

エポキシ樹脂成形材料 CE62B の特性

Characteristics of CE62B Epoxy Resin Molding Material

倉 橋 堯 男* 井 出 裕 之*

Takao Kurahashi

Hiroyuki Ide

内 容 梗 概

エポキシ樹脂成形材料は、耐熱、耐アーク性、高絶縁材料として最近急速に普及しているが、高価なため、利用面に限界があり、価格の低減が望まれている。

筆者らは、樹脂および充てん材の選択と製造法の合理化に努力し、安価なエポキシ樹脂成形材料 CE 62 B を開発した。この材料は、耐アーク性は 100 秒以上で、熱変形性が少なく、曲げ強さも良好で、高位絶縁用フェノール樹脂成形材料に比べて遜色ない性能をもっている。また成形性についても、従来のフェノール樹脂成形材料に比べて硬化が速く、流出開始温度が低いので、型じめを速くできるなどの利点をもっている。

1. 緒 言

近来、通信機器部品の精度向上、小形化に伴い、耐熱、耐アーク性を有する成形品の需要が増加している。たとえば第 1 表から、最近の成形材料の需要内容を見ると、この種の材料としてエポキシ成形材料の要求が大幅に増加していることがわかる⁽¹⁾。

しかし、従来のエポキシ樹脂成形材料は可使時間が短かく、フェノール樹脂成形材料に比べて、熱変形性が極度に大きく、また耐アーク性のバラツキが大きいいため、使用上困難な問題を多く残している。

また、その要求内容から考えてみると、通信機器部品については、現在の市販エポキシ樹脂成形材料ほどの耐アーク性を必要とする箇所は少なく、性能的には高位絶縁用フェノール樹脂成形材料 (PM-EE) 程度で、耐アーク性をやや向上 (100 秒程度) させた、価格の安い材料を要望する向きが多い。

筆者らは、これらの要求と、従来のエポキシ樹脂成形材料の欠点を考慮して、新しくエポキシ樹脂成形材料を開発したが、さらにこの材料について、成形作業上の問題解明と、性能の長期試験を行なった。以下に、その内容を紹介して使用者各位の参考に資したい。

2. CE 62 B について

従来のエポキシ樹脂成形材料は、電気的には、高位絶縁用フェノール樹脂成形材料よりすぐれているが、熱軟化性が大きく、可使時間が短く、電気的性質が良好なものは機械的に劣り、かつ価格が高いなどの欠点をもっている。CE 62 B は、これらの欠点をできるだけ少なくしたもので、電気的には高位絶縁用フェノール樹脂成形材料と遜色なく、耐アーク性 100 秒以上、曲げ強さも植物質基材フェノール樹脂成形材料と同等で、熱変形性も従来のエポキシ樹脂材料より改良されている。この材料は、通信機器部品、電装部品などに適する材料であるが、使用するにあたり材料の性質すなわち流動性、硬化性、電気的機械的性能について十分熟知することが必要である。そこでこれらのことについて順次説明する。

3. 流動性および硬化性

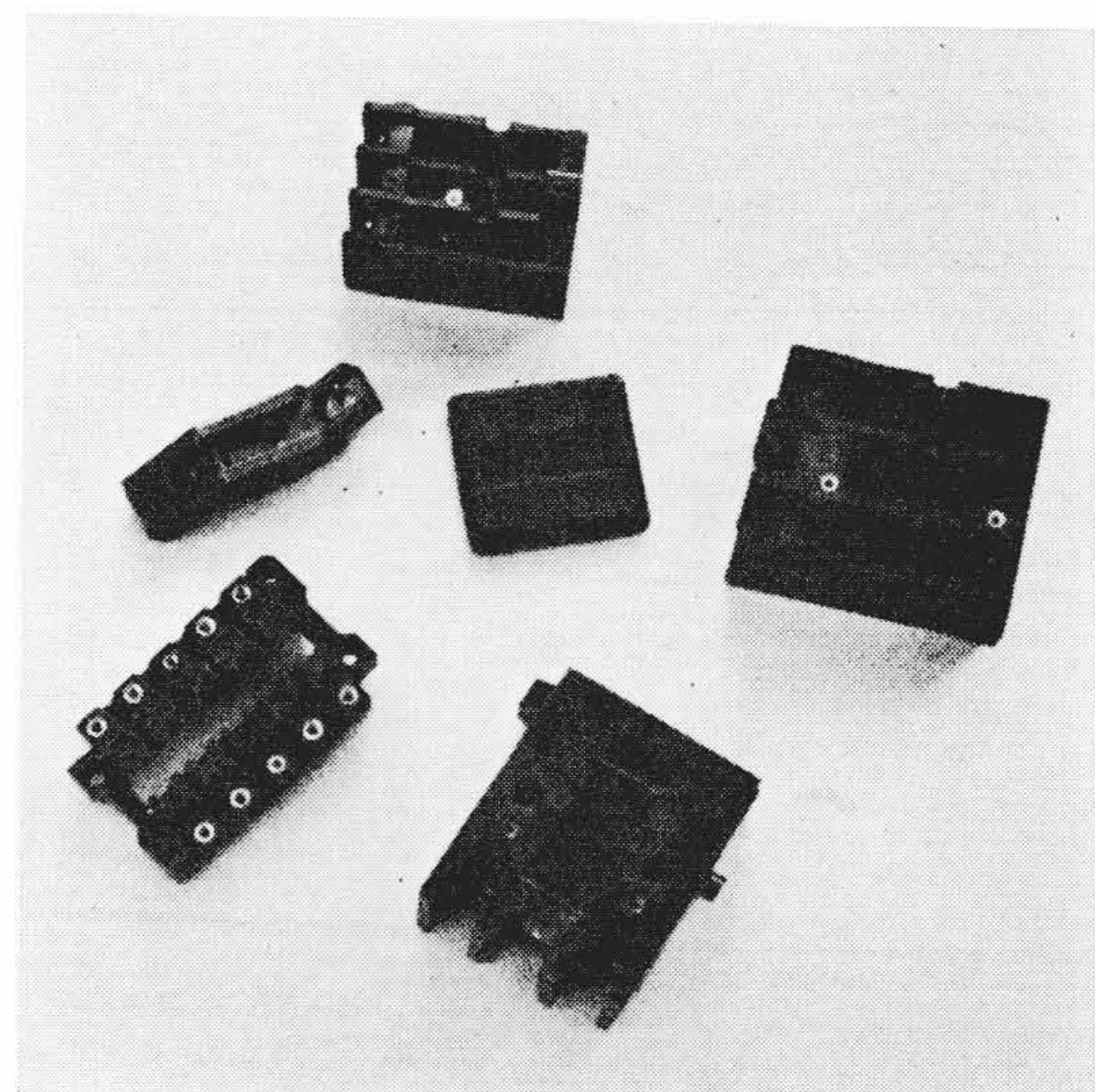
成形を行なう場合、使用する材料の流れ性、硬化性が、成形作業性に多大の影響を及ぼし、材料に適した条件で成形しなければ、成形品表面に肌荒れ、かすれ、ふくれなどの現象が起こる。したがって、材料を使用する場合には、その硬化性、流れ性を十分に握し最適条件で成形することが肝要である。

材料の流れ性を測定する方法には、ピン法、RB 法、円板法、流

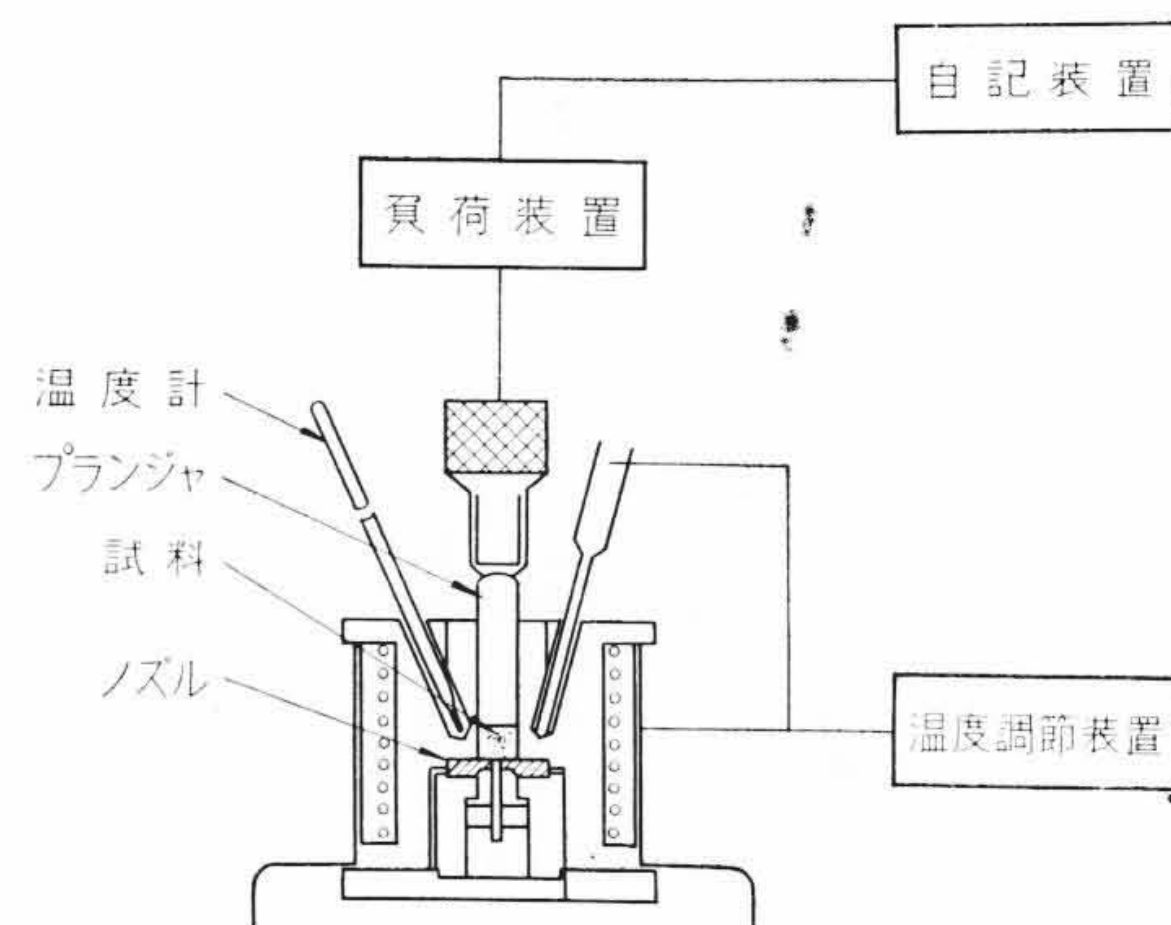
* 日立製作所下館工場

第 1 表 各種成形材料の使用実績ならびに予想⁽¹⁾ (単位トン)

樹 脂	1959	1960	1961	1962	1962/1959 伸長率
エポキシ樹脂 (注型用も含む)	277	405	540	725	2.6 (倍)
フェノール樹脂	14,072	18,774	22,000	30,000	2.1
ユリア樹脂	31,165	38,446	47,300	54,000	1.7
メラミン樹脂	—	—	1,200	1,700	—

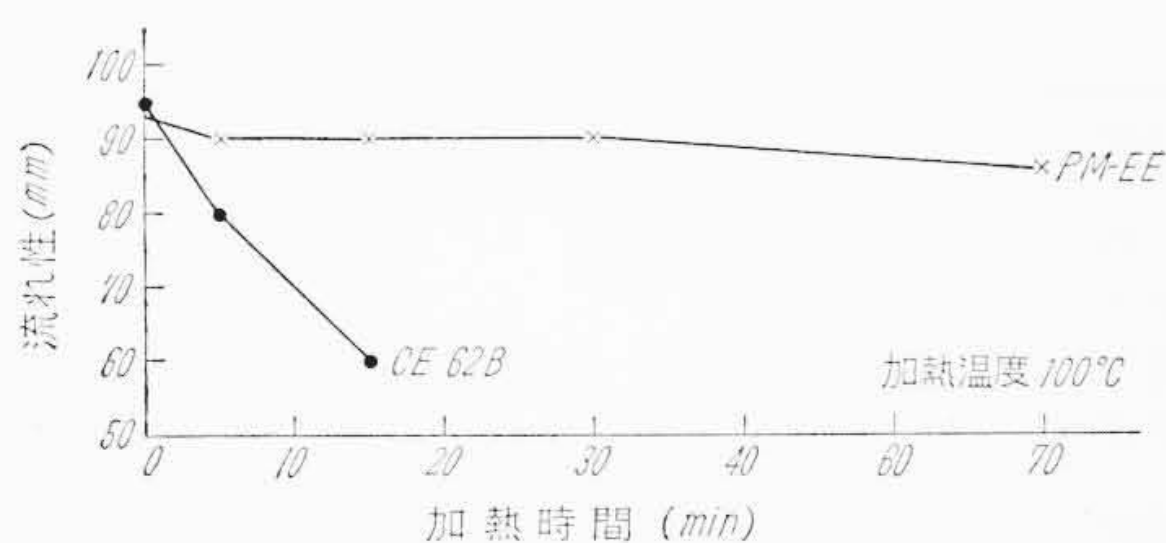


第 1 図 エポキシ成形材料 CE 62 B

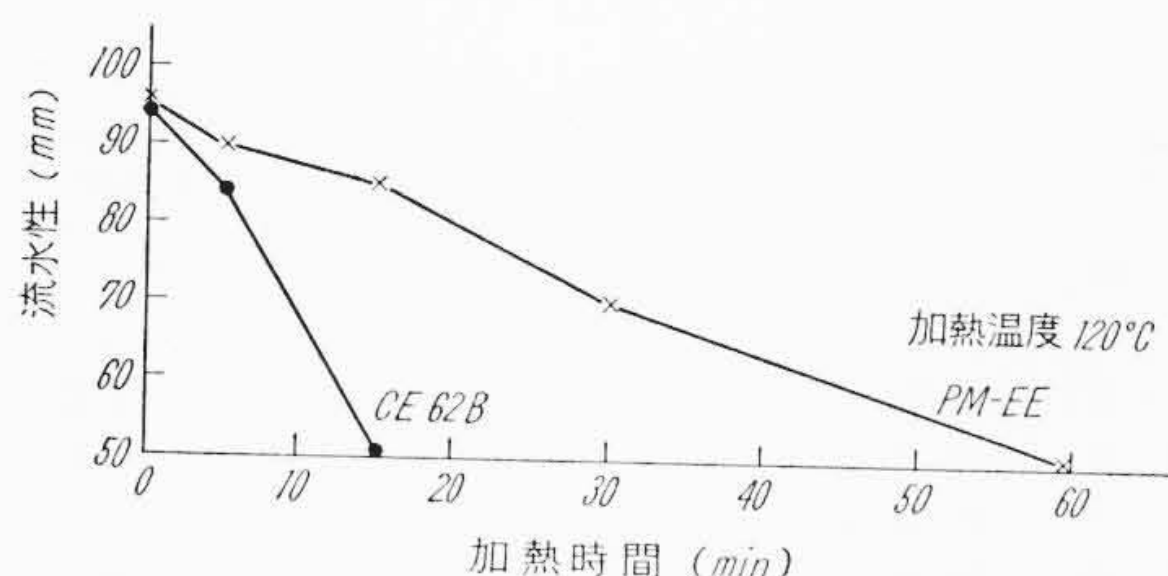


第 2 図 高化式フローテスト略図

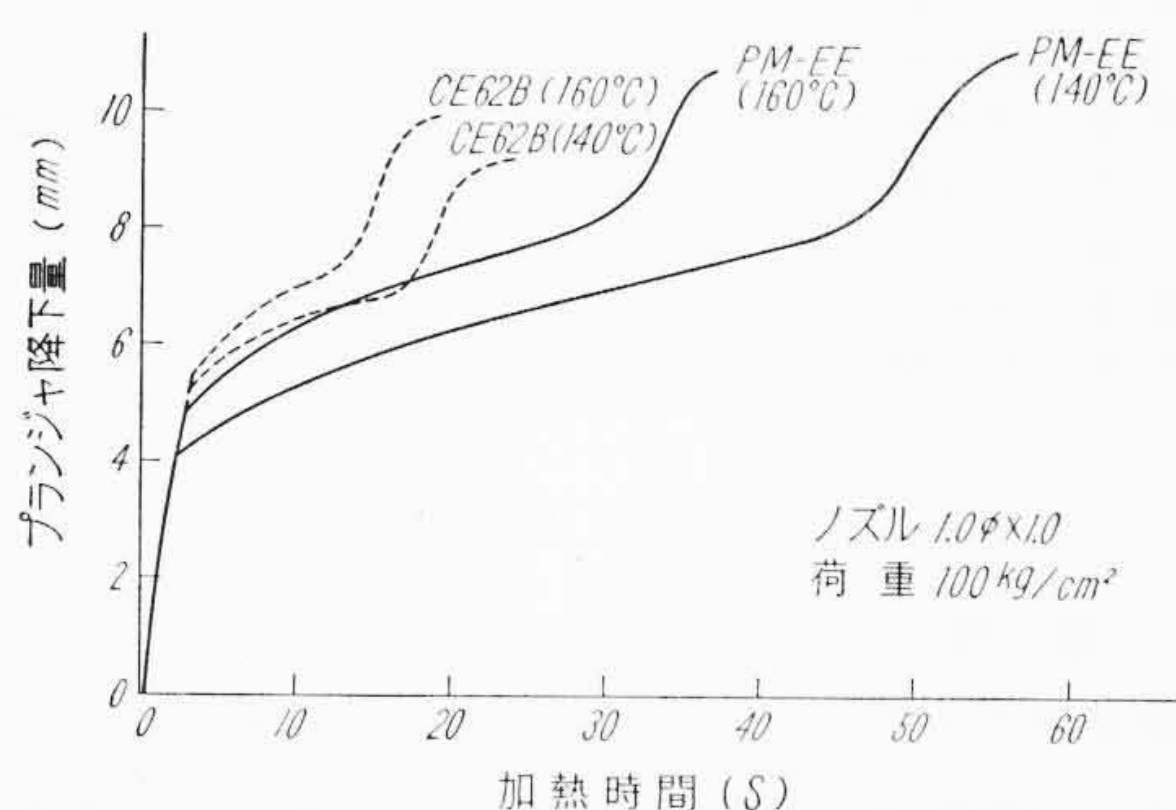
出試験法、高化式フローテスト法など、種々あるが、この材料では、円板法と高化式フローテスト法が適している。まず材料の硬化性を調べて、成形作業時の型じめ操作と、材料の装てん法についての目安をたてるために、材料を一定温度で加熱し、その流れ性の変化を



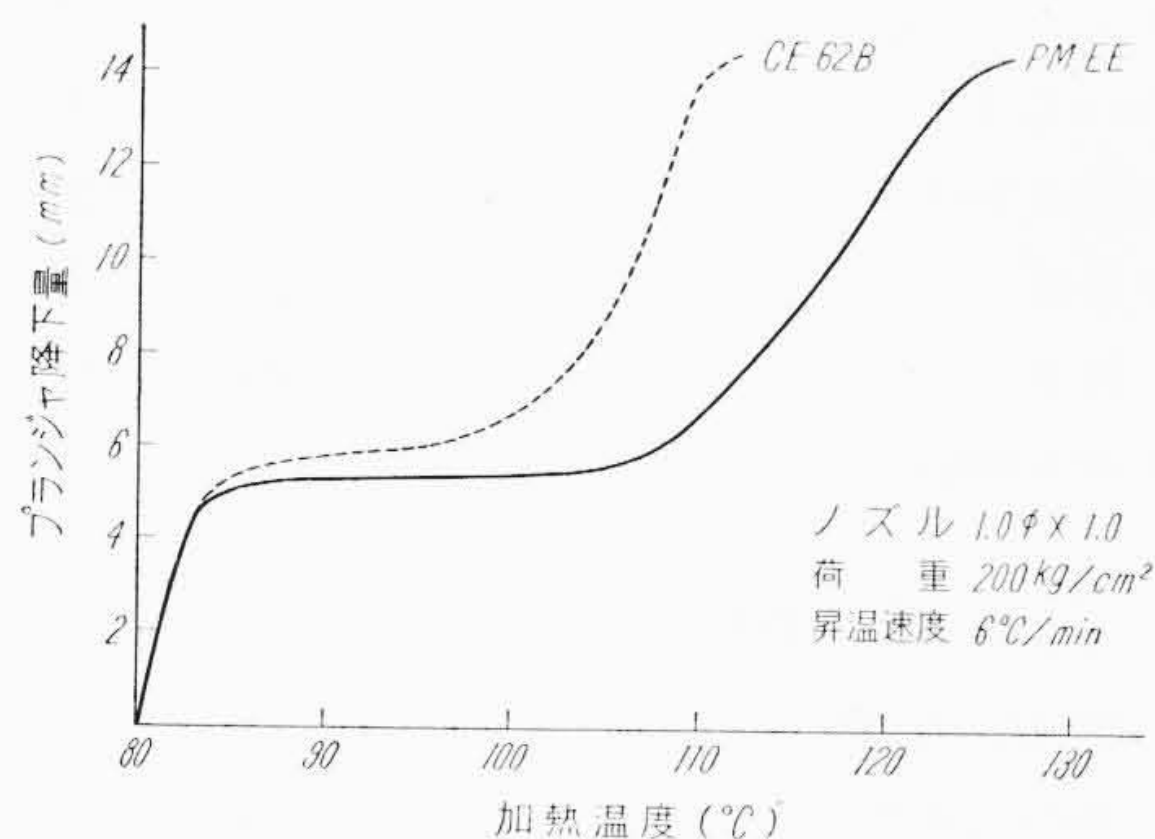
第3図 材料の加熱時間と流れ性との関係
(加熱温度 100°C)



第4図 材料の加熱時間と流れ性との関係
(加熱温度 120°C)



第5図 高化式フローテストによる流動軌跡
(定温保持)



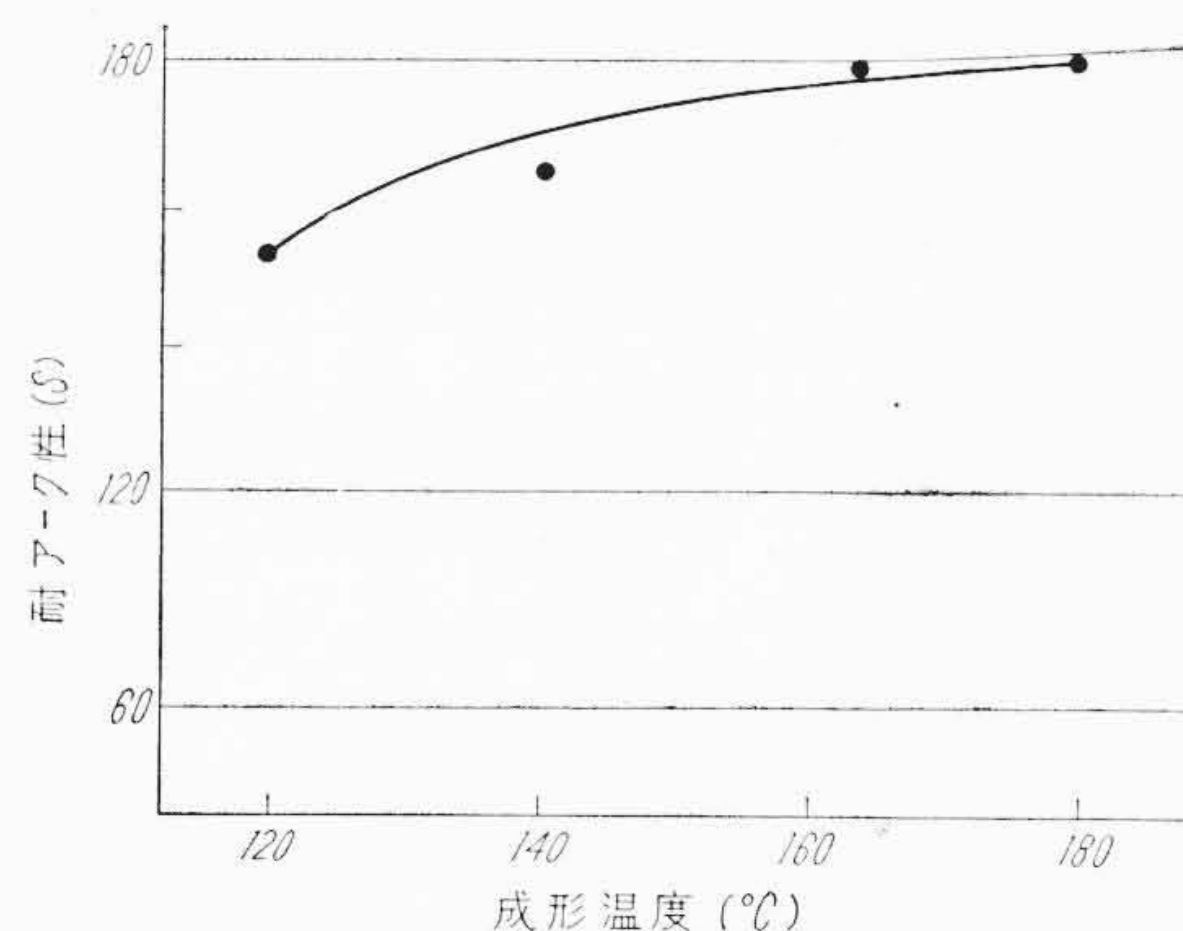
第6図 高化式フローテストによる流動軌跡
(等速昇温)

円板法⁽²⁾(JIS-6911)で調べた。第3,4図がそれである。

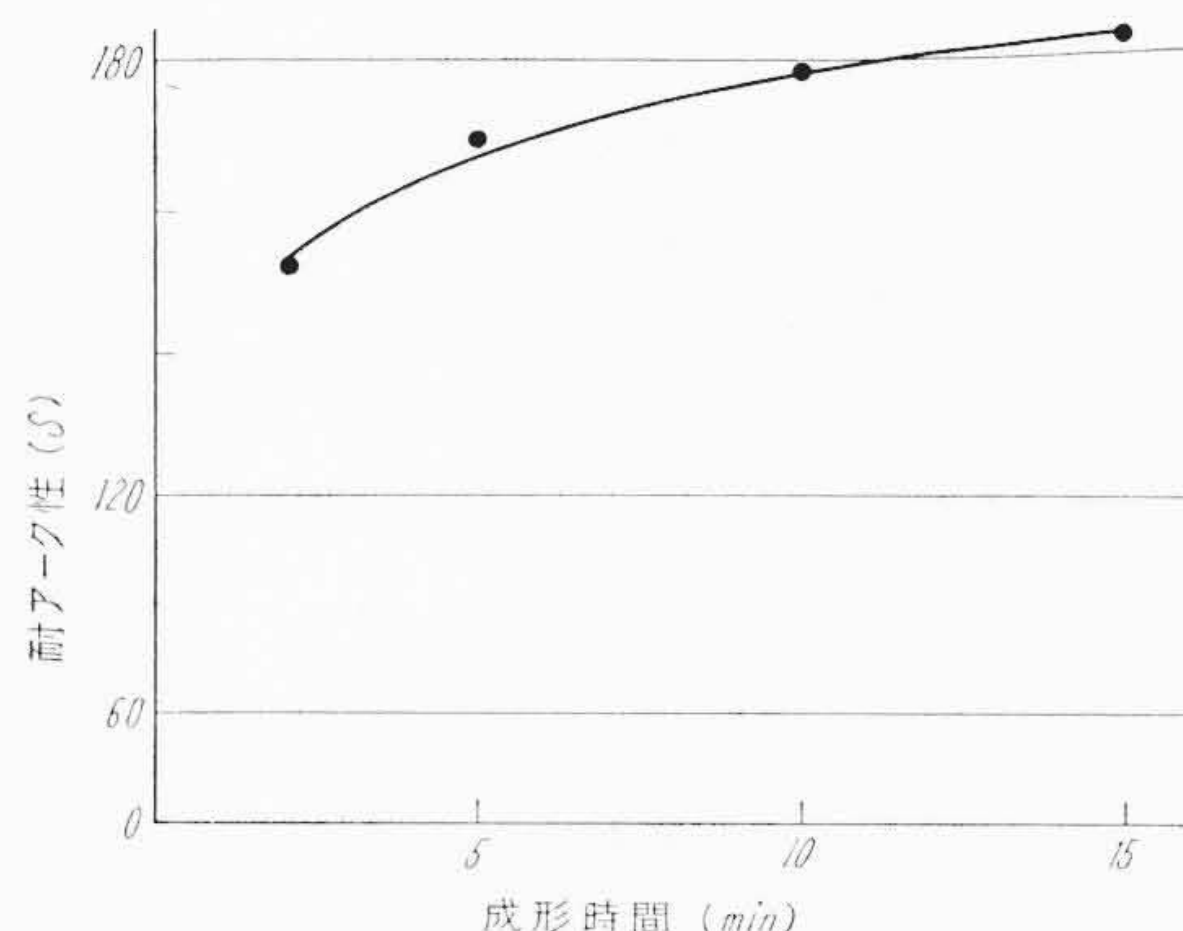
一方、高化式フローテストによって熱硬化性樹脂の硬化性を論議する試みは、すでに行なわれているが⁽³⁾、ここでは金型の温度を一定に保ち、材料の流動軌跡をもとめ、さらに一定速度で温度を上昇させ材料を加熱して流動軌跡をもとめ、これらの結果から装てん温度の目安をたてることを試みた。第5,6図はその結果をまとめたものである。装てん温度は、成形品外観に影響を及ぼすもので、材料に適していないと成形品にふくれやかすれが発生するため、成形操作上重要なポイントとなるものである。

第2図に島津製高化式フローテストの略図⁽⁴⁾を示す。

第3図および第4図の結果からみると、CE 62 B の流れ性は、フェノール樹脂成形材料よりも急激に減少していて、この材料の硬化の速さがうかがえる。また第3,4図を比べると、フェノール樹脂成



第7図 成形温度と耐アーク性との関係



第8図 成形時間と耐アーク性との関係

形材料のときは、硬化速度にかなりの差がみとめられるが、CE 62 B ではほぼ同じ傾向を示している。したがって、フェノール樹脂成形材料のときのようにこの程度の温度差で、型じめ操作を変える必要はないことがわかる。

一方、高化式フローテストによる定温流動軌跡をみると、フェノール樹脂成形材料に比較し流動開始時間が早く、硬化時間も速い。また、温度によって流動開始時間が異なり、低温ほどおそくなる傾向は、一般の熱硬化性樹脂の場合と同様である。第6図の等速昇温によって求めた流動軌跡をみると、フェノール樹脂成形材料より低温で流動が始まることが認められる。ただし、流動開始温度は金型構造、材料装てん量の差によっても異なってくるので、第6図に示した温度で流動を開始しない場合もあることに留意する必要がある。

このように、CE 62 B はフェノール樹脂成形材料に比べて速硬化性で、かつ低温で流動を開始し、100°C から 120°C 程度の変化では硬化速度の変化が認められないところから、フェノール樹脂成形材料よりも、低温で装てんし、型じめを速くして成形することが望ましい材料といえる。特に一般の遅硬化性材料で行なっているような予熱とか型温を上げるとか型じめを遅くするとかの操作を行なうことは、むしろ望ましくない。

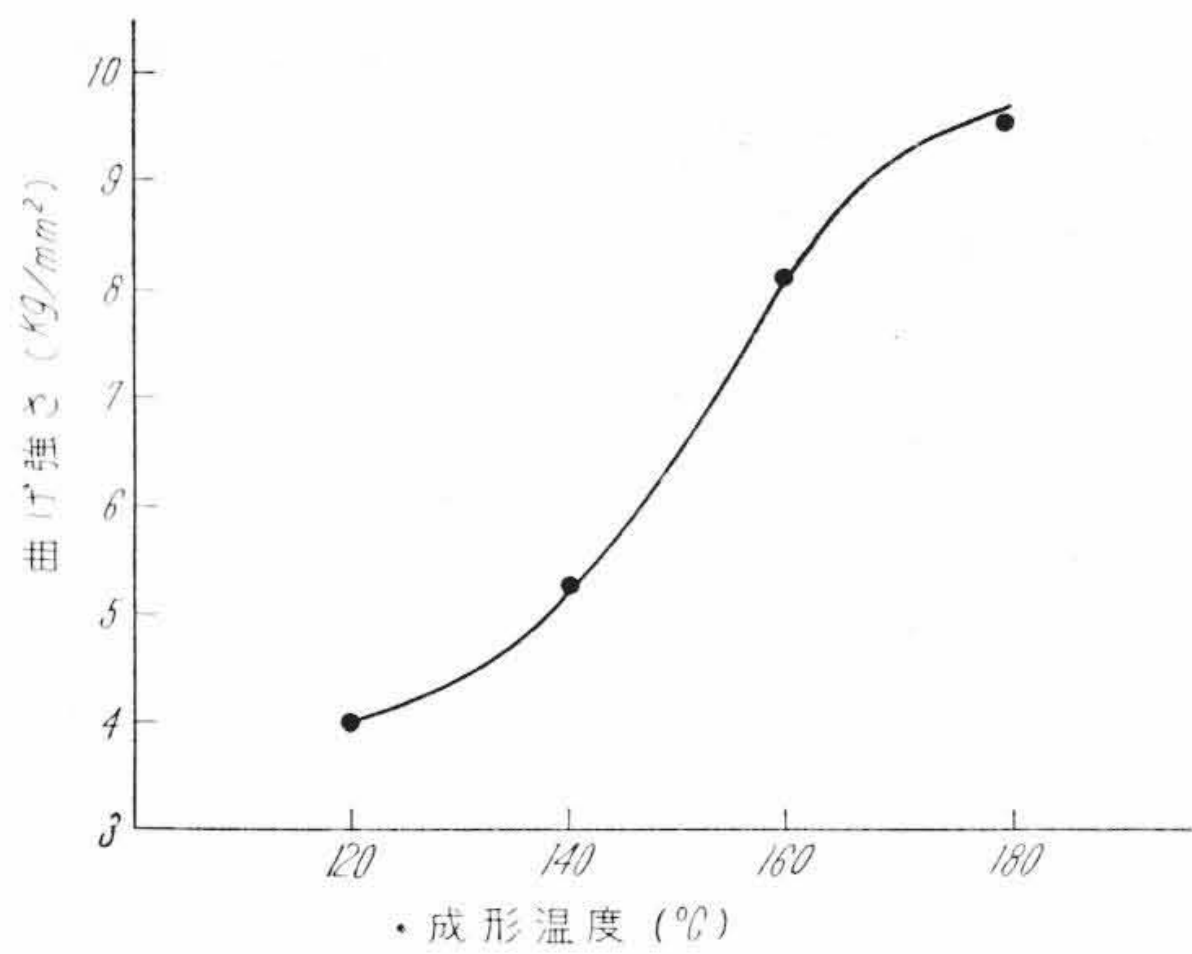
4. 成形条件と性能

4.1 成形条件

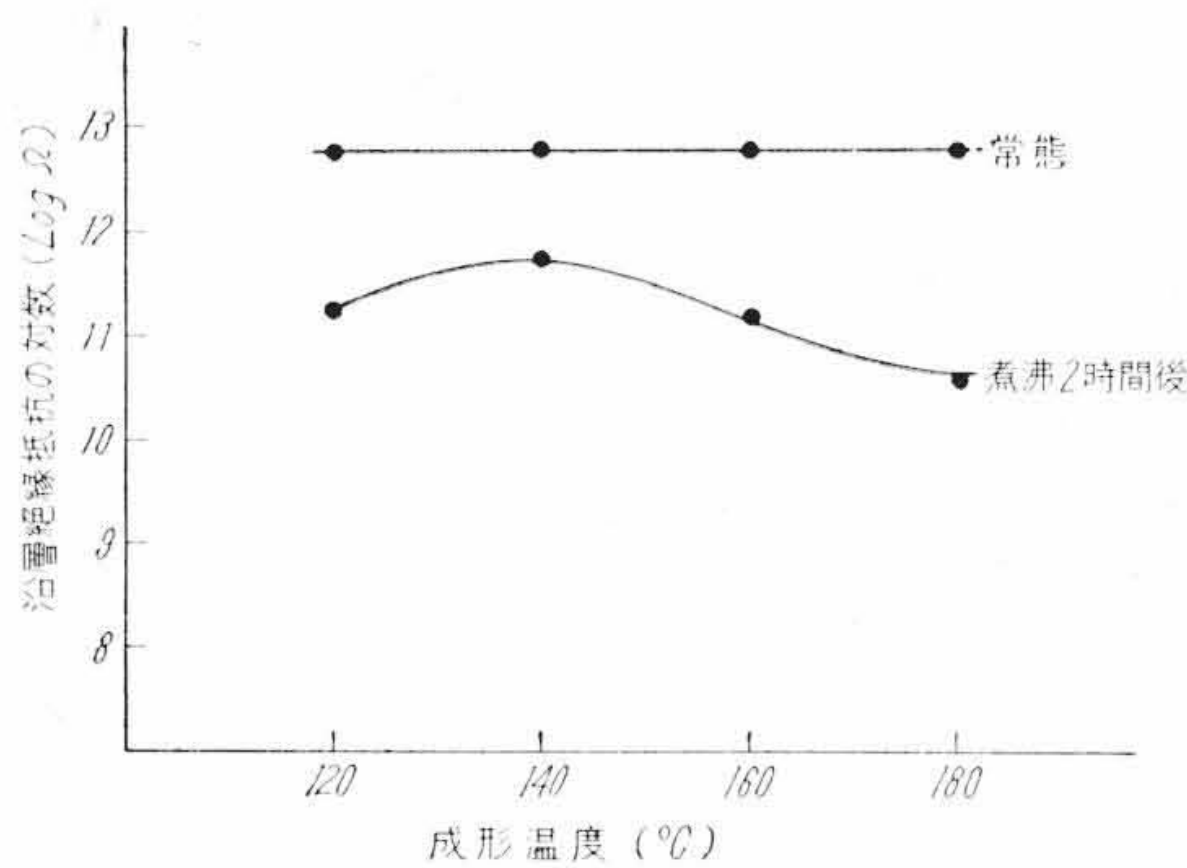
成形品の性能が、成形条件でかなり左右されることは周知の事実であるが、ここでは、代表的な電氣的、機械的性質4種について成形条件と性能との関係を示し、成形上の二、三の注意を述べる。

第7, 9, 10図には、成形温度を変えて5分間成形したときの耐アーク性、曲げ強さおよび沿層絶縁抵抗の測定結果を、第8図には160°Cで成形時間を変えたときの耐アーク性の測定結果をまとめた。

この結果からみると、電氣的、機械的性質ともに、高温成形およ



第 9 図 成形温度と曲げ強さとの関係



第 10 図 成形温度と沿層絶縁抵抗との関係

第 2 表 金型分解温度と成形収縮率との関係

品 種	分解温度	160 (°C)	130 (°C)	変化率(%)
CE-62B		1.13	0.80	0.29
PM-EE		1.17	0.91	0.22

び長時間成形したときの方が良好な値を示し、さきにフェノール樹脂成形材料で検討した横山、石田氏⁽⁵⁾らの結果と同様な傾向になっている。煮沸沿層絶縁抵抗だけが、180℃で低下しているが、これはさきに述べたように低温速硬化性材料であるので、180℃が適正な成形条件でないためと考えられる。

一方、成形収縮率であるが、これは成形品の寸法精度に影響を与えるので、材料の成形にあたり重要な問題となる。第 2 表に装てん温度 135℃、最高温度 160℃としたときの金型分解温度と成形収縮率との関係を示した。

第 2 表のとおり、低温分解を行なうほど成形収縮率が減少している。この傾向はフェノール樹脂成形材料でも同様で、これは相当に高度の精度を要求する成形品を成形する以外はフェノール樹脂成形材料の金型でも、CE 62 B を成形できることを意味している。しかし、成形収縮率は、充てん材によってもかなり差が出てくるものであるから、さらに十分の検討が必要である。

- 以上総合して、CE 62 B の成形法に対する注意を要約すると、
- (1) フェノール樹脂成形材料より速硬化性であるから成形の際には型じめを速く行なうことが望ましい。
 - (2) フェノール樹脂成形材料より流出開始温度が低いからできるだけ低温で装てんすることが望ましい。ただし高温で装てんしても低温装てん時と同様な速度で型じめができる。
 - (3) 高性能を要求する成形品の場合には、最高温度を 160℃以上にすることが望ましい。
 - (4) 高度の寸法精度を要求する成形品には、直分解より、低温分解を行なった方が安定した寸法が得られる。

なお、参考に CE 62 B の成形条件の一例を第 3 表に示した。

第 3 表 CE-62B の成形条件例

項 目	単 位	条 件
予 熱	℃, min	特に必要なし
成形圧力	kg/cm ²	150 ~ 200
装てん温度	℃	120 ~ 130
ガス抜き	s	3 ~ 6 (成形品によっては必要なし)
成形最高温度	℃	160 ~ 170
金型解体温度	℃	130 ~ 140 (成形品によっては直分解可能)

第 4 表 CE-62B の一般性能

項 目	試 験 法	単 位	CE-62B	PM-EE	市 販 品
色 調	—	—	黒	黒	黒
形 状	—	—	粉 状	粉 状	粉 状
比 重	JIS-K-6911	—	1.7~1.9	1.25~1.31	1.7~1.9
かさ係数	JIS-K-6911	—	2.2~2.8	3.0~3.3	1.6~2.2
耐 電 圧	JIS-K-6911	kV/mm	14~16	13以上	14~16
沿層絶縁抵抗 (常態)	JIS-K-6911	Ω	10 ¹¹ ~10 ¹²	10 ¹¹ ~10 ¹²	10 ¹²
沿層絶縁抵抗 (煮沸後)	JIS-K-6911	Ω	10 ⁹ ~10 ¹²	10 ¹⁰	10 ¹¹ ~10 ¹²
耐 アーク性	JIS-K-6911	s	120~180	—	30~180
表面抵抗率	JIS-K-6911	Ω	10 ¹² ~10 ¹⁴	10 ¹¹ ~10 ¹³	10 ¹¹ ~10 ¹⁴
体積抵抗率	JIS-K-6911	Ω cm	10 ¹² ~10 ¹⁴	10 ¹¹ ~10 ¹³	10 ¹¹ ~10 ¹⁶
誘電正接 (×10 ⁻⁴)	JIS-K-6911	(IMC)	100~400	100~400	300~700
誘 電 率	JIS-K-6911	(IMC)	4 ~ 6	5 ~ 8	5 ~ 8
曲 げ 強 さ	JIS-K-6911	kg/mm	7.0~10.0	7.0~9.0	5.0~7.0
衝 撃 値	JIS-K-6911	kg-cm/cm ²	2 ~ 4	2 ~ 4	1 ~ 3
成形収縮率	JIS-K-6911	%	0.5~0.8	0.5~0.8	0.5~0.8
熱 変 形 性	ASTM-D-648	℃	125	172	105

4.2 一 般 性 能

第 3 表の条件で成形した CE 62 B 成形品の一般性能を測定し第 4 表にフェノール樹脂成形材料、市販エポキシ樹脂成形材料と比較した。

第 4 表に示すように、CE 62 B は、電気的、機械的性質ともに高位絶縁用フェノール樹脂成形材料 (PM-EE) に比べて遜色なく、熱変形性については、フェノール樹脂成形材料よりやや劣るが、市販エポキシ樹脂成形材料よりすぐれている。また、曲げ強さについては、植物質基材フェノール樹脂成形材料とほぼ同等の値を示している。一方、誘電率、誘電正接も市販エポキシ樹脂成形材料より良好で、フェノール樹脂成形材料と同等である。

5. 各種性能の経時変化

5.1 電 気 的 性 質

電気的性質の代表例として、耐アーク性、誘電正接変化を第 11、12 図に示した。

耐アーク性は、煮沸によりやや劣化するが 4 時間後ほぼ一定の値を示している。また第 11 図からフェノール樹脂成形材料よりも良好な耐アーク性を示していることがわかる。

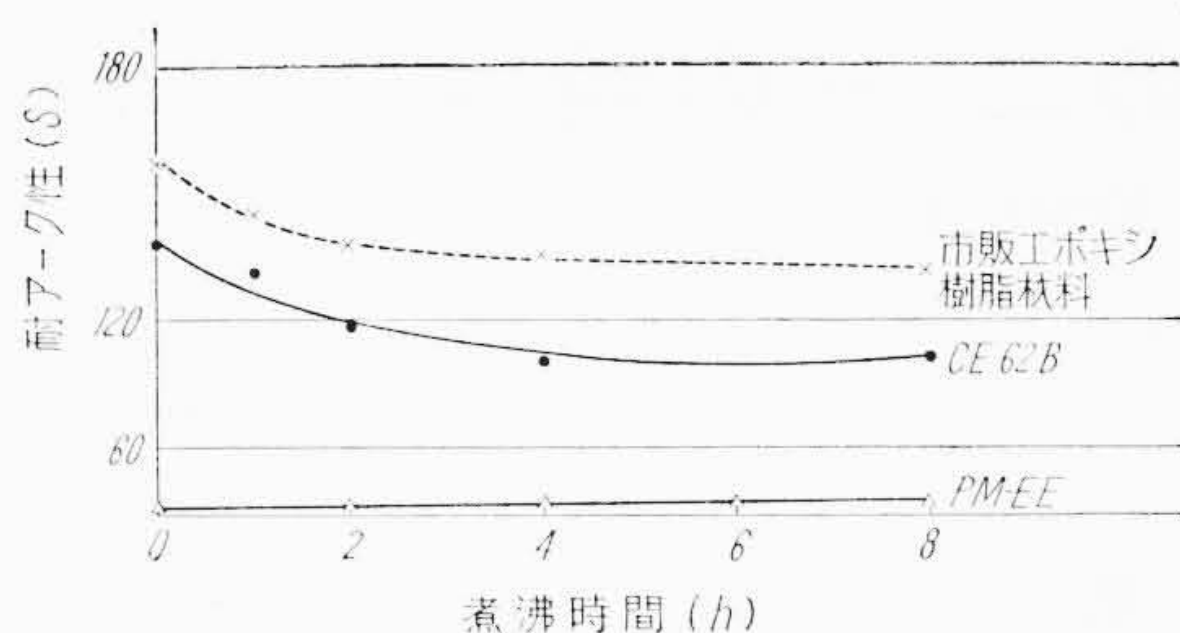
誘電正接は、煮沸後の変化では、フェノール樹脂成形材料よりやや大きくなるが、常態ではほぼ同じ値を示し、市販エポキシ樹脂成形材料より低誘電正接を示している。したがって、高度の耐アーク性と低誘電正接、誘電率を要求するような部品には、適した材料といえる。

5.2 物 理 的 性 質

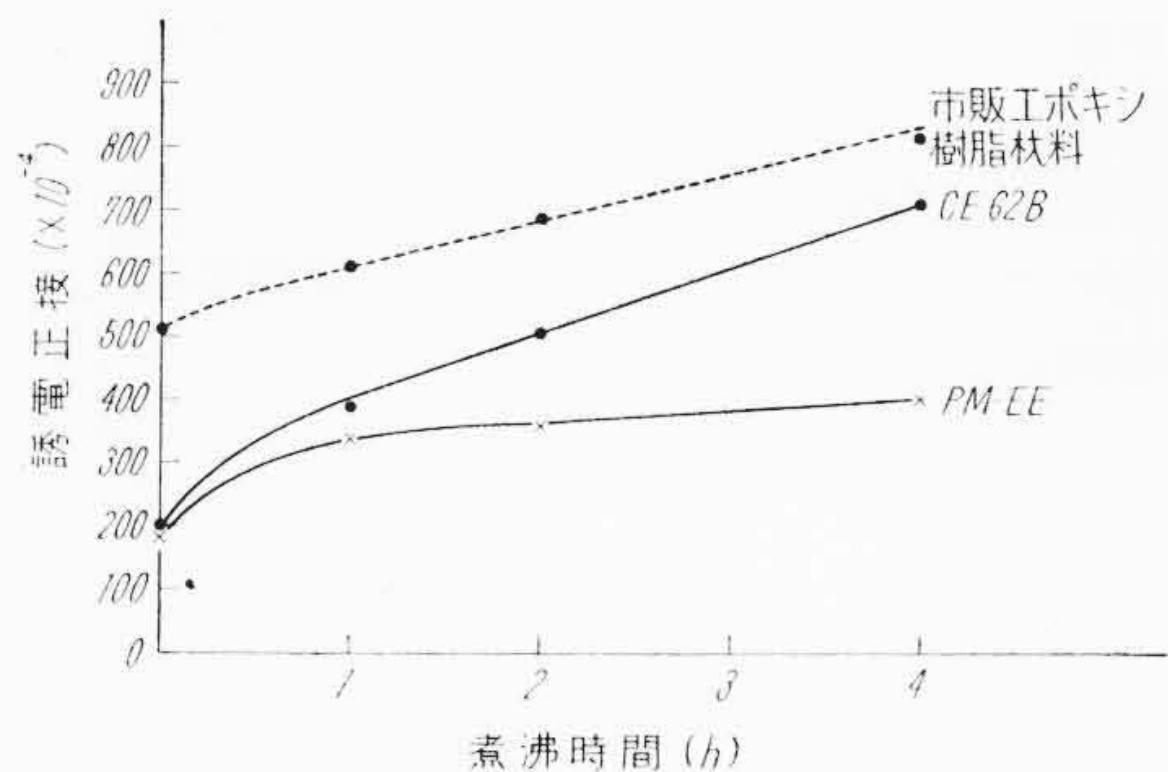
5.2.1 加 熱 収 縮 率

機器の精度などから考えると、成形品の加熱変形、加熱収縮は、できるだけ少ないことが望ましい。

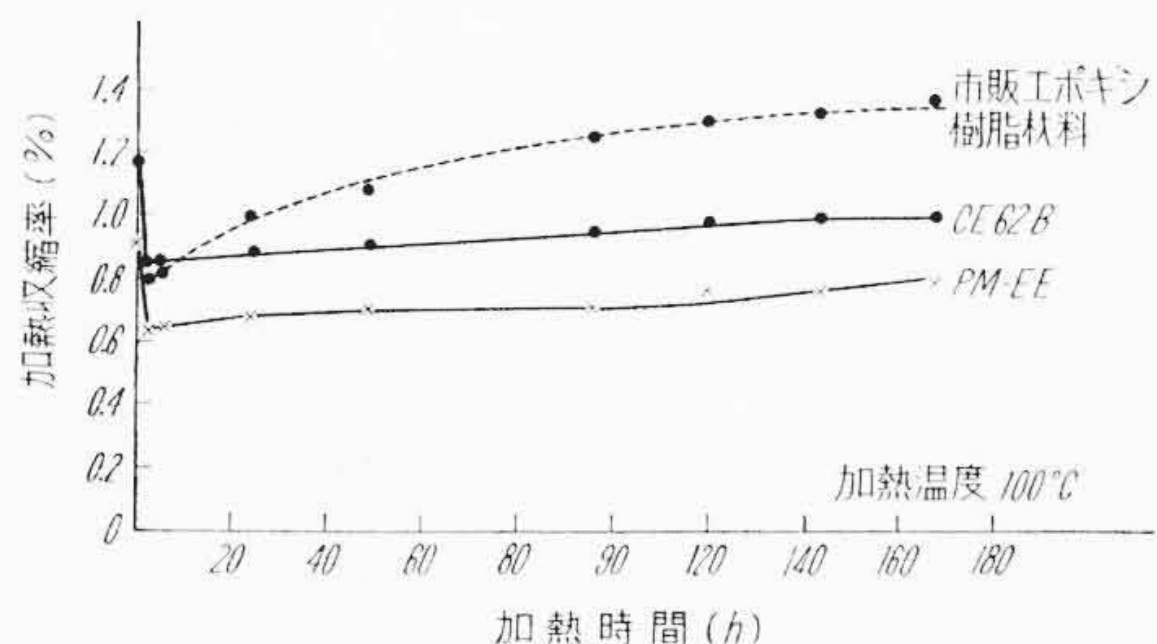
そこで、CE 62 B 成形品を 100℃で連続加熱したときの収縮率変化を、高位絶縁用フェノール樹脂成形材料、市販エポキシ樹脂成形材料と比較し第 13 図に示した。



第 11 図 煮沸時間と耐アーク性との関係



第 12 図 煮沸時間と誘電正接との関係



第 13 図 加熱時間と加熱収縮率との関係

第 5 表 耐 摩 耗 性 試 験 結 果 (単位: g)

品 種	回転数	200 (回)	400 (回)
CE-62B		0.166	0.288
PM-EE (植物質)		0.157	0.300
PM-EE (鉱物質)		0.175	0.301

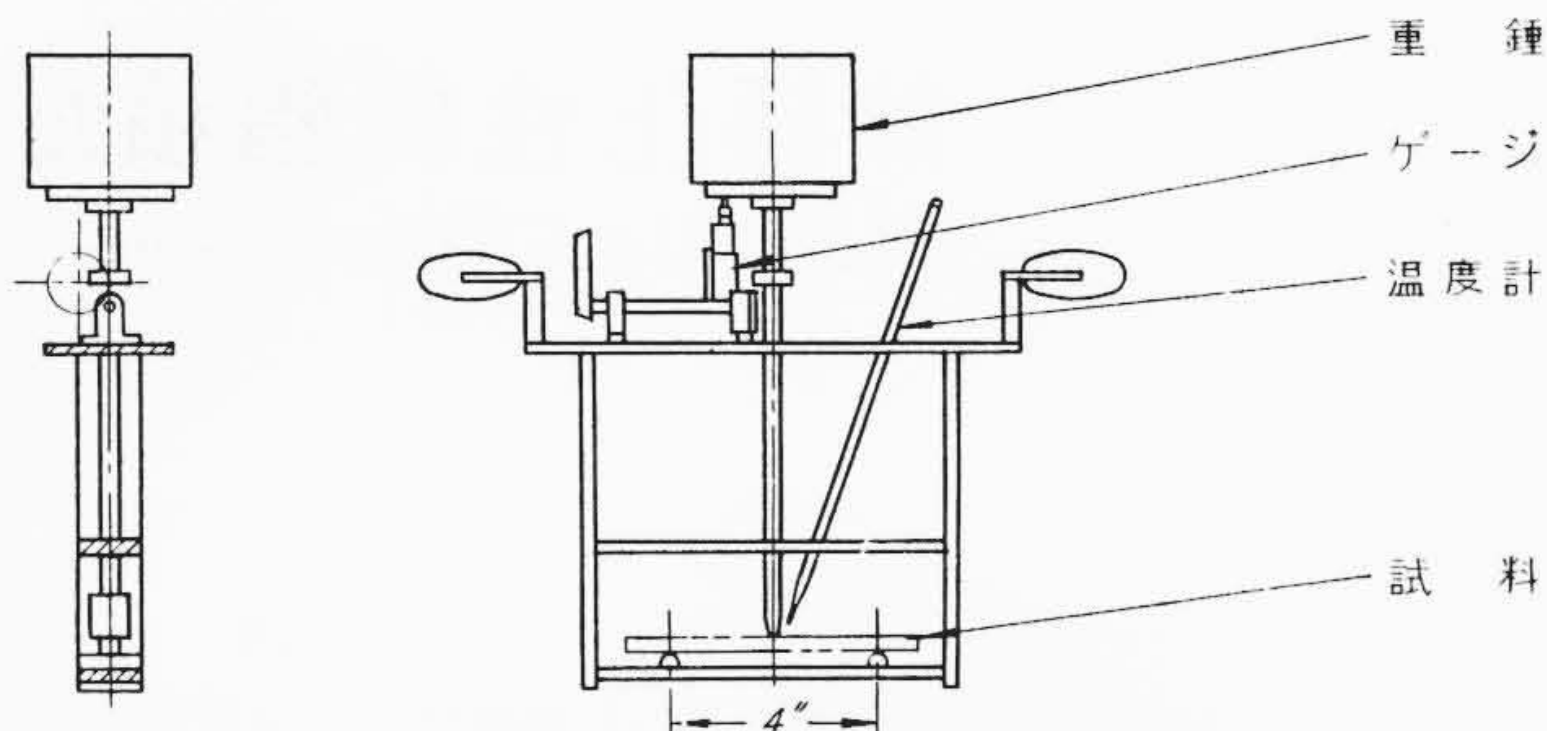
加熱収縮率は、初期の 2 時間で急激に減少するが、その後は逆に上昇してくる。変化率はフェノール樹脂成形材料とほぼ同等の変化で、市販エポキシ樹脂材料より少なく、これを 168 時間後の変化でみると、おのおの CE 62 B が 6.9%、フェノール樹脂成形材料が 23.3%、市販エポキシ樹脂材料が 20.4% となり、変形量では一番小さいことがわかる。したがって、精度を必要とする成形品には有利な材料といえる。

5.2.2 耐 摩 耗 性

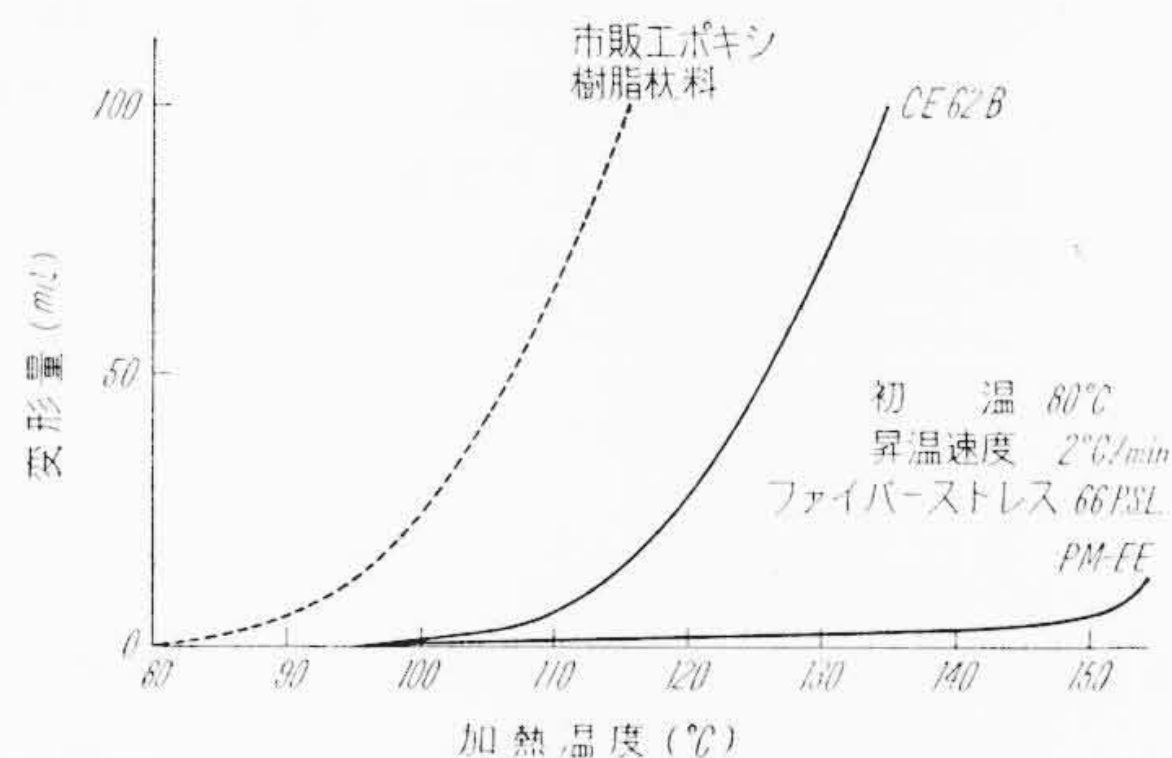
機械部品として使用する成形品には、耐摩耗性が大きく成形品の寸法変化が小さいことが要求される。材料の耐摩耗性は、樹脂の種類、充てん材の種類、成形条件で左右されるものであるが、ここに一例としてフェノール樹脂成形材料との耐摩耗性比較を、ロータリ式ターバ形アブレーザを使用して測定した結果を第 5 表に示す。

摩耗量はフェノール樹脂成形材料より少なく、高度の耐摩耗性を要求する部品の材料として有利である。

一般に耐摩耗性のよい材料は耐衝撃性が劣るといわれるが、この材料について耐摩耗性と耐衝撃性との関連性をみると第 4 表に示すように耐衝撃性もフェノール樹脂成形材料に比べ遜色ないこ



第 14 図 熱変形試験機略図



第 15 図 各種材料の熱変形曲線

とがわかる。

5.2.3 熱 変 形 性

エポキシ樹脂成形材料は、フェノール樹脂成形材料に比較し熱変形性が大きいので、使用面の制約をうける場合が多い。そこで CE 62 B の熱変形性を、東京精器製熱変形試験機を使用し測定し、第 15 図に示した。

なお使用した熱変形試験機の略図を第 14 図に示す。

フェノール樹脂成形材料では約 150°C 以上、CE 62 B は 110~120°C、市販エポキシ樹脂成形材料は 90~100°C で、変形量が急増している。すなわち CE 62 B は、従来のエポキシ樹脂材料より耐熱変形性にすぐれている。この性質は CE 62 B の一つの特色として強調しておきたい。

6. 結 言

通信機器の精度向上、小形化に伴って、高度の性能を要求する気運が強くなってきている現在、エポキシ樹脂成形材料の用途はますます増加してゆく傾向がある。

本稿では、日立エポキシ樹脂成形材料、CE 62 B について、成形上の注意と、性能の経時変化などについて述べた。すなわち、成形にさいしては、材料の流れ性、硬化性の特長を十分生かし、材料装てん温度を低く、型じめを速くして 160°C 以上まで加熱するのが適切である。性能的には、耐アーク性 100 秒以上で、耐熱軟化性、曲げ強さにすぐれていて、電氣的にも高位絶縁用フェノール樹脂成形材料と比べて遜色ない。要はこの材料の長所、欠点を十分は握して、有利な使用法を採ることを望む次第である。

本実験を行なうにあたり種々ご指導くださった、横山課長、小野課長、我妻主任に深謝するとともに、ご協力くださった品質管理課関係者各位にお礼申しあげる。

参 考 文 献

- (1) プラスチックス: 13, No. 1, 21 (1962)
- (2) JISK-6911
- (3) 鈴木, 青柳: プラスチックス 12, No. 6, 35 (1961)
- (4) 高化式フローテスター取扱説明書 (島津製作所)
- (5) 横山, 石田: 日立評論 36, 1849 (昭 29-12)