合成含浸剤の電気的特性 UDC 678.066-1:537

Electrical Properties of Synthetic Impregnant.

芦 川 一*

ASIKAWA Hazime

要 旨

電力用コンデンサー含浸剤は従来鉱油系等の天然産のものが使われてきたが、最近合成樹脂系の利用が盛んになってきた。このことは天然産に望めないすぐれた特性が得られるようになったからで、不燃性、かつ誘電率が高いので小型化にできるためであろう。合成含浸剤として一般に五塩化ジフェニルが主として使われているが、高粘度、高低温における電気的特性、熱膨脹が大きく、毒性等に、やや難点があった。我々はこれら難点を少なくし、かつ特性をそこなはない補助剤があれば含浸剤としての効果がより安定化されると考え、本研究に着手したわけである。この目的において五塩化ジフェニルを主体とし、選択された10数種類の有機化合物のそれぞれを混合させてその電気的特性を測定し実用の適否を検討した。その結果ある適当な配合量で混合されたものの電気的特性は商用周波数における一般的なコンデンサーに使用される含浸剤としては、さしつかえないことが明らかとなった。

1. 緒 言

電力用コンデンサーの含浸剤は従来天然産の鉱油、植物油等が広く使用されてきたが、可燃性で誘電率が小さいためコンデンサーが大型になりかつ耐電圧が低い等の多くの欠点をもっている。しかし精製された油は電気的特性が安定しているので、使用しているところも多くある。一方合成絶縁油として塩化ジフェニルの開発研究が盛んになり、天然油に望めないすぐれた特性が認められるようになってから広く利用されるようになった。コンデンサー含浸剤として誘電体損失が小さく、固有抵抗及び絶縁耐力の大きい誘電率の可及的大なることが望ましい。表1は電気的諸特性を一括して示したものである。鉱油及び塩化ジフェニルを含浸させた紙コンデンサーを比較した場合、同一容積のコンデンサーでも後者は前者の2倍の容量をもつことが知られている。もちろん紙コ

ンデンサーにおいては紙固有の誘電率が4~5であるため、含浸剤の誘電率をある程度以上大きくしても合成誘電率(したがって静電容量比)には一定の限度があることは明らかであるが、誘電率のより大きいものであれば相当効果であることは予期される。有機化合物のうち、炭化水素は誘電体損失が小さなことが知られているが、誘電率は一般に小さい。また有極性化合物は一般に誘電率は高いが、種類によっては解離しやすいため固相抵抗および誘電体損失がきわめて大きい。したがって他の物理的・化学的諸性質において制約されるものが多い。たとえば水酸基、カルボキシル基をもつ化合物は誘

表 1. 含浸剤の電気的特性

材 料	$\rho \Omega \text{ cm}$	$\tan \delta \times 10^{-4}$	ϵ	絶縁耐力 kV/mm
鉱 油	10^{12}	50~120	2.2~2.4	24~57
パラフィン	$10^{10} \sim 10^{19}$	1~4	1~2.5	8~12
塩化ナフタリン	10^{14}	3~10	3.2~5.3	16
塩化ジフェニル	10^{15}	20~30	4.3~5.1	38

電率は大きい、導電率も大きく、水溶性吸湿性である。含浸剤として適当と思われる有機化合物は、ハロゲン化有極性化合物に制限される。たとえば塩素化合物、スルホン化合物が一般に知られている。しかし一般に使われている塩化ジフェニルの含浸剤はジフェニルに塩素がつく数によつてそれぞれ性質も異なる。誘電体損失を少なくするためには塩素の数が少ない程よいが、誘電率が小さくなる。誘電率を大きくするためには塩素の数を増加すればよいのだが、誘電体損失は大きくなる。このように塩化ジフェニルに限らず、ほとんどの有機化合物は反比例的性能をもつ難点がある。塩化ジフェニルも含浸剤として、塩素が3~5個ついたものが適当とされている。五塩化ジフェニルは粘度が高いこと、高低温電気的特性等に難点があり、これを少なくする補助剤があれば含浸剤としての効果がより安定化されるのではなからうかと考え、いくつかの補助剤を選択しその特性を検討してみた。

* 電気通信研究所
昭 34.11.21 受理

表 2. 試料に供した含浸剤

No.	—	Aroclor 1254	HB-40	Epikote 1001	DOP	ADK-S-3	Aral dite 101	Rigolac 50 F	Rigolac 1557	Vibrine 117	KR-230	*10-chlor Epoxy Stearate	*Epoxy Stearate	*2-chlor Epoxy Stearate	*6-chlor Epoxy Stearate	*Di-chlor-Di-phenyl methane (%)	*Di-chlor-Di-phenyl Sulfide (%)	ρ	$\tan \delta$					ϵ					透 湿 率 g/sec/cm ² /mmHg
																		Ω	1	3	10	30	100	1	3	10	30	100	
																		cm	kc	kc	kc	kc	kc	kc	kc	kc	kc	kc	
1	50						50											4.7×10^{12}	395					6.5					
2	70						30											3.2×10^{12}	139					5.2					
3	35	6	11				48											1.6×10^{12}	400					6.3					
4	30		70															4.5×10^{12}	147	127	103	153	184	6.5	6.5	6.5	6.4	6.4	6.48×10^{-13}
5	50		50															3.2×10^{13}	210	170	114	250	685	6.9	6.8	6.7	6.6	6.6	2.09×10^{-12}
6	67		33															—	74	98	70	147	99	4.8	4.8	4.7	4.7	4.3	
7	30	20	50															1.8×10^{13}	47					3.7					
8	35	15	50															5.8×10^{13}	—	45	68	78	88	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	
9	25	15	60															4.5×10^{12}	120	118	108	117	121	5.7	5.6	5.6	5.5	5.5	1.15×10^{-13}
10	25	5	70															1.3×10^{12}	26	90	143	232	711	7.2	7.1	7.0	7.0	5.8	4.70×10^{-13}
11	15	5	80															2.5×10^{13}	116	199	154	157	174	6.7	6.6	6.5	6.5	6.3	2.70×10^{-13}
12	40						20	40										8.6×10^{12}	569					5					
13	20		50		30													2.4×10^{11}	820	483	385	385	540	8	7.5	7.4	7.3	6.9	6.80×10^{-13}
14		20	40							40								4.5×10^{14}	130					3.9					
15	50										50							9.3×10^{11}	107					3.4					
16	20										80							7.8×10^{14}	294					3.3					
17			100															4.3×10^{12}	147	145	153	183	232	7.6	7.5	7.4	7.3	7.2	2.17×10^{-13}
18	100																	2.2×10^{14}	5	13	28	109	250	4.2	4.2	4.1	4.1	4.1	
19											100							5.0×10^{11}	745					8.3					
20												100						8.2×10^{13}	367					4.7					
21													100					1.6×10^{14}	135					4.0					
22														100				1.4×10^9	2810					9.8					
23																100		1.3×10^{11}					1025					6.2	
34																		1.7×10^{10}	83					11					
25		100																1.5×10^{15}	1	1	1	1	1	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	

* 印は通研にて合成

備考

1. ρ Ω cm の測定は超絶縁計
2. $\tan \rho$, ϵ の測定は並列型容量ブリッジ
3. 透湿率はカップ法

$$K = \frac{d \cdot m}{q \cdot t \cdot p}$$

d : 厚さ cm t : 測定時間
 m : 減量 g P : カップ内外の水蒸気圧差
 q : 透湿面積

4. Vibrine 117, Rigolac 1557, 50 F は Polyesters (理研合成社)

KR-230 は Silicon resins (信越化学社)

Aral diteo 101 は Epoxy resins (チバ社, スイス)

ADK-S-3 は Methyl penta chlor starate (旭電化社)

DOP は 2-ethyl hexyl phthalate (新日窒)

Epikote 1001 は Epoxy resin (シエル社, 英国)

HB-40 は Partially hydrogenated ter-phenyl (モンサント社)

Aroclor 1254 は Pentachlordiphenyl (モンサント社)

2. 実 験

■ 試料に供した含浸剤を表2に示した。試料は二種以上の相溶性あるものを混合して試作した。この実験に供したエポキシ樹脂の電気的性質のうち誘電率は、割合に高い値が測定された。一般には3~4である。このことは当時入手した製品を使用したものをそのまま試料に供した。エポキシ樹脂と五塩化ジフェニルおよびエポキシ樹脂と五塩化ジフェニル、HB-40のそれぞれ二および三成分系による混合含浸剤がいままでの実験において、紙コンデンサー含浸剤として使用可能な性質であることと思われるので、さらに実験を進めた。まずエポキシ樹脂と五塩化ジフェニルの二成分系混合による実験を行なった。図1は両者の配合率および各周波数における誘電体損失である。

図より検討して紙コンデンサー含浸剤として極端に優秀な性質は見当たらないが、従来の含浸剤の欠点から考慮して、化学的、物理的に変化の少ないものであり、かつ1kc~100kcの間における商用周波数（コンデンサーとして使用される周波数）使用範囲におけるコンデンサーの含浸剤としては可能な範囲があると思われる。すなわち各周波数における誘電体損失の小さい誘電率の大きい点の配合率はエポキシ樹脂50%以下、五塩化ジフェニル50%以上が適当と思われる。この実験周波数よりさらに広い範囲の周波数で測定すれば、山・谷の曲線も得ら

図1. エポキシ樹脂と五塩化ジフェニルの配合率と各周波数における誘電体損失

れ、さらに他のコンデンサー用含浸剤の適否を明白にすることもできることと思われる。エポキシ樹脂は公知のごとくエピクロロヒドリとビスフェノールの縮重合体でCure 剤により三次元構造の熱硬化性となる。五塩化ジフェニルと混合したものは五塩化ジフェニルの量が増加するにしたがい、柔軟性の固形体となる。この二成分系の各周波数における誘電体損失、誘電率の測定値の変動は、おそらく双極子の配向に関係するものと考えられる。

次にエポキシ樹脂、五塩化ジフェニル、HB-40の三成分混合含浸剤の実験を行なった。表3-7は三者の配合率による各周波数の電気的特性である。

三成分混合含浸剤について、その電気的測定値から誘電体損失、誘電率が各々の成分によって、どのような関係があるかを検討するため実験計画法にしたがい分散

表 3-7. エポキシ樹脂、五塩化ジフェニル、HB-40の三成分混合含浸剤の配合率による各周波数の電気的特性

表 3 at 1 kc

Epikoto %	Aroclor %	HB-40 %	ϵ	$\tan \delta \times 10^{-4}$
13	54	23	3.5	26
15	59	26	3.7	30
15	48	37	3.8	31
16	42	42	3.8	34
17	54	29	3.9	33
17	66	17	3.7	31
19	48	33	4.1	36
19	62	19	4.3	34
22	56	22	4.3	40
38	38	24	4.7	62
41	33	26	4.8	67
41	41	18	4.9	65
44	28	28	4.7	71
44	36	20	4.9	70
44.5	44.5	11	5.2	69
47	32	21	5.1	75
48	40	12	5.3	74
54	33	13	5.4	83
52	30	18	5.3	81
55	31	14	5.5	85
55	26	19	5.4	85
58	27	15	5.1	89
58	34	8	5.0	88
60	20	20	5.5	93
62	22	16	5.6	95
62	29	9	5.8	94
66	24	10	5.5	100

表 4 at 3kc

Epikoto %	Aroclor %	HB-40 %	ϵ	$\tan \delta \times 10^{-4}$
22	56	22	3.9	36
19	48	33	3.9	34
16	42	42	3.7	29
19	62	19	4.6	36
17	54	29	3.8	27
15	48	37	3.7	28
17	66	17	5.7	28
15	59	26	4.0	29
13	54	23	3.5	26
54	33	13	5.3	83
47	32	21	4.9	73
44	28	28	4.7	68
48	40	12	5.1	75
44	36	20	4.8	68
41	33	26	4.6	65
44.5	44.5	11	5.0	70
41	41	18	4.8	65
38	38	24	4.6	61
66	24	10	5.8	100
62	22	16	5.5	94
60	20	20	5.3	91
62	29	9	5.6	95
58	27	15	5.4	88
55	26	19	5.2	83
58	34	8	5.5	89
55	31	14	5.2	84
52	30	18	5.2	80

表 6 at 30kc

Epikoto %	Aroclor %	HB-40 %	ϵ	$\tan \delta \times 10^{-4}$
22	56	22	4.2	102
19	48	33	3.6	87
16	42	42	3.4	75
19	62	19	3.8	102
17	54	29	3.6	90
15	48	37	3.5	80
17	66	17	3.8	103
15	59	26	3.7	92
13	54	23	3.2	83
54	33	13	4.1	136
47	32	21	3.9	122
44	28	28	3.8	112
48	40	12	4.1	132
44	36	20	3.9	120
41	33	26	3.8	112
44.5	44.5	11	4.1	131
41	41	18	3.9	120
38	38	24	3.8	112
66	24	10	4.2	148
62	22	16	4.0	139
60	20	20	4.0	133
62	29	9	4.1	145
58	27	15	4.0	136
55	26	19	4.0	129
58	34	8	4.2	144
55	31	14	4.1	135
52	30	18	4.0	129

表 5 at 10kc

Epikoto %	Aroclor %	HB-40 %	ϵ	$\tan \delta \times 10^{-4}$
22	56	22	4.6	49
19	48	33	3.9	43
16	42	42	3.7	36
19	62	19	4.2	46
17	54	29	4.5	41
15	48	37	3.7	36
17	66	17	4.1	44
15	59	26	3.5	39
13	54	23	3.4	35
54	33	13	5.3	93
47	32	21	4.9	83
44	28	28	4.6	78
48	40	12	5.1	85
44	36	20	4.6	79
41	33	26	4.6	74
44.5	44.5	11	5.0	71
41	41	18	4.8	76
38	38	24	4.6	71
66	24	10	5.7	107
62	22	16	5.4	102
60	20	20	5.3	99
62	29	9	5.6	104
58	27	15	5.3	98
55	26	19	5.1	93
58	34	8	5.5	99
55	31	14	5.3	95
52	30	18	5.1	90

表 7 at 100kc

Epikoto %	Aroclor %	HB-40 %	ϵ	$\tan \delta \times 10^{-4}$
22	56	22	4.6	191
19	48	33	3.9	164
16	42	42	3.7	142
19	62	19	4.1	199
17	54	29	3.9	174
15	48	37	3.7	155
17	66	17	4.1	204
15	59	26	3.9	182
13	54	23	3.4	165
54	33	13	5.2	207
47	32	21	4.8	189
44	28	28	4.6	172
48	40	12	5.0	211
44	36	20	4.7	192
41	33	26	4.5	178
44.5	44.5	11	4.0	214
41	41	18	4.7	197
38	38	24	4.5	183
66	24	10	5.6	213
62	22	16	5.3	199
60	20	20	5.2	189
62	29	9	5.5	216
58	27	15	5.3	202
55	26	19	5.1	193
58	34	8	5.4	219
55	31	14	5.2	205
52	30	18	5.0	196

分析を行なった。すなわちエポキシ樹脂、五塩化ジフェニル、HB-40 の混合によって、配合量が電気的特性にどのような関係があるか、又それぞれの成分が電気的特性をいかに左右させるかを検討したものである。電気的特性として誘電体損失測定値をとりあげた（誘電率はあまり変動が少ないので計算の対称より除いた）。まづ要因として、エポキシ樹脂をA、五塩化ジフェニルをB、HB 40をC、周波数をD、として四元配置法により計色した。表 8~10 はその組合せ結果である。

この結果から A, C, D は有意でBの主効果は認められない。又 A, C, D の交互作用およびその信頼限界を求めた。ACD の信頼限界

表 8. 四元配置法による計画

要因	水 準	No. 1 (部)	No. 2 (部)	No. 3 (部)
A	Epikoto 1001	20	80	100
B	Aroclor 1254	50	65	80
C	HB-40	20	35	50
D	周 波 数	1 kc	10 kc	100 kc

表 9. 四元配置法による組合せ

		D ₁ (1 kc)			D ₂ (10 kc)			D ₃ (100 kc)		
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
A ₁	B ₁	41	37	34	50	43	37	191	164	143
	B ₂	35	33	32	47	41	37	199	175	155
	B ₃	31	30	36	44	40	35	205	182	165
A ₂	B ₁	84	76	72	93	83	78	208	189	172
	B ₂	75	70	67	86	80	75	211	192	178
	B ₃	70	66	62	71	76	71	214	198	183
A ₃	B ₁	100	96	93	108	103	100	214	199	189
	B ₂	95	90	96	104	98	93	217	202	193
	B ₃	89	85	82	99	95	90	220	206	196

表 10. 分散分析表

要 因	f	S. S	M. S	判定
A	2	31,834	15,917	××
B	2	80	40	
C	2	3,881	1,940	××
D	2	268,645	134,322	××
A × B	4	1,138	284	×
A × C	4	85	21	
A × D	4	2,579	644	××
B × C	4	51	13	
B × D	4	253	63	
D × C	4	2,081	520	××
E	48	4,238	86	

$$\pm \frac{t0.01(62)}{\sqrt{27}} \sqrt{SE/r} = \pm \frac{2.66}{5.19} 8.72 = \pm 4.48$$

交互作用の信頼限界

$$\pm \frac{t0.01(62)}{\sqrt{9}} \sqrt{SE/r} = \pm \frac{2.66}{3} 8.72 = \pm 7.73$$

図 2~9 に示した。

分散分析の結果からいえることはその傾向は、Aすなわちエポキシ樹脂の効果はその量が増加するにしたがい

図 2. A の効きかた

図 3. C の効きかた

図 4. D の効きかた

図 5. A × B の効きかた

図 6. A × D の効きかた

図 7. A × D の効きかた

図 8. $D \times C$ の C の効きかた図 9. $D \times C$ の D の効きかた

誘電体損失は大きくなる。Bすなわち五塩化ジフェニルは有意でなかったのでその量の増減はあまり関係しない。この事はBがこの場合全然関係がないということではなく、B自身の誘電体損失が混合により中性的役割を生じ、特性を現わすことができなかったからと推測される。CすなわちHB 40の効果はその量が増加することにより誘電体損失は小さくなる。Dすなわち周波数の関係効果は高周波になるにしたがい誘電体損失は大きくなる。A×Bすなわちエポキシ樹脂と五塩化ジフェニルの主効果はほとんどエポキシ樹脂のみの効果に類似した傾向にある。A×Dすなわちエポキシ樹脂と周波数の関係はエポキシ樹脂の量が増加することにより誘電体損失は大きくなる。かつ高周波になるにしたがい同様な傾向を示す。D×Cすなわち周波数とHB 40の関係は前のHB 40のみの効果と同様、高周波になるにしたがい、誘電体損失は小さくなる。この実験による主効果の信頼限界および交互作用における信頼限界は、その〔幅〕がせまいことが認められ、精度が良いことであることがいえる。この三成分による混合含浸剤の配合率を考慮する場合、分析図表により適当な配合量を選択することができると思われる。

五塩化ジフェニルのみでは、温度に対し特性の変化度が大きいので三成分混合により温度特性変化度がある程度よく制されることを予測し、実験を行なってみた。表11はその配合を示す。図10は実際の紙コンデンサーに表11の配合含浸剤を真空含浸してその温度に対する

表 11 含浸剤三成分の配合

	a (%)	b (%)
五塩化ジフェニル	10	60
HB-40	40	10
エポキシ樹脂	50	30

図 10. 温度に対する誘電体損失

誘電体損失を測定した図である。

誘電体損失の温度変化においてa試料の変化は割合少ない。これでの配合組成より考えて、a試料はb試料に比較してエポキシ樹脂の量が多いので、エポキシ樹脂自身の性質からして温度に対する(100°C迄)変動が少ないためではなかろうかと考えられる。

3. 考 察

この実験の目的である天然含浸剤に望めないすぐれた特徴を合成含浸剤により求め、かつ五塩化ジフェニルのもつ温度特性の欠点を補える補助剤の効果を期待して実験したのであるが、物理化学的性質から見れば、天然にまさるとも劣らないものであると思われる。たとえばパラフィンも軟化点も低く高電圧で使用すると劣化しやすい。絶縁油は可燃性で取り扱いが不便である。この実験に供した合成含浸剤は電気特性が天然含浸剤より幾分劣るが、使用条件の過程から考えれば決して劣るものではないと考えられる。本実験の合成含浸剤は比較的分子量の多い縮合あるいは重合体であるので、化学的に安定されており、湿気、温度に対する抵抗力も大きいので、ある適当な配合量で混合されたものは、電気的特性も商用周波数における一般コンデンサーに使用される含浸剤としては、さしつかえないものであると考えられる。誘電率を高めるための手段としたEpoxy resinのchlorinationしたもの、Epoxy resinのStearic acidエステルにchlorinationしたものは表2に示してあるが、誘電率は大きくなったが、誘電体損失も大きい。Di-chlor-diphenyl-sulfideは周波数1kcにおいて比較的良好な電気的特性を示した。このものはwax状で融点もあり、他のものとの混合性があるので有望である。

終りに本研究に御指導を受けた白松プラスチック応用研究室長、ならびに御協力をいただいた神戸、中村、秋山社員、回路部品研究室、工藤、桜井、渡部社員に強く謝意いたします。