電気絶縁紙の加熱に関する研究*

(第1報) 乾紙の誘電的性質に及ぼす空气中加熱の影響

武 祐一郎・鈴木 豊・松永良助**

Studies on Heating of Electrical Insulating paper

(Part 1) Effects of Heating in the Air upon Dielectric Property of Dry Paper

Yuichiro Take, Yutaka Suzuki and Ryosuke Matsunaga

Electrical insulating paper for high voltage cable was heated in the air of the temperatures of 110°C to 210°C, and its dielectric and chemical properties were measured.

(1) The dielectric property of dry paper at the high temperatures is remarkably affected by heating in the air.

When it is heated in the air of the temperatures of 110°C and 130°C, the dielectric loss decreases up to 120 hours with heating time.

(2) Although there is certain degradation of fibers composing paper, dielectric property has come to be better and up to D. P. of about 800 it becomes to be better with the decrease of D. P..

(3) Under the same condition of degradation of fibers, when it is heated in the temperatures of 110°C to 130°C, the dielectric loss is the best.

(4) Carboxyl groups decrease continuously with heating time, but start to increase after it is severely heated.

(5) Velocity constants of decomposition of fibers composing paper were obtained from the changes in D. P., and activation energy calculated by them is 29.6kcal/mol.

I 緒 言

電気絶縁紙は、古くから絶縁材料として、重要な地位にあり、又最近に至っては、ケーブルの超高圧化に伴い、益々大きな関心が払われている。

絶縁紙は吸湿性の故に、使用にあたって、非常に過酷な乾燥処理を受けるので、従来、絶縁紙の熱劣化に関する多くの報告⁽¹⁾が提出されており、又最近に至っては、質量分析計を使用し、絶縁紙及び、パルプの熱分解の機構について斎藤氏等⁽²⁾⁽³⁾が報告している。

又、乾燥後の微量水分と電気的性質の関係については、Whitehead⁽⁴⁾、Clark⁽⁵⁾、内等氏等⁽⁶⁾及び、その他の人々によって、興味ある報文が、提出されている。

下山田氏等⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾は重合度及び他の化学的性質の変化と電気的性質の変化とを結びつけて乾燥上の問題を検討しており、重合度が800以下になると、高温度の誘電正接は急激に悪くなるといっている⁽⁸⁾。しかし一方、坂本、吉田氏等⁽¹⁰⁾は、高温度の誘電正接は重合度の低下によって、必ずしも悪くはならず、加熱による紙の吸湿能力の変化と密接な関係があると報告している。絶縁紙の加熱に関して、今迄に沢山の報告が提出されているにも拘らず、これ等の中には、根本的に

見解を異にするものもあり、又加熱による電気的性質の変化に関しても、十分納得のいく説明がなされていない現状である。

II 実験方法

a 試 料

試料としては、高圧ケーブルに使用される0.070mmの厚さの紙を選択した。その特性は次の通りである。

第1表 試 料 の 特 性

厚 さ (mm)	密 度 (g/cm ³)	気 密 度 (sec 100cc)	引張り強さ (kg/mm ²)		伸 び (%)		灰 分 (%)
			タ	テ	タ	テ	
0.068	0.88	620	10.5	2.4	2.6	7.4	0.38

b 加熱方法

±0.5°C以内に、温度が調節出来る電気精密恒温槽中に試料を吊して加熱した。この恒温槽は、試料が1分間に約10回の速度で回転し、均一な加熱が出来るようになっている。

加熱の時の試料の大きさは、電気的性質用としては、そのまま、直ちに電極に挿入出来るように直径95mmの円形のもの6枚(内、予備2枚)化学的性質用としては、約150×150mmのもの12枚である。

加熱温度は、110°Cから210°C迄の間で、20°C間隔とし、最長加熱時間は、温度によって異なるが、110°C

* 原稿受付 34.6.23

** KK・巴川製紙所・技術研究所

の場合は456時間(19日間)の長時間の加熱を行った。

c 電気的性質の測定

測定電極は、坂本氏⁽¹¹⁾が報告しているものを用い、所定の温度と時間の加熱が終了した試料4枚を素早く、電極間に挿入し、120°C、0.1mm Hg以下の条件で、4時間更に真空乾燥を行い、真空の状態、先ず120°Cの誘電正接($\tan \delta$)、静電容量(C)、絶縁抵抗(R)を測定し、次に温度を100°Cに下げ、2時間この温度に保持した後100°Cの誘電的性質を測定した。誘電正接及び静電容量は、 1×10^{-5} 迄測定出来るシェーリングブリッジにより50c/s、200Vの条件中で測定し、絶縁抵抗は、直流300V、直偏法1分間の電流より計算した。

$C \cdot R$ は静電容量と絶縁抵抗の積であり、試料の形状に関係なく、紙自体の特性を示すものである。

d 化学的性質の測定

平均重合度……銅濃度0.5mol/l $R=1.95 \sim 2.0$ の銅エチレンジアミンを溶剤とし、0.1gr/100mlのペルブ濃度で、相対粘度を測定し、Martin⁽¹²⁾の一般式 $\log \eta_{sp}/C = \log [\eta] + k[\eta]C$ より、 $k=0.198$ の値を入れ、極限粘度を計算し、 $K_m=6.4 \times 10^{-3}$ の値を用いて平均重合度を求めた。

カルボキシル基……祖父江氏等⁽¹³⁾の報告している、Dynamic Ion Exchange 法に従い、風乾ペルブ0.5~1.0gを正確に秤量し、特殊な硝子漏斗中に入れ、 $1/10$ Nの希塩酸で-COOMが-COOHになる迄洗滌する。洗滌の終点は、エリオクロムブラックT指示薬とアンモニア緩衝液を用いて決定する。希塩酸洗滌後、純水で洗滌する。洗滌の終わった試料は、250mlの酢酸カルシウム(0.34mN)で処理後、濾過し、濾液をアンモニアを緩衝液、エリオクロムブラックTを指示薬とし、EDTAで滴定する。祖父江氏等は緩衝液として、塩化アンモンと塩化アンモニアの混合液を用いているが、終点が不明瞭なので、アンモニアだけを緩衝液として用いた。

銅価……ASTMに従い、風乾試料約1.5gを正確に秤量し、三角フラスコ中に入れ、予め煮沸させた炭酸、重炭酸及び硫酸銅の混合溶液を注ぎ、蒸気浴中にて、3時間加熱しその後ブフナー漏斗を用い、濾紙で濾過し、約20°Cの炭酸ソーダ溶液で先ず洗滌し、その後、約95°Cの熱水で洗滌する。洗滌試料にモリブデン酸溶液を加え、放置後、冷水で、青色が消える迄洗滌、濾過する。それから、濾液を700mlに希釈後、0.05N過マンガン酸カリ溶液で滴定する。

水浸液導電率……絶乾2g相当量の試料を取り、導電率 $2 \mu\text{v}/\text{cm}$ 以下の純水を100cc加え、逆流冷却器

をつけた、三角フラスコ(共に硬質ガラス製)中で1時間煮沸させた後、水と紙とを分離し、20°Cにおいて、その水の電気抵抗を交流ブリッジ法で測定して求めた。

吸湿能力……適当な表現ではないが、RH 65%, 20°C $\pm$ 2°Cに保持したデシケーター中に、加熱した試料約2gを秤量瓶に入れ、1週間以上放置し、その時の含有水分を求めた。

III 実験結果及び考察

(1) 誘電的性質の変化

電力ケーブル用絶縁紙としては、勿論、低温度の特性も問題にはなるが、特に重視しているのは、高温での誘電正接であり、電力ケーブル用絶縁紙のJISでは、120°Cの誘電正接が、規格になっているので、主とし

て、120°Cの誘電正接の変化について検討する。第1図は、120°C、第2図は100°Cの誘電正接の変化を、又第3図は、100°CのCRの変化を示したものである。絶縁紙の誘電正接は、イオン伝導の要素と、双極子能率の要素の複合であり、商用周波数50~60c/sの低周波の100~120°Cの誘電正接は、イオン伝導による要素が、非常に大きいことは、良く知られているところであり、又高温の絶縁抵抗もイオン伝導の影響が大きいようであり、多少の差異はあっても、誘電正接が良くなる加熱条件では、全般にCRも大きくなっている。主としてイオン伝導による高温誘電正接は、加熱による分解生成物により悪くなると考えられがちであるが、第1、第2図に明らかのように、相当過酷な加熱によっても、誘電正接が小さくなっており、第1図について見れば、110°Cの加熱では、288時間(12日間)130°Cでは120時間(5日間)迄は加熱時間が進むに従って、誘電正接は小さくなっている。150°C以上の温度では、初めに急激に良くなっており、加熱時間がある程度多くなると上昇する凹形の曲線を示している。第1図から150°C以上の加熱で、誘電正接が最低になる時間を求めると、大体次のようになる。

150°C……約30時間、170°C…約6時間

190°C……約1.2時間、210°C…約0.6時間

実験を行ったすべての加熱条件において、未加熱紙(空气中加熱は行っていないが、電気的性質測定に際しては、120°C、0.1mm Hg以下で4時間加熱している)の誘電正接より、すべて小さい値を示しており、空气中加熱の影響が、非常に顕著であることが示されている。

未加熱紙でも、測定に際して120°Cの真空乾燥を4時間行っており、実際のケーブル又は電気機器の場合と相違し、小さな試験片について行っているため、この程度の乾燥でも、大部分の水分は除去され、未加熱紙と真空加熱紙の誘電的性質の相異は、単なる、未加熱紙の乾燥不十分ということだけではなく、空气中加熱による紙繊維自体及び、繊維間結合の変化等によるものであると考えざるを得ない。未加熱紙と、本実験中最も誘電的性質の良い130°C、120時間の場合を比較してみると、120°C誘電正接については、0.452%に対し、0.244%であり、減少の百分率を求めれば、約46%も良くなっていることになる。100°C誘電正接についてみれば、0.257%に対し、0.165%であり、約35%も良くなっていることになる。しかし、100°Cの方が、120°Cの場合よりも誘電正接の減少の割合が少ないのは、空气中加熱による誘電正接の変化がイオン伝導に帰因する要素の変化であることを裏付けてい

るものであり、そのために、温度の高い方が、より顕著に改善されているものと考えられる。

(2) 化学的性質の変化

第4図に平均重合度、第5図に銅価、第6図に水浸液導電率の変化を示した。

斎藤氏等⁽²⁾はパルプ及びクラフト絶縁紙の熱分解を一次反応として取扱っているが、一次反応における $\log \frac{a}{a-x}$ を縦軸に、時間を横軸に取って、平均重合度、銅価、水浸液導電率の値をプロットすると、一つの直線にならず、2~3箇の反応速度恒数を持った不均一な一次反応と見做す方が妥当な結果になる。加熱による解重合変化が一次反応であるとして、重合度が800迄低下するに要する時間を第4図より求め、分解速度恒数Kを計算し、 $\log k$ の値を絶対温度の逆数に対して、プロットすると、第7図のように、直線になり、その傾斜より活性化エネルギーを求めたところ、29.6 kcal/molの値を得た。

Stamm⁽¹⁴⁾は加熱による木材の重量の減少から、初

期の反応は一次反応であることを示しており、木材の熱分解は、固体表面の反応であり、非常に多数の反応が同時に起っているが、重要な反応は、疑いもなく、不均一反応であるといっている。又、彼はそれ迄に報告されている熱劣化のデータより各種の熱分解の際の活性化エネルギーを求めて報告している。Wiegerink⁽¹⁵⁾の求めた精製木綿及びビスコースレーヨンの引張り強さの変化より、それぞれ、15.3 kcal/mol, 15.9 kcal/mol, Basch⁽¹⁶⁾の耐折強さの変化から、ポロ100%紙, 19.1 kcal/mol, SP 100%紙, 19.7 kcal/molの値を計算している。

又、A. Pacult⁽¹⁷⁾等は空気のないところの熱分解は、0次反応であり、重合度変化から繊維素の熱分解の活性化エネルギーとして、25.8 kcal/molの値を示しており、本研究で求めた値は、これに比較的近い。Murphy⁽¹⁸⁾は絶縁紙の熱分解は、見掛け上、2つの活性化エネルギーをもっており、1つは、33.5 kcal/molの紙の初期条件に適用するものであり、他の1つは、39.5 kcal/molの長い加熱後の条件に適用されるものであると報告しており、これらの値は、本研究で求めた値よりも大きい。

第8図はカルボキシル基の変化を示した。カルボキシル基は、加熱によって、先ず減少しており、110°C加熱の場合は456時間の長時間になっても、減少しており、130°C, 150°Cの場合は60時間付近、170°Cでは約12時間、190°Cでは3時間、210°Cの場合は、約1時間の付近に最少点が見られる。この最少点の時

間は、第1図における、120°C誘電正接の最少点の現われる時間よりやや大きい。最少点におけるカルボキシル基の値は、温度が高くなる程小さくなっており、未加熱紙の6.02 mM/100gに対し130°C, 150°Cの最少点の値は約4.8, 170°Cでは、3.6, 190°Cでは4.5, 210°Cでは、4.45 (それぞれ単位は、mM/100g)である。Perlin⁽¹⁹⁾はウロン酸型カルボキシル基は加熱によって、脱炭酸されると述べており、祖父江氏⁽²⁰⁾も、150°Cの空气中でビスコースタイヤコードを加熱し、化学的性質の変化を測定し、最初の10時間迄カルボキシル基は減少し、最少値を示すのは、カルボキシル基が熱分解で、二酸化炭素を放出するためであると述べている。祖父江氏の報告では、10時間付近に最小点があり、第8図では、約60時間のところに現われているのは、ビスコースタイヤコードとクラフトパルプの相異によるものであろう。

一方、Farquhar等⁽²¹⁾, Major⁽²²⁾等は、木綿の加熱については、カルボキシル基が、加熱に従って増加していることを報告しており、第8図からも、加熱による脱炭酸ガスによって減少するカルボキシル基と、増加するカルボキシル基と、2通りあることが明らかであるが、加熱によって増加するカルボキシル基は、相当過酷な条件によって生成するものであることが示されている。

第9図に吸湿能力(RH 65%における含有水分)の変化を示したが、既に知られているように加熱温度及び、時間の増加に従って、吸湿能力は減少しており、未加熱紙の9.57%に対し、210°C, 3時間の場合は、7.29%と2%以上含有水分が少なくなっている。

(3) 誘電的性質と化学的性質の関係

第10図に120°C誘電正接と重合度の関係を示した。

先に述べたように、下山田氏等⁽⁸⁾は重合度 800 以下になると高温度誘電正接が、急速に増加すると報告しているが、第 10 図では、必ずしもそのような結果は現われず、130°C 加熱では、800 以下になっても、誘電正接は小さくなっており、110°C、130°C、の加熱では、重合度 700~800 付近迄は、むしろ重合度が低くなる程、即ち劣化が進む程、誘電正接は良くなっている。150°C 以上で加熱した場合は、大体凹形の曲線を示しており、その最少点は、大体 600~700 付近のようである。

第 11 図に 120°C 誘電正接と銅価、第 12 図には水浸液導電率の関係を示したが、これ等の結果は、第 10 図の重合度の場合と殆んど同じような結果である。

第 13 図は吸湿能力との関係を示したものであり、110°C、130°C の加熱では、吸湿能力の変化に従って、

急激に、誘電正接は小さくなっている。加熱による吸湿能力の変化は、角質化又は、繊維間の強固な水素結合の形成によるものであり、吉野氏⁽²³⁾は 180°C のような、高温度の加熱によって、結晶領域内に形成されていると同じような水素結合が、繊維間に形成されると述べており、このような水素結合の形成が、誘電正接に当然影響するであろう。坂本、吉田氏⁽¹⁰⁾は油浸紙の 100°C の誘電正接と吸湿能力とを結びつけて報告している。第 13 図に明らかのように、誘電正接と吸湿能力との間に、或る関係が存在することは認められるが、加熱温度によって、それぞれ異った曲線を示しており、110°C と 130°C の場合でも、同一の曲線にならず、劣化の進んでいる 130°C の方が下になっており、吸湿能力の変化だけによって、高温度誘電正接の変化を説明することは出来ない。双極子能率に帰因する誘電正接であるならば、加熱により、パルプ繊維内

の自由なOH基が束縛されるから、説明がつくが、イオン伝導が主因の場合には、単に自由なOH基の減少だけでは十分説明は出来ない。

自由OH基が少なくなった為に、微量水分の除去が容易になるためか、或いは、絶縁紙に含有されている微量電解質の吸着の状態が、加熱によって変化するためか、又は、分解生成物と、予め吸着されている微量電解質との間に相互作用が起る為か、今のところその原因は明瞭でないが、強固な繊維間の水素結合以外の有力な因子によらなければ、十分な説明が出来ないことが明らかになった。

第14図には吸湿能力と重合度の関係を示した。最初の予想では、これ等の関係は、加熱条件に拘らず、大体一つの曲線に乗るものと思っていたところ、実際はそうでなく、同一重合度800の場合に、吸湿能力の最も大きいのは、130°C加熱の9.0%であり、次に、110°C、150°C、190°Cが大体同じで、8.6~8.7%であり、210°C、170°Cが8.2~8.3%程度の結果を示している。換言すれば、同一吸湿能力では、130°C加熱が一番劣化が大で、210°C、170°Cが一番小さいわけであり、吸湿能力が高温度誘電正接に一番大きな影響を与えているならば、同一吸湿能力で劣化の一番少ない210°C、170°Cの加熱によって、最も良くなる筈であるが実際はそうではない。

第15図に誘電正接とカルボキシル基の関係を示した。余り明瞭な関係は求められないが、各加熱温度共に、カルボキシル基が減少するに従って、誘電正接は減少すると見做すことが出来る。Calkins⁽²⁴⁾はカルボキシル基の影響は、温度が高くなれば、極度に著しくなり、周波数の減少によって、増加すると報告しており、下山田氏等⁽⁹⁾もカルボキシル基のHイオンを特殊の2~3の金属イオンで交換すれば、高温度の誘電

正接を著るしく低下させる事実より、カルボキシル基の存在が絶縁紙の高温度の誘電正接に悪影響を与えるといっており、第15図はこれ等の人々の見解に大体一致した結論にはなっているが、しかし、絶縁紙中のカルボキシル基は、COOHの形ではなく、COOM (Mは金属イオン) の形になっていると考えられ、加熱によって、このCOOMからCO₂が除去されて、カルボキシル基が減少した場合、Mは絶縁紙中に残されてしまうことになり、カルボキシル基の減少が直接、誘電正接の減少と関係をもっているとするよりは、むしろ、間接的に関係しており、カルボキシル基の減少により、金属イオンの状態が変ることに直接の関係があると思えた方が、妥当ではないかと考えている。

第16図に、劣化の程度が一定の場合の各加熱温度における誘電正接をプロットしたものであり、それぞれ重合度800、銅価1.5g/100g、水浸液導電率40μv/cm、の時の誘電正接を取ったものであるが、第16図に明らかのように、110°Cと130°Cの間に最少点があるように見られ、それ以上の温度では、急激に誘電正接が増加しており、当然のことながら、重合度、銅価、水浸液導電率の3者の場合が、非常に良く一致している。

ケーブル又は蓄電器の製造に際して、紙は、110°C~130°Cの温度で乾燥されているようであるが、これ以上高くなった場合、大きなケーブル又は蓄電器では不均一な乾燥になることと、紙の劣化から、130°C以下の温度で乾燥されているものと想像されるが、本研究結果から、130°Cの温度が製造上困難なばかりでなく、

もしも油浸紙と乾紙の誘電正接の間に直接の関係があるとすれば、 $110^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の空气中で、絶縁紙を加熱することが、劣化を少なくして、高温度誘電正接を下げるのに最も適した温度であるということが出来る。

IV 総 括

(1) 絶縁紙の高温度誘電正接及びCRには、空气中加熱の影響が顕著であり、 110°C 、 130°C の空气中加熱では100時間以上で、高温度誘電正接は減少しており、高温度誘電特性は相当過酷な加熱によっても良くなっている。

(2) 多少劣化が進んだ方が、即ち、ある程度、重合度が低下し、銅価、水と液導電率が増加した方がむしろ誘電特性は良くなっており、重合度800程度迄は、全般に重合度の低い方が誘電特性は良い。

(3) 同一劣化の程度では $110^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ 加熱の誘電正接が最も良く、それ以上加熱温度が高くなると、温度に従って誘電正接は急激に増加する。

もし、乾紙と油浸紙の間に直接の関係があるとすれば、 $110^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲が、絶縁紙の加熱には、本質的に適しているということが出来る。

(4) カルボキシル基は、最初、減少し、相当過酷な加熱を受けた後に増加し始める。

(5) 加熱による重合度変化を一次反応と仮定し分解の反応速度恒数を求め、これより活性化エネルギーを計算すると29.6kcal/molの値を得た。

発表を許可された井上社長、御指導を賜った篠田常務及び実験に協力下さった山河、有田両君に感謝の意を表する。

V 引 用 文 献

(1) 例えば

F. M. Clark, Elec. Eng. 54, 1088 (1935)

F. M. Clark, Trans A.I.E.E. 61, 742 (1942)

F. M. Clark Trans Electrochem Soc. 83, 143 (1943)

V. M. Montosinger Trans A.I.E.E. 49, 776 (1930)

V. D. DelMar Trans A.I.E.E. 40, 97 (1921)

(2) 斎藤, 山中, 日野, 電学誌 77, 1610 (昭32)

(3) 斎藤, 山中, 日野, 電気連合大会 341 (昭33)

(4) J. B. Whitehead and E. W. Greenfield Trans A.I.E.E. 53, 1389 (1934)

(5) F. M. Clark. Ind Eng. Chem. 44, 887 (1952)

(6) 内藤, 島, 佐藤, 日立評論 35, 1753 (昭28)

(7) 下山田, 常松, 日立評論 36, 1823 (昭29)

(8) 下山田, 常松, 電気連合大会講演 (昭32)

(9) 下山田, 佐藤, 日立評論 40, No.10 83 (昭33)

(10) 坂本, 吉田, 電気連合大会講演 (昭33)

(11) 坂本 材料試験 3, 495 (昭29)

(12) A. F. Martin Tappi 34, 363 (1951)

(13) H. Sobue and M. Okubo Tappi 39, 415 (1956)

(14) A. J. Stamm: Ind Eng Chem 48, 413 (1956)

(15) Wiegierink, J. G. Tex. Res. J. 10, 357. 493 (1940)

(16) Basch R. H. U. S. Bur-Standards J. Research 7, 465 (1931)

(17) A. Pacult and G. Saurt Compt. Rend 246, 608 (1958)

(18) E. J. Murphy, Trans. Am Electrochem. Soc. 83, 161 (1943)

(19) Perlin, A. S.: Can. J. Chem. 30, 278. 290 (1952)

(20) 祖父江, 右田, セルローズハンドブック 262p

(21) Farquhar. R. L. W., Pesant, D., and McLaren. B. A.: Can. Textile J. 73, 51 (1956)

(22) W. D. Major: Tappi 41, 530 (1958)

(23) 吉野, 工業化学雑誌 61, 127 (昭33)

(24) C. R. Calkins: Tappi 33, 278 (1950)

訂 正 前9月号網野軒原両氏の論文(P. 645—649)中下記のように訂正する。

	誤	正
英文本文上より5行目	reduction of aluminium sulfate	reduction and addition of aluminium sulfate
P. 648 表の上の括弧内	0.2% consistency	2.0% consistency
表 中 No. 5	$\rightarrow \text{H}_2\text{S O}_4 \rightarrow$	$\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
7	$\rightarrow \text{alum} \rightarrow 2.0\%$	$\rightarrow \text{alum } 2.0\%$
8	$\rightarrow \text{alum} \rightarrow 2.8\%$	$\rightarrow \text{alum } 2.8\%$
9	$\rightarrow \text{alum} \rightarrow 2.0\%$	$\rightarrow \text{alum } 2.0\%$
P. 648 下より13行目	$3.6-2.8=2.8\%$	$3.6-0.8=2.8\%$