

# フェノール樹脂成型品の電氣的性能

## Electric Characteristics of Phenol Resin Molding Products

堀越茂三郎\* 柴原健三\*

### 内 容 梗 概

フェノール樹脂成型品の性能におよぼす条件としては成型条件および使用材料の材質があげられるが、さらに成型材料中の揮発分が大きな要素を占めるものである。この揮発分の変動が成型品の電氣特性にどのような影響を与えるかを各種の異つた測定条件、すなわち煮沸後、高温測定などに関連づけて検討を行つた。さらにこれら測定条件間の相互関係についても考察を行い、各測定値間には一定の比例関係が成立することがわかつた。

つぎに材料中の揮発分の除去により成型品の性能は向上するが、一方流れが低下するので、成型性と性能からみた脱湿の限界を規定し、また脱湿法の特質について究明を行つた。

### 〔I〕 緒 言

フェノール樹脂成型品は重電氣機器から通信機器などの弱電部門に到るまであらゆる電氣部門に広く応用され、絶縁材料として不可欠の地位をきづいている。このフェノール樹脂成型品は使用条件によつては周囲の温度が高く、かつ湿度の多い場所で使用されるほか、さらに同条件で高度の絶縁性能を要求される場合がある。

これらの使用条件に対して絶縁性を満足するためには、特に吟味した成型材料と成型条件を必須とするが、一方同一成型材料でもその保管方法、成型前の処理などに不具合のある場合には成型品の性能はいちぢるしく低下する。筆者らは長年フェノール樹脂の成型作業に従事しているが、材料中の揮発分（未反応物質、吸着水分など）が成型品の電氣特性に甚だしい影響をおよぼすことを知り、成型品の性能向上の一助として揮発分の影響と各種測定条件の妥当性について詳しい実験検討を行つた。

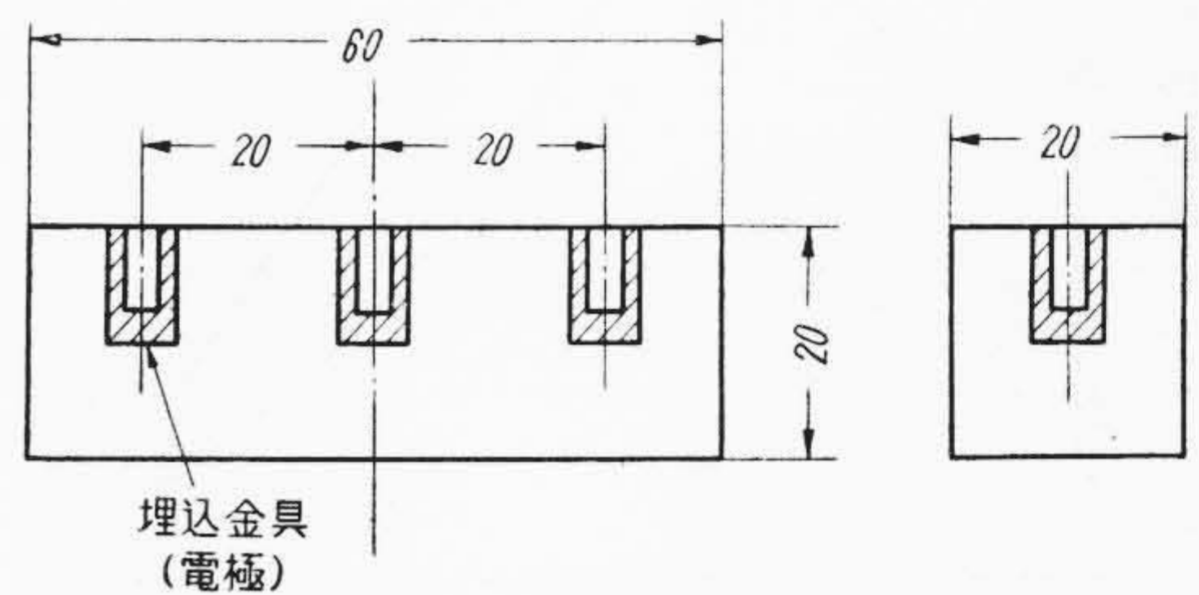
### 〔II〕 処理条件と電氣的性能

揮発分を種々変えた自社製スタンドライト成型材料 CP-11B (JIS PM-111 該当品) を用い第1表成型条件で成型した 100φ 円板および第1図に示す成型品を第2表に示す条件で処理した後その処理温度で耐電圧および絶縁抵抗を測定して（絶縁抵抗は氣中で耐電圧は油中で行つた。）これをそれぞれ第2図～第9図に示した。ここに揮発分とは成型材料 2 gr を 120±2°C で2時間処理したときの減量百分率をいう。

#### (1) 揮発分の影響

第2図、第3図（次頁参照）に示すごとく筆者等の実験範囲では揮発分と耐電圧とはほぼ直線関係を示している。すなわち揮発分の多くなるにしたがい、電氣的性能は低下している。

\* 日立製作所多賀工場



第1図 実用成型品  
Fig. 1. Moldings

第1表 成型条件  
Table 1. Molding Conditions

材 料 装 填 温 度 (°C)	130
成 型 最 高 温 度 (°C)	170
金 型 解 体 温 度 (°C)	170
成 型 圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	200

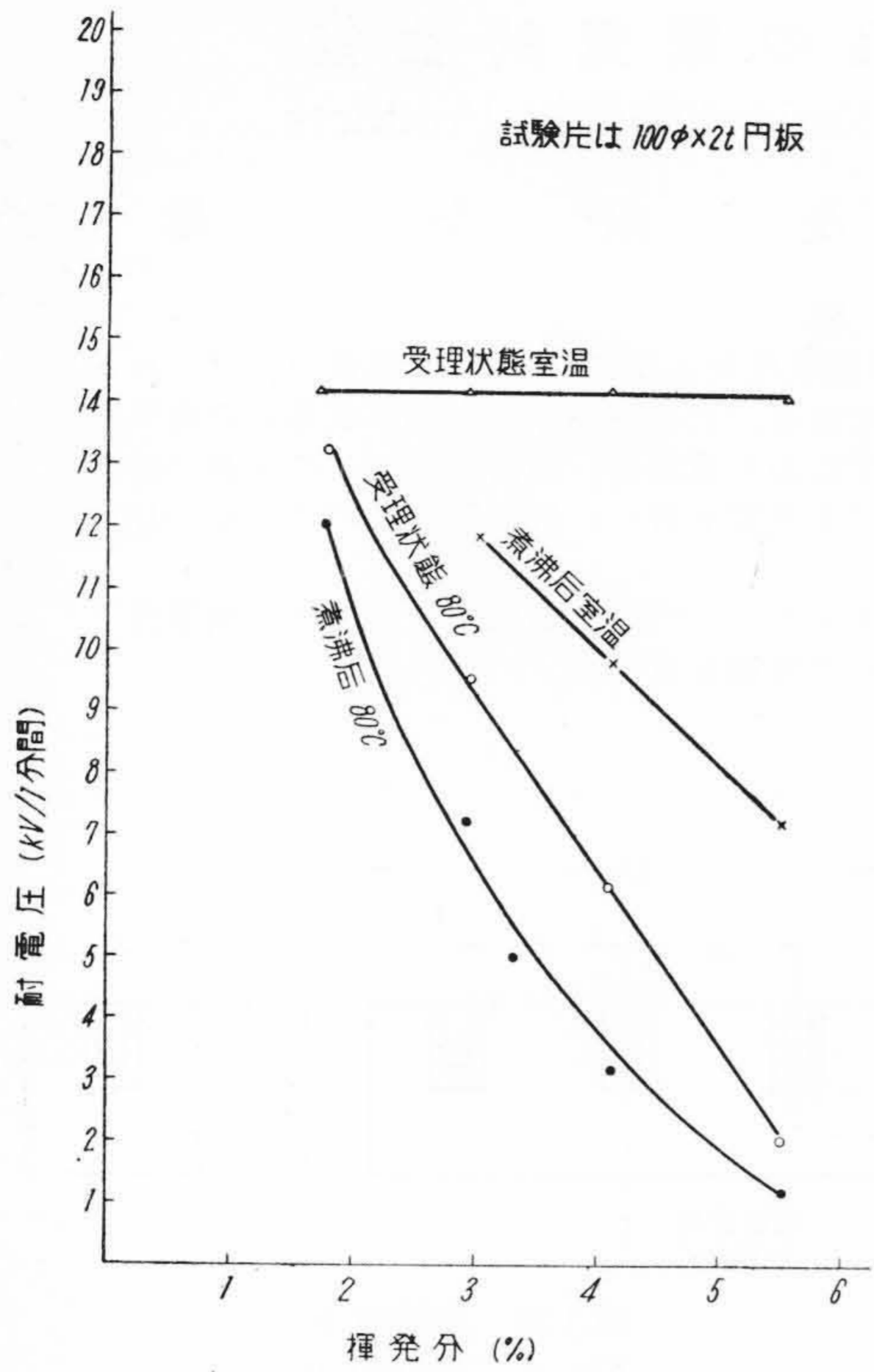
第2表 処理条件  
Table 2. Conditionings

処 理 条 件	処 理 内 容
受 理 状 態 室 温 (A)	受 理 状 態 の ま ま。
煮 沸 後 室 温 (B)	沸騰水中で2時間煮沸し、室温の流水中で30分冷却してから、後取出して乾いた布で水分を除去する。
受 理 状 態 80°C (C)	受 理 状 態 の ま ま、絶縁抵抗は 80°C 乾燥器中に30分保ち、耐電圧は 80°C 油中に30分間保つ。
煮 沸 後 80°C (D)	上 記 (B) の 煮 沸 処 理 後 (C) と 同 様 の 処 理。

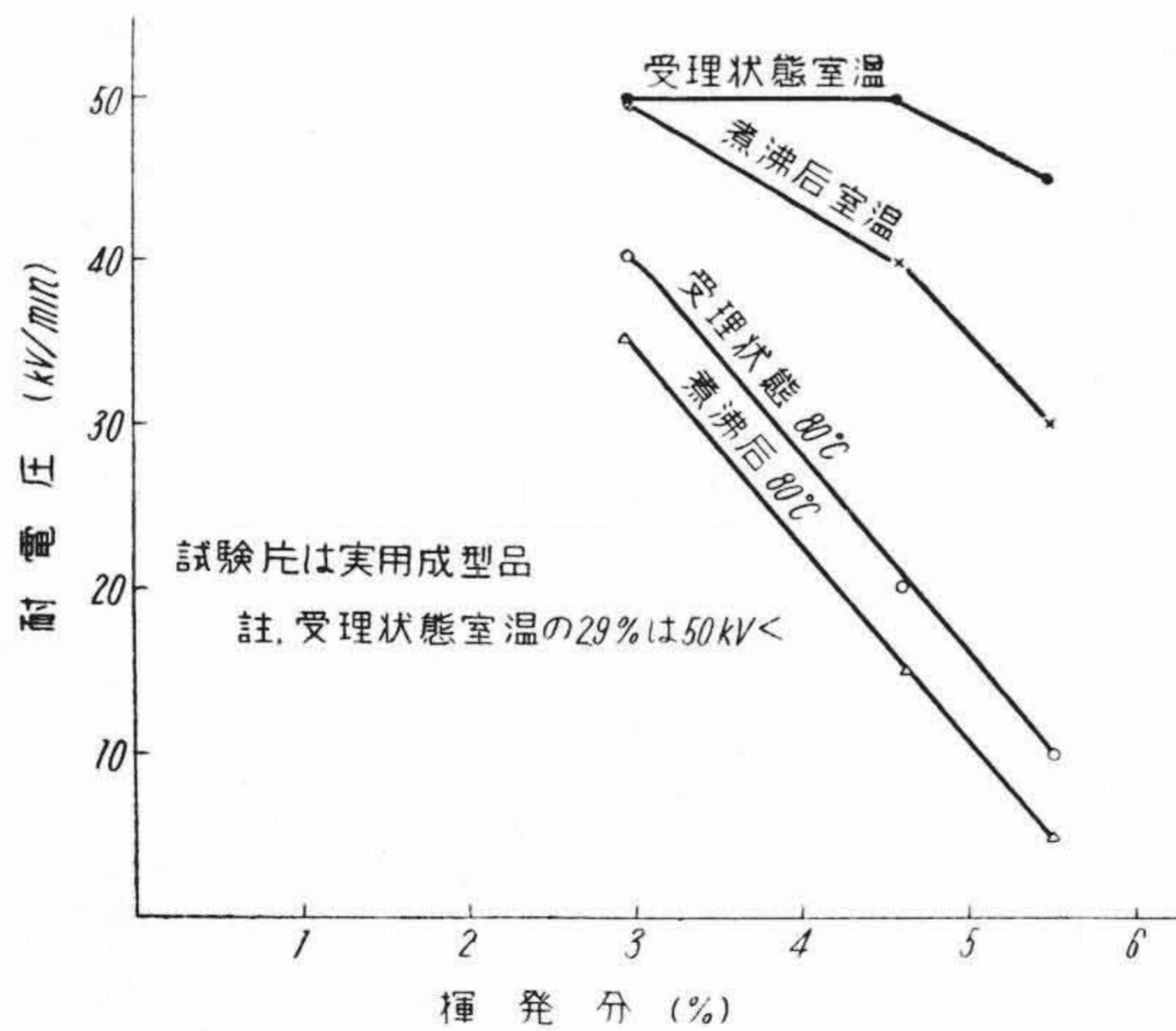
#### (2) 温度の影響

温度上昇とともに耐電圧、絶縁抵抗は第4図～第6図（次頁参照）に示すごとく、一般に低下の傾向を示したが、絶縁抵抗の低下は耐電圧の低下ほどいちぢるしくなかつた。また揮発分の多い程高温における電氣的性能、なかんづく耐電圧の低下が甚だしい。





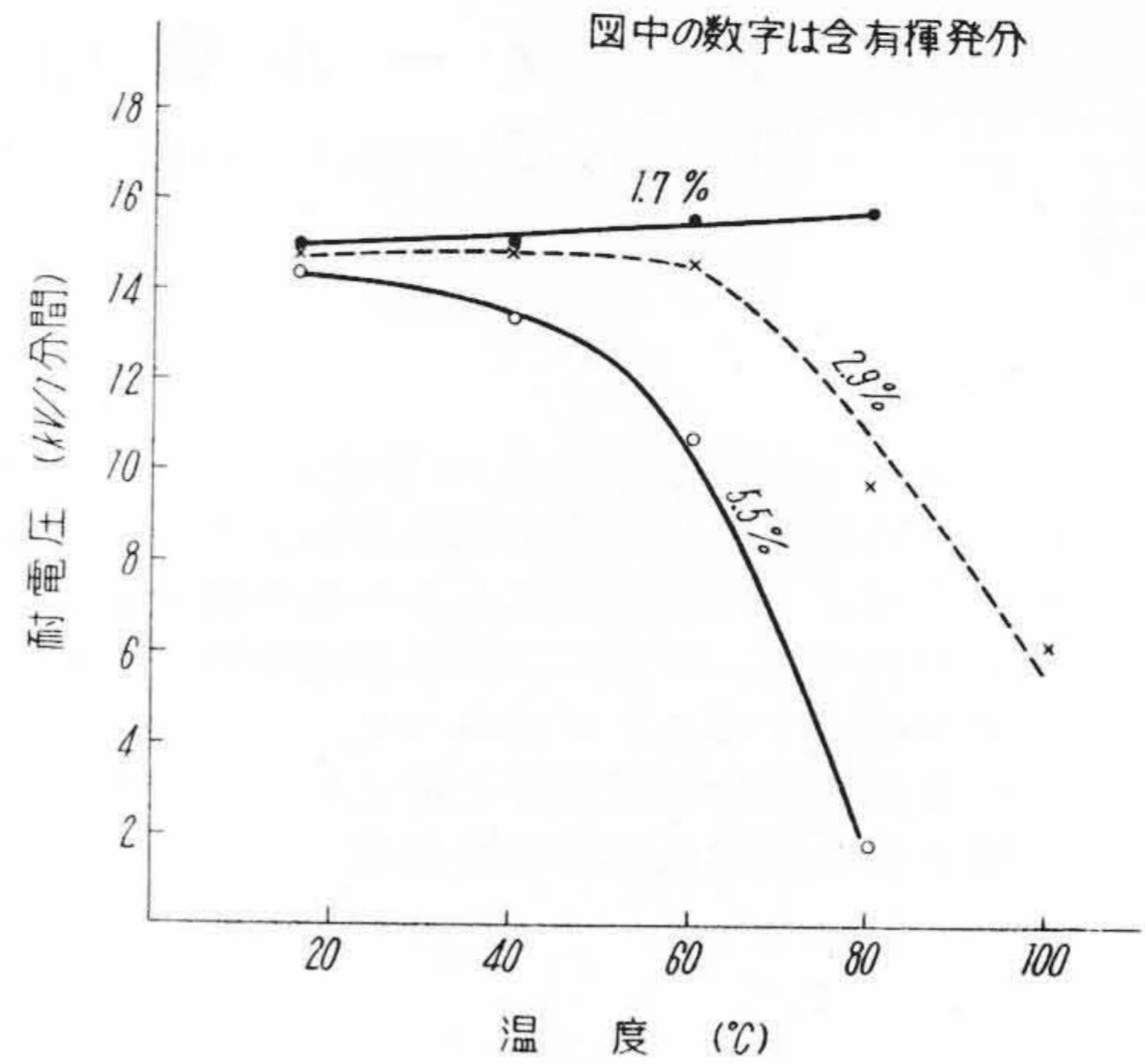
第2図 揮発分と耐電圧の関係 (試験片)  
Fig. 2. Breakdown Voltage vs Volatile Matter Content (Test Specimen)



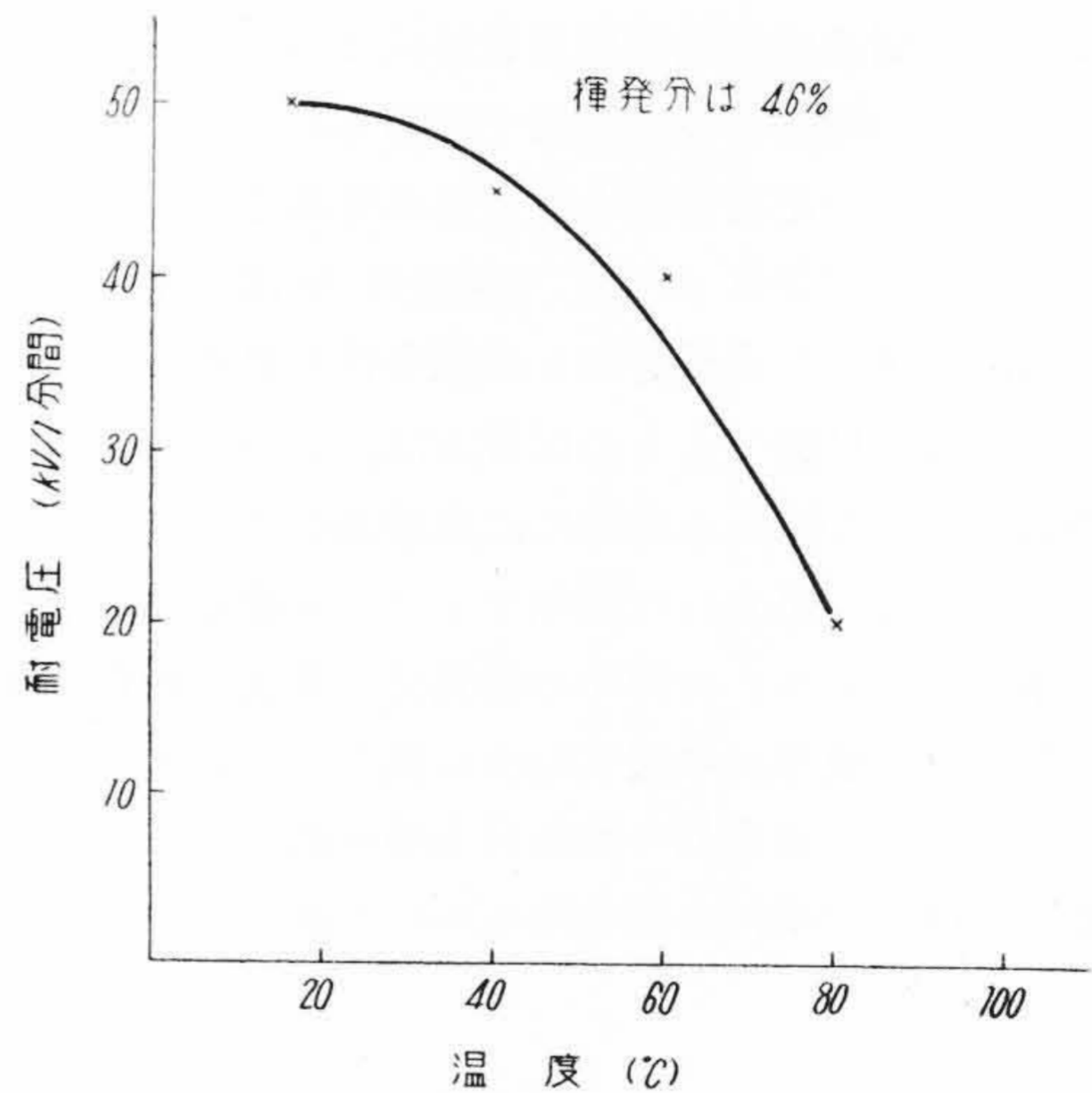
第3図 揮発分と耐電圧の関係 (実用成型品)  
Fig. 3. Breakdown Voltage vs Volatile Matter Content (Moldings)

(3) 吸湿処理の影響

第7図、第8図に示すごとく絶縁抵抗は吸湿処理時間に比例して低下し、その低下率は揮発分の多いもの程甚だしい。また耐電圧は実験の範囲内では比較的揮発分の



第4図 温度と耐電圧の関係 (試験片)  
Fig. 4. Dielectric Strength vs Temperature (Test Specimen)



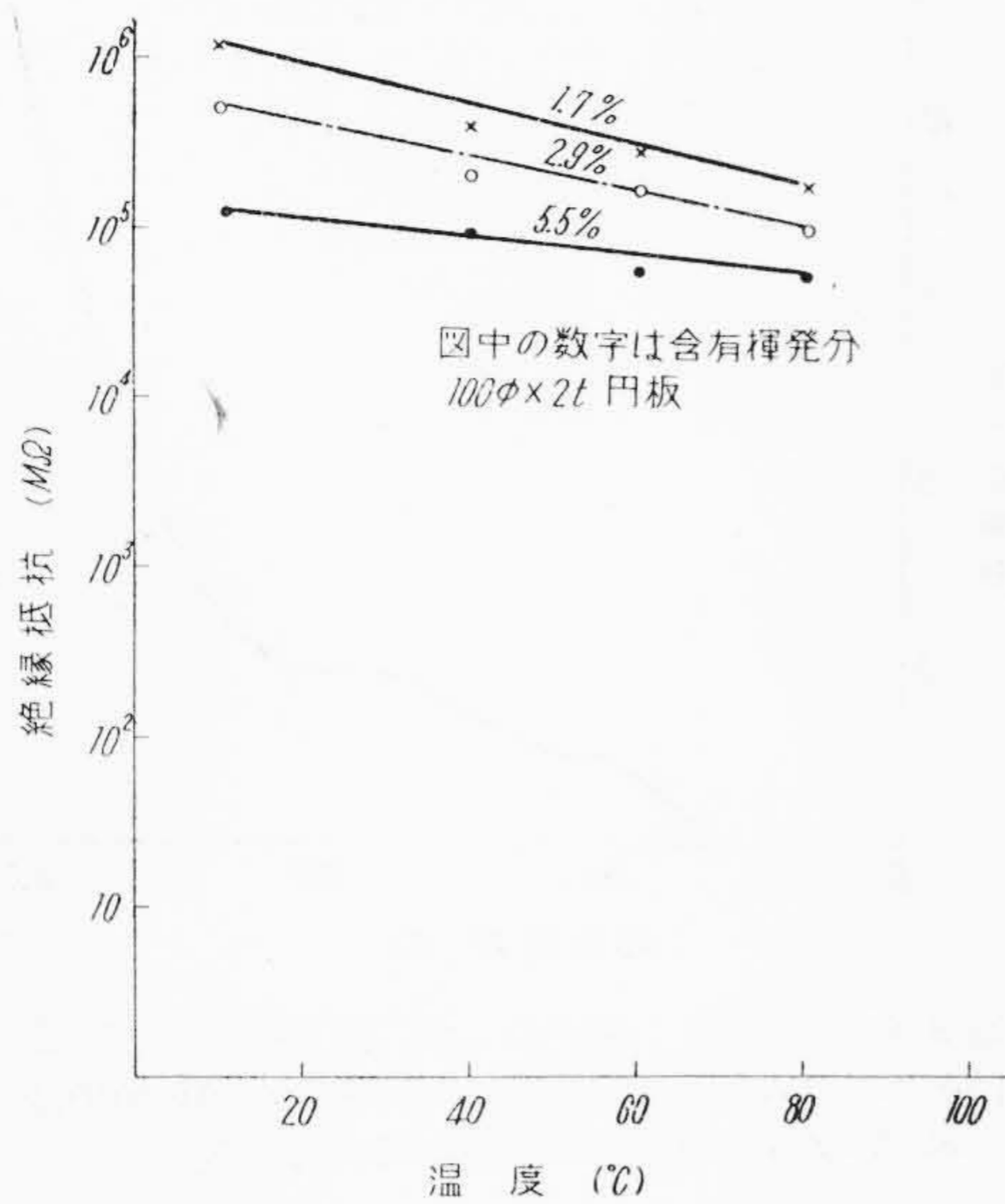
第5図 温度と耐電圧の関係 (実用成型品)  
Fig. 5. Dielectric Strength vs Temperature (Moldings)

少ない場合ほとんど影響なく、僅かに最も揮発分の多いもの(5.5%)のみが低下を示した。

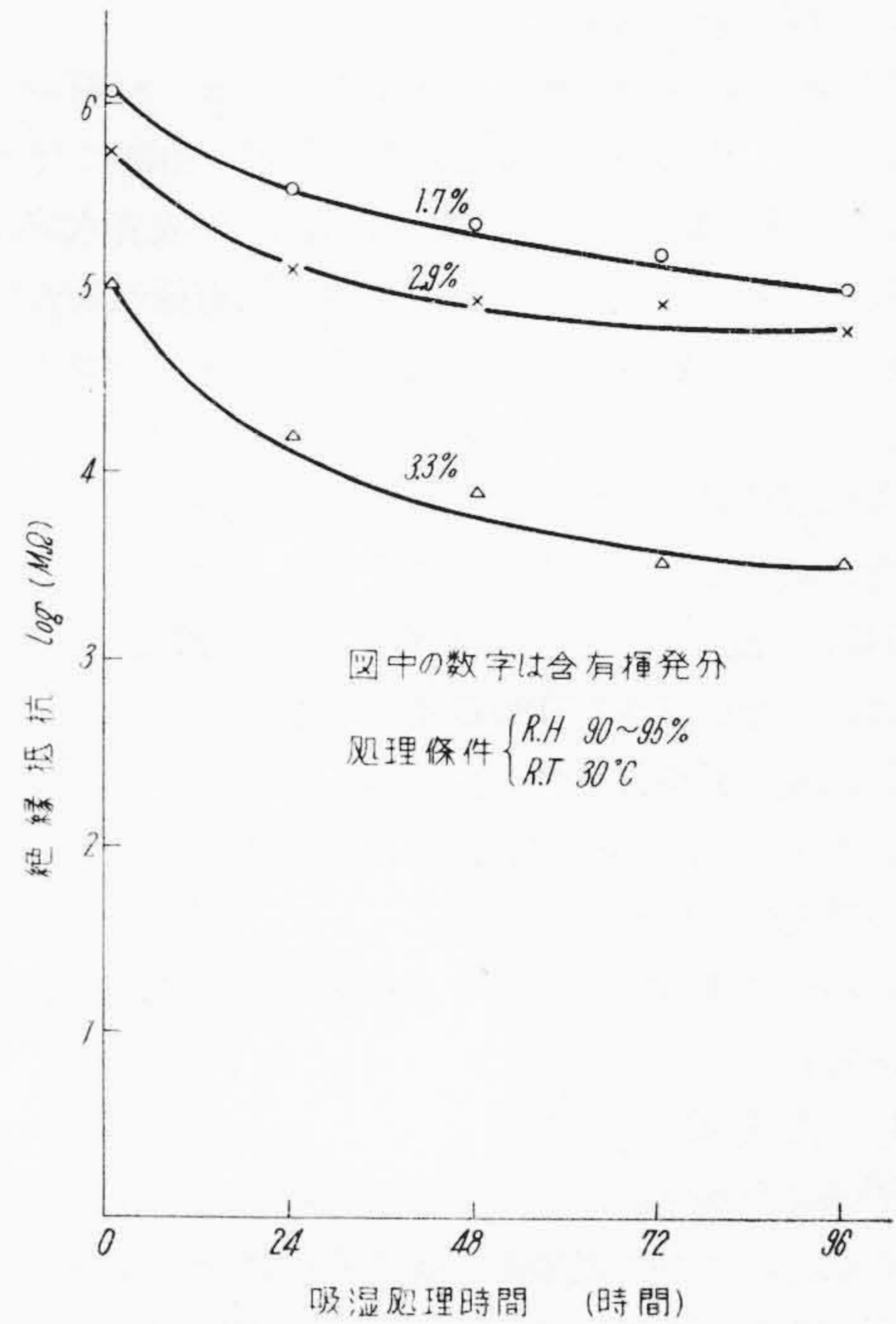
(4) 測定条件の比較

実物の場合受理状態室温測定では揮発分により耐電圧は50kV以上を示し、測定不能のものもあつたが、その他の場合は揮発分の影響を除外すれば、試験の苛酷性は下記の順位であつた。煮沸後80°C測定>受理状態80°C測定>煮沸後室温測定>受理状態室温測定。

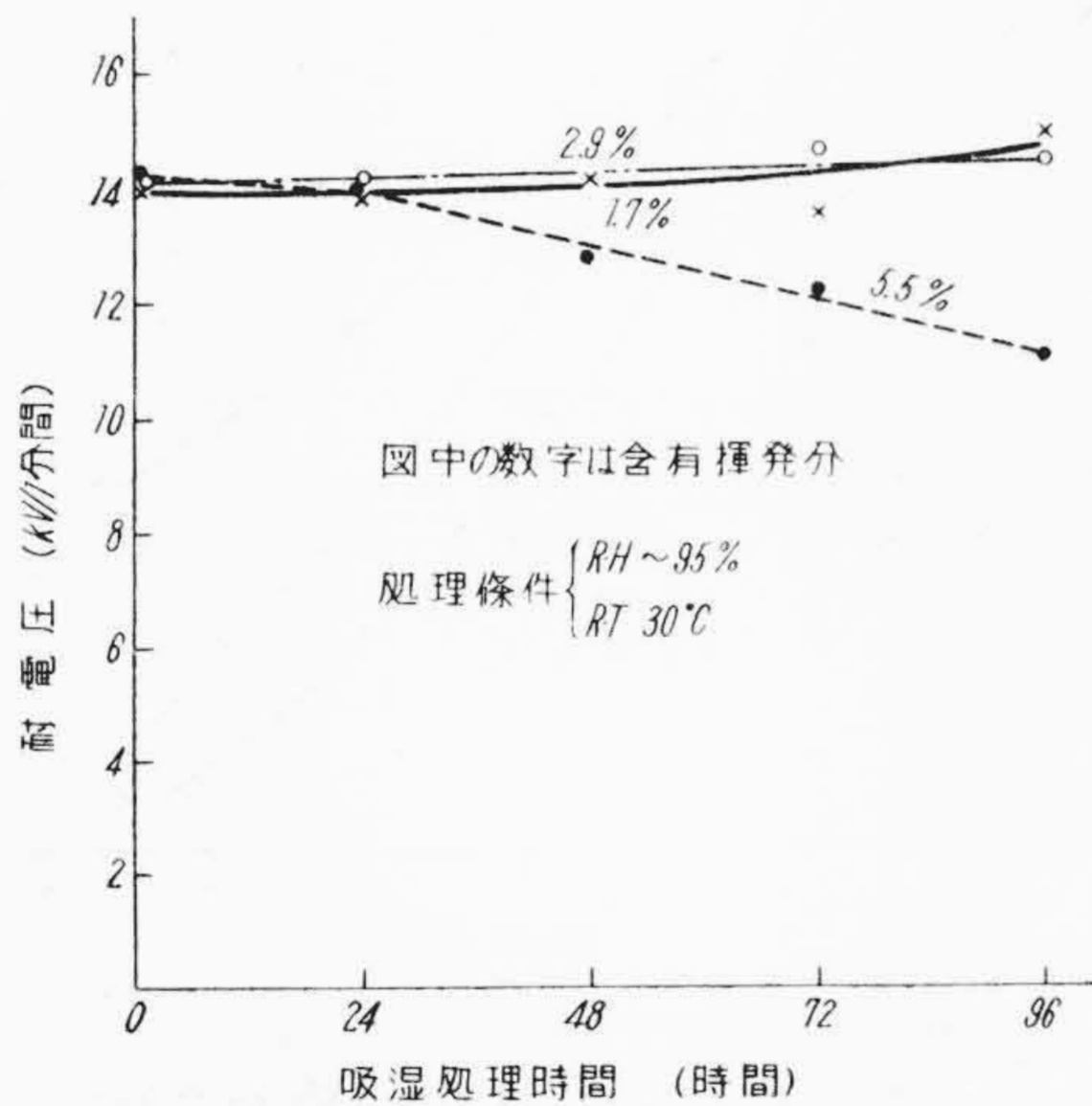
従来絶縁物の煮沸による性能低下はかなり過大視されていたが、今回の実験によりこの試験よりも受理状態高温処理の方が苛酷であり、煮沸後高温処理はさらに苛酷な方法であることが判明した。



第6図 温度と絶縁抵抗の関係 (試験片)  
Fig. 6. Insulation Resistance vs Temperature (Test Specimen)



第8図 吸湿処理時間と絶縁抵抗の関係 (試験片)  
Fig. 8. Insulation Resistance vs Time under Humidified Condition (Test Specimen)



第7図 吸湿処理時間と耐電圧の関係 (試験片)  
Fig. 7. Dielectric Strength vs Time under Humidified Condition (Test Specimen)

第3表 常圧および減圧乾燥法による揮発分と流れの関係

Table 3. Relation between Volatile Matter (%) and Flow (%) by Drying Methods

常 圧 乾 燥		減 圧 乾 燥	
揮 発 分 (%)	流 れ (%)	揮 発 分 (%)	流 れ (%)
2.35	80	2.12	83
2.18	75	1.72	78
1.82	75	1.70	78
1.80	68	1.27	73
1.56	65	1.20	70
1.39	48	1.11	70
1.37	45		

(5) 揮発分と流動度

材料中に含まれる揮発分を減少することによつて成型品の電気特性は向上するが、一方揮発分と材料の流れとは不可分の関係にあり、極端に揮発分を除去した場合は材料の流れが失なわれて成型は困難になり、ついには成型不可能に陥るので、成型操作上はなるべく流れを下げないことが望ましい。

第3表に常圧および減圧乾燥の場合の揮発分と流れを

示したが、常圧乾燥に較べて減圧乾燥は流れを低下することなく揮発分を低減することができる。

前記乾燥方式のほか赤外線予熱、高周波予熱による乾燥式ありこの方法はより短時間に揮発分の除去が可能のため、乾燥後も高度の流れの維持が可能である。

[III] 結果の考察

(1) 揮発分の影響と各種測定条件との間の関係



(A) 揮発分の影響

成型材料の揮発分と称されるものは (a) 材料中の固有水分 (b) 樹脂中の未反応物質, (c) 加熱に伴う縮合水分, (d) 製造工程中および保管中の吸着水分などに大別できる。そしてこれら総合された有極性物質は第2図に示すように成型品の耐電圧を左右する一要因として大きな地位を占めるものと考えられる。

つぎに成型品の加熱減量曲線について検討すると, 加熱温度に対する重量減少は, 第9図に示すようにおおよそ 60°Cより減少しはじめ, 100°Cで一旦緩慢になり, 再び加熱にともない減少し 180°C附近で緩慢になつている。100°C以前の減少は成型品中の水分とみなされ, つぎの 180°C 附近までの減少部分は未反応物質 (主にフェノール) の蒸発といわれている<sup>(1)</sup>。

したがって 125°Cで測定する揮発分の定義は前記のごとくあらわされる。

(B) 煮沸処理の影響

成型品は煮沸処理によつて大抵の場合若干吸水し, この吸着水分によつて成型品の劣化を促進する電気的性能は低下するがその度合は 100φ 円板, 実用成型品とも他の処理条件にくらべてすくなかつたのは注目に値するところであつた。

(C) 高温測定の影響

室温では揮発分の影響はほとんど認められないが, またはあまり顕著でなかつたが, 高温 (80°C) ではその影響がいちぢるしい。

成型品の電気特性の低下は成型品中の極性物質のイオン化現象に基き, このイオン作用により絶縁抵抗が低下し, 漏洩電流の増大に基く I<sup>2</sup>R 損の発熱と絶縁体の誘電体損失による発熱により耐電圧も低下するものと考えられている。しかるに極性物質のイオン化現象は低温では不活性であるが, 温度上昇とともに活発となるため, 室温では殆んど認められない揮発分の影響が高温であらわれてくるためであると考えられる。

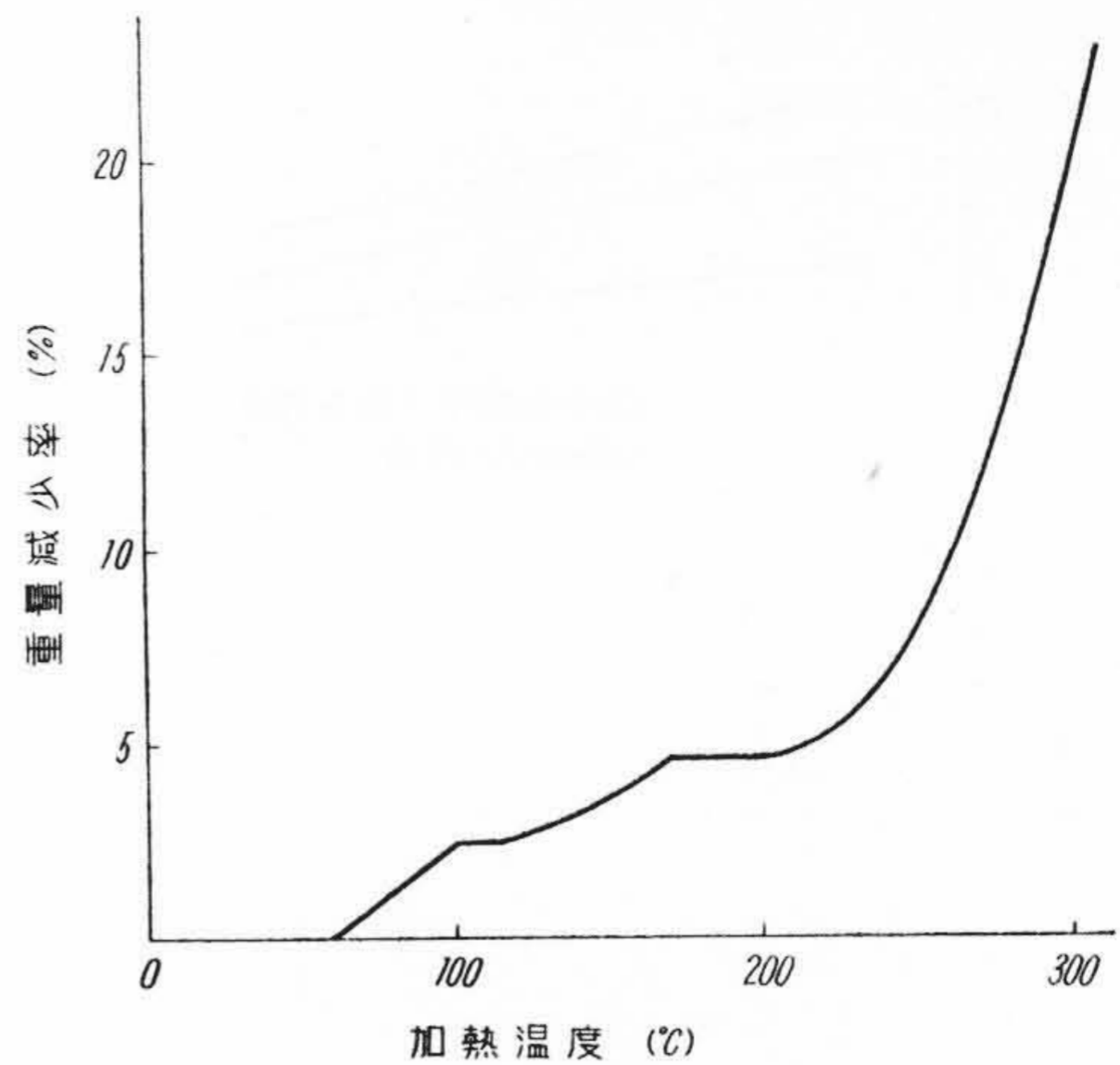
(D) 煮沸処理後高温測定の影響

本測定条件が上記 (B), (C) の理由により最も苛酷な条件であることは明白である。すなわち煮沸により含有揮発分が増加するほかさらに温度上昇に伴う含有揮発分のイオン化が促進される結果, これらの条件が重りあつて各単独条件の場合よりも電気特性の低下が大きいためであると考えられる。

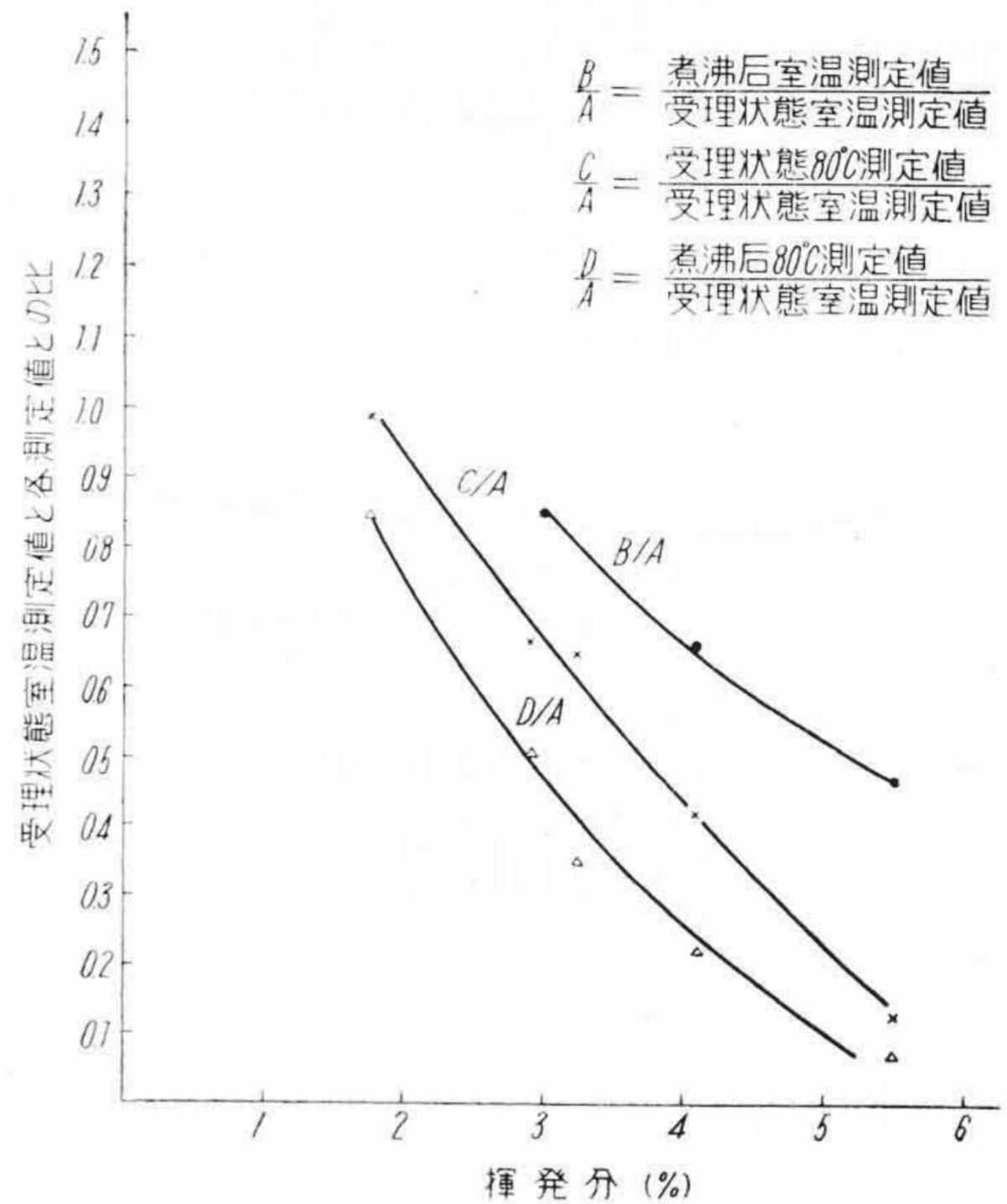
以上の事柄から従来室温測定値が同一の場合でも既述の各条件下で測定値に非常なバラツキが現われる主要因は含有揮発分によるものであるといえる。

(E) 測定条件間の関係

各揮発分毎に受理状態室温測定値 (A) を基準にした



第9図 成型品の加熱減量曲線  
Fig. 9. Weight Change Curve of Moldings at Various Heating Temperatures



第10図 測定条件間の関係  
Fig. 10. Comparison of Measuring Procedures

場合の各測定値の比と含有揮発分との関係を求めて第10図に示した。図に示すごとく各測定値とAの比率はいずれも含有揮発分とほぼ比例関係にある。つぎに各曲線間の間隔がほぼ平行であることから, 受理状態室温の数値に対して各測定値間の相互関係はいずれの揮発分の場合でもほぼ比例することがわかる。換言すれば受理状態室温測定値に対するある条件の低下率がわかれば, 他の条件の低下率も想定が可能であり, これらの関係の一例を示すと次式のようなになる。

受理状態 80°C測定の低下率 = A + 0.25 ただし  
煮沸後 80°C測定の低下率 = A + 0.40 A =  $\frac{\text{煮沸後室温測定}}{\text{受理状態室温測定}}$



(2) 揮発分と流れの関係

成型材料に流動性を賦与する因子としては、(A) おおよそ縮合状態“B”にある樹脂自体の可塑性、(B) 含有揮発分との2種に大別できると考える。一般にこの両者の和によつて成型材料は適当な流動性を保持している。しかるに後者の揮発分の除去によつて成型材料の流れは低下し、複雑な成型が困難若しくは不可能になる。

第1表に揮発分と流れの関係を示したが、普通製品が成型可能な限界は、大体 50~60% であるが、一般の材料を 100°C 以下の温度でこの程度まで乾燥した場合の揮発分は 1.5% 前後になる。しかるに性能測定の結果は、揮発分 1.7% でもかなり優秀な性能が認められ、実用上もこの程度の揮発分でかなり複雑な形状品まで成型が可能であり、また電気的性能も満足できるから、揮発分の管理によつて優秀な成型品を確保することが可能である。

(3) 脱湿乾燥法

材料中の揮発分を除去する場合にはなんらかの形で加熱を行うが、フェノール樹脂成型材料は熱硬化性のため脱湿操作によつて硬化反応が進み、材料の流動性は多少なりとも低下する。減圧乾燥は常圧乾燥に較べ脱湿効果が優れているため、加熱々量を減少しても同一効果をうる事が可能である。また減圧により未反応物質の沸点が低下し、常圧では不可能な未反応物質の除去も行なわれる結果、流動度の低下をかなり防止することが可能である。

赤外線乾燥、さらに高周波乾燥はきわめて短時間内に材料の温度を上昇することができるので、これらの方法を用いるときは脱湿以外に予熱も併せ行い同一材料を用いても他の乾燥法と較べて一段と好性能の成型品を得ることが可能である。

[IV] 結 言

フェノール樹脂成型品の性能を成型時の揮発分より観察して種々検討した結果下記のことが判明した。

(1) 揮発分の影響

成型時の材料中の揮発分は成型品の電気特性にいちぢるしく影響し、特に高温の場合、揮発分の多いものほど耐電圧、絶縁抵抗の低下率が甚だしい。

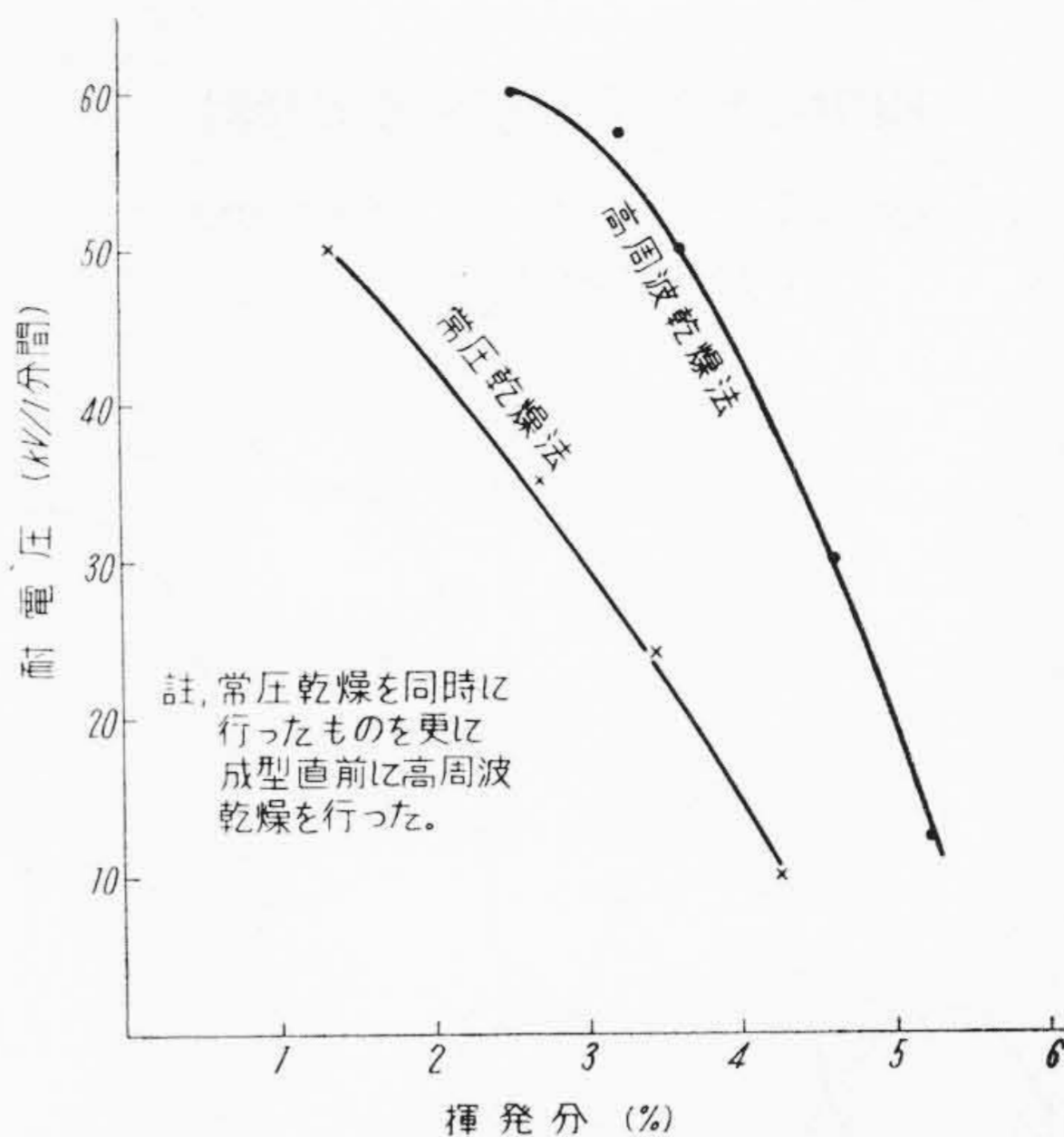
(2) 測定条件の苛酷性

測定条件の苛酷性は下記の順序で煮沸後 80°C 測定 > 受理状態 80°C 測定 > 煮沸後室温測定 > 受理状態室温測定

これら測定値間にはほぼ一定の関係が存在する。

(3) 揮発分の除去法

一旦吸湿した材料も適宜な乾燥処理により、その揮発



第11図 高周波乾燥法の効果  
Fig. 11. Effect of High Frequency Method

分を除去すれば性能の向上が可能である。その際材料の流動性を保持しやすい乾燥処理の順序は、高周波乾燥 > 赤外線乾燥 > 減圧乾燥 > 常圧乾燥であり、特に前2者は作業能率の点からも今後大いに取入れるべきである。

参 考 文 献

- (1) 横山：未発表
- (2) 松井，杉田：日立評論 23 627 (1940)
- (3) 西迫：東芝研究時報 18巻 11号
- (4) 磯野，小松，柴原：日立評論 29 85 (1947)
- (4) ASTM Special Technical Publication No. 161 (1954)

日立造船技報

Vol. 17 No. 1

目 次

- ◎ 深溶込溶接の実用化について.....柴柳 徹郎
- ◎ 抵抗線ひずみ計の測定精度に.....安田 益一  
関する研究.....坂本 勲
- ◎ 18—8 クラッド鋼の加工について..林 良三
- ◎ 電磁型回転計の指針の揺動に.....長畑 康夫  
関する研究
- ◎ わん曲管の応力ならびに降伏.....斎藤禎三郎  
について
- ◎ 油タンク船すまら丸の船こ.....落合 洋  
く工事について

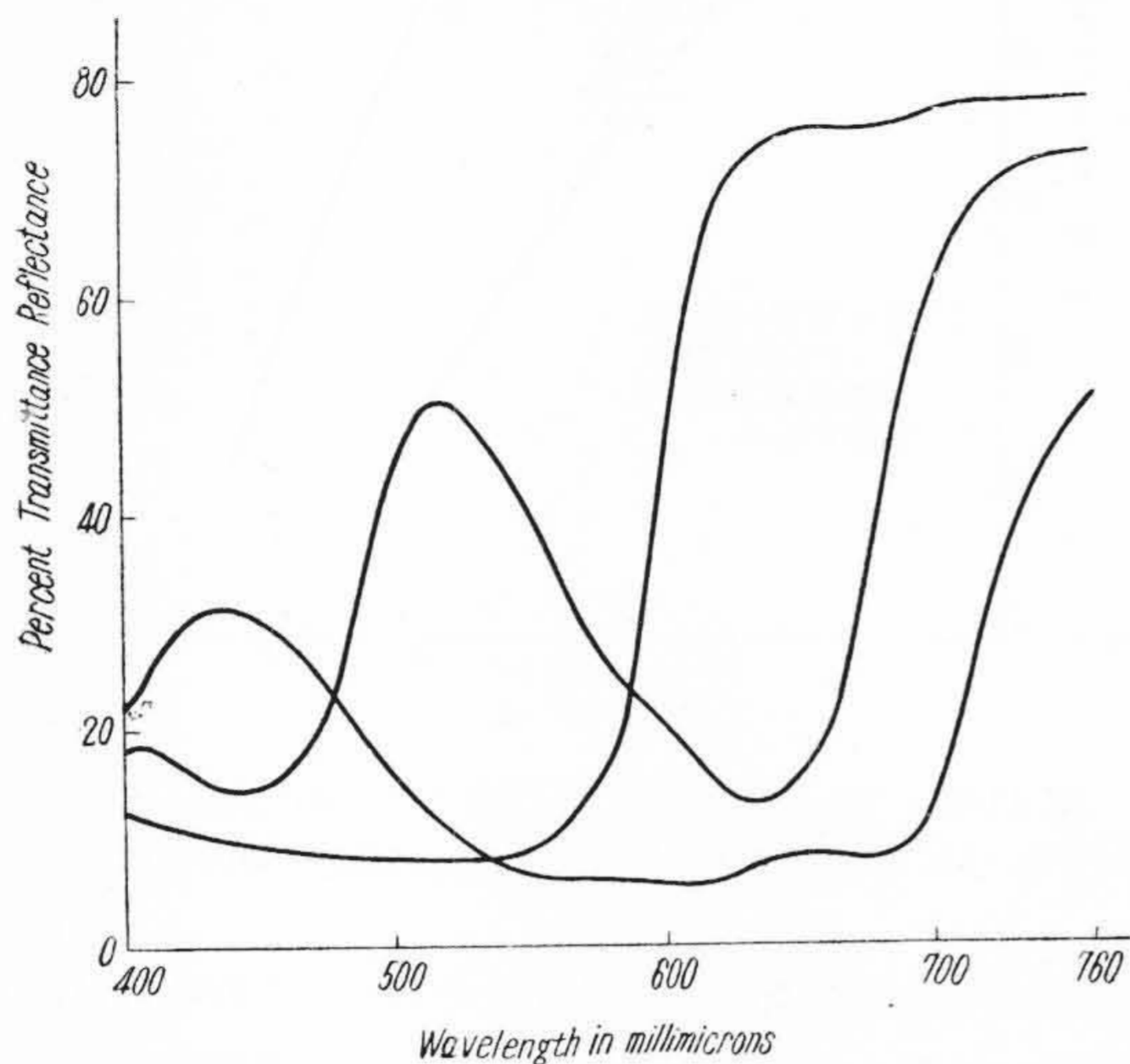
本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

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



EPR-1 型日立自記分光光度計

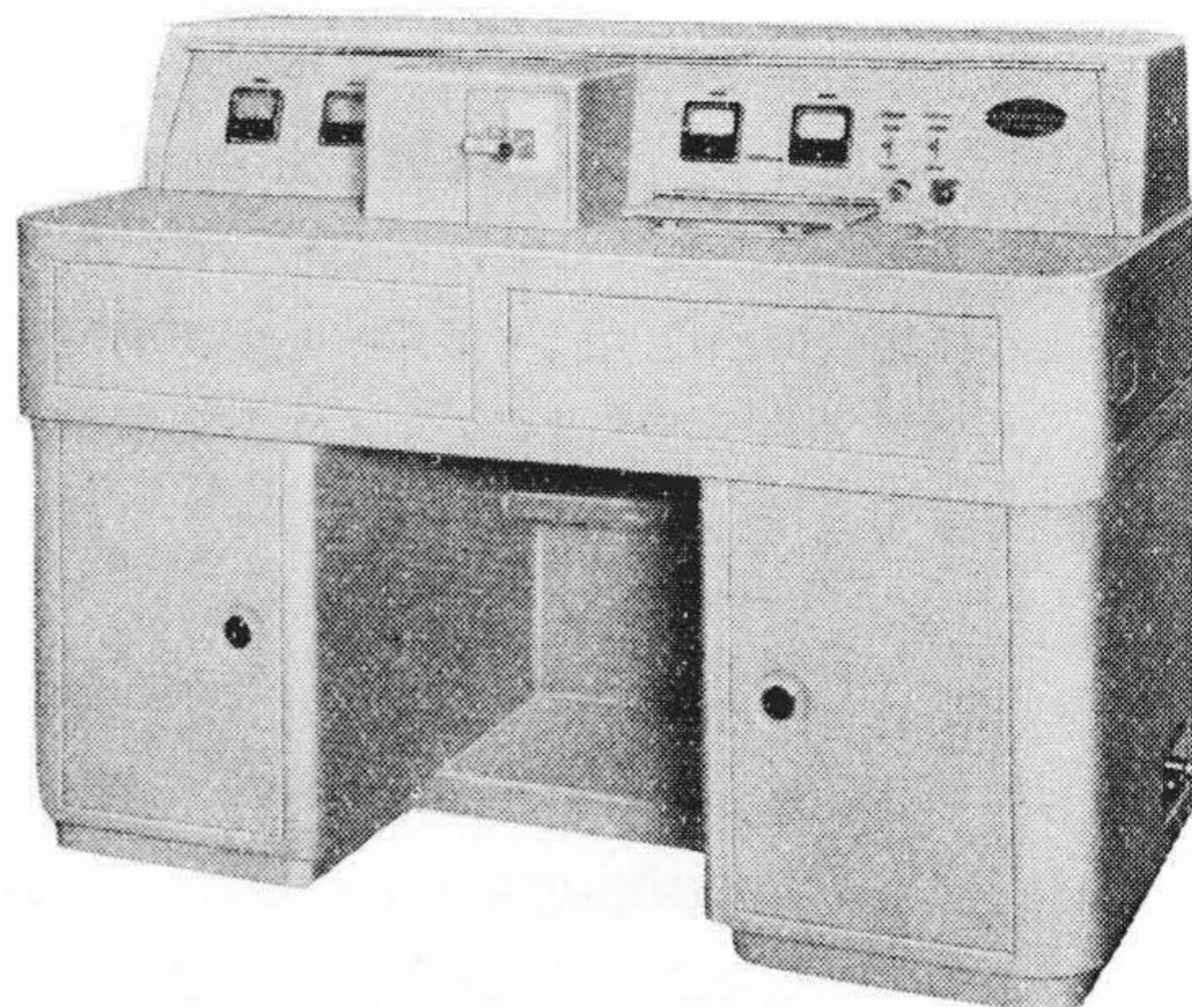
Type EPR-1 Hitachi Recording Spectrophotometer



第1図 印刷インキの分光反射率特性  
Fig. 1. Spectral Reflectance Characters of Printing inks

波長 400m $\mu$  より 760m $\mu$  までの反射率の自記測定装置で、被測定物を器体に取り付けスイッチを入れれば2~3分間で表面の分光反射率がカーブとなつてえられ、プラスチック、合成樹脂類の色の測定、管理において特に日常多数の試料を扱う部門に利用されている。

写真は EPR-1 型日立自記分光光度計で、グラフはこれによつてえられた印刷インキの反射率特性である。



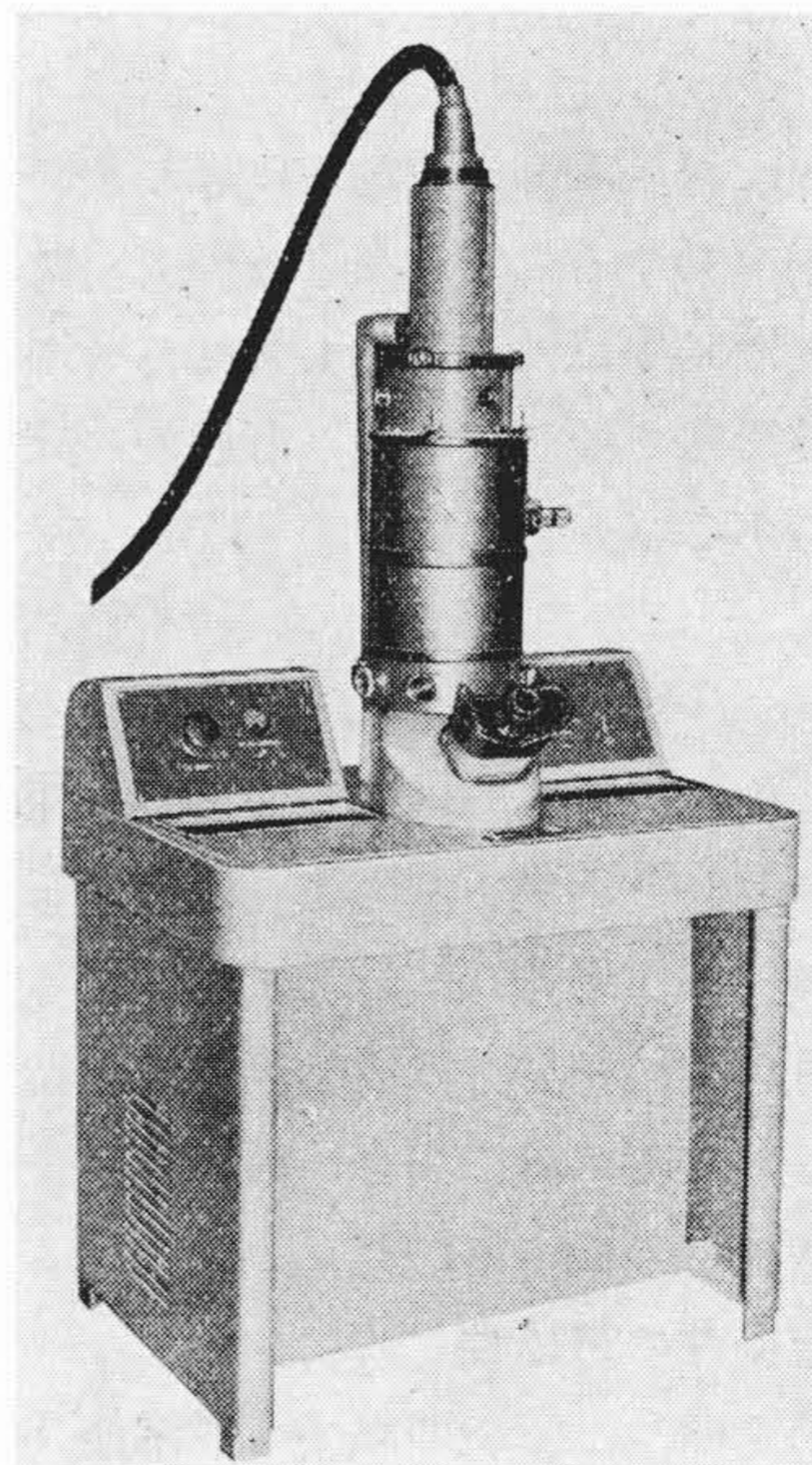
第2図 EPR-1 型日立自記分光光度計  
Fig. 2. Type EPR-1 Hitachi Recording Spectrophotometer

HS-4 型日立電子顕微鏡

Type HS-4 Hitachi Electron Microscope

永久磁石励磁方式による三段レンズ系電子顕微鏡 HS-4型が日立製作所で製品化された。その主なる仕様はつぎの通りである。

性能仕様	
加速電圧	50kV
電子光学系	対物レンズ。中間レンズ。投射レンズの三段レンズ方式
倍率	直接 $\times 800 \sim \times 8,000$ 観察 $\times 2.6$ および $\times 10$ ルーペ付 引伸 $\times 50,000$ 以上
分解能	50 Å
電子回折	分解能指数 $2 \times 10^{-4}$ 以上 最小制限視野 約 2.5 $\mu$
乾板	キャビネ $\frac{1}{3}$ 2枚撮り
排気時間	2分以内
消費電力	約 900W



第1図 HS-4 型電子顕微鏡  
Fig. 1. Type HS-4 Hitachi Electron Microscope