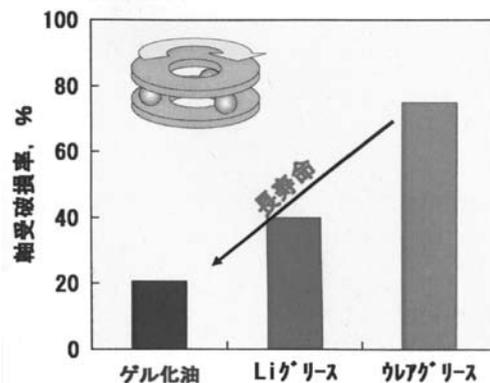


図 17 スラスト軸受寿命試験

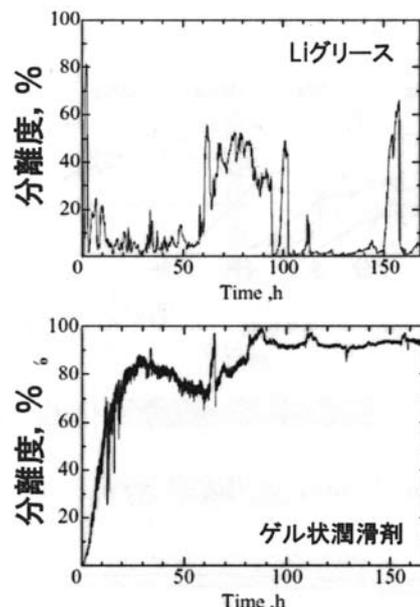


図 18 軸受寿命試験での分離度(油膜厚さ)の経時変化

このように、従来のグリースで用いられている増ちょう剤に対し、アミド系ゲル化剤は、潤滑摺動部でこれらと異なった挙動を示すことが示された。これは、増ちょう剤とアミド系ゲル化剤のミセル網目構造の形状や強度、摺動部への導入性、および摺動表面での介在性や吸着特性に起因するものと考えられる。アミド系ゲル状潤滑剤は、アミド分子同士の水素結合が比較的容易に解離・結合するため、柔軟な網目構造であり、せん断が掛かるダイナミックな潤滑摺動部に導入されやすく、かつ金属表面にアミド分子が吸着膜を形成し、摩擦低減や軸受の長寿命化に効果を示したものと考えられる。

#### 4. おわりに

地球環境問題への対策として、潤滑油剤へも多くの要望が寄せられ、ハードルの高い課題への対応も急がれている。本稿では、グリースと液状潤滑油の両方の特性を兼ね備えたユニークな新規油剤、アミド系ゲル状潤滑剤の潤滑特性を中心に紹介させて頂いた。今まさに、奇抜で斬新なアイデアを各分野の研究者・技術者がお互い持ち寄って組み合わせ、機械システムをさらに進化させながら地球環境の難問解決に挑む飛躍・転換の時代である。当社もその一躍を担うべく新しい潤滑油剤を開発し、潤滑油技術を縁の下の力持ち的な存在から工業技術を先導するポジションに邁進させたい。

#### — 参考文献 —

- 1) Y. Shitara, K. Yoshida and T. Kaimai: Tribology of Thermo-Reversible Gel-Lube, Proceedings of ASIATRIB 2006 KANAZAWA, (2006) 291-292.
- 2) Y. Shitara and T. Kaimai: Tribology of Thermo-Reversible Gel-Lubricants, Synopses of 34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology 2007.
- 3) 設楽裕治: 熱可逆性ゲル状潤滑剤のトライボロジー特性, ペトロテック, 33, 2 (2010) 115-119.
- 4) 酒井一泉, 高橋一聡, 設楽裕治, 開米 貴: 熱可逆性ゲル状潤滑剤のトライボロジー特性, 石油製品討論会, (2008) 122-126.
- 5) 設楽裕治: 熱可逆性ゲル状潤滑剤の特性とすべり軸受への適用, 月刊トライボロジー, 4 (2010) 34-36.
- 6) 竹崎陽二, 浅利昌哉, 安富清治郎, 設楽裕治: 熱可逆性ゲル状の潤滑性を有する組成物および軸受用潤滑剤およびこれらを用いた軸受システム, 公開特許, WO2006/051671.
- 7) Y. Shitara, A. Kanno, T. Kaimai and S. Mori: Effect of Amides Molecular Structure on Tribological Properties of Thermo-Reversible Gel-Lubricant, Tribology Online, 5, 6 (2010) 284-290.

- 8) 設楽裕治: 様々な潤滑剤での EHL - 熱可逆性ゲル-, トライボロジスト, 56,1 (2011) 37-42.