

全原子分子動力学法によるリチウム石けんの初期凝集過程における温度依存性の解析

Analysis of temperature dependence in the initial aggregation process of lithium soap using all-atom molecular dynamics method

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

昨今の急速な気候変動への対応策として、電気自動車 (EV) の普及が迫られている。EV は従来の内燃機関車と比べておよそ 3 倍程度エネルギー効率に優れると示唆されているが¹⁾、依然として摩擦によるエネルギー損失は重要な課題となる。EV はモーター等の高速回転機構が存在することから、回転部に用いる転がり軸受の潤滑性が全体のエネルギー効率に影響する。したがって、転がり軸受の潤滑に利用されるグリースの高性能化はますます重要となる。

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、性能の大部分は増ちょう剤に左右される。増ちょう剤は金属石けん系や有機系があり、化学構造の差異によって潤滑性や繊維構造が異なる。特に、基油中で形成される増ちょう剤繊維の形態はグリース潤滑下での摩擦特性に影響を与えることが分かっている²⁾。また、グリースにおける繊維構造に関しては 1950 年代から電子顕微鏡による観察が行われており³⁾、近年ではサンプルへの影響が小さい AFM や共焦点レーザー蛍光顕微鏡による観察がなされ^{4,5)}、基油中における繊維構造への理解が進んでいる。

しかしながら動的な繊維の形成過程に関してはまだ不明な点が多い。増ちょう剤繊維の形状は分子構造や製造条件など複合的な要因により変化するため、統一的な理解が難しいという点が挙げられる。増ちょう剤繊維は分子集合体であるから、分子レベルのふるまいを理解することは重要であるが、実験で確かめることは困難を極める。

そこで本研究では、分子動力学法を用いたシミュレーションにより、増ちょう剤の初期凝集過程を解析した。既報ではリチウム石けんの繊維形成初期において、ヒドロキシ基の有無により凝集状態が大きく異なることを明らかにしたが、今回は加熱温度に着目し、温度による凝集過程の変化を調べた。

2. シミュレーション手法

本研究では、増ちょう剤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、基油にはヘキサンを用いた。用いた力場は OPLS と、長鎖の炭化水素にパラメーターが最適化された L-OPLS であり、増ちょう剤頭部に OPLS を割り当て、尾部に L-OPLS を割り当てる。増ちょう剤と基油を 2:8 の体積分率で $(x, y, z) = (100, 100, 100)$ [Å] の周期境界セルの中にランダムに配置し (Fig.3)、Nose-Hoover 法による NPT アンサンブル ($P = 1$ atm, $T = 300$ K) で平衡化した後に、本計算を行う。水素を含む結合は SHAKE アルゴリズムにより結合長を固定し、時間刻みは 2 fs である。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。

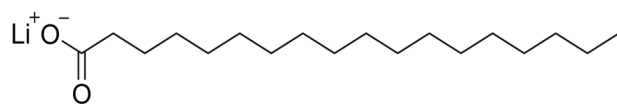


Fig.1 Chemical structure of Lithium stearate

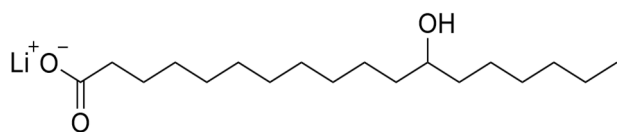


Fig.2 Chemical structure of Lithium 12-hydroxy stearate

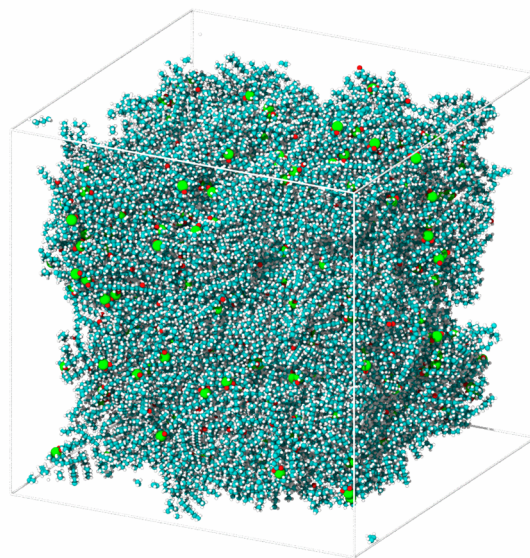


Fig.3 Initial state of simulation

3. 結果と考察

側鎖にヒドロキシ基を有する Li12HS に関して、加熱をせずに 300 K に維持した系と、最初の 50 ns (昇温と降温でそれぞれ 5 ns) で 500 K に加熱し、その後 300 K に維持するシミュレーションを行った。これまでのシミュレーション結果より Li12HS では初期凝集過程において頭部 (COO⁻) と側鎖間で複雑な形態をとることが分かっているため、この形態と加熱処理の関係を解析した。先に述べた複雑な形態は全て水素結合が関与しており、以下の 4 つに分類できる (Fig.4)。

[Type 1] 1 つの分子の側鎖が、別の分子の頭部と水素結合を形成 (2 つの分子は異なる Li⁺クラスターに結合)

[Type 2] 同じ分子内の頭部と側鎖で水素結合を形成

[Type 3] 1 つの分子の側鎖が、別の分子の頭部と水素結合を形成 (2 つの分子は同じ Li⁺クラスターに結合)

[Type 4] 側鎖間で水素結合を形成

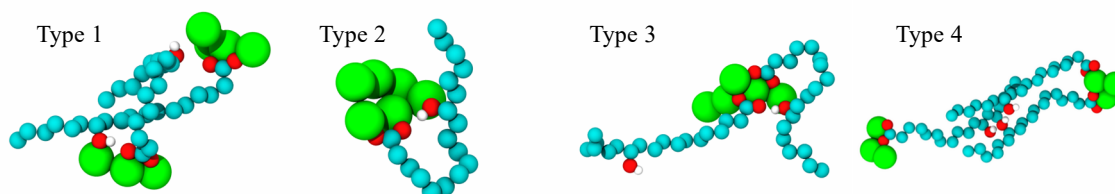


Fig.4 Hydrogen bond variations (Hydrogen atoms in backbone chain are hidden)

まず 300 K に維持した系で上記の形態を解析すると、Type 3 と 4 が主に存在しており、150 ns のシミュレーション中で形態数はほとんど変化していないことが分かる (Fig.5)。次に 500 K の加熱を最初に加えた系では、加熱の有無により Type 3 と 4 の数が 50 ~ 100 ほど変動している (Fig.6)。Type 4 の数を 2 つの系で比較してみると、加熱が無い場合では平均 75 個程度であるのに対し、加熱を加えた後では平均 100 個とおおよそ 1.3 倍の増加がみられる。Type 4 の形態では分子の主鎖同士が側鎖を介して整列している状態も含まれているため、凝集体の結晶状態への移行と関係している可能性がある。LiS に関しては温度に対する Li⁺クラスター数の変化等を交えて、当日発表を行う。

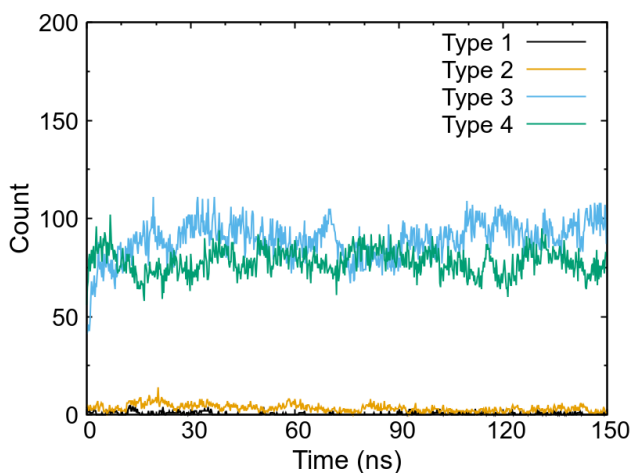


Fig.5 Change in the number of hydrogen bonds without heating

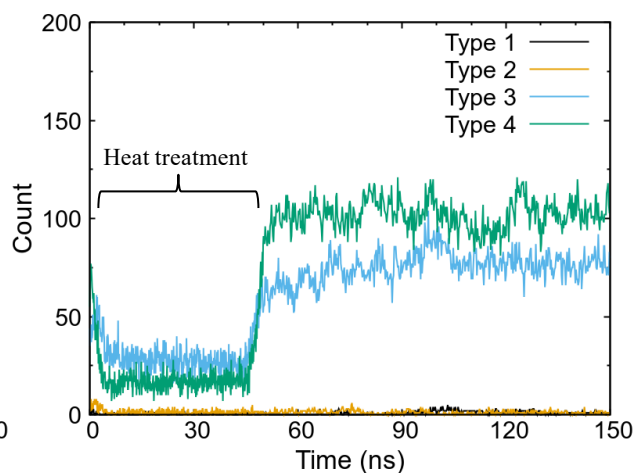


Fig.6 Change in the number of hydrogen bonds with heating

4. 結言

2 種類のリチウム石けんについて凝集形態と温度の関係を調べたところ、側鎖にヒドロキシ基を持つ Li12HS では加熱の有無によって水素結合の状態に影響を及ぼすことが分かった。加熱による繊維形態への影響を論じるには、粗視化による時間スケールの拡大に取り組む必要がある。

文献

- 1) L.I. Farfan-Cabrera: Tribology of electric vehicles: A review of critical components, current state and future improvement trends, *Tribol. Int.*, **138**, (2019) 473–486.
- 2) N. Xu, X. Wang, R. Ma, W. Li, M. Zhang: Insights into the rheological behaviors and tribological performances of lubricating grease: entangled structure of a fiber thickener and functional groups of a base oil, *New J. Chem.*, **42**, (2018) 1484–1491.
- 3) B. W. Hotten: Optical Studies of Lubricating Grease Structure, *NLGI Spokesman*, **19**, 1 (1955) 14.
- 4) C. Roman, C. Valencia, J. M. Franco: AFM and SEM assessment of lubricating grease microstructures: Influence of sample preparation protocol, frictional working conditions and composition, *Tribol. Lett.*, **63**, 20 (2016).
- 5) 森内：グリース構造に関する一考察，*トライボロジスト*，**68**，1 (2023) 56.