

# ポリエステルガラス積層板の熱劣化について

## On Thermal Degradation of Polyester Glass Laminates

宮入 真 亀 男\* 小 川 哲 郎\*

Makio Miyairi Tetsuo Ogawa

### 内 容 梗 概

不飽和ポリエステル樹脂を用いた成型品やガラス積層品が、電気絶縁材料の分野で実用化されつつある。電気絶縁材料においては湿気に対する挙動と、熱劣化が重視される。この点を明らかにする目的で、日立製作所製ポリエステル樹脂の一つポリセット 51 を結合剤としたガラス積層板 4 種(無アルカリガラス布 2 種, 含アルカリガラス布 2 種) を作り, これらの熱劣化による特性変化を市販のフェノールガラス積層板, メラミンガラス積層板と比較検討した。150°C 加熱による重量変化や, 熱劣化前後の吸水量, 機械的, 電気的特性の測定結果では, 無アルカリガラス布を用いたポリエステルガラス積層板が良好で, 前報の吸湿特性もあわせ考えるときは, すぐれた総合特性をもっていると判定された。含アルカリガラス品は織方のいかに問わず, 絶縁材料を目的とした基材として不適當であった。

### 1. 緒 言

ポリエステル樹脂を結合剤とし, ガラスせんいを補強材とした成型品やガラス積層板が, 電気絶縁材料として応用されてきている。このものは元来構造材料として発達してきたために, 電気絶縁材料を目的として検討された資料が乏しい。そこで新しい絶縁材料として進出しつつあるポリエステルガラス積層板の諸特性を明らかにすることが要望されている。前報<sup>(1)</sup>では, 日立製ポリエステル樹脂ポリセット 51 を結合剤とし, ガラス基材には含アルカリガラス布 2 種(平織, あや織)および無アルカリガラス布 2 種(平織, 朱子織)を選んでガラス積層板を製造し, これらの電気特性の一部および吸湿特性を市販のフェノールガラス(無アルカリ, 平織), メラミンガラス(無アルカリ, 平織)積層板と比較検討した。なお新材料を採用する場合に劣化特性が重視されるので, 本報ではさきの研究に引き続いて加熱劣化前後の特性変化をしらべた。

### 2. 供試料ならびに実験方法

#### 2.1 供 試 料

供試ガラス布ならびに積層板は前報<sup>(1)</sup>と同じものを用いたが, 本報に必要な諸項目は第 1 表に抜粋した。

#### 2.2 実 験 方 法

試片を 150°C の定温乾燥器中で所定日数加熱劣化させたのちこれを取り出し, 下記の測定を行った。加熱日数はそれぞれ 0, 3, 10, 40, 70 日とした。

曲げ強さ: ASTM D790-40 T の一部を変更して 70 × 30mm の試片とし, 支点間距離も 50mm とした。クロスヘッド速度は約 7 mm/min で, 試片数を 5 個とした。

吸水量: 25 × 25mm の試片を用い, 25°C で 24 時間浸

\* 日立製作所日立絶縁物工場

第 1 表 供試ガラス布ならびに積層板

試番	A	B	C	D	E	F
結 合 剤	PS- 51	PS- 51	PS- 51	PS- 51	メラミン	フェノール
ガ ラ ス 布	形式番号 EC-182	EC-162	CC-230	CC- 7	—	—
	織 方	朱 子	平 織	平 織	あや織	平 織
	標準処理	ボラン	ボラン	ボラン	無処理	—
	ヤーンの組成	無アルカリ	無アルカリ	含アルカリ	含アルカリ	無アルカリ
	厚 さ(mm)	0.276	0.308	0.272	0.311	—
積 層 板	積 層 板 数	5	5	8	5	—
	樹 脂 分(%)	47.3	49.2	53.5	55.4	47.0
	比 重 $d_{25}^{25}$	1.77	1.76	1.68	1.69	1.94

水後の吸水量(mg/100cm<sup>2</sup>)を測定した。測定値は 2 個の平均で表わした。

樹脂分: 劣化前の板から 10 × 10mm の試片を切りとり, ニッケルるつぼ中で燃焼させその前後の重量から算出した。

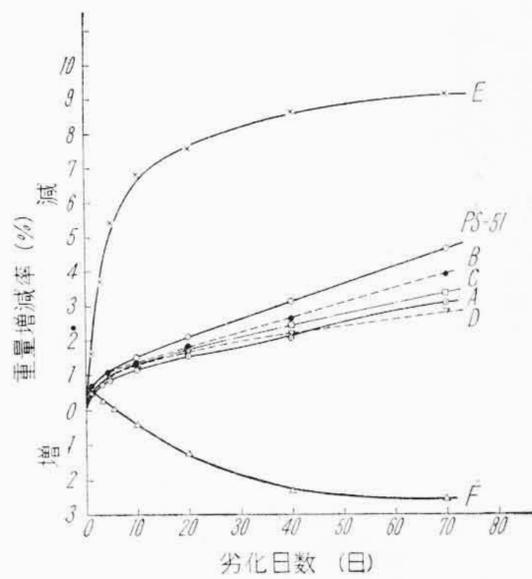
加熱重量変化率: 110 × 110mm の試片について, 150°C で所定期間加熱劣化させその前後の重量差から算出した。

電気特性: 110 × 110 mm の試片について誘電率, 誘電正接の測定を行った。測定法は前報<sup>(1)</sup>に示した電極を用い, シェーリングブリッジ 60 $\sim$ , 電圧 1,000V で測定した。体積抵抗率も前報<sup>(1)</sup>で示した電極を用い, 直偏法 DC-100V で測定した。耐アーク性試験は ASTM, D, 495-48T 法によった。なお試料は前処理として 100°C で 5 時間加熱後, デシケータ中にて放冷し約 15 時間後に測定した。

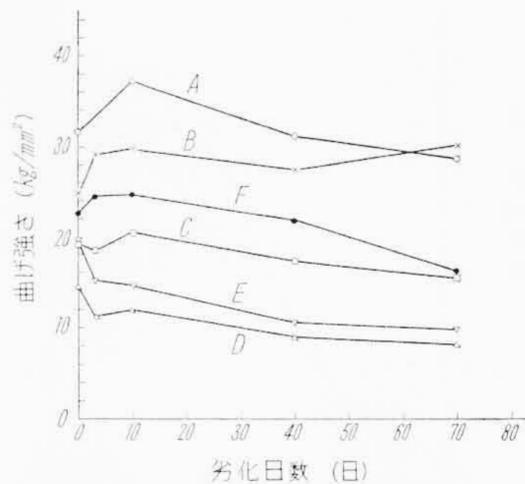
### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 加熱重量変化率

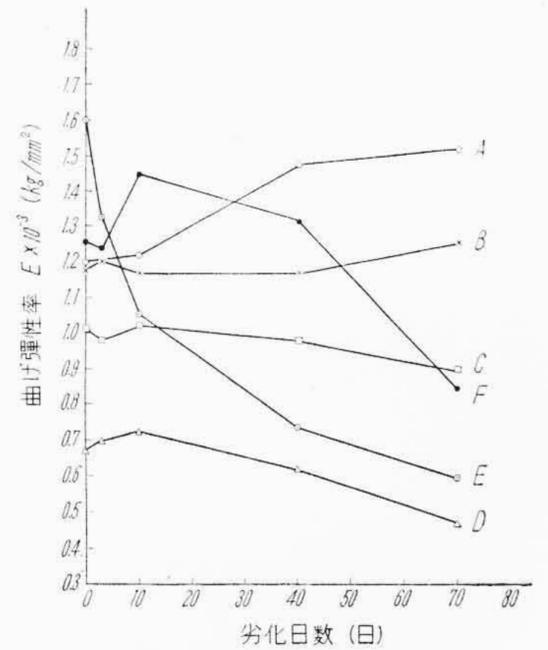
加熱によってメラミンガラス積層板は外観的な変色はほとんどなかったが, フェノールガラス積層板はかなり



第1図 加熱による重量変化率



第2図 曲げ強さと劣化日数との関係



第3図 曲げ弾性率と劣化日数との関係

黒変化した。しかしポリエステルガラス積層板はやや茶色を帯びた程度であった。加熱重量変化率と劣化日数との関係は第1図のようになった。供試板のうちフェノールガラス積層板Fだけが重量増加していて、ほかの積層板と異なった現象を示した。そこで再試験を試みたがやはり同様な曲線が得られた。これは結合剤であるフェノール樹脂が空気中の酸素を吸うものと考えられる。またメラミンガラス積層板Eの重量減少率は非常に大きい。ポリエステルガラス積層板のそれは、メラミンガラス積層板に比べ1/2以下で、良好であった。

同一結合剤を用いたポリエステルガラス積層板では重量減少率の順序は  $B > C > A > D$  となっている。結合剤である PS-51 単独の重量減少率はすでにわかっているけれども、第1表より樹脂分の順序は  $D > C > B > A$  であるから、重量減少率を樹脂分に関係づけるわけにはいかない。むしろ織り方(組織)またはせんい密度に関係しているものと考えられる。第1図ではあや織 < 朱子織 < 平織の順になっている。ガラス積層板の表面層では、せんいの交さした部分はほかの部分に比べて樹脂分が少なくなっている。重量減少率は表面積に比例し、かつ上述のような表面状態に関係あるものと考えられる。そこで経緯糸の太さを度外視して前報<sup>(1)</sup>の値から  $1\text{ cm}^2$  あたりの交さ点の密度を算出してみると、 $D < A < B < C$  の順になりほぼ重量減少率の順序と似てくる。したがって電気絶縁用として重量減少率の少ない積層板が望まれる場合には、あや織または朱子織で、打込み密度の高いガラス布を選んだ方が有利であろう。

### 3.2 曲げ強さ

劣化日数と曲げ強さの関係を第2図に、また破壊点における弾性率と劣化日数との関係を第3図に示した。第2図では各板ともに劣化による目だった強度低下はない。メラミンガラス積層板Eとポリエステルガラス積層

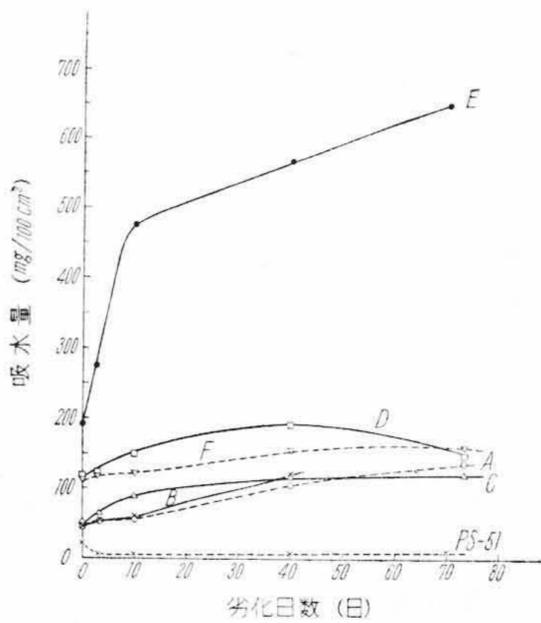
板D(あや織)とに、加熱初期で約20%の強度低下がみられる。曲げ強さの低下の原因は結合剤とガラスせんい界面の接着力低下とみなされるが、前者の場合は加熱による揮発物が多いため、後者では表面処理していないガラスを用いたことに起因するものと考えられる。曲げ強さの絶対値ではポリエステルの無アルカリ品A、Bが大で、ついでフェノールガラスF、ポリエステルガラス含アルカリ品Cの順になっている。メラミンガラスEとポリエステルガラス含アルカリ品Dは、実用的には強度が低すぎるようである。またこれらの順序は  $260^\circ\text{C}$  で加熱劣化した場合<sup>(2)</sup>とほぼ類似している。

曲げ弾性率は破壊点における値であるが、第3図からフェノールガラスFとメラミンガラスEの劣化による低下が大きく目だっている。ポリエステルガラス積層板無アルカリ品は、劣化によりむしろ向上している。プラスチックは金属に比べて弾性率が非常に低いことが欠点とされており、構造材料として使用される強化プラスチックの弾性率は  $10^3\text{ kg/mm}^2$  以上が望ましいといわれている。このような見地からはポリエステルの無アルカリ品A、Bがよく、含アルカリ品CやフェノールガラスFは加熱終期に希望値付近に存在している。なおメラミンガラスE、フェノールガラスFは、初期ではA、Bをしのぐ値をもっているが、劣化による特性変化が大きくて信頼性に乏しい。ポリエステルガラスDは値が低いので、剛性を要求される目的には不適と考えられる。

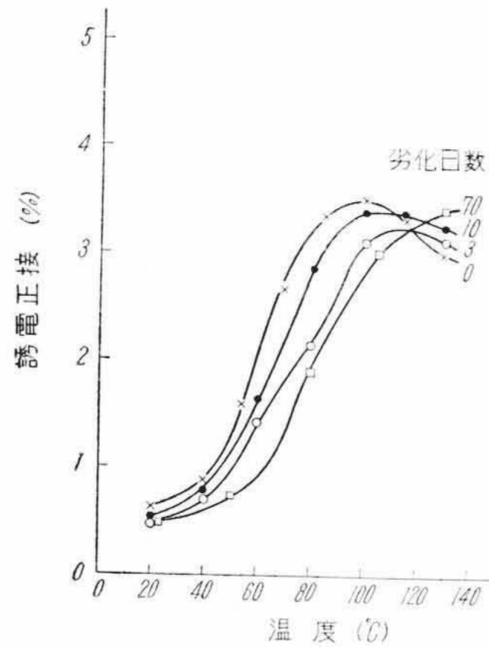
### 3.3 吸水量

各試料の比重が異なっているため、吸水率でなくて、吸水量  $\text{mg}/100\text{ cm}^2$  で表わした。  $150^\circ\text{C}$  で熱劣化した試料の吸水量変化は第4図のようになった。

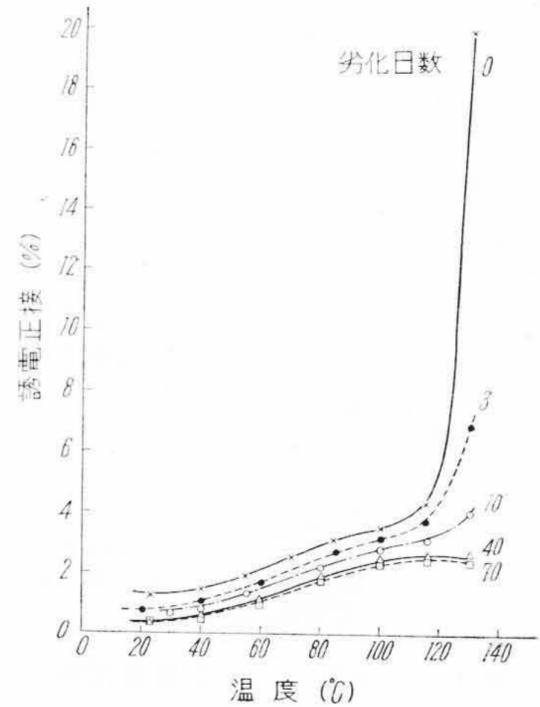
結合剤である PS-51 樹脂単独では吸水量が非常に小さく、3日間の加熱で初期より減少して以後は安定している。これは後硬化の効果が現われたものと考えられ



第4図 熱劣化による吸水量の変化



第5図 ポリセット51の加熱による誘電正接—温度特性の変化



第6図 試料Aの加熱による誘電正接—温度特性の変化

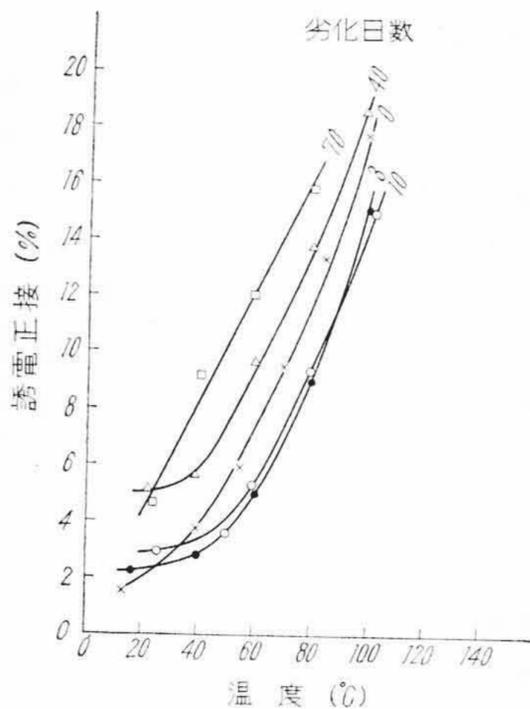
る。Dの曲線が加熱終期で低くなった理由は不明であるが、ポリエステルガラス積層板のうちで高い値を示したのは、ガラスせんいに表面処理がしてないので結合剤との接着が悪いためと考えられる。そのほかのポリエステルガラス積層板は良好であった。フェノールガラス積層板Fは100mg/100cm<sup>2</sup>をこえる値を示しているが、熱劣化しても割合に安定している。メラミンガラス積層板Eの熱劣化による吸水量変化は、供試板のうちで異常に大きかった。理由としては(1)板そのものがほかの供試板に比較して多孔性である。(2)ガラスせんいと結合剤がよく接着していない。(3)結合剤であるメラミン樹脂自身の吸湿量が大である。などがあげられる。初期において吸水量が大きいのは(1)と(3)の理由によるものと考えられる。この熱劣化で急激に吸水量が上昇する

ことは、結合剤自身の耐湿性は向上するものと予想されるから、第1図の重量変化率の大きかったことや第2,3図の曲げ強さと弾性率の低下をあわせ考えると、ガラスせんいと結合剤との接着が悪くなる一方、多孔性を増すものと考えられる。これらのことから表面処理したガラスせんいとポリエステル樹脂とを組み合わせた積層板の特性は良好といえる。

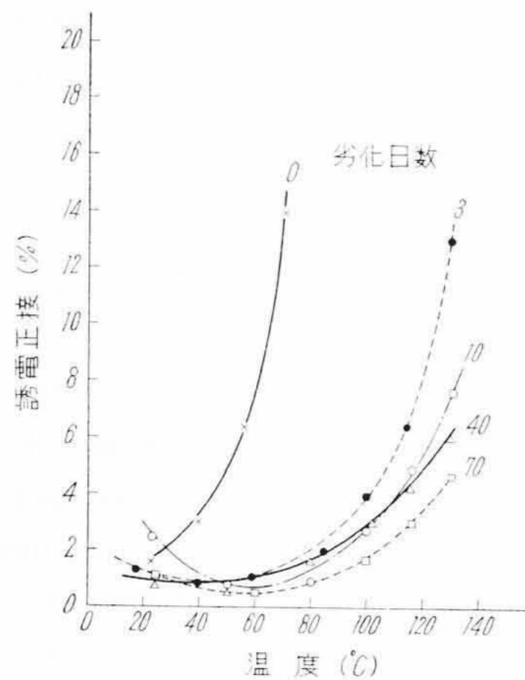
### 3.4 電気的性質

#### 3.4.1 誘電正接

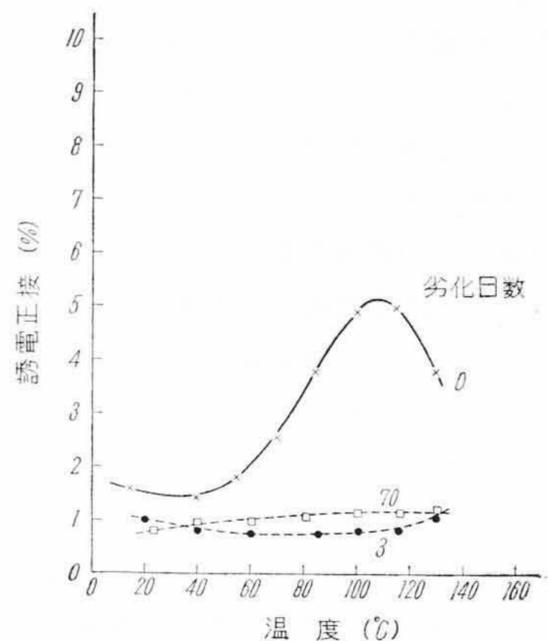
ポリエステル樹脂 PS-51 の加熱劣化板の誘電正接—温度特性を第5図に示した。加熱によって特性は向上している。積層板について、主なるものの特性変化を第6図から第9図までにかかげた。ポリエステルガラス積層板のうちで試料Bの曲線の形は試料Aに、Cは



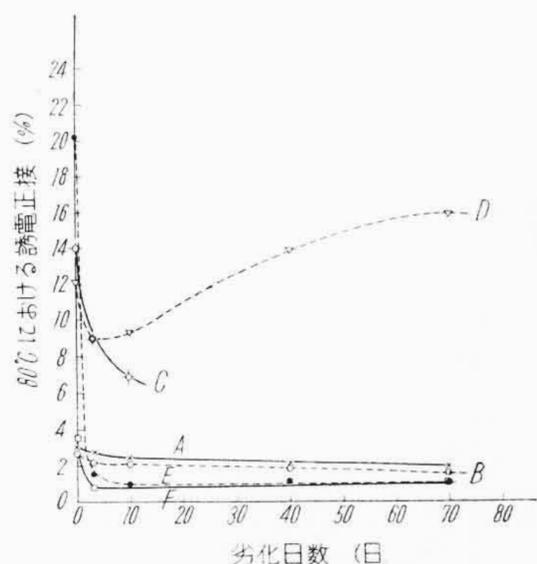
第7図 試料Dの加熱による誘電正接—温度特性の変化



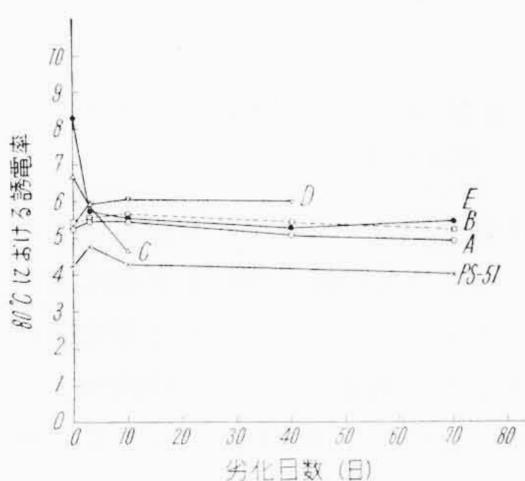
第8図 試料Eの加熱による誘電正接—温度特性の変化



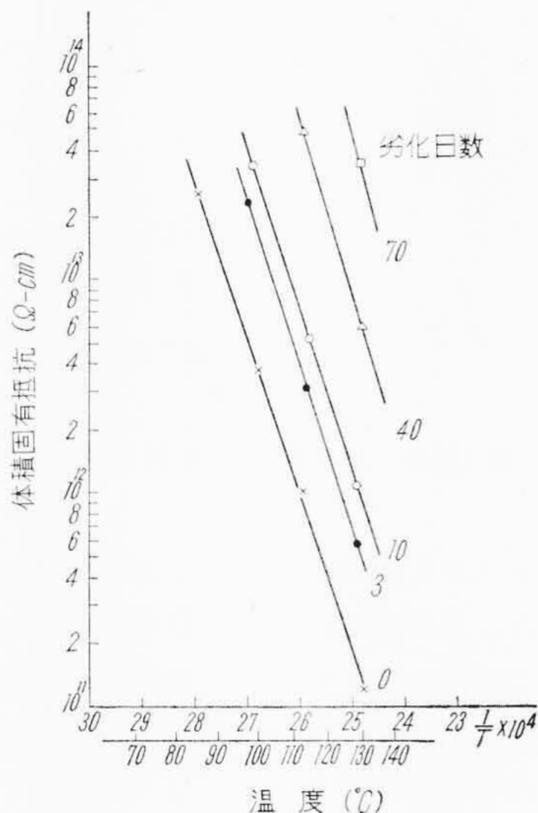
第9図 試料Fの加熱による誘電正接—温度特性の変化



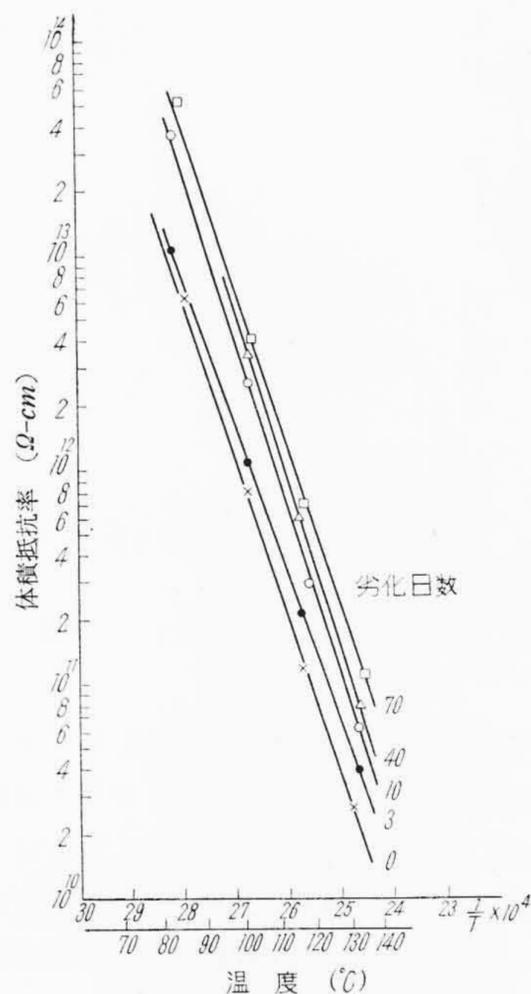
第10図 熱劣化による誘電正接の変化



第11図 熱劣化による誘電率の変化



第12図 試料Aの熱劣化による抵抗の変化



第13図 試料Dの熱劣化による抵抗の変化

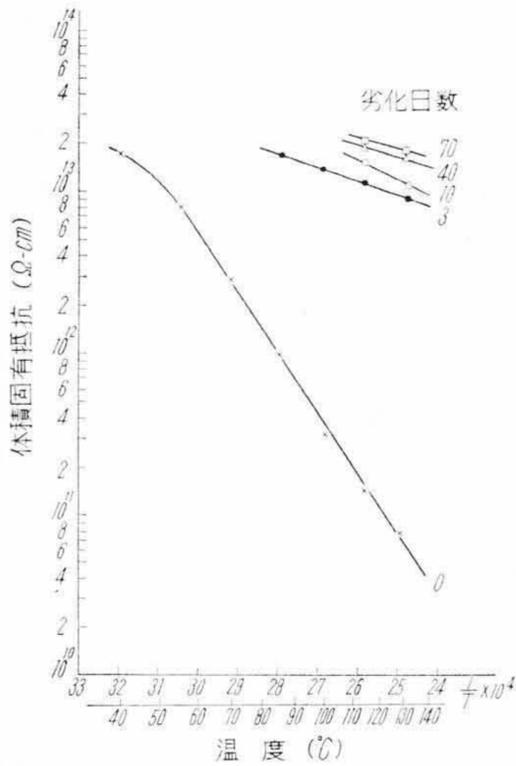
Dに似ているので省略した。なおCの40日間以上の加熱劣化は、測定した電圧で破壊したので測定値が得られなかった。この原因は含アルカリガラス布では打込み密度が少ないので、劣化につれて微小クラックが入ってくるものと推定される。第7図の試料Dの場合についても、誘電正接の値は10日加熱まではよくなっているが、それ以上の加熱では大きくなっている。これらの事実を考えあわせると、含アルカリ品の場合には上述の微小クラックのほかに、樹脂にも悪影響を及ぼしていることも考えられる。第5図のPS-51樹脂単独では未劣化品が100°C付近に異状分散があり、それは加熱劣化によって高温側に移動している。しかしPS-51を結合剤としたガラス積層板では、第6, 7図にみられるように異状分散は認められない。無アルカリガラスを用いた試料A, BでもPS-51単独のものより高温部の値が大きくなっていること、および含アルカリガラスを用いた試料C, Dではさらに大きな値となっていることをあわせ考えるときは、高温部ではガラス基布の特性が支配的にきいているためと推定される。フェノールガラス積層板F(第9図)では、未劣化品は前報と同様に110°C付近に異状分散を示したが、3日以上での加熱劣化で異状分散は消失している。

これは明らかに異状分散が高温側にずれたためである。

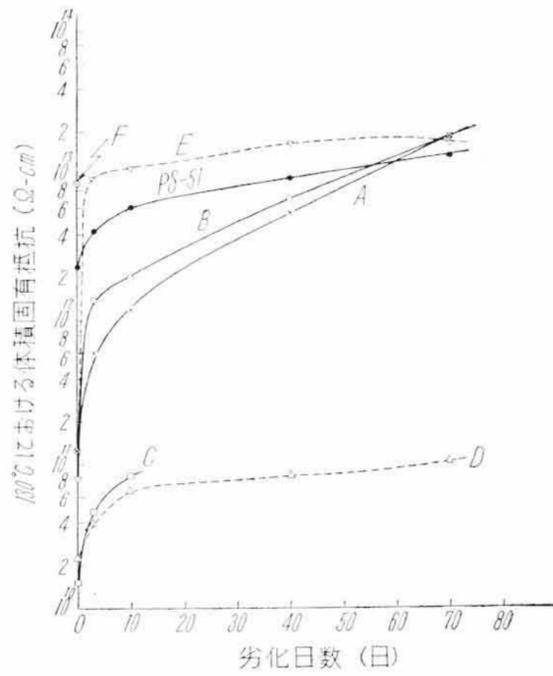
全般を通じて加熱劣化日数の増加につれて、特性は向上している。第10図はこの傾向をみるために、80°Cにおける誘電正接と劣化日数との関係を示した。無アルカリガラスを用いたポリエステルガラス試料A, Bは安定な特性をもっている。含アルカリガラスを用いた試料C, Dはよくない。メラミンガラスEは劣化前の特性は非常に悪いが、初期の加熱でよくなり、以後は安定している。これはメラミン樹脂中の未硬化成分、あるいは不純物が、加熱により飛散したためと考えられる。フェノールガラスFは初期の特性も良好であるが、3日以上での加熱ではさらによくなり安定している。ポリエステルガラス積層板の無アルカリガラス品は製造直後および加熱劣化後でも、ほかの積層板に比べてあまり特性の変らない特長をもっていることが確認された。

### 3.4.2 誘電率

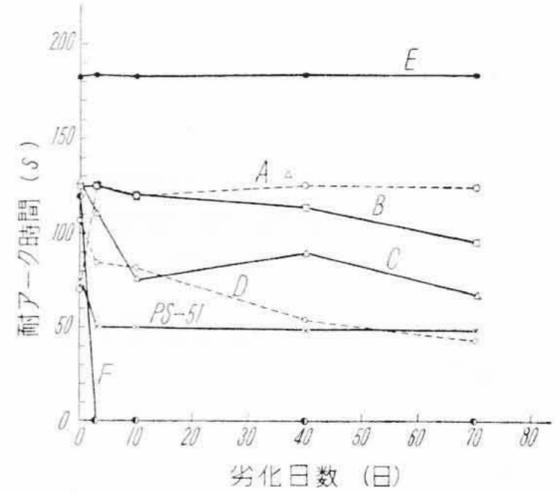
各種積層板の加熱劣化前の誘電率—温度特性については前報<sup>(1)</sup>で述べた。加熱劣化後の個々の測定結果は紙面の都合で省略したが、第11図には加熱劣化前後の誘電率変化の傾向をみるために、80°Cにおける誘電



第14図 試料Eの熱劣化による抵抗の変化



第15図 熱劣化による抵抗の変化



第16図 耐アーク時間と劣化日数との関係

率と劣化日数との関係を示した。ポリエステルガラス積層板のうちで無アルカリガラス試料A, Bは連続加熱した場合の変化率は少なく安定している。含アルカリガラス試料Cは誘電正接測定の場合と同様に40日以上加熱劣化品が測定電圧で破壊したので測定値は得られなかった。これは3.4.1項でのべたような理由によるものと考えられる。また含アルカリガラス試料Dは加熱劣化によって誘電率が大きくなり、この傾向は誘電正接の場合と部分的に類似している。メラミンガラス板Eでは未劣化品の値は非常に大きい、初期の加熱で急激に低くなり以後は安定している。この挙動は誘電正接の場合と類似しており、第1図の加熱重量減少曲線とあわせ考えるときは、製造後まだ多量に残存している未反応物あるいは不純物の大部分が、加熱初期に飛散してしまうものと考えられる。フェノールガラス板Fは加熱劣化によって特性変化はほとんどなく、非常に安定したよい特性を示している。

3.4.3 体積抵抗率

供試積層板のうちで主なるものの特性変化を、第12図から第14図に示した。ポリエステルガラス積層板のうちで直線の傾斜と値が試料BはAに、CはDに似ているので省略した。

全般を通じて加熱劣化日数の増加につれて特性は向上しているが、第15図にはこの傾向をみるために130°Cにおける体積固有抵抗と劣化日数との関係を示した。メラミンガラス板Eは初期の加熱で抵抗値は急激に約2桁向上しており、その後は変化が少ない。この傾向は加熱減量、誘電正接の項の結果と付合している。ポリエステルガラス無アルカリ品A, Bは初期の加熱で約1桁向上し、それ以後の変化も大きい。含アルカ

リ品C, Dの特性は最も悪かった。A, BおよびC, Dを比べてみると、ガラス布の織り方による差はあまりないようである。フェノールガラス板Fは劣化前の抵抗値が高く<sup>(1)</sup>、さらに加熱劣化によって特性がよくなって測定できなかったため、第15図には初期の値だけを記入した。

3.4.4 耐アーク性

耐アーク時間の平均値と劣化日数との関係は第16図のようになった。メラミンガラス板は最も高い耐アーク性を示し、加熱劣化の前後において変化がない。ついでポリエステルガラス板の無アルカリ試料A, Bが120秒以上の耐アーク時間を示して良好であった。含アルカリ試料C, Dは加熱劣化によって耐アーク時間が低下し、結合剤であるPS-51樹脂単独の耐アーク時間に近づいている。フェノール樹脂は耐アーク性が悪いといわれているが、ガラス積層板とした場合にはFのように初期では割合に良好な耐アーク時間を示しているが、初期の加熱劣化で零秒となっている。したがってアークのあたるようなところにはフェノールガラス積層板を使用することはできない。一般にガラス積層板とした場合に、耐アーク性は結合剤自身の値より顕著に向上する傾向にある。これはアークの熱で樹脂層が浸食気化されながら炭化されていく過程で、ガラスせんいが邪魔してアークの終点を形成するカーボン~カーボン橋を作りにくくするためである。フェノール樹脂自身の耐アーク性は極端に悪いといわれているにもかかわらず、積層板の初期の値がかなり長い耐アーク性を示しているのはこのためである。それが劣化により急激に低下しているのは外観的な観察結果では、アーク熱による初期の浸食気化現象がまったくな

いように見受けられ、第1回のアークですでに破壊している。これは150°Cの加熱によりフェノール樹脂がかなり黒変していることから、かなりの遊離カーボンがでてきたためではないかと考えられる。一方含アルカリポリエステル積層板の場合の耐アーク性の低下についての理由は明らかでないが、誘電正接の場合と同様にガラスせんに付着していると予想されるアルカリ成分が、結合剤に悪影響を及ぼしているものと考えられる。

#### 4. 結 言

ポリエステルガラス積層板の得失をしらべる目的で、加熱劣化した場合の特性変化を市販のメラミンガラス、フェノールガラス積層板と比較検討した。ポリエステル樹脂は組成的におびただしい数の組合せが可能であるから、本報の供試板の特性はその一例にすぎない。150°Cで70日間にわたって行った加熱劣化実験結果を総括すると、

- (1) 加熱重量変化ではメラミンガラス積層板が最も重量減少率が大きく、ポリエステルガラス積層板の2倍以上であった。フェノールガラス積層板は約2%以上の重量増加率を示した。結合剤を同じくし、ガラス布を代えた場合は、あや織または朱子織で打込み密度の高いガラス布を選んだほうが重量減少率が少ない。
- (2) 曲げ強さではポリエステルガラス無アルカリ品が最も大であった。メラミンガラスおよびポリエステルガラス含アルカリ品（あや織、無処理）が、初期でいくらか強度低下した。全般を通じて劣化による曲げ強さの低下はあまりなかった。しかし弾性率の点ではメラミンガラスの低下が目立ち、フェノールガラスにおいても低下が認められた。
- (3) 加熱劣化に伴う吸水量変化では、メラミンガラスがほかに比べて大きかった。ポリエステルガラス無アルカリ品ならびにフェノールガラス積層板は良好といえる。

- (4) 誘電正接と誘電率に関しては含アルカリせんに用いたものは悪く、そのほかは良好であった。メラミンガラスの初期特性は特に悪かったが、初期加熱で急激によくなり、以後の劣化ではほかの試料と同様な傾向を示した。また平織の含アルカリせんに用いた試料は、40日以上劣化試料が測定電圧で破壊しているため、電気絶縁用には不適である。
- (5) 体積抵抗率ではフェノールガラスが最もよかった。メラミンガラスは誘電正接、誘電率の場合と同様に、初期の特性はよくないが、初期加熱で急激によくなり高い値を示した。ポリエステルガラスのうち無アルカリせんに用いたものも初期の加熱で特性が向上し以後は抵抗値を漸増した。含アルカリせんに用いたものの特性は最も悪く、電気絶縁用には不適である。
- (6) 耐アーク性ではメラミンガラスが目だってよく、ポリエステルガラス無アルカリ品、含アルカリ品の順であった。フェノールガラスは初期の加熱で耐アーク秒数が零となり、アークのあたるところには使用できない。

以上の結果を前報<sup>(1)</sup>の吸湿特性試験の結果と総合してみると、ポリエステルガラス積層板で無アルカリガラスせんに用いたものは、加熱劣化前後の機械的ならびに乾湿時電氣的性質においてすぐれた総合特性をもっていると判定される。フェノールガラス積層板、メラミンガラス積層板、ポリエステルガラス積層板はそれぞれ一長一短あり、用途により使い分けをしていくのが得策であろう。

終りに終始御指導を賜った日立製作所日月、鶴田、河合の3博士ならびに松島、棚橋両氏に深謝申し上げます。

#### 参 考 文 献

- (1) 小川、宮入：日立評論 39, 489 (昭32-4) 強化プラスチック 3, 123(1957)
- (2) E.S. Ebers et. al: Ind. Eng. Chem., 42, 114 (1950)