織 維 学 会 誌

昭和36年12月第16巻第12号（通巻第169号）

報 文

（昭和36年2月13日受理）

絶縁紙表面の微視的構造に及ぼす繊維素平均重合度の影響

日立電線株式会社 下 山 田 富 保
研 究 部

THE ROLE OF POLYMERIZATION DEGREE ON THE SURFACE MICROSTRUCTURE OF INSULATING PAPER FOR POWER CABLE

By Tomiyasu Shimoyamada

(Hitachi Wire & Cable Ltd., Hitachi City, Ibaraki Prefecture, Japan)

We have investigated the role of polymerization degree on the surface microstructure of insulating paper for power cable by means of the electronmicroscope.

When the pulp of $\overline{DP}$ 1,650~445 is beaten to SR 40°, in the case of $\overline{DP}$ 1,650, the surface is covered with S_1 wall layer and internal fibrillation of S_2 wall layer is incomplete. In $\overline{DP}$ 1,270, it is clarified that most part of the S_1 wall layer is separated, and fine internal fibrillation parallel to the fiber axis is found. In such a microstructure, the values of the mechanical and electrical properties are found higher.

Under the $\overline{DP}$ 1,000, fiber was partially cut and broken during beating, and then mechanical strength of paper was lowered. Moreover, it appears that the fibrillation of S_1 and S_2 wall layer is disproportionate. But most of the S_2 wall layer is internally less fibrillated, and the microstructure on the surface disordered.

(Received February 13, 1961)

1. 緒 言

高電圧ケーブル用紙は叩解され方によつて、機械的および電気的性質が影響を受けるといわれているが、これに関する報告は従来からいたつて少ない。

最近電力ケーブルの超高圧化にともなつて、ますます絶縁紙の機械的強度および電気的特性の向上を必要とするにいたつたので、いかに叩解されたかを正しく評価して絶縁紙の諸性質におよぼす影響を検討することは極めて重要である。

さきに筆者は絶縁紙表面の微視的構造の研究でこれに関する一部の報告¹⁾を行なつたが、本報告では繊維素平均重合度が叩解状態におよぼす影響を、電子顕微鏡による紙表面の微視的構造の変化から解明を行なつたので報告する。

2. 高電圧ケーブル用紙の微視的構造

市販の高電圧ケーブル用紙について行なつた電子顕微鏡による表面状態は、小林²⁾、原田³⁾、H. W. Emerton⁴⁾らの研究および著書より重要な示唆を受けることができる。すなわち仮導管の微細構造から最も膜が厚く繊維の主体をなし、大部分のセルロースが存在する2次膜中層(S_2 膜)のフィブリル化が叩解作用の効果として認められるようにならなければならないと考えられる。第1図は市販ケーブル用絶縁紙について実験した結果の中から S_2 膜の内部フィブリル化された場合を示したものである。

第2図は第1図と全く対照的な場合である。すなわち大部分が S_1 膜の外部フィブリル化された、不均一叩解に終わつた原質から抄紙されたと思われる絶縁紙の微視

Table 1. Characteristics of Commercial Insulating Paper for High Voltage Cable

Data	Fig. 2 (External fibrillation of S ₁ -wall layer)				Fig. 1 (Internal fibrillation of S ₂ -wall layer)			
	K-125	K-100	K-70 (1)	K-40	G-125	Sp-K100	G-70	G-40
Apparent Density (g/cm ³)	0.75	0.73	0.86	0.77	0.71	0.77	0.90	0.86
Basis Weight (g/m ²)	101	83	66.7	47	102	84	70	45
Tensile Strength (kg/mm ²) MD	8.7	9.7	11.0	10.4	7.9	8.9	11.8	10.8
CD	3.1	2.3	2.9	2.3	4.1	3.4	3.2	3.8
Extension (%) MD	3.9	3.0	2.7	2.4	2.7	2.8	2.1	2.1
CD	8.8	7.7	10.1	6.2	6.2	9.2	7.6	4.9
Folding Endurance (MIT) MD	2,980	3,590	1,090	—	2,490	590	310	200
CD	670	240	410	—	3,360	250	340	380
Bursting Strength (kg/cm ²) (Mullen)	4.6	3.7	3.2	2.0	8.8	4.6	4.7	2.6
Bursting Strength at Absolute drying in Vac (120°×120h)	2.5	1.9	1.6	2.5	3.9	2.5	3.1	3.8
Porosity (Second) (Gurley)	464	358	1,551	1,227	224	640	1,824	636
Degree of Polymerization	1,460	1,430	1,310	1,170	1,060	1,200	1,040	1,220
Conductivity of Water Ext. Soln., (μΩ/cm)	33.7	51.3	19.4	29.0	68.5	28.6	64.9	71.4
Corona Resistance (%) Calculated from Volt-time Breakdown※	—	68.5	52.9	70.4	—	85.5	84.4	86.4

$$\text{※ Corona Resistance} = \frac{\text{Breaking Strength (kV/mm}^2\text{) at } 10^6 \text{ Cycle}}{\text{Breaking Strength (kV/mm}^2\text{) at } 10^2 \text{ Cycle}} \times 100$$

Fig. 1 Electron Micrograph of an Internal Fibrillated Surface Replica from a Commercial Insulating Paper (5,000 $\times$).Fig. 2 Electron Micrograph of External Fibrillated Surface Replica from a Commercial Insulating Paper (5,000 $\times$).

的構造で、その表面状態は雑然として第1図と明らかに異っている。

第2図から見る表面状態のケープル紙は、 S_2 膜の内部フィブリル化が不十分なため、柔軟性と塑性化において劣り、したがって繊維間の結合状態が劣ることが認められた。その結果機械的（特に絶対乾燥状態の破裂強度）および電気的特性（特に交流長時間破壊特性）の点で劣ることが認められた。この詳細は文献(1)(5)に譲るが、第1表にその大要を示した。

B. G. Milov⁶⁾は高電圧ケープル用紙のパルプについて塩素消費量 4~4.3、粘度 500~600 milli poises（酸化銅アンモニア法、パルプ濃度 0.8%）で、Hercules の粘度換算図表⁷⁾より換算して平均重合度が 1,300 が適当であると指摘している。

M. O. Schur, H. F. Lewiss⁸⁾らは良質均一コンデンサ紙の製造には原料パルプの化学的特性と平均重合度（以

下 DP と略す）の管理の重要性を強調し、A. V. Wacek, F. Schlegel⁹⁾らは亜硫酸パルプの重合度と化学的組成が叩解状態におよぼす影響について研究した結果、DP 1,180 の場合がフィブリル化されやすいと報告している。

以上の文献は、いずれもパルプの化学組成と平均重合度が叩解状態におよぼす影響を扱った点で興味深いものがある。これは平均重合度が蒸解条件に対応して、化学組成よりも鋭敏に変化すること、またセルロース分子の状態を示すことなどから一層叩解作用と深い関連性にあることが推定できる。

すなわち叩解の目的に述べたように、 S_1 膜を機械的作用により、理想的に完全に除いて S_2 膜を内部フィブリル化させる点にあるから、DP はこの叩解の機械的作用と深い関係にあると考えられる。したがって紙表面の微視的構造を電子顕微鏡的研究によつて、上述の関係を解明することが非常に重要な意味をもつてくると考えられる。

3. 実験方法および結果

3.1 試料

(1) 蒸解条件

原材に赤松チップを用い、蒸解条件は第3表に示す通り行なつた。最高温度を 170°C（到達所要時間 90分）とし、同温度に 60 分間保持した。液比は 1:6 で、硫化度を 30 とし、その有効アルカリは 15~30% に変化させて、繊維素平均重合度が 1,650 から 445 まで 5 段階の試料が得られた。

(2) パルプの分析結果

Table 2 Controlled Condition of Pulping

Pulp Wood	Chipped Red Pine	Active Alkali(%)	Deg. of Polymerization
Max. Cooking Temp (°C)	170	No. 1 15	1,650
Time Req. to maintain	90	No. 2 20	1,270
Max. Cooking Temp. (min)	90	No. 3 25	905
Maintained Time (min)	1:6	No. 4 30	680
Liquor Ratio	30	No. 5 35	445
Sulfidity			

Table 3. Properties of Pulp of Changed Degree of Polymerization

No	Holo Cellulose (%)	K-Value	α -Cellulose for		Lignin (%)	Cond. of Water Ext.		Pentosan (%)	Ash (%)
			Pulp	Holo Cellulose		μ U/cm	pH		
1	92.78	34.9	79.91	85.58	7.86	19.6	7.21	10.4	0.54
2	95.57	21.0	83.92	87.80	4.73	14.3	7.35	9.5	0.33
3	95.23	10.8	88.69	93.14	2.38	10.3	7.50	7.7	0.19
4	97.74	8.5	90.39	92.48	2.11	10.4	7.47	5.9	0.18
5	99.93	6.0	89.80	89.86	1.18	10.0	7.49	4.2	0.17

Table 4. Physical Properties of Hand-sheet of Changed Degree of Polymerization

No	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)	Breaking Length (km)	Elongation (%)	Specific Bursting Strength	Specific Tear Strength	Density (g/cm ³)	Porosity (sec/100cc)	Folding St. MIT (No)	Beating	
										Time (min)	SR°
1	0.088	63.73	10.7	3.28	6.25	94.2	0.72	38.3	1,267	110	41
2	0.086	64.64	10.3	3.08	5.86	92.5	0.75	50.0	1,147	95	42
3	0.086	64.52	8.6	2.60	3.48	81.9	0.75	35.9	298	83	40
4	0.085	63.62	7.2	2.20	2.42	69.2	0.74	41.3	73	70	41
5	0.085	64.07	5.2	2.00	1.95	—	0.75	108.3	5	61	41

Fig 3. The Characteristic Surface of a Paper made from Pulp of Changed Degree of Polymerization (Chromium shadow) (20×).

3.1 の蒸解条件で得られたパルプの分析結果は、第3表に示すように、平均重合度の低下にともない、リグニン含有量が最も顕著に減少することが認められた。

ペントザン含有量はリグニンほどの減少を示さないで試 No.5 はなお試 No.1 の約 40% を含有している。

(3) シートの物理的性質

SR 40° になるように叩解したのち、タッビー式スタンダードシートマシンで 85 μ の手漉紙をつくり、その物理的諸特性を測定した。この結果を第4表に示した。

本表からは DP 900 以下 (試 No.3~5) になると、機械的強度 (比破裂度、耐折強度) が目立って低下することが、明瞭に認められた。なお微視的構造との関係については以下に述べる。

3.8 実験結果

(1) 垂頭微鏡的構造

試料表面を角度 30° でクロムシャドウを施し、反射顕微鏡で調べた結果を第3図に示した。No.1 (DP 1,650 より No.5 (DP 445) へと通覧すると、繊維は次第に短

繊維化されることを示している。

No.1 (DP 1,650) と No.2 (DP 1,270) の間には明瞭な差は認め難いが、No.5 との差は非常に明瞭で平均重合度が 1,000 以下に低下すると、繊維は叩解により損傷を受けやすくなり、切断されることがわかる。

(2) 光学顕微鏡による離解繊維の状態

離解繊維を一定量デッキガラスにとり、乾燥後(1)と同様にクロムシャドウを施して光学顕微鏡で調べた。第4図に 70 倍、第5図に 500 倍の状態を示した。

第4図 No.1 (DP=1,650) は写真で見ると全視野にわたって外部フィブリルが最も多く見られた。本実験におけるような叩解条件では、最も多く S₁ 膜のフィブリル化が見られるが、内部フィブリル化は明瞭に認められるほど起こっていない。このことは F. L. Simons¹⁰⁾ の二重染色法によつて染色した結果からも認められた。また第5図の No.1 と No.2 の比較からも認められる。

繊維の中には細胞膜のいずれかが判断しにくい、完全剥離されずに部分的に残存付着しているものがかかなり多

Fig. 4. Photomicrograph of Pulp from Disintegrated Fiber (Part 1, 70 $\times$).

く認められる。

第4図のNo.2の外部フィブリル化はNo.1にくらべて少なくなり、かつフィブリル間の絡み合いも少なく認められる。本実験の叩解条件では $\overline{DP}$ 1,270 付近を標準にして蒸解されたパルプは、後述の電子顕微鏡による微視的構造から S_1 膜の剥離が容易になること、したがって S_2 膜は容易にフィブリル化できる条件を備えていることが明らかである。

第4図No.3以下No.5は、平均重合が低くなるほど繊維の部分的損傷を受けやすく、短繊維化されることが認められる。第5図No.3から順次 S_1 膜が残存している状態の繊維が比較的多いこと、特にNo.5の各繊維幅が、No.2にくらべて一般に小さいことは叩解中に膨潤されることの少ないことを表わすものと考えられる。以上のことから同一叩解条件の下で S_2 膜の内部フィブリル化は、パルプの化学組成とともに平均重合度に大きく依存していることを示している。

(3) 電子顕微鏡による微視的構造

各試料の表面状態を二段レプリカ、クロムシャドウ法によって電子顕微鏡で調べた。この結果を第6図に示

した。

第6図試No.1 ($\overline{DP}$ 1,650) と No.2 ($\overline{DP}$ 1,270) の表面状態を比較すると、明らかな差異が認められる。No.2は極めて明瞭に S_1 膜が剥離されて S_2 膜を露出し、その内部フィブリル化が認められるに反し、No.1の表面には網状構造の S_1 膜が顕著に認められる。これは第4図と第5図の分離繊維についても、ほぼ認められていたが、電子顕微鏡によつて明確にすることができた。

すなわち $\overline{DP}$ が1,650付近であると同一叩解条件ではNo.2の $\overline{DP}$ 1,270にくらべて、 S_1 膜の剥離が不十分で S_2 膜の膨潤が妨げられていることを示している。

第6図No.3 ($\overline{DP}$ 905) は第2表からNo.2に最も類似した微視的構造をとらなければならぬと考えられたが、実際にはかなり異つた状態が見られる。すなわち繊維の重合度が1,000より低下すると叩解の機械的作用を受けやすく、 S_1 膜の剥離が行なわれる以前に局部的切断がおこるとともに、見掛上の叩解度を上昇する。したがつてNo.3の表面状態は S_1 膜と S_2 膜のマイクロフィブリルの混合状態と思われる。

No.4 ($\overline{DP}$ 680) および No.5 ($\overline{DP}$ 445) はNo.3の

Fig 5. Photomicrograph of Pulp from Disintegrated Fiber (Part II 500×).

Fig 6. Electron Micrograph of a Surface Replica from the Paper of Changed Degree of Polymerization ($5,000\times$).

Sample No. 1 ($\overline{DP}$ 1,650) External Fibrillation of S_1 wall Layer.

Sample No. 2 ($\overline{DP}$ 1,270) Internal Fibrillation of S_2 wall Layer

Sample No. 3~5 ($\overline{DP}$ 905, 680, 445)
Disproportionate Fibrillation of S_1 and S_2 wall Layer.

さらに進んだ状態を示し、重合度がより低下するにつれ局部的に S_2 膜は粗いフィブリル化が起こるとともに、局部的切断も著しく認められるようになる。したがって No. 2 のように整然とした内部フィブリル化された状態にくらべると、雑然とした微視的構造になることが特徴として認められる。

4. 考 察

光学および電子顕微鏡により形態学的に、平均重合度がいかに表面状態の微視的構造に影響を与えるかは、前

3章において述べたところである。しかし第3表の機械的強度との関係は、試 No.1 (DP 1,650) と試 No.2 (DP 1,270) の間では明らかな差が表われていない。

この理由は叩解度を一応 SR 40° におさえて比較したためであつて、高電圧ケーブル用紙としての条件を完全に備えるところまで叩解を進めるならば、おそらく両者の間にもつと明瞭なちがいが現われるものと予想される。しかし本報ではそこまで検討は行なわなかつた。

ただ試 No.2 の場合、すでに大部分の繊維が S₂ 膜を露出していることが認められることから、第1図および第1表に示した例のように機械的、電気的特性にすぐれた絶縁紙が得られることは十分に予測されるところである。

試 No.1 のフィブリル化は大部分 S₁ 膜であるが、S₁ 膜にはキシランを含み、繊維間の結合を助ける役目をするといわれている⁴⁾。したがつて本実験におけるように試 No.2 と殆ど同等の紙力が見られるのは、この理由によることが大きいと思われる。しかし気密度が案外に低いのは十分に内部フィブリル化が進行していない結果の故であろう。

以上のように紙表面の微視的構造は、繊維の叩解され方と密接な関係が存在し、この叩解状態はまたパルプの化学成分とともにセルロース分子の状態を示す平均重合度によつて影響を受けることが明瞭に認められた。したがつて最適平均重合度を選定することが、いかに深い意義があるか認められてくる。そしてこの最適平均重合度は、1,200 付近にあることが本実験結果および文献 (6) (8) から推定できる。

また叩解中に繊維を損傷し、切断をおこしやすい状態

に蒸解された繊維 (DP1,000 以下になるほど) は、比較的短時間で叩解度が上昇されることが本実験の第3表から理解される。しかし叩解度の上昇は必ずしも叩解の目的である S₂ 膜が十分フィブリル化されていることを意味しないことを第3図および第6図が明らかにしている。

したがつて、本研究から叩解状態の管理は、単に濾水度で示される叩解度だけでなく、繊維素平均重合度および電子顕微鏡による形態学的研究などの結果も同時に把握しておくことが、最も有効で重要なことであることを示唆している。

5. 結 言

以上の実験結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 平均重合度が1,600 付近である場合の叩解は、S₁ 膜のフィブリル化が主としておこり、S₂ 膜はフィブリル化されにくい。

(2) 平均重合度が1,200 近辺では、叩解の機械的作用で S₁ 膜は剥離されやすくなり、S₂ 膜が露出されやすい傾向を示す。

(3) 平均重合度1,000 以下になるほど、繊維は局部的に損傷を受けて切断されやすく短繊維化される。

(4) (1) の場合の電子顕微鏡による微視的構造は、S₁ 膜あるいはそのフィブリル化膜で覆われ、(2) は整然と繊維軸に平行して十分内部が弛緩したフィブリル膜になることが認められる。(3) は雑然とした不均一叩解状態を呈する。

(5) (3) の場合紙の機械的強度が明らかに減少する。

以上の実験結果は叩解作用の目的を達成するために、最適平均重合度に対し、電子顕微鏡による微視的構造の研究から把握することがいかに重要な意味をもつものであるかを示唆したものといえるであろう。

終わりに臨み本研究にあたり御指導賜つた東京工業大学斎藤幸男教授、前田弘邦教授、有益な御助言を賜つた京都大学小林恵之助教授、農林省林業試験場原田技官、また試料をいただいた巴川製紙所篠田専務取締役に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) 下山田, 阿部; 日立評論別冊, 第31号59(昭34—7).
- 2) 小林恵之助; 京大電子顕微鏡講演集, 1 (1949)
- 3) 原田, 宮崎, 若島; 林業試験場研究報告, 第104号, 別刷 (1958)
- 4) H. W. Emerton: Fundamentals of the Beating Process, 111 (The British Paper and Board Industry Research Association 1957)
- 5) 下山田; 日立評論, 42, 703 (昭35—6)
- 6) B. G. Milov; *Bumazhnaya Prom.*, 19, 5 (1941) CA, 37, 2931 (1943)
- 7) 祖父江, 右田; 化学工業セルロースハンドブック, 480 (昭 33, 朝倉書店)
- 8) M. O. Schur, H. F. Lewis; *Tappi.*, 33, 392 (1950)
- 9) A. V. Wacek, F. Schlegel; *Das Papier*, 13, 125, (1959)
- 10) F. L. Simons; *Tappi*, 33, 312 (1950)