

散逸粒子動力学を用いたセッケングリースの増ちょう剤による繊維構造の解析

Dissipative particle dynamics simulation for analysis of fiber structure by thickener of soap grease

兵庫県・情報（院）*長谷川 智也 鹿児島高専・兵庫県・情報（正）杉村 奈都子

兵庫県・情報（正）鷲津 仁志

Tomoya Hasegawa*, Natsuko Sugimura**,*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo, **National Institute of Technology, Kagoshima College

1. はじめに

近年ではカーボンニュートラルへの対応のため、モビリティにおいては電気自動車の開発が積極的に進められており、モーターの潤滑剤であるグリースが注目されている。クリーンエネルギーの観点では洋上風力発電の発展が望まれている。洋上風力発電では地上の風力発電よりもメンテナンスのコストがかかるため、メンテナンスフリーのためには主軸受などに使われているグリースの性能向上が求められている¹⁾。

材料科学の観点からは、溶液の均質性が期待されるオイルと比べ、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、さらにひも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。このひも状や棒状のミセルがゲルネットワーク構造を形成することで、半固形状の性質を保っていると考えられている。また、基油分子と比べて、増ちょう剤が会合したミセルは有意に大きいマルチスケール流体であるため、ミセルのダイナミクスとしてグリースの物性を議論すべきであると考えられる。

そこで本研究では分子シミュレーションを用いた解析を行う。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では基油とミセルの大きさが大きく異なるため、時間的、空間的にも困難である。本研究では散逸粒子動力学（DPD; Dissipative Particle Dynamics）を用いる。DPDは粗視化シミュレーション手法の一つであり、複数の原子団を一つの粒子として方程式を解くことにより、ミセルと基油の運動を同時に扱うことができる²⁾。

本研究ではまず、基油中で増ちょう剤が会合体を形成して、繊維構造が形成される過程をシミュレーションによって解析した。また、それらの繊維構造にせん断変形を加えることで起こるダイナミクスを解析した。

2. 計算手法

2.1 シミュレーションモデルについて

DPDでは、複数の原子を一つの粒子として運動方程式を解く。本研究ではセッケングリースについて分子のモデリングを行った。増ちょう剤分子は1つの親水基と2つの疎水基の合計3つのビーズで粗視化し、基油分子は2つのビーズで粗視化を行った（Fig.1）。またそれぞれの粒子間に働く反発力の大きさは基油の等温圧縮率などから求めることができ、増ちょう剤の親水基の部分をも、疎水基の部分をも、基油のDPD粒子をも、としたとき、粒子間に働く反発力を次のように設定する^{2,3)}。

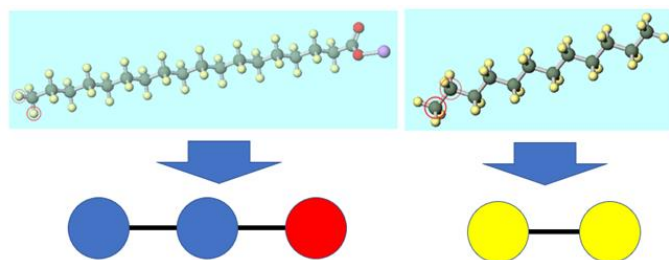


Fig.1 Simulation models of grease molecule

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} & h & t & o \\ h & 15 & 60 & 60 \\ t & 60 & 15 & 15 \\ o & 60 & 15 & 15 \end{pmatrix}$$

2.2 シミュレーション条件

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 $\sigma=3.0$ と摩擦パラメータ $\gamma=4.5$ とする。系を構成している粒子数は増ちょう剤粒子を 3,000 粒子、溶媒粒子を 36,000 粒子とし、増ちょう剤の濃度は 20%とした。粒子の密度は $\rho=5$ とし、NVT アンサンブルで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。シミュレーションは LAMMPS を使用した⁴⁾。

また、平衡化ののち、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 $1.0 \times 10^{-8} \sim 10.0$ とし、それぞれシミュレーションを行う。

3. 結果と考察

ランダムに増ちょう剤が分散した状態からシミュレーションを行うと、時間経過とともに増ちょう剤の親水基の部分が凝集してひも状のミセルが形成された。ひも状ミセルのスナップショットを Fig.2 に示す。この図では基油及び増ちょう剤の疎水基の部分は見やすさのため表示していない。この図より、増ちょう剤がひも状ミセルを形成し、それぞれのミセルがつながりあって繊維構造を保っている様子が分かる。

さらに、この繊維構造にせん断を印加した時に粘度の変化を調べると Fig.3 のようになった。これよりせん断速度の増加とともに粘度が低下していることが分かる。この粘度の低下は繊維構造の崩壊や、繊維構造がせん断方向へと配向することで生じていると考えられる。せん断速度 $\dot{\gamma} = 10^{-4}$ 以下ではミセルがネットワーク構造を形成しているが、せん断速度 $\dot{\gamma} = 10^{-4}$ 以上になるとネットワーク構造が崩れ、ひも状ミセルの長さが短くなり、球状ミセルへと変化する様子が見られた。また、せん断速度 $\dot{\gamma} = 1.0$ 付近ではせん断によって増ちょう剤同士がぶつかり合って凝集を起こしている様子が見られた。しかし、Fig.3 の粘度は粒子の熱揺らぎにより、低せん断速度域では誤差が大きいので、さらに多くのトラジェクトリの積算が必要である。

また、せん断速度とミセルの配向の関係を Fig.4 に示す。この図より、せん断速度 $\dot{\gamma} 10^{-5}$ あたりを超えると配向パラメータが上昇していく様子が分かる。また $\dot{\gamma} = 0.1$ 付近で配向パラメータが低下している。これは増ちょう剤のミセル構造がひも状から球状へと変化したことによりせん断方向とのなす角が大きくなったためであると考えられる。

これらよりミセルの崩壊と配向の関係を調べると、せん断速度 $\dot{\gamma} = 10^{-5} \sim 10^{-4}$ 付近では増ちょう剤のネットワーク構造の崩壊は見られないが、ミセルがせん断方向へと配向していくということが分かった。これより低せん断速度域では、ミセルの配向によって粘度の低下が起こると考えられる。

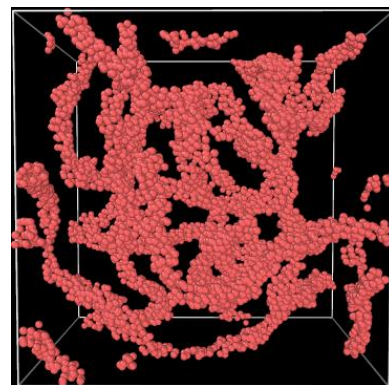


Fig.2 Snapshots of fiber structure

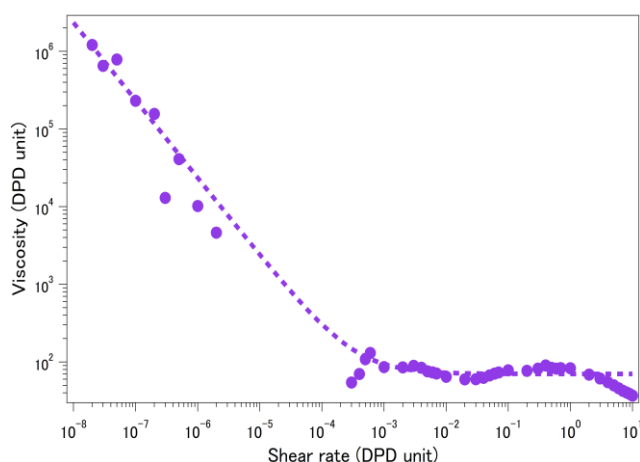


Fig.3 Plot of viscosity vs. shear rate

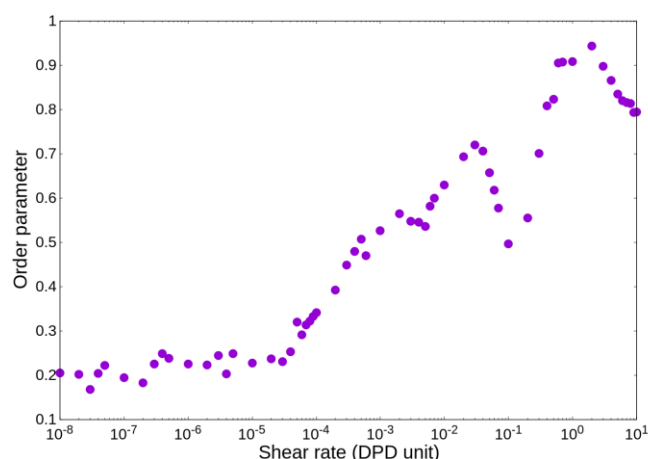


Fig.4 Plot of order parameter vs. shear rate

4. 結言

本研究では増ちょう剤の繊維構造をシミュレーションによって解析した。グリースの繊維構造にせん断を加えると、繊維構造の崩壊やせん断方向への配向によって粘度の低下がみられるということが分かった。

今後はレオロジーの観点から粘弾性の挙動を観測するとともに、シミュレーションモデルをより現実の系に近づけて解析を行う予定である。

文献

- 1) 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, 鷲津仁志, "洋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).
- 2) R. D. Groot, P. B. Warren, "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation" J. Chem. Phys. 107, (1997) 4423.
- 3) 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.
- 4) S Plimpton "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics" J Comp Phys ,117, (1995) 1.