



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	低温タールと硬化油とよりグリースの製造に関する研究
Author(s)	青村, 和夫; Aomura, Kazuo; 松尾, 緑郎 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 6, 30-44
Issue Date	1952-09-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40495
Type	departmental bulletin paper
File Information	6_30-44.pdf



低温タールと硬化油とよりグリース の製造に関する研究

青村 和夫

松尾 緑郎

(昭和27年2月12日受理)

Studies of Grease-Making from Low Temperature Tar and Hardened Oil

KAZUO AOMURA

ROKURO MATSUO

During the War-time, coal mines in Hokkaido were distressed by the shortage of lubricants. Hence the authors tried to make lubricating grease from low temperature tar, which was produced in small scale at some collieries, and hardened oil.

Based on the results of preliminary experiments the following method of grease making was adopted.

Hardened oil was at first saponified with a small amount of caustic soda and then with milk of lime. A small portion of low temperature tar was added at the saponification stage to obtain good emulsion. The calcium soap thus obtained was well mixed with low temperature tar.

The quality of the product grease was good enough for usual purposes.

目 次

[A] 總 説	31
I. 緒 論	31
II. グリース製造の理論的考察(特に鹼化反應に就いて)	32
III. グリースの特性に及ぼす諸因子	35
1. 脂肪油の性質	35
2. 鑛油の特性	35
3. 鹼化に於ける溫度と溫度の上昇度	35
4. 脂肪に對する苛性ソーダの割合	35
5. 脱 水 限 度	35
6. 冷 却	35
IV. 石灰石鹼の生成に就いて	36
1. 複 分 解	36
2. 水酸化カルシウムの直接作用	36
3. 水酸化カルシウムによる脂肪酸の中和	36
4. 水酸化カルシウムの影響	36
5. 觸 媒	37

V. 石灰グリースの製造	37
1. 濕式法	37
2. 乾式法	38
[B] 實 驗	38
VI. 低温タールグリースの製造實驗	38
1. 原料の特性	39
2. 實驗装置	39
3. 豫備實驗 [G-1]—[G-5]	39
4. 鯨油による石灰石鹼 [G-6]—[G-9]	40
5. Intermediaryとしての低温タール使用 [G-10]	41
6. 低温タールよりグリース製造の一般法 [G-12]	41
7. 低温タールと水との比率 [G-12]—[G-16]	41
8. スピンドル油によるグリース [G-17]	42
9. 空氣吹込タールによるグリース [G-18]	42
10. 低温タール中の酸性油の影響 [G-19]—[G-20]	42
石灰による中和 [G-20]	42
苛性ソーダによる中和 [G-19]	42
11. 大豆吹込重合油によるグリース [G-21]—[G-22]	43
VII. 總 括	43

[A] 總 說

I. 緒 論

低温タールと硬化油とよりグリースを製造する研究は、第2次大戦中、特にその末期に於て當時鑛山に於て缺乏してゐた炭車用潤滑油を目的として爲されたものであるが、大体使用し得る製品を出すに至つてゐたので、その製造法に就いて述べる。

潤滑用グリース製造に關する文献は極めて少く、グリース一般に關しては Science of Petroleum 及び E. N. Klemgard の Lubricating Grease のみで、製造の詳細に關しては特許が大部分であり、又グリースの鑛油分として低温タールを用いたものや、石鹼を作る脂肪として硬化油を用いたものは先づなく、潤滑油として低温タールを利用する研究でさへ決して充分とは云ひ難い。石油類の缺乏した當時、低温タールを燃料として利用する研究は種々行はれ、低沸點溜分からクレゾールを回収した残りの中性油を自動車用燃料として用ひ、タール自体は重油として使用されてゐた。又一方に於いて、低温タールを水添分解して高オクタン價ガソリンを得る研究も行はれてゐたが、潤滑油としては當研究室に於て行はれた空氣酸化によつて製造されたマシン油のみが、實際上炭鑛方面に於いて利用されてゐたに過ぎなかつた。然し當時ドイツに於ては低温タールから潤滑油を製造する研究が盛に行はれ、450~500°Cで乾溜した芳香族炭化水素が少く、多量の石鹼分に富んだパラフィン系のタールを原料として造られてゐたが、石油原油又は頁岩油を原料とする場合に比して技巧上難點があつた。即ち低温タールは多量のフェノール、鹽基成分を含有し、パラフィン炭化水素に富み、又カルボン酸を生成し易い高度不飽和化合物の含有量も少くないので、燃料として使用する以外に

は特に注意して操作を行はなければ良質の潤滑油は得がたいのである。然し、又一方に於て是等の性質を利用して高級潤滑油と迄はゆかなくても、割合に簡単な操作装置で車軸等の潤滑油を得ると云ふ事も考へられる。

以上の様な低温クール或ひはそれから得られた潤滑油に、魚油を水素添加して得られた硬化油の金属石鹼を混和配合したグリースは、汽車・電車及び運炭車等の車軸用の潤滑剤としては充分なもので、更に研究によつては石油系のグリースに比して何ら遜色の無いものが得られるのである。

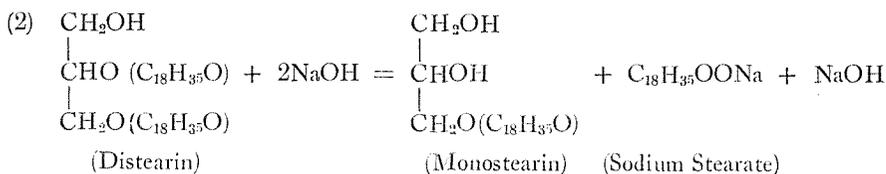
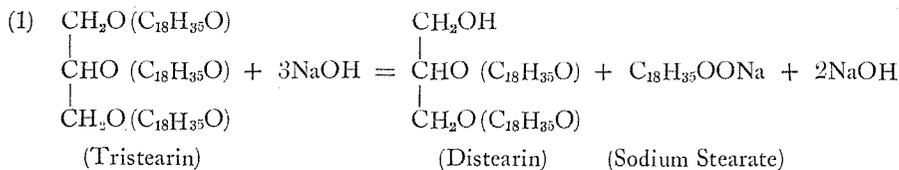
グリースとして最も多く用ひられるのは、石灰石鹼グリースと曹達石鹼グリースで、前者は石灰石鹼と鑛油との混合物で、100°C以上の温度に保つ時は水分を失つて成分の分離が起る故、斯かる温度の場所には使用し難いが、水に不溶性で軟質のものは幾分の流動性を有する故、カップグリースとして普通球軸承及び轉子軸承に用ひられる。後者は曹達石鹼であるので水の作用により變質する故、直接水的作用を受ける場所には使用し難い。一般に纖維状をなしてゐる故ファイバグリースと呼ばれて、高荷重の軸承、ギア、即ち、船舶の推進機及び大軸受等に用ひられ、特に煮沸を短時間で止めた含水量の大なるものは一般車軸用グリースとして使用される。

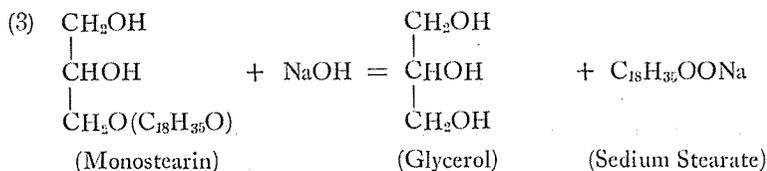
以上の2種の外に、鉛石鹼グリース、アルミニウム石鹼グリース、ロジングリース、石墨グリース等があり、又2種の石鹼を混和する事により更に高性能のグリースも得られる。例へば石灰石鹼グリースに曹達石鹼を混ぜると、融點が上昇し化學的に安定な製品が得られる様な事もある。

II. グリース製造の理論的考察 (特に鹼化反應について)

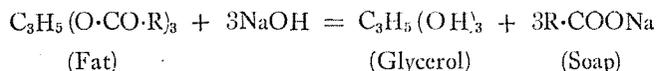
グリースは前に述べた様に、曹達、石灰その他鉛、アルミニウム等の石鹼と鑛油とを混ぜて造られるが、石鹼の脂肪分としては現在一般にはグリセリン工業の副産物として得られる脂肪酸を用ひる事が多くなつて來た。といふのは此の場合には脂肪の場合に比して鹼化が容易であり、又グリセリンの分離も起らず一様の成分のグリースが得られるからである。

今此の鹼化を曹達石鹼の場合に就いて考へてみると、次の式によつて示される様に3段階に起ると思はれる。

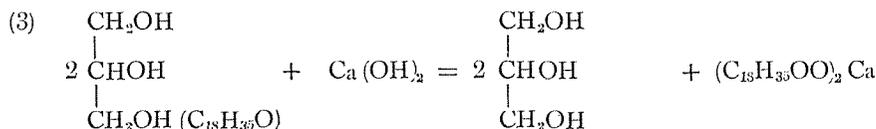
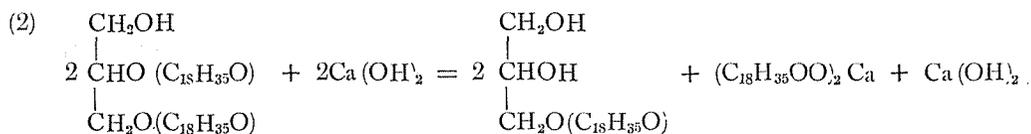
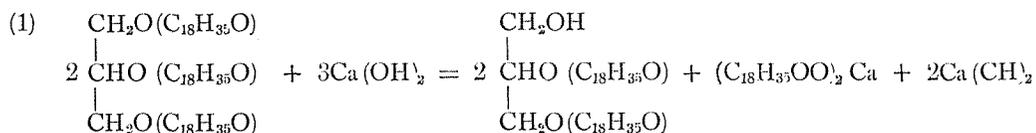




これを簡約すると結局次の様になる。



石灰の場合も同様に次の様に3段階に進行すると考へられる。



然し實際の場合には、グリセリンに結合する脂肪酸が同じものである事は無く混合グリセリドである。例へば Tallow の C_3H_5 グループは、二つのステアリン酸と一つのオレイン酸に結合してゐる。此の様にグリセリンに結合する脂肪酸の種類は種々異なるが、實際のグリースの製造に於いてはこの脂肪酸の組成がグリースの品質とか特性とかに大いに影響するのであつて、石鹼の收量、鹼化の難易と共にグリースメーカーの最も注意せねばならぬ點である。

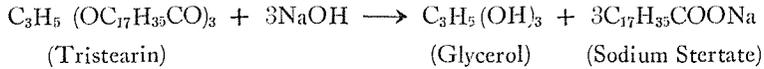
鹼化反應は質量作用の法則に支配されるのは勿論であるが、然し實際の操作に於いては含有する不純物とか、鹼化の前の乳化とか、又温度、壓力に影響される事も大きい。

質量作用の法則によると鹼化反應速度は最初は速く、それから平衡に達する迄は極めて遅い。Lewkowitch の研究によると、Tallow を理論量の苛性ソーダで煮沸した時に Tallow の 94% が鹼化したのみであつた。此の場合に苛性ソーダを理論量よりも非常に過剰に用ひると、鹽析が起つて反應速度が非常に遅くなり、多量のグリセリンが再びグリセライドを作り、出來た石鹼から苛性ソーダが再び遊離してくる。

これはモノ、ジステアリン；モノ、デオレインは全脂肪よりもエマルジョンを作り易い性質に基くのであつて、又これらは曹達又は石灰石鹼を水酸化する際に結合作用を營むか、又媒介分子と

して作用するからである。

今、鹼化反応が完全に進行すると假定すると



ここに

a = 脂肪の濃度

b = 苛性ソーダの濃度

x = t 時間後の鹼化された油脂の量

とすると

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^2$$

反応が三分子の苛性ソーダと一分子のトリステアリンの四分子反応ではなく、一分子の苛性ソーダと一分子のトリステアリンの二分子反応で、前に述べた様に三段階に進むと考へ、又実際にはモノ、ジステアリンを分析する事が困難であり、又鹼化の1段階は3段階の平均値に大体比例すると考へ、二分子反応の場合に就いて書き直すと

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

之より k を求めると

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

上の式をグリース製造に於ける鑛油の存在する場合のオートクレーヴと常壓釜の鹼化を比べてみると、今次の様なデータを例に取つて

	Grammol/l	
	常壓	加壓
a = 脂肪の量	0.425	0.425
b = NaOH の量	1.350	1.350
x = t 時間で鹼化した油脂の量 (a の 98%)	0.416	0.416
t = 時間	7	2

之を前式に代入して k を求めると常壓の場合は 0.316, オートクレーヴの場合は 0.786 で、常壓の場合は加壓の場合に比して 1/2 以下である。即ち鹼化の際に壓力をかける事は反應速度を促進する上に極めて有利である。然しながら實際の場合には装置上の問題とか、又 100% に反應させる必要が餘りないので常壓で行はせる場合も多い。

III. グリースの特性に及ぼす諸因子

1. 脂肪油の特質

グリースの原料に使用される脂肪油が飽和脂肪であるか、又不飽和脂肪であるか、固体脂肪であるか、又液体脂肪であるか及びそれ等の脂肪油の含有する不純物が出来上つたグリースの組織、外観、融點等に及ぼす影響は極めて大きい。又前述した様にグリセライドを用ふるか、脂肪酸を用ふるかによつても大いに左右される。

2. 鑛油の特性

普通はタールや石油の残渣等を除くために、硫酸及び白土で良く精製する事が望ましい。然しソーダベースの場合にはタールやアスファルトの存在は、却つて高度に精製された鑛油を使用するよりも滑らかな素地のグリースが得られ易い。例へばペンシルヴァニア産のシリンダー油を精製して用ひた場合は、グリース製造の最後の過程で脱水され、冷却された時に固い石鹼の小塊を生ずる事がある。精製油を使用して此の様な現象を防ぐには、冷却を速にして使用する苛性ソーダを完全鹼化に要する理論量よりも幾分減すれば良いのであるが、實際操作の場合には熟練を要する。

3. 鹼化に於ける温度と温度の上昇度

鹼化に於ける温度と温度の上昇度はグリースの特性に及ぼす影響が極めて大きい。石鹼は勿論相律に従つて生成されるが、一定の組成を有するものではないので種々の因子に左右されるが

- a) 煮沸温度
- b) 原料脂肪の正確な性質
- c) 鹼化されるメデイウムとニグルの組成
- d) 鹼化される時の壓力

によつて影響される事も大である。

4. 脂肪に対する苛性ソーダの割合

これはグリースの融點と素地に非常に影響する。過剰の苛性ソーダは硬く融點の高いグリースを作る。そしてこれは特にアスファルト系の油の場合に著しい。

5. 脱水限度

曹達グリースを 300~400°F 迄加熱すると普通は液状になる。これらの温度では実際には大部分の水分は飛び去つて微量しか残つてゐないがこの液状のグリースを急冷すると(勿論攪拌せずに)半透明なゲル状になる。冷却を徐々に然も攪拌しながら行ふと普通のファイバークリースが得られる。500°Fで脱水を行ふと非常に滑らかな素地で融點の高いグリースが得られるが、この場合の苛性ソーダは適當に稍過剰に用ひなければならない。

6. 冷却

前述した様に最後の段階の冷却が亦グリースの素地とか外観に決定的な影響を與へる。石灰石

外の條件は出來得る限り一定にして實驗を行つた。石灰は鹼化に要する理論量の過剩及び不足の種々なる場合に付き行つた。

2%の Tallow と 80%の Lard の混合物の鹼化價は 195 で、水酸化カルシウム中の CaO は 69% で、これは 91.3%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中の CaO の値に相當する。加熱によつて調べた實際の水分は 23.51% であつた。(純水酸化カルシウムの水分理論量は 24.43% である。) 是等の値を用ひて計算すると 100 lb の脂肪に對する石灰の理論量は 14.08 lb である。

鹼化は 50 lb/in², 40 分では完全には進行しない。然し石灰を稍過剩に用ふると 50 lb/in² で 20 分で鹼化は 95% 進行する。同條件で 3 時間繼續しても反應は 3% 増加するに過ぎず、結局 98% が平衡らしく思はれる。そして最高收量の點は石灰が 1% 過剩の場合である。石灰と共に 100 lb の脂肪に對して 1/2 lb の苛性ソーダを併用すると、反應の速度、量共に増加の傾向にある。

又氏の實驗によると、石灰の量を加減する事によつてグリースの融點を種々に變へる事が出来る。即ち石灰量を極少量變へる事によつて融點の 60~92°C のグリースを得てゐる。

又加へる水は鹼化に必要なものであり、水が無くなると油と石鹼の分離が起るので、最初は水を 0.7% に保つたが、石灰の少量の時は其の必要がなく、又實際グリースに水を加へる事は、グリースの稠度を減じて泥の様になる原因となる。

5. 觸 媒

グリース製造の場合にも觸媒の存在によつて反應速度が大いに促進される。この場合觸媒は反應を initiate するのではなく promote するのであつて、石灰石鹼の場合は苛性ソーダが觸媒として用ひられる。苛性ソーダの觸媒作用は水酸イオンによるらしく、觸媒効果は OH イオンの濃度に比例する。

V. 石灰グリースの製造

1. 濕 式 法

石灰石鹼を作るには濕式法と乾式法とがあるが、前者は脂肪の必要量と鑛油の少量と石灰の適量とを混ぜ、鹼化が完了する迄攪拌する。餘り乾き過ぎた場合には少量の水を加へる。鹼化の終りに鹼化完了を判斷する事、及び少量の冷却試料の柔軟性により水分含量を判斷する事が必要であるので、一様の外觀・稠度を有する製品を此の方法で得る事には非常なる熟練を要する。

2. 乾 式 法

此の方法は先づ脱水を行ひ、後に石灰石鹼を水酸化する爲に一定の水を加へるので、乾式法と呼ばれるのであるが、石灰、水、油、脂肪を混ぜ、反應完結迄攪拌し必要の場合のみ水を加へる。その時には殆ど脱水されてゐるが、石灰石鹼を水酸化する一定量の水を加へ、205~210°F で油を加へながら冷却する。その時の鑛油の規定量は攪拌しながら加へる。

その他の乾式法として脂肪と粉狀の水酸化カルシウムを釜の中で混合し、それから必要量の水を釜の中へ加へる方法等がある。

[B] 實 験

VI. 低温タールグリースの製造実験

1. 原料の特性

原料の脂肪油は鯨油又は鯨油を脱酸，湯洗，白土処理の行程で精製し，それをニッケル觸媒の存在の下に水素添加した硬化油で，それらの特性は次の如きである。

原料 鯨油 (精製後)

色 = 微黄色
 比重 = 0.9200 (d_4^{20})
 屈折率 = 1.4700 (n_D^{20})
 沃素價 = 141.0 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 175.0
 酸 價 = 1.0 以下

原料 鯨油 (精製後)

色 = 微黄色
 比重 = 0.9170 (d_4^{20})
 屈折率 = 1.4640 (n_D^{20})
 沃素價 = 148.0 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 190.5
 酸 價 = 1.0 以下

硬化 鯨油 No. 1

色 = 純白
 融 點 = 32.0°C
 沃素價 = 89.6 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 175.0

硬化 鯨油 No. 2

色 = イエローオーカー
 融 點 = 40°C
 沃素價 = 69.6 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 168.0

硬化 鯨油 No. 3

色 = イエローオーカー
 融 點 = 32°C
 沃素價 = 85.5 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 175.0

硬化鯨油 No. 4

色 = 純白
 融 點 = 52~53°C
 沃素價 = 0.93 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 175.0

硬化鯨油 No. 5

色 = 白
 融 點 = 45.0°C
 沃素價 = 36.6 (ウイス氏法)
 鹼化價 = 190.5

低温タール

低温タールは三井美明鑛業所より提供されたもので、蒸溜して 250~300°C の溜分を取り、その儘及び空気吹込により重合して用ひた。その性状は次の如くである。

溜 分 = 250~300°C
 粘 度 = 75.3 R''/50°C

低温タール重合油

上記の低温タールに 3 hr 空気を吹込んで重合させたもの。

溜 分 = 250~300°C
 粘 度 = 203.0 R''/50°C

その他スピンドル油及び大豆吹込油を用ひたが、その性状は次の如くである。

スピンドル油

粘 度 = 17.313 cst, 76.75 R''/50°C, 8633 S''/100°F

大豆吹込油 (帝國油糧提供)

粘 度 = 566.1 R''/50°C, 138.1 cst.

尙、水酸化カルシウムは小島化学の製品で化学用純なるものを 100 mesh の篩を通過させて用ひた。

2. 實 験 装 置

磁性ビーカーを砂皿の上ののせ、下からガスバーナーにより加熱、攪拌モーターを備へたものを用ひた。

3. 豫 備 實 験 ([G-1]—[G-5])

[G-1] 硬化油 No. 1 = 226 g, 低温タール = 226 g。水酸化カルシウム = 26.0 g

硬化油を 82°C に加熱し、水酸化カルシウム 26 g を粉末の儘添加、加温、攪拌を 1 時間継続、

次に豫め 80°C に加温した低温タール 113 g を入れて攪拌を続け、次に加温しないタール 113 g を入れ攪拌しながら徐冷する。

結果——先づ以上の条件操作で行つたが鹼化が進行せず、グリースは固まらない。

[G-2] 硬化油 No. 1 = 50 g, 水酸化カルシウム = 6 g, 低温タール = 50 g

硬化油を 82°C に加温しつつ、石灰 6 g を 54 g の水に混ぜて添加し攪拌を続行、次に 80°C に加温したタールを添加攪拌、次に同量の加温しないタールを添加、之を攪拌しながら冷却する。

結果——[G-1] より量を減らして比率を同じに、但し石灰の粉末を 10% 液にしたので [G-1] に比して鹼化も幾分進み、グリースの硬さも増したが不完全である。

[G-3] [G-2] と全然同条件で、但し石灰を同量の水で混ぜて加へた。

結果——[G-2] と同様に反応は進行したが、約 1 時間にして製品は二相に分離した。

[G-4] 硬化油 No. 1 = 50 g, 苛性ソーダ = 6 g, 低温タール = 20 g, 水 = 6 g

石灰の代りにソーダを用ひ、それを同量の水に溶かしたものを用ひ、前と同様の操作を行つた。

結果——石灰では鹼化し難いのでソーダを用ひ、タールも量を 100% から 40% に減らしたが、加へる水の量が少すぎたため非常に硬い實用に適さないファイバークリースが出来た。

[G-5] 硬化油 No. 1 = 50 g, 水酸化カルシウム = 6 g, 低温タール = 20 g, 水 = 6 g

[G-4] と全然同条件で石灰を用ひて操作した。

結果——[G-4] と同様にタールを 40% にし、水も同量に加へたが、同操作では鹼化が充分に行はれなかつた。

以上グリースとして硬化油は非常に難鹼化性のため鹼化が殆ど行はれず、實用的なものも出来ないで、次に鹼化の割合に容易な精製鯨油を硬化油の代りに用ひて石灰石鹼を作る実験を行ふ。

4. 鯨油による石灰石鹼

[G-6] 鯨油 = 100 g, 水酸化カルシウム = 13 g

Water-bath 上で石灰を粉末のまま加へ 5 時間攪拌する。

結果——石灰に水を加へない爲放置後 1 時間で二相に分離した。

[G-7] 鯨油 = 100 g, 水酸化カルシウム = 13 g, 水 = 200 g

[G-6] と全然同操作を行ひ、但し石灰を 200 g の水に溶かして用ふる。

結果——完全に乳化し放置後も分離せず十分鹼化したかに見えたが、1 晝夜後二相に分離した。

[G-8] 鯨油 = 100 g, 水酸化カルシウム = 13 g, 水 = 5 g

[G-6] と同様にして、但し石灰を 5 g の水でペーストにして加へた。

結果——石灰ペーストが硬すぎた爲石灰が鯨油中に完全に分散せず、鹼化不十分だつた。

[G-9] 鯨油 = 100 g, 水酸化カルシウム = 13 g, 苛性ソーダ = 1 g, 水 = 200 g

水酸化カルシウムと苛性ソーダを混ぜ 10% 溶液にして [G-9] と同様に操作した。

結果——苛性ソーダを觸媒として用ひてみたが、反応終了後 1 時間で石灰の沈澱が生じた。

5. Intermediary としての低温タール使用

[G-10] 鯨油 = 100 g, 水酸化カルシウム = 13 g, 水 = 25 g, 低温タール = 10 g

先づ鯨油と低温タールとを混合, それに石灰乳を混じり 10 分間攪拌後加熱開始, 反応温度 105~115°C, 2 時間攪拌後 100°C に於て 5 g の水を加ふ. 攪拌しながら冷却する.

結果——石灰石鹼の intermediate molecule としてタールを用ひ, 反応温度も上げて 105~115°C とした結果, 反応は相當程度進行し割合柔軟なグリースが出来た.

[G-11] 鯨油 100 g, 水酸化カルシウム 15 g を 60 g の水で溶かしたものと, 苛性ソーダを 1 g を 5 g の水で溶かしたものと, 低温タール = 10 g

先づ鯨油とタールを混合, それに前記水酸化カルシウム, 苛性ソーダを水に溶かしたものを加ふ. 次に温度を 118°C に上昇, 2 時間攪拌後 5 cc の水を加へ, 加熱を止め攪拌しながら冷却する.

結果——[G-10] と略同様の方法を用ひ, 苛性ソーダを觸媒として使用した爲, 更に反応が進みグリースの硬さが増加した.

6. 低温タールよりグリース製造の一般法

[G-12] 硬化油 No. 3 = 100 g, 水酸化カルシウム = 15 g (理論量 = 11.5 g), 苛性ソーダ = 3 g, 低温タール = 40 g, 水 = 130 g

硬化油を 50°C で融かし低温タール 10 g を加へて攪拌, 苛性ソーダ 2 g を 60 g の水に溶解したものを徐々に加へる. 10 分間攪拌後, 水酸化カルシウム 15 g を 30 g の水に混じり加へる. 次に温度を 105~120°C に上げる. 容器中に水が無くなると少量足し, 水酸化カルシウムを加へてから 1 時間後に苛性ソーダ 1 g を水 30 g に溶解して加へる. 更に攪拌を続け水が無くなると少量加へる. 水酸化カルシウムを入れてから 2 時間後 5 g の水を入れ, 10 分間攪拌後 100°C にして 30 g のタールを徐々に加へる. 10 分後加熱を中止し, 攪拌を続けながら冷却する.

結果——以上の操作により作つたグリースは外觀・硬さ共に充分であるが, 原料の種類, 組成等の不充分のため稠度が幾分足りない.

7. 低温タールと水との比率

[G-13] [G-12] と同様の操作を行ひ, 低温タールを 60 g とし, 水を 120 g とする.

結果 [G-12] よりもタールを増して水を減じた結果, [G-12] に比してグリースは幾分硬すぎる.

[G-14] 硬化油 No. 3 (m.p. = 32°C) 及び No. 4 (m.p. 52~53°C) 各 50 g, 水酸化カルシウム = 15 g, 苛性ソーダ = 3 g, 水 = 120 g, 低温タール = 135 g.

融點の高い硬化油を 50% 混ぜて [G-13] と同様の操作を行ひ, 最後にタール 125 g 加ふ.

結果——[G-13] と同様, 硬すぎるグリースが出来る.

[G-15] [G-14] のグリースにタール 165 g 加ふ. 即ち, 前の 135 g と合計して 300 g, 硬化油

の3倍量である。共に100°Cに於て加へ、攪拌しながら冷却する。

結果——3倍量のタールを用ひたにも拘らず、硬化油の硬い事と鹼化が充分行はれてゐる爲、出来たグリースの硬さは適當であるが素地が一様でないのは、後から加へたタールが十分に混合してゐないためであらう。

[G-16] 硬化油 No. 1 = 50 g, 硬化油 No. 4 = 50 g, 水酸化カルシウム = 18 g, 低温タール = 600 g, 水 = 40 g.

[G-14] と同様の操作を行ふ。

結果——水を出来るだけ減じタールを増して硬化油の6倍量用ひたが、グリースの外観・硬さの點は[G-12]と略同様で、稠度は却つて優つてゐる。

8. スピンドル油によるグリース

[G-17] 硬化油 No. 5 = 100 g, 水酸化カルシウム = 18 g, スピンドル油 = 100 g, 水 = 36 g.

硬化油を先づ50°Cに熱し、スピンドル油10g添加攪拌し、石灰18gを水36gに混ぜて加へ、溫度を105~120°Cに上げ3時間攪拌後、スピンドル油90gを加へ常溫迄攪拌を続ける。翌日105~110°Cで9時間後冷却する。

結果——タールの代りにスピンドル油を用ひ前法に従つて行つたが、石油系の油を用ひたので稠度は充分であるが硬さが足りないので、翌日又攪拌を續けてみると硬さも適當となり、外観、稠度、硬さ共に十分なるグリースとなつた。要するに石灰による攪拌不充分の場合はグリースの硬さが足りないのである。

9. 空氣吹込タールによるグリース

[G-18] 硬化油 No. 5 = 100 g, 水酸化カルシウム = 18 g, 水 = 120 g, 空氣吹込タール = 300 g.

[G-12] と同様の操作を行ふ。

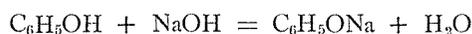
結果——空氣吹込によつて粘度を上昇させたタールを脂肪の3倍量用ひたが、[G-15]のタール3倍量の場合に比して、外観、稠度、硬さ共に優れたグリースとなつた。

10. 低温タール中の酸性油の影響

[G-19] 硬化油 No. 5 = 100 g, 水酸化カルシウム = 15 g, 苛性ソーダ = 13 g, 低温タール = 100 g.

[G-12] と同様の操作を行ひタールは豫め13gの苛性ソーダで酸性油を中和したものをを用ひた。

結果——タールの酸性油を30%含有とし、それをフェノール(C₆H₅OH)と假定して計算すると、中和に要する苛性ソーダは12gである。



出来上つたグリースは[G-12]と略同様のグリースで、素地が幾分荒い。

[G-20] 硬化油 No. 5 = 100 g, 水酸化カルシウム = 37 g, 低温タール = 100 g.

苛性ソーダの代りに水酸化カルシウムを用ひ、水酸化カルシウムは最初一度に加へ、[G-19]と

同様の操作を行ふ。

結果——以上の今迄の分量で行つた實驗の中、總ての點に於て優れたグリースとなる。然し外觀は [G-18] と殆ど同じである。

11. 大豆吹込重合油によるグリース

[G-21] 硬化油 No. 5 = 100 g, 水酸化カルシウム = 15 g, 大豆吹込重合油 = 100 g.

大豆油の空氣吹込により重合したものを用ひ, [G-12] と同様の操作を行ふ。

結果——外觀・素地は綺麗であるが、硬すぎたグリースとなる。

[G-22] 硬化油 No. 5 = 100 g, 水酸化カルシウム = 15 g, 大豆吹込重合油 = 200 g.

大豆吹込重合油を倍量の 200 g 用ひ, 反應溫度を 80°C に下げて行ふ。

結果——[G-21] に比して、外觀、硬さ、素地共に充分であり、特に稠度のあるグリースが出来たが、數ヶ月ビーカーに入れ大氣中に放置する中に表面が酸化して硬化した。内部は變質せず前と同様であつた。これは大豆油等は低温タールその他の礦物油に對して乾燥し易い性質にもとづくもので、此の點乾性油及び半乾性油の如き乾燥性の油を潤滑油の原料に用ふる事は、使用中或ひは保存中に變質する恐れがある故、酸化防止劑を使用する如き方法を取らねばならない。

VII. 總 括

始めの實驗 [G-1] から [G-5] 迄はグリース製造に關する豫備實驗として、基本條件を定めるために行つたもので普通のグリース製造の常道であるが、硬化油と低温タールからではこれらの條件では満足な結果が得られなかつた。[G-1] では理論量の水酸化カルシウムを用ひ、これを粉末の儘、[G-2] では石灰を 10% 液とし、[G-3] ではペースト狀にして加へてみた。[G-4] で石灰の代りに苛性ソーダを用ひファイバグリースを造つたが、ファイバグリースは石灰グリースに比して、鹼化が容易なので普通のグリースが出来たが、硬化油は鹼化が困難であるので [G-6] から [G-11] 迄硬化油の代りに鯨油を用ひて實驗を行つた。硬化油と同條件の場合ほうまくゆかなかつたが、タールを最初に入れて intermediary とする事によりグリースとなつた。この外にも同條件の實驗を數十回繰返して、結局 [G-12] の方法が硬化油ターलगリース製造法として最良法である。次に融點の異なる硬化油を用ひタールを増してみたが、鹼化を充分に行はせれば硬化油の 6 倍量迄タールを増す事が可能である。又此の場合に用ふる硬化油は鹼化の容易さからも、融點の異なるものを混ぜて用ひた方が好結果である。タールの代りに石油系のスピンドル油を用ひて造つたグリースの稠度を比較してみたが、タールでは稠度、外觀からみて石油系の油には及ばない。[G-18] でタールを豫め空氣吹込法により粘度を上昇させて用ひたが結果は良い様である。

[G-19], [G-20] で酸性油を苛性ソーダ、石灰で中和してみたが、豫め酸性油を苛性ソーダで中和するのも、石灰を酸性油に相當するだけ過剰に用ひた場合が結果が良い様である。

[G-21], [G-22] で礦油の代りに代用潤滑油の大豆吹込重合油を用ひたが、放置する中に變質

してしまつたが、これも今後の研究によつては未だ方法があると思はれる。

グリースの試験として Timken の試験機で、機械的摩擦試験を行ふのが最も良いのであるが、普通には Ubbelohde の装置により滴點 (dropping Point) を、Kissling の装置により稠度 (Consistency) を調べるのであるが、是等の装置による定量的なディスクッションが出来なかつた。

又出来たグリースより塊状夾雜物を取り去る事が必要であるが、装置の関係で出来なかつた。

此の外の方法として、硬化油の代りに糠油又は玉蜀黍油の固体脂肪を用ふると、より鹼化が容易で良質のグリースが出来ると思はれる。

以上不完全ではあるが、硬化油と低温タールよりグリースを製造する研究で、大東亞戦争末期より終戦迄の間、短期間に爲されたので、未だ研究の餘地は多分にあると思ふが、今後是等の事の研究をされる方に多少とも参考になれば幸である。

(1945, 9, 6)

尙、終始御指導を賜はつた大塚教授に深甚なる謝意を表す。