ポリエステルエナメル線の性質に及ぼす焼付け温度とポリエステルの官能基度の影響

UDC
667.645.52/37.4'13:621.315.3
667.633.263.3:678.674'428'42

Influence of baking temperature and functionality of polyesters on properties of polyester enamelled wires

可 知 博* 藤 田 敏 郎**
KATI Hiroshi HUZITA Tosirô

要 旨

テレフタル酸ジメチル、エチレングリコールおよびグリセリンからエチレングリコールとグリセリンの配合割合を変えて官能基度の異なるポリエステルを合成した。

グリセリンの混合割合の多いものは重縮合反応速度が遅く、生成ポリエステルの反応率が低い。ポリエステルの流出量～温度曲線から官能基度の小さいものは融解温度が高く結晶性であること、および熱分解曲線から縮合反応と熱分解反応の起こる温度範囲が接近していて、実際の焼付け温度ではこの両反応が同時に起こっていることを明らかにした。

次にポリエステルエナメル線を試作し、焼付け温度およびポリエステルの官能基度と電線のたわみ性、耐ヒートショック性、耐摩耗性、耐熱軟化性、キュア速度および耐溶剤性との関係について考察を加えた。

1. 緒 言

第2報¹⁾でグリセリンを分岐単位とするポリエステルの加熱変化について述べた。本報では、まずテレフタル酸ジメチル、エチレングリコールおよびグリセリンの配合割合を変えて官能基度の異なるポリエステルを合成し、このポリエステルを使用して焼付け温度を変えてポリエステルエナメル線を試作し、電線の性質に及ぼすポリエステルの官能基度および焼付け温度の影響について考えてみる。

2. 実 験

2.1. ポリエステルの合成

昭 37.7.25 受理

* 古河電気工業株式会社中央研究所

** 古河化学工業株式会社蒲田工場

合成条件および反応による物質収支は表-1のとおりである。

表-1

項 目	P-1	P-6
1. 原 料		
テレフタル酸ジメチル	5.0 モル	5.0 モル
エチレングリコール	14.0 "	12.0 "
グリセリン	6.0 "	3.0 "
Na ₂ CO ₃	0.1 %	0.1 %
2. 脱メタノール反応		
反応時間	9.5 hr	10.0 hr
反応温度	<199°	<203°
反応率	93%	94%
3. 重縮合反応		
反応時間	6.5 hr	3.7 hr
反応温度	<220°	<205°
反応圧力	<12 mmHg	<12 mmHg
4. 物質収支		
装入量	2391 g	1991 g
生成量	1110 "	1011 "
脱メタノール量	298 "	300 "
脱EG量	711 "	537 "
脱GL量	221 "	88 "
損 失	51 "	55 "

(注) テレフタル酸ジメチル (純度>99.9%)
エチレングリコール (試薬1級品)
グリセリン (試薬1級品)
Na₂CO₃ (試薬1級品), DMT に対する wt. %.

2.2. 生成物の性質

2.2.1. ポリエステルの分子構造

試作炉：図-3。心線：1.0 mm ϕ 軟銅線。フローティングダイ⁶⁾ 配列：1.05 mm ϕ $\times$ 4 ケ，1.10 mm ϕ $\times$ 4 ケ，1.15 mm ϕ $\times$ 2 ケ。

引回数：10 回。膜厚：0.050~0.060 mm。ワニス：40%クレゾール溶液。

2.3.2. 試作電線の試験結果

図-4 の説明。

(1) J は試料線 4 本をとり，1 本につき 4 ケのキンクをつくり，線の一端に 3.75 kg の荷重をかけて吊し上げた時，エナメル皮膜にはいった亀裂の総数で示したたわみ性試験である。なおキンクの位置は線の方角に対して直角な平面上で 90° 角度を 90° ずつ変え，しかも適当な間隔を保った 4 カ所とする。

(2) HS は試料線を 1 倍径，2 倍径，3 倍径，4 倍径および 5 倍径に 10 回巻きつけたものを各 2 本ずつつくり，この合計 10 本の試料を所定温度 $\pm 5^\circ$ に保たれた恒温槽中で 1 時間加熱した後，エナメル皮膜に亀裂の入った試料の数で表わしたヒートショック試験である。

(3) 摩耗試験機 (GE Co. 製) で，測定方法はホルマル線の NEMA 規格⁹⁾ によった。

(4) 熱軟化試験は試料線を U 字形にし，これを 5 のように重ね，10 kg の荷重をのせた状態で 200° に加熱し，交流 200 V で 2 線間が短絡するまでの時間で表わし，次のような採点方法でデータを整理した。数値は 3 サンプルの平均値。

0 点 24 時間経過しても短絡せず，さらにメガで 500 V 印加しても短絡しないもの。

1 点 上記で 500 V 印加で短絡するもの。

2 点 1~24 時間の間で短絡するもの。

3 点 1 時間以内に短絡するもの。

(5) $D_{OH-\nu}/D_{CH-\nu}$ ：水酸基と芳香族環 CH の伸縮振動領域の光学密度の比で，既報⁹⁾ で述べた方法で求めた。

(6) T/A はトルオール～アルコール試験で，ホルマルエナメル線の NEMA 規格⁹⁾ に準拠して行なったが，規格のトルオール～エチルアルコール混合比 3:7 のものでは全部の試料線が侵されないで，混合比を 1:1 とした。採点方法を下記のように，3 サンプルの平均値をとった。

0 点 電線の外観および光沢に異常のないもの

1 点 外観 2, 3 ケ所に小さなふくれが出るが光沢が無くなるもの

2 点 長さ 1 cm 程度の小さいふくれが 2, 3 ケ所出るもの

3 点 2 点と 4 点の中間のふくれが出るもの

4 点 全長にふくれを生ずるもの

(注) いずれも程度見本により採点する。

(7) 耐薬品試料は室温に 24 時間浸漬後の侵され方で採点した。

0 点 電線の外観異状なく爪でひっかいても皮膜がはがれない。

1 点 外観異状なく爪でひっかくと皮膜の表面がはがれる

2 点 " " 簡単に導体まではげる

3 点 皮膜膨潤し肉眼でふくれの見えるもの

4 点 " 極度に膨潤，あるいは溶解したもの

3. 考 察

3.1. ポリエステルの性質

エチレングリコールとグリセリンの配合割合の相違が生成したポリエステルの性質に種々の影響を与える。

P-6 は P-1 よりも重縮合反応の温度が低く，時間が短いにもかかわらず反応率が大きく，ポリエステルの官能基度が小さいほど縮合度は大きい。これはグリセリンがエチレングリコールよりもエステル交換反応の反応性に乏しいことから説明できる⁷⁾。赤外スペクトルも P-6 は分子末端の水酸基が P-1 に比べて少く同様の結果となっている。測定中にポリマーの網状化などの変化が起らないものとする，フローテスターの測定結果から，官能基度の小さいものは融解温度が高く，流出量～温度曲線のこうばいが大きく，結晶部分が多いことを示している。テレフタル酸素ポリエステルの直鎖中の置換基の影響について，R. Hill ら⁸⁾ の研究があるが，その中でポリエチレンテレフタレートにメチレン基を導入した $-\text{CO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{CO}-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ では非晶性のポリマーとなると述べているが，本報のポリマーも官能基度の大きいものほど直鎖中の置換基が多くなり非晶性となるものと考えられる。

熱分解曲線は，官能基度の小さいものは分解温度がずれて低温の加熱減量が多くなっているのみで曲線の形はマイラーによく似ている。また官能基度の大きいものは，反応率が小さいので加熱に伴う重縮合により失われる重量が大きく曲線の形がくずれている。重縮合反応はポリエステルの熱分解が活発に行なわれる温度よりも低い温度範囲はかさなりあっている。

3.2. ポリエステルエナメル線の性質

ジャーキンク試験は皮膜のたわみ性を示すが，P-1 では 375°，引取速度 3 m/分の時焼付け過度でたわみ性が失われているのに，P-6 ではそのようなことはない。ポリエステル分子の熱分解は，P-1 と P-6 で余りちがわないことが図-2 の熱分解曲線 およびエナメル線の皮

図-5 テレフタル酸系ポリエステルの赤外スペクトル (伸縮振動領域)

膜の赤外スペクトルにカルボキシル基の吸収がわずかし
か現われていないこと⁹⁾ (図-5) からいえるので、焼付
けによる分子の網状化の量が P-1 では多くそのために
たわみ性が失われたものである。一方同一温度で引取速
度 5 m/分では P-6 のたわみ性が悪く P-1 では良い。
P-6 は官能基度が小さいために焼付け不足の際には分子
中の網状化の量が少なかったが皮膜組織の強度が弱く、
しかもこのポリマーは結晶化の傾向が大きいので放
置すると次第に脆化してたわみ性が失われる。この電線
を水中に浸してゆるいループをつくと、皮膜の組織強
度が弱いので無数の欠陥部を生じこれに応力が集中し、
さらに溶媒和によりその点の凝集力が弱まりストレスに
耐えられなくなって、皮膜に無数のクレージングを生ず
る。たわみ性に対する焼付け温度の影響もこれと同様に
説明できる。

耐ヒートショック性は、常温で電線の皮膜にストレス
をかけておいてこれを加熱した時皮膜に発生する亀裂の
程度で表わされる。すなわち皮膜のストレスを加えた状
態で加熱すると、皮膜組織の凝集力が弱くなりこのスト
レスに耐えられなくなって破壊が起こる。

P-1 では焼付けが過度になるに従い皮膜が硬くなり同
一変形に対して生じた内部応力も大きく、かつ皮膜の組
織がちみつ化するのを加熱された時の応力緩和時間も長
くなって、皮膜の欠陥部にストレスが集中して破壊が起
こる機会が多くなる。焼付け温度との関係も同様であ
る。また P-6 は焼付け不足のものが皮膜の組織強度が
弱くかつしばらく放置すると結晶化による脆化で耐ヒ
ートショック性が悪くなり、このために図に見られるよ
うに引取速度に対して最小値を有している。焼付け温度の
低いものでは、この最小値が低引取速度側に変位する。
P-6 は P-1 よりも分子の直鎖性が大きく網状結合が少
ないので、同一変形に対して生じた内部応力が小さくか
つ応力緩和時間が短く、焼付け不足のものを除くと一般
に耐ヒートショック性に富んでいる。

耐摩耗性はキュアの進むに従って組織がちみつとなる
ため大となり、P-1 と P-6 を比べると分子中に網状結
合の多いものほど大きい。耐熱軟化性ではこの傾向が特
に顕著で、加熱による可塑変形が分子中の網状結合によ
って妨げられている。

水酸基の消失からみた縮合反応速度は、P-6 では焼付
け温度 375° と 350° の間で約 2 倍になっている。P-1 は
水素結合による束縛の大きい水酸基¹⁾の消失速度と、束
縛の小さい水酸基の消失速度との間の差が小さいが、P-
6 では後者の消失速度が前者の約 2 倍である。これは
P-6 は焼付け前のポリエステル分子中の水素結合による
束縛の大きい水酸基の濃度が束縛の小さい水酸基に比
べて小さかったのに、P-1 ではこの両者に比較差がな
かったことに原因があると考えられる。すなわち分子の官
能基度 ity が小となり直鎖性が増大するに従い水素結
合による束縛の大きい水酸基の相対的量が減少すること
は分子模型的にはうなづける。

2 塩化エタンおよびトリクロロエチレンのポリエステ
ルに対する溶解性は P-1 と P-6 の比較でみられるよう
に、ポリエステルの網状化の量と関係し、アルコール/
トルオール混液およびアルコール/ベンゼン混液にも
この傾向がある。カセイアルカリ溶液は分子中の末端基
の濃度の高いポリエステルほど強く侵す。アセトンは P-
1 および P-6 に対して同じ程度に作用し、またクロロ
ホルムの値はバラツキているがアセトンと同様と考えら
れ、これらの試薬はポリエステルに対する本質的な親和
性を示している。

4. 結 言

テレフタル酸ジメチル、エチレングリコールおよびグ
リセリンの混合割合を変えて官能基度の異なるポリエス

テルを合成し、このポリエステルを使用してエナメル線を試作し、電線の性質に及ぼすポリエステルの functionality および焼付け温度の影響について考察を加え、次のような結果を得た。

(1) グリセリンの配合割合の多いものは重縮合反応速度が遅い。

(2) 官能基度の小さいポリエステルは融解温度が高く、結晶部分を多く含んでいる。

(3) ポリエステルの重縮合反応と熱分解反応の起こる温度範囲はかさなりあっていて、実際のエナメル線焼付けの時にはこの両反応が同時に起こっている。

(4) ポリエステルの官能基度が大き、また焼付けが過度であると分子の網状化の量が大きくなって、エナメル線の皮膜のたわみ性は失われ、一方これと逆の場合には分子の網状化の量が少ないために皮膜の組織強度が弱く、しかも結晶化によって著しくたわみ性が失われる。

(5) 耐ヒートショック性は網状化の進むに従い硬くなり、かつ皮膜組織がちみつ化するもので加熱された時の応力緩和時間が長くなって低下する。一方結晶化によっても、皮膜のたわみ性が失われる結果耐ヒートショック性は著しく低くなる。

(6) 耐摩耗性、耐熱軟化性は分子中の網状結合の増

加に伴って増大する。

(7) ポリエステルの焼付け時の重縮合反応速度は、焼付け温度 350° と 375° の間で約 2 倍になる。また官能基能の大きいポリエステルは水素結合による束縛の大きい水酸基と束縛の小さい水酸基の消失速度はほぼ等しいが、官能基度の小さいポリエステルでは後者の消失速度が前者の約 2 倍になっている。

付記：御指導をいただいた古河電気工業株式会社中央研究所細田喜六郎博士および平塚電話製造所梅若利夫氏に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 可知博：高分子化学 19, 224 (1962)
- 2) W. H. Carothers : Trans. Faraday Soc., 32, 39 (1936)
- 3) 可知博：高分子化学, 19, 229 (1962)
- 4) 可知博, 藤田敏郎：古河電工時報, 17, 27 (1958)
- 5) R. Bliss : Wire and Wire Products, 784 (1953)
- 6) NEMA Standards for Magnet Wire, Pub. No. - 46-120 (1946)
- 7) 井本稔：高分子展望第 2 集, 73 (1950) ; 可知博, 藤田敏郎：本誌に投稿予定。
- 8) R. Hill and E. E. Walker : J. Polymer Sci., 3, 616 (1948)

業 界 ユ ニ ー ス

塗料試験方法研究会 37. 9. 12 日塗検 (西)
東部会および東分科会 (第一・第二分科会) の報告・西部会の今後の方針の討議・粘度とツヤの測定方法に関する free talking

アミノアルキド樹脂塗料 JIS 原案作成 (委) 37. 9. 21 日塗工 (西)

鉛筆による硬度の測定に関し、試験板・試験場所の条件・試料の種類・試験機の条件・塗膜の厚さ・判定方法などの統一による実験方針の申し合せを行った。

西部技術協議会 37. 9. 18 日塗工 (西)

劇毒物表示に関する件・家庭用品品質表示法に関する件・首都圏既成市街地の工場等制限法の一部改正に関する件・塗料用標準色見本帳作成に関する件・産業構造分科会報告に関する件・工場立地原単位調査に関する件・日本標準商品名に関する件などについて協議ならびに報告があった。

産業構造調査会塗料小委員会 37. 10. 13 通産省塗料工業の定義・現規模の検討・設備投資の検討・工場分布の検討・一社当りの生産性の要素などについて討議
原料研究分科会 37. 10. 15 日塗工 (東)

フエノールの定性・ロジンの定性・エステルガムの定性・無水フタル酸の定性・尿素の定性・メラミンの定性・ニトロセルロースの定性などについて各異った試薬による反応試験の経過ならびに操作方法の細目についての報告があり、エポキシ樹脂・クマロン樹脂などの定性試

験およびスポットテストについての打ち合せ。

JIS 原案連絡委員会 37. 10. 16 日塗工 (東)

JISK 5400 (塗料一般試験方法) の改正について本規格制定後に個々の塗料 JIS で採用した新しい項目については全面的に検討するがアンケートによる改正事項については事務局作成の一覧表によって検討した結果に従って日塗工東西でそれぞれ小委員会を構成し、東では塗料の成分に関する試験ならびに塗料および塗膜の長期性能に関する試験について改正原案を作成し、その他の各項目については西部で改正原案の作成を担当する。中間で東西で原案の交換を行って検討し、東西両案合併して JIS 原案連絡委員会の審議することとする。

塗料用語 JIS 原案については色材用語中の塗料用語の撰択が 12 月頃にまとまるので両者照合調整のうえ作業にとりかかる。

東部技術協議会 37. 10. 17 日塗工 (東)

塗料容量建に関する件についてはその後の品目別容量の変更ならびに完全実施目標について協議した。

塩基性クロム酸鉛含有塗料の劇毒物表示に関する件については完全実施期ならびに方法などについて協議。

工場立地原単位調査実施に関しては、原案の作成ならびに原案の審議方針について打ち合せした。

日本標準商品分類については西支部作成案について検討し小委員会に付托することを申し合せた。

東部技術小委員会 37. 10. 17 日塗工 (東)

東部協会で検討した案について更に検討し大体の成案 (22 頁へつづく)