分子構造からみた絶縁油の熱膨張係数

正員 土 江 基 夫 (三菱電機)

正員 宮 本 晃 男 (三菱電機)

Thermal Expansive Coefficient of Insulating Oil from Viewpoint
of Molecular Structure

Motoo Tsuchie, Member, Teruo Miyamoto, Member (Mitsubishi Electric Co.)

Thermal expansive coefficient of insulating oil can be calculated from its density. The slopes of temperature dependence on density of insulating oils are almost equal to each other. Thermal expansive coefficient of insulating oil is related to molecular structure. Thermal expansive coefficient α is shown as following equation, $\alpha = 0.047\beta + 4.9 \times 10^{-4}$, where β is the ratio between structural coefficient, which is sum of molecular volume on each molecular conformation, and molecular weight. Though it has been said experientially that thermal expansive coefficient of parafin oil is larger than that of naphthenic oil, it is confirmed that this experiential thinking is true by this study.

キーワード：絶縁油，熱膨張係数，環分析，分子構造，密度，分子体積

1. ま え が き

絶縁油の試験成績書を見ると，同じ JIS C 2320 規格の絶縁油でありながら，銘柄によって密度が少しずつ異なる。絶縁油の密度は油入電気機器の熱膨張，収縮を緩和するコンサベータの容量を決める重要な特性値である。

天然の原油を精製して作られる絶縁油は，シクロヘキサン環のナフテン成分，鎖状構造のパラフィン成分，ベンゼン環のアロマティック成分からなる。

ここでは絶縁油のパラフィン，ナフテン，アロマティック成分量が銘柄によって異なることに着目し，その分子構造熱膨張係数との相関性を検討した。

2. 実験方法

市販の各種絶縁油および分子構造のわかった各種モデル液体について，15，25，40 および 60°C の密度を測定した。密度は京都電子工業製の密度比重計 DA-300 で，液体の振動周期から求めた。また，絶縁油については，n-d-M 法⁽¹⁾により環分析と平均分子量の測定を行った。モデル液体については，構造式から分

子量と環分析値を求めた。例えば，トルエンでは，全炭素数が 7，ベンゼン環を構成する炭素数が 6，パラフィンを構成する炭素数が 1 なので，パラフィン成分量 14.3%，アロマティック成分量 85.7% となる。

3. 結果と検討

各種絶縁油の密度の温度依存性の 7 例を図 1 に示す。いずれについても直線の相関性が見られ，直線の傾きに大きな差異は見られていない。

JIS C 2101 の絶縁油試験法では 15°C の密度を測定する。後述する表 1 の値で比較すると，0.839～0.898 の値になっている。これらはいずれも国内外で市販されている絶縁油である。

絶縁油の熱膨張係数 α は，(1) 式のように定義される。

$$\alpha = (1/V)(dV/dT) \cdots \cdots (1)$$

ここで， V ：密度の逆数で表す比体積， T ：温度

(1) 式を密度 ρ を用いて変換すると (2) 式のようになる。

$$\alpha = (1/\rho)(-d\rho/dT) \cdots \cdots (2)$$

密度の温度依存性の傾きを密度で割ると、熱膨張係数になる。

また、石油製品の熱膨張係数は近似的に次の(3)式で表されることがある。

$$\alpha = A/\rho_{15} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 A は定数であり、通常 0.00065 が用いられる⁽¹⁾。 ρ_{15} は 15°C の密度である。 A は(2)式の $-d\rho/dT$ に相当する。ここで測定した絶縁油の $-d\rho/dT$ は 0.00063~0.00066 程度の値をとることから、(3)式は絶縁油にとってもほぼ妥当な近似式と考えられる。

絶縁油構成成分のパラフィン、ナフテン、アロマティック量は、屈折率、粘度、比重および硫黄の含有量から n-d-M 法で求められる⁽²⁾。一般にパラフィン量

が % C_P 、ナフテン量が % C_N 、アロマティック量が % C_A と表されている。

実験に使用した絶縁油の環分析結果を表 1 に示す。% C_P が 44~61、% C_N が 24~47、% C_A が 0~22、分子量が 240~310 とかなり広い範囲で分布しており、ひとくちで絶縁油といっても様々な成分構成になっていることがうかがわれる。

Davis らによって各構成単位の分子体積が求められている⁽³⁾。パラフィン、ナフテンおよびアロマティックの構成単位である $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{10}-$ 、および $-\text{C}_6\text{H}_4-$ の分子体積および炭素数 6 個での分子体積を表 2 に示す。

最もコンパクトであるベンゼン環の分子体積を 1 とすれば、パラフィンが 1.61、ナフテンが 1.27 となる。それぞれの構成成分の比率と構成単位の分子体積の比率との積で、絶縁油の体積の相対的な関係が知れる。ここでは、これを形態係数と呼ぶことにする。形態係数は、アロマティック 100% のもので 1、100% パラフィンのもので 1.61 になる。実験に使用した絶縁油について計算した形態係数を表 1 に併せて示す。

形態係数と熱膨張係数との関係を図 2 に示す。同図は、ばらつきはあるものの右上りの傾向が見られる。

図 1 密度と温度との関係
Fig. 1. Density vs. temperature.

表 2 各構成単位の分子体積

Table 2. Group contributions to the molar volume of organic liquids at room temperature.

構成単位	分子体積 (cm ³ /mol)	炭素数 6 個での分子体積 (cm ³ /mol)	ベンゼンを 1 とした時の分子体積の比率
$-\text{CH}_2-$	16.6	99.6	1.61
$-\text{C}_6\text{H}_{10}-$	78.5	78.5	1.27
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	61.8	61.8	1

表 1 試料油の特性値

Table 1. Properties of sample insulating oils.

試料	ρ_{15}	% C_P	% C_N	% C_A	平均分子量 (g/mol)	熱膨張係数	形態係数	形態係数/平均分子量
市販絶縁油 1	0.8394	61	33	6	244	7.70×10^{-4}	1.461	0.00599
市販絶縁油 2	0.8512	60	29	11	250	7.65×10^{-4}	1.444	0.00578
市販絶縁油 3	0.8590	59	28	13	252	7.58×10^{-4}	1.436	0.00570
市販絶縁油 4	0.8689	59	24	17	255	7.49×10^{-4}	1.421	0.00557
市販絶縁油 5	0.8780	57	26	18	261	7.52×10^{-4}	1.402	0.00537
市販絶縁油 6	0.8721	55	30	15	258	7.47×10^{-4}	1.417	0.00549
市販絶縁油 7	0.8725	51	38	11	259	7.46×10^{-4}	1.415	0.00546
市販絶縁油 8	0.8740	50	28	22	249	7.42×10^{-4}	1.381	0.00555
市販絶縁油 9	0.8890	56	33	11	259	7.39×10^{-4}	1.431	0.00553
市販絶縁油 10	0.8806	49	45	6	270	7.39×10^{-4}	1.450	0.00526
市販絶縁油 11	0.8974	44	38	18	256	7.35×10^{-4}	1.373	0.00536
市販絶縁油 12	0.8895	48	39	13	271	7.34×10^{-4}	1.398	0.00516
市販絶縁油 13	0.8793	51	39	10	263	7.15×10^{-4}	1.415	0.00538
市販絶縁油 14	0.8779	53	47	0	312	7.21×10^{-4}	1.450	0.00465

図 2 熱膨張係数と形態係数との関係
Fig. 2. Thermal expansive coefficient vs. structural coefficient.

しかし、ばらつきがあるので、形態係数のみでは整理できない要素がほかにあると考えられる。

純パラフィン成分の *n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンおよび *n*-テトラデカン、いずれも %C_P が 100% の物質である。それぞれの熱膨張係数は、 1.37×10^{-3} 、 1.23×10^{-3} および 8.98×10^{-4} と分子量が大きくなるほど、熱膨張係数は小さくなっている。

分子運動には回転、振動および移動の 3 種類の運動がある。回転と振動は結合を介して、局所的な運動である。移動は分子全体に及ぶものであり、分子量の小さいものほど移動しやすい。例えば、低分子量のメタンが気体状態で活発に分子運動しているのに対し、高分子量のポリエチレンは固体状態である。このことから予想されるように、分子運動がしやすいものほど、熱膨張係数は大きい。すなわち、分子量と熱膨張係数とは逆比例の関係にあると考えられる。

絶縁油について調べた熱膨張係数と分子量との関係を図 3 に示す。分子量が大きいくほど熱膨張係数は小さく、絶縁油程度の比較的大きな分子量の物質でも前述の *n*-ヘキサンや *n*-テトラデカンなどと同様な傾向が見られる。

絶縁油について形態係数と分子量との比と熱膨張係数との関係を調べると、図 4 のようになる。図 2 で単に形態係数のみで整理した場合よりも相関性は良く、ほとんどのものが直線付近に集まっている。絶縁油の場合、その熱膨張係数は分子量と成分の形態の双方に依存していることがうかがわれる。

図 4 の右上部は、パラフィン系絶縁油で、左下部は

図 3 熱膨張係数と分子量との関係
Fig. 3. Thermal expansive coefficient vs. molecular weight.

図 4 熱膨張係数と形態係数/分子量との関係
Fig. 4. Thermal expansive coefficient vs. structural coefficient/molecular weight.

ナフテン系絶縁油である。ここで入手した市販絶縁油 14 銘柄の熱膨張係数は、最高のものと最低のものでは比率にして約 8% の開きがあった。

図 4 の熱膨張係数を α 、形態係数/分子量を β とすれば、 α と β との関係は (4) 式で表せる。

$$\alpha = 0.047 \beta + 4.9 \times 10^{-4} \quad \cdots \cdots (4)$$

以上の知見をもとに、単一成分のモデル液体について調べた前述の形態係数と分子量との比と、熱膨張係数との関係を図 5 に示す。モデル液体は、それぞれパラフィン、ナフテンおよびアロマトニックを代表する

図 5 熱膨張係数と形態係数/分子量との関係
Fig. 5. Thermal expansive coefficient vs. structural coefficient/molecular weight.

もので、いずれも絶縁油よりは分子量の小さい炭素数 6~14 のものを用いた。シクロパラフィン 2 個の多環化合物であるデカリンが直線から外れるが、他はほぼ直線上にある。直線は絶縁油と同様 (4) 式の関係にある。デカリンについては、環が 2 個連結することにより分子の拘束力が増して、分子運動がしにくくなって熱膨張係数が小さいと考えられる。これには分子運動のうち、振動と回転が寄与しているようである。

図 4 の絶縁油について考えると、直線から上に外れるものは、かさ高い側鎖が依存し、直線から下に外れるものは、単環よりも拘束力の強い多環成分の存在が推定される。このように、モデル物質と絶縁油の熱膨張係数が同じ関係にあることから、絶縁油の構成成分

を調べれば、熱膨張係数の推定が可能となる。

4. ま と め

絶縁油の熱膨張係数は分子構造と密接な相関性があり、分子体積と成分量との積である形態係数を分子量で割ったものとの間には、良好な相関関係が見られた。また、従来から経験的にいわれていたが、パラフィン系絶縁油は熱膨張係数が大きく、ナフテン系絶縁油は熱膨張係数は小さくなるのが以上の知見から明らかになった。

(平成 3 年 8 月 8 日受付)

文 献

- (1) 日本石油(株)編：石油便覧，p. 116 (昭 67) 石油春秋社
- (2) 石油学会編：電気絶縁油ハンドブック，p. 16 (昭 62) 講談社
- (3) H. G. Davis & S. Gottlieb: *Fuel*, 42, 37 (1963)

土 江 基 夫 (正員)

昭和 24 年 7 月 12 日生。50 年 3 月神戸大学大学院工学研究科修士課程修了。同年 4 月三菱電機(株)入社。現在、同社赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。

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修士課程修了。同年 4 月三菱電機(株)入社。現在、同社赤穂製作所で変圧器材料の開発に従事。工学博士。