油浸紙ケーブル絶縁体の交流破壊電圧への絶縁油の化学組成の影響^{*1}

(昭和41年1月12日受理)

藤 田 英 夫^{*2}

ケーブル絶縁油を高電圧に曝らした際のガス発生挙動に関する前報までのガス試験結果と、それらの油を含浸した油浸紙の交流長時間破壊電圧特性との関係を、油の化学組成面について油浸紙ケーブルモデルにより確認した結果である。

絶縁油に芳香族留分が多く含まれているほど、ガス試験では水素ガスを多く吸収するし、油浸紙の交流破壊電圧・時間特性は高くなる。また芳香族性が同一であっても飽和留分からのガス発生が少ない油ほど、若干ながら長時間の電圧印加で破壊する破壊電圧値は高く、油の芳香族性のみならず、鉱油の骨格構造が2次的に影響することを知り得た。

このように、絶縁油のガス試験結果からその油を含浸した油浸紙の交流長時間破壊電圧特性が推察しうることを実験上証明するとともに、絶縁油からのガス発生によって、油浸紙が絶縁破壊するに至る過程につき考察を加え、従来のガス試験結果の判定法における誤りを指摘した。

1 緒 言

電力紙ケーブルの油浸紙絶縁体は、15ないし25mm幅の絶縁紙テープを幾層にもスパイラル状に巻き重ねてから、絶縁油を真空含浸して構成したものであって、油浸紙間げきには油のみの油層部が介在してケーブルの長さ、および半径方向に分布している。油浸紙の誘電率3.3~3.8に比べて油層部のそれは2.1~2.3と小さいため、この油層部は油浸紙部に比べて交流電圧がかかったときの電圧分担が大きく、そのため一層高い電界強度に曝らされることになり、油の局部的破壊によって生じたガス泡内でコロナ放電が持続し、その局部的損傷の蓄積によって遂には全面的な絶縁破壊にたち至るのである。これは、すなわち油浸紙ケーブルの交流電圧下における長時間破壊現象の最も重要な原因の一つである。

前報²⁾までにおいては、ガス試験器を使用して高い交流電界に曝らされたケーブル絶縁油からのガス生成挙動、さらには生じたガス泡と油との界面でのコロナ放電の持続性について、鉱油の化学組成との関係を詳しく検討してきた。本報はこれらの油を含浸した油浸紙について、その交流長時間破壊電圧を直接測定することにより、ガス試験器によって得られたこれまでの結果を油浸紙状態で直接確認したものである。

2 これまでの研究概要

油層部を内蔵する油浸紙の交流長時間破壊特性に対する絶縁油の化学組成の影響は、未だ直接実験的に明らかにされたことはない。ただ古く文献を探せば興味深いいくつかの試みが見出せる。Whitehead³⁾の古典的文献には、ソリッドケーブル絶縁体の寿命は紙に対する油の含浸能力に支配されると述べられているが、当時の不完全な含浸条件から考えて当然である。一方、最近になって McKean ら⁴⁾は、ソリッドケーブルの寿命と油の真空下のガ

ス試験結果の相関関係を求めようとしたが、ガス試験結果の判断が不満足であったため、明確な結論を得るまでに至っていない。また Clark^{5,6)} や Trautman⁷⁾の研究は、絶縁油の化学組成とコンデンサー素子とした油浸紙の寿命との関係を詳細に検討した代表的論文であるけれども、油の酸化劣化が支配的となる実験条件で、本質的には熱破壊を検討したものである。また Renne ら⁸⁾や、それを追試した下山田ら⁹⁾のモデルは油浸紙内に油層部をもたず、その上空気あるいは水素ガスを封入しているため、このガスの溶解と放電によって生じたガスとの影響が実験上錯綜している。しかも、この種放電による油浸紙状態変化を、関連のない $\tan \delta$ (誘電正接) 変化で追跡したため、明確な結論が得られていない。

絶縁油のガス試験の結果は、いちおう定性的には油浸紙内部の油層での油の放電劣化性を反映すると考える¹⁰⁾けれども、以上述べたように交流高電圧下での油浸紙の耐電圧寿命との直接相関性が確認されていないだけに、ガス試験法に疑問の念を抱く技術者が一部ではあるが絶えなかったであろう。

この点において、本報で報告する油浸紙の交流破壊電圧・時間特性とその含浸油のガス試験結果との関係は、長年にわたる一部の疑惑を晴らすものであるばかりでなく、前報までで得た“高電圧に対しても安定であるような絶縁油の化学組成”をO・F式油浸紙状態で実験的に確認したものである。

3 実験および結果

3.1 実験に用いた絶縁油とそのガス吸収特性の特徴

ここでとり上げた試料油は、既に前報²⁾で放電電圧をかえて詳細にガス吸収特性を調べた油群の一部で、ガス化反応の速度式定数のうち、定数Bの絶対値、およびその電位傾度依存性の大きいL系列の油と、それらが最も小さいN系列の油とを選んだ。また特に精製度の極めて進んだ油をここで製造した。すなわち98%硫

*1 本報を「ケーブル絶縁油の電界下の安定性に関する研究(第8報)」とする。

*2 Hideo FUJITA 大日本電線株式会社研究部：尼崎市東向島西之町。

1) 例えば、H. H. Race, *Trans. A. I. E. E.*, 59, 721(1940); H. F. Church, C. G. Garton, *Proc. Inst. Elec. Eng.*, 100, part. II A, 111 (1953).

2) 藤田, 工化, 67, 1685 (1964).

3) J. B. Whitehead, *Trans. A. I. E. E.*, 52, 1004 (1933).

4) A. L. McLean, E. J. Merrell, "A. I. E. E. Conference Paper", cp 60~394 (1960).

5) F. M. Clark, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 327 (1939).

6) F. M. Clark, *ibid.*, 34, 110 (1942).

7) C. E. Trautman, W. N. Arnquist, *ibid.*, 32, 1535 (1940).

8) V. T. Renne, T. Sin-Sin, *Sov. Phys.*, 1, 1048 (1957).

9) 下山田, 佐藤, 日立評論, 41, 951 (1959).

10) 藤田, 大日電線時報, No. 26, p. 2 (Oct. 1963).

表 1 検討した絶縁油の主要特性

	屈折率 (n_D^{20})	密 度 (d^{20})	平 均 分子 量(M)	イ オ ウ 含 有 量 (wt%)	運動粘度 c. St.		比分散 δ_{20}	芳 香 含 有 量 (wt%)	族 量 (wt%)
					100°F	210°F			
L-0	1.4843	0.8717	259	0.50	8.32	2.17	118.0	29.0	
L-3	1.4683	0.8487	261	0.06	8.075	2.16	102.0	14.7	
N-1	1.4990	0.9006	253	0.26	8.88	2.17	123.5	36.0	
N-3	1.4771	0.8713	258	0.07	8.44	2.17	103	14.3	
M-0	1.4940	0.8982	260	0.03	9.67	2.29	118.1	31.2	
M-3	1.4799	0.8794	266	0.07	9.49	2.32	101.1	13.0	
M-4	1.4750	0.8724	264	0.03	9.48	2.34	99.4	0.0	

酸処理の繰り返しによって M-1 から精製を進めて後、最後にシリカゲルを通して芳香族留分を完全に除去した油 (M-4 と名づける) で、他の M 系列油とともに追加した。このようにして用いた全絶縁油は表 1 に主要特性をとりまとめた 7 種類である。

表 1 に示した絶縁油の 25.9 kV/cm, 41.3 kV/cm, 49.7 kV/cm, 30°C におけるガス曲線は、前報の図 1 から図 3 までに示したので、ここでは省略するけれども、各油のガス吸収特性上の特徴を述べれば次の通りである。N-1 は N-3 に比べて、また L-0 は L-3 に比べて芳香族留分が多く、いずれの電位傾度でもガス吸収であるが^{*3}、芳香族留分の少ない N-3, L-3 はいずれの電位傾度でも、ガスの発生が著しい。両系列の油を比べると、ガス試験における速度式定数 B^{*4} に関して全く正反対の性質をもっている。すなわち、L 系列の油は N 系列の油に比べて B の絶対値も大きいし、その電位傾度変化が大きく (前報の図 9 参照)、高い電位傾度のもとでガス発生が著しいことを特徴とし、超高圧のケーブル用絶縁油としては不適当な基油であると判断された系列である。なお M-0 は通常の油入ケーブル油であって、芳香族留分多くガス吸収性であるが、M-3 は芳香族留分少なく、ガス発生が著しい。全く芳香族留分を含まぬ M-4 では極めてガス発生がはげしい。

このように芳香族留分の含有量が異なっても、表 1 に示した範囲内では、これら絶縁油の電気特性はほとんど異ならず、80°C での 60 c/s 誘電正接は $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ 、固有抵抗は $0.8 \sim 2.1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の中であって、いずれも電気特性上からは高品質の油入ケーブル油級の値である。

3.2 油浸紙ケーブル絶縁体とその交流破壊電圧測定

前項の絶縁油を含浸してその交流長時間破壊電圧を測定したという O・F 式油浸紙状態とは、すでに別報¹¹⁾で構造、製作法、性能等について詳述したサブミニチュア・ケーブルである。この研究用油浸紙ケーブル絶縁体モデルが、油浸紙内における絶縁油からの発生ガスの蓄積にもとづく破壊性能を調べるのに適したモデルであることも、別報¹¹⁾ですでに述べたとおりである。したがってここでは、絶縁油の含浸方法と、でき上がったケーブルの交流破壊試験の方法について記述する。

含浸すべき油は別報¹¹⁾に述べた脱ガスフラスコに入れて、あらかじめ 1×10^{-2} mmHg の真空に曝しながらフラスコを回転させ、壁面をフィルム状に何回も流下させ室温で十分に脱ガスしておく。このフラスコを、V 型の断面をもつサブミニチュア・ケー

*3 L-0 の 49.7 kV/cm でのガス曲線のみ、100 分以内で吸収し、以上となると著しい発生へと移行する。

*4 水素ガスとの界面における絶縁油のガス化反応性は、 $dx/dt = B + A \exp(-kt)$ で表示できる。ここで x は電界反応によって鉱油が発生したガス量、 t は電圧印加時間、 k は試験器と反応温度で定まる定数、 A と B が試験電圧と油の化学構造に依存する定数。

11) 藤田, 工化, 69, 1396 (1966)。

ブルと一緒に専用の真空含浸装置^{*5}に組込む。このケーブルはあらかじめ 80°C, 10^{-2} mmHg で別装置で予備乾燥しておいたものであって、組込んでからは 110°C, 6 時間, 10^{-4} mmHg で真空乾燥を続ける。その後脱ガスフラスコ内と同一雰囲気にして 30 分間油をマグネチック・スターラーでかきまぜながら真空乾燥を追加し、ケーブル内部と油面とを同一真空度にして油内の溶解ガスの平衡をとる。そこでケーブル部の温度を 95 ないし 100°C に下げて、15 分から 20 分かかってケーブル内へ油を真空下で注入し含浸した。コックをすべて閉じ、室温まで放冷して一夜放置する。翌日真空のまま室温 (15~25°C) で電圧印加した。

本報の目的とする交流破壊電圧強度測定には、特定電圧 (V) に保持して油浸紙が絶縁破壊するまでの時間 (t) を求めるのが、すなわち、 $V-t$ 特性をとるのが最もよい。したがって測定しようとする電圧に 20 秒ないし 30 秒で上昇して保持し、破壊するまでの時間を測定するという方法をとった。通常長くとも 8 ないし 9 時間以内で破壊すべきものは破壊したので、10 時間たっても破壊しないケーブルは試験を中止した。

3.3 油浸紙ケーブル絶縁体の $V-t$ 特性

表 1 に示した絶縁油を含浸したサブミニチュア・ケーブルは、毎日 1 本ずつ前項に述べたようにして破壊した。その結果を L 系と N 系について図 1 に、また M 系については図 2 にそれぞれとりまとめた。いずれの図においても、矢印のついた記号は、その時間においても未だ破壊しなかったことを示している。いずれの油

図 1 N 系または L 系絶縁油を含浸したサブミニチュア・ケーブルの交流破壊電圧・時間特性

図 2 M 系絶縁油を含浸したサブミニチュア・ケーブルの交流破壊電圧・時間特性

*5 文献 11) の図 3 を指す。

についても、油浸紙状態での破壊電圧は時間が長いほど低く、通常の油浸紙ケーブルにおいてみられる $V-t$ 特性と同一傾向となる。そして同一の系統の油の中では、芳香族留分を多く含んだ油の方が、全般に破壊電圧値が高くなるし、N-1 は若干ながら L-0 よりも高くでた。またいずれの場合にも、絶縁破壊したケーブルを解体して絶縁紙層を観察すると、油料部に接していた絶縁紙の表面には必ずケーブルワックスが多く生成していたし、絶縁破壊した箇所の周辺は小さい面積ながら紙が黒く炭化していた。これは、とりもなおさず典型的な油浸紙絶縁体のコロナ放電に基づく絶縁破壊現象である。

4 考 察

図1および図2に示した $V-t$ 特性は、各含浸油毎にみると、データにバラツキはかなり存在するけれども、いちおう含浸油間に油浸紙としての破壊値に差をはっきりと認めることができる。

まず、同一系統の油群の中では、芳香族留分を多く含む油ほど $V-t$ 特性が全般に高く、芳香族留分含有量の1次的重要性が確認される。

つぎに異なる系統の油を浸した油浸紙間の性能を比較するために、今油浸紙の性能を0.1時間で破壊する電圧と、10時間で破壊する電圧の推定値で表わし、油の組成はガス化反応の速度式⁴ 定数 A に比例する油の化学構造特性値 $\%C_N(\%C_P - \%C_A)d/M$ で表わして、図3を作成した。この理由は0.1時間の破壊値

図3 油浸紙ケーブル絶縁体の交流破壊電圧と含浸油の化学組成の関係

A: 0.1 hr 破壊値, B: 10 hr 破壊値

とは通常工業的に製造された油浸紙電力ケーブルの交流短時間破壊に近い条件での値に相当し、10時間破壊値とは長時間の交流電圧の印加によって、はじめて破壊するに至るような条件に相当するからである。また含浸油のガス試験結果は1次的には含まれている芳香族性に支配されるので、定数 A に比例する油の化学構造特性値として、 $\%C_N(\%C_P - \%C_A)d/M$ をとり上げたのである。

ここで検討した絶縁油の電界下でのガス試験時の挙動について前報の結果をまとめると、次のようになる。

(1) N-1, L-0, M-0 は多くガスを吸収し、N-3, L-3, M-3, M-4 は著しくガスを発生する。

(2) 一方、芳香族留分の少ない N-3 と L-3 を比べた場合に、L-3 の方が若干ではあるが芳香族性が高いにもかかわらず、L 系列の油はガス化反応速度式の定数 B 値が大きいため、電位傾度依存性が大きかった。すなわち、この種の油をガス試験す

ると、印加する電圧が上昇するにつれて、飽和留分からのガスの発生がはげしくなってきた、芳香族留分によるガス吸収量を凌駕する型の油であった。

さてここで、油浸紙としての交流破壊電圧挙動を図3についてながめるとき、L-3 は N-3 に比べて芳香族性が高く、定数 A が小さいにもかかわらず、10 時間破壊値は低くでている。逆にいえば、N-3 は芳香族性が若干ながら低いにもかかわらず、高電界下において飽和留分が比較的安定であるため、長時間破壊値が高くでている。ところが0.1時間破壊値には差はほとんどみられないのである。このような傾向をさらに他の組成の油にも拡大して考察を加えよう。

短時間で破壊するほどの高電圧のもとでは、飽和留分からのガス発生がはげしいため、共存している芳香族留分によるガス吸収のいとまがなく、短時間のうちにガスが急速に蓄積される結果となり、コロナ放電にもとづく絶縁破壊にたち至る。このような高い電圧下では油に含まれているガス発生源である飽和留分の含有量にほとんど支配される結果となるため、L-3 と N-3 は、また N-1, L-0, M-0 は、それぞれ0.1 時間破壊値間にそれほど大きな差がみられない。

これに対して、長時間の印加でやっと破壊するような一段と低い電圧に曝られる場合には、飽和留分からのガス発生はさほど著しくないため、飽和留分から発生したガスを逐次吸収する芳香族留分の共存効果がますます重要となってくる。すなわち、同一芳香族性の場合には、ガス発生量の少ない飽和留分からなる油ほど、油層内が一定量のガス量に達するのに長時間かかるから、油浸紙としての寿命は長いと期待される。したがって、定数 B の小さい油ではたとえ芳香族性が大きくちがわなくても、発生ガス量が相対的に少ないため、絶縁破壊にたち至るほどの全ガス量に達するには一層長い時間を要することになる。換言すれば10 時間で破壊する電圧は高くなる。このことは L-3 は N-3 に比べて若干芳香族性が高いにもかかわらず、その B 値が特に大きいため、10 時間破壊値が低くなり、印加時間に対する $V-t$ 特性の低下傾向も若干大きい点に反映している。また最後に、芳香族留分によるガス吸収効果はM系列の油において明瞭にみられるように、油中に芳香族留分が不足してくると、特に長時間破壊電圧値が著しく低下することからも理解できる。

以上のように、油層部を内蔵する油浸紙の $V-t$ 特性は、含浸した絶縁油の化学組成に関して、1次的には油中の芳香族性(ガス試験定数 A)によって支配されるけれども、主として飽和留分で代表される油の構造特性(ガス試験定数 B)が2次的に関与するものであることを確認した。そして図3に示されているように、油浸紙の長時間破壊電圧値の油組成による変化は連続的であって、芳香族留分がかなり存在する場合には変化は少ないが、芳香族留分が少なくなると、破壊電圧値の低下が著しくなっていく。

5 結 論

第2報以下本報の結果に至るまでの一連の研究結果を要約して、油浸紙ケーブル絶縁体として適した含浸油を眺めるとき、その化学組成面に関して次の結論を得る。

(1) ガス試験によって得られるガス吸収性と、油の芳香族性との関係は、油浸紙の交流長時間破壊電圧値にそのまま反映し、芳香族性が高いほど $V-t$ 特性は高い。芳香族性が増すにつれて、

ガス試験ではガス発生から漸次ガス吸収へと変化し、油浸紙の交流長時間破壊電圧も漸次高くなってきて、ともに変化は連続的である。したがってガス試験において、たんにその油がガスを発生するから、油入ケーブル油として不適当であると断じた従来の判定基準にはなんら根拠のないことがわかる。しかし高電圧下でこちらの油が一層安定な油浸紙となるかどうかの判定は、油のガス試験によって行ないうるものであり、研究室的評価法としてのガス試験法に意義を認めることができる。

(2) 高電圧に対する油浸紙の長時間にわたる安定性に対しては、含浸油自体の芳香族性以外にも鉱油の骨格構造が2次的に関与する。この点に関してはガス試験した場合、長時間の電圧印加によっても、ガス発生傾向が少ないという挙動をとる油がよい。これは油のガス試験定数 B 値と、その電位傾度変化によって把握することができる。

(3) したがってガス試験によって絶縁油を評価する場合に、従来のように初期の吸収量の大小のみをとり上げて比較するのみでは不十分であって、第4報以下において示してきた速度式^{*4}によってガス発生（または吸収量）の時間的変化を解析し、その定数 A と B で油を特徴づける必要がある。

高電圧下で安定な絶縁油とは、この定数 A の小さいことと同時に定数 B が小さく、かつ B の電位傾度依存性の小さい油がよい。

6 付 録

本一連の研究実施中に、電気絶縁材料研究会・絶縁油部門においては、JIS 2320 に1号油として規定された油入ケーブル油の規格を改訂すべく研究が続けられていた。それは高電圧に曝された絶縁油の安定性を評価するためのヨウ素価という項目が不適当であるから、他の特性値で置きかえようとする目的をもった研究であった。関連ある会社の研究部門が共同で2系列の基油からの精製油6種^{*6}を対象として研究した結果、さし当りヨウ素価に代って比分散が最も良い特性値となりうることが明らかにされた。しかし、この2系列6種の油によって得た結果のみでは、他の基油からの油に対しても果して妥当であるかどうかの不安があったため、以下示すような、著者の行なった一連の研究で得た多くの基油から精製油に関する結果が併せ考慮されて、比分散が適当であるとの結論に達した。その上、本一連の研究から得られた「ガス吸収または発生量と油の比分散値との関係」は1966年版の改訂に際してその規格値を110以上と定めるときの参考資料となったので、ここに著者の結果をとりまとめて整理しておく。

まず、この種の関係を求めるに際しては、40 kV/cm 前後での150 分印加後の発生ガス量、または吸収ガス量をもって表わし、油の20°Cにおける比分散との関係をしらべた。第3報から第5報までと、第6報と前報²⁾とは、若干ながらガス試験器の寸法も異なるし、電位傾度も40 kV/cm、41.3 kV/cm とそれぞれ異なるため別図表にして、図4と図5に示した。図4からは108~112 以上、また図5からは106~108 以上の油はガス吸収となっている。本論文の結論からは、特定時間の電圧印加後におけるガス量が発生であるか、吸収であるかは油入ケーブル油として不適当か否かの判断基準にはなり得ないということができけれども、これまでの長い工業上の実績から、この条件下で少なくとも吸収

*6 2系列からの6種とは、前報で検討したN系3種とR系3種のことである。

比分散, 20°C (δ^{20})

図4 産地の異なる原油から精製された各種絶縁油に関するガス試験結果と比分散の関係

- : 秋田県院内原産 (S+M)
- ×: " (S+D)
- : Gulf Coast 原産 (P系油)
- △: 北欧原産 (Q系油)
- : 八橋, 院内, 新津, Coalinga, Venezuela, Klamono 等の原油から精製した油

第3報

第4報

第5報

比分散, 20°C (δ^{20})

図5 産地の異なる原油から精製された油群に関するガス試験結果と比分散の関係

- : 院内原油と米国原油からの留分の混合物 (第6報)
- : 北欧原油から精製された絶縁油 L系
- △: 新潟県原産の精製油群 N系
- ◎: 中東原油から精製された絶縁油 R系
- ×: 米国原産の精製油群 M系
- : " (未発表)

となるような絶縁油を含浸した場合に、実用上油入ケーブルとして問題がなかったため、実際の絶縁油選別基準として 110 以上という値が採用されたのである。

(本研究は、昭和 39 年 4 月 6 日、電気四学会連合大会および昭和 40 年 4 月 3 日、電気四学会連合大会にて発表した結果をとりまとめたものである)

本研究実施途上、また原稿のご校閲に際して種々有益なご教示を賜った京都大学工学部宍戸圭一教授に厚くお礼申し上げます。また付録に述べた絶縁油部会における研究に際して、種々ご指示を賜った電力中央研究所河村英雄博士に対し深く感謝の意を表する次第です。さらに発表を許可された当社常務取締役山田哲三氏、実験に協力下さった石原健治郎、石飛正巳の両氏にそれぞれ謝意を表する次第です。

硫酸アンモニウム塩溶液中における羊毛繊維と過マンガン酸カリウムの反応

(昭和 40 年 12 月 29 日 受理)

坂 井 史 明^{*1}

工業的に利用可能な硫酸アンモニウム塩溶液中での過マンガン酸カリウムによる羊毛繊維の新しい防縮加工法について検討し、硫酸アンモニウム塩濃度の過マンガン酸カリウムと羊毛繊維の反応速度への影響は、主としてその溶液の pH と酸化電位、および羊毛繊維の溶液中での膨潤度の差に基く反応の位置、すなわち繊維表面 cuticle と内部の cortex の反応性の相違により説明が可能であり、特に従来繊維横断切片での観察より cuticle の方が cortex よりも反応性に富むとし、これを繊維状の場合にもあてはめていたのに対し、反応生成物である二酸化マンガンの羊毛繊維小切片上の析出状態より、明らかに逆に cortex の方が cuticle よりも早く反応することを見出した。

シスチン結合をより安定な結合に変えた後、過マンガン酸カリウムで処理すると防縮効果は減少し、防縮に対するシスチン結合開裂の重要性がこの処理においても認められた。

1 緒 言

羊毛繊維は酸化剤に対して鋭敏であり、どの酸化剤との反応においてもシスチンの酸化が認められているが、これらの処理により羊毛繊維は防縮化される^{1,2)}。

とくに羊毛繊維を過マンガン酸カリウムで処理した後、繊維上に析出した二酸化マンガン還元処理により脱色水洗すると、すぐれた防縮効果が得られるが³⁾、酸化反応を濃厚塩溶液中で行なうとより効果的である⁴⁾。これは反応が繊維表面に限定された結果、縮充の主因をなす DFE (Differential Frictional Effect)⁵⁾を改変したためと考えられる⁶⁾。

しかし使用した塩によって防縮効果には差があり、硫酸アンモニウム(硫酸)、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム、尿素、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、酢酸ナトリウムにつき種々の濃度で実験した結果⁷⁾、硫酸がすぐれ、安価で入手も容易であり、工業化に適している⁸⁾、この硫酸溶液中での過マンガ

ン酸カリウムと羊毛の反応につき調べ、二、三の知見を得たので報告する。

なお、反応速度と処理羊毛の防縮効果よりみると 2 mol 硫酸溶液の使用が工業的に最適と思われたので、反応の細部はこの条件下で求めた。

2 実 験

2.1 供試試料

手編毛糸：60'S メリノ羊毛にて紡出した 16 番手の単糸を 4 本より合わせた糸 4/16, S 130/Z 240

使用薬品：試薬 1 級のものをそのまま用いた。

2.2 試験方法

2.2.1 反応速度 恒温槽中に用意した内容 1 l のビーカーに過マンガン酸カリウム 0.05% の水溶液 500 ml、または同量の過マンガン酸カリウムを溶解した各種濃度の硫酸溶液 500 ml に、あらかじめ非イオン系界面活性剤を用いて軽く精練し、遠心脱水した羊毛試料 5 g を加え、所定の温度で反応を行ない、各処理時間ごとに反応溶液を 1 ml 採取し、7 ml の水でうすめた後、日立自記分光光度計 EPR II により 565 mμ 近くの退色を記録した。

0.25% 以下の低濃度の過マンガン酸カリウム溶液では、反応はその濃度に対して簡単な 1 次反応に従うから⁹⁾、光学密度と時間の関係より半減時間 $t_{1/2}$ を求め $kl_{1/2} = \ln 2$ の関係式より、見かけの反応速度定数を求めた¹⁰⁾。

2.2.2 アミノ酸分析 試料羊毛 50 mg をアンプルに入れ、精

*1 Chikaaki SAKAI 倉敷紡績株式会社木曽川工場：愛知県栗栗郡木曽川町。

1) R. W. Moncrieff, "Wool Shrinkage and its Prevention", National Trade Press (1953) p. 180.

2) P. Alexander, R. F. Hudson, C. Earland, "Wool its Chemistry and Physics", Chapman & Hall (1963) p. 243.

3) Wolsey Ltd. and P. Alexander, Brit. P. 586,020(1947).

4) J. R. McPhee, *Textile Research J.*, 30, 349, 358(1960).

5) 坂井, 小森, 油化学, 14, 66 (1965).

6) M. Horio, C. Sakai, T. Kondo, K. Sekimoto, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 40, 358 (1962).

7) 坂井, 繊維誌, 21, 603 (1965).

8) 坂井, 日本特許公告, 昭 39-18200.

9) P. Alexander, R. F. Hudson, *J. Phys. Chem.*, 53, 733 (1949).

10) V. A. Williams, *Textile Research J.*, 32, 977 (1962).