

ポリアミドイミド系ワイヤエナメルの開発

Development of Polyamideimide System Magnet Wire Enamel

川島 秀男*
Hideo Kawashima

仲野 嶺男*
Mineo Nakano

野口 宏**
Hiroshi Noguchi

要 旨

日立化成工業株式会社では耐熱マグネットワイヤエナメルの開発を目的として、種々研究を重ねた結果、まったく新しい着想に基づく合成法によりポリアミドイミド系ワイヤエナメルの製品化に成功した。

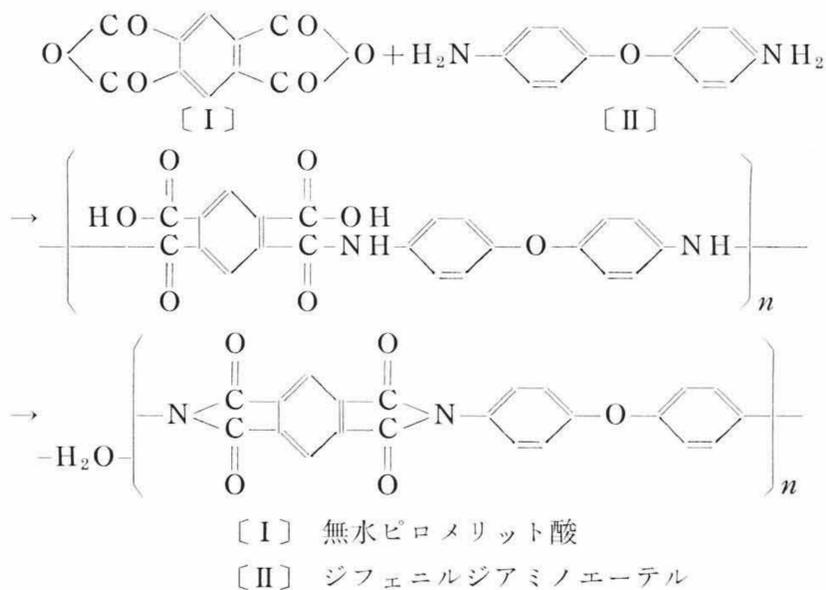
このエナメルを銅線上に塗装焼付けして得られるポリアミドイミドエナメル銅線は耐熱性、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐薬品性および耐冷媒性などにきわめてすぐれた耐熱マグネットワイヤである。

1. 緒 言

近年、電気機器の小形軽量化あるいは特性の向上にともなって、機器の温度上昇限度はますます高くなり、必然的にマグネットワイヤの耐熱性の向上が強く要望されるようになった。そのため耐熱性高分子の開発が各方面で進められており多くの研究論文が発表されている⁽¹⁾。

耐熱ワイヤエナメルとしてはポリアミド系のものが特性的にすぐれているので世界的に注目されており、諸外国ではすでに数種類のものが実用化されている。Du Pont社のポリアミドはPyre-ML(あるいは単にML)と称され最も代表的なもので、Anaconda社、Essex社はじめ⁽²⁾、わが国でも日立電線株式会社その他数社でマグネットワイヤへ応用されている。

Du Pont社におけるポリアミドの合成法は無水ピロメリット酸と芳香族ジアミンとの重縮合反応によるもので反応機構は次のようである⁽³⁾。



この樹脂を用いたエナメル銅線の耐熱性はIEEE No. 57のより合せ試験法およびIEEE No. 570のモータレット法で試験した結果、240°Cでも使用可能⁽⁴⁾で、従来のポリエステルエナメル銅線よりはるかにすぐれている。

一方、最近Amoco Chemical社によってType-10という名称でポリアミドイミド系のポリマーが開発され、Anaconda社においてポリアミドイミドワイヤAI-220として実用化された。このポリマーは無水トリメリット酸を原料とした線状のポリアミドイミドであるといわれているが⁽⁵⁾、その合成法の詳細については不明である。

Type-10はMLより耐熱性においてはいくらか劣るが、耐摩耗性、耐アルカリ性はむしろすぐれており、ワニスの保存性がよく、材料コストも比較的安価なことから耐熱マグネットワイヤ用エナメル

表1 ポリアミドイミドエナメル HI-400 の特性

項 目	特 性
不揮発分 (200°C 2時間)	20%
粘度 (30°C BL形)	10 poise
比重 (20°C)	0.99
色 相	暗 褐 色

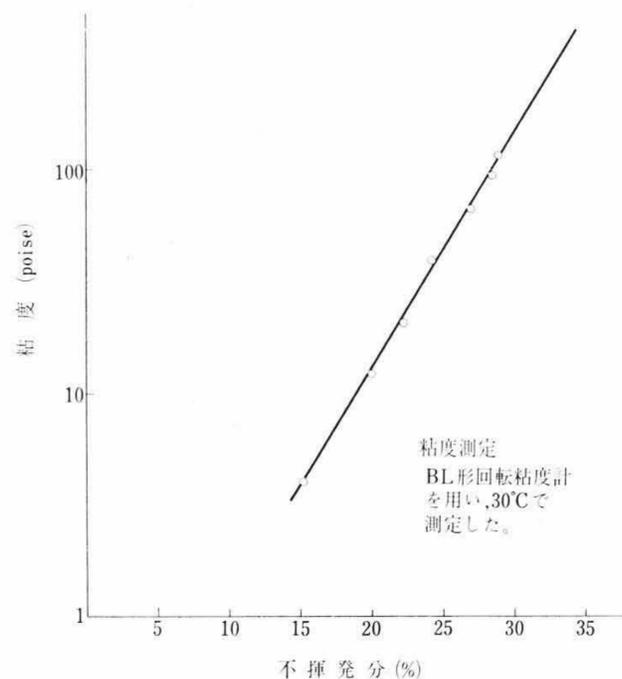


図1 ポリアミドイミドエナメル HI-400 の不揮発分と粘度との関係

材料として今後需要が伸びるであろうと推測されている。

われわれはこのポリアミドイミドに注目し、種々研究を重ねた結果、比較的低価格で入手できる材料を用い、まったく新しい着想に基づく合成法によって樹脂を合成することに成功した。得られたポリアミドイミド樹脂を用いたワイヤエナメルをHI-400と命名した。このポリアミドイミドエナメルHI-400を銅線に塗布焼付けしてエナメル銅線としての諸特性を検討したので報告する。日立電線株式会社では「アイメック線(AIW)」として量産している。

2. ポリアミドイミドエナメルの特性

ポリアミドイミドエナメルHI-400の特性の一例を表1に示す。

ワイヤエナメルの不揮発分と粘度の関係はエナメル銅線の塗布作業性に影響を及ぼす。図1はHI-400の不揮発分と粘度の関係を示したものである。HI-400は市販のポリアミドエナメルよりも高濃度で塗布作業ができるのでより経済的である。

次にHI-400の加熱減量について述べる。まずHI-400をアマルガム板に塗布し120°C-20分+175°C-20分+250°C-20分乾燥熱処理したものを耐熱性試験試料とした。ポリエステルおよびポリアミドエナメルの試料の作成条件もHI-400と同じである。

* 日立化成工業株式会社山崎工場

** 日立電線株式会社電線工場

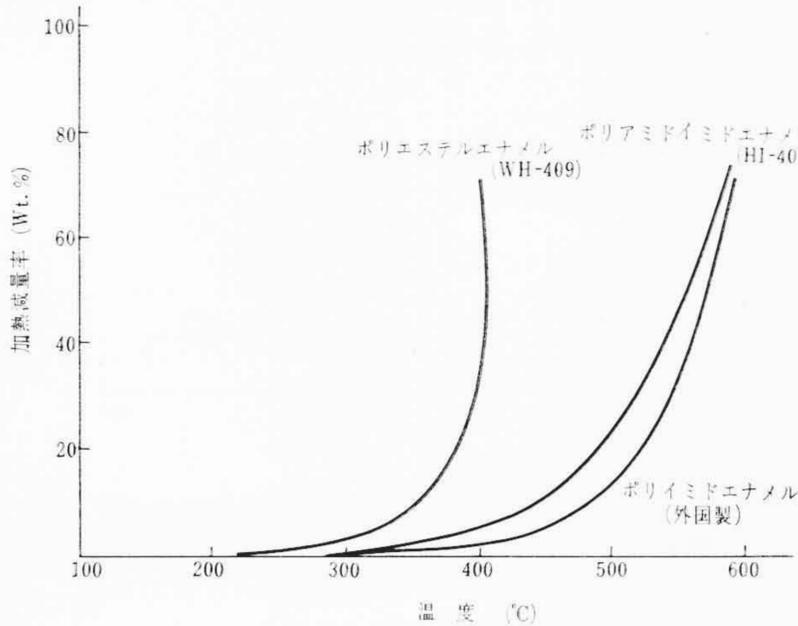


図2 ポリアミドイミドエナメル HI-400 の加熱減量曲線

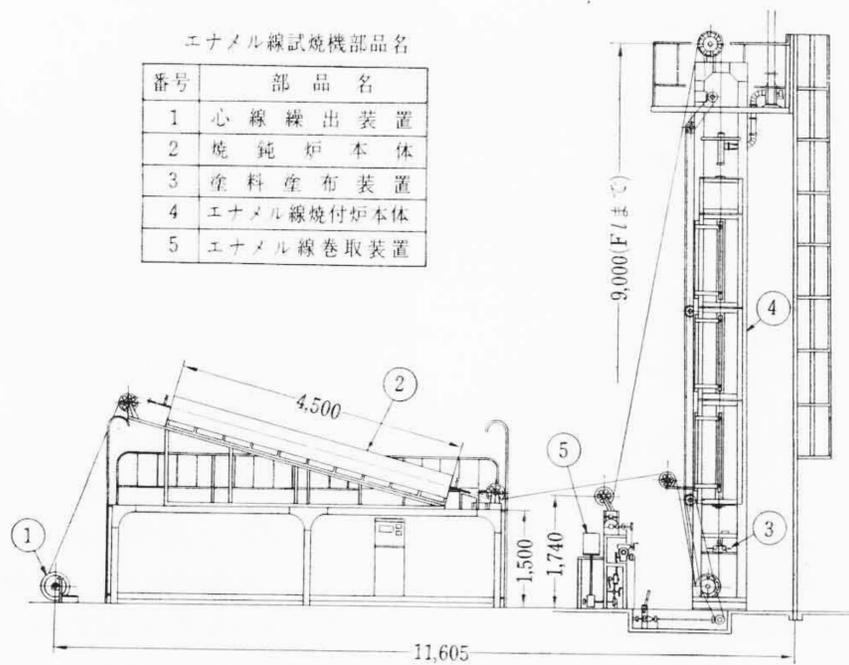


図3 エナメル銅線塗装機

以上の乾燥試料を粉末にし、約 0.2 g とり、自動記録式熱天びんを用い空气中的加熱減量曲線を求めると図 2 のようになる。図にはポリエステル、ポリイミドの曲線を併記した。図 2 からわかるようにポリアミドイミドは 300°C まではほとんど重量減少がみられず 350°C ぐらいから徐々に分解しはじめポリイミドよりは耐熱性はやや劣るが、ポリエステルよりはるかにすぐれている。

3. ポリアミドイミドエナメル銅線の試作

新しいワイヤエナメルの性能評価には塗装焼付条件の決定が重要である。本研究における塗装焼付条件は次のようにして決めた。

(1) 塗装機の選択

エナメル線塗装機の形式には一般に立形と横形とがあり、それぞれに特長がある。本実験では塗料の性能評価のしやすい導体径 1.0 mmφ エナメル銅線に焼付けるため図 3 に示すような立形エナメル線試焼機を用いた。

本機は日立化成工業株式会社山崎工場に新しく設備されたもので、心線繰出部、焼鈍部、塗装部、焼付部およびエナメル線巻取部などから構成されている。

(2) エナメルの濃度

HI-400 の濃度は作業性およびエナメル銅線の外観などを考慮して図 1 から、不揮発分 20~25%、粘度 10~50 poise のものを選んだ。

表2 ポリアミドイミドエナメル銅線の特性

エナメル線の種類		HI 400 エナメル線	ポリエステル エナメル線	ポリイミド エナメル線	
寸法	導体径 (mm)	1.000	1.000	1.000	
	仕上外径 (mm)	1.072	1.078	1.070	
	皮膜厚 (mm)	0.036	0.039	0.035	
巻付性	常態 (自己径)	OK	OK	OK	
	20% 伸長 (自己径)	OK	OK	OK	
	熱劣化 6 時間後 (自己径)	(220°C) OK	(200°C) OK	(300°C) OK	
耐摩耗性 荷重 600 g (回)		226	49	19	
耐捻回性 (回)		80	110	85	
耐熱軟化性 6 時間荷重 700 g		(350°C) OK	(200°C) OK	360°C OK	
耐熱衝撃性 2 時間(自己径)		(350°C) OK	(150°C) OK	300°C OK	
絶縁破壊電圧 平均値 (kV) kV/0.1 mm		10.2	9.5	9.0	
		14.2	12.2	12.9	
耐薬品性 25°C 24時間	無処理 (鉛筆かたさ)	5 H	4 H	4 H	
	H ₂ SO ₄ (s.g. 1.2) (鉛筆かたさ)	5 H	4 H	4 H	
	NaOH (10%) (鉛筆かたさ)	5 H	4 H	H	
	ベンゼン (鉛筆かたさ)	5 H	4 H	4 H	
	メタノール (鉛筆かたさ)	4 H	3 H	4 H	
	エタノール (鉛筆かたさ)	5 H	3 H	4 H	
	トルオールエタノール (鉛筆かたさ)	5 H	H	4 H	
	トルオール (鉛筆かたさ)	5 H	3 H	4 H	
	耐冷媒性	R-12 125°C 7 日間	6 H		
		R-21	5 H		
R-22		6 H			
耐加水分解性 130°C 24 時間		6 H	6 B>		

(3) 焼付温度

焼付炉の入口付近はなるべく低温にし、出口付近が比較的高温になるように炉内の温度分布を設定した。たとえば下部 300°C、中部 350°C、上部 400°C である。

(4) 線速

焼付温度に応じて様でないが上記例の温度分布では、8~10 m/min 程度である。

4. ポリアミドイミドエナメル銅線の一般特性

ポリアミドイミドエナメル HI-400 を銅線上に塗布焼付して得られたポリアミドイミドエナメル銅線 (以下 AIW と略称する) の一般特性はポリエステルエナメル銅線 (以下 PEW と略称する) の規格 JISC-3210-1962 に準じ、加熱温度のみ PEW よりも高温にして特性試験を行なった。表 2 は AIW の一般特性を示したものである。

4.1 巻付性

エナメル銅線にはまず第一にたわみ性が要求されるがたわみ性は普通巻付試験で判定する。巻付性は一定径の丸棒に線と線とが接触するように緊密に 10 回巻きしたコイルを 5 個作り、肉眼で見えるき裂および 0.2% NaCl 水溶液中のピンホールの有無を調べる。AIW の巻付性は常態、20% 伸長および加熱劣化後についてそれぞれ試験した。

AIW は常態および 20% 伸長後自己径に巻付けても皮膜にき裂を発生せず、エナメル銅線としてのたわみ性を十分持っている。また、加熱劣化後の巻付においても AIW はポリイミドエナメル銅線 (以下 IMW と略称する) より劣るが PEW よりすぐれている。

4.2 耐摩耗性

自動機械巻作業においてはエナメル銅線の耐摩耗性が特に要求されている。JIS C-3203-1957 参考試験にしたがい荷重 600 g を用いて往復摩耗試験を行なった結果を表 2 に示す。

AIW は 200 回以上の値である。これは PEW の約 3~4 倍、IMW の約 10 倍に匹敵し、驚異的な耐摩耗性を有している。図 4 は AIW の耐摩耗性の荷重特性である。AIW は他のエナメル銅線よりも荷重の影響が少ない。したがって従来のエナメル銅線では考えられな

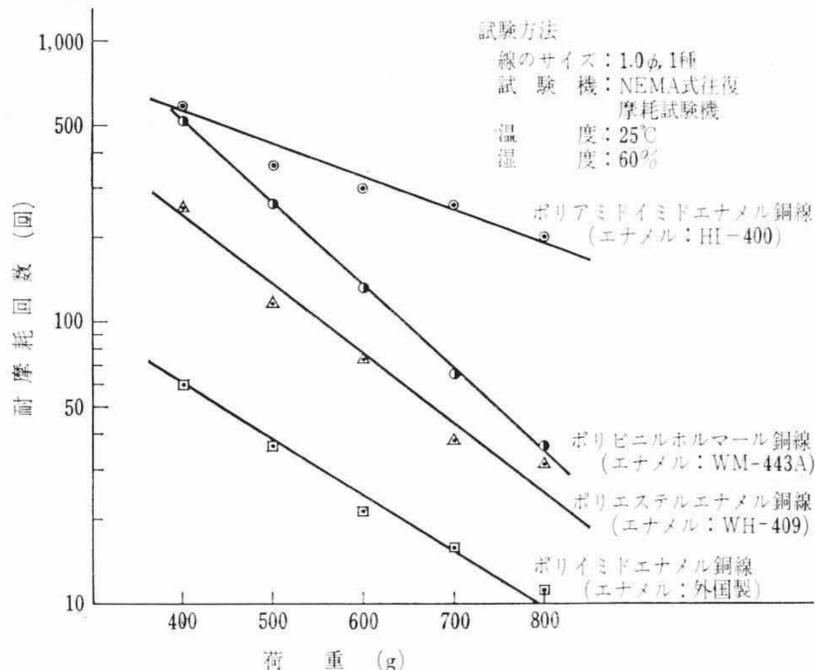


図 4 ポリアミドイミドエナメル銅線の耐摩耗性の荷重特性

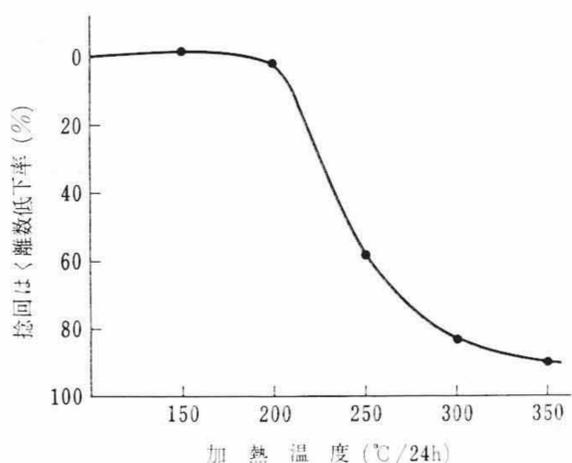


図 5 ポリアミドイミドエナメル銅線の加熱温度と検回はく離数との関係

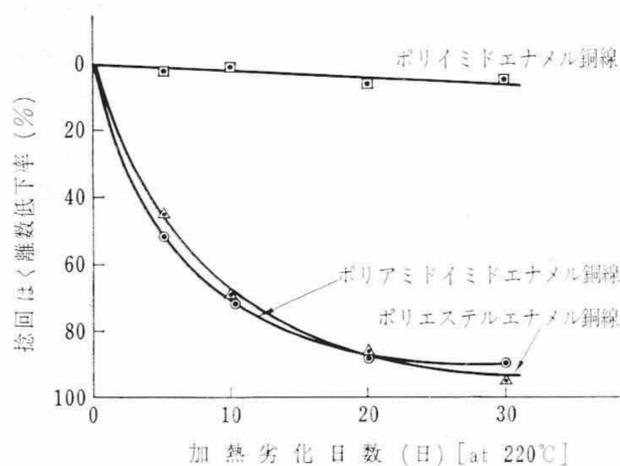


図 6 ポリアミドイミドエナメル銅線の加熱劣化日数と検回はく離数との関係

かったより高い荷重に対してもすぐれた耐摩耗性を示す。これは AIW の表面が平滑で、かつ摩擦係数が低く、おそらくポリアミドイミド樹脂の本質的なものと考えられるが、詳細は今後の研究に待ちたい。

耐摩耗性にすぐれていることは AIW の特長の一つで自動巻線機用の用途が期待できる。

4.3 耐検回性

エナメル銅線における皮膜の導体への接着性を調べるには耐検回試験がある。長さ 30 cm の線を 3 本とり標点距離 20 cm で検回はく離数の平均値を求めると表 2 のように、AIW は PEW より劣るが IMW に近い 80 回程度である。図 5 は AIW の加熱温度と検回はく

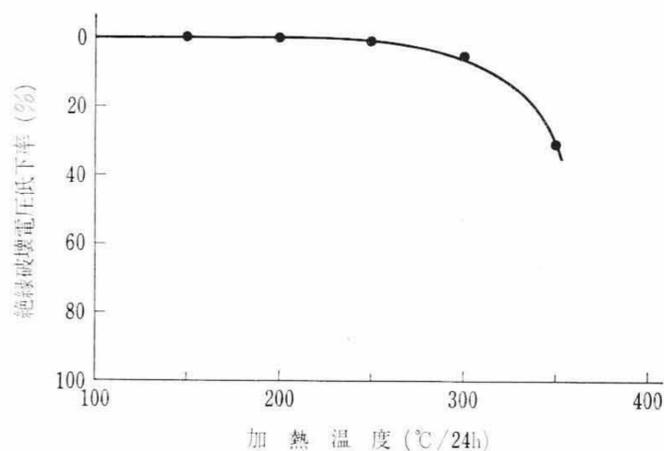


図 7 ポリアミドイミドエナメル銅線の加熱温度と絶縁破壊電圧との関係

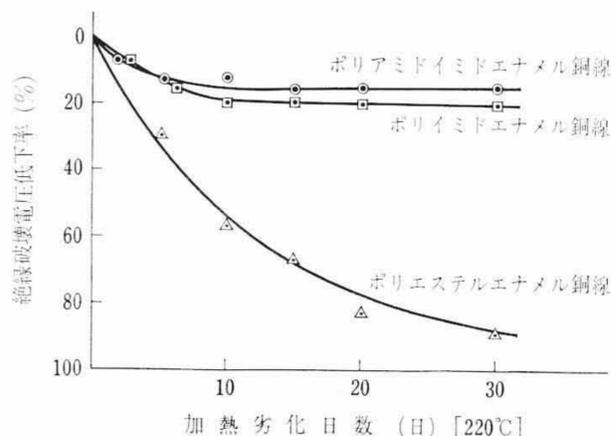


図 8 ポリアミドイミドエナメル銅線の加熱劣化日数と絶縁破壊電圧との関係

離の低下率との関係を示す。加熱温度が 200℃ 以上になると検回が著しく低下する。また図 6 は加熱温度 220℃ における長期劣化日数と検回はく離数の係下率との関係であるが、AIW は PEW とほとんど同じ低下率を示す。これはポリアミドイミド樹脂の加熱による銅線への接着性ならびにたわみ性の低下に起因するもので、AIW の唯一の欠点といえる。しかし電動工具への実用化試験では問題ないことを確認している。

4.4 耐熱軟化性

エナメル銅線の耐熱性試験としては種々の方法があるが、この耐熱軟化試験による耐熱性評価は最も重要視されている。AIW は一点交差で荷重を 700 g にし、350℃-6 時間恒温槽で加熱し、AC 100V で短絡しない。この値は PEW と IMW との間にはいるが、IMW にかなり近い耐熱性を示す。これは図 2 の樹脂単独の加熱減量曲線とほぼ同じ傾向と考えられる。

4.5 耐熱衝撃性

耐熱衝撃性は 4.1 と同じように巻付けたコイルを 350℃-2 時間加熱して肉眼によるき裂およびピンホールを調べたが自己径でまったくき裂またはピンホールを認めない。PEW および IMW よりもすぐれている。これは AIW の特長であるが、その機構はまだ明らかでない。

前述の耐摩耗性と合わせて AIW の自動巻機用の用途がいっそう約束できるものと考えられる。

4.6 絶縁破壊電圧

2 本の線をより合わせて、この 2 本の線間に交流電圧を印加して絶縁破壊電圧を求めると表 2 のようになる。AIW の常温における絶縁破壊電圧は従来の PEW あるいは IMW と比較してまさるとも劣らない値である。さらに加熱温度の影響を図 7 に示す。図 8 は 220℃ における長期劣化である。図からわかるように AIW は絶縁破壊電圧の低下率が IMW と同等で、きわめて優秀な電気絶縁性を有している。

4.7 耐薬品性

ベンゼン、メタノール、トルオールなどの耐溶剤性ならびに耐アルカリ (NaOH) 性、耐酸 (H₂SO₄) 性は常温 24 時間浸漬後、外観良好で鉛筆かたさが 4~5H である (表 2)。従来のエナメル銅線では耐薬品性に一長一短があり、使用上の選別を必要としていたが、AIW では耐薬品性にまったく問題がない。

4.8 耐冷媒性

AIW の耐冷媒性を調べるために冷媒を入れた 125°C のオートクレーブ中で 7 日間放置後、プリスタおよび鉛筆かたさ試験を行なった。表 2 から明らかなように AIW は冷媒 R-12, R-21, および R-22 に対して、外観の異常がなく、かつ鉛筆かたさが 5~6H である。したがって耐冷媒用としても AIW はすぐれている。

4.9 耐加水分解性

耐加水分解の試験は内径 35 mm 長さ 50 cm の硬質ガラス管中に AIW および水 3 cc を入れて封管し、130°C-24 時間加熱後、常温に戻してから外観および鉛筆かたさを測定する方法を用いた。表 2 は鉛筆かたさを示したものである。PEW は加水分解を受けて皮膜がほとんど無くなるが AIW は外観色相ともに異常がなく、鉛筆かたさも 6H である。AIW は耐加水分解性においてもきわめて優秀である。

5. 結 言

耐熱ワイヤエナメル用樹脂として注目されているポリアミドイミ

ドをわれわれ独自の方法で合成し、ポリアミドイミドエナメル HI-400 を製品化した。

この HI-400 を銅線に塗装焼付してポリアミドイミドエナメル銅線を試作した。ポリアミドイミドエナメル銅線は、耐摩耗性、耐熱衝撃性、耐薬品性および耐冷媒性に特にすぐれている。

現在 IEEE No. 57 による寿命試験および Burnout 試験を実施中である。

最後に臨み本研究の遂行に関し、多大のご指導を賜った関係各位に敬意を表す。

参 考 文 献

- (1) 岩倉：化学と工業 17, 374 (1964)
C. S. Marble: SPE Journal 20, 220 (1964)
依田：高分子 14, 151 (1965)
井本：ラバーダイジェスト 15, No. 1 17 (1963)
F. T. Wallenberger: Ana. Chem., Int'l Ed. 3, No. 7 (1964)
- (2) F. T. Wallenberger: Insulation 6, Dec., 157 (1960)
- (3) C. E. Sroog: ACS Polymer Preprint 5, No. 1 132 (1964)
L. W. Frost, J. Polymer: Sci (A) 1, 3135 (1963)
- (4) R. R. Lappla: Insulation 9, June 35, (1963)
- (5) R. R. Lappla: Insulation 10, July 31, (1964)



特 許 の 紹 介

特許 第 432402 号

抜 山 誠

ト ラ ン ジ ス タ 方 向 過 電 流 リ レ ー

従来の電磁形リレーにおいては一般に過電流リレーはその方向選択は行なわず、単にラインに過電流が流れたのを感じて、遮断器トリップ回路を閉成するもので、特に方向選択が必要の際は、方向選択要素として他の方向リレーを組合せねばならなかった。

この発明はこのような点を改良するもので、過電流、過電圧、低電流、低電圧リレーなどに方向性を具備せしめたもので、その一例として過電流リレーについて説明するものである。

今変流器 T_i によりライン電流に比例した電圧と、変圧器 T_v によりライン電圧に比例した電圧を、ダイオード $D_1 \sim D_4$ 、抵抗 $r_1 \sim r_4$ により構成された環状位相整流素子に加えた場合、抵抗 R_L の両端には位相および電流値に関係した出力を生ずる。電力方向が正常なときは抵抗 R_L のアース側にマイナス、他端にプラス電圧が現われるようにしておけば、電力方向が逆向きになったときは、逆向きの電圧が抵抗 R_L の両端に現われる。この抵抗 R_L の両端電圧を抵抗 R_i 、コンデンサ C_i により半サイクル間積分する。積分された半サイクル分の電圧はトランジスタ Tr_1 を通じて放電されるので、前の半サイクルによる積分効果はなくなるので誤積分による積分回路出力が増大して、不要なときトリップするのを防いでいる。さらに至近端などでの故障により変圧器 T_v への電圧入力非常に低下することもありうるが、そのため方向性を見失うおそれもあるが、この発明では電圧入力端にツェナーダイオード Z_1, Z_2 を入れてこの影響を小さくしている。

このように、積分電圧がツェナーダイオード Z_3 のブレイクダウン電圧より大になったとき、トランジスタ Tr_2, Tr_3 の回路により電磁リレー R_y を駆動するもので、この発明によれば、比較的簡単な回路構成で方向性を具備したトランジスタ式方向過電流リレーが得られる。(西宮)

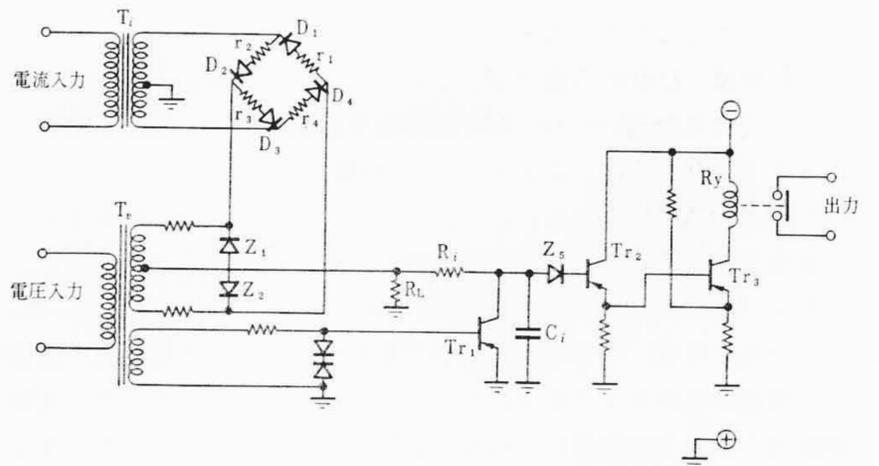


図 1