

散逸粒子動力学によるせん断下におけるミセルの挙動解析

Dissipative Particle Dynamics Simulation for Behavior Analysis of Micelles under Shear Flow

兵庫県立大院（学）*長谷川 智也 兵庫県立大院（正）杉村 奈都子 兵庫県立大院（正）鷲津 仁志
University of Hyogo

1. はじめに

潤滑剤に占めるグリースの役割は年々高まっている¹⁾。モビリティにおいては、ハイブリッドも含めて自動車の電動化に伴いモーターおよびその周辺機器に使われるグリースの性能向上が求められている。クリーンエネルギー関連においては、洋上風力発電機の発展が望まれているが、メンテナンスフリーのためには主軸受や増速機などに使われるグリースの性能向上がやはり求められている²⁾。

材料科学の観点からは、溶液の均質性が期待できるオイルに比べて、製造工程の履歴が残る不均質なグリース系は解析が難しい。分子レベルからグリースを描写すると、まず基油の中で増ちょう剤が会合体を形成する。この会合体が集合してメソスケールの構造体を形成し、さらに紐状あるいは柱状につながってミセル（非極性溶媒中の集合体という意味では逆ミセル）を形成する。元の基油分子のサイズと比較すると、ミセルは有意に大きいため、ミセルのダイナミクスとしてグリースの物性を議論することが必要であると考えられる。

分子シミュレーションにおけるミクロな計算手法として分子動力学法（MD; molecular dynamics）があるが、MDではミセルと基油分子の動きを同時にシミュレーションするには時間的、空間的にも困難である。そこで本研究では粗視化シミュレーション手法の一つである散逸粒子動力学（DPD; dissipative particle dynamics）を用いる。DPDは複数の原子団を1つの粒子としてみなしてシミュレーションを行う手法で、これによって基油の運動と溶質である増ちょう剤の運動も同時に扱うことができる。また、DPDは運動量を保存するように式を決めるため、流体力学的な相互作用も正しく表現するとされている³⁾。

そこで本研究ではまず、油中でミセルが形成されるようにパラメータを求め、油中でミセルが形成されるダイナミクスをシミュレーションで解析した。また、ひも状ミセルが形成された状態からせん断変形を加えることによってミセルにおこる変化を解析した。

2. 計算手法

DPD法で解を得るために、粒子の運動方程式を物理的に妥当な形に決める必要がある。物理的な拘束条件として、系の全運動量が保存されることが少なくとも必要である。DPD法では、次式に示す粒子間力を計算する。

$$\vec{f} = (F^C + F^D + F^R) \hat{r}_{ij}$$

ここで F_C は粒子間に作用する保存力であり、 F_D は散逸力である。 F_R はランダム力であり、 \hat{r}_{ij} は方向の単位ベクトルである。これらの粒子間に働く力を時間積分し、粒子のダイナミクスを計算する。シミュレーション方法はオープンソースソフトウェアである LAMMPS を用いて計算を行った⁴⁾。本シミュレーションでは、DPD 粒子のモデルは増ちょう剤分子の親水基の部分を1つのビーズとし、疎水基の部分は3つのビーズによる DPD 粒子とみなす (Fig.1)。溶媒である基油分子は2つの DPD 粒子で粗視化し、増ちょう剤の親水基の部分を h 、疎水基の部分を t 、基油の DPD 粒子を o 、としたとき、粒子間に働く相互作用のパラメータを次のように設定する。

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} h & t & o \\ h & 56 & 85 & 85 \\ t & 85 & 56 & 56 \\ o & 85 & 56 & 56 \end{pmatrix}$$

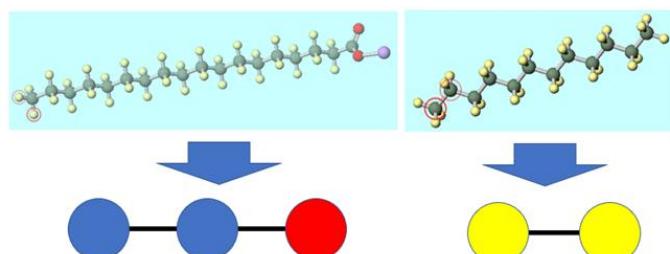


Fig.1 Simulation models of grease molecule

このパラメータは MD 計算によって求められる溶解度パラメータを基に設定する⁵⁾。

計算条件は本シミュレーションでは単位長さ、エネルギー、質量をそれぞれカットオフ距離 r_c 、温度 kT 、粒子質量 m で無次元化する。ばね定数は $K=100$ 、結合距離は $r_s=0.73$ として、ノイズパラメータ $\sigma=3.5$ と摩擦パラメータ $\gamma=4.0$ とする。系を構成している粒子数は増ちょう剤粒子を4,500粒子、溶媒粒子を67,500粒子とする。粒子の密度は $\rho=5$ とし、NVT アンサンブルを仮定してシミュレーションを行う。シミュレーション時間は4,000,000ステップとし、時間刻みは $\Delta t = 0.04$ で計算を行った。

また、シミュレーションボックス全体にせん断を印加する。この時のせん断率は $1.0 \times 10^{-8} \sim 7.0$ とし、それぞれシミュレーションを行う。この時の系はひも状ミセルのせん断による変化を見やすくするため増ちょう剤粒子を 1,500 粒子、溶媒粒子を 22,500 粒子でシミュレーションを行った。

3. 結果と考察

計算は各 DPD 分子がランダムに分散された初期状態から行う。シミュレーションを開始して間もなく、増ちょう剤粒子が凝集して球状のミセル構造になるのが観測される。また更に時間を延ばしていくと、球状のミセルが次第に凝集して棒状のミセル構造が複数個見られ、さらに時間発展させると、棒状のミセルが集まり紐状のミセルとなる。

また、先ほどのシミュレーションのひも状ミセルにせん断を加えると、ミセルの配向やミセルの崩壊が見られる。せん断を加えたときのスナップショットを Fig.2 に示す。Fig.2 では見やすさのため溶媒粒子は示していない。

これより、低いせん断速度域ではミセルの配向が生じており、高いせん断速度域になるにつれてミセルの配向からミセルの崩壊へと変化していくことが分かる。また、それぞれのせん断速度での粘度を Fig.3 に示す。この図より、せん断速度が高くなるにつれて粘度の低下が見られる。粘度は 0.001 あたりから 1.0 付近まではあまり変化していないが、この部分はで、長鎖のミセルが分断されることにより、せん断による流体力と、ミセルの流体抵抗の二つの力のバランスにより粘度が一定になっていると思われるが、詳細についてはさらなる解析が必要である。また、Fig.3 の低せん断速度域ではかなり誤差が大きいので、今後の解析の方法について議論する必要がある。

せん断速度 1.0 以上で粘度は再び低下しており、これは、可視化による解析によると増ちょう剤分子の結合や基油分子の結合などが切れている領域であり、分子構造が壊れたことによる粘度の低下であると考えられる。

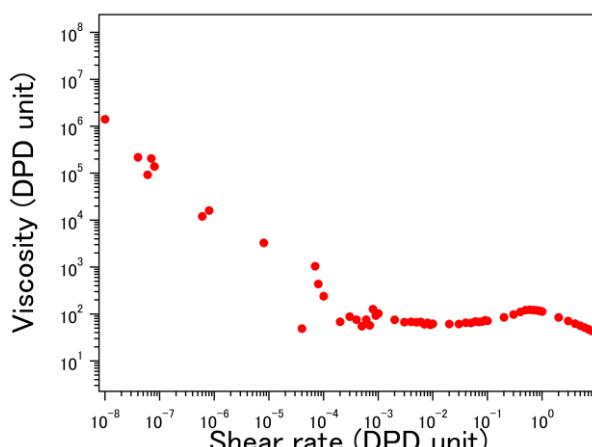


Fig.3 Viscosity-shear rate relationship

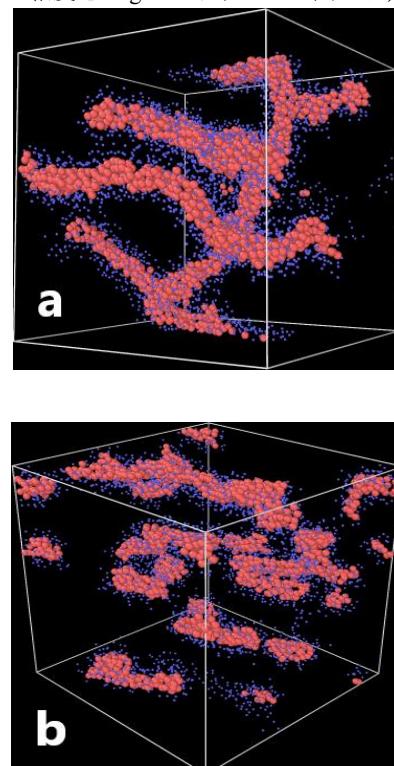


Fig.2 Snapshots at shear rate
 $\dot{\gamma} = 5 \times 10^{-5}$ (a), $\dot{\gamma} = 0.07$ (b)

4. 結言

溶解度パラメータからグリースの構造に適した DPD の反発パラメータを求めて、セッケングリースのせん断下におけるシミュレーションを行った。さらにひも状ミセルにせん断を加えた時の粘度の低下や粒子の配向などを観測することができた。グリースの大きな特徴である、せん断速度の増加により粘度がまず低下し、一定値を示したのち、再度低下（シェアシニング）する現象を、同一シミュレーション内で観測することに成功した。

今後は粘弾性などの解析を行い、増ちょう剤の挙動の詳細を、個々の分子および分子集合体のダイナミクスとして分子論的に解析する予定である。

文献

- 1) P. M. Lutz, Grease Lubrication in Rolling Bearings (Tribology in Practice Series), Wiley (2012).
- 2) 甲嶋宏明, 小別所匡寛, 横山翔, 大宮祐也, 阿保政義, 松本直浩, 木之下博, 鷺津仁志, "海上風力発電機の長寿命化に向けた潤滑×シミュレーションの NEDO プロジェクト開始", 月刊ソフトマター, No.031, 2020.10, 20-22 (2020).
- 3) R. D. Groot, P. B. Warren, "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation" J. Chem. Phys. 107, (1997)4423.
- 4) S Plimpton "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics" J Comp Phys ,117, (1995) 1.
- 5) A. Maiti, S. McGrother, "Bead-bead interaction parameters in dissipative particle dynamics: Relation to bead-size, solubility parameter, and surface tension" J. Chem. Phys. 120, (2004) 1594.