

リチウム石けんの初期凝集過程に関する全原子分子動力学シミュレーション

All-atom molecular dynamics simulation on the initial aggregation of lithium soap

兵庫県立大・情報（院）*西村 泰風 兵庫県立大・情報（正）岡本 隆一 兵庫県立大・情報（正）鷺津 仁志

Yasukaze Nishimura*, Ryuichi Okamoto*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

近年の急速な EV シフトにより、自動車部品に要求される機能は大きく変化しており、小型化や耐電食性が重要な要素となっている。その中でもモーターやパワートレインに必須である転がり軸受は、いかに高速回転に耐えるかが焦点となる。転がり軸受の潤滑にはグリース潤滑が広く利用されており、EV の性能向上には高性能なグリースの開発が必要不可欠である¹⁾。

グリースは基油、増ちょう剤、添加剤からなる潤滑剤であるが、せん断安定性や耐熱性に大きく影響を与えるのは増ちょう剤である。増ちょう剤の種類は金属石けん系や芳香族系などがあるが、金属イオンや化学構造の差異により潤滑性に違いが生じ、基油中における繊維構造も異なる。特に、同じ化学構造でも製造方法により繊維の形状が変化することで潤滑寿命に影響を与えることが分かっているため²⁾、グリースの性能向上のためには、繊維の形成過程のダイナミクスを理解することが重要となる。

グリースにおける繊維構造観察は 1950 年代頃から行われていたが³⁾、観察のための脱油工程が繊維構造に影響を及ぼす可能性が指摘されており⁴⁾、構造の詳細は未だ不明な点が多い。実際の繊維構造を分子論的観点から議論する方法としては分子シミュレーションがあり、基油中の増ちょう剤のダイナミクスをナノスケールで追うことが可能になる。シミュレーション手法としては原子を明示して扱う全原子分子動力学法、複数の原子を粗視化して扱う粗視化分子動力学法⁵⁾などがあるが、増ちょう剤の階層的な自己組織化を議論するためには化学性を考慮できる原子レベルから扱う必要がある。

そこで本研究では、全原子分子動力学法を用いて、増ちょう剤として広く用いられているステアリン酸リチウム (LiS) と 12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (Li12HS) の油中における初期凝集過程を解析した。

2. シミュレーション手法

本研究では、増ちょう剤分子としてステアリン酸リチウム (LiS) (Fig.1) と 12-ヒドロキシステアリン酸リチウム (Li12HS) (Fig.2) の 2 種類、基油には直鎖状のアルカンであるヘキサンとドデカンを用いる。分子動力学で用いる力場は、結合の生成、分極を表現することができる Reactive Force Field (ReaxFF) と固定電荷力場である OPLS とする。ReaxFF を用いた系では、増ちょう剤と基油を $(x, y, z) = (50, 50, 50)$ [Å] の周期境界セルの中に任意の濃度でランダムに配置し、NPT アンサンブル ($P = 1$ atm, $T = 300$ K) で 1 ns 平衡化した後に、15 ns の本計算をする。OPLS を用いた系では、増ちょう剤と基油を $(x, y, z) = (100, 100, 100)$ [Å] の周期境界セルの中に任意の濃度でランダムに配置し (Fig.3) , NPT アンサンブル ($P = 1$ atm, $T = 300$ K) で 10 ns 平衡化した後に、200 ns の本計算をする。MD シミュレーションにはオープンソースのプログラムである LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) を用いた。

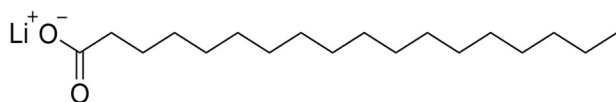


Fig.1 Chemical structure of Lithium stearate

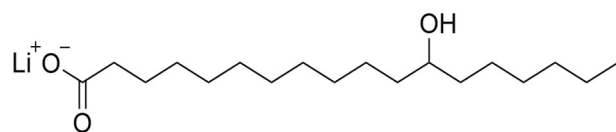


Fig.2 Chemical structure of Lithium 12-hydroxy stearate

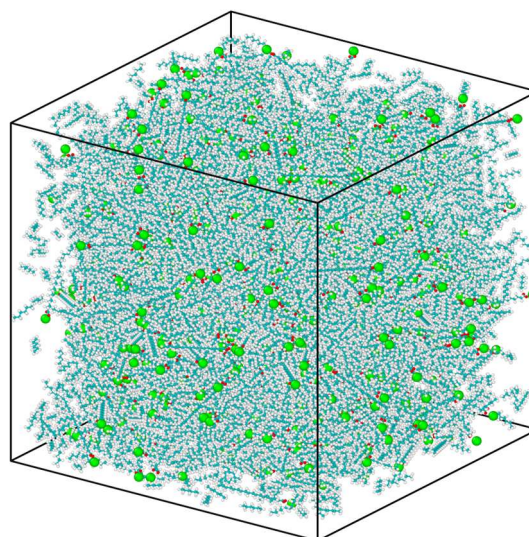


Fig.3 Initial state of simulation

3. 結果と考察

ReaxFF の力場による計算では、ランダムに増ちょう剤を配置した状態でシミュレーションを行うと、LiS の系ではリチウム石けんの頭部 ($\text{COO}^- \text{Li}^+$) が凝集し、逆ミセル構造を形成する。Li12HS も同様に逆ミセルを形成するが、側鎖のヒドロキシ基を介して逆ミセル同士が凝集塊を形成する。この凝集性の違いを部分電荷の観点から解析すると、油中におけるリチウムイオンの電荷はおよそ $+0.6 \sim +0.7$ であり、LiS の系では石けん頭部の酸素原子とクーロン力により引き合うことで逆ミセル構造を形成することが判った。対して Li12HS の系では、リチウムイオンの正電荷を中和する原子が頭部の酸素原子とヒドロキシ基の酸素原子であるため、2 種類の電荷中和状態をとる。また、ヒドロキシ基間で水素結合を形成しているものも確認でき、電荷の中和と水素結合によって複雑な凝集塊を形成すると思われる。

ReaxFF では計算コストの兼ね合いから時間スケールと空間スケールに限界があるため、固定電荷力場の OPLS を用いてシミュレーションを行った。200 ns のシミュレーションを行うと、LiS の系では板状の逆ミセル構造を形成し (Fig.4)、Li12HS は小さな逆ミセルからなる凝集塊を形成した (Fig.5)。LiS の系で形成された板状の逆ミセル構造は、実験から推測されている LiS の結晶構造と同様の形態をとっているため⁹⁾、200 ns の時点で繊維を構成する結晶核が現れるといえる。

それぞれの系において動径分布関数を求めると、リチウムイオンと酸素原子の周期的な構造が確認される (Fig.6)。また、逆ミセルのクラスター数を経時的に計算すると、LiS と Li12HS とで明らかに凝集の程度が異なっている (Fig.7)。この凝集ダイナミクスの違いがグリースの回復速度などに影響する可能性があるため、さらに長時間、大規模のシミュレーションを行う必要がある。

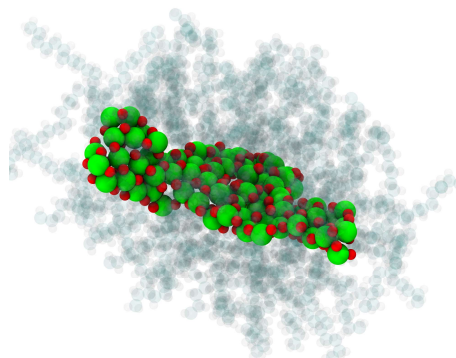


Fig.4 Aggregate of Lithium stearate

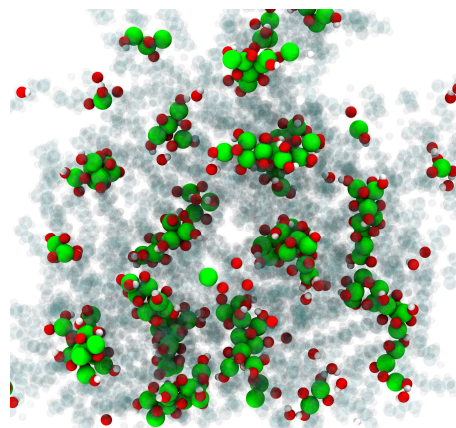


Fig.5 Aggregate of Lithium 12-hydroxy stearate

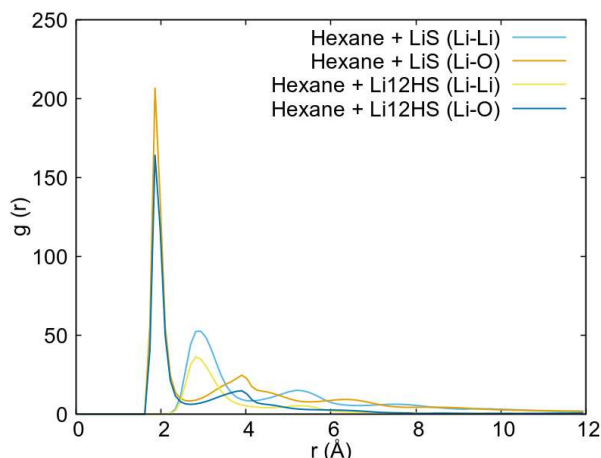


Fig.6 Radial distribution function plot for thickeners

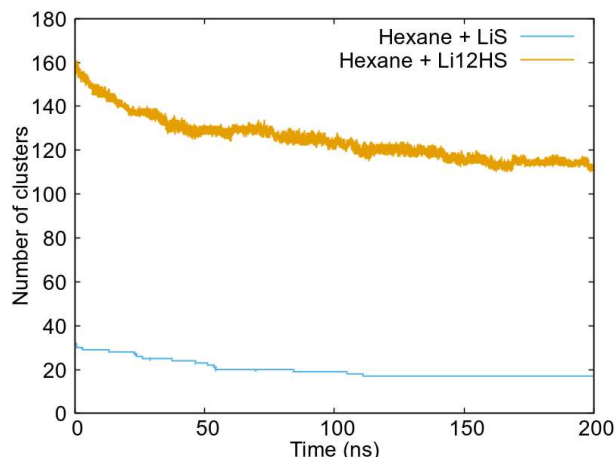


Fig.7 Time series change in number of clusters

4. 結言

本研究では、リチウム石けんの初期凝集過程をシミュレーションにより解析した。側鎖のヒドロキシ基の有無により凝集過程が大きく異なることが確認された。また、得られた構造は実験を再現した。

今後は化学的に重要な部分を考慮した粗視化シミュレーションに取り組み、マルチスケールの階層的な繊維構造の形成過程を解析する。

文献

- 1) 園田：自動車の電動化に対応した転がり軸受用グリースの技術動向，トライボロジスト，68，2 (2023) 105.
- 2) 田中：転がり軸受用グリースの増ちょう剤開発動向，トライボロジスト，66，9 (2021) 667.
- 3) B. W. Hotten: Optical Studies of Lubricating Grease Structure, NLGI Spokesman, 19, 1 (1955) 14.
- 4) P. M. Lugt: A Review on Grease Lubrication in Rolling Bearings, Tribol. Trans. 52, (2009) 470.
- 5) K. Khajeh, D. Talukdar, S. Yamamoto, S. Endo, K. Kamio, H. Washizu: A comparative study of polymer viscosity modifiers: Flow field challenges & alternative trends, J. Mol. Liq., 393 (2024) 123590.
- 6) 神戸：潤滑グリースの構造，油化学，5，(1956) 193.