

シリカハイブリッドポリアミド - イミド樹脂とその絶縁への応用

Hybrid Composites of Polyamide-Imide and Silica Applied for Wire Insulation

目崎 正和*

Masakazu Mesaki

立松 義伯*²

Yoshinori Tatematsu

合田 秀樹*³

Hideki Goda

概 要 ポリアミド-イミド樹脂（以下PAIと略）は、比較的高い耐熱性と良好な耐環境性を有していることから、絶縁材料などに広く利用されている。

本検討では、無水トリメリット酸とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートから合成した芳香族PAIの基本骨格にシロキサンを導入することによって、新規なシラン変性PAIを合成した。このシラン変性PAIワニスをフィルム化あるいはエナメル線とすることで、シリカハイブリッドPAIとした。このPAIは、シリカの導入量によって弾性率が向上していること、弾性率の向上による破断伸びの低下が見られないこと、多湿状態での含水率が大幅に低下していることがわかった。

本報告では、このシリカハイブリッドPAIを絶縁皮膜として使用したエナメル線及びフィルムに関する特性について詳述し、今後適用可能な用途に関して討論する。

1. はじめに

芳香族ポリアミド-イミド樹脂（以下PAIと略）は、N-メチル-2-ピロリドンなどの極性溶媒に溶解し、エナメル線皮膜や回路基板用銅箔等の絶縁用途に広く使用されている。またPAIは溶融成形性を有する耐熱性樹脂でもあり、その優れた電気特性、機械特性から、スーパーエンブラとして工業的に利用されている。このようにPAIは加工性と耐熱性を併せ持ち、かつ重合も比較的容易であることから、その各種特性の向上が期待される樹脂でもある¹⁾。しかしながら、前述したような特徴を兼ね備えているものの、熱的な寸法安定性や吸水率は他のエンブラと比較してあまり良好であるとは言えない。

一方、熱硬化性樹脂中に無機微粉末を添加することは、難燃性向上などいろいろな目的で提案されてきた。しかしながら、無機微粉末を熱硬化性樹脂、特に樹脂溶液（ワニス）に添加することは、その分散の困難さから敬遠されてきた。

このため、上記の2つの事項を双方とも解決する手法として、シリカハイブリッド手法について研究を実施した。そこで、従来使用されてきたPAI樹脂の基本骨格にシロキサンを付加することによって、新規なシラン変性PAIを合成し、そのシラン変性PAIを、エナメル線製造あるいはフィルムに焼き付ける際の熱により、シリカハイブリッドPAIを得ることを目的とし、検討をおこなった。

2. シリカハイブリッドの手法

絶縁ワニスをはじめとした樹脂溶液中へのシリカの導入方法はよく知られている。極めて一般的な方法は、シリカの微粉末をそのままワニス中に添加して分散させる方法である。この場合、微細なシリカの均一分散をさせることが困難であり、しばしば界面活性剤が併用される。しかしながら、この方法の場合、どのような種類のワニスにもシリカを添加させることが可能であり、その応用範囲は広い。

一方、カプトン[®]に代表されるポリイミドでは、その前駆体であるポリアミック酸溶液にテトラエトキシシラン（TEOS）と水を加え、加熱しフィルムに焼成する際の熱で、TEOSをシリカ微粒子に変化させるゾル-ゲル法がとられている²⁾⁻⁴⁾。

これに対して、今回開発した方法は、以下に述べるとおりである。まず、通常合成手法を用いてPAI樹脂溶液（ワニス）を作成した。ただし、ポリマー末端のカルボン酸あるいはカルボン酸無水物を利用するために、酸とイソシアネートの比を等モルではなく酸過剰とした。作成したPAIワニス中のPAI分子の末端カルボン酸を利用して、シリカを形成する前駆体であるシロキサンを導入した。こうして作成したワニスを乾燥し、焼き付ける際にこの前駆体がガラス質に変化しシリカ微粒子を形成する方法をとった。これにより、PAIの分子鎖の末端で、シリカにより架橋するマトリックス構造を得た。

この方法では、溶媒の種類に制限があることを除けば、ポリマーが単一系であることから、一般的に知られているシリカの導入方法より優れた結果を得ることができた。以後にこの方法について詳述する。

* 環境・エネルギー研究所 高分子材料技術センター

*² 巻線事業部 技術部

*³ 荒川化学工業株式会社 研究所 化成品部

3. 実験

3.1 ワニスの調整及びエナメル線の作成

今回検討したPAIワニスは通常、極性溶媒中、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）の共重合により作成し、PAIワニスを得た⁵⁾。今回のベースポリマーは、その末端基をカルボン酸とし、ポリマーを修飾する必要があるので、TMA過剰量で反応させた（式1）。

このポリマーの末端のカルボン酸を利用してその末端に反応基を付加させたシロキサン成分を導入し、結果としてポリマー末端にシロキサンを持つPAIを合成した（式2）。

このPAIワニスを銅線上に塗布焼き付けすることによって、エナメル線を得た。またガラスプレート上にこのPAIワニスを流延し、焼き付けることによりPAIフィルムを得た。この焼付けの際に、ポリマー末端のシロキサンは環境中の酸素によって酸化され、シリカ（ガラス状）に変化する。またこの際の熱で、ポリマー鎖末端のシリカ部分は、他のポリマー鎖末端のシリカと結合する。これらの一連の反応により、シリカ部分で架橋されたPAI皮膜が形成された（式3）。今回評価したシロキサン含有PAIワニスから作成したエナメル線の種類を表1に示す。

3.2 評価

3.2.1 電線の特徴

作成した電線の特徴をJIS C3003に準拠して評価を行った。結果を表2に示す。比較として使用したエナメル線は、通常の

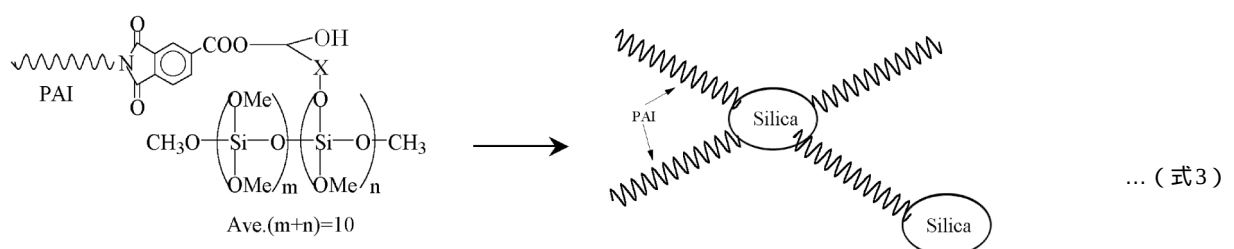
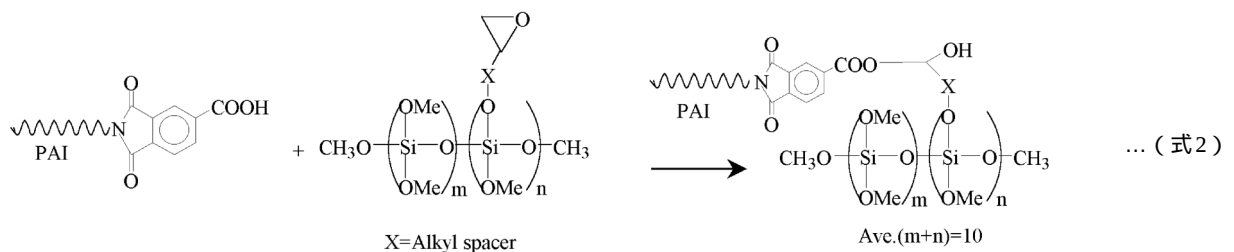
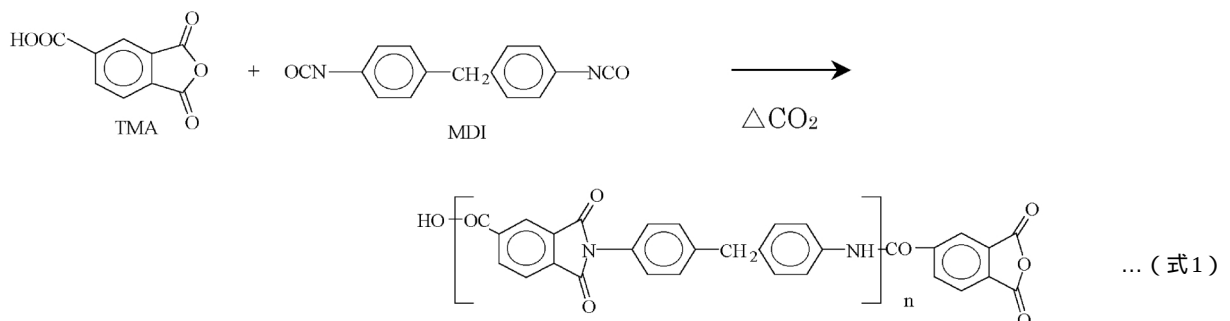
PAIワニスを使用したものである。この結果から、シリカ含有PAI電線では、往復摩耗及び一方方向摩耗に代表される耐摩耗性が向上していることがわかる。また絶縁破壊電圧などの電気特性や、熱軟化試験結果には大きな差は見られなかった。

3.2.2 物理的特性

作成した電線の皮膜を単独で評価した。評価の方法は、電線から皮膜をチューブ状に採取し、その皮膜チューブについて強度などを調査した。皮膜チューブの採取方法は、食塩水中でエナメル線導体と食塩水との間に電流を流して導体を電気分解により除去し、絶縁皮膜のチューブのみを取り出した。この皮膜チューブを使用して機械強度を測定した結果を表3に示す。この結果から、シリカ含有PAI皮膜チューブは、シリカの含有量と相関して弾性率が向上していることがわかる。また、皮膜チューブの伸びは弾性率の変化には影響されずに、大きく変化し

表1 作成したエナメル線の種類
Type of the magnet wires

Type	Symbol
Conventional PAI	C-AI
Silica contents 1.4% PAI	14Si-AI
Silica contents 2.0% PAI	20Si-AI
Silica contents 4.0% PAI	40Si-AI



ていないことがわかる。

また、このチューブについてDSC（示差走査熱量計）にてガラス転移温度を測定したところ、シリカの含有量によってガラス転移温度に差が生じており、更にガラス転移時のエネルギー量にも差が生じていることがわかった。

更に、フィルムの吸水特性を調査したところ、表4に示すような結果となった。シリカの量によって、吸水率に差が生じていることがわかる。

3.2.3 電気的特性

3.1項で記述した合成ワニスからフィルムを作成し、その誘電率を測定した。皮膜の誘電率を調査した。測定周波数を1 kHzの場合で実施した。結果を表5に示す。シリカ含有量が多くなると誘電率が低下する結果となった。図1では誘電率と各

表2 評価したエナメル線の一般的特性
General properties of the wire

	C-AI	14Si-AI	20Si-AI	40Si-AI
Bare wire (mm)	1.000	1.000	1.000	1.000
Film thickness (mm)	0.034	0.035	0.035	0.035
Break down voltage (kV)	12.2	13.3	13.5	13.6
Cut through temperature (°C)	420	425	435	435
Repeated scrape (times)	210	245	280	310
Unilateral scrape (N)	26	30	33	33

表3 チューブの機械的特性
Mechanical properties of the film (tube)

	C-AI	14Si-AI	20Si-AI	40Si-AI
Tensile Strength (MPa)	89.2	96.1	99.0	103.0
Elongation (%)	22.1	21.6	20.9	21.8
Young modulus (GPa)	2.68	3.19	3.25	3.42

表4 フィルムのガラス転移温度及び吸水率
Glass transition temperature and moisture absorption of the film

	C-AI	14Si-AI	20Si-AI	40Si-AI
Tg (°C)	285.4	294.6	301.5	300.9
Moisture absorption at 20%RH-24 h (%)	1.8	2.1	2.1	2.2
Moisture absorption at 95%RH-24 h (%)	5.6	2.6	2.4	3.2

表5 フィルムの誘電率
Dielectric constant of the film

	C-AI	14Si-AI	20Si-AI	40Si-AI
Dielectric constant at 1 kHz-23°C	3.9	3.7	3.3	3.0

種ポリマーのガラス転移温度を比較した。シリカ含有PAIフィルムの誘電率は一般的なポリカーボネートとほぼ同等であり、またガラス転移温度が高いレベルであることがわかる。

4. 討論

今回の結果では、シリカの含有量と皮膜の強度には相関があると判断できる。特に、シリカの含有率と皮膜チューブの弾性率に明らかな相関が見られたことから、シリカ含有率とエナメル線の耐摩耗性の間にも相関関係が成り立つと判断できる。

また、シリカ含有量は弾性率の向上には関係しているが、皮膜の伸びには影響を与えなかった。その理由は、ポリマー鎖の架橋手段に差があるためと思われる⁶⁾。図2に示すとおり、シリカハイブリッドPAIは、シリカを介してポリマー鎖末端同士が架橋しており、ポリマー鎖の間では架橋反応が進まないと考えられる。このため、ポリマー鎖全体の運動自由度が増して、これがフィルムの伸びにつながっていると推定出来る。また、架橋手段の差は、DSCでのガラス転移点の発現の差も影響されていると思われる。

フィルムの吸水特性は、PAIの基本的なポリマー骨格には差がないことから、ポリマー末端のシリカの存在割合に吸水特性が依存しているのか、それとも架橋手段の差なのかは、判断できない。PAI自体の吸水率は一般的なポリマーと比較すると高いレベルであるが、シリカハイブリッド手法を用いることでこの吸水率の制御が可能となることも特筆に値する。

誘電率に関しては、シリカ微粒子をワニス中に添加したとしても、その誘電率が変化することが知られていることから、今回の結果のみでは、シリカの影響なのか、それともポリマー鎖の架橋の影響なのか、あるいはその他の外因なのかは、判断できなかった。

5. おわりに

本検討についてのまとめを以下に列挙する。

- 1) 通常のポリアミドイミドと比較して、シリカの含有量がそれほど多くないにもかかわらず、弾性率に差が生じる。この弾性率の向上は、電線特性としての耐摩耗性の向上に寄与している。
- 2) フィルムの吸水率にも差が生じ、2%程度のシリカ添加量では、吸水率が最小となる。

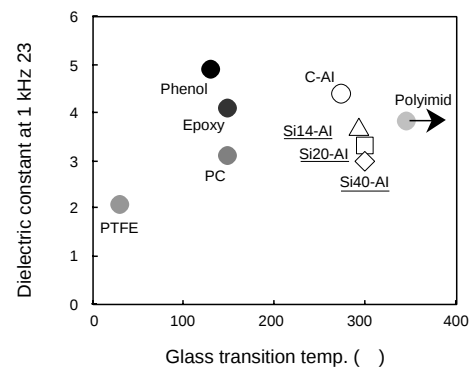


図1 各種ポリマーのガラス転移温度と誘電率の関係
Relationship between glass transition temperature and dielectric constant (including major polymer)

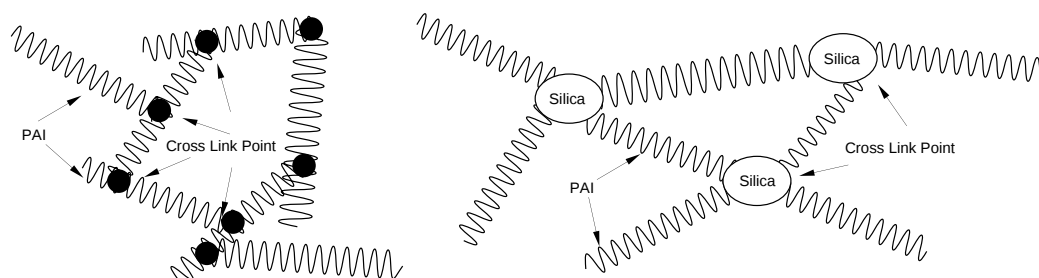


図2 通常のPAIとシリカハイブリッドPAIの架橋の比較
Cross-linking model of conventional PAI and PAI-silica hybrid

3) 誘電率はシリカの量によって左右されるが、シリカの有無では差はあるものの、シリカ量では大きな差は生じなかった。

最近、エナメル線皮膜の中に無機微粉末を添加し、電線にかかるコロナによる絶縁皮膜の減耗を防止する検討が各種おこなわれている⁷⁾。コロナによる絶縁皮膜の減耗防止のためには、絶縁樹脂中に無機微粉末を10～30%程度添加する必要があるが、今回検討したシリカハイブリッドPAIの場合、シリカが形成された場合での配合割合は4%程度である。これは、PAIの分子鎖の長さや分子末端の存在割合に依存する。このことから、このシリカハイブリッドPAIとその他の無機微粉末の添加方法を組み合わせることによって、コロナによる絶縁皮膜の減耗防止に役立てることが可能であると考えられる。

今後、このシリカハイブリッドPAIの低い誘電率と低吸水性を利用して、高機能エナメル線や電子回路用フィルムなどへの応用が考えられる。

参考文献

- 1) 綾, プラスチックエージ, 29 (No.4), (1983), 116
- 2) 今井, 柿本, 高分子加工, 39, (1990), 438
- 3) Kakimoto et al., Polymer Journal, 24, (1992), 107
- 4) Wang et al., Macromolecular report, A31, (1994), 411
- 5) 今井, 高橋, 高分子化学, 29, (1972), 182
- 6) 坪川, 山本, 曾根, 高分子論文集, 44 (No.5), (1987), 389
- 7) McGregor, et al., United States Patent Document, 6100474 (2000)