

マグネットワイヤー用としての ポリアミド樹脂に就て

間瀬 喜好* 荻野 幸夫*

Application of Polyamide Resin on Magnet Wire

by Kiyoshi Mase, Yukio Ogino

Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Relating to application of the polyamide resin on the magnet wire, the authors discussed the resin, and described the covering method and measured the characteristics of pinhole, bending, elongation, abrasion resistance, dielectric strength, resistance to oil, acid, alkali and solvents of the insulated wires.

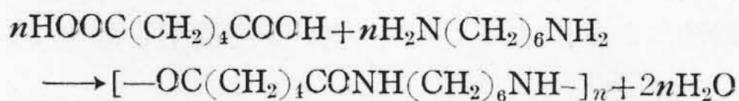
The result was that, it has the best abrasion property of the synthetic resin insulated wires and other characteristics were similar to the polyvinyl formal insulated wire, but resistance to acid is poor.

[I] 緒 言

近年合成樹脂の電線への応用が盛になり、中でも PV C (Polyvinyl chloride), PVF (Polyvinyl formal), PE (Polyethylene), PA (Polyamide) 等は重要な役割を果しつつある。筆者等は先にこれらの材料に関する一般的考察を既報⁽¹⁾しているのので、今回は本邦の電線業界で比較的発表の少ない PA の代表品である米国の Nylon と本邦の Amilan を電線、特にマグネットワイヤーの絶縁材料として用いるときの考え方と、これ等を用いた電線の特性の一例を紹介する。

[II] ポリアミド樹脂

Du Pont 研究所の Carothers により、1938 年に発明された Nylon⁽²⁾、即ちヘキサメチレンジアミン (H₂N(CH₂)₆NH₂) とアデピン酸 (HOOC(CH₂)₄COOH) との縮合重合物



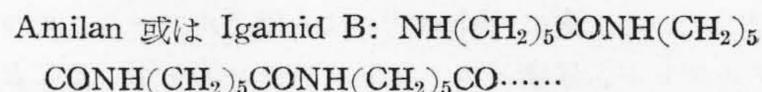
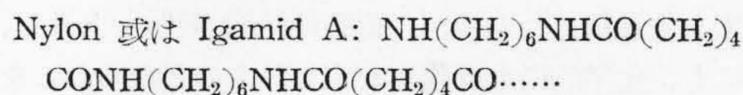
ポリヘキサメチレンアデパミド

(OC(CH₂)₄CONH(CH₂)₆NH)_n が著名である。

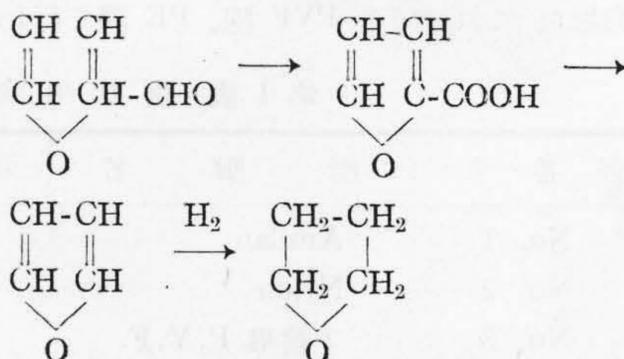
ドイツの I. G. の Bayer⁽³⁾ は矢張り 1938 年にカプロラクタム (NH(CH₂)₅CO) よりポリカプラミドを合成し、所謂 Igamid B を作り、更に Nylon に相当するも

のを Igamid A と称していた。しかしドイツでは原料の関係上 Igamid A よりも Igamid B がより多量に生産されていた。

本邦東洋レーヨン社製の Amilan は Igamid B に相当するもので両者の分子式は



であり、Amilan は C—N 結合の方向が皆同じであるに対し、Nylon は隣り合せのものが逆である。即ち化学組成は同一で、構造的に互に異性体であると考えられる。しかし Du Pont でも最初石炭酸から出発してアデピン酸、ヘキサメチレンジアミンを合成する、所謂“石炭と水と空気”から作られた Nylon も、その後フルフラール、フランカルボン酸、フラン、テトラヒドロフランを経て



アデポニトリル (NC(CH₂)₄CN), ヘキサメチレンジア

* 日立製作所日立電線工場

ミンの合成に成功し、工業的に急激に進歩したのである。この原料であるフルフラールは農産物、即ちとうもろこしの軸、芯、麦のもみがら等を酸分解して得られるものであるから、かくして“水、コークス、石灰、とうもろこし”から作られるようになったと称されている。要するにアメリカでは Nylon の製造がポリアミド生産の大部分であるが、ドイツでは寧ろポリカプラミドの製造が主に行われ、本邦 Amilan はこの系に属するものと言える。年代的には Nylon, Igamid 等は昭和 13 年頃の発明工業品であり、Amilan は昭和 17 年の発明工業品であると言える⁽⁴⁾。

このようにして作られた Nylon, Amilan をそのまま電線絶縁用に供するかどうか、更に検討の余地があり。

例えば Hall, Smith⁽⁵⁾ はポリアミド樹脂を一般合成樹脂で変形したものを電線用ガラス被覆に使用することを提案しており、更に Smith, Jackson⁽⁶⁾ 或は McClellan⁽⁷⁾ 等は熱硬化性樹脂、例えばアルカリ触媒のフェノールアルデヒド樹脂で変形したものが、皮膜硬く、可撓性があつて、しかも耐摩耗性の大きいことを見出している。同様な特許⁽⁸⁾が英国の Thomson Houston 社でもとられている。また Patnode, Scheiber⁽⁹⁾ はポリアミド樹脂を 10~40% のセラックで変形したものをエナメル線に用いるとよいとしている。最近 Sattler, Wormer⁽¹⁰⁾ は無水マレイン酸 3.89, アデピン酸 1.11, グリセロール 1.44, モノエチルアミン 2.44, とエチレンジアミン 0.41 モルから作ったポリエステルアミドに醋酸繊維素を少量加えたものが、耐摩耗性約 30% も上昇し、熱的にも、化学的にも皮膜が安定したものとなることを見出している。更に Edger⁽¹¹⁾ は一価アルコール、ホルムアルデヒド、尿素とアミノトリアジン等を用いることを提案していること等より、電線被覆用にはそのままポリアミド樹脂を用いるかどうか検討しなければならない。電線の用途別、例えばエナメル線、ガラス巻線、ゴム線その他合成樹脂被覆電線の保護シース等により、ポリアミド樹脂を変質した方がよい場合があると思う。

〔Ⅲ〕 被 覆 法

上記の樹脂は熱可塑性であるから、当然考えられる電線の被覆法は、これまでの PVF 線、PE 線で行われて

いたような押出法があり、更にホルマール線で行われているような適当溶剤に溶解したものを塗装法により被覆する方式がある。これらに関する比較的詳細な論文として Litzler⁽¹²⁾ のものが興味があり、例えば PVC 線と同一構造の押出機ではよく押出せなく、スクリュエーの構造その他工夫を要する処が多いと述べている。

次にエナメル線、ガラス巻線に用いる塗装法にも幾多の研究を要することがある。例えば溶剤の選択、溶剤量の減少、絞り方式、塗装温度、速度等の吟味である。またこれまでのホルマール線は油性系のエナメル線よりも耐摩耗性が大きいことは既報⁽¹³⁾した通りであるが、ポリアミド樹脂は後述するように、ホルマール皮膜より耐摩耗性が大きいと、Du Pont 社⁽¹⁴⁾ で提案されているように、ホルマール線上にポリアミド樹脂皮膜を作つた二重塗装法は面白い使い方と言える。しかもこの方式は米国でも可成使われているように聞いている。また Barron⁽¹⁵⁾ はエナメル線の上に塗装する方式も提案している。筆者等は更に上記と異なる方式を考え、目下特許出願中であり、いずれ稿を改めて報告する積りである。

〔Ⅳ〕 試 作 線 の 二、三 の 結 果

電線、ケーブルの使用目的に応じて上記のようにポリアミド樹脂の被覆法を決めなければならない。今回は本系樹脂をクレゾールにて溶解した塗料を塗布焼付したエナメル線についての結果を示すことにした。

(1) 供 試 線

試作に供した塗料の配合は第 1 表のようなものである。但し Nylon は当社日月博士が帰国の際持参されたものである。

第 1 表の塗料を 2m の横型炉にて公称 0.5 mm 径の銅線に塗布焼付を行つたが、その塗装条件並びに構造は第 2 表に示す通りである。

(2) 試 験 結 果

これらの供試線を用いてピンホール、常温時の巻付、伸長後のピンホール、150°C で 6hr 加熱処理後の巻付、伸長後のピンホール試験、耐摩耗性、絶縁耐力、耐油、耐酸、耐アルカリ、耐溶剤性を求めた結果を列記した。

(a) ピンホール試験、JIS C 3003 第 6 条のピンホール試験法により、フェノールフタレンを滴下した 0.2%

第 1 表 供 試 用 塗 料

Table 1. Testing Varnish

塗 料 番 号	樹 脂 名	樹 脂 (wt %)	溶 剤 名	溶 剤 (wt %)
塗 No. 1	Amilan	10	クレゾール	90
塗 No. 2	Nylon	10	クレゾール	90
塗 No. 3	下塗用 P. V. F.	15	フルフラール	85
塗 No. 4	上塗用 Amilan	10	クレゾール	90

第2表 供試線 Table 2. Testing Insulated Wires

試 番	塗料番号	焼付回数	焼付温度 (°C)	焼付速度 (m/min)	導体経 (mm)	皮膜厚 (mm)
No. 1	塗 No. 1	12	247	4.05	0.501	0.026
No. 2	塗 No. 1	12	220	4.05	0.498	0.026
No. 3	塗 No. 1	12	197	4.05	0.504	0.026
No. 4	塗 No. 2	12	218	3.8	0.503	0.026
No. 5	塗 No. 3 塗 No. 4	下塗 12 上塗 12	220	4.05	0.503	0.0285

第3表 巻付、伸長後のピンホール Table 3. Pinhole of Film after Bending or Elongation Treatment

試 番	ピンホール (個数/5m)	常 温 巻 付 倍 数							伸 長 率 (%)					
		2	3	4	5	6	7	8	5	10	15	20	25	30
No. 1	0	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	2/3	2/3	0/3	0/3	0/3	1/3	0/3	0/3
No. 2	0	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3
No. 3	0	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	1/3
No. 4	0	1/3	1/3	2/3	1/3	2/3	2/3	1/3	0/3	0/3	0/3	1/3	0/3	1/3
No. 5	0	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3

註： 表中の分母は試験コイル数、分子はピンホール発生コイル数を示す。以下の表も同様である。

第4表 150°C 6時間加熱後巻付、伸長の影響

Table 4. Effect of Bending or Elongation after Heating of 6 Hours at 150°C

試 番	巻 付 倍 数						伸 長 率 (%)						
	2	3	4	5	6	7	5	10	15	20	25	30	
No. 1	1/3	2/3	1/3	1/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3
No. 2	2/3	1/3	1/3	1/3	2/3	1/3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
No. 3	2/3	1/3	1/3	1/3	1/3	0/3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
No. 4	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
No. 5	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	0/3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃

第5表 加熱或は浸水後の破壊電圧

Table 5. Breakdown Voltage after Heating or Dipping in Water

試 番	無 処 理		150°C 6時間後		24時間浸水後	
	破壊電圧 (V)	V/0.1 mm	破壊電圧 (V)	増減率 (%)	破壊電圧 (V)	増減率 (%)
No. 1	2,720	5,230	2,920	+7.4	1,380	-49.3
No. 2	3,110	5,980	3,380	+8.7	1,500	-51.8
No. 3	2,840	5,470	3,080	+8.5	870	-69.4
No. 4	2,730	5,250	2,960	+8.4	1,320	-51.7
No. 5	3,420	6,000	3,640	+7.0	1,320	-61.4

食塩水中にて巻付、伸長前後のピンホールを求めた結果は第3表である。

次に 150°C で 6hr 加熱して、巻付、伸長後のピンホールを検した結果は第4表である。

(b) 耐摩耗性 これまでのように回転式磨耗試験

機⁽¹⁶⁾にて定荷重 (352g) で行つたが、いずれも 2,000 回以上に耐えるので、更に 3 倍の荷重 (1,056g) で再度試験したが、No. 1, No. 2, No. 3, No. 5 はいずれも 1,500 回以上に耐えたので測定を中止した。No. 4 は測定中 2 回だけ 515 回と 832 回のものがあり、No. 4 が

第 6 表 耐 酸、耐 アルカリ 性 (24 時 間 後)

Table 6. Resisting Property to Acid or Alkali (after 24 hours)

試 番	硫 酸	苛 性 ソ ー ダ
No. 1	布で大部分剥離、爪で全部剥離	布、爪で共に異状ない。
No. 2	〃	〃
No. 3	布でやや剥離、爪で大部分剥離	〃
No. 4	布で大部分剥離、爪で全部剥離	〃
No. 5	〃	〃

第 7 表 耐 溶 剤 性

Table 7. Resisting Property to Various Solvents

試 番	エタノール		メタノール		アセトン		ガソリン		ベンゼール		ベンゼール50 エタノール50		摘 要
	布	爪	布	爪	布	爪	布	爪	布	爪	布	爪	
No. 1	△	×	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	左記記号の内容 ◎変化なし ○表皮剥脱 △やや剥脱 ×大部分剥脱 ××全部剥脱
No. 2	◎	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	
No. 3	◎	○	○	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	
No. 4	×	×	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	
No. 5	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	

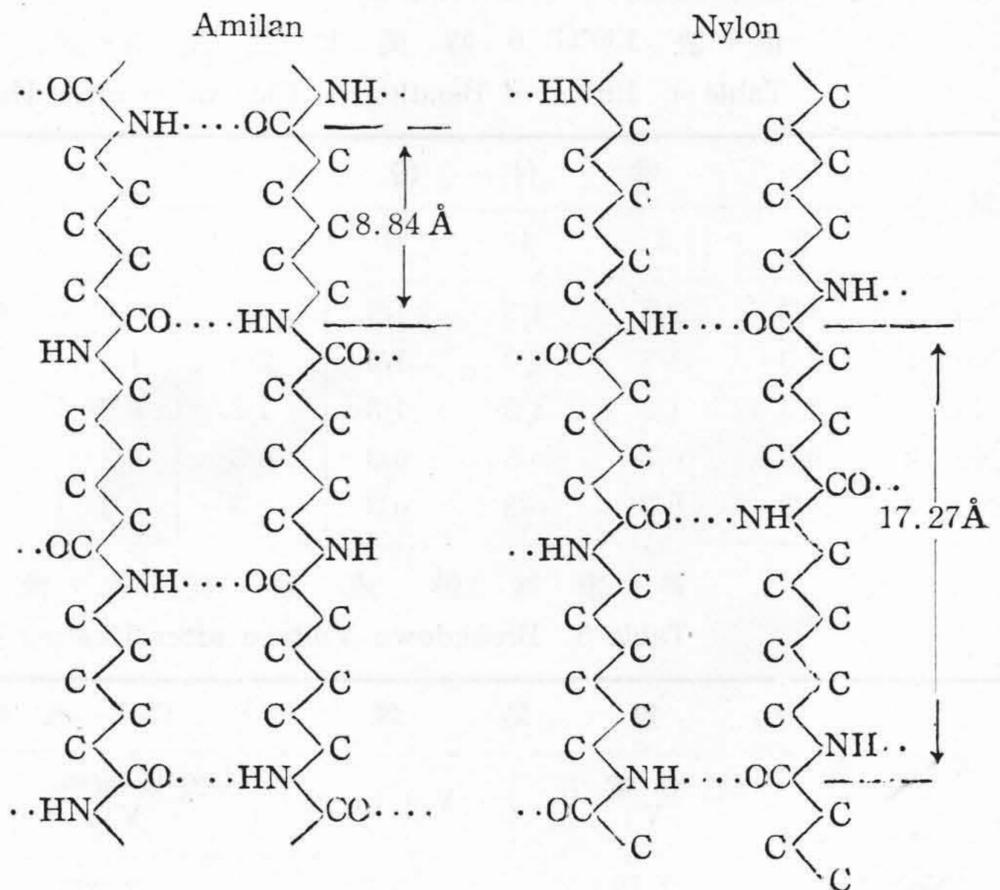
やや劣る結果を示した。

(c) 絶縁耐力 JISC 3003 第 9 条の撚合せ法による絶縁耐力の測定結果は第 5 表のようである。

(d) 耐油性 100°C の変圧器油中に 24 hr 浸漬しても、何等の異状も認めなく、相当耐油性がある。

(e) 耐酸、耐アルカリ性、比重 1.2 の硫酸及び比重 1.01 の苛性ソーダ中に 24hr 浸漬して、布或は爪でこすつた際の表面条件を調べた結果は第 6 表のようである。

(f) 耐溶剤性 エタノール、メタノール、アセトン、ガソリン、ベンゼール、ベンゼール+エタノール中にそれぞれ 24hr 浸漬後、布及び爪でこすり皮膜の変化を調べた結果は第 7 表のようである。



[V] 結 果 の 検 討

以上の結果が示すようにいずれもピンホールは少なく屈曲、伸長性に富んだ皮膜である。Amilan は加熱により屈曲性がやや低下し、Nylon は逆に少し向上するようである。

耐摩耗性はこれまでのマグネットワイヤーの皮膜中で一番強く、本電線の特記すべき性能の一つである。Amilan と Nylon の構造は次のようであり、各分子間には極性基 NH と CO との配位による水素結

合を生成し⁽¹⁷⁾より強く、より良好に配列していると考えられるために、分子構造上、耐摩耗性の強いことがわかる。

一般には弾性があり、摩擦係数が小さく、硬度が大きく、しかも導体への接着性が大きいものは耐摩耗性があると考えられているが⁽¹⁸⁾、これらに適合することが多い。

Nylon が Amilan の耐摩耗性に比較してやや低い値を示したのは、Nylon 皮膜が粘着気味であつたことから

焼付度が少し不足のように考えられるので、Amilan と Nylon の絶対値の比較は妥当でないかも知れない。兎に角耐摩耗性が大きく、ホルマール線の約 10 倍程度と言える。No. 5 の二重塗装方式のものもよい結果を示している。

絶縁耐力は Litzler によれば Nylon は 5,900V/0.1 mm, もあり、PVC の 1,480V/0.1mm, PE 1,650V/0.1 mm, に較べて PA が非常に高いものとされているが、今回の Amilan, Nylon 共にこの値にほぼ等しく、PVF 皮膜を下塗りした No. 5 がやや高値を示していることと、これまでのホルマール線皮膜の結果から PVF 皮膜よりやや低いものと言える。

耐油、耐アルカリ、耐アセトン、耐ガソリン、耐ベンゾール性の強い特長があるが、耐酸性のないことが最も大きい欠点であり、更に耐アルコール性に乏しいことに注意して、PA の変質を研究しなければならない。

[VI] 結 言

大要上記のように PA 自体を電線に用いるときは、目的により被覆法を考えなければならない。今回の塗装法による試作品が示すように、ポリアミド皮膜はこれ迄の合成樹脂皮膜中最も耐摩耗性の強いものである。しかし耐酸、耐アルコール性に乏しい欠点を有し、その他はホルマール線と類似の性能を有するものである。

最後に本研究に種々御指導、御援助を賜った山野井部長、日立研究所鶴田博士、試作課吉川充雄氏に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 間瀬、萩野：日立評論 31 177 1949
- (2) W. H. Carothers：A. Pat. 2,130,948 Sept 1938
- (3) O. Bayer：Mod. Plast. 149 June 1947
- (4) 岩倉義男：ポリアミド樹脂工業 142 頁 昭24
- (5) R. W. Hall & H. A. Smith：A. Pat. 2,260,024 Oct. 1941
- (6) H. A. Smith & E. H. Jackson：A. Pat 2,271,233 Jan. 1942
- (7) W. R. McClellan：A. Pat 2,412,052 Dec. 1946.
- (8) Brit. Thomson-Houston Co. Brit 534,159 Feb. 1941
- (9) W. I. Patnode & W. J. Scheiber：A. Pat 2,275,198 Mar. 1942
- (10) F. A. Sattler & J. R. Wormer：A. Pat 2,523,999 Sept. 1950
- (11) D. E. Edger：A. Pat 2,413,697 Jan. 1947
- (12) C. A. Litzler：Wire and Wire Products 20 924 Dec. 1948
- (13) 間瀬、萩野、矢田：日立評論 32 18 1950
- (14) E. I. du Pont de Nemours & Co.：Brit 570,226 June 1945
- (15) H. Barron：Brit. 590,753 July 1947
- (16) 間瀬、江尻：日立評論 33 949 1951
- (17) 資源協会 合成繊維工業の育成 昭 24
- (18) Modern Plastics Encyclopedia 262 1949.

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

VOLUM ONE

JANUARY, 1952

NUMBR ONE

CONTENTS



The Hitachi Review is planned to be issued semi-annually for the time being, but will be increased to four a year in the case of necessity. Price of a single copy ¥ 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, 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 Automatic 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 μ : S Blance 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>