

ポリエステル樹脂に関する研究 (第2報)

—ポリエステル樹脂の Pot Life におよぼす各種充填剤顔料金属の影響—

阿 保 雅 宏*

Effects of Various Fillers, Pigments, Metals and Metallic Oxides on the Pot Life of Unsaturated Polyester Resin

By Masahiro Abo

Hitachi Insulating Material Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

As is well known, the addition of fillers not only reduces initial cost of resin products, but also decreases their shrinkage and prevents crack occurring in the process of gelation, enabling the control of viscosity over the wide range. However, in a polymerization system such as unsaturated polyester resins catalyzed with a free radical catalyst, its reaction velocity is frequently affected by coexisting substances.

The writer discusses in this paper that the effects of various fillers, pigments, metals and metallic oxides on the pot life of Hitachi "PS-51" varnish catalyzed with methylethylketone peroxide at 25°C.

Glass micro powder, mica, kaolin, talc, CaCO₃, etc. were revealed to have very little, if any, effect; Japanese acid clay, silica powder, basic magnesium carbonate, Ca(OH)₂ had the retarding effect. Among eight kinds of inorganic pigments tested, zinc oxide had a remarkable retarding effect, carbon black and white lead had almost the same effect, while ultramarine blue accelerated a little. Among metals, Fe, Sn, Al acted little, but Pb showed the retarding effect. Cu accelerated extraordinarily and Zn Powder caused to gel the uncatalyzed polyester resin in 5 to 20 hours at 25°C. However, these two resins cured by Cu and Zn remained in a soft state after curing. Among metallic oxides, the accelerating effect of BaO was noticeable.

A linear relation was found between the contents of fillers, pigments, etc., (F) in weight % and $\log(t/t_0)$, where t_0 and t are the pot life of catalyzed resin and its mixtures with fillers. The writer believes that this relation suggest that the surface areas of fillers, pigments, etc. play an important part in the determination of the pot life of catalyzed resins.

〔I〕 緒 言

不飽和ポリエステル樹脂の最大の特長が揮発性物質を発生せずに100%樹脂化し、促進剤、触媒を適当に選べば常温加熱いずれにしても硬化できる点にあることは本紙においてもすでに宮入、飯島両氏⁽¹⁾によつて紹介された。

日立製作所ではすでに可撓性、軟質、中硬質、硬質、難燃性などの8品種を標準化している。しかしながら実際これらの樹脂を利用する場合、特に透明度を問題にし

* 日立製作所日立絶縁物工場

ない限り、これに安価な無機質充填剤を混合使用の方が有利なことが多い。すなわちそれによつて製品原価を低減することはいうまでもないが、そのみでなく樹脂硬化時の体積収縮率と発熱を抑制して亀裂を防止することができる。また充填剤の種類と添加量を規定することにより流動ペースト状のものからパテ状、粘土状のものにいたるまで広範に粘稠度を変化せしめて任意の作業性に応ずることができる。

日立製作所では、以上の点に着目してポリエステルワニスにこれら無機充填剤を添加した混和物を「日立 PS

コムパウンド」として製品化しているが、作業性、電気的機械的特性上従来の瀝青系あるいは他の合成樹脂系統では見られない幾多の長所を持っている。特に常温硬化性のものは文字通り「有機セメント」ともいうべき新しい応用分野を開拓しつつある。

しかしながら実際充填剤を混合使用する場合、作業上種々の問題を伴って来ることも事実であり、それだけに添加すべき充填剤の選択が重要な問題となつて来る。たとえば作業上直接問題となり、硬化樹脂の特性とも関係深いと考えられるワニスの Pot Life (触媒添加後硬化し始めるまでの時間、可使時間) は重合禁止剤、触媒、促進剤の添加量およびその種類によつて左右されるのは勿論であるが、ワニスと共存する充填剤、顔料などによつてもいちじるしく影響されることがある。また電気機器の絶縁処理などの場合には充填剤以外に銅そのほかの金属と接触する機会が多く、それがポリエステルワニスの膠化にどのような影響があるかは、その絶縁性能上重要な問題であり、たとえばウエスチングハウスの特許⁽²⁾によれば、銅がワニスの重合をいちじるしく妨害するので直接接触を避ける方法を述べている。

本報では、以上の点を明確にするために、特に硬質積層用「日立 PS-51」ワニスについて測定した結果を記した。PS ワニス使用時の一助ともなれば幸いである。

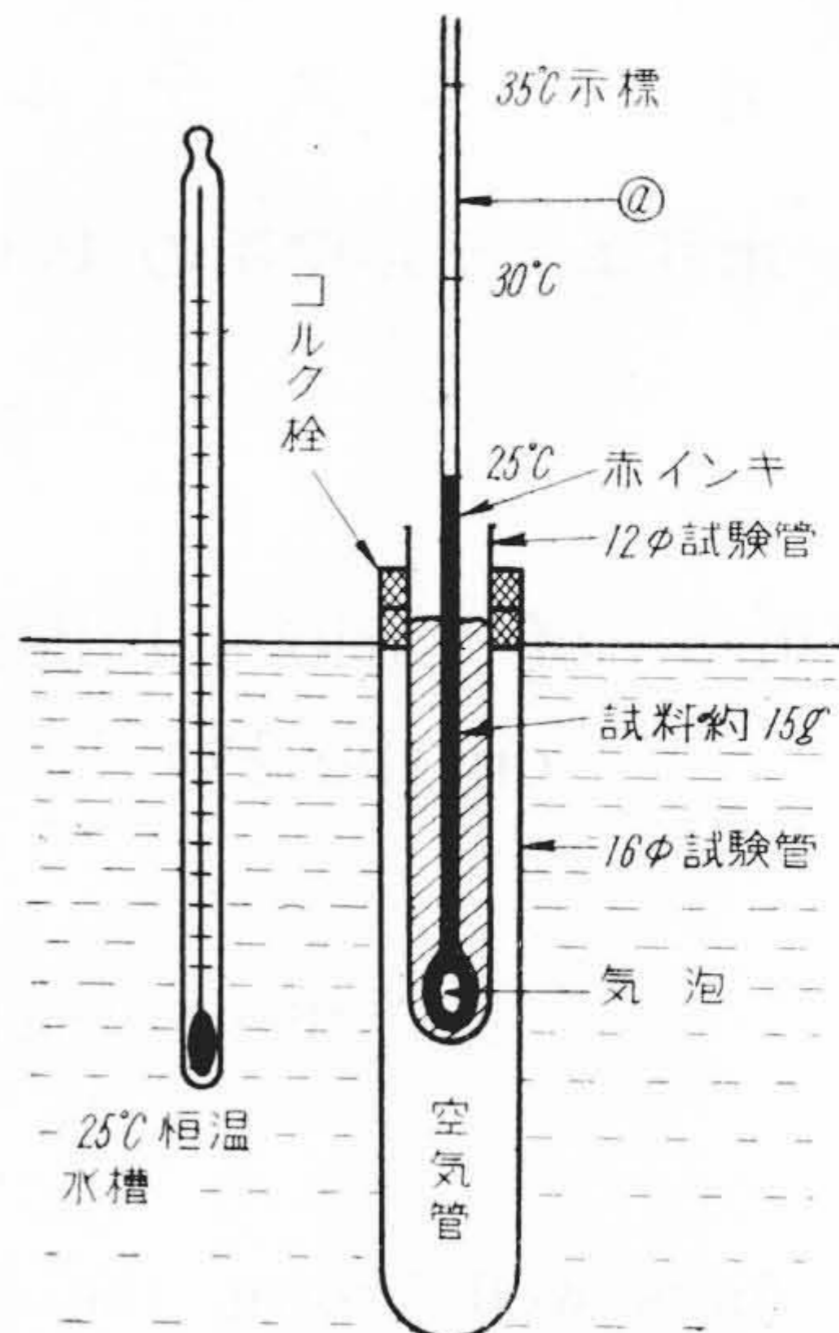
〔II〕 実 験

(1) 供 試 試 料

促進剤ナフテン酸コバルト (Co 含有量 8%) を 1% 添加した「日立 PS-51 ワニス」に第 2 表に記した各種無機充填剤、無機顔料、金属および金属酸化物を各種割合に配合後一夜放置する。翌朝この試料をあらかじめ 25°C の恒温槽に保持し、これに触媒ルパゾール DDM (メチルエチルケトンパーオキサイド 60部 + ゼメチルフタレート 40部) を試料中のワニス分に対して 1% 添加し、3 分間均一混合後第 1 図のごとくセットして測定する。測定に用いた試料は約 15 g である。なお第 1 表には使用した「日立 PS-51 ワニス」および硬化樹脂の特性を示した。

(2) Pot Life の 測 定 法

ワニスの Pot Life を測定するには普通白金線抵抗温度計、G.E. Gel Time Meter⁽³⁾ などが利用されるが、充填剤が共存する場合は発熱が抑制され、粘度が高くなるので、そのいずれの方法によつても膠化時間を明瞭に知りにくい。これらの場合でも鋭敏にその Pot Life を測定しうるために、第 1 図②のごとき簡単な気泡膨脹温度計を作つて試料中に直接挿入し、気体の膨脹に伴う赤インキの上昇によつて温度～時間曲線を記録した。毛细管の温度指標はあらかじめ各温度の浴に浸してペンキで

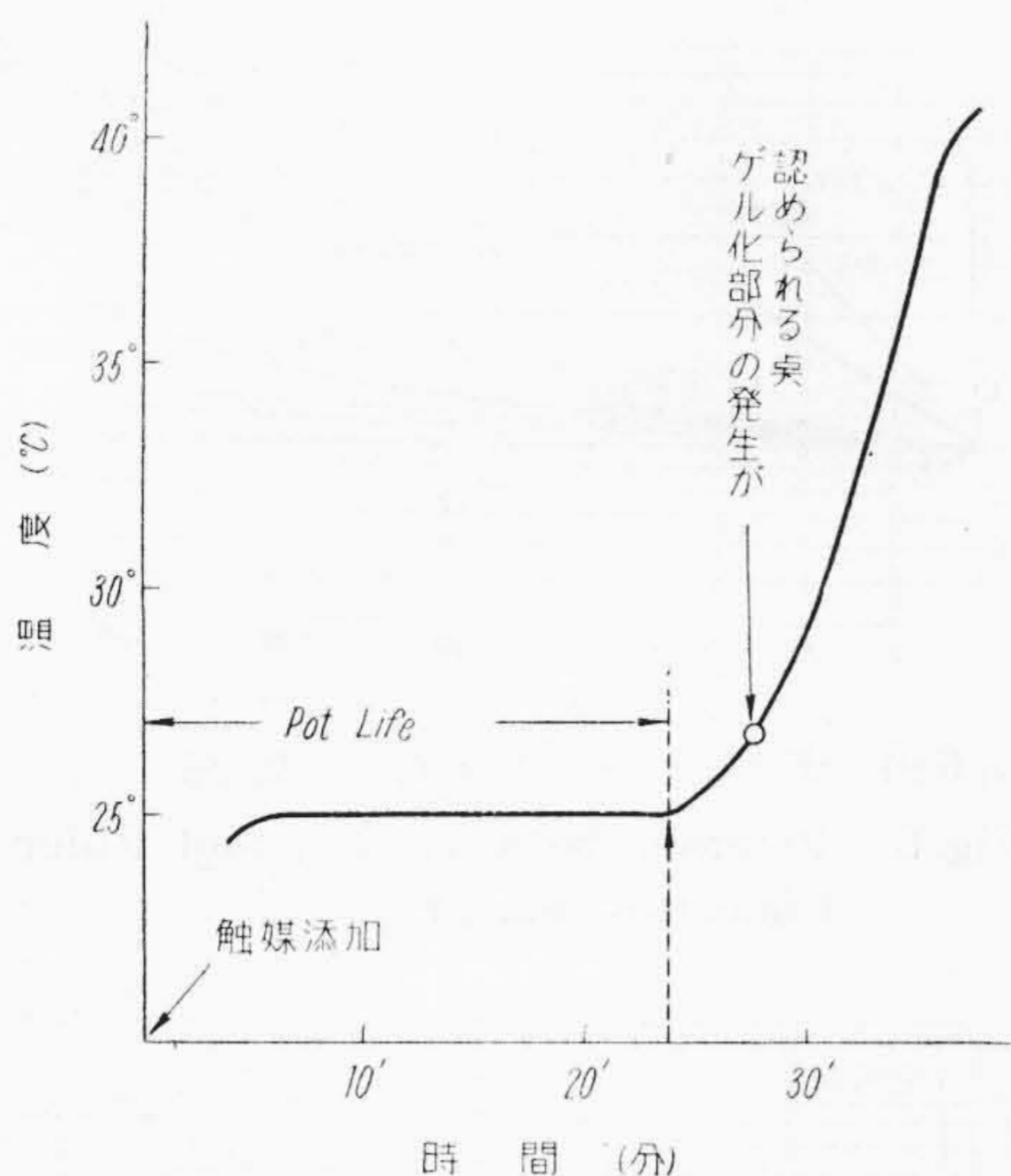


第 1 図 Pot Life 測定装置
Fig.1. Pot Life Measuring Apparatus for Polyester Compound

第 1 表 PS-51 ワニスおよび硬化樹脂の性質
Table 1. Properties of PS-51 Varnish and its Cured Resin

項 目	性質および実測値	試験法	
ワニスの性質	色	淡黄色透明	
	比重 (D ₂₀ ²⁰)	1.16±0.02	
	粘度, ポイズ (25°C)	5~7	
	酸 価	18	
	貯 蔵 寿 命	暗所, 室温 6 ヶ月またはそれ以上。B.P.O. 1% 添加物 7~15 日	
硬化樹脂の性質	比 重 (D ₂₀ ²⁰)	1.27	
	引張り強さ (kg/cm ²)	725	JIS K-6707
	伸び弾性率 (kg/cm ²)	2.7×10 ⁴	
	曲げ強さ (kg/cm ²)	1,100	JIS K-6705
	圧縮強さ (kg/cm ²)	1,480	JIS K-6707
	硬度 (ロツクウエル M)	117	ASTM D-785
	体積固有抵抗 (Ωcm)	10 ¹⁵ 以上	JIS K-6705
	誘電率 60 cps (20°C)	3.56	JIS K-6705
	力 率 60 cps (20°C)	0.0067	JIS K-6705
	破壊電圧 (kV/mm)	22	JIS K-6705
	吸水率 25°C (%)	0.21	JAN P-77
耐薬品性 25°C (%)	10% 硫 酸	0.20	
	10% 苛性ソーダ	0.17	
	アセトン	0.71	

記しておく。この方法によれば少量の試料で多数ならべて同時に測定できる。Pot Life は実用上の言葉であるが、これを触媒添加時から発熱曲線が立上り始める点までの時間、すなわち誘導時間 (Induction Period) または禁止期間 (Inhibition Period) を以て示した。(第 2 図参照)



(注) 図は PS51, 100 部+ナフテン酸 Co, 1 部+Lupersol DDM, 1 部, 25°C における実験結果を例示す。

第2図 “PS-51” の 膠化 発熱 曲線

Fig.2. Exotherm Curve of “PS-51” Varnish at 25°C

第2表 供 試 物 質

Table 2. Materials for Experiment

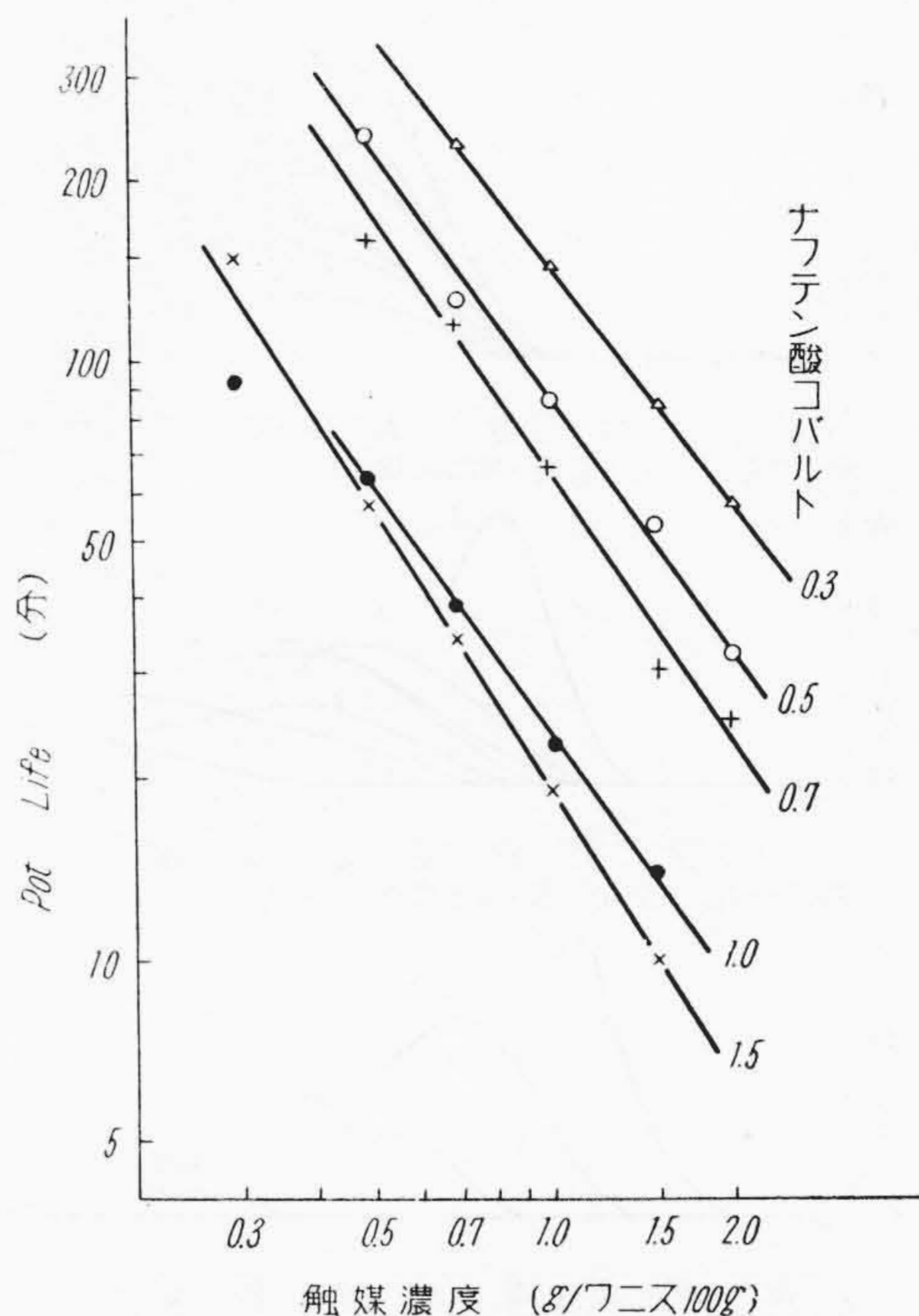
供 試 物 質	備 考	
無機充填剤	ガラスマイクロパウダ(無処理), マイカ粉, パルプマイカ, アスベスト, 重質タンカル, タルク粉, カオリン, 珪目粘土, シリカ微粉末 (以上いずれも工業用), 酸性白土, 塩基性炭マズ, 水酸化カルシウム(以上化学用)	150°C, 2時間乾燥(Ca(OH) ₂ を除く)
無機顔料	鉛白, チタン白 (Anatase), 亜鉛華, 并柄, 光明丹, カーボンブラック, 群青, カドミウム黄 (以上いずれも工業用)	100°C, 2時間乾燥
金属および金属酸化物	MgO, BaO, NiO, Co ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ , 鉄, 銅, 亜鉛, 錫, 鉛, アルミニウム (以上いずれも化学用)	いずれも微粉末状

〔III〕 実験結果とその考察

(1) PS-51 の Pot Life

ここで以上の測定法を用いて PS-51 につき促進剤, 触媒量を種々変化させた場合の Pot Life を第3図および第4図に示したが, 第3図でわかるように促進剤ナフテン酸 Co 濃度が一定ならば, Pot Life の対数 $\log t$ と触媒濃度の対数 $\log c$ との間には直線関係が成立し, 前報⁽¹⁾の PS-31 の場合と一致する。一方触媒量を一定にして促進剤量を変化させた場合には直線関係は成立せず 1g/ワニス 100g 附近に折線が見られ, 促進剤量には適量があることがわかる。

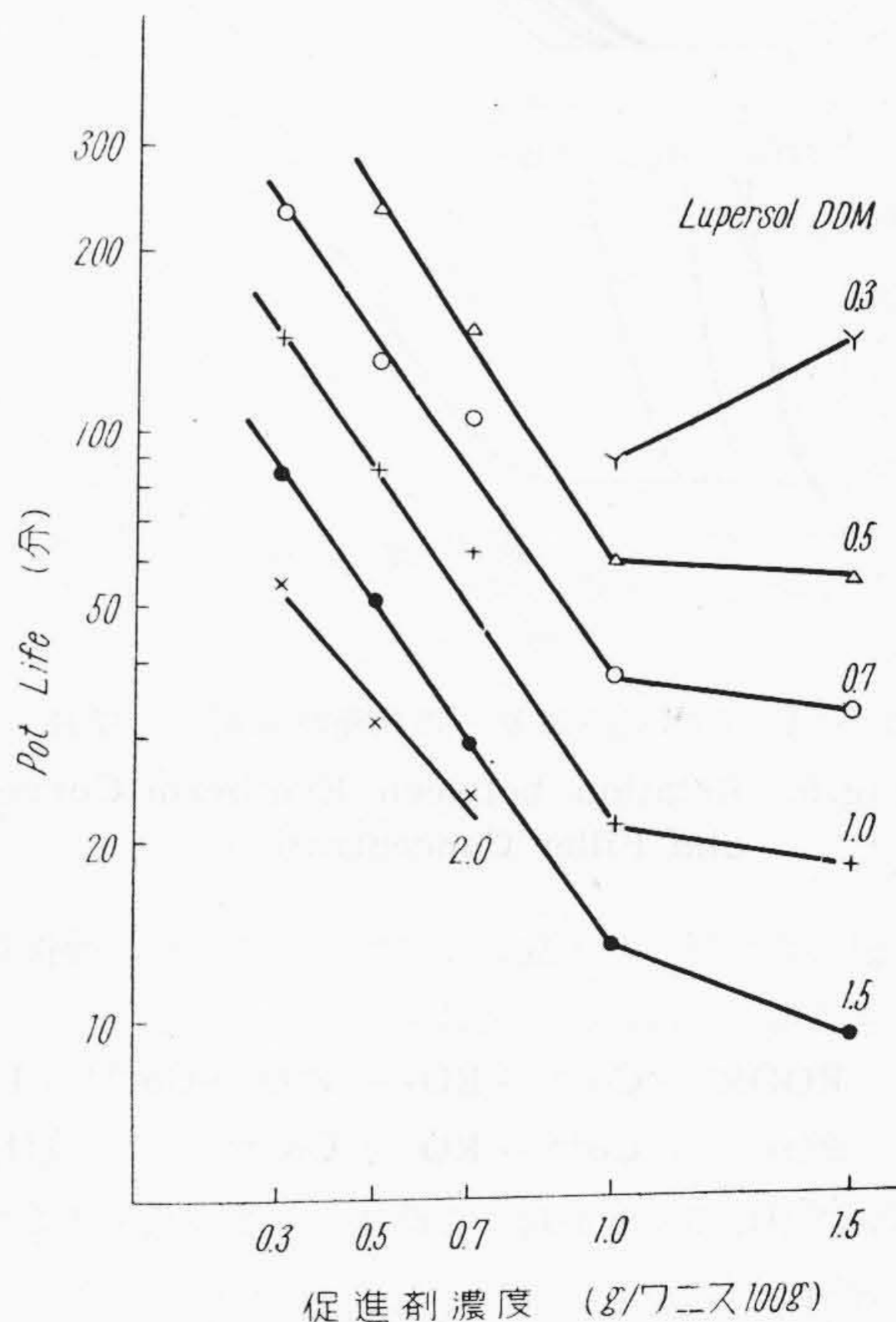
このことは Berndtsson, Jurunen⁽⁴⁾ および Cass, Burnett⁽³⁾などもデシクロヘキシルパーオキサイド+ナフテン酸 Co, 過酸化ベンゾイル+ジメチルアニリンな



(注) 図中の数字は促進剤の濃度 (g/ワニス 100g) を示す。

第3図 PS-51 の触媒濃度と Pot Life の関係

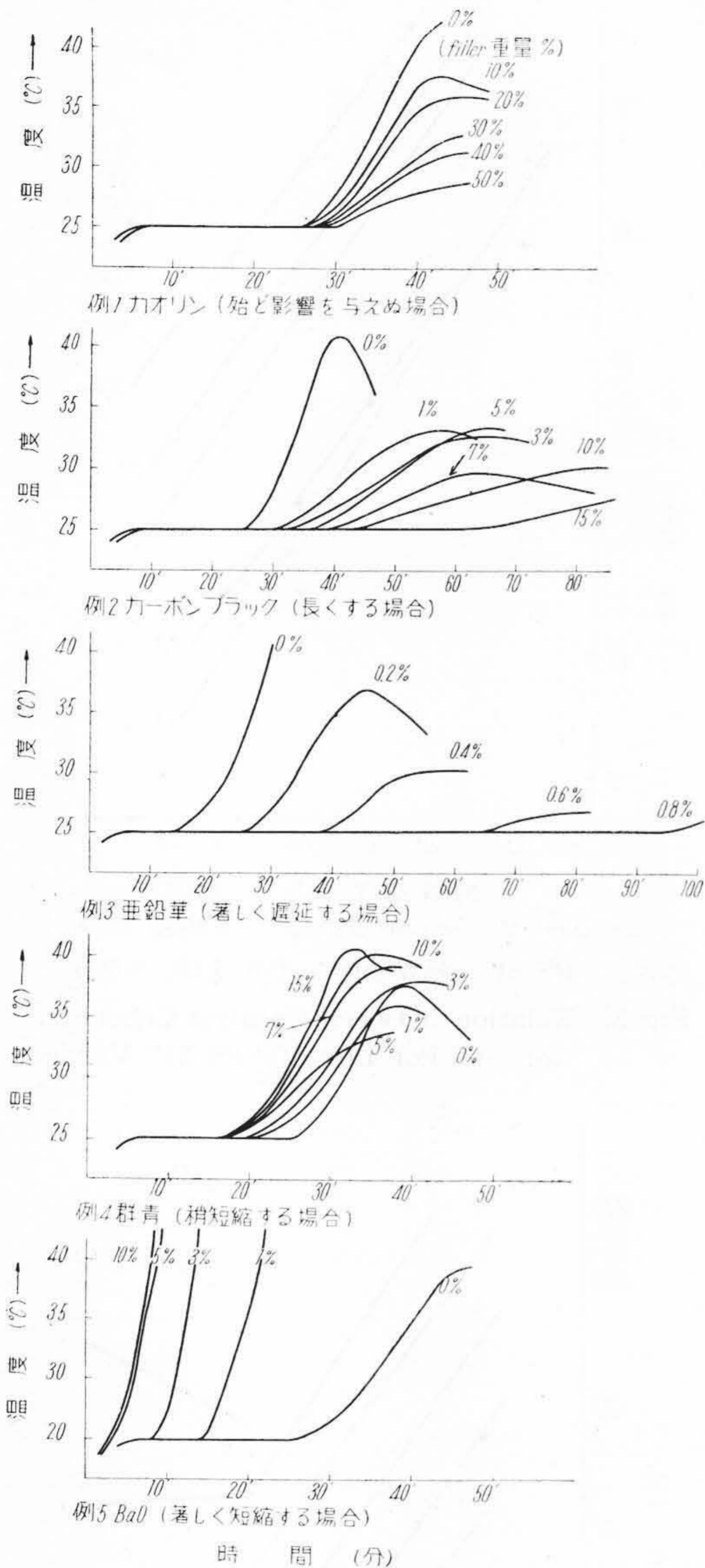
Fig.3. Relation between Catalyst Concentration and Pot Life of “PS-51” Varnish



(注) 図中の数字は触媒濃度 (g/ワニス 100g) を示す。

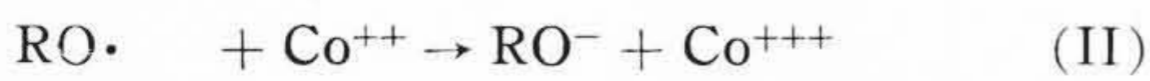
第4図 PS-51 の促進剤濃度と Pot Life の関係

Fig.4. Relation between Accelerates Concentration and Pot Life of “PS-51” Varnish



第5図 充填剤添加量と膠化発熱曲線との関係
 Fig.5. Relation between Exotherm Curve and Filler Concentration

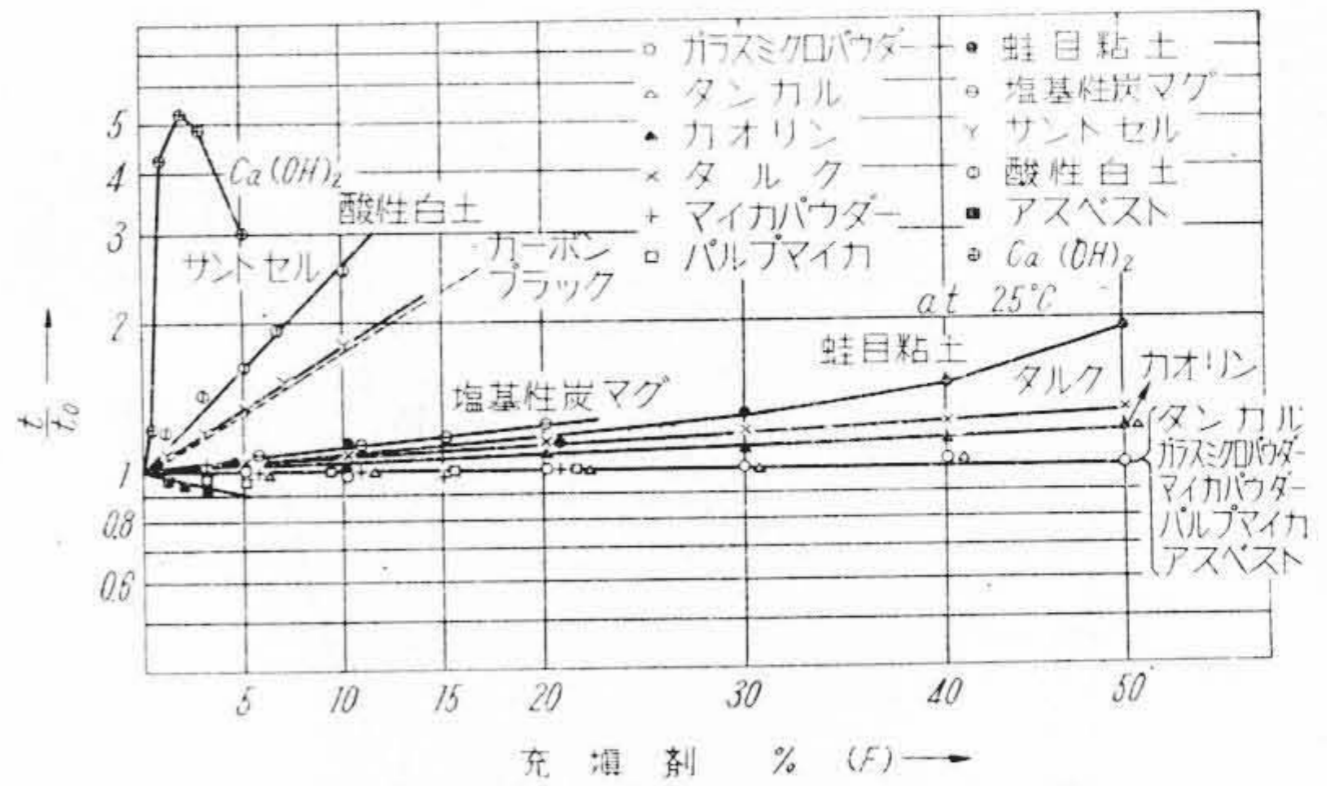
どの組合せで行った実験によつて認めており、促進剤が多すぎる場合には、たとえば



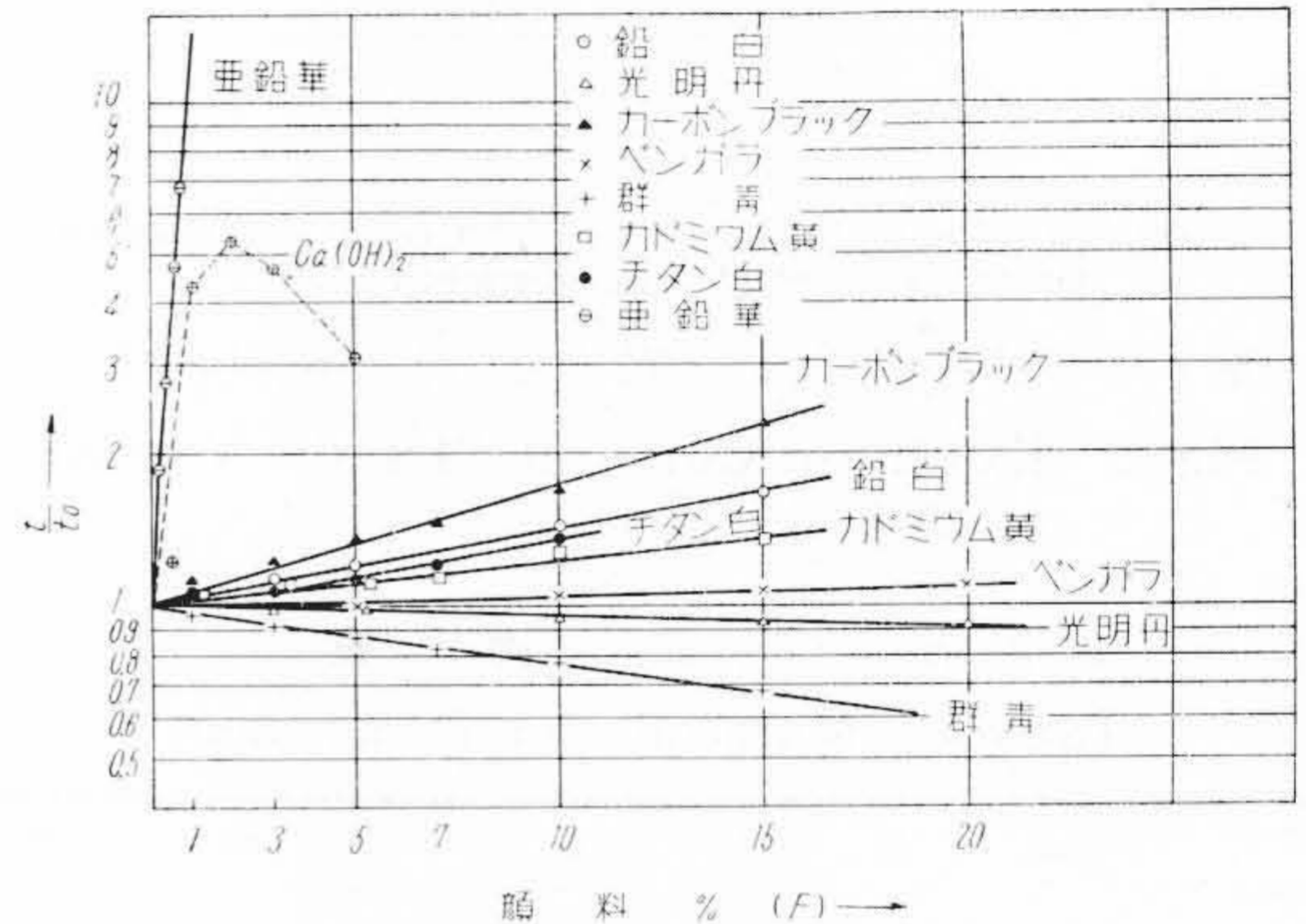
において(II)の反応が起つて遊離基濃度が減少するからだと説明している。

(2) 各種無機充填剤、顔料、金属を添加した場合の Pot Life

えられた膠化発熱曲線を第5図に例示した。また充填剤ないし金属が[F]%共存したとき、および0%のとき



第6図 充填剤%と t/t_0 の関係
 Fig.6. Relation between t/t_0 and Filler Concentration [F]



第7図 顔料%と t/t_0 の関係
 Fig.7. Relation between t/t_0 and Pigment Concentration [F]

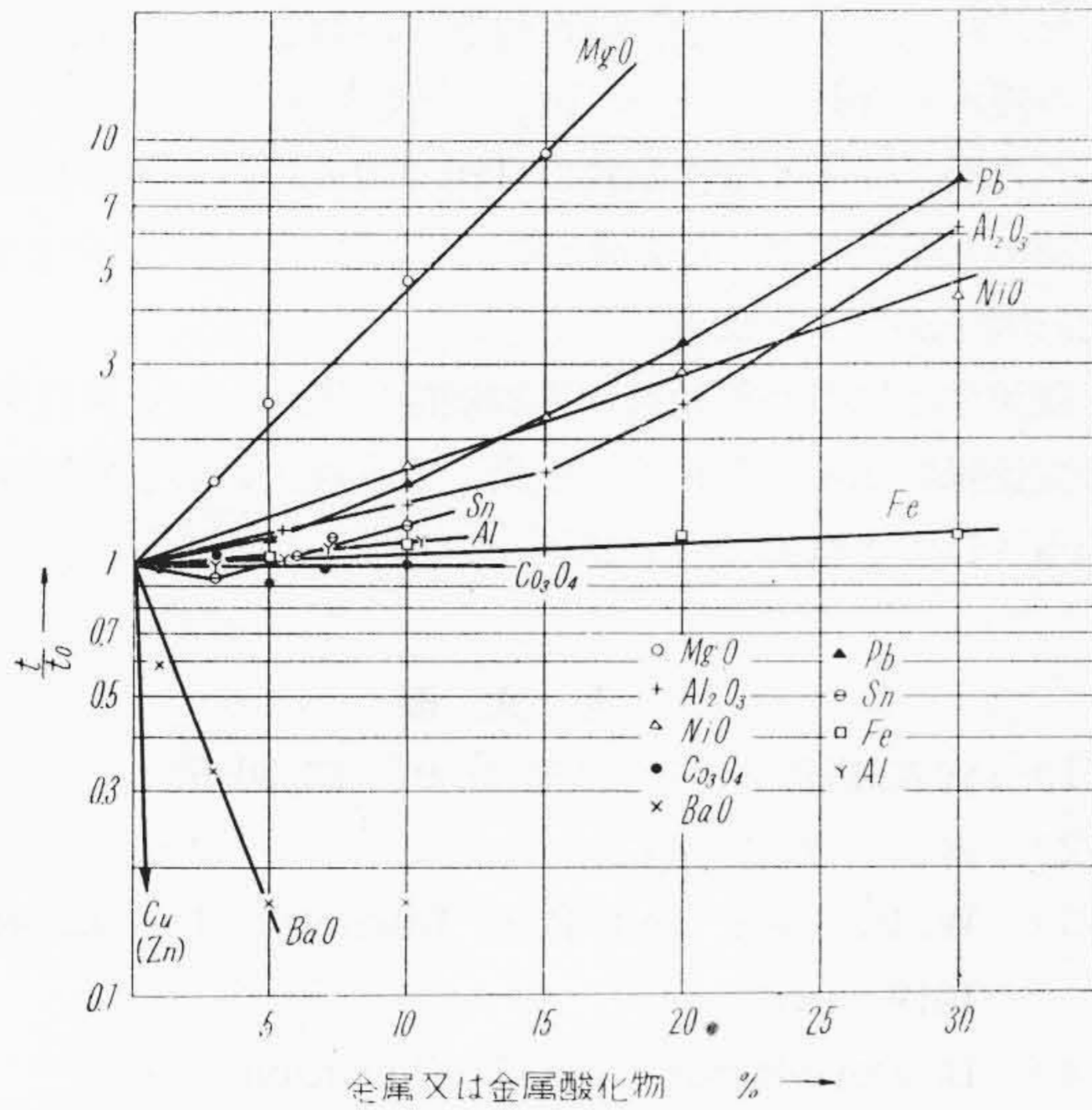
の Pot Life をそれぞれ t, t_0 とした場合[F]と $\log t/t_0$ の関係を第6図~第8図に示した。

これらの実験結果からつぎのことがわかる。

(i) ガラスマイクロパウダーは50%添加しても Pot Life に影響なく、したがつて Pot Life の測定においてガラス器壁接触面積は考慮する必要はない。

(ii) 普通体質充填剤として使用されるタンカル、カオリン、タルク、マイカ粉、アスベストなどのうち、タルクはやや Pot Life を延長するが、一般にほとんどその Pot Life に影響ないと考えてよい。しかし、 $Ca(OH)_2$ は Pot Life を長くし、少し異つた挙動を示すので、その存在可能性が多分にある軽質タンカル、白艶華などを使用するときは注意すべきである。その他蛙目粘土、塩基性炭マグはやや長くする傾向が見られ、シリカ微粉末、酸性白土はことにいちじるしい。

(iii) 無機顔料8種のうち、亜鉛華の作用はいちじるしく、5%添加すればその Pot Life は6時間以上になる。鉛白、チタン白もやや長くする傾向があるがいちじるしくない。したがつて、白色顔料としてはチタン白が一番差しさわりのなく使用できると考えられる。カーボン



第8図 金属および金属酸化物%と t/t_0 の関係
 Fig. 8. Relation between t/t_0 and Metal and Metallic Oxide Concentration [F]

ブラックはかなり遅延する。カドミウム黄、弁柄、光明丹はほとんど影響なく、群青は少し促進作用がある。

(iv) 金属のうちでは鉄、アルミニウム、錫の影響はほとんどないと見てよい。それに比し鉛は相当遅延作用があり、反対に銅の場合には触媒添加と同時に発熱ゲル化した。ただし最終硬化状態はやや軟質ゲルであり、裸銅のコイル処理などでは留意すべき問題である。亜鉛は混合後、触媒を加えないでも数時間~1日室温に放置するのみでワニスゲル化せしめる。銅および亜鉛のこの挙動は、促進剤ナフテン酸コバルトが共存しない場合も全く同様である。金属酸化物の中ではマグネシヤがいちじるしく遅延し、酸化バリウムはいちじるしい促進作用を示す。

(v) 二、三の例外はあるが $\log(t/t_0)$ と [F]% 濃度との間にはほぼ直線関係が成立する。これを式で示せば

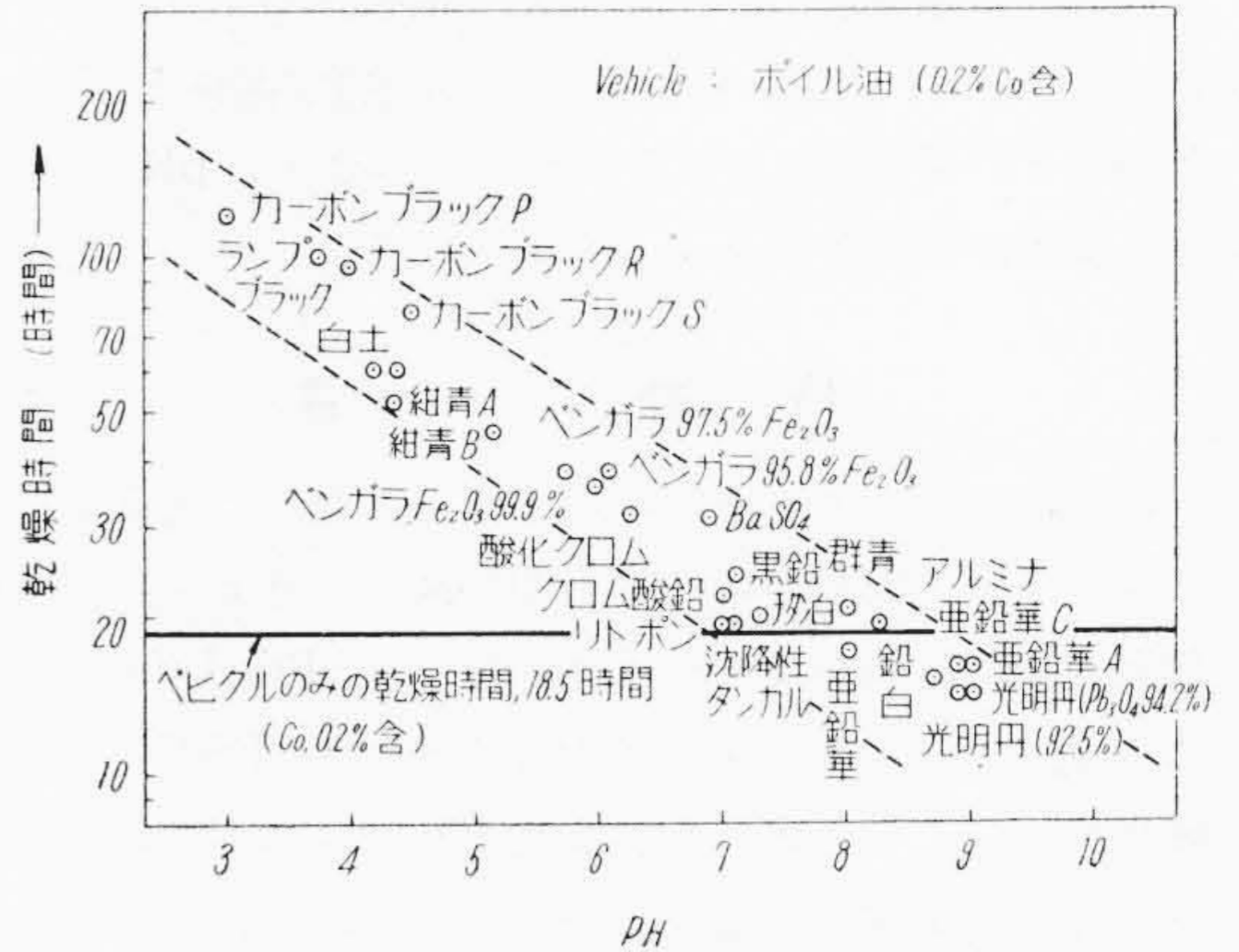
$$\log\left(\frac{t}{t_0}\right) = k_F [F] \dots\dots\dots (1)$$

ここで k_F はフィラの種類によつて定まる恒数であり、かりにフィラ係数と名付けておく。

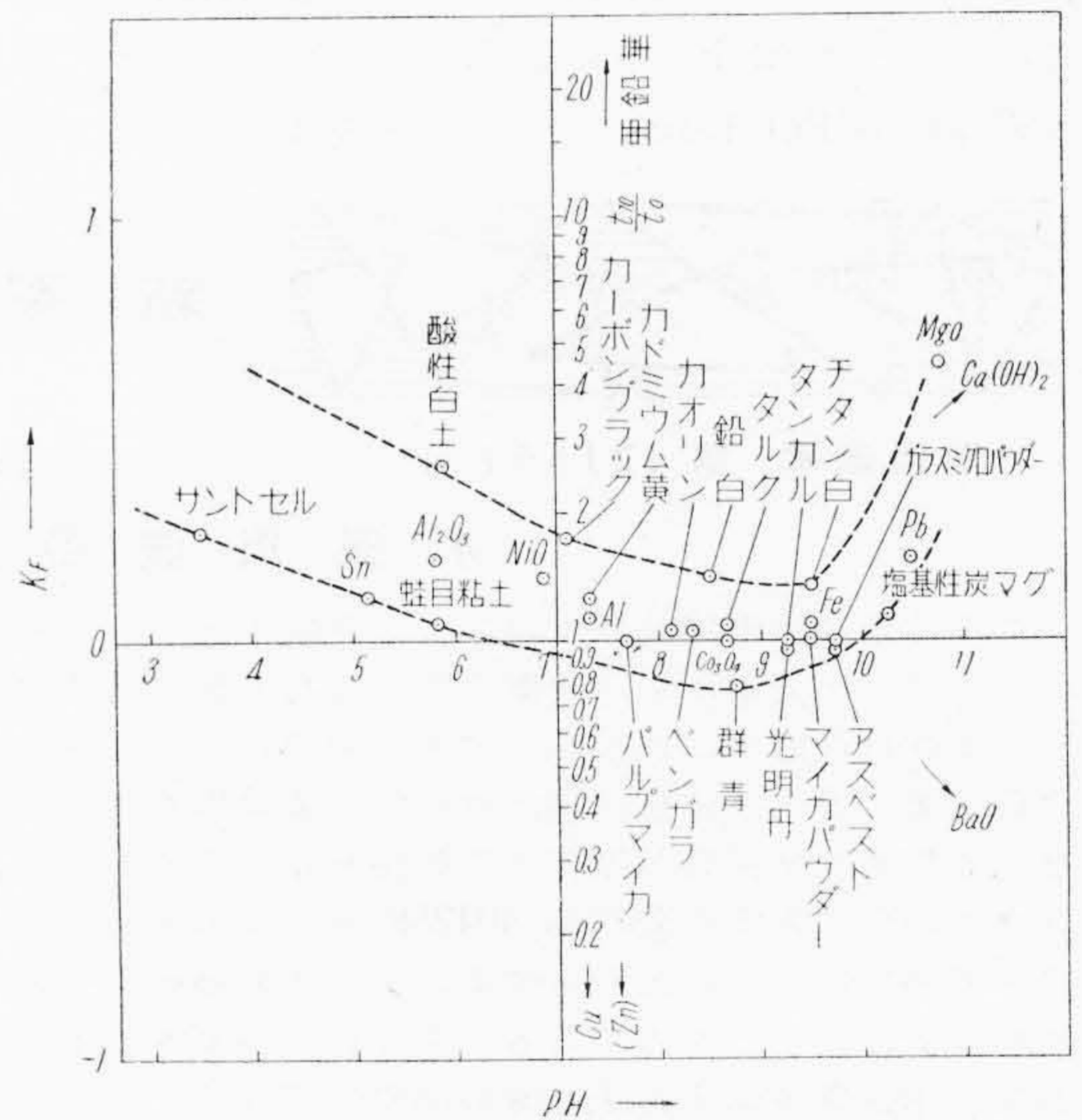
以上の事実は各種充填剤その他の添加物質の表面積が、その Pot Life すなわちゲル化反応の誘導期に重要な役割を演じていることを物語つていられる。それが、促進剤の吸着によるものか、触媒ラジカルの喰いつぶしによるものかあるいは他の理由に基くものかは速断できない。

(3) 充填剤ないし金属の pH とフィラ係数の関係

従来ペイントの乾燥時間は、フィラが乾燥剤を吸着することによつて影響されるといわれていたが、最近岩井



第9図 顔料の pH と塗料乾燥時間の関係⁽⁵⁾
 Fig. 9. Relation between Drying Time of Paint and pH of Pigment



第10図 フィラ係数 k_F と pH の関係
 Fig. 10. Relation between Filler Constant k_F and pH

氏⁽⁵⁾はボイル油の乾燥時間と顔料の pH の間に第9図のごとき密接な関係があることを示している。ポリエステルの触媒重合機構はこれとは異つたものかもしれないが、重合禁止剤として含まれるヒドロキノンの酸化還元平衡が左右され Pot Life に影響することも考えられたので、一つの試みとして各種添加物浸水液の pH を測定し、[F]=10% のときの $\log(t_{10}/t_0)$ をフィラ係数 k_F と定めてその間の関係を求め、第10図をえた。なお pH の測定は M. Déribéré⁽⁶⁾ の方法に準じフィラ 50 g を pH 5.6~5.8 の新鮮な蒸溜水 100 g 中に混合し、30分間攪拌し、30分静置後その上澄液にガラス電極を挿入して10分後の pH を測定した。

その結果第9図のごとき見事な相関は見られないが(1)式からはずれる物質を除けばほぼ凹型抛物線になる。しかしその帯域にはかなりの任意性があり、pH よりもつと支配的な因子があると考えられる。

〔IV〕 結 言

以上、ポリエステルを使用するにあたって作業上問題になり、硬化樹脂の特性とも関係深いと考えられる各種無機充填剤、顔料などを添加したとき、Pot Life がその添加量とともにどのように変化するかを PS-51 の常温硬化を例にとつて述べた。また PS-ワニス保存時および使用時各種金属と接触する機会が多いので、それらの微粉末を用いて測定した結果を記し、銅および亜鉛は特に注意すべきであることを示した。

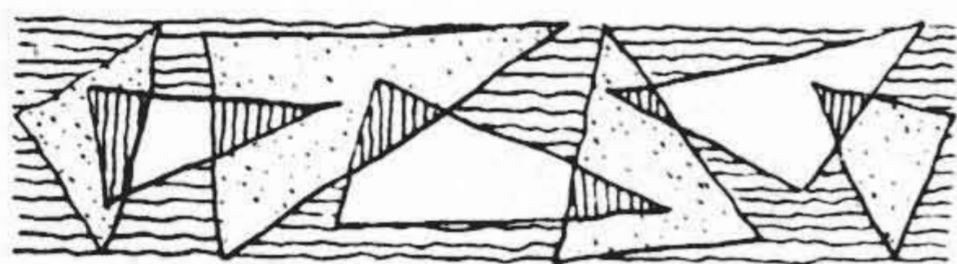
さらにこれらの物質を添加した場合の Pot Life と、添加しない場合の Pot Life の比の対数 $\log(t/t_0)$ は、これら添加物 % $[F]$ と直線関係にあることを知り、添加物表面積が Pot Life に大きな役割を果しているとは推定

した。最後にボイル油の乾燥時間との類推から、上記物質の浸水液 pH とフィラ係数との関係を求めんと試み、どちらかといえば酸性顔料は Pot Life を長くする傾向を認めたがかなりの任意性があり、さらに別の大きな支配的因子があると推論した。

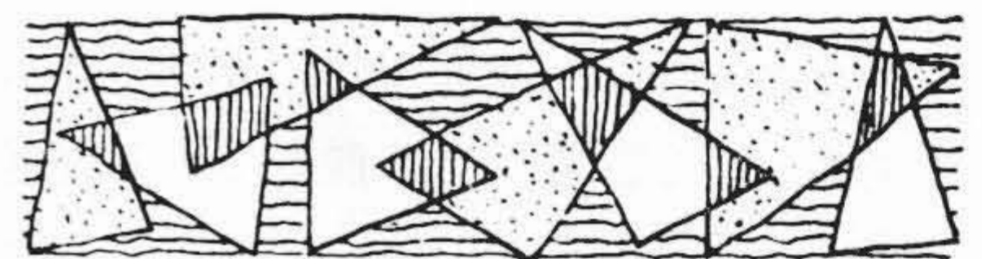
擱筆するに当り終始御指導御鞭撻を賜つた日立製作所日立絶縁物工場日月博士、松島、友部両氏および実験を担当された大野君に厚く感謝する。

参 考 文 献

- (1) 宮入, 飯島: 日立評論 37 91 (昭 30-5)
- (2) 特公: 昭 26 4428 (ウエスチングハウス)
- (3) W. E. Cass and R. E. Burnett: I. E. C. 46 1619 (1954)
- (4) B. Berndtsson und L. Turunen: Kunststoffe 44 430 (1954)
- (5) 岩井: 塗料ハンドブック 46
- (6) M. Déribéré: Paint 25 103 (1955)



新 案 の 紹 介

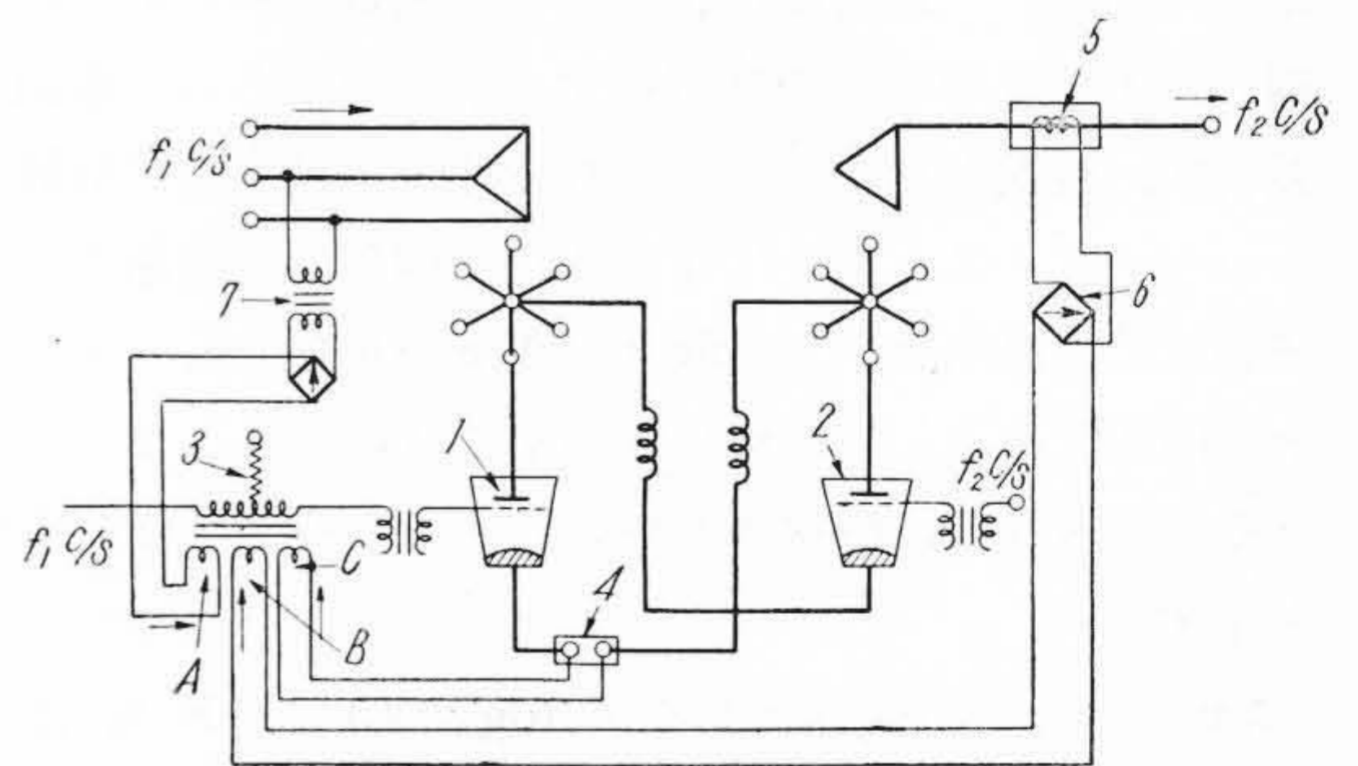


実用新案 第 421854 号

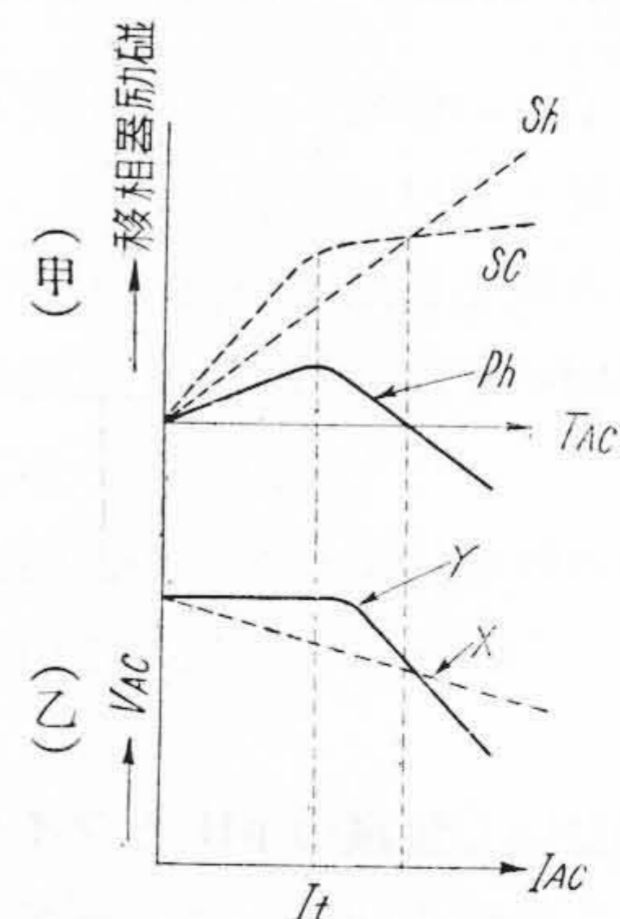
前 川 敏 明

水 銀 周 波 数 変 換 器 制 御 装 置

この考案は水銀周波数変換器の二次側電圧すなわちインバーター出力電圧を一次側電圧すなわち整流器入力電圧および負荷電流にかかわらずある範囲は一定に保ち、負荷電流の予定一定値超過に対しては変動率を急に大となして整流器を過負荷障害より防護せんとするもので、さきに紹介した実用新案第 404288 号による飽和リアクター型移相器をここに利用することにより制御を精密に行わしめんとするものである。すなわち f_1 c/s の電源に連なる水銀整流器 1 と f_2 c/s の回路に連なるインバーター 2 とを組合せた変換器組において 1 の格子制御のために第 404288 号による飽和リアクター型移相器 3 を用い、その制御線輪としては A, B, C なる三種の線輪を与え、A は f_1 c/s 電源から附勢し、B は f_2 c/s 回路に関連させた飽和変流器 5 の二次電流によつて附勢し、また C は 1 の整流回路に入れたシャント 4 より附勢するようにした。なお B と C とは互に反対作用的に巻くものとし、C の励磁特性は第 2 図(甲)の Sh 曲線で表わされるのに対して B は SC 曲線のごとき飽和特性を呈し、両者の差は Ph のごとき特性によつて再現されるものとする。1 の格子角制御はこの Ph に応じて行われるので f_2 c/s 側電圧 V_{AC} は第 2 図(乙)曲線中 X 曲線のごとき負荷電流の定格値 (I_t) 一杯またはそれより若干超過する位の範囲は負荷にかかわらず一定を保ち、それ以上は適宜の垂下特性を呈して過負荷を抑圧する。X は本案のごとき補償制御なきときの二次側電圧の特性である。なお交流電源側すなわち一次側電圧変動の場合はそれに比例して A の励磁か 3 に加えられて二次側電圧の変動を抑圧するように作用すること勿論である。(宮崎)



第 1 図



第 2 図