

耐熱性電気絶縁材料について

松下電工 K K * 長 瀬 晋

絶縁材料をもつとも適した所にもつとも正しく使用するためには絶縁材料の物理的、化学的性質、並びに電気材料が用いられる環境を充分把握しなければならない。電気絶縁材料は或程度の機械的強度を有しなければならないのは勿論であるが、通常、電気器具は或程度の温度上昇をとまうから、絶縁材料の熱的性質は非常に重要であり、この見地から分類も行なわれて来た。そこで熱硬化性樹脂の耐熱性と最近の耐熱合成材料の趨勢について述べてみたいと思う。

1. 絶縁材料の分類

絶縁材料の耐熱区分としてO, A, B, 種絶縁という言葉が古くから用いられて来たが、このような分類が行なわれた当初は絶縁材料の種類が非常に少なかったため、非常に大ざっぱな分類であった。一方、近年の高分子化学の進歩は耐熱性の優れた有機材料を生み出したため、古い耐熱区分をもつと細分して合理的な耐熱判定法を確立する気運が高まり、IEC(案)が1955年につくられた。これが後にIEC Publication 85 (1957) として発行されたもので、この案の絶縁種別を1957年に改訂された、AIEE, Standard No.1 と共に第1表に示した。IEC(案)には便宜的に個々の材料を分類しているが、これは温度限界を定める場合何ら拘束力がなく、個々の材料の分類は“経験または十分信頼できる”試験によつて定めることを強調している。

わが国においても、IEC(案)に基づき、電気学会

耐熱区分専門委員会で個々の材料の分類が行なわれたが、これも決して完全なものではなく、記載されていない材料も多い。しかし、いずれの材料を使用するにしても材料の耐熱性は製造方法、使用方法によつて異なるものであるから、最終は実績、または信頼しうる試験で評価しなければならないことになっている。

2. 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂

20世紀初頭、フェノール樹脂が発見されてから約50年、関係者のたゆまぬ努力により、利用方面が開拓されると共に、新しい樹脂も開発され、これらの樹脂の優れた性質を利用して多方面に使用されて来た。

電気工業方面においてもプラスチックの持つ一大特長である電気絶縁性が利用され、そのために電気機器の性能が本質的に向上している。プラスチックは大きく分類して熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂になるが、前者はフェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等であり、後者はポリ塩化ビニール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネイト樹脂等である。一般にいつて熱硬化性樹脂の方が熱可塑性樹脂よりも、熱による機械的性質の変化が少ない点など電気絶縁材料として優れているため絶縁材料としての使用量も多い。特にフェノール樹脂は電氣的性能がすぐれ、成型が容易、かつ比較的安価であるため、1914年、わが国でフェノール樹脂工業が発足して以来、電気絶縁材料として民需、或は軍需にとり入れられ、現在でも独自の応用分野を有し、電気絶縁材料としての使用量は他の樹脂の追従を許さない。

3. 熱硬化性樹脂の耐熱性

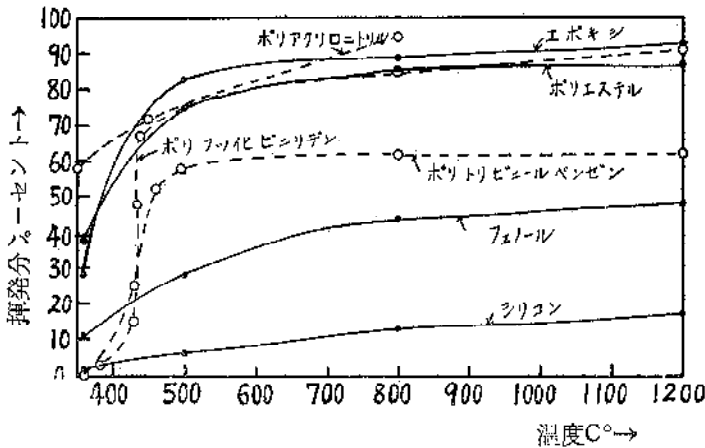
近年の電子計器類の発展はトランジスター化と共に、小型化の傾向にあり、増々耐熱性の樹脂が要望されて来た。そして、シリコン樹脂を始めとして、従来のフェノール樹脂に代る耐熱性樹脂が研究されるにいたつた。こゝで比較的耐熱性の優れた樹脂、シリコン、フェノール、ポリエステル、エポキシ樹脂の耐熱性を比較するため、減圧中で加熱し揮発分を測定してみると第1図¹⁾のようになる。

勿論、これらの樹脂を加熱して行くと段々とガスを発生しながら分解して、ついには炭素状物質となるが、熱

第1表 IECとAIEEの種別の比較

IEC Pub, 85 (Section II)		AIEE No. 1 (Table 1-14)	
Class	Temperature	Temperature Class	Alternative Nomenclature
Y(formalyO)	90°C	90°C	Class O
A	105°C	105°C	Class A
E	120°C	130°C	Class B
B	130°C	155°C	Class F
F	155°C	180°C	Class H
H	180°C	220°C	
C	above 180°C	over 220°C	Class C

*大阪府池田内町西真町



第1図 プラスチックの熱安定性の比較

安定性はシリコン>フェノール>ポリエステル>エポキシの順となる。

樹脂の耐熱性の比較には樹脂の成分，硬化条件が問題となるが，こゝで使用した樹脂は，

ポリエステル；変性マレイン酸系不飽和アルキッド樹脂 (Naugatuck Chemical の Vibrin 136A) とトリアリルシアヌレートと ter-ブチルパーベンゾエートで加熱硬化したもの。

エポキシ；1 ヴォラック型のポリフェノールとエピクロロヒドリンの縮合物 (Shell Chemical 社のエポン 1310) を BF₃~モノエチルアミンで加熱硬化したもの。

フェノール；レゾール型の樹脂 (Cincinnati Testing and Research Laboratories の CT-91-LD) を加熱硬化したもの

シリコン；主鎖にメチル，フェニル基が附加した樹

脂 (Dow Corning 社の DC2106) を同社の硬化剤 XY-15 で硬化したもの。

である。また，測定法は 360°C および 500°C においては試料を 5 分間予備加熱して，30 分間保ち，800°C と 1200°C では 2 分間の予備加熱で 5 分間保つたのち，揮発残渣を測定した。

第1表には比較のためにポリトリビニルベンゼン，ポリフッ化ビニリデン，ポリアクリロニトリルをも同時に記載してある。

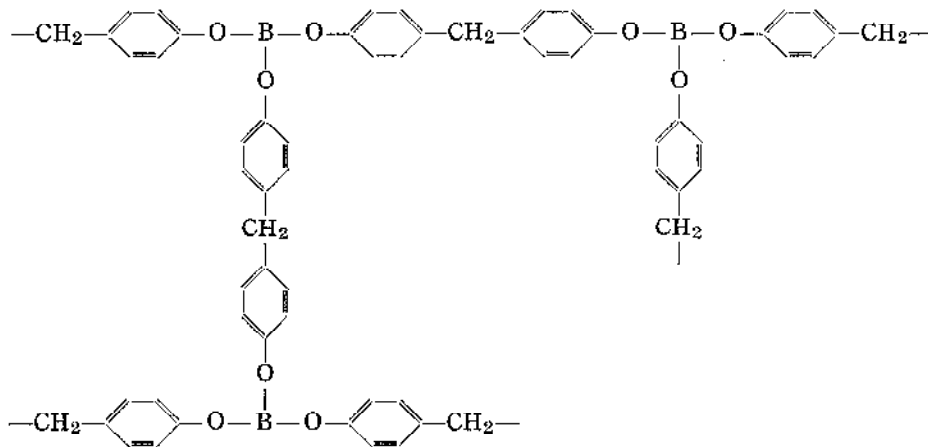
このようにシリコン樹脂は熱安定性がよいが，これは結合力の強い S-O 結合が主鎖であるためで非常に分解し難い。つぎにフェノール樹脂はクロスリンクの率が高いのとベンゼン核の共鳴のため熱安定性がよい。これに反してポリエステル，エポキシ樹脂の熱安定性が悪いのはクロスリンクの率が低いため架橋剤，硬化剤の選択によつては熱安定性がよくなると考えられる。また，これらの樹脂に無機質を充填剤として混合すると耐熱性を向上させることが出来る。

4. 耐熱性有機高分子物質

特に熱硬化性樹脂を中心にして，最近の耐熱性樹脂を挙げてみると，

4.1 フェノール樹脂

トリフェニールボレートとホルムアルデヒドを縮合させると新しい耐熱性のフェノール樹脂²⁾が出来る。これは，次のような構造の熱硬化性樹脂で成型，積層，コーティングに使用出来る。



耐熱性は従来のアスベスト基材のフェノール樹脂と比較すると，325°C，6 時間加熱で従来のフェノール樹脂は樹脂ベースを 100% 失つたが新しい樹脂は 25~35% 減であつた。つぎに同じ試験片について引張強度を上記暴露試験の事前および事後に測定した結果は

	事前測定値	事後測定値
従来のフェノール樹脂	6,000psi	50ps
新しいフェノール樹脂	7,000~10,000psi	3,600ps

であつた。

4.2 ポリエステル

不飽和アルキッド樹脂の架橋剤としてトリアリルシアヌレートと β ヒドロキシエチルジアリルシアヌレートを併用すると200°Cにて1050時間加熱した後の重量損失33.0%, 2050時間で45.6%のものが出来る³⁾。

最近の特許⁴⁾によると1, 4-シクロヘキサジメタノールのシスおよびトランス異性体の一方, または両者を含む, 2官能性グリコールと炭素原子1~20個を含有する2官能性有機カルボン酸とを不活性気体中で熱的に縮合させて, 繊維形成性の高度線状ポリエステルが出来る。このポリエステルの融点は高く, ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート(トランス異性体)は315~320°C, シス異性体からのポリエステルは260~267°Cである。

4.3 エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は一般にビスフェノールとエピクロロヒドリンとの縮合物でその縮合の度合によつて分子量が変る。そして, エポキシ樹脂は2官能基以上のアミンや酸無水物等の硬化剤と反応硬化して優れた電気的性質を示すが, 前述のように熱安定性が余り優れていない。熱安定性をよくするためには〔HET〕酸を用いて硬化させる方法がある。1例を示すと⁵⁾

エポキシ樹脂100部, HET酸120部を混合し, 180°Cで24時間硬化したものの熱変形温度は202°Cである。

最近デュポン社から市販された Pyromellitic dianhydride (PMDA)⁶⁾を硬化剤として使用すると, 電気的, 機械的性質がすぐれ, かつ耐熱性のエポキシ樹脂が出来る。例えばエポキシ樹脂100部に対して PMDA29部を混合して注型し, 221°Cで7~8時間硬化したものは熱変形温度が282~293°Cである。

4.4 ポリベンジミダゾール⁷⁾

高融点の熱可塑性の樹脂である。この重合体は完全に共軛した芳香族化合物で非常に高い熱安定性を示す。

これと類似のものでジアミノベンジイミンとジフェニルイソフタレートの重合体がある。これは固体の単量体を400~450°Cに加熱すると得られるもので, 4時間で分子量が約54,000になる。長時間加熱すると分子量約90,000となる。重合体は硫酸, 硝酸, ジメチルスルホオキシドに溶解するが500°Cで重合を行なうと不溶性となる。融点は770°C以上であり窒素気流中では500°Cでほとんど減量せず, 空気中で600°C, 5時間加熱しても重量減少22%であった。更に耐熱性のよいと思われるのはポリベンジミダゾールで予備試験の結果は窒素気流中で耐熱性600°C, 900°Cにしても完全には分解しないというフィルム或は繊維としての応用がある。

5. 耐熱性無機高分子化合物

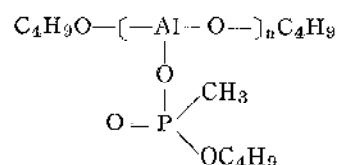
従来の有機ポリマーでは200°C, 24時間にも耐えるも

のはわづかであり, 近年航空技術の電気設備に要求される高温材料について要求される温度は400°Cに達している。このような使用温度の増加に伴つて絶縁材料は有機物から, 有機金属化合物を対象として来ている。無機プラスチックは有機金属化合物を素材としたプラスチックで将来発展が期待出来る。これらのうち耐熱性の良いものを拾つて見ると,

5.1 アルミニウムを含むもの

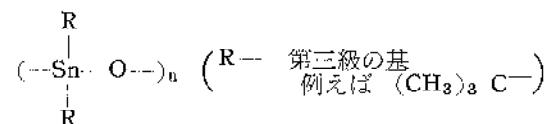
Al-O-Alの結合エネルギーは大きいから耐熱性のポリマーが得られると考えられる。今迄に出来たものでよいのはAlとOが交互に並んだものが主鎖で, 側鎖はO, Si, 炭化水素基から成り, キシレン溶液から注型すると融点450°Cのものが出来る⁸⁾。

また, つぎのような構造のものは650°C迄は流れを示さない⁹⁾。



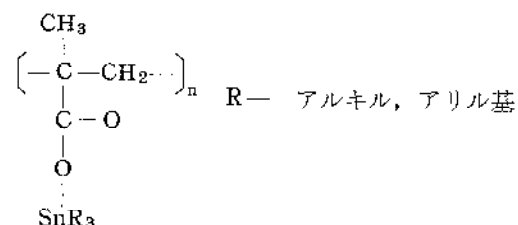
5.2 錫を含むもの

オルガノチンポリマーは沢山合成されているが, シリコン, ゲルマニウムのポリマーよりもつくり難い。グリニヤード反応を利用するのがもつとも一般的であるが収量が悪い。錫のアルキルジオールは重合してポリスタノキサンになるが¹⁰⁾, これは360°Cでも安定で希塩酸



に不溶性である。

トリアルキル, 或はトリアリルスタニールメタアクリレートは耐熱性の透明なポリマーになる¹¹⁾。

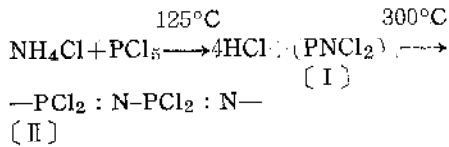


5.3 磷を含むもの

ジアルベンゼンホスホネートのポリマーはToyら¹²⁾の結果では美しい透明な樹脂で有機溶剤に不溶, 熱に不融, 高い熱変形温度と高屈折率を持ち, 酢酸ビニール, メタアクリル酸メチル, 有機酸ジアリルエステルなどと共重合して堅い透明な不燃性樹脂となる。

実用化されているものに(PNCl₂)_nがある。これはNH₄ClとPCl₅を125°Cに熱すると〔I〕になり, 〔I〕を

300°C に加熱すると無機ゴムとして知られているゴム状物質となるもので〔II〕の構造と考えられている。¹⁰⁾



耐熱性のよいのは $(\text{PNF}_2)_n$, $[\text{PN}(\text{C}_6\text{H}_2)_2]_n$ で特に後者は 500°C にも安定だといわれている。¹⁰⁾

4.5 硼素を含むもの

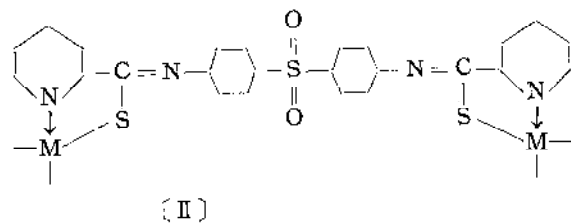
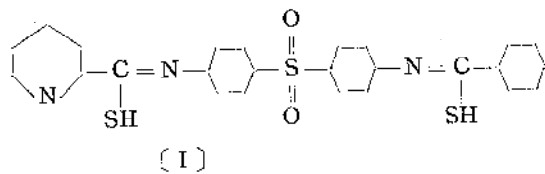
硼素—窒素, 或は硼素—酸素結合を含む化合物は耐熱性を示すがポリマーで耐熱性のよいものはつくられていない。テトラ(ジメチルアミノ)ジボラン, および他の硼素—硼素結合をもつモノマーの比較的容易な製造法が見出されている。ジボラン化合物のディスプロポネーションが硼素—硼素結合をもつ高分子量のポリマーの有効な工程として提案されている¹³⁾。ジメチルホスフィノボリンは極めて安定であるが, 高分子量の線状ポリマーを調製することがこの分野の最大のやまである。

4.5 配位高分子化合物

Rau¹⁴⁾ の綜説, 大河原の解説¹⁵⁾ に耐熱性高分子化合物の説明があるが, 耐熱性の配位高分子が出来るかどうかは疑問である。耐熱性のよいものをあげてみると

4.6.1 金属を架橋剤としたもの

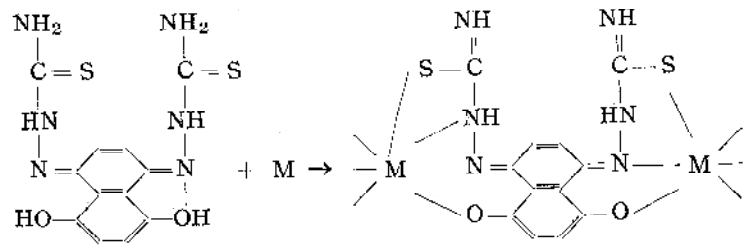
硫黄, 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン, α -ピコリンを選流すると出来る〔I〕のジメチルホルムアミ



ド溶液に酢酸亜鉛, 酢酸ニッケル, 酢酸銅のジメチルホルムアミド—メタノール溶液を加えると〔II〕が生成する。耐熱性は Zn のときもつともよく, 窒素気流中で 1 時間加熱の場合の重量減少は 340°C で 0.2%, 370°C で 0.3% である¹⁰⁾。

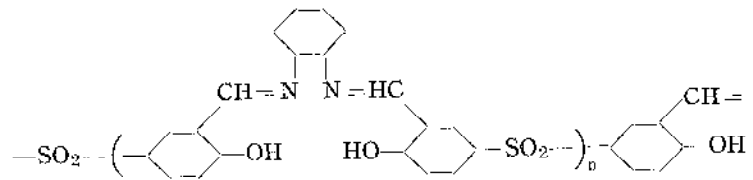
5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフタキノンのアルカリ水溶液にチオセミカルバジドのエタノール溶液と酢酸亜鉛を加え 3 時間加熱するとポリマーが得られる。これは 450°C でわづかに分解する。キレートにニッケルを含む

ものは 400°C である。分子量は不溶性のため測定不可能である¹⁷⁾。



4.6.2 キレートをつくり得る基を持つポリマーに金属をさらさげるもの

この型の化合物には余り耐熱性を期待出来ないが, よいものは, つぎの構造のポリマーに Ni_2C_4 を配位した化合物である。



サリシルアルデヒド-5,5'-スルホンのテトラヒドロフラン-氷酢酸溶液に $\text{O}=\text{フェニレンジアミン}$ の水酢酸溶液を加えて生ずるシッフの塩基は分子量約 10,000 ポリマーである。これに酢酸ニッケル, 酢酸コバルトを反応させて得たキレートの耐熱性は, 空气中, 1 時間 250°C に加熱したときの重量減少は, それぞれ 0.09%, 0.27%, 300°C では 1.1, 1.3% であつた¹⁸⁾。

その他, 配位高分子の合成法に縮合官能基をもつた配位化合物を重合させたものもあるが耐熱性の点ではみるべきものがない。

参 考 文 献

- 1) S.L. Madorsky, S.Straus ; Modern Plastics, **36**, 136 (Feb. 1961)
- 2) I.C.I 社 テクニカルデーター
- 3) Ind Eng. Chem., **47**, 1317 (1955)
- 4) 日本特許 昭36年 第10645号
- 5) Ind. Eng. Chem., **48**, 1951 (1956)
- 6) デュポン社 カタログ
- 7) Chem. Eng. News, Nov. 28, 41 (1960)
- 8) Lext Mercury an Argus **141** (3678号) 455~456 (1959)
- 9) J. Polymer Sci., **43**, 286 (1960)
- 10) Plastics, 384 (Sep. 1957)
- 11) Chem. Eng. News, June 27, 21 (1960)

(以下51頁へ)

(34頁より続く)

- 12) A.D.F Toy ; J. Am. Chem. Soc. **70**, 186(1948)
A.D.F. Toy, L.V. Brown ; Ind. Eng. Chem. **40**,
2276 (1948)
- 13) Chem. Eng. News. June 15, 40 (1959)
- 14) R. L. Rau ; WADC Technical Report. 58—160
(1958)
- 15) 大河原；化学の領域, 15 (4) 247~251 (1961)
- 16) K. V. Martin ; J. Am. Chem. Soc. **80**, 233 (1958)
- 17) J. Indian Chem. Soc. **37**, 517 (1960)
- 18) C. S. Marvel, N. Tarköy ; J. Am. Chem. Soc.,
80, 832 (1958)