電気絶縁紙の誘電的性質に関する研究

(第5報) 誘電的性質に及ぼす多価陽イオンの影響*

武祐一郎・鈴木 豊・松永良助・山河良雄**

Studies on Dielectric Properties of Electrical Insulating Paper. (Part 5) Effects of Multi-Valent Cations on Dielectric Properties.

Yuichiro Take, Yutaka Suzuki, Ryosuke Matsunaga and Yoshio Yamakawa

(Research Laboratory, Tomoegawa Paper Mfg. Co. Ltd: Mochimune, Shizuoka, Japan)

As the salts of multi-valent cation, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ were selected, and effects of these on dielectric properties of un-impregnated paper and oil impregnated paper were studied.

(1) In regard to the dielectric loss of un-impregnated paper at high temperature, all the papers treated with solutions of less concentration than 2.5×10^{-4} N were more excellent than the papers washed once with pure water.

In the range of that concentration, the order of the dielectric loss at high temperature was as follows:

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 > \text{AlCl}_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, but in the concentration of more than 1×10^{-3} N, the order was $\text{AlCl}_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

(2) In regard to the dielectric loss of oil impregnated paper at 100°C , the order of dielectric loss was as follows:

$\text{AlCl}_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

But, only two samples, which were treated with dilute solution of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, showed better result than the paper washed with pure water.

(3) Effects of multi-valent cation on the dielectric loss at 20°C of oil impregnated paper could be ignored.

(4) When the effects of cations (from mono-valent to tetra-valent) used in this work were compared,

AlCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ were excellent in the dielectric loss of un-impregnated paper, but in dielectric loss of oil impregnated paper, they were not so much excellent, and $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ was best and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ was comparatively good.

I 緒 言

乾紙及び油浸紙の誘電的性質に及ぼす1価及び2価陽イオンの影響については、先に報告したが、^{1)~4)} 此処では、3価(Al^{+++})及び4価(Th^{++++})の陽イオンの影響について検討する。

繊維素によるイオンの吸着については、Schulz-Hardyの法則が適用される事は、良く知られており、3価及び4価陽イオンの方が、1価及び2価陽イオンより、強固に繊維素に吸着される。

金丸氏は、 ζ -電位の測定により、繊維素とイオンの吸着の問題について、一連の研究を報告しているが、その中で興味があるのは、「電気的中性繊維素及び、陽性繊維素に関する研究」^{5)~9)}である。

Al^{+++} , Th^{++++} の如き多価陽イオンは、静電効果が大であり、拡散二重層の内側に著しく引き寄せられ、 OH^- の固着層との間の距離も小さくなり、遂に

放電し、此処に全く無電荷の状態が出来る。更に進んで、中和の境を越えて二重層の内側に陽イオンの固着層が出来、繊維素は正に帯電する。この時、 ζ -電位を測定すると、拡散二重層間の距離が小さくなるに従って、次第に小となり、遂に零(中性点)となり、次に電位の符号が逆転する。繊維素が水を吸収する場合、第一に水の双極子の静電的吸着によるから、繊維素の ζ -電位は、その膨潤度、吸湿度に密接な関係があり、膨潤度が小になるに従って、 ζ -電位は小となる。電位が零、即ち中性状態に於いては、膨潤度が最小となり、マニラ紙又はキャラコの破壊電圧が最大になると述べている。

破壊電圧と誘電正接又は、絶縁抵抗とは、直接の関係はないが、金丸氏の研究は基だ示唆に富み、興味がある。

II 実験方法

実験試料及び方法は、第1報~第4報^{1)~4)}と全く同じであるが、3価及び4価の電解質としては、 AlCl_3 ,

* 原稿受付 35. 2. 8

** KK 巴川製紙所, 製紙技術研究所

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 及び $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ を選択した。処理濃度は、 7×10^{-5} , 2.5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , 1×10^{-2} (N) の5種類であるが、油浸紙の誘電的性質は、 7×10^{-5} N 処理紙を除いた4種類について測定した。

III 実験結果及び考察

1. 乾紙の誘電的性質

第1図に、120°C の誘電正接の変化を示したが、 7×10^{-5} 及び 2.5×10^{-4} (N) の処理濃度では、3種の電解質共に、純水1回洗滌紙よりも、良い結果を示している。然しその順位は、吸着の機構から予想していたものとは異なり、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 > \text{AlCl}_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の順である。然し、 1×10^{-3} N 以上になると、 $\text{AlCl}_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の順となり、 Th^{+4} が最も良い結果を示している。

金丸氏は、 Al^{+++} 、 Th^{+4} は水中に於ける微細素の荷電を中和し、転換 (Umladung) させる能力があり、 AlCl_3 の稀薄溶液中ではそのような変化が起るが、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ では如何なる濃度でも、荷電の転換は起らないと述べ純粋な微細素の場合、荷電の転換を起す電解質濃度について、次の様に報告している。

此の濃度は、本実験よりも遙に稀薄な濃度であるが、第1図に於いて、Al 塩は、 2.5×10^{-4} N のところで誘電正接が最小になっているところを見ると、クラフトパルプの場合は、微細素よりも高い濃度で、 γ -電位、零の点が現われるのではないかと想像される。

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 処理紙は 1×10^{-3} N 付近で、誘電正接が最小になっており、 AlCl_3 よりも $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ の方が、金丸氏の結果でもやや濃度の大きいところで電位の転換が起っており、定性的には関係がある様にも見

られるが、他方、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 処理紙の方が AlCl_3 処理紙よりも、誘電正接が優れている事は、金丸氏の γ -電位の測定結果と関係づける事は困難の様である。

電解質含有量の比較の少ないコンデンサ紙とは言え、純粋な微細素の場合と異なり、第1報で示した様な各種の金属イオンを含有しており、それ等のイオンの相互作用などもあり、純粋な微細素の場合よりも、遙に複雑であろう。

第2図に、乾紙の100°C の CR 変化を示した。 7×10^{-5} N 処理紙では、3者間に余り大きな差は認められないが、それ以上の濃度になると、 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{AlCl}_3$ 処理紙の順に、CR は良くなっている。最良の処理濃度は誘電正接、CR 共通しているが、CR の場合は 1×10^{-3} N 以下の濃度で処理した紙は、3者共に純水1回洗滌よりも良くなっている (AlCl_3 1×10^{-3} N は同程度)。

F. H. Church⁹ は、処理後洗滌してはいるが、100°C の絶縁抵抗について、蒸留水で洗滌した後の抵抗 $21 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ に対し、 AlCl_3 で処理したものは、 $32 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ である事を報告している。

第1報及び第3報で既に報告した各種1価及び2価陽イオンの乾紙の120°C 誘電正接の結果と、本報における多価陽イオンの結果と比較してみる。第1表は、 2.5×10^{-4} N 処理紙における誘電正接とその順位であり、第2表はそれぞれの電解質について、実験を行なった中の最良の誘電正接の値を取り、その順位を記した。

純水1回洗滌紙は、第1表では第14位で MgSO_4 処理紙の次、第2表では第15位で、 CaCl_2 処理紙の次にあり、 BaCl_2 処理紙を除くならば、純水1回洗滌紙は、大体、1価金属イオンと2価金属イオンの境にあると言う事が出来る。即ち、2価以上の原子価を持った金属塩の稀薄又は、好適濃度で処理した場合は、後で洗滌しなくても、純水1回洗滌よりも、乾紙の高温誘電正接は良くなる事が、明らかである。

又第2表に於いて、上位の電解質の好適濃度は、一

第1表 $2.5 \times 10^{-4} N$ で処理した紙の誘電正接の比較

順位	電解質の種類	120°C 誘電正接 (%)	順位	電解質の種類	120°C 誘電正接 (%)
1	$Al_2(SO_4)_3$	0.153	13	$MgSO_4$	0.237
2	$FeSO_4$	0.155	14	純水 1 回洗	0.260
3	$AlCl_3$	0.182	15	$CaCl_2$	0.284
4	$FeCl_2$	0.191	16	$CsCl$	0.291
5	$HgCl_2$	0.201	17	$RbCl$	0.315
6	$Pb(CH_3COO)_2$	0.208	18	KCl	0.344
7	$ZnSO_4$	0.212	19	K_2SO_4	0.358
8	$Th(NO_3)_4$	0.214	20	Li_2SO_4	0.427
9	NH_4Cl	0.219	21	$LiCl$	0.447
10	$MgCl_2$	0.226	22	$NaCl$	0.502
11	$PbCl_2$	0.228	23	Na_2SO_4	0.534
12	$(NH_4)_2SO_4$	0.237	24	$BaCl_2$	0.586

第2表 各種電解質で処理した紙の最良の誘電正接の比較

順位	電解質の種類	最良処理濃度(N)	120°C 誘電正接 (%)
1	$FeSO_4$	1×10^{-3}	0.141
2	$Al_2(SO_4)_3$	2.5×10^{-4}	0.153
3	$ZnSO_4$	5×10^{-4}	0.159
4	$Th(NO_3)_4$	1×10^{-3}	0.166
5	$Pb(CH_3COO)_2$	1×10^{-3}	0.172
6	$PbCl_2$	1×10^{-3}	0.179
7	$AlCl_3$	2.5×10^{-4}	0.182
8	$MgSO_4$	5×10^{-4}	0.186
9	$FeCl_2$	2.5×10^{-4}	0.191
10	$(NH_4)_2SO_4$	4×10^{-3}	0.192
11	$HgCl_2$	2.5×10^{-4}	0.201
12	NH_4Cl_2	2.5×10^{-4}	0.219
13	$MgCl_2$	2.5×10^{-4}	0.226
14	$CaCl_2$	7×10^{-5}	0.238
15	純水 1 回洗	—	0.260
16	$CsCl$	7×10^{-5}	0.263
17	$RbCl$	"	0.266
18	K_2SO_4	"	0.276
19	KCl	"	0.305
20	$LiCl$	"	0.307
21	Li_2SO_4	"	0.321
22	$NaCl$	"	0.326
23	Na_2SO_4	"	0.330
24	$BaCl_2$	1×10^{-3}	0.492

番稀薄な $7 \times 10^{-5} N$ ではなく、 $2.5 \times 10^{-4} N$ から、 $1 \times 10^{-3} N$ の間であるが、下位の $CaCl_2$ 及び 1 価金属イオンの好適濃度はすべて $7 \times 10^{-5} N$ である。

2. 油浸紙の誘電的性質

20°C の誘電正接は、実験を行なったすべての処理紙について、0.22% から 0.25% の間にあり、純水 1 回洗滌紙と特に差は見られない。

第3図に 100°C の油浸紙の誘電正接を示した。すべての処理濃度に亘って、 $AlCl_3 > Al_2(SO_4)_3 > Th(NO_3)_4$ 処理紙の順に誘電正接が大きく、乾紙の場合よりも電解質の差が明瞭に現われている。又純水 1 回洗滌紙よりも、良い結果を示しているのも、乾紙と異なり、 $Th(NO_3)_4$ の $2.5 \times 10^{-3} N$ 、 $1 \times 10^{-3} N$ 処理紙のみであり、他はすべて悪くなっている。

この油浸紙の結果からも、 Al^{3+} よりも Th^{4+} の

方が、より強固に絶縁紙に束縛されている事が推察出来る。

第4図に、80°C の CR を示した。 $AlCl_3$ と $Al_2(SO_4)_3$ 処理紙の差が明瞭ではなく、 $1 \times 10^{-3} N$ 以下の濃度では、 $Th(NO_3)_4 > Al_2(SO_4)_3 > AlCl_3$ の順であり、比較的大きい濃度では $AlCl_3$ と $Al_2(SO_4)_3$ が逆になっている。又 $Th(NO_3)_4$ 処理紙の 100°C 誘電正接では $2.5 \times 10^{-4} N$ が最良であるが、80°C の CR では $1 \times 10^{-3} N$ が最も良い。

次に第2報、第4報に示した各種電解質で処理した紙の 100°C 誘電正接と本報の結果とを比較してみる。油浸紙の場合は、乾紙と異なり、 $Pb(CH_3COO)_2$ 処理の場合のみ、 $1 \times 10^{-3} N$ 処理紙が最良であるが、それ以外は、すべて $2.5 \times 10^{-4} N$ 処理紙が最良の値を示している。第3表はそれぞれの電解質にとって、最良の値を比較してみた。

第3表は、乾紙の場合と相当異なった順位を示しており、 $Pb(CH_3COO)_2$ が最も良く、 $Th(NO_3)_4$ は第

第3表 各種電解質で処理した紙の油浸紙 100°C
誘電正接の比較

順位	電解質の種類	100°C 誘電正接 (%)	順位	電解質の種類	100°C 誘電正接 (%)
1	Pb(CH ₃ COO) ₂	0.197 [*] (0.213)	12	KCl	0.257
2	PbCl ₂	0.208	13	BaCl ₂	0.269
3	MgSO ₄	0.210	14	CaCl ₂	0.273
4	Th(NO ₃) ₄	0.214	15	MgCl ₂	0.274
5	FeSO ₄	0.221	16	LiCl	0.281
6	FeCl ₂	0.226	17	HgCl ₂	0.285
7	ZnSO ₄	0.233	18	K ₂ SO ₄	0.301
8	純 水 洗	0.234	19	Li ₂ SO ₄	0.323
9	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.236	20	AlCl ₃	0.329
10	NH ₄ Cl	0.238	21	Na ₂ SO ₄	0.406
11	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.245			

*) 0.197 は $1 \times 10^{-3}N$ 処理紙, (0.213) は $2.5 \times 10^{-4}N$ 処理紙の値

4位になっている。純水 1 回洗滌紙よりも良い結果を示しているものも乾紙の場合と異なり僅か 7 種類だけである。

3. 油浸紙と乾紙の比較

100°C の誘電正接について、油浸紙と乾紙の比を求め、第 4 表及び第 5 図に示した 3 種類の電解質の中で、 $\tan \delta_i / \tan \delta_d$ の値が最も小さいのは、Th(NO₃)₄ 処理

第4表 誘電正接における油浸紙と乾紙の比較

処理電解質及び濃度 (N)	$\tan \delta_i / \tan \delta_d$
AlCl ₃ 2.5×10^{-4}	2.60
1×10^{-3}	2.72
5×10^{-3}	2.12
1×10^{-2}	1.69
Al ₂ (SO ₄) ₃ 2.5×10^{-4}	1.78
1×10^{-3}	1.95
5×10^{-3}	3.70
1×10^{-2}	3.35
Th(NO ₃) ₄ 2.5×10^{-4}	1.30
1×10^{-3}	1.48
5×10^{-3}	1.56
1×10^{-2}	1.78
純 水 1 回 洗 滌	1.23
工業用水 1 回洗滌	1.27

紙であるが、純水及び工業用水洗滌紙よりは、大きい。

各種電解質処理紙について、 $\tan \delta_i / \tan \delta_d$ の値を比較してみる。比較する場合、それぞれの電解質処理紙で、油浸紙の 100°C 誘電正接が最も良いものについて値を求めた。第 5 表にその値を示したが、純水洗滌紙よりも小さい値は BaCl₂ 及び MgSO₄ 処理紙であるが、BaCl₂ 処理紙は乾紙の値が異常に悪かった為に、小さい値になっている。この値は、必ずしも、油浸紙の誘電正接の良いものが、小さく、悪い 1 価の電解質処理紙が悪いとは限らない。NaCl 処理紙など、誘電正接は非常に悪いが、この値は 1.26 と非常に小さい値を示している。KCl 処理紙についても同様の事が言える。

第5表 各種電解質で処理した紙の
 $\tan \delta_i / \tan \delta_d$ の比較

電解質の種類	$\tan \delta_i / \tan \delta_d$	電解質の種類	$\tan \delta_i / \tan \delta_d$
BaCl ₂	1.03	FeCl ₂	1.39
MgSO ₄	1.17	Li ₂ SO ₄	1.40
純 水 洗	1.23	ZnSO ₄	1.42
PbCl ₂	1.24	K ₂ SO ₄	1.49
NaCl	1.26	Na ₂ SO ₄	1.62
工業用水洗	1.27	LiCl	1.67
CaCl ₂	1.27	FeSO ₄	1.68
KCl	1.27	MgCl ₂	1.69
Th(NO ₃) ₄	1.30	HgCl ₂	1.78
Pb(CH ₃ COO) ₂	1.36 [*] (1.28)	Al ₂ (SO ₄) ₃	1.78
NH ₄ Cl	1.36	AlCl ₃	2.60
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.36		

*) 1.36 は $1 \times 10^{-3}N$, 1.28 は $2.5 \times 10^{-4}N$ の場合

最も大きい値を示しているのが AlCl₃ 処理紙、次が Al₂(SO₄)₃ 及び、HgCl₂ 処理紙である。この値の大きい紙は、吸着されている電解質が油に対して悪影響を与えるものであるか、或いは、比較的ゆるやかに絶縁紙に束縛されているにも拘らず、乾紙の場合、特別な理由によって陽イオンの移動が、妨害されているか、いずれかであろう。

4. 水浸液導電率及び灰分

第 6 図に水浸液導電率の変化を示したが、この結果は乾紙、油浸紙、共に誘電正接の傾向と良い一致は見られない。

第 7 図に灰分の変化を示した。稀薄な濃度では、Th(NO₃)₄ 処理紙の方が、寧ろ Al 塩処理紙よりも小さい値を示しているが、 $1 \times 10^{-3}N$ 以上では大きくなっており、 $5 \times 10^{-3}N$ 以上の濃度では 1% 以上になっている。それに比し、Al 塩は塩化物、硫酸塩に拘らず、僅かではあるが、処理濃度に従って減少している。これは、未処理紙料の灰分の主成分である Ca の原子量に対し Th は非常に大きく、Al は、小さい為であ

る。

Al 塩については、2 価陽イオンの場合と同様、塩化物和硫酸塩処理紙の間に、灰分の顕著な差は見られない。よって、 Al^{+++} の吸着量は殆んど同じであるが、吸着の状態、又は陰イオンの影響によって、既に述べた様な誘電的性質の差が現われるのであろう。

IV 総 括

(1) 乾紙の高温度誘電正接に於いて、 $2.5 \times 10^{-4} N$ 以下の濃度で処理した紙は、3 種の電解質、共に純水 1 回洗滌よりも良い結果を示している。その濃度では、 $Th(NO_3)_4 > AlCl_3 > Al_2(SO_4)_3$ 処理紙の順に誘電正接は大きい。が、 $1 \times 10^{-3} N$ 以上では、 $AlCl_3 > Al_2(SO_4)_3 > Th(NO_3)_4$ の順である。

(2) 油浸紙の $100^\circ C$ 誘電正接は、 $AlCl_3 > Al_2(SO_4)_3 > Th(NO_3)_4$ 処理紙の順に、大きく、純水 1 回洗滌紙よりも良い結果を示しているのは、 $Th(NO_3)_4$ の $2.5 \times 10^{-4} N$ 及び $1 \times 10^{-3} N$ 処理紙だけである。

(3) 油浸紙の $20^\circ C$ 誘電正接に対しては、殆んど、影響を与えない。

(4) 1 価から 4 価までの各種電解質で処理した紙の高温度誘電正接を比較した場合、乾紙では $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ は共に上位にあるが、油浸紙では、それ程良くなく、油浸紙で最も良いのは、 $Pb(CH_3COO)_2$ 処理紙であり、 $Th(NO_3)_4$ 処理紙は $Pb(CH_3COO)_2$ 、 $PbCl_2$ 、 $MgCl_2$ に次いで良い。

御指導を賜った、東工大金丸教授、篠田専務、及び実験に協力下さった石田、橘川諸君に対し感謝の意を表する。

引用文献

- 1) 武、鈴木、松永：第 1 報
- 2) 武、鈴木、橘川：第 2 報
- 3) 武、鈴木、松永：第 3 報
- 4) 武、鈴木、橘川：第 4 報
- 5) 金丸、中村：工化 39, 713 (昭11)
- 6) 金丸、中村：工化 39, 719 (昭11)
- 7) 金丸、中村：工化 39, 858 (昭11)
- 8) 金丸、福原：工化 39, 864 (昭11)
- 9) H. F. Church : J Soc. Chem. Ind. 66, 221 (1947)