

分子動力学シミュレーションによるウレアグリースの分子挙動解析

Molecular behavior analysis of urea grease by molecular dynamics simulation

兵庫県立大・情報（院）*高橋 尚毅 兵庫県立大・情報（正）鷲津 仁志

Naoki Takahashi*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

近年は自動車の電動化や風力発電などの環境対応機械の普及に伴い、これらの機械のメンテナンスフリー化が推し進められている。中でも、モーター・パワートレインなどに使用されている転がり軸受の機械耐性はこれらの動きの中で重要な役割を果たす。また、転がり軸受の潤滑にはグリースが利用されているため、より高性能なグリースの開発が求められている¹⁾。

グリースは基油と増ちょう剤からなる潤滑剤であり、その潤滑性能には増ちょう剤が大きな影響を与えていることが分かっている。増ちょう剤の種類にはリチウム石鹸、カルシウム石鹸、ポリウレアなどがあり、種類によって異なる性能を有している²⁾。これら増ちょう剤は基油中でそれぞれ独特な三次元構造を形成することが分かっており、グリースの流動特性は基油中の三次元構造の変化によって決定づけられると考えられている³⁾。したがって、高機能グリースの開発には増ちょう剤分子が立体構造形成過程においてどのように振る舞うかが焦点となる。

グリースの三次元構造に関する研究は長らく行われてきたが、その形成過程にはいまだ不明な点が多い。そこで分子論的観点から議論する方法として分子シミュレーションが挙げられており、基油中の分子挙動をミクロな視点から観察することを可能にする⁴⁾。

本研究で用いたウレア増ちょう剤は滴点の高さや酸化安定性に優れていることから、広く利用されているグリースの一つである⁵⁾。増ちょう剤の凝集過程は時空間共に大きなスケールでの解析が必要であるため、炭化水素部分を粗視化する United-atom モデルを用いて分子動力学シミュレーションを行った。

2. シミュレーション手法

本研究で扱う増ちょう剤分子として脂肪族ジウレア(Fig. 1)、脂環性ジウレア(Fig. 2)、芳香族ジウレア(Fig. 3)の3種類と、基油として直鎖状アルカンであるオクタデカンを用いた。シミュレーションに用いた力場は United-atom モデルに適応した GROMOS 54a7 である。増ちょう剤と基油を $9 \times 9 \times 9(\text{nm})$ の周期境界セル中にランダムに配置し(Fig. 4)、NVT アンサンブル ($T=453 \text{ K}$) で 1 ns 加熱した後、NVT アンサンブル ($T=300 \text{ K}$) で 1 ns 冷却し、NPT アンサンブル ($P=1 \text{ atm}, T=300 \text{ K}$) で 1 ns 平衡化のちに 100 ns の本計算を行った。MD シミュレーションにはオープンソースプログラムである Gromacs を用いた。

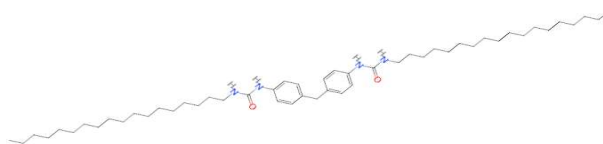


Fig. 1 Chemical structure of Aliphatic diurea

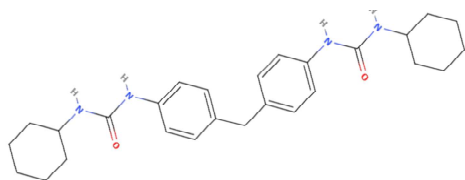


Fig. 2 Chemical structure of Alicyclic diurea

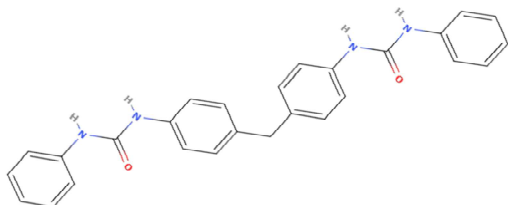


Fig. 3 Chemical structure of Aromatic diurea

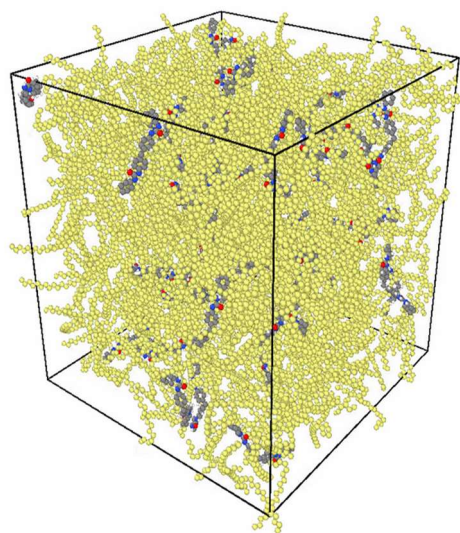


Fig. 4 Initial state of simulation

3. 結果と考察

100 ns のシミュレーションの結果、先述した3種類のジウレア増ちょう剤全てにおいて凝集塊が観察された。3つとも官能基を中心とした構造をとっていたが、その凝集の様子には違いが見受けられた。脂肪族ジウレアは小さな凝集塊を多数形成していたが、脂環性ジウレア並びに芳香族ジウレアの場合はシミュレーション終盤においてはほとんど一つのクラスターにまとまった構造をとっていた (Fig. 5)。また、それぞれのクラスターの拡散性も異なる様子が見られた。分子ごとに平均二乗変位を求めてみると、脂肪族ジウレアによる凝集塊は他のものよりも移動度が低く、拡散性において他の増ちょう剤分子よりも低い結果となった (Fig. 6)。

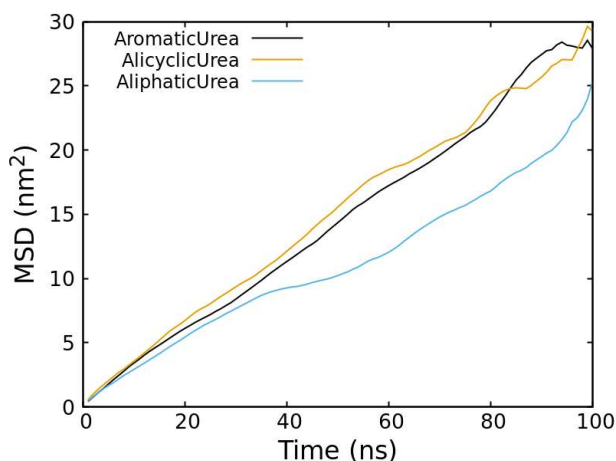
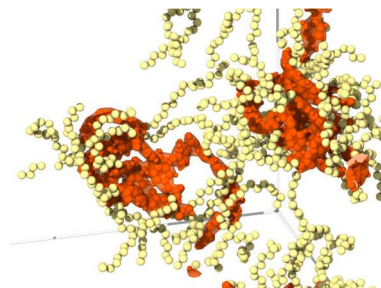


Fig. 6 Time variation of MSD with each thickener

Aliphatic diurea



Aromatic diurea

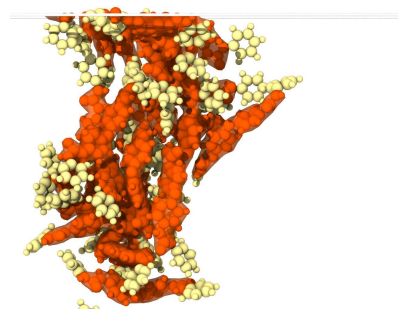


Fig. 5 Aggregation of diurea thickener

Yellow: side chain, Orange: functional group

クラスターの凝集性及び拡散性の違いと側鎖の影響を明らかにするため、増ちょう剤分子同士の凝集力の一因として水素結合を取り上げて解析を行った。ウレア官能基部分の O 原子をアクセプター、N-H の H 原子をドナーとした水素結合を仮定し、O 原子と H 原子における動径分布関数を求めた。結果として一般的な水素結合距離である 2.3 Å 付近にピークがみられ、すべての系において水素結合の存在が確認された (Fig. 7)。中でもその強さには違いがみられ、脂肪族ジウレアが最も強い水素結合を形成し、その次に脂環性、芳香族と続く形となった。このような増ちょう剤による水素結合強度の違いがクラスター形成過程や凝集塊の振る舞いに影響を及ぼすと考えられ、今後は各分子構造の観点からも解析を進めていきたい。

4. 結言

本研究では3種類の側鎖の異なるジウレア増ちょう剤を用いて、それぞれの凝集過程をシミュレーションにより解析した。その結果、主に脂肪族かそれ以外かで凝集の様子が分類され水素結合の強さがクラスター形成過程に影響することが分かった。

今後はそれぞれの分子配置の様子から結合生成のしやすさなどを観察し、同様に比較・解析を行う予定である。

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) 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.
- 5) J. Wang, Z. Guo, W. Hu, X. Li, H. Lu, J. Li: Improving the Oil Separation of Composite Lubricating Polyurea Grease via Regulating the Thickener Network Structure, Macromolecules, 57, 11(2024)5486.

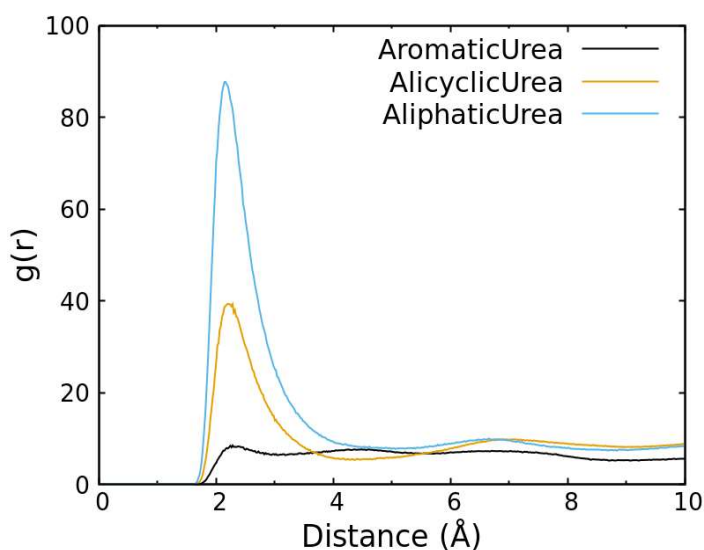


Fig. 7 Radial distribution function for each thickener