

油性剤が形成する自己組織化膜の特性に関する分子動力学シミュレーション解析

Molecular dynamics simulation analysis of the characteristics of self-assembled monolayer of organic additives

兵庫県立大・情報（院）*小林 健洋 兵庫県立大（正）岡本 隆一 兵庫県立大（正）鷲津 仁志

Takehiro Kobayashi*, Ryuichi Okamoto*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo.

1. はじめに

潤滑油添加剤の中でもアルキル鎖の末端に極性基を有する油性剤は、機械部品の表面において自己組織化膜を形成し、相手面との接触を防ぎ低摩擦をもたらすため良く使用されている¹⁾。この特性を理解する上で、特に基油（溶媒）と油性剤との関係において、「チェーンマッチング」という概念がある²⁾。チェーンマッチングとは、油性剤分子（直鎖のアルキル鎖を持つカルボン酸など）と直鎖状炭化水素の基油分子の炭素数が同じときに、金属基板上で自己組織化した強固な有機分子吸着膜を形成し、耐焼き付き性が向上するという現象である。これは、実験によって確認されているが、その詳しい分子機構についてはまだ明らかになっていない。

チェーンマッチング現象は潤滑油と金属との固液界面における分子集団の挙動であるため、古典分子動力学による解析が有効であるといえる。我々は、金属表面における油性剤分子による単分子膜形成のダイナミクスを解析するため、溶液状態である基油中の油性剤分子の初期吸着過程の分子動力学シミュレーションを行った³⁾。96 %の分子を基油分子、4 %を油性剤分子として系を構成した。初期吸着過程においては、直鎖状の基油は金属表面において既に金属表面に沿って構造化しているため油性剤分子が吸着しにくい。逆に分岐構造を有する基油のほうは金属表面において構造化しないため、油性剤分子は早く吸着することがわかった。しかし、このような手法では大型計算機を用いたとしても基油分子の分子運動の計算にマシンタイムの大半が使われて、自己組織化膜が形成されるまでの計算は現状において不可能、または非常に困難である。そこで、油性剤分子と基油分子に対して、金属表面に垂直に配列した初期状態を作成し、構造緩和させることによって形成された自己組織化膜について解析を行った⁴⁾。その結果、直鎖のアルキル鎖を有する油性剤分子であるステアリン酸と同じ炭素数を有する基油（オクタデカン）において秩序性が高い、つまり強固な膜が形成されたことが分子動力学シミュレーションによって確認された。

本研究では、油性剤と基油からなる自己組織化膜について、油性剤分子の割合が異なる膜を作成し全原子分子動力学シミュレーションを行う。その結果、油性剤分子の形に関わらず油性剤分子のみからなる膜は配向性が著しく高く、また、ステアリン酸やエライジン酸のような直鎖状の油性剤分子の場合その割合が50 %を超えると配向性が高くなることがわかった。

2. 計算手法

本研究で対象とする油性剤分子は、アルキル鎖が飽和しているステアリン酸と二重結合を間に有するオレイン酸及びエライジン酸とした。いずれも炭素数は18である。オレイン酸は炭素原子間に二重結合を有し、シス型である一価の不飽和脂肪酸である。エライジン酸は同様に炭素原子間に二重結合を有するが、トランス型である一価の不飽和脂肪酸である。比較のため各油性剤と基油を混合した系も同様に作成する。基油分子としては直鎖状炭化水素であるオクタデカン（炭素数18）を使用した。油性剤分子と基油分子の総数に対して、油性剤分子の数が25 %, 50 %, 75 %, 100 %となるような系をそれぞれ作成した。シミュレーションセルの大きさはx, y, z方向にそれぞれ81.7 Å, 70.9 Å, 40 Åであり、x, y方向は周期境界条件、z方向は非周期境界条件とする。セルの最下部に酸化鉄基板を配置し、その上に油性剤分子を直立に吸着させ、さらに基油分子を他の領域に配置する。それぞれの初期状態に対して、NTVアンサンブル下において300Kで緩和計算を実施し平衡化させる。その後、0.25 fsの時間刻みで1 nsにわたってMDシミュレーションを行い、熱平衡構造を解析した。分子動力学シミュレーションには、LAMMPS（“Large-scale Atomic Molecular Massively / Parallel Simulator”）を用いることで計算を行う⁵⁾。酸化鉄基板上に油性剤が有するカルボン酸基を吸着させるために、電荷移動による化学結合の崩壊・生成を扱うことが可能な反応力場ReaxFFを使用し、Khajehらが開発し公開されているパラメーターテーブルを用いる⁶⁾。

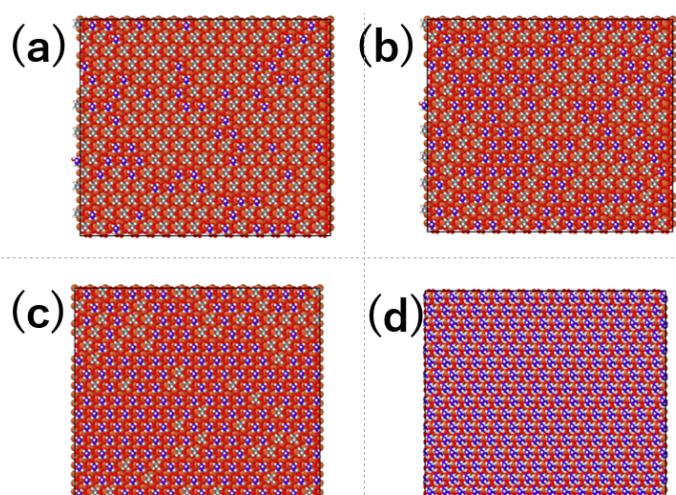


Fig. 1 Initial MD structure of stearic acid and octadecane monolayer.
Stearic acid (Blue) is (a) 25 %, (b) 50 %, (c) 75 %, (d) 100 %.

3. 結果と考察

吸着分子の配向の秩序の高さを示す秩序パラメータ S について解析を行う。S は 0 から 1 までの実数値をとり、0 に近ければ系の分子に関する秩序ではなく、1 であれば完全に一方向に配向していることを示す指標である⁷⁾。金属表面に吸着した自己組織化膜が耐はぎとり効果、つまり強固な膜が形成されるための条件としては、吸着量が多く、分子鎖が規則的には移行し吸着分子間の凝集力が大きいことが知られている⁸⁾。Figure 2 にステアリン酸とオレイン酸、エライジン酸の各割合で構成する膜についての秩序パラメータの時間平均を示す。いずれの油性剤分子においても、油性剤分子のみから構成される膜は顕著に配向秩序が高い。一方で油性剤分子が 20 % のとき配向性は低い。オレイン酸については 50 %, 75 % の割合のときもオーダーパラメータの値は 0 に近い値のまま推移している。これは油性剤分子の配向性が低く強固な膜が形成できていないことを表している。ステアリン酸については 50 %, 75 % の割合のときオーダーパラメータの値はどちらも 0.6 度程、エライジン酸はどちらも 0.5 度程で推移した。これらの結果より、自己組織化膜における油性剤分子と基油分子の割合の違いによって膜の強度が異なることが明らかとなった。すべて油性剤分子の場合、オレイン酸のような二重結合を持つ場合も凝集性は高く強固な膜が形成されたと考えられた。一方で、オレイン酸は直鎖状の基油分子を混合すると、二重結合により生じる空隙によって強固な膜は形成されなかつたと考えられた。基油分子と混合したとき、ステアリン酸とオクタデカンの系はチェーンマッチング現象が生じる条件であるため分子が揃いやすく配向秩序が高いと考えられた。エライジン酸についても炭素数が同じで直鎖状であるため、ある程度の配向性を示すが、二重結合による空隙によって凝集力がステアリン酸と比べると弱いと考えられた。分子動力学シミュレーションによって、配向秩序の観点から金属表面に油性剤分子が構成する自己組織化膜への基油分子に影響を説明することができ、さらに拡散挙動なども異なることがわかった。

4. まとめ

油性剤分子の形に関わらず油性剤分子のみからなる膜は配向性が著しく高く、また、ステアリン酸やエライジン酸のような直鎖状の油性剤分子の場合その割合が 50 % を超えると配向性が高くなることがわかった。これらの結果は基油と油性剤、複数種類の油性剤を加えたときに形成される膜の特徴の理解への一助になると考えられる。

文献

- 1) H. Spikes: Friction Modifier Additives, Tribol Lett (2015) 60:5.
- 2) T. C. Askwith: A. Cameron & R. F. Crouch., Chain length of additives in relation to lubricants in thin film and boundary lubrication, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 291 (1966) 500.
- 3) M. Konishi, H. Washizu: Understanding the effect of the base oil on the physical adsorption process of organic additives using molecular dynamics, Trib. Intl., 149, 105568 (2020).
- 4) T. Kobayashi, R. Okamoto, H. Washizu, "A Molecular Dynamics Study on the Chain Matching of Organic Additive Layer", 9th International Tribology Conference (ITC), Fukuoka 2023, 2
- 5) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comp. Phys., 117, 1 (1995).
- 6) Khajeh et al.: Statistical Analysis of Tri-Cresyl Phosphate Conversion on an Iron Oxide Surface Using Reactive Molecular Dynamics Simulations Phys. Chem. C, 123, 12886-12893 (2019).
- 7) P. G de Gennes: Possible experiments on two-dimensional nematics, Symp., Faraday Soc., 5, 16 (1971).
- 8) 山本雄二, 兼田楨宏, 「トライボロジー第2版」, オーム社, 2010.

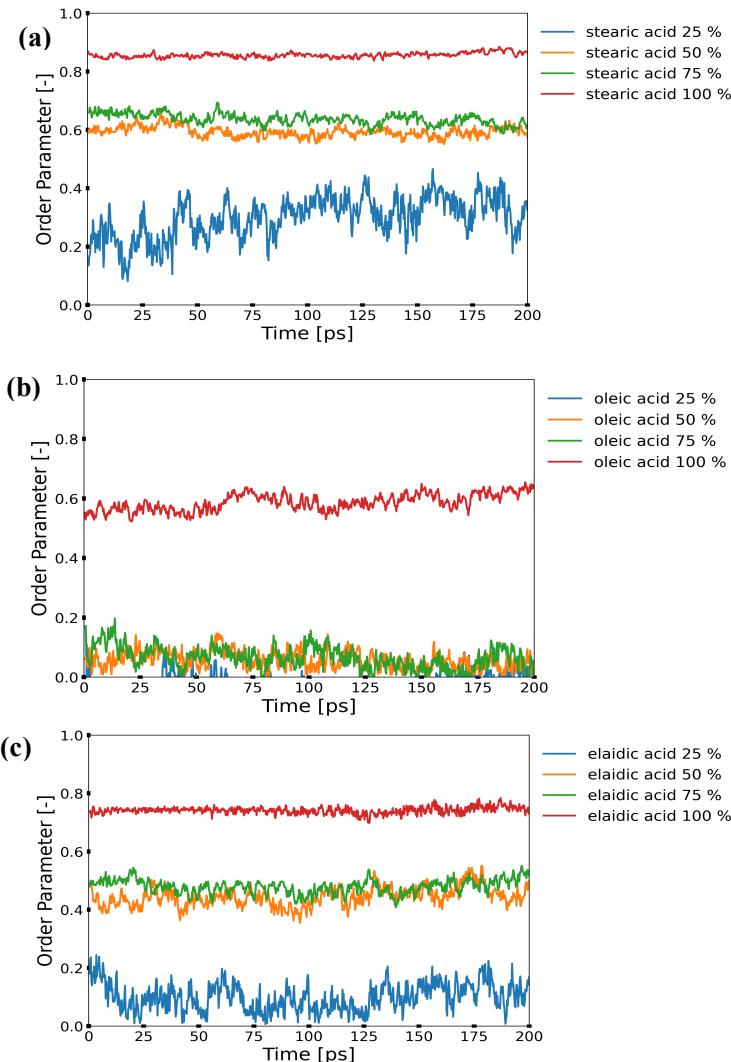


Fig. 2 Time evolution of the 2D order parameter for (a) stearic acid (b) oleic acid (c) elaidic acid.