

電力ケーブル用絶縁紙の熱劣化特性

—乾燥工程における繊維素重合度管理と微細構造の変化—

Thermal Ageing Properties of Insulating Paper for Power Cables

—An Example of Average Degree of Polymerization Control of Insulating in Power Cable Drying and Heat Degradative Change on Cellulose Inter Crystalline-Amorphous Structure—

下山田富保*
Tomiyasu Shimoyamada常松甲子郎*
Kashiro Tsunematsu

内容梗概

さきにクラフト絶縁紙の熱劣化特性を繊維素重合度をもつて検討の結果を報告したが、本文では電力ケーブル乾燥工程における繊維素重合度管理の応用例を報告し、乾燥後の重合度目標を 900~1,000 に維持することが絶縁紙の物理的電気的特性からみて適切合理的であることを述べた。また熱劣化特性を X線干渉法および酸加水分解法から繊維素の結晶、非晶領域について検討し、非晶領域の構成と深い関係のあることが認められた。

〔I〕 緒 言

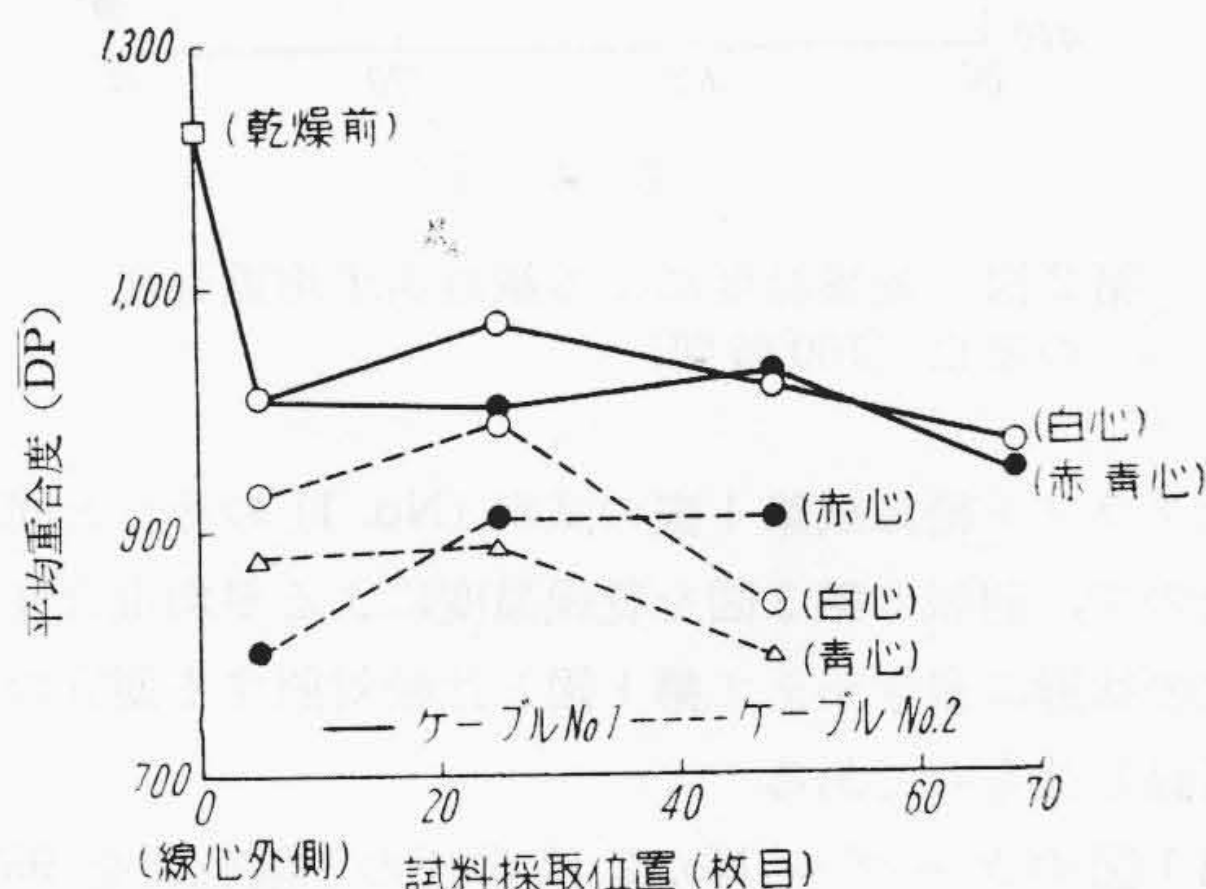
紙絶縁ケーブルの製造上における乾燥工程管理は、絶縁紙を可能なかぎり劣化させずに乾燥の目的をはたすことである。乾燥条件には温度と時間、真空度、乾燥方法などの条件が含まれているが、筆者らはそのうち主として絶縁紙の劣化度を繊維素重合度で示すことが合理的なことを本誌に報告し⁽¹⁾、さらに劣化を促進する原因の一つとして絶縁紙中の金属イオン——Cu, Fe, Mn のほかに Al, Mg イオンなどが顕著に劣化を促進する——の影響を述べ⁽²⁾、かつこれら金属イオンが水蒸気の存在において一層激しく劣化を助成することをあわせて報告してきた⁽³⁾。

本報においては、実際のケーブル製造にあたり既報の実験結果を乾燥工程の管理上に応用し、製品の絶縁層から採取した絶縁紙について繊維素平均重合度を測定して乾燥状態を検討した結果の一例を報告した。また絶縁紙の平均重合度の変化は、繊維素分子鎖の加熱中に受けた複雑な化学的反応の結果を示すものであるが、加熱乾燥による繊維素の結晶、非晶領域における変化、いわゆる繊維素の微細構造上の変化は熱劣化特性を比較する上に重要な関係を含んでいると考えられるので、酸加水分解法およびガイガー計数管による X線回折強度などからいささか検討し、劣化機構考察の一助とした。

〔II〕 乾燥工程に繊維素重合度測定の応用例

紙絶縁ケーブルの乾燥が所期の通り行われたかを判断する一方法として、乾燥または乾燥含浸後のケーブルを解体して各層の絶縁紙について繊維素重合度を測定すれば、機械的、電気的特性の測定からのみでは求められないような絶縁紙の微少変化がわかり、乾燥が適当であったか局部的過度乾燥があつたかなど重合度の測定結果から最良の乾燥条件を決定することができる。

* 日立電線株式会社電線工場



第1図 乾燥および含浸処理したケーブル絶縁紙の繊維素平均重合度の変化

つぎに実際の製品について繊維素重合度の測定結果の一例を示し、いかに乾燥条件が適当に行われたかの一例として示す。

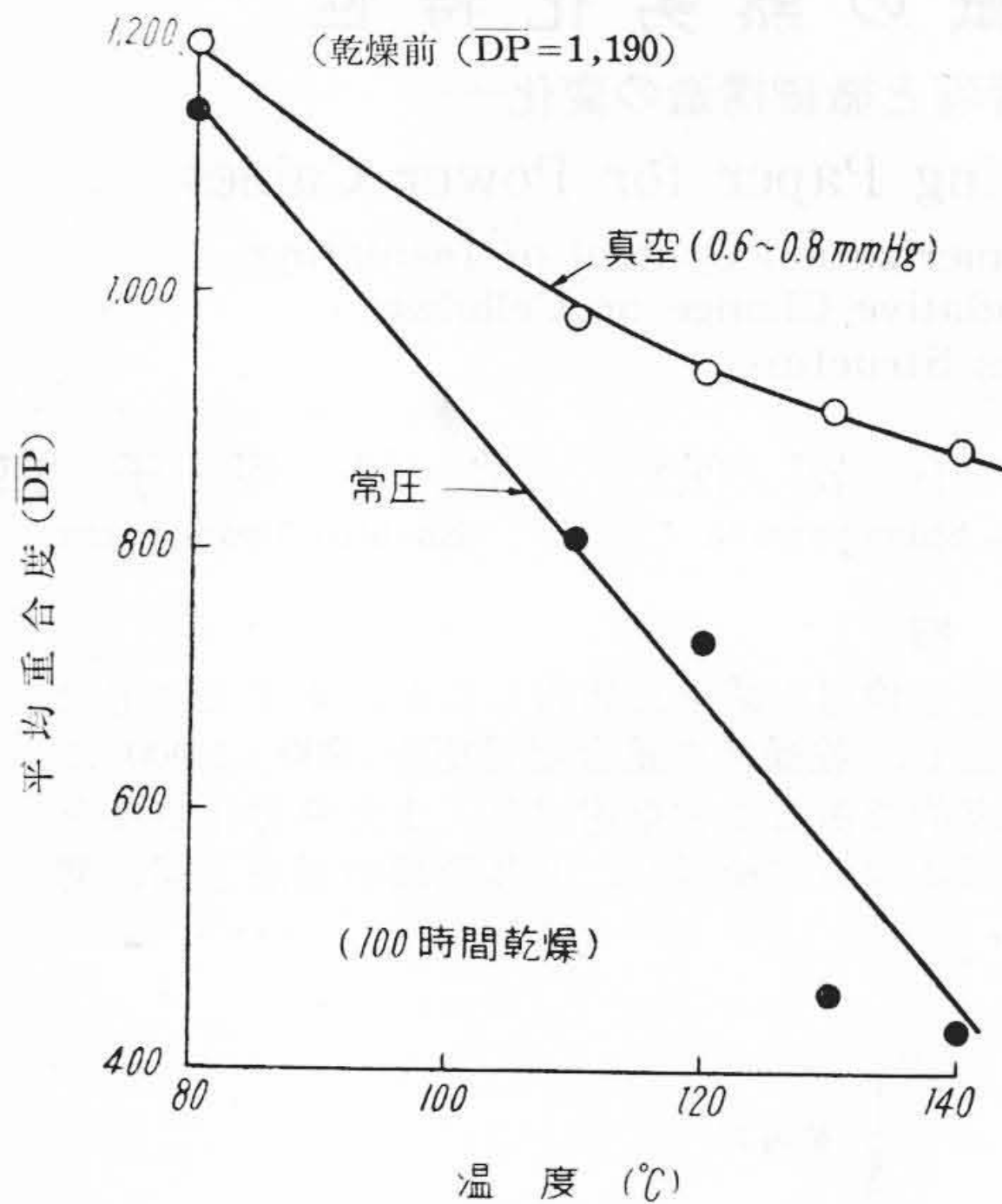
(1) 実験方法

供試ケーブルから約 20 cm 切取り、乾燥含浸後のケーブルを解体して大型ソックスレー抽出器に入れ、ベンゾールで含浸油を抽出し、真空乾燥後絶縁層を代表するように抜き取った試片を 20 メッシの篩を通過する程度に鉄で細片とした。つぎに亜塩素酸ソーダ法でリグニンおよび無機成分を除去後、十分乾燥した後酸化銅アンモニヤ液に溶解し、 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の溶液粘度から平均重合度 (DP) を算出⁽¹⁾した。

(2) 測定結果

測定結果を第1図に示した。

ケーブル No. 1 は絶縁層の各層が一様に乾燥され平均重合度は約 1,000 に保たれており、したがって低分子の分解生成物を含むことが少ないので電気特性、とくに絶縁抵抗のすぐれた成績がえられている。このような乾燥条件における最高乾燥温度の管理限界は第2図からあきらかに知ることができる。この第2図はケーブル No. 1 に使用した絶縁紙の平均重合度が、さきに報告⁽¹⁾



第 2 図 乾燥温度による繊維素平均重合度の変化 (100 時間)

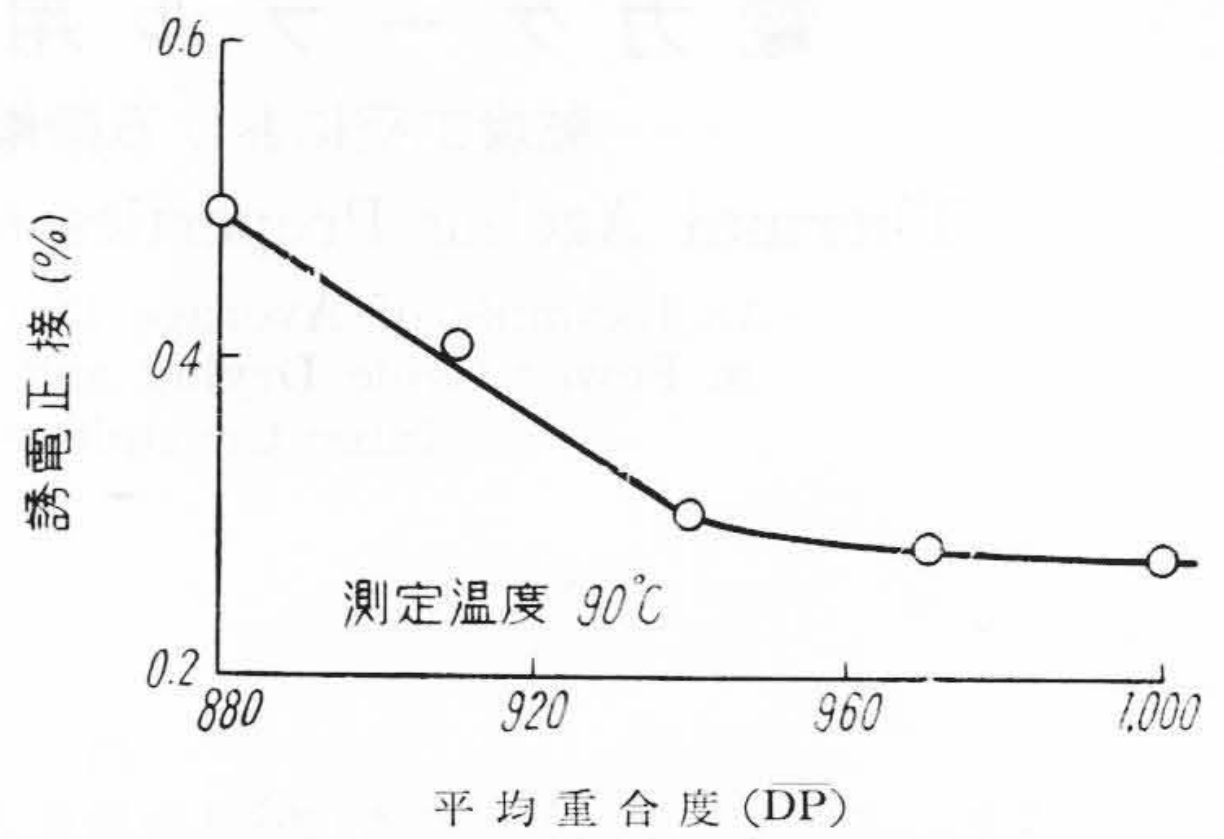
したクラフト絶縁紙第 1 表の試料 (No. 1) のそれと同程度なので、前報の第 3 図を乾燥温度による平均重合度の変化の状態に書きかえて第 1 図と比較対照する便宜のため再録したものである。

第 1 図のケーブル No. 2 は常圧の予備乾燥を 95~105°C, 真空乾燥および含浸温度を 100~110°C の場合であるが、乾燥温度と平均重合度の関係を示す第 2 図の実験結果は製品についてもよくあてはまることが確認された。

(3) 紙ケーブル絶縁層の繊維素平均重合度

紙ケーブル絶縁層の各層の平均重合度は高いほど望ましいが、乾燥方法および条件を一定に行つても現在は使用する絶縁紙の平均重合度によつてある程度の制限を受ける状態にある。

H. Staudinger 氏および M. Sorkin 氏⁽⁴⁾らの報告によると、綿繊維の平均重合度と強度、伸びとの関係を求め DP 1,650 から 700 に低下しても強度はあまりかわらないが、600 に減少すると引張強度は著しく減少することを認め、また DP 1,000 以上では強度はほとんど一定で、以上の関係を示す曲線は飽和曲線で示される。また N. Ya. Solechnik, M. E. Trukhtenkova 氏ら⁽⁵⁾は木綿のもつとも熱安定な状態は DP 1,200 またはそれ以上のセルローズを多量に含み DP 10 以下のセルローズを含



第 3 図 繊維素平均重合度と誘電正接

まないことであるとしている。

以上の研究結果はいずれも既報⁽¹⁾で述べた乾燥工程の平均重合度による管理下限を 600 以上とし、乾燥前の絶縁紙を 1,200 以上とする筆者らの実験結果と非常によく一致した結果で興味深いものがある。なお第 3 図に DP と誘電正接とについてえられた関係の一例を示したが、第 3 図は第 2 図の真空乾燥温度と DP の関係を求めた場合の試料について誘電正接を測定した結果を DP に対して図示した場合で、DP の低下にともない誘電正接は上昇し DP 950~1,000 以上ではあまり著しい差を示さない。かように誘電特性においても物理的特性や耐熱性ととも DP 1,000 付近に分岐点を示すことは興味ある事実であるとともに、紙ケーブルの乾燥工程におけるクラフト絶縁紙の劣化を管理する重合度の目標を 1,000 付近におくことが合理的なことの証明である。

〔III〕 加熱乾燥による繊維素微細構造の変化

クラフト絶縁紙の熱劣化特性をいままでおもに繊維素分子鎖員における変化について取扱つてきたが、さらに繊維素分子の規則正しく配列している結晶構造の部分(結晶領域)と不規則に配列している非晶構造の部分(非晶領域)とからなる微細構造物に対する考え方を熱劣化に対しても考える必要がある。すなわち非晶領域は繊維素の水酸基の大部分が遊離エネルギーを保有する遊離水酸基の電気的極性のため、吸湿性、化学反応性に富むが結晶領域においては劣る。しかし結晶領域は機械強度や密度を増し⁽⁶⁾、誘電率は結晶度の増加とともに低下することが報告⁽⁷⁾されている。このような両領域の特長を知ることが、紙絶縁ケーブルの乾燥管理に有効に利用することが考えられてくる。たとえば繊維素物質の結晶度は、

第 1 表 クラフト絶縁紙 (P 3125) の諸特性

項目	ホロセルローズ (%)	αセルローズ (%)	リグニン (%)	ペントザン (%)	灰 (%)	平均重合度 (DP)	抗張力 (kg/mm ²)	水浸液電導度 (μσ/cm)	誘電正接 (120°C)
測定値	97.4	85.5	2.7	10.1	0.53	910	8.0	42	0.50

加熱が繊維素の酸化やそのほか有害な化学反応をともなわない限り水素結合の形成ならびに結晶化を助長する直接の原因になることは、久保、金丸両氏⁽⁸⁾のほか多数の人々によつて証明されているところであり、また吉野、仙田、隅川氏ら⁽⁹⁾はクラフト紙を 130~300°C (例、280°C×8 sec, 160°C×1 h, 130°C 以下では 20 h) に加熱すれば、分子鎖員は正規な配位をとり結晶領域を拡大して水酸基に基づく結合の確率が大きくなる

理由から、温度変化にともなう伸縮率の変化が少なく電気的性質も改善されると称している。

紙絶縁ケーブルの乾燥においてもこれらの事実について確めることは有意義なことであるので、第1表に示すクラフト絶縁紙 P 3125 をあらかじめ相対湿度 65% (温度 25~30°C) の恒温槽内で湿分を調整したのち、これを 110~150°C の空气中および真空中 (0.9 mm Hg) で一定時間加熱した試料について同一条件でガイガー計数管付

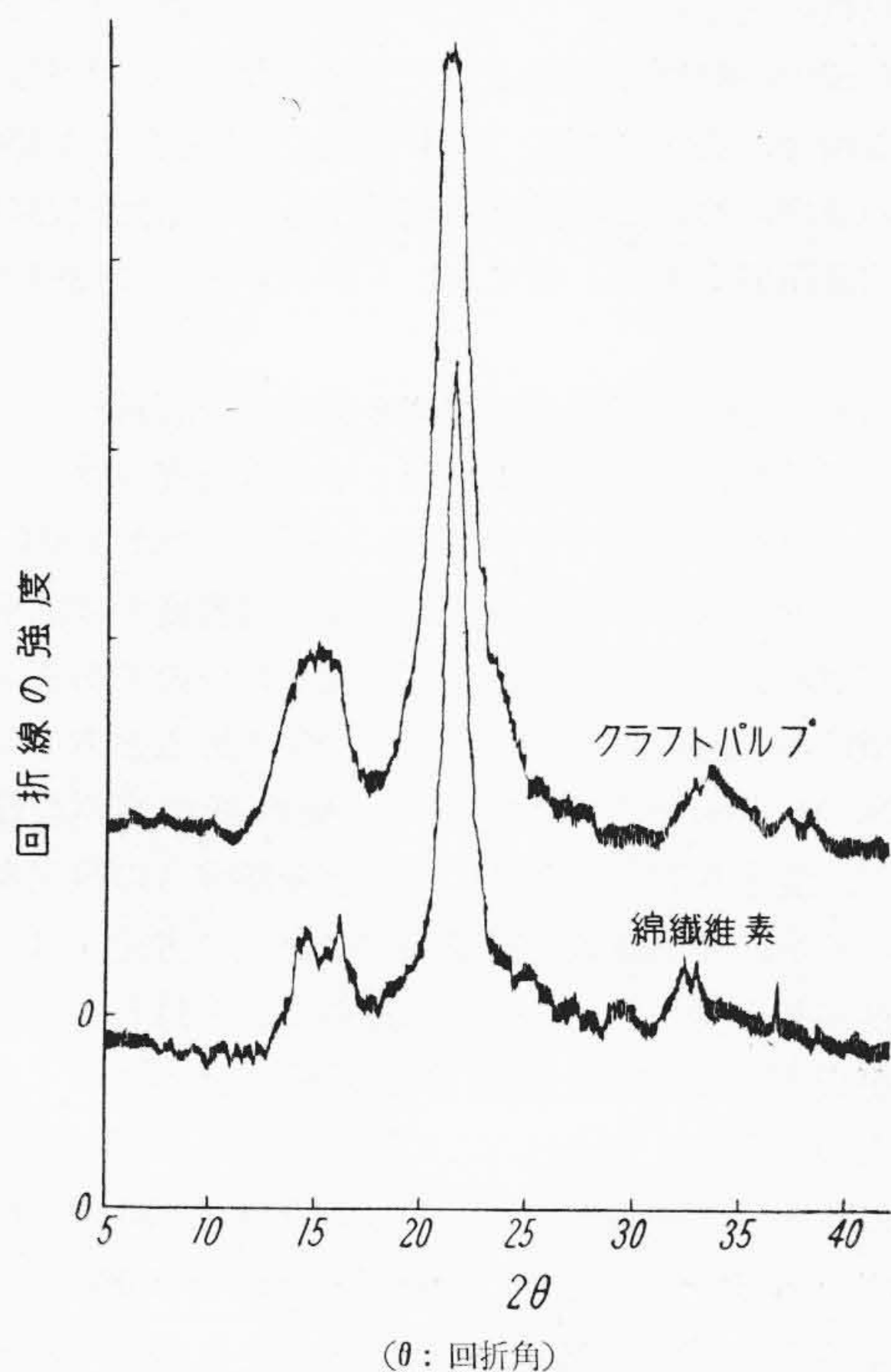
第2表 “ガイガーフレックス” X線回折強度曲線より求めた Debye-Scherrer 結晶度

乾燥条件			101-Peak		(Am h) min 101-10 T		ΣAm.Crh 10 T-Peak		結晶度 1-(Amh/ΣAmCrh)
温度(°C)	時間(h)	2θ	h.c.u	2θ	h.c.u	2θ	h.c.u		
真空	110	48	15.5	50	19.4	19	22.5	85	78
	120	96	14.4	53	18.5	20	21.6	89	78
	150	48	14.1	15	18.8	19	21.8	83	77
空気	110	48	15.2	51	19.5	19	22.9	85	78
	130	48	14.7	50	18.8	19	22.2	82	77
	140	100	15.5	55	19.5	23	23.0	94	76
原試料 クラフトパルプ 綿(精製)	150	48	15.5	51	19.6	20	22.5	87	76
			15.0	53	18.5	19	22.0	86	78
			15.7	40	18.2	24	22.0	101	76
		14.5	30	18.2	20	22.5	89	78	
撮影条件			Target	Cu	Scale Factor	16	Scan Speed	2°/min	
			Filter	Ni	Time Const	4	Divergent Slit	1°	
			Voltage	30 kVp	Multiplier	1	Receiving Slit	1°, 0.4 mm	
			Current	5 mA	Chart Speed	1°/min			

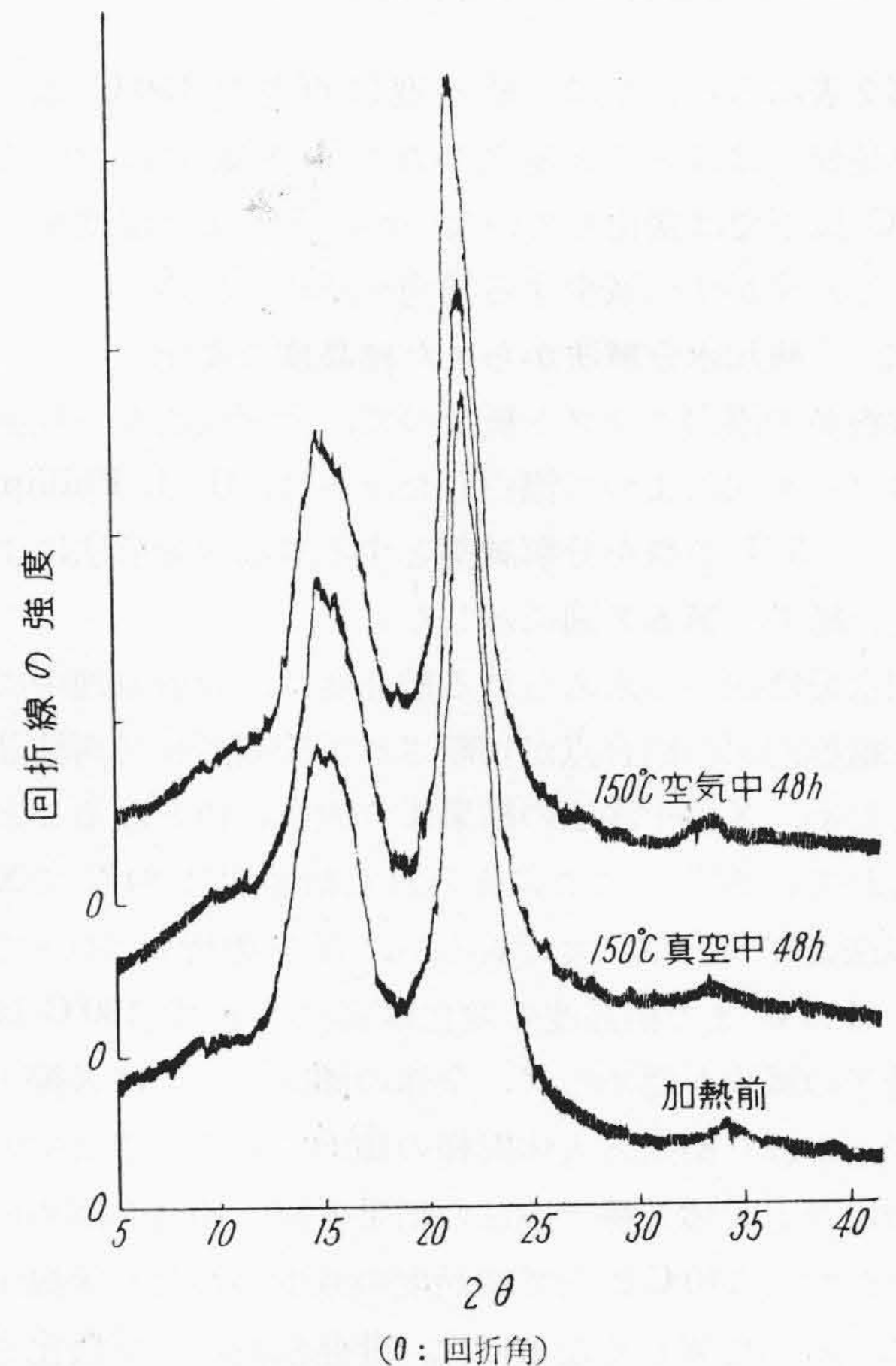
X線回折装置 (ガイガーフレックス) により回折強度曲線を求め、なお酸加水分解法からも結晶度⁽¹⁰⁾を求めて比較検討した結果を簡単に述べる。

(1) X線回折強度曲線から求めた結晶領域の変化

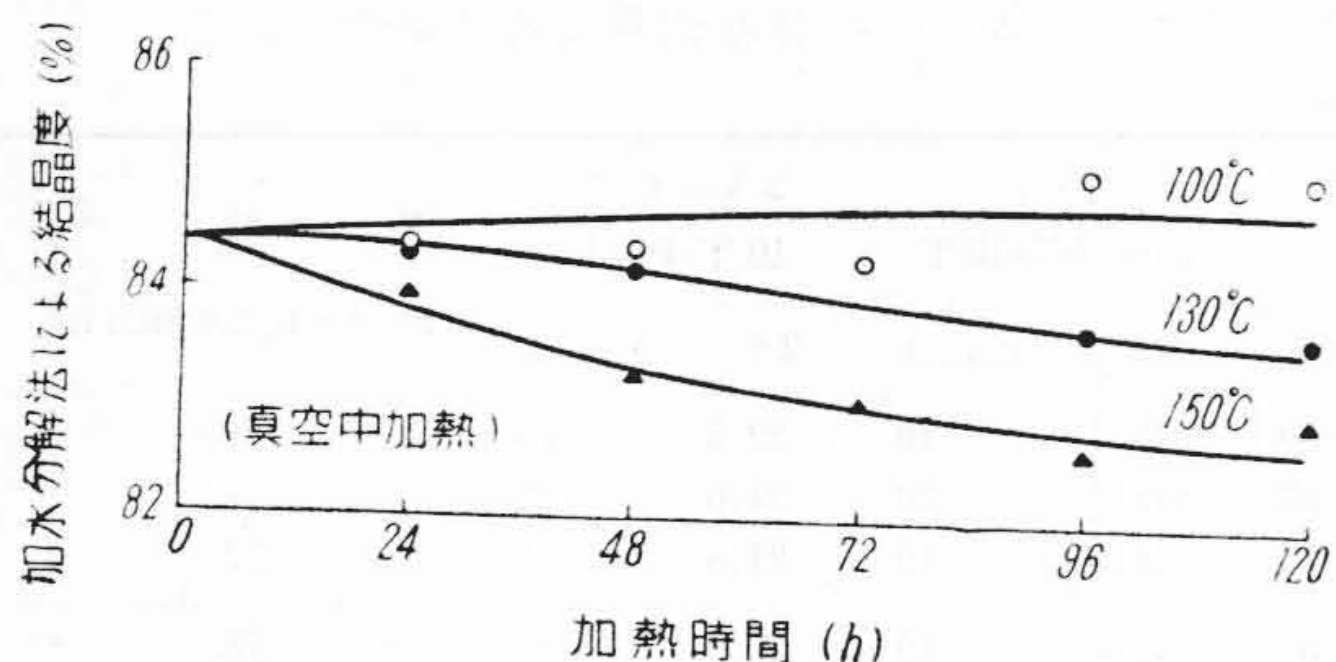
理学電機製ガイガー計数管による自動記録式X線回折装置 (ガイガーフレックス) でえられた曲線から求めた結晶度を第2表に、代表的な曲線の一部を第4, 5図に示した。なお撮影条件も同表に付記した。



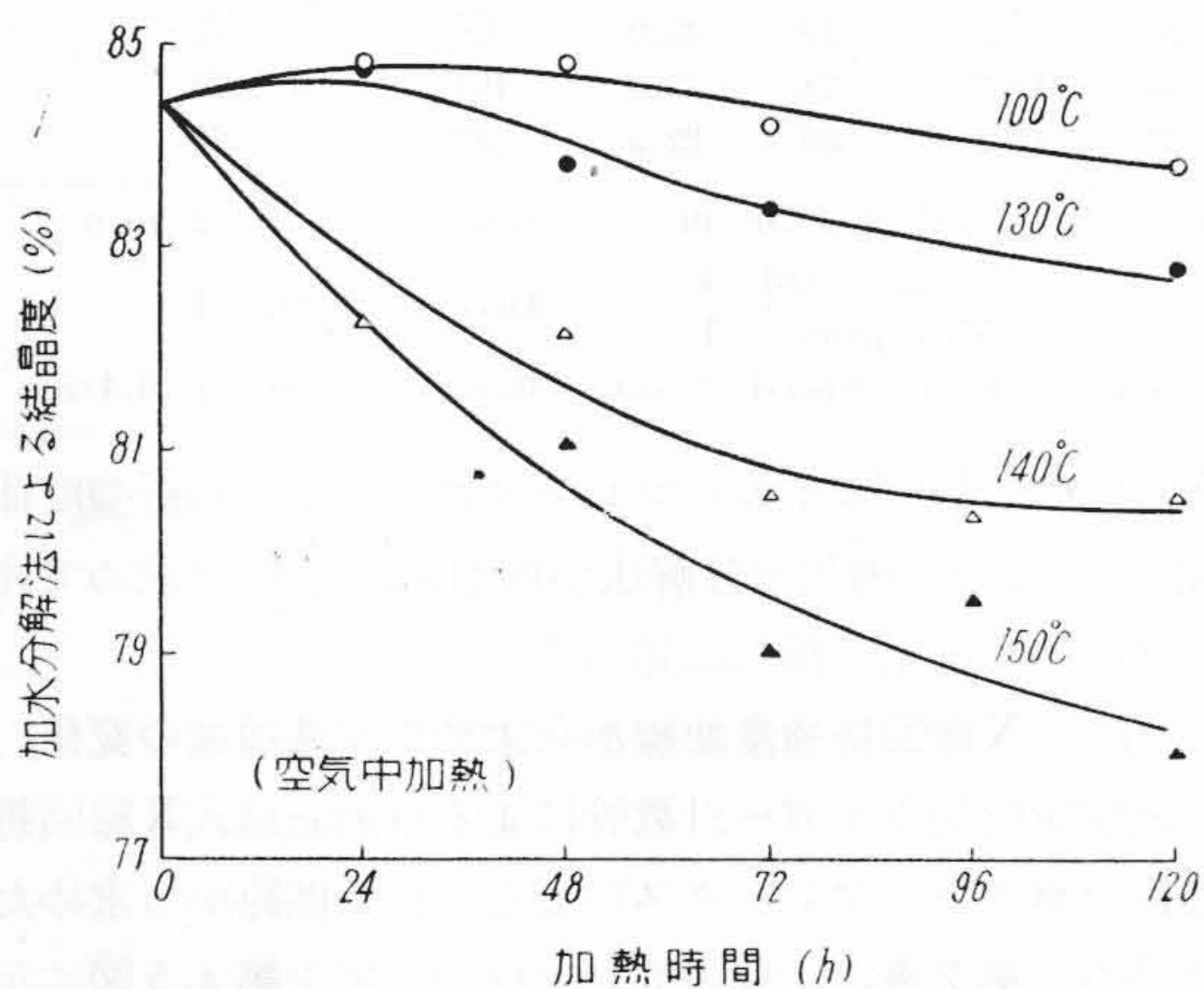
第4図 クラフトパルプおよび精製綿のガイガーフレックスによるX線回折強度曲線



第5図 加熱乾燥後のガイガーフレックスによるX線回折強度曲線



第 6 図 各温度における加熱時間と酸加水分解法による結晶度の変化 (真空中)



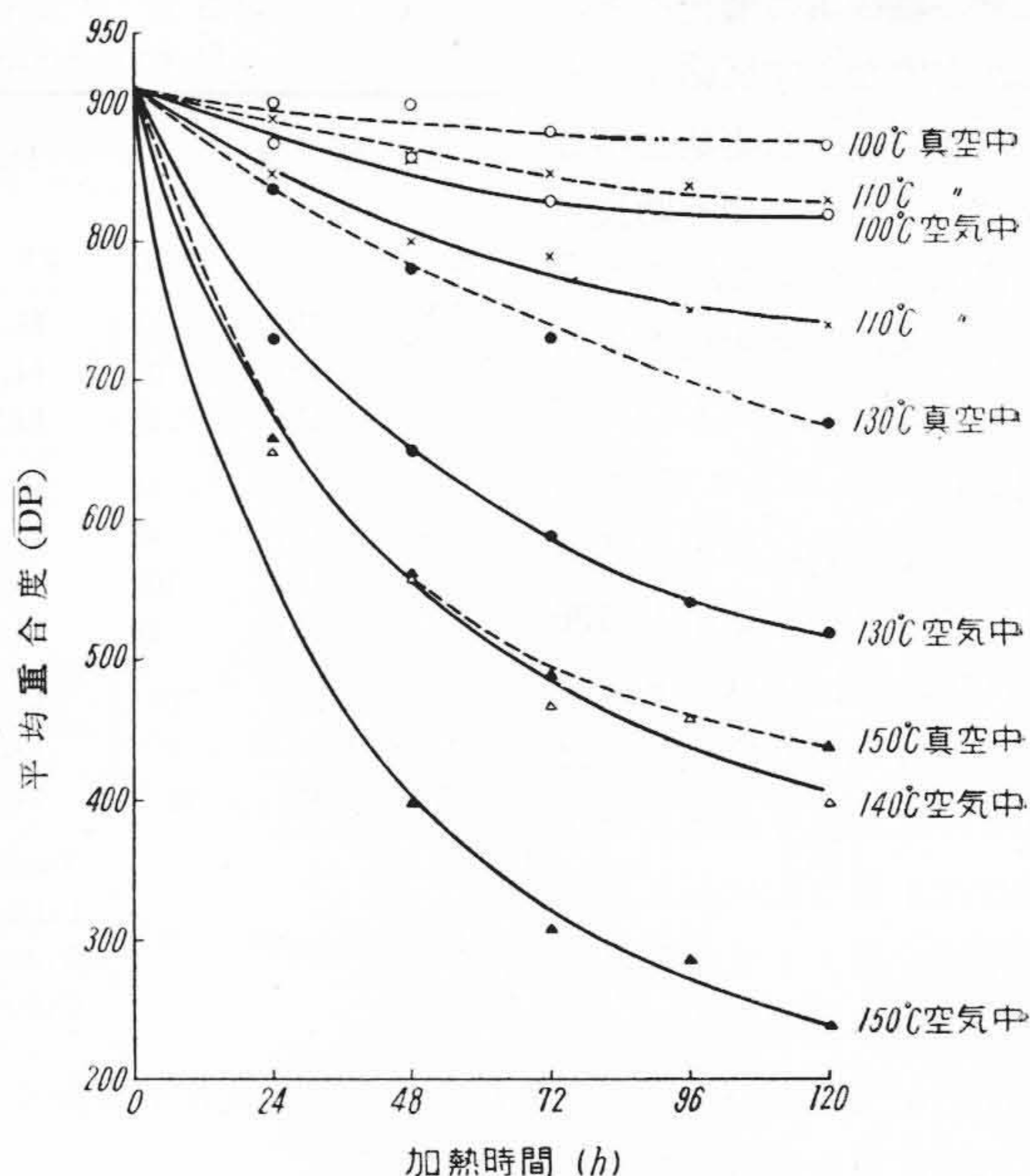
第 7 図 各温度における加熱時間と酸加水分解法による結晶度の変化 (空气中)

第 2 表にみるように、結晶度は真空中 150°C 以下の加熱乾燥ではほとんど変化がない。空气中においては 110°C 以下では変化していないが、それより温度を上昇するとわずかながら減少する傾向が認められる。

(2) 酸加水分解法からえた結晶度の変化

試料が未漂白クラフト紙なので、分解残渣を一旦亜塩素酸ソーダ法によつて漂白したほかは、H. J. Phillip 氏ら⁽¹⁰⁾の 3N 塩酸を分解試薬とする酸加水分解法によつてえた結果を第 6, 7 図に示した。

加水分解法から求められる結晶度は、分解処理中において繊維内部の結合点が切断され再配列されて再結晶化するため、X線干渉法の結果より大きい値となることが知られている⁽¹¹⁾。ここにえられた結晶度は 84% で X線干渉法より 6~7% 大であるが、真空乾燥においては 100~110°C まで結晶度の変化は認められず 130°C 以上で若干の減少が認められ、全体の傾向としては X線干渉法でえられた結果と大体同様の傾向である。空气中の乾燥の場合も大体 X線干渉法の結果と同一傾向が認められる。ただし 140°C 以上で結晶度の減少がかなり X線干渉法にくらべて著しくなるのは、非晶領域が一部酸化されると前記のような加水分解中の結晶化が阻害されるためと考えられている⁽¹²⁾理由によるとおもわれる。



第 8 図 各温度における加熱時間と平均重合度の変化

(3) 結果の察考

前 (1), (2) 項の実験結果から紙絶縁ケーブルの乾燥温度あるいはそれより高い温度における結晶領域の耐熱性は、絶対値は異なるが同じ傾向を示している。すなわち原紙の化学組成、パルプから抄造までの経歴および紙の貯蔵中の経歴などによつて一様でないが、本実験における場合、真空中では 150°C 以上、空气中では 130°C 以上の温度において繊維素組織中のもつとも抵抗力の大きい結晶領域も劣化し始まることがあきらかに観察される。

一方易反応性の非晶領域は第 8 図の同一試料について行つた各温度における乾燥時間と平均重合度の変化の状態から、真空中では 110°C 付近、空气中では 100°C 付近で重合度の低下が認められるのは、同温度では前項の実験で認めたように結晶領域は変化しないのであるから非晶領域が加熱劣化を開始したためであると考えられる。N. M. Foote 氏⁽¹³⁾はクラフト絶縁紙の真空乾燥において、湿分 0.3% で 122°C のとき分解ガスの放出を認めているが、非晶領域の構成の差によつて劣化をはじめの温度が多少変つてくるのは当然のことと思われる。

上野氏⁽¹⁴⁾の研究によれば非晶領域にはヘミセルローズがもつとも多く含まれ、このヘミセルローズはセルローズにくらべて鎖長が短かい——重合度は 130 位と推定されているが、均一でなく 20~30 位から 1,000 以上のものもある——ので熱に対してもつとも鋭敏である。A. J. Stamm 氏⁽¹⁵⁾は紙の熱劣化の主因をヘミセルローズとしている。M. F. Miller 氏⁽¹⁶⁾はヘミセルローズを適

当に除去してクラフト絶縁紙の誘電特性を改善したと報告している。

以上のようにクラフト絶縁紙の熱劣化特性を繊維微細構造について考えるとき、結晶領域と非晶領域の特質から当然のことではあるが、熱劣化はまず非晶領域より始まることがあきらかでその分解開始温度は非晶領域の構成によつて多少こととなるが、非晶領域に含まれることが多いヘミセルローズ、低重合度のセルローズなどがまず熱分解または酸化によつて分解生成物——Hurd⁽¹⁷⁾によればペンタザンは酢酸、相当量のフルフラールとガス、タールを生成する——を生じ、これが触媒的に作用して漸次結晶領域にまで劣化を起させるものと推察される。したがつてクラフト絶縁紙の相互的關係にある耐熱性と誘電特性は非晶領域の構成によつて左右されること、ケーブルの乾燥には非晶領域の分解温度以下の乾燥条件で乾燥することなどが重要になつてくる。

〔IV〕 結 言

クラフト絶縁紙の熱劣化特性について、繊維素重合度を紙絶縁ケーブルの乾燥管理に応用した例と繊維微細構造上から熱劣化機構について若干の考察を行つたが、要約するとつぎのようになる。

(1) 紙絶縁ケーブルの乾燥管理を繊維素重合度の測定を応用することによつて合理的乾燥条件が決定される。その一例として重合度 1,200 のクラフト絶縁紙を用い乾燥後の重合度を 1,000 に保つた一例を示した。

(2) 乾燥後の重合度目標を 900~1,000 に維持することは紙の物理的、電気的特性からみて合理的である。管理下限 (DP 600) については本誌 (36, 1,823, 昭29) にすでに報告した。

(3) 熱劣化特性を繊維素の結晶領域と非晶領域に分けてその耐熱性をX線干渉法および酸加水分解法より考察し、当然のことではあるが非晶領域より熱劣化のはじまることを認めた。

(4) 結晶領域は、ケーブル乾燥条件の 100~120°C, 48~120 時間の条件では増加は認められない。これより高い温度では、まず非晶領域のヘミセルローズの熱分解を起し、漸次結晶領域を侵しついに結晶領域が減少されるにいたると思われる。

終りに臨み御鞭撻賜わつた東北大学鳥山教授、X線撮影を御引受け下さつた日立製作所日立研究所戸田氏に、また御指導いただいた日立電線株式会社内藤部長、久本副部長、X線回折について御援助いただいた山路主任、これらの方々に謹んで感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 下山田, 常松: 日立評論 36, 1823 (昭29)
- (2) 下山田, 常松: 日立評論 37, 1567 (昭30)
- (3) 下山田, 常松: 日立評論 別冊 No. 13, 45 (昭31)
- (4) H. Staudinger, M. Sorkin: Papier Fabrik 708, 1570 (1936)
- (5) N. Ya. Solechnik, N. E. Trukhtenkova: C. A. 50, 9738 (1956)
- (6) J. A. Howsmon, W. A. Sisson: Submicroscopic Structure, "Cellulose and Cellulose Derivatives," Part 1 (E. Ott, H. M. Spurlin 編) 231, (1954): 仁田, 田所: 高分子 15, 345 (昭31)
- (7) D. E. Kane: J. Poly. Sci., 18, 405 (1955)
- (8) 久保, 金丸: 工化誌, 41, 604 (昭13)
- (9) 吉野, 仙田, 隅川: 日本特許 191220
- (10) H. J. Phillip, M. L. Nelson, H. M. Ziifle: Tex. Res. J., 17, 585 (1947)
- (11) P. H. Hermans, A. Weidinger: J. Poly. Sci., 4, 135 (1945)
- (12) W. E. Roseveare, O. W. Spalding: I. E. C 47, 2172 (1955)
- (13) N. M. Foote: I. E. C 39 1642 (1947)
- (14) 上野: 紙の強度, 91 (丸善 昭31)
- (15) A. J. Stamm: Paper Trad J., 139, 24 (1955)
- (16) M. F. Miller: G. E. Rev., 50, 20 (1947)
- (17) Hurd: "Pyrolysis of Carbon Compounds," A. C. S Monograph 50, New York, Chemical Catalog Co., (1930): R. Katzen, R. E. Muller, D. F. Othmer: I. E. C, 35, 302 (1943)



特 許 の 紹 介

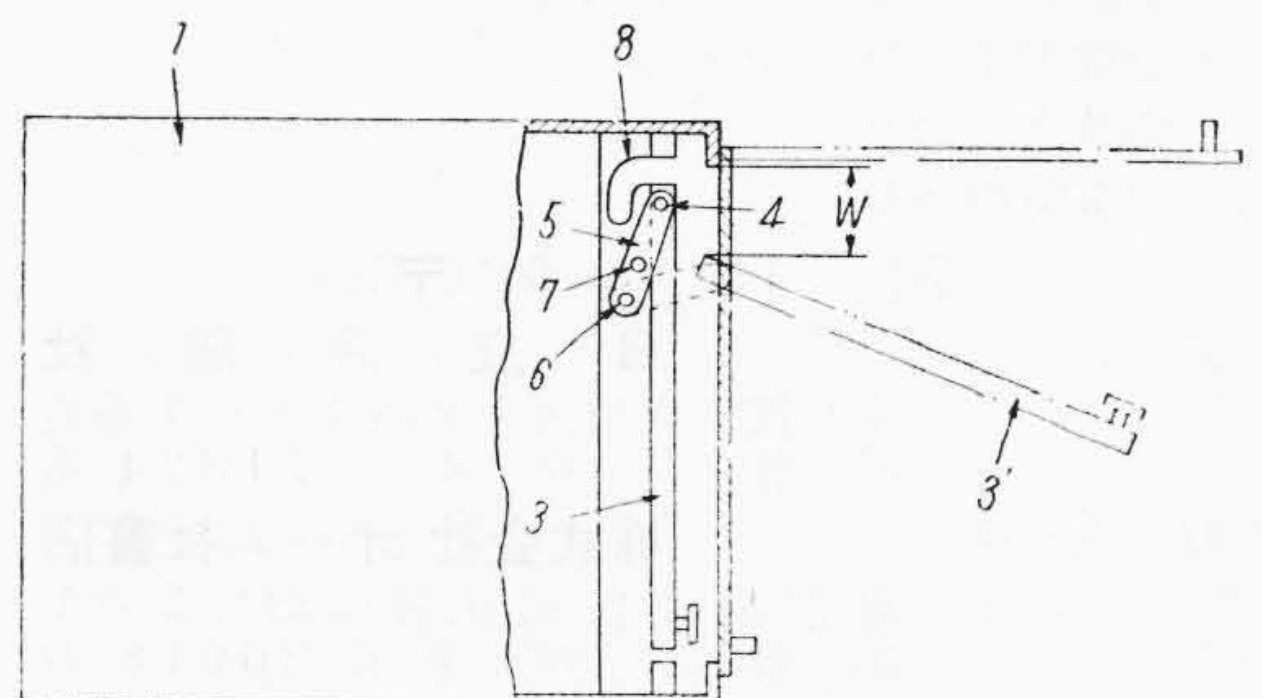


特 許 第 224181 号

丹 秀 太 郎 ・ 安 藤 卓 郎

閉 鎖 型 配 電 盤

この発明は、計器継電器類を取付けた可動盤 3 を外箱 1 内に備えた閉鎖型配電盤において、従来は可動盤 3 の開閉運動の支軸 4 が固定枢軸であつたのを、外箱 1 に枢軸 6 を有するリンク 5 の自由端により遊動的に支持したことを特長とするものである。リンク 5 は常時は鎖錠ピン 7 により固定されているが、このピンを抜き可動盤 3 を引出すと、鎖錠線 3' で示す位置まで開くことができるので、W を広くとることができ、したがつて外箱の端子盤と可動盤の端子盤との間の可撓接続線 8 の接続作業および点検修理を容易に行い得るの効果がある。(滑川)



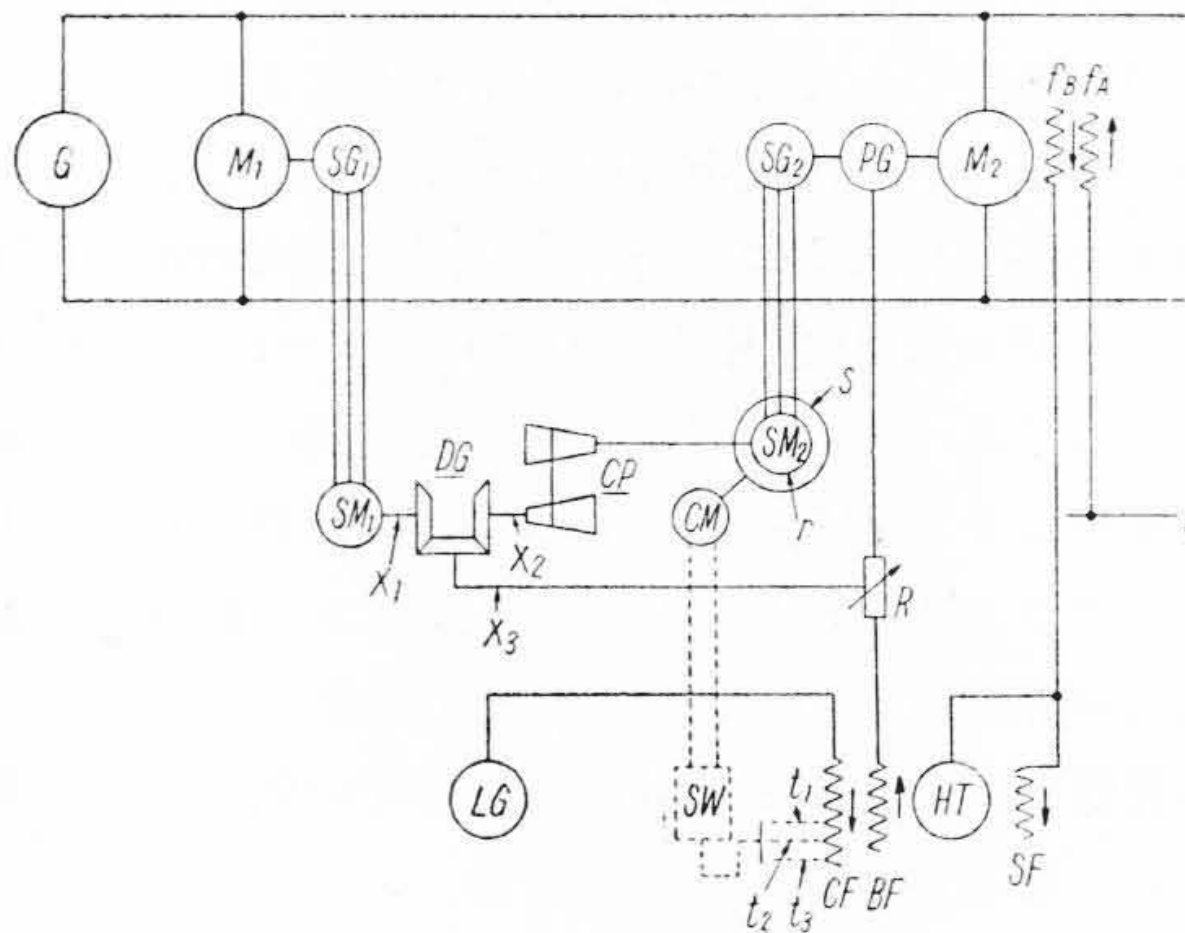


特許第 221727 号
特許第 221002 号

田 附 修・平 川 克 巳
宮 崎 徳太郎・岩 城 秀 夫

抄紙機運転操作装置

この発明はセクショナルドライブ抄紙機運転の実際に当つて各電動機が互に正常関係を保つて協調運転をしているとき、セクション電動機の所望の局部に一時的に変調を与えることにより連続製紙に対して弛張を附与する改良運転操作装置に係り、一連の電動機他部分に対しては全然影響を及ぼすことなくきわめて簡易にこれを行い得る特長を有する。図における電動機 M_2 (多数のセクション電動機の一つ) は常に基準速度電動機 M_1 に対して一定関係の回転速度で運転するように両者は互に有機的に連けいされたもので、その一定関係の保持は LG の電圧を一定の指導値に整定して HT により M_2 の界磁合成効果を常に予定の一定値に保つことによつて達成されるのであるが、さらに M_1 , M_2 の速度を SM_1 と SM_2 により比較し両者間に起り得る僅かの速度の差の積分値を DG の X_3 軸に抽出し、これによつて R を自動調整し、BF を制御して HT の出力を加減することにより上記の速度偏差を補正し、かつそれと同時に起る PG の発生電圧の変化をも HT の出力に及ぼすことによつて自動制御の安定を助長するものである。このようにして常規の予定関係で正常運転を続行しているときにたとえば制御電動機 CM を一定速度で回転し SM_2 の固定子 s を回転子 r と同方向に回転したとすると、r の速度はそれだけ上昇するから X_3 軸はそれに応じて回転し R をある一定度低減するように自動的に調整する。この結果は BF の増励となり、HT の出力減をきたし、 f_B の減励により M_2 の合成界磁力を増強しもつてその速度を低下することになる。 M_2 が減速すれば SG_2 の周波数低減し SM_2 の速度は低下するから X_3 軸の回転は停止に向う、また他方 PG の電圧降下により BF 界磁の減励を行つて M_2 の合成界磁を弱める作用をする結果この饋還作用によつて M_2 の一定度減速は正しく行われることになる。そしてこのよ



うな減速作動は CM の運転中行われる訳であつて、CM を停止すれば X_3 軸は前と逆方向に回転しその際 R を元の値に戻し、最後に X_3 軸が停止したとき M_2 は予定の正常運転速度に復帰する。 M_2 をもし一時昇速せんとするときは CM を前記と反対方向に一時一定速度で回転すれば上記作動のごとくしてきわめて簡単にその目的を達することができる。なお以上と同様の作用は図に点線で示した附加装置によつても行い得るものである。すなわち CF に t_1 , t_2 , t_3 などのタップを設けこれらを制御器 SW によつて切替えて CF の指導界磁力を変化し、それと同時に SW により CM を始動せしめるのであるが、この方法によれば DG したがつて X_3 軸の助けをかりることなく HT と M_2 の関係だけで R を変えることなくして所期の目的を達することができる (宮崎)

日 立
Vol. 19 No. 4

目 次

- ◎わが家の電化.....中村 立 行
- ◎テレビ受信機の雑音と故障
- ◎新しいレントゲン装置
- ◎私のデザインノート
- ◎ショールーム (電気冷蔵庫)
- ◎明日への道標 (川崎製鉄千葉製鉄所 175 t レードルクレーン)
- ◎電気井戸ポンプの選び方
- ◎機関車の移り変り ③
- ◎日立だより
- ◎電気メモ

誌代 1冊 ¥60 (〒12)

発 行 所 日 立 評 論 社

東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地
振替口座東京71824番

取 次 店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区神田錦町3の1
振替口座東京20018番

日 立 造 船 技 報

Vol. 18 No. 1

目 次

- ◎球面状鏡板の座屈に関する研究
- ◎日立 B & W ディーゼル機関の低質燃料油使用によるシリンダライナの摩耗について
- ◎電子管式高速度計数器の試作とその応用
- ◎種添加法による加圧真空併用式製塩装置について
- ◎吸込ノズルが渦巻ポンプ性能におよぼす影響について
- ◎ローラチェーンの走行面における振動について
- ◎ボイラ胴の応力集中問題の一計算公式

本誌につきましても御照会は下記発行所へ御願致します。

日 立 造 船 株 式 会 社 技 術 研 究 所

大阪市此花区桜島北之町60