

シリコーン・アルキッド耐熱ワニス

材料研究所第2課

谷口利久雄

Silicone Modified Alkyd Varnish for High Temperature Insulation

By Rikuo Taniguchi

(The Second Div., Material Laboratory)

Synopsis

Although silicones are characterized by their excellent resistances to heat and water and several good electrical properties, their applications are limited to the special parts of electrical machines at present, because of their high baking temperature, lowering the efficiency of machine at elevated temperature and high cost. On the other hand, oil modified alkyds have good adhesion, flexibility, toughness and excellent electrical properties, and are used as insulating varnish.

New silicone modified alkyd resin varnishes are produced by condensing oil modified alkyd resin or its components with silanol having phenyl groups.

The films of these new products baked at 130-180°C for several hours or more, have good hardness, flexibility, resistance to water and excellent electrical properties and can withstand the exposure to so high temperature as 130-150°C for a long time.

I. 緒言

アルキッド樹脂、なかんづく脂肪酸変性グリプタールワニスは金属その他に対する附着性良好で、これを焼付して得られる塗膜は可撓性に富み、かつ強靱で耐久性あり耐熱性、耐油性にも優れ、電気絶縁性も良好で、従来エナメル銅線用ワニス、絶縁ワニス(W29)、コイルエナメル(W19)として広く使用されて来たもので、最近はその耐熱性、強靱性優秀な点より、D.G.C.処理、ワニスガラスクロスに利用されている。しかし耐熱性はせいぜいB級絶縁までであり耐水性の改良と相まって、更に高温に耐えるものが要望されて来た。

珪素樹脂は耐熱性、耐水性、電気特性共に優れ、従来の有機絶縁材料に見られなかった諸特性を兼備しているので、シリコーンワニスの出現は、これらの問題を一挙に解決し、高温にさらされる機器の絶縁に理想的なものと考えられるが、珪素樹脂といえどもこれを電気機器に実用化するにはなお色々の問題が残されている。すなわち銅その他に対する附着性、機械的強度になお改良の余地があり、特に振動、摩擦を伴う機器の絶縁層の補強、従来の絶縁ワニスに比較して価格が著しく高いこと、シリコーンワニス処理が現状では一般に150°C以上の高温を必要とし、シリコーン本来の特性を發揮せしめるには更に高温長時間処理が行われるので従来の有機絶縁物

と共用できないこと等の問題がある。これらは将来本質的な改良が行われるであろうが、理想的な絶縁材料と称されながらもその実用化は特殊な機器あるいは特殊な部分に限られているのが現状である。

他方機器の構造、性能から考えると、いたずらに高温運転を許容することは、個々の材料が高温に耐えても膨脹収縮による機械的構造上の制約を受け、銅損失その他が必然的に伴い、機器の性能に影響を及ぼし運転温度にある限度が生じて来る。したがってH級絶縁にしなくともB級ないし両者の中間程度の耐熱性を有するワニスと比較的安価に得られれば利用価値も生じてくる。

シリコーン変性アルキッドワニスは、以上の目的でアルキッド樹脂をシリコーンで変性することにより、アルキッド樹脂にシリコーンの特性である耐熱性と耐水性とを興え、強靱かつ附着性良好な耐熱絶縁ワニスを製造するのを目的としたもので、つぎにその製造法並びに特性について概要を述べる。

II. ワニスの製造並びに特性

1. 亞麻仁油変性グリプタールにメチルフェニルシラールを添加縮合せしめたワニス

モノグリセライド法により油長57%(計算値)の亞麻仁油変性グリプタールワニスを製造し、これにモノメチルトリクロロシラン(MeSiCl_3)よりグリニヤ法で得たメチ

第 1 表

試験項目		ワニスの種類	シリコーン変性アルキッド樹脂ワニス					
		アルキッド樹脂ワニス	17-6	S-22-10	S-22-20	S-22-30	S-22-50	
成分	アルキッド樹脂分の油長 (%)	57	〃	〃	〃	〃		
	不揮発分に対するシリコーン (%)	0	10	20	30	50		
	溶 剤	トルオール	トルオール	〃	〃	〃		
不揮発分 (%)		49.5	54.5	44.7	48.8	50.2		
酸 價		6.7	8.3	6.4	6.1	5.2		
硬化乾燥 (150°C/hr)		<1.0	1.5	2.0	2.0	4.0		
塗 膜 硬 度 (150°C 10hrs)	膜厚 (mm)	0.098	0.111	0.080	0.070	0.033		
	ペンシル硬度	—	HB	〃	〃	B		
耐熱屈曲性 (150°C 加熱 3mmφ 屈曲)		120hrs OK 150hrs 龜裂	120hrs OK 150hrs 龜裂	150hrs OK	〃	〃		
電気特性	焼付条件		120°C 20hrs	150°C 20hrs	150°C		160°C 20hrs	2回塗布不能
	固有抵抗	常 態 (Ωcm)	3.0×10^{13}	6.4×10^{14}	20hrs	150hrs	4.8×10^{11}	
		浸水後 (〃)	6.8×10^{12}	7.9×10^{13}	6.5×10^{14}	3.4×10^{15}		
	破壊電圧	常態 (kV/0.1mm)	6.8	8.1	9.1	9.7	11.0	
		浸水後 (〃)	6.6	6.8	7.2	7.8	9.0	

ルフェニルデクロロシラン (MePhSiCl₂) の加水分解生成物を、ワニスの不揮発分に対して 10, 20, 30, 50% になるごとく添加し、沸点で数時間加熱攪拌し還流させながら生成する水分を除去しつつ縮合させる。得られたワニスの特性は第 1 表に示すごとく、メチルフェニルシラノールは difunctional なため生成されたメチルフェニルポリシロキサンは可塑剤として作用し、シリコーン含量の増加と共に硬化乾燥、塗膜硬度は低下するが、耐熱性は加熱後の屈曲試験の結果並びに S-22-20 を 150°C, 150 時間加熱した後の体積固有抵抗、破壊電圧浸水後の値が著しい低下を示さないこと等より向上されたことを認めることができる。このようにアルキッド樹脂にシラノールを添加する場合、アルキッド樹脂の油長、縮合度、シラノール有機基の種類、構造によって、アルキッドとシリコーンとの相溶性に限度があるので、特に変性に使用するシラノールはアリル基の存在することが相溶性を増す要因である。

2. 亞麻仁油変性グリプタール構成原料にメチルフェニルシラノールを加え縮合せしめたワニス

亞麻仁油脂肪酸モノグリセライド、グリセリン、無水フタル酸に、メチルフェ

ニルデクロロシラン (MePhSiCl₂) を常法により加水分解して得られたシラノールのトルオール溶液を加え、トルオールを溜去させながら徐々に温度を上げ 200°C で数時間加熱攪拌縮合せしめ熱時トルオールに溶解したものであるが、前述したごとくメチルフェニルデクロロシランの加水分解生成物のごとき difunctional のシラノールで変性すると硬化乾燥に長時間を要し塗膜の硬度も低下す

第 2 表

項 目		資料番号	S-26	S-24-a	S-25
アルキッド樹脂分の油長 (%)			30	40	50
不揮発分 (%)			56.4	50.4	58.0
溶 剤			トルオール	トルオール ブタノール	トルオール
酸 價			48.4	7.4	12.5
硬化乾燥 (時間)	130°C		0.5	3.0	4.5
	150°C		0.5	1.5	1.5
塗膜硬度 (130°C, 5 hrs ペンシル硬度)			2H	HB	HB
耐熱屈曲性 (150°C 加熱 3mmφ 屈曲)			210hrs OK	150hrs OK	210hrs OK
電気特性	焼付条件		150°C, 20hrs	150°C, 20hrs	150°C, 20hrs
	膜 厚 (mm)		0.078~0.080	0.076~0.080	0.082~0.084
	固有抵抗 (Ωcm)	常 態	3.5×10^{15}	4.0×10^{14}	6.2×10^{14}
		浸水後	6.7×10^{14}	6.5×10^{13}	1.5×10^{11}
	破壊電圧 (kV/0.1mm)	常 態	8.4	8.4	9.3
浸水後		7.6	5.9	6.3	

るので、これを補う目的でシリコンの含量をワニス不揮発分に対して30%（計算値）とし、アルキッド樹脂分の油長をそれぞれ30%、40%、50%と変化せしめた。第2表に示すごとく短油性にすると塗膜硬度、硬化乾燥の点は改良されるが、酸價が高くなり勝ちて銅に青錆を生ぜしめるに至る。したがって絶縁ワニスとしては酸價の点で油長40%以上が望ましいので硬化乾燥、塗膜硬度の改良には他の方法を講じなければならなくなる。

3. メチルフェニルジクロロシランとモノメチルトリクロロシランの加水分解生成物で変性したワニス
メチルフェニルジクロロシラン (MePhSiCl₂) とモノメチルトリクロロシラン (MeSiCl₃) との混合物を常法により加水

分解して得られたトルオール溶度を、亜麻仁油脂肪酸、グリセリン、無水フタル酸に加え、2.と同様に加熱縮合したもので、アルキッド樹脂分の油長を50%とし、シリコンをワニス不揮発分に対して10%20%、30%と変化せしめた。変性に使用したシラノールは3次元構造をとるので、ワニスの特性は第3表に示すごとく硬化乾燥性、塗膜硬度が改良向上され、130°C. 1時間で硬化乾燥し、130°C. 5時間焼付けした塗膜はペンシル硬度3H~4Hを示す。耐熱性も屈曲試験の結果シリコン20%、30%含有のものは130°C. 500時間加熱して3mmφの丸

第 3 表

資料番号		S-44	S-43	S-42	
試験項目					
シリコン含量 (%)		10	20	30	
溶 剤		トルオール	トルオール	トルオール	
不 揮 発 分 (%)		54.5	50.2	52.9	
酸 價		12.4	12.7	4.2	
硬化乾燥時間 (130°C 3 hrs)		1.0	1.0	1.0	
塗 膜 硬 度 (130°C 5hrs)		4H	4H	3H	
	ペンシル硬度				
耐 熱 屈 曲 性 (130°C 連続加熱, 3mmφ 屈曲)		425hrs 龜裂	500hrs OK	500hrs OK	
電 気 特 性	塗 膜 厚 (2 回塗) (mm)	0.09~0.10	0.10~0.11	0.10~0.11	
	焼 付 條 件	130°C. 15hrs	130°C. 15hrs	130°C. 15hrs	
	固 有 抗 (Ωcm)	常 態	6.1×10 ¹⁴	4.4×10 ¹⁴	4.7×10 ¹⁴
		浸水後	2.7×10 ¹³	5.6×10 ¹³	5.8×10 ¹⁴
	破 壞 電 圧 (kV/0.1mm)	常 態	7.4	6.9	7.6
		浸水後	7.7	6.8	6.9

第 4 表

資料番号		S-33	S-37	S-34	
項 目					
アルキッド樹脂分の油長 (%)		30	40	30	
シリコン含量 (%)		30	26.6	27.5	
不 揮 発 分 (%)		55.6	50.5	49.4	
溶 剤		トルオール	トルオール	トルオール, ブタノール	
酸 價		40.3	8.5	41.4	
硬 化 乾 燥		200°C. 30min	180°C. 1hrs	200°C. 30min	
塗 膜 硬 度 (ペンシル硬度)		200°C. 5hrs 5H	180°C. 5hrs B	200°C. 5hrs 5H	
耐 熱 屈 曲 性 (180°C 連続加熱, 3mmφ 屈曲)		100hrs OK	100hrs OK	100hrs OK	
電 気 特 性	膜 厚 (mm)	0.05	0.04~0.05	0.05~0.06	
	固 有 抗 (Ωcm)	常 態	1.5×10 ¹⁴	2.2×10 ¹⁵	6.5×10 ¹⁵
		浸水後	8.2×10 ¹³	5.9×10 ¹²	1.7×10 ¹⁵
	破 壞 電 圧 (kV/0.1mm)	常 態	12.2	7.2	11.9
浸水後		8.1	5.2	7.5	

棒に沿い屈曲しても異状を認めなかった。電気絶縁性も先ず良好である。

4. ステアリン酸変性グリブタール樹脂をメチルフェニルジクロロシランとモノメチルトリクロロシランの加水分解生成物で変性したワニス

ステアリン酸、グリセリン、無水フタル酸及びメチルフェニルジクロロシランとモノメチルトリクロロシランの加水分解生成物を前記同様に縮合して得られたものでその特性は第4表に示す。ステアリン酸は飽和脂肪酸であるため硬化乾燥に高温を要し、短油性にしなければ焼付けして得られる塗膜の硬度は充分でないが、180°Cに加熱して着色少なく屈曲試験の結果も耐熱性の向上を認めることができる。ただこの系統は破壊電圧浸水後の低下が著しい傾向が認められる。前述せるとく短油性にするため酸價が増大する危険があり、硬化乾燥に高温を要するので、含浸用絶縁ワニスとしてよりむしろエナメル線用として利用できるのではないかと考えられる。

III. モデルコイルによる実験

シリコン変性アルキッドワニスの成分と特性につき略述したが、これを機器に適用した場合いかなる性能を示すかを検討するため、モデルコイルに含浸せしめ、加熱乾燥による絶縁抵抗の上昇、吸

第 5 表

試験項目		含浸ワニス				
		S-53	Alkyd 21	Alkyd A	Silicone B	
不揮発分(%)		46.8	50.8	47.5	49.6	
比重 (30°C)		0.975	0.940	0.937	1.01	
粘度 (30°C poise)		0.73	0.99	1.7	1.2	
酸 價		13.05	16.06	4.2	—	
硬化乾燥		130°C 35min	130°C 5~6hrs 150°C 2.5hrs	120°C 9hrs	150°C 1hrs	
耐熱屈曲性 150°C 加熱 3mmφ 屈曲		400hrs OK	150hrs 龜裂	130hrs 龜裂	400hrs OK	
電 氣 特 性	燒付 條 件	150°C 24hrs	〃	120°C 24hrs	150°C 3hrs	
	膜 厚 (mm)	0.08	0.07	0.10	0.10	
	固 抵 有 抗	常 態 (Ωcm)	1.6×10^{15}	1.9×10^{15}	6.3×10^{14}	2.9×10^{15}
		浸水後 (〃)	1.3×10^{15}	1.2×10^{14}	2.5×10^{13}	2.5×10^{14}
	破 壞 電 圧	常 態 (kV/0.1mm)	8.7	9.2	7.3	10.1
浸水後 (〃)		8.7	9.1	6.8	4.7	

不揮発分 比重
(%) (27.5°C)

- (1) S-53 34.6 0.943
- (2) Alkyd-21 35.4 0.917
- (3) Alkyd-A 42.0 0.916
- (4) Silicone-B 35.5 0.990

6 mm Hg で真空含浸して半日自然乾燥したる後、150°C で52時間加熱乾燥し同温度における銅パイプとコイル間の絶縁抵抗の上昇を追跡した。更に同様な操作で真空含浸し、150°C で50時間加熱乾燥した後、これを室温で相対湿度95%のデシケータ一中に放置し、吸湿による絶縁抵抗の低下を追跡した。

3. 結果

湿による絶縁抵抗の低下状況を他のワニスと比較した。

1. 含浸ワニス

(1) シリコーン変性アルキッドワニス(S-53)

亞麻仁油, グリセリン, 無水フタル酸よりなるアルキッド樹脂をフェニルメトキシシラン (Ph₂Si(O·CH₃)₂, 85%, PhSi(O·CH₃)₃, 15%) で変性したもので、アルキッド樹脂分の油長51%(計算値)シリコーンの含量はワニス不揮発分の26%(計算値)である。

(2) 亞麻仁油変性アルキッドワニス(Alkyd-21)

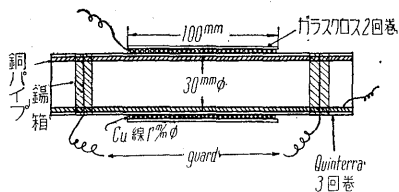
亞麻仁油, グリセリン, 無水フタル酸よりなり油長51%で S-53 のアルキッド成分とまったく同一である。

(3) 市販乾性油変性アルキッドワニス(Alkyd A)

(4) 市販シリコーンワニス(Silicone B)

2. 実験

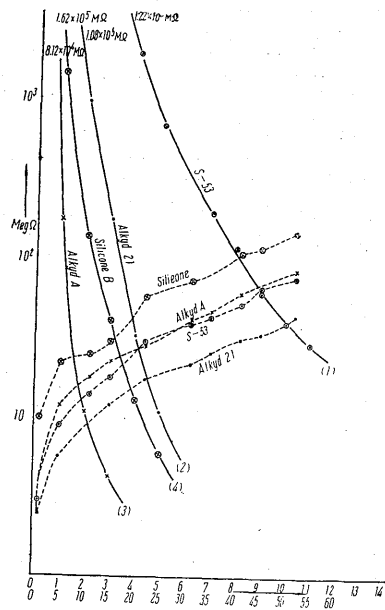
第1図に示すごとく外径50mmの銅パイプに厚さ6mil (0.15mm) の Quinterra (Type V) を3回平巻きした後、径1mmの銅線で長さ100mmのコイルに巻き、更に上よりガラスクロスで押えモデルコイルを作った。含浸ワニスは次のごとくそれぞれ溶剤ナフサで稀釈し、



第1図 模型線輪

Fig. 1. Model coil

第2図の点線は第1回真空含浸後の加熱乾燥による絶縁抵抗上昇曲線で、シリコーンワニス処理せるコイルの上昇最も早く、他の乾性油変性したワニスに比較して内部乾燥性良好なことを示している。吸湿による絶縁抵抗の低下は、第2図実線で示すごとくシリコーン変性アル



第2図 高湿中における Meg の低下 (95% RH, 19~22.5°C)

1000V Megger により測定

- (1) S-53 シリコーンアルキッドワニス
- (2) Alkyd 21 亞麻仁油変性アルキッドワニス
- (3) Alkyd A 市販乾性油変性アルキッドワニス
- (4) Silicone B 市販シリコーンワニス

Fig. 2. Decrease of insulation resistance in high humidity

キッドワニス処理せるものは未変性のものに比較して著るしく抵抗の低下緩慢で耐濕性の向上されたことが認められる。市販シリコンワニス処理コイルの絶縁抵抗の低下が意外に著るしかったのは、シリコン本来の特性を表わすものでなく、Cureの際に生成する水分蒸発のために生ずるピンホールに起因するのではないかと考えられる。

IV. 結 言

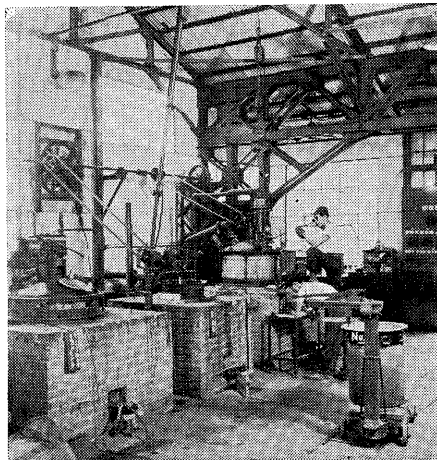
従來の脂肪酸変性アルキッド樹脂をシリコンで変性し、アルキッド樹脂の脂肪酸の種類、油長並びに変性するシリコンの種類及びその含量とワニスの特性について検討し次の結論を得た。

1. アルキッド樹脂をシリコンで処理するに当り、その含量はワニス不揮発分に対して20~30%で耐熱

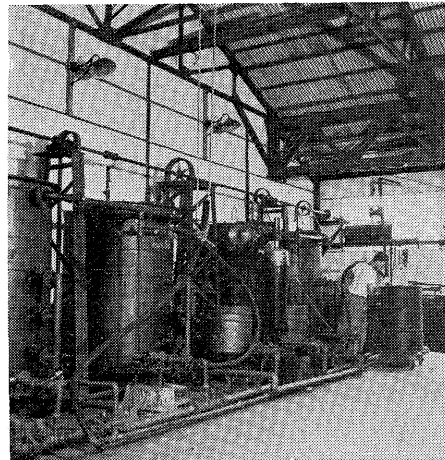
性が向上され、絶縁ワニスとして電気絶縁性良好である。

2. 耐熱性はアルキッド変性脂肪酸の種類、油長にも関係し、シリコンの種類、特に含量に支配される。
3. 変性するシリコンの組成は硬化乾燥、塗膜硬度の点より3次元構造をとるものが望ましく、 $\text{MePhSi(OH)}_2\text{—MeSi(OH)}_3\text{—Ph}_2\text{Si(OH)}_2\text{—PhSi(OH)}_3$ 系が好結果を與えた。
4. モデルコイルによる高濕下の絶縁抵抗低下試験の結果、シリコン変性アルキッドワニスは未変性に比較し良好な結果を與えた。

最後に本研究に当り種々御指導御便宜を賜った電気試験所材料課長山田博士並びに材料課齋藤技官、吉岡技官に厚く謝意を表する次第である。(終)



附第 1 図 絶縁ワニス製造室の一部
合成樹脂製造釜及び油脂重合釜の一部を示し、ここでは合成樹脂を製造し、または亞麻仁油の加熱重合をし、これらを使用しギルリナイト、相油などを配合してワニスの製造をする。製造後ワニスは稀釈室に移送する



附第 2 図 稀釈糖製造室の一部
製造室から移送されたワニスは溶剤に溶解し汙過清澄後、静置熟成し再び汙過し使用に供する

[144 (50頁) より続く]

拂い大いに学ばなければならないと思う。我國の電力開発が今後ますます活発に行われんとするに当り関係者各位の御参考となれば幸甚である。(終)

文 献

- A. Klüpfel: Neuere Konstruktionen von Wasserkraftmaschinen. E. u. M. 62 (1944) S. 77.
Raymund: Aus der Nachkriegsfertigung der Wasserkraftgeneratoren großer Leistungen S. Z. 26 (1952) S. 16.



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。