報 文

電気絶縁材料としての不飽和ポリエステル樹脂

UDC
678.674/428'42
678.06:621.315.616.96

Unsaturated polyester resin as an electrical insulation material.

田中久雄*・阿保雅宏*・小川哲郎*

TANAKA Hisao ABO Masahiro OGAWA Tetsuo

要 旨

種々の電気機器の絶縁処理に従来使用されてきたワニスの組成は、多くの場合、約半量が電気絶縁に直接関係しない溶剤類でしめられている。電気絶縁ワニスが無溶剤型であることは絶縁処理においてもっとも理想的な形態であろう。この要求をみたすことができる材料として、現今汎用されるものは、不飽和ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂とである。ここでは、不飽和ポリエステル樹脂について幾分の基礎的知見をまじえ、われわれが経験した二、三の応用例を紹介した。

1. 緒 言

従来商用されてきた電気絶縁ワニスは、組成の約半量が不要の溶剤で占められているので、乾燥工程で生じた絶縁層内部の空隙がコロナ放電の原因になったり、深部に含浸された溶剤は取り残されて、十分に絶縁強度を高められないなどの欠点がある。そこで、電気機器の絶縁処理を短時間にしかも完全に行なうため、溶剤を含まない100%硬化性液状樹脂の出現は、電気絶縁処理技術者の多年にわたる念願であった。第2次大戦中に航空機材料として開発された不飽和ポリエステル樹脂は、おそらく無溶剤電気絶縁塗料としての期待をかなえてくれた最初のものであろう。

不飽和ポリエステル樹脂は、電気絶縁材料の耐熱区分ではおおそB種に属し、誘電特性や絶縁強度など電気特性は、かならずしも従来の溶剤を含む電絶ワニスにくらべて、とくにいちじるしくすぐれているわけではないが、素材の選び方により多種多様の性質が得られ、それぞれ独特の特長を発揮させることができる。今後は特殊シリコン樹脂やエポキシ樹脂とともに、不飽和ポリエステル樹脂が有用な無溶剤形電気絶縁材料として発展す

ることは、疑いのないことであろう。最近の高電圧大形発電機のコイル絶縁は、この種の無溶剤ワニスにおきかえられつつある。

しかしながら、不飽和ポリエステル樹脂を実用する場合に、なおむづかしい種々の問題が残されている。たとえば、可使時間と硬化触媒の種類や量との関係、充テン剤あるいは補強基材の物理的、化学的影響、重合反応による発熱や縮みならびにこれに伴うヒビ割れ、導体接触面の硬化異常、空気中の酸素による硬化表面の粘着、モノマーの揮散による特性不良、耐熱劣化特性などである。しかしわれわれは、これらの阻害原因を一步步々根本的研究によって解明し、現在ではこの諸問題も次第に克服されている。それで、たとえば種々のコイル処理、端末絶縁部品や変圧器の絶縁と成形、ケーブル材料あるいは成形品や積層板による電工設計など、不飽和ポリエステル樹脂はかなり広い分野にわたって応用されている。

筆者等を含めた共同研究者達は、長年にわたって基礎的に素材の研究から製品に至るまで一連の研究を行ない、新規な不飽和ポリエステル樹脂を開発し、これを応用してきた。これらは「ポリセット」と総称されている。われわれはここにいくつかの基礎的資料を交え、「ポリセット」の二、三の応用例を紹介し、参考に供したいと思う。

2. 「ポリセット」

現在市販されている「ポリセット」のうち、代表的なものを表1に示した。

3. 注形材料および成形品としての応用

3.1 顔料、金属およびその酸化物、充テン剤混合の影響

電気絶縁材料としてはほとんど透明性は要求されないので安価な充テン剤を加えて用いる場合がある。しかし、樹脂の特性におよぼす添加物の影響は無視できないほど大きなもので、よく検討して使用する必要がある¹⁾。

* 株式会社 日立製作所 日立絶縁物工場
昭 35.3.5 受理

図 3. 金属および金属酸化物 % と t/t_0 の関係

が適用できる。さらに実用的意味では、充テン剤が沈降したり発泡したりしてはならない。この点から樹脂にぬれやすいものを選ばねばならないが、不適当な表面処理は、かえって発泡しやすくなるから注意がいる³⁾。また炭カル類は経日とともに樹脂を酸化させる場合がある。

充テン剤を混合することは、硬化時の発熱と収縮を抑制するばかりでなく、経済的意味でも重要であるが、ことに注形法に应用する場合には、内部埋込み部品の膨脹収縮圧に対して、適当な機械的強度をもたせる考慮が必要

図 4. “ポリセット 51”-各種充テン剤系の粘度

である¹⁾。図 6 に一例として破壊点の強伸度と充テン剤量との関係を示した。充テン剤が強伸度特性におよぼす効果は、充テン剤の種類と樹脂との組合せで違ってくる。相互の接着力が引張り破断時に有効でない場合は、試料断面中で樹脂だけが占める面積に比例して、強度は低下するであろう。図 6 中の点線は樹脂の有効断面積率を示す。硬質系の樹脂ではこの点線より上になることは少ないが、表面処理を施した充テン剤は点線以上の強度を示している。したがって、適当な表面処理は、充テン剤を樹脂にぬれやすくさせるために有効である。曲げ強さ

表 2. 各種炭酸カルシウム充テン剤の一般特性

試料略号	平均粒径 (μ)	粒子形状	比重 (d_4^{25})	見掛け比容 (cc/g)	吸樹脂量 (g/100g 充テン剤)	備 考
CaCO ₃ -A	1.0 (0.1~5.0)	不定形	2.730	0.97	38	A 社 製 重 質
CaCO ₃ -B	0.6 (0.1~3.5)	不定形~ 紡錘形	2.615	1.01	71	A 社 製 軽 質
CaCO ₃ -C	0.8 (0.1~2.3)	紡錘形	2.684	1.75	117	A 社 製 軽 質
CaCO ₃ -D	0.3 (0.1~2.5)	不定形	2.744	0.92	40	B 社 製
CaCO ₃ -E	0.25 (0.1~2.5)	不定形	2.680	1.19	46	B 社 製
CaCO ₃ -F	0.05 (0.02~0.1)	粒 形	2.688	1.48	83	A 社 製
CaCO ₃ -G	0.03 (0.01~0.07)	粒 形	2.598	1.36	76	白色, 浮水性あり
CaCO ₃ -H	0.03 (0.01~0.07)	粒 形	2.591	1.25	82	白色浮水性あり, 界面 活性剤処理炭黄白色
CaCO ₃ -K	0.03 (0.01~0.07)	粒 形	2.603	1.31	64	} 米国 (Diamond Alkali Co.) 製, 1% レジン処理
CaCO ₃ -M	0.6 (0.1~3.0)	不定形	2.651	0.94	29	

- 注: 1. 平均粒径は電子顕微鏡写真によ 500 個以上の粒子について求めた算術平均径である。
() 内は 95% の粒子数が占める粒径範囲を示す。一般に定方向径を測定したが、CaCO₃-B, C は長軸径を求めた。短軸径はその 1/3~1/5 程度である。
2. 比重はトルエンを補助液としてピクノメータで測定した。
3. 見掛け比容は乾燥試料 5g を 16 mmφ の円筒ガラス管に入れ約 10 cm 上から 300 回落下させた時の充てん容積から求めた 1g の容積。

は添加量とともに低下し、圧縮強さは増大するまた衝撃強さは充テン剤の種類や量によって極大を示す場合がある。タルク粉は吸樹脂量が大きいうえに流動性に乏しくて脱泡しにくく、機械的強度の低下率がひどいのでよくない。ファイバーストレス 264 PSI の荷重で、ASTM 規格による加熱変形歪温度を調べると、たとえば図 9 のように、充テン剤量の増加とともに最終変形歪は小さくなり、図 10 のように変形温度はいくらか上昇する。ポ

ランあるいはシラン処理をした粉末状ガラス繊維を充テン剤として用いれば、変形歪みはいちじるしく減少し、またかなりの強度補強ができる⁶⁾。

つぎに電気特性に対する影響はもっとも重要であり、注意がいる⁷⁾。一般に充テン剤を加えると体積抵抗率、絶縁破壊電圧、耐アーク性などは向上し、また吸湿しにくくなるが、くわしく調べると充テン剤の種類による影

図 5. “ポリセット 51”-各種炭酸カルシウム充テン剤系の粘度

図 6. ポリエステル (ポリセット 51, 11) の破壊強伸度におよぼす各種充テン剤の効果

図 7. ポリセット 51 の曲げ強さにおよぼす各種充テン剤の効果

図 8. ポリセット 51 の圧縮強さにおよぼす各種充テン剤の効果

図 9. ポリセット 51+CaCO₃-D 系の加熱変形曲線

図 10. ポリセット 51 の加熱変形温度におよぼす各種充テン剤の効果

図 11. ポリセット 51 系の誘電率, $\tan \delta$ と充テン剤量の関係 (at 40°C)

響はかなり異なり、ことに吸湿後の電気特性は吟味しなければならない。図 11 は「ポリセット 51」に各種の充てん剤を加えたときの誘電率 ϵ 、誘電正接 $\tan \delta$ の特性を示した。CaCO₃-D については、 ϵ は大体は直線的に変化するが、ほとんど $\tan \delta$ には影響がなく、CaCO₃-C の場合には、添加量約 30% で ϵ が急増すると同時にいちじるしく $\tan \delta$ がます。タルク粉は直線的に $\tan \delta$ を増加させるが ϵ には影響がない。Wagner の理論⁸⁾によれば、充テン剤の容積率と誘電特性との間には直線関係が成立するはずであるが、CaCO₃-C のように混合粒子相互の作用を無視できなくなる場合も生じてくる。これは図 5 の増粘作用とよく対応しており、興味深い現象である。これに対して CaCO₃-D は比較的樹脂にぬれやすく分散がよいので、 ϵ は加算性が成立するのであろう³⁾。湿潤時の誘電特性には、ぬれやすさや吸湿率、吸水水へのイオン解離などが影響をおよぼす。図 12 は飽和吸湿時の $\tan \delta$ と添加量との関係を示したもので、この場合もタルク粉混合の特性はよくない。このように、種々の炭カル類のうち CaCO₃-D がもっとも適切な充テン剤といえよう。

また充テン剤にもなり、補強材ともなるものに、粉末状ガラス繊維がある⁶⁾。図 13 にボラン処理無テルカリガラス繊維粉末 EWP-VX*を「ポリセット 302」に混入

* 日東紡績 KK製

図 12. ポリセット 51 系の飽和吸湿時 (40°C, 90% RH 580 時間吸湿) における誘電正接と充テン剤量の関係

図 13. ガラス繊維粉末混入時の $\tan \delta$ -温度特性

した場合の $\tan \delta$ の温度および周波数特性を示した。ポリエステル樹脂の双極子回転によると考えられる異状分散温度は、無アルカリガラス繊維粉末を加えてもほとんど変化しないが、低周波高温部におけるイオン伝導損失はいちじるしく改善される。

絶縁抵抗は一般に図 14 のように、充テン剤を加える

図 14. 40°C における充テン剤量と体積抵抗率の関係

と高くなる。これは充テン剤により伝導イオン数が希釈される⁶⁾と考えられるが、 $\text{CaCO}_3\text{-D}$ のようにある添加量で極大を示す現象も認められるので、実際の機構はもっと複雑であろう。しかし「ポリセット 51」のように、樹脂自体の抵抗値が高い場合には、充テン剤を加えてもほとんど変化がなく、体積抵抗率の対数と絶対温度の逆数との間には直線関係が成立する。しかしながら吸湿時の絶縁抵抗は、樹脂および充テン剤の種類によりいちじるしく変化する。図 15 と 図 16 に示したように、充テン

図 15. ポリセット-51 系の充テン剤量と拡散率の関係

剤量の増加とともに水分の拡散係数も平衡吸湿率も低下する。充テン剤が樹脂でよくぬれていないと界面に水分が吸蔵され、みかけの充テン剤飽和吸湿率はふえる。「ポリセット 51」のように、拡

図 16. ポリセット-11 系の充テン剤量と拡散率の関係

散係数も飽和吸湿率も小さい樹脂では、吸湿後の電気抵抗は 40°C ではかれないほど高い。これに対してタワミ性のやや大きい「ポリセット 11」では、図 17 のように抵抗は吸湿とともにいちじるしく低下し、平衡時のそれは図 18 に示すように、ある添加量で極小値をもつという興味深い結果が得られている⁷⁾。

図 19 は充テン剤量と耐アーク時間との関係である。一般に体質充テン剤は耐アーク性を向上させるが⁷⁾、一方粉末状ガラス繊維のようにほとんど影響しない場合もある⁶⁾。供試樹脂板の表面をしめる樹脂分の面積率によるのであろう。

高電圧電気機器の設計上、材料の真の絶縁破壊強度を知ることはもっとも重要なことである。絶縁破壊電圧は、

図 17. ポリセット-11 + $\text{CaCO}_3\text{-C}$ 系の吸湿時間における抵抗変化 (40°C 90% R.H. 抵抗測定は 40°C)

図 18. ポリセット-11 系の飽和吸湿時 (40°C 90% 300 時間)における抵抗と充テン剤量との関係

図 19. 充テン剤混合率と耐アーク性

充テン剤を加えるにしたがって電界分布がかく乱されるから、理論的には低下すると考えられる。斎藤氏は、ポリエステル樹脂中にマイカ粉を混合した場合、絶縁破壊電圧が上昇することをのべている⁹⁾。筆者らは、種々の粒度のルビーマイカ粉を用い、無配向状態に混合して硬

化させた樹脂板に穴をあけ、コロナ防止を行ないながら測定したところ、混合量とともに破壊電圧は低下する傾向を認めた¹⁰⁾。微小なフレック状ガラス薄片や鱗片状マイカ粉を充テンする場合、簡単な混合方法では破壊電圧を向上させる状態に配向させるのはむづかしい。このためには特別な方法を用いねばよいが、元来マイカはいちじるしく高い絶縁強度をもっているから、このような配向積層充テンをすれば、破壊電圧は向上する。斎藤氏らの実験では、厚さ約 1mm の試料をそのまま電極にはさんで測定しているので、コロナの影響はかなり大きいはずで、真の傾向は不明であろうと思う。筆者らはさらに、「ポリセット 302」に前記 EWP-VX を加えたものの破壊電圧を、穴をあけてコロナ防止塗料をぬった場合と防止しない場合とについてはかると、図 20 のようになる⁶⁾。すなわち、添加量がまずと絶縁破壊電圧は低くなる。しかし、「ポリセット 51」に $\text{CaCO}_3\text{-D}$ を混合した場合は、図 21 のように、約 30% までは上昇する傾

向があり⁷⁾、この理由は明らかでない。

3・2 注形材料としての応用

不飽和ポリエステル樹脂を注形材料として使用するとき、経済的にもまた特性および作業性の面からも、適当な充テン剤を加えて用いられることが多い。応用面で充テン剤の選択を間違わないよう、前節でやや詳細に充テン剤の諸影響をのべた。ほんの一例にすぎないが、ここには応用例を紹介しよう。図 22 は「ポリセット 301 ; 302 ; 5125 ; 5126」を用いた注形品である。それぞれ電話加入者絶縁板、端子板、配線函、絶縁棒、通信ケーブルの成端ガス隔壁、小形変圧器などである。このほか電力ケーブルの接続部、コイル端末の処理、コイルや部品の埋込み成形、その他、注形法による応用例は枚挙にいとまがない。その一例として、充テン剤を含まない大容量注形用樹脂「ポリセット 301」と、それを通信用多対ケーブルの局内成端ガス隔壁に応用した工法をつぎにのべよう¹¹⁾。

図 20. ポリエステル樹脂中にガラス繊維を入れたときの破壊電圧

図 21. ポリセット 51 に $\text{CaCO}_3\text{-D}$ を混入したコンパウンドの破壊電圧—温度特性

図 22. 注形例

地下に埋設された通信用ケーブルは、電話局々内の洞道で立上り、局内ケーブルと接続されて交換機に至る。従来の鉛被ケーブルはプラスチックケーブルにおきかわり、絶縁被覆として用いた熱可塑性樹脂の軟化点以上の高温では、混和物を注入できなくなった。従来用いられた混和物はアスファルトやワックスを主体にしたもので、約 200°C に加熱して注入しなければならない。そして障害防止のため市内ケーブルには乾燥 N_2 ガスを封入するようになり、またこのような混和物ではガス圧にも耐えられなくなった。したがって、低温硬化型の低発熱性、密着性良好な大容量注形樹脂が必要になってきた。

表 3. 試験結果の一例

項 目		単 位	規 格 値	試 験 値	試 験 方 法	
未硬化樹脂	粘 度	ポアズ, 25°C	30~100	55	{ ガードナー気泡 粘度計 浮 秤 計	
	比 重	d_{25}^{25}	1.15±0.05	1.15		
	常温ゲル化時間	h, 25°C	—	4.0	—	
	常温硬化時間	h, 25°C	2~18	9.5	{ 電々公社 特仕 2739-3	
	発熱最高温度	°C	60 以下	28		
硬化樹脂	比 重	d_{25}^{25}	—	1.24	水中置換法	
	硬 さ	—	80 以上	97	ジュロメータ	
	吸 水 率	mg/100cm ²	—	+90.0	{ JIS-K 6707	
		重量 %	—	+0.65		
	誘 電 率 (60 cps)	25°C	—	4.55	{ シェーリング ブリッジ	
		50°C	—	5.70		
	誘 電 正 接 (60 cps)	25°C	—	0.0308		{
		50°C	—	0.0475		
	樹 体 積 抵 抵 率	20°C	10 ¹² 以上	>10 ¹⁴	{ 直 偏 法	
		25°C	—	>10 ¹⁴		
		50°C	—	9.1×10 ¹²		
	脂	ガ ス 圧 試 験	—	漏洩なき こと	{ 800 対以上のケー ブルを用いて、圧 力 1.5kg/cm ² で、 50~ -10°C 各1時 間の冷熱サイクル を 2 回	

である。この目的を達するために要求される諸特性をみたすことはきわめて困難であるが、「ポリセット 301」はこれらの要求に合致する特性をもち、日本電信電話公社では「3号特殊混和物」という名称で実用化している。表 3 に「ポリセット 301」の試験結果を図 23 に誘電正接の周波数特性、図 24 に強伸度温度特性を示した。

この樹脂を用いる局内接続部の新しいタテ形成端隔壁工法の概略を示すと、おおよそ図 25 のようになる。すなわち、鉛被ケーブル(A)とプラスチックケーブル(B)

図 23. 誘電正接の周波数特性 (25°C)
(T-R ブリッジ)

止のカシメ, 9は袋 1 をシース 3 に継縛するテープ, 10 は止め金具である。

この工法を用いて数十 kg におよぶ大容量の注形充テンができるようになり、気密性も一層完全になった。さらに鉛スリーブを用いないので鉛工の必要がなく、また常温で樹脂を注入するので加熱の必要もなく、従来の工法とくらべていちじるしく作業が簡易化され、工事現場の施設を汚損させない。しかも非常に経費の節約ができた。表 4 は昭和 33 年度商用試験結果の 1 例で、実施後の状況は図 26 の写真に示した。

図 24. 強伸度の温度特性 (25°C)

との接続部において、ケーブルシース 3, 4 の端末にまたがりかつ線心接続群 S をおおうように塩化ビニル、ポリエチレンあるいはゴムなどからなるタワミ性気密性の薄い袋 1 をかぶせ、袋 1 の外側を硬質の塩化ビニル、ポリエチレンあるいは金属製の套函 2 をはめあわせる。つぎに袋 1 の中に硬化剤を配合した「ポリセット 301」P を注入して、S および 3, 4 の一端を樹脂におおと同時に S の間隙を充テンし、そのままの状態に硬化させ、水密気密隔壁を形成させる。5, 6 は接続線心, 7 は接続用スリーブ, 8

図 25. 接続部のタテ形局内端隔壁工法

表 4. 昭和 33 年度商用試験結果の一例

実施箇所	ケーブル種別 (mmφ×対数)	条数 (本)	樹脂 使用量 (kg)	ガス圧 試験 結果
東京 通信 局	白金局～蒲田局 (中継線)	0.9×400 スタルベス	1	4.6 良好
	池袋局～新宿局 (中継線)	0.9×400 鉛被	1	7.3 良好
	市外～霞関局 (中継線)	0.5×1,800 鉛被	1	20.0 良好
	仮千代田分局 開始工事	0.4×2,400 鉛被	1	18.0 良好
近畿 通信 局	豊崎局～十三局 (中継線)	0.65×800 鉛被	2	15.0 良好
	堺局 自動改式工事	0.65×1,000 鉛被	1	9.0 良好
		0.5×1,200 鉛被	5	45.5 良好
		0.5×1,400 鉛被	1	9.0 良好
		0.4×2,400 鉛被	3	37.0 良好

図 26. 洞道内における成端隔壁実施例

図 28. 中間ヨコ形ガス隔壁実験例

また、市内ケーブルはマンホール内で接続され、既設ケーブルは局内においてヨコ形の中間ガス隔壁を設置しなければならない。工法の概要および実験例は 図 27, 図 28 である。

3・3 成形品としての応用

大形コイルのテーピング絶縁は、多くの場合絶縁塗料を塗り込む方式で処理されてきた。最近ではガラステープに樹脂を含浸させてセミキュアの状態にしたブリブリグでテーピングをし、このコイルを高温でアフターキュアして一体とする方法が行なわれている。テープ状以外のブリブリグは、種々の電気部品を成形する材料として有用である。また、もう一つの乾式成形材料としてプリミックスコンパウンドがある。これは、あらかじめ適当な充テン剤、補強材および硬化触媒を混練したもので、複雑な成形品でも寸法安定性がよく、すぐれた特性があるので、最近では電気部品成形材料として多量に用いられてきた石炭酸系樹脂とおきかわろうとしている。また、ガラス繊維布を基材とした積層板は、吸湿しても電気的特性の低下が少ないので、電絶材料として賞用されている。さらに近頃では、電子工業の発達に伴い、とくに高周波に対する良好な性質が要求される結果、プリント配線用の MCL 基板や高周波部品に応用されはじめた。このほか積層板は、交流電化に伴う高電圧絶縁あるいは車両軽量化のための構造材料など、その用途は次第に拡大されている。図 29 はこれらの応用例の一部を示したにすぎない。

しかしながら、これらの成形品の電気的性質を詳しく調べた資料はあまりない。そこで筆者らが行なった試験

図 29. 成形品の 1 例

表 5. 供試ガラス布ならびに積層板

試片番号	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
ガラス布						
型 式 番 号	EC-082	EC-062	CC-230	CC-7	—	—
織 方	8 枚朱子	平 織	平 織	綾 織	平 織	平 織
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
標準処理	ボラン	ボラン	ボラン	無処理	—	—
密 度 {タテ (本/cm) ヨコ	15 22	11 16	8 7	24 16.5	10 10	10 10
厚 さ (mm)	0.276	0.308	0.272	0.311	—	—
引張り強サ {タテ (kg/25mm 幅) ヨコ	153 135	175 103	56.4 47.0	60.5 41.0	— —	— —
積 層 板						
積 層 枚 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

メラミンおよびフェノール樹脂ガラスクロス基材積層板と比較試験を行なった。図30は体積抵抗率の温度特性を示したものである。電気抵抗は結合樹脂の性質によっていちぢるしく左右されるばかりでなく、用いたガラス基材によっても非常に違ってくる。無アルカリガラスクロスを用いた試料 A, B は、含アルカリクロスを用いた試料よりもはるかに特性がよい。しかし、樹脂単独の特性によらない。図31には表面抵抗、図32には体積抵抗率の吸湿による変化を示した。やはり試料 A, B はフェノールおよびメラミン樹脂積層板 E, F とくらべてすぐれている。そして、積層板として特に必要な性質——吸湿時の表面電気抵抗は、試料 B がはるかにまきり注目し直しよう。アルカリ含有量の多いガラス繊維は、電気絶縁材料として使用にたえない。

結果のうち¹²⁻¹⁴⁾、ガラス積層板についての結果を要約してつぎにのべよう。まず、基材としてのガラスクロスの種類が積層板の性質におよぼす影響を知るために、表5のような積層板を「ポリセット51」で作り、これを市販の

一方、積層板をはじめ各種の成形品は、電気絶縁と同時に構造もかねる場合が多いので、機械的強さも重要な因子である。不飽和ポリエステル樹脂の加工は、接触圧程度の比較的低圧で成形できる特長がある。樹脂は基材によく含浸され、強力に結合されるから、機械的性質の点でも期待できる。1例として表5に示す積層板について、150°C 加熱劣化による曲げ強さの変化を示すと図33になる。すなわち適当な無アルカリガラスクロスを選ん

図 30. 抵抗の温度特性 (100 V, DC)

図 31. 40°C 90% RH 吸湿による表面抵抗の変化

図 32. 40°C, 90% RH 吸湿による体積固有抵抗の変化

図 33. 曲げ強さと劣化日数との関係

で積層板や成形品を作れば、他の樹脂に見られない特長を見出すことができるであろう。

4. 電気絶縁塗料としての応用

4・1 電気絶縁塗料として必要な性質

電気絶縁塗料として要求される特性は、絶縁処理の目的によって違ってくるので、一義的にきめられるものではないが、個々の場合にに応じてそれぞれに適した規格が制定されている。いうまでもなく、電気的性質はもっとも重要なものであるが、耐熱劣化特性がはなはだしい塗料は使えない。この意味で電気機器の寿命を保持するための、塗料に要求されている一つの目安として、耐曲げ性が JIS に強調されている。耐曲げ試験には従来からマンドレル法が採用されてきたが、耐熱寿命の評価方法としてこれが果して適当な方法かどうか、反省されなければならない段階にきていると思う。

不飽和ポリエステル樹脂を電気絶縁塗料として応用する場合に、もっとも欠点とされる性質は、空気中の酸素によって硬化反応が妨害され、ことに薄い膜は乾燥硬化しないことである。微量のワックス類を混溶させ、空気表面にこの薄膜を形成させて物理的しゃへいを行えば、表面乾燥性を改善できるが、しかしこの場合密着性が低下するので、機器運転時特に温度上昇時に絶縁層ハガレの危険がある。ことに高級エステル類からなるワックスを用いると、十分に加熱硬化させた塗膜でも、煮沸試験の際に添加物が加水分解をうけ、結晶性粉末が表面にでてくる。この塗膜表面は高級脂肪酸でおおわれてしまうので、もはや絶縁塗料としての役目を果さない。したがって、電気絶縁塗料として応用できる不飽和ポリエステル樹脂は、本質的に空気表面乾燥性でなければいけない。「ポリセット 202」はこの目的を完全に充すものでその二、三の特性と、これを用いたモーターの寿命評価を紹介しよう。

4・2 「ポリセット 202」の特性¹⁵⁾

液状樹脂の試験結果の 1 例を表 6 に示した。皮膜の肉付きは従来の絶縁ワニスと同じ程度であるが、1 回処理で厚い肉付きを希望する場合は、シリカ超微粉末を少量加えるとよい。表 7 には、一般塗料試験法に準じ、塗膜の密着性および耐煮沸性を試験した結果を示した。金属との密着性にすぐれ、沸騰水で 1 時間煮沸しても異状が認められない。

表 6. 樹脂液の試験結果の 1 例

試験項目		特性値	摘 要
状 態	色 相	7 以下	ガードナー
	粘度 (P) 25°C	1.2	ガードナー気泡粘度計
	比重 d_{25}^{25}	1.076	ゲールサック氏比重瓶
	酸 価	12	—
	不揮発分 (%)	60	—
硬化性	安定性	良好	—
	指触硬化 (h) 25°C	1.7	常温硬化配合 PT 20 1% CT 3 1%
	表面硬化 (h) 25°C	4.0	
	肉付, 中央部 (mm)	0.04	
ゲル化時間	CT 1, 1%	42 分	GE ゲルタイマー 80°C
	CT 1, 2%	26 分	
	CT 1, 3%	21 分	

つぎに、樹脂板と皮膜板とでどれだけ電気特性が違うかを調べた。樹脂板試料は、厚み 2 mm で表 8 の条件で作り、導電性塗料を塗って電極とし、60～, 1000 V でシェーリングブリッジを用いて誘電正接を、DC 直偏法

表 7. 附着性及耐沸騰水性

硬化条件	耐まげ性	クロス カット (%)	衝撃 ゲードナ (kg-cm)	描画	エリク セン (mm)	耐沸騰 水性
常温硬化 3 日	3φ OK	100	11.5	OK	78	異状なし
130°C 3 時間	3φ OK	100	11.5	OK	78	異状なし

注: 25~30°C 常温硬化週間の皮膜板使用

表 8. 試料作製条件

	樹脂板	皮膜板 (A)	皮膜板 (B)	皮膜板 (C)
液状樹脂	100 部	100 部	100 部	100 部
PT 20	1 部	1 部	—	—
PT 23	—	—	1 部	1 部
CT 1	—	—	—	2 部
CT 3	0.5 部	1 部	—	—
CT 4	—	—	2 部	—
硬化条件	60°C/2 時間→ 80°C/1 時間→ 105°C/2 時間	1 回塗 60°C/1 時間 2 回塗 60°C/1 時間 3 回塗 60°C/1 時間 →150°C/1 時間	1 回塗 105°C/2 時間 2 回塗 105°C/2 時間	1 回塗 105°C/1 時間 2 回塗 105°C/1 時間

を用いて体積抵抗率をはかった。皮膜板試料は、皮膜厚みが 0.1 mm 以下で薄く、流し塗りのものを懸垂して乾燥したのでいくらかのモノマーが揮散する。そこでゲル化開始時間、乾燥時間の異なる組合せ 3 種につき、表 8 に示す条件で供試皮膜を形成させた。皮膜に錫箔をはりつけて電極とし、樹脂板と同じ方法で試験した。図 34、図 35 が試験結果である。これからわかるように、樹脂板と皮膜板とではかなり特性が違ってくる。皮膜板の特性が悪くなるのは、明らかにモノマーが揮散して硬化樹脂

図 34. 誘電正接と温度との関係

図 35. 体積抵抗率と温度との関係

4.3 モータレット試験および寿命評価¹⁵⁾

コイル表面の皮膜厚みは薄くなるので、表面層の絶縁性は多少悪化する。また JIS で規定された従来の絶縁ワニスのように、耐曲げ性がないので、電気絶縁塗料として適するかどうかを調べるには、モータレット試験にかけるのが实际的である。従来の耐曲げ判定法であるマンドレル試験の 3φ とか 5φ とかの耐曲げ性が必要かど

の組成がかわってくるからである。乾燥時間が短いほどモノマーの損失が少なく、したがって電気特性はよくなるが、既報¹⁵⁾のようにポットライフが短かすぎて作業性に難点がある。W. Gebhardt らが調べた皮膜厚みとゲル化時間およびモノマー揮散率との関係によれば¹⁶⁾、皮膜厚み 45 μ でゲル化時間 11 分の膜から揮散するモノマー量は、11°C で 77% と非常に大きく、同条件で皮膜厚み 175 μ でも 65% で、27°C になると 75% という損失である。また、モノマーの揮散に対しては、温度がもっとも大きな因子であって、大気の湿度には影響されないと報告されている。前述のように少量のワックス類を混溶させた皮膜については、モノマーの損失を 10% 以下におさえることができるが、電気絶縁塗料としては不適當である。しかしモノマーが揮散するとしても、実際のコイル処理ではコイル内部に含浸された部分は、十分樹脂板と同等の性能をもっていることが期待されるであろう。

表 9. モータレットコイルの含浸処理仕様

処 理 試 番	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
エナメル線 (0.6φ1 種)	ビニルホルマール線 (PVF)	ウレタン線 (UEW)	ポリエステル線 (PEW)	同 左	同 左
予 備 乾 燥	90°C, 30 分	90°C, 30 分	90°C, 30 分	90°C, 30 分	90°C, 30 分
含浸ワニス {材 料	油性ワニス	サーモセツトワニス	PS-202	PS-202	サーモセツトワニス
含浸ワニスの耐曲げ性 {方 法	常 圧	常 圧	真 空	常 圧	常 圧
余 滴 々 下	120°C, 24 h 3φ	120°C, 24 h 3φ	125°C, 4 h 3φ	125°C, 4 h 3φ	120°C, 24 h 3φ
乾 燥 温 度	10 分	10 分	10 分	10 分	10 分
	120°C	130°C	80°C	80°C	130°C

うかは疑問である。Mathes の計算¹⁷⁾によれば、ワニス皮膜の伸びが約 0.5~1% 以下でも十分である。この点を最近 AIEE では重視し、モータレット試験による寿命判定法を推奨している¹⁸⁾。そこで「ポリセツト 202」処理のモータレット試験を行ない、従来のコイルワニスの場合と比較した。絶縁構造は小形モーターと同じで、外觀は図 36 のものである。

図 36. モータレット試験試料

対地絶縁には 0.038mm マイラーと 0.25mm マニラ紙とをはり合わせたスロットライナーを用い、相間絶縁は、スロット内に 0.13 mm のクラフト紙を、スロット外には 0.25 mm のプレスパンを使用した。これに表 9 の仕様で試験試料を作った。劣化試験の方法は、加熱～振動～吸湿を 1 サイクルとし、1 サイクルの加熱仕様は表 10 にしたがった。機械的振動は振動数 3000 c/m, 振

表 10. 1 サイクル中の加熱時間

温度(°C)	A 種	B 種
200±3	—	2 日
180±2	2 日	8 日
160±2	8 日	28 日
140±2	28 日	49 日
125±2	49 日	—

幅 0.2 mm, 加速度 1 g でコイル面に垂直方向に 1 時間与えた。吸湿時間は 40°C, 90% RH で 3 日間である。各サイクルの加熱～振動～吸湿の終りに、50 Ω 対地間に 600 V, 相間にも 600 V, 線間に 120 V の試験電

試験結果の 1 例を図 37 に示した。「ポリセツト 202」を含浸させた試番 No. 3 は、油性系ワニスの No. 1 およびサーモセツト系ワニス処理の No. 2 よりも、はるかにすぐれた耐熱性を示した。そこで同じ PEW 線を用いたモデルコイルに、「ポリセツト 202」およびサーモセツトワニスを含浸させて比較した。この結果、従来の絶縁ワニス処理のものは、意外に短かい寿命しかなかった。耐曲げ性のよいサーモセツトワニス処理の No. 5 が耐曲げ性の悪い「ポリセツト 202」処理の No. 3, No. 4 より劣ることから、絶縁ワニスの耐熱性を耐曲げ性だけにたよって評価することは、疑問であるといえよう。また同じ材料を用いた No. 3 と No. 4 とをくらべると、前者の寿命はかなり長い。この二者の違いは、「ポリセツト 202」の含浸条件だけである。すなわちコイルに固着した樹脂量が多いほど寿命が長いと考えてよい。そしてポリエステル線に適した含浸ワニスは、「ポリセツト 202」であ

図 37. モータレットによる寿命と温度との関係

ることがわかる。優秀な特性の絶縁ワニスでも、約半量を占める溶剤によってかえって機器の寿命が短くなる場合があることを注意しておこう。

いま、図 37 において PVF (ポリビニルフオルアールエメル) 線に従来の油性系ワニスを含浸させたコイル No. 1 の耐熱性を、耐熱区分の A 種の代表的なものとするれば、図中点線で示した 20,000 時間の点を寿命と考え、最高使用温度を決定してよいであろう。「ポリセト 202」を真空含浸させた No. 3 は、最高 155°C にたえる。すなわち、これは F 種の耐熱性をもつことがわかる。なお筆者らは、図 38 に示したような、実際のモーターによる寿命試験でも、同じ結果が得られることをたしかめている。このように、機器の寿命を保証するためには、よ

図 38. モーターの劣化試験の状況

いマグネットワイヤーとこれに適切な絶縁塗料を選び、最適な電気仕様で絶縁処理を施すこと重要である。そして、絶縁ワニスの耐熱性を耐曲げ性だけで評価することは、せっかくよいワニスを見い出しても、これをむだに埋もれさせてしまう危険があることを強調したい。

5. 結 言

電気絶縁材料として不飽和ポリエステル樹脂を応用するには、その特長をよくわきまえ、充てん剤でも樹脂との相互作用を十分たしかめたいうで使用するのが望ましい。電気機器の寿命は、絶縁材料の寿命によってきまるといっても過言ではない。よい電気機器を作るために、今後ますます広い分野に応用される機運にある現今、本稿が読者の仕事に何か役立てば幸いに思う。

終りに、関係者の諸氏に深謝して筆をおく。

文 献

- 1) 小川, 阿保: 工業材料, 8 [2] (1960) 33.
- 2) 阿保: 日立試論 37 (1955) 1673.
- 3) 阿保: 日立評論 39 (1957) 1314.
- 4) 田中: 未発表
- 5) J. V. Robinson: J. Phys. Colloid Chem. 53, (1949) 1042.
- 6) 田中, 小川: 強プラスチック協会 第 4 回総合発表会講演 (1959)
- 7) 小川, 阿保: 日立評論別冊 [31] (1959), 45.
- 8) K. W. Wagner: Arch. f. Elect. 2 (1914); 沼倉: 誘電体論オーム社 (昭. 23)
- 9) 斎藤, 松下: 電気学会誌 76 (1956) 402.
- 10) 小川, 田中: 未発表
- 11) 長田, 田中: 日立評論別冊 [31] (1959) 37.
- 12) 宮入, 小川: 強化プラスチック 3 (1957) 123
- 13) 小川, 宮入: 日立評論 39 (1957) 489.
- 14) 宮入, 小川: 日立評論 41 (1959) 294.
- 15) 宮入, 小川: 日立評論別冊 [31] (1959) 29.
- 16) W. Gebhardt et. al.: Farbe u. Lack 64 (1958) 303.
- 17) K. N. Mathes: ASTM Special Tech. Publication [161] (1954)
- 18) AIEE Standard No. 1 C; 電気学会技術報告 [19]