

シリコンワニスの諸問題

Problems Concerning Silicone Varnishes

中牟田昌治* 植木元司*

内容梗概

シリコンワニスには耐熱性にすぐれているが、その反面乾燥温度が高いために、従来のA種、B種のワニスにみられなかつた乾燥時の発泡、亀裂という問題を生ずる。また熱劣化に対してはすぐれているが、H種の使用温度または乾燥温度においては熱軟化あるいは熱脆化の問題を生ずることもある。一方特殊の化学構造のためと考えられるが、耐溶剤性や低温屈曲性にも思わざる難点が見出される。シリコンワニスのこれらの問題点について概説し、乾燥時の発泡、亀裂の問題に関してはその試験方法を述べ、日立シリコンワニスの性質を明らかにした。

〔I〕 緒言

珪素樹脂すなわちシリコンのすぐれた耐熱性および電気絶縁性についてはもはや多言を要しないところである⁽¹⁾⁽²⁾。シリコンはまたその著しい多様性によつてきわめて広い応用分野を持つている。すなわちガス状、液状、グリース状、ゴム状、強靱な塗膜、強固な固体などあらゆる形状で利用することができる。耐熱性についてはテフロンなどの弗素樹脂はシリコンに比肩するものであるが、上記のような多様性についてはシリコンにおよぶべくもない。シリコンのこの多様性がよく電気絶縁にH種なる新種を確立しえたのである(第1図~第3図)。もつとも現在のシリコンに欠けている形態としてポリエチレンテレフタレートのような強靱な皮膜になるものやポリエステルのようなキャストレジンなどのH種のもものが望まれる。

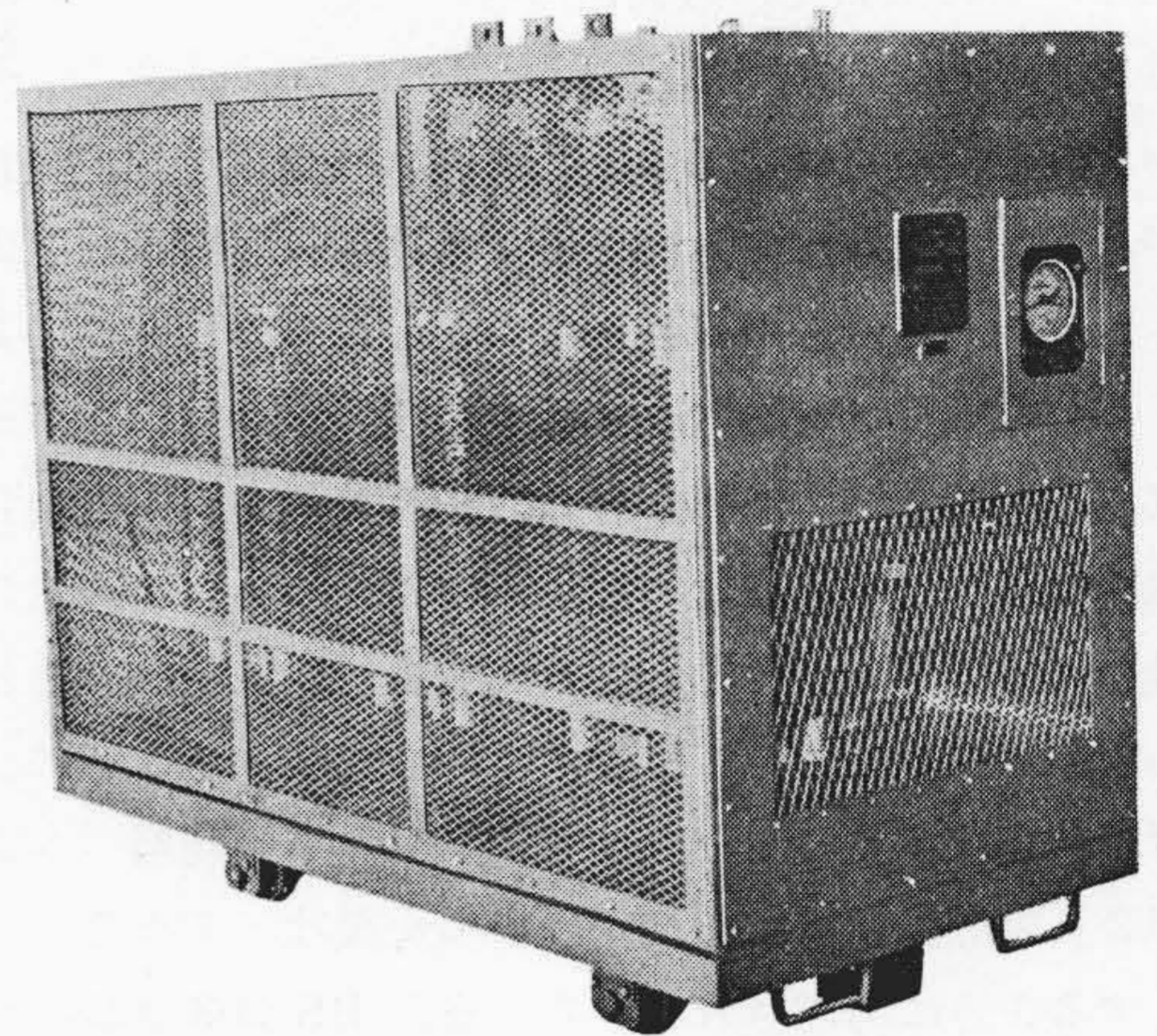
H種電気機器の絶縁材料の主体をなすものはシリコンワニスまたはシリコンゴムとガラスクロス、アスベスト、マイカなどよりなるテープ、布、板、管、積層品、型造品などである⁽³⁾。この他シリコンワニス処理したガラス巻線やアスベスト巻線、シリコンゴム被覆線、シリコンエナメル線などの電線がある⁽³⁾⁽⁴⁾。日立製作所においてはこれらの二次製品を製造するとともに、コイルワニスを始めとして多種類のシリコンワニスをも販売している。

シリコンコイルワニスは一般に乾燥に200~250°Cの高温を要する。このため従来のワニスにみられなかつた種々の問題を生ずる。またシリコンにはその特殊の化学構造のために思わざる欠点も見出される。これらの欠点の改良こそ最も期待されるものである。少しくこれらの問題について述べてみよう。

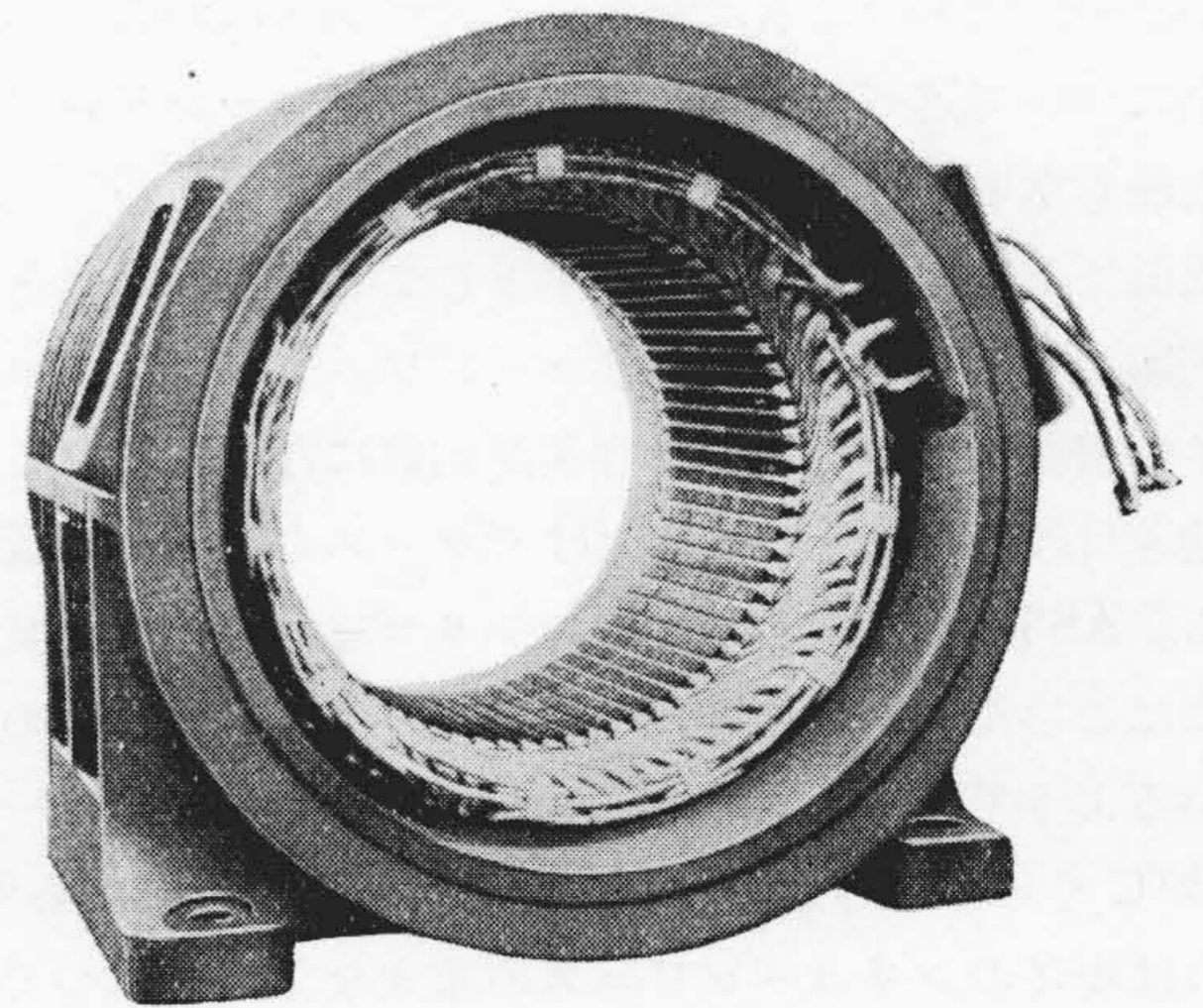
〔II〕 シリコンワニスの諸問題

ここでは主としてシリコンコイルワニスを問題とするが、シリコンコイルワニスを取扱つてみると従来の

* 日立製作所日立研究所



第1図 H種乾式変圧器 3φ, 400kVA, 3.45kV/210V
Fig. 1. H Class Dry Transformer 3φ, 400 kVA, 3.45 kV/210 V



第2図 15 kW H種誘導電動機の固定子
Fig. 2. Stator of 15 kW H Class Induction Motor

A種、B種のワニスに比してつぎのような点が問題になる。

- (1) 乾燥に高温を要する 200~250°C
- (2) 乾燥塗膜の耐溶剤性が悪い
- (3) 乾燥時の発泡

- (4) 乾燥時の亀裂
- (5) 乾燥塗膜の熱軟化あるいは熱脆化
- (6) 低温柔軟性が悪い

乾燥に高温を要することは耐熱性にすぐれた純シリコンワニスについては本質的な問題であろう。しかし乾燥温度が高いことは単に乾燥設備や金属材料に対する問題だけではなく、シリコンワニスに発泡、亀裂の問題を生ずる主要原因であり、また熱軟化、熱脆化に対しても条件をきびしくしている。

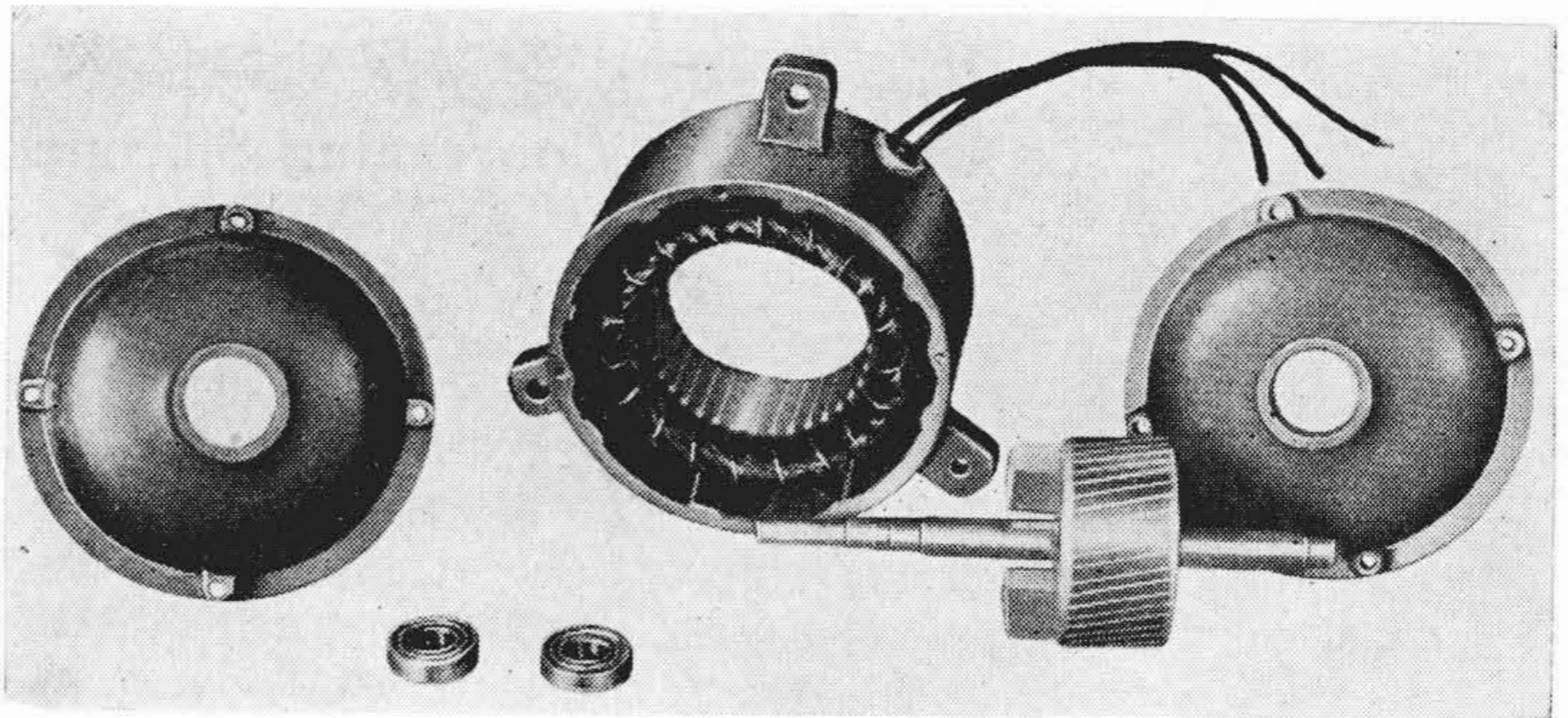
シリコンワニスには主として芳香族溶剤が用いられるが、シリコンワニスの乾燥塗膜は芳香族溶剤などに著しく弱い。この耐溶剤性ということは重大な問題である。これはシリコンワニス乾燥塗膜の三次元網状構造に欠点があるものと考えられる。シリコンゴムの場合には膨潤はしても崩壊はしないが、シリコンワニスの乾燥塗膜は崩壊剥脱する。これの改良は特に望まれるところであるが、なおワニス浸漬時間を短縮することにより若干防止できる。日立シリコンワニスの規格（本誌第102頁参照）中には耐溶剤性の項を設け、できるだけよくするように考慮されている。またHS-203は塗膜を犯す程度の少い特殊溶剤を用いたものである。

乾燥時の発泡、亀裂、乾燥塗膜の熱軟化あるいは熱脆化については項を改めて述べる。米国製品のカタログなどには一部発泡のことに触れたものがあるほかこれらの事項について述べたものはないが、シリコンワニス処理上最も重要な性質である。

低温で柔軟性の悪いことは主として布管用ワニスとして問題になる。たとえばシリコンワニスガラスクロスは冬期室温では硬くなつて作業が困難になり、またこれを巻き付けると、その操作だけでクロスの耐電圧が低下する。ASTM : D1346-54T のシリコンワニスの試験法にはこのための試験項目はないが、この性質を認めてはいるようである。シリコンワニスの乾燥塗膜は一般に30°C くらいから急激に硬化する性質を持っている⁽⁵⁾。これは現在のシリコンワニスの重大な欠点の1つである。日立シリコンワニスの規格中低温亀裂性として示されているように布管用のHS-701 およびコイルワニスHS-203 はこの点で他のワニスにくらべてすぐれている。なおシリコンゴムガラスクロスにはこのような問題はない。

〔III〕 乾燥時の発泡

シリコンコイルワニスの最終乾燥温度は一般に 200



第3図 シリコンエナメル線を用いたH種小型電動機
Fig. 3. H Class Small Motor with Silicone Enamelled Magnet Wire

第1表 日立シリコンワニス
Table 1. Hitachi Silicone Varnishes

種	類	記号	応用例
仕上用	シリコンワニス	HS-101 HS-102	加熱乾燥用(W-10 相当) 自然乾燥用)
	シリコンコイルエナメル	HS-105	W-18, W-19 等相当
	普通加熱乾燥シリコンコイルワニス	HS-201	
	超耐熱加熱乾燥シリコンコイルワニス	HS-202	
	特殊加熱乾燥シリコンコイルワニス	HS-203	
	速乾性加熱乾燥シリコンコイルワニス	HS-204	
	シリコンコアワニス	HS-301	W-30, W-33 等相当
	エナメル線用シリコンワニス	HS-401	W-41 相当
	ガラス巻線用シリコンワニス	HS-402	アスベスト巻線も同じもの
接着用	シリコンワニス	HS-501 HS-502	ヒートプレス用 } W-50 テープエンド接着用 } ~54等 相当
	フレキシブルマイカ接着用シリコンワニス	HS-601	GM, GMG 等製造用
	マイカプレート接着用シリコンワニス	HS-602	H級 #2~5 号板製造用
	布管用シリコンワニス	HS-701	W-73 相当
	積層、成型用シリコンワニス	HS-801	ガラス積層板
	防湿、撥水用シリコンワニス	HS-901 HS-902	加熱乾燥用 自然乾燥用

~250°C であるが、主溶剤の沸点はこの温度より低いために、適当な予備乾燥を行わねば著しく発泡する。これはシリコンワニスが発泡の安定度の大きい系であるために一層ひどい。発泡の原因としては縮合水の発生なども考えねばならないが、最大の原因は溶剤にあると考えられる。

この発泡性試験法としては種々研究の結果つぎの方法を実施している。第4図のような軟鋼製の皿を用い、これに入れる試料ワニスの量は乾燥後の厚さが1.1~1.3mmになるようにする。これをごみが入らないようにして1時間室内に放置した後、種々の方法で乾燥して発泡状況を観察する。試料は普通2皿としている。

乾燥法としては間で1度室温に冷却しながら段階的に温度を上昇せしめる方法が便利である。すなわち室温のものがある温度の乾燥器に入れ、所要時間後すぐ室内に

第 2 表 日立シリコーンワニスの鉄皿法無発泡乾燥スケジュール

Table 2. No Bubbling Baking Schedules by Steel Dish Method of Hitachi Silicone Varnishes

ワニスの種類	鉄皿法無発泡乾燥スケジュール			
HS-201	または	100° 4hr	130° 2hr	200° 2hr 200° 2hr
HS-202	または	100° 2hr 100° 8hr	130° 4hr	200° 2hr 200° 2hr
HS-203	または	100° 2hr 100° 8hr	150° 2hr	200° 2hr 200° 2hr
HS-204		100° 2hr	150° 4hr	200° 2hr
米国製品A	または	100° 4hr	130° 2hr	200° 2hr 200° 2hr
米国製品B		100° 4hr	130° 4hr	200° 2hr

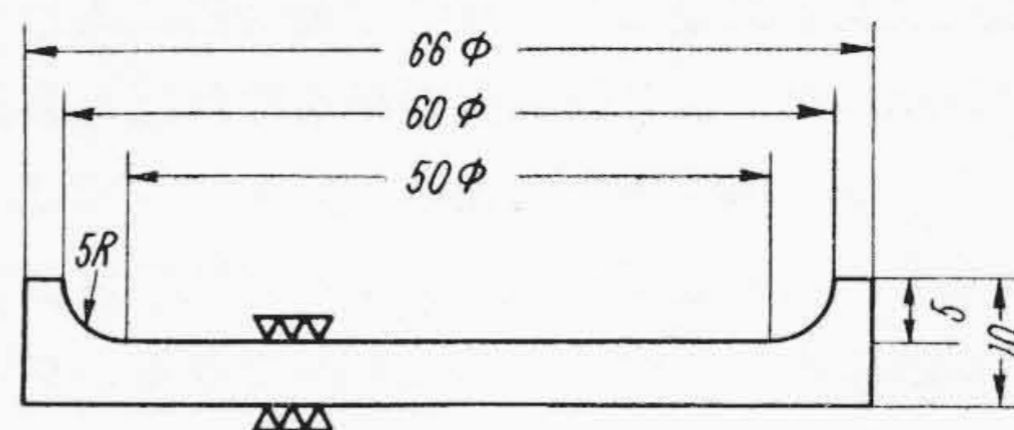
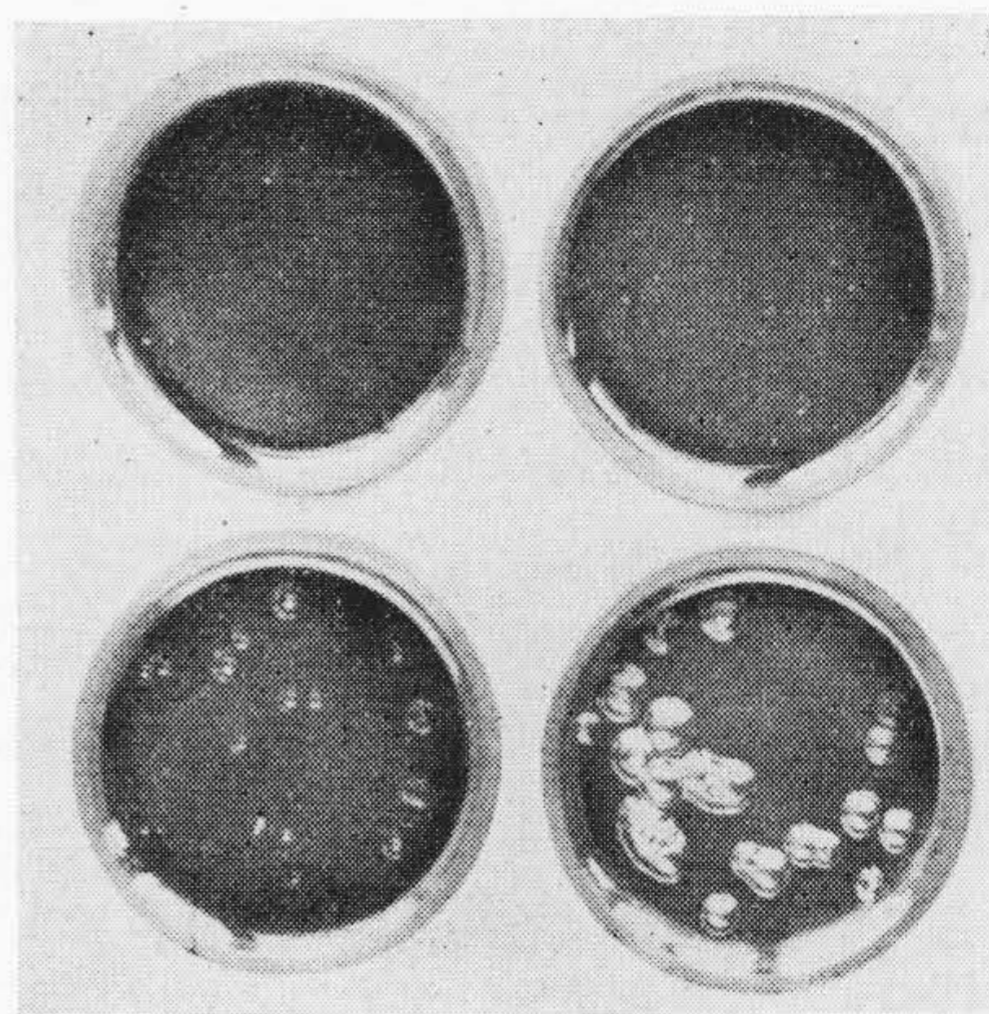
取出し、室温に1時間放冷した後つぎの温度の乾燥器に入れるという方法である。乾燥器中では皿を水平に置くことが重要である。

ワニスの発泡性の比較試験にはそれらのワニスに相当したある一定の乾燥方法によつて発泡状況を比較すればよい。この方法による発泡の比較例を第5図に示す。これはワニス試作品の比較試験の例である。またこの方法を用いて無発泡になる乾燥スケジュールすなわち鉄皿法無発泡乾燥スケジュールを求めることによつて実際の乾燥方法の指針とすることができる。しかし発泡は塗膜の厚さ、塗膜基体の構造、材質に関連するから実物の乾燥法の決定には多くの実験、試作を必要とする。

第2表に日立シリコーンワニスの鉄皿法無発泡乾燥スケジュールを米国製品と比較して示す。ただし乾燥時間は2時間を単位としている。また発泡試験は200°C 2時間後 250°C 2時間を行うが、表には省略した。すなわち同表の場合にはつぎに 250°C にしても異常はない。

米国製品Aは特に発泡の少ないものであるが、HS-201はこれと同等である。なおHS-201の耐熱屈曲性は米国製品Aよりすぐれている。米国製品BはHS-204に類似の速乾性のものである。HS-202およびHS-203はHS-201に比べ予備乾燥に長時間を要するが、HS-202は特に耐熱屈曲性にすぐれたものであり、HS-203は前記のごとく低温屈曲性にすぐれ、シリコーンワニス塗膜を犯すことが少く、また後記のように熱軟化あるいは熱脆化の点で最もすぐれたものである。

発泡の性質についても種々研究したが、発泡は乾燥途中の発生時期によつて3大別して考察することができる。すなわち溶剤の沸点以下での発泡を初期発泡、沸点以上での発泡で後期発泡に属しないものを中期発泡とする。後期発泡は塗膜が相当硬化してから塗膜を押し割るようにして発生し、塗膜の表面に浮かずに主として塗膜内にあるものである。初期発泡はごみなどに起因するこ

第4図 発泡試験用軟鋼製皿
Fig. 4. Mild Steel Dish for Bubbling Test第5図 鉄皿法による発泡の比較試験例
Fig. 5. An Example of Relative Bubbling Tests by Steel Dish Method

とが多い。中期発泡は主として溶剤による普通の発泡である。後期発泡は亀裂の原因になるために特に問題になる。

[IV] 乾燥時の亀裂

シリコーンコイルワニス乾燥後亀裂を生じていることがある。この亀裂は主として冷却初期に発生するもので、塗膜と塗膜基体との膨脹係数の差が問題になる。しかしこの種のシリコーンワニスの乾燥塗膜の体膨脹係数は筆者らの測定した2例では共に0.00055であつたが、亀裂性には相当差があつたこの2例で塗膜の乾燥中の収縮状態を調べると、亀裂性の少ないものは塗膜がある程度硬化した後はほとんど収縮せず、亀裂性の大きいものはその後も相当収縮するものであつた。したがつてこの性質と乾燥塗膜の剛性とによつて亀裂性が異なるものと考えられる。これはシリコーンレジンの組成によつて異なるが、組成は他の性質に関連しているから、亀裂性のみを自由に変えることはできない。

亀裂性は乾燥方法に関連するために、亀裂試験は鉄皿法無発泡乾燥スケジュールを求めた後、その試料で継続して行つている。亀裂試験は250°C 2時間と室温1時間との加熱冷却サイクルを行うのである。すなわち発泡試験で最初の250°C 2時間を終了したときすぐ室内に取出

し、1時間放置した後また250°Cの乾燥器に入れる。これを5回繰返したとき2皿共亀裂がなければ亀裂試験に合格としている。第3表の乾燥スケジュールではいずれも合格である。なお亀裂性の差はこの方法で亀裂を生ずるまでの回数によつて比較することができる。ワニスによつて相当の差がある。

日立シリコンコイルワニスはこのように急冷しても亀裂を発生しないようなものにしてある。しかしもし乾燥法が不適當で後期発泡を生じた場合には、これが弱点となつて200°C 2時間または最初の250°C 2時間で亀裂することが多い。したがつてこれを早期亀裂と称している。鉄皿法による早期亀裂の例を第6図に示す。これは予備乾燥の著しく不足している例であるが、図中5個の泡は中期発泡であり、亀裂の通つている2個所のふくらみおよび中央の亀裂の交点の所が後期発泡である。

シリコンコイルワニスにはその種類によつて無発泡乾燥スケジュールより予備乾燥が少し不足したときに後期発泡を生じやすいもの（主として硬化の早いもの）と発泡しても中期発泡となつて亀裂にはならないものがある。これによつて早期亀裂性が異なるわけである。この傾向を第3表に示した。

HS-203 は多くのすぐれた性質を有しているが、亀裂性ではこのように欠点がある。しかし充分の安全率をみた乾燥法をとればよい。HS-201 は米国製品Aよりもすぐれている。速乾性のHS-204 も米国製品Bにまさるとも劣らない。

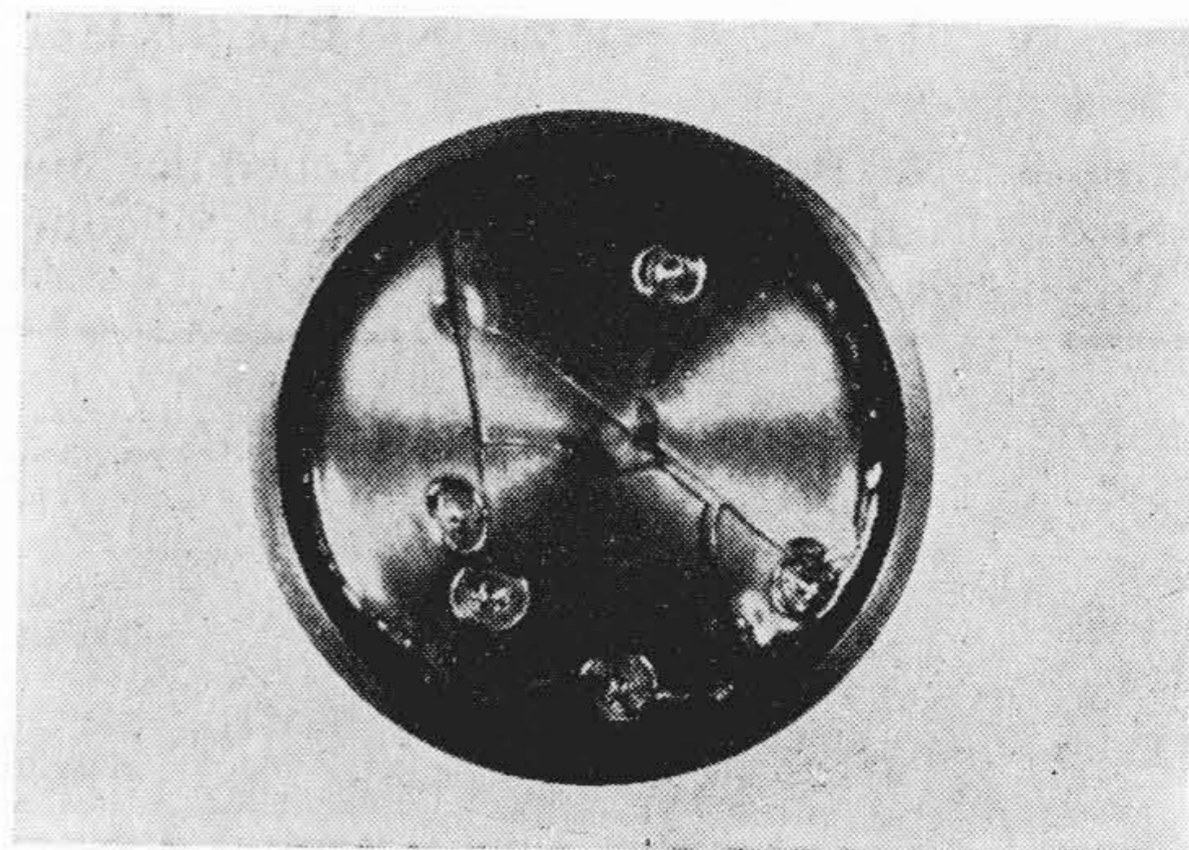
〔V〕 熱軟化あるいは熱脆化

耐熱性という言葉は2様に使用される。すなわち熱劣化に耐えるという意味と、高温においても軟化あるいは脆化しないという意味である。熱劣化の点ではシリコンはきわめてすぐれているが、シリコンワニスの乾燥塗膜でも熱軟化あるいは熱脆化の点では問題を生ずる場合がある。この性質は乾燥程度にもよるから、乾燥条件と関連して研究しなければならない。

乾燥塗膜を削り取つて、これの流動の性質をフローテスターを用いて種々の荷重の下で室温から250°Cにわたつて研究することによつて、熱軟化あるいは熱脆化の性質を知ることができる。詳細は別の機会に譲るが、この研究によつて乾燥塗膜の強度と温度との関係、ワニスの硬化の速さ、最終乾燥条件など種々の知識がえられる。たとえばHS-203は最も高温強靱性のものである。

〔VI〕 結 言

以上シリコンワニスの諸問題について概観し、乾燥時の発泡、亀裂に関してはその研究方法と対策とについ



第6図 鉄皿法による早期亀裂の例
Fig. 6. An Example of Early Cracking by Steel Dish Method

第3表 早期亀裂性
Table 3. Tendency of Early Cracking

日立シリコンワニス	早期亀裂性
HS-201	無発泡乾燥スケジュールより予備乾燥が相当不足しても亀裂にはならない。
HS-202	少しの不乾足では亀裂にならない。
HS-203	少し不足すれば亀裂する。
HS-204	少し不足すれば亀裂しやすい。

てやや詳細に述べた。現在のシリコンワニスについてはその性質も解明され、取扱い方法も明らかになつたが、いくつかの欠点の改良には困難な道を進まねばならないであろう。しかし本邦におけるシリコンの製造も軌道に乗つたのであるから、原価低減への努力とともに、基礎的研究によつてシリコンあるいはその他の耐熱材料に一大飛躍がもたらされることを期待する。

参 考 文 献

- (1) 日月：日立評論 36 1397 (1954)
- (2) 中牟田：マテリアル 3 4号 22 (1955)
- (3) 日立評論 37 361 369 (1955)
- (4) 吉川，中牟田：日立評論 35 1091 (1953)
- (5) 友部：日立評論 35 1099 (1953)

「日立評論」綴込みカバー

特価1組 ￥100 (郵送料共)

「日立評論」の綴込み用として美しい綴込みカバーを発売致しております。

御希望の方には実費でお頒ち致しておりますから下記に御申込み下さい。

日 立 評 論 社

東京都千代田区丸の内1の4(新丸ビル7階)

振替口座 東京 71824