

ポリアミドイミドフィルムの特 性

Characteristics of Polyamideimide Film

仲 野 嶺 男* 小 山 剛 司*
Mineo Nakano Takeshi Koyama
杉 江 忠* 南 松 太 郎*
Tadashi Sugie Matsutarô Minami

要 旨

ポリアミドイミド樹脂からなるポリアミドイミドフィルムを開発し、その一般特性およびモデルコイルによる電氣的性質について検討した。
ポリアミドイミドフィルムは、240℃で20日間加熱しても引張強度や絶縁破壊電圧の低下がほとんど認められず、広い温度範囲でも安定した誘電特性を示している。
またモデルコイルによる試験から、従来のマイカ製品による絶縁層より、はるかに薄い絶縁層にすることも可能であり、さらに耐放射線性、耐薬品性などもすぐれているので、同期機、誘導電動機、直流機、変圧器などに使用され、電気工業や、原子力工業、宇宙開発などの用途が期待される。

1. 緒 言

最近、電気機器の小形軽量化あるいは高性能化に伴って、耐熱性電気絶縁材料の進歩はめざましく、その開発応用が盛んに行なわれている。現在商業生産されている耐熱性フィルムとしては、Dupon't 社で開発されたポリイミドフィルム“カプトン”が知られているが、このカプトンは空気中においては連続230℃、断続的には400℃でも使用できるといわれている⁽¹⁾。
筆者らはポリイミドに近い化学構造をもち耐熱性にすぐれたポリアミドイミドを開発し、すでに紹介⁽²⁾したように、この樹脂をワイヤエナメル(HI-400, HI-401)、コイルワニス(HI-200)に応用し、電気機器業界から高い評価を得ている。
本稿は、前者に引き続きさらにポリアミドイミド樹脂のフィルム化について検討した結果、耐熱性がすぐれたポリアミドイミドフィルムを完成したので、その特性の一部を報告する。

2. 機 械 的 性 質

引張強度、伸び率、初期弾性率については、ASTM-D-638に準じ、端裂抵抗についてはJIS C-2318に基づいて測定した。密度に関しては、密度こう配管法により、*n*-ヘプタン-四塩化炭素系で25℃の温度で測定した。表1はその結果を示したものである。
図1には、ポリアミドイミドフィルムの加熱時間と引張強度の関係について測定した結果を示した。試験片を180, 200, 220, 240℃に保った通風式定温乾燥器に入れ、6日ごとに試験片を取り出し、ASTM-D-638に準じて引張強度を測定した。また比較のため、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム(ポリエチレンテレフタレートフィルム)についても同時に測定した。
ポリアミドイミドフィルムの常温における引張強度はポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムに比べるとやや劣る。また引張強度の温度特性は、230℃の高温では3 kg/mm²と室温の強度と比較し、かなりの低下が認められた。しかし、240℃の高温で20日加熱しても初期の強度とほとんど変わりなく、熱劣化による強度の低下率はきわめて少なく、ポリイミドフィルムの場合とほぼ同等であることがわかった。
一方、ポリエステルフィルムは初期の引張強度は16 kg/mm²であるが、200℃で1日間加熱すると著しく劣化し、強度測定が不可能となった。

表1 ポリアミドイミドフィルムの物性

項 目	温 度 (℃)	単 位	測 定 値	測 定 法
密 度	25	g/cm ³	1.36	密度こう配管法
引 張 強 度	23	kg/mm ²	15	ASTM-D-638
	100	kg/mm ²	12	
	150	kg/mm ²	8.4	
	180	kg/mm ²	7.5	
	200	kg/mm ²	5.0	
	230	kg/mm ²	3.0	
伸 び 率	23	%	14	ASTM-D-638
	100	%	11	
	150	%	12	
	180	%	28	
	200	%	32	
	230	%	50	
初期弾性率	23	kg/mm ²	226	ASTM-D-638
端 裂 抵 抗	23	kg/20 mm 幅	20	JIS-D-638

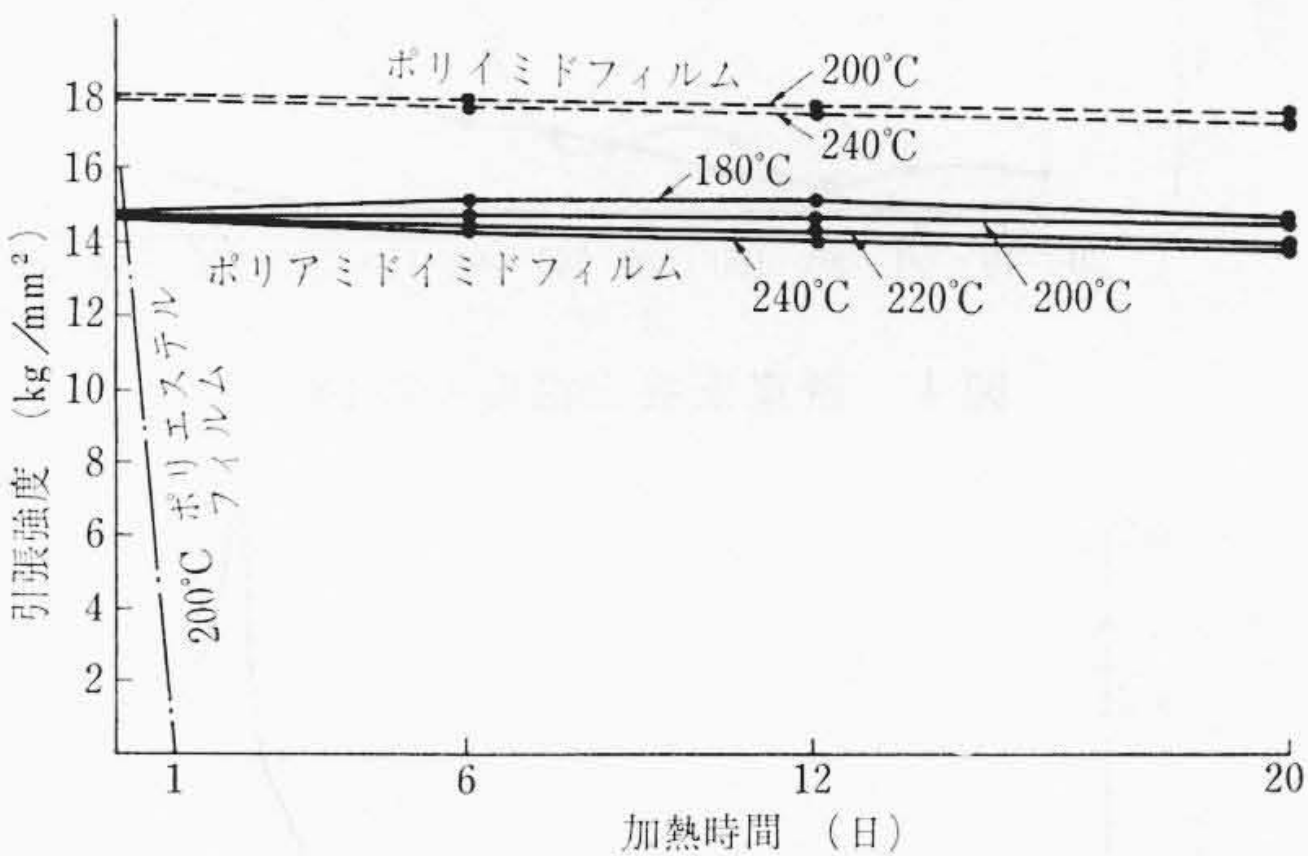


図1 加熱時間と引張強度の関係

3. 電 気 特 性

ポリアミドイミドフィルムの電気特性をポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムと比較測定した。体積抵抗率の測定には超絶縁計を用い、DC 100 Vを印加して1分後の値から求めた。誘電正接、誘電率はシェーリングブリッジおよび広帯域誘電体積測定装置を用いて測定された。耐コロナ性の電圧時間特性は25 mm径の平円板電極を用い室温で測定された。非破壊試験はIECの平行平板法に準じ、毎分5 ccの乾燥空気を流通し、1.5 kHz, 5 kVで測定された。
図2は体積抵抗率の温度特性を示したものである。ポリアミドイミドフィルムの常温における体積抵抗率はポリエステルフィルム、ポリイミドフィルムと同様1.0×10¹⁵以上の値を示している。しかし高温においてはポリエステルフィルムよりもすぐれている。すなわ

* 日立化成工業株式会社山崎工場

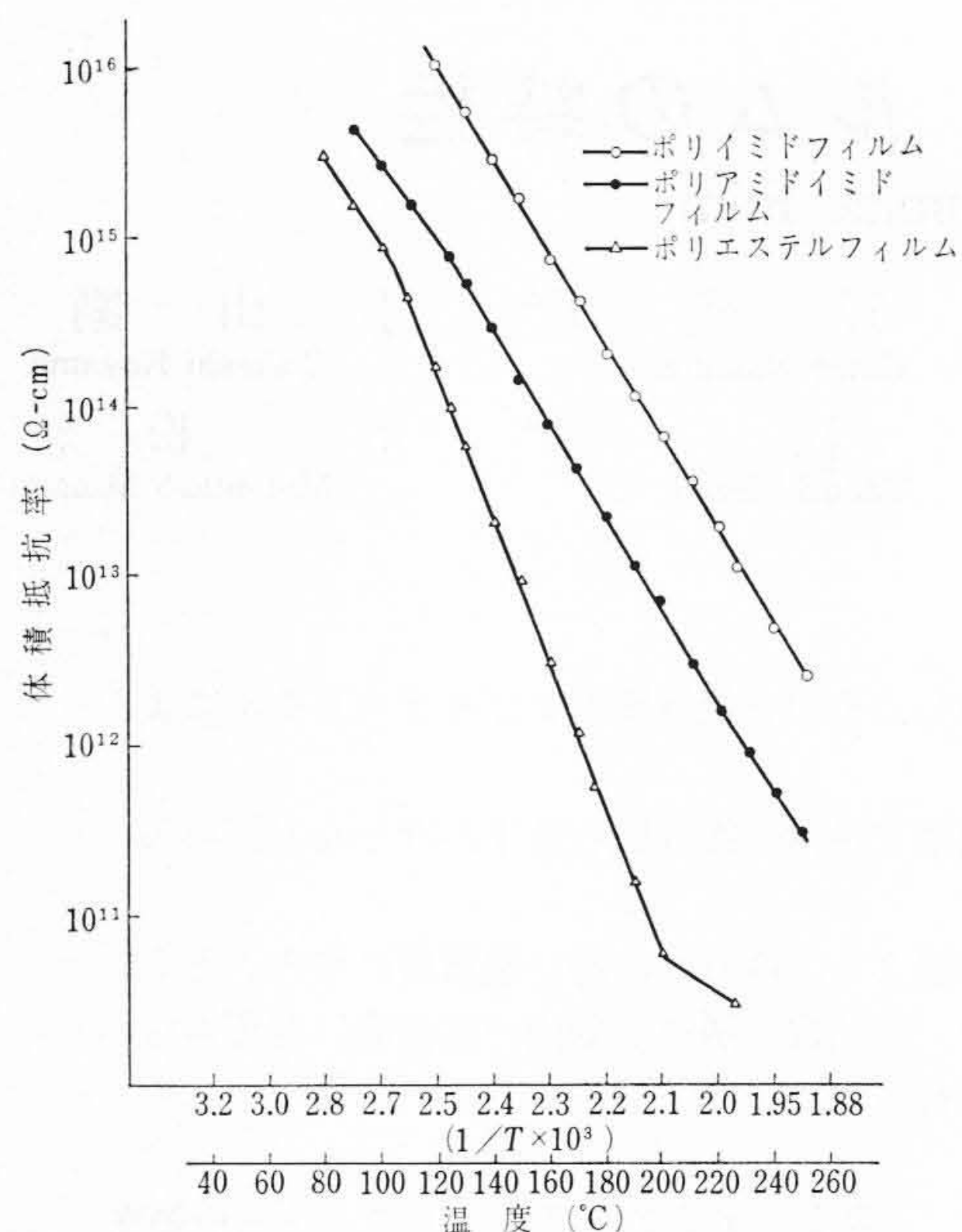


図2 体積抵抗率と温度の関係

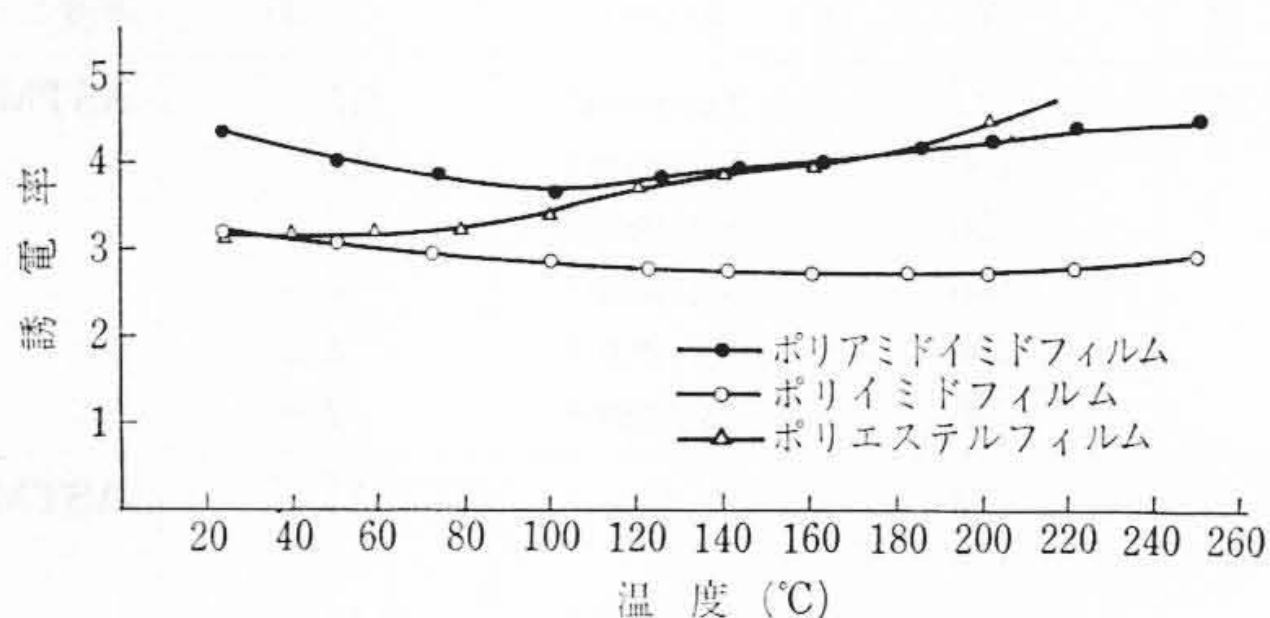


図3 誘電率と温度の関係

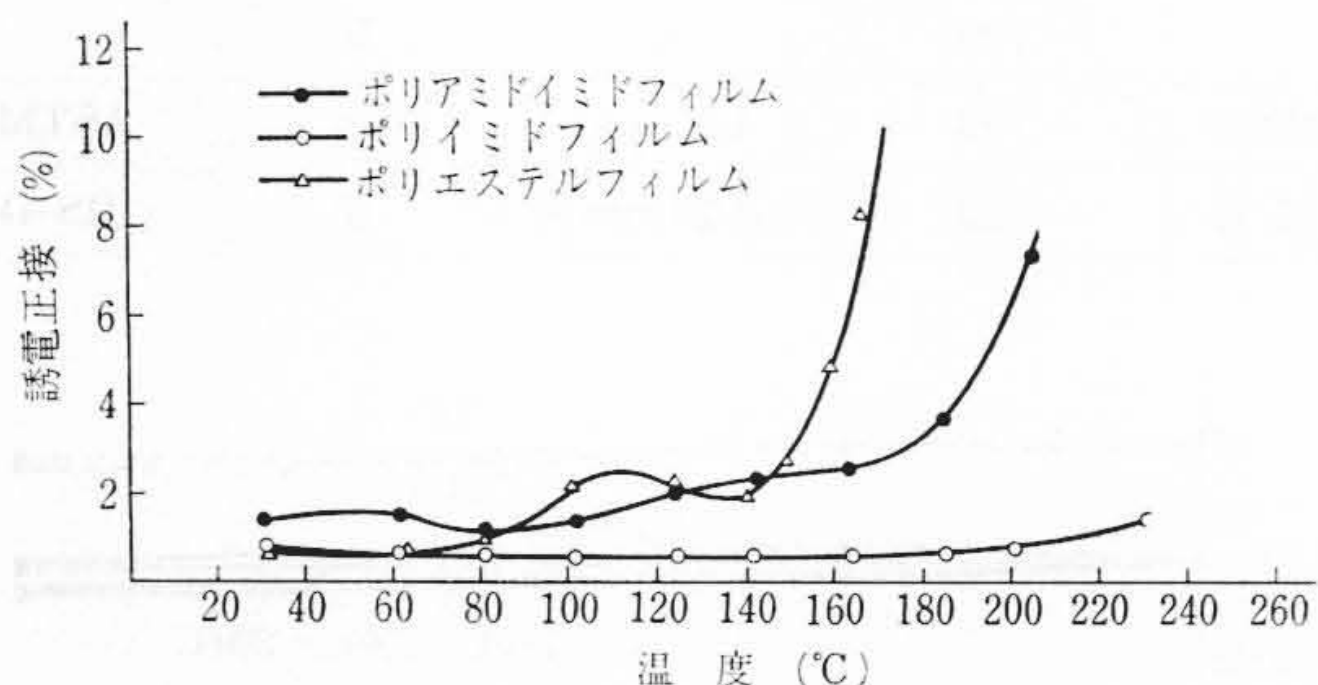


図4 誘電正接と温度の関係

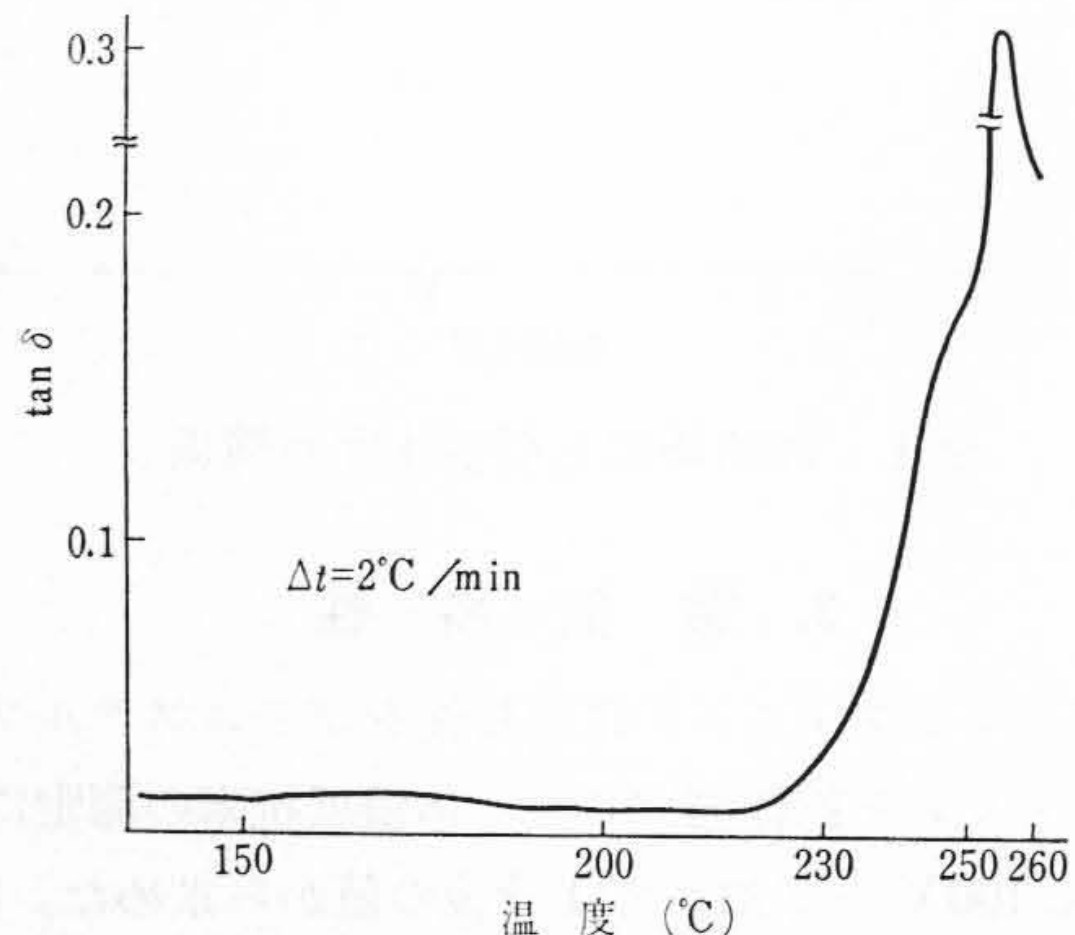


図5 ポリアミドイミドフィルムの損失正接

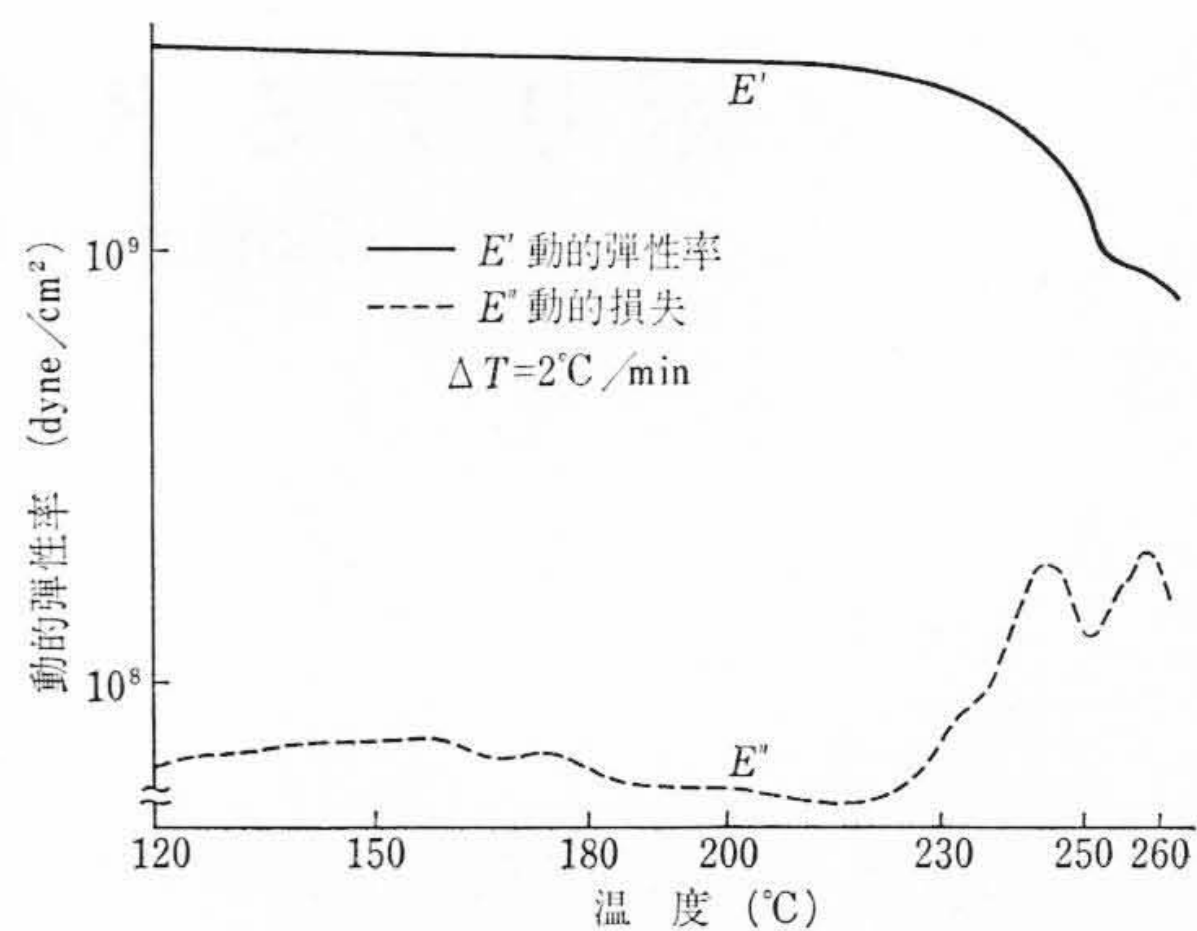


図6 ポリアミドイミドフィルムの動的弾性率と温度の関係

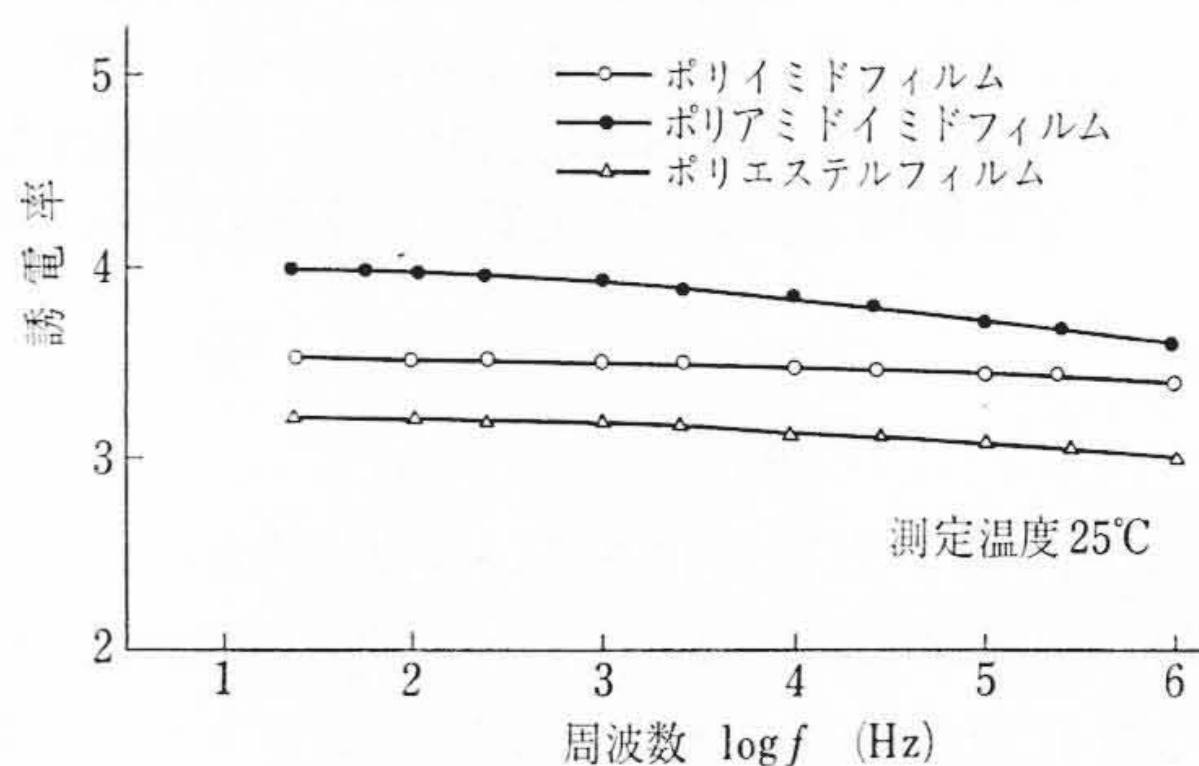


図7 誘電率と周波数の関係

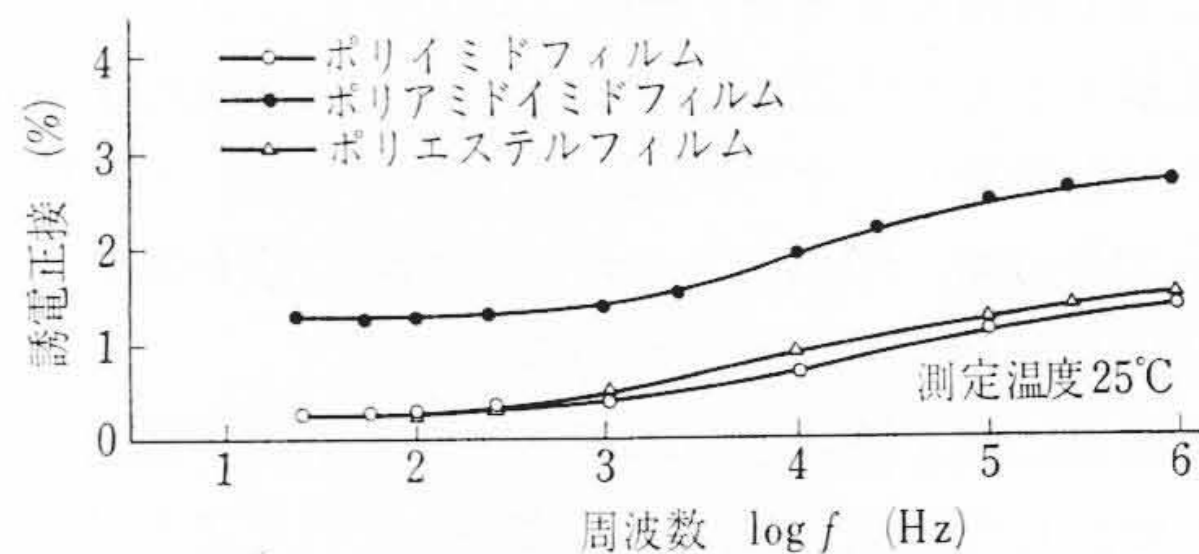


図8 誘電正接と周波数の関係

ドイミドフィルムは 26 kcal/mole であり、ポリイミドフィルムの 27 kcal/mole と大差ない。いずれもポリエステルフィルムの 100~200°C で求めた 35 kcal/mole に比べて小さい値を示している。

次に誘電特性の測定結果を図3~10に示した。

図3, 4からポリアミドイミドフィルムの誘電率および誘電正接の温度特性は、ポリエステルフィルムに比べて安定しているといえるが、200°C以上の温度で誘電正接は急激に立ち上がっている。これは、図5, 6に示す動的粘弾性の測定から求めたガラス転移点とよく一致しており、主鎖の運動に基づく損失であると推定できる。

図7, 8は周波数と誘電率および誘電正接との関係であるが、広い周波数範囲で変化が少ないことがわかる。

図9, 10はポリアミドイミドフィルムの誘電特性の温度あるいは周波数との関係を示したものであるが、図には低温部に誘電率、誘電正接の吸収がみられる。

ポリイミドフィルムの誘電特性は、Amborski氏⁽³⁾によって報告されており、それによるとポリアミドイミドと同じ領域に吸収が現われている。この吸収は、Reddish氏⁽⁴⁾や中島氏ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾がポリエチレンテレフタレートフィルムで観測した低温部末端OH基の吸収に類似している。ポリアミドイミドフィルムは、カルボニルまたはアミドのような強い双極子をもっているため、これらの双極子による吸収と推定される。

次に絶縁破壊電圧の温度特性と熱劣化特性をそれぞれ図11, 12に示す。これによると、温度特性は220°Cまで安定しており、熱劣化

ち、220°Cでは $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、ポリイミドフィルムに近いすぐれた高温特性を示している。

一般に高分子の電気伝導の活性化エネルギーは、その構造によって異なるが、熱可塑性樹脂とか架橋度の比較的小さいものはイオン伝導がしやすいことが知られている。図2の結果から、各フィルムの活性化エネルギーを求めると、温度範囲120~200°Cで、ポリアミ

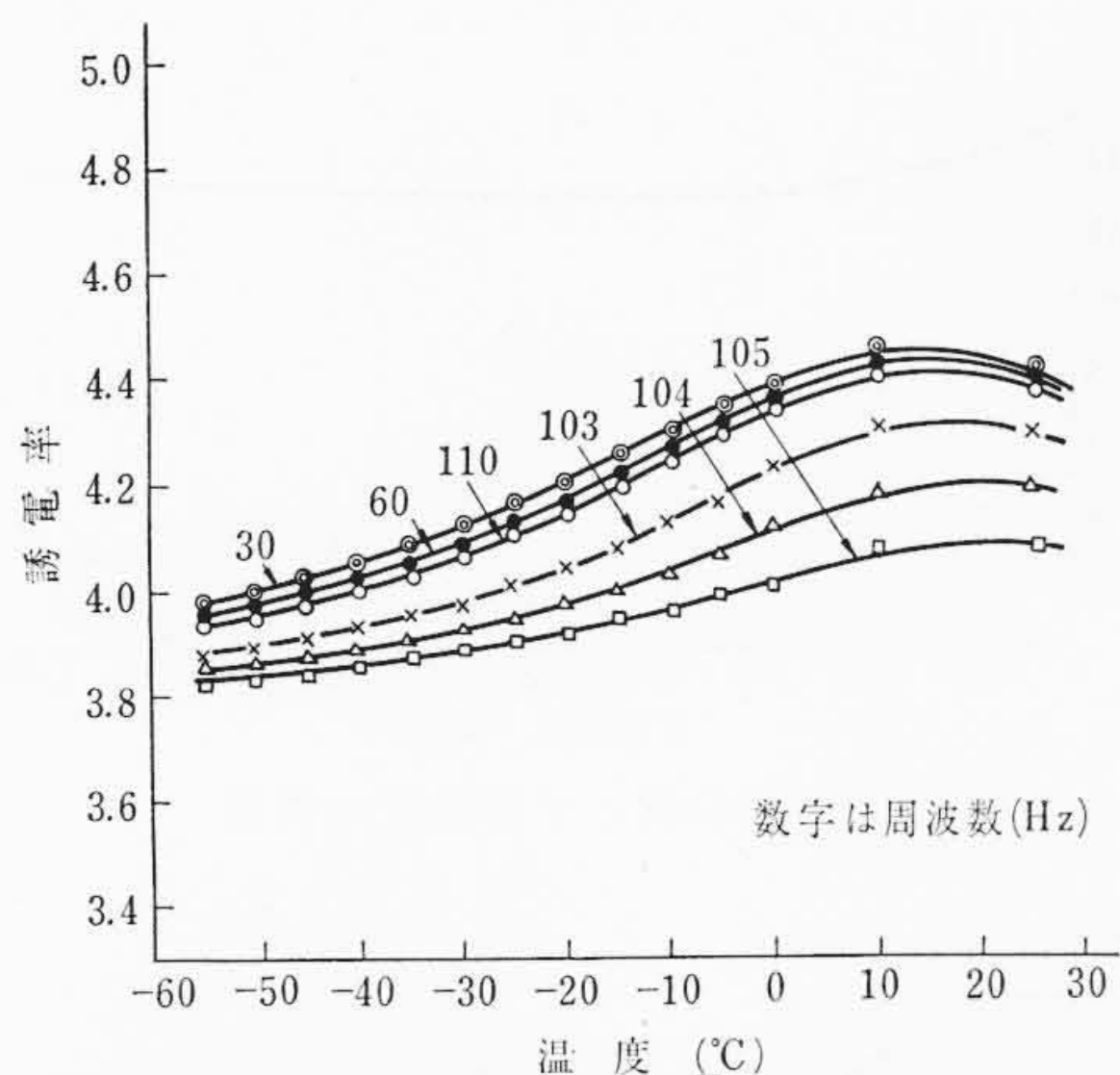


図9 誘電率と温度の関係 (低温部)

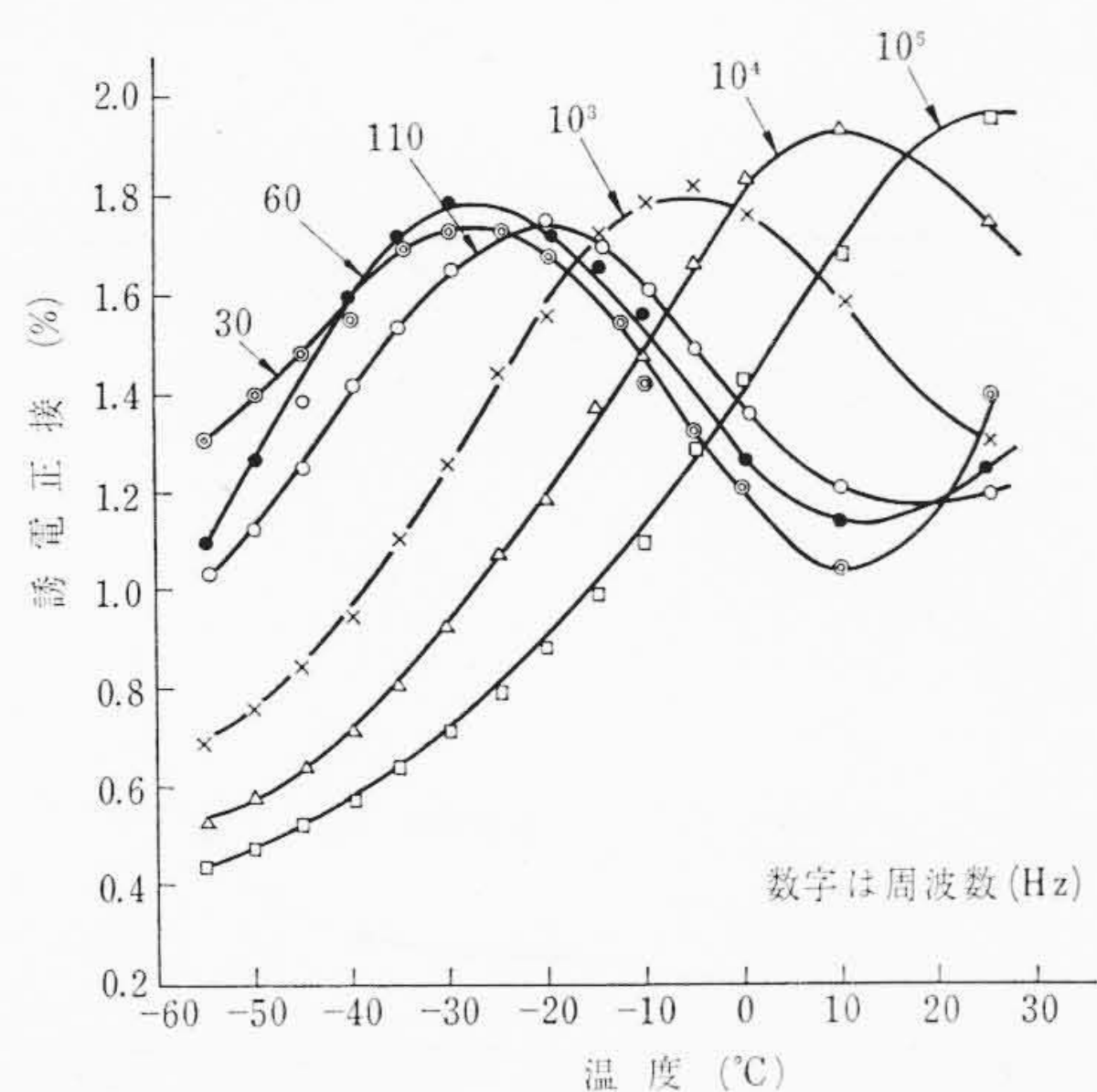


図10 誘電正接と温度の関係 (低温部)

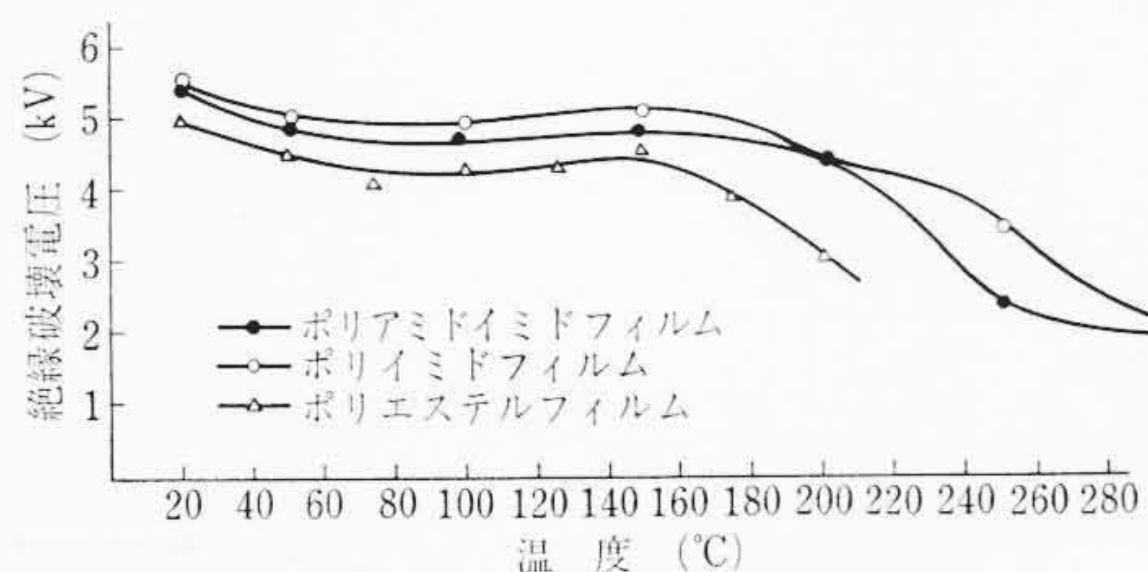


図11 絶縁破壊電圧と温度の関係

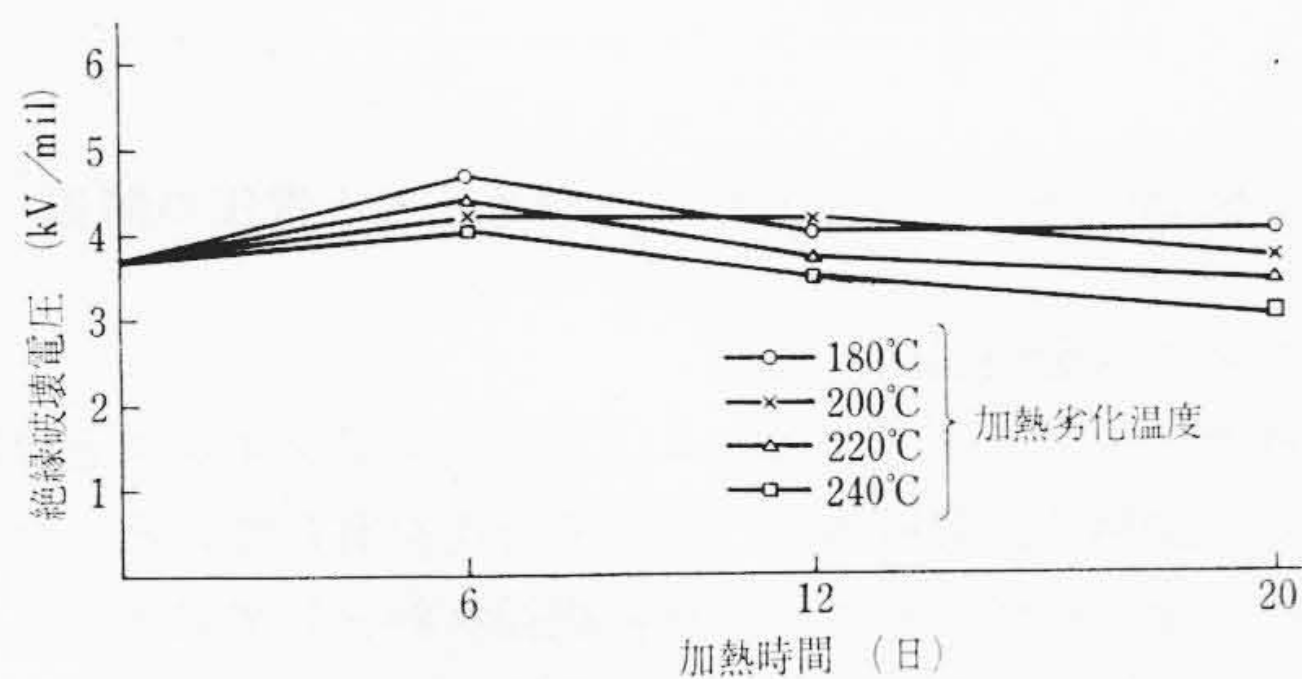


図12 絶縁破壊電圧と加熱時間の関係

も引張強度と同様にほとんど低下せず、H種絶縁材料としてじゅうぶんな特性を示している。

プラスチックフィルムを高圧機器絶縁に使用する場合には、耐コロナ性が問題となる。図13, 14はポリアミドイミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルムの電圧時間特性および放電電荷量を重量減少の関係で示したものである。

ポリアミドイミドフィルムはポリイミドフィルムと同等で、ポリエステルフィルムよりすぐれていることがわかる。しかしマイカテ

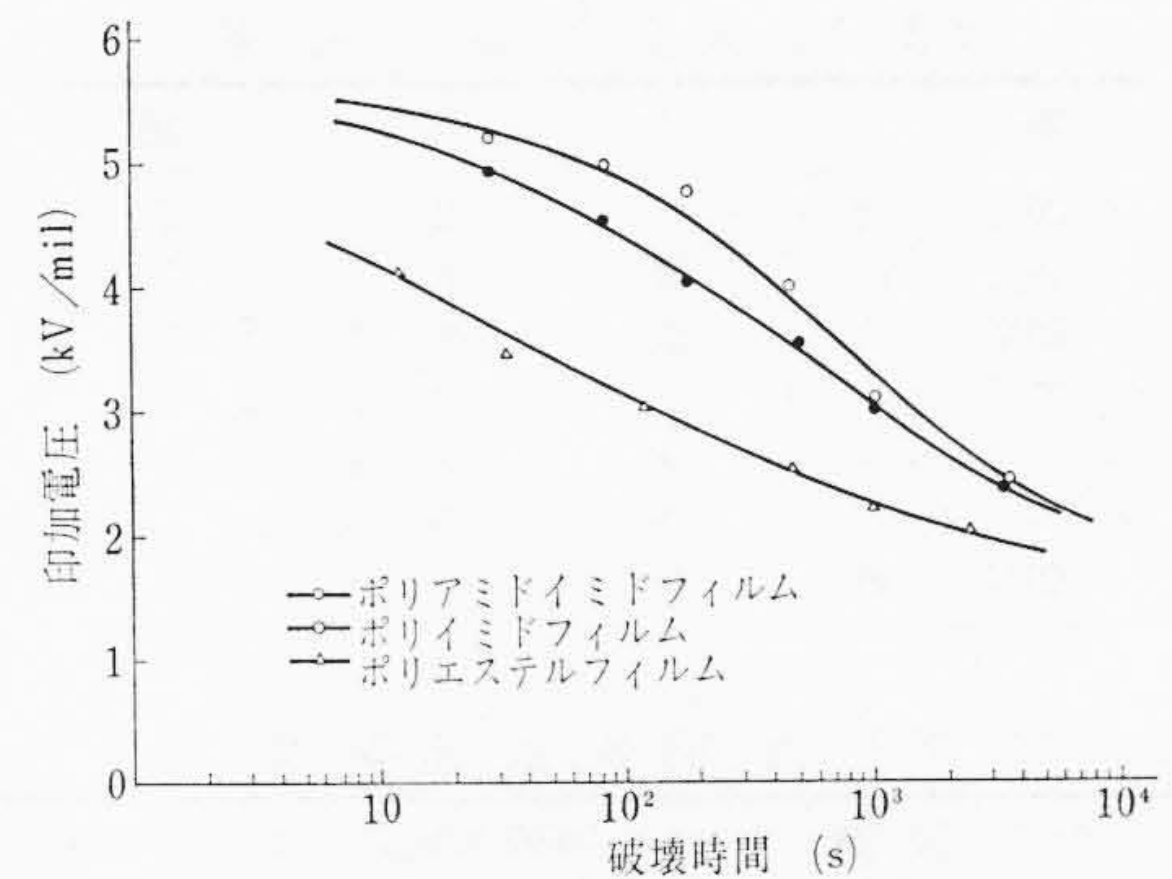


図13 電圧と破壊時間の関係

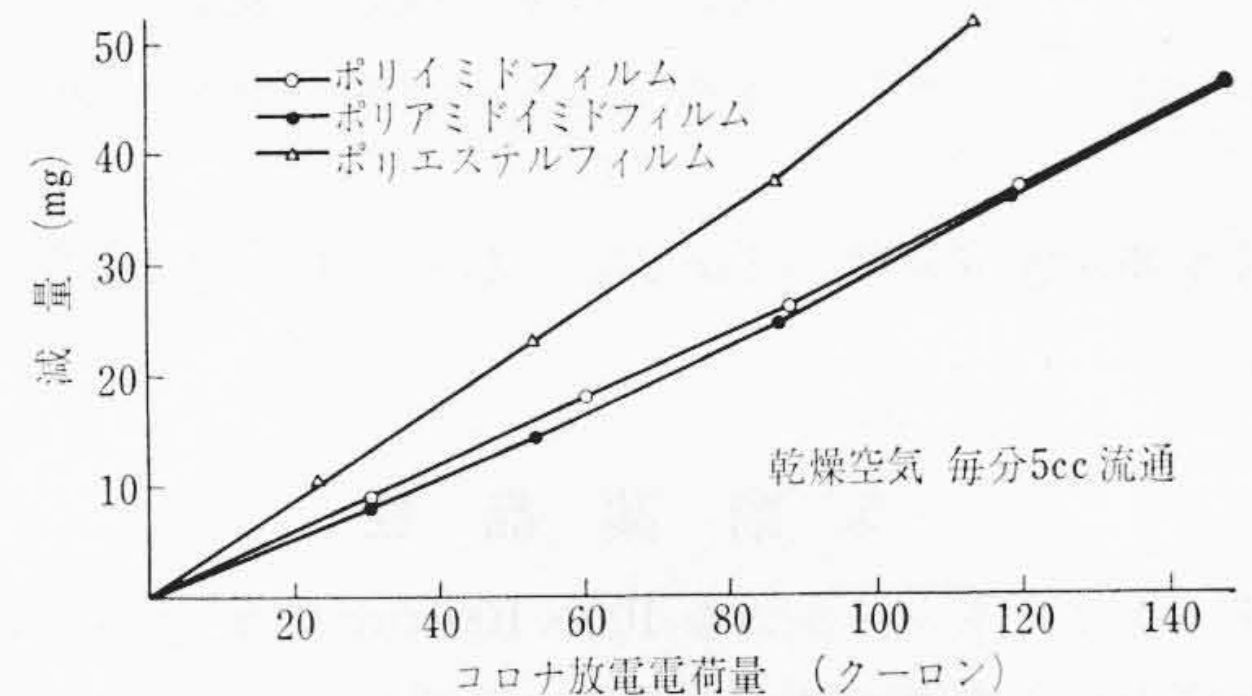


図14 コロナ放電電荷量と減量の関係

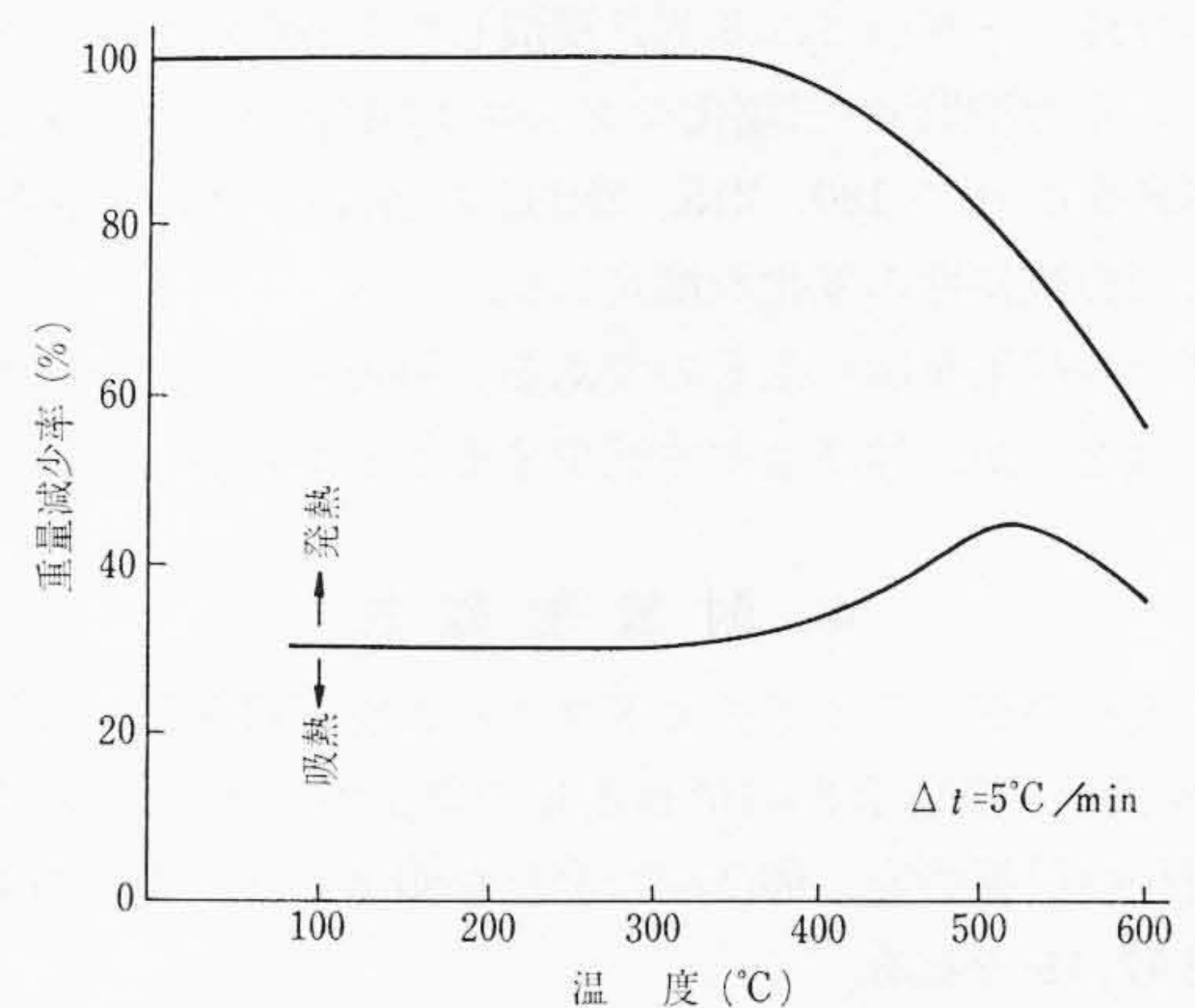


図15 空気中における加熱減量と示差熱曲線

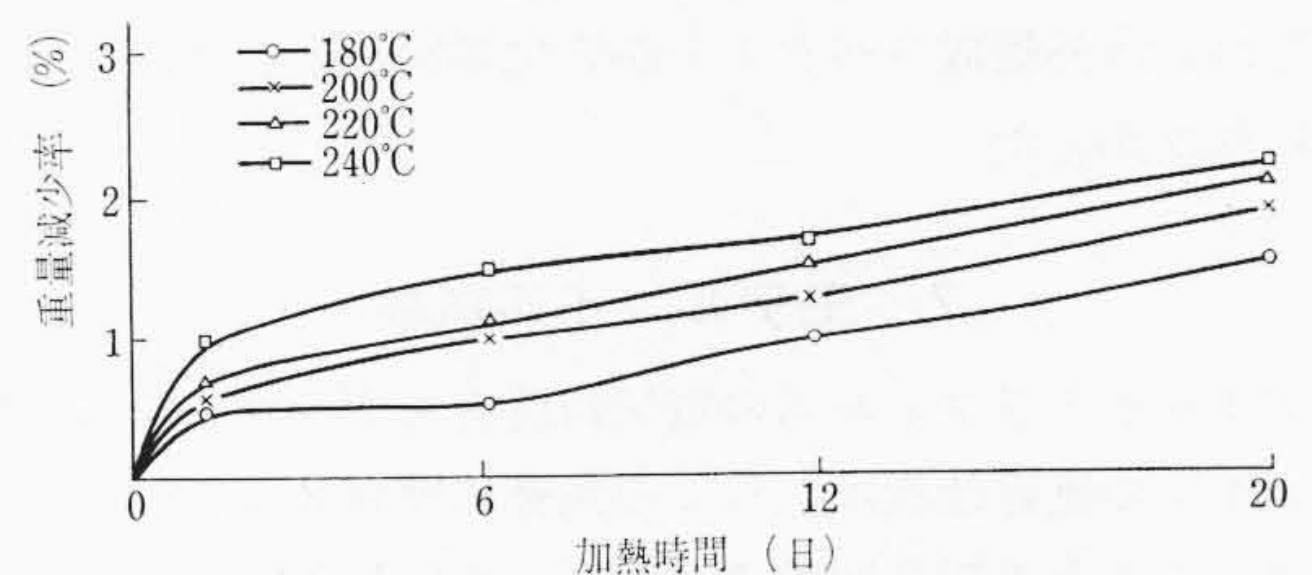


図16 加熱時間と重量減少率との関係

ープに比べるといずれも耐コロナ性が劣るため、高圧機器に使用するには、ワニスその他の絶縁構成を含めた検討が必要である。

4. 熱的性質

ポリアミドイミドフィルムの耐熱性を、熱天びんおよび示差熱分析で検討した。その結果を示したのが図15である。

重量減少は300°Cまではほとんど認められず、400°Cでも数%である。一方、示差熱分析でも、300°Cまではほとんど変化が認められず、300°Cから徐々に酸化による発熱反応が始まり、500°C付近で急激に分解することがわかる。

また図16はポリアミドイミドフィルムを180, 200, 220, 240°Cの各温度の空气中で加熱した場合の重量減少率と加熱日数との関係を示したものである。図からわかるように240°Cの高温で、20日間

表2 耐薬品性試験結果

薬品	外観
20% カ性ソーダ	膨潤
25% 硫酸	異状なし
20% 塩酸	異状なし
アセトン	異状なし
トルエン	異状なし
エタノール	異状なし
50% 酢酸	異状なし

表3 耐油性試験結果

特性	初期	不燃油中密閉加熱後			シリコン油中密閉加熱後		
引張強度 (kg/mm ²)	14.7	180℃	215℃	250℃	180℃	215℃	250℃
		14.7	14.3	14.1	14.2	14.4	14.4
伸び率 (%)	13.5	8.8	5.8	5.6	12.8	10.5	9.0

加熱しても重量減少率はわずか2%であり、すぐれた耐熱性を示している。

5. 耐薬品性

ポリアミドイミドフィルムを100×100 mmの大きさに切断したものを試料とし、常温で種々の薬液に浸漬し、フィルムの外観変化を観測したその結果を示したものが表2である。

20%のカ性ソーダ以外は3ヶ月浸漬しても外観の異常は認められなかった。また不燃油(三塩化ジフェニル)中とシリコン油(信越化学製 KF-50)中で180, 215, 250℃の各温度で10日間密閉加熱した場合の機械特性の変化を測定した。

表3はその結果を示したものである。引張強度にはほとんど変化は認められないが、伸びはやや減少することがわかった。

6. 耐放射線性

厚さ1ミルのポリアミドイミドフィルムを試料とし、線源にコバルト60を用い、線量率 5×10^6 rad/hで空气中25℃の条件下で照射し、照射後の引張強度、伸び率の変化を測定した。その結果を示したのが図17, 18である。

1,000時間、照射後もフィルムの外観には異常が認められず、また引張強度もほとんど低下しないが、伸びはやや減少することがわかった。しかし赤外吸収スペクトルから化学構造上には、大きな変化が認められなかった。

7. モデルコイル試験

ポリアミドイミドフィルムの電気特性をモデルコイルにして試験した。コイルの絶縁仕様はアルミの角棒に厚さ2ミルのポリアミドイミドフィルムを半掛3回巻き、その上に厚さ0.13 mmのガラステープを1回巻いたコイルを作成し、エポキシ樹脂ワニス真空含浸して、加圧加熱硬化したものである。

このモデルコイルを用いて、絶縁破壊電圧、誘電正接の温度特性および誘電正接の電圧特性を測定した。図19, 20はその結果を示したものである。ポリアミドイミドフィルムの誘電正接の温度特性は、180℃まで安定した特性を示しており、誘電正接の温度特性は高電圧になるにつれて、やや立ち上がる。

また、絶縁破壊電圧は、電極幅50 mmで28.6 kVであった。

以上の結果から、ポリアミドイミドフィルムを薄葉材材料として使用することによって、従来のガラステープやガラスマイカテープより絶縁層を30~50%薄くすることができる可能性がある。

8. 結 言

耐熱性高分子として注目されているポリアミドイミド樹脂からな

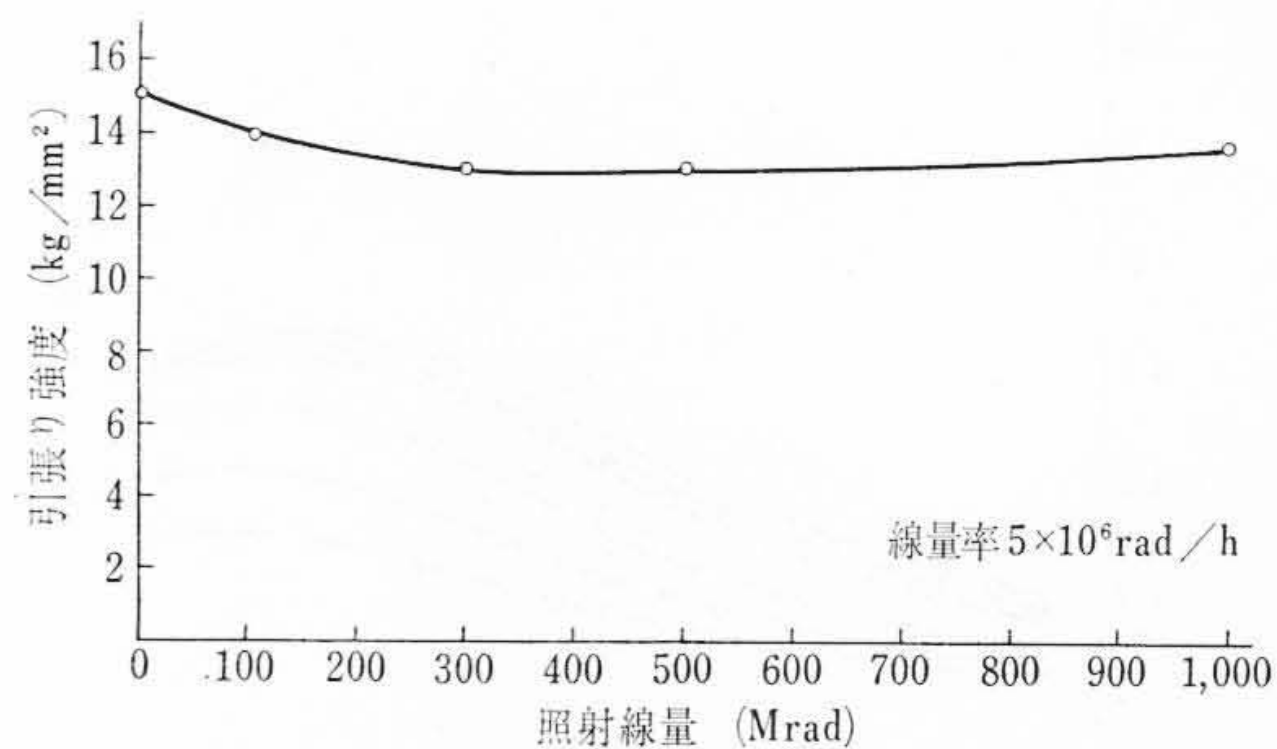


図17 照射量と引張強度の関係

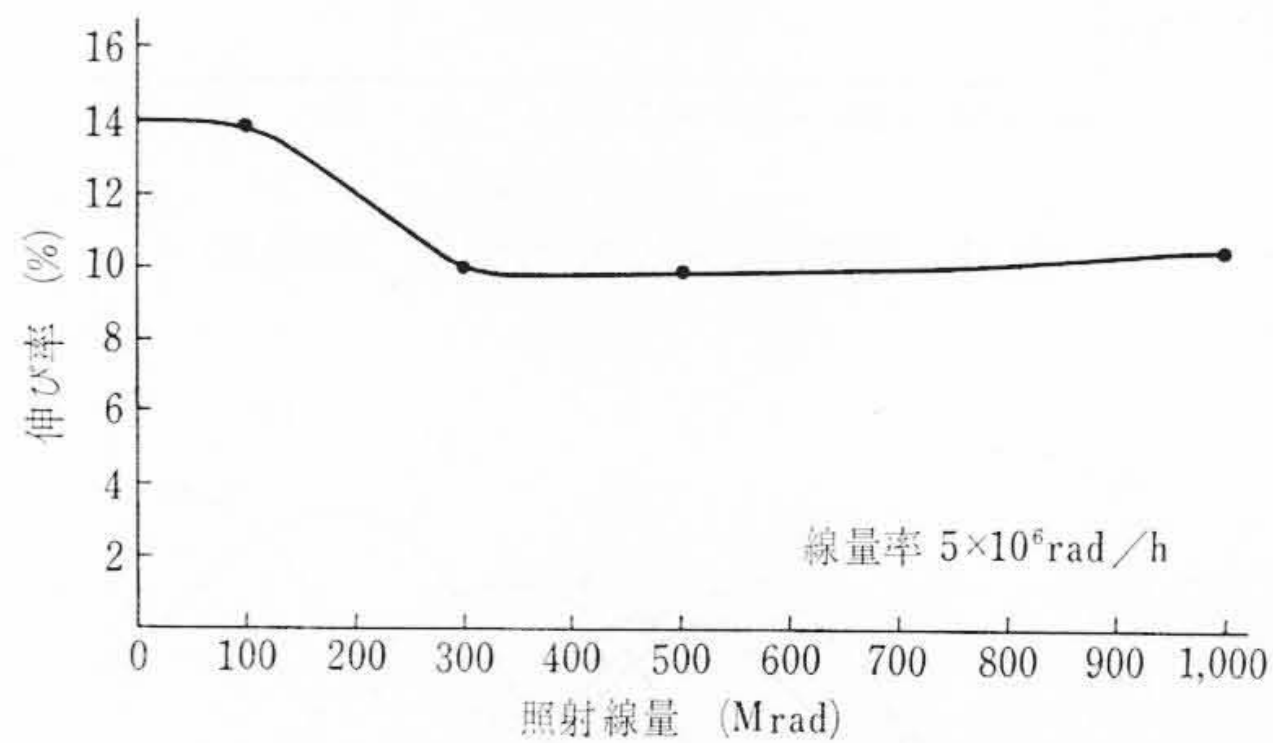


図18 照射量と伸び率の関係

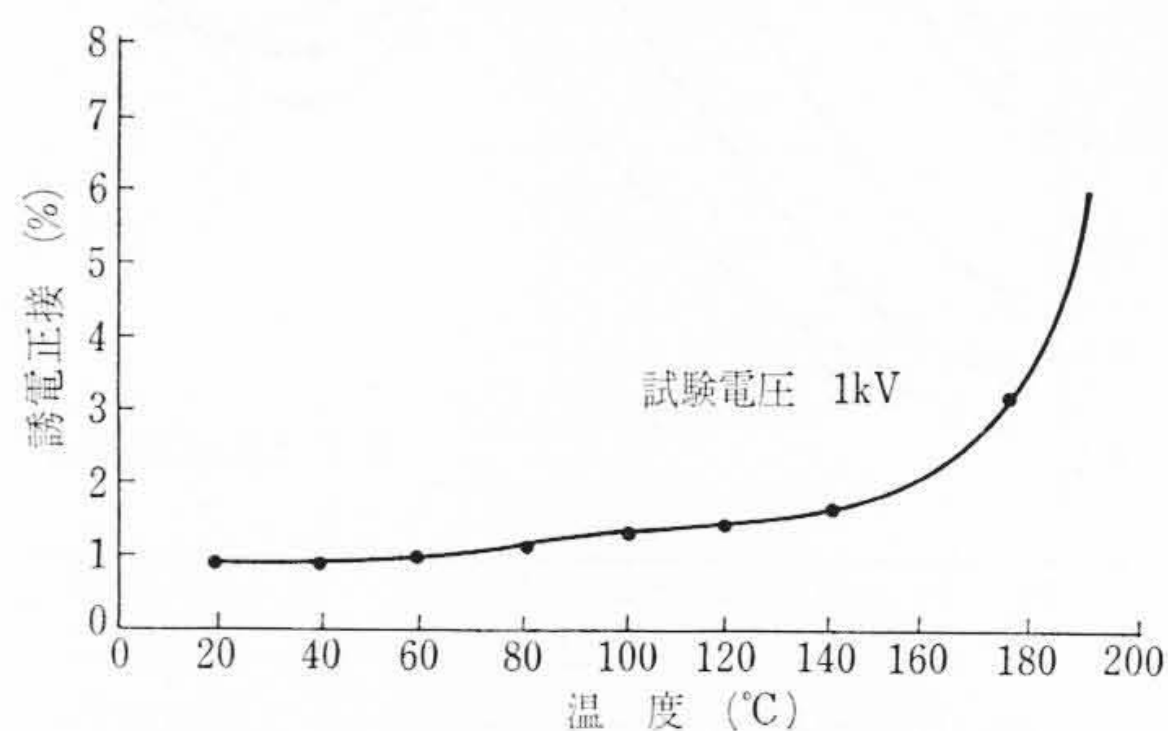


図19 モデルコイルによる誘電正接と温度の関係

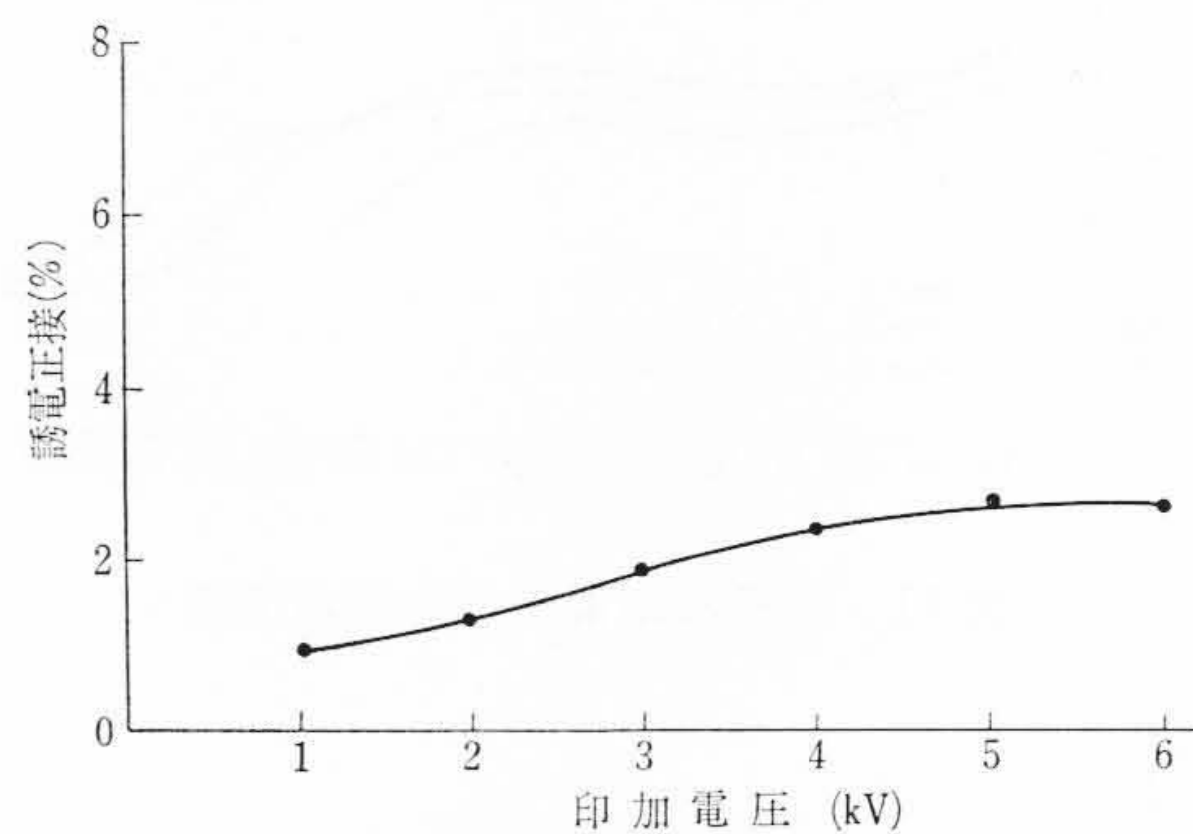


図20 モデルコイルによる誘電正接と電圧の関係

る絶縁フィルムを製品化した。

このポリアミドイミドフィルムはポリイミドフィルムとほぼ同等のすぐれた耐熱性、機械特性、電気的特性を有している。なお耐放射線性にもすぐれているので、H種絶縁材料としてじゅうぶん使用できるものであり、同期機、誘導電動機、直流機、変圧器、電子機器、放射線用機器や航空機、宇宙器機材料への応用が期待される。

終わりに臨み、本研究について多大のご援助を受けた日立製作所日立工場、日立研究所の関係各位に厚く感謝する次第である。

参 考 文 献

- (1) 林：工業材料 14, (7) 36 (1966)
- (2) 仲野ほか：日立評論 48, 312 (昭41-2)
- (3) L. E. Amborski: I & EC 2, (3) 189 (1963)
- (4) Reddish: Transfarady Soc. 46, 459 (1950)
- (5) 中島ほか：電試彙 21, 161 (昭32)
- (6) 中島ほか：電気試験所研究報告 647 (昭39)