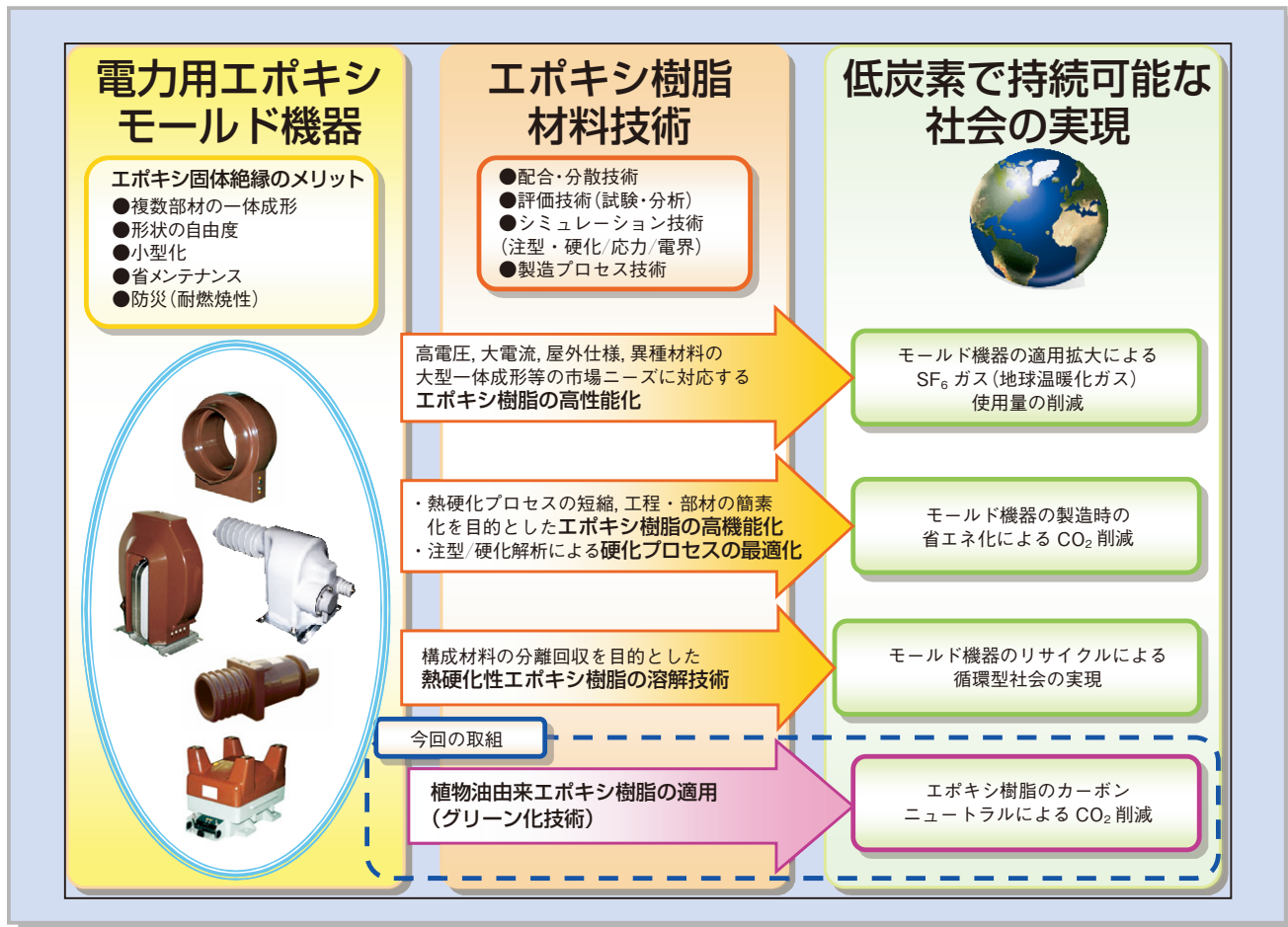


植物油由来エポキシ樹脂の電力用モールド機器への適用に向けた耐サーマルショック性向上

大竹 美佳
Mika Ohtake

山下 太郎
Taro Yamashita

平野 一美
Kazumi Hirano



環境負荷低減に貢献する電力機器用エポキシ樹脂の高性能化・高機能化・高信頼化・グリーン化技術

低炭素で持続可能な社会の実現に向け、これまでの電力機器用エポキシ樹脂の高性能化・高機能化・高信頼性化技術の開発成果を活かし、エポキシ樹脂の適用範囲拡大による SF₆ ガス使用量の節減や製造プロセスの最適化、リサイクル技術など環境負荷低減を目的とした取組を推進している。平行して、石油由来エポキシ樹脂の代替として、材料そのものが環境負荷低減につながる植物油由来エポキシ樹脂を、電力用モールド機器へ適用するための取組も行っている。

近年、環境負荷低減を目的とした取組が様々な分野において盛んに行われている。熱可塑性樹脂を中心とする樹脂材料の開発においても、バイオマス資源の有効活用によるカーボンニュートラルや石油資源の使用量節減等、材料そのものが環境負荷低減に貢献する取組が積極的に行われている。一方、電力機器用エポキシ樹脂を含む熱硬化性樹脂では、熱可塑性樹脂と比較して、特性面における代替のハードルが高く、バイオマス資源を有効活用する取組はあまりなされていない。

筆者らは、環境負荷低減に貢献する電力機器用エポキ

シ樹脂の開発を目指して、各種バイオマスフィラーや植物油由来であるエポキシ化植物油を用いたバイオマス樹脂について、その成形プロセス性や基本的な材料特性を明らかにしてきた。

本稿では、電力用モールド機器への適用が有望な植物油由来エポキシ樹脂について、課題であった耐サーマルショック性の向上を試みた。その結果、石油由来エポキシ樹脂と同等以上の耐サーマルショック性能を有し、電力用モールド機器への適用の可能性を確認できたので報告する。

1. はじめに

地球温暖化防止のため、CO₂の排出抑制や石油資源の使用量節減につながる技術開発が、様々な分野において積極的に進められている。電力分野では、多くの電力機器に絶縁媒体として用いられているSF₆（六フッ化硫黄）ガスが温室効果ガスであるため、その使用量の節減が責務であり、一部の電力機器においてはエポキシ樹脂モールド等による他の絶縁媒体へ代替が進められている⁽¹⁾⁽²⁾。

変成器メーカーである当社においても、より高電圧、大型の電力機器についてSF₆ガスの使用量節減を実現すべく、エポキシ樹脂の高性能化に積極的に取り組んできた^{(3)~(6)}。また、循環型社会の実現に貢献すべく、石炭火力発電所より生成される石炭灰に着目し、エポキシ樹脂に充填するフィラーとしての有効活用⁽⁷⁾⁽⁸⁾や、現在はそのほとんどが廃棄処分されている電力用モールド機器のリサイクル技術開発についても取り組んできた⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

環境対応型電力機器の開発に向けたアプローチとしては、これまでに開発した高性能化エポキシ樹脂の適用範囲拡大によるSF₆ガス使用量の節減や、硬化プロセスの最適化によるエネルギー消費量の節減を推進している。今後はバイオマス資源の有効活用により、材料そのものが環境負荷低減に貢献するエポキシ樹脂の実現を目指して、石油資源の使用量削減や地球温暖化防止をより一層推進していきたいと考えている。

本稿では、石油由来ではない植物油由来原料のエポキシ樹脂について、電力用モールド機器への適用を実現すべく、耐サーマルショック性の向上を試みたので報告する。

2. バイオマス資源の有効活用

2.1 バイオマス資源適用のメリット

バイオマスとは一般に「再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」と定義されている。バイオマス資源の利用によるカーボンニュートラルの概念を図1に示す。バイオマス資源はその成長過程でCO₂を吸収することから、最終的に焼却処分によりCO₂が発生したとしても、地球上におけるCO₂の増加を防止することができる。また、石油や鉱物等の枯渇資源と異なり、水やCO₂等の環境があれば繰り返し生産可能な再生資源であり、生産地域も限定されない等の特長を有している。この繰り返し再生可能でCO₂を吸収して成長するバイオマス資源を有効活用し、石油資源の代替やその使用量の節減に向けた研究開発や実用化が、燃料や熱可塑性樹脂をはじめとする様々な産業分野で積極的に展開されている^{(11)~(13)}。

電力用モールド機器は機械強度や耐熱性等に要求される性能レベルが高く、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂が多く用いられてきた。バイオマス資源の適用を考えた場合、熱硬化性樹脂は熱可塑性樹脂と比較すると、特性

面におけるハードルが高い。そのため、電力機器用エポキシ樹脂もバイオマス資源を適用する取組はあまりなされていない。しかし、電力用モールド機器は比較的大型で樹脂ボリュームを有するため、電力機器用エポキシ樹脂にバイオマス資源を適用することができれば、環境負荷低減への効果は大きい。電力機器用エポキシ樹脂は、エポキシ主剤、硬化剤、石英等のフィラーで主に構成されており、特に石油由来原料であるエポキシ主剤をバイオマス資源に代替することが、CO₂低減の面で最も効果が期待できる。

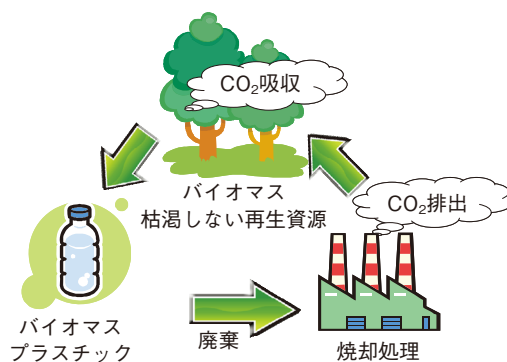


図1 カarbonニュートラルの概念

2.2 電力用モールド機器への適用における技術課題

エポキシ樹脂主剤の代替として、筆者らはこれまでに植物油の脂肪酸の不飽和部位（二重結合部）をエポキシ化した数種類のエポキシ化植物油⁽¹⁴⁾をターゲットとし、有用性検討を行なった⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。その結果、エポキシ化亜麻仁油樹脂（以下、亜麻仁油樹脂と略記）は、長年実績のある電力機器用エポキシ樹脂（以下、現行樹脂と略記）と比較して、耐熱性および機械強度がやや劣るものの、電気絶縁性、成形プロセス性は同等レベルであり、樹脂単体の材料特性として一定の性能を有することを明らかにした。しかし、熱的性質が異なる金属やセラミック等の内蔵物と一体成形する電力用モールド機器への適用においては、樹脂単体の特性だけでなく、異種材料との適合性、特に耐サーマルショック性が重要となる。

耐サーマルショック性を評価する一般的な手法として、冷熱試験が挙げられる。耐サーマルショック性に優れた樹脂を簡便かつ短時間で評価するため、「JIS C 2105 電気絶縁用無溶剤液状レジン」における冷熱試験法を基に、より厳しい条件となるよう独自に液相冷熱試験法⁽³⁾を確立した。液相冷熱試験法の試験片を図2に示す。鉄製のスプリングワッシャーを内蔵する樹脂試験片（以下、SW 冷熱試験片と略記）に熱衝撃を与え、クラック発生の有無により評価が可能であり、大型の電力用モールド機器での冷熱試験結果と良好な相関関係を有していることも明らかにしている。

耐サーマルショック性評価において、亜麻仁油樹脂は硬化プロセス終了時点でクラックが発生し、耐サーマル

ショック性の向上が課題であった。



図2 SW 冷熱試験片

3. 耐サーマルショック性の向上

耐サーマルショック性の向上を図るため、二つのアプローチを試みた。一つは溶融石英の高充填による硬化反応収縮および熱収縮の低減、もう一つは硬化プロセスの最適化による熱収縮の低減である。

3.1 溶融石英の高充填による硬化収縮・熱収縮の低減

フィラーとして、現行樹脂に用いられている結晶性石英よりも線膨張係数の1桁小さい溶融石英を高充填することで、樹脂の硬化反応収縮率と熱収縮率をより低減することができる⁽³⁾。そこで、本アプローチでも注型可能な樹脂粘度を基準とし、溶融石英を最大限充填することで、硬化反応収縮率と熱収縮率の低減を試みた。なお、高充填の観点から、球状の溶融石英を選択すれば結晶性石英配合時の約1.8倍の充填が可能であることが分かった。

3.2 硬化プロセスの最適化による熱収縮の低減

電力機器用エポキシ樹脂は一般に、樹脂の種類、成形方法にもよるが80～130℃で硬化させるものが多い。この硬化プロセス温度が高いほど、室温まで降温させる硬化プロセス終了時の熱収縮による熱応力が大きくなる。これまでに検討した亜麻仁油樹脂は比較的高温・短時間で硬化させていたため、熱収縮が大きいと予想される。本アプローチでは溶融石英を高充填した亜麻仁油樹脂について、低温・長時間とする硬化プロセスの最適化により、熱収縮の低減を試みた。

3.3 耐サーマルショック性評価

溶融石英を高充填した亜麻仁油樹脂は結晶性石英を配合した亜麻仁油樹脂と同様に、硬化プロセス終了時点でSW冷熱試験片にクラックが発生した。一方、溶融石英の高充填に加え、硬化プロセスを最適化した亜麻仁油樹脂（以下、改良亜麻仁油樹脂と略記）は、硬化プロセス終了時点でSW冷熱試験片にクラックは発生しなかった。

今回検討した亜麻仁油樹脂においては、溶融石英の高充填によるアプローチのみでは、耐サーマルショック性の向上は不十分である。溶融石英の高充填と硬化プロセス最適化効果のそれぞれの寄与度については、硬化プロセスの最適化アプローチのみによる試作検討を行っていないため、明確にはなっていない。溶融石英の高充填の

効果に加え、硬化プロセスを最適化することが耐サーマルショック性の向上に対して有効な手法である。

改良亜麻仁油樹脂の耐サーマルショック性の試験結果を表1、線膨張係数を表2に示す。なお、表1の×印はn3もしくはn5の各試験片に、クラックが発生したタイミングを示し、表2の値は現行樹脂の値で基準化して表示した。

改良亜麻仁油樹脂は溶融石英の高充填および硬化プロセスの最適化によって、現行樹脂より優れた耐サーマルショック性を有していた。表2から、改良亜麻仁油樹脂は現行樹脂よりも線膨張係数がやや大きいため、耐サーマルショック性は不利になると予想されるものの、現行樹脂より良好であった。理由として硬化プロセスの違いや、配合フィラーの組成、形状の違い等が影響していると考えられる。

表1 耐サーマルショック性試験結果

サイクル	温度(℃)	冷熱指数	現行樹脂	改良前 亜麻仁油樹脂	改良 亜麻仁油樹脂
0	RT	0		×××××	
	100	0.5			
1	0	1.0	×××××		
	100	1.5			
2	-10	2.0			×××
	100	2.5			
冷熱指数数平均			1.0	0.0	2.0

※表中の×印はクラックの発生を示す

表2 改良亜麻仁油樹脂の線膨張係数

フィラー	種類	現行樹脂	改良前 亜麻仁油樹脂	改良 亜麻仁油樹脂
	重量比*	結晶性石英	1	1.0
線膨張係数**		1	1.5	1.1

※現行樹脂の値を「1」とする基準化表示

4. 改良亜麻仁油樹脂の材料諸特性

改良亜麻仁油樹脂の耐サーマルショック性、曲げ特性、ガラス転移温度（以下、Tgと略記）の試験結果を表3に示す。なお、耐サーマルショック性を除く表中の値は現行樹脂の値で基準化して表示した。

改良亜麻仁油樹脂は改良前の亜麻仁油樹脂と比較すると、フィラーの高充填により、曲げ弾性率のみ高い値となり、曲げ強度およびTgは同等であった。

改良亜麻仁油樹脂は現行樹脂よりも、耐熱性および機械強度の面では劣っているため、適用範囲が限定される可能性はあるものの、耐サーマルショック性は現行樹脂より優れており、電力用モールド機器へ適用できる可能性を十分に有していると判断できる。

表 3 改良亜麻仁油樹脂の硬化物特性

		現行樹脂	改良前亜麻仁油樹脂	改良亜麻仁油樹脂
耐サーマルショック性		100℃⇔0℃でクラック発生	硬化プロセス終了時点でクラック発生	100℃⇔-10℃でクラック発生
機械特性	曲げ強度*	1	0.8	0.8
	曲げ弾性率*	1	0.7	1.0
耐熱性	ガラス転移温度*	1	0.7	0.7
電気特性	絶縁破壊強度*	1	1.1	—
	誘電率*	1	0.8	—

※現行樹脂の値を「1」とする基準化表示

5. おわりに

材料そのものが環境負荷低減に貢献する電力機器用エポキシ樹脂の実現に向け、植物油由来エポキシ樹脂に溶解石英を高充填し、硬化プロセスを最適化することで、現行樹脂以上の耐サーマルショック性の向上に成功し、電力用モールド機器への適用の可能性を確認することができた。

電力用モールド機器は、長期に亘り高い信頼性を要求されるため、その実用化にはこれまでに取得したデータ以外の特性についても慎重に評価する必要がある。また、硬化プロセスの最適化は、材料配合を変更せずとも耐サーマルショック性の向上に有効なアプローチであったことから、特性と運用両面のバランスを考慮した硬化プロセスの最適化や、更なる環境負荷低減に貢献する材料開発も推進して行きたい。

■参考文献

- (1) 佐藤克朗・細川績・菅原雄一 他：「海外市場向け 24kV 真空絶縁スイッチギヤの開発」, 日立評論, Vol.91, No.03 (2009)
- (2) 佐藤純一・阪口修・宮川勝：「地球環境に配慮した 24kV 固体絶縁スイッチギヤ」, 東芝レビュー Vol.58, No.12 (2003)
- (3) 渡邊滋・山下太郎・熊谷美佳・平野一美：「電気絶縁用エポキシ樹脂の耐サーマルショック性向上」, 東光電気技報 No.13 (2008)
- (4) 山下太郎・熊谷美佳・渡邊滋・平野一美 他：「エポキシ樹脂の高性能化による特別高圧モールド機器の APG 化の実現」, 東光電気技報 No.14 (2009)
- (5) 山下太郎・熊谷美佳・渡邊滋・平野一美：「環境対応型電力機器の実現に貢献するエポキシ樹脂の高性能化の取り組み」, 東光電気技報 No.15 (2010)
- (6) 山下太郎・熊谷美佳・大塚尊裕：「熱応力低減に着目したエポキシ樹脂の耐サーマルショック性向上」,

H22 電気学会全国大会 No.2-015 (2010)

(7) 山下太郎・熊谷美佳・大塚尊裕・平野一美：「再生資源の有効活用による電力機器用エポキシ樹脂の高性能化」, 東光電気技報 No.16 (2011)

(8) 山下太郎・熊谷美佳・大塚尊裕：「石炭灰の有効活用による電力用エポキシ樹脂の高性能化」, H23 電気学会全国大会 No.2-006 (2011)

(9) 熊谷美佳・大塚尊裕：「エポキシモールド変成器のリサイクル技術」, H22 電気学会全国大会 No.5-131 (2010)

(10) 熊谷美佳・大塚尊裕：「エポキシモールド変成器の溶解回収物の再利用」, H24 電気学会全国大会 No.5-128 (2012)

(11) 八百健二・相良俊明・森山正洋・高木誠一：「バイオマス樹脂材料技術」富士ゼロックステクニカルレポート No.17 pp.38-47 (2007)

(12) 位地正年：「非食用の植物資源を使用した高機能バイオプラスチックの開発」, Polyfile, Vol.48, No.570, pp.22-26 (2011)

(13) 吉岡まり子：「バイオマス/プラスチック複合材料—研究室関連の一連の取り組み—」, 材料, Vol.55, No.6, pp.537-544 (2006)

(14) 宇山浩：「植物油脂を基礎とするバイオベース高分子材料の開発」, エポキシ樹脂技術協会第 38 期第 3 回特別講演会, pp.3-4 (2010)

(15) 大竹美佳・山下太郎・平野一美：「環境負荷低減を目的とした植物油由来エポキシ樹脂の電力用モールド機器への適用性検討」, 東光電気技報 No.18 (2013)

(16) 大竹美佳・山下太郎・丸山元樹・大塚尊裕：「環境負荷低減を目的とした植物油由来エポキシ樹脂の電力用モールド機器への適用検討」, H25 電気学会全国大会 No.2-50 (2013)



大竹 美佳
技術開発本部
技術研究所
材料技術グループ 所属
エポキシモールド樹脂の研究, および解析技術の研究に従事



山下 太郎
技術開発本部
技術研究所
材料技術グループ 所属
エポキシモールド樹脂の研究に従事



平野 一美
東京理科大学大学院非常勤講師
日本機械学会フェロー
専門：先端材料工学, 破壊力学, 材料強度学,
構造・機能融合設計, 構造健全評価
工学博士