

熱硬化性樹脂積層成形品の二、三の特性

Some of the Characteristics of Thermoset Resin Laminated Molds

柴原 健三*
Kenzo Shibahara

石川 将*
Shô Ishikawa

花田 五佐雄*
Isao Hanada

内 容 梗 概

紙および布を基材とした熱硬化性樹脂積層成形品は従来より電気機器の主要絶縁物として、きわめて広範囲に使用されているが、経年劣化によりクラックを生じ電気事故を起こしたりする場合もある。この経年劣化対策を研究した結果、基材の方向によって収縮率、強度などに大きな差異が認められ、さらに紙、布、ガラス布などの劣化の相異が判明し、適正な使用により経年劣化の影響を防止できることがわかった。

また、高温時の強度低下について、主要耐熱性材料につき比較を行ない、H種絶縁材料であるシリコン樹脂は、クリープの点で問題があることがわかった。高温での強度（特にクリープ）を重視するような場所を使用することは適当でない、この点を十分検討し負荷を軽減した上で使用しなければならない。

1. 緒 言

熱硬化性樹脂積層成形品、すなわち紙、布、ガラス布などの繊維質の補強材に、熱硬化性樹脂を塗布含浸し、これを積層成形した成形品は、機械的、電気的性質にすぐれ各種の用途に広く使用されている。しかしその使用条件、環境により、性質がいかに変化するかについての詳細な事項はさらに明らかにしなければならない点が多く、事実使用方法を誤まったり、過度の信頼を持たれたりして十分その長を發揮し得ない事例も皆無ではない。

この報告では、二、三の熱硬化性樹脂積層成形品の寸法変化、高温における強度変化および高温におけるクリープについての筆者らの知見を概説するものである。使用上なんらかの参考となれば幸いである。

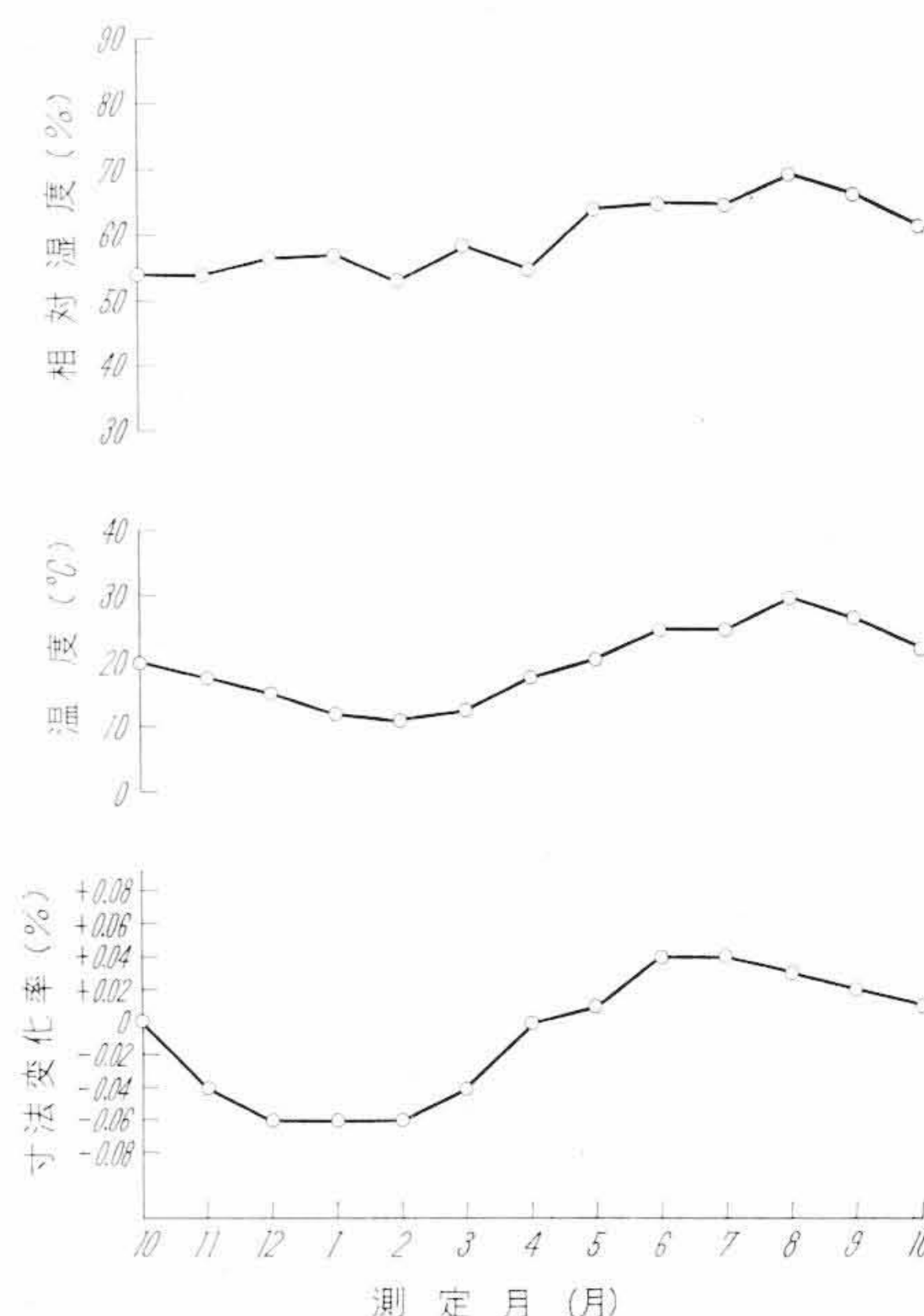
2. 寸 法 変 化

合成樹脂製品は使用中に寸法変化を生じ、機器の性能に悪影響を及ぼし、ときには事故の原因となることがある。寸法変化には収縮および膨張があるが、寸法収縮の原因としては、樹脂の硬化による体積の収縮および内部に包含されている揮発性物質の放出による体積の収縮が考えられる^{(1)~(5)}。膨張の原因としては、加熱による体積膨張のほかに、前記とは逆な、外部より吸湿して、それにより起こる体積の膨張が多くの場合かなり重要な問題としてとりあげられる。このような例では湿気の拡散現象として理論的な説明もでき、またごく簡単なモデル的形狀では、その膨張度も推定できるものであるが、実際には複雑な形状のため、寸法変化は非常に異なった様相を示し、問題が多い。ここには二、三の実験例をあげ検討を加えてみたい。

第1図は木粉基材フェノール樹脂成形品で、室内に1年間放置して置いた場合の寸法変化を示したものである。冬期、すなわち低温乾燥期には乾燥して収縮し、夏期、すなわち高温多湿期には吸湿して膨張することを示している。これは木粉基材のフェノール樹脂成形品の場合であるが、積層成形品においても同様な変化を示すであろうことは容易に推定できる。

これは、室内に自然放置された場合の寸法変化であるが、実際に運転状態にある機器に取り付けられて、外部より熱を受けたりする使用状態における寸法収縮について考えてみる。

鉄または銅製の角形または円形断面を有する心材の上に紙または布を使用した樹脂含浸紙布を巻き付け、成形したものが制御盤のコンタクタなどの取付バーとして使用されている。第2図は肉厚



- (注) 1. 使用成形材料 IIS PM-EE
2. 試験片寸法 10×10×120 mm 標点距離 99.94 mm
3. 数 値 4ヶの平均
4. 湿度および温度はおのおの1ヶ月間の正午の値を平均したものである。

第1図 木粉基材フェノール樹脂成形品の室内放置の場合の一年間の寸法変化

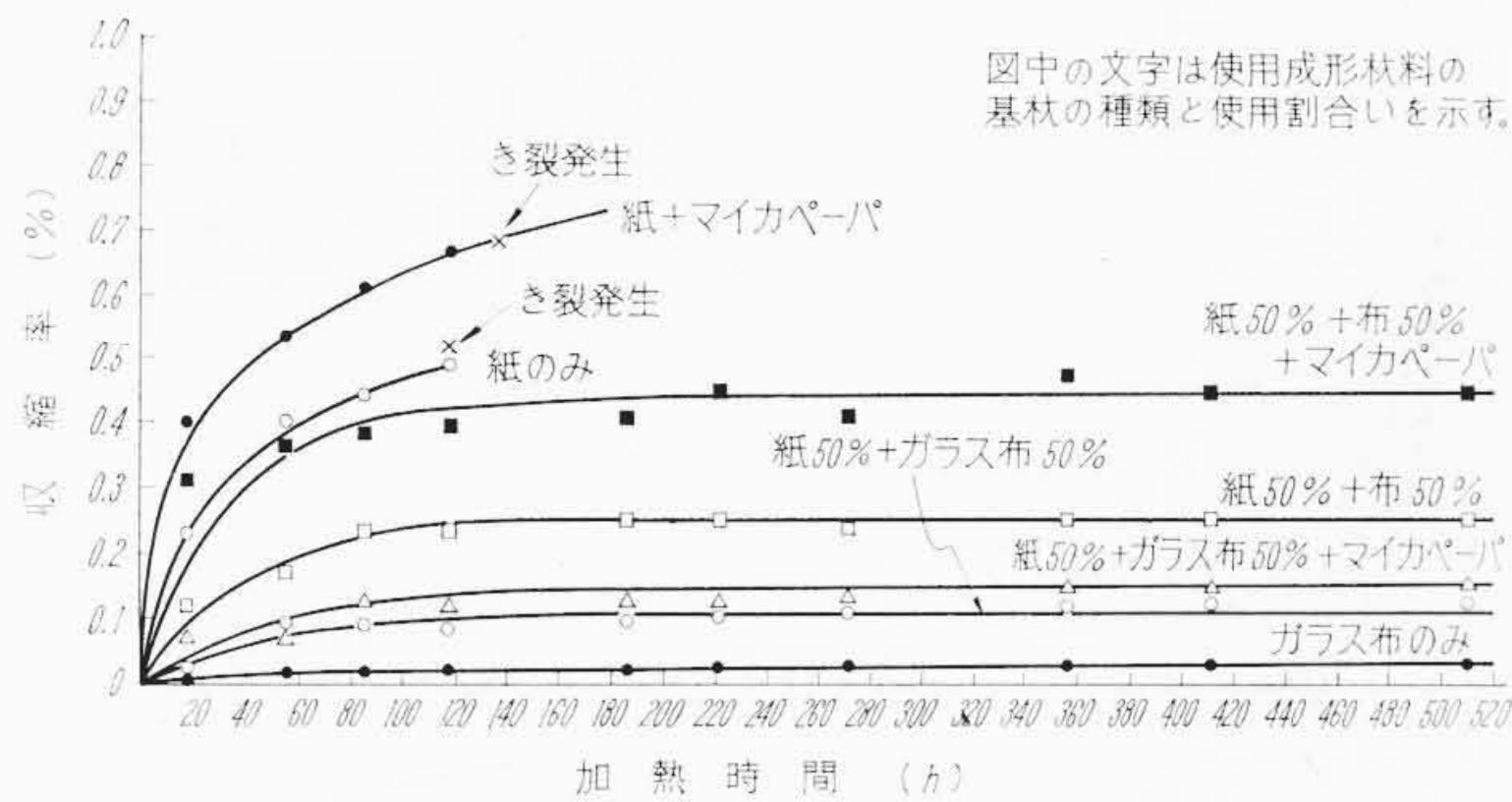
3 mm の角形断面を有する鉄心入り積層成形品の長さ方向の加熱による寸法収縮を求めたものである。

試験は 120°C の気中加熱を 17 時間行なったのち、室内放置 7 時間を 1 サイクルとした加熱サイクル試験である。長さ方向の収縮率は第3図の長さ方向の収縮 ΔL_1 と ΔL_2 を求め、式(1)により収縮率を計算し、それにより求めた。

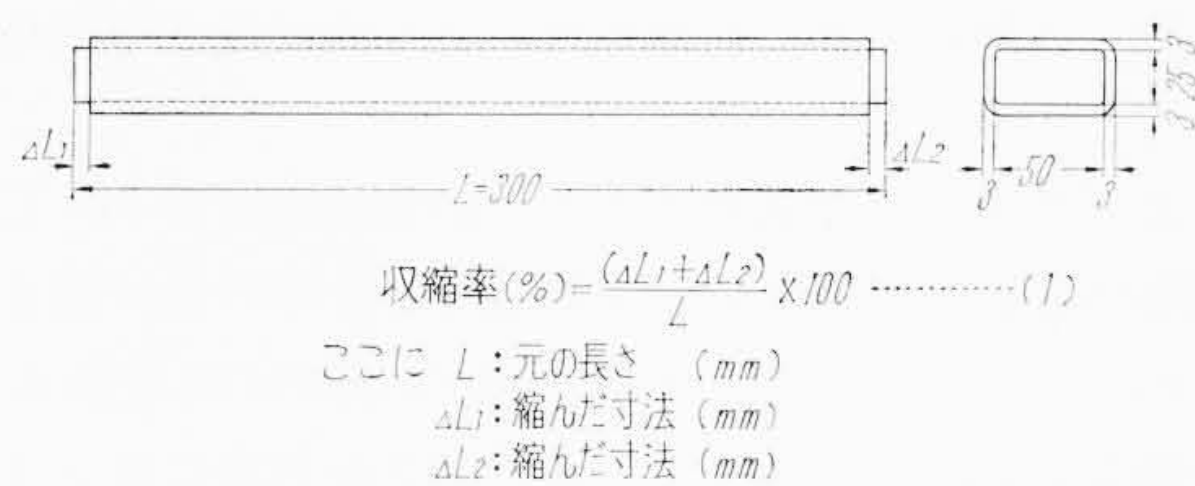
使用した成形材料は紙、布、またはガラス布にフェノール樹脂を塗布含浸したものであり、それらを単独で、またはそれぞれを組み合わせ心材の上に巻き積層成形した。そのほか心材の上にマイカペーパーを巻き、その上に上述の成形材料を積層成形したものも試験に供した。マイカペーパーの使用は、積層成形品の電気的性能の向上を目的としたものであり、寸法収縮に対して好結果を期待したものではない。

30 サイクル (加熱時間の合計 510 時間) の試験の結果長さ方向の収縮率はガラス布を基材とした成形材料を使用したものが最も少な

* 日立製作所多賀工場



第2図 肉厚3mmの矩形断面を有する鉄心入り巻付積層成形品の長さ方向寸法の加熱収縮率



第3図 鉄心入り巻付積層成形品の長さ方向寸法の加熱収縮率の測定方法と試料の寸法

く0.03%であるのに対し、マイカペーパーの上に紙基材成形材料を直接巻き付け、積層成形したものが最大で0.7%以上である。しかも、紙基材成形材料を単独で使ったものは、試験の途中で、いずれも角の部分にき裂が発生した。第2図にき裂発生と示してある部分がそれである。

収縮率の大きさは、紙基材>布基材>ガラス布基材の順であり、紙基材のみを使用したものは収縮率がきわめて大きく、短時間でき裂が発生するので、高温で長時間使用するような場合は不適當である。

このような過酷な使用条件に対しては、布およびガラス布基材を併用しなければならない。

マイカペーパーを使用したものは、使用しないものに比べて収縮率がいちじるしく大きい。心金の上に積層成形した製品の収縮率の大小は、心金と成形品の接触面のすべり摩擦の大小にいちじるしく影響されるはずであり、マイカペーパーのようにすべりのよい材料を使用したものは、マイカペーパーの面を成形品がよくすべり、収縮率が大きく出るものと考えられる。事実、マイカペーパーを併用した試験品ではマイカペーパーの層が心金に密着したまま動かず、成形品がその上をすべり、収縮していることが観察された。

なお、本試験に供した試験品は心金を材料の縦方向に対し直角において巻き付け加圧成形した。

積層成形品のように、樹脂を含浸した紙あるいは布を積み重ね、積層成形した製品には、その性質に方向性がある。第1表は実験に使用した紙、布またはガラス布などの縦横方向の強さおよび密度を示したものである。また第2表は紙および細糸綿布基材積層成形品の縦および横方向の成形収縮率を示したものであるが、横方向の収縮率は縦方向の1.7~1.9倍である。一般に縦方向と横方向とでは基材の密度と強度に差があるので、このような基材を使用して積層方向を一定とした製品の性質も当然方向性がある。その例を第3表に示す⁽⁶⁾。

前述の角形断面の製品において材料の巻き付け方向を縦方向とし心金をそれに対して直角方向としたのはこのような事実によるものであり、強度が大きく、しかも収縮率の小さい材料の縦方向を製品の縦方向にとり材料の収縮により生ずる収縮応力による製品の破壊

第1表 紙、布およびガラス布の密度と引張り強さ

品 種	項 目	0.1mm 厚 み合成樹脂 用白色紙	0.1mm 厚 み合成樹脂 用クラフト紙	細糸綿布	粗 布	11号帆布	0.1mm 厚 み無アルカリ ガラス布
ヨリ糸数/番手	縦	—	—	1/40	1/16	2/10	—
	横	—	—	1/40	1/16	1/10	—
密度 本数/ 25.4mm	縦	—	—	74	59	47	12*
	横	—	—	65	57	39	10*
引張り強さ kg/15mm	縦	1.5	4.5	7	10	45	20
	横	0.6	1.8	5	8	23	15

* 本数/10mm

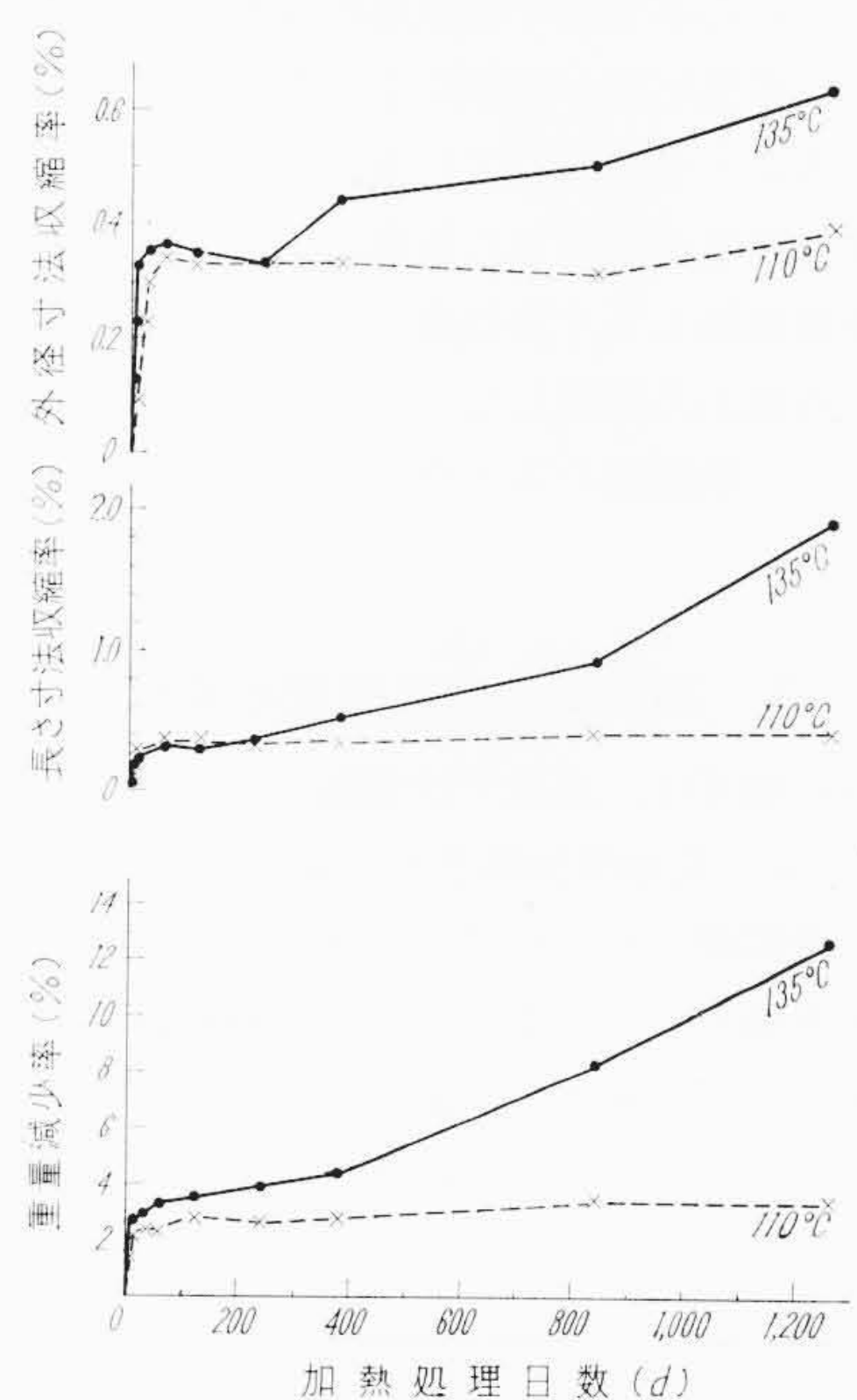
第2表 紙および細糸綿布基材積層成形品の材料の積層方向と成形収縮率 (単位 %)

品 種	項 目	紙 基 材		布 基 材	
		縦	横	縦	横
測 定 値		0.24	0.43	0.36	0.64
		0.23	0.49	0.37	0.61
		0.34	0.49	0.37	0.65
		0.25	0.46	0.35	0.60
		0.23	0.50	0.32	0.61
平 均 値		0.23	0.46	0.39	0.61
		0.25	0.47	0.36	0.62

注：試験片はいずれも10×10×120mmの棒を成形し、それを用いた。

第3表 積層方向を揃えた紙基材フェノール樹脂積層板の縦、横方向の特性の一例⁽⁶⁾

項 目	単 位	縦	横
曲 げ 強 さ	kg/mm ²	16.2	10.6
吸水後の寸法変化率	%	0.12	0.18
熱 膨 張 係 数	10 ⁻⁵ /°C	1.6	3.5

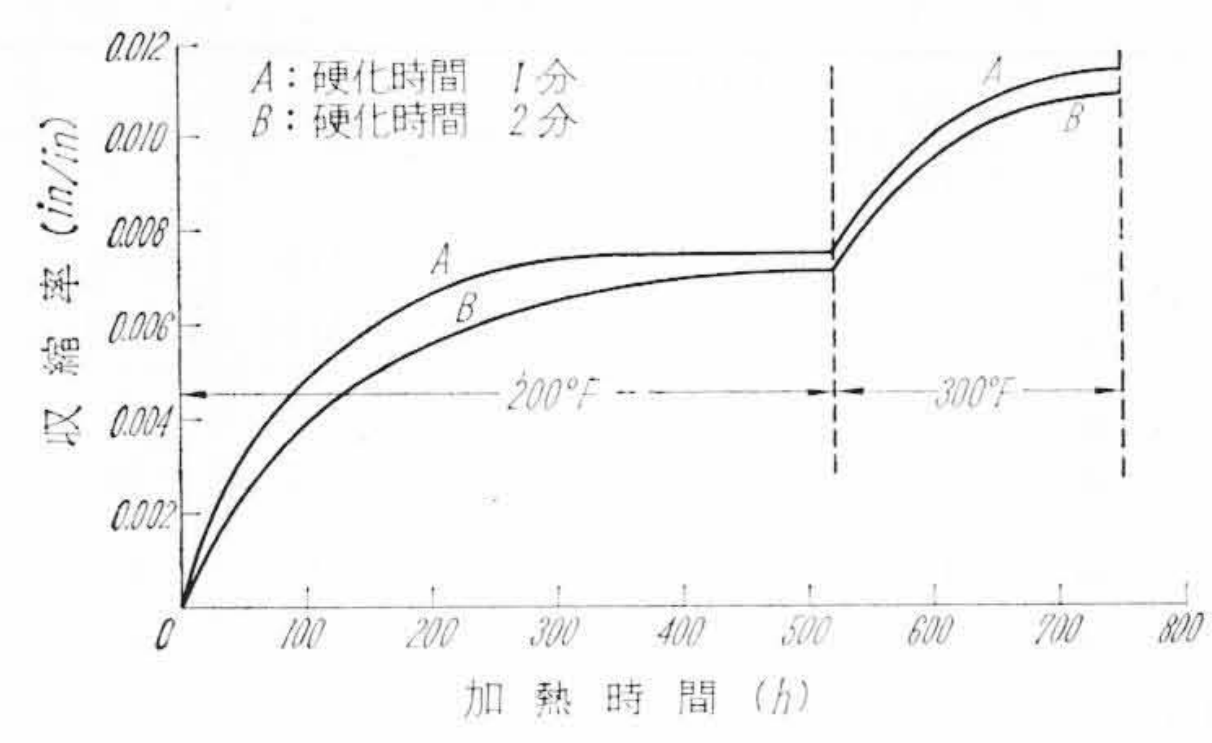


第4図 紙基材フェノール樹脂積層管の長時間加熱による寸法および重量の変化

を防止する必要がある。収縮率の大きい材料の横方向は製品の長手方向に置いて収縮を自由に行なわせることが望ましい。

このように材料の収縮、膨張が拘束される製品の場合（特に心金が入った積層成形品）材料の巻き付け方向が、製品の性能、特に耐き裂性をいちじるしく左右するので巻き付け方向の決定は十分検討のうえなされなければならない。

次に紙基材フェノール樹脂積層管を長時間加熱した場合の寸法収



第 5 図 硬化条件の異なるフェノール樹脂成形品を加熱した場合の収縮⁽⁷⁾

縮の一例を述べる。第 4 図は紙基材フェノール樹脂積層管を 110℃ および 135℃ の温度で長時間連続して加熱した場合の寸法の変化を示したものである。試料は 40φ×50φ×15 のものであり、外径および長さ寸法の収縮寸法を元の寸法で割り収縮率を算出した。

110℃ では、外径、長さとも 60 日ごろから一定の値を示し、1,200 日後もさほど変化しないが、135℃ のものは 200 日ごろから急激に収縮する傾向を示している。また、135℃ のものは、加熱後 800 日ごろから炭化現象が認められた。紙基材フェノール樹脂成形品の耐熱温度区分は I. E. C. の熱区分によれば、E 種で 120℃ であり、本結果からも一応この妥当性がうなずける。

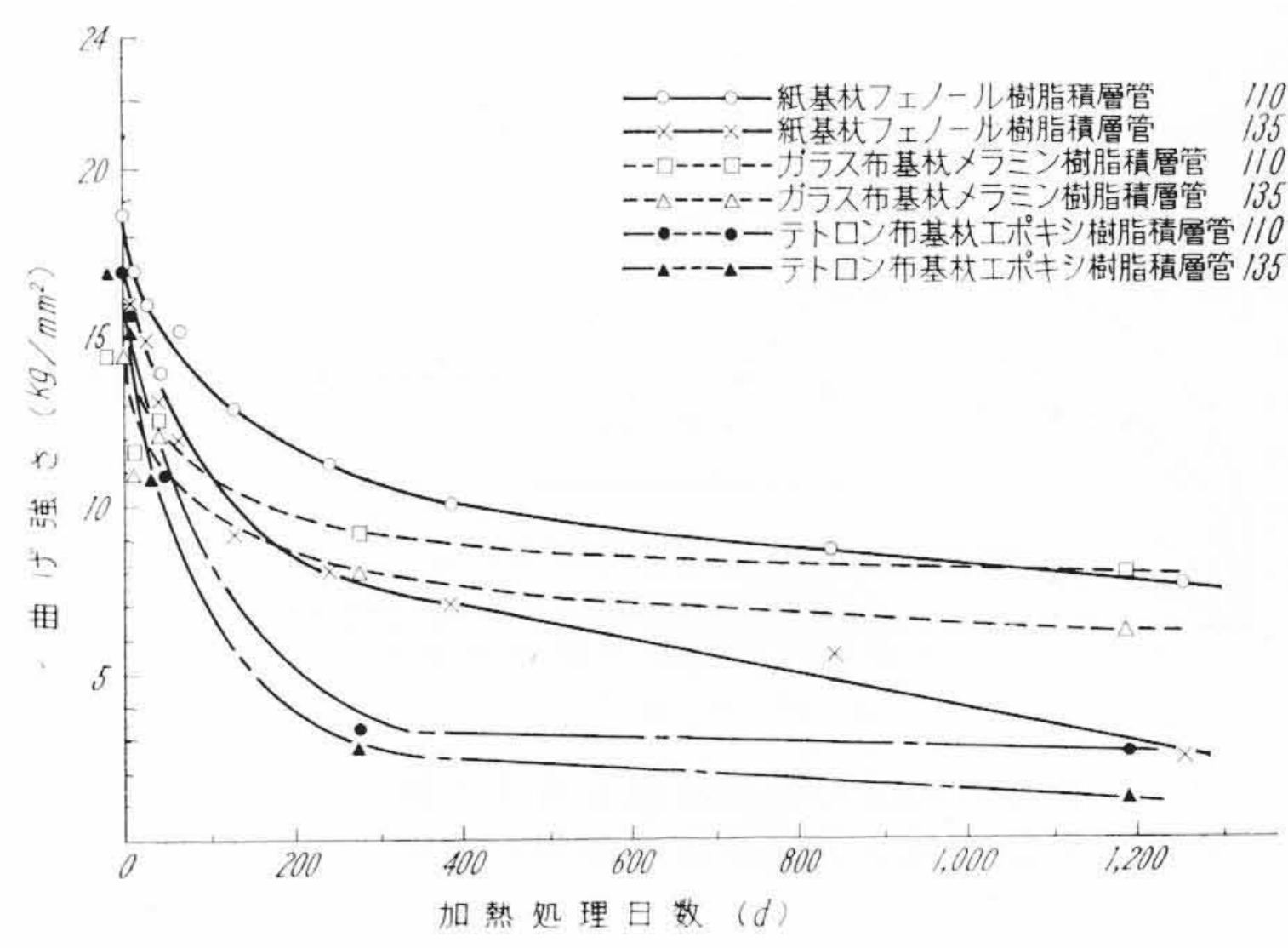
第 4 図の下図は寸法変化を測定した試験片の重量変化を示したもので、寸法の収縮と重量の減少が比例することを示している。第 5 図は硬化条件を異にしたフェノール樹脂成形品を加熱した場合の寸法の変化を示したもので、一度加熱して寸法がほぼ一定となったものをさらに高い温度で加熱すると再び寸法収縮が起こることを示している⁽⁷⁾。これらの事実は寸法収縮が成形品の内部に包含されている水分あるいは未反応物が加熱により外部に放出されたために体積の収縮が起こることを説明している。

したがって寸法精度を要求される場合には、あらかじめ使用温度以上の温度で予備加熱して寸法収縮を安定させたのち、これを乾燥状態のまま、外部から吸湿しないように処理して使用すれば、寸法変化は加熱による熱膨張のみとなり、高精度で使用することができる。

3. 高温における強度の変化

合成樹脂材料の強度は、高温では常温における強度よりもいちじるしく低下し、高温で長時間加熱された場合にはさらに低下するが、一般にこの点が等閑視され、しばしば事故の原因となっている。そこで筆者らは現在知られている代表的な耐熱絶縁材料について高温で加熱された場合の強度変化の実験を行なった。

第 6 図は紙基材フェノール樹脂積層管、ガラス布基材メラミン樹



第 6 図 各種積層管の加熱処理による曲げ強さの変化

脂積層管およびテトロン布基材エポキシ樹脂積層管を 110℃ および 135℃ の二種の温度で、1,200 日間加熱処理した時の曲げ強さの変化を求めたものである。試料の寸法は、40φ×50φ×15 である。

いずれの場合も 275 日ごろまでは曲げ強さが急激に低下するが、それ以後は、変化がごく少なく、漸減の傾向を示す。最初の強度の半分の強度となる時間は、紙基材フェノール樹脂積層管 110℃ 800 日。135℃ 150 日。ガラス布基材メラミン樹脂積層管 110℃ 1,200 日以上。135℃ 650 日。テトロン布エポキシ樹脂積層管 110℃ 125 日。135℃ 163 日である。これら三種のうちでは、耐熱性としては、ガラス布基材メラミン樹脂積層管が最も高い。

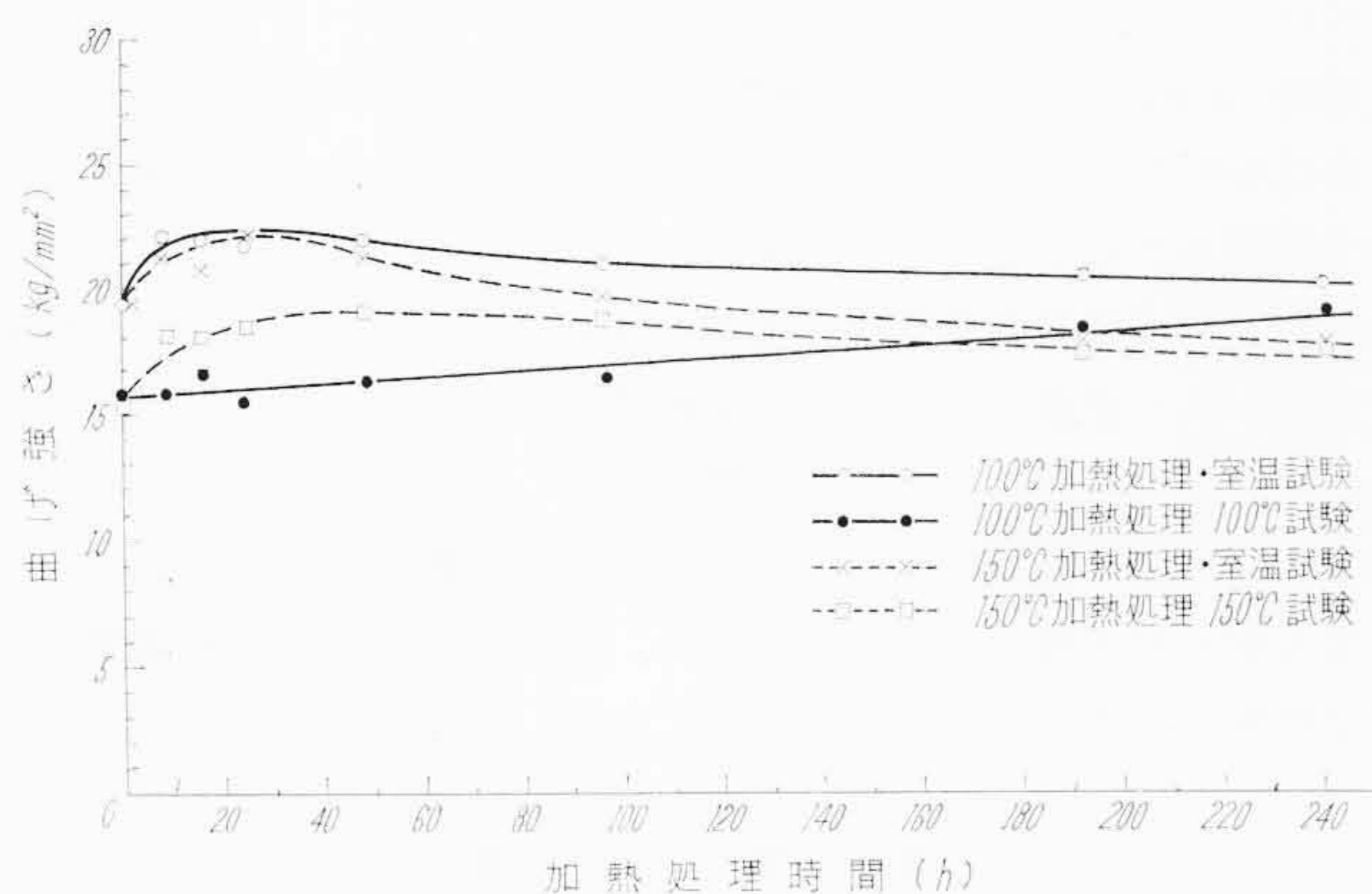
B. M. Axilrod, M. A. Sherman 氏らの試験結果によれば、ガラス布基材の各種積層板の高温における曲げ強さは第 4 表のとおりであり⁽⁸⁾、筆者の一人がさきに報告した結果⁽⁹⁾と試験条件の差はあるが傾向としてはほぼ似ている。

耐熱性があるといわれ賞用されているガラス布基材シリコン樹脂積層板も高温では強度の低下がかなり大きい。しかし、その低下は温度が上昇しても他の樹脂ほど急激ではなく、ゆるやかであり、また一度高温にさらしたもので低温で試験を行なうと強度の保持率が大きく、劣化があまり認められないという結果を示した。このような現象はシリコン樹脂の熱軟化性に原因するものと考えられ樹脂が熱によって侵され強度が劣下したということとは異なる。

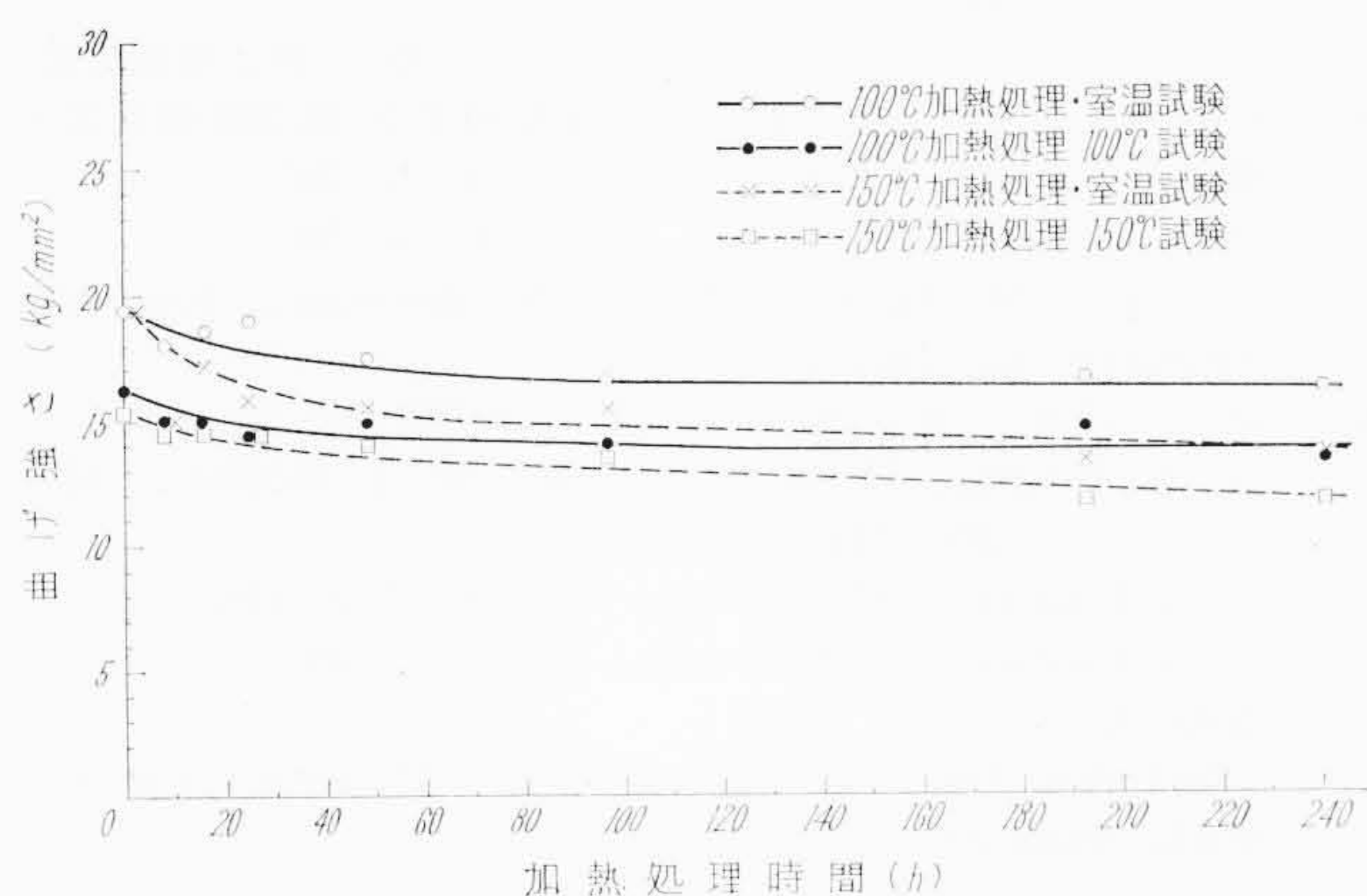
フェノール・ガラス、メラミン・ガラス、およびシリコン・ガラスの三者についていえば、短時間の加熱試験ではガラス布基材フェノール樹脂積層板が最も強度の保持率が高く、メラミン樹脂積層板がこれに次ぐ。フェノール樹脂積層板は 300℃ でも短時間の加熱処理ではよく耐え、第 4 表によれば強度の保持率は 43% で三者のうちで最高である。しかし、200℃ 以上では、やや加熱時間が長くなるとフェノール、メラミンともほぼ同程度の強度となり⁽⁹⁾、さらに

第 4 表 ガラス布基材積層板の高温における曲げ強さ⁽⁸⁾ (単位 kg/mm²)

試験条件	品 種 項 目 温度(℃)	シリコン樹脂			フェノール樹脂			メラミン樹脂		
		測定値	平均値	曲げ強さ保持率(%)	測定値	平均値	曲げ強さ保持率(%)	測定値	平均値	曲げ強さ保持率(%)
		19.4~22.0	20.5	100	34.6~37.7	32.7	100	35.2~37.5	36.3	100
それぞれの温度で 200 時間 処理後 25℃ で試験	150	18.4~21.3	19.5	95	25.6~29.9	28.2	86	22.4~34.6	23.8	66
	200	—	—	—	9.28~11.8	10.55	32	18.1~18.9	18.6	51
	250	—	—	—	—	<0.14	17.6	11.8~12.9	12.4	34
それぞれの温度で 0.5 時間 処理後その温度で試験	150	7.95~9.65	8.85	43	27.9~31.2	29.5	90	25.6~26.8	26.2	72
	200	—	—	—	19.8~28.6	24.8	76	17.5~19.3	18.6	51
	250	7.10~8.37	7.67	37	15.1~20.2	16.8	51	15.3~16.5	15.8	43
	300	6.75~7.67	7.10	35	12.2~15.3	13.9	43	13.5~15.9	14.4	40
それぞれの温度で 200 時間 処理後その温度で試験	150	9.43~11.05	10.05	49	25.4~29.9	27.5	84	20.6~22.7	21.3	59
	200	—	—	—	7.31~8.37	7.66	23	16.2~17.0	16.4	45
	250	8.94~9.85	9.43	46	0.358~0.415	0.387	15.6	10.33~12.23	10.95	30
	325	6.47~7.31	6.90	34	—	—	—	1.054~1.124	1.054	3



第7図 ガラス布基材フェノール樹脂積層板の加熱処理による曲げ強さの変化



第8図 ガラス布基材メラミン樹脂積層板の加熱処理による曲げ強さの変化

200°C 以上の温度で長時間加熱した場合はフェノール樹脂よりもメラミン樹脂の方が強度が大きい。

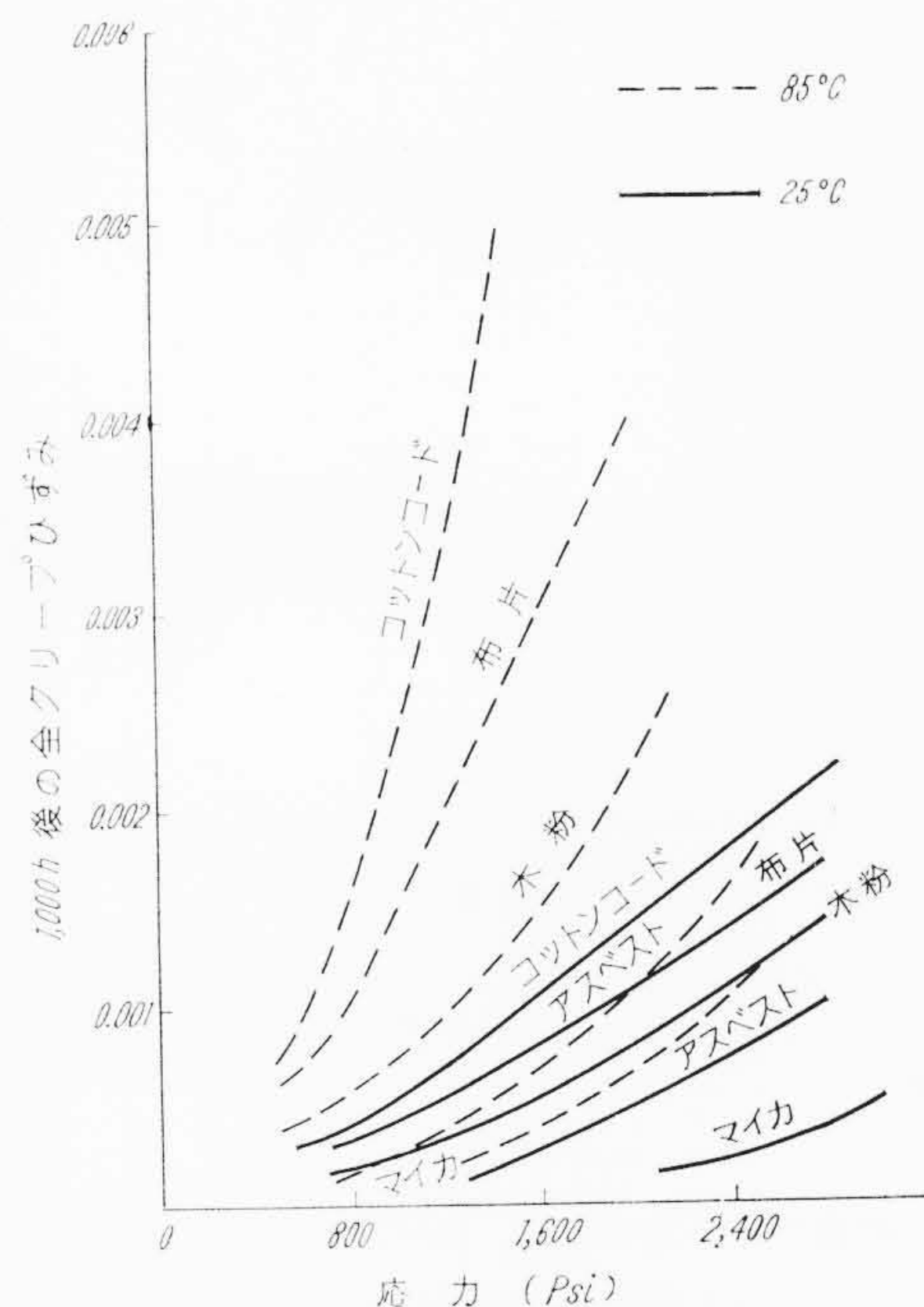
第7～8図はガラス布基材フェノール樹脂積層板およびメラミン樹脂積層板を100°C および150°C に加熱し、その温度で曲げ強さを測定した結果と、室温にもどしてから曲げ強さを測定した結果を示したものである。フェノール樹脂の場合加熱処理の初期の段階において曲げ強さの増加が見られる。これは、試験片の硬化が進み、曲げ強さが増加したものと推察される。第4表の結果と第7～8図の結果とから150°C 以下の温度では、フェノール樹脂の方がメラミン樹脂よりも耐熱性がすぐれているといえる⁽¹⁰⁾。

4. 高温におけるクリープ

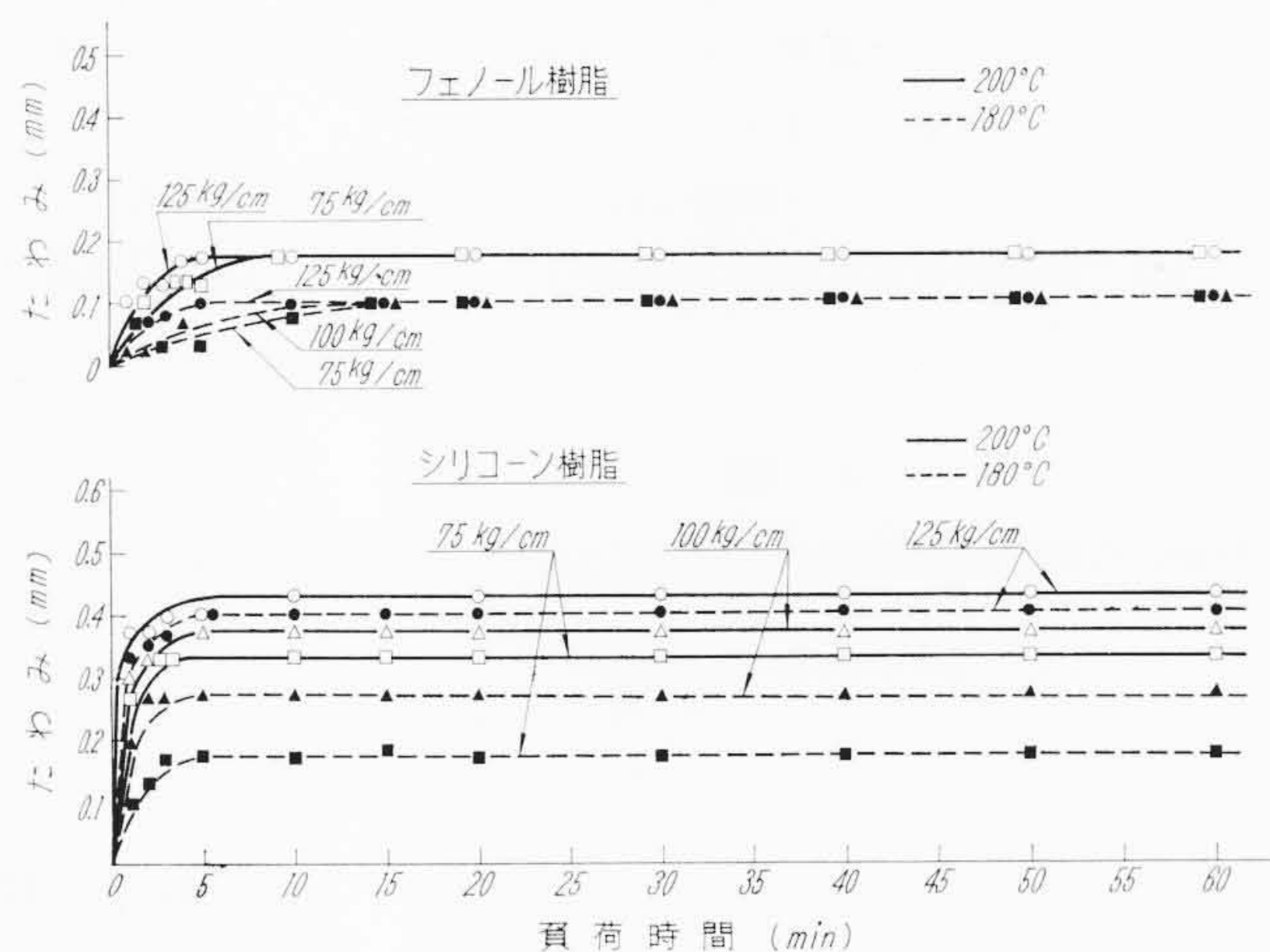
合成樹脂製品は金属に比較し、クリープ性が大きいことが欠点の一つである。熱硬化性樹脂では熱可塑性樹脂よりもクリープ性は少ないが、この欠点は免がれない^{(11)～(13)}。第9図は各種フェノール樹脂成形品の温度、応力のクリープに与える影響を示すものであるが⁽¹⁴⁾、このように合成樹脂製品のクリープ特性は温度に対し特に鋭敏であり、高温ではごく低い応力でもクリープ性を呈する。

次に一例としてガラス布を基材としたシリコン樹脂およびフェノール樹脂積層成形品のクリープ特性を測定した結果を示す。(第10, 11図)

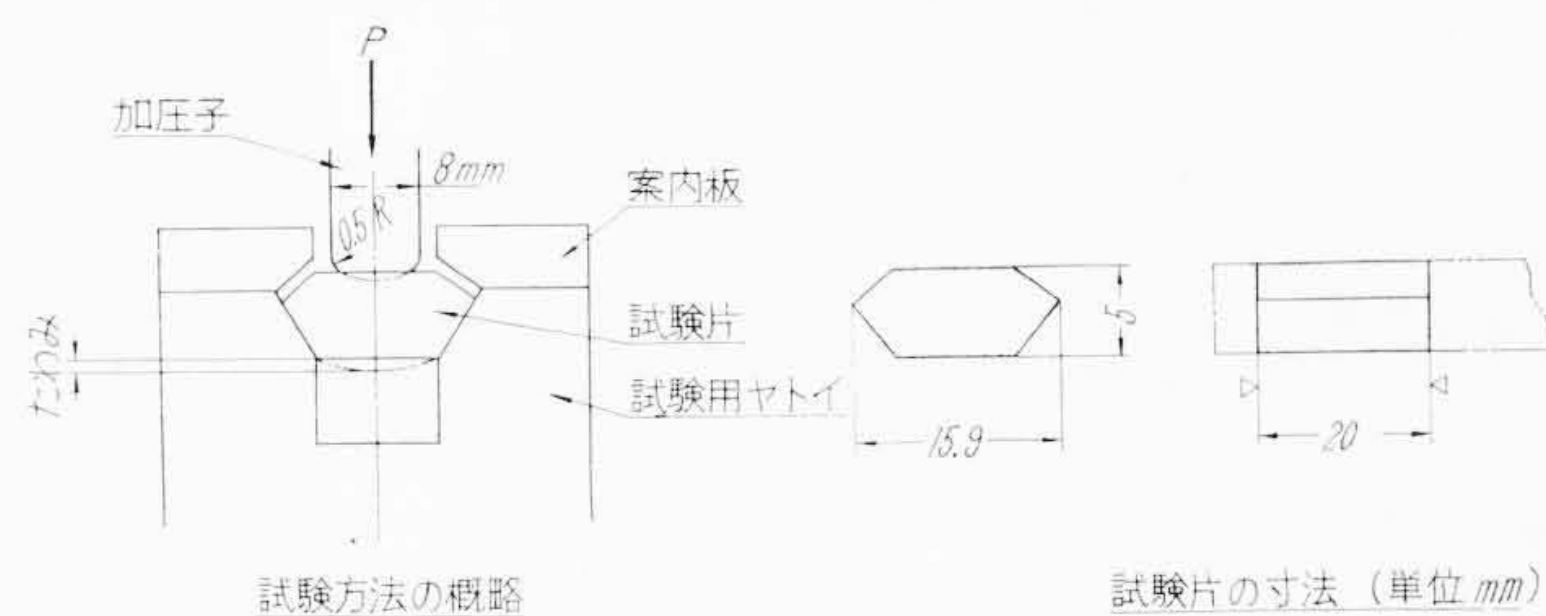
測定は測定器および試験片を恒温室内におさめ、加熱し、一定荷重を加えた時の試験片のたわみを求めることにより行なった。負荷時間はいずれも60分である。負荷条件が過酷になればなるほどいずれのものもたわみ(弾性変形に粘性変形の加わったもの。たわみという表現は適当でないが、適切な表現方法が見当たらないので、一



第9図 各種基材フェノール樹脂成形材料の応力および温度とクリープひずみ



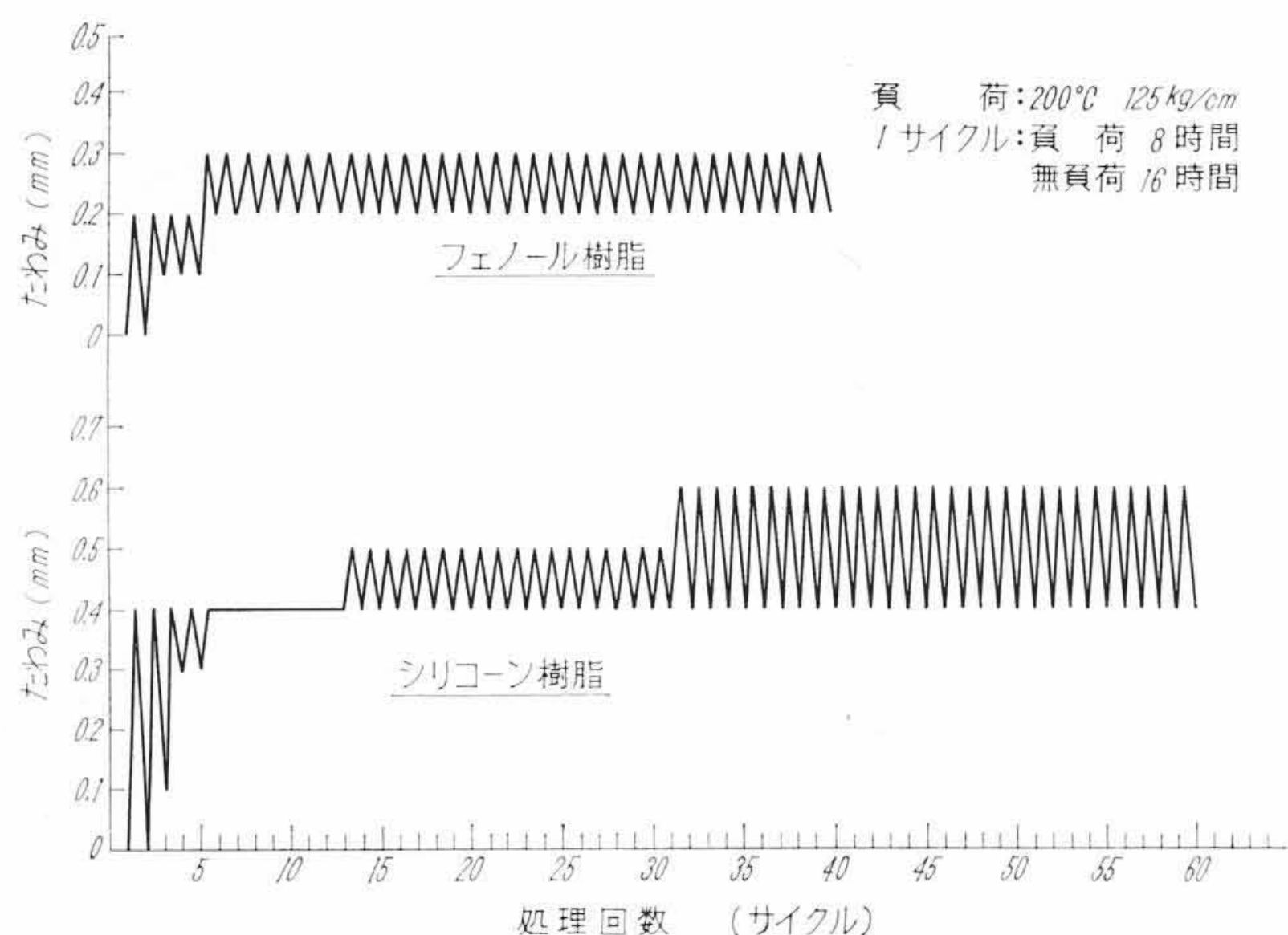
第10図 ガラス布基材フェノール樹脂積層成形品およびシリコン樹脂積層成形品の高温高荷重下のクリープ



第11図 試料の形状と主要寸法およびクリープ試験の方法

応これをを用いた)は増加するが、その増加量は、シリコン樹脂においていちじるしく、200°C 125 kg/cm の負荷条件では0.48 mmに達する。また180°C 75 kg/cm においては0.17 mmであり、これはフェノール樹脂の200°C 125 kg/cm の場合に等しい。

第12図は第11図の装置を使用し、200°C 125 kg/cm の負荷を8時間加えたのち、負荷を除き16時間放置を1サイクルとしたサイクル試験の結果であって、シリコン樹脂のたわみはフェノール樹脂の場合よりも大きく、いずれも漸増の傾向を示すが、増加の傾向は



第 12 図 ガラス布基材フェノール樹脂積層成形品およびシリコン樹脂積層成形品の長時間負荷時のクリープの変動

シリコン樹脂の方が急である。200°C の高温では使用不可能といわれているフェノール樹脂がH種絶縁用として一般に用いられているシリコン樹脂よりも、むしろ好成績を示しているが、第4表のような結果もあり、フェノール樹脂をこのような高温で長時間使用することはできない。しかし短時間であれば、200°C のような高温においてもガラス基材フェノール樹脂積層成形品を使用できることは、本試験結果の示すところである。

このように、シリコン樹脂は高温におけるクリープが大きいので、高温で機械的強度を必要とする場所に使用するときには十分注意する必要がある。

5. 結 言

熱硬化性樹脂積層成形品の性質についての筆者らの知見を二、三

述べた。

近時、合成樹脂製品の電気機器への応用がきわめて広範囲となり、従来は不可能と考えられているような個所へまで、かなり無理な条件で使用されるようになってきている。これはそのような目的に沿った新しい材料の誕生によることはもちろんであるが、その性質の長所が広く認識され出し、応用範囲が拡大したことにもよる。しかし、合成樹脂製品のように、歴史の浅い、発展途上にある材料においては、その性質についてのデータが不足勝ちであり、応用例も少なく思わぬ失敗を招くことがある。使用者側と材料供給者側の密接な接触が望まれる所以(ゆえん)である。

参 考 文 献

- (1) W. Baner, W. Gruber: Kunststoffe, 49, 297 (1959)
- (2) A. J. Guzzetti: Mod. Plast., 34, 111 (Feb. 1957)
- (3) Keller, MacGlone: SPEJ., 12, 32 (Apr. 1956)
- (4) W. R. MacGlone, L. B. Keller: Mod. Plast., 35, 125 (Feb. 1958) 35, 117 (March 1958)
- (5) 村山新一: フェノール樹脂, 183 (昭-36 日刊工業新聞社)
- (6) 松井千里: 「熱硬化性樹脂」日本機械学会 第103回講習会 構造用プラスチック材料講習会, 24 (昭-34)
- (7) 同 上: 同 上 30 (昭-34)
- (8) Benjamin M. Axilrod, Martha A. Sherman: Journal of Research, 45 (July 1950)
- (9) 樋口, 石川: 日立評論, 別13, 77 (昭31-3)
- (10) W. N. Findley, H. W. Peithman, W. J. Worley: Mod. Plast., 34, 185 (March 1957)
- (11) W. N. Findley: Mod. Plast., 31, 150 (Nov. 1954)
- (12) W. N. Findley: SPE Journal, 57 (Jan. 1960)
- (13) 前掲(10)と同じ
- (14) 「Technical Data on Plastics」p. 21, Manufacturing Chemists Association, Inc., (Feb. 1957)

お 知 ら せ

日立製作所中央研究所の創立二十周年を記念し、このほど日立評論別冊論文集として「日立製作所中央研究所創立二十周年記念論文集」を発行いたしました。掲載論文は、日立製作所の基礎研究を担当する中央研究所の最近の研究成果の一端を紹介したものであり、<技術の日立>の基盤を知るに好適な論文の集大成です。

1部150円、送料110円でおおかけいたしますので取扱店までお申込みください。

目 次

- ・電子エネルギー分析
- ・ハロゲンカルシウム-カドミウム蛍光体
- ・インジウム融液からのゲルマニウム単結晶の再成長
- ・サーミスタ材料の研究
- ・フェライトの研究
- ・炭化硼素の合成に関する研究
- ・硫酸グリシンの電気的性質
- ・高分子の緩和現象の理論
- ・洋白の低温焼鈍機構に関する電気抵抗的研究
- ・タングステンの低温ぜい性
- ・時間的な変動を伴う二次元層流境界層の研究
- ・動力伝達用平歯車のピッチングについて

- ・質量分析計による固体試料の同位体分析
- ・高速度記録計の二、三の問題点
- ・ビジコンの感度制御による動作光量領域の拡大
- ・ミリ波低損失伝送導波管
- ・日立アナログ計算機の研究
- ・HARP 103 (HIPAC 103 の自動プログラミングシステム)
- ・半導体整流器を用いたカスケード形整流回路における直流電圧降下
- ・速中性子スペクトルと組定数計算法
- ・沸騰水形原子炉における二相流の動特性

発行所 日立評論社
取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区丸ノ内1丁目4番地
東京都千代田区神田錦町3丁目1番地