

ポリエステルガラス積層板の電気特性および吸湿特性

On Electrical and Moisture Absorption Characteristics of Polyester Glass Laminates

小川 哲郎* 宮入 真亀男*
Tetsuo Ogawa Makio Miyairi

内 容 梗 概

戦時中航空機材料として目覚しい発達をしたポリエステル樹脂を結合剤としたガラス成型品も、ようやく電気絶縁材料の分野において実用化されるようになってきた。電気絶縁材料においては湿気に対する挙動が重視される。この点をあきらかにする目的で、日立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、これらの電気特性の一部, および吸湿特性の一部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。高温部分の電気特性ではフェノールガラス積層板と無アルカリガラス繊維を用いたポリエステル積層板がもつとも良好であつた。吸湿実験に関しては拡散率, 飽和吸湿率, 吸湿時絶縁抵抗の結果を総括して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当なことを確認した。

〔I〕 緒 言

ガラス繊維を補強材とした積層成型品は機械的強度が強く, このため大きな強さを要求される電気絶縁用に応用されつつある。ガラス積層品の結合剤として用いられる樹脂には, フェノール, メラミン, シリコン, ポリエステル, およびエポキシ樹脂などがあげられる。歴史的に古い前3者の高圧積層品についてはすでにかなり詳細な研究がなされているが⁽¹⁾, 後2者の低圧積層品に関しては実用化の気運が盛り上りつつあるにもかかわらず, 電気的特性についての資料が不足している。低圧積層用樹脂は100%樹脂化する性質をもっており, 本質的には積層品内部に空隙を残さないために, 特に電氣的性質あるいは吸湿特性においてすぐれた製品を期待することができる。これらの諸点をあきらかにする目的で, ポリエステル樹脂を結合剤とし, ガラス基材には含アルカリガラス布2種(平織, 綾織)および無アルカリガラス布2種(平織, 朱子織)をえらんでガラス積層板を製造し, その電気特性の一部と吸湿特性とを, 従来の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。

〔II〕 供試料ならびに実験方法

(1) 供試ガラスクロス

第1表に示したような国産の無アル

* 日立製作所日立絶縁物工場

カリ品ならびに含アルカリ品を使用した。クロス基材の試験は常法⁽²⁾により, また積層に先だつて135°Cの空気浴中で1時間乾燥した。

(2) 積層板

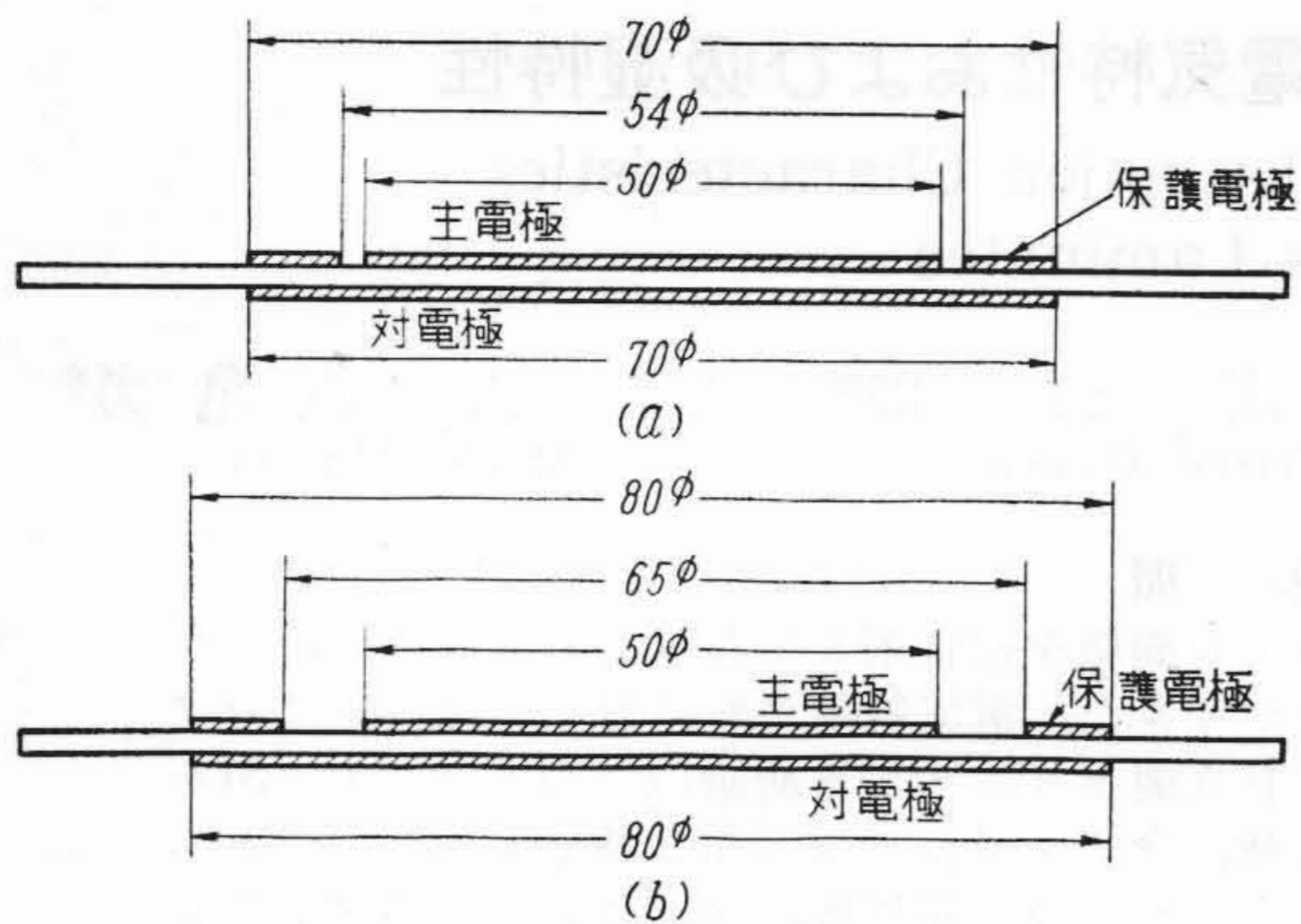
日立製ポリエステル樹脂の一種, ポリセット51を使用し, 前報⁽²⁾に述べた方法で手積みした。100°Cに予熱された加熱定盤間に挿入し, スペーサを使用しないで0.2 kg/cm²の製品圧でプレスし, 20分間加圧後30°Cまで水冷して取出した。試番, 厚さなどを第1表に示した。

(3) 試験片

試験片は原板より110×110mm角に切り出したもので,

第1表 供試ガラスクロスならびに積層板

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	
型 式 番 号		EC-082	EC-062	CC-230	CC-7	—	—	
ガ ラ ス ク ロ ス	織 方	8枚朱子	平織	平織	綾織	平織	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	無アルカリ	
	密 度	経	15	11	8	24	10	10
		緯	22	6	7	16.5	10	10
	厚 さ (mm)		0.276	0.308	0.272	0.311	—	—
	引 張 強 さ	経	153	175	56.4	60.5	—	—
緯		135	103	47.0	41.0	—	—	
(kg/25mm幅)								
積 層 板	積 層 板 数	5	5	8	5	—	—	
	計 算 厚 さ A (mm)	1.38	1.54	2.18	1.56	—	—	
	製 品 厚 さ B (mm)	1.85	1.80	2.12	2.27	1.94	2.06	
	圧 縮 比 B/A	1.34	1.17	0.98	1.46	—	—	
	樹 脂 分 (%)	47.3	49.2	53.5	55.4	47.0	38.0	
比 重 d_{25}^{25}	1.77	1.76	1.68	1.69	1.94	1.82		



第1図 電気特性測定に用いた電極

切口はサンドペーパーをかけた程度で特別な処理をしなかつた。誘電特性測定用の試料は第1図(a)に示したような寸法にコロナシールドワニスを塗布し、その上に50φ約250gの真鍮製円板電極をおいて電極とした。吸湿時体積固有抵抗および表面抵抗の測定は第1図(b)のような電極寸法とし、前者と同様に50φで約250gの真鍮製電極をおいて主電極とした。

(4) 実験方法

誘電的性質はシェーリングブリッジ60で、電圧1,000Vで測定した。なお各温度における測定値は、所定温度に試料を30分間保持した後の値である。

吸湿実験は試料を80°Cで18時間予備乾燥後、デシケータ中に24時間放置して重量および電氣的性質を測定し、ついで40°C、90%RHの恒温恒湿槽中で所定期間吸湿せしめた。吸湿途上における特性変化の測定は試料を槽より取出して直ちに行つた。

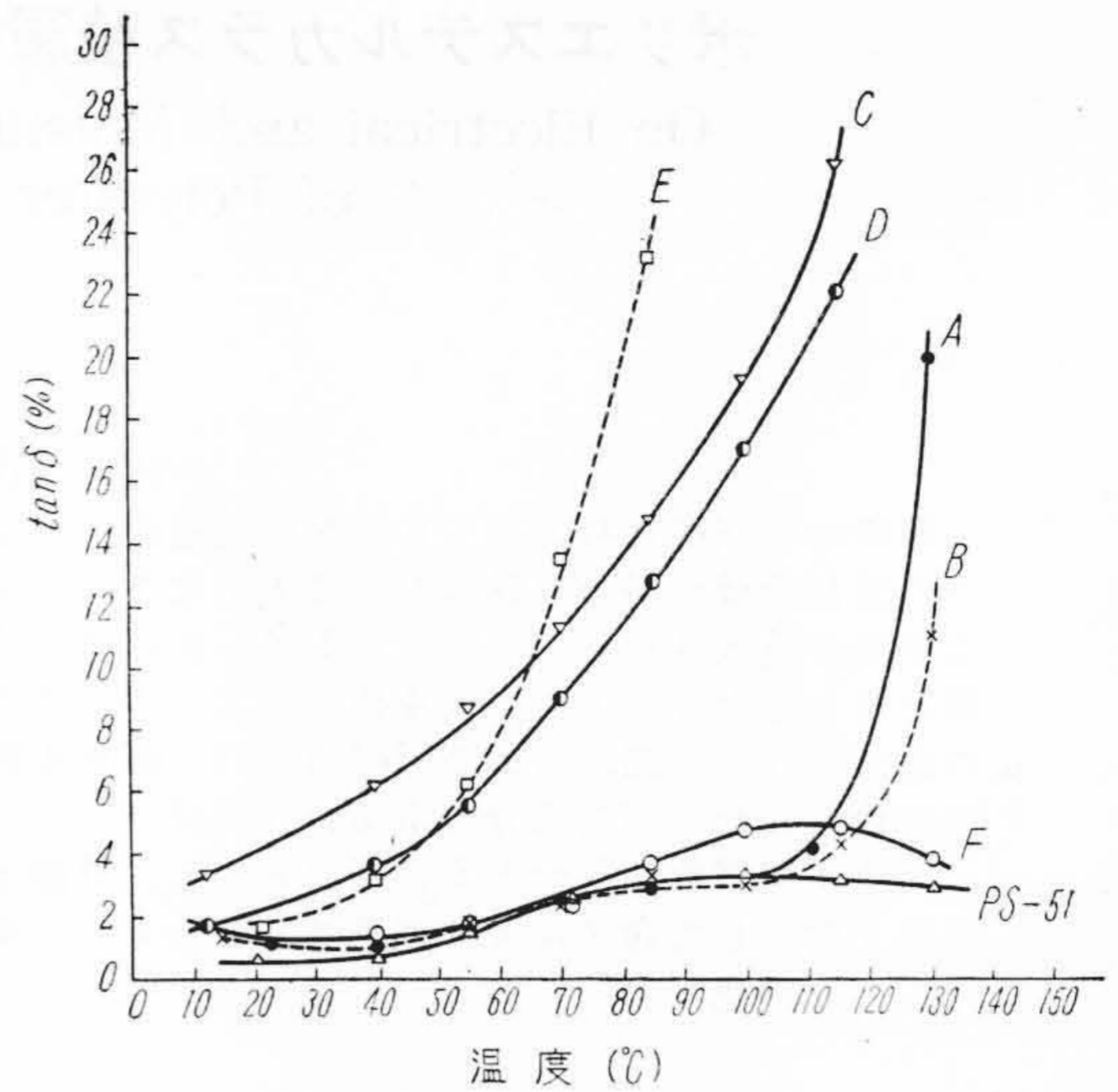
なお絶縁抵抗は直偏法D.C.100Vで測定した。

〔III〕 実験結果ならびに考察

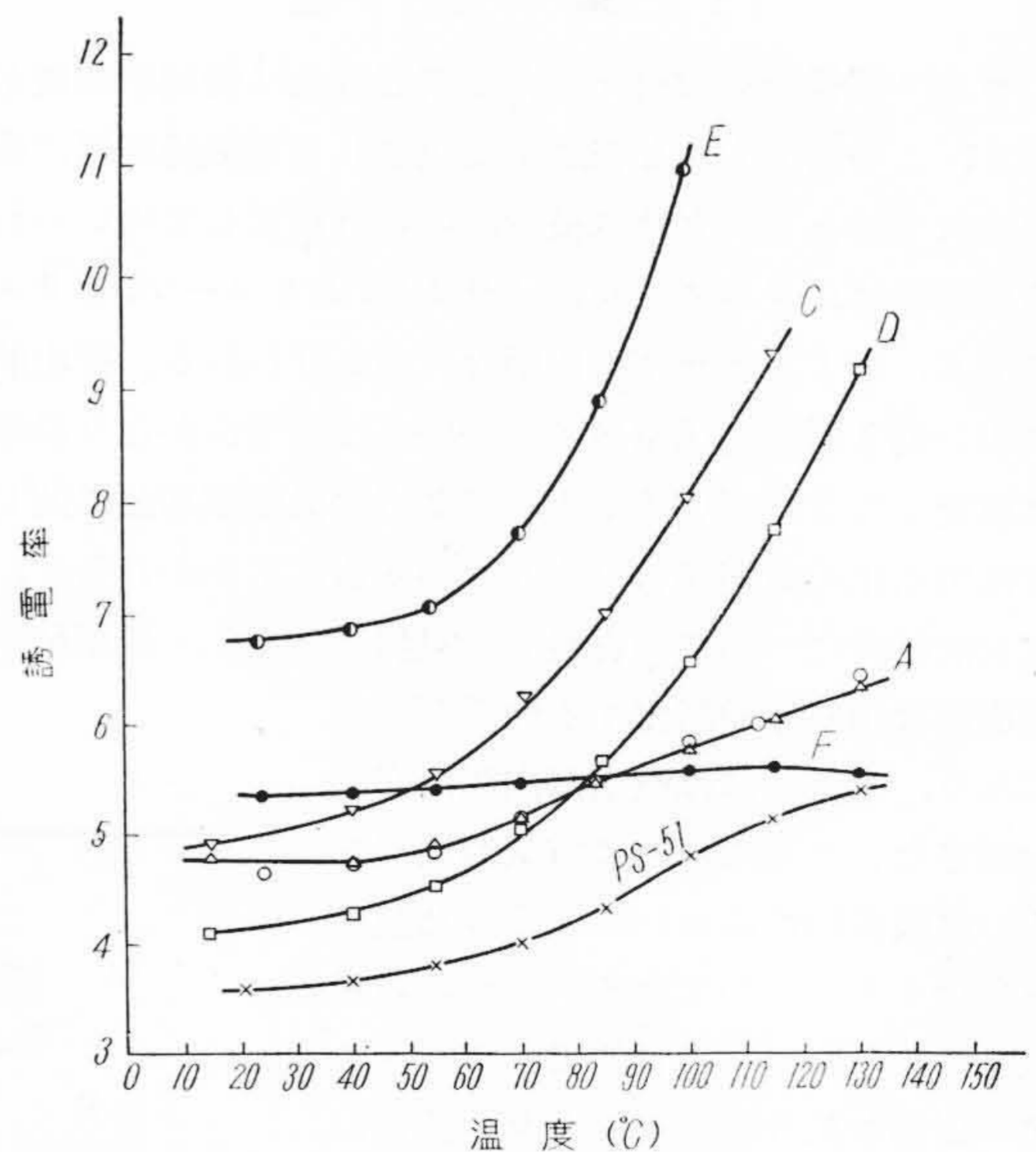
(1) 誘電的性質

誘電正切の温度特性を第2図に、誘電率の温度特性を第3図に、抵抗の温度特性を第4図に示した。

無アルカリガラス繊維を用いた試料A、Bに比し、含アルカリガラス繊維を用いた試料C、Dの方が高温部で誘電正切は大きくなり、誘電率もかなり大きくなつてゐる。これはガラス繊維中に含まれるアルカリ成分が、高温部で活潑な伝導損失を与えることに起因するものであろう⁽³⁾。なお無アルカリガラス積層面でもポリセット51樹脂単独のものより高温部のtanδが大きくなつてゐる。原因はあきらかでないが、クロムを含有したガラス繊維表面処理剤の影響が表われてきているのかもしれない。また第2図でメラミン樹脂を結合剤とした試料Eがほかのものに比較して早期に立上がる曲線を示しているが、これはメラミン樹脂自身の温度特性が良くないた



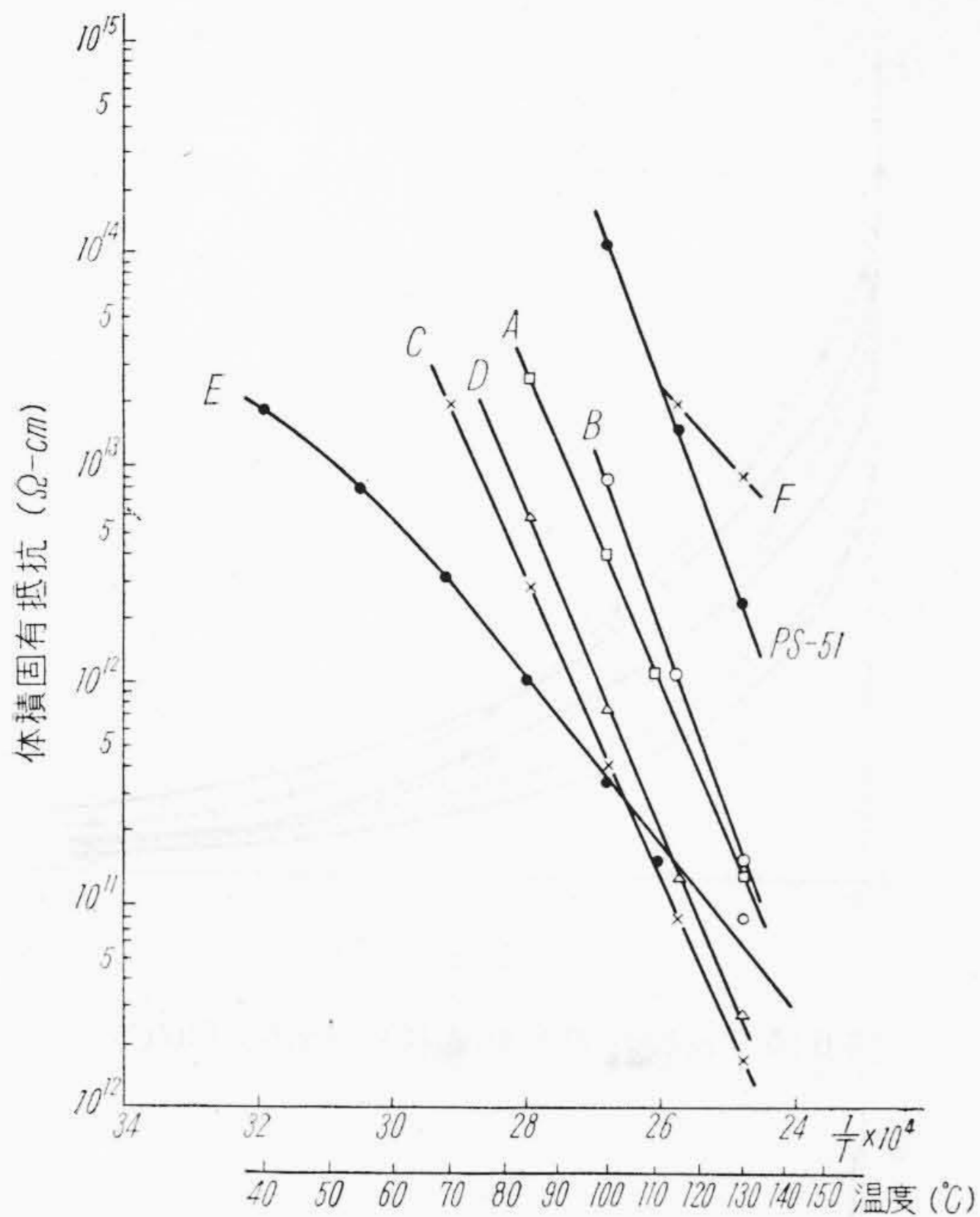
第2図 tan δ の温度特性



第3図 誘電率の温度特性 (60~)

めと、加熱時の重量減少率が大きく⁽⁴⁾、かような分解生成物が電氣的性質に悪影響を及ぼすものと考えられる。フェノール樹脂を結合剤とした積層板の電気特性は、ポリセット51を用いたものよりもすぐれていた。フェノール樹脂自身が図に似たような誘電吸収の山(異状分散)を生じ、かつ性質も良好であることから当然と考えられる。

誘電率は第3図に示したように、ポリセット51単独の樹脂板よりも、ガラス繊維を補強材とした積層板の方がかなり大きい。ガラス繊維自体の値が高いことに起因するものと推定される⁽³⁾。なお無アルカリガラスを用いた



第4図 抵抗の温度特性

試料A, Bは大体樹脂単独とほぼ平行な曲線であるが, 含アルカリガラスを用いた試料C, Dは高温部で誘電率がかなり急激に上昇している。メラミン積層板Eはほかのものに比べて異状に大きな誘電率を示した。誘電率の大小は一般配電盤などに使用する場合には, あまり問題でないと思われるが, 最近の L. J. Frisco氏⁽⁵⁾らの研究によれば, 誘電率の大きなもの程 flash over voltage が小さくなるという結果もえられているから, 従来一般強電機器の使用に際してあまり問題とされなかつた誘電率も今後は考慮されなければならないであろう。

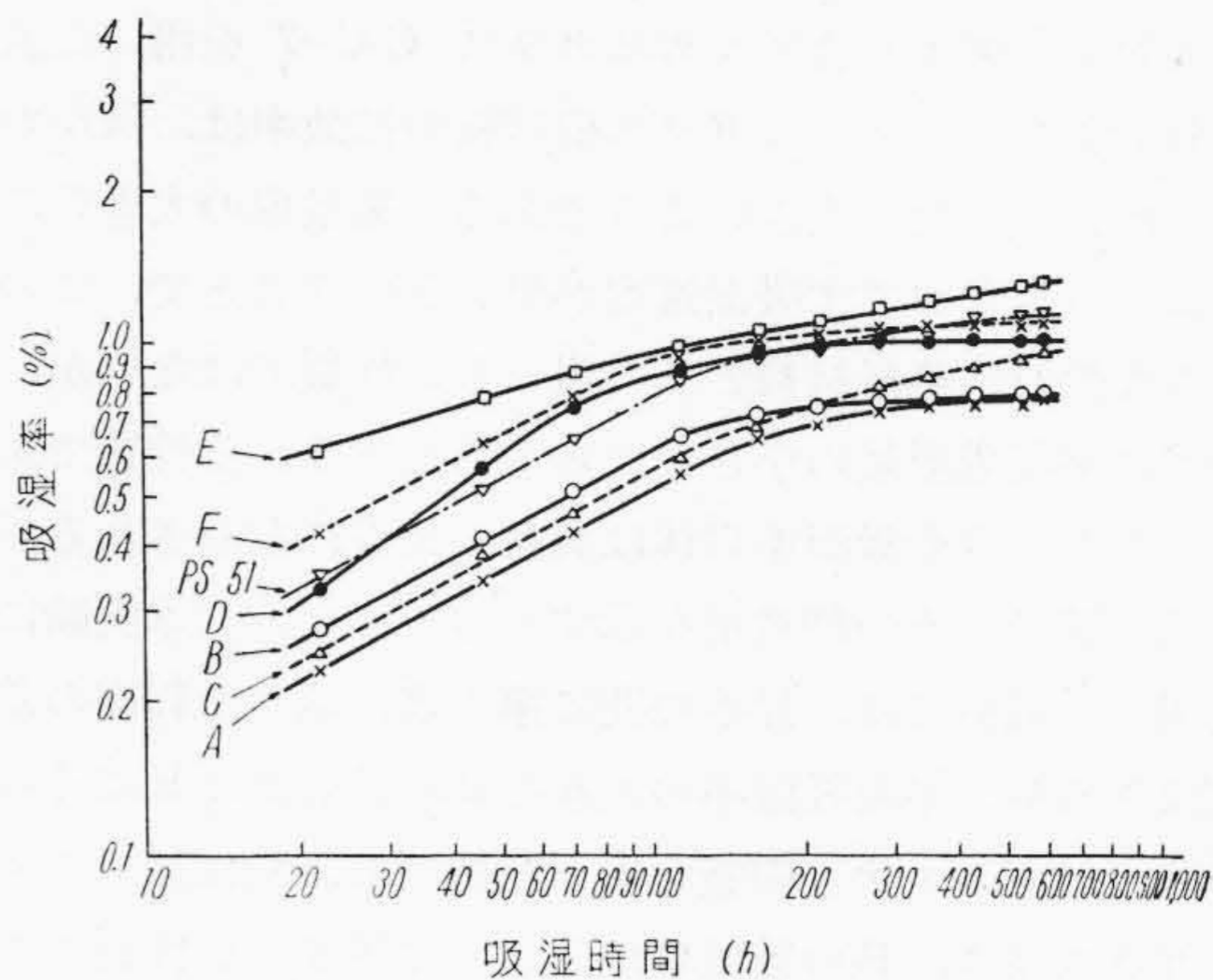
体積固有抵抗は, 第4図に示したようにメラミン積層板を除いて絶対温度 T の逆数と抵抗 ρ の対数との間に直線関係が成立した。すなわち

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E}{kt}} \dots \dots \dots (1)$$

ρ_0, E : 定数 k : Boltzman 定数

で示される。

なお第4図によれば, 抵抗値は試料A, Bの方が含アルカリガラスを用いた試料C, Dよりも約1桁高く, ポリセット51樹脂単独よりも約1桁低かつた。フェノールガラス積層板が目立つて良い値を示している一方, メラミンガラス積層板では, (1)式の直線関係が成立せず, 低温



第5図 40°C, 90% R.H. 吸湿による吸湿時間と吸湿率との関係

部分における値が意外に低く, 温度勾配もかなり小さい。

(2) 吸湿率

40°C, 90% R.H. における吸湿時間と吸湿率との関係を第5図に示した。

絶縁材料の吸湿現象に関しては河合氏により詳しく検討されている⁽⁶⁾。板状試料の吸湿速度は m_s を平衡吸湿率, m_t を時間 t における吸湿率とするとき次式で与えられる⁽⁶⁾⁽⁹⁾。

$$\frac{m_t}{m_s} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{kt}{d^2}} < 0.555 \dots \dots \dots (2)$$

$$\frac{m_t}{m_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\pi^2 kt/d^2} > 0.552 \dots \dots \dots (3)$$

ただし k は湿気拡散率, d は試料の厚さをあらわす。(3)式より $m_t/m_s = 0.55$ に達した時間 t と厚さ d から湿気の拡散率 k は

$$k = 0.06 d^2/t \dots \dots \dots (4)$$

で求められる。

約600時間にわたつて行つた実験結果は, 第5図から厳密には(2)式にしたがつていないが, 平衡値の55%に達するまでの時間(第2表に示した)の範囲内ではよく当はまる。(4)式より拡散率を算出した値を第2表に示した。

第2表 積層板の湿気拡散率ならびにガラス繊維見掛吸湿率

試 番	積 層 板 組 成		平衡吸湿率 r (%)	平衡値の 55%に達す る迄の時間 (h)	拡 散 率 $10^9 \text{ cm}^2/\text{s}$	結合剤の吸 湿率 α (%)	ガラス繊維 見掛吸湿率 β (%)
	基 材	結 合 剤					
PS-51	—	PS-51	1.25	78	7.6	1.25	—
A	EC-082	PS-51	0.78	73	6.8	1.25	0.36
B	EC-062	PS-51	0.79	53	9.9	1.25	0.35
C	CC-230	PS-51	1.03	101	7.4	1.25	0.78
D	CC-7	PS-51	1.03	47	16.9	1.25	0.76
E	無, 平	メラミン	1.50	67	9.5	2.79*	0.35*
F	無, 平	フェノール	1.20	51	13.0	2.59*	0.35*

注: * E, Fは無アルカリガラス繊維を用いてあるため, ガラスの吸湿率としてA, Bの平均値をとり, 逆に結合剤の吸湿率を求めたものである。

表および図より含アルカリガラス CC-7 を用いた試料 D およびフェノールガラス積層板の拡散率は、ほかのものに比べかなり大きいようである。拡散率の大きいことはとりもなおさず吸湿速度が早いということで、このような性質は絶縁材料として望ましい性質ではないが、同時に平衡吸湿量の小さいことも当然望まれる性質である。しかし平衡吸湿率自体は試料の比重に左右される相対的な値で、その絶対量を示すものではない。本実験に使用した試料では、比重の間に第 1 表に示した程度の差異はあるが、平衡吸湿率の大きな試料 F および E にくらべて、ポリエステル樹脂を用いた積層板、特に無アルカリガラス品 A, B の吸湿量が低い点は望ましい性質である。なおポリセット 51 樹脂単独試料の平衡吸湿率よりも、ガラス繊維入り積層板の方がその値が小さくなっているのは、比重の相違によるものである。この点に関してさらに考察を加えてみよう。

積層板中のガラス分重量を A, 樹脂分重量を B, 樹脂分率を K, 樹脂およびガラス自身の吸湿率をそれぞれ α , β とする。いま複合構成物である積層板の吸湿率 γ が各構成成分によつて分担されるものと仮定すれば

$$\gamma = \frac{B}{A+B} \alpha + \frac{A}{A+B} \beta \quad \dots\dots\dots (5)$$

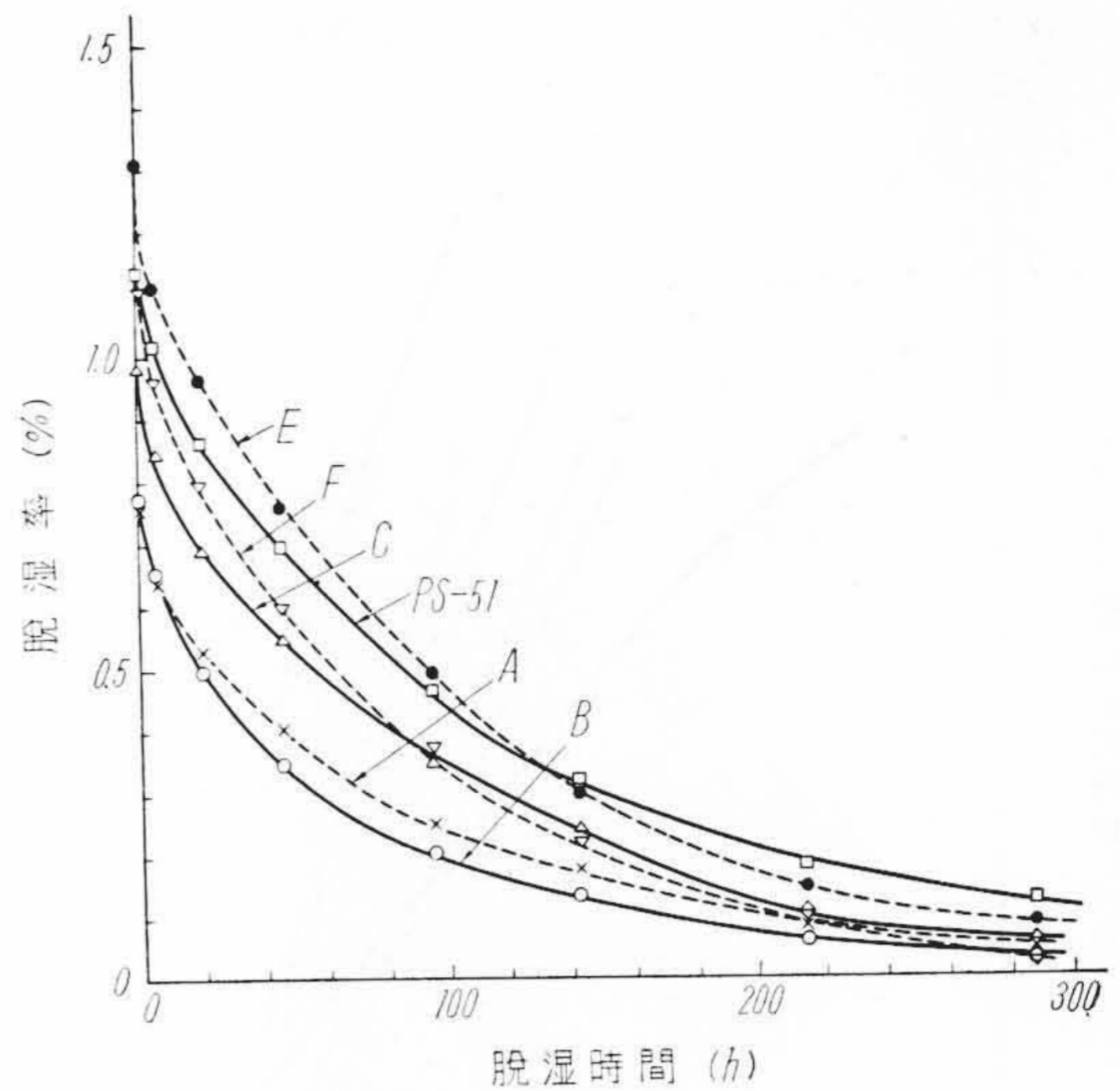
となり、上式より β を求めると

$$\beta = \frac{\gamma - k\alpha}{(1-k)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

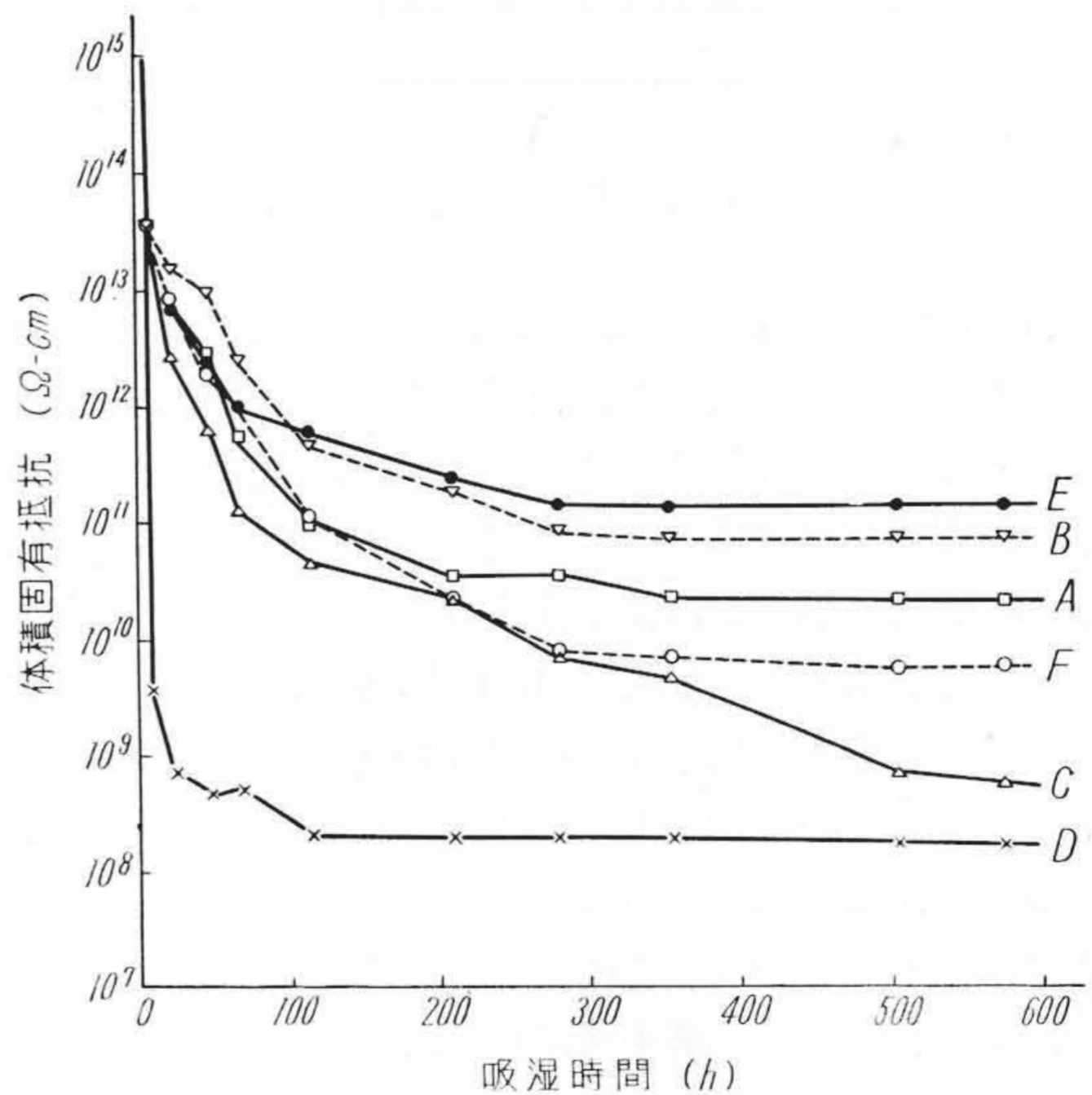
となる。(6)式よりガラス繊維の吸湿率 β を算出した結果を第 2 表に示した。無アルカリガラス繊維を用いた試料 A, B の β 値、および含アルカリガラス繊維を用いた試料 C, D の β 値がそれぞれ良好な一致を示しているのは興味ある事実であろう。 β は上述のような仮定の下に求められた見掛の吸湿率であるが、たとえば無アルカリガラス繊維の 0.35% という値は、ほかのデータ⁽⁷⁾と比べた場合にかかなり良好な一致といえよう。メラミンおよびフェノール樹脂積層板の場合は樹脂自身の吸湿率が不明なので、 β の値として無アルカリガラス繊維を用いた試料 A, B の平均をとり、これを 0.35 として α を逆算したものである。結果は第 2 表に示したようにメラミン、フェノール樹脂ともに平衡吸湿率はかなり大きくなっている。比較検討すべき資料はないが、粉末状試料で約 2 倍の値⁽⁸⁾も見られるので、真の値はここに算出された α 値よりもいく分高い値が予想される。

第 6 図には、上述の吸湿された試料を塩化カルシウム入りデシケータ中に入れて 40°C で脱湿させたときの重量変化を示した。なお脱湿率計算の基礎には吸湿前の試料重量を用いた。図から吸湿速度の早い試料程脱湿速度も速いことがうかがえる。

(3) 吸湿による電気抵抗の変化



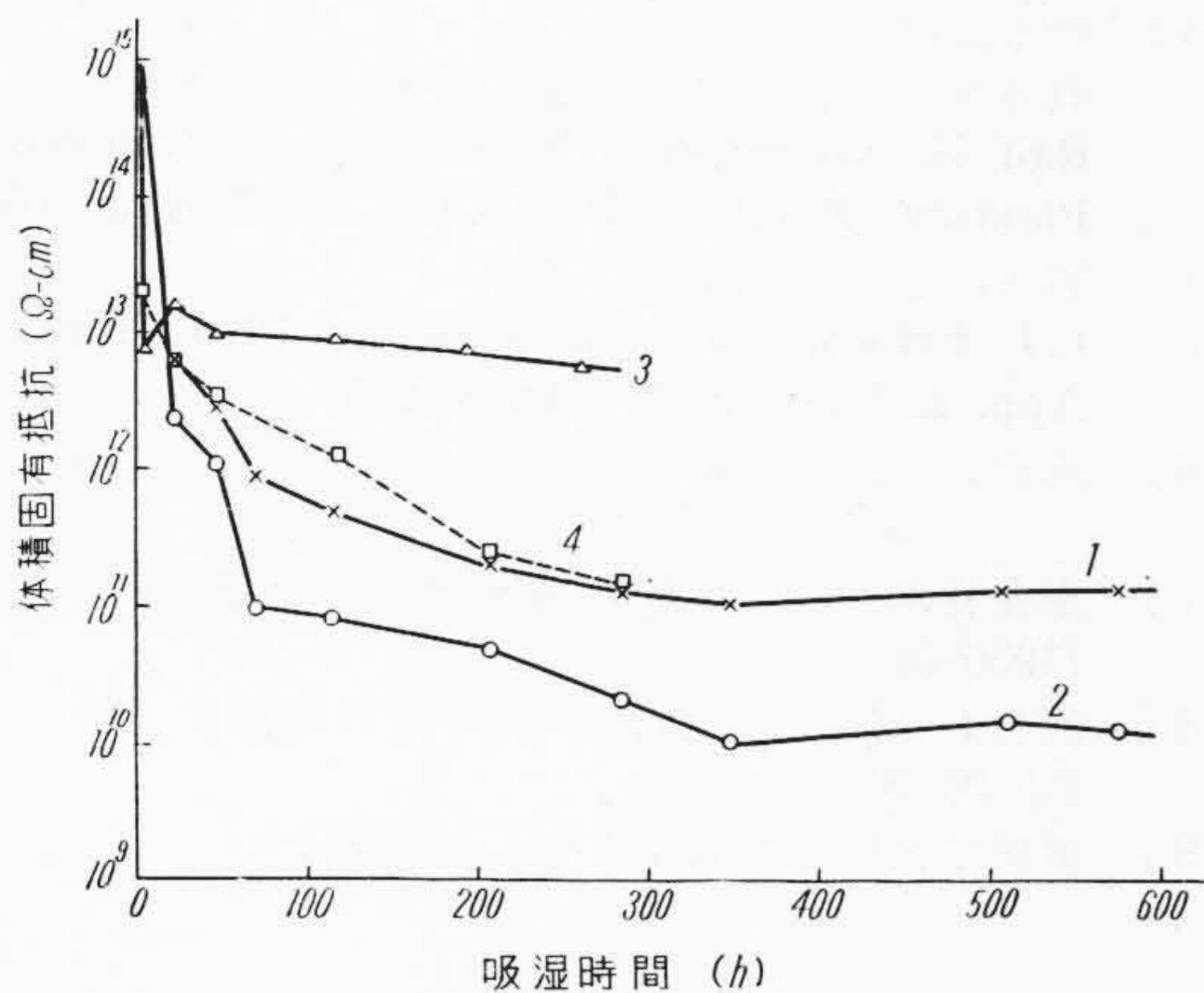
第 6 図 乾燥時間と脱湿率との関係 (40°C)



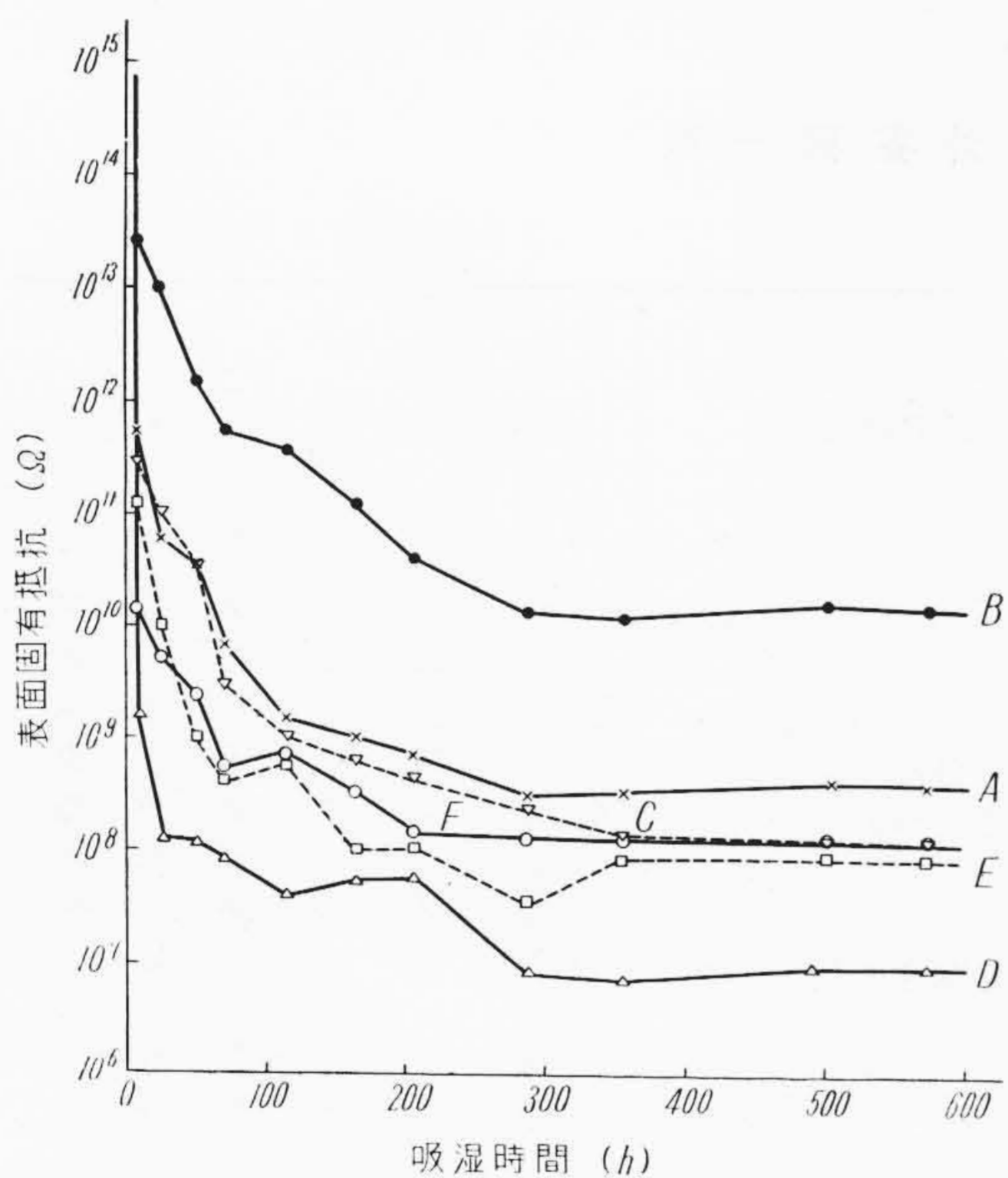
第 7 図 40°C, 90% R.H. 吸湿による体積固有抵抗の変化

40°C, 90% R.H. の条件における吸湿時間と吸湿時における体積固有抵抗の変化を第 7 図に、表面抵抗の変化を第 9 図に示した。なお第 7 図の値は試料 2 個の平均をとつたもので、2 個の測定値の間に大きなばらつきは見受けられなかつたが、メラミン積層板だけがかなり大きなばらつきを示したので、第 8 図にはそのばらつきの状況を示した。試料 1 および 4 が良く一致しており、2, 3 の平均値が 1 の測定値にほぼ等しいことを考慮して第 7 図には試料 1 の測定値を示した。

第 7 図によればポリエステルガラス積層板の吸湿時の抵抗は、飽和点において無アルカリ品 A, B は含アルカリ品 C, D よりも約 2 桁高い。含アルカリガラスを用



第8図 40°C, 90% R.H. 吸湿によるメラミンガラス積層板の絶縁抵抗のばらつき状況



第9図 40°C 90% R.H. 吸湿による表面抵抗の変化

いた場合には平衡吸湿量の多いこと、さらに第2表でガラス繊維に吸着された水分が無アルカリガラスの約2倍程度にも達することに起因するものと考えられる。なかでも試料Dはほかの3者に比べて吸湿によつて急激に低下しており、かような性質は電気絶縁材料としては不適當である。吸湿による抵抗の急激な低下は吸湿速度の早いことにも関連しているが、目の細かな綾織であるため層間繊維相互のつながり確率が他のものに比べかなり大きく、吸湿時に繊維表面を通じての伝導が大きいことによるものと考えられる。メラミンガラス板Eは吸湿量が多かつたにもかかわらず、吸湿時の体積固有抵抗はかな

り良好である。理由としてはつぎにのべるように、表面抵抗が悪い点も考えあわせて、ガラス糸の表面がよく樹脂で覆われていて層間繊維相互のつながりの機会が少なく、繊維から繊維への伝導が小さいことによるものと考えられる。

表面抵抗は第9図よりわかるように、ポリエステルガラス積層板Bが群をぬいて良好である。一般にポリエステル無アルカリガラス積層板は、メラミンガラス、フェノールガラス積層板よりも特性が良いといえる。

吸湿時抵抗全般からみて、織方の点では平織ガラス布の方が、含アルカリ、無アルカリともに良好結果を示している。織目の細かなもの程吸湿時の電気抵抗が劣る現象は、樹脂の含浸が完全に行われ難いことおよび繊維面を通じての伝導がかなり大きな因子となつているものと推定される。

[IV] 結 言

ポリエステルガラス積層板の得失を調べる目的で、電気的性質を主として市販のメラミンガラス、フェノールガラス積層板との比較実験を行つた。2 mm厚さの供試板よりえられた結果を総括すると、

(1) 60℃における $\tan \delta$ の温度特性はフェノールガラス積層板がよく、ポリエステルガラス無アルカリ品(平織, 朱子織), ポリエステルガラス含アルカリ品(綾織, 平織), メラミンガラス積層板の順であつた。

(2) 絶縁抵抗の温度特性も上述の順であつたが、メラミンガラスは高温になると含アルカリ品よりも良い結果を示した。

(3) 温度による誘電率の変化ならびに 90℃ 以上における誘電率は、フェノールガラス積層板, ポリエステルガラス無アルカリ品, ポリエステルガラス含アルカリ品, メラミンガラス積層板の順に大きくなつてはいるが、常温ではフェノールガラス積層板はメラミンガラス積層板とポリエステルガラス含アルカリ品の間にあつた。

(4) 平衡吸湿率はメラミンガラス積層板, フェノールガラス積層板が大きく、拡散率はポリエステルガラス含アルカリ品(綾織)がもつとも大きかつた。ポリエステルガラス無アルカリ品は平衡吸湿率, 拡散率ともに低かつた。

(5) 吸湿したときの抵抗の変化は、上記の吸湿量とは直接的な関係は認められないようである。メラミンガラス積層板は吸湿量が多いにもかかわらず、体積固有抵抗の低下はほかに比べ小さかつた。ポリエステル系では無アルカリ品の方が含アルカリ品よりも良好であつた。

総合的にみて、無アルカリガラス布を用いたポリエステルあるいはフェノール積層板がもつともよく、織方としては平織がよく朱子織や綾織はよくないようである。

なお含アルカリ繊維は無アルカリ繊維に比し良好な結果を示さず、電氣的目的には使用できないものとする。

終りに臨み、終始御指導を賜つた日立製作所日立絶縁物工場日月、鶴田両博士ならびに松島、棚橋両氏に深謝申し上げます。

参考文献

- (1) たとえば
 松井, 山方: 日立評論, 37, 1167 (昭 30-8)
 堀越, 柴原: 日立評論別冊 13号「絶材特集号」57 (昭 31-3)
 松井: ibid, 63 (昭 31-3)
 松崎, 柴原: ibid, 71 (昭 31-3)
- (2) 宮入: 日立評論, 38, 1429 (昭 31-11)

- (3) たとえば
 日本化学会編, 化学便覧 (丸善), pp. 869
 Ralf H. Sonnerborn "Fiber Glass Reinforced Plastics" Reinhold Pub. Corp. (1954) pp. 16
- (4) 宮入, 小川: 未発表
- (5) L.J. Frisco, J.T. Chapman: A.I.E.E. Power App. & System 77 (Apr. 1956)
- (6) 河合: 日立評論, 中研創立十週年記念論文集 5
- (7) 東海特殊ガラスKK: 電絶用ガラス繊維, 2 (1956-3)
- (8) 河合: 日立評論別冊 13号「絶材特集号」85 (昭 31-3)
- (9) 電気学会技術報告第1号, 4 (1954-8)



日立製作所社員社外寄稿一覽

(昭和32年2月受付分)

寄稿先	題目	執筆所	執筆者
オーム社	放射性同位元素による水圧鉄管内水流の研究	日立研究所	山崎卓爾
日本学術会議	10 MW 沸騰水型原子炉設計について	日立工場	手島友亮
オーム社	回転電機の制動について	日立工場	松本政一
電気書院	日立配電盤の接続図の見方	国分工場	江藤文雄
電気書院	最近の火力発電所の配電盤	国分工場	森山一夫
燃料および燃料社	高温, 高圧, ボイラ給水ポンプの材料について	亀有工場	広吉秀高
オーム社	電動機応用特殊遠心ポンプとその応用のいろいろ	亀有工場	寺田忠雄
産業機械協会	日立高速型圧縮機	川崎工場	矢野昌夫
日本能率協会	図面製作とその管理	戸塚工場	越智虎男
高分子学会	フェノールノボラックの硬化反応に関する研究 (第三報)	多賀工場	小池亮次
電気通信学会	Active Inverter について	戸塚工場	波多野泰吉
電気学会	酸化物陰極寿命働作中における被覆酸化物と基本金属との反応について	茂原工場	千秋英一
自動制御研究会	パラメータを座標軸とする自動制御系の図式安定列別法	中央研究所	沼倉俊郎
電気学会	電子顕微鏡	中央研究所	三浦武哉
質量分析学会	同位元素分離装置の製作とその運転成績	中央研究所	只野文尚
電子顕微鏡学会	On the chromatic aberration of the magnetic projection lens	中央研究所	榎本戸望
高分子化学刊行会	接着について (その1)	中央研究所	福村勉郎
日本材料試験協会	超音波による固体高分子の粘弾性研究	中央研究所	前田庸美
電気学会	電気物理編, 3節物性25項, 半導体	中央研究所	伴野正美
技術庁原子力局	BF ₃ 比例計数管の試作完了	中央研究所	中村純之助
車輛技術協会	祖国の興隆は自らの手で	中央研究所	菊田多利男
原子力産業会議	中性子測定用 BF ₃ 比例計数管の試作完了	中央研究所	山根乾也
家庭電気文化会	1957年のホープ FMB-790型, FMB-290型	本社	佐々木立一
日本電気技術者協会	サンラックを使用した発電機固定子コイル	本社	島田信彦
日刊工業新聞社	比重計によるオートメーション	本社	小林富士也
電気学会	空気調和	本社	堤和正
家庭電気文化会	電気掃除機について	本社	百瀬昭治