

# エナメル線皮膜の導体への接着性 (その二)

間 瀬 喜 好\*

## Adhesive Force between Enamel Film and Conductor (Part 2)

By Kiyoshi Mase

Hitachi Wire Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

It is essential that the coating film must be tightly adhered to the conductor. In the previous paper, the writer generally discussed and reported measuring methods of adhesive force and hardness of the film and measured adhesive torsion number of chinese tung-oil and esterrosin of oil base on enameled wires.

In this report, the writer describes the adhesive torsion number by the change of polymerization degrees, composition, namely acetal value, alcohol value, acetate value, of the polyvinyl formal, examining influence of adhesive force by adding furan resin, phenol resin or glyptal resin to polyvinyl formal.

### [I] 緒 言

前報に於いてはエナメル線皮膜の導体への接着性を検討することはエナメル線の性能を高めるためにも、また製造技術を確立するためにも重要であること、しかしながら皮膜が導体より剥離するのはいろいろの因子の総合結果として現われるため、その分析考察が極めて難しいことを述べたが、この諸因子とその機構考察も数多くあり<sup>(1)(2)</sup>、確定的なものが無く、また接着力を測る方法も難しく特にエナメル線のような形状の皮膜について検討することはなお至難ではあるけれども、これまでに筆者は接着捻回数  $N$  を以つて比較的簡単にその接着性を知らることが出来ることを明かにし<sup>(3)(4)</sup>、これによりエステルロジン系油性エナメル線皮膜の接着性を検討した。

絶縁ワニスを導体上に直接塗布焼付した絶縁電線をエナメル線と見做すならば、広義の上でホルマール線もエナメル線の一種と云える。ホルマール線皮膜は油性エナメル線皮膜に比して接着性の大きいことも述べた<sup>(5)</sup>。しかしこれも接着に寄与する諸因子中特に導体の表面条件、塗装条件、及び皮膜の成分にも著しく左右されるものである。前二者は後報することにして、今回はポリビニルホルマール (PVF) の成分即ち重合度  $\bar{P}$ 、アセタール基

アルコール基、醋酸基の影響と、PVF に熱硬化性樹脂例えばフラン樹脂、フェノール樹脂、グリプタル樹脂添加による接着捻回数に及ぼす効果の概要を述べることにする。

### [II] PVF の重合度の影響

先に PVF のホルマール化度 64% (重量比) で  $\bar{P}=1500$  のものについて、接着性を検討して極めてよい結果を得たことを報告した<sup>(6)</sup>。今度 PVF のアセタール化度 73.9~79.9% の (重量比)、ポリビニルアセテート 8.0~11.9% の成分をほぼ一定と見做したもので、 $\bar{P}$  の 680 から 1920 まで変えた第 1 表の PVF を用いて、0.5mm 径の銅線に平均焼付温度を 189~256°C の範囲に変えて焼付した第 2 表の構造のものを供試線とした。

捻回剥離数  $n_x$  と掴み間隔  $l_x$ 、線径  $d_x$ 、硬度  $H_x$ 、伸長率  $p$  の関係を検討すると別報<sup>(7)</sup>のように、これまでの油性エナメル線と同様な関係が成立して、なおかつ

$$n_x = K(H_x - C) \dots \dots \dots (1)$$

(1) 式中の  $C$  と  $\bar{P}$  の関係は第 1 図のようになり、図より

$$C = 3\bar{P} \times 10^{-5} + 0.198 \dots \dots \dots (2)$$

が得られる<sup>(8)</sup>、従つて接着性を検討する接着捻回数  $N$  は (3) のようになる。

\* 日立製作所日立電線工場

第1表 PVF の 組成  
Table 1. Composition of Polyvinyl Formal

試 番	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
$\bar{P}$	1920	1470	1440	1200	1028	870	680
アセタール化度 (重量%)	77.4	76.6	73.9	79.7	74.1	74.3	74.6
ポリビニルアセテート (%)	11.3	10.6	11.9	8.0	9.2	10.3	11.3

第2表 供試線の寸法  
Table 2. Dimensions of Testing Wires

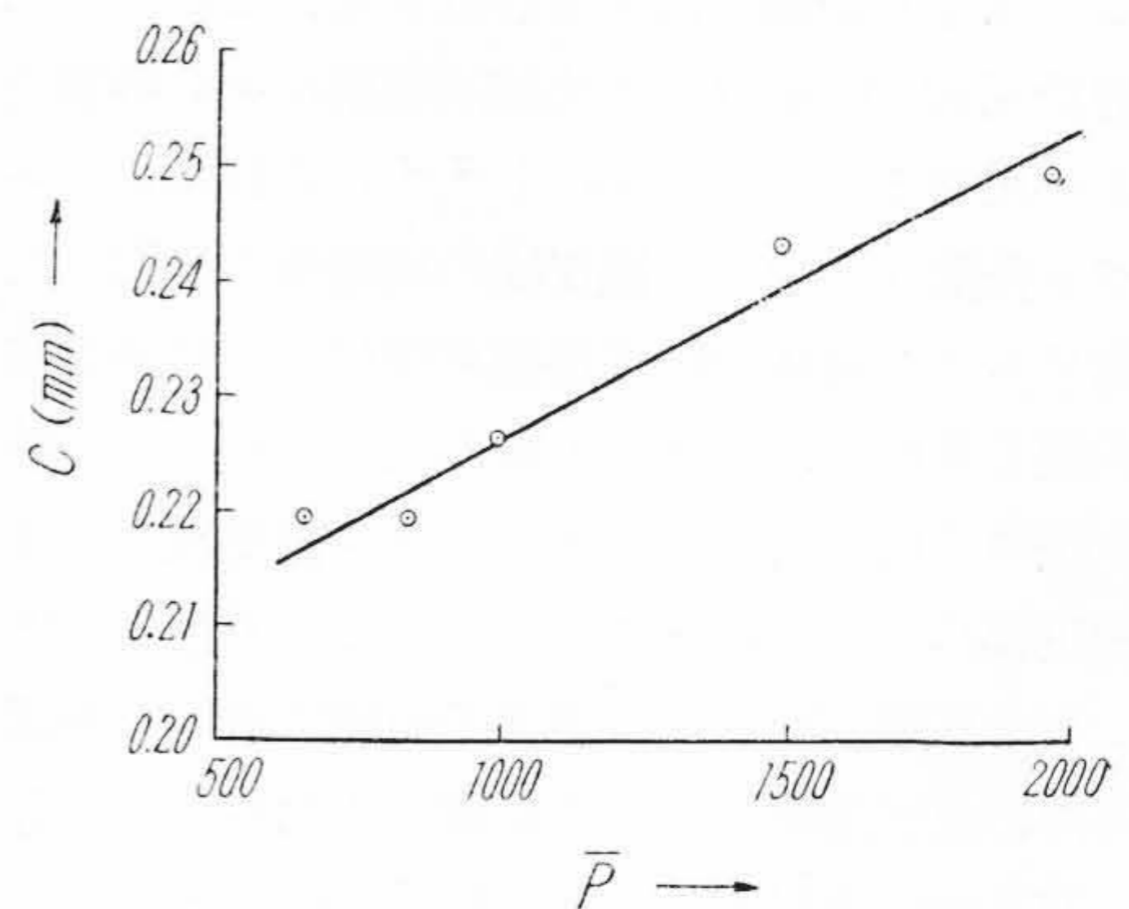
試 番	平均焼付温度 (°C)	導体径 $d_x$ (mm)	仕上外径 (mm)	皮膜厚 (mm)	
No. 1~A	A	189	0.495	0.553	0.0288
	B	204	0.493	0.545	0.026
	C	220	0.494	0.552	0.0288
	D	238	0.492	0.545	0.0265
	E	256	0.490	0.540	0.025
No. 2~C	220	0.502	0.561	0.0295	
No. 3~C	220	0.503	0.552	0.0245	
No. 4~C	220	0.502	0.556	0.027	
No. 5~A	A	189	0.495	0.544	0.0245
	B	204	0.492	0.544	0.0258
	C	220	0.490	0.548	0.0288
	D	238	0.495	0.546	0.0255
	E	256	0.493	0.545	0.026
No. 6~A	A	189	0.496	0.549	0.0265
	B	204	0.495	0.546	0.0255
	C	220	0.495	0.545	0.025
	D	238	0.495	0.546	0.0253
	E	256	0.494	0.538	0.0218
No. 7~A	A	189	0.496	0.551	0.0275
	B	204	0.495	0.545	0.0248
	C	220	0.495	0.545	0.0255

$$N = \frac{n_x' d_x}{l_x(1-p)\{H_x - (3\bar{P} \times 10^{-5} + 0.198)\}} \dots (3)$$

そこで PVF の  $\bar{P}$  及び 220°C 焼付時の  $n_x'$  (伸張後の捻回剥離数)、 $H_x$  を (3) 式に代入して  $N$  を算出し、 $\bar{P}$  と  $N$  の関係を示すと第2図のようになる。

即ち  $\bar{P}$  が約 1500 附近から  $\bar{P}$  の減少に伴い接着性が低下することを知り得た。この結果は金丸博士等の硝酸繊維素塗料の重合度と接着力との関係<sup>(9)</sup>とは逆であるから、今後 PVF の成分であるポリビニルアセテート、及びポリビニルアルコールの  $\bar{P}$  の異なるものの  $N$  を求め再度考察する予定でいる。

但し今回の結果で  $\bar{P} \div 1500$  のものが  $N \div 29$  であり



第1図  $\bar{P}$  と C の関係

Fig. 1. Relation between  $\bar{P}$  and C

前報の  $N=45.7$  に比して小であることは PVF のアセタール化度、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコールの量に影響されていることを示すので、次項に PVF の組成の影響を述べることにする。

[Ⅲ] PVF の組成の影響

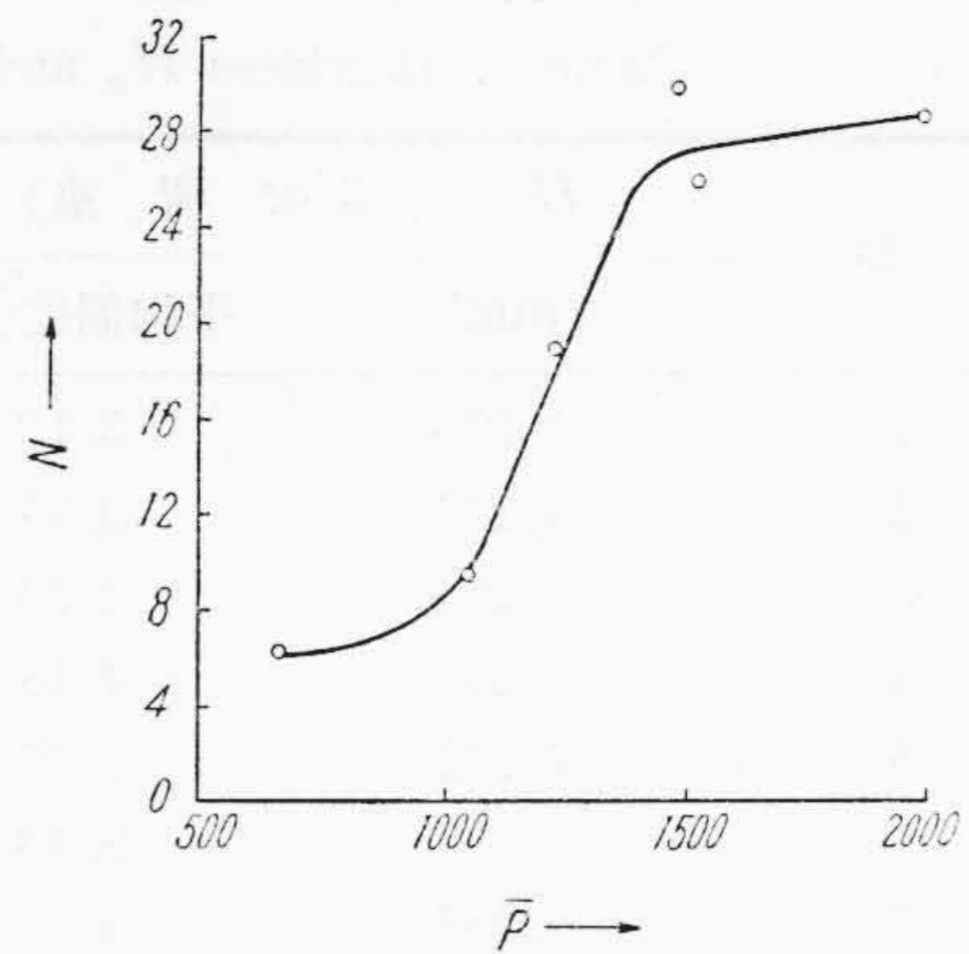
PVF の  $\bar{P}=1455 (\pm 15)$  のもので、アセタール基を 68.8~79.6mol%、醋酸基を 4.8~13.5%、アルコール基を 14.9~21.8% に変えたもので、供試線の皮膜の組成及び構造を示したものが第3表のようである。但し供試線の平均焼付温度は 220°C である。

これらの供試線の  $N$  を求めるため、先ず (2) 式により硬度常数  $C$  を求め、次に  $p=0.15$ ,  $l_x=200$  mm の  $n_x'$  及び 3 kg 荷重の  $H_x$  を測定し、(3) 式に代入して  $N$  を算出すると第4表のようになる。

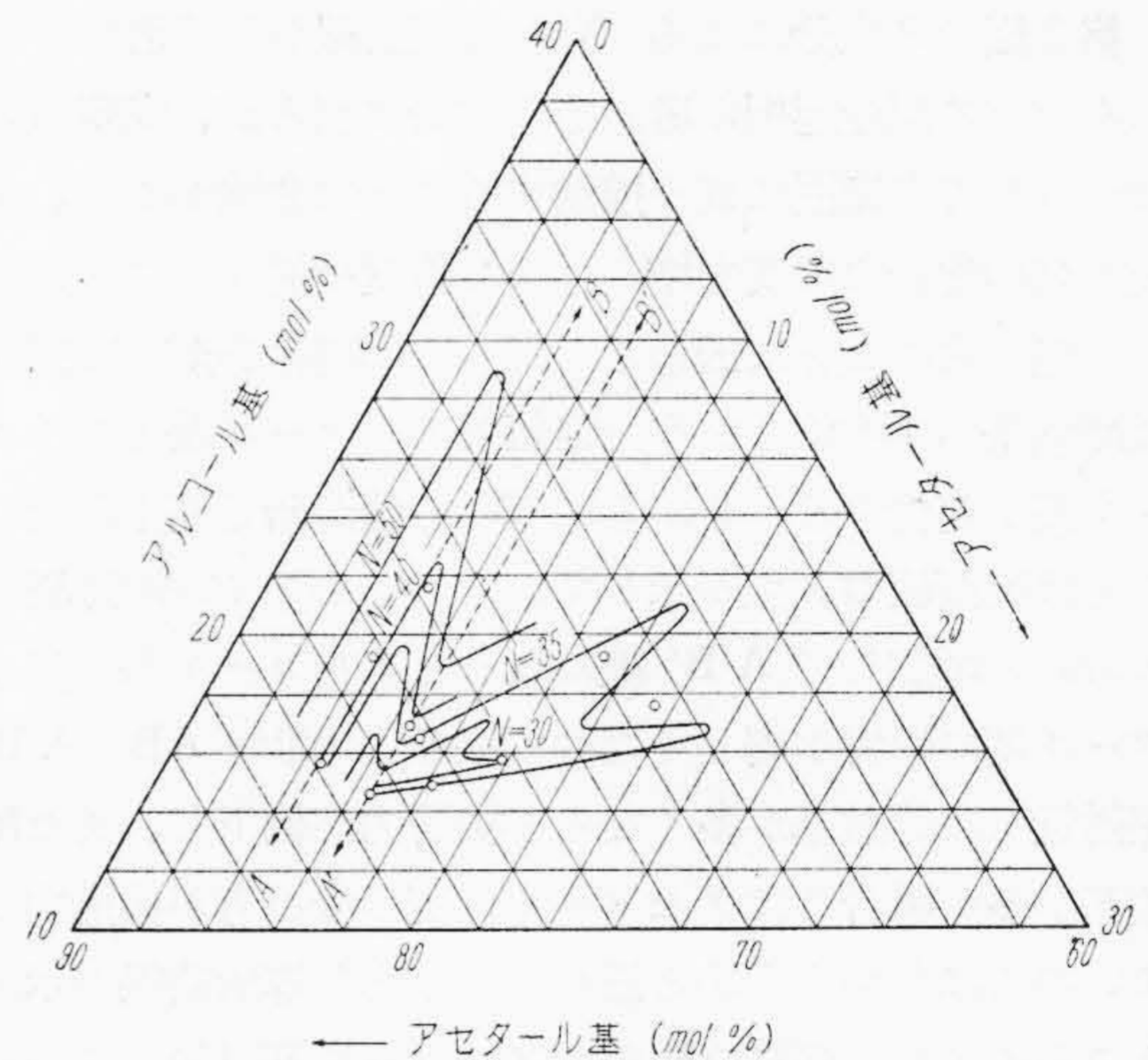
上記のようにして求めた  $N$  の値をアセタール基、醋酸基、アルコール基の三角座標上に記入すると第3図○印のようになる。測定点が少く実測値の傾向を紙上に表わすことが困難であるから一応次のような仮定をして等価曲線を描いてみた。いま No. 4 の  $N$  が最小値を示しているのを、そこを原点 (◎印) とし、その  $N$  の値を  $N_0$  とする。また原点と他の実測点との距離を  $\Delta L$ , 実測値の差  $N-N_0$  を  $\Delta N$  とし、原点よりの一方向に対しては  $\Delta N/\Delta L$  が一定値と仮定する。そうすれば  $N$  の恒値が  $N_c$  であり、 $N_0$  から  $N_c$  までの距離が  $x$  である場合

$$N_0 + \frac{\Delta N}{\Delta L} x = N_c \dots \dots \dots (4)$$

から  $x$  が求まる。但し  $\Delta N/\Delta L$  は予じめ実測値から計算しておく、(4) 式に  $N_c=30, 35, 40, 50$  等の値を代入  $x$  を求めて等価曲線を作つたものが第3図の実線である。



第2図 重合度 ( $\bar{P}$ ) と接着性  
Fig. 2. Relation between Polymerization Degree  $\bar{P}$  and Adhesion  $N$



第3図 PVF の組成による接着性の変化  
Fig. 3. Variation of Adhesion by Composition of Polyvinyl Formal

第3表 PVF の組成と供試線の構造  
Table 3. Composition of Polyvinyl Formal and Dimensions of Testing Wires

試番	$\bar{P}$	アセタール基 (mol%)	醋酸基 (mol%)	アルコール基 (mol%)	導體径 $d_x$ (mm)	仕上径 (mm)	皮膜厚 (mm)
No. 1	1460	79.6	4.9	15.5	0.496	0.548	0.026
No. 2	1460	76.4	6.6	17.0	0.498	0.557	0.030
No. 3	1440	76.8	8.2	15.1	0.503	0.553	0.025
No. 4	1470	78.8	6.3	14.9	0.502	0.561	0.030
No. 5	1460	74.2	10.0	15.8	0.498	0.556	0.029
No. 6	1440	76.3	7.1	16.6	0.503	0.552	0.025
No. 7	1440	76.2	4.75	19.05	0.499	0.552	0.027
No. 8	1440	73.4	4.8	21.8	0.500	0.551	0.026
No. 9	1460	68.8	13.5	17.7	0.500	0.554	0.027
No. 10	1460	69.3	11.3	19.4	0.502	0.550	0.024

第 4 表 供 試 線 の  $H_x$  と  $N$ Table 4. Hardness  $H_x$  and Adhesive Torsion Number of Testing Wires

試 番	$H_x$ (3 kg 荷 重)		C (mm)	$H_x-C$ (mm)	N
	(mm)	平均偏差(%)			
No. 1	0.256	3.13	0.242	0.014	38.4
No. 2	0.256	3.55	0.242	0.014	39.5
No. 3	0.254	4.33	0.241	0.013	43.7
No. 4	0.253	4.18	0.242	0.021	26.6
No. 5	0.252	2.56	0.242	0.020	29.9
No. 6	0.259	2.93	0.241	0.018	33.8
No. 7	0.255	4.39	0.241	0.014	41.1
No. 8	0.256	4.69	0.241	0.015	38.0
No. 9	0.260	3.40	0.242	0.018	38.2
No. 10	0.259	2.82	0.242	0.017	32.8

第 3 図の 3 成分による  $N$  の等価曲線から接着性を高めるための配合選択の考え方の大要は判るが、測定点の数からして広範囲に亘り推論することは危険があり、今後の試作配合の頻度を増した上で再度検討することにした。但し次のことは云える。即ち AB 線で示した組成は醋酸基が 4.8% という一定値でアルコール基とアセタール基が変化する。しかるに  $N$  の値が殆ど変化しないことは実測値の 3 点が示している。しかるに醋酸基が 6.3% と増加して A/B' 線になるとアルコール基とアセタール基の影響が著しくなつて来る。即ち AB, A/B' 線附近では錯酸基が多くなると接着力が低下し、また醋酸基が多い場合にはアセタール化度の少い方が接着力がよいのではなからうかと思われる。また等価曲線の示すところによれば同様な現象がアルコール基 15% の一定の組成線附近に於いても起つていそうである。

#### [IV] PVF に熱硬化性樹脂添加の影響

VF 線の PVF に他樹脂を添加し、その性能を改善しようとして幾多の特許<sup>(10)</sup>がある、中でも GE 社の特許<sup>(11)</sup>即ちポリビニルアセタール樹脂と初期縮合フェノール樹脂を溶媒中に溶解したものを導体に焼付したものは極めて著名である。またこれに類似するものとしてグリプタル樹脂を加えたものもあり<sup>(12)</sup>、最近のものとしてフルフリルアルコール樹脂を添加したものもある<sup>(13)</sup>。

筆者は既にフルフリルアルコール及びフルフラール混合物より得られるフラン樹脂を PVF に添加することにより極めて優秀な VF 線を得られることを確認したが<sup>(14)</sup>更にフルフラール樹脂の誘導体について研究を進めているのでこの詳報は別途報告する予定である。今回フルフリルアルコールとフルフラールの共縮合物の二、三とフェノール樹脂及びグリプタル樹脂との比較を  $N$  を以つ

て行つた結果の概要を示すことにし、詳細は別報を参照願うことにしたい<sup>(15)</sup>。

用いた PVF は  $\bar{P}=1200$ , アセタール基 75.5mol%, 醋酸基 7.7%, アルコール基 16.8% のものであり、フラン樹脂は第 5 表配合の原液 100g に対し、2.3N-HCl

第 5 表 フラン樹脂

Table 5. Furan Resins

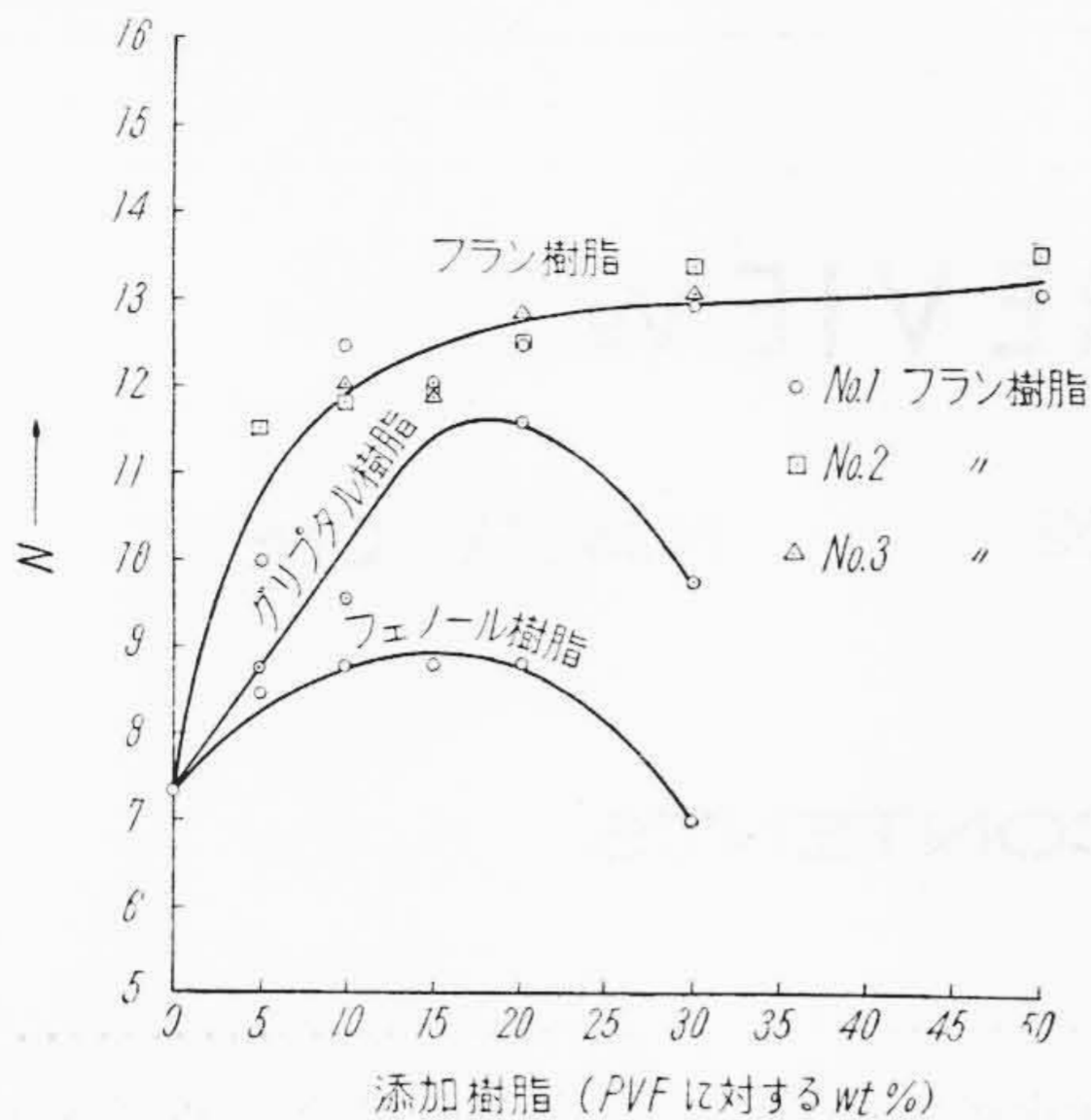
フ ラ ン 樹 脂 No.	No. 1	No. 2	No. 3
フルフリルアルコール (wt %)	100	80	40
フルフラール (wt %)	0	20	60

を 30cc 加え反応させ或程度樹脂化したものを水洗し、脱水乾燥したものである。フェノール樹脂は精製フェノールと 35% ホルマリンでモル比 1:1 のものに 26% アムモニア水 20cc を加え加熱反応させて初期縮合物を脱水したものであり、グリプタル樹脂は 97% 無水フタル酸と 99% グリセリンのモル比 3:2 のものを加熱したものである。これらをフルフラールで溶解した PVF 液にそれぞれ適量添加したものを供試液とし、公称 0.5 mm 径の導体に平均焼付温度を 220°C で塗布焼付したものを供試線とした。

これ等の供試線の  $N$  を求めるために、 $p=0.15$

$l_x=200$  mm のときの  $n_x'$ ,  $H_x$  を実測し、 $\bar{P}=1200$  から (2) 式で  $C=0.234$  mm を得られる。これ等を (3) 式で  $N$  を求め、添加樹脂と  $N$  の関係を示すと第 4 図のようである。

各樹脂は僅かの合成例であるから優劣を論ずることは危険と思われるが、まず総ての樹脂が添加量 17% 位迄は PVF 皮膜の接着力を漸次増大させることは確かである、17% 以上になるとフェノール樹脂とグリプタル樹脂



第 4 図 PVF 皮膜の添加樹脂による接着性  
Fig. 4. Adhesion of Film of Polyvinyl Formal by Adding Resin

では却つて接着力が低下する傾向が現われるのに対し、フラン樹脂では漸増した後ほぼ一定値に達する。

この結果からフラン樹脂がフェノール樹脂やグリプタル樹脂と少しく趣を異にする熱硬化型の樹脂であることが判る。但しフルフリルアルコールとフルフラールの混合割合の影響は余り現われていない。

[V] 結 言

大要上記のように VF 線皮膜の導體への接着力は PVF の重合度が 1,500 以下になると低下する。また組成による。接着力の関係は複雑で簡単には結論を下し難いが一応 VF 線用皮膜として接着力の強いものはどの辺の組

成を選べばよいか知り得た。更にフラン樹脂、フェノール樹脂、グリプタル樹脂添加の影響、フラン樹脂は接着力を高めるに有利であり、しかもフェノール樹脂、グリプタル樹脂と異なる熱硬化型樹脂であることも知り得た。

最後に本研究に終始御懇篤なる御指導を賜つた、日立研究所鶴田博士、並びに貴重な御討論を下された東北大学鳥山博士、日立工場日月博士、及び測定に協力された荻野幸夫氏に深謝申上げる。

参 考 文 献

- (1) 金丸 : 織学誌 2 82 昭 21
- (2) 木下 : 工化誌 45 1225 昭 17
- (3) 間瀬 : 工化誌 54 347 昭 26
- (4) 間瀬 : 工化誌 54 349 昭 26
- (5) 間瀬 : 日立評論、34 499 昭 27
- (6) 間瀬 : 工化誌 54 566 昭 26
- (7) 間瀬 : 工化誌 54 565 昭 26
- (8) 間瀬 : 工化誌 55 143 昭 27
- (9) 金丸、吉野 : 工化誌 47 720 昭 19
- (10) 例えば B. W. Nordlander : A. P. 2195122 (1940), E. H. Jackson, R. W. Hall : A. P. 2307588 (1943), J. Cowen : Brit. P. 552152 (1944)
- (11) E. H. Jackson, R. W. Hall : 日本特許 1447 46 (1943)
- (12) 入見、山野 : 日本特許 156628 (1945)
- (13) H. J. Kauth : A. P. 2432623 (1947)
- (14) 間瀬、荻野、矢田 : 日立評論 32 18 昭 25
- (15) 間瀬 : 工化誌、投稿中 (第 8 報)

**高 速 度 鋼** 日立製作所冶金研究所長  
工 学 博 士 小柴定雄著

(誠文堂新光社刊)

A列5判 230 頁 美装クロス箱入

販 賣 **日 立 評 論 社** 定 價 250 圓 千 32 圓

# HITACHI REVIEW

VOLUME ONE

JANUARY, 1952

NUMBER ONE

## CONTENTS



The Hitachi Review is planned to be issued semi-annually for the time being, but will be increased to four times a year in the case of necessity. Price of a single copy is ¥ 200, postage being ¥ 40.

Address all communications to the Public Relation Dept., Hitachi, Ltd., No. 2717, Oi-Sakashita-cho, Shinagawa-Ku, Tokyo, Japan.

PREFACE.....	
Various Problems Concerning the Design of Recent Water Turbines .....	<i>T. Komoriya and H. Ebisawa</i>
General View of the Latest Water Turbine Generators.....	<i>T. Goto and T. Takagi</i>
Field Test of Carrier Current Protective Relaying Set and High Speed Reclosing Circuit Breakers by Artificial Faults.....	<i>G. Yabuno, K. Moriyama, S. Morita, H. Kawai, T. Kobayashi and M. Kuwayama</i>
Balancing Rotor of High Speed Electrical Machinery at Operating Speed without Using Phasometer.....	<i>M. Hayashida</i>
Experimental Study on Induction Ring Type High Speed Protective Relay.....	<i>H. Nishibori</i>
DERONI Type Electric Locomotive with Regenerative Braking Devices.....	<i>T. Kawai</i>
The Starting of Split-Phase Motors.....	<i>M. Yamada</i>
Type PX-21 VHF-FM Police Radio Telephone Equipment.....	<i>T. Hojo, R. Nagahama and K. Imanishi</i>
Speed Control of the Induction Motor for the Hoist of Crane by the "Servolifter Brake".....	<i>K. Moriizumi</i>
Experiments on the Hydraulic Resistance of Air Compressor Auto- matic Valves.....	<i>R. Yamagishi</i>
Efficiency Conversion Formulas for Water Turbine.....	<i>T. Yamazaki</i>
The Effect of Various Factors upon the Cutting Durability of High Speed Steel.....	<i>S. Koshiha</i>
The Positive Study of Mn : S Balance in Black Heat Malleable Cast Iron.....	<i>A. Kaneda, G. Inagaki and T. Suzuki</i>
Studies on Phenol-Formaldehyde Resins, and Relation between Viscosity or Density and Amount of Combined Formaldehyde in Phenol-Formaldehyde Reaction Mixture.....	<i>S. Tsuruta, K. Takano and S. Kobayashi</i>