

ゾルーゲル法によるエナメル線絶縁層としてのポリアミドイミド-シリカ複合材料の作製

(茨城大工) ○森川敦司 (日立電線) 鈴木和則、浅野健二

Poly(amide-imide)-silica hybrid films was examined to be prepared using the sol-gel process. Dianhydrideterminated poly (amide-imide) oligomer was prepared by the reaction of 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI) and trimellitic anhydride (TMA) (MDI: TMA = 2:3 equivalents) in *N*-methylpyrrolidone (NMP) at 120 °C. 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DADPA) was added to the oligomer solution at room temperature to poly(amide-imide) precursor having carboxylic acids. The hybrid films were obtained by the hydrolysis-polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) in the poly poly (amide-imide) precursor, followed by heating at 300 °C. The silica content was 33 wt%, and silica particles with diameter of around 1.0 μm were observed in the hybrid films by scanning electron microscopy.

1. 諸言 我々は、Kapton タイプポリアミド酸ワニスにテトラエトキシシラン (TEOS) と水を加え均一になった溶液を銅線上にコートした後、260-360 °C で熱処理することでポリアミド-シリカ複合材料を絶縁層としたエナメル線を開発している [1,2]。エナメル線作製の過程では、急速に溶媒を乾燥させるため、シリカが絶縁層中に微分散 (0.1 μm 以下の粒径) した構造となり、エナメル線を高温に曝した後の絶縁を破壊する電圧がシリカを含まないポリアミドエナメル線よりも高くなり、耐熱グレードの高いエナメル線が開発された。今回、ポリアミドイミド-シリカ絶縁層のエナメル線の開発のための研究を行った。

2. 実験 用いたポリアミドイミドは、低コスト化、ワニス中に塩化水素を含ませないために、イソシアネートを用いる一段階法で合成されるものを用いた。NMP 中でトリメリット酸無水物 (TMA) と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を反応させて調整したポリアミドイミド溶液中で TEOS (ポリアミドイミドに対して、完全に SiO₂ となった場合 30 wt%) と水を反応させて、シリカ含有ポリアミドイミドワニスを作製しようとしたが、ポリアミド酸の場合とは異なり、長時間攪拌し続けてもシリカ成分がゲル化を起こし、均一な溶液を作製することができなかった。ポリアミド酸のカルボキシル基はゾルーゲル反応を促進するとともに、生成したシリカ表面のシラノール基と水素結合してシリカをワニス中に安定に分散させる作用もあると考えられる。そこで、カルボキシル基を有するポリアミドイミド前駆体を經由する方法を検討した。

3. 結果と考察 イソシアネートとの反応は、酸無水物よりもカルボキシル基の方が速いと仮定し、MDI に対して TMA を過剰に反応させ、末端が酸無水物であるオリゴマーを合成し、次いで 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DADPA) と反応させ、カルボキシル基を有するポリアミドイミド前駆体の合成を検討した。

まず、TMA と MDI を 2:1 のモル比で NMP 中 120 °C で反応させ、平均 3 量体のオリ

ゴマーを調整し、室温に冷却後、この溶液に1等量のDADPMを加えて、反応させた。この溶液の固有粘度は、0.18 dL/g程度にしかならず(TMAとMDI 2:1からのオリゴマーの固有粘度は0.10 dL/g)、TMAとMDI 2:1からの反応では、期待通りの両末端が酸無水物のオリゴマーは生成していないと考えられた。酸無水物とカルボキシル基のイソシアネートに対する反応速度の差は期待したほど大きくなく、平均3量体のオリゴマーができるとしても、末端がカルボキシル基と酸無水物のもの、両末端ともカルボキシル基のものも生成しているためである (Figure 1)。

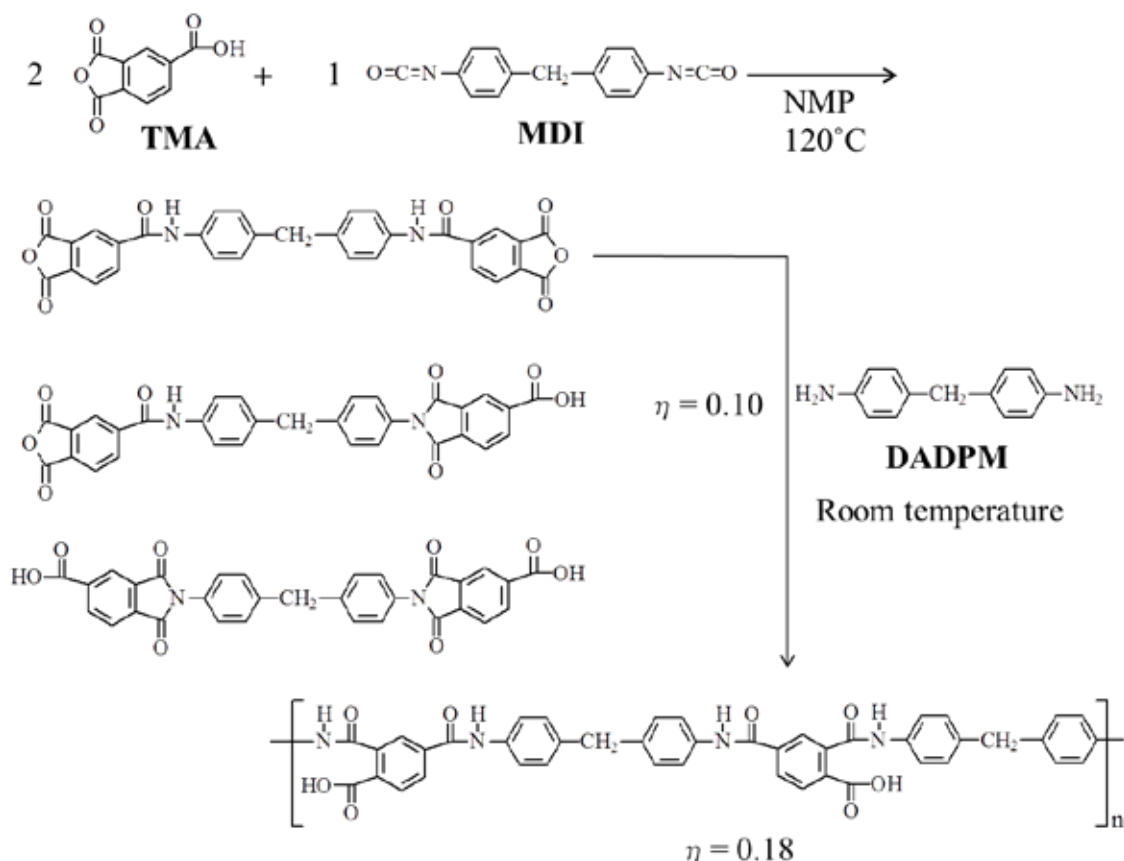


Figure 1. Preparation of poly(amide-imide) precursor having carboxylic acids from MDI and TMA (MDI: TMA = 1:2 equivalents).

そこで、TMAとMDIを3:2のモル比で反応させて得られる平均5量体のオリゴマーを用いることにした。TMAとMDIを3:2のモル比でNMP中で120°Cで反応させ、室温に冷却後、この溶液に1等量のDADPMを加えて、反応させた (Figure 2)。TMAとMDIからのオリゴマーは、固有粘度が0.15 dL/g程度であったが、DADPMを加えて攪拌後は、0.74 dL/gに増大し、高分子量なカルボキシル基を有するポリアミドイミド

前駆体を合成することができた。DADPM を加えると粘度が増大したことから、TMA と MDI を 3:2 のモル比の反応からは期待通りに両末端が酸無水物である平均 5 量体のオリゴマーが生成していることが示唆された。

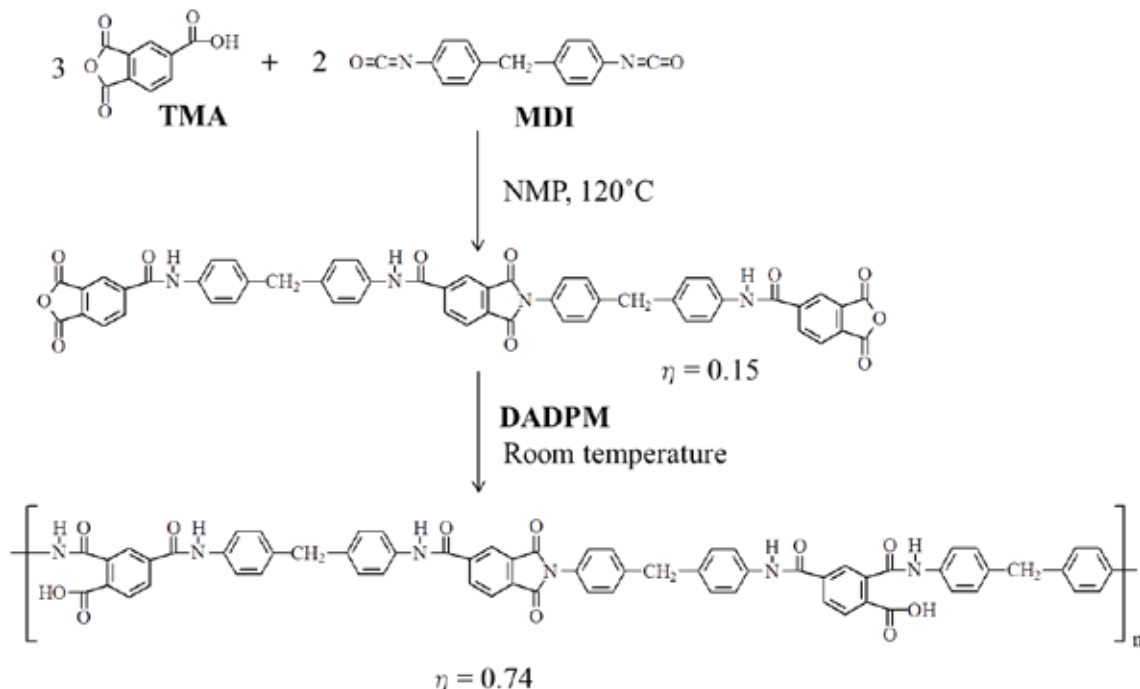


Figure 2. Preparation of poly(amide-imide) precursor having carboxylic acids from MDI and TMA (MDI: TMA = 2:3 equivalents).

得られた NMP 溶液に TEOS と水を加えて室温で攪拌し、均一なシリカ含有ポリアミドイミド前駆体溶液を得た。Kapton タイプポリアミド酸の場合とは異なり、均一な溶液を得るのに、72 時間も要した (Kapton タイプポリアミド酸は、3~4 時間)。このシリカ含有ポリアミドイミド前駆体溶液をガラス板上にキャストし、80 °C で乾燥後、200 °C で 200 分、次いで 300 °C で 5 分熱処理してイミド化し、TMA と MDI から合成されるものと同じ構造のポリアミドイミド-シリカ複合体フィルム (シリカ含有量 33 wt%) を作製した (Figure 3)。

電子顕微鏡 (SEM) 観察によれば、直径 1.0 μm 程度のシリカ粒子が分散しているのを確認することができた。Kapton タイプのポリアミド酸ワニスから作製したポリイミド-シリカ複合体フィルムと同程度の大きさであった (Figure 3) [2]。

しかしながら、このシリカ含有ポリアミドイミド前駆体溶液は不安定であり、10 °C で保存していても、約 3 週間でシリカ成分がゲル化して相分離を起こした。

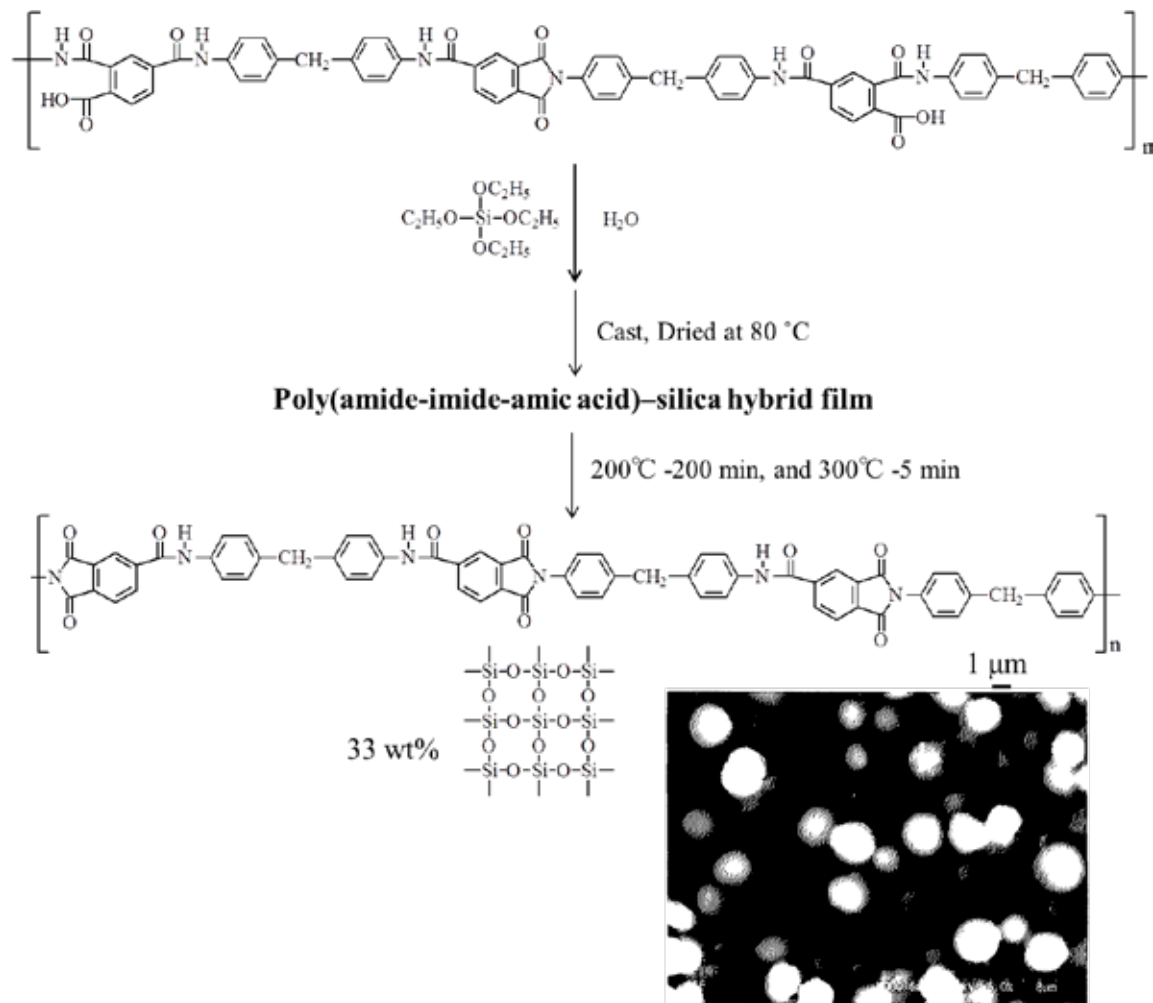


Figure 3. Preparation of poly(amide-imide)-silica hybrid film by sol-gel process and SEM photograph of the hybrid film.

4. 結論 TMA と MDI を 3:2 のモル比で反応させ両末端が酸無水物あると考えられる平均5量体のオリゴマーを合成し、次いで1等量の DADPM と反応させカルボキシル基を有するポリ (アミド-イミド) 前駆体を合成した。この溶液中に TEOS と水を加えて攪拌し、均一なシリカ含有ポリ (アミド-イミド) 前駆体溶液として、キャスト、乾燥後、熱処理して、ポリ (アミド-イミド)-シリカ複合体フィルムを作製することができた。

5. 参考文献

- [1] A. Morikawa, K. Suzuki, and K. Asano, JP-A-Hei-10-289622 (1998).
- [2] A. Morikawa, K. Suzuki, and K. Asano, J. Photopolym. Sci. Tech. 28, 151-155(2015).