

新しい日立高機能性ポリエステル樹脂の特性

エポキシ樹脂に匹敵する電気絶縁材料としての応用

Properties of Hitachi's New High Performance Unsaturated Polyester Resins

近年、電気絶縁材料に対して耐熱性、電気特性などの主として信頼性に関する向上と同時に、省エネルギーを目的とした作業性の良い樹脂の開発が強く要望されている。

このたび日立化成工業株式会社は、これにこたえた新規な高機能性ポリエステル樹脂を開発した。この樹脂は、不飽和ポリエステル樹脂と同等の作業性を示すと同時に、エポキシ樹脂に匹敵する優れた電気特性、耐熱性及び接着性をもち、更に、従来のポリエステルに比べて硬化収縮率が非常に小さい一液形の低収縮樹脂とすることができる。また、この樹脂を用いた合浸ワニスにはF～H種、注型ワニスはB種の耐熱寿命が期待でき、幅広い用途に適用できる。

景山 晃* Akira Kageyama

四十物雄次* Yūji Aimoto

内ヶ崎 功* Isao Uchigasaki

1 緒 言

最近の電気機器は小形・軽量化、大容量化、高信頼性化などの進歩が著しく、これに伴い電気特性、耐熱性などに優れた電気絶縁材料が強く望まれている。また、省エネルギー、省資源の観点から、絶縁処理工程の合理化、すなわち低温短時間硬化を可能にする材料として不飽和ポリエステル樹脂(以下、ポリエステルと略す。)が再認識されており、低粘度で硬化時間が短く、かつ電気特性、耐熱性、接着性などが優れ、エポキ

シ樹脂(以下、エポキシと略す。)に代わり得る特性をもった樹脂の開発が要望されている。

そこで、日立化成工業株式会社はポリエステルの作業性とエポキシの性能を兼備した新しい樹脂の検討を進め、このたび電気特性、耐熱性、接着性などに優れた全く新しいタイプの電気絶縁用ワニスとして“WP-X 2010”、“NP-2025”及び“WP-4310”を開発した。

本稿では、これまでに明らかになったこれらワニスの諸特性と、二、三の応用例について紹介する。

2 高機能性ポリエステル樹脂

このたび開発した新規な高機能性ポリエステル樹脂(以下、新レジンを略す。)の分子量分布を、汎用のポリエステル及びエポキシと比較して図1に示す。新レジンは、ビスフェノール形のエポキシとよく似た分子量分布を示し、低分子量領域に顕著なピーク(以下、ピーク①とする。)をもつことが特長である。このピーク①は次に述べるような機能を付与する。

- (1) 樹脂の粘度を下げ、他材料との相溶性を向上させるとともに、接着力を高める。
- (2) ピーク①自体は分子内に二重結合をもち、樹脂が硬化するときには共重合して架橋構造をとることができる。そのため、分子量が小さくても物性値がほとんど低下しない。
- (3) 合成条件を変えることによって、ピーク①の量を調節することができる。

したがって、組み合わせる材料及び合成法を種々変えることによって、目的に応じた様々な機能を樹脂に与えることができ、応用範囲が非常に広い。

3 新レジンの特性

新レジンを電気絶縁材料へ応用した場合の特長のうち、特に電気特性、耐熱性、接着性及び低収縮性の4点について、新しく開発した“WP-X 2010”、“NP-2025”及び“WP-4310”の特性を中心に述べる。

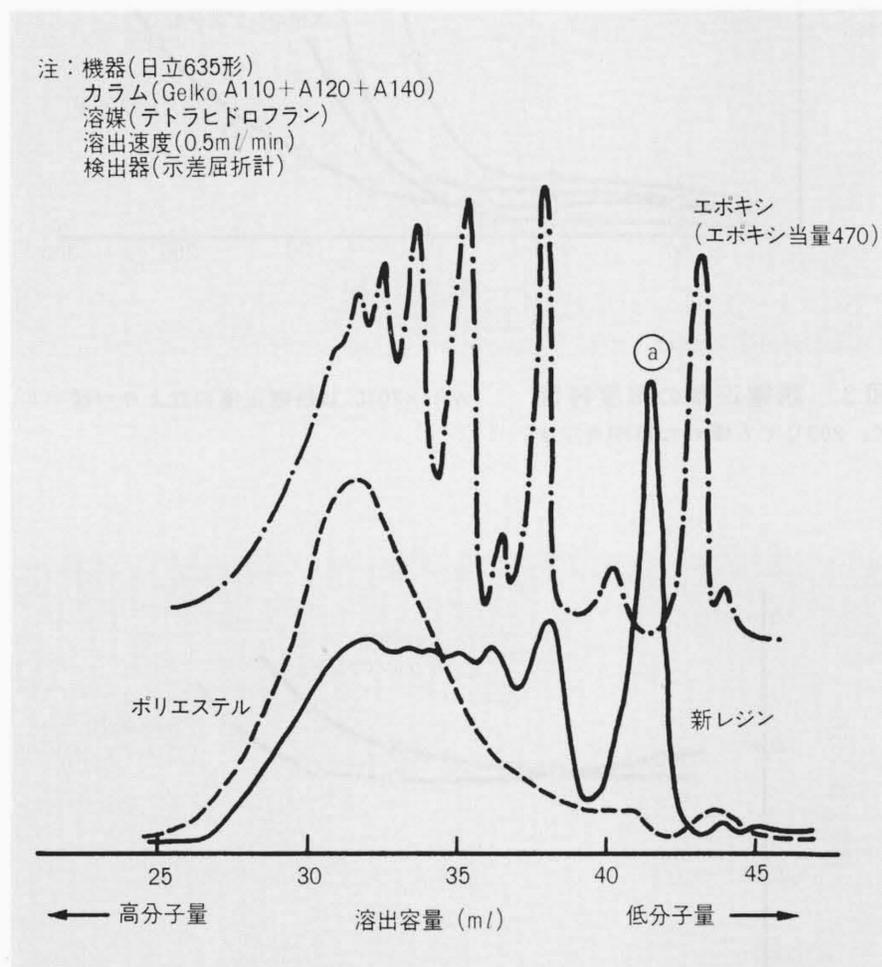


図1 各種樹脂の分子量分布の比較 新レジンは低分子量領域に顕著なピーク①をもつ。

* 日立化成工業株式会社山崎工場

表1 新レジンの特性の一例 新しく開発した樹脂は、低粘度で電気特性が良く、低臭気性("NP-2025")や低収縮性("WP-4310")にすることができる。

特性	樹脂	"WP-X2010"	"NP-2025"	"WP-4310"	ポリエステル	エポキシエステル	エポキシ*
粘度(25℃, P) $\{\times 10^{-1} \text{Pa}\cdot\text{s}\}$		0.8	6.0	0.5	1.8	1.8	40.0
硬化収縮率 (%)		7.2	6.9	3.2	7.8	8.3	4.1
熱変形温度 (℃)		115	97	118	48	108	129
硬さ (25℃, ショアD)		91	85	90	82	88	90
曲げ強さ(25℃, kgf/mm^2) $\{\times 9.8 \text{MPa}\}$		7.1	5.6	6.5	6.8	11.2	12.0
体積抵抗率 (25℃, $\Omega\cdot\text{cm}$)		1×10^{16}	2×10^{15}	1×10^{16}	7×10^{15}	1×10^{16}	6×10^{15}
比誘電率 (25℃)		5.2	5.0	3.9	5.6	5.2	3.5
誘電正接 (25℃, %)		0.6	2.6	0.5	1.5	0.4	0.8
用途		含浸用	滴下含浸用	注型用	含浸用	含浸用	滴下含浸用

注：* ビスフェノール形エポキシ，酸無水物硬化

3.1 一般特性

新レジンの一般特性を従来のポリエステル，エポキシエステル(エポキシ樹脂で変性したポリエステル)及びエポキシと比較して表1に示す。

これらの樹脂は粘度が低く，電気特性が優れている。"NP-2025"は，新レジンの相溶性に優れた点を利用したもので，蒸気圧が高く，刺激臭の少ないモノマと組み合わせた低臭気タイプのワニス¹⁾である。また，"WP-4310"は硬化収縮率がエポキシよりも小さい点が特長である。

3.2 電気特性

"WP-X2010"及び"WP-4310"の体積抵抗率，誘電正接の温度特性を図2～4に示す。これらの新レジンは，エポキシやエポキシエステルよりも優れた電気特性を示し，特に，高温特性の良いことが特長である。

表2は，"WP-4310"に無機質充てん剤を配合したコンパウンドの耐湿性を，促進試験によって評価した結果を示すものである。この樹脂はエポキシに近い耐湿性を示す。

3.3 耐熱性

"WP-X2010"の熱てんびんによる質量減少曲線を図5に，200℃での加熱減量を図6に示す。分解開始温度はエポキシエ

ステルよりもやや劣るが，200℃での加熱減量はエポキシよりもやや優れ，エポキシエステルよりもはるかに優れている。

3.4 接着性

図7にアルミニウム及びFRP(ガラス繊維強化プラスチック)に対する引張りせん断接着力を示す。"WP-4310"はアル

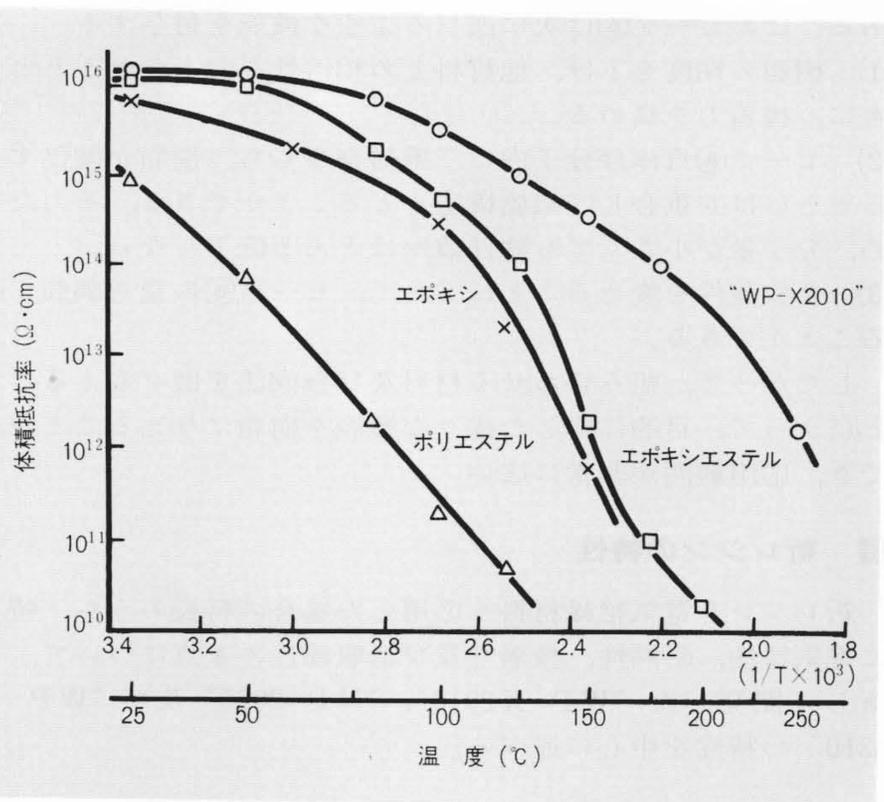


図2 体積抵抗率の温度特性 "WP-X2010"は，特に高温での特性が優れている。

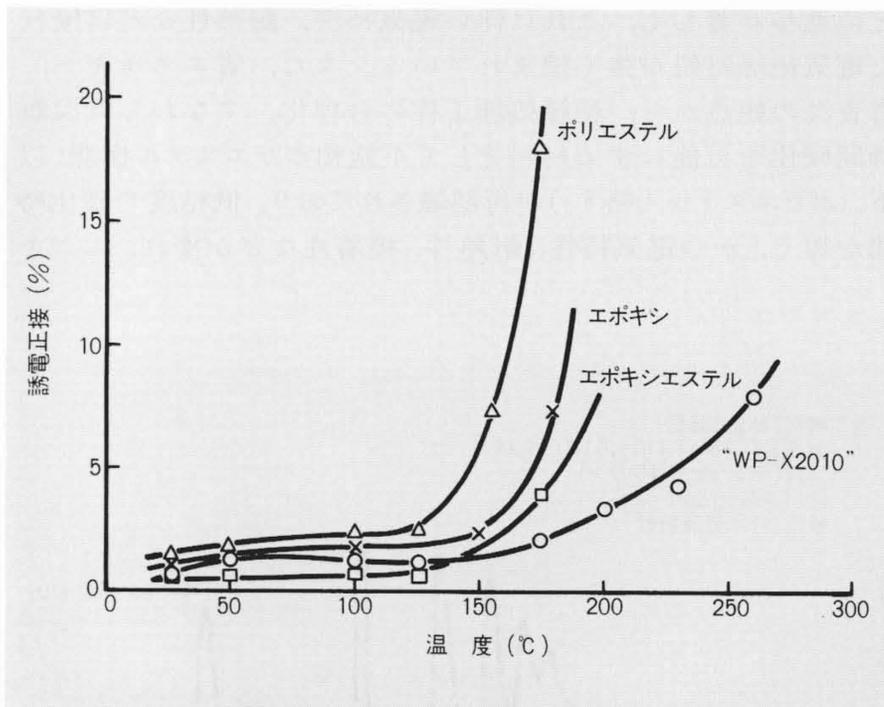


図3 誘電正接の温度特性 "WP-X2010"は誘電正接の立上りが緩やかで，200℃でも優れた特性を示す。

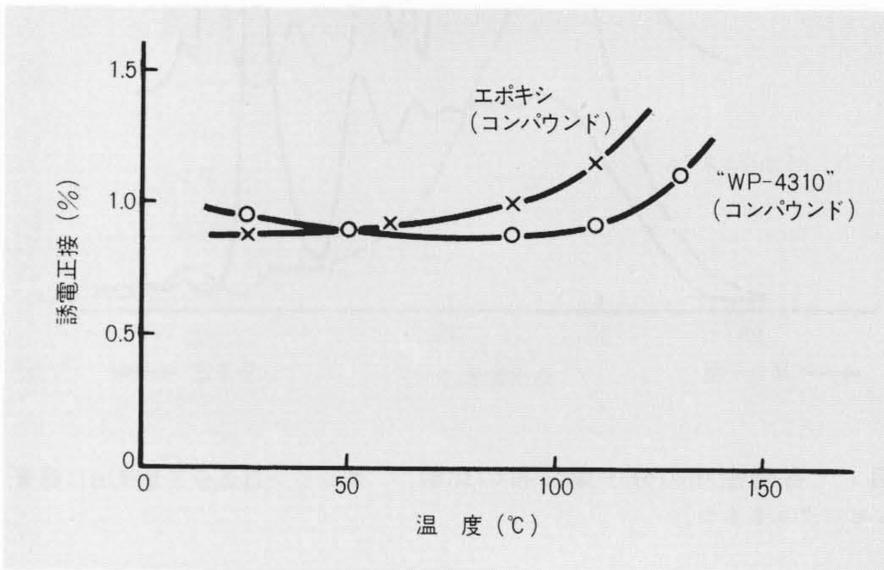


図4 10kHzでの誘電正接 "WP-4310"は，高周波領域でもエポキシよりも優れた温度特性を示す。

表2 “WP-4310”コンパウンドの耐湿特性 “WP-4310”コンパウンドは、耐湿試験後も電気特性の変化が少なく、エポキシに近い値を示す。

特性	樹脂 条件	“WP-4310”コンパウンド		エポキシコンパウンド	
		初期値	試験後	初期値	試験後
体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)		3×10^{15}	1×10^{15}	2×10^{15}	9×10^{14}
比誘電率		3.3	3.8	3.4	3.7
誘電正接(%)		0.8	2.4	0.8	1.5
絶縁破壊の強さ(kV/mm)		19.5	18.5	21.0	20.5
吸水率(%)		—	0.46	—	0.51

注：試験条件 沸騰水 4h+25℃, 65%RH 1h
2mm板使用
測定温度 25℃

ミニウム, FRPなどに対して優れた接着力を示し、特に金属に対しては高い接着力を示す。

図8はPEW(ポリエステル線)に対するせん断接着力をストラッカ法で評価したものであり、100℃以上の高温で“WP-X2010”はエポキシやエポキシエステルに匹敵する接着力を示している。

3.5 低収縮性

新レジンは、同一モノマ量でも従来のポリエステルよりも約1%硬化収縮率が低く、かつ各種の低収縮化剤との相溶性が良好であり、安定な一液形低収縮樹脂とすることができる(特開昭54-90285, 90286)。表3に市販の低収縮化剤との相溶性を示す。“WP-4310”は、従来のポリエステルが相溶しないポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルとも相溶が可能である。これは、新しい素材の導入によって、樹脂の溶解性パラメータ値が低収縮化剤の値に近づくためと考えられる。

表4は、各種低収縮ポリエステルの特性を示したものである。従来の低収縮ポリエステルでは、一液化と硬化物の耐湿性のバランスをとることが困難であったが、“WP-4310”は両者のバランスのとれた樹脂である。

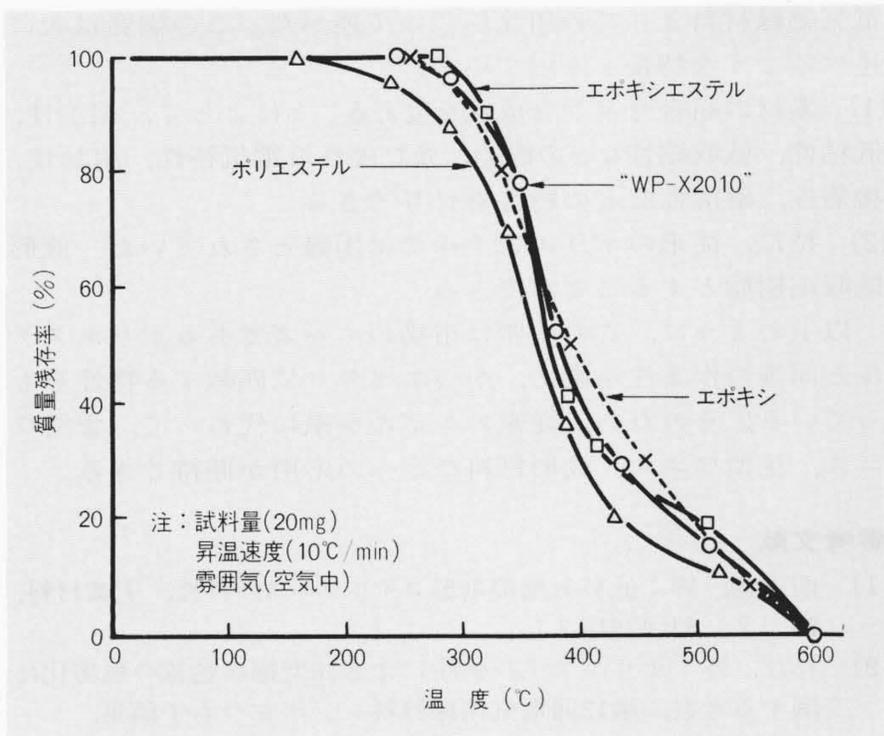


図5 熱てんびんによる質量減少曲線 “WP-X2010”は、エポキシエステルよりも分解開始温度がやや低いが、400℃までの分解速度が小さい。

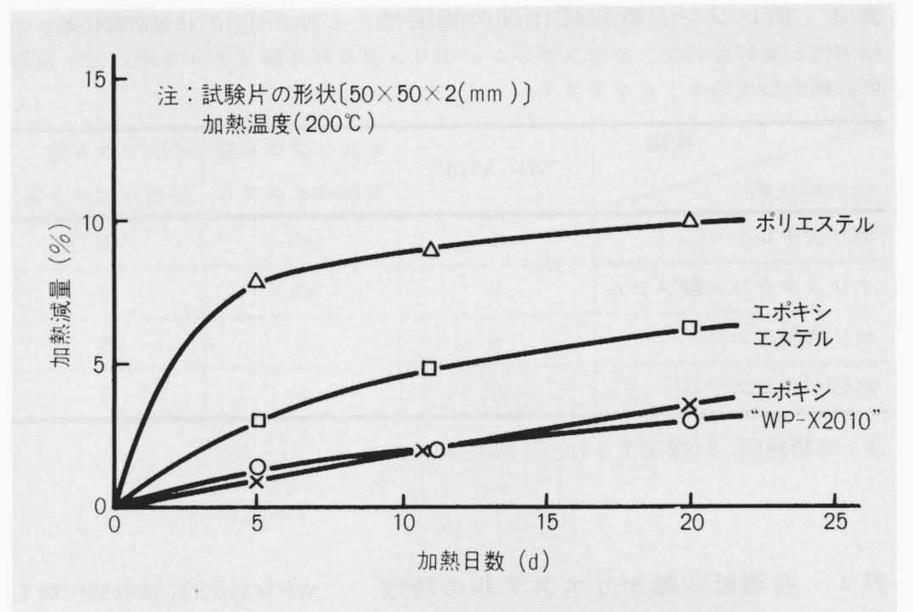


図6 加熱日数と加熱減量の関係 “WP-X2010”の加熱減量は、エポキシよりもわずかに少なく、エポキシエステルよりも著しく少ない。

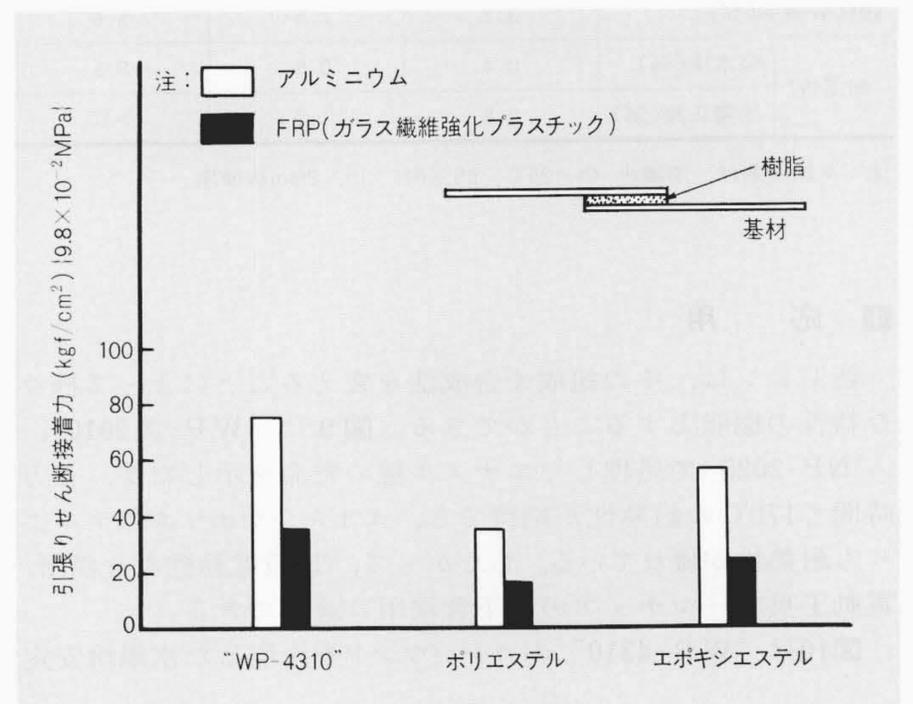


図7 各種ポリエステルの引張りせん断接着力 “WP-4310”は、ポリエステル、エポキシエステルよりも優れた接着力を示す。

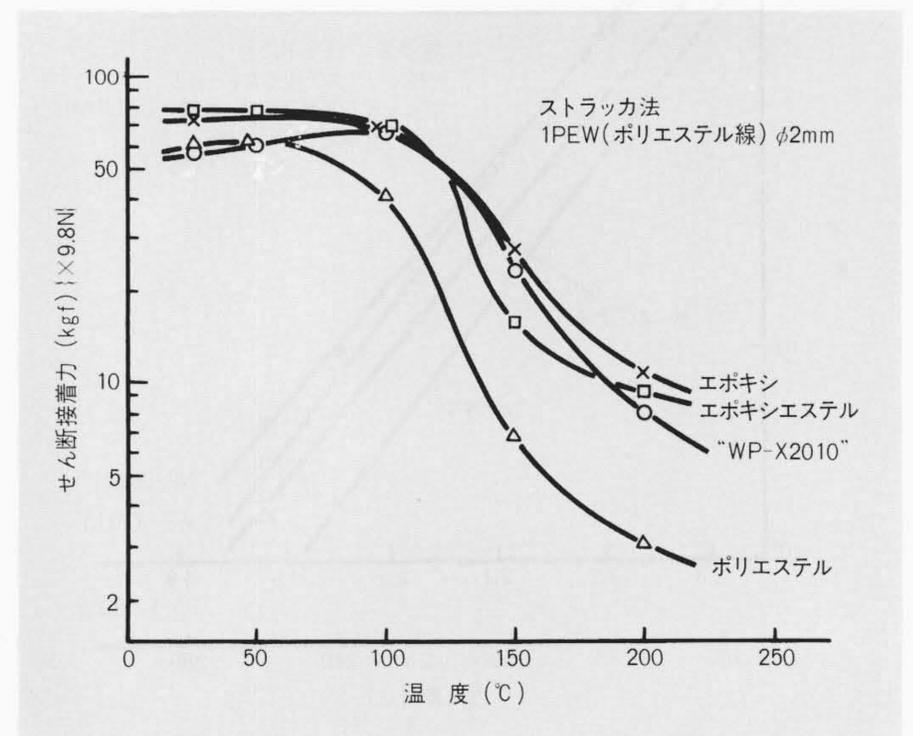


図8 せん断接着力の温度特性 “WP-X2010”は、エポキシ、エポキシエステルとほぼ同等の耐熱接着力を示す。

表3 新レジンと低収縮化剤の相溶性 “WP-4310”は低収縮化剤との相溶性が良好なので、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを用いて一液形低収縮樹脂を得ることができる。

樹脂	“WP-4310”	オルソフタル酸系ポリエステル	イソフタル酸系ポリエステル
低収縮化剤			
ポリスチレン	S	IS	IS
ポリメタクリル酸メチル	S	IS	IS
ポリ酢酸ビニル	S	S	S
飽和ポリエステル	S	S	S

注：略語説明 S(相溶する), IS(相溶しない)

表4 各種低収縮ポリエステルの特性 “WP-4310”は、低収縮化剤を配合しても、相溶性と耐湿性とを両立させることができる。

特性	樹脂	“WP-4310”	市販低収縮ポリエステル	
			A	B
低収縮化剤の相分離時間		> 3箇月	0.5h	> 3箇月
硬化収縮率(%)		3.2	2.5	5.6
耐湿性*	吸水率(%)	0.4	0.5	5.5
	誘電正接(%)	0.8	1.5	>50

注：*試験条件 沸騰水 4h+25℃, 65%RH 1h, 2mm板使用

4 応用

新レジンは、その組成や合成法を変えることによって様々な特性の樹脂とすることができる。図9に“WP-X2010”、“NP-2025”で処理したエナメル線の寿命を示したが、4万時間で170℃の耐熱性が期待でき、エポキシやポリエステルよりも耐熱性が優れている。したがって、F種電動機の含浸用、電動工具アーマチュアの滴下含浸用に適用できる。

図10は“WP-4310”のコンパウンドを注型した水銀燈安定器

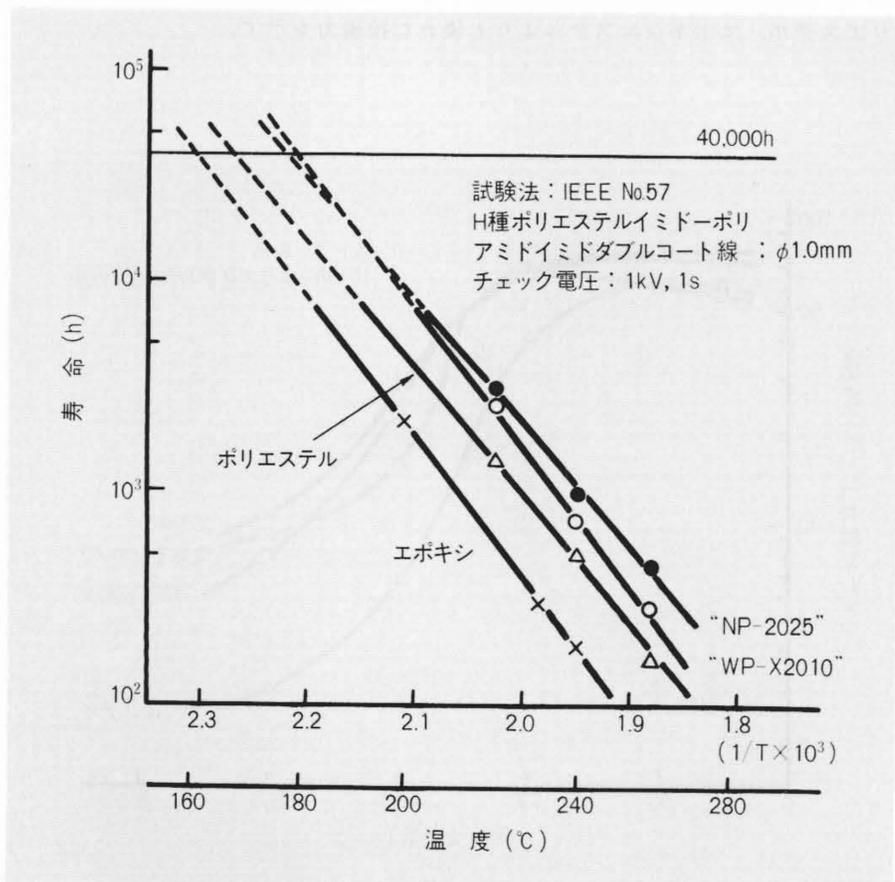


図9 ワニス処理エナメル線の寿命 “WP-X2010”や“NP-2025”で処理したエナメル線は、170℃、4万時間の寿命が期待できる。

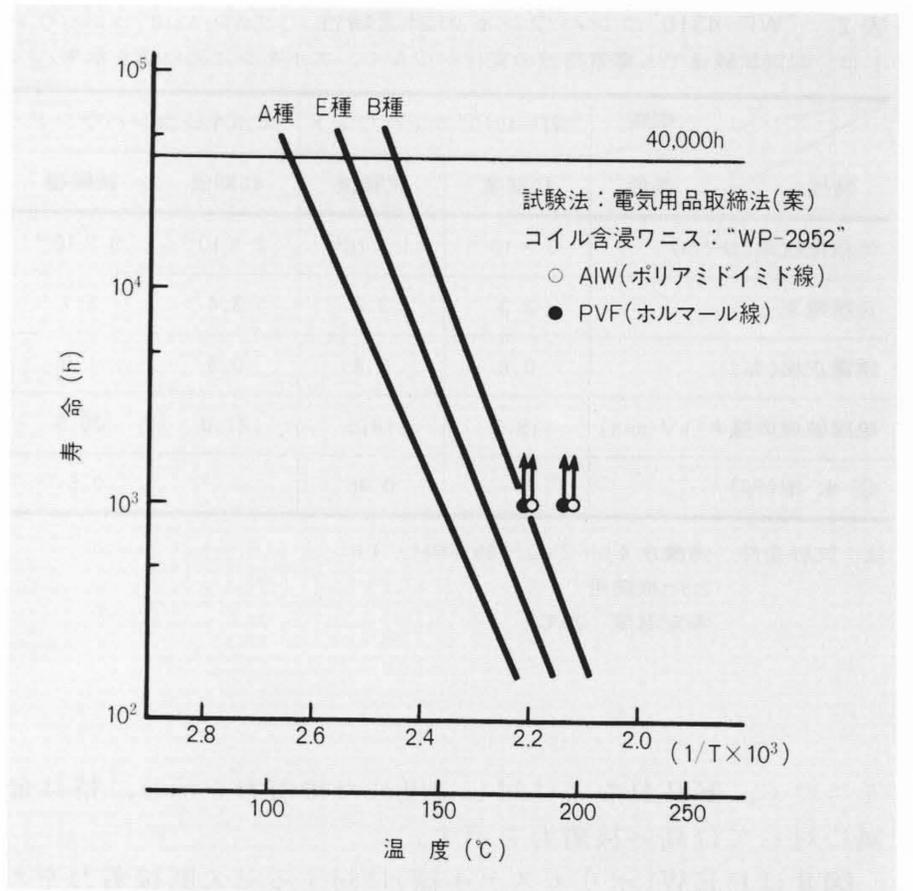


図10 “WP-4310”を注型した水銀燈安定器の寿命 AIWとの組合せにより135℃、4万時間(B種)の寿命をもつことが分かる。また、PVFとの組合せでもB種相当の寿命を示す。

器の寿命試験結果²⁾を示したものである。A I W(ポリアミドイミド線)、P V F(ホルマル線)との組合せによって、B種あるいはB種相当の寿命があり、電源トランス、安定器用注型ワニスとして実用化されている。

また、この系統の樹脂は図4に示したように、高周波特性が優れていると同時に、エポキシと同等の収縮率にすることができ、高圧部品注型用に適している。

そのほか、プリミックスなどの成形材料、あるいはFRP用のマトリックス樹脂として実用化されており、今後、応用分野のいっそうの拡大が期待される。

5 結 言

最近開発した高機能性ポリエステル樹脂の機能、特性及び電気絶縁材料としての用途について述べた。この樹脂は次に述べるような特長をもっている。

- (1) 素材の組合せ及び合成法を変えることによって、相溶性、低粘性、低収縮性などの機能、及び優れた電気特性、耐熱性、接着性、耐湿性などの特性を付与できる。
- (2) 特に、従来のポリエステルでは困難とされていた一液形低収縮樹脂とすることができる。

以上のように、この樹脂は市場のニーズであるポリエステルと同等の作業性を備え、かつエポキシに匹敵する特性をもっている。そのため、従来のエポキシ系に代わって、含浸ワニス、注型ワニス、成形材料などへの応用が期待できる。

参考文献

- 1) 四十物, 外: 低臭気無溶剤形コイルワニスの特性, 工業材料, 25, 7, 63(昭51-7)
- 2) 杉江, 外: ポリエステル樹脂による注型絶縁巻線の熱劣化に関する考察, 第12回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, p.196(昭54-9)
- 3) 杉江, 外: 密閉系絶縁システムの熱劣化に関する考察, 第13回電絶展講演予稿集, p.79(昭54-11)