

# ワニス塗膜乾燥の誘電正接による判定

研 究 部 山 口 宗 五 郎

研究部化学研究第二課 佐 倉 武 久

## Estimation of Drying by Measuring Dielectric Loss about Film of Insulating Varnish

By Sōgorō Yamaguchi,  
(Research Dep't.)

Takehisa Sakura  
(Chemical Research 2nd Sect., Research Dep't.)

### Synopsis

Drying time of varnish or enamel is commonly defined as the time when hardness or mechanical strength etc. becomes adequate to use in practice. But from the molecular stand point of view, drying state of varnish or enamel should be attained when no more variation about the movement of polar groups of varnish molecules is observed. For ascertaining these situations dielectric loss of varnish films were measured according to dry times, and as the result of experiments some interesting facts about this were found about Melamine alkyd resin varnish and high solid type varnish.

### I. ま え が き

ワニス、塗料類の乾燥という言葉は盛んに使用されるが、内容はきわめてあいまいである。そのために規格などにとり入れられる時は指触乾燥とか硬化乾燥とかいう言葉が使用され前者についてはワニス、塗料を塗った金属板を指ではさんで押え指紋が残らない状態をいうとか、後者についてはたとえば爪でおしてへこまない状態になった時をいうとか述べて定義しているが、これらでもかなりあいまいな要素を残している。あるいはスオードロック硬度計とかひっかき硬度計とかで、塗ってから硬度を追跡し、その変化が認められなくなった時を以って乾燥とする方法も採用されることがあるが、この場合でも大分問題が残る。このようにあいまいな理由はワニス塗料類の塗膜は対象物に塗った時の特性をそのまま測定したいが特殊な場合を除き、それがなかなか困難なためと組成が複雑で、かつ塗膜の特性は温度、湿度および測定系の時間的要素が入って複雑なため解析が充分にできていないことが原因である。

しかしワニス、塗料の乾燥ということは実用的にきわめて大切な事柄であり、これに関する考え方を明らかにすることは必要である。この内容を明らかにするためには物理化学的な種々な手法を採用して比較検討しなければならないが、乾燥に伴う機械的特性の変化に着目する方法中、引張強度の追跡は前報で報告した<sup>(1)</sup>。本報は従来報告例がないので、低周波領域での誘電正接を利用してメラミンフタル酸樹脂系のワニスについて乾燥に伴う変化を調べたのでそれについて結果をまとめる。

### II. 乾 燥 の 意 義

ワニス、塗料類は塗布され、まず溶剤、稀釈剤である低沸点溜分が揮発するが、溶媒単独の蒸発<sup>(2)</sup>についての実験はいくつかの報文があるが、この乾燥の最初の過程では濃厚溶液からの溶媒の蒸発という点が問題となる。

これについて溶媒の塗膜構成物中の拡散、蒸発という過程に入り、この際いわゆるスピリットワニス系では単に溶媒類の蒸発に伴って塗膜構成成分が固態化するだけであるが、酸化形もしくは反応形では化学反応を起こし三次元構造の高分子量物が生成してゆく。すなわち酸化形では空気中の酸素の塗膜構成への拡散反応が起こり、反応形では反応剤によって、巨大分子化が進行する。このような過程にしたがって塗膜の弾性率、剛性率硬度などの値が大になり、その値が実用的に塗膜の使用に際してさしつかえない程度に達すれば硬化乾燥したとみなされるわけである。この間当然のことながら温度、湿度、溶媒、蒸気圧などによって「硬化乾燥」という状態に至る時間が変化するしまた「硬化乾燥」状態そのものも分子的には内容が異なっているかもしれない。焼付塗料ではともかく、自然乾燥塗料ではいわゆる「硬化乾燥」に至っても実際にはさらに反応が進行し、1週間、場合によると1月位経るうちにその硬さがさらに上昇してゆくものもある。特に空気中の酸素と反応して硬化するものはこの傾向が高く、したがって極端にいえば、乾燥は酸化という意味で、劣化と連続的であるともいえる。しかし少なくとも乾燥がどのような点をいうかといえば、実用的には対象物に塗ってそれを使用できる状態であるとい

うことには変りないであろう。

一方このような巨視的な現象の分子的な意義はなにかといえれば反応に伴いワニス、塗膜中の分子が巨大化し、相互に動きにくくなってきた状態であるといえる。したがって分子の動きあるいは分子中の動き得る原子団の動きが少なくなり、その構成々分としてとり得る一定値になった時が乾燥と考えてさしつかえないであろう。これならば巨視的な特性のように温度、湿度などの影響も受けないで塗膜の乾燥状態を明らかにすることが可能になる。このための方法としては分子内の事情を比較的直接的に見る方法として各種の吸収スペクトルをとる方法とか、その他の物理化学的手段がある。ここで述べる誘電正接を測定する方法は特に強電機器に対する適用を考えて商用周波で測定した。したがって分子的な意義としては極性原子団の動きが、それ以上変化しなくなる点、およびイオン伝導が少なくなり同様飽和してくる点をみようとすることである。このようにして実用的な面との相互関連性を明らかにできると考えた次第である。

なお、単に誘電正接の加熱に伴う変化ばかりでなく、加熱温度の変化による変わり方、加熱後再度吸湿した場合の上昇、抵抗との関係などもあわせて検討してみることにした。

### III. 実 験

#### 1. 試 料

この実験に使用した試料は次の2種類のワニスであって普通の塗料のビークルにもなるが、このままで絶縁ワニスとして使用するものである。

##### 1) メラミンアルキッド樹脂ワニス

ブチルエーテル化メラミンホルムアルデヒド樹脂 30 と亜麻仁油変性アルキッド樹脂 70 を加えブタノールおよびキシロールを溶剤としたワニスである。普通乾燥には 120~130°C の焼き付けをする。

##### 2) ハイソリッドラッカワニス

特にメラミンホルムアルデヒド樹脂を主とし、ニトロセルローズおよびフタル酸系可塑剤を加え、ブタノールトルオールなどを溶剤としたワニスである。通常自然乾燥でもよいが 100°C 位で短時間焼き付けるとさらによい。

#### 2. 実 験 法

##### 1) 概 要 説 明

試料のワニスを銅板に塗布し、それぞれ所定温度でそれぞれの時間焼付乾燥した後、誘電正接を測定し、これの変化を追跡する。また場合によっては吸水させ、体積

抵抗率なども測定する。

##### 2) 測定試験片の作り方

試料のメラミンアルキッド樹脂ワニス、ハイソリッドラッカワニスはベンゾール、またトルオール、ブタノール、ペンゾール、トルオール)で稀釈し、それぞれ 100mm 角の銅板に1回塗り後30分自然乾燥し2回塗り後さらに30分放置してから次の各条件で電熱乾燥器で焼き付け所定時間経過後デシケータ中で放冷する。なお塗布厚さは 70 $\mu$  程度1枚つき5点厚さの測定を行なう。放冷後飽和食塩水入り容器で相対湿度 75% で 24 時間以上調湿後次の測定を行なう。

- (1) 105 $\pm$ 2°C 1 時間, 3 時間, 5 時間
- (2) 125 $\pm$ 2°C 0.5 時間, 1 時間, 2 時間
- (3) 150 $\pm$ 3°C 0.5 時間, 1 時間, 2 時間
- (4) 180 $\pm$ 4°C 0.5 時間, 1 時間, 2 時間 (ただし試料(1)のみ)

それぞれ測定終了後いずれも 22 $\pm$ 2°C で 24 時間単位で 144 時間までの間蒸溜水に浸漬しその間測定を行なう。

##### 3) 電気特性測定法

###### (1) 電 極

銅板と JIS 規定の水銀同心電極(径 50mm)およびガード電極を使用する。

###### (2) 誘 電 正 接

シューリングブリッジを用い 50% 500V で測定。

###### (3) 体 積 抵 抗 率

直偏法で直流 500V で測定、1 分間値である。

### IV. 実 験 結 果

測定結果を整理し図示する。内容次のとおり。

#### 1. ハイソリッドラッカワニス

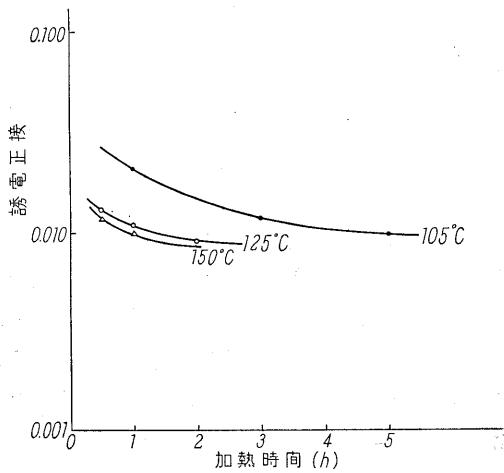
105°C, 125°C および 150°C の加熱焼付に伴う誘電正接の変化を第 1 図に示す。このようにして得たものの中、105°C の各時間焼付の試験片をさらに 72 時間まで浸水した場合の誘電正接の変化を第 2 図に示す。

同様に各温度で焼付、150°C は別として 105°C および 125°C で焼付時間に対し誘電正接が飽和になった試験片を浸水したのが第 3 図である。比較のために 105°C での焼付による体積固有抵抗率の時間的変化を求めたのが第 4 図である。

#### 2. メラミンアルキッド樹脂ワニス

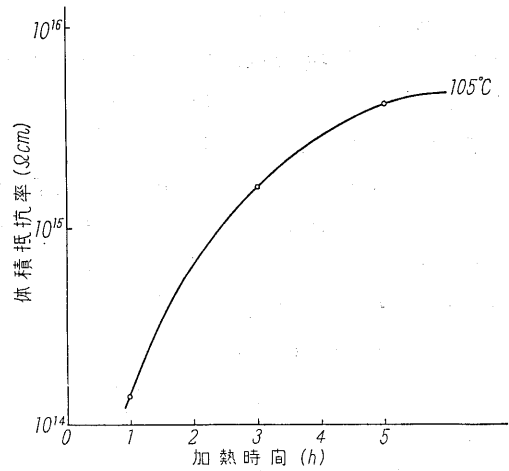
105°C, 125°C, 150°C および加熱焼付に伴う誘電正接の時間的変化の状況を第 5 図に示す。

次に 125°C 各時間焼付のものにつき浸水による誘電



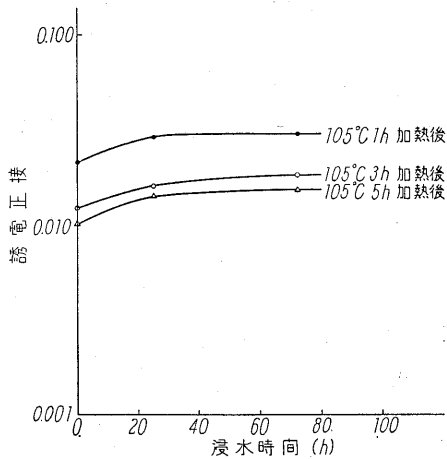
第1図 ハイソリッドラッカの誘電正接の加熱時間による変化

Fig. 1. Variation of dielectric loss according to baking time about high solid Lacquer varnish



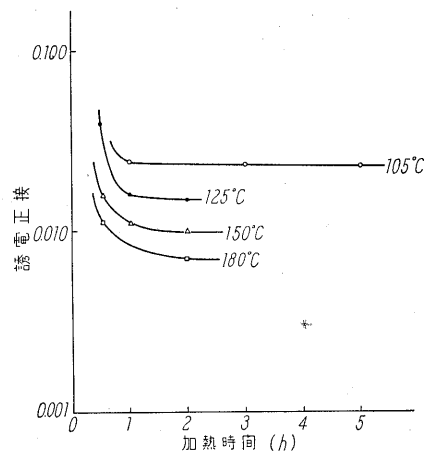
第4図 ハイソリッドラッカの体積抵抗率の加熱時間による変化

Fig. 4. Variation of resistivity according to baking time about high solid Lacquer varnish



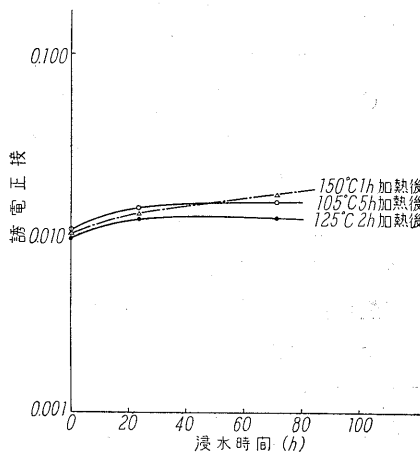
第2図 ハイソリッドラッカの誘電正接加熱後浸水による時間的変化 (I)

Fig. 2. Variation of dielectric loss according to dipping in water after baking about high solid Lacquer varnish (I)



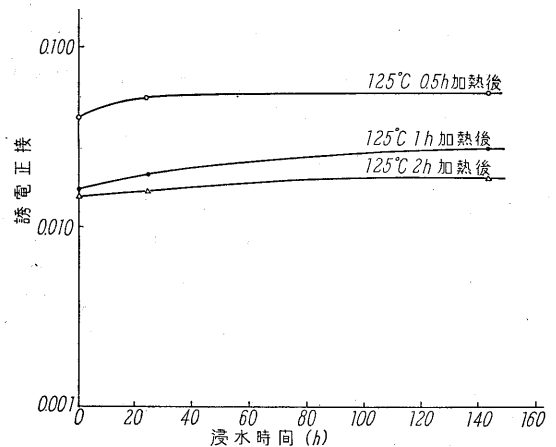
第5図 アミノアルキッド樹脂の誘電正接の加熱時間による変化

Fig. 5. Variation of dielectric loss according to baking time about Amino-alkyd resin



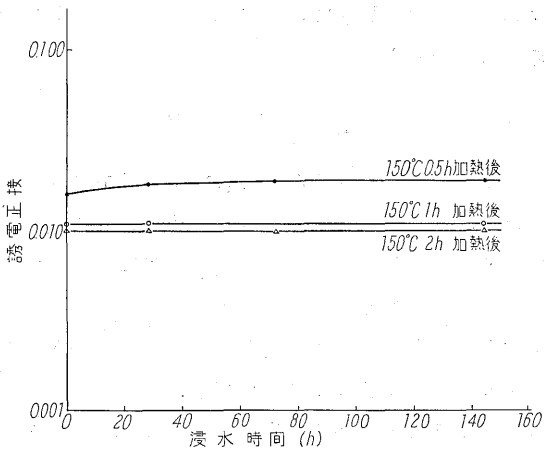
第3図 ハイソリッドラッカの誘電正接加熱後浸水による時間的変化 (II)

Fig. 3. Variation of dielectric loss according to dipping in water after baking about high solid Lacquer varnish (II)



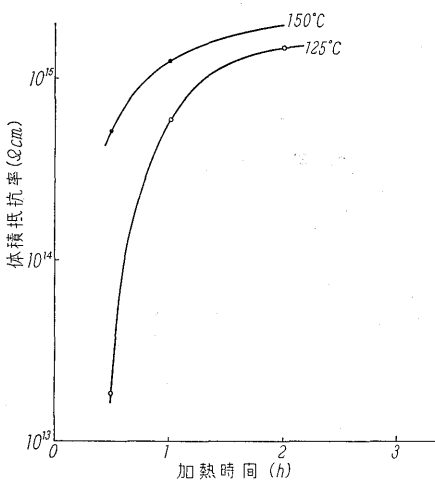
第6図 アミノアルキッド樹脂の誘電正接加熱後浸水による時間的変化 (I) 125°C焼付

Fig. 6. Variation of dielectric loss according to dipping in water after baking about Amino-alkyd resin



第7図 アミノアルキッド樹脂の誘電正接加熱後浸水による時間的变化(II) 150°C焼付

Fig. 7. Variation of dielectric loss according to dipping in water after baking about Amino-alkyd resin



第8図 アミノアルキッド樹脂の体積抵抗率の加熱時間による変化

Fig. 8. Variation of resistivity according to baking time about Amino-alkyd resin

正接の変化を測定したのが第6図である。

同様にして 150°C 各時間焼付のものにつき浸水による誘電正接の時間的变化を測定した結果を第7図に示す。

対比のために 125°C, 150°C での体積抵抗率の焼付時間による変化を示したのが第8図である。

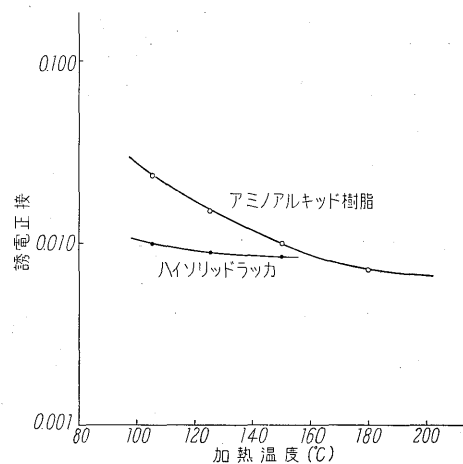
## V. 実験考察

この誘電正接による乾燥などの追跡より若干の知見を得ることができる。

まず第一は加熱焼付に伴う誘電正接の変化は第1図および第5図の結果からみられるようにいずれも次第にわずかに低下し、一定値に収斂してくることである。

これは予想したようにワニス網状化反応に伴い極性基がある一定の動きをとるようになるまで反応が進むとそれ以上は反応が進まなくなってくることを示し、もしその状態で実用上差し支えなければその一定値に近づく点を以て乾燥とみなされることが示されていると考える。

しかしそれぞれ焼付温度が異なると収斂してくる値が異なっていることがわかる。この様子は第9図に示したとおりで、メラミンアルキッド樹脂は温度による変化が大きく200°Cの焼付温度でようやくある値に落ち着くようにみられるが、ハイソリッドラッカワニスではすでに120°C付近以上はあまり変わらないようにみうけられる。これは組成上考えられることで、すなわち前者は乾性油の酸化反応が相当高温までの間次第に変化すると考えられるに対し後者はメラミンホルムアルデヒドのエーテル化反応が120~140°Cまでではほぼ完了しそれ以上進行する可能性が少ないことによると思われる。しかしこのことは逆にそれぞれの焼付温度によって乾燥した状態のものが異なっていることが示されているわけで、メラミンアルキッド樹脂では125°Cで焼き付けて変化がなくなった点と150°Cで焼き付けて変化がなくなった点とは分子構造的に相異しているのに反し、ハイソリッドラッカワニスでは105°Cと120°Cではあまり変化がない結果が示されていると考える。



第9図 飽和誘電体正接温度関係

Fig. 9. Relation between saturation value of dielectric loss and temperature about Amino-alkyd resin and high solid Lacquer varnish

一方これらのものを浸水して誘電正接の時間的变化を測定してみるといずれも多少の差はあれ値が上昇してくる。これは吸湿することによって極性基の動きがやや容易になることを示すもので、ただ第2図、第3図からみられるようにハイソリッドラッカワニスについては105

°C, 125°C ではその変化の様子はほとんど変りがなく, ただ150°Cにて焼き付けた場合だけやや上昇が大きいようなのはむしろすでに質的に吸湿しやすいようになっていると解釈すべきであろうか。これに反し, メラミンアルキッド樹脂では第6図第7図からわかるように125°Cに比較して150°Cでは吸湿による誘電正接の上昇が少ないことは150°Cの方がより緻密な組織になってきていることが示されていると考えられる。事実このワニス は150°Cで焼き付けることにより硬度の高い水に侵され難い塗膜ができていることから良好であることが誘電正接の変化から裏付けられると考える。体積抵抗率の測定では第4図および第8図のごとくある値に収斂することには変りがないがただ誘電正接の収斂の仕方よりやや遅いようにみうけられる。このことは抵抗値は主としてイオンの動きを示すものと考えられるから誘電正接の場合の分子構造の変化より直流の場合のイオンの動きが

収斂するような分子構造になるのが遅れていると解釈できるのではなからうか。

## VI. む す び

いずれにしてもワニスの乾燥の状態を分子構造変化と結びつけて考えるために誘電正接の変化を以て追跡することが有効であることがこの一連の実験によって示されたものと考えられる。

今後なおこれらに対し他方向からの裏付けも必要であろうが初期の試みは達することができた。

終りに当り本実験を熱心にやって頂いた三重工場家庭電器課井上博二氏に感謝の意を表する。

### 参考文献

- (1) 山口, 佐倉: 富士時報第 33 巻第10号42頁 (1960)
- (2) たとえば E.G. Shar, Off. Digest, Vol. 31 P 1418 (1959)

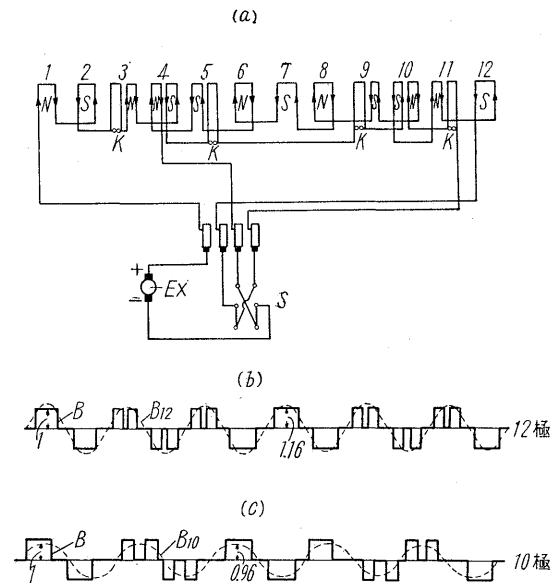
### 発明の紹介

## 突極極数変換同期機の運転方式 (特許第 265839 号)

突極同期機において, たとえば 50% と 60% 運転が行なえるよう励磁極数を変換する要求に対し, ある磁極の励磁巻線を適当に短絡し, 残余の磁極を一部転極して, その時の空間磁界波のうち要求される高調波分を取り出すことは従来行なわれていることです。この場合に最も重要なことは本来の磁極数に対する磁界基本波の波高値と極数変換後の有効磁界波の波高値の比 (利用率) です。

この発明は前記有効磁界波の利用率を向上させるものであり, 励磁磁極群のうち2個以上連続する磁極単位を複数個の部分磁極に分割し, 多極運転時には各単位に属する部分磁極を同極性にかつ全体として交互に異極性になるよう励磁する。次に少極数運転時には前記の部分磁極群の内, 両外側の部分磁極を消磁させるとともに, 残余の部分磁極を分割数だけまとめて磁極単位を構成させ, 全体として交互に異極性となるよう励磁するものです。

図は 10 極, 12 極の極数変換の場合を図示したもので, 開閉器 K, S の切り換えにより極数変換が行なわれます。b, c 図はそれぞれ 12 極, 10 極の磁極波 B と磁界波  $B_{12}$ ,  $B_{10}$  を示したもので, 数字は波高値の



比を示します。

先に述べた12有効磁界の利用率は, 従来では 12 極運転に対し 10 極運転の利用率が 68% に過ぎなかったが, この発明によって 87% まで向上されました。

(特許課 吉田)



\*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。