

## 分子動力学法によるウレアグリースの分子挙動解析

### Molecular Dynamics Analysis of Urea Grease Molecular Behavior

兵庫県立大・情報（院）\*高橋 尚毅 兵庫県立大・情報（院）\*西村 泰風 兵庫県立大・情報（院）\*小林 健洋

兵庫県立大・情報（正）\*岡本 隆一 兵庫県立大・情報（正）鷲津 仁志

Naoki Takahashi\*, Yasukaze Nishimura\*, Takehiro Kobayashi\*, Ryuichi Okamoto\*, 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<sup>1)</sup>。

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鹼、カルシウム石鹼、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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>。

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。先行研究より、脂肪族ジウレア（C18）増ちょう剤において、小さな凝集塊が多数生成する様子が確認できた。今回は、その鎖長と凝集過程との関係を解析するため、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

本研究では、鎖長の異なる3種類の脂肪族ジウレア増ちょう剤を扱った。それぞれ C18(Fig. 1), C12(Fig. 2), C8(Fig.3) のものと、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  $1\text{ ns}$  加熱した後に、NVT アンサンブル ( $T=300\text{ K}$ ) で  $1\text{ ns}$  冷却し、NPT アンサンブル ( $P=1\text{ atm}$ ,  $T=300\text{ K}$ ) で  $1\text{ ns}$  平衡化のちに  $100\text{ ns}$  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。

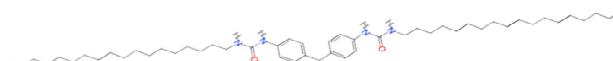


Fig. 1 Chemical structure of C18 diurea

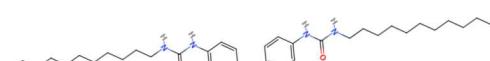


Fig. 2 Chemical structure of C12 diurea

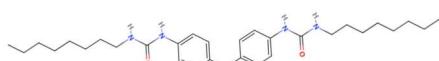


Fig. 3 Chemical structure of C8 diurea

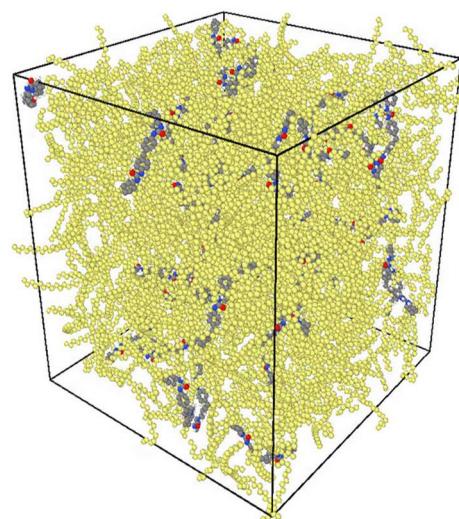


Fig. 4 Initial state of simulation

### 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。どの増ちょう剤のクラスターにおいても、側鎖を外に向かた逆ミセル構造をとっていたが、そのクラスター分布には異なる様子が見られた。クラスター数の変化を求めた結果、クラスター緩和後 50 ns 以降において鎖長が長くなるほどクラスター数が大きくなる傾向にあった(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、C18 ジウレアによる凝集塊は他のものよりも移動度が低く、ここにおいても鎖長とクラスター形態との関係がみられた(Fig. 6)。

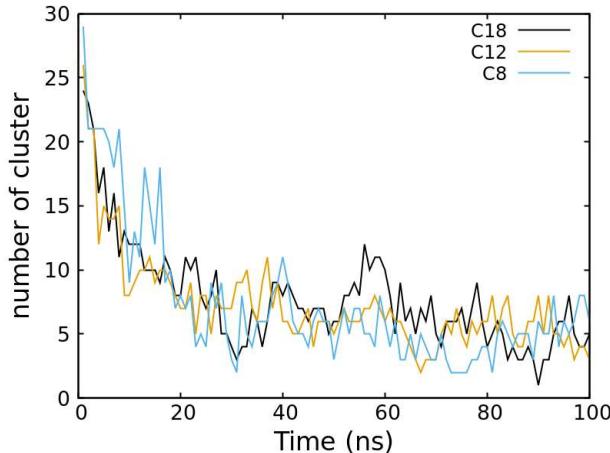


Fig. 5 Time variation of the number of clusters by each thickener

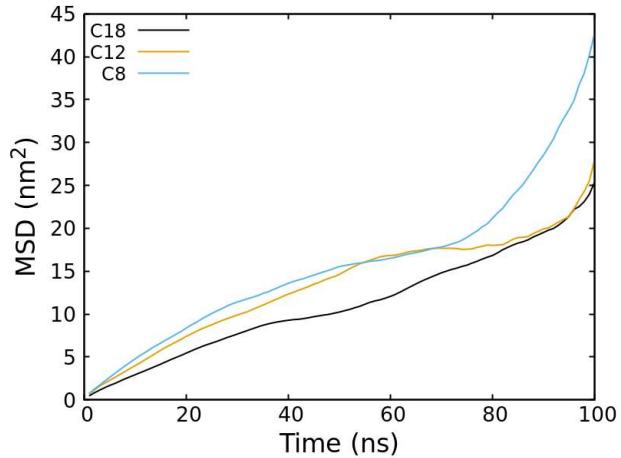


Fig. 6 Time variation of MSD with each thickener

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 附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)。また、これら N, H, O 原子によって形成される角度について、全シミュレーション時間における角度分布を求めた。その結果、結合形成条件である 150° 以上において C18 増ちょう剤の存在割合が大きいことが判明した(Fig. 8)。このような増ちょう剤の鎖長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。

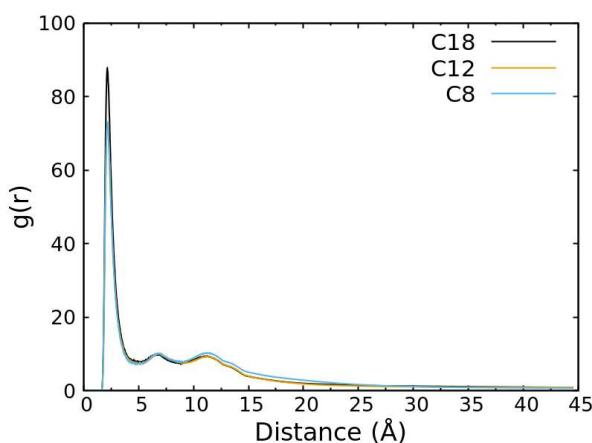


Fig. 7 Radial distribution function for each thickener

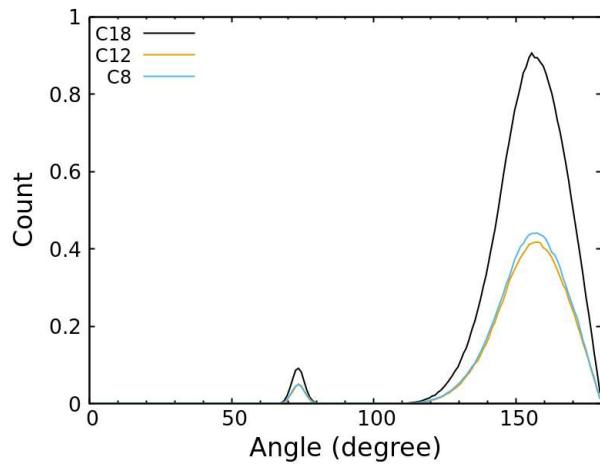


Fig. 8 Angular distribution by each thickener

### 4. 結言

本研究では 3 種類の鎖長の異なる脂肪族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、鎖長が長いほど小規模クラスターを多数形成しやすいことが分かった。また、同時に水素結合を形成しやすいことが判明した。

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.