

高濃度ワニスを与えるポリイミド (4)

東邦大理 進藤 和也、石井 淳一、長谷川 匡俊 日立電線 阿部 富也

【緒言】芳香族ポリイミド(PI)は、優れた電気絶縁性や耐熱性を示すことから、マイクロエレクトロニクスや電線被覆材料(図 1)として用いられている。近年、電気自動車等に用いられるモーターの技術的進歩に伴い、電線被覆材料の更なる高性能化が求められている。本研究では、放電による絶縁破壊を抑制する新規な電線被覆用耐熱材料の開発を試みた。以前我々は、2,2'-ビフェノールとトリメリット酸から誘導されるテトラカルボン酸二無水物と各種ジアミンから得られたポリエステルイミド(PEsI)が極めて高い溶媒溶解性及び優れた熔融流動性を併せ持つ PEsI について報告したが、そのガラス転移温度(T_g)は 250 °C 程度であり、電線被覆材料としては耐熱性の点で更なる改善の余地が残されていた。そこで本研究では、フルオレニル(FL)基を有するカルド型構造及び大きく折れ曲がり且つ空間的に込み合った構造に着目し、高濃度ポリイミドワニスを与える為の極めて高い溶媒溶解性、高 T_g 、低誘電率及び十分な靱性を兼ね備えた新規な PI 系の開発を検討した。以下に要求特性の目標値を示す。図 2 に示すように従来の溶媒可溶性 PI 系では、 T_g が 250°C 以下のものが多く [1]、フッ素を導入せずに $T_g > 300^\circ\text{C}$ と溶液加工性を両立することは非常に難しい課題であるといえる。

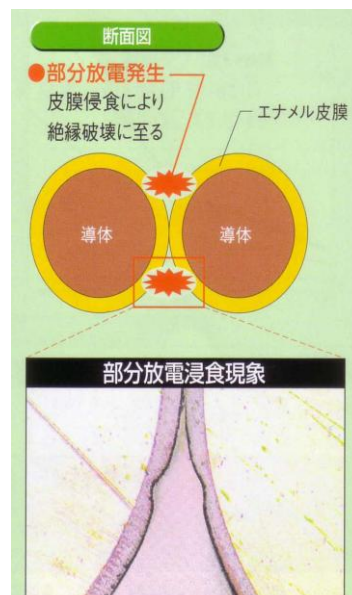


図 1 電線被覆材料の絶縁破壊

要求特性の目標値

1. 使用環境に対する耐熱性
 $T_g > 300^\circ\text{C}$
2. 溶剤の削減による低コスト化
PI の NMP 溶解度 $> 30 \text{ wt}\%$
3. 部分放電の抑制
低誘電率($\epsilon' < 3.0 @ 1 \text{ MHz}$)
4. 吸湿による誘電率の増加の抑制
吸水率 $< 0.5\%$
5. 膜靱性
破断伸び(ϵ_b) $> 50\%$

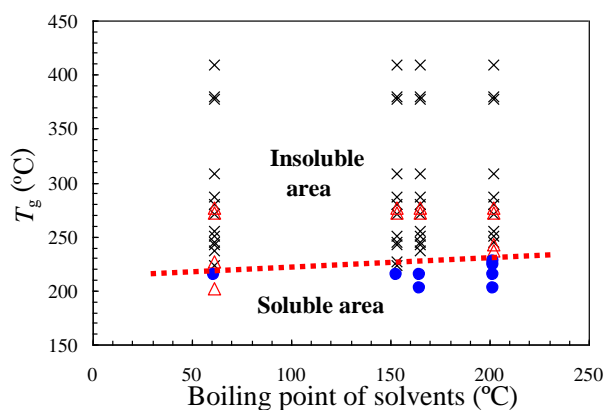


図 2 非プロトン溶媒中の溶解性及び T_g の関係図
(●) soluble, (△) partially soluble, (×) insoluble.

【実験】1,2,2'-ビフェノール基含有ジアミンの合成

2,2'-ビフェノールを脱水した THF に溶かし、脱酸剤としてピリジン存在下で、この溶液に 2 倍モル量の 4-ニトロベンゾイルクロリド(4-NBC)の THF 溶液を、シリンジを用いて滴下し、氷浴中で数時間反応させ、更に室温で 24h 反応させた。析出物を水で洗浄してピリジン塩酸塩を除去した後、100°C/12h 真空中で乾燥させた。次にこの粉末を脱水した DMF に溶かし、Pd/C 存在下 80°C で数時間水素バブリングを行い、ろ別した。その後ろ液を水に再沈し、析出物を 100°C/12h で真空乾燥させ、適当な溶媒で再結晶を

行い精製した。FT-IR、¹H-NMR、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、このモノマーは極めて高純度である事が示唆された。

2. ポリアミド酸(PAA)の重合とその物性評価

NMP 中、常法にて PI の前駆体である PAA 溶液を得た。この PAA 溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、貧溶媒中に滴下して PI を析出させて粉末として単離・乾燥した後、NMP や各種溶媒に対する溶解性を評価した。PI 粉末を NMP に再溶解して安定なワニスとし、これをキャスト、乾燥、熱処理して PI フィルムを得た。得られた PI フィルムについて、 T_g 、機械的特性、吸水率(W_A)、高精度 LCR メータによる誘電率 ϵ' 等を評価した。図 3 に用いたモノマーを示す。

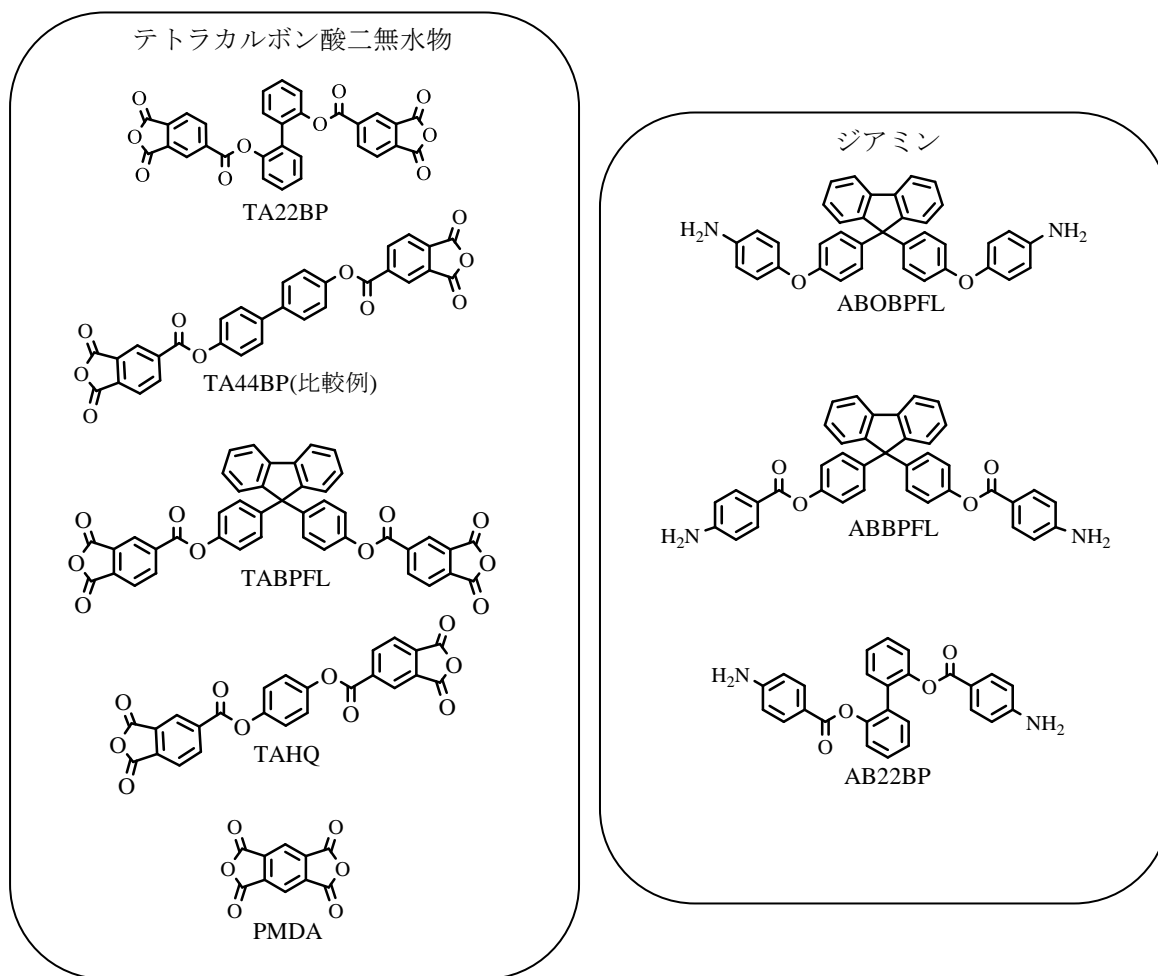


図 3 用いたモノマーの分子構造

【結果と考察】 1. 分子設計

FL 基や 2,2'-ビフェニル(22BP)基のような大きく折れ曲がり且つ内部回転を抑制するような構造を導入することで、高い溶媒溶解性と高 T_g を両立できるのではないかと期待される。

2. FL 基含有 PI フィルムの物性

FL 基含有 PI の膜物性を表 1 に示す。ジアミンに FL 基を有する TA22BP/ABOBPFL 系はその立体構造に由来して優れた NMP 溶解性を示した。しかしながら FL 基を導入しても T_g が 250°C 程度となり、目標とする T_g (300°C) には達しなかった。そこでテトラカルボン酸二無水物側にも FL 基を導入したところ、TABPFL/ABOBPFL 系は高い溶解性を維持しながら内部回転抑制効果により 300°C 以上の高 T_g を示した。さらにエステル基含有ジアミンである ABBPFL を用いた系では、溶解性は若干低下したが、さらに高 T_g (343°C) を示した。これらの PI 系では、FL 基の導入により極性の高いイミド基の含有率が低下し、結果として低誘電率や低吸水性にも効果的であった。しかしながら FL 基含有 PI 系でしばしば見られるように[1]、この系も膜韌性は不十分であった。

表 1 FL 基含有 PI フィルムの物性

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	イミド基濃度(wt%)	η_{inh} (PI) (dL/g)	Solubility in NMP(wt%)	T_g (°C)	ϵ_b (%)	W_A (%)	ϵ' (1MHz)
TA22BP	ABOBPFL	13.6	0.49	32	245	4.9	0.68	3.05
TABPFL	ABOBPFL	11.7	0.77	30	305	7.1	0.24	3.13
TABPFL	ABBPFL	11.2	0.47	26	343	6.5	0.32	3.21

3. AB22BP 系 PI フィルムの物性

表 2 に AB22BP 系 PI フィルムの膜物性を示す。大きく折れ曲がり且つ空間的に込み合った 2,2'-ビフェノール骨格を導入することで、優れた NMP 溶解性が得られた。TABPFL 系では、吸水率や誘電率の低下は見られたが、 T_g が不十分(268°C)であった。また、TAHQ を用いた系では、膜韌性の改善は見られたが T_g がかなり低下した。一方、PMDA/AB22BP 系は、 T_g が目標値に近い高 T_g (295°C) と高溶解性を兼ね備えた、優れた物性を示すことがわかった。

表 2 AB22BP 系 PI フィルムの膜物性

Tetracarboxylic dianhydride	イミド基濃度(wt%)	η_{inh} (PI) (dL/g)	Solubility in NMP(wt%)	T_g (°C)	ϵ_b (%)	W_A (%)	ϵ' (1MHz)
TABPFL	12.9	0.47	30	268	7.6	0.46	3.05
TAHQ	16.5	0.72	32	207	18.2	0.55	3.28
PMDA	23.1	0.44	30	295	13.0	0.87	3.21

4. 各種溶媒に対する溶解性

本研究で検討した PI の溶解性試験結果を表 3 に示す。これらの PI は様々な汎用有機溶媒に対して室温で優れた溶解性を示した。これは嵩高いフルオレニル基や 2,2'-ビフェノール基が結晶化や分子パッキングを大きく乱したことによるものと考えられる。

表 3 PI 粉末の溶解性試験結果 (@1wt%)

Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	THF	CPN	DMF	DMAc	NMP	<i>m</i> -cresol	GBL
TA22BP	ABOBPFL	+	++	++	++	++	+	++
TABPFL	ABOBPFL	-	++	++	++	++	+	++
TABPFL	ABBPFL	-	++	++	++	++	+	++
TABPFL	AB22BP	++	++	++	++	++	+	++
TAHQ	AB22BP	-	+	++	++	++	+	++
PMDA	AB22BP	-	-	++	++	++	+	+

++: 室温で溶解, +: 加熱して溶解, ±: 膨潤, -: 不溶

文献上では、一定の溶媒(例えば NMP)に対する溶解度(wt%)のデータは少ないために、図 2 では溶解度の代わりに各種溶媒に対する溶解性の有無と溶媒の沸点をプロットした。一方、本研究では T_g と NMP に対する溶解度の関係を図 4 にプロットした。直線性の高い TA44BP 系 PI (比較例, No.1)では、高 T_g を示したが、全く溶解性を示さなかった。また大きく折れ曲がった TA22BP 系 PI (No.2)では高い NMP 溶解性を示すが T_g が低下した。即ち破線で示すような傾向が見られ、ターゲットエリアとして示した高 T_g と高溶解性の両立は容易ではないことがわかる。一方、本研究で検討した PI 系(○)のいくつか(No.5, 9)はターゲットエリアに近い優れた特性を有していることがわかった。現在更に検討を進め、 $T_g=326^\circ\text{C}$ で NMP 溶解度が 36wt%の PI 系が得られている。

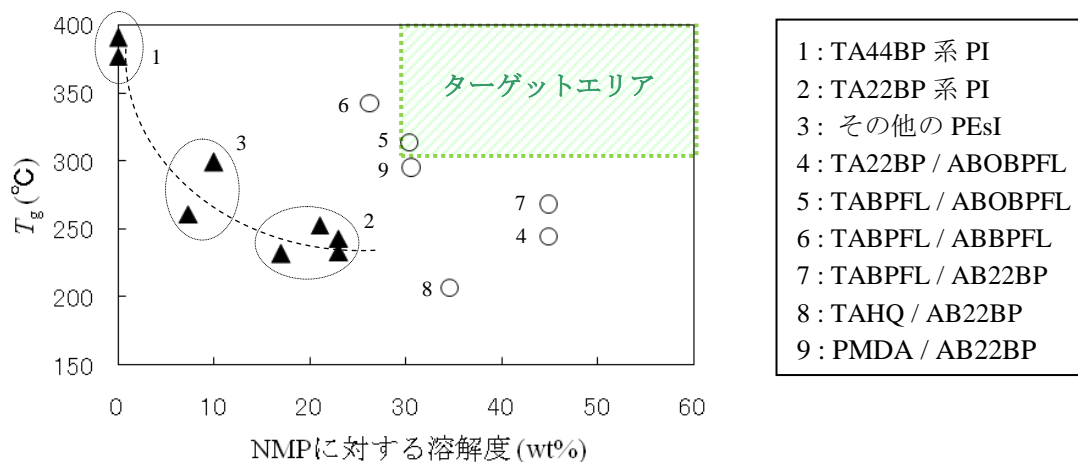


図 4 溶解度- T_g プロット

【参考文献】

[1] M. Hasegawa, A. Tominaga, *Macromol. Mater. Eng.* **296**, 1002-1017 (2011).