

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：32704

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05244

研究課題名（和文）量子化学計算と分子動力学シミュレーションによる界面活性剤の水トリー抑制作用の解析

研究課題名（英文）Analysis of Water Tree Suppressing Effect of Surfactant by Quantum Chemical Calculation and Molecular Dynamics Simulation

研究代表者

植原 弘明 (Uehara, Hiroaki)

関東学院大学・理工学部・教授

研究者番号：00329210

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：これまでに、ポリエチレン中に界面活性剤を添加すると水トリー抑制効果があることが実験的にわかっていた。しかしながら、水トリー抑制メカニズムに関しては不明なままであった。そこで本研究では、ポリエチレン、界面活性剤、水分子間の分子間相互作用を考慮し、分子動力学シミュレーションと量子化学計算を使用して解析を行った。その結果、水分子は凝集して水クラスタを形成し、界面活性剤の親水基が水クラスタ側に配向して逆ミセルを形成することがわかった。これにより、過飽和の状態で存在している水分子を界面活性剤が取り囲んで可溶化し、この水分子の可溶化によって水トリーが抑制されることを分子レベルで証明することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義としては、交流高電圧電力ケーブルの絶縁劣化・絶縁破壊の原因の三分の一を占めている水トリー劣化現象を抑制することに対して、本研究で添加した界面活性剤は極めて有効であることを分子動力学シミュレーションと量子化学計算を活用することで理論的に分子レベルで示すことができた。また、社会的意義としては、電力ケーブル、回転電機の絶縁部などの電気絶縁分野における高分子絶縁材料の特性向上や水トリー発生・進展メカニズムのさらなる解明に貢献することが考えられる。

研究成果の概要（英文）：So far, it has been experimentally found that the addition of surfactants to polyethylene has an effect of suppressing water treeing. However, the mechanism of water tree suppression remained unclear. In this study, I considered the intermolecular interactions between polyethylene, surfactants, and water molecules, and analyzed them using molecular dynamics simulations and quantum chemical calculations. As a result, it was found that the water molecules aggregated to form water clusters, and the hydrophilic groups of the surfactant were oriented toward the water clusters to form reverse micelles. Moreover, I was able to prove at the molecular level that the surfactant surrounds and solubilizes the water molecules existing in the supersaturated state, and the solubilization of the water molecules suppresses the water tree.

研究分野：高分子絶縁材料

キーワード：分子動力学シミュレーション 量子化学計算 ポリエチレン 界面活性剤 水クラスタ 逆ミセル 抑制効果 水トリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

高分子絶縁材料の電氣的絶縁劣化・破壊現象に関しては、これまでの μm オーダーの調査・研究を通り越し、 nm オーダー、さらには \AA オーダー(分子レベル)での調査・解析が重要となってきた。高分子絶縁材料の分子設計を行うことができる段階まできている。本研究の研究対象である水トリー劣化現象は、主に配電用電力ケーブルの固体高分子絶縁体中に水が存在する状況下において、異物や突起等の電界集中部に発生・進展する劣化現象であり、水が入った微小ボイドの集合体として観察される。水トリー単独では絶縁破壊に至ることはないが、停電事故の原因である電気トリーの起点となる。

配電用電力ケーブルの絶縁物であるポリエチレンに界面活性剤を添加すると、水トリー劣化現象におけるボウタイ状水トリーの発生が抑制されることが実験的に示されていた^{(1)~(3)}。界面活性剤は、その分子構造中に親水基と疎水基を有するため、界面活性剤の親水基部分が水分子の周りを取り囲んで水分を可溶化することが考えられ、ボウタイ状水トリーの発生を抑制するとの仮説が提唱されていた^{(1)~(3)}。しかしながら、上記の仮説はあくまでも実験結果から想像される仮説であり、ボウタイ状水トリー抑制メカニズムを分子レベルで理論的に検証する必要がある。

2. 研究の目的

これまで、界面活性剤のボウタイ状水トリー抑制作用に関して、分子動力学シミュレーションや量子化学計算を使用して分子レベルで理論的に抑制メカニズムを検証した例は見当たらない。そこで本研究では、まずボウタイ状水トリーが発生する状況を作り出すため、ポリエチレン、界面活性剤、水分子の3種類の分子で分子動力学シミュレーションを行い、逆ミセルの形成と水の可溶化の確認を行った。さらに、形成された逆ミセルの量子化学計算を行い、最後に、ポリエチレン、界面活性剤、水分子の3種類の分子間での分子間相互作用を調査してボウタイ状水トリー抑制メカニズムを検証した。

3. 研究の方法

(1) 母体絶縁材料となるポリエチレン(i-イコサヘクタン、 $\text{C}_{120}\text{H}_{242}$)と図1に示す4種類の界面活性剤(ステアリルジエタノールアミン($\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{NO}_2$)、ステアリルジエタノールアミンモノステアレート($\text{C}_{40}\text{H}_{81}\text{NO}_3$)、ステアロイルジエタノールアミド($\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{NO}_3$)、ラウロイルジエタノールアミド($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_3$))の量子化学計算を行った。量子化学計算のソフトウェアとしては Gaussian09⁽⁴⁾を使用し、密度汎関数理論に基づく計算を実施した。ここで汎関数は B3LYP⁽⁵⁾、基底関数は 6-31G*⁽⁶⁾を使用した。

(2) 上記の量子化学計算後の分子を同一の計算セルに入れ、分子動力学シミュレーションを行った。ここで、母体絶縁材料であるポリエチレンは 50 個とし、界面活性剤は Model A が 0 個、Model B が 5 個、Model C が 10 個とした。また、水分子は 50 個とした。分子動力学シミュレーションのソフトウェアとしては GROMACS ver.5.0.7⁽⁷⁾を使用し、分子の軌跡をニュートン方程式に基づいて求めた。分子動力学シミュレーションの手順は、まず最急降下法によるエネルギー最小化計算を行い、その後、300K で 1ns の NVT(N: 物質質量、V: 容積、T: 温度)計算、100kPa、300K で 10ns の NPT(N: 物質質量、P: 圧力、T: 温度)計算を数回繰り返し、実際の実験における試料の密度である $850\text{kg}/\text{m}^3$ 程度になるまで繰り返した。密度が $850\text{kg}/\text{m}^3$ 程度になったら、NPT 計算と同様の条件で 10ns の production run(生産工程)を行った。

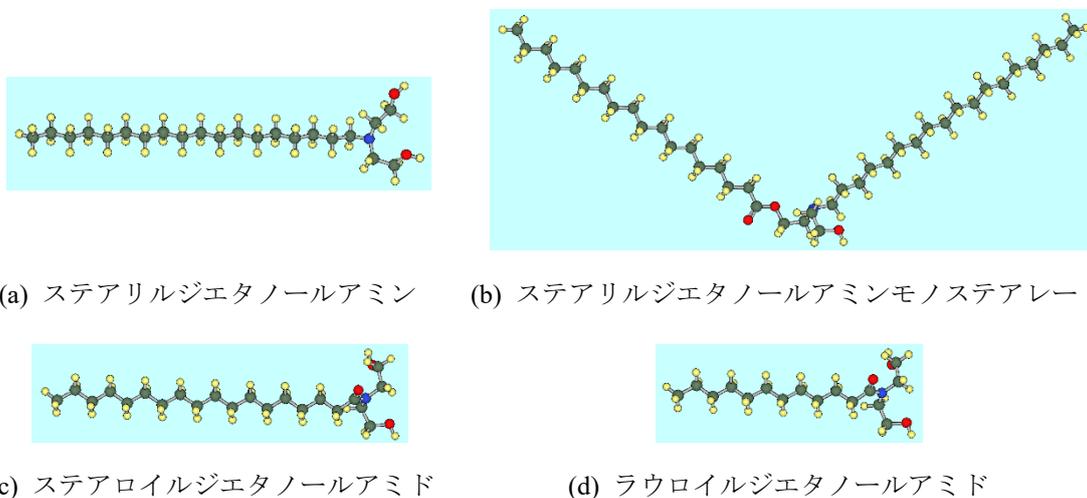


図1 4種類の界面活性剤

4. 研究成果

(1) 図 2 に、分子動力学シミュレーション後の最終構造を示す。ここでは、界面活性剤と水分子を際立たせるため、図 2 中のポリエチレンは灰色のワイヤータイプで、赤色の界面活性剤および青色の水分子はボールスティックタイプでそれぞれ示している。図 2(a)にみられるように、分子動力学シミュレーション後の水分子は双極子-双極子相互作用によって凝集し、水クラスタを形成しているのがわかる。また、図 2(b)および図 2(c)をみると、界面活性剤の親水基が水クラスタ側に配向し、逆ミセルを形成していることがわかる。図 2(b)および図 2(c)では水分子が一見分散しているようにも見えるが、これは周期的境界条件による効果であり、実際には水分子は凝集している。界面活性剤の親水基が水クラスタ側に配向し、逆ミセルを形成することは既に実験結果からの仮説として示唆されていたが、本研究による分子動力学シミュレーションによって理論的に分子レベルで示すことができた⁽⁸⁾。

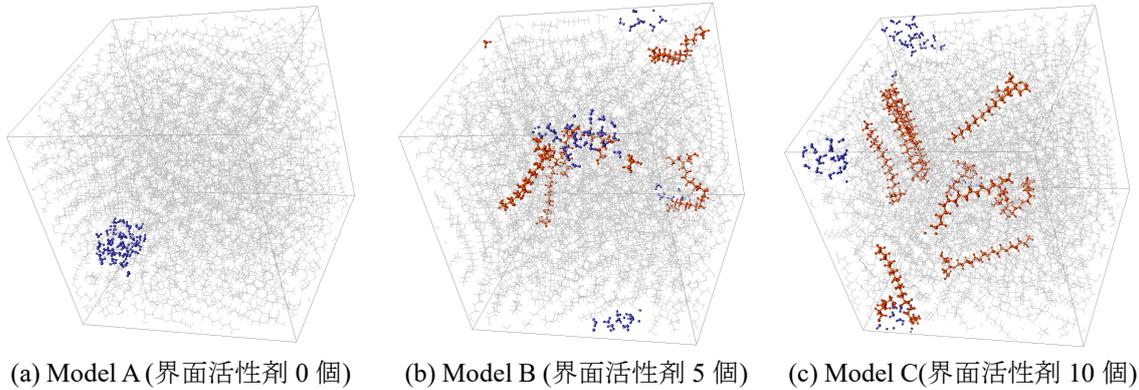
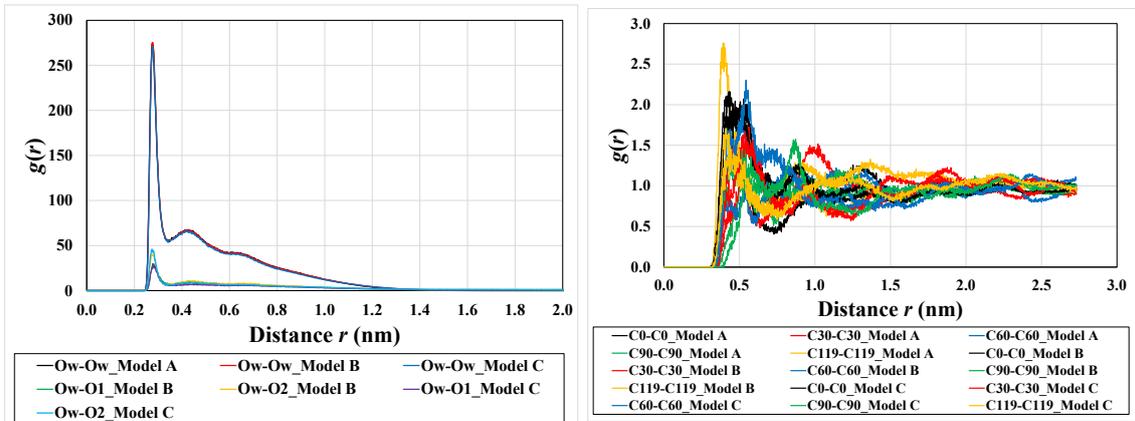


図2 分子動力学シミュレーション後の最終構造

(2) 分子間相互作用に関連するエネルギーのうち、共有結合に関係していない静電エネルギー、ファンデルワールスエネルギー、水素結合エネルギーの3つに着目し、図 3 に示す動径分布関数を使用して解析を行った⁽⁸⁾。動径分布関数の縦軸 $g(r)$ は、参照する原子とその周囲に位置するもう一つの原子の分布(存在確率)を距離 r の関数として定義したものである。動径分布関数からは、原子間距離や相互作用の強さ、分子構造(結晶、液体、非晶質)なども得られる。図 3(a)の酸素原子間では最初の鋭いピーク(第一近接距離)は 0.28nm であり、水素結合距離である 0.272nm にほぼ一致している。すなわち、水分子の酸素原子間(図 3(a)中の O_w-O_w)および水分子の酸素原子と界面活性剤の酸素原子間(図 3(a)中の O_w-O1 および O_w-O2)では、酸素原子が特定の距離に居続けており、双極子-双極子相互作用(ここでは、水素結合)による強い相互作用があることがわかる。さらに、 0.24nm (最近接原子間距離)以下は零となっているが、これは酸素原子間の電子軌道の重なりによる反発力(ファンデルワールス反発項)によってそれ以上原子が接近できないことを示している。同様に、図 3(b)のポリエチレン中の炭素原子間においても、炭素原子間の電子軌道の重なりによる反発力(ファンデルワールス反発項)によって 0.35nm (最近接原子間距離)以下には原子が接近できないことを示している。図 4 に、図 3 で得られた最近接原子間距離から算出した2つの原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーであるレナード-ジョーンズ・ポテンシャルを示す。図 4 中の式の右辺の -12 乗(距離の関数)の部分ファンデルワールス反発項に相当する。



(a) 酸素原子間

(b) 炭素原子間

図 3 動径分布関数による分子間相互作用の検討

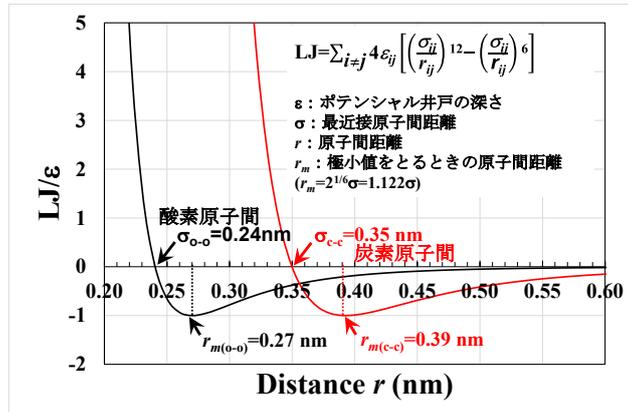


図4 最近接原子間距離から得られるレナード-ジョーンズ・ポテンシャル

(3) 図5は、量子化学計算により得られた図2(b)の Model B における逆ミセル、水クラスタ、水クラスタと界面活性剤の組み合わせおよび分子動力学シミュレーション前後の界面活性剤の分子構造とエネルギー準位をそれぞれ示している⁽⁸⁾。一番左の逆ミセルのエネルギーギャップは、水クラスタ+界面活性剤1のエネルギーギャップよりも水クラスタ+界面活性剤2のエネルギーギャップに近い。これは水クラスタと界面活性剤の水素結合の数に関係している。図6に示すように、最高被占軌道(HOMO 準位)の上昇は、水素結合の数、酸素原子の高い電気陰性度、および界面活性剤の電気双極子モーメントの大きさに関係していることがわかった。

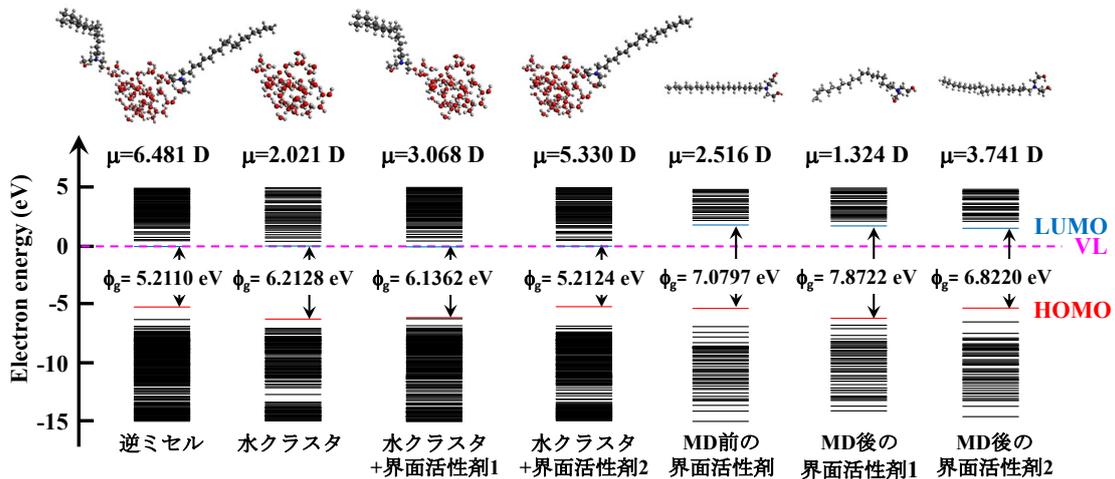


図5 逆ミセル、水クラスタ、水クラスタと界面活性剤の組み合わせおよび分子動力学シミュレーション前後の界面活性剤の分子構造とエネルギー準位

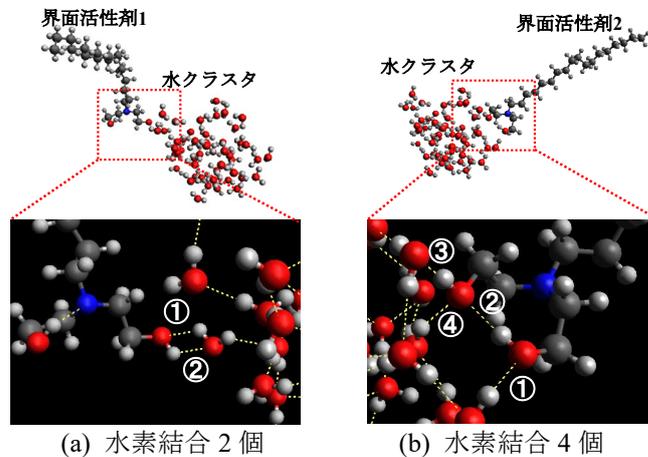


図6 水クラスタと界面活性剤の組み合わせによる水素結合の数

<引用文献>

- (1) Y. Sekii, N. Momose, K. Takatori, T. Goto, A study of water tree suppression in polymeric insulating materials, 2000 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol.1, 2000, 347-350.
- (2) Y. Sekii, N. Momose, K. Takatori, Y. Kanemitsu, T. Goto, Effect of surfactant on water tree generation in XLPE, Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 2003, 927-931.
- (3) 関井 康雄、固体絶縁材料と静電植毛、静岡学術出版、2016、176-178.
- (4) M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (5) A. D. Becke, Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, J. Chem. Phys., Vol.98, 1993, 5648-5652.
- (6) Q. Yin, L. Zhang, B. Jiang, Q. Yin, and K. Du, Effect of Water in Amorphous Polyvinyl Formal: Insights from Molecular Dynamics Simulation, J. Mol. Model., Vol.21, 2015, 1-9.
- (7) M. J. Abraham, D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, and the GROMACS development team, GROMACS User Manual version 5.0.7, 2015.
- (8) H. Uehara, T. Okamoto, S. Iwata, Y. Sekii, T. Takada, Y. Cao, Intermolecular interaction and electric field dependence of reverse micelle on water tree initiation in polyethylene, 2019 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2019, 30-33.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uehara Hiroaki, Iwata Shinya, Sekii Yasuo, Takada Tatsuo, Cao Yang	4. 巻 139
2. 論文標題 Molecular Dynamics Simulation and Quantum Chemical Calculations of Surfactant Having Suppression Effect on Water Trees	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 92～98
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.139.92	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hiroaki Uehara, Tatsuki Okamoto, Shinya Iwata, Yasuo Sekii, Tatsuo Takada, Yang Cao
2. 発表標題 Energy Level Gradient Under Electric Field Revealed by Molecular Dynamics Simulation of Polyethylene and Antioxidant
3. 学会等名 2020 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroaki Uehara, Tatsuki Okamoto, Shinya Iwata, Yasuo Sekii, Tatsuo Takada, and Yang Cao
2. 発表標題 Intermolecular Interaction and Electric Field Dependence of Reverse Micelle on Water Tree Initiation in Polyethylene
3. 学会等名 2019 Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Uehara, Shinya Iwata, Weiwang Wang, Yasuo Sekii, Tatsuo Takada, and Yang Cao
2. 発表標題 Molecular Dynamics Simulation and Density-Functional Analysis on Suppression Effect of Electrical Tree in Antioxidant-added Polyethylene
3. 学会等名 2018 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大木義路、植原弘明、八島正史、牟田神東達也、藤井雅治、田中康寛、柴田勝司、加治巨章、今井隆浩、平松星紀、宮田健治、香川博之、和智大介、三村研史、高田じゅん、佐々木雄一、小迫雅裕、國重昌志、八木啓介、森川敦司、藪中一洋、信山克義、鈴木寛、森下卓也、寺尾潤、富川真佐夫、大村昌己、熊野岳、永島田貴之、野村和宏、他41名	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 536
3. 書名 高分子材料の絶縁破壊・劣化メカニズムとその対策	

〔産業財産権〕

〔その他〕

高電圧研究室 http://ee.kanto-gakuin.ac.jp/lab01.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岡本 達希 (Okamoto Tatsuki) (00371550)	関東学院大学・工学総合研究所・研究員 (32704)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	University of Connecticut		