

電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性

— 水蒸気雰囲気中における金属イオンの熱化学作用 —

Thermal Ageing Properties of Insulating Paper for Power Cables
— Pyrochemical Behavior of Metal Ions During Moist Heating —

下山田富保* 常松甲子郎*

内 容 梗 概

さきに筆者等は、市販クラフト絶縁紙の熱劣化が Cu, Fe, Al および Mg などの金属イオンによつて著しく促進されることを報告した。

本報では、湿分の存在する加熱雰囲気中で起るクラフト紙の熱劣化が金属イオンによつてどのように影響を受けるかについて検討した。劣化の程度は重合度、銅価および酸度の変化から判定した。

この結果、Fe および Al イオンは湿分の存在下においては特に著しい促進作用を示すことを知った。また Mg イオンは湿分が 0.5% 以下では顕著な影響を示さないが、0.5% 以上になるとその促進作用は著しく活発になることが認められた。

〔I〕 緒 言

さきに本誌 Vol. 36 No. 12 (1954) で重合度を尺度として市販電力ケーブル紙の乾燥温度と熱劣化特性を検討し、引続き本誌 Vol. 37 No. 11 (1955) では、14種類の金属イオンの熱劣化促進作用を重合度の変化からセルローズ分子分裂度を求めて比較した結果を報告した。これらの報告はクラフト電力ケーブル紙の乾燥時に起る熱劣化の原因を排除して、ケーブルの特性を一層改善しようとする趣意によるものである。

最近福田氏⁽¹⁾らは木材蒸解過程の研究に重合度を測定して亜硫酸蒸解と硫酸塩蒸解の比較解明を行い M. O. Schur 氏⁽²⁾らは濾紙、コンデンサ紙などの均一性を保つためにはパルプの重合度を管理する重要性を指摘する報告を發表しているが、以上のように製紙工業における重合度測定は種々の深い意義を与えている。

筆者らは既報の2報告に続いて、さらに乾燥時の熱劣化を促進する原因となる水蒸気が金属イオンの熱劣化作用にどのような影響を与えるか、既報同様に重合度の変化からセルローズ分子分裂度および銅価等を測定してささか劣化反応の内容についても検討を行つた。F. M. Clark 氏⁽³⁾はマニラ絶縁紙を試料として機械的強度（引張強さ）を劣化する水蒸気の影響について詳細な研究成果を發表していることはあまりにも著明であるが、同氏の用いた試料がクラフト紙ではなくマニラ紙であること、および機械的強度の劣化には長時間を必要とするが重合度を劣化尺度とするときは軽微な化学変化も測定できるため劣化時間は100時間以内で充分劣化特性を解明できること、また金属イオンの熱劣化促進作用が水蒸気によつて受ける影響を取扱つた点において、本報告は同氏の報告と多少その内容を異にしているものである。

* 日立製作所日立電線工場

〔II〕 実 験 方 法

(1) 試 料

本実験に用いた試料は K # 3125 クラフト絶縁紙で第1表（次頁参照）にその化学的、電気的特性を示した。

(2) 試料の処理

試料の処理は前報⁽⁴⁾と同様に、まず紙の非繊維素成分中の COOH 基あるいは OH 基とイオン交換によつて吸着している金属不純物を酸洗滌によつてできるだけ除去した後に NaCl, MgCl₂, FeCl₂ および AlCl₃ などの金属塩溶液中に浸漬してあらたに金属イオンを吸着させた。

前回の実験では試料約 52 g を 0.005 M HCl 溶液 2 l 中に常温 (20~25°C) のもとで浸漬処理した場合に、約 1 時間以内に既存の金属イオンと H イオンとのイオン交換反応がほぼ平衡に達することから処理時間を 3 時間に定めたが、その後この反応に要する時間は同一製紙会社の製品でもパルプの種類や抄造時日によつて多分に相違することがわかつた。

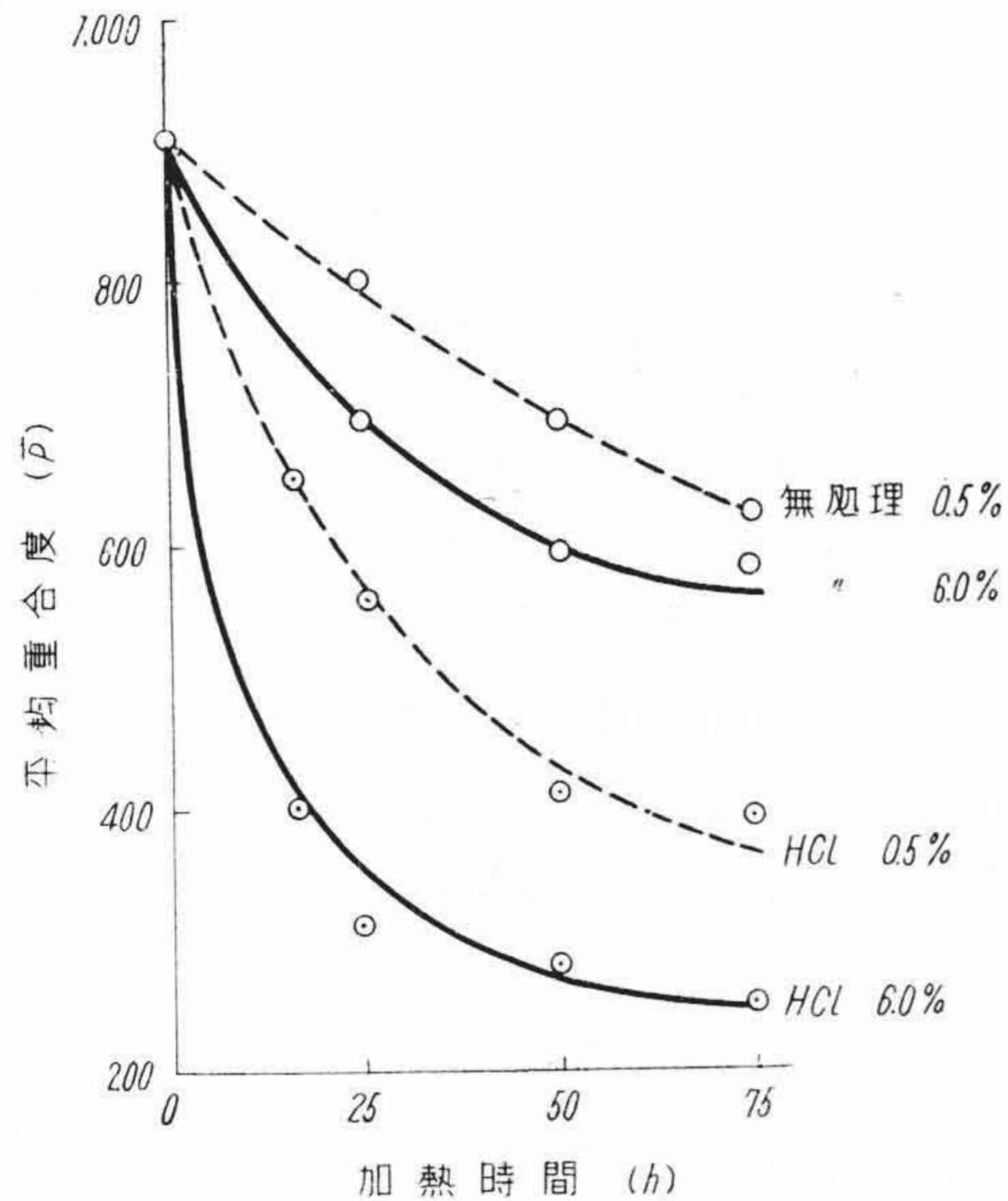
今回の試料は平衡に達するまでの時間を酸濃度の変化から求めた結果は 12 時間であつたので、この処理時間を 24 時間に延長し十分に反応を進めるよう考慮した。

HCl 処理後の試料はつぎに純水（イオン交換水）を用いて洗滌廃液中に Cl⁻ イオンが認められなくなるまで洗滌をくりかえして後に、0.01 M の金属塩溶液 2 l 中に常温のもとで 24 時間浸漬して再び金属イオンを交換吸着させた。金属塩溶液で処理した試料は最後に純水を用いて洗滌廃液中にカチオンあるいはアニオンが認められなくなるまで十分に洗滌し、通風のよい室内で自然乾燥させた。

酸および金属塩溶液で処理後の試料について灰分、重合度、銅価および水浸液電導度等を測定した結果を第2

第1表 試料の化学的・電気的特性
Table 1. Chemical and Electrical Properties of Sample

化学成分 (%)					平均重合度	銅価	誘電正切		水浸液電導度 ($\mu\Omega/\text{cm}$)
aセルローズ	ホロセルローズ	リグニン	カルボキシ基	灰分			100°C	120°C	
85.8	97.4	2.7	0.24	0.53	910	0.7	0.27	0.50	42



第1図 130°C 水蒸気雰囲気中のクラフト絶縁紙の重合度におよぼす金属イオンの影響 (1)
Fig. 1. Influence of Metal Ions on the Degree of Polymerization of Kraft Insulating Paper During Moist Heating at 130°C (1)

表に示す。

(3) 水分の調整および熱劣化実験法

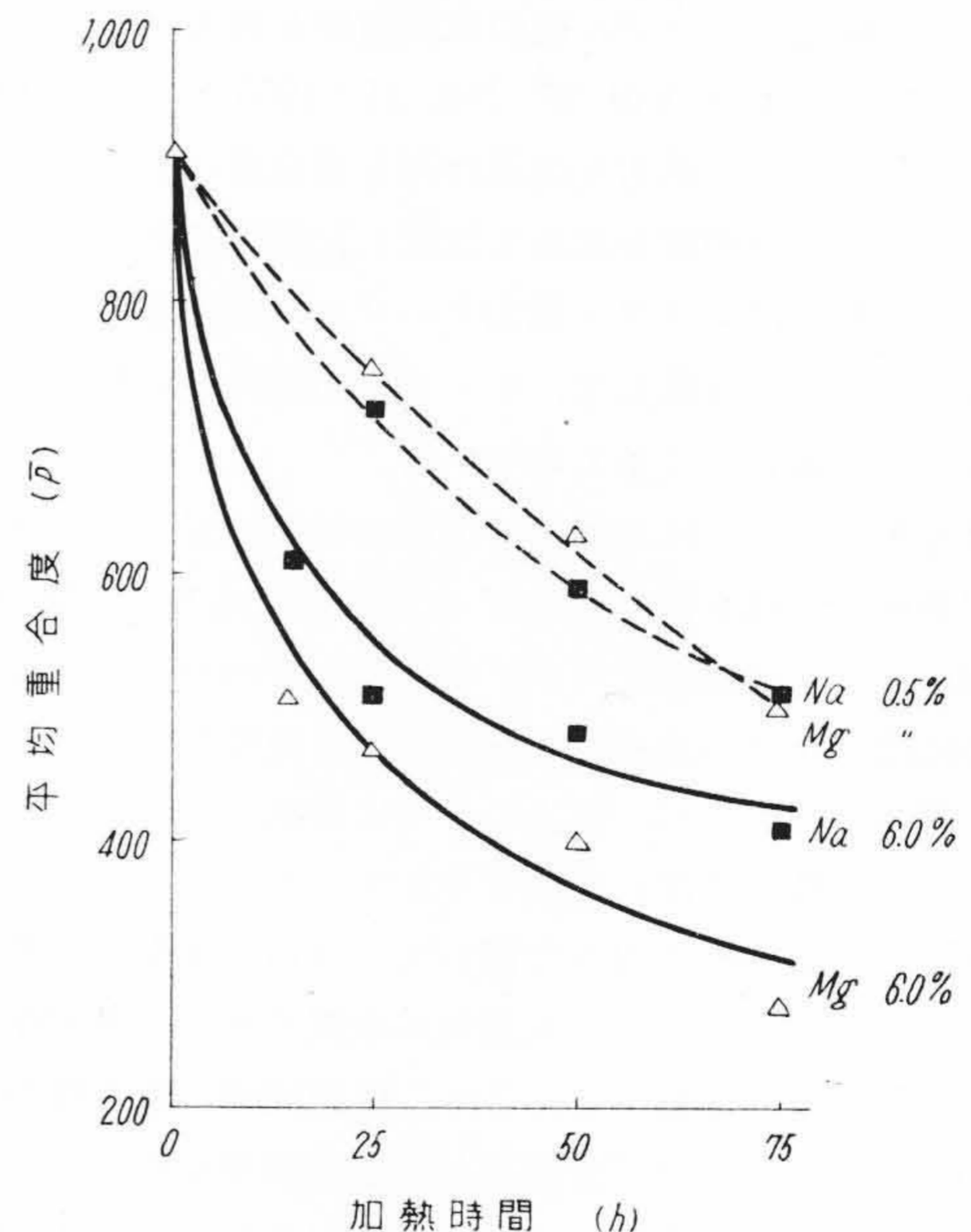
前項の酸および金属塩溶液処理によつて得た試料をそれぞれ 10 cm×140 cm に裁断し (乾燥重量にして約 7.06 g), これを円筒状に巻いて予め湿度の異なるデシケータ内に約 2 週間放置して吸着水分量を 0.5~6.0% に調節した後に内径 2 cm のテレックス製ガラス管に入れ管内の容積が約 80 cc になるように考慮して両端を密封した。

つぎに試料の入った封管を 130±1°C に調節した空気恒温槽内で 15, 25, 50 および 75 時間加熱しこの間の劣化程度を前回と同様にセルローズ重合度の測定によつて検討した。なお劣化試料について銅価および酸度も測定して熱劣化反応の検討の資とした。

セルローズ重合度は予め亜塩素酸ソーダ法によつて試料中のリグニンおよび金属イオンを除去した後に酸化銅アンモニア液に溶解し, その溶液粘度から平均重合度として算出した。本測定法の細部についてはさきに報告してあるので⁽⁵⁾, ここでは省略する。その他の測定方法は

第2表 塩酸および金属塩溶液処理後の試料の特性
Table 2. Chemical Properties after Treated with Dilute HCl and Metallic Salts

処理の種類	平均重合度	銅価	灰分 (%)	水浸液電導度 ($\mu\Omega/\text{cm}$)
無処理	910	0.7	0.53	42
HCl 処理	910	0.7	0.06	18
NaCl 処理	910	0.7	0.22	19
MgCl ₂ 処理	910	0.7	0.20	17
FeCl ₂ 処理	790	1.3	0.31	31
AlCl ₃ 処理	910	0.6	0.23	18
特殊塩処理	910	0.8	0.89	19

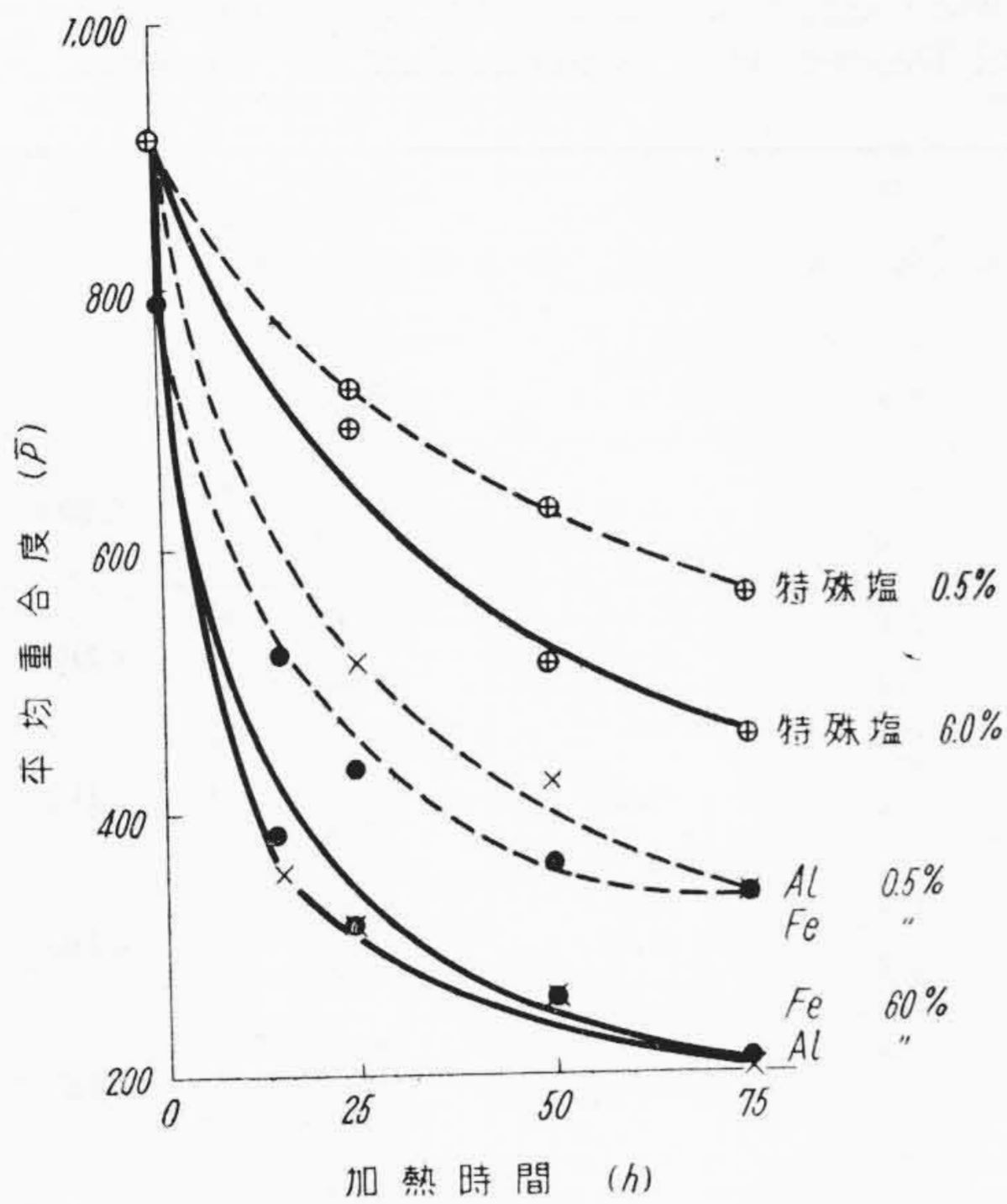


第2図 130°C 水蒸気雰囲気中のクラフト絶縁紙の重合度におよぼす金属イオンの影響 (2)
Fig. 2. Influence of Metal Ions on the Degree of Polymerization of Kraft Insulating Paper during Moist Heating at 130°C (2)

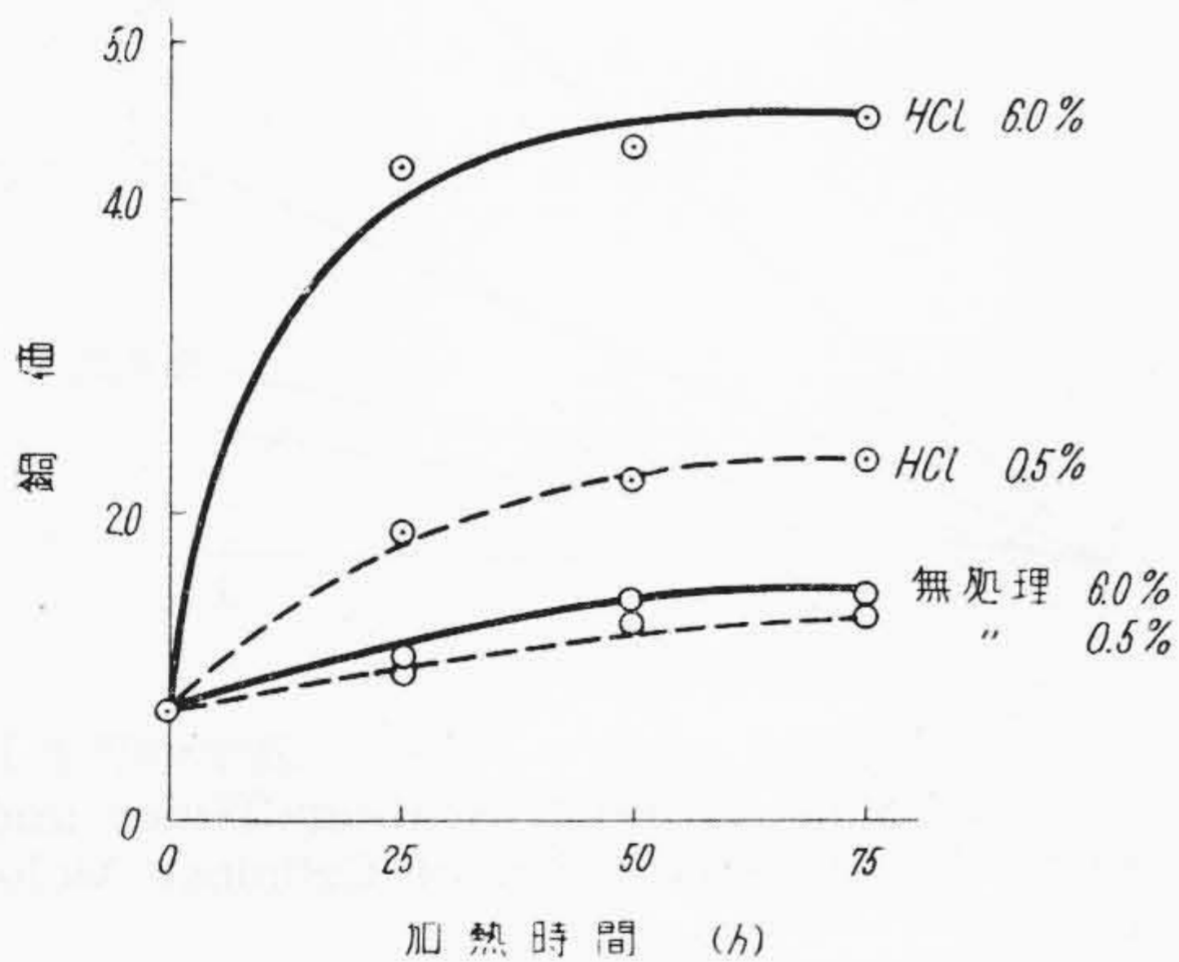
それぞれ実験結果の項を参照されたい。

[III] 実験結果

(1) 金属イオンと水蒸気の影響による重合度の変化
前章の方法にしたがつて HCl および Na, Mg, Fe, Al 塩溶液で処理したクラフト絶縁紙の水分量を 0.5~6.0% に調節し, これを封管内で 130°C に加熱した場合の劣



第3図 130°C 水蒸気雰囲気中のクラフト絶縁紙の重合度におよぼす金属イオンの影響 (3)
Fig. 3. Influence of Metal Ions on the Degree of Polymerization of Kraft Insulating Paper during Moist Heating at 130°C (3)

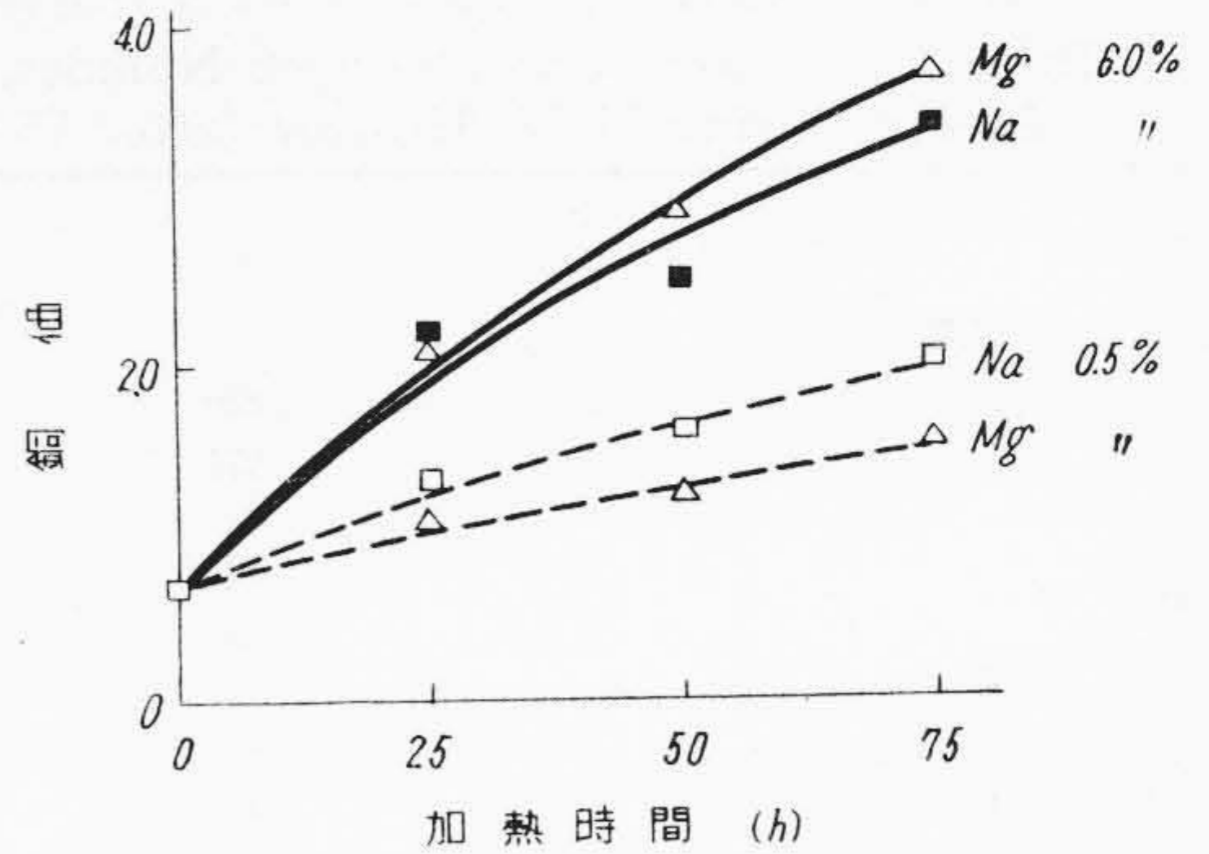


第4図 130°C 水蒸気雰囲気中のクラフト絶縁紙の銅価におよぼす金属イオンの影響 (1)
Fig. 4. Influence of Metal Ions on the Copper Number of Kraft Insulating Paper during Moist Heating at 130°C (1)

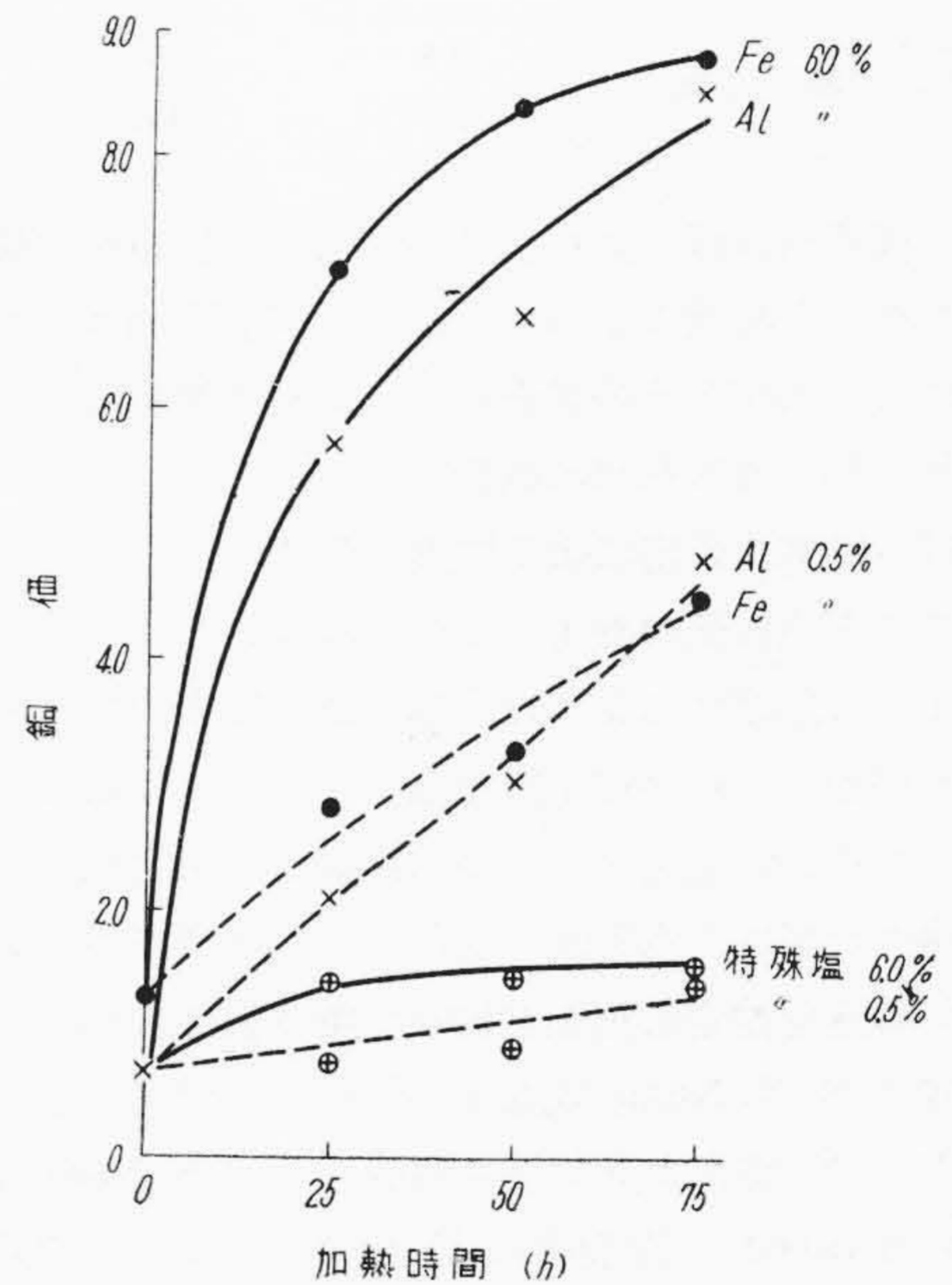
化の傾向をそれぞれセルローズの重合度の変化であらわすと第1図～第3図のようになる。

(2) 熱劣化反応による銅価の変化

セルローズ分子の崩壊の主原因となる酸化あるいは加水分解については古くから多くの人達によつて研究されてきたが、それぞれ特定の試薬による場合の反応機構が明らかにされたのみで⁽⁶⁾、水蒸気中において金属イオンの劣化促進作用の起す複雑な酸化あるいは加水分解などの機構についてはまだ不明な点が多い。しかしながらセ



第5図 130°C 水蒸気雰囲気中のクラフト絶縁紙の銅価におよぼす金属イオンの影響 (2)
Fig. 5. Influence of Metal Ions on the Copper Number of Kraft Insulating Paper during Moist Heating at 130°C (2)



第6図 130°C 水蒸気雰囲気中のクラフト絶縁紙の銅価におよぼす金属イオンの影響 (3)
Fig. 6. Influence of Metal Ions on the Copper Number of Kraft Insulating Paper during Moist Heating at 130°C (3)

ルローズが酸化または加水分解を受けた場合にあらわれる共通の特徴は、粘度的性質が変化するほか還元性を示すようになることが一般によく知られている。

本実験の劣化試料についてこの還元性の増加傾向を銅価の測定によつてあらわすと第4図～第6図および第3表(次頁参照)のようになる。

銅価の測定はつぎの方法⁽⁷⁾にしたがつた。

細末とした試料 1g を正確にはかりとり、フェーリング溶液 100 cc とともに 100°C において正確に 3 時間加

第3表 130°C水蒸気雰囲気中に於ける熱劣化による銅価・酸度および重合度の変化(劣化75時間後)
Table 3. Variation of Copper Number, Acidity and Degree of Polymerization by Thermal Ageing During Moist Heating (after 75 h at 130°C)

試料	水分 (%)	P	銅 価		酸 度		反 応 型
			加 熱 前	加 熱 後	加 熱 前	加 熱 後	
無 処 理	0.5	620	0.7	1.3	0.33	0.50	—
	6.0	570		1.4		0.30	
H ⁺	0.5	390	0.7	2.3	0.46	0.67	CHO
	6.0	250		4.5		0.59	
Na ⁺	0.5	510	0.7	2.0	0.40	0.46	CHO
	6.0	410		3.4		0.62	
Mg ⁺⁺	0.5	500	0.7	1.5	0.43	0.77	CHO
	6.0	280		3.7		0.72	
Fe ⁺⁺	0.5	330	1.3	4.5	0.49	0.87	CHO
	6.0	210		8.8		0.88	
Al ⁺⁺⁺	0.5	330	0.6	4.8	0.55	0.93	CHO
	6.0	210		8.5		1.01	
特 殊 塩	0.5	560	0.8	1.4	0.54	0.61	—
	6.0	450		1.5		0.69	

熱した後濾過洗滌し試料に析出した亜酸化銅を硫酸第2鉄アンモニア溶液で溶解し、これを N/25 過マンガン酸カリ溶液で滴定しその消費量から試料 100 g によつて還元された銅の g 数を求め銅価とした。

(3) 熱劣化反応による酸度の変化

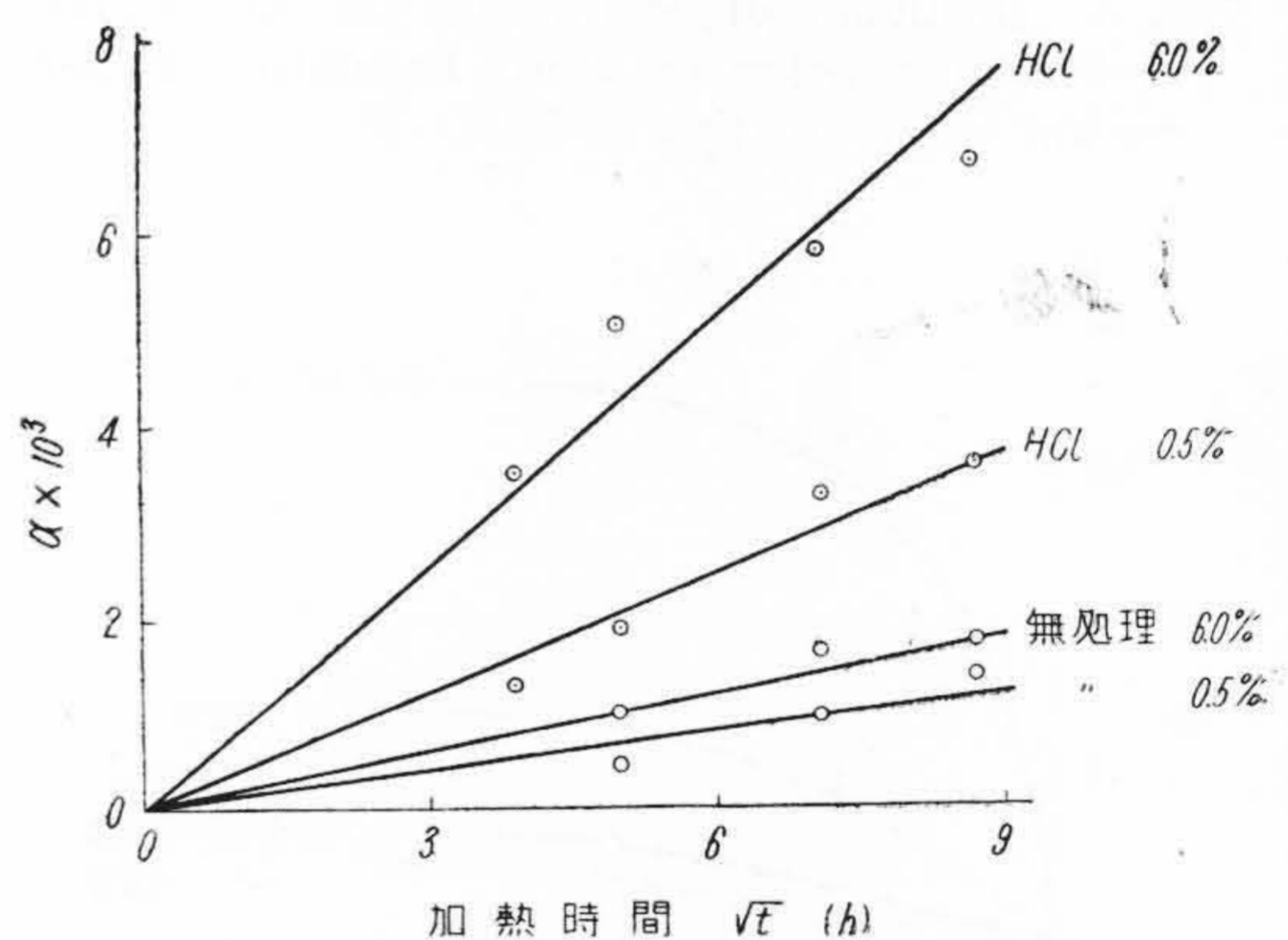
クラフト絶縁紙の熱劣化に伴う現象として水中で容易にイオンに解離するような分解生成物によつて水浸液電導度が増加し、かつ浸出液は漸次酸性を呈するようになることをすでに電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性において述べたが⁽⁵⁾、本実験でも75時間加熱後の劣化試料について酸度を測定し銅価と併せて第3表に示した。

酸度は S. N. Neale 氏などの方法⁽⁸⁾を参考にして試料 0.5 g を 5% 塩化ナトリウム溶液 50 cc と N/50 苛性ソーダ溶液 10 cc の混液中に 12 時間浸漬後、この溶液の一部をとり N/50 塩酸溶液で逆滴定し試料 100 g によつて消費された苛性ソーダの g 数を求め酸度とした。

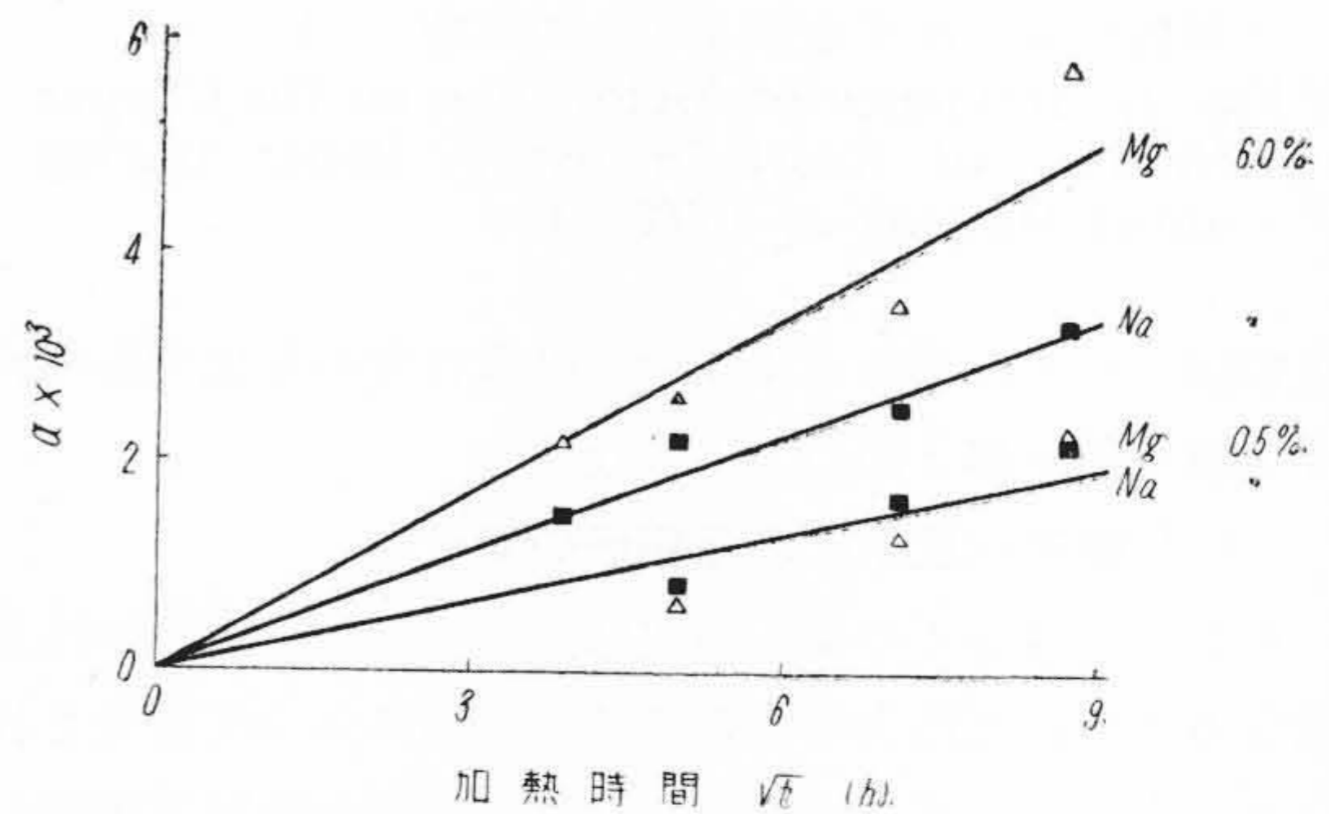
[IV] 考 察

(1) 金属イオンの熱劣化促進作用におよぼす水蒸気の影響——分子分裂度の変化

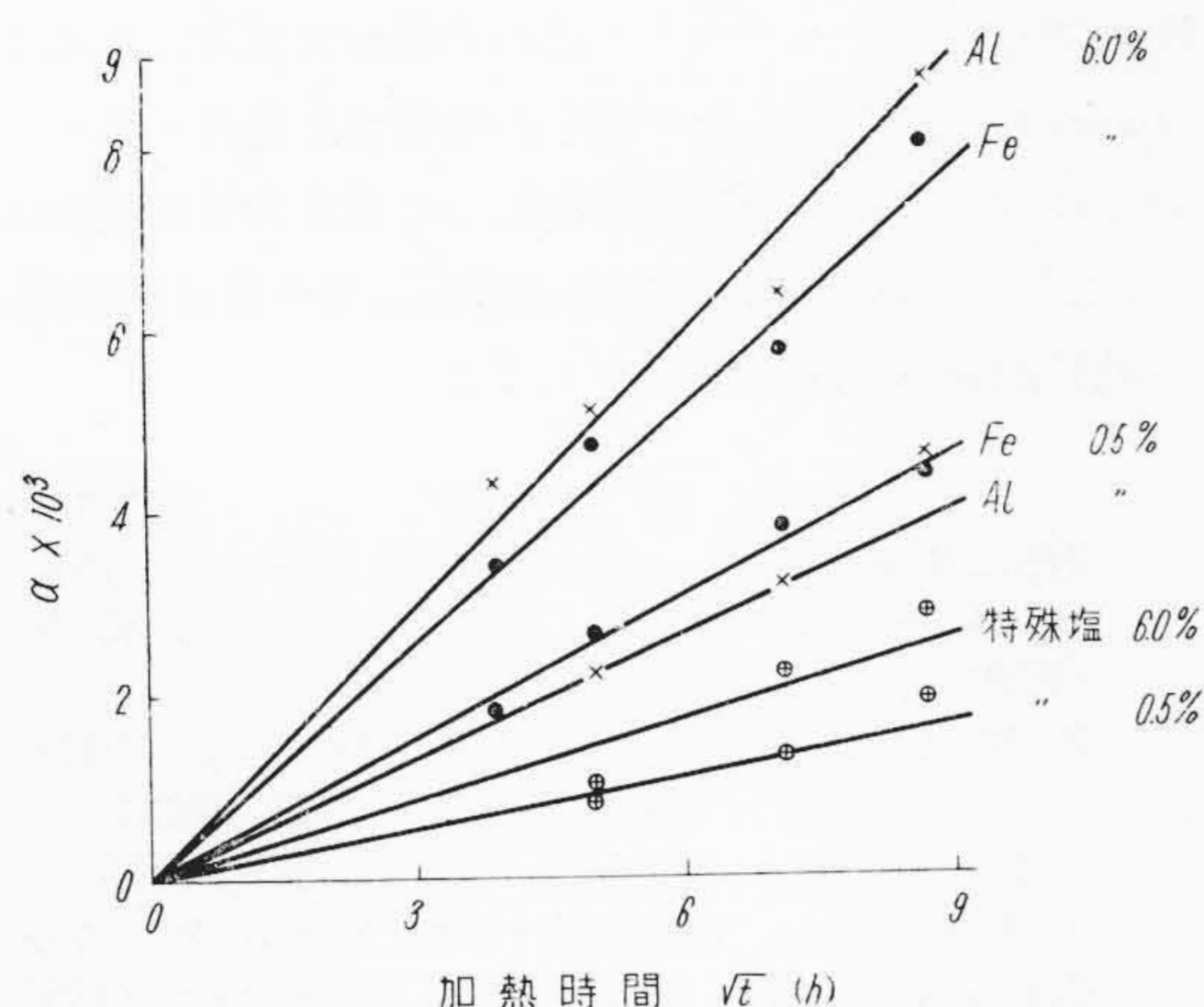
セルローズの水蒸気の存在下で特に密閉器中での加熱劣化を取扱った報告は少なくない⁽³⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。たとえば J. G. Wiegerink 氏⁽⁹⁾は綿糸を、F. M. Clark 氏⁽³⁾はマニラ紙を試料として水蒸気の劣化におよぼす影響を種々条件(開放および密閉器中)を変えて機械的強度の変化から長時間(1,000時間)にわたり検討をしている。また R. S. Orr 氏など⁽¹⁰⁾は、最近綿糸が一定湿度で 110~160°C の温度によつて受ける劣化を機械的強度と分子分



第7図 加熱時間とセルローズ分子分裂度の関係(1)
Fig. 7. Relation between Heating Times and Degree of Decomposition of Cellulose Molecule (1)



第8図 加熱時間とセルローズ分子分裂度の関係(2)
Fig. 8. Relation between Heating Times and Degree of Decomposition of Cellulose Molecule (2)



第9図 加熱時間とセルローズ分子分裂度の関係(3)
Fig. 9. Relation between Heating Times and Degree of Decomposition of Cellulose Molecule (3)

裂度から検討した結果を発表している。

Cu, Fe, Al, Mg, Mn などの金属イオンがクラフト電力ケーブル紙の不純物として存在するとき熱劣化促進作用に著しい影響を与えることは既報⁽⁴⁾の通りであるが、加熱乾燥時において自己の吸着水分が水蒸気となつてさらに熱劣化を助長することを前記文献などから容易に予想されうが、ここでは各金属イオンが受ける影響の相異を第1図～第3図の結果よりセルローズ分子の分裂速度の変化を求めて考察した結果を述べる。

前報⁽⁴⁾で紙中の水分が自由に蒸発し得る容器中で加熱劣化させた場合の各金属イオンのセルローズ分子分裂度 α を計算したが、ここでも同式*によつて α を計算し加熱時間 \sqrt{t} との関係を図示すると第7図～第9図のようになる。

すなわち α と \sqrt{t} の間には多少のバラツキはあるが、実験誤差範囲内ではほぼ比例的な関係がこの場合も認められるからこの直線の正切の値を2乗して分裂速度恒数とし、それぞれ計算した結果を示すと第4表のようになる。

この計算結果から密閉容器中の最初の試料水分(%)の差による影響を比較するため、水分 0.5% の分裂速度恒数を K_1 水分 6.0% のそれを K_2 としてこの比を求めると第4表(5行参照)のように金属イオンの種類によつて熱劣化作用の加促される程度が容易に理解される。す

* 分裂度の計算は次式によつた。

$$\frac{P}{N} = \frac{2}{S^2} \left(S - 1 + \frac{1}{e^S} \right) \dots \dots \dots (1)$$

$$\alpha = \frac{S}{N} \dots \dots \dots (2)$$

たゞし P = 劣化後の平均重合度
 N = 劣化前の平均重合度
 S = 分裂結合の平均数
 α = 分裂度

第4表 130°C 水蒸気雰囲気中におけるセルローズ分裂速度恒数の比較

Table 4. Comparison of the Decomposition Velocity Constant of Kraft Insulating Paper Treated With Metal Ions during Moist Heating at 130°C

試料	水分 (%)	分子分裂速度 $K \cdot 10^7 \cdot h^{-1}$	* 前回の分子分裂速度	K_2/K_1	Pが1/2に達するまでの時間 (h) (S=2.5に達するまでの時間)
無処理	0.5	K_1 0.17	0.5	2.4	445
	6.0	K_2 0.40			189
H^+	0.5	K_1 1.69	2.2	4.0	45
	6.0	K_2 6.75			11
Na^+	0.5	K_1 0.45	0.6	3.2	168
	6.0	K_2 1.43			53
Mg^{++}	0.5	K_1 0.45	1.4	6.9	168
	6.0	K_2 3.10			24
Fe^{++}	0.5	K_1 2.72	4.4	2.8	37
	6.0	K_2 7.52			13
Al^{+++}	0.5	K_1 2.18	3.1	4.6	35
	6.0	K_2 10.0			8
特殊塩 ^{**} 処理	0.5	K_1 0.36	0.4	2.3	210
	6.0	K_2 0.84			90

注 * 水蒸気が自由に蒸発し得る容器中で加熱した。

** 詳細な説明は後の機会に譲る。

なわち Fe および Al イオンなどは水分 0.5% 以下でも分裂速度恒数は2以上を示し、6.0% では Fe イオンは約3倍、Al イオンは4.5倍に加速され Al イオンは Fe イオンよりも水蒸気により活性化され易い。Hイオンは Al イオンについてこの傾向が大きい。Na と Mg イオンは水分 0.5% 以下ではほとんど水蒸気の影響はないが、水分 6.0% においては特に Mg イオンの活性化は本実験で取扱つた金属イオン中最大で特異な熱劣化促進作用をもつイオンである。

特殊塩処理は本実験においても他の金属イオンにくらべて不活性であることが明らかである。

(2) 水蒸気による熱劣化促進作用の概観

銅価はセルローズの熱化学変化による OH 基の酸化あるいは加水分解によつて還元性の CHO 基を生成した結果を示し、酸度は水中で容易にイオンに解離する酸性分解生成物や CHO 基が更に酸化されて COOH 基となつた酸化物の生成を判断する糸口を与えるものである。

C. Birtwell 氏⁽¹¹⁾らはセルローズの酸化生成物には反応条件によつて2種類の型があることを指摘している。その1は銅価が高くアルデハイド質の酸化セルローズで、他は還元性の少ない酸性的性質の酸化セルローズであるといわれている。

水蒸気雰囲気中における 130°C 75時間加熱後の銅価と酸度の変化の状態は第3表および第4図～第6図に示してあるがこれらの表図から金属イオンが水蒸気によつて受ける熱劣化促進作用を概観してみると、無処理の試料

のように特別な金属イオンを含まないまた特殊塩を含む試料の水蒸気中でのセルローズに起る化学変化はいずれとも区別しがたい。かつ変化の微小なことは化学的に不活性で熱劣化のしにくいことを示していると思われる。

H, Fe および Al イオンのように水蒸気によつて活性化されやすい金属を含む場合、また水分の少ないところでは不活性である Na および Mg イオンを含む試料の75時間附近の反応は主として還元性を示す CHO 基が生成される反応であることが明らかである。しかし Al, Fe イオンなどは酸性を示す反応もかなり進行したことを示していると思われる。

(3) 電力用ケーブル紙の熱劣化特性と乾燥条件

電力用ケーブル紙の性質は、今後送電電圧が高電圧になる程ますます微細にわたる注意が要求されることは当然であるが、灰分中のある金属イオンが乾燥に当つて水蒸気雰囲気中において熱劣化促進作用を著しく加速する事実から金属イオンの混入に対し万全の対策を進めなければならないことは勿論のことである。W. A. Delmar 氏⁽¹²⁾もこの点を強調しているところであるが、筆者らは一般に注意されている工業用水中の Fe, Mn イオンのほかに Al, Mg イオンが活性的であることを実験によつてあらたに認識させられた。またケーブルの破壊はケーブル中のガススペースに起るガスのイオン化が原因の一つと考えられており、このガス発生の原因に絶縁紙中の金属イオンが関係するように考えられているので⁽¹³⁾、金属イオンに対する関心は高電圧ケーブル紙に対して最も重要な問題の一つである。

ケーブルの乾燥は以上述べたように絶縁紙の熱劣化特性の理解に基づいて金属イオンや水蒸気などの影響を極力回避する乾燥法を講じ、つぎに合理的に乾燥温度と時間を規定することがケーブルの電気特性を改善し寿命を向上させるために重要事の一つであると考えられる。

[V] 結 言

以上の実験結果を要約すると

(1) 電力ケーブル紙中の金属イオン不純物は、密閉容器中で水蒸気の存在によつて熱劣化促進作用をさらに活性化することをセルローズの重合度変化から分子分裂度を求めて調べた。

(2) Na, Mg イオンは水分量の少ない場合活性化はされにくい。水分 6.0% になると Mg イオンは特に著しく促進する。

(3) Al イオンは H, Fe イオンと同程度以上に水分 0.5~6.0% で著しい促進作用を示す。

(4) 水分 0.5~6.0% で Mg, Fe, Al イオンを含むクラフト絶縁紙の 130°C, 75 時間における熱劣化反応は

銅価の測定からアルデヒド基の生成が大部分であることがわかり、酸度もかなり明らかに増加が認められた。

終りに本研究に種々御鞭撻賜わつた東北大学教授鳥山博士、ならびに御指導賜つた日立電線工場内藤技術部長、久本試作課長に謹んで感謝申上げる。

参 考 文 献

- (1) 福田, 神庭, 畑中: 紙パルプ技協誌 9 419 (1955)
- (2) M. O. Schur, H. F. Lewiss: TAPPI 33 392 (1950)
- (3) F. M. Clark: Trans. E. E. 61 742 (1942)
- (4) 下山田, 常松: 日立評論 37 1567 (昭30)
- (5) 下山田, 常松: 日立評論 35 1823 (昭29)
- (6) E. Hägglund: Chemistry of Wood 77 (Academic Pressing., Publishers, New York, 1951)
- (7) 右田: パルプおよび製紙工業実験法 491 (共立出版 昭18)
- (8) S.N. Neale, W.A. Stringfellow: Trans. Farad. Soc. 33 881 (1937)
- (9) J. G. Wiegerink: J. Res. Natl. Bur. Standards 24 639 (1940)
- (10) R. S. Orr, L. C. Welss, G. C. Humphreys: Tex. Res. J. 24 339 (1954)
- (11) C. Birtwell, D. A. Clibbens, A. Geake: J. Tex. Inst. 16 13 (1925)
- (12) W. A. Delmar: Wire and Wire Products 29 754 (1954)
- (13) G. T. Kohman: Ind. Eng. Chem. 31 807 (1939)

Vol. 38 日立評論 No. 3

目 次

- ◎鶴見第二発電所および新東京発電所納
81,000 kVA 水素冷却タービン発電機
- ◎鶴見第二発電所および新東京発電所納
66,000 kW 蒸気タービンおよび給水加熱装置
- ◎大流量測定法としてのピトー管法に
関する諸問題 (第1部)
——ピトー管法の概要と従来の見解——
- ◎直流ユニットサブステーション
- ◎自動昇圧器
- ◎日立三相保護継電器
- ◎ケーブルカー制動装置
- ◎デスタンスロープとケージ間の相対横揺れの実測
- ◎日立 2 $\frac{1}{2}$ 番強力横フライス盤について
- ◎クロスパー式交換機 (第2報)
- ◎純国産の新蛍光体
ハロゲン酸カルシウム—カドミウムについて
- ◎パルプマイカガラスの電気特性と
その劣化について
- ◎ケーブル用鉛地金中の不純物比色分析法 (第3報)
- ◎ケーブル鉛被の内圧試験と補強効果
- ◎ガスタービン用 Ni-Cr-Co 系耐熱鋼の諸性質に
およぼす Nb, V, Ti および N₂ の影響

東京都千代田区丸の内1ノ4 (新丸ビル7階)

日立評論社

誌代 1ヶ月 ¥100(〒12) 6ヶ月 ¥430(送共) 12ヶ月 ¥840(送共)