

# エナメル線塗装上の基礎的考察

— 液の接触角と表面張力 —

間瀬 喜好\* 柿崎 公男\*\*

## Basic Study of the Enamel Coating on Enameled Wire

—Contact Angle and Surface Tension of the Liquid—

By Kiyoshi Mase, D.S.E. and Kimio Kakizaki  
Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

Whether or not the enamel coating on the enameled wire is processed well not only affects the characteristics of the wire, but is also an important factor determining the value of the product. Therefore the writers believe that the selection of the enamel solution and the method of application are very important. For this reason the writers carried out researches on the contact angle, surface tension, and wetness of the enamel which are the factors determining conditions of the enamel coating. The solutions used are various solvents, polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, oil type enamel, and silicone resin. If the writers are to discuss the difficulty of processing the wire with enamel from the standpoint of contact angle and surface tension alone, the following may be said:

- (1) The PVF solution is the most suitable for the coating, followed by the silicone resin and enamel of oil base.
- (2) Decreasing the amount of nonvolatile material in the solution is more effective than raising the temperature of the solution.
- (3) The contact angle and surface tension hardly changes at all, even if the viscosity of the solution or the resin content is changed.

### 〔I〕 緒 言

広義のエナメル線、すなわち油性エナメル線、ホルマール線、ナイロン線、珪素樹脂エナメル線などのように、絶縁塗料を導体に塗布し、過剰分を金属ダイス、ガラスダイス、ゴムダイス、フェルト、綿布、絹布などにて絞り塗装する場合（液の濃度、粘度を調整して絞りをしない場合もある。）均一な皮膜を能率的に塗装焼付することがきわめて重要である。このためには塗装材料の化学的本質を活し、エナメル線としての諸性能に応じうるものであることは勿論であるが、その他均一かつ適切に塗

装焼付することも、皮膜が薄いだけにまた大切である<sup>(1)</sup>。したがって液の化学的本質構造の考察をべつに行うとしても、均一かつ能率的塗装を考えるためには、液の物理的性状とその温度特性、液の絞り方式、導体の表面条件、炉の焼付温度とその温度分布ならびに線速などを検討しなければならない。

すでに焼付速度の一例<sup>(2)</sup>について述べた。

最近ロールダイスあるいは六角ダイス<sup>(3)</sup>などを用いてホルマール線を作ることが行われているので、エナメル液の分散性、換言すれば濡れやすさを考察することの必要を示すものといえよう。

また筆者の一人が、長年にわたり皮膜の導体への接着性について研究<sup>(4)</sup>して来たが、液の接触角、表面張力が

\* 日立製作所日立電線工場 工博

\*\* 日立製作所日立電線工場

その皮膜の接着性となんらかの関係づけうる要因があるのではないかと希望も抱きうる。たとえば Delmonte 氏<sup>(5)</sup>は、接着に関係する要因に物理的因子と化学的因子があつて、物理的因子の中に接着剤の表面張力、接着される面の有孔度のあることを挙げている。

他方導体への液の分散性、換言すれば濡れやすさは、またその速度すなわち分散速度を考えてみる必要がある。エナメル線では一度塗布したものが、導体上に均一になつたときはじめて適切な温度と温度分布で焼付することが必要であるとすれば、液が均一になる分散速度と、炉中で重縮合を起して焼付する前に均一にして置くまでの時間を考えねばならない。

したがつて、このことが線速を決める重要な要素の一つになる。分散性換言すれば濡れやすさは接触角、分散速度はその表面張力に関係あると思う。

そこで液の接触角ならびに表面張力を求めてみる。

たゞし接触角は本文に示すように光学的投影法を考案し、前進接触角<sup>(6)</sup>を求め、表面張力は Denunoy の方法によつて求めることにした。

今回の考察はホルマール線、油性エナメル線、珪素樹脂エナメル線を対象にしたので、導体として銅を考え、液として塗装用エナメルに用いる溶剤あるいは稀釈剤、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルアセテート (PVA<sub>c</sub>)、ポリビニルホルマール (PVF) の各種溶液、油性エナメル、珪素樹脂エナメルなどの接触角ならびに表面張力を示し、接触角が小さく、表面張力の大きいものが塗装に適するという条件で考察してみることにした。

〔II〕 接触角と表面張力

与えられた面に対し液の接着の適応性はその液の面に対する濡れやすさに関係がある。エナメル線においてもしかりである。濡れやすさは液の粘度とその表面張力を含むいろいろな因子とに関係するといわれている。液の拡がる性質あるいは材料表面の濡れることは濡れ角度、換言すれば接触角によつて測られる。

周知のように毛細管上昇法においては

$$\sigma = \frac{hdgr}{2 \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

の関係にある。

たゞし  $h$ : 毛細管中の高さ  $r$ : 毛細管の半径

$\sigma$ : 表面張力 (dyne/cm)  $g$ : 重力加速度

$\theta$ : 接触角  $d$ : 液の密度である。

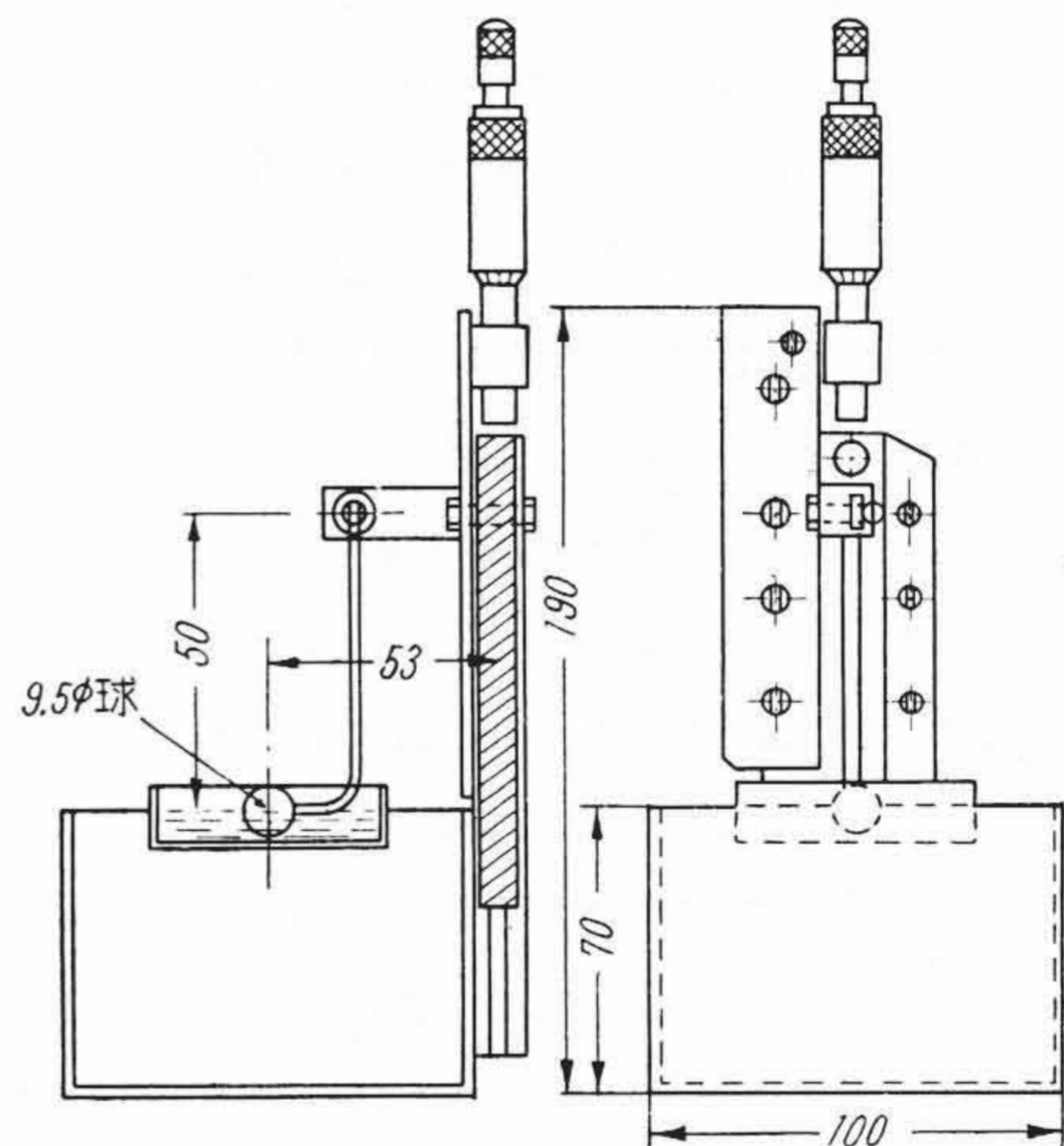
また先に金丸氏<sup>(7)</sup>谷口氏<sup>(8)</sup>は滴定法にて固体の湿潤性として固相、液相、気相系の接触角について論じ、湿潤性と接触角との間には

$$\alpha_s - \alpha_{sL} = \alpha_L \cos \theta \dots\dots\dots (2)$$

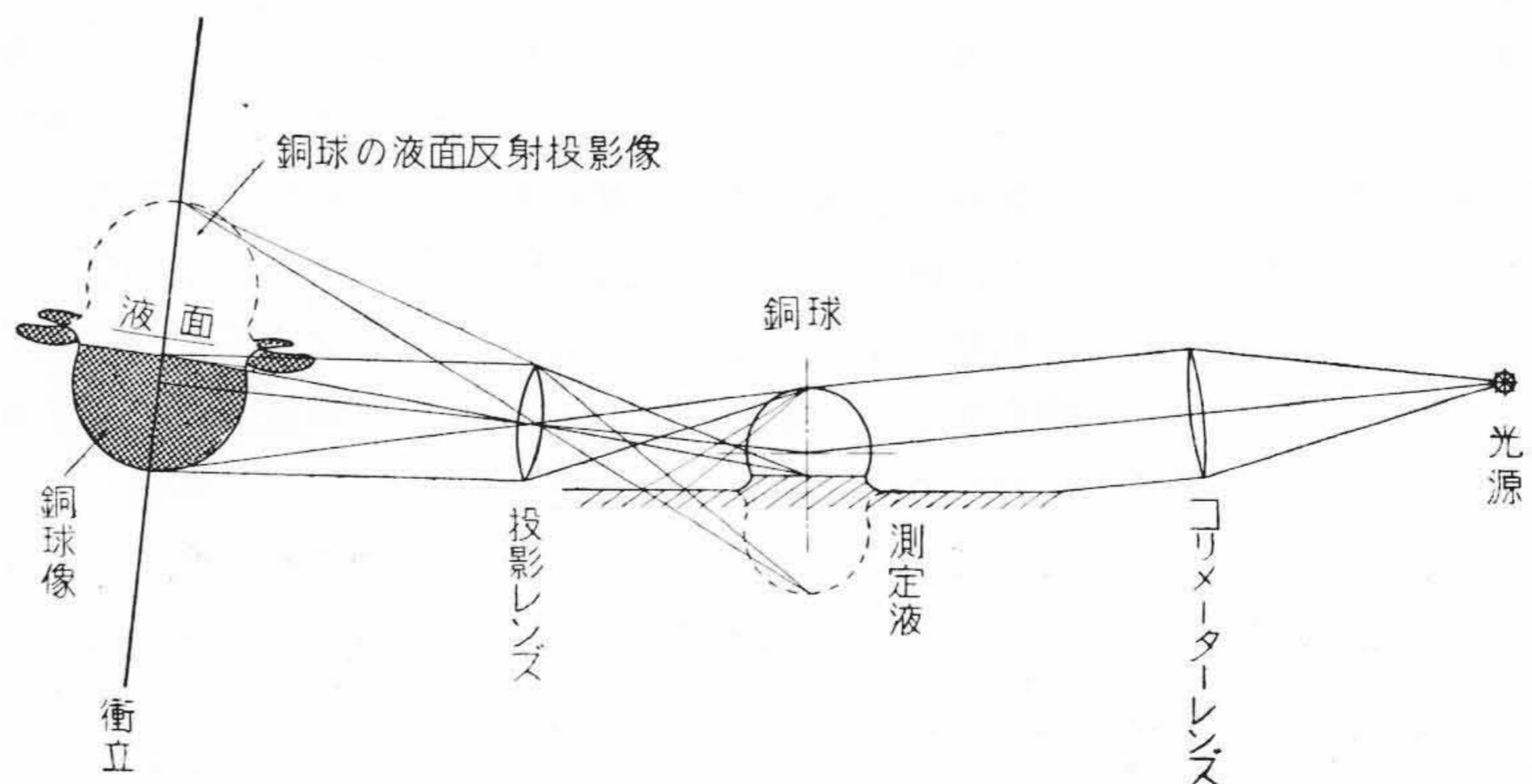
$\alpha_s$ : 固相気相間の界面張力  $\alpha_{sL}$ : 固相液相間の界面張力  $\alpha_L$ : 液相気相間の界面張力の関係があつて、湿潤張力は

$$\text{湿潤張力} = \text{附着張力} = \alpha_s - \alpha_{sL} \dots\dots\dots (3)$$

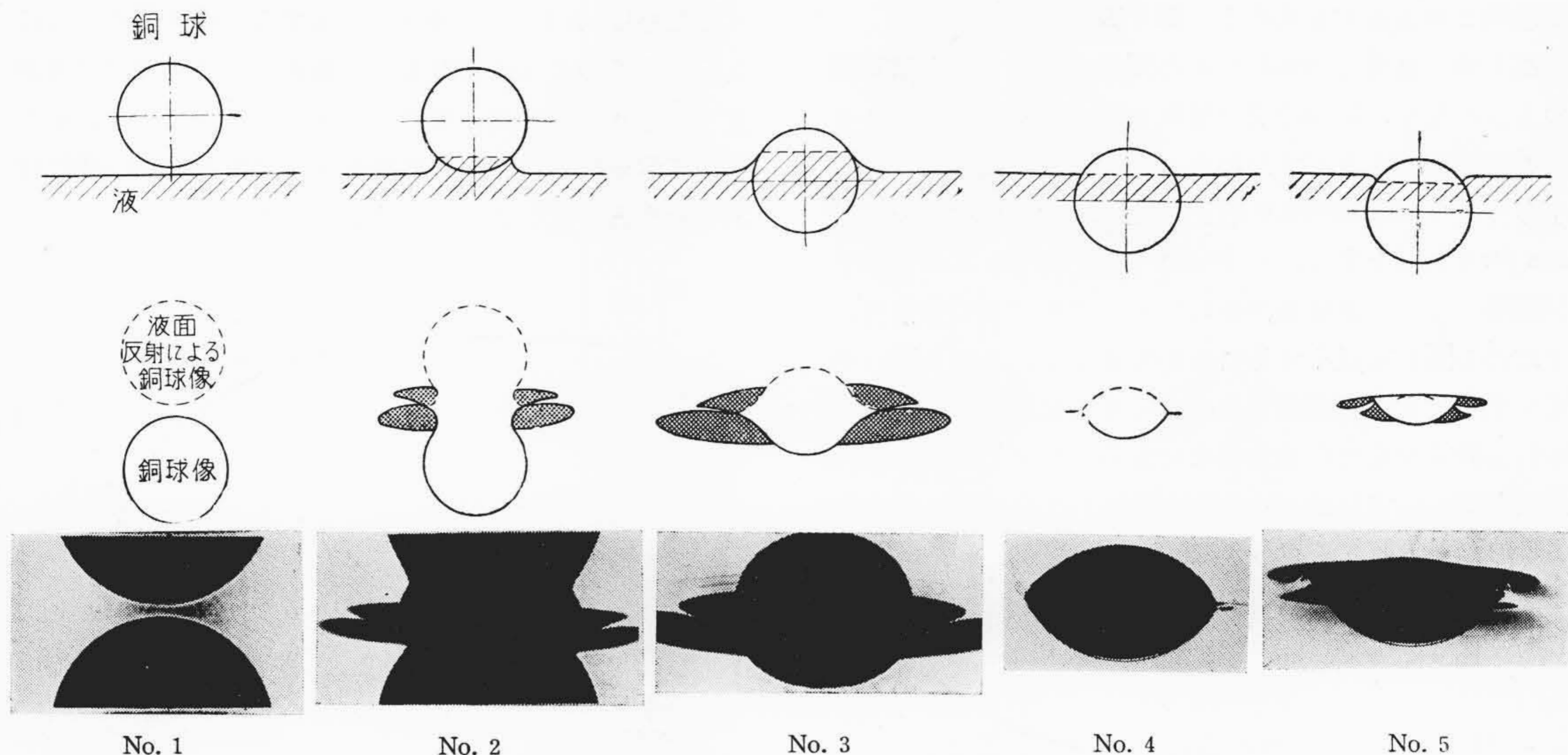
となると述べられている。したがつて(1)式の  $\sigma$  と(2)式の  $\alpha_L$  とは同一のものであり、 $\sigma = \alpha_L$  である。



第1図 銅球を液に浸漬する装置  
Fig.1. Apparatus which Copper Ball Dip in Enamel



第2図  
接触角測定用投影画法  
Fig.2.  
Method of Projection to Measured Contact Angle



中段および下段は浸漬過程の液面状態を衝立上に投影した倒立像，銅球の周囲の影は接触によつて生じた液面の彎曲により投射光が外れ，投影レンズに至らないためのものである。

第3図 銅球を液中に浸漬してゆく過程の液面との接触状態

Fig.3. Relation between Surface of Enamel and Contact Condition, when Copper Ball Dipping in Enamel

このように  $\theta$  と  $\sigma$  は塗装条件の考察の重要な要因となる。このうち接触角  $\theta$  の測定法に種々あるが，直接測定法として，反射法，滴形法があり，さらに傾板法がある。この傾板法の一例を筆者の一人が線引用潤滑油の考察<sup>(9)</sup>に応用したことがあるので，こゝでは省略するが，古く Nietzsche氏<sup>(10)</sup>は傾板法において  $\theta = 30 \sim 60^\circ$  のときに適すると述べている。後述するエナメル液はこの限界を出るものが多いので，さらに第1図に示す装置にて銅球を測定液中に入れ，第2図のような投影法によつて接触角を測ることにした。

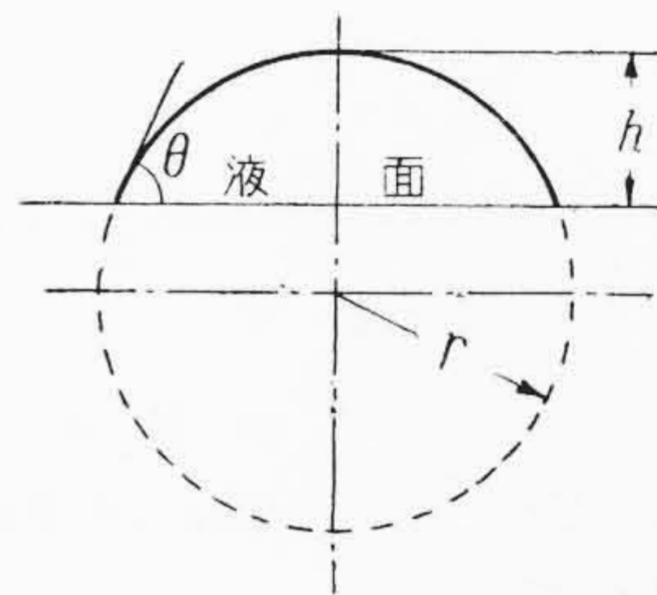
この際球を液面に入れるとき投影の変化は第3図のようになり，No. 4の状態になつたとき第2図の装置により第4図の  $h$  を求める。

したがつて

$$\left. \begin{aligned} \cos \theta &= \frac{r-h}{r} \\ \text{あるいは} \\ \tan \theta &= \frac{\sqrt{r^2 - (r-h)^2}}{r-h} = \frac{\sqrt{2rh - h^2}}{r-h} \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

で，接触角  $\theta$  は算出する。ただし  $r$  は球半径， $h$  は接触角を求めるときの液面上の球の高さである。

念のために水とガラス球の場合を本装置で求めると， $9^\circ 40'$  であり，水銀と銅球の場合  $153^\circ 49'$  をうる。このような値はこれまでのデータ<sup>(11)</sup>で見ると前者は  $8 \sim 9^\circ$ ，後者は  $154^\circ$  であり，よく一致しているので測定法が適しているものと考えられる。



第4図 球を液に投入し  $\theta$  を求める位置

Fig.4. Position where Copper Ball Is Dipped in Enamel to Measured Contact Angle

つぎに，表面張力  $\sigma$  は従来最も多く用いられている Denuny の装置にて簡単に求めることにした。

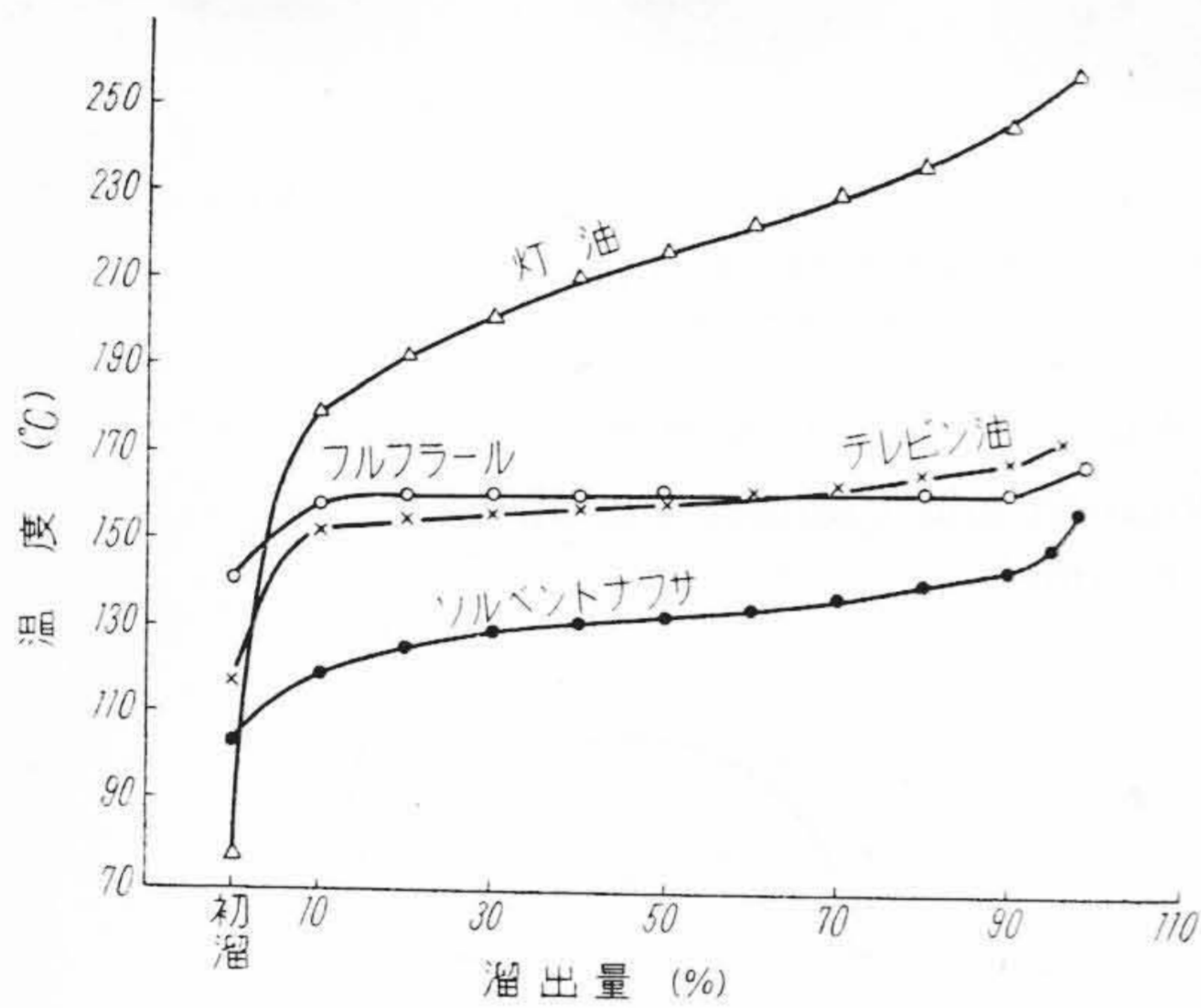
### 〔III〕 溶剤の接触角と表面張力

塗装時の溶剤の影響はなかなか重要な役割を果している。すなわちまず樹脂の溶解性が大きであつて，液中に微粒子を残さないこと，液の粘度が変わらず，炉の温度分布に適合した蒸留特性を有すること，(その一例を第5図に示す)。溶剤自体の粘度が小さく，液としての不揮発物を増加しうること，ならびに液の附着皮膜の均一化のため，その接触角が小さく，表面張力が大きく湿潤張力の大きいことが必要である。

そこで前述の方法にて各種溶剤，すなわち油性エナメル，ホルマール液に多く用いられるものについて，その

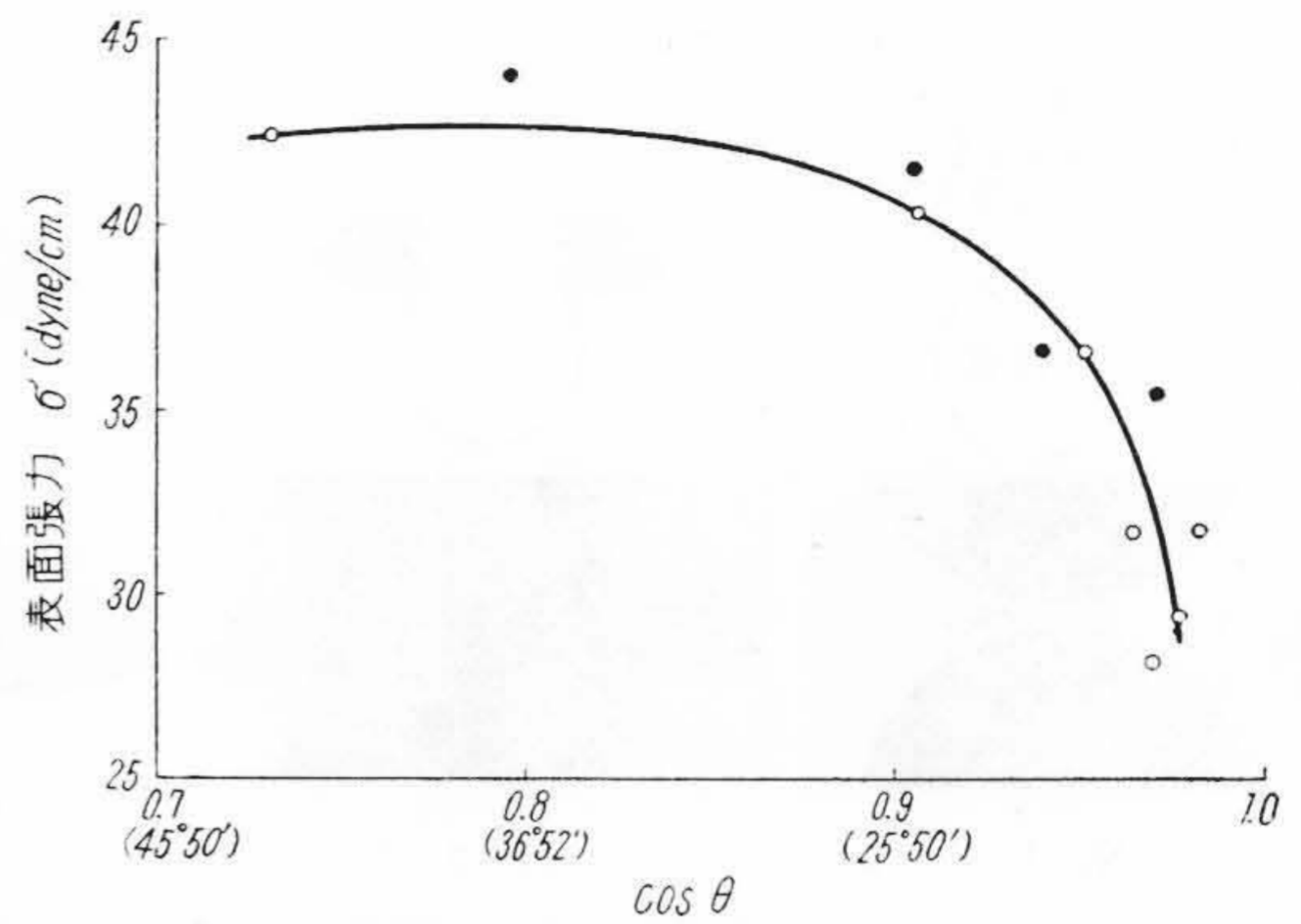
接触角と表面張力を求めると第1表のようになる。

第1表の結果中  $\cos \theta$  と  $\sigma$  の関係を図示すると第6図のようになり、2~3の混合溶剤を除いては  $\cos \theta$  と  $\sigma$  とが特定関係にある。すなわち  $\sigma$  は  $\cos \theta$  の減少とも小さくなり、 $\cos \theta \approx 0.9$  附近までは減少の程度も少ないが  $\cos \theta \approx 0.9$  以上すなわち  $\theta \approx 25^\circ$  以下になると  $\sigma$  の低下が顕著となる。塗装条件からいえば溶剤で液の分散性、すなわち濡れを良くすることができるが、あまり濡れやすくすることは表面張力を小さくするため皮膜の均一化には逆効果をもたらすものといえる。たゞし混合溶剤の選択を適切にすれば  $\cos \theta$  を比較的小さくして  $\sigma$  の大きいものがえられると思う。

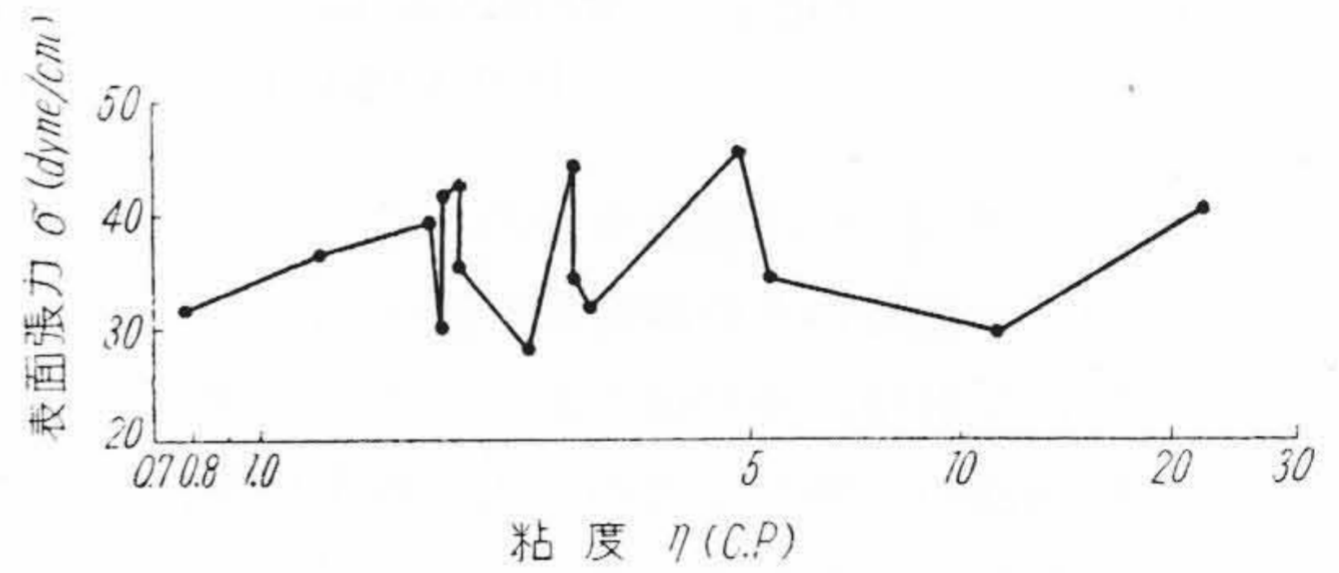


第5図 溶剤の蒸溜特性の一例  
Fig.5. Some Characteristics of Evaporation of Solvents

また粘度  $\eta$  と  $\sigma$  の関係を図示すると第7図のようになり、溶剤のように粘度変化の範囲の小さい場合は  $\eta$  が変わっても  $\sigma$  が変らぬと解釈してもよさそうであり、したがって溶剤自体のわずかの粘度変化は皮膜の均一化にはあまり影響のないことを示すようである。



第6図 各種溶剤の  $\cos \theta$  と  $\sigma$  の関係  
Fig.6. Relation between  $\cos \theta$  and  $\sigma$  of Various Solvents



第7図 溶剤の粘度と表面張力  
Fig.7. Relation between Viscosity and Surface Tension of Solvents

第1表 溶剤の種類と諸性能 (13°C)

Table 1. Various Solvents and Their Properties

試番	溶剤の種類	比重	粘度 C.P.	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
				$\theta$ 度	$\cos \theta$		
No. 1	灯油	0.818	2.39	13°25'	0.9727	28.18	27.4
2	ソルベントナフサ	0.817	0.77	10°31'	0.9832	31.85	31.29
3	ブタノール	0.813	2.74	15°21'	0.9643	31.85	30.70
4	テレピン油	0.865	1.79	11°46'	0.9790	29.40	28.77
5	クレゾール	1.024	22.53	25°07'	0.9055	40.42	36.58
6	キシレノール	1.009	11.39	17°53'	0.9517	36.75	34.97
7	フルフラール	1.157	1.90	42°57'	0.7320	42.87	31.38
8	フルフラール55, ソルベントナフサ11	1.107	1.76	35°00'	0.8192	39.20	32.09
9	フルフラール 55, クレゾール 17	1.122	2.80	37°15'	0.7960	44.10	35.20
10	フルフラール 55, ブタノール 17	1.088	1.84	25°07'	0.9055	41.65	37.69
11	フルフラール 25, キシレノール 35	1.087	4.82	25°58'	0.8991	45.33	40.74
12	フルフラール25, ソルベントナフサ40	0.990	1.21	20°06'	0.9391	36.75	34.50
13	ソルベントナフサ60, キシレノール40	0.924	1.91	15°51'	0.9620	35.52	34.17
14	フルフラール 55, クレゾール 17, ブタノール 17, ソルベントナフサ 11	1.047	2.80	21°27'	0.9307	34.30	31.90
15	フルフラール25, ソルベントナフサ40, キシレノール35	1.001	5.35	14°53'	0.9665	35.52	34.33

[IV] PVF 液の接触角と表面張力

(1) PVA<sub>c</sub>, PVA 液の検討

PVF は周知のように PVA<sub>c</sub>, PVA などより作られるものであり, PVF のようにホルマール化してもなおかつその一部に酢酸基, アルコール基を含むものである。したがってまず重合度の異なる PVA<sub>c</sub>, PVA を用いた。(12)

PVA<sub>c</sub> はフルフラール, PVA は蒸留水を用いて 10 g/100 cc 濃度の溶液を作り, その接触角, 表面張力を測定した。ただし PVA<sub>c</sub> の重合度はアセトン溶液法によると

$$\log \bar{P} = 1.613 \log \frac{[\eta] \times 10^4}{7.15} \dots \dots \dots (5)$$

の関係があり,  $[\eta]$  は極限粘度であり,  $[\eta]$  と比粘度  $\eta_{SP}$  の間には

$$[\eta] = \frac{\eta_{SP/C}}{1 + 0.275 \eta_{SP}} \dots \dots \dots (6)$$

の関係のあることより  $\bar{P}$  を求めた。

さらに PVA の  $\bar{P}$  については

$$[\eta] = k P_m = 8.87 \times 10^{-4} \bar{P}^{0.62} \dots \dots \dots (7)$$

$$\log \bar{P} = 1.613 \log \frac{[\eta] \times 10^4}{8.87} \dots \dots \dots (8)$$

の関係より求めたものである。

このように重合度を異にする PVA<sub>c</sub> と PVA の  $\theta$  と  $\sigma$  の測定結果を示すと第 2 表のようになる。

すなわち溶剤の種類が異なるために PVA<sub>c</sub> と PVA との  $\sigma$  の絶対値に著しい相違がある。しかも注目すべきことは PVA<sub>c</sub> と PVA とはその  $\cos \theta$  と  $\sigma$  の関係傾向を異にして, PVA<sub>c</sub> は  $\cos \theta$  の増加でわずかながら  $\sigma$  が増加し, PVA は  $\cos \theta = 0.35$  附近まで急激に低下し, それ以上ではあまり変らぬようである。このことからいえば, 酢酸基の多いもの程塗装条件に適しているといえる。

また PVA<sub>c</sub> は  $\eta$  が増加してかえって接触角が小さく

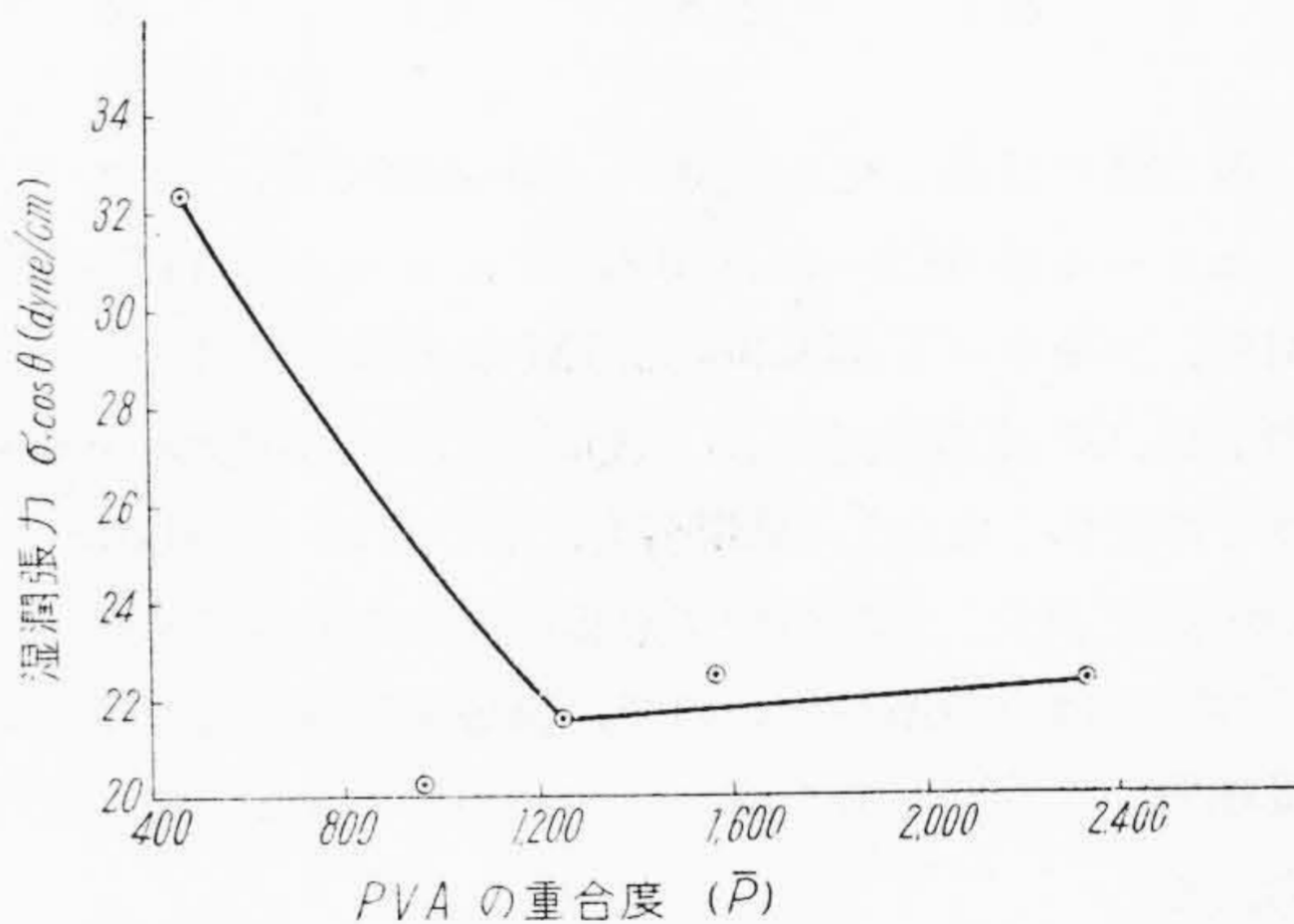
なり, 表面張力  $\sigma$  がほとんど変化せず。したがって  $\eta$  の増加とともに湿潤張力が増加することからも塗装条件をよくするものであることが想像される。

ただし他の性能を加味してその割合にはおのずと限度がある。

これに対し PVA は  $\eta$  の増加, すなわち  $\bar{P}$  の増加は接触角を高め, 同時に表面張力も大きくなり, 湿潤張力が第 8 図のように変化する。すなわち重合度 1,000 以下においては湿潤張力が大きい, 1,000 以上においては変化が少く塗装上の難易の差があるとは考えられない。ただし塗装上の皮膜肉付の良否はべつ問題であり, 湿潤張力が同一なら  $\bar{P}$  の小さいものを用い, 同一粘度における不揮発物を多くした方が有利である。

(2) PVF 液の検討

重合度がほぼ一定の組成をやゝ異にする PVF をフルフラールに溶解し濃度 10 g/100 cc 溶液を作り, その接触角と表面張力を求めると第 3 表 (次頁参照) のようである。



第 8 図 PVA 液の重合度と湿潤張力の関係  
Fig. 8. Relation between Polymerization Degree and Wettability of PVA Solution

第 2 表 PVA<sub>c</sub>, PVA 液の接触角と表面張力 (13°C)  
Table 2. Contact Angle and Surface Tension of PVA<sub>c</sub> and PVA Solution

樹脂名	重合度 $\bar{P}$	濃度	比重	粘度 C.P.	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
					$\theta$	$\cos \theta$		
PVA <sub>c</sub>	480	10 g/100 cc (フルフラール溶液)	1.162	32.24	38°21'	0.7842	44.10	34.57
	1,360		1.161	109.6	37°01'	0.7985	44.59	35.06
	2,090		1.160	271.0	33°15'	0.8363	45.32	37.89
	3,080		1.164	—	34°33'	0.8236	44.83	36.89
PVA	480	10 g/100 cc (水溶液)	1.022	54.2	58°11'	0.5272	61.25	32.29
	980		1.024	149.8	69°05'	0.3570	56.35	20.20
	1,130		1.023	336.2	69°43'	0.3467	62.47	21.67
	1,570		1.028	352.0	69°58'	0.3426	66.15	22.63
	2,340		1.026	1,857.2	70°21'	0.3363	67.37	22.63

第3表 PVF 液の接触角と表面張力 (15°C)

Table 3. Contact Angle and Surface Tension of PVF Solution

PVF の組成 (M%)			粘度 C.P.	比重	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
アセタール基	アルコール基	アセテート基			$\theta$	$\cos \theta$		
78.8	14.9	6.3	582	1.164	30°43'	0.8597	47.76	41.04
76.3	16.6	7.1	428	1.165	29°51'	0.8673	47.76	41.39
76.2	19.05	4.75	878	1.165	26°17'	0.8966	47.76	42.80
68.8	17.7	13.5	920	1.165	28°53'	0.8756	47.76	41.78
76.8	15.1	8.2	654	1.170	29°23'	0.7729	49.00	37.87
69.3	19.4	11.3	654	1.169	26°52'	0.8921	49.00	43.69

第4表 重合度を異にした PVF 液の接触角と表面張力 (13°C)

Table 4. Contact Angle and Surface Tension on PVF Solution of Various Polymerization Degree

樹番	PVF の組成 (M%)			粘度 C.P.	比重	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
	アセタール基	アルコール基	アセテート基			$\theta$	$\cos \theta$		
No. 1	76.6	17.0	6.6	2,380	1.166	30°49'	0.8589	47.76	41.02
2	77.4	14.3	11.3	1,437	1.168	30°21'	0.8630	47.76	41.19
3	75.2	19.3	5.5	386	1.167	25°41'	0.9012	47.76	43.00
4	75.8	18.0	6.2	279	1.167	30°43'	0.8597	47.76	41.02
5	76.8	16.4	6.8	181	1.166	23°45'	0.9156	47.76	43.68
6	69.4	20.7	9.9	80	1.166	35°18'	0.8161	46.60	38.00

重合度の目易となる粘度が 428~920 C.P. であつて、アセタール基 68.8~78.8 M%，アルコール基 14.9~19.4 M%，アセテート基 6.3~13.5 M% の変化範囲では接触角が約 12° も変化するが、表面張力は 1.3 dyne/cm 程度しか変化しない。湿潤張力においては 5.8 dyne/cm の変化を示す。したがつて塗装速度を左右する表面張力においてはその差が少いので、組成上問題のない範囲に接触角の小さい組成を選べば塗装条件がよくなるものとする。

たとえばアセタール基の少ないもの程接触角が小さくなつていようである。

また前報に示した接着捻回数  $N$  と<sup>(43)(11)</sup>接触角と表面張力とはほとんど無関係のようであつて、これは稿を改めて詳報したい。

つぎに重合度の影響を知るため第4表に示す配合について接触角と表面張力を測定した結果を同表第6行から第8行に示した。

すなわち接触角と重合度とはほとんど規則性が無く、むしろ重合度が小さくなると組成の影響が現われて来るようである。

つぎに第4表の樹番 No. 2, No. 5, の PVF 液 (10 g PVF/100 cc フルフルール) を用いて 13°~50°C の接触角、表面張力の温度特性を求めると第9図のようになる。すなわち接触角は液温を高めると大となり、表面張力は逆に低下し、湿潤張力も小さくなる。このことは液温を高めることがかならずしも塗装条件をよくすること

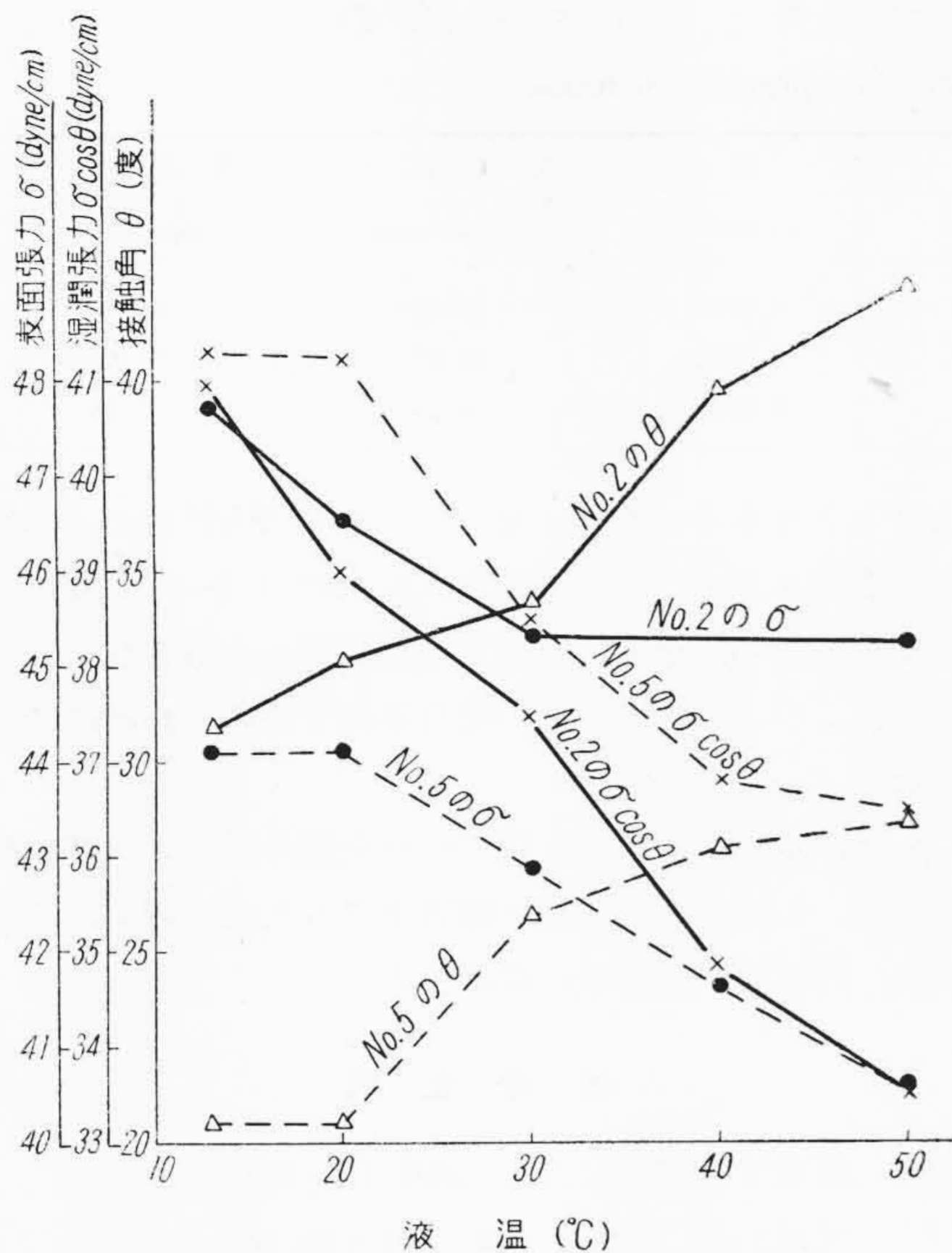
にならず、たゞ揮発物を多くし液の附着量が高めるのに役立つものといえる。Rideal 氏<sup>(15)</sup>は多くの液の表面張力の温度係数が一定であつて、(9)式のごとく述べているが、今回の測定において

$$\frac{d\sigma}{dT} = -K = -2.2 \dots\dots\dots (9)$$

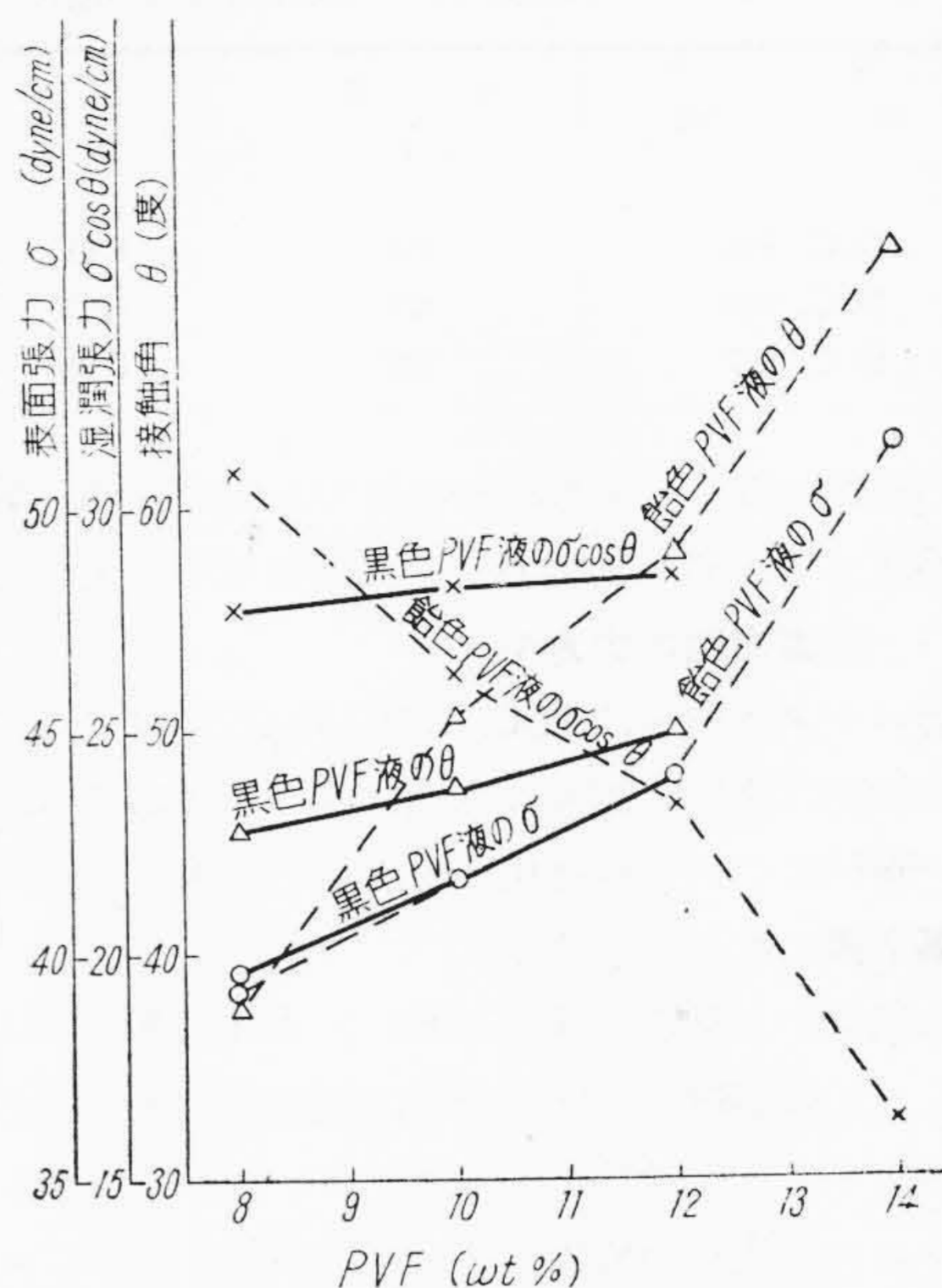
No. 2 は 13°~30°C で  $K = -1.43$ , No. 5 は 20°~40°C で  $K = -1.23$  になり、 $K = -2.2$  より  $K$  の絶対値が小さい値であり、しかも一定関係の成立するのは極く狭い温度範囲に限られる。

さらに黒色ホルマール液と飴色ホルマール液についてその濃度を変えて接触角と表面張力を求めると第5表のようになる。すなわち接触角、表面張力ともに PVF% を減ずることにより小さくなるが、湿潤張力  $\sigma \cos \theta$  は第10図に示すように黒色、飴色 PVF 液で著しくその特性が相違している。これは黒色 PVF 液と飴色 PVF 液における添加樹脂の種類と量を異にするためと考える。

この結果からすれば黒色 PVF 液の濃度の影響は少なく、飴色 PVF 液の濃度を減らすと塗装条件がよくなつて来る。たゞし両者の PVF の濃度変化による表面張力はほとんど同一であつて、接触角が変ることから、二次添加樹脂の種類と量の選定がいかに重要であることを示す。倉田氏<sup>(16)</sup>は PVA について濃度、重合度と表面張力の変化について詳述されているので、PVF 液についても将来さらに詳細なデータをとり検討を行う積りである。



第9図 PVF液の $\theta, \sigma$ の温度特性  
Fig. 9. Temperature Characteristics of  $\theta$  and  $\sigma$  of PVF Solution



第10図 標準PVF液の接触角と表面張力  
Fig. 10. Relation between Contact Angle and Surface Tension of Standard PVF Solution

第5表 PVFの量を変えたPVF液の接触角と表面張力  
Table 5. Contact Angle and Surface Tension on Solution of Various Weight of PVF

液名	PVF wt%	粘度 C.P.	比重	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
				$\theta$	$\cos \theta$		
黒色ホルマール液	12	37.540	1.056	49°50'	0.6450	44.10	28.43
黒色ホルマール液	10	14.000	1.047	47°20'	0.6777	41.65	28.20
黒色ホルマール液	8	5,920	1.042	45°30'	0.7009	39.69	27.80
飴色ホルマール液	14	—	1.076	71°30'	0.3173	51.45	16.33
飴色ホルマール液	12	—	1.068	57°50'	0.5324	44.10	23.49
飴色ホルマール液	10	—	1.054	50°50'	0.6316	41.65	26.30
飴色ホルマール液	8	—	1.048	37°50'	0.7898	39.20	30.95

第6表 油性エナメルの接触角と表面張力 (15°C)  
Table 6. Contact Angle and Surface Tension of Oil Base Enamel

種類	粘度 C.P.	比重	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
			$\theta$	$\cos \theta$		
油溶性フェノールレジン系油性エナメル	119	0.908	14°21'	0.9688	31.85	30.85
メラミンアルキッド系油性エナメル	157	0.92	14°21'	0.9688	31.85	30.85

[V] その他のエナメル液の接触角と表面張力

その他のエナメル液とし、油性エナメルの2種類、ならびに珪素樹脂エナメルの3種類について、それぞれ接触角と表面張力を測定した一例を示すことにした。

(1) 油性エナメル

油溶性フェノールレジン系油性エナメルとメラミンアルキッド系油性エナメルについて、これまでと同様な方法にて接触角、表面張力を求めた結果を第6表に示す。結果から見ると粘度、比重をやゝ変えても、また配合

第7表 珪素樹脂エナメルの接触角と表面張力 (15°C)

Table 7. Contact Angle and Surface Tension of Silicone

種類	粘度 C.P.	比重	接触角		表面張力 $\sigma$ (dyne/cm)	湿潤張力 $\sigma \cos \theta$ (dyne/cm)
			$\theta$	$\cos \theta$		
D.C. 993	168	1.015	13°31'	0.9723	31.85	31.98
D.C. 996	121	1.029	14°01'	0.9702	33.07	32.05
D.C. 997	172	1.018	18°15'	0.9497	33.07	31.39

樹脂の種類を変えても配合の主体である絶縁油と溶剤で  $\theta, \sigma$  が決まるためか、両者全く同値を示すに至った。

### (2) 珪素樹脂エナメル

最近エナメル線用に D.C. 1360, D.C. 1361 があるが、これの検討は次回に譲り、今回は D.C. 993, D.C. 996, D.C. 997 について接触角、表面張力を求めた結果について第7表にこれを示す。

この結果から見ると D.C. 993 と D.C. 996 では塗装上ほとんど差が無く、D.C. 997 は接触角が大きいだけに前二者よりも塗装条件がやゝ悪いといえる。たゞしこれらのワニスには皮膜の導体への接着性が悪いためエナメル線としては使用されていない。

## [VI] 結 言

上述のように接触角を光学的投影法にて測定することを考察し、従来の測定値とほとんど差の無いことを確かめ、つぎにエナメル液に用いる各種溶剤、重合度の異なる PVA<sub>6</sub>, PVA ならびに組成、重合度の異なる PVF のそれぞれの液についての接触角  $\theta$ 、表面張力  $\sigma$  ならびに湿潤張力  $\sigma \cos \theta$  を求めた結果、溶剤の種類で  $\theta, \sigma, \sigma \cos \theta$  が著しく相違するが、今回程度の粘度範囲においてはほとんど変わらない。PVF 液の場合も粘度がある値以上になるとほとんど  $\theta$  が変わっても  $\sigma$  は変化しない。現用の材料配合における PVF 液、油性エナメル、珪素樹脂ワニスの三者を大別し、単に  $\theta, \sigma$  からのみ塗装条件を比較すれば PVF 液が一番よく、これにつぐものは珪素樹脂ワニスであり、油性エナメルが最も悪いといえる。

また PVF 液の場合不揮発物の量を減らす方が液温を

上げるよりもよい条件になる。しかし PVF 液の不揮発物が油性エナメルや珪素樹脂ワニスの 1/3~1/4 程度であることから別途考慮を要する諸問題が包蔵されているので、このことだけで液の配合条件を決めるわけには行かない。

最後に本研究に助言を賜った日立製作所日立研究所鶴田博士、山野井部長、種々協力下された久本博士、荻野幸夫、阿部康一の諸氏に深謝する。

## 参 考 文 献

- (1) 間瀬：電学誌 73 1397 (昭 28)
- (2) 間瀬：日立評論 26 454 (昭 18)
- (3) R. Bliss：Wire and Wire Prod. 28 784 (1953)
- (4) 間瀬：例えば工化 54 347, 349, 563, 565, 566 (昭 25)
- (5) J. Delmonte：Technology of Adhesives 322 (1947)
- (6) 佐々木：化学と工業 3 274 (昭 25)
- (7) 金丸, 祖父江：高分子構造論 中巻 407頁
- (8) 谷口：化学評論 8 27 (昭 16)
- (9) 久本, 柿崎：日立評論に投稿中
- (10) A.H. Nietz：J. of Phy. Chem. 32 255 (1928)
- (11) 東京天文台：理科年表 物理化学 26頁 (昭 29)
- (12) 鶴田, 井上：工化 57 408 (昭 29)
- (13) 間瀬：工化 55 143 (昭 27)
- (14) 間瀬：工化 55 241 (昭 27)
- (15) E.K. Rideal：Introduction to Surface Chemistry P. 25, Cambridge Univ. Press (1930)
- (16) 倉田：高分子 3 466 (1954)

