

電力ケーブル用クラフト絶縁紙の熱劣化特性

乾燥条件と誘電特性との関係

Thermal Ageing Properties of Insulating Paper for Power Cables

—Relation between Drying Condition and Dielectric Character—

下山田 富保* 佐藤 春枝*
Tomiyasu Shimoyamada Harue Sato

内 容 梗 概

電力ケーブル用絶縁紙の乾燥条件を(1) 水分を含む密閉空気中(2) 開放空気中および(3) 0.01~0.05 mmHgの真空中において乾燥温度を100, 120, および140°Cのように変え、おのおの120時間加熱して各温度における誘電正接($\tan \delta$)および絶縁抵抗を測定した。ただし試料は加熱温度を変えるごとに改めず同一試料について行った。この結果

(1)では高温部(120°C)の $\tan \delta$ が上昇する傾向が認められた。

(2)では全測定温度域にわたり $\tan \delta$ は変化しない。

(3)では高温部(120°C)の $\tan \delta$ が加熱前に比べて改善される。

以上の結果と物理、化学的特性の変化との関係について二、三考察を行った。

1. 緒 言

電気機器用絶縁材料の熱劣化特性は、材料の吟味、製造条件の決定、また機器の連続使用条件を明示する上に有益な資料を提供する意味で重要であるが、最近クラフト絶縁紙に関するこの種報告⁽¹⁾⁽²⁾も活発になっている。

筆者らはクラフトケーブル紙の乾燥上の問題を繊維素の重合度から種々検討を加えて本誌に報告^{(3)~(6)}してきた。その中で乾燥条件と誘電特性との関係は一部取り扱ったのであるが、一連の加熱乾燥をするに当り、加熱温度および時間を変えるごとに試料を新しくしたので、試料間のばらつきの影響をさけることができなかった。

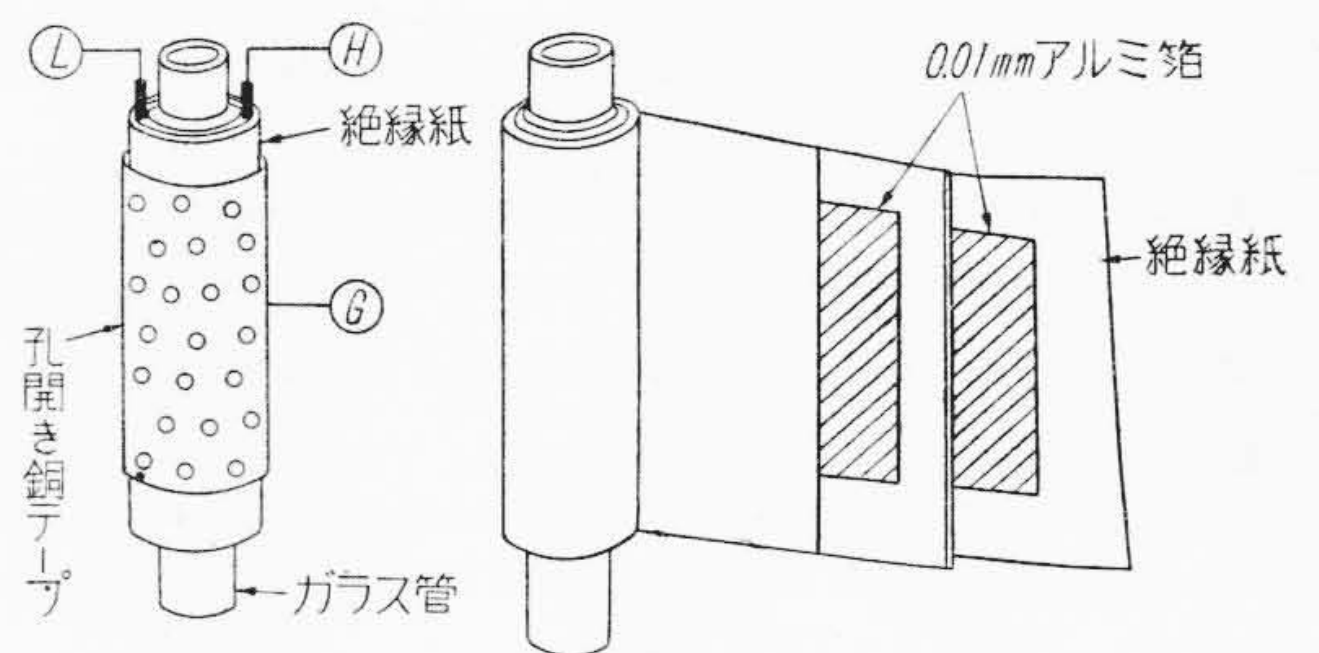
今回同一試料について、乾燥温度を100, 120, 140°Cのように変えて、連続的に誘電特性に及ぼす影響を検討したので、報告する次第である。

2. セルローズの熱分解

ケーブルの乾燥問題はどのようにして紙の物理、化学的および電気特性を変えずに乾燥の目的を達するかということで、これを知るためには、セルローズの熱分解機構の解明が本質的に寄与する。第1表は以上の意味でできるだけ多くの文献を簡単にその概要をまとめたものである。

セルローズの熱分解は多くの要素によって影響される。そのなかで最も重要なものは加熱温度と時間であり、セルローズ物質の重合度、不純物の存在、溶媒組成などによって影響される。これらの支配条件に応じてセルローズの熱安定性は広範囲に変化することが知られる。

* 日立電線株式会社電線工場



第1図 モデルケーブルの構造

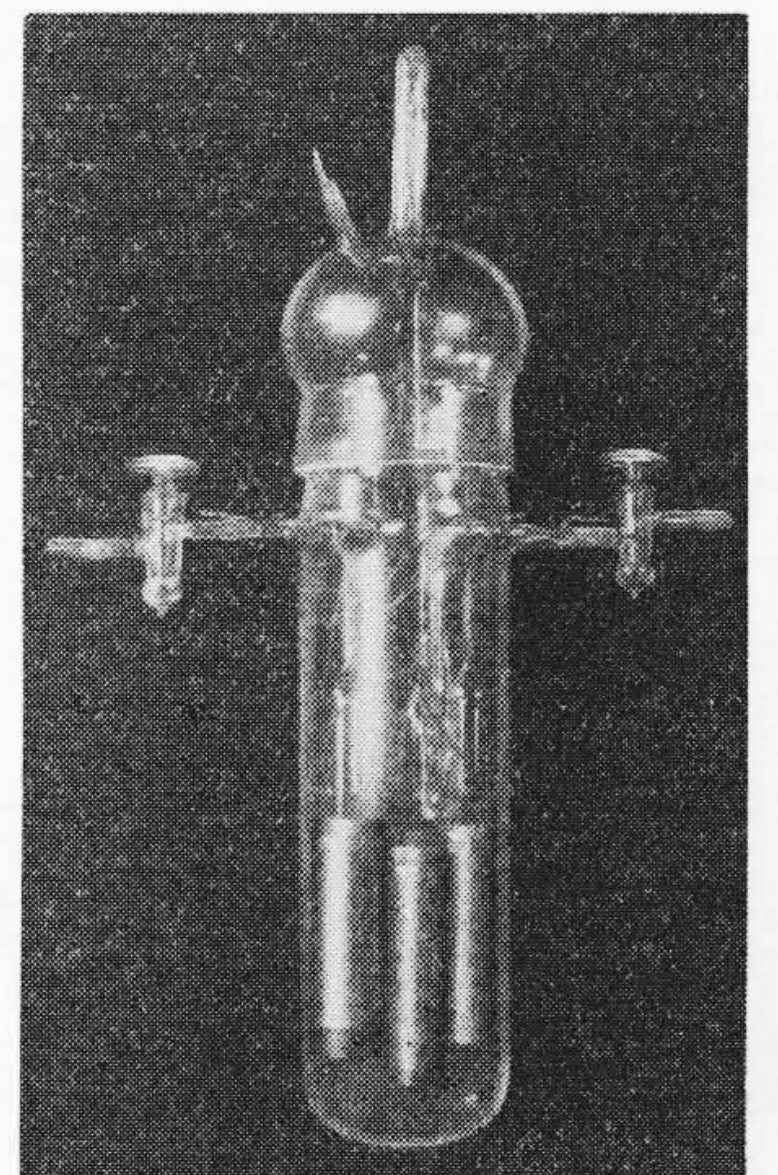
3. 試料および実験方法

3.1 試 料

実験に供した試料は、電力ケーブルおよびコンデンサに用いられている厚さ、密度、気密度を異にするクラフト紙2種類と高電圧用絶縁紙のマニラとクラフト各50%の薄紙の計3種類である。これらの特性を第2表に示す。

3.2 実験方法

誘電特性の測定は、試料の不均一による誤差を除くため、空気中および真空中の各実験で一貫した試料を用いるよう、各紙種ごとに4試料の元素型



第2図 モデルケーブルおよび真空容器

第 1 表 セルローズ熱分解に関する文献紹介

No.	内 容	文献 番号																			
1	再生セルローズを 60℃ で乾燥と吸湿を反覆したり，あるいは木綿や再生セルローズを徐々に加熱すると，大気の湿気および水分の吸収量が少なくなる。	7																			
2	セルローズを 100℃ 以上に加熱すると相当程度の分解が起る。	8																			
3	上記の場合大気および窒素がどの程度影響するか検討した。	9																			
4	100℃ で加熱したセルローズの変化と時間との関係 <table><tr><th rowspan="2">測定項目</th><th colspan="3">加 熱 時 間 (h)</th></tr><tr><th>0</th><th>53(48)</th><th>852(98)</th></tr><tr><td>銅アンモニア粘度</td><td>203</td><td>61.9(12.9)</td><td>10.3(5.8)</td></tr><tr><td>銅 価</td><td>0.204</td><td>0.394</td><td>1.18</td></tr><tr><td>α セルローズ(%)</td><td>97.04</td><td>96.0</td><td>93</td></tr></table> ()内 150℃ の場合	測定項目	加 熱 時 間 (h)			0	53(48)	852(98)	銅アンモニア粘度	203	61.9(12.9)	10.3(5.8)	銅 価	0.204	0.394	1.18	α セルローズ(%)	97.04	96.0	93	8
測定項目	加 熱 時 間 (h)																				
	0	53(48)	852(98)																		
銅アンモニア粘度	203	61.9(12.9)	10.3(5.8)																		
銅 価	0.204	0.394	1.18																		
α セルローズ(%)	97.04	96.0	93																		
5	120～130℃ の温度で長時間(2～3 カ月)の加熱を行うと，木綿で立証されているようにセルローズは変色する。	10																			
6	140℃ において 4時間木綿を加熱しても，あまり侵されたことは認められなかった。	11																			
7	150℃ においてパルプを加熱すると加熱時間が長くなるほど，ヘミセルローズの量は増加するが，これはセルローズの分解によって生成する。	12																			
8	140～180℃ の間で大気中で 5時間木綿を加熱すると粘度が低下し，β セルローズ，銅価，沃度価は増大する。160℃ で 5時間処理すると重合度は 90℃ における場合の約 50％ となる。	13																			
9	木綿は 170℃ で 8 時間加熱すると強度は 50％ に低下する。	14																			
10	高真空度 (O ₂ と H ₂ O を排除して) で 2時間処理しても 180～200℃ においては，重合度はほとんど変化しないが，220～240℃ においては分解が起る。木綿は水和セルローズよりも傷みやすい，これは弱結合に帰因する。 185～235℃，真空中で加熱をするとセルローズは水を放出するが，もとの X—線図を示す。これは単位グリコース中の OH- 基の数によって影響されない。	15																			
11	セルローズの温度に対する安定性は，重合度によっても非常に影響される。温度に対する安定性は高分子化合物の重合度の上昇とともに減少する (ただし絶対値は高い)。	16																			
12	熱分解時の副産する不純物あるいはセルローズ自身の分解生成物はわずかな量でも，熱に対するセルローズの安定性を害する。この場合は純粋な木綿セルローズと違って低温でも分解が始まる。	10																			
13	加熱時のセルローズの変質は，セルローズ分子の安定性が減少するためと，外面的な影響に帰因される。	17																			
14	密閉した場所では生成した酸の濃度が高くなり，触媒的に加水分解が行われるので，揮発物が排出され，しかも空気の入らないようなところに比較して，崩壊の程度が大きい。(木材) 乾燥木材の熱による崩壊の活性化エネルギーは木材の主要成分の値と同一である。ダグラス，モミのヘミセルローズは木材自体およびその αセルローズよりも約 4 倍も速く崩壊し，一方単離したリグニンは木材の 1/2 の速度である。	18																			
15	クラフト紙の劣化反応については，試料の密度により活性化エネルギーが異なる。	1																			
16	叩解度の差によって，加熱時の発生ガス (CO+CO ₂) の量の変化し，叩解の進むほど多くなる。これは叩解によって繊維の表面積の増加により，酸素中の劣化の場合には酸素との接触面積の増加が大きな原因であると考えられる。	2																			
17	コンデンサ用絶縁紙を空气中で加熱した場合の誘電特性の変化は，叩解度，アルカリ溶解度などの物理化学的特性の変化からある程度説明できる。	19																			

第 2 表 絶 縁 紙 の 特 性

試 番	紙 厚 (mm)	密 度 (g/cm ³)	気 密 度 (100cc/s)	抗 張 力 (kg/mm ²)	伸 び (%)	水浸液導電率 (μΩ/cm)	備 考
1	0.125	0.79	440 ⁽¹⁾	7.92	3.12	12.4	クラフト (OF 用)
2	0.06	0.65	2,710 ⁽¹⁾	8.06	2.25	13.6	クラフト (低密度紙)
3	0.025	0.66	1.1 ⁽²⁾	5.76	1.96	23.7	クラフト 50% マニラ 50%

注： (1) ガーレデンソメータによる気密度
(2) エミルクライナー cc/5 分の気密度

モデルケーブルを作成した。モデルケーブルの構造は、第1図のように、25φガラス管にコンデンサ型エレメントを固く11~12回(紙数48~88枚)巻き付けて、その上を孔開き銅テープでおさえ巻きした。アルミ箔間の紙厚は約0.25mmで、4枚または2枚重ね用いた。これらの幾何学的静電容量は紙厚により異なり4,000~8,000PFである。

このようにして作成したモデルケーブルを第2図に示すような、真空ガラス容器中に同時に収容し、容器の側壁には測定用引出線が取り付けられている。この真空容器は攪拌器付恒温油槽の中に入れ、所定の温度に合わせるために、電位差計式温度調節器を用い $\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保った。

(A) 密閉空気中(水分が多い場合約4%)の加熱

試料を 100°C の恒温槽中で4時間予備乾燥を行った後、真空ガラス容器の蓋を密閉して、水分の出入がないようにした。これらの試料の水分は 100°C で約4%含んでいる。

これらの試料を $100, 120, 140^{\circ}\text{C}$ でのおおの120時間段階的に加熱し、この間各温度における誘電正接および絶縁抵抗を測定した。乾紙の誘電正接は、60c/s 200Vでシェリングブリッジで、絶縁抵抗はDC 200V直偏法1分間後の充電電流から求めた。

この場合水分を含んでおり、劣化前後の特性を比較することが困難であるため、加熱前後の試料を平板電極で真空乾燥した状態で、誘電正接の温度特性を測定した。なおこれらの試料については、電気的諸性質のほか、平均重合度、機械的強度を測定した。

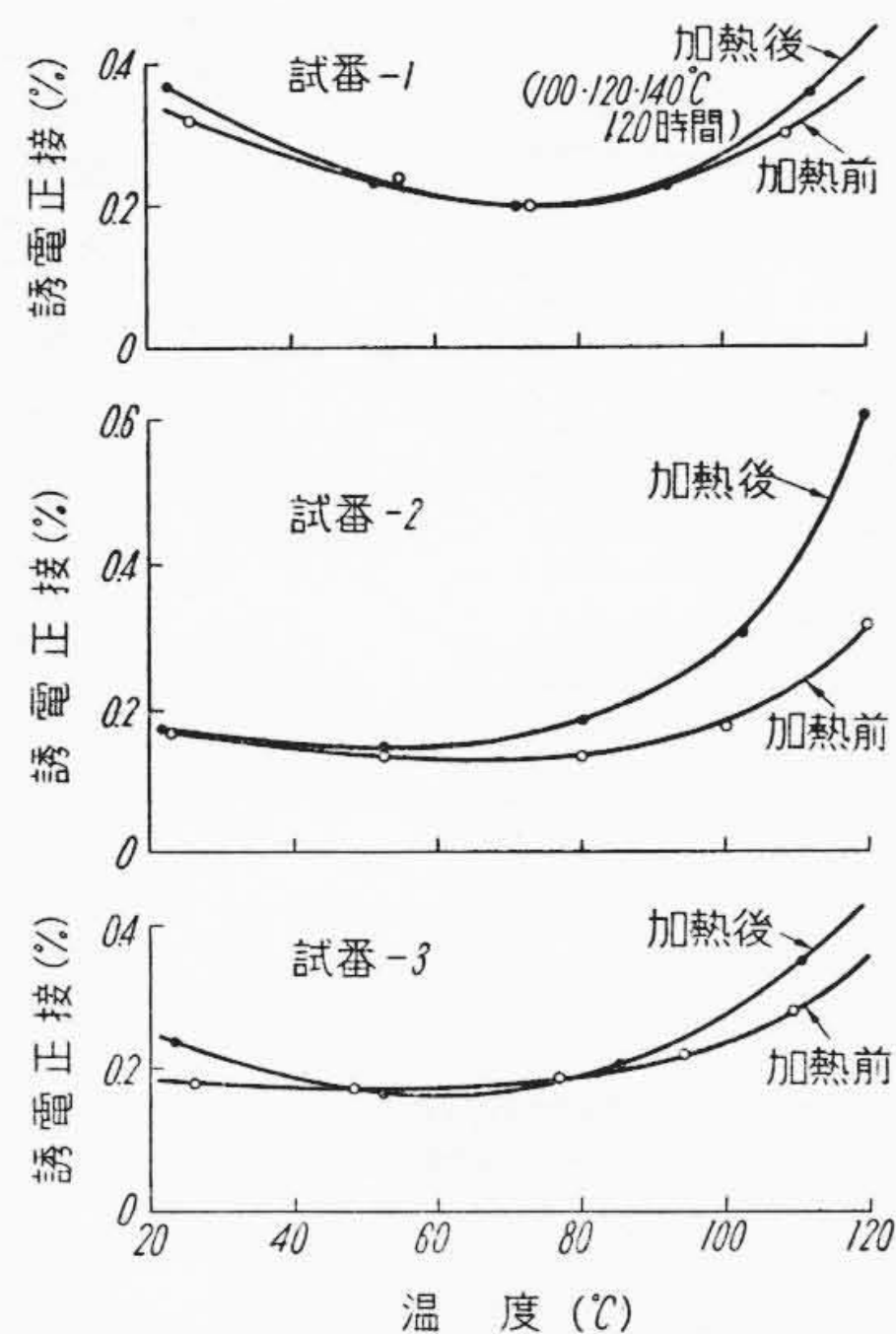
(B) 開放空気中(水分が少ない場合)の加熱

100°C で予備乾燥を4時間行い、次に真空乾燥を10時間行い加熱前の誘電特性を測定した。加熱条件は容器のコックを開放して空気が自由に出入できる状態で、 $100, 120, 140^{\circ}\text{C}$ におおの120時間加熱した。各温度に所定時間加熱した後、一度真空にして水分のない状態とし、誘電特性の温度変化を測定して、劣化の有無を比較するようにした。

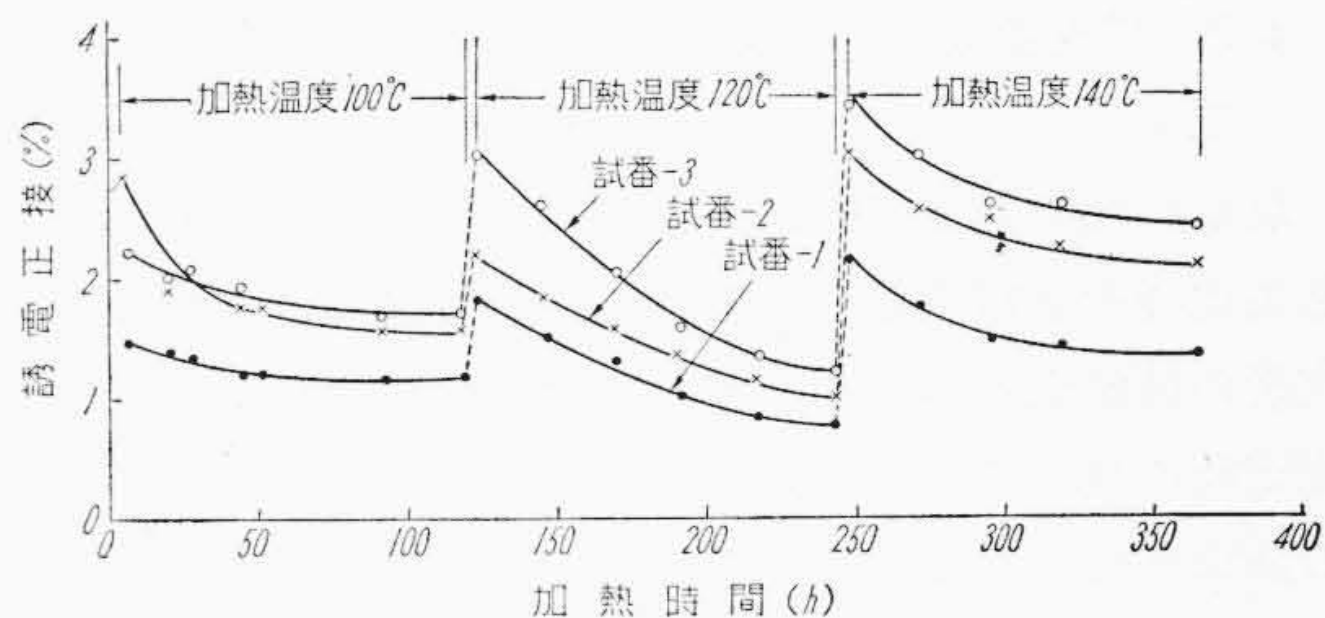
なおこの乾紙の試験後OF油を含浸して油浸紙とし、劣化生成物による誘電特性の変化をみるため、温度特性そのほかの諸特性をあわせて測定した。

(C) 真空中(0.01~0.05mmHg)の加熱

試料を 100°C の恒温槽中で4時間予備乾燥を行った後、第2図の真空容器を 100°C の油槽中に入れて、0.01~0.05mmHgの真空に引きながら、150時間加熱し、この間連続的に誘電特性を測定した。この後電気的性質の温度特性を測定して、この値を加熱前とし、ついで $120, 140^{\circ}\text{C}$ におおの150時間段階的に加熱し、途中前者と同様連続測定を実施した。最後に加熱後の特性を測定し、劣化の状態を明らかにするようにした。



第3図 乾紙の誘電正接—温度特性
(水分が多い密閉空気中の加熱)
(測定: 真空状態, 平板電極使用)



第4図 乾紙の誘電正接—加熱時間特性
(水分が多い密閉空気中の加熱)

なおそのほかの諸性質もあわせて測定した。

(D) 真空中(0.01~0.05mmHg 140°C)連続加熱試験

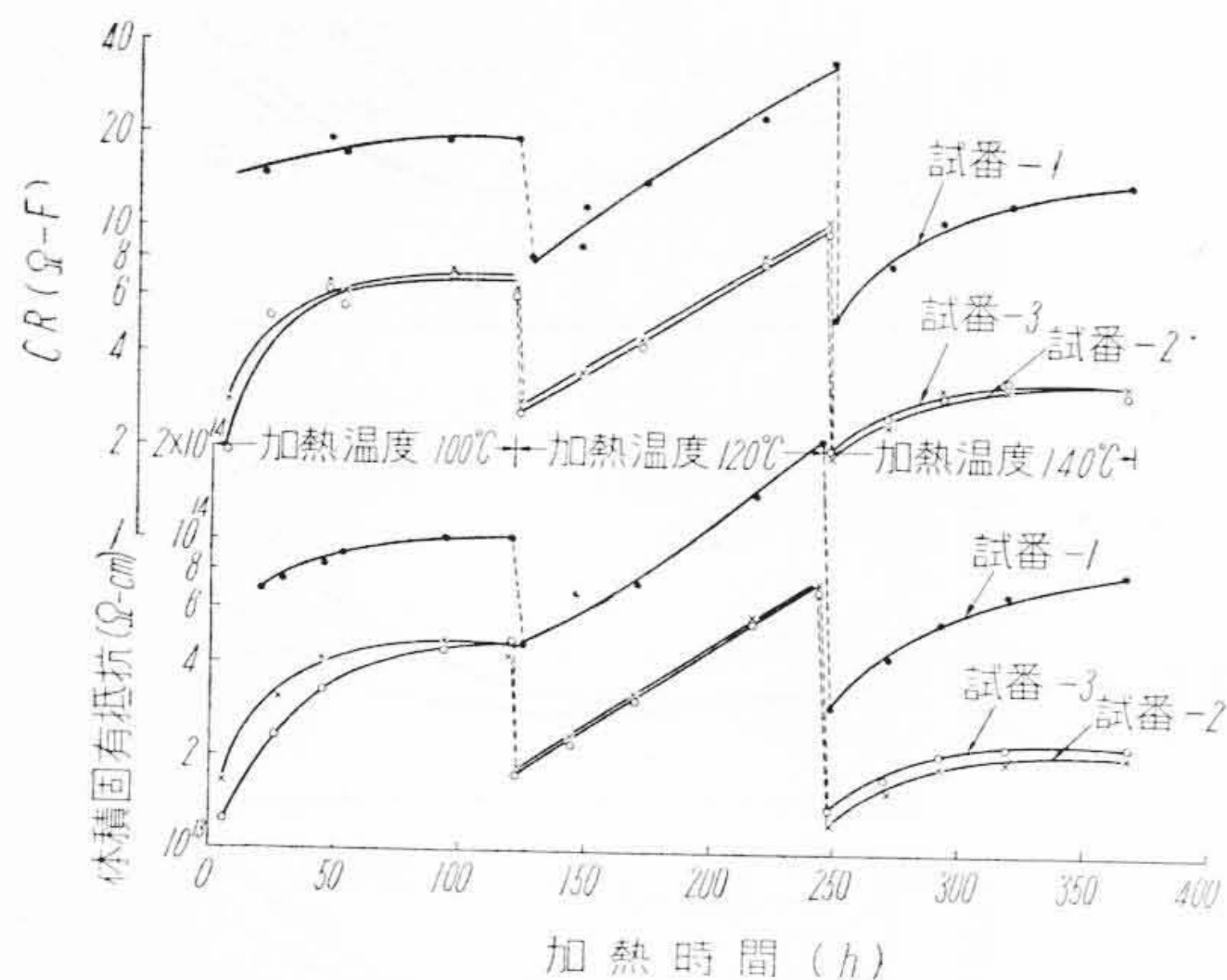
140°C で580時間0.01~0.05mmHgの真空中で連続加熱を行った。加熱前後の温度特性および 140°C における誘電特性の連続測定を実施し、あわせて加熱後の油浸紙の特性を測定した。予備乾燥は 100°C 4時間である。

4. 誘電特性の変化

4.1 密閉空気中(水分が多い場合約4%)の加熱による変化

水分量の異なる状態においては、誘電特性の優劣を比較することが不可能であるので、加熱前後の試料を真空状態で平板電極を用い、誘電正接を測定した結果は第3図のように、紙の種類によって異なるが、低温ではあまり変化なく、 80°C 以上の高温で急増する傾向が認められた。すなわち水分が多い状態で加熱するとき誘電正接は悪くなる。

第4図は、 $100, 120, 140^{\circ}\text{C}$ と段階的に加熱中 時間



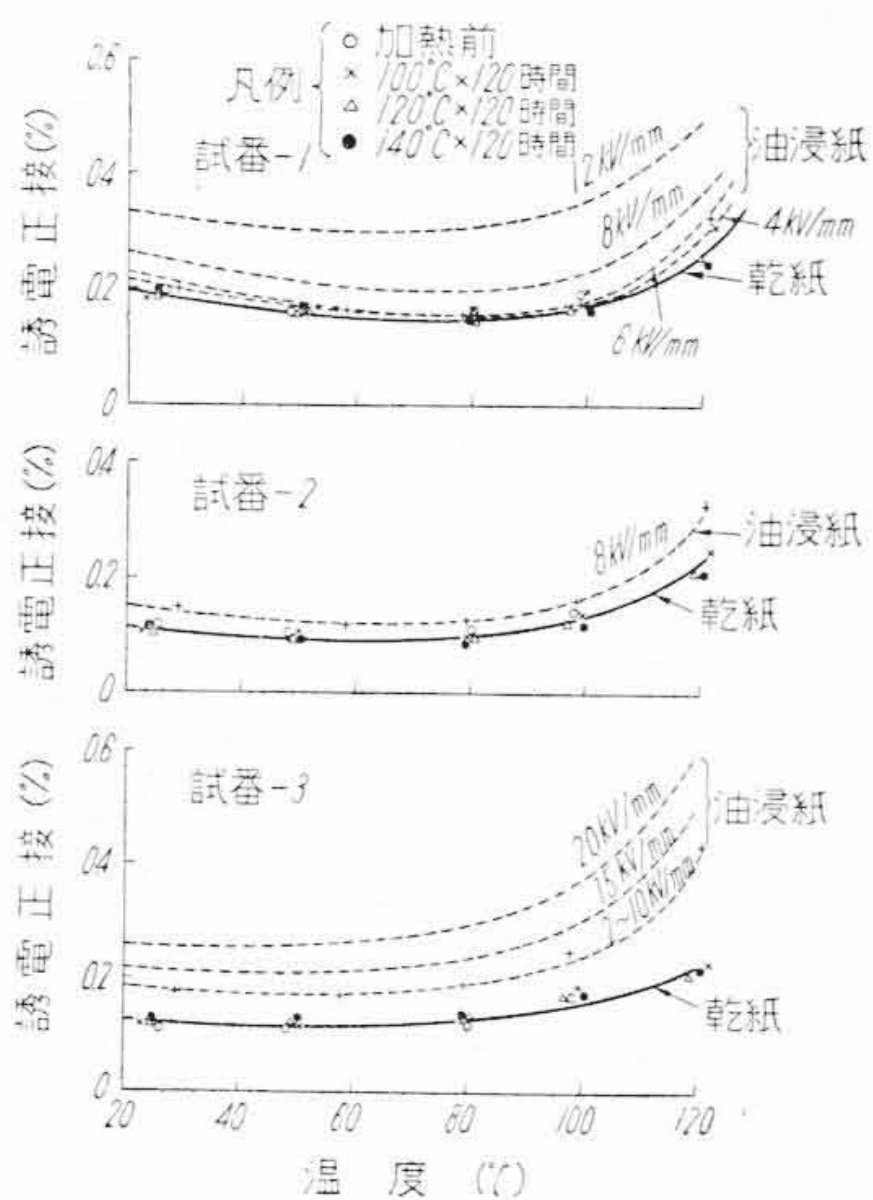
第5図 乾紙の固有抵抗およびCRの加熱時間特性
(水分が多い密閉空気中の加熱)

とともに誘電正接の変化する状態を示したが、紙中の水分が放出されるため誘電正接は各温度で時間とともに減少する傾向を示した。誘電正接の減少に対応して固有抵抗やCRは第5図に見られるよう増加する。

4.2 開放空气中(水分が少ない場合)の加熱による変化

乾紙の加熱前と100, 120, 140°Cの各温度で120時間加熱劣化後の誘電正接の温度特性を第6図に、また加熱劣化後の油浸紙の特性をあわせて示した。これらの結果は測定時に真空にして水分を除いているので、ただちに紙の誘電正接の劣化の有無を示している。乾紙の誘電正接は図に見るように各温度における測定値はよく一致して、いずれの紙も変化は認められない。

油浸紙の一部の試料に対しては電圧特性を測定したが、この電圧特性はエレメントの示す特性で、別段異状はない。もし紙から電気的に悪影響を及ぼす劣化生成物



第6図 乾紙および油浸紙の誘電正接—温度特性
(水分が少ない開放空気中の加熱)

第3表 開放空気中における加熱紙のR値

試番	温度	R 値		
		80°C	100°C	120°C
1		0.54	0.56	0.67
2		0.67	0.66	0.77
3		0.82	0.76	0.84

ができるとすれば、これらの生成物が油に溶解して、油浸紙の誘電正接の電圧特性で、電圧の低いところで増加し、いわゆるV曲線にかくのが普通である。

D. A. Mclean 氏⁽²¹⁾はコンデンサ紙の調整酸化を行い、油浸紙に及ぼす影響をみるため、(1)式の関係からR値を求め、一般に $R < 1$ でイオン伝導がある場合には $R > 1$ となることを述べている。

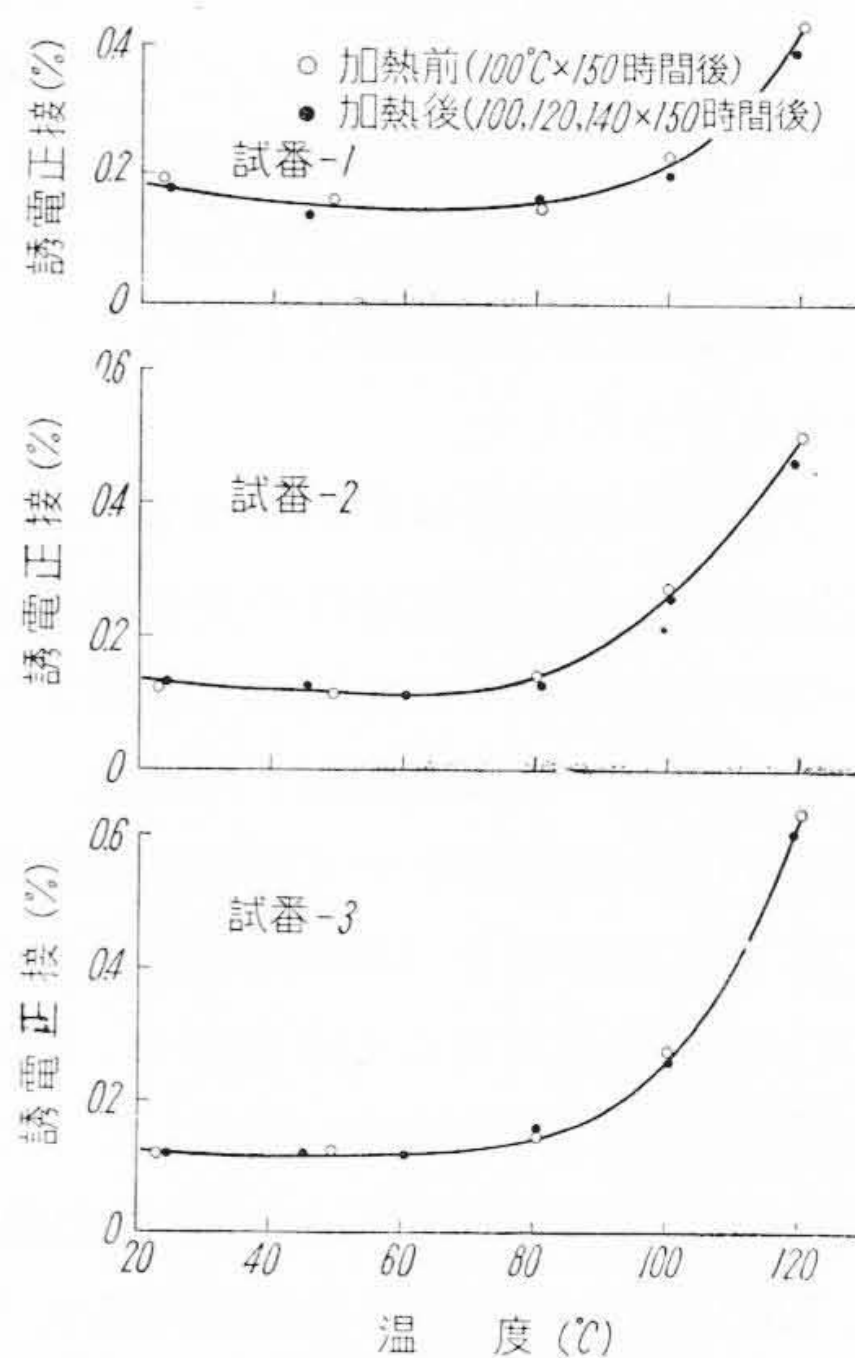
$$R = \frac{\tan \delta i}{\frac{\tan \delta u}{\frac{C_i}{C_u}}} \dots \dots \dots (1)$$

ただし $\tan \delta$: 誘電正接 C : 静電容量
 i : 含浸 u : 未含浸

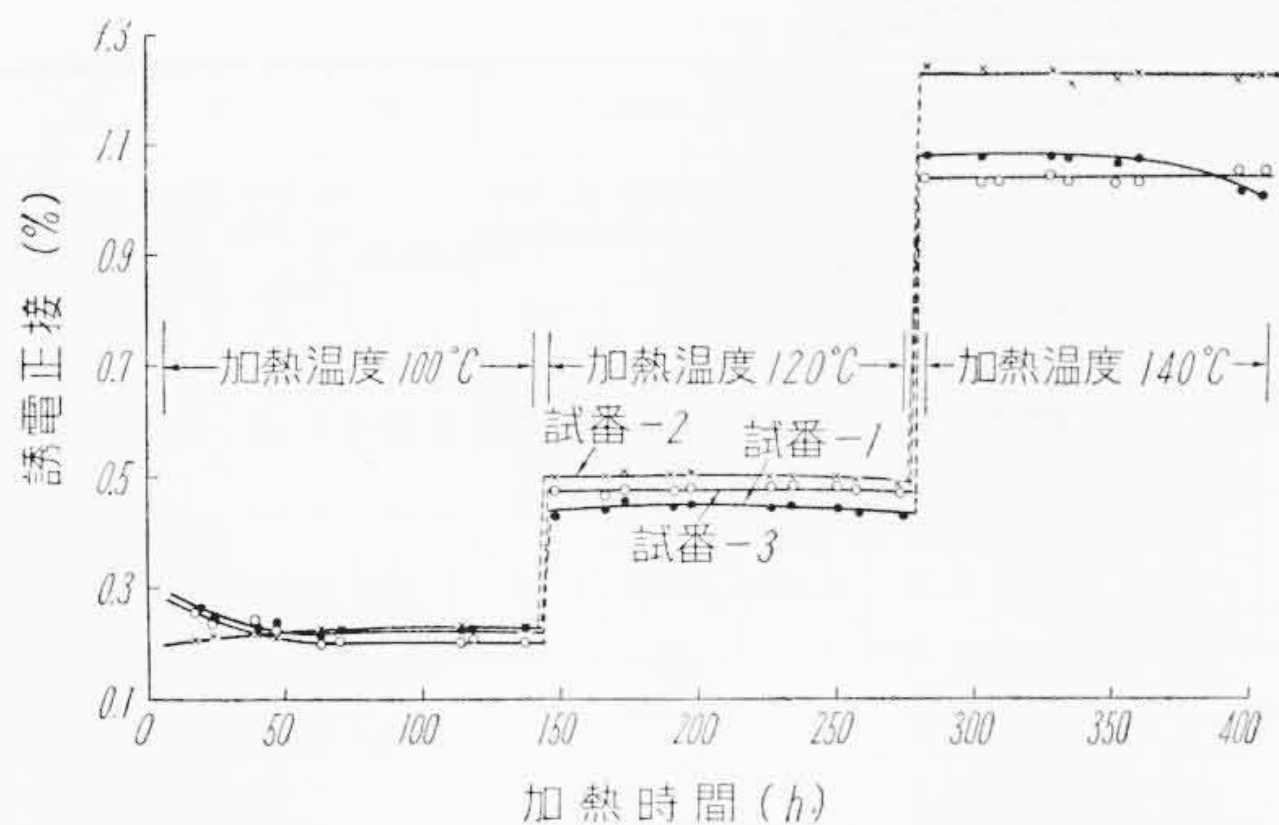
(1)式により測定温度80, 100, 120°CのR値を計算した結果は、第3表のように0.54~0.85で、加熱劣化生成物によるイオン伝導はこの場合も認めにくい。

4.3 真空中(0.01~0.05 mmHg)の加熱による変化

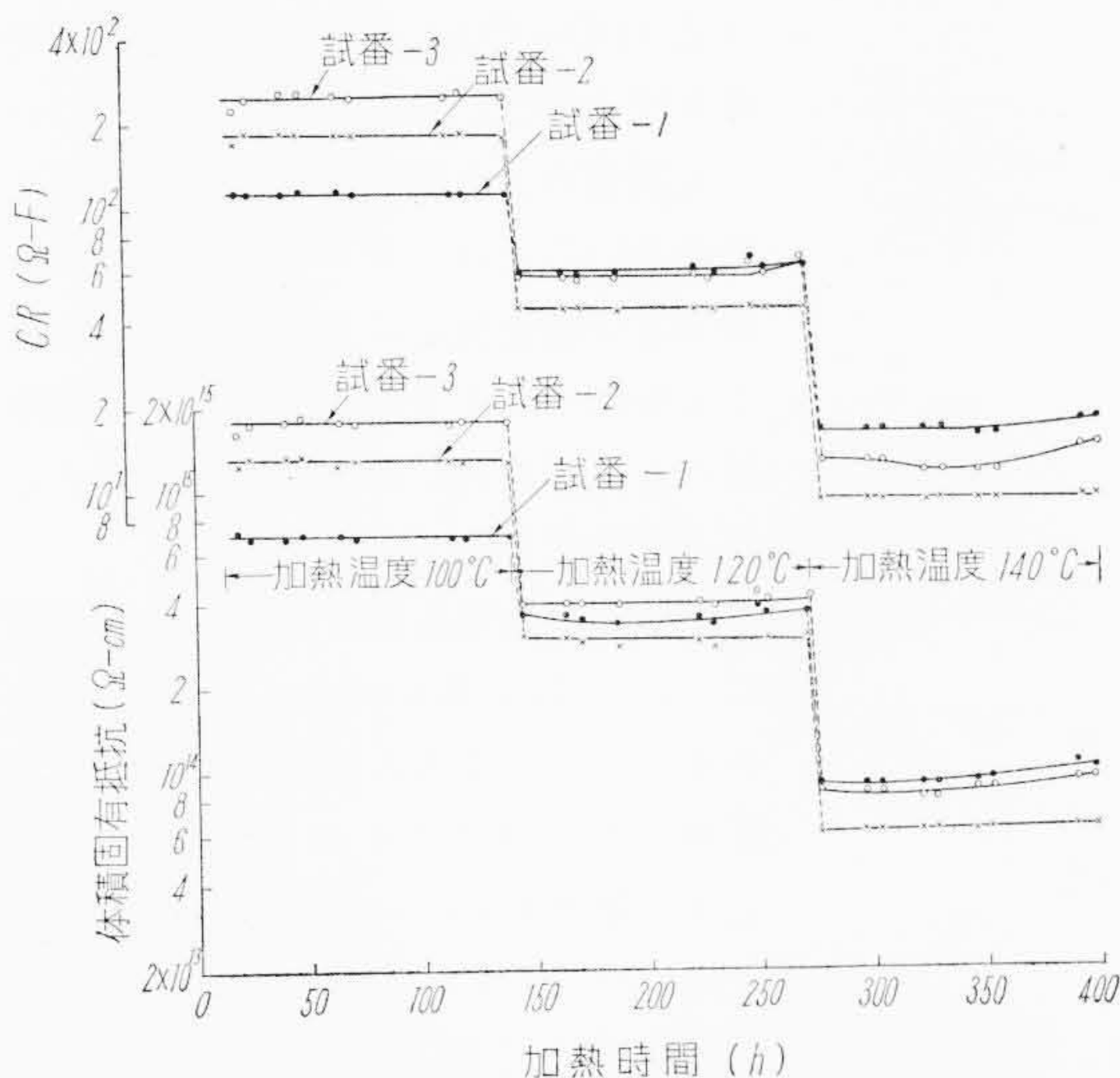
測定中に乾紙の劣化するのを危惧して、100°C×150時間加熱後の温度特性を測定し、これを一応加熱前の温度特性とした。ついで120, 140°C×150時間加熱後の特性を加熱劣化後として第7図に示した。これらの結果か



第7図 乾紙の誘電正接—温度特性
(0.01~0.05mmHg 真空中加熱)



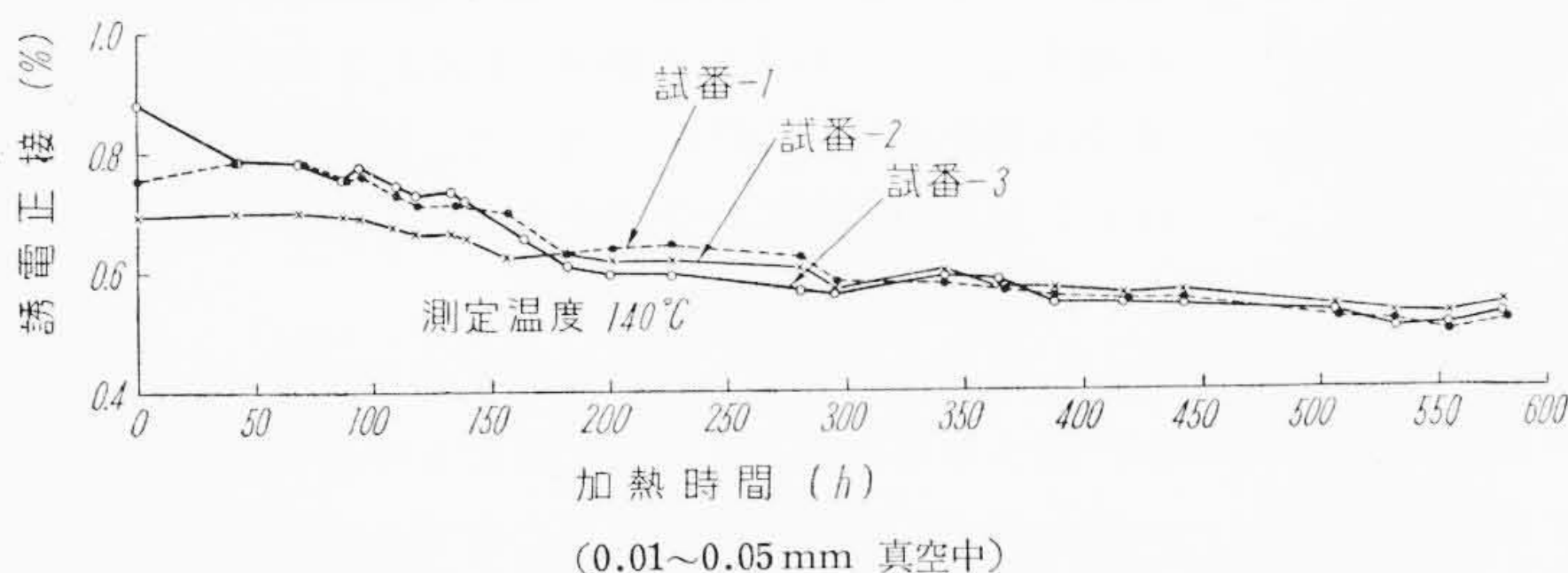
第8図 乾紙の誘電正接—加熱時間特性
(0.01~0.05mmHg 真空中)



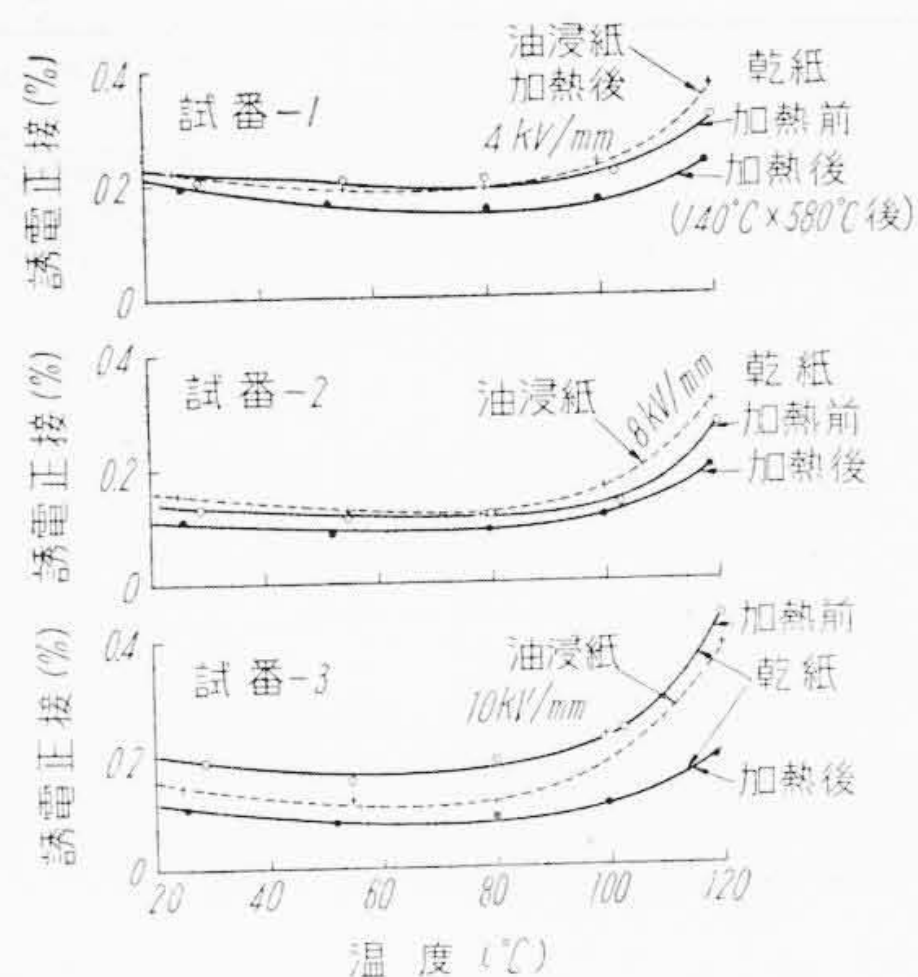
第9図 乾紙の固有抵抗およびCRの加熱特性
(0.01~0.05mmHg 真空中)

らは、加熱前後で誘電正接に有意差は認められず、水分が少ない空気中の場合と同様、水分が0.01%以下で、しかもほとんど酸素の存在しないところでは、電気的には劣化が起らないものと思われる。

このことは第8図の加熱時間特性をみても、特異な現象は認められず、No.1, 3のようにむしろ加熱の初期の誘電正接がわずかながら小さくなるものがあり、低密度高気密度紙のNo.2ではほとんど変化が認められなかった。また固有抵抗やCRの加熱時間特性は、第9図に見



第11図 乾紙誘電正接の加熱時間特性
(0.01~0.05mmHg 真空中)



第10図 乾紙および油浸紙の誘電正接—温度特性
(0.01~0.05mmHg 真空中 140°C 連続加熱)

られるように誘電正接と同様変化がなかった。

4.4 真空中(0.01~0.05mmHg 140°C)連続加熱による変化

4.3の場合の影響をさらに追究する意味で、140°C×580時間と連続長期にわたって加熱劣化試験を行った。真空中での乾紙の加熱前後および油浸紙の誘電正接の温度特性を第10図に示した。この場合加熱前より加熱後の方がよくなり、特に高温部の電気特性が改善された。しかし試験中絶縁紙は加熱分解により、揮発性のものが真空ガラス容器の頭部に付着しているのが認められた。

140°Cの連続加熱中における誘電正接の変化は第11図のように400時間付近まではほぼ直線的に小さくなり、それ以上ではあまり変化しない。これに対応して固有抵抗やCRは第12図に見られるように直線的にゆるやかに増加している。油浸紙にしたときのR値は $R < 1$ で、開放空気中の場合と同様長期間でも真空中の場合には影響は認められなかった。

5. 物理および化学的性質の変化

これら各種の加熱後の紙について測定した物理および化学的性質の変化を第4表に示した。

5.1 破壊強度

乾紙の破壊強度は、第4表に見られるように加熱前後で加熱条件のいかにかわらず、ほとんど変化なく有意差は認められない。

5.2 水浸液導電率

加熱前に比較していずれも増加し、密閉空気中の水分の多い場合が特に著しい。すなわち加熱による分解生成物が水浸液導電率を増加させるものと考えられる。しかし水浸液導電率と誘電正接と関連させることは困難である。

第 4 表 絶縁紙の加熱劣化による諸特性の変化

試 番	項 目	破壊強度 (kV/mm)				水浸液導電率 ($\mu\Omega/\text{cm}$)				平均重合度				抗張力 (kg/mm^2)				伸 び (%)			
		加熱前	密閉空 気中加 熱後 (1)	開放空 気中加 熱後 (2)	真空中 加熱後 (3)	加熱前	密閉空 気中加 熱後 (1)	開放空 気中加 熱後 (2)	真空中 加熱後 (3)	加熱前	密閉空 気中加 熱後 (1)	開放空 気中加 熱後 (2)	真空中 加熱後 (3)	加熱前	密閉空 気中加 熱後 (1)	開放空 気中加 熱後 (2)	真空中 加熱後 (3)	加熱前	密閉空 気中加 熱後 (1)	開放空 気中加 熱後 (2)	真空中 加熱後 (3)
1		8.8	8.7	8.7	8.6	12.4	62.2	56.8	30.5	1,250	250	450	840	7.92	5.11	6.56	8.99	3.12	1.45	2.51	3.28
2		11.4	11.7	11.6	12.5	13.6	76.8	64.2	—	1,330	270	450	880	8.06	4.47	6.39	9.64	2.25	0.84	1.93	2.58
3		20.7	19.8	19.5	19.9	26.7	59.2	62.8	44.4	1,270	270	410	760	5.71	3.83	5.46	5.89	1.96	0.37	1.46	1.48

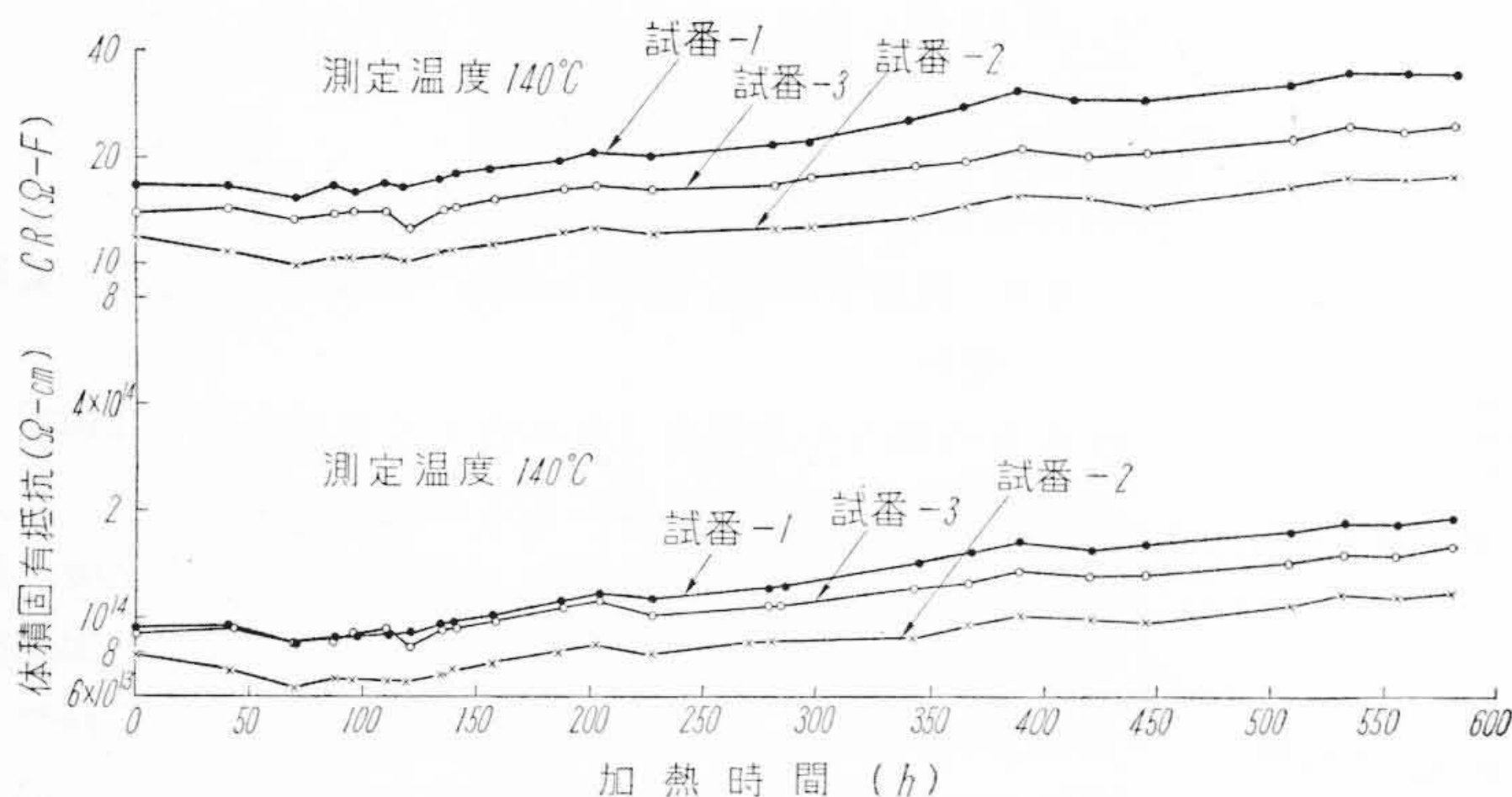
注: (A) 加熱条件

① 密閉空気中加熱後 (水分約 4%) 100, 120, 140°C×各120時間

② 開放空気中加熱後 (水分微少) 100, 120, 140°C×各120時間

③ 真空中加熱後 (0.01~0.05mmHg) 100, 120, 140°C×各150時間

(B) 水浸液導電率は試料 2g で測定

第 12 図 乾紙の固有抵抗および CR の加熱時間特性
(0.01~0.05 mmHg 真空中)

5.3 重合度および機械的強度

平均重合度は加熱前 1,250~1,400 のものが、真空中で約 800, 空気中水分の少ないとき約 450, 水分の多いときは約 250 に減少する。重合度の低下とともに空気中の場合には抗張力, 伸びも減少するが, 真空中の場合には重合度が低下しても, 逆に若干抗張力および伸びは増加する傾向がある。

6. 結果の検討

加熱乾燥条件を 3 種に分けて行ったので, このおのおの場合について誘電特性とセルローズの加熱による物理, 化学的变化との関係を検討した結果を述べる。

6.1 水分(4%)を含む密閉空気中の加熱乾燥

誘電正接は第 3 図に見られるように, 特に高温部において増加が認められた。この傾向は試料によっても差異が認められ, 第 2 表に見られるように気密度の大きい, すなわち叩解度の比較的高い試番 2~3 は試番 1 よりも高温部の誘電正接が大きい (このほかに叩解度の進んだ試料はいずれも試番 2 と同一傾向を示したが省略した)。

この現象は斉藤氏らの質量分析法によるクラフトパルプの熱劣化の研究において, 叩解度の進むほど分解発生

する (CO+CO₂) 量の多くなることを報告⁽²⁾されているが, 誘電正接についても同様のことが見られる。ガス発生量の多いことは, セルローズの加水分解および酸化反応による変質に鋭敏なことを示すことで, 叩解度の高い絶縁紙ほど乾燥条件に細心の注意を要することを示すものである。

高温部の誘電正接を上昇させる原因については, C.R. Calkins 氏⁽²⁰⁾ はカルボキシル基によると説明しているが, 筆者ら⁽⁴⁾ もさきにイオン交換反応によって動きやすい—COOH の H イオンを特殊の 2~3 の金属イオンで交換す

れば, 高温部の誘電正接を著しく低下させる事実を認め, カルボキシル基の存在が絶縁紙の高温部の誘電特性に悪影響を与えていることを示した。

水分を含む密閉空気中の乾燥条件はセルローズの加水分解と酸化反応が同時に起り, その速度は次項の 6.2 6.3 の乾燥条件に比べて著しく大きいことが, 重合度の低下からもうなずかれる。この中間においては, 一部の酸化セルローズ中のカルボキシル基は分解してガスを発生して崩解し, 一方にはまた新たなカルボキシル基を生成する反応が複雑な形で起ると考えられる。したがってその内容は第 1 表の文献紹介において述べたように, 絶縁紙の製造加熱乾燥および測定各条件によって支配されるのであるが, 本実験での加熱前後の誘電特性の変化が始まるのは, おそらく第 4~5 図より 120°C×120 時間までは変化なく, 140°C になって, 誘電特性に影響するほどの反応が進行したと考えられる。

6.2 開放空気中の加熱乾燥

6.1 の場合に比べて乾燥雰囲気中の水分が少ないから, 加水分解反応よりも酸化反応を中心とする反応が起ったと考えられるが, 高温部の誘電正接が増加するほどに変化はなく, まったく加熱前後の誘電正接はいずれの

試料についても変わらない。

この原因は、この種の乾燥条件では酸化は起っているが、酸化反応速度が誘電正接を変化するまでに要する時間が非常に大きい(反応速度が小さい)ためか、あるいはほかの原因、たとえば吉野氏⁽²²⁾の最近の研究による繊維内部および繊維間に加熱によって水素結合が増加し、セルローズ分子の自由 OH 基が減少するため、誘電正接の上昇を制限して釣合状態を保つためと考えられる。

しかし誘電特性は変化していないが、重合度はかなり大きく低下していることから、さらに長時間の加熱を受けた場合、第1表 No.10 の文献のように炭化が起り、急激な誘電特性の変化も考えられ、劣化を誘電特性のみから判断することは誤解を生ずるので重合度変化に注意を要すると考える。

筆者らはケーブル乾燥に応用した重合度管理例をさきに報告⁽⁶⁾したが、最近 J. Fabre 氏も同様なことを Rev, gén, Elec に油浸紙の劣化度の最もよい判定法は重合度測定であると報告⁽²³⁾している。

油浸紙の誘電正接は乾紙よりわずかに大きいですが、これは乾紙の場合の空間部に損失をもつ絶縁油で置換されるため、高温部で乾紙より誘電正接が大きくなると思われる。なお第6図には電圧特性を示したが、この結果はエレメントの示す特性で別段に異状は認められない。

6.3 真空中 (0.01~0.05 mmHg) の加熱乾燥

水分も酸素濃度も稀薄な状態の真空中の加熱乾燥が誘電特性に及ぼす影響は第7~9図のようにまったく認められず、140°C 連続加熱した場合(第10~12図)の加熱後の誘電正接は減少し、これに対応して固有抵抗は増加して、誘電特性は改善される。これは前項6.2で述べたように非晶領域中および繊維間の自由 OH 基の水素結合が高真空加熱で、十分に発達した結果であろうと信じられる。

しかしこのような状態でも酸化反応が起っていることは、斉藤氏らの実験⁽¹⁾によつて、また重合度測定結果からも容易に判断されるが、その量は比較的少なく、新しい水素結合の発達が加熱中に起る主なる反応であると思われる。このことは吉野氏の赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴吸収の測定からも明らかである⁽²²⁾。

7. 結 言

ケーブルおよびコンデンサ用絶縁紙の空气中および 0.01~0.05mmHg 真空中の乾燥条件と誘電特性との関係について実験した結果を要約すると

(1) 水分を含む密閉空気中では高温部の誘電正接が増加する。特に叩解度の進んだ紙にこの傾向が著しいことが認められる。

(2) 開放空気中の加熱乾燥では、(1)の傾向はまったく認められない。しかし重合度はかなり低下していることから、劣化度を誘電特性のみから判断することは、誤解をうむおそれがあることを指摘した。

(3) 真空中の加熱乾燥では、誘電正接は高温部で減少し固有抵抗は増加して誘電特性が明らかに改善される。

これは絶縁紙の AC 損失となるセルローズ分子のグルコース残基の OH 基が、加熱乾燥中に特に非晶領域において新たに発達した水素結合により不動化にされるためと信ぜられる。

擧筆に当り本研究に対し種々御助言ならびに御協力を賜わつた東北大学鳥山教授、日立製作所国分工場村山課長、宮沢主任、日立電線株式会社久本部長および実験に協力された坂場、椎名両氏に感謝する。

参 考 文 献

- (1) 斉藤, 山中, 日野: 電学誌 77 1610(昭 32)
- (2) 斉藤, 山中, 日野: (昭 33) 連大 341
- (3) 下山田, 常松: 日評 36 1823(昭 29)
- (4) 下山田, 常松: 日評 37 1567(昭 30)
- (5) 下山田, 常松: 日評別冊 No.13 45(昭 31)
- (6) 下山田, 常松: 日評 39 483(昭 32)
- (7) E. Hubert, A. Matthes, K. Weisbrod: Kolloid-z, 98 173(1942)
- (8) H. F. Lewis: Paper Trade J., 95 29(1932)
- (9) Th. Lieser: Kurzes Lehrbuch der Cellulosechemie, Berlin: Bornträger 192(1953)
- (10) K. Hess: Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter(1928)
- (11) Ch. Doree: The methods of Cellulose Chemistry(London): Chapman U. Hall 216(1950)
- (12) W. Bander: Papier 7 306(1953)
- (13) H. Haas: Kunstseide und Zellwolle 21 89(1939)
- (14) A. Scheurer: Bulletin mulhouse 53 68(1883)
- (15) T. Finkelstein W. Kargin, S. Rogowin: Textil-Praxis, 7 641(1952)
- (16) W. W. Korshak: Chemie der Hoch Molekularen Verbindungen 96(1950)
- (17) Heinrich Demns: Faserforsch. u. Textiltech 7 357(1956)
- (18) A. J. Stamm: Ind. Eng. Chem. 48 413(1956)
- (19) 坂本, 吉田, 藤井: (昭 33) 連大 343
- (20) C. R. Calkins: Tappi 33 278(1950)
- (21) D. A. Mclean: Ind. Eng. Chem. 39 1457(1947)
- (22) 吉野: 工化誌 61 118(昭 33), 61 121(昭 33)
- (23) J. Fabre: Rev. gén. elec. 41 17(1957)
C. A. 51 7010(1957)