電気絶縁油における粘度と分子量の一考察

正員 宮本 晃 男 (三菱電機)

A View of Viscosity and Molecular Weight in Insulating Oil

Teruo Miyamoto, Member (Mitsubishi Electric Co.)

Various molecular weight measuring methods of insulating oil have been proposed from long ago. At present, method of Hirschler is well known. This method is obtained from the temperature dependence of viscosity, and is used frequently to measure ring analysis of insulating oil or lubricating oil. However, this method is hard to obtain the molecular weight.

So, here is studied about easy measuring method of the molecular weight. As a result, following equation was obtained from compensation law and the temperature dependence of viscosity,

$$M=0.053 \ln(\eta/0.0036)/(1/RT-0.001),$$

where M is the molecular weight (g/mol), η is the viscosity (Poise), R is 1.987 cal/mol · deg, T is the temperature (K).

By modifying the equation, the molecular weight calculating equation was obtained from the density at 15°C, d_{15} (g/cm³) and the kinematic viscosity at 40°C, ν_{40} (cSt) in Japanese Industrial Standard tests of insulating oils as follows,

$$M=87.2 \ln(2.73 d_{15} \nu_{40}).$$

In this study, further, temperature dependence equation of viscosity was deduced by using compensation law.

キーワード：絶縁油，粘度，分子量，補償効果，密度

1. ま え が き

液体の導電現象は，粘度と密接な関係が見られる。移動度 μ と粘度 η との積は，温度によらず一定という Walden 則があり，広い温度範囲では，次の修正 Walden 則が成り立つ⁽¹⁾⁽²⁾。

$$\mu\eta^m=\text{const.} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで， m は(2)式のようにキャリアイオンの式量 M_i と液体の分子量 M との比で表せる⁽¹⁾。

$$m=M_i/M \quad \dots\dots\dots (2)$$

従来，液体の導電現象には，シクロヘキサンや n -ヘプタンのような炭化水素液体がよく利用される。これらは分子量が一義的に決まることから，絶縁油に比べると扱いやすい。

絶縁油では導電現象，流動帯電現象の解析⁽³⁾の折

に，環分析ではそのつど分子量が測定される。しかしながら，その測定はかなり厄介である。それは，石油原油を精製して作られる絶縁油が多成分であり，そのため後述する特別な測定方法がとられているからである。

ここでは，以上の状況にかんがみ，絶縁油の粘度と分子量について考察し，併せて分子量を簡便に求める方法と，一点温度の粘度から他温度の粘度を推定する方法を検討した。

2. 分 子 量

第1章で述べたシクロヘキサンや n -ヘプタンは分子式で表せるが，多成分の絶縁油ではそれができない。その代わりパラフィンの炭素(C_p)，ナフテンの炭素(C_N)，アロマチックの炭素(C_A)がそれぞれ何%あるかで現される。

例として、主に高電圧大容量油入変圧器用として使われている JIS C 2320 の 1 種 4 号絶縁油の場合、鉛がらによって多少の差はあるものの、

$$C_P=15\%, C_N=35\%, C_A=50\%$$

のような構成になっている。これを環分析といい、絶縁油の屈折率、比重、分子量から求められる。

分子量を測定するには、氷点降下法と沸点上昇法が知られている。沸点が 250°C 以上の油の場合には、沸点上昇法が好ましいとされている。しかし、この測定はかなり面倒で手間がかかるため、間接的に分子量を求める方法が種々提案されてきた。方法としては、粘度-温度法、比重-粘度法などがある。絶縁油や潤滑油の分子量測定には、次の Hirschler の方法⁽⁴⁾が一般に利用されている。

$$M=180+S(H_{100}+60) \cdots \cdots (3)$$

$$S=4.146-1.733 \log\{(H_{100}-H_{210})-145\}$$

$$H_\theta=870 \log \log (\nu_\theta+0.6)+154$$

ここで、 H_{100} と H_{210} はそれぞれ 100°F と 210°F の動粘度 ν_{100} と ν_{210} とから求まるパラメータ、 θ は温度 (°F) である。このように 2 点温度の動粘度の測定と複雑な式によって、絶縁油の分子量が計算されている。

これが従来方法なので、ここでは Hirschler の方法で求めた分子量を基礎にして考察した。

3. 試料油

試料油は市販の絶縁油を分別蒸留して得た 6 種類と 3 種類の市販油を用いた。市販油はいずれも JIS 1 種 4 号油である。

表 1 に試料油の性状と分子量を示す。試料番号 1～6 は市販油の分別蒸留油、7～9 は市販油である。密度と比粘度は 25°C の値である。各試料油の分子量は、石油メーカーの絶縁油技術者が測定したものである。比粘度は動粘度と密度との積からも求められるが、

表 1 試料油の性状と分子量
Table 1. Property and molecular weight of sample oil.

試料 No.	密度 (g/cm ³ , 25°C)	比粘度 (Poise, 25°C)	分子量 (g/mol)
1	0.867	0.039	183
2	0.861	0.051	203
3	0.866	0.058	214
4	0.873	0.069	228
5	0.876	0.097	252
6	0.877	0.18	300
7	0.876	0.11	262
8	0.861	0.12	264
9	0.871	0.11	259

ここでは直読できる回転粘度計で測定した。

分別蒸留油について、図 1 に比粘度の温度依存性を示す。この関係は次の Andrade の式で表せる。

$$\eta=\eta_0 \exp (E / R T) \cdots \cdots (4)$$

ここで η : 比粘度 (Poise), η_0 : 定数, E : 活性化エネルギー (cal/mol), R : 1.987 cal/mol·deg, T : 絶対温度 (K)

図中、直線の傾きから活性化エネルギーの E , 切片からは頻度因子の η_0 が求められる。

4. 粘度と分子量

図 2 に比粘度と分子量との関係を実線で示す。図 2 から、比粘度と分子量との関係は (5) 式のように表せる。

$$M=79.4 \ln (256 \eta) \cdots \cdots (5)$$

ここで、 M : 分子量, η : 25°C の比粘度 (Poise)

(5) 式から、25°C の比粘度がわかれば、絶縁油の分子量が計算できることになる。これによっても (3) 式

図 1 比粘度の温度依存性

Fig. 1. Temperature dependence of specific viscosity.

図 2 比粘度と分子量との関係

Fig. 2. Specific viscosity vs. molecular weight.

に比べると、測定と計算は大幅な改善になる。とは言っても、(5)式からでは25°Cという決められた温度から計算するため、まだ簡便な方法とは言えない。

そこで、任意温度の比粘度から分子量を求める方法を以下に検討する。

5. 分子量と比粘度の活性化エネルギー

図3に自由体積理論による分子の移動を模型的に示す⁽⁵⁾。分子の移動は局所的な熱の揺らぎによって空孔が形成される。その空孔へ他の分子がジャンプし、分子の再配列によって移動が起こると考える。

空孔 V は、液体の内部圧 P_i と外部圧 P_e とに抗してできるので、空孔の形成エネルギー E は(6)式のように表せる。

$$E = (P_i + P_e)V \quad \text{.....(6)}$$

分子を等価的に球と仮定するならば、空孔 V は分子の大きさ、あるいは分子量に比例するであろう。

$$M \propto E \quad \text{.....(7)}$$

空孔形成エネルギーの E は、(4)式の活性化エネルギーに相当する。

図4に比粘度の温度依存性データから求めた活性化エネルギー E と分子量 M との関係を示す。同図は(7)式の関係がよく現れており、 M と E とは(8)式のようになる。

$$M = 0.053E \quad \text{.....(8)}$$

図3 分子の移動(概念図)

Fig. 3. Migration of molecular (concept).

図4 比粘度の活性化エネルギーと分子量との関係

Fig. 4. Activation energy of specific viscosity vs. molecular weight.

(4)式の E と η_0 との相互補償関係を、補償効果と言って(9)式で表せる。

$$\eta_0 = a \exp(bE) \quad \text{.....(9)}$$

ここで、 a, b : 定数

補償効果は反応速度、移動度、拡散係数などの輸送現象で成り立つことが知られている⁽⁶⁾。

(4)式と(9)式とから(10)式が得られる。

$$E = \ln(\eta/a)/(b+1/RT) \quad \text{.....(10)}$$

定数の a と b の値がわかれば、任意温度 T の比粘度 η から E が計算できる。

(9)式は経験式なので、 a と b は理論的に求められない。そこで、何種類かの絶縁油について補償効果の $\ln \eta_0 \sim E$ のプロット図から、 a と b をあらかじめ求めておく。

分別蒸留油について、図5に比粘度の補償効果を示す。直線の切片とこう配とから、 a と b は次のようになる。

$$a = 0.0036 \text{ Poise}$$

$$b = -0.001 \text{ mol/cal}$$

(8)式および(10)式と a, b の値から、(11)式が得られる。

$$M = 0.053 \ln(\eta/0.0036)/(1/RT - 0.001) \quad \text{.....(11)}$$

すなわち、(11)式によれば、一点の任意温度 T の比粘度 η から、絶縁油の分子量が計算できることになる。

第4章で述べた(5)式は25°Cの分子量を求める式である。ちなみに、(11)式に25°Cの $T (=273+25)$ を代入すると(12)式のようなになる。 R は $1.987 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$ である。

$$M = 76.9 \ln(278\eta) \quad \text{.....(12)}$$

(5)式と(12)式とでは、係数がわずかに異なるが、ほ

図5 比粘度の補償効果

Fig. 5. Compensation law of specific viscosity.

表 2 分子量の計算値と実測値
Table 2. Calculated and observed molecular weight.

液体名	比粘度 (Poise)		分子量 (g/mol)	
	20°C	25°C	実測値	計算値
ジフェニルオキサイド ⁽¹⁾		0.036	170	177
ジフェニルメタン ⁽¹⁾		0.032	166	168
テトラリン ⁽⁷⁾	0.0202		132	127

類似したような式となっている。(12)式の計算結果を図2に破線で示す。

図のように、実測値と計算値とがおおむね一致しているのは、いろいろな仮定の下に展開した式の導出が正しかったものと考えられる。

参考までに、絶縁油の分子量に比べると小さいが、単一成分のジフェニルオキサイド、ジフェルニメタン⁽¹⁾、およびテトラリン⁽⁷⁾の分子量と計算結果との比較を表2に示す。テトラリンはアロマチックとナフテンの構造からなるため、絶縁油のモデル液体としてしばしば利用されているものである。

表2の計算結果も実測値とは比較的一致している。

(11)式は無極性の液体についての検討結果である。例えば、アルコールでは分子量が大きく計算される。アルコール基の-OHはアルコール基どうしの水素結合を形成し、分子間の相互作用が大きい。このような場合の(6)式および(9)式の係数は、無極性液体のそれと異なると思われる。

(11)式は、 $M > 0$ から $\eta > 0.0036$ Poise が適用範囲になる。しかし、 η がこの範囲でも比粘度が 0.0036 Poise に近い低粘度液体の分子量の推定精度は良くなかった。

後述する第6章の結果と考え合せると、(11)式は分子量にしてテトラリンの130から300程度のJIS 1種4号絶縁油までは精度良く、更にそれより大きいポリブテンの1,000程度までの無極性液体には、概略適用できそうである。

6. JIS 規格試験結果から分子量を求める方法

JIS C 2101の規格試験では、40°Cと100°Cの動粘度と15°Cの密度、抵抗率、全酸価、界面張力などの各種性状が測定される。絶縁油の購入時に送られてくる試験成績書にも、これらの性状が記載されている。更に、油入電気機器の絶縁油保守管理データも同じような試験がされる。ここでは、JISの規格試験データから、分子量を計算する方法を以下に検討する。

前述の分子量を求めるのに使った粘度は、比粘度(Poise)であるが、規格試験で測られる粘度は動粘度

表 3 分子量の計算値と実測値
Table 3. Calculated and observed molecular weight.

試料 No.	密度 (g/cm ³ , 15°C)	動粘度 (cSt, 40°C)	分子量 (g/mol)	
			実測値	計算値
1	0.8819	8.23	262	261
2	0.8671	8.32	262	260
3	0.8773	8.13	264	259
4	0.8726	5.22	226	220

絶縁油：JIS 1種4号油

(Stokes)である。試験成績書にはcStの単位で表記される。以上の考察を適用するには、動粘度を比粘度に変換する必要がある。

比粘度は動粘度と密度との積になる。40°Cの動粘度と15°Cの密度を使うには、どちらかをその温度に換算しなければならない。

動粘度の測定温度40°Cを基準温度にするならば、任意温度の密度から40°Cの密度に換算する式は(13)式のように表せる。(13)式はJIS K 2249記載の「原油および石油製品比重試験方法」によるもので、もとは比重の式である。15~40°Cの水の比重はほぼ1なので、比重の式は密度の式にしてもよい。

$$d_{40} = d_t \{1 - 0.0007(40 - t)\} \quad \cdots \cdots \cdots (13)$$

ここで、 d_{40} は40°Cの密度、 d_t は任意温度 t の密度(g/cm³)である。規格試験で測られる15°Cの密度を d_{15} とすれば、(13)式は(14)式ようになる。

$$d_{40} = 0.9825 d_{15} \quad \cdots \cdots \cdots (14)$$

従って、(14)式から、40°Cの密度の計算値と同温度の動粘度 ν_{40} の実測値との積から比粘度が計算されて、(15)式のように分子量が計算できる式になる。

$$M = 87.2 \ln(2.73 d_{15} \nu_{40}) \quad \cdots \cdots \cdots (15)$$

ここで、 ν_{40} の単位はcStである。表3にJIS 1種4号油の絶縁油については、Hirschlerの方法で求めた分子量と(15)式から求めた分子量との比較を示す。ポリブテンについては文献データ⁽⁸⁾と(15)式によるその計算結果との比較を図6に示す。ポリブテンは主としてコンデンサやケーブルなどの絶縁油として利用されている。

表3から見られるように、両者はよく一致している。また、JIS 1種4号絶縁油ほどではないが、ポリブテンについては、分子量にして1,000ぐらいまで大まかに一致している。

実測値と計算結果とが比較的一致している理由として、動粘度や密度の測定値は、測定者が異なってもその個人差がほとんど出ないためとも考えられる。

図 6 ポリブテンの分子量
Fig. 6. Molecular weight of polybutene.

図 7 比粘度の実測値と計算値
Fig. 7. Observed and calculated specific viscosity.

7. 一点温度の粘度から他温度の粘度の推定

補償効果の利用方法として、一点温度の粘度から他温度の粘度が推定できる式が得られる。

(4), (9)式および(10)式の3式から(16)式が導出される。

$$\eta = 0.0036 \exp \left\{ \frac{1/RT - 0.001}{1/RT_1 - 0.001} \ln (\eta_1 / 0.0036) \right\} \quad \dots\dots\dots (16)$$

温度 T_1 の粘度 η_1 がわかれば、他温度 T の粘度 η が求められる。図 7 に JIS 1 種 4 号油の粘度の実測データと計算結果との比較例を示す。図中のプロットが実測データ、黒丸が計算に利用した T_1 と η_1 のプロットで、実線がその計算結果である。

8. ま と め

絶縁油や潤滑油の分子量測定方法は、古くから種々検討されてきた。なかでも、動粘度の温度特性から求める Hirschler の方法が一般的で、今日では絶縁油の組成を表す環分析の際に頻繁に利用されている。しかし、この方法でもかなり厄介な測定と計算が伴うので、もっと簡易に計算できる方法を検討した。

その結果、比粘度の補償効果を使って、一点温度 T の粘度 η がわかれば計算できる新規な次の式を導出した。

$$M = 0.053 \ln (\eta / 0.0036) / (1/RT - 0.001)$$

ここで、 M : 分子量(g/mol), R : 1.987 cal/mol·deg

この結果を利用して、JIS 規格試験結果の 40°C の動粘度 ν_{40} (cSt) と 15°C の密度 d_{15} (g/cm³) とから、次の分子量が計算できる式を得た。

$$M = 87.2 \ln (2.73 d_{15} \nu_{40})$$

更に、補償効果の応用例として、1 点温度 T_1 の粘度 η_1 がわかれば、他温度 T の粘度 η の値が推定できる次の式を導出した。

$$\eta = 0.0036 \exp \left\{ \frac{1/RT - 0.001}{1/RT_1 - 0.001} \ln (\eta_1 / 0.0036) \right\}$$

以上、3 式の計算値と実測値とは比較的一致した。
(平成元年 7 月 28 日受付, 同元年 10 月 30 日再受付)

文 献

- (1) 鐘ヶ江・宮本:「液体誘電体の導電挙動とイオン解離エネルギー」, 電学論 A, 95, 372 (昭 50)
- (2) I. Adamczewski: Ionization Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids, p.185(1969) Taylor & Francis, London
- (3) 宮本・三浦:「絶縁油の流動帯電に及ぼす導電率の影響」, 電学論 A, 109, 119 (平元)
- (4) A. E. Hirschler: "Molecular Weights of Viscous Hydrocarbon Oils: Correlation of Density with Viscosities", *J. Inst. Petrol.*, 32, 133(1946)
- (5) T. Miyamoto & K. Shibayama, "Free Volume Model for Ionic Conductivity in Polymers", *J. Appl. Phys.*, 44, 5372 (1973)
- (6) 宮本:「絶縁油の輸送現象」, 電気学会絶縁材料研究, EIM-87-122 (昭 62)
- (7) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編, p.II-44 (昭 59) 丸善
- (8) 石油学会編: 電気絶縁油ハンドブック, p.38 (昭 62) 講談社サイエンティフィク

宮 本 晃 男 (正員)

昭和 17 年 10 月 18 日生。43 年 3 月、東京都立大学大学院理学研究科(化学)修士過程修了。同年 4 月三菱電機(株)に入社。同社赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。工学博士。