(色材, 53 [8] 476-487, 1980)

水分散ポリマーラテックスを用いた電着 エナメル電線の製造法

小 野 博*

1. ま え が き

近年公害問題に関する一般社会の関心が急速に高まり、さらに先年のいわゆる第一次石油ショックに引き続く、イラン政変に端を発した今回の第二次石油ショックの影響で、無公害、節資源、節エネルギー形絶縁材料の開発が急がれている。これらの要求を満たす有力な材料の一つとして水性絶縁ワニスがある。従来ワニスとしては、溶剤形ワニスあるいは無溶剤形ワニスが使われてきたが、溶剤形ワニスの場合には、本質的には溶剤は不要なものであるから資源の浪費となり、かつ溶剤の揮散によって大気汚染などの公害問題を惹起す原因となっている。

一方無溶剤形のワニスにはほとんどの場合スチレンが使われており、その沸点が比較的低いためにその揮散による材料の浪費、大気汚染などの問題を生じており、またその臭気がかなり強いために作業環境の悪化などの安全衛生上の問題を起こしている。これに対し、水性絶縁ワニスは絶縁材料として用いる高分子物質を水中に溶解、あるいは分散させた状態で使用されるので、揮発性の溶剤、あるいはスチレンなどを使わないで済むから、無公害、節資源形絶縁材料といえる。

マグネットワイヤーエナメルの基本材料としても、水分散系のアクリロニトリル共重合タイプが発表されており、これらの例には、エルクゾール® (Bayer 社)、キャバライト®¹⁾ (Du Pont 社) などが知られている。これらのワニスは、ほとんど電荷をもたないポリマー粒子の

分散系が用いられるため、電線への皮膜の塗布法は通常の浸セキ法が採られていた。

われわれは、電荷をもったポリマー粒子を水中に分散させた電着ワニスを用いて、電着によりポリマー粒子を電線上に析出させるエナメル電線製造法を検討し、実用化した。ここでは、以上の観点から電着エナメル電線 (MEDIS®^{2,3)} 電線) を中心に、他の研究例やデータと対比させながら、その製造プロセス、皮膜性能、二重被覆耐熱電着電線の性能を述べる。

2. 電着エナメル電線の製造方法

2.1 電着エナメル電線製造プロセスの特徴

自動車工業などで実用化されている電着塗装においては、水溶性電着塗料が使われている⁴⁻⁷⁾。しかし、ポリマーの分子量が低いこと、カルボキシル基、水酸基などの解離基が多く含まれていることなどのために、皮膜の機械的強度が低く、耐薬品性に問題がある。また電気絶縁特性が悪く、絶縁皮膜として用いることに難点がある。特にエナメル電線の場合には、電気的性能および可撓性、耐摩耗性、密着性などの機械的特性が重視されるため、水溶性電着塗料のエナメル電線への適用はきわめて困難であると考えられる。

これらの問題は、分子量が大きく、かつカルボキシル基、水酸基などの電気特性に悪影響を及ぼす解離基の数の少ないポリマー粒子に電荷をもたせて、水中に安定に分散させた水分散電着ワニスをつくり、これを用いた電着法によるエナメル電線製造法の実用化で、解決された⁸⁾。

電着エナメル電線と従来法のエナメル電線の製造法の比較を図-1に示す。従来法では、エナメルワニス塗布—焼付の工程が平均6回繰返されエナメル電線を製造していたのに対し、電着法の場合には、1回の電着—焼付工程で所要の皮膜厚をもつエナメル電線が得られる。この

昭和 55.3.24 受理

A New Magnet Wire Manufacturing Process
Based on Electrodeposition Using Polymer
Latexes

Hiroshi ONO

* 三菱電機(株)中央研究所

尼崎市南清水字中野 80 (〒661)

図-1 電着エナメル電線と従来法のエナメル電線の製造法の比較

図-2 電気泳動速度の電界強度依存性

差は、従来法では1回に塗布する皮膜が厚くなると、皮膜を通しての溶剤の蒸発のために発泡を起こすのに反し、水分散粒子の電着の場合には、粒子が裸銅線の上に石垣状に積まれているため水分がこの間隙から蒸発しやすく、皮膜が厚くても焼付工程で発泡が起こりにくいことに起因している。電着エナメル電線では1回の焼付工程で済むため、焼付に要する熱エネルギーを著しく節減できる。

2.2 前処理工程

水溶性電着塗料を用いる電着塗装は、一般にリン酸亜鉛処理とリン酸鉄処理などの化成処理が必要とされるが、電着エナメル電線は単に脱脂処理を主体とした前処理で十分である。

2.3 電着過程

一般的に述べると、電着エナメル電線の電着過程は、水中分散のポリマー粒子が電界の作用で、裸線上に均一な厚さの析出層を形成する過程で、この電着過程はさらに電気泳動、電気凝縮および電気逆浸透の三過程に分けられる。

電気泳動過程は、電荷を帯びたポリマー粒子を水中に分散させ、これに裸電線を一方の電極として直流電界を印加して、ポリマー粒子を裸電線表面まで到達させる過程であり、この際の電気泳動速度は、印加する直流電界の強度とポリマー粒子の表面電荷密度によって支配される。ポリマー粒子の電気泳動速度の電界強度依存性を図-2に示した。電気泳動速度は電界強度に正比例し、かつ粒子の電荷に依存することが読みとれる。

ポリマー粒子は、通常負に帯電させているが、この電荷は粒子表面の官能基、重合触媒の種類と濃度、界面活性剤の種類と濃度によって適当に調節される。

電気凝縮過程は、前述の電気泳動によって陽極近傍（通常ポリマー粒子は負に帯電させているので）に到達した粒子が電極上で放電して、粒子間の反発力を失って凝結する過程である。

粒子の負電荷を中和する主たるカチオンは、プロトンと電極として用いられる金属のイオンと考えられる。この凝縮速度は、これらカチオンの生成速度、カチオンの析出層通過速度、および粒子の負電荷との中和反応速度に支配されるが、電着エナメル電線では、析出層には毛細管が沢山残されているので、水溶性電着塗料に比べてカチオンの通過速度はきわめて大きい。

前述のように、ポリマー粒子の電気泳動速度は印加した直流電界強度に正比例して増加するが、電着によって得られる皮膜層は、低電界強度領域では電界強度に比例しない。すなわち、電界強度が約0.3 V/cm以下の領域では、皮膜はほとんど析出せず、陰極付近でガス発生がみられるだけである。これはポリマー粒子の酸化還元電位に達しないためと思われる。電界強度が約1.0 V/cm以上になると、膜厚（ポリマー析出量）は電界強度に比例する。この模様を図-3に示した。

また図-4には、析出皮膜厚の電着時間依存性を示した。両者の間には直線関係が成立しており、皮膜が相当厚い領域においても、なおこの関係は成立している。水溶性電着塗料を用いる一般の電着塗装では、析出皮膜の電気抵抗が大きいので電界が遮断され、厚い皮膜が得られないが、この場合にはポリマー粒子が石垣状に析出するので、析出層が厚くなっても、その層のなかに水によるパスが大量に存在するため電界が遮蔽されないで、十分に厚い任意の膜厚の皮膜を得ることができる。

図-3 皮膜厚の電界強度依存性

図-4 皮膜厚の電着時間依存性

図-5 電着電流の電着時間依存性

一定の直流電界下での電着に際しての、電流の電着時間依存性を図-5 に示した。電着開始直後には、拡散電流などの影響もあって、やや大きな電流が流れるが、その後は一定値を保持し、ほとんど低下しないことがわかる。この場合にも、前述のように水が存在するために電界が遮蔽されないので、長時間にわたってほぼ一定の電流が流れつづけるわけであり、水溶性電着塗料を用いると、電着時間の経過とともに電流は急激に減衰し、短時間でほとんど流れない状態になってしまい、したがって

図-6 電着効率のワニスの抵抗値依存性

図-7 析出層の含水率の電界強度依存性

厚い皮膜を得ることはきわめてむずかしい。

図-6 は、透析によって電気抵抗値を変えたワニスを用いて、電着効率の抵抗値への依存性を調べた結果である。測定範囲内での直線関係が成立している。これは、透析によって遊離の界面活性剤イオン、重合触媒からの遊離イオン、不純物イオンなどが除去されるためであり、透析によってかなりの範囲で電着効率を上げ、短時間で厚い皮膜を得ることができる。

つぎに電気逆浸透過程について触れる。被着体表面に析出したポリマー粒子層において、粒子はこれ以上電界によって移動することは出来ないで、溶質の代りに溶媒の電界と逆方向への移動が起こる。これが電気逆浸透現象であり、電着エナメル電線においては、析出層の含水量は主としてこの電気逆浸透によって支配されている。図-7 には、析出層の含水率の電界強度と析出皮膜厚への依存性を示した。電界強度が高くなるほど、皮膜が厚くなるほど、含水率が減少することがわかる。

2.4 皮膜形成過程

電着エナメル電線においては、電着過程によって銅線上に析出した電着層はポリマーの微粒子から成っており、これを最終的には連続皮膜にしなければならない。

図-8 最低皮膜形成温度の T_g 依存性

ポリマー粒子の連続皮膜形成のしやすさは、最低皮膜形成温度 (MFT) によって判断しうる。MFT のポリマーのガラス転移温度 T_g への依存性を図-8 に示した。この図には、析出した粒子間の相互融着を促進させる凝結剤の効果も同時に示されている。MFT とポリマーの T_g の間には、きれいな相関があり、両者の間には直線関係が成り立っている。したがって皮膜形成性を良くしようと思えば、ポリマーの T_g を下げればよいわけであるが、ポリマーの T_g は皮膜の力学的性質、機械的強度、電気絶縁性などと密接な関係があり、実用上 T_g をいくらかでも下げ

図-9 皮膜の絶縁破壊電圧の含水率依存性

ればよいというわけにはいかない。実際にはむしろ T_g のかなり高いポリマーを使わなければならない。 T_g の高いポリマーを使い、しかも皮膜形成を良くするために、電着エナメル電線においては、粒子間の相互融着を助ける凝結剤を使用している。凝結剤がポリマー皮膜の MFT に与える影響はきわめて大きく、一例として挙げたジメチルホルムアミド (DMF) の場合にも、図-8 に示すように、ほぼ 170℃ も MFT を低下させている。ポリマーの種類が変れば凝結剤の粒子に対する溶解力が変化するので、使用するポリマーに応じて最適の凝結剤を選択する必要がある、この凝結剤の選択は、電着エナメル電線製造プロセスの重要な課題となっている。

図-9 には、析出層の含水率と焼付後の皮膜の破壊電圧の関係を示している。析出層内の含水率が多いほど、皮膜の絶縁破壊電圧が低くなるという傾向がみられる。この原因は、析出層中の含水率が高いほど、焼付時の水

表-1 電着エナメル電線用ワニスの製造方法とその特徴

製 造 方 法	分散系の特長	適用される樹脂	耐 熱 性
乳 化 重 合 法	粒径が均一 安定性が良好 品種の限定	アクリル系 アクリルエポキシ系 テフロン	E～B 種 H 種
化 学 的 分 散 法	性能の幅が大きい 粒径が不均一 やや不安定	ポリエステル エポキシ ポリエステルイミド ポリアミドイミド ポリイミド	B～H 種
物 理 的 分 散 法 (機械的分散法)	適用範囲が広い 粒径が大きい 安定性が乏しい	多 品 種	B～H 種
界 面 重 合 法	安定性が良好 品種の限定	ポリウレタン ポリエステルイミド ポリエステル	B～H 種

分および溶媒の蒸発量が多くなり、このため焼付後の皮膜中のマイクロボイドが多くなるためと考えられる。

3. 水分散電着ワニス

3.1 水分散電着ワニスの特徴

電着塗料としては、自動車工業などで実用化されている水溶性電着塗料がよく知られているが、その皮膜は一般に電気絶縁性能が悪く、機械的特性が劣り、耐薬品性も良くない⁴⁻⁷。これに対し、電着エナメル電線に用いられている水分散電着ワニスは、いわゆる“つきまわり性”はあまり良くないので、複雑な形状の物体への電着には向かないが、厚膜の被覆が容易に得られ、かつ機械的性質、耐薬品性、電気絶縁性があるという特徴をもっている。また浸セキ形の水分散ワニスとくらべると、1回の電着—焼付過程で任意の膜厚の被覆が得られるのが特徴といえる。

3.2 水分散電着ワニスの種類とその特性

水分散電着ワニスは種々の方法でつくられる。その製造方法と特徴を表-1 に示した。

乳化重合法は、得られるワニスの粒子径が均一なこと、ワニスの分散性の長期保存安定性が良好なことなどの長所があるが、欠点としては、使用しうる原料が限定されるために性能面で制約があり、特殊なものを除けば一般には耐熱クラスB種程度のものしか得られない。このタイプのワニスは、界面活性剤の存在下で水媒体中でビニルモノマーを主体とした原料を重合させて得られるが、使用モノマーは、スチレン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリルアミド類、グリシジルメタクリレートなどが代表的なものとして挙げられる。乳化重合系に属する特殊なものとして、フッ素樹脂系水分散ワニスがあるが、これは、四フッ化エチレンあるいは四フッ化エチレン-六フッ化プロピレンコポリマーとビニルモノマーを共重合させて得られるH種ワニスである。

化学的分散法は、粒径の分布が不均一なこと、ワニスの長期保存時の分散安定性が悪いという欠点があるが、適用範囲が広いので、用途に応じていろいろの性能のものを作ることができる。安定性の問題は、製造法や樹脂の変性などによってかなり改善できるので、十分実用可能な方法である。この型のワニスは、主として縮合反応によって作られる樹脂を特殊な方法で水に分散させて得られるが、適用しうる樹脂としては、ポリエステル、エポキシ、エポキシ変性ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステルアミドイミド、ポ

リイミドなどが挙げられ、水分散型に持ち込んだことによる性能面のマイナスはほとんど認められないので、非常に有力な製造方法であると考えられる。

物理的（機械的）分散法は、乳化重合法で作られる樹脂以外のほとんどあらゆる樹脂、たとえば、ホルマール、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミド、ポリエステルアミドイミド、エポキシ、ポリウレタン、ポリイミド、ポリヒダントイン、ポリヒダントインエポキシなどに広く適用しうるといふ利点はあるが、他の方法にくらべてワニスの粒径がかなり大きく安定性が良くないこと、溶剤を併用することによる安全衛生上の問題、量産化の際の装置上の問題点などの短所があり、実用化はかなりむずかしいと考えられる。

最後の界面重合法は、ポリウレタン、ポリエステルアミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルイミドなどに適用されるが、ある程度品種が限定され、また製造技術・コスト面でも幾分むずかしい問題があるが、将来は有望な方法と考えられる。

4. 電着エナメル電線の量産

4.1 量産プラントの概略

電着エナメル電線製造プラントの概略図を図-10 に示した。この量産プロセスの特徴はワニスの電着と焼付工程がそれぞれただ1回で済む点にあり、従来の方法ではエナメルワニス塗布—焼付工程を平均6回程度繰返しているのに比べて、焼付に要する熱エネルギーを著しく節減することができる。また、この量産プラントにおいては、従来のプラントのように溶剤形ワニスを使用せず、水分散形ワニスを使用しているため溶剤の揮散がなく、大気汚染を起こさないという点で時流にマッチしており、石油価格の高騰が避けられない状況下で、節溶剤、節資源の面からもますます競争力を増すと考えられる。

4.2 ワニスの液特性の制御

水分散電着ワニスを用いる電着エナメル電線の量産プラントにおいては、水中に分散したワニス粒子が幾分の水を伴って裸銅線上に析出するので、ワニスを再生せず

図-10 電着エナメル量産プラントの概略

図-11 プラント稼動時におけるワニスの液特性の推移

つづける。また陽極金属からの金属イオンの溶出によって、ワニス液の pH は増加する。このワニスの液特性の変化はエナメル電線の性能、とくに電気特性に影響し、その低下をもたらす。そのため、ワニスのポリマー含有率、pH、抵抗値、銅イオン量などをその初期値の水準で一定に保持しなければならない。ポリマー含有率は、ワニス中の水分の蒸発、あるいは減圧処理などにより制御可能であり、他の性質はイオン交換樹脂処理、あるいは透析処理により制御しうる。量産プラントにおいては、ポリマー含有率は水分蒸発法により、pH、抵抗値および銅イオンは、イオン交換樹脂処理により制御している。またワニスの粒子径も変化していないことが確かめられている。

実稼動時におけるこれらのワニスの液特性の推移を

表-2 エナメル電線製造法の特徴の比較

方 式		省 資 源	省エネルギー	公 害	電線の品種	生産性 $K \times 6/n$	メーカ
ハイソリッド		B	C	C	A	25	多 数
無溶剤	ホットメルト	A	B	A	B~C	25	Dr. Beck 536 HM grace Co
	紫外線硬化	A	A	A	C		
水分散	浸セキ	A	C	A	B	~20	Dr. Beck 536 D MEDIS
	電着	A	A	A	B	30	
水溶性		A	C	A	B~C	~20	Dr. Beck 532 W 日東 X-600

$K=v \cdot D$, n , 塗布回数

図-11 に示した。この図からわかるように、適切な制御下においては、いずれの特性もその初期値を維持し、長時間の連続生産が支障なく進行しうる。この制御により一定の性能をもつ電着エナメル電線の安定生産が可能になった。

4.3 生産性

エナメル電線の製造法をその使用ワニスの種類によって分類し、その特徴を比較した結果を表-2に示した。水分散ワニスを用いた電着方式による電着エナメル電線の生産性は、この表からもわかるように、他の電線製造方式にくらべてかなりすぐれている。水分散ワニスによる電着方式は、省資源、省エネルギー、無公害のいずれの項目をとっても他の方式にくらべてまさっている。難点は電線の品種が限られているという点であろう。水分散ワニスによる浸セキ方式は、省エネルギー、生産性の点で劣っている。また水溶性ワニスを用いる浸セキ方式は、省資源、無公害という点ではすぐれているが、省エネルギー、生産性の点でやはり問題がある。無溶剤ワニスを用いるホットメルト方式や紫外線硬化方式は、現状では電線の品種も少なく、その他にも種々の問題があるが、将来これらの問題が解決されれば有望といえよう。

電着エナメル電線の量産時における皮膜厚の線速依存性を図-12 に示した。水溶性電着塗料を用いる一般の電着塗装において通常 100 V 以上の電圧が印加されているのに比べて、低電圧でしかも厚膜の被覆が高線速で得られることがわかる。

5. 皮膜性能

5.1 金属イオンの皮膜の絶縁特性への影響

電着エナメル電線は、被着体である裸銅線を電極として直流電界を印加するので、電極からの金属イオンの溶出は避け難い。ここで用いているポリマー粒子は負に帯電し、銅線は正極となっているので銅イオンが溶出し、その大部分は析出皮膜中に止まってしまう。通常の条件

図-12 皮膜厚の線速依存性

図-13 皮膜の電導度への金属イオンの影響

下では、量産された電着エナメル電線皮膜中の銅イオンの含有率は約0.5重量%程度である。したがって、もしこの銅イオンが遊離のイオンとして振舞うと皮膜の電気絶縁性能を低下させるおそれがある。これを防ぐためにはポリマー成分として、適当量のカルボキシル基を含有させておくこと。これは電着時に粒子の負電荷として作用して電気泳動速度を早め、析出後は溶出してきた金属イオンと反応してカルボン酸塩となり、金属イオンが遊離のイオンとして動くのを妨げている。その結果、この

図-14 皮膜の力学的・電気的特性

電着エナメル電線では皮膜中に銅イオンが約0.5%も含まれているにもかかわらず、その電気抵抗値は、金属イオンを全く含まない場合に比べてむしろ大きい。その様子を図-13に示した。この図で屈曲点はポリマーのガラス転移温度に対応しており、銅イオンとカルボン酸がイオン結合を形成してカルボン酸塩となることにより、皮膜の橋かけ密度が高くなり、 T_g が上昇していることがわかる。金属イオンを含まない場合よりも電導度が低下するのは、橋かけ密度の増加により、遊離で存在するイオンが移動しにくくなるためであろう。

電着エナメル電線用ワニスを用いて、電着により形成させた皮膜と同じワニスを用いて浸セキ法により形成させた皮膜の諸特性を図-14に示した。前述の図-13のデータからも予測されるように、力学的性質からは、電着皮膜の方が T_g がやや高いことが示され、電気的 $\tan \delta$ も電着皮膜の方がやや小さく、その立上り温度も高くなっており、電気抵抗値もとくに高温において電着皮膜がすぐれており、総じて電着皮膜の方が従来法による皮膜よりも特性を示すことがわかる。

5.2 電着皮膜の電気的性質

乳重合法で作った変性アクリルワニスと、前述の化学的分散法で作ったポリエステル、ポリエステルイミド、およびポリエステルアミドイミドワニスからの電着皮膜の電気的性質を図-15に示した。化学的分散法で作

図-15 電着皮膜の電気特性

られた電着ワニスからの皮膜の電気特性は、従来法による電線皮膜にくらべて遜色がないことがわかる。

5.3 電着エナメル電線の一般電線特性

量産されているエポキシアクリル系電着エナメル電線と従来法によるホルマール電線、およびポリエステル電

線の電線性能の比較結果を表-3に示した。特筆されるのは、通常のエナメル電線は偏肉比率が大きいのに比べ、電着エナメル電線はほとんど偏肉がないことである。スペースファクターを問題にする処には非常に有利になると考えられる。耐摩耗性はポリエステル電線よりはややすぐれており、耐熱軟化温度は、ホルマール電線よりはかなりすぐれ、ポリエステル電線と比べてもややすぐれていることがわかる。総合的にみると、この電着エナメル電線は、従来法によるホルマール電線、ポリエステル電線に比べて全く遜色がない性能を有するということができる。

6. 二重被覆耐熱電着エナメル電線

水分散電着ワニスを用いた電着エナメル電線は、前述のように省資源、資エネルギー、無公害のいずれの点においてもすぐれているが、電線の品種が限られているため、耐熱性が制約を受けるという欠点がある。しかし、アクリルエナメルをベースとした二重被覆絶縁方式によって、この耐熱性の壁を打破し、耐熱クラスF～H種の電線をつくることができる⁹⁻¹⁰⁾。以下この二重被覆耐熱電着エナメル電線について述べる。

6.1 耐熱性二重被覆電着エナメル電線の製造方法

耐熱性二重被覆電着エナメル電線は、前述の電着法で得られたエポキシアクリル系エナメル上に適当なエナメ

表-3 電着エナメル電線と従来の電線の性能比較

試 験 項 目		MEDIS (ワニスA)	PVF	PEW
構 造	仕上外径(mm)	1.100	1.100	1.100
	導 体 径(mm)	1.000	1.000	1.000
偏 肉 比 ビ ン ホ ー ル (コ/5m) 巻 付 性		1.10 0	1.45 0	1.38 0
		自己径合格	自己径合格	自己径合格
耐 摩 耗 性	JIS 式 (回)	55	72	55
	NEMA 式 (g)	2,050	2,200	1,690
絶 縁 破 壊 電 圧 (kV) 熱 軟 化 温 度 (°C)		11.0	10.5	11.2
		300	260	290
ヒート ショック	150°C	自己径合格	自己径合格	自己径合格
	180°C	自己径合格	自己径合格	3倍径合格
	200°C	2倍径合格	自己径合格	4倍径合格
耐 ベ ン ゾ ー ル 性		合 格	合 格	合 格
耐 薬 品 性 25°C, 24h	硫酸(比重 1.2)	合 格	合 格	合 格
	カ性ソーダ 2%	合 格	合 格	合 格
	カ性ソーダ 10%	軟 化	合 格	皮膜ハクリ

ルをオーバーコートすることによって得られる。オーバーコート用エナメルとしては、従来の溶剤形エナメルもちろん使用しうるが、大気汚染の軽減、資源の節約の観点から、水分散あるいは水溶性のポリエステル (PE)、ポリエステルイミド (PEI)、ポリアミドイミド、ポリエステルアミドイミドなどが好ましい。

6.2 耐熱性二重被覆電着エナメル電線の一般電線特性

表-4 に耐熱性二重被覆電着エナメル電線の一般電線特性を示した。下地の電着エナメル電線 (アクリロニトリル共重合体)、オーバーコート剤として用いた PE、および PEI 電線単体の特性を比較のため同時に示した。PE、および PEI のいずれをオーバーコートした場合にも、耐摩耗性は下層、上層のいずれのエナメル線よりもすぐれており、熱軟化温度も PE オーバーコートの場合には、下層、上層のいずれよりも遙かにすぐれており、PEI の場合でも上層のエナメルと比べてほとんど変らない値を示している。

図-16 には、PE、および PEI 被覆耐熱電着エナメル電線、下地の電着エナメル電線、オーバーコート剤として用いた PE、および PEI エナメル電線の IEEE No. 57 法による耐熱寿命を示した。二重被覆電着エナメル電

線の耐熱寿命は、下層、上層のいずれのエナメル線よりもすぐれていることであり、これらは耐熱区分 F～H 種として十分使用しうる特性をもっている。二重被覆電線の耐熱寿命は、下層および上層のエナメルの中間に位置するというこれまでの常識が破られたわけである。

6.3 熱処理による耐熱構造形成機構

二重被覆耐熱エナメル電線の出現の鍵は、下層のアクリロニトリル共重合体の化学構造にあると考えられる。下層のアクリルエナメルは、その成分として、アクリロニトリル、*n*-アルキルアクリレート、アクリル酸類などを含んでいる。

これらは、非酸化性ふん囲気中での熱処理によって、より耐熱性の高いヘテロ環構造に変化すると考えられる。以下にその詳細を示す。

下層のアクリロニトリル共重合体は、主鎖中に (I)、(II)、(III) の構造単位をもっている。構造 (I) は、酸

$$\begin{array}{ccc} \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim & & \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ | & | & | \\ \text{CN} & \text{COOCH}_3 & \text{CN} \end{array}$$

(I) (II)

素の存在しない状態での熱処理により、エチレンを放出してグルタロイミド環 (IV) を形成する¹¹⁾。構造 (II) も類似の反応によって同様にグルタロイミド環を形成す

表-4 耐熱性二重被覆電着エナメル電線の性能

線 種		二重被覆アクリルエナメル			アクリルエナメル単体	ポリエステルエナメル	ポリエステルイミドエナメル
オーバーコート樹脂		ポリエステル	ポリエステルイミド	ポリアミドイミド	—	—	—
耐 熱 ク ラ ス		155°C	155°C	180°C	130°C	130°C	155°C
構 造	仕上外径 (mm)	1.100	1.100	1.100	1.100	1.100	1.100
	導 体 径 (mm)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	皮 膜 厚 (mm)	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
ピンホール (個/5m)		0	0	0	0	0	0
巻 付 性		1×OK	1×OK	1×OK	1×OK	1×OK	1×OK
急 激 伸 長		OK	OK	OK	OK	OK	OK
BDV (kV)		10.5	10.9	13.3	13.5	11.2	13.6
往 復 摩 耗 (回)		79	91	109	70	55	40
一 方 向 摩 耗 (g)		2,340	2,760	2,880	2,000	1,700	2,460
熱 軟 化 温 度 (°C)		345	350	361	310	280	364
ヒートショック 200°C, 1h		2×OK	2×OK	1×OK	2×OK	4×OK	2×OK
耐 薬 品 性							
ベンゼン		OK	OK	OK	OK	OK	OK
H ₂ SO ₄ (d=1.2)		OK	OK	OK	OK	OK	OK
NaOH (conc=1%)		OK	OK	OK	OK	OK	OK

図-16 二重被覆電着エナメル電線の耐熱寿命

る¹²⁾。この反応も酸素遮断下で進行する。構造(Ⅲ)は、やはり酸素遮断下での熱処理によってグルタロイミジン環(Ⅴ)に変化すると考えられる¹³⁾。

図-17 には、下層のアクリロニトリル共重合体を真空中で熱処理した場合の 2,800~1,500 cm⁻¹ の領域の赤外線吸収スペクトル変化を示した。最も重要な変化は、1,690 cm⁻¹ 付近の -C=O の伸縮振動による吸収の出現である。-C≡N の伸縮振動による 2,240 cm⁻¹ 付近の吸収帯は、熱処理によって着実に減少する。-C=O 伸縮振動の出現は、グルタロイミド環の形成によるものと思わ

図-17 真空中熱処理によるアクリルエナメルの赤外線吸収スペクトルの変化

れる。熱処理の過程での 1,600 cm⁻¹ 付近の吸収の増加は、-C=N 基の生成によるものと考えられ、これはグルタロイミジン類似構造の形成を示唆するものである。

空气中で熱処理後、オーバーコートした PEI 層をはがした後の下層のアクリロニトリル共重合体皮膜の赤外線吸収スペクトルの変化を図-18 に示す。この図に示された赤外線吸収スペクトルの変化は図-17 に示したスペクトルの変化と酷似している。この事実は、二重被覆電着アクリルエナメル電線においては、下層のアクリルエナメルは、上層にオーバーコート被覆を施して直接酸素に触れるのを避けさえすれば、酸化性ふん囲気下でも真空中、あるいは不活性ふん囲気中と同じ反応を起こし、耐熱性のグルタロイミド環やグルタロイミジン環を生成することを示している。

このようにオーバーコート処理という、この分野においてはきわめて容易に実現しうる操作によって、従来実用化は困難と考えられてきた真空中での熱処理と同じ効果をもたらすことができたわけである。

6.4 熱処理による熱的、機械的特性的変化

PE オーバーコート電着アクリルエナメル電線と下地のアクリルエナメル電線の等温熱重量減少曲線を図-19 に、動的熱重量減少(TG)曲線を図-20 にそれぞれ示した。試料(2)は PE オーバーコート電着アクリルエナメル電線を焼付後、250°C, 2時間空气中で熱処理を施

図-18 空气中熱処理後PEIオーバーコート層を剥した後の下層アクリルエナメルの赤外線吸収スペクトルの変化

図-19 二重被覆電着アクリルエナメルの等温熱重量減少曲線

している。この熱処理の間、下地のアクリルエナメルは空気に曝されていない。PEをオーバーコートした系では、いずれの場合においても下地のアクリルエナメル単体にくらべて著しく耐熱性が向上している。

マグネットワイヤーの機械的特性への耐熱性環構造形成の影響について、詳細な情報を得るために粘弾性測定

図-20 二重被覆電着アクリルエナメルの動的熱重量減少曲線

図-21 アクリルエナメルとPEIエナメルの貯蔵弾性率の温度特性

を行なった。図-21 に示された貯蔵弾性率 E' の温度特性から、 T_g が約 50°C も上昇していることがわかる。この T_g の著しい上昇とゴム領域の E' の増加の原因は、剛直なヘテロ環の形成と隣接した分子鎖間の橋かけによると考えられる。

7. おわりに

水分散電着ワニスを用いたエナメル電線の製造法について述べたが、この方法は、最近の石油価格の一層の高騰、公害問題の深刻化に伴い、ますますその長所がクローズアップされ今後の発展が期待される。

最終にこの研究開発に当たりご指導、ご援助を頂いた大日日本電線(株)巻線部平岡部長ならびに関係者各位、三菱電機(株)北伊丹製作所柴山副所長ならびに関係者各位に深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) W.F. Giahham et al.: 13th EIC paper, 356 (1977)
 - 2) K. Shibayama, F. Sato and H. Ono.: 11th EIC paper, 24 (1973)
 - 3) K. Shibayama, Y. Hiraoka et al.: 11th EIC paper, 28 (1973)
 - 4) 神津: 工業材料, 20 [9], 8 (1972)
 - 5) 土谷: 同上, 20 [9], 22 (1972)
 - 6) 宮崎: 同上, 24 [6], 16 (1976)
 - 7) 高分子・技術—市場—調査資料 No. 98 (1974) 高分子市場研究所
 - 8) 柴山他: 三菱電機技報, 46, 1171 (1972)
 - 9) H. Ono et al.: IEEE Trans. Electr. Insul., **EI**-13 [2], 122 (1978)
 - 10) 平岡他: 大日本電線技報, 61 号, p.16 (1976)
 - 11) 高田: 高分子化学, 19, 690 (1962)
 - 12) N. Grassie et al.: *J. Polymer Sci.*, 27, 207 (1958)
 - 13) 高田: 高分子化学, 19, 641 (1962)
-