油中に溶解した水クラスタの伝導性に及ぼす疎水基の作用

学生員 太田 浩司* 正員 曾禰 元隆*

終身会員 光井 英雄*

Effect of Hydrophobic Groups on the Conduction of Water Cluster

Koji Ota*, Student Member, Mototaka Sone*, Member, Hideo Mitsui*, Life Member

Dissolved water in insulating liquid had been regarded as a kind of impurities that deteriorate electrical properties. Recently, the state and the behavior of water molecules in liquid were measured by IR method. And it had been analyzed where water molecules bond around dielectric molecule and how many molecules gather around polar base among the alkyl chain.

The transformer oil consists of saturated hydrocarbons that are composed of the various length of alkyl chain. So in the case that hydrocarbon molecules include the polar base such as carbonyl group and ketonic group because of aging and oxidizing, it should be cared that water cluster interact with not only polar groups but also hydrophobic groups. In this paper, water was dissolved in ketonic compound with various length of alkyl chain. The effects of hydrophobic groups on the ratio of water clusters and on the conduction of water cluster were discussed. As a result, when the alkyl chain of ketonic compound become long, the ratio of small water clusters such as dimer and trimmer decreased. And the result from the relationship between the ratio of water clusters and the conductivity, it was appeared that the small water cluster contribute to increase of conductivity.

キーワード：水クラスタ、疎水基、導電率、IR スペクトル

Keywords : water cluster, hydrophobic group, conductivity, IR spectrum

1. まえがき

絶縁油中に溶解した水分は、絶縁性低下の要因となることが知られており、鉱油やシリコン油等の代表的な液体について、破壊電圧の低下⁽¹⁾⁽²⁾や導電率⁽³⁾ $\tan \delta$ ⁽⁴⁾の増加が報告されてきた。これらの絶縁性の低下は、主にカールフィッシャー計を用いて測定された、油中水分の総量との関係が示されてきた。近年ではこの油中水分をはじめ、有機化合物中に溶解した水分の存在状態が、赤外吸収法によって分析されている。油中水分の総量だけではなく、化合物分子と水分子との水素結合状態や、水素結合によって形成される様々な水クラスタの組成および帰属から、絶縁性低下に及ぼす水分の作用が議論可能な状態にある。

赤外吸収法によって観測される油中溶解水分すなわち溶存水の存在状態は、伝導性と密接に関連していることが報告されてきた。板橋らは飽和炭化水素、不飽和炭化水素を始め、各種液体化合物中の溶存水を赤外吸収法によって分析し、化合物分子と相互作用した拘束水が、導電率増加の要因となっていることを報告している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。この拘束水の伝

導性について、岩沢らは水素結合力が大きい水分子ほど導電率増加に寄与していることを明らかにしている⁽⁷⁾。著者らも電子吸引性基および電子供与性基をもつ液体化合物中拘束水の伝導性について検討し、電子吸引性基と相互作用した水分子が伝導に作用することを報告してきた⁽⁸⁾。

近年では上記に述べた拘束水の存在状態について、水分子が化合物分子と相互作用する位置や、特定の位置に相互作用した水分子の量を求めることができる。高岡らは各種飽和^{(9)~(12)}、不飽和⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、芳香族炭化水素⁽⁹⁾を始め、エーテル⁽¹²⁾⁽¹³⁾、ケトン⁽¹²⁾、エステル⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾等に溶解した水分子が形成する集合体（クラスタ）の状態を明らかにしている。著者らはこれらの結果から、絶縁性低下に作用する水クラスタの帰属や組成について検討を行い、シリコン油中ではダイマ、トリマの小クラスタが伝導に作用していることを報告してきた⁽¹⁴⁾。そして前報において、酸化劣化を想定した油中で形成される水クラスタと伝導との関係について報告し、劣化の進行に伴って成長する水クラスタが、主に伝導に作用することを明らかにしてきた⁽¹⁵⁾。

鉱油系絶縁油をはじめ、前述した有機化合物の多くは、化合物分子中に疎水基であるアルキル鎖を含んでいる。著者らがこれまでに報告した化合物⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾も、実際には極性基とアルキル鎖の結合によって構成されている。そしてこう

* 武蔵工業大学工学部電気電子工学科
〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1
Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of
Engineering, Musashi Institute of Technology
1-28-1, Tamazutumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557

した化合物中で形成される水クラスタの内訳には、極性基だけでなく、水に対して疎水性のアルキル鎖とも相互作用する水クラスタの帰属が報告されており、水クラスタの形成に対して、アルキル鎖が立体的な障害となりうることを示唆されている⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾。したがって、水クラスタの伝導性を検討する際には、極性基と水分子との相互作用だけではなく、水クラスタの帰属や組成に及ぼす疎水基の作用を考慮する必要がある。本論文では、極性基とアルキル鎖をもつ化合物中に溶解した水分の存在状態を、赤外吸収法で分析した。そして化合物中に形成される水クラスタの組成および電気伝導性に及ぼす、アルキル鎖の作用を検討した。その結果、化合物分子中のアルキル鎖が長くなることにより、ダイマおよびトリマの小クラスタの生成割合、および導電率が低下することを確認した。そして水クラスタの生成率と導電率との関係から、これらの小クラスタが実質的に伝導に作用していることを明らかにした。

2. 実験方法

〈2・1〉 試料および水分量の調整 大容量変圧器の液体絶縁材料として多用される鉱油は、分子量の異なる様々な脂肪族炭化水素の混合から成っており、この化合物の劣化によって、ケトン、アルデヒドやエステル等の極性基が生成する⁽¹⁶⁾。本論文では、こうした極性基をもつ化合物と相互作用した、水クラスタの組成、および伝導性に対し、疎水基の及ぼす作用を検討するため、炭素数の異なるアルキル鎖をもつ、ケトン化合物を複数選択した。このとき、化合物分子中のケトン基の位置およびケトン基両端に結合するアルキル鎖の長さを考慮し、 $C_nH_{2n+1}-CO-C_nH_{2n+1}$ ($n=1 \sim 5$) および $C_4H_9CO-C_nH_{2n+1}$ ($n=1,2,4,6$)を用いた。前者はケトン基両端の側鎖炭素数が同じ化合物、後者はケトン基両端の側鎖炭素数が異なる化合物である。

これらの試料は水分量調整をするため、モレキュラーシーブを用いて脱水処理を行った。この脱水試料にマイクロシリンジで精製水を滴下し、所定の溶存水分量を含む水する試料を作成した。溶存水分量は脱水～500ppmの範囲とし、100ppm 間隔で水分量を調整した。

〈2・2〉 赤外線吸収スペクトルの測定 化合物中に溶存した水分の存在状態、および水分量は、前報⁽¹⁵⁾と同様に、赤外線吸収スペクトルから求めた。スペクトルの測定条件は分解能 $4cm^{-1}$ 、ギャップ長 0.5mm、積算回数 150 回とし、室温において測定を行った。

測定した赤外吸収スペクトルの一例として、図 1 に 5-ウンデカノン ($C_{11}H_{20}O$) 中の溶存水スペクトルを示す。同図においてスペクトルは、 $4000 \sim 3000cm^{-1}$ に 2～3 つの主ピークをもつスペクトルとして観測され、化合物分子と相互作用した水クラスタが形成されていることが示されている。このスペクトルの吸光面積は、滴下した水分量と比例関係にあるため、こうした水クラスタを含む試料中の水分の量は、このスペクトルの吸光面積と、滴下水分量との検

図 1 5-ウンデカノン中の溶存水スペクトル
Fig. 1. Spectra of water in 5-undecanone.

(a) 飽和ウンデカノンの波形分離スペクトル

(b) 不飽和炭化水素周辺に形成されるクラスタの概要図

図 2 スペクトルの波形分離とクラスタの帰属
Fig. 2. Separated spectrum of water and structure of water cluster.

量線から求めた⁽¹⁵⁾。

〈2・3〉 溶存水を構成する水クラスタの状態分析 水クラスタの帰属は、前述した手法で測定した IR スペクトルを波形分離し、分離したピーク波数値を文献^{(9)~(13)}と照合して求めた。波形分離したスペクトルの一例を図 2 に示す。同図(a)にウンデカノン中溶存水の波形分離スペクトル、同図(b)にクラスタの状態を表す模式図を示す。同図より、溶存水は、帰属が明らかにされている次の 4 つの水クラスタ

を含む。

同図(a)より 3690cm^{-1} 付近に現れるピークは、ケトン基の酸素原子と直接水素結合した水分子の吸収に相当する⁽¹²⁾。以後この吸収を A クラスタと呼ぶ。 3630cm^{-1} 付近に現れるピークは炭化水素鎖の周辺に存在するダイマ、トリマの小クラスタの吸収に相当する⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。以後この吸収を B クラスタと呼ぶ。 3550cm^{-1} 付近に現れるピークは、A クラスタを核として、その周辺に房状に集合した水クラスタの吸収に相当する⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。以後この吸収を C クラスタと呼ぶ。 3470cm^{-1} 付近から低波数側に現れるピークは、化合物中のフリーボリウムに存在する大型クラスタの吸収に相当する⁽¹⁰⁾⁽¹²⁾。以後この吸収を D クラスタと呼ぶ。

こうして帰属を分類したピークの吸光面積から、各水クラスタの水分量を求めることで、溶存水を構成する水クラスタと電気伝導性との関係が検討できる⁽¹⁵⁾。

〈2・4〉 電気伝導試験 化合物の絶縁性低下に及ぼす水クラスタの作用を検討するため、直流電界下における導電電流の測定を行った。電流測定を行うためのテストセル電極は、ネサガラス製の平行平板電極（ギャップ長 0.5mm 、有効面積 4.3cm^2 ）を用いた。テストセルに試料を注入したのち、直流電圧 100V を印加し、電圧印加 10 分後の電流値、電極のギャップ長および電極面積から導電率を算出した。測定は全て室温にて行った。

3. 結果および検討

〈3・1〉 ケトン化合物中で形成される水クラスタに及ぼすアルキル鎖の効果 アルキル鎖長の異なる液体化合物中に溶解した水分の存在状態を、図 3 の赤外線吸収スペクトルに示す。同図(a) ～(c)にケトン基両端の側鎖炭素数が同じ化合物、同図(d) ～(f)にケトン基両端の側鎖炭素数が異なる化合物中の溶存水のスペクトルを示した。同図中、 n の数はケトン基両端、および片端の炭素数を表している。以後、前者を「対称」、後者を「非対称」と呼ぶ。

同図(a)より、液体化合物中に溶解した水分のスペクトルには、約 3650cm^{-1} および約 3550cm^{-1} の 2 箇所に主ピークが現れており、溶存水分量が増加すると、これらのピークの吸光度が増加する。この傾向はケトン基両端の炭素数が異なる同図(b)～(f)においても共通している。そして水分量が多くなるに従い、各ピークの波数位置は明瞭になる。

同図(a)はケトン基の両端に $n=1$ の炭化水素、すなわちメチル基が結合した化合物（アセトン）との相互作用によって形成された水クラスタのスペクトルである。炭素数 n が増加した同図(b)および(c)では、2 つのピークの他に、 3700cm^{-1} 付近に小ピークが確認できる。このピークは n が大きな化合物ほど明瞭に現れている。同様のピークは非対称で n の大きい同図(e)、(f)においても確認できる。なお同図(d)においても僅かに小ピークが現れているが、これは $n=1$ であってもケトン基の片端に $n=4$ のアルキル鎖が結合しているためと考えられる。このように、溶存水の存在状態は極性基のみでなく、疎水基であるアルキル鎖に対しても依存

図 3 化合物中溶存水のスペクトル
Fig. 3. The spectrum of water in liquids.

することが示されている。

側鎖炭素数の増加によって現れた約 3700cm^{-1} のピークは、約 3650cm^{-1} の主ピークのショルダーピークとして現れており、これらのピークが現れている波数位置に、水クラスタの吸収が含まれていることを示している。そこで溶存水を構成する個々の水クラスタの吸収波数位置、および生成量を求めるため、同図に示した各スペクトルを波形分離した。その結果を図 4 に示す。同図は波形分離の一例として図 3(c)に示した $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-CO-C}_5\text{H}_{11}$ 中溶存水スペクトル（溶存水分量は 523ppm ）の解析結果を示した。

同図より、スペクトルは大小 10 個ほどのピークの重ね合

図4 波形分離された溶存水スペクトル($C_5H_{11}-CO-C_5H_{11}$)
(対称: $n=5$ 、水分量 523ppm)
Fig. 4. Separated spectrum of water in
 $C_5H_{11}-CO-C_5H_{11}$.

わせによって構成されていることが判る。このうち 3688cm^{-1} 、 3633cm^{-1} 、 3543cm^{-1} に現れるピークが、それぞれ前章に述べた A、B、C クラスタに相当し、 3400cm^{-1} 以下の小ピーク群が D クラスタに相当する。そして個々のピークの面積が、総溶存水分量に占める各クラスタの水分量に対応し、同図から求めた結果、A クラスタは 30ppm、B、C、D クラスタはそれぞれ 133ppm、264ppm、77ppm 存在した。他の化合物においても、同様な波数位置に A～D クラスタに相当するピークが現れており、分離したピークの面積から、各々の側鎖長における各水クラスタの生成量を求めることができる。ただしこの生成量は、化合物中の総溶存水分量に依存する。そこで図 3 に示した溶存水分量域において A～D 各クラスタの生成量を比較した結果を図 5 に示す。同図には図 3 に示した試料のうち、対称の化合物中の溶存水スペクトルを波形分離し、総溶存水量中の生成量を 4 種類の帰属別に表している。

同図より、総溶存水量の増加に伴い各水クラスタの水分量も増加するが、生成量は水クラスタの帰属によって大きく異なる。同図(b)および(c)に示す B および C クラスタはほぼ同じ生成量であり、A および D クラスタと比較して多いことが判る。このうち B クラスタに着目すると、水クラスタの生成量は総溶存水量に比例して、直線的に増加している。そしてこの増加の傾きはアルキル鎖長によって異なっている。この傾向は A、C、D クラスタにおいても確認できる。なお、非対称の化合物においても、A～D クラスタの生成量は対称の化合物とほぼ同じであったことを付記する。

総水分量に対して一定の傾きで増加する各水クラスタの水分量は、各々のクラスタが、総水分量が増加しても常に一定の割合で存在していることを示している。そしてアルキル鎖長によってこの傾きが異なっていることから、水クラスタの生成する割合が、疎水基であるアルキル鎖の影響を受けていると考えられる。そこで液体中に占める各水クラスタの生成割合とアルキル鎖長との関係を図 6 に示す。同図は図 3 に示す水分量域において、化合物中で形成され

図5 溶存水中の水クラスタの生成量
Fig. 5. The amount of water cluster in the liquids.

る各水クラスタの生成割合を、アルキル鎖長に対する依存性として示した。なお、同図では対称および非対称を同一図中に示すため、アルキル鎖長は、ケトン基の炭素を除く、化合物の総炭素数とした。従って図中の炭素数 n' は対称では $n'=2n$ 、非対称では $n'=4+n$ となる。同図より、水クラスタの生成割合は同図(c)に示す C クラスタが最も多く 40～50%、同図(b)に示す B クラスタが 20～40% 存在しており、この 2 種類の水クラスタによって、全溶存水の 60～90% が占められている。そして A および D クラスタが 1～10% 存在しており、これら 4 つの水クラスタの生成割合は、総水分量が 100～500ppm の範囲で増加してもほとんど変わらない。そこで各水クラスタのアルキル鎖長依存性に注目すると、同図(a)に示す A クラスタは、 $n'=2$ では 1～2% 存在しているが、アルキル鎖長の増加と共に僅かに増加し、 $n'=10$ では 5～7% の割合を占めている。同様の傾向は、多少ばらつきはあるものの、同図(d)に示す D クラスタにおいても確認でき、対称では 9.0～12%、 n' の変化幅が少ない非対称に

図6 水クラスタの存在割合に及ぼすアルキル鎖長の効果
Fig. 6. The effect of the alkyl chain on the ratio of water cluster.

においても0.5~5.0%の増加が確認された。これら2つの水クラスタの生成割合は、アルキル鎖長が長くなることで、僅かに増加することが示されている。これに対し同図(b)に示すBクラスタでは、アルキル鎖長が長くなるに従い水クラスタの割合は減少している。アルキル鎖長の短い($n'=2\sim4$)化合物では30~40%存在していた水クラスタが、アルキル鎖長の長い($n'=8\sim10$)化合物では20~30%まで減少する。この減少傾向は、AおよびDクラスタの増分より明確に現れている。アルキル鎖長の増加に伴う小クラスタの減少は、高岡氏らによってエーテル化合物中でも生じることが報告されており、疎水基の立体障害によって小クラスタが減少する一方で、フリーボリウム中の大型クラスタが増加することが示されている⁽¹³⁾。一方同図(c)に示すCクラスタでは、40~50%の範囲に分散して存在しており、アルキル鎖長に依存した水クラスタ割合の明確な増減は見られなかった。こうした各水クラスタの存在割合は、化合物が対称で

あっても非対称であっても同一プロット上に分布している。すなわち、水クラスタの組成は、ケトン基両端のアルキル鎖長の対称性に関わらず、アルキル鎖の総炭素数のみに依存することが示されている。

このように、ケトン化合物中の溶存水を構成する水クラスタの組成は、疎水基であるアルキル基の長さに依存する。水クラスタの帰属を考慮すると、AおよびDクラスタ、すなわち、ケトン基と直接水素結合した水分子および化合物分子間に存在する大型クラスタの生成割合は、アルキル鎖長と共に増加する。一方Bクラスタすなわちアルキル鎖周辺に存在するダイマ、トリマの小クラスタの生成割合は、アルキル鎖が長くなると減少することが明らかになった。化合物分子の周辺に形成される水クラスタの構造が、アルキル鎖を構成する分子の立体的な障害を受けていると考えられる。

〈3・2〉 溶存水を構成する水クラスタの電気伝導 化合物中に溶解した水クラスタの組成は、疎水基であるアルキル基の炭素数に依存していることが明らかになった。そこで化合物の伝導性に及ぼす溶存水的作用を、アルキル鎖長および水クラスタの組成から検討していく。

化合物中の溶存水が増加することで実際に絶縁性が低下する現象を図7に示す。同図は対称および非対称の化合物の直流導電率を、図3のスペクトル吸光面積から算出した総水分量に対する依存性として示した。なお図中のアルキル鎖長は、ケトン基を除く炭化水素基の総炭素数 n' とした。

同図より、数十~数百ppmの水分量域において、化合物の導電率は、いずれのアルキル鎖長においても総水分量の増加と共に増加している。前節で述べたように、溶存水は化合物分子と相互作用した水クラスタから構成されており、この水クラスタの総量が伝導性を高める一要因であることが示されている。そして導電率は総水分量に対して常に様な増加傾向を示すわけではなく、同図に示すように、化合物のアルキル鎖長に応じて $10^{-9}\sim10^{-7}\text{S/m}$ にシフトしている。そこで含水状態における化合物の導電率とアルキル鎖長との関係を図8に示す。

同図は100~500ppmの同一水分量域における各化合物の導電率を、ケトン基を除く炭化水素基の総炭素数 n' に対する依存性として示した。同図より、 $n'=2$ において $10^{-7}\sim10^{-6}\text{S/m}$ のオーダーであった導電率は、アルキル鎖長が長くなると共に減少し、 $n'=10$ において $10^{-9}\sim10^{-8}\text{S/m}$ に分布している。そして化合物のアルキル鎖長が対称であっても非対称であってもほぼ同じ減少傾向を示し、導電率の減少がケトン基の位置によらず、アルキル鎖の長さのみに依存することが示されている。この導電率の減少傾向は、総水分量が多くなると高導電率側にシフトする。

このようにケトン化合物の導電率は、水クラスタの溶解によって増加するが、同一水分量域であっても、アルキル鎖長の長い化合物では低い導電率を示す。このため、溶存水分の絶対量のみではアルキル鎖長に起因した導電率の低下を説明できない。溶存水の電気伝導性は、単に化合物中

図7 化合物の導電性に及ぼす溶存水の作用

Fig. 7. The effect of total amount of water on conductivity of the liquids.

図8 導電率のアルキル鎖長依存性

Fig. 8. The dependence of conductivity on alkyl chain.

水分の絶対量だけでなく、溶存水の存在状態に依存することが示されている^{(5)~(8)(15)}。本論文においても、すでに前節において示したように、溶存水を構成する水クラスタの組成は、化合物のアルキル鎖長に依存する。そこで化合物の導電率を、水クラスタの組成に対する依存性として示した結果を図9に示す。同図は図6において求めたA~Dクラスタの存在割合と導電率との関係を、100~500ppmの水分量域において示した。このときアルキル鎖長が増加する方向を同図中に矢印で示しておく。同図(a)より、Aクラスタでは水クラスタの割合が増加すると、導電率は低下している。同様の傾向は、ややばらつきはあるものの、同図(d)に示すDクラスタにおいても確認できる。

これに対し、同図(b)に示すBクラスタでは、水クラスタの割合が増加すると導電率は増加している。Bクラスタはアルキル鎖周辺に存在するダイマ、トリマの小クラスタに相当し、この水クラスタの存在割合が、実質的に伝導に作用

図9 溶存水を構成する水クラスタの割合と導電率との関係

Fig. 9. Relationship between the ratio of water cluster and the conductivity of the liquids.

することを意味している。

このように、化合物中に溶解した水クラスタは、総量が増加することで導電率は増加するが、水クラスタの帰属ごとの導電性を検討した結果、水クラスタの組成が、極性基だけではなく、疎水基であるアルキル鎖の影響を受けること、また、水分量が同一であっても、化合物中のダイマ、トリマの小クラスタの割合が高くなるほど導電率は増加することが明らかになった。水クラスタの伝導性が、アルキル鎖の立体的な障害に依存しているといえよう。

4. 考察 ~エステルと相互作用した水クラスタの伝導に及ぼす疎水基の効果~

前章において、ケトン化合物と相互作用した水クラスタの組成は、疎水基であるアルキル鎖長に依存し、Bクラス

図 10 酢酸エステル中水クラスターの割合と導電率との関係

Fig. 10. Relationship between the ratio of water cluster and the conductivity of the liquids.

タの割合が増加すると、実質的に導電率が増加することを明らかにした。こうしたアルキル鎖をもつ飽和炭化水素の、酸化劣化によって生じる極性化合物には、主として前述したケトン化合物の他、 $-\text{COO}-$ で示されるエステル化合物も含まれる。そこで各種エステル化合物中に溶解した水クラスターの伝導に及ぼすアルキル鎖の作用を図 10 および図 11 に示す。図 10 に脂肪族エステルである酢酸化合物 ($\text{CH}_3\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$: $n=1,2,4,5,6,12$)、図 11 にコンデンサ油を模擬した芳香族エステルであるフタル酸化合物 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1})_2$: $n=2,4,8,9$) 中の水クラスターの組成と導電率との関係を示した。なお、水分の作用をより明確にするため、溶存水分量は前章より多い 500~4000ppm の範囲で計測を行った。

図 11 フタル酸エステル中水クラスターの割合と導電率との関係

Fig. 11. Relationship between the ratio of water cluster and the conductivity of the liquids.

図 10 より、同図(a)および(c)に示す A、C クラスターでは、水クラスターの割合はほとんど変わらず、導電率が $10^{-10} \sim 10^{-7} \text{S/m}$ に分布している。同図(d)に示す D クラスターでは水クラスターの割合が多くなると導電率は低下している。これに対し、同図(b)に示す B クラスターでは、図中の矢印で示したように、アルキル鎖が長くなるほど水クラスターの割合は低下し、導電率が減少していく傾向を示している。B クラスターに見られるこのような傾向は、図 11 に示すフタル酸化合物においてより明確に現れている。同図(a)、(c)に示す A、C クラスターでは水クラスターの割合が多くなると導電率が低下するのに対し、同図(b)に示す B クラスターでは図 10 と同様、水クラスターの割合が多いほど導電率が増加している。

このように、さまざまな分子量からなる炭化水素化合物

で構成される油の酸化物を想定した、極性化合物と水分子との相互作用では、アルキル鎖長に依存した水クラスタ組成の増減が確認され、脂肪族ケトン、エステルおよび芳香族エステルのいずれにおいても、アルキル鎖と相互作用したダイマ、トリマの小クラスタの割合が、絶縁性評価の因子となりうる。

著者らはすでに、各種極性基をもつ化合物中水分の伝導について検討し、化合物と相互作用した水クラスタがブリッジを形成し、伝導のパス（導電路）として機能する伝導モデルを指摘してきた⁽⁸⁾。前述した結果は、油中で形成される水クラスタのうち、ダイマ、トリマがブリッジに作用していることを示唆していると考えられる。すなわち、分子量の小さい化合物では、ダイマ、トリマがブリッジの主な役割を果たすが、アルキル鎖が長くなり、立体障害によってこれらのクラスタの形成が阻害されると、導電率が低下すると考えられる。

さらにアルキル鎖が長い化合物で、少量のケトン化合物が飽和炭化水素中に分散した模擬劣化油では、クラスタ組成の大半を占める C クラスタが実質的に伝導に寄与し始めるようになる。これは前報⁽¹⁵⁾において報告した通りである。

今後は伝導に作用する水クラスタの種類を考慮し、水クラスタの伝導を抑制する手法を検討していく必要がある。

5. まとめ

化合物中に溶解した水分を構成するクラスタの組成と絶縁性に対し、化合物がもつ疎水基の作用を明らかにするため、アルキル鎖長の異なるケトン化合物と相互作用した水クラスタの電気伝導性を検討した結果、以下のことを明らかにした。

- ・ ケトン基両端に結合したアルキル鎖の炭素数が増加すると、アルキル鎖と相互作用したダイマ、トリマの水クラスタ（B クラスタ）の割合が減少する。
- ・ アルキル鎖の炭素数の増加に伴い、含水化合物の導電率は低下する。溶存水を構成する水クラスタの割合と導電率との関係を求めた結果、化合物中の B クラスタの割合が増加すると、実質的に導電率が増加することが明らかになった。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、有意義なご討論を頂いた本学エネルギー基礎工学科名誉教授高岡京先生に謝意を表す。

（平成 14 年 6 月 25 日受付，平成 14 年 11 月 6 日再受付）

文 献

- (1) T.Ishii, S.Namba, and Y.Makino : "Effect of Moisture on AC Breakdown Voltage of Chlorinated Insulating Oil at Low Temperature", *J. IEE Japan*, Vol.91, No.6, pp.153-161 (1971-6) (in Japanese)
石井・難波・牧野：「塩素化不燃性絶縁油の低温における交流破壊電

- 圧に及ぼす水分の影響」，電学誌，**91**, 6, pp.153-161 (1971-6)
- (2) T.Ishii and M.Ueda : "Effect of Moisture on AC Breakdown Voltage of Insulating Oils", *T. IEE Japan*, Vol.92-A, No.3, pp.44-48 (1972-3) (in Japanese)
石井・上田：「絶縁油の交流破壊電圧に及ぼす水分の影響」，電学論 A, **92**, 3, pp.44-48 (1972-3)
- (3) H.Shimokawa, A.Ohashi, and M.Ueda : "Electrical Conduction in Dielectric Liquid Films in Time Range 10^{-5} ~ 10^{-1} s", *T. IEE Japan*, Vol.101-A, No.2, pp.23-30 (1981-2) (in Japanese)
下川・大橋・上田：「液体誘電体薄膜の 10^{-5} ~ 10^{-1} s 領域の電気伝導」，電学論 A, **101**, 2, pp.23-30 (1981-2)
- (4) T.Yanari, M.Ikeda, Y.Taniguchi, and Y.Ishioka : "Oil Deterioration of Transformer for Long Term", *T. IEE Japan*, Vol.101-B, No.12, pp.17-24 (1981-12) (in Japanese)
矢成・池田・谷口・石岡：「変圧器絶縁油の長期運転劣化の調査結果」，電学論 B, **101**, 12, pp.17-24 (1981-12)
- (5) S.Itahashi, H.Mitsui, T.Sato, and M.Sone : "State of Water in Hydrocarbon Liquids and its Effect on Conductivity", *IEEE Trans. Dielect. Insul.*, Vol.2, No.6, pp.1117-1122 (1995)
- (6) S.Itahashi, H.Mitsui, and M.Sone : "State of Dissolved Water in Insulating Oil under Electric Field", *T.IEE Japan*, Vol.115-A, No.9, pp.896-902 (1995-9) (in Japanese)
板橋・光井・曾禰：「電界下における絶縁油中溶存水の挙動」，電学論 A, **115**, 9, pp.896-902 (1995-9)
- (7) T.Iwasawa, S.Itahashi, M.Sone, and H.Mitsui : "Effect of Bound Water Cluster in Liquid Dielectrics on Conductivity", *T. IEE Japan*, Vol.117-A, No.1, pp.65-72 (1997-1) (in Japanese)
岩沢・板橋・曾根・光井：「誘電体分子に拘束された水分子の導電に及ぼす効果」，電学論 A, **117**, 1, pp.65-72 (1997-1)
- (8) K.Ota, M.Sone, and H.Mitsui : "The Effect of Dissolved Water on Conductivity of Dielectric Liquid and the State of Dissolved Water", *J.IEE Japan*, Vol.21, No.12, pp.1023-1030 (2001-12) (in Japanese)
太田・曾禰・光井：「液体誘電体中溶存水の電気伝導性と溶存水の存在状態」，電気設備学会誌，**21**, 12, pp.1023-1030 (2001-12)
- (9) K.Takaoka, K.Kobayashi, M.Takahashi, and M.Sone : "Dissolved Water Analysis in Saturated, Unsaturated, and Aromatic Hydrocarbons by FTIR Spectroscopy and Thermal Stability of Dissolved Water", *Sekiyu Gakkaishi*, Vol.42, No.2, pp.93-99 (1999-2) (in Japanese)
高岡・小林・高橋・曾禰：「FTIR 分光法による飽和炭化水素、不飽和炭化水素および芳香族炭化水素中の溶存水の状態分析およびその熱安定性について」，石油学誌，**42**, 2, pp.93-99 (1999-2)
- (10) K.Takaoka, K.Kobayashi, M.Takahashi, and M.Sone : "Structure and Thermal Behavior of Dissolved Water in Saturated and Unsaturated Esters Studied by FT-IR Spectroscopy", *The Chemical Society of Japan*, No.12, pp.797-803 (1999-12) (in Japanese)
高岡・小林・高橋・曾禰：「FT-IR 分光法による飽和および不飽和エステル類中の溶存水の状態分析およびその熱安定性」，日化，No.12, pp.797-803 (1999-12)
- (11) K.Takaoka, K.Kobayashi, M.Takahashi, and M.Sone : "Analyses of Clusters of Water Dissolved in Tetradecane, Liquid Paraffin, and Polybutadiene by FT-IR Spectroscopy, and Effects of Coexisted Ions", *Sekiyu Gakkaishi*, Vol.43, No.2, pp.121-126 (2000-2) (in Japanese)
高岡・小林・高橋・曾禰：「FT-IR スペクトル法によるテトラデカン、流動パラフィンおよびポリブタジエン中の溶存水の状態分析：共存イオンの効果」，石油学誌，**43**, 2, pp.121-126 (2000-2)
- (12) K.Takaoka, K.Kobayashi, M.Takahashi, and M.Sone : "State Analysis and Thermal Changes of Dissolved Water in Decane, Dibutyl Ether, 3-Decanone and Methyl Decanoate as Determined by FT IR Spectroscopy", *The Chemical Society of Japan*, No.1, pp.25-31 (1999-1) (in Japanese)
高岡・小林・高橋・曾禰：「FTIR 分光法によるデカン、ジブチルエーテル、3-デカノンおよびデカン酸メチル中の各溶存水の状態分析およびその加熱変化について」，日化，No.1, pp.25-31 (1999-1)
- (13) K.Takaoka, K.Kobayashi, M.Takahashi, and M.Sone : "Structure and Thermal Behavior of Water Dissolved in Ethers Studied by FT-IR Spectroscopy", *The Chemical Society of Japan*, No.3, pp.313-319 (2002-3) (in Japanese)
高岡・小林・高橋・多留・高砂子・曾禰：「FT-IR 分光法によるエーテル類中の状態分析およびその熱安定性」，日化，No.3, pp.313-319 (2002-3)

-
- (14) K.Ota, M.Sone, H.Mitsui, and K.Takaoka : “State Analysis of Dissolved Water in Polydimethylsiloxane by FT-IR Spectroscopy and Effects of Water Clusters on Conduction Phenomena”, *The Society of Polymer Science Japan*, Vol.57, No.11, pp.701-707 (2000-11) (in Japanese)
太田・曾禰・光井・高岡：「FT-IR 分光法によるポリジメチルシロキサン中溶存水の状態分析および溶存水の絶縁性低下に及ぼす作用」, 高分子学論, **57**, 11, pp.701-707 (2000)
- (15) K.Ota, M.Miura, M.Sone, and H.Mitsui : “Conduction of Water Cluster in Modified Aged Oil”, *T.IEE Japan*, Vol.122-A, No.7, pp.695-701 (2002-7) (in Japanese)
太田・三浦・曾禰・光井：「酸化劣化を想定した油中で形成される水クラスターの電気伝導」, 電学論 A, **122**, 7, pp.695-701 (2002-7)
- (16) 井上：「絶縁油の劣化プロセスをさぐる」, 電気計算, Vol.44, No.8, pp.65-70 (1976-8)

太 田 浩 司

(学生員) 1974 年 1 月 15 日生。1996 年 3 月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。1998 年 3 月同大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、同大学大学院工学研究科博士課程在学中。液体絶縁材料中の微量水分の研究に従事。電気設備学会准会員。

曾 禰 元 隆

(正員) 1942 年 1 月 12 日生。1965 年 3 月武蔵工業大学電気工学科卒業。1968 年 3 月同大学大学院修士課程修了。1965 年 4 月同大学電気電子工学科助手。1990 年 4 月同教授、現在に至る。この間、1984 年アメリカ・クラークソン大学に客員研究員として 1 年間赴任。工学博士。主として有機絶縁材料の絶縁破壊機構、気中放電現象、電力系統における高速演算、放電灯安定器、ニューラルネットワーク、ファジィの電力への応用研究に従事。電気設備学会、IEEE 各会員。1972 年電気学会論文賞受賞。

光 井 英 雄

(終身会員) 1934 年 6 月 13 日生。1957 年 3 月武蔵工業大学電気工学科卒業。1963 年 3 月東京電機大学大学院電気工学専攻修士課程修了。1957 年 4 月武蔵工業大学電気電子工学科勤務。1976 年 4 月同教授。この間、1973 年イギリス・サルフォード大学に客員講師として 1 年間赴任。工学博士。主として電気絶縁物の絶縁破壊と放電機構に関する研究に従事。1972 年電気学会論文賞受賞。現在電気設備学会会員理事。