

石けん系増ちょう剤の初期凝集過程における基油の影響：分子動力学シミュレーションによる解析

Effect of base oil on the initial aggregation process of soap thickener: molecular dynamics simulation

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）鷲津 仁志

Yasukaze Nishimura*, Ryuichi Okamoto*, Hitoshi Washizu*

*University of Hyogo

1. はじめに

昨今の温室効果ガスの増加に伴う地球温暖化に対し、早急な対策が望まれている。その中で、再生可能エネルギーの普及や温室効果ガス排出削減の一環として、洋上風力発電や電気自動車の普及が挙げられる。それらの工業製品では潤滑剤として主にグリースが用いられることから、グリースの高性能化は製品全体の寿命を伸ばすとともに、環境問題にも貢献することが期待される。

グリースは主に基油と増ちょう剤からなり、前者は潤滑性能、後者は耐熱性や機械的安定性に影響を与える。これまでに、基油と増ちょう剤の組み合わせによってグリースの性質が変化することがいくつか報告されている^{1,2,3)}。

これらの組み合わせによる変化の原因としては、基油による増ちょう剤の凝集挙動への影響が挙げられる。リチウムグリースに関してパラフィン系とナフテン系の基油を用いた場合、低温の流動特性はナフテン系が優れていることが分かっているが、これは基油による増ちょう剤繊維形態の変化が影響している²⁾。また、基油によって増ちょう剤繊維の絡み合い構造が変化し、3次元構造が摩擦低減に効果的であることも分かっている³⁾。以上のように、基油によって増ちょう剤のダイナミクスが支配され、結果として性状に影響を与えることが明らかとなっているが、その分子レベルでのメカニズムは明らかではない。

そこで、分子動力学シミュレーションを用いて、基油が増ちょう剤分子の凝集過程に及ぼす影響を調べた。本研究では、扱う基油を無極性炭化水素（パラフィン系、ポリアルファオレフィン系）に絞り、その鎖長や構造による変化を解析した。

2. シミュレーション手法

本研究では、7種類の無極性基油と1種類のリチウム石けんを用いた（Fig.1）。基油としては大きく直鎖のパラフィン系と分岐鎖のPAO系に分類でき、パラフィン系はC10, C20, C30, C40のアルカン4種類、ポリアルファオレフィン（PAO）系は1-deceneのdimer（二量体）、trimer（三量体）、tetramer（四量体）の3種類とした。増ちょう剤はリチウム石けんとして用いられるステアリン酸リチウムをモデル分子とした。用いた力場はOPLSとL-OPLSである。系の作成手順としては、まず基油分子がT=293K, P=1 atmでおよそ(x, y, z)=(100, 100, 100) [Å]のセルサイズになるような分子数を求める。その分子数のもと、それぞれの系に対して増ちょう剤を200分子加えて混合系を作製する。その状態を初期構造とし、Nosé-Hoover法によるNVTアンサンブル（T=293 K）とNPTアンサンブル（P=1 atm, T=293 K）で順次平衡化した後に、NVTアンサンブル（T=293 K）で100 nsの本計算を行う。C-H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2.0 fsとする。シミュレーションにはオープンソースのソフトウェアであるLAMMPSを用いた。

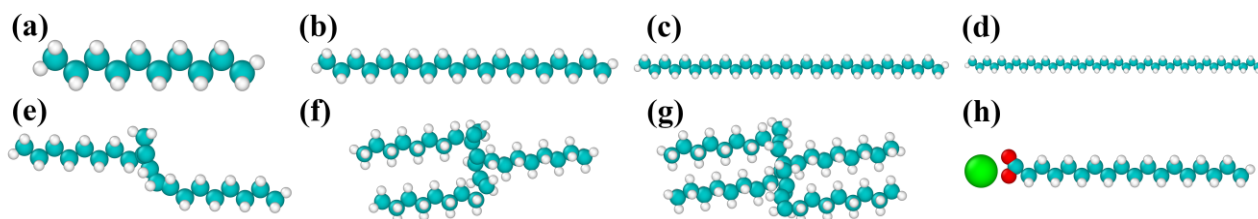


Fig.1 Molecular structure of (a) decane (C10), (b) eicosane (C20), (c) triacontane (C30), (d) tetracontane (C40), (e) 1-decene dimer (C20), (f) 1-decene trimer (C30), (g) 1-decene tetramer (C40), (h) lithium stearate (light blue: carbon, white: hydrogen, red: oxygen, green: lithium ion).

3. 結果と考察

無極性炭化水素油において、基油の拡散性は増ちょう剤の凝集に影響を与えと考えられる。そこで、各基油の平均二乗変位 (Mean square displacement : MSD) を求め (Fig.2, 3) , 以下の式から拡散係数 D を求めた。

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} MSD$$

その結果、拡散係数の大小関係は decane > eicosane > 1-decene dimer > triacontane > tetracontane \geq 1-decene trimer > 1-decene tetramer となる。炭素数で比較すると、炭素数 20, 30, 40 でいずれもパラフィン系基油より PAO 系基油の拡散性が低い。

次に、各基油における増ちょう剤クラスター数の時系列変化を求めた (Fig.4) 。増ちょう剤クラスターの判別は、リチウムイオンが互いに 5Å以内に存在している分子集団を1つのクラスターとする。時系列変化より、基油によって 100 ns 時点におけるクラスター数が異なることが分かる。最終的なクラスター数の大小関係はおおよそ decane < eicosane < 1-decene dimer < triacontane < 1-decene trimer < tetracontane < 1-decene tetramer となり、これは拡散係数とほとんど逆順である。クラスター数が少ないほどクラスター1つあたりの平均的なサイズは大きい。そのため、基油の拡散係数が高いほどクラスターの形成が速い傾向にあることが示唆された。

また、今回の系では C40 の tetracontane と C30 の 1-decene trimer が同様の拡散係数となっているが、100 ns の時点では 1-decene trimer の方がクラスターの成長が速いことが分かる (Fig.4) 。実験的には類似した基油粘度の無極性炭化水素油でも、分子種の違いによって増ちょう剤繊維の形態が変化することは明らかになっているため³⁾、分子レベルの凝集挙動が影響している可能性がある。

以上より、基油の構造に応じた拡散性の変化が、増ちょう剤にも影響することが明らかになった。今後は更に凝集メカニズムの部分に着目し、将来的にはナフテン系や極性基油に関しても検討していきたいと考えている。

4. 結言

増ちょう剤の初期凝集過程における基油の影響を分子動力学シミュレーションで解析した結果、基油の拡散係数が高いほど増ちょう剤クラスターの形成も速いことが分かった。構造の違いによる影響を調べるために、より詳細な解析が必要である。

文献

- 1) K. Sakai, Y. Tokumo, Y. Ayame, Y. Shitara, H. Tanaka, J. Sugimura, Effect of formulation of Li greases on their flow and ball bearing torque, Tribol. Online 11 (2016) 168–173.
- 2) L. Salomonsson, G. Stang, B. Zhmud, Oil/thickener interactions and rheology of lubricating greases, Tribol. Trans. 50 (2007) 302–309.
- 3) E. Zhang, W. Li, G. Zhao, Z. Wang, X. Wang, A Study on Microstructure, Friction and Rheology of Four Lithium Greases Formulated with Four Different Base Oils, Tribol. Lett. 69 (2021) 98.

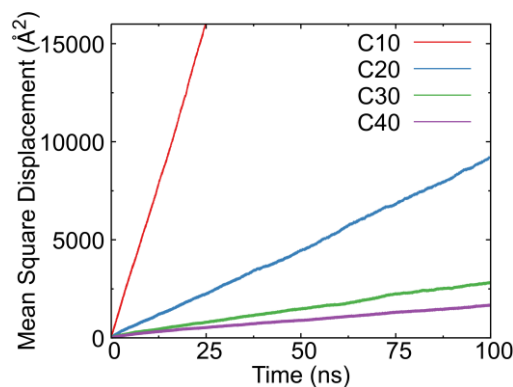


Fig.2 Mean square displacements of paraffin oils

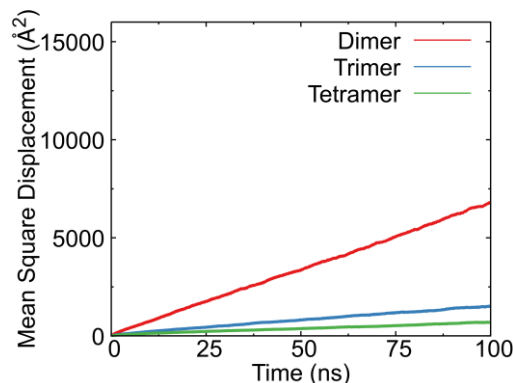


Fig.3 Mean square displacements of PAO oils

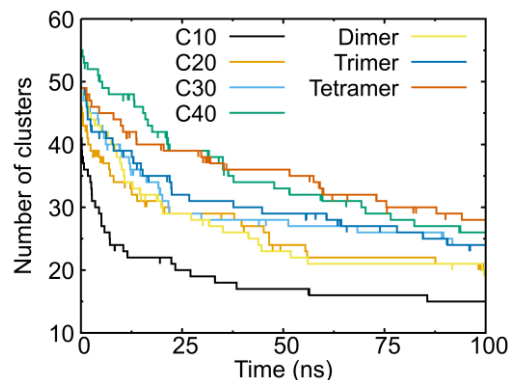


Fig.4 Number of clusters in each oil