―繊維間結合状態と二,三の物理的特性との関係―

Electron Microscope Research in Insulating Paper for Power Cables —The Relationship between Fiber-Fiber Bonding and Some Physical Properties—

F	Щ	田	富	保*	िमो	部	康	*
Tomiyasu Shimoyamada						Kōich	i Abe	

内 容 梗 概

高電圧ケーブル用絶縁紙の電子顕微鏡による表面状態を研究し、繊維間結合(フィブリルが網目構造 に結合し、水素結合を形成する)の発達の程度は絶対乾燥状態における強度特に破裂強度に大きく影響 することを認めた。水素結合の程度は吸湿時間特性の比較において明瞭な差がみられ、またフィブリル 結合の方向性は電子顕微鏡写真によるか、透視光線によるフロキュレーションの程度からも推測できる。 このほか単繊維強度、繊維長の分布を測定し、これらの実験を総合して、絶対乾燥状態における機械的 強度を必要とする電力ケーブル用絶縁紙の叩解法は、どのようにあるべきかについて紙の表面状態から 二、三の考察を行った。

1. 緒 言

さきにコンデンサおよび電力ケーブル用クラフト絶縁 紙の絶対乾燥状態(以下絶乾状態と略称する)における 見かけ上の機械的強度の変化について検討の結果を報告 した⁽¹⁾。

本報では試抄絶縁紙の絶乾状態の総合強度,特に横方

繊維間結合の諸見解に対する解説は,上野氏の著書⁽²⁾ で詳細にまとめられているから,ここにはその概要を記 述する。

2.1 A.R. Urquhart 氏の説

A.R. Urquhart氏はセルローズが乾燥されると-OH 基に結合されている水分子は遊離し,残存するOH残基 は互に隣り合っているセルローズ分子の間で結合が形成

向の引張強度,伸度および破裂強度の強い紙の叩解状態, 繊維配列状態および繊維間の結合状態との関係を表面の 電子顕微鏡的研究から検討を進めたので報告する。

繊維の叩解状態は叩解直後のパルプについて電子顕微 鏡により観察できれば最も正しく知ることができるので あるが,紙の表面状態について観察しても,その叩解状 態と繊維間結合状態を知ることができるので,一向にさ しつかえないばかりか,かえって最終の紙の表面状態の 観察から各抄紙工程間の関係を調整するヒントが与えら れる利点があると考えられる。

今後高電Eケーブルの超高Eケーブル化への要請にこ たえて絶縁材料の基礎的研究は大事であるが,特に紙の 絶乾時の機械的強度を向上させる研究は重要であると思 われる。

2. 繊維間結合の紙力

紙力の三構成要素は(1)繊維の結合による摩擦強度, (2)繊維間の結合による接着強度,(3)単繊維自身の強 度であることが認められており,クラフト紙のように強 い紙は特に(2)の繊維間の結合による接着強度がほかの 二要素より大きな割合を占めていることも認められてい る。したがって電力用クラフト絶縁紙の機械的強度,特 に絶乾強度を向上させるためには,繊維間結合状態につ いて研究する必要がある。

* 日立電線株式会社電線工場

される。H. Wislicenus 氏および W. Giersh 氏らは純粋 セルローズを十分微細化し乾燥して粉末にすると,その 一部分が水溶性になることから,水中ではセルローズ表 面分子のあるものは,まさに溶解し比較的短鎖長物質に なることを推測してA. R. Urquhart 氏の説を支持した。

2.2 J. Strachan 氏の説

J. Strachan 氏は繊維間の結合は繊維のフィブリル化 による繊維のからみ合いだけから説明しようとした。こ れに対しJ. dA., Clark氏はよく叩解された繊維の表面は 部分的に溶解され,表面繊維はコロイド溶液であるかの ように作用することから反対したが,しかしJ. Strachan 氏ものちに膠質状物質の表面間に凝集力が働くためであ ると前説を訂正した。

2.3 W.B. Campbell 氏の説

W.B. Campbell 氏は 2.1, 2.2 の見解を総合し, さら に多くの実験に基いて,次の仮説を発展させた。すなわ ち繊維が膨潤して叩解されるとフィブリル化が進むにつ れ,繊維と水の間の内面的な表面張力は水自身の表面張 力よりも強いので水に対する高度の親和力を示す。これ を乾燥すると水は連続した相でなくなり,隣接繊維間あ るいはフィブリル化し水和されたセルローズ相互の表面 間に膜になっているので表面張力はさらに強くなる。こ のように索引作用(まったく平滑な二表面間の液体フィ ルムの厚さを 70 Å,表面張力を 70 dyne/cm とすると 200 気圧になる)により,さらに接近した繊維の間には



第1表 試料の物理,化学特性と絶乾状態における特性比較 ()絶乾特性

			0.02			Carlos Anna Anna Anna				
試 No.	厚さ	密度	引張強さ	(kg/mm²)	伸	伸び(%)		気 密 度	亚均重合度	備老
	(mm)	(g/cm ³)	縦	横	縦	横	(kg/cm ²)	s/100 cc	179里口及	un -y
1*	0.122	0.75	8.70(9.28)	3.10(3.54)	3.9 (2.0)	8.8(1.5)	4.6(2.5)	464	1,460	
2	0.132	0.71	7.88(-)	4.10(4.04)	2.7 (-)	6.2(2.2)	8.8(3.9)	224	1,060	
3	0.129	0.78	10.30(11.60)	3.20(3.40)	2.7 (2.2)	6.1(1.1)	5.9(3.6)	196	-	
4*	0.100	0.73	9.72(10.20)	2.35(2.90)	3.0 (2.3)	7.7(1.7)	3.7(1.6)	358	1,430	
5	0.111	0.72	8.60(-)	4.08(4.20)	3.1 (-)	7.0(2.3)	- (3.5)	337	1,100	
6	0.107	0.72	9.10(10.60)	2.80(3.20)	2.1 (1.4)	5.4(0.9)	3.8(2.5)	183	-	
7*	0.070	0.86	11.00(11.80)	2.80(3.10)	2.7 (1.2)	10.1(1.0)	3.2(1.1)	1,551	1,310	
8*	0.072	0.81	14.7 (14.4)	3.03(3.37)	3.4 (1.9)	7.5(1.7)	3.5(2.4)	523	1,180	
9	0.061	0.70	6.80(8.00)	3.72(4.00)	2.3 (0.96)	8.6(0.98)	2.4(1.2)	2,811	1,270	コンデンサ紙
10	0.041	0.86	10.80(10.45)	3.80(4.30)	2.1 (1.1)	4.9(1.4)	2.6(1.7)	636	1,220	

注: 1. *印は100~140°C×24~120時間の絶乾状態における90試料の平均値を示す

2. * 印以外は 120°C×96 時間の絶乾状態における 30 試料の平均値を示す

副原子価力が働くようになり,乾燥により水 分子がほとんどなくなるとセルローズ分子は 完全に接着され,最終的には再結晶化が行わ れると考えられる。

以上の仮説は最近種々の実験結果から水素 結合の存在が証明され⁽³⁾, G. Jayme 氏およ び G. Hunger 氏⁽⁴⁾らは電子顕微鏡によるフ ィブリル層の結合を研究し、ミクロフィブリ ル間の水素結合について述べている。



3. 実 験 法

3.1 試料

試料の物理,化学的特性を第1表に示した。同一種の絶縁紙について行った結果のうち,代表的例として,おのおの3種のみをあげて以後の説明に供した。

3.2 電子顕微鏡の検鏡試料作成

検鏡試料はメチルメタクリル樹脂による転 写とアルミニウム蒸着による二段リプリカ 法⁽⁵⁾を用い,つぎにクロムシャドウィング⁽⁶⁾ を行って作成した。

3.3 絶乾状態における機械的強度の測

定法

文献(1)とまったく同様にして行ったので,ここには省略する。結果は第1表に含めて示した。

4. 実験結果と考察

- 4.1 電子顕微鏡による表面状態と絶乾 強度との関係
- (a) OF 125 (試-No. 1~3)

第1~3 図は厚さ125 μ紙の繊維間における フィブリルの結合状態を示す。第2 図の試-No. 2 は 第1, 3 図 の No. 1 と 3 に比べて細 第1図 試-No.1 (OF 125)の電子顕微鏡写真 ×5,000



第2図 試-No.2 (OF 125)の電子顕微鏡写真 ×5,000



第3図 試-No.3 (OF 125)の電子顕微鏡写真 ×5,000

- 59 -

昭和34年7月 絶縁材料特集号第2集 日立評論別冊第31号



第4図 試-No.4 (OF 100)の電子顕微鏡写真 ×5,000



かくフィブリル化されていることが明らかで ある。フィブリルの結合状態も第2図は層状 に交叉(相互に直角に近い状態で)して,い わゆる網目構造に近い状態であることが考え られる。

第1図(試-No.1)はかなり叩解されては いるが、比較的フィブリル化は太く、全体の 状態はしなやかさに欠けて硬い感じを受け る。これは平均重合度(No.2は1,000, No.1 は1,400)からも考えられることである。また 表面には貫通していないが微小の穴がかなり 多く見える。このことは4.2で述べる吸湿量 に関係する自由表面を増す結果になるであろ うと考える。

No. 1~3の絶乾破裂強度の比較は第1表に 見るとおり No. 2が最も強く,つぎにNo. 3, No. 1の順序である。この順序は叩解が進み, よくフィブリル化されて繊維間のフィブリル 結合状態が網目構造になっていることが,絶 乾状態における械械的強度特に破裂強度に関 係することを示すものと考えられる。

(b) OF 100 (試-No. 4~6)

第5図 試-No.5 (OF 100)の電子顕微鏡写真 ×5,000



第0回 武110.0 (OF 100) 9电 」 與國親子具 ~3,000



OF 100 についても OF 125 の場合と同様 に 第4~6 図 と第1 表の絶乾強度を比較する とき, No.5 がすぐれていることがわかり, 上述の関係がいっそう明瞭に理解されるであ ろう。

(c) OF 70 (試-No.7~9) とOF 40

(試-No. 10)

380 kV の超高圧ケーブルに 25 µ の薄紙を 導体近くに使用した例が報告⁽⁷⁾されている。 今後超高圧ケーブルには薄紙が使用されるの で,薄紙の械械的強度(絶乾強度を含めた) および紙巻方法の研究は重要な研究課題であ る。

試-No.9はコンデンサ紙であるが,薄紙の 表面状態はいずれも 試-No.2 および 5にく らべて繊維間を結合させるフィブリル化状態 は,かさが大きく脆弱に見える。特にNo.7-(1)は叩解中に切断されたと思われるフィブ リルも見られ,また叩解によってフィブリル 化がかなり進んでも痛めつけられたフィブリ ルも多いという印象を与えている。No.8-(2) は No.7-(1) よりはるかにこの傾向が少な い。したがって絶乾強度も大となっている。 第10 図 の OF 40 は以上の経験から試抄さ れたものであるが,叩解状態の相異とその絶

---- 60 -----



乾強度も向上していることは第1表に示すと おりである。

以上個々の紙について,その叩解状態と繊 維間の結合状態の比較および絶乾状態の強度 特性との関係を述べたが,表面状態の電子顕 微鏡による観察から叩解はどのように進めな ければならないかを暗示していると考える。

4.2 繊維間結合状態と吸湿速度の関係

紙は単繊維が互にほかの単繊維にからみ合 っている繊維のマットであると表現されてい る。この繊維間の結合状態を電子顕微鏡によ って第1~10図に示したように,非常によく フィブリル化されると,からみ合いが増し, 結合域には水素結合が発達する結果,結晶領 域の形成が起る。このことは2.においてすで に述べたとおりである。したがってこの繊維 結合面積と比例する水素結合の発達状態(密 度の増大)の差異によって湿気の吸着時間に ズレができることが容易に考えられるので, つぎの実験を行った。

相対湿度 65, 81, および 98%のデシケータ に, 秤量管に納めてあらかじめ 105°C に 3時 間乾燥した試料約 2g を入れ, 一定時間ごと に取り出して吸湿量を測定した。これより各 試料間の吸湿時間特性を求め, これを**第2表** と**第11 図に OF125** を代表例として示した。 OF 125 の No. 1 と 2 (No. 1 よりフィブ リル化発達, 網状結合を示す)を比較すると RH 98%において20%を吸湿する時間は No. 1 は45 時間, No. 2 は 112 時間, 10%吸湿時 間は 8 時間と15時間, RH 65%における10% 吸湿時間は 15 時間と 46 時間となり, 電子顕 微鏡による表面状態の相異が著しく吸湿速度 の上に影響を与えることを示す。

第9図 試-No.9 (コンデンサ60) の電子顕微鏡写真 ×5,000



第10図 試-No. 10 (OF 40) の電子顕微鏡写真 ×5,000



第11図 試-No. 1-No. 2 の吸湿時間特性

図示は省略したが OF-70(試-No. 7~8) に ついても同様の結果を示している。すなわち 表面状態のフィブリル化が発達し, 交叉 状にからみ合った No. 8 は No. 2 の RH 98%の吸湿時間と同程度である。しかし RH 65%の吸湿速度は No. 2 は 46 時間, No. 8 のそれは 29 時間でかなり 差があ る。

以上の電子顕微鏡による表面状態の観 察から,繊維間のからみ合いを起すフィ ブリル化の発達状態は,繊維間結合域に おける水素結合の密度に大きな影響を与 え,かつ紙力としての絶乾状態における

— 61 —

絶縁材料特集号 第2集 昭和34年7月 日立評論 別冊第31号

試-No.	RH (%)	10%吸湿に要 した時間(h)	20%吸湿に要 した時間(h)
	98	8	45
(OF 125)	81	11	-
(01 110)	65	15	-
	98	15	112
$(OF^{2}125)$	81	21	
	65	46	
	98	10	70
$(OF^{7}70)$	81	14	_
	65	18	-
2	98	15.5	110
(OF 70)	81	29	
	65	29	<u> </u>
	98	8	54
9 (コンデンサ紙)	81	14	
	65	18.7	

第2表 各試料の吸湿時間特性

注: 105℃×3時間乾燥後の重量をベースとして吸湿させた

破裂強度に及ぼす影響の大きいことがよく諒解できると 思われる。

4.3 繊維間結合状態と単繊維強度

第1~10 図に示した電子顕微鏡写真は倍率 5,000 倍で あるから、2mm以下の太さが繊維構成単位のフィブリ ル (0.4×0.4×100µ) を表わすことになるが、この写真の 示す状態まで叩解を受けて,しかも表面状態と絶乾強度 のともにすぐれている絶縁紙の単繊維強度はどの程度ま で劣化されているか調べた。

さ 60 μ 紙に窓をあけた試片に単繊維を接着剤ではりつ け, RH 65%, 20°Cで測定した。この切断荷重の頻度曲 線を第12~14図に示した。

第12~14図を見ると各試料間にあまり大きい差は認 められない。平均切断荷重も16~20g(文献(9)に近 い値)の範囲にあってよく一致している。

しかし荷重15g以下を叩解中に損傷を受けた単繊維と みなすと、この頻度は絶乾強度の強い OF 125 の No.2, OF 70 の No.8 (OF 100 は同程度) が絶乾強度の劣る 試料よりわずかに多い傾向を示すにすぎない。このこと は絶乾強度のすぐれた絶縁紙はパルプの叩解法にも大き な特長が認められる。すなわち単繊維強度を著しく低下 させないこと, またフィブリルも損傷させていないこと である。

クラフト絶縁紙の引張強度は単繊維強度(20~25 kg/mm²) よりはるかに低いことが知られており, 特に 絶乾状態の強度は繊維間の結合における水素結合に大き く依存していることを示していると考えられる。

4.4 表面状態と繊維長分布

単繊維強度には大差は認められなかったが, 繊維長の 分布上に叩解の影響が認められるかを調べた。万能投影 機によって測定した結果を第15~17図に示した。

試料は離解機にかけて単繊維に分離し、 ドヌイテンシ ョメータの一部を改造した装置(10)で、 切断荷重を測定 した。各試料から100本の単繊維をランダムにとり、厚

OF 125 は 第15 図 に明瞭であるように, No.1 の平 均繊維長が1.6~2.0mmにあること(No. 2は 2.1~2.5 mm), 0.5~1.0 mm の分布が多いことなどから, No. 1は No.2に比べてやや多く切断を受けていると考えられ る。

OF 100についてはNo.4~5がよく一致し,同一叩解状



第18図 試-No. 2のフロキュレーション

態にあると認められるが、のちに述べる繊維の配列状態 において大きな差が認められた。

OF 70 については No. 8 は No. 7 よりはるかに叩解 中の切断が起っていることを頻度曲線が示している。 No. 8 のような叩解を圧潰的叩解, No. 7 のような場合 を切断的叩解と称しているが⁽⁸⁾, 第7,8図の電子顕微 鏡写真と対照すると,その特長がよく表われている。

第9図のコンデンサ紙の表面状態は切断的叩解を受け た状態をいっそう明瞭に示している。

4.5 繊維配列状態の観察(透過率変動の測定)

紙を透視光線で見れば 第18 図 のように繊維の凝集箇 所が見られる。これは水中における繊維の方向性のない からみ合いの結果できる現象でフロキュレーション (Flocullation)といわれ、抄紙上の拙劣さによって起る すきむらと異なる。まだこの現象は深く理解されていな いかのようで、すきむらとあやまられやすいようであ る。

繊維が十分にフィブリル化されず, 叩解によってくだ

第19図 試-No.1~No.2の透過度曲線

かれて短繊維が多い場合は,この現象は当然起りにくく なる。したがってこの現象の程度を見て繊維の配列状 態,叩解状態,繊維長などが一応推測できる。次にわれ われの実験結果を述べる。

第19図は試-No.1と2のOF125について日立沪紙泳動用分光光電光度計を用い,透過度を測定(波長520 mµ, スリット幅2×10 mm, 測定全長200 mm)した結果の一例を示した。絶乾強度の強い No.2はフロキュレーションが発達しているので変動係数が大きい。ほかの試料についても同様の結果が得られているが、ここには省略した。

叩解度の高いパルプから繊維配列に指向性の少ない紙 がすかれる。この原因は繊維のフロキュレーション現象 によるためと考えられている⁽²⁾。No. 2, No. 5, No. 8 お よび No. 10 などの絶乾時の破裂強度の強い理由はフロ キュレーションがよく発達している結果(透過率変動係 数の比較において認められる), 繊維配列状態において も方向性の少ないことを示すものと考える。このことは

---- 63 -----

試片のセクションを光学顕微鏡で見ても認められた。

以上の結果は当然紙の縦,横方向の機械的強度差を縮 少し,高電圧ケーブル用絶縁紙としての機械的強度特性 に対する必要条件を満たす結果になると考えられる。

5. 結 言

絶乾状態において特に破裂強度の強い高電圧ケーブル 用絶縁紙の表面状態を電子顕微鏡によって研究した。こ の結果を要約すると次のようになる。

(1) 繊維間結合状態が,叩解によるフィブリル化が 発達し,網目状にからみ合いをした絶縁紙は絶乾強度 特に破裂強度がすぐれている。

(2) (1)の電子顕微鏡による表面状態の相異は著し く吸湿速度の上に影響を与える。

(3)単繊維強度および繊維長分布状態には大差は認め られないが,電子顕微鏡写真により観察されるフィブ リル化の程度には大きな差を認めた。

(4) 叩解によるフロキュレーションの明らかなもの

は繊維配列においても方向性が少ないため,絶乾強度 においても強力である。

終りにのぞみ終始御懇篤な御指導をいただいた東京工 業大学斎藤先生,東北大学鳥山先生,日立電線株式会社 久本部長,水上副部長に深甚の謝意を表する。また電子 顕微鏡写真の撮影に御指導御援助をいただいた日立電線 株式会社山本課長,柿崎氏に厚く御礼申し上げる。

参考文献

- (1) 下山田, 斎藤: 日立評論 41,819 (昭 34-6)
- (2) 上野: 紙の強度 24 (昭 31 丸善)
- (3) 吉野: 工化 61,118 (1958), 61,127 (1958)
- (4) G. Jayme, G. Hunger: Wbl. f. Papierfabrikat.
 85, 900 (1957)
 紙パ技協誌 12, 689 (昭 33-10, 抄録)
- (5) たとえば土倉: 日立評論 33,619 (昭26-8)
- (6) たとえば土倉:同 上 33,663 (昭 26-8)
- (7) L. Domenach: CIGR No. 217 (1954)
- (8) H. Corte: Das Papier 5 (Mai 1954)
- (9) J. A. Van Den Akker, A. L. Lathrop, M. H. Voelker, L. R. Dearth: Tappi 41, 416 (1958)
- (10) 未発表

紹

日立ワニステトロンクロス

近年,急速に発展した合成繊維"テトロン"(ポリエ チレンテレフタレート繊維)のクロスに耐熱ワニスを処 理した絶縁布である。従来のワニスクロスに比べて引裂 カに強く、しかも柔軟であるから均一になじみよく巻き つけることができ、絶縁電工作業を容易にする。また耐 熱性にすぐれ、加熱による強度の低下が少なく、吸湿後 の電気特性の低下も少ない。

特性を第1表に示した。

色	학 보	厚さ (mm)		引 張 荷 重 (kg/15mm)		伸び(%)		絶縁破壊電圧 (kV)			耐 熱 屈曲性	耐湿熱性
別	武巧	公称	許容差	タテ	а ц	タテ	а э	平均	最 低	高温 (100°C)	150°C 3¢ (h)	80°C (h)
黄	VTC-Y-0.13	0.13	$ ^{+0.02}_{-0.01}$	> 9	> 6	>15	>15	> 7	>5.5	> 5	>72	>24
色	VTC-Y-0.18	0.18	$+0.02 \\ -0.02$	>10	> 7	>15	>15	> 9	> 7	> 6	>72	>24
黒	VTC-K-0.13	0.13	$ +0.02 \\ -0.01$	> 9	> 6	>15	>15	> 7	>5.5	> 5	>72	>72
色	VTC-K-0.18	0.18	+0.02 -0.02	>10	> 7	>15	>15	> 9	> 7	> 6	>72	>72

第1表 日立ワニステトロンクロスの特性

品

