

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
関東学院大学 理工学部	教授	植原 弘明

研究テーマ

分子動力学を使用した界面活性剤添加時の水トリー抑制メカニズムの解明

研究報告

1. 研究の背景と目的

筆者は、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発生が抑制されるとの実験的知見を共同研究者から得ていた。そこで、水トリー劣化が発生する状況を分子動力学シミュレーションで作成し、ポリエチレン内での界面活性剤や水分子の動きを把握することにした。その後、一部分の分子をピックアップし、量子化学計算の一種である密度汎関数法を使用して、分子間相互作用の解析をおこなった。さらに、電界を印加して水と高電界が共存する状況を作り出し、分子間相互作用の解析をおこなうことを目的とした。

具体的には、まず母体絶縁材料となるポリエチレン(i-イコサヘクタン, $C_{120}H_{242}$)と4種類の界面活性剤((1)ステアリルジエタノールアミン($C_{22}H_{47}NO_2$), (2)ステアリルジエタノールアミンモノステアレート($C_{40}H_{81}NO_3$), (3)ステアロイルジエタノールアミド($C_{22}H_{45}NO_3$), (4)ラウロイルジエタノールアミド($C_{16}H_{33}NO_3$))の量子化学計算をおこなった。次に、ポリエチレンに界面活性剤を添加して分子動力学シミュレーションをおこない、逆ミセル形成と水の可溶性の確認をおこなった。さらに、形成された逆ミセルの量子化学計算をおこない、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の検討と電界印加の影響を調査して水トリー抑制メカニズムを検討した。

2. 研究成果および考察

界面活性剤による水トリーの抑制に関して、下記の知見を得ることができた。

- (1) 図1に示すように、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て水クラスタを形成し、界面活性剤の親水基は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。共同研究者による実験では、上記が以前より示唆されていたが、分子動力学シミュレーションによって理論的にも実証することができた。

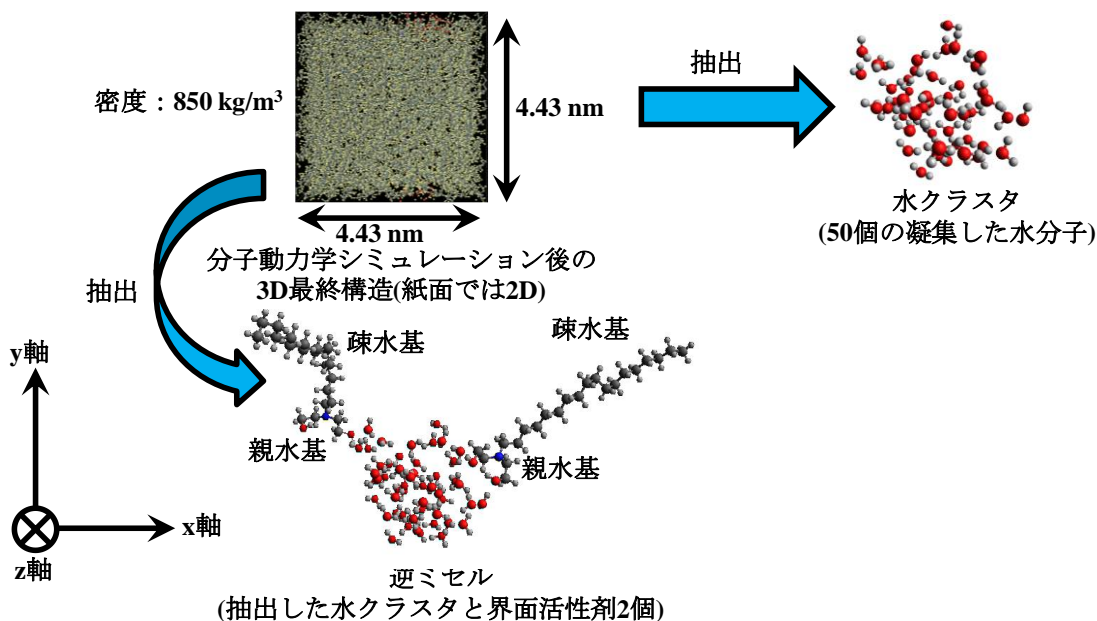


図1 分子動力学シミュレーション後に抽出した水クラスタと逆ミセル

(2) 分子間相互作用に関連するエネルギーである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2に示す動径分布関数を使用して解析をおこなった。なお、図2中の凡例にあるModel A~Cは、Aが界面活性剤0個、Bが界面活性剤5個、Cが界面活性剤10個を添加したことを意味している。図2中のそれぞれの縦軸 $g(r)$ 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)を原子間距離 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)などが得られる。図2(a)の酸素原子間では最初の鋭いピークは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。水分子の酸素原子間(図2(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2(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2(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以下には原子が接近できないことを示している。図3に、図2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3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。

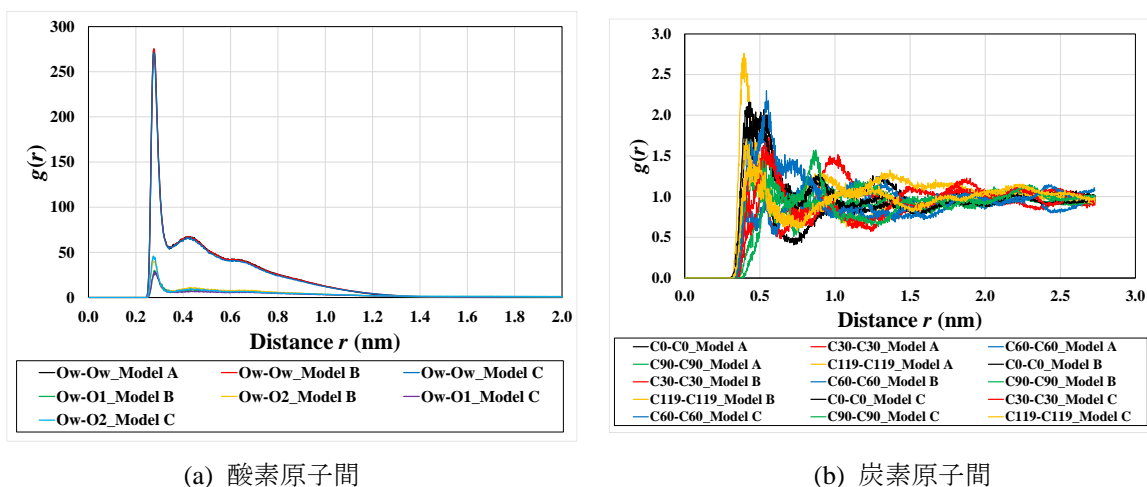


図2 動径分布関数による分子間相互作用の検討

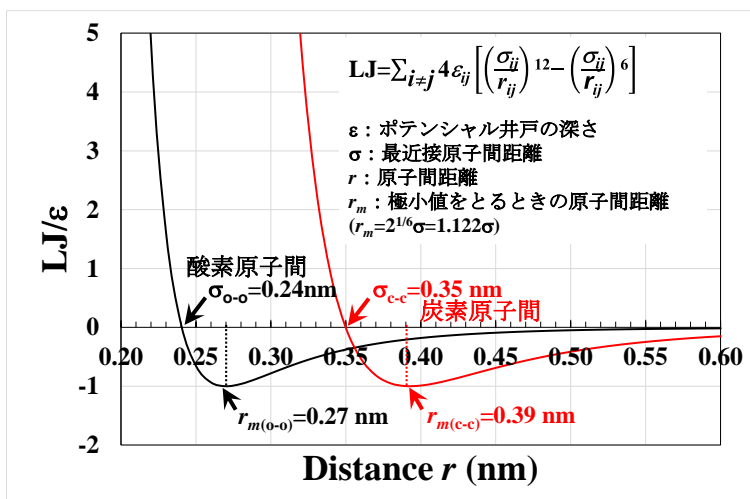


図3 原子間距離に対するレナード・ジョーンズポテンシャル

(3) 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、分子動力学シミュレーション前後の界面活性剤の量子化学計算により、図4に示す最高被占軌道 (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。

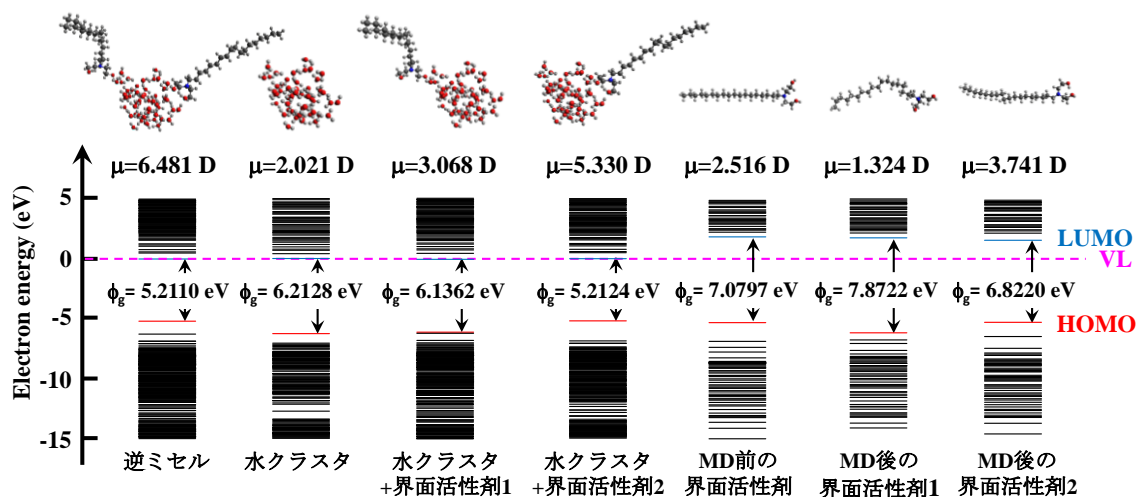


図4 分子動力学シミュレーション後に抽出した逆ミセル，水クラスタ，水クラスタと界面活性剤の組み合わせの分子構造および量子化学計算によって得られたエネルギー準位

3. 将来展望

今回の研究助成金は，主に実験(Q(t)法：電流積分電荷法)用の電極作製等に使用させて頂いた。今後はこの実験装置を使用して実験データ(蓄積電荷量特性)を取得し，その考察に分子動力学シミュレーションや量子化学計算等の今回使用した計算科学(理論的アプローチ)を適用していく予定である。

4. 研究発表

< 学術論文 >

- (1) Shinya Iwata, Hiroaki Uehara, Tatsuki Okamoto, Yasuo Sekii, and Tatsuo Takada: “Influence of External Electric Fields and Temperature on the Behaviour of Water and Acetophenone Molecules in C120H242 Chains: A Molecular Dynamics Study”, Materials Today Communications, Vol. 28, No. 10 2514, pp. 1-10, June 2021.
- (2) Hanwen Ren, Tatsuo Takada, Hiroaki Uehara, Shinya Iwata, and Qingmin Li: “Research on Charge Accumulation Characteristics by PEA Method and Q(t) Method”, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 70, No. 6004209, January 2021.
- (3) Hiroaki Uehara and Tatsuki Okamoto: “Modeling and Analysis of Partial Discharge Phenomena Using Integral Equations”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 27, No. 6, p.1915-1923, December 2020.
- (4) Matthew Tefferi, Mohamadreza Arab Baferani, Hiroaki Uehara, and Yang Cao: “The Correlation and Balance of Material Properties for DC Cable Insulation at Design Field”, IEEE Access, Vol. 8, p. 187840-187847, October 2020.

< 国際会議 >

- (1) Hiroaki Uehara, Tatsuki Okamoto, Shinya Iwata, Yasuo Sekii, and Tatsuo Takada: “Analysis of Charge Trap Depth Using Q(t) Method and Quantum Chemical Calculation in XLPE and PE with Phenolic Antioxidant”, 2021 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (発表予定), October 2021.
- (2) Hiroaki Uehara, Tatsuki Okamoto, Shinya Iwata, Yasuo Sekii, Tatsuo Takada, and Yang Cao: “Energy Level Gradient Under Electric Field Revealed by Molecular Dynamics Simulation of Polyethylene and Antioxidant”, 2020 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Virtual), pp. 189-192, October 2020.
- (3) Tatsuki Okamoto and Hiroaki Uehara: “Construction of Integral Equation to Calculate Partial Discharge Characteristics for Asymmetric Electrode Systems”, 2020 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (Virtual), pp. 306-309, October 2020.

< 国内口頭発表 >

- (1) 高田達雄, 岩田晋弥, 橘川昂平, 植原弘明: 「Q(t)測定によるXLPEでの電荷蓄積の計測時間依存性の評価」, 電気学会誘電・絶縁材料/電線・ケーブル合同研究会DEI-21-051, EWC-21-005, pp. 7-12, 2021年3月.
- (2) 岩田晋弥, 植原弘明, 岡本達希, 関井康雄, 高田達雄: 「高分子材料の絶縁劣化と劣化抑制メカニズムの検討」, 令和3年電気学会全国大会シンポジウムS4-6, pp. 21-24, 2021年3月.
- (3) 岩田晋弥, 植原弘明, 関井康雄, 高田達雄: 「高分子材料の絶縁劣化抑制原理の解明～分子動力学計算による界面活性剤の機能検証～」, 令和2年電気関係学会関西連合大会G1-16, 2020年11月.