

テトロン布基材フェノール樹脂積層板の特性

The Properties of the Tetron-Fabric-Base Phenolic Laminate

横山 亮次* 斉木 学*
 Ryōji Yokoyama Satoru Saiki

内 容 梗 概

ラジオ・テレビをはじめとする電子工業の進歩からフェノール樹脂積層板に対して高度の電気的性能が要求されるようになった。この目的に沿うためさきに MIL 規格該当ナイロン布基材フェノール樹脂積層板を製品化した。使用時にコールドフローを起しやすいという短所があるため使用箇所制限があり、これに代る製品の生産化が望まれていた。そこで筆者らはこの目的に沿うため基材として新たにポリエチレンテレフタレート繊維（テトロン布）を選択し、これを用いてフェノール樹脂を結合材とする積層板を製品化した。

筆者らの開発したテトロン布基材フェノール樹脂積層板は、高度の電気的性質を有し耐湿性にすぐれているほか、コールドフローの性質はナイロン布基材フェノール樹脂積層板に比べて少なく、かつ常温打抜加工性にすぐれている。

1. 緒 言

テトロン布は最近わが国で国産化されはじめた有機質合成繊維であって、高度の耐湿性と耐熱性を有しているため^{(1)~(3)}これを基材とするフェノール樹脂積層板は電子機器の性能向上とともに早くから要望されていた積層板である。一般に有機質繊維基材フェノール樹脂積層板は、多湿条件下において電気的性能の低下⁽⁴⁾⁽⁵⁾がみられるほか、耐熱区分からこれを類別するとき、A種絶縁材料(105°C)に区分され⁽⁶⁾それ以上の温度で使用することについては保証されていない。

近年の合成繊維類の発達に伴い、これらの短所改善が進み、この目的に沿うために製品化した MIL 規格該当ナイロン布基材フェノール樹脂積層板⁽⁷⁾(日立商品名 LP-94N)は、前者の目的をおおよそ満足しているが後者の目的にやや難点がみられた。そこで筆者らは新たにテトロン布基材フェノール樹脂積層板の製品化研究を行った。

この研究を行うに際して、筆者らはとりあえずテトロン布が、これまで使用している基材に比べて高性能のものであるかどうかを種々の試験条件で検討した。その後この布を用いてフェノール樹脂積層板(日立 LP-97N)を作り電気的性能、機械的性能について検討したところ、この積層板はあとに述べるように高度の電気的性能を有していることが明らかとなった。

また、この積層板は荷重をかけたときの変形量も少ないという長所を有しているので、これらの性能の二、三を紹介し使用上の参考とした。

なお本報告で述べるテトロン布は、積層板用基材としてはまったく新しいものであるから、この布について行った研究の過程も紹介して参考とした。

2. 一 般 特 性

テトロン布基材フェノール樹脂積層板(テトロン基材

* 日立製作所多賀工場

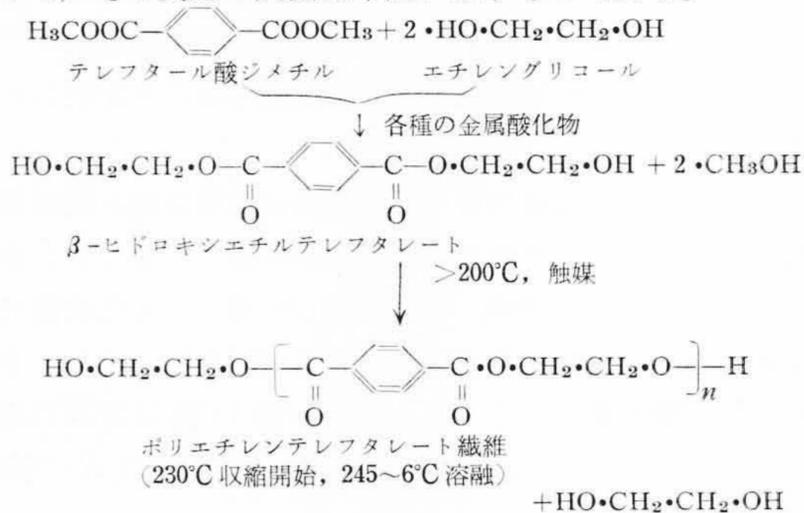
積層板)は第1表に示すように JIS 規格 PL-131 該当細糸布基材積層板に比べて、すぐれた性質を有し、また第2表に示すようにナイロン布基材フェノール樹脂積層板(ナイロン基材積層板)と同様 MIL 規格を十分に満足する製品である。

3. ポリエチレンテレフタレート繊維について⁽⁸⁾⁽⁹⁾

基材に使用したポリエチレンテレフタレート繊維は、芳香族のジカルボン酸をエチレングリコールでエステル化して縮重合させた高分子から成る合成繊維であって、それぞれ

Terylene (イギリス), Dacron (アメリカ), Tergal (フランス), Diolen (ドイツ) 等々と呼ばれ、わが国ではこれをテトロンと称している。

ポリエチレンテレフタレート繊維はテレフタル酸をメタノールでジメチルエステルとしエチレングリコールを加えてエステル交換反応を行わさせてβ-ヒドロキシテレフタレートとなし、高度の真空中で高温加熱して縮重合させたのち、適当な方法で溶融紡糸したものであって、その反応の概要は下記に示すものである。



4. テトロン布の特性

これまでに公表されているテトロン布の特性値はいわ

テトロン布基材フェノール樹脂積層板の特性

ゆる一般的の傾向を示すものであって、この布を積層板に使用するにはきびしい条件での性能低下を求め、これを従来から使用している有機質繊維類と比較検討してその性能を明らかにする必要がある。比較のために用いた基材はカナキン、ナイロン布で第3表に示す性状のものである。表に示す引張り強さは繊維方向の値であって、 $100 \times 10_{-0}^{+0.2}$ mmに裁断したもの(以下すべてこの大きさのものを試験片とした。)を105°Cの気中で2時間加熱して脱湿したのち24時間室温デシケータ内に放置したもの

を用いて求めたものである。

積層板の電気絶縁性は基材の吸湿性と密接な関係があるので、とりあえずその吸湿性を明らかにするため30°C相対湿度80%の槽内で処理して吸湿量を求め第1図に示した。図に示すようにテトロン布はほかの有機質基材布に比べて吸湿量は著しく少ないようである。

基材として要求される性能には外的条件に基く機械的強度低下の少ないことも重要なことであるから、いま105°C, 130°C, 150°C, 180°Cの高温で長時間処理した

とき、沸騰状態の蒸留水、1%カセイソーダ、10%塩酸中で長時間処理したときの引張り強さなどの変化を求めそれぞれ第2~7図に示した。

テトロン布は図に示すようにこれら諸条件においても最もすくない低下率を示し、ことに気中加熱のときには性能の低下がほとんどみられない。このような結果は有機質布基材積層板に対してもB種絶縁材料としての期待が持てるわけであって積層板用基材の一つの長所といえることができる。

5. 電気特性

テトロン基材積層板は第1,2表に示すように高度の電気絶縁性を有している。この性能が長期の使用においても変化しにくいことが機器の材料としては好適であるところから、これまでしばしば行ってきたような条件を用いて積層板の性能低下を求めて検討した。なお比較の積層板としてはカナキン基材積層板、ナイロン基材積層板を用い、(前者は日本工業規格PL-131相当品、後者は米軍規格NPG相当品)、試料はいずれも前歴の影響を少なくするため室温相対湿度75~85%の槽内に24時間以上処理し

第1表 一般特性

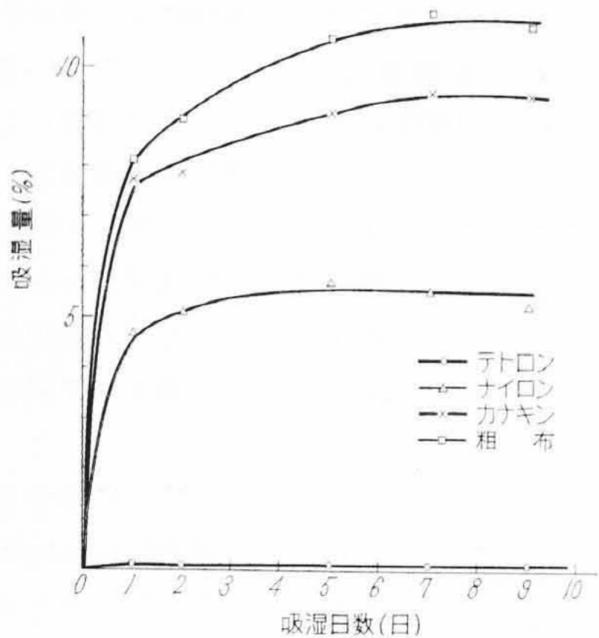
項目		品 種		LP-97N	LP-51N
該 当 規 格	日本工業規格 (JIS K 6706)			—	PL-131
基 材				テトロン布	細糸布
貫層耐電圧	kV/mm	JIS	A	>18	>11
沿層耐電圧	kV/15mm	JIS	A	>40	>25
沿層絶縁抵抗	MΩ	JIS	A	10 ⁵ ~10 ⁷	6.5×10 ³ ~6.5×10 ⁵
	MΩ	JIS	D-2/100	10 ⁴ ~10 ⁶	6.5×10 ~ 5×10 ²
体積抵抗率	MΩ-cm	JIS	A	10 ⁶ ~10 ⁸	10 ⁴ ~ 10 ⁶
表面抵抗率	MΩ	JIS	A	10 ⁵ ~10 ⁷	10 ⁴ ~ 10 ⁶
誘電正接	(IMC)	JIS	A	0.02~0.04	0.05~0.09
誘電率	(IMC)	JIS	A	2~4	5~8
曲げ強さ(層に垂直)	kg/mm ²	JIS	A	9~15	10~18
衝撃強さ	(層に垂直) kg-cm/cm ²	JIS	A	10~20	10~20
	(層に平行) kg-cm/cm ²	JIS	A	8~15	4~8
へきかい強さ	kg	JIS	A	500~650	550~800
耐熱性試験温度	°C	JIS	A	140	140
密 度	g/cm ³	JIS	A	1.25~1.30	1.30~1.36
吸 水 量	mg/100cm ²	JIS	A	10~25	80~200
収縮率(1.6t)	%	通研仕様	E-4/100	0.20~0.30	1.45~1.55
打抜加工性(1.6t)	点	ASTM: D617	A	80	60
	点	ASTM: D617	E-0.25/135	80	80

第2表 フェノール樹脂ナイロン基材積層板のMIL規格

試験項目	単 位	試 験 条 件	テトロン基材積層板	ナイロン基材積層板
絶縁破壊 (沿層) (step by step)	kV	A	62以上	62以上
	kV	D-48/50	56以上	56以上
衝 撃 (アイゾット)	縦 ft-lb/in	E-48/50	4.55	3.44
	横 ft-lb/in	E-48/50	4.00	3.18
曲げ強さ	縦 psi	A	12,500	15,150
	横 psi	A	11,500	14,900
へきかい	lb	A	1,200	1,450
	lb	D-48/50	1,200	1,180
吸 水 率	%	E-1/105 +D-24/23	0.05	0.16
誘電率(IMC)	—	D-24/23	3.0	2.71
誘電正接 (IMC)	—	D-24/23	0.038	0.036
体積抵抗率	MΩ-cm	C-96/35/90	1.0×10 ⁸ 以上	1.1×10 ⁶
表面抵抗率	MΩ	C-96/35/90	1.0×10 ⁷	1.2×10 ³

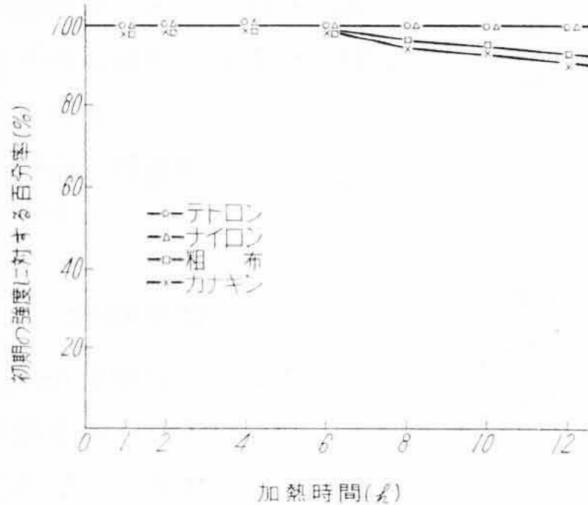
第3表 各種布基材積層板の基材の性状

使用材料	厚み (mm)	常態引張り強さ (kg/cm)
テトロン布	0.20	24.2
ナイロン布	0.18	16.0
カナキン	0.18	5.4
粗布	0.20	10.4

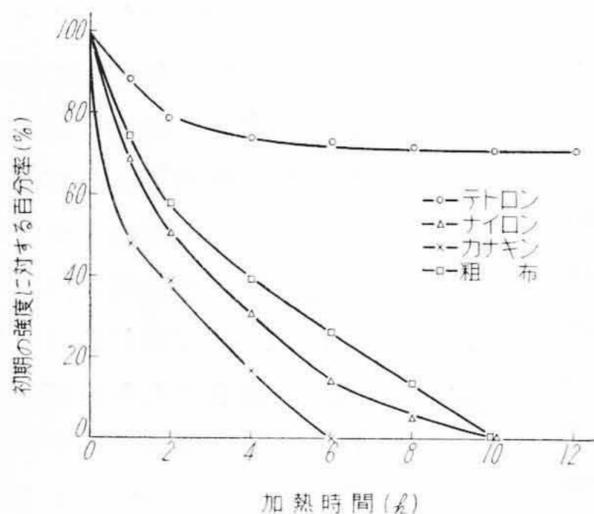


(吸湿条件 30°C, 80% R.H.)

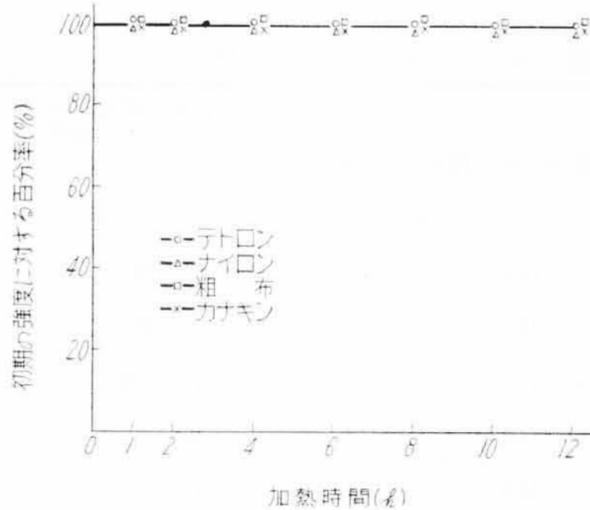
第1図 各種布の吸湿量



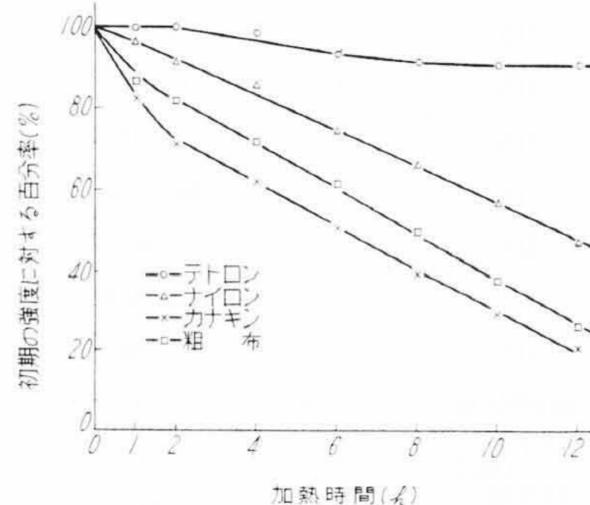
第3図 130°C気中加熱による引張り強度と加熱時間との関係



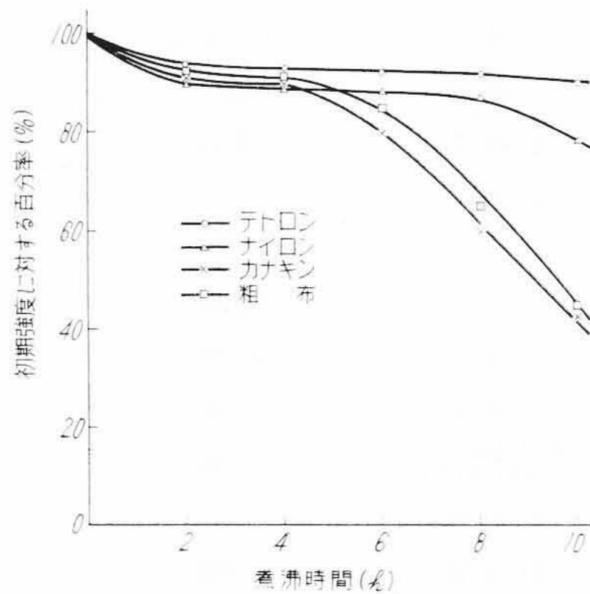
第5図 180°C気中加熱による引張り強度と加熱時間との関係



第2図 105°C気中加熱による引張り強度と加熱時間との関係



第4図 150°C気中加熱による引張り強度と加熱時間との関係



第6図 蒸留水による煮沸時間と引張り強度の関係

たのちに使用した (以下に述べる試験はいずれも日本工業規格⁽¹⁰⁾に準拠して行った)。

5.1 沿層絶縁抵抗

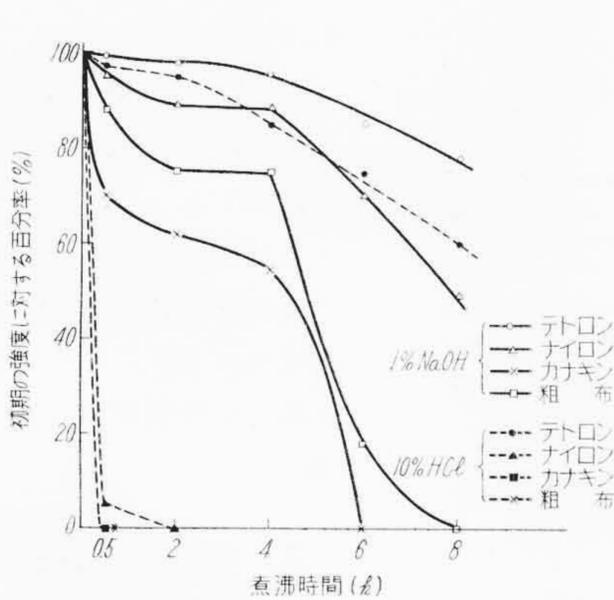
常態における沿層絶縁抵抗を測定後2時間煮沸したのち30分間流水中に浸漬する。その後これを取り出し乾布でぬぐったのち沿層絶縁抵抗を測定する。この測定を行ってから24時間蒸留水(室温)に水浸する。この操作を1サイクルとして、煮沸後の絶縁抵抗を求めてこれを第8図に示した。

このような測定条件は、機器が吸湿、脱湿、加温、冷却を続けることを推定して行ったものである。この操作を受けるときには、通常の絶縁材料はある程度の性能の低下をきたすことが常識とされている。テトロン基材積層板についても、この考え方は適用されるが、図に示すように性能の低下はきわめて少なく安定した性能を有している。

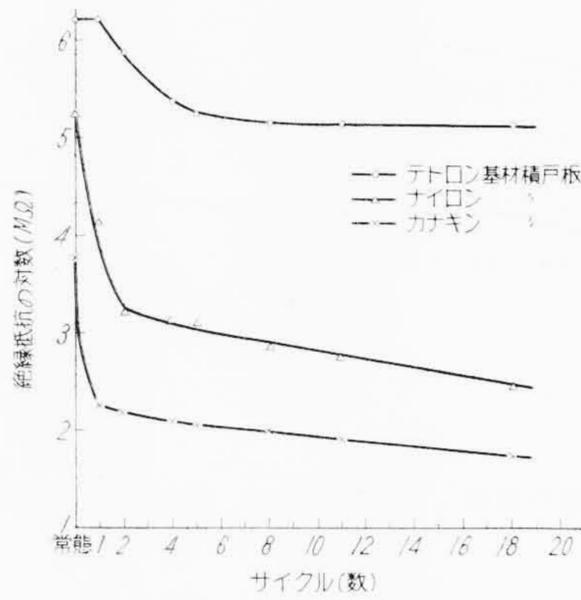
この原因は第1図に示したように基材に使用したテトロン布の吸湿量が少ないためであり、また第9図に示すようにテトロン基材積層板それ自体が吸水しにくい性質を有しているためでもある。

第9図は、第2表に示したMIL規格によって試験した各積層板を水浸しておいて、その経日変化を調べたものである。この結果から吸水量の少ないものほど絶縁抵抗の低下しにくいことがわかる。

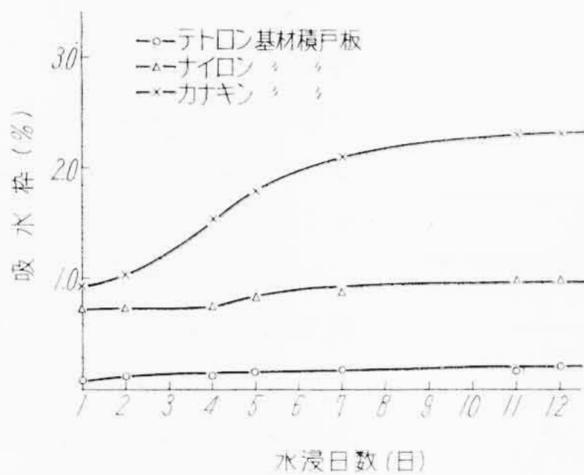
第10図は、機器が過湿状態で連続的に使用され



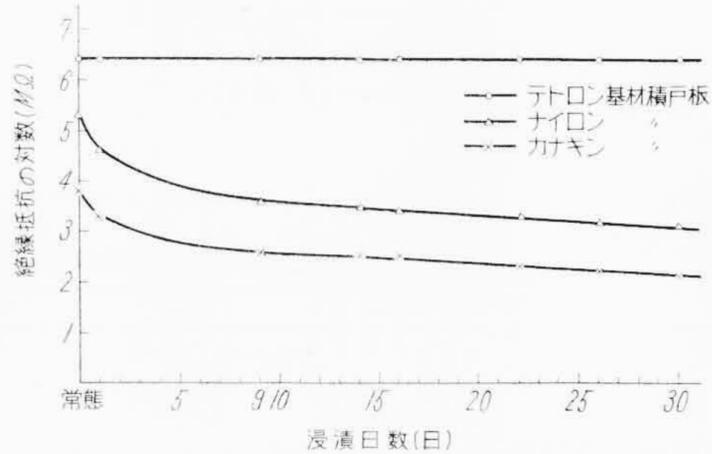
第7図 酸およびアルカリによる煮沸時間と引張り強度との関係



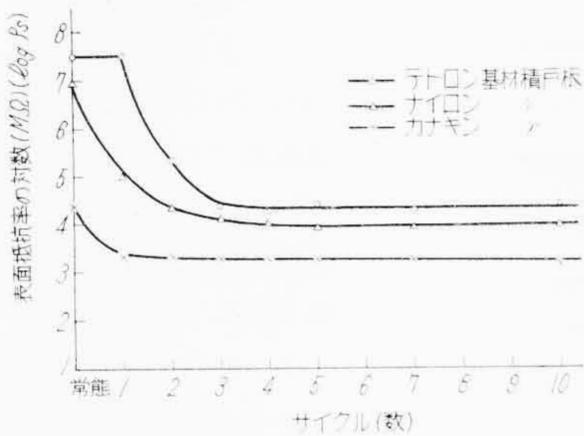
第8図 沿層絶縁抵抗と煮沸水浸によるサイクル数との関係



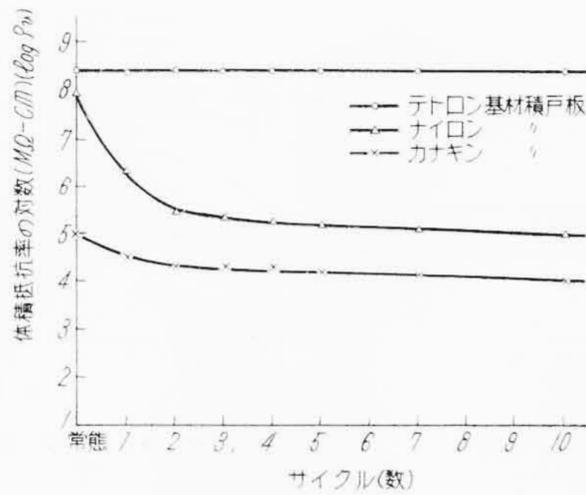
第9図 吸水率と水浸日数との関係



第10図 沿層絶縁抵抗の30°C水浸劣化



第11図 表面抵抗率と煮沸乾燥の繰返しサイクル数との関係



第12図 体積抵抗と煮沸乾燥の繰返しサイクル数との関係

ることを推定して行った実験であるが、図に示すようにテトロン基材積層板はこのような条件においても性能の低下が少ない。

なお、図に示すテトロン基材積層板はこのような処理条件では性能の低下がみられず、いずれも $10^6 M\Omega$ 以上であったが説明の便宜から直線で示した。

5.2 抵抗率

抵抗率には表面抵抗率と体積抵抗率とがあり、いずれ

も製品の良否判定に使用されている電気的性能であるからそれぞれについて常態で抵抗を測定後2時間煮沸し、30分水洗を行ったものを再び測定したのち24時間シリカゲルのデシケータ中で乾燥する。この操作を1サイクルとし煮沸水洗後の抵抗率を求めて第11, 12図に示した。

表面抵抗率は処理サイクル数とともにいずれも低下し、およそ3サイクルで一定値に到達しそれ以上の低下はみられないようである。

体積抵抗率の変化は表面抵抗率に比べて少なくてテトロンを基材とする積層板は第10図と同様ほとんど変化がみられなかった。

5.3 誘電率と誘電正接

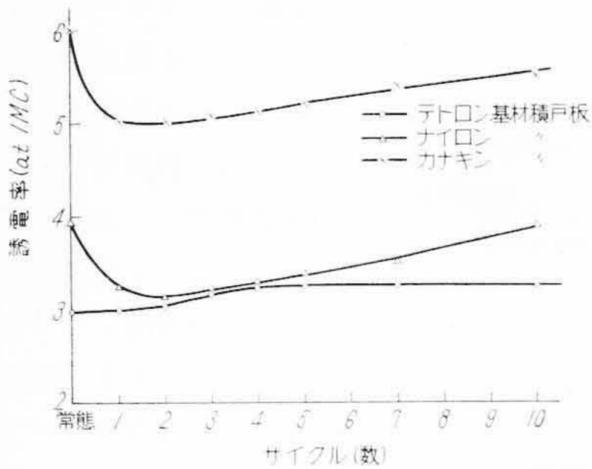
第11図と同様の処理条件で求めた誘電率 ϵ と誘電正接 $\tan \delta$ を第13, 14図に示した。

図に示すようにサイクル数が増加しても $\epsilon, \tan \delta$ は受理状態に比べてほとんど変化が少ない。このような値は電子機器に使用する積層板に対してかねてから強く要求されている性能であって、機器の性能向上に対してきわめて有効な積層板である

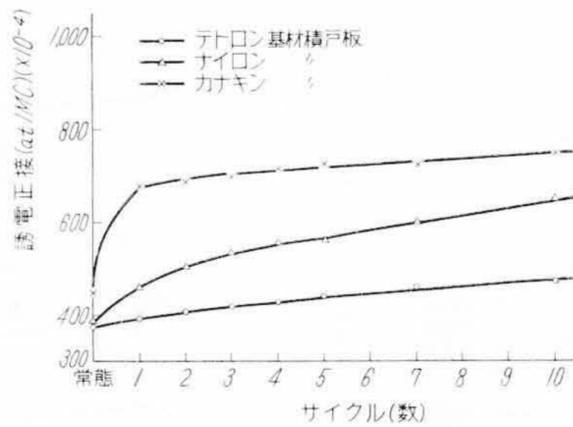
と期待できる。

5.4 耐電圧

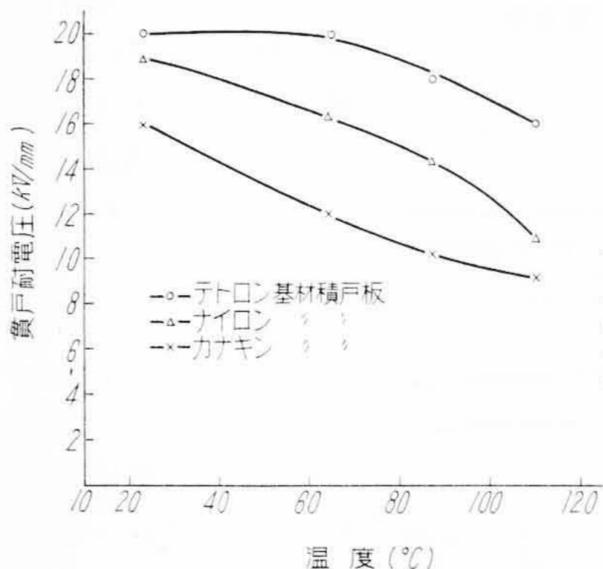
テトロンは第4, 5図に示すように高温処理を施しても機械的強度の低下が少ない。この性質は高温における電気特性と関連のあるものと考えられるので、温度上昇に伴う貫層耐電圧の変化を求めて第15図に示した。図に示すようにテトロン基材積層板はこれまで使用してきたカナキン基材積層板に比べて耐電圧の低下が少なく高温



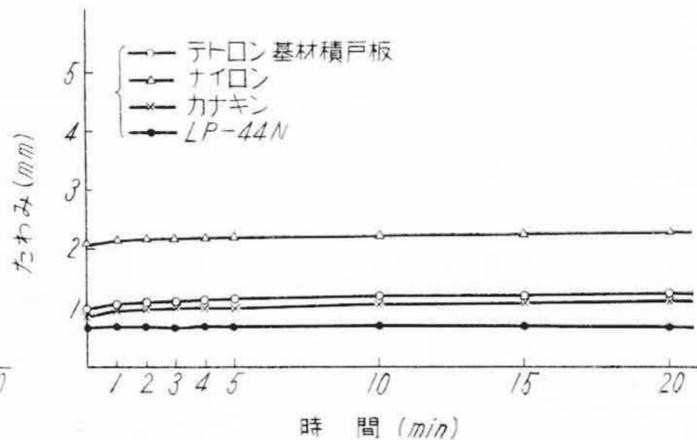
第13図 誘電率と煮沸乾燥の繰返しサイクル数との関係



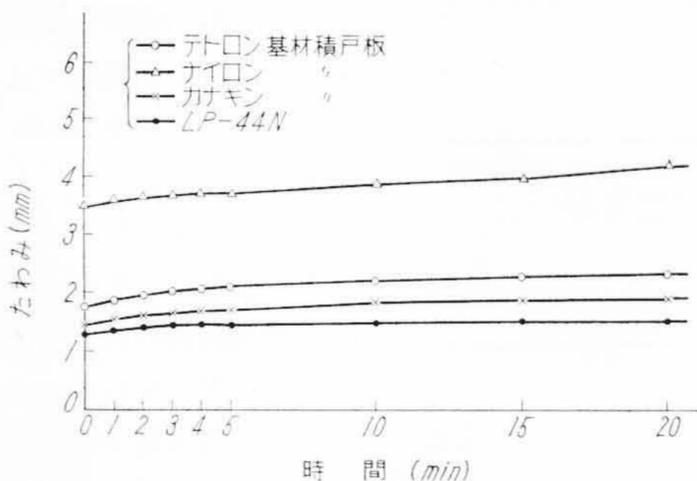
第14図 誘電正接と煮沸乾燥の繰返しサイクル数との関係



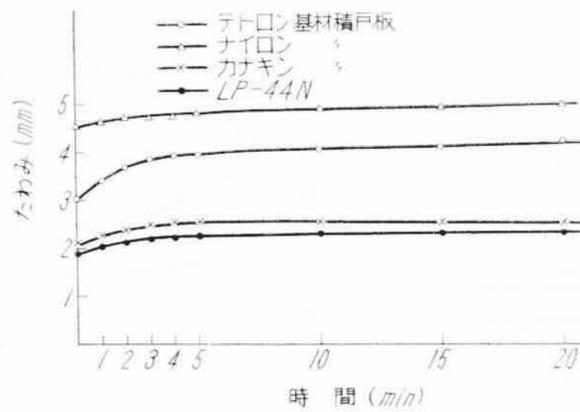
第15図 貫層耐電圧と温度との関係



第16図 クリープ特性 (17°C)



第17図 クリープ特性 (30°C)



第18図 クリープ特性 (60°C)

においても比較的安定した性能を示している。したがって使用時機器が温度上昇して連続的にこの条件にさらされるとしても安心して使用できる材料であろう。

6. クリープ特性

テトロン基材積層板はナイロン基材積層板に比べてクリープ特性の少ないことを期待して製品化した積層板であるから、さきに筆者の一人が用いたと同様の方法⁽¹¹⁾で荷重時間とたわみ量との関係を求めて第16~20図に示した。

たわみ量はカナキン基材積層板に比べれば大きく、ナ

イロン基材積層板に比べれば小さい。

この関係は第21図に示す曲げ弾性率からみても同様であって、テトロン基材積層板は明らかにナイロン基材積層板に比べてコールドフローを起しにくい性質を有している。

7. 機械的性質と耐摩耗性

テトロン基材積層板は第2表に示すようにナイロン基材積層板と同じくMIL規格を十分満足する機械的強度を有しているとともにきびしい処理をうけても性能低下の少ないことが予想される材料である。

通常使用している積層板は曲げ強さ、へき開強さなどで製品の良否判定が可能であるから、筆者らもこれらについて煮沸および150°C気中加熱によるへき開強さの変化、120°C 24時間処理後12時間煮沸することによる曲げ強さの変化などを求めこれを変化率で表わして第4表に示した。

テトロン基材積層板はカナキン基材積層板と同

様表に示す条件ではほとんど変化が認められなかった。

なお、このような機械的強度のほか最近の機器に使用する積層板に対しては耐摩耗性がしばしば要求される。この耐摩耗性に関しては筆者の一人が先に報告を行っているので⁽¹²⁾、これと同じようにして、第22図に示すような試験片を第5表に示す試験条件で、テトロン基材、ナイロン基材、カナキン基材積層板について試験を行いその結果を第6表に示した。

表に示すように、テトロン基材積層板の摩耗減量はほかの基材の積層板に比べて少ない。

筆者らの経験によれば、この性質はいわゆる積層板の

打抜加工性を支配する一つの要因とも考えられるので、第7表に示す温度条件で打抜加工を行ったところいずれの温度においても打抜加工点数はよく、良好な常温打抜加工性を有していることが明らかとなった。

8. 結 言

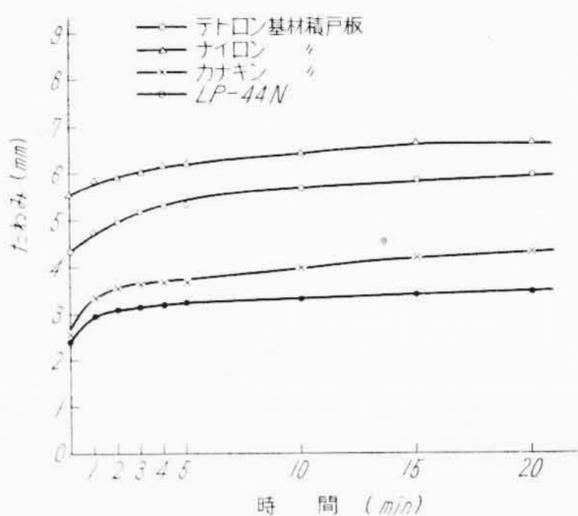
テトロン基材積層板は高耐湿、高絶縁性を有する積層板であるほか、加熱による変形量が少なく、また機械加工性もすぐれているというように種々の長所を有してい

るから電子機器用材料として今後その使用が十分に期待できるものである。

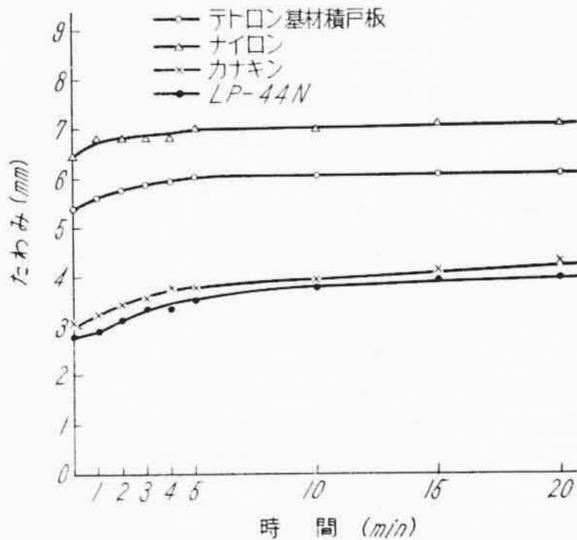
なお、この積層板は本文でも述べたように高温における電氣的性能の変化が少ないほか、機械的強度変化も少ないのでB種絶縁または高温のところで使用する構造材料としての用途も開けていくものと考えられるので、性能の詳細についてはさらに検討を進め別報で報告する予定である。

参考文献

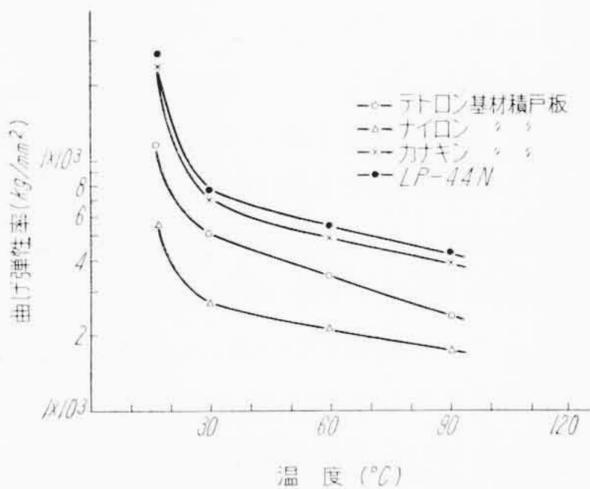
- (1) 吉田：高分子 8, 25 (1959)
- (2) 吉田：高分子 8, 77 (1959)
- (3) 水谷：ナイロンとテトロン(産業図書K. K.)
- (4) 日月：化学と工業 11, 62 (1958)
- (5) 松井：日立評論 別冊13号 63 (1956)
- (6) 日月：日立評論 36, 1397 (1954)
- (7) 横山：通信機化工材料研究会にて講演 (1957)
- (8) 岡村：ポリエステル繊維(高分子化学刊行会)
- (9) C. E. Schildknecht: Polymer Processes (1956)
- (10) 日本工業規格：JIS-K 6707 (1952)
- (11) 横山, 横野：日立評論 39, 371 (1957)
- (12) 横山, 沢：日立評論 別冊 29, 53 (1959)



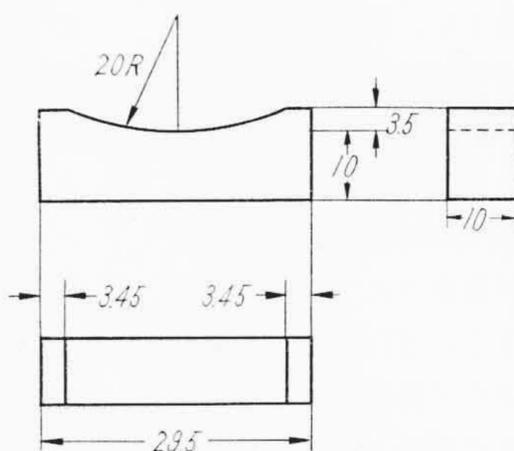
第19図 クリープ特性 (90°C)



第20図 クリープ特性 (120°C)



第21図 曲げ弾性率と温度との関係



第22図 摩耗試験片

第4表 曲げ強さとへきかい強さ

項目	曲げ強さ低下率 (%)		へきかい強さ低下率 (%)	
	前処理条件	処理条件	煮沸12時間後	150°C 気中加熱12時間後
積層板	120°C, 24時間 気中加熱放冷3時間	煮沸12時間後	煮沸12時間後	150°C 気中加熱12時間後
テトロン基材	0	0	0	0
ナイロン基材	20	0	0	0
カナキン基材	0	0	0	0

第5表 摩耗試験条件

荷重 (kg/cm²)	20
回転数 (rpm)	116
周速 (m/min)	14.6
給水量 (cc/min)	20
シャフト径 (mmφ)	40

第6表 摩耗量と重量変化率

積層板	摩耗量(mm)	重量変化量(gr.)	重量変化率(%)
テトロン基材	0.09	0.001	0.03
ナイロン基材	1.02	0.295	10.04
カナキン基材	1.64	0.193	6.05

第7表 各種積層板の打抜点数と打抜条件

打抜条件	テトロン基材積層板 (点)			ナイロン基材積層板 (点)			カナキン基材積層板 (点)		
	表面	端面	孔	表面	端面	孔	表面	端面	孔
常温	80	80	80	70	70	70	60	60	70
90°C-15分加熱後	80	80	80	80	80	80	70	70	70
135°C-15分加熱後	80	80	80	80	80	80	80	80	80
165°C-3分加熱後	80	80	80	80	80	80	80	80	80

ただし、板厚はいずれも1.6mmの積層板を使用し、試験はASTM: D617-44によった。