

フェノール樹脂成型材料 CP-68N の特性

Characteristics of the Phenolic Moulding Compound CP-68 N

樋口 英 健* 田 口 義 雄*
Hidetake Higuchi Yoshio Taguchi

内 容 梗 概

耐熱性、低収縮性を必要とする機器の材料として、従来市販の PM-141 にまさる材料の要求があり、この目的を満たすためフェノール樹脂および基材について種々検討を試みた。その結果、超低収縮性を有し、かつ加熱時の収縮率も小さくまた加熱減量率も小さい材料を製造することができた。

1. 緒 言

フェノール樹脂成型材料(成型材料)は電気絶縁用材料として古くから使用してきている成型材料であるが、成型収縮率、および成型品の高温処理による収縮率(加熱収縮率)がすくなく寸法的に安定しているほか加熱によるふくれのないことを必要とする場合がある。このような目的には通常アスベスト、石粉などの無機質基材成型材料を用いておおよその目的を満たしていたのであるが、機器の精度向上に伴い特に耐熱性かつ超低収縮性を必要とする要求が生じてきた。CP-68N はこの目的を満たすため新たに製品化した成型材料であって、成型品を高温で使用しても加熱による収縮がほとんど見られないという特長を有している。このような特長を有しているため通信機器材料として利用度の大きい材料であるからその二、三の特性について紹介し使用上の参考としたい。

2. 一般特性と成型条件

主として日本工業規格(JIS-K-6705)に従って試験した CP-68N の一般性能を第1表に示す。なお CP-68N は鉱物質を基材とするものであるから、すでに報告されている高周波用成型材料 CP-60N⁽¹⁾ と同じく機械的性能は成型条件に左右されやすい傾向にある。したがって、本材料に適する成型条件を用い、かつこの条件を十分に管理して成型品を造ることが必要である。CP-68N に適する成型条件は第2表に示してある。

CP-68N の特長とする耐熱性および成型収縮率は第1表に示すようにすぐれており、機械的性能も PM-141, PM-113 の性能をほぼ満足している。電気的性能はおおよそ PM-112 程度の値を示し、特に耐電圧、誘電正接が高性能であるから耐熱性および高度の低収縮性を必要とする高級絶縁材料としての使用に好適である。以下標準試験および応用試験結果を例にとり性能の一端を紹介する。

3. 耐 熱 性

JIS-K-6705 の耐熱試験法に準じ、150~200°C で求め

* 日立製作所多賀工場

第1表 CP-68N の 特 性

項 目	性 能	日本工業規格	
		PM-141	PM-113
耐 電 圧 (kV/mm)	15~18	3.5以上	8以上
絶縁抵抗(常 態) (MΩ)	$2 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^6$	10 ⁴ 以上	10 ³ 以上
絶縁抵抗(煮沸後) (MΩ)	$1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$	10 ² 以上	1以上
誘電正接 at 1 Mc (10 ⁻⁴)	125~160	—	—
誘 電 率 at 1 Mc	4~6	—	—
曲 げ 強 さ (kg/mm ²)	6~7	4以上	5.5以上
引張り強さ (kg/mm ²)	2.5~4.5	—	—
衝 撃 値 (kg-cm/cm ²)	1.6~1.8	—	—
圧縮強さ (kg/mm ²)	12~18	—	—
耐 熱 性 (°C)	180~190	180	140
吸 水 量 (mg/100 cm ²)	5~20	—	—
成型収縮率 (%)	0.05~0.25	—	—
熱膨脹率 at 190°C (%)	0.33~0.5	—	—
密 度 (g/cm ³)	1.85~1.87	1.7~2.3	1.25~1.4
カサ張り係数	2.3~2.8	—	—

第2表 CP-68N の標準成型条件

項 目	成 型 条 件
材 料 装 て ん 温 度 (°C)	130~135
金 型 最 高 温 度 (°C)	175~180
離 型 温 度 (°C)	135~140
成 型 時 間 (min)	5+0.3 t
ガ ス 抜 き 時 間 (s)	5~6
成 型 圧 力 (kg/cm ²)	200

摘要 (1) t は成型厚み (mm)

(2) 成型密度 (g/cm³) は 1.85~1.87 とする

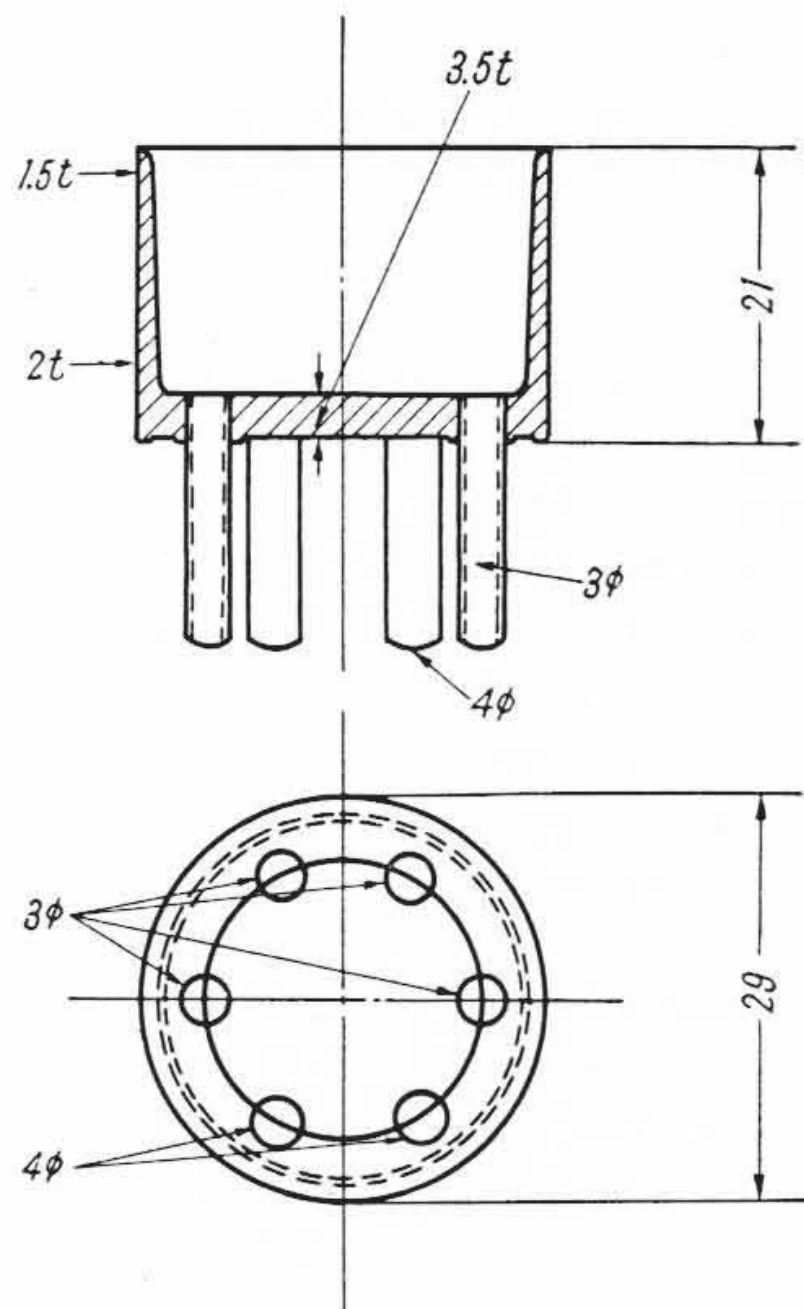
た結果を第3表に示す。耐熱性は表の値が示すように PM-141 の 180°C 2 時間を十分満足している。

3.1 肉薄成型品の高温耐熱性

第3表に示す耐熱試験結果はいわゆる標準条件での値であるからこれを実際に応用するときには、成型品の形状、寸法、肉厚、埋込み金具の有無などによって、いくらかことなることが予想されるので肉薄品と肉厚品とに分けて耐熱性を比較検討した。はじめに、第1図に示すように比較的肉薄でありながら耐熱低収縮性を必要とする真空管口金ソケットベース成型品を対称として各材料の好適条件で成型し、溶融はんだ浴槽(230~235°C)内に、その底部(埋込み金具側)および上部を約 5 mm 程度 10 秒間漬け、2 分間気中にとり出し、ヒビ割れ、ふくれなどを調べ、ふたたび 10 秒間処理するという高温加熱試験を

第3表 耐熱試験結果

試験条件	品種	CP-68N	PM-141 (原色)	PM-141 (黒色)	PM-111 (黒色)	PM-113 (黒色)
150°C, 2h.		異常なし	同 左	同 左	同 左	同 左
160°C, 2h.		同 上	同 左	同 左	同 左	同 左
170°C, 2h.		同 上	同 左	同 左	同 左	同 左
180°C, 2h.		同 上	同 左	同 左	直圧方向わずか ふくれを生ずる	同 左
190°C, 2h.		同 上	同 左	直圧方向にふ くれを生ずる	同 左	同 左
200°C, 2h.		同 上	同 左	相当ふくれる	ふくれ大	ふくれ大



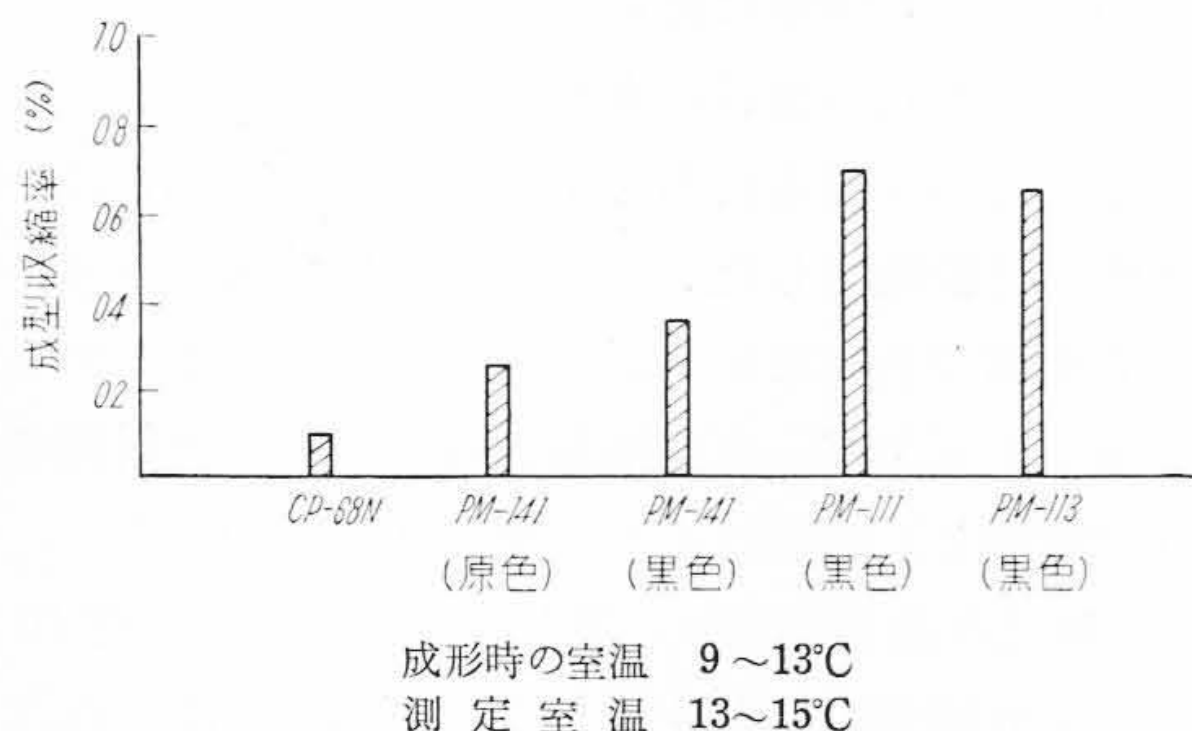
縦断面および底部を示す。

第1図 真空管口金用ソケットベース略図

第4表 真空管口金用ソケットベース
による耐熱劣化試験結果

試験条件	品名と試験位置	CP-68N		PM-141 (原色)		PM-141 (黒色)		PM-111 (黒色)		PM-113 (黒色)	
		底部	上部	底部	上部	底部	上部	底部	上部	底部	上部
1 サイクル		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
2 サイクル		同上	同上	同上	同上	同上	同上	底ぶくれ	同上	同上	同上
3 サイクル		同上	同上	同上	同上	底ぶくれ	同上	同上	同上	同上	わずかふくれ
4 サイクル		同上	わずかふくれ	同上	わずかふくれ	同上	わずかふくれ	同上	同上	底ぶくれ	同上
5 サイクル		同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	わずかふくれ	同上	同上
6 サイクル		同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上	同上

備考：はんだ液漬け10秒後気中放置2分間を1サイクルとする。



第2図 標準成形条件における成形収縮率比較結果

行った結果を第4表に示す。肉薄部(1~1.5 mm)は表に示すように肉厚部(3~3.5 mm)に比べて、いくぶん早く処理の影響を受けるようであるがこの現象はいわゆる肉薄による吸熱量が大きいと推察される。

なお、表に示す処理の影響は CP-68 N も PM-141 も大差なく、いずれも比較のため行った有機質基材成型材料に比べて良好である。

3.2 肉厚成型品の高温耐熱性

電気器具部品中には、成型時に数多くの金属片を並列または放射状などに並べて成型したものを加熱処理するか、または直接ないし間接的にはんだ処理を行う場合がある。従来比較的小物で直接はんだ処理を行った場合にはアスベストを基材とした PM-141 が好適とされていた。今回実験した比較的肉厚で大形(約100 mmφ)部品の高温処理(190~215°C, 2~2.5分)結果ではほかの材料では熱膨脹による成型狂いを生じ使用不可能であったが CP-68 N ではこのような短所が見られず十分使用することができた。

4. 収 縮 率

4.1 成型収縮率

成型収縮率は使用する樹脂の性質と充てん材および成型条件⁽²⁾⁽³⁾などに影響を受けるものであるといわれている。一般に使用する樹脂については低濃縮樹脂より高濃縮樹脂⁽⁴⁾のほうが、レゾール形樹脂よりノボラック形樹脂のほうが収縮しにくく、有機質基材より無機質基材⁽⁵⁾⁽⁶⁾のほうが収縮しにくい。また、基材を多く使用した成型材料—換言すれば樹脂含有率の少ないものほど低収縮性といわれている。成型条件について見るときは離型温度の高低がそのまま収縮率の大小を示している。

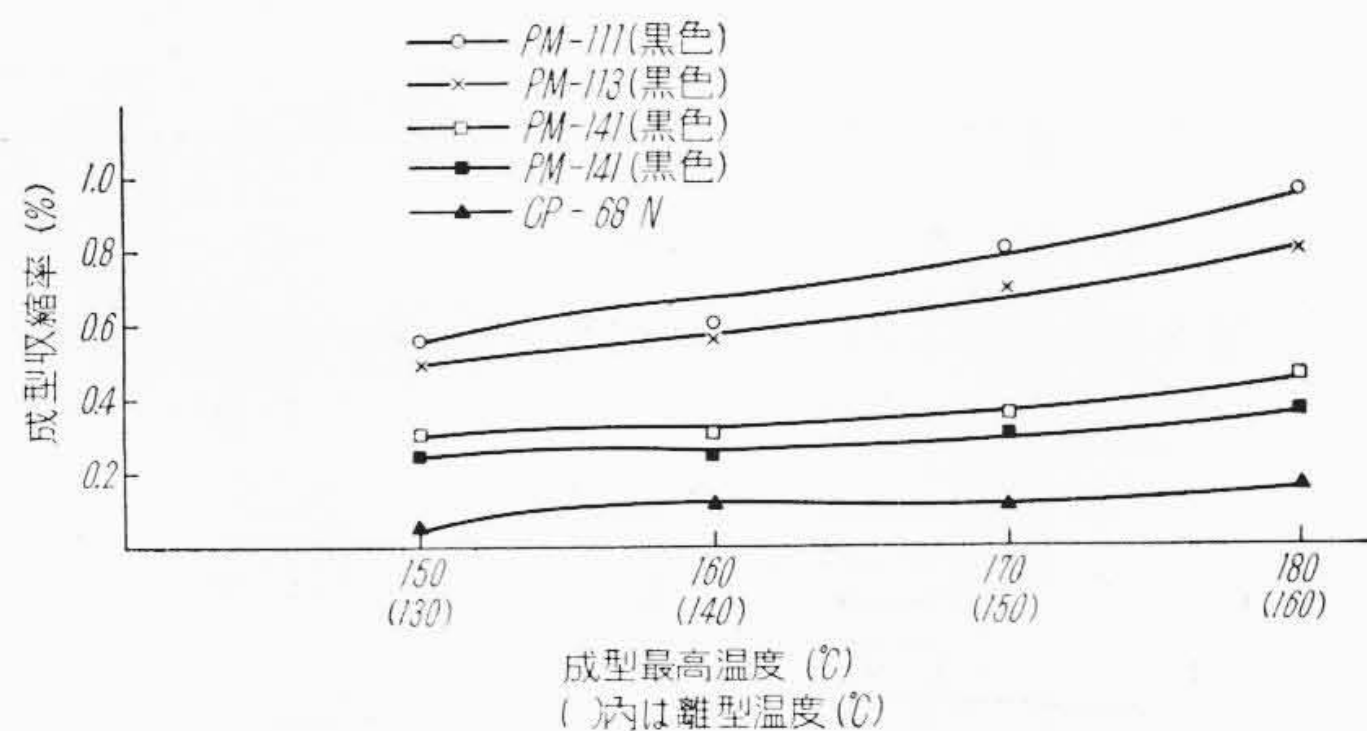
このように成型収縮率は多くの要因によって生成しその値もかなりの差があるが第2図に示すように標準成型条件で求めた CP-68 N の収縮率は各種の成型材料に比べてきわめて少ない。なお、成型条件の影響をやや詳細に検討するため、第5表に示す成型条件を用いて各種成型材料を成型したときの収縮率を求めると第3図のようになる。図に示すように成型収縮率は温度とともに上昇するが CP-68 N の場合にはその増加量が少なく高温においても 0.2% 以下である。

4.2 加熱収縮率

成型品を熱処理後寸法を測定すると、加熱処理前より寸法が小さくなっている。この現象を一般に加熱収縮と名づけ、成型収縮率の小さいものは加熱収縮率も小さいのが普通である。この加熱収縮は一般に組織のち密化に伴う容積変化⁽²⁾といわれ、成型収縮と同様、寸法精度をそこねたり、変形、ひび割れなどの原因となるからあまり大きなものは好ましくない。

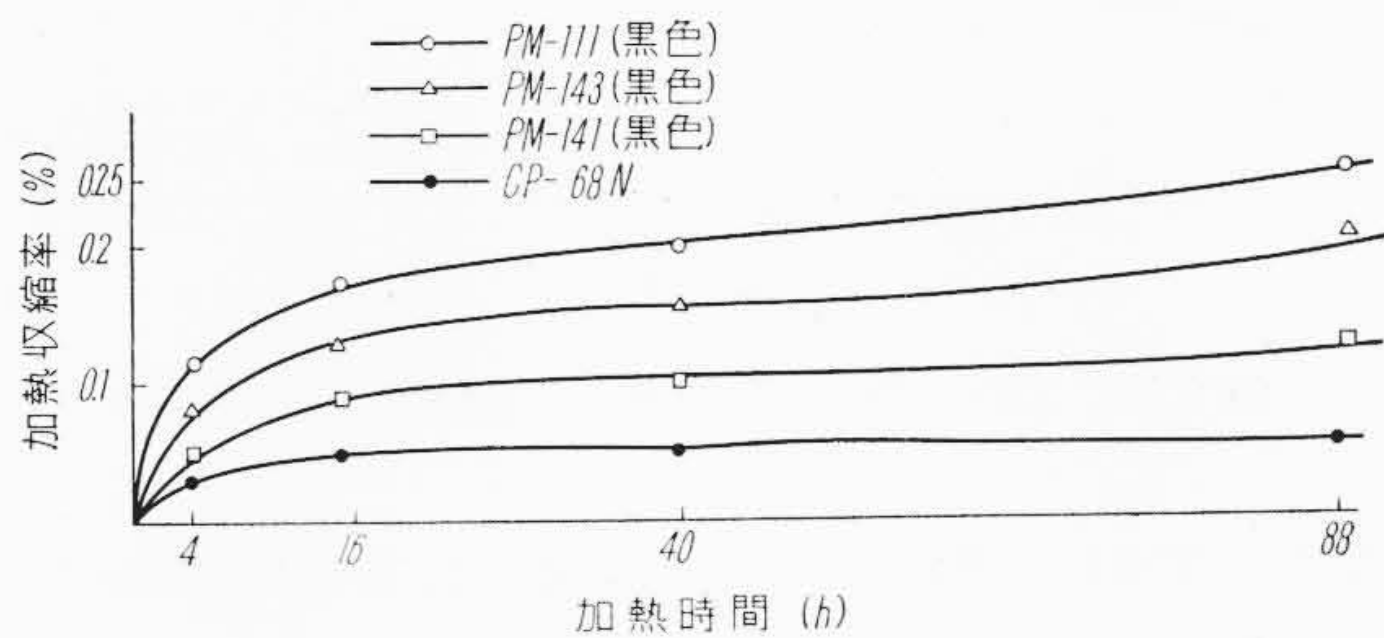
第5表 成型収縮率比較各種成型条件

成型条件種類	A	B	C	D
項目				
材料装てん温度 (°C)	125	130	135	140
金型最高温度 (°C)	150	160	170	180
離型温度 (°C)	130	140	150	160
成型時間 (min)	6~7	6~7	6~7	6~7
成型圧力 (kg/cm ²)	200	200	200	200
ガス抜き時間 (s)	3~5	3~5	3~5	3~5



成型時室温 12~15°C
測定室温 13~16°C

第3図 各種成型条件と成型収縮率



加熱温度 100±1°C
測定室温 20~25°C

第4図 冷却分解して作製した試験片の加熱収縮率

まず、第6表の成型条件で10×10×120mmの収縮試験片を成型し成型収縮率を求めたのち、試験片を100±1°Cの槽内で4, 16, 40, 88時間加熱し、その後これを気中で約1時間放冷してから室温のCaCl₂入りデシケータに約16~24時間放置して収縮率を求める。成型収縮率を含めた加熱収縮率を第7表に、加熱収縮率を第4, 5図に示す。同様な方法で、130±2°Cの槽内に一昼夜加熱処理したのち、約1時間放冷してから室温のCaCl₂入りデシケータに約16~24時間放置することを1サイクルとして加熱収縮率を求め第6図に示す。

第4~6図からわかるように、CP-68Nはほかの材料に比べて加熱収縮率も少なく寸法安定性にすぐれている。

なお同様な試験法により20mm角試験片を用いて、縦横、高さ(成型直圧面を基準とする)について成型品中央部を測定した結果は第8表に示してある。

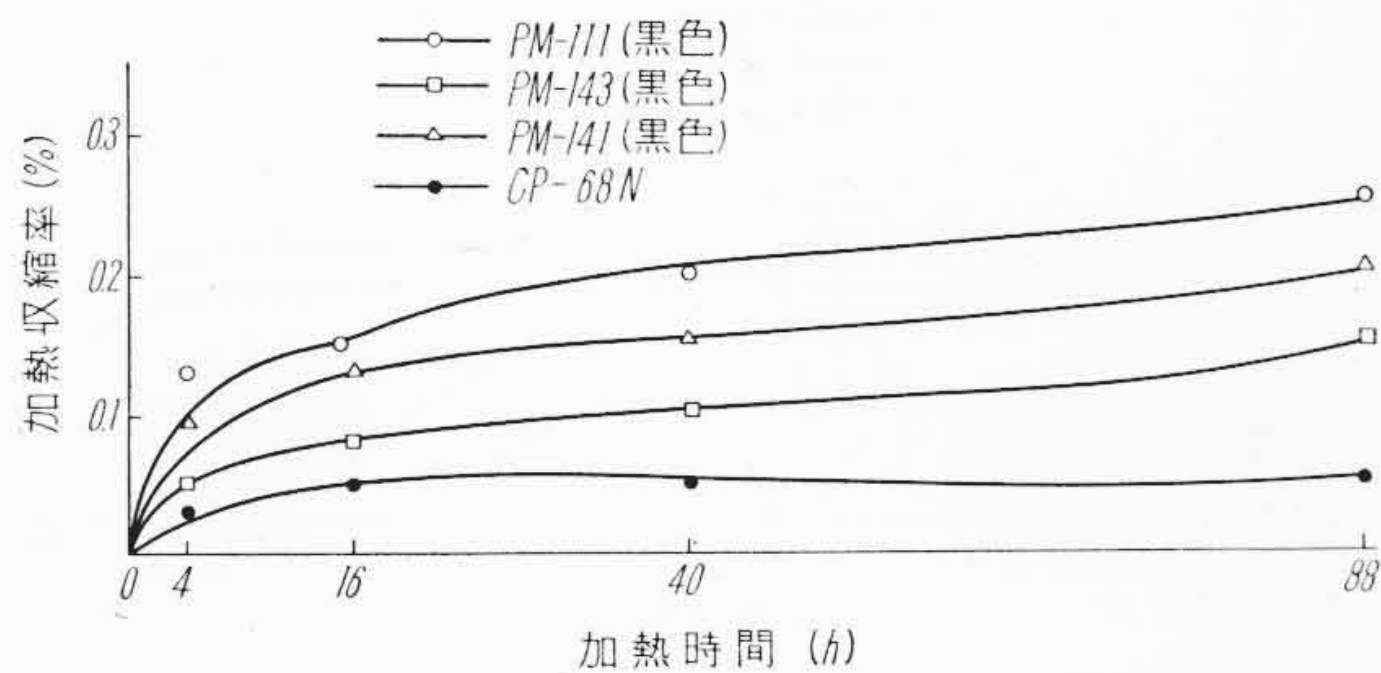
第6表 成型条件

成型条件種類	冷却分解	直分解
項目		
材料装填温度 (°C)	130	130
成型最高温度 (°C)	175	175
離型温度 (°C)	135	175
成型時間 (min)	6~7	6~7
成型圧力 (kg/cm ²)	200	200
ガス抜き時間 (s)	3~5	3~5

第7表 加熱収縮率

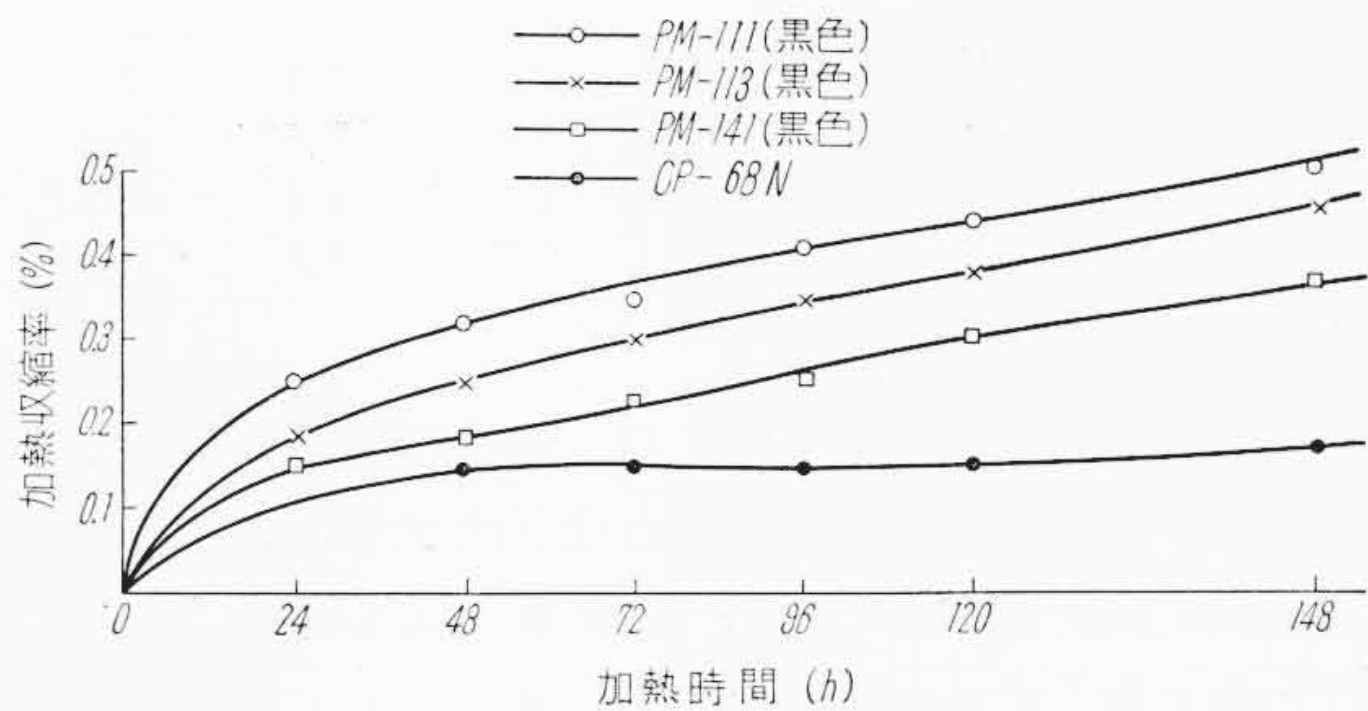
品名	CP-68N		PM-141 (黒色)		PM-143 (黒色)		PM-111 (黒色)	
	C	D	C	D	C	D	C	D
成型条件								
A (%)	0.05	0.15	0.40	0.60	0.50	0.75	0.50	0.75
B (%)								
加熱時間 (h)								
4	0.08	0.18	0.45	0.65	0.60	0.85	0.63	0.90
16	0.10	0.20	0.48	0.68	0.63	0.88	0.65	0.93
40	0.10	0.20	0.50	0.70	0.65	0.90	0.70	0.95
88	0.10	0.20	0.55	0.75	0.70	0.95	0.75	1.00

注: A%は成型収縮率, B%は成型収縮率+加熱収縮率を示す。
C, Dはそれぞれ冷却分解および高温直分解を示す。成型時室温 20~27°C, 測定室温 20~25°C



加熱温度 100±1°C
測定室温 20~25°C

第5図 高温直分解によって製作した試験片の加熱収縮率



加熱温度 130±2°C
測定室温 10~14°C

第6図 標準成型条件の曲げ強さ試験片による加熱収縮率

このような測定方法を用いても CP-68N は最も少ない収縮性を示している。

5. 加熱処理と機械的性能

一般の電気器具部品として、瞬間的またはやや持続的

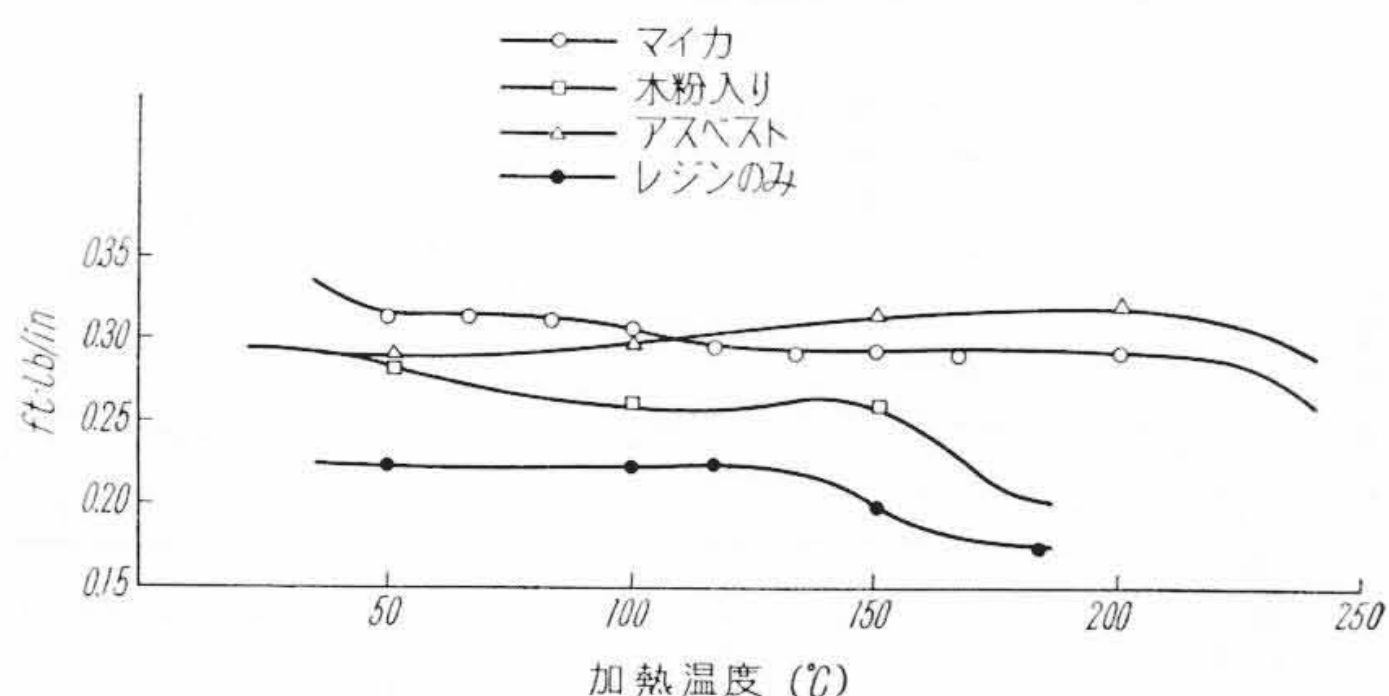
第8表 標準成型条件の圧縮強さ試験片による加熱収縮率(%)

品 種	加熱時間(h)				
	24	48	96	120	148
CP-68N	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
PM-141 (黒色)	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15
PM-111 (黒色)	0.20	0.30	0.30	0.35	0.35
PM-113 (黒色)	0.20	0.25	0.25	0.30	0.30

備考 加熱温度 130±2°C
測定温度 10~14°C

第9表 フェノール樹脂成型品の162時間加熱により強度が10%低下する温度

材 料	曲げ強さ(°C)	衝撃値(°C)
レジンのみ	140	140
木粉入り	170	150
布入り	150	130
コード入り	130	130
マイカ入り	200	200
アスベスト入り	220	220



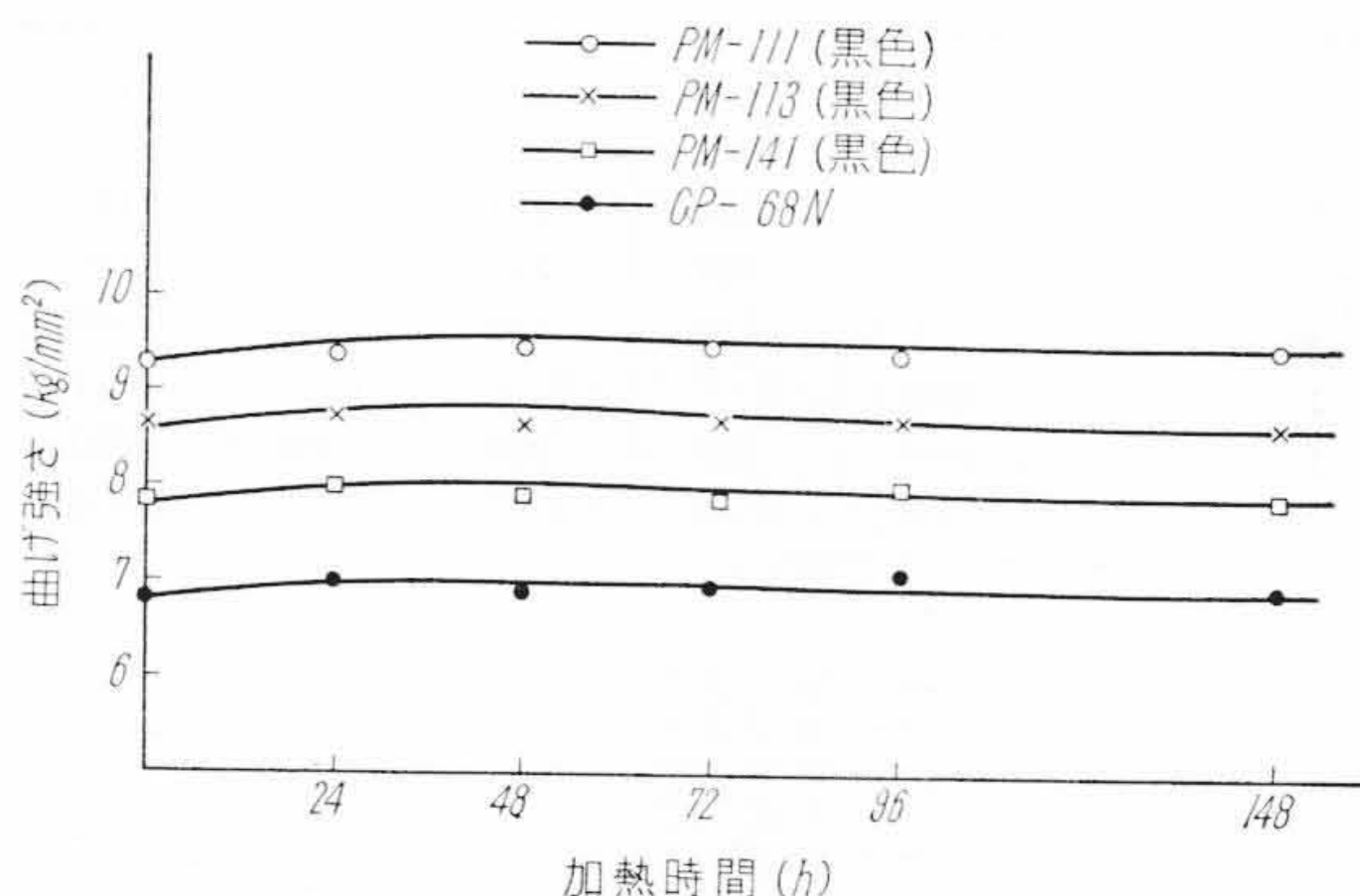
第7図 フェノール樹脂成型品の162時間加熱による衝撃値変化

第10表 100±1°C 加熱処理と曲げ強さ (kg/mm²)

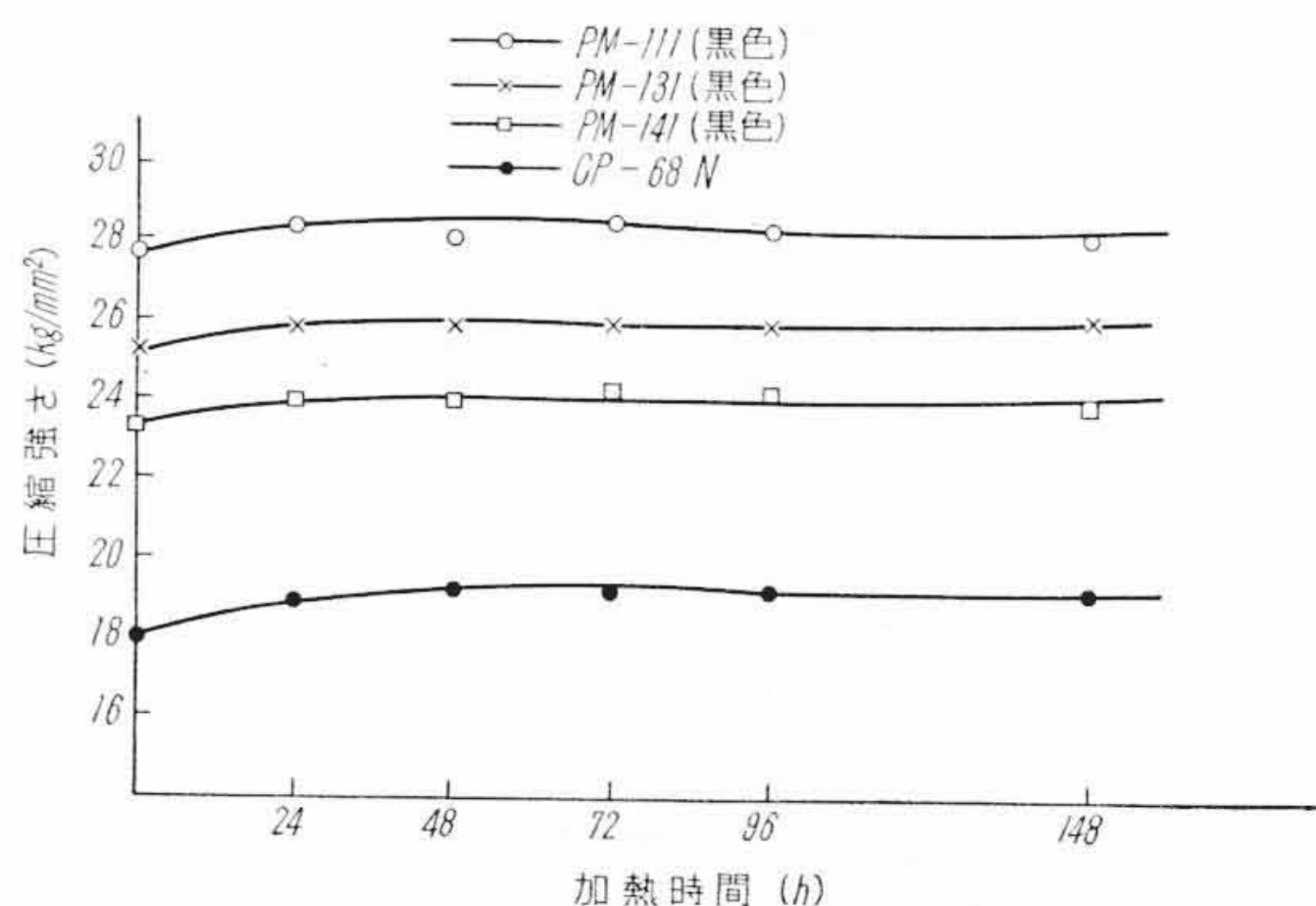
品 種	加熱時間(h)			
	4	16	40	88
CP-68N	6.8	7.0	7.1	7.1
PM-141 (黒色)	7.8	8.0	7.9	8.0
PM-113 (黒色)	8.4	8.7	8.6	8.7
PM-111 (黒色)	9.3	9.5	9.5	9.5

に成型品が加熱される場合には、通常100~130°C⁽⁷⁾という程度の温度では機械的強度の低下は少ない。たとえば162時間加熱で、曲げ強さ、衝撃値が10%低下する温度は、第9表⁽⁸⁾に示す温度とされ、またフェノール樹脂成型品の162時間加熱処理による衝撃値の変化は第7図⁽⁸⁾のようになるといわれている。

さきにも述べた100~130°Cの温度は、成型品の使用後に生ずる寸法変化を少なくするために行う加熱処理の温度でもあるからこの温度でCP-68Nによる成型品を処理したときの機械的強度の変化を求めてみた。第10表は100±1°Cで88時間加熱処理した曲げ試験片を常温で放冷したのち求めた曲げ強さである。また、130±2°Cで148時間加熱処理した曲げ試験片および圧縮試験片を常



第8図 130±2°C加熱処理と曲げ強さとの関係



第9図 130±2°C加熱処理と圧縮強さとの関係

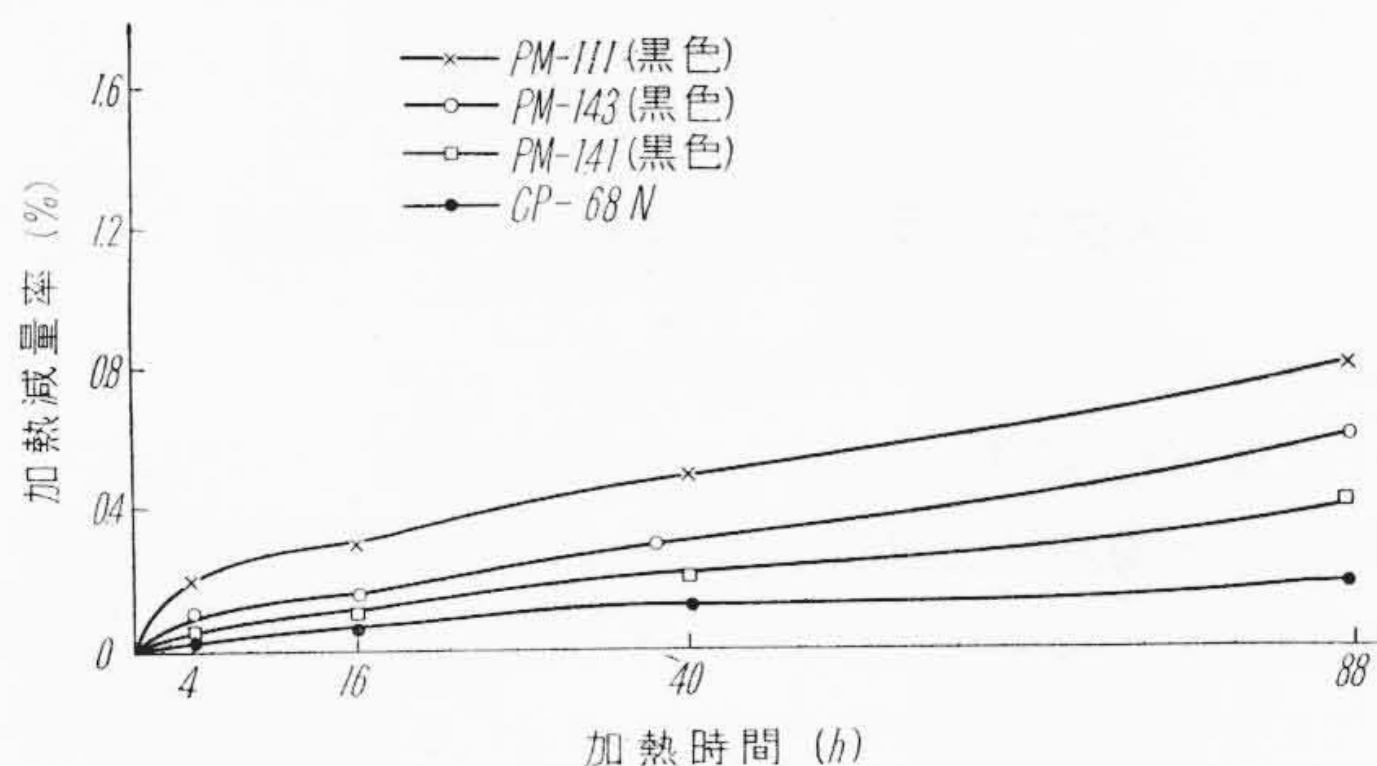
温まで放冷して求めたそれぞれの結果は第8,9図に示してある。

これらから見ると、100~130°Cで3~6昼夜加熱処理した場合の曲げ強さ、圧縮強さなどの機械的強度は、材料によって異なるが、いずれも強度変化が認められない。

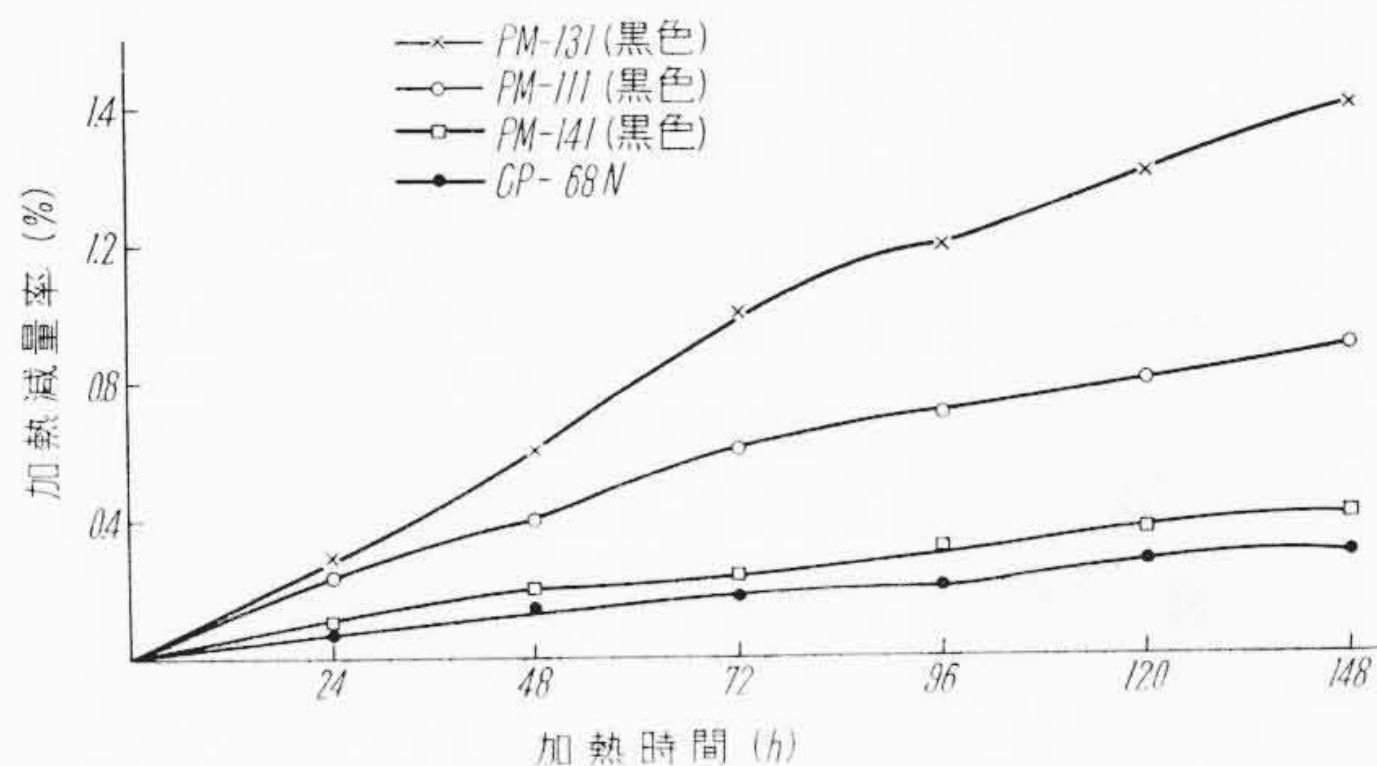
6. 成型品の加熱減量率

ノボラックおよび硬化樹脂の加熱減量特性については、鶴田⁽⁹⁾、横山⁽¹⁰⁾、井内⁽¹¹⁾らが種々明らかにしており、これらより推察すると加熱によって成型品から逸散する揮発分は、吸着水分と未反応フェノールおよび低反応体のようなものである(加熱温度が230°C以上となると熱分解し、急激に減量率は増加する)。したがって、加熱減量率の大小は、前に述べた成型収縮率、加熱収縮率、加熱による機械的強度変化⁽¹²⁾などと密接な関係を有し、フェノール樹脂成型材料の場合には、加熱減量率の少ないものほど一般的に熱安定性に富むといえる。

第10,11図はCaCl₂デシケータ内に約2昼夜処理した試験片重量を測定したのちこれを100±1°C、130±2°Cの温度で一定時間加熱処理を行い、気中放冷後約2~4時間CaCl₂デシケータ内で処理してその重量を求め無処理



第10図 100±1°C 加熱減量率



第11図 130±2°C 加熱重量減量率

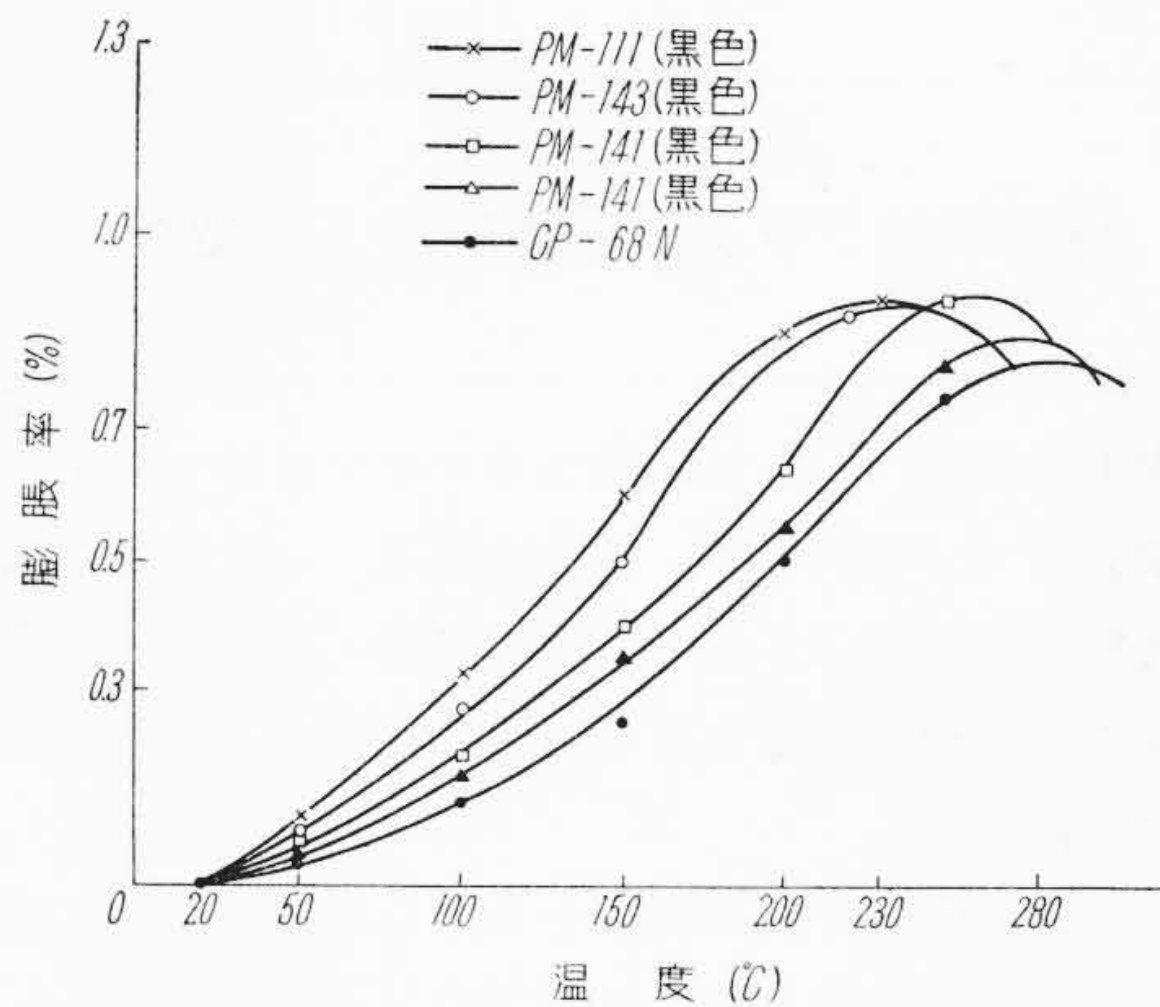
時との重量差から加熱減量率を求めたものである。図に示すように、CP-68Nの加熱減量率は他の材料に比べて少ない。

7. 熱膨脹特性

はんだ処理その他の高温処理を受けるときは、成型品は加熱中膨脹するのが通例である。CP-68Nのように低収縮性の材料は加熱時の膨脹の少ないことも予想されるので、成型品を10φ×50mmに加工し、これを室温でCaCl₂デシケータに約2昼夜放置してから本田式熱膨脹試験機により、熱膨脹率を求めると第12図のようになる。

本実験で注目すべきことは、材料によって膨脹温度に大体個々の限界温度があり、その限界温度付近では膨脹はゆるやかに進み、そののち急激な熱収縮を伴っている。この温度は210～240°C付近であって、鉛物質充填材を用いた耐熱性材料が比較的高温側でこの現象を生じている。

CP-68Nの加熱による膨脹率は図に示すように少なく、50～100°Cにおける膨脹係数はおよそ $1.3 \sim 2.3 \times 10^{-5}$ 、はんだ浸漬などの高温たとえば200°C付近では $2.5 \sim 2.7 \times 10^{-5}$ 程度であり、この値は低膨脹率を示すものとして知られているフラン樹脂⁽¹³⁾に比べていくぶん大きい程度である。



第12図 加熱温度と線膨脹率との関係

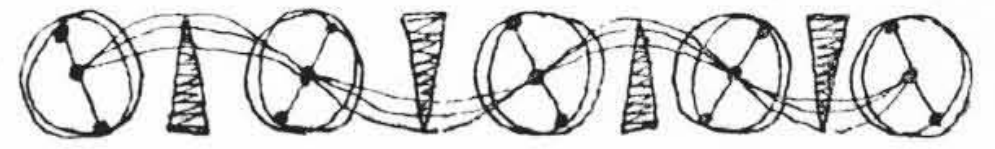
8. 結 言

CP-68Nは本文で述べたように、耐熱性、超低収縮性を有する成型材料であって、加熱による膨脹および収縮も少ない材料であるから、寸法精度を必要としかつ耐熱性を必要とする成型品に使用して好適である。

たとえば、最近特にプリント基板の普及に伴いセットを組んだのちのはんだ浸漬を行う場合があり、このようなときの基板は240～260°Cの温度処理を受けるのであるから基板に取り付けられているソケット部品などは耐熱性にすぐれ低収縮性のものが望ましいことになる。これはほんの応用の一例であってこのほかのはんだ処理を受ける工程は機器の組立上しばしば見られるところである。また積層板と同じく機器の精度上低収縮性成型部品を必要とする場合がある。このような目的に対してCP-68Nは好適な材料であるから今後その使用の増加が期待できる。

参 考 文 献

- (1) 横山, 石田: 日立評論 36, 1850 (昭 30-11)
- (2) 松井: 日立評論 32, 186 (昭 25-3)
- (3) C.C. Winding R.L. Hasche: Plastics Theory and Practice (1947)
- (4) 片平, 鈴木: 日立評論, 22, 441 (昭 14-7)
- (5) 合成樹脂工業技術研究会: 合成樹脂便覧 (昭 33-7, 産業図書株式会社)
- (6) Alan B. Glanvill: Plastic Material Handbook (1957)
- (7) たとえば A. E. Lever, J. Phys: The Properties and Testing of Plastics Materials (1957)
- (8) 電気学会有機材料劣化専門委員会: 高分子の劣化 (昭 33, コロナ社)
- (9) 鶴田: 日立評論, 別冊 No. 13, 11 (昭 31)
- (10) 横山: 日立評論, 38, 1311 (昭 31-10)
- (11) 井内, 松田: 第3回熱硬化性樹脂講演会に発表 (1953)
- (12) たとえば Manufacturing Chemists Association Inc. Technical data on Plastics (1957)
- (13) 横山: 日立評論, 38, 951 (昭 31-7)



耐摩耗性フラン樹脂積層板 LF-52N

日本工業規格 PL-131 相当カナキン基材フェノール樹脂積層板 (LP-51N) は、通信機器用、一般電気機器用絶縁材料として使用されているが、特に通信機器用材料としては、打抜加工性をさらに改善することが要求されていた。

この性質は樹脂に耐摩耗性を与えることによって改善できるという見とおしのもとにフラン樹脂の使用をはかり、製品化した。

LF-52N はこのようにして製品化した積層板であって、第1表に示すようにPL-131相当品に比べて耐摩耗性にすぐれている。

第2表は電気特性と打抜加工性を示したものであって、電気特性はPL-131相当の性能を有しかつ打抜加工性はPL-131相当品に比べてすぐれている。したがってこれまで打抜端面にみられたいわゆる“ケバ立ち”の現象がなくなり良好な端面の製品をうることができる。

このような性質は精度向上利点を要求される通信機器用材料として好適なものであるから今後その使用が十分期待できる。

第1表 各材料の摩耗量および摩擦係数比較表

試料名	試料条件	潤滑油	組合わせ軸	荷重 24時間連続		荷重 8時間連続	
				20 kg	50 kg	20 kg	50 kg
				摩耗量 (mm)	摩擦係数 (μ)	摩耗量 (mm)	摩擦係数 (μ)
LP-51N	直層方向	水	炭素鋼 SK7	2.91	0.244	0.583	0.020
LF-52N	直層方向	水	砲金	0.10	0.194	0.156	0.009

第2表 LF-52N の諸特性

項目	単位	規格値	LF-52N	LP-51N
			—	PL-131
沿層絶縁抵抗 (常態)	MΩ	5×10 ³ 以上	8.0×10 ⁵	6.5×10 ³ ~6.5×10 ⁵
" (煮沸)	MΩ	5×10 以上	7.5×10 ²	6.5×10~5×10 ²
破壊電圧	kV/15mm	15	>40	>10
圧縮強さ 沿層	kg/mm ²	—	36.4	20~25
" 直層	kg/mm ²	—	17.5	24~30
曲げ強さ	kg/mm ²	—	16.1(沿層)	10~18 (直層)
へき開強さ	kg	400以上	670	550~800
引張り強さ	kg/mm ²	—	8.91	6~9
吸水量	mg/100cm ²	—	102	80~200
打抜加工性	点	—	80	70

ただし打抜性は ASTM D617-44 に準拠し、採点したものである。

スタンドライト成型材料 CP-25-1B

米軍規格 CFG 相当品としてさきに認定をうけた CP-12B は木粉基材成型材料であって、一般フェノール樹脂成型材料と同等の耐衝撃性を有しているが、ジェット機などに使用する機上電子機器の場合には急激な温度低下が考えられ、さらに耐衝撃性にすぐれた CFG 相当品の開発が望まれていた。

CP-25-1B はこの目的にそうためにあらたに製造したものであって、CP-12B に比べてすぐれた耐衝撃性を有しており、第3表に示すように CP-25B とほぼ同様な一般特性をもつものである。

この耐衝撃性はいわゆる紙チップ成型材料とほぼ同等性能であり、そのほか電気的には PM-112 相当品であって、電子機器用材料として好適な製品である。第4表にこの材料の MIL-P-14D による試験例を示した。

第3表 CP-25-1B の特性試験例
(JIS. K・6705 による)

項目	CP-25-1B	CP-25B の保証値
衝撃値 kg-cm/cm ²	3.6~4.8	> 3.6
曲げ強さ kg/mm ²	9.1~9.8	> 9
絶縁抵抗 MΩ		
常態	5.2×10 ⁴ ~1.2×10 ⁶	> 10 ⁴
煮沸後	1.0×10 ³ ~9.6×10 ⁴	> 10 ²
成型収縮率 %	0.7~0.9	0.7~1.1

第4表 CP-25-1B の特性試験例
(MIL-P-14D による)

項目	処理	CP-25-1B
圧縮強さ psi	E-48/50+C-96/23/50	36,000
絶縁耐力 V/mil		
S/T	E-48/50+C-96/23/50	350
S/S		320
S/T	E-48/50+D-48/50	> 380
S/S		> 320
絶縁破壊 kV		
S/T	E-48/50+C-96/23/50	> 50
S/S		> 40
S/T	E-48/50+D-48/50	> 50
S/S		> 40
耐燃性		
着火	A	159
燃焼	A	244
曲げ強さ psi	E-48/50+C-96/23/50	13,470
熱変形温度 度	A	153
絶縁抵抗 MΩ	E-48/50+C-96/23/50	2.0×10 ⁶
	E-48/50+D-48/50	1.3×10 ⁶
引張り強さ psi	E-48/50+C-96/23/50	7,150
吸水率 %	E-24/100+des+D-48/50	0.44