

低熱膨張・低吸水性ポリエステルイミド(45) 硫黄含有モノマーによる難燃性改善効果

東邦大理 小宮 麻衣子、石井 淳一、長谷川 匡俊

【要旨】本研究で合成した新規な硫黄含有テトラカルボン酸二無水物(S-DA)は各種芳香族ジアミンと、従来のテトラカルボン酸二無水物(Non-S-DA)に匹敵する高い重合反応性を示し、高分子量のポリアミド酸(PAA)を与えた。ジアミン成分として *m*-tolidine (*m*-TOL)を用いた系について、難燃性に対する硫黄導入効果を調査したところ、硫黄を含まない系では、難燃性が不十分であり、UL-94 垂直燃焼試験において、V-0 規格を達成できなかった。一方、S-DA を用いて硫黄を導入することにより、難燃性が大きく改善され、市販の芳香族ポリエステルイミド(PI)フィルムに匹敵する最高レベルの難燃性(V-0)を示した。また、熱および吸湿に対して優れた寸法安定性を有するが、難燃性のみ不十分な系に対して、S-DA を少量共重合することで、優れた熱・吸湿安定性を保持したまま、難燃性を大きく改善することが可能であった。

【緒言】ポリエステルイミド(PI)はフレキシブルプリント配線基板(FPC)等の絶縁回路基板材料として用いられている。近年、絶縁基板自身の高度な寸法安定性の要請により、低熱膨張性PIが用いられている。しかしながら現行の低熱膨張性PIフィルムは、吸水・吸湿に対する寸法安定性の点で十分ではない。これを解決するため、本研究室ではこれまで低熱膨張係数(CTE)、低吸湿膨張係数(CHE)、高 T_g 、高靱性、難燃性を同時に有するポリエステルイミド(PEsI)の開発をしてきた[1-3]。しかしながら、究極の低吸水性や低CHEを実現するために、PEsI中のエステル基含有率を極端に増加すると、図1に示すように、エステル基含有率にして15

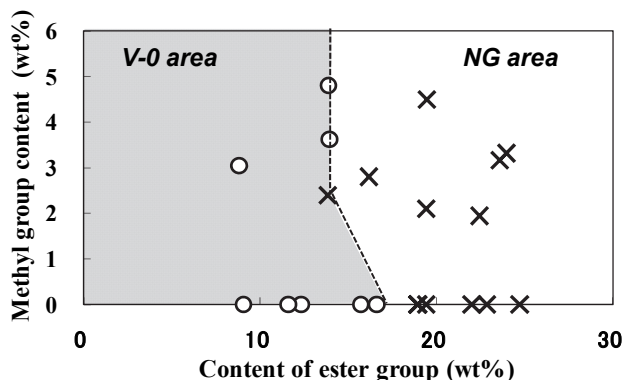


図1 難燃性と化学組成の関係

wt%あたりでPI系固有の優れた難燃性が失われるという新たな問題が浮上した[4]。ハロゲンや燐原子の導入は難燃性改善に非常に有効であることが知られているが、ハロゲンはもちろん、燐も徐々に使用規制の対象になりつつある。そこで本研究では、低CTE特性を大きく損なうことなく難燃性改善効果も期待して、新規な硫黄含有モノマーより誘導されるPI系について検討した。

【実験】本研究では硫黄含有テトラカルボン酸二無水物(S-DA、図2)および対応する硫黄を含まないテトラカルボン酸二無水物(Non-S-DA)を合成・精製し、FT-IR、¹H-NMR、元素分析、DSCより高純度の目的物が得られたことを確認した。これらのモノマーと各種ジアミンより、図3に示す経路でPI前駆体を重合・熱イミド化して製膜を行った。得られたPIフィルムについてガラス転移温度(T_g)、CTE、5%重量減少温度(T_d^5)、吸水率(W_A)、機械的特性、接触角および難燃性等を評価した。また4-*n*-オクチルアニリンとS-DAよりモデル化合物を合成し、偏光顕微鏡(POM)で液晶性を観察した。

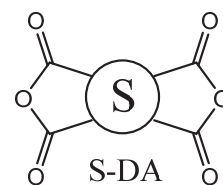


図2 硫黄含有テトラカルボン酸二無水物

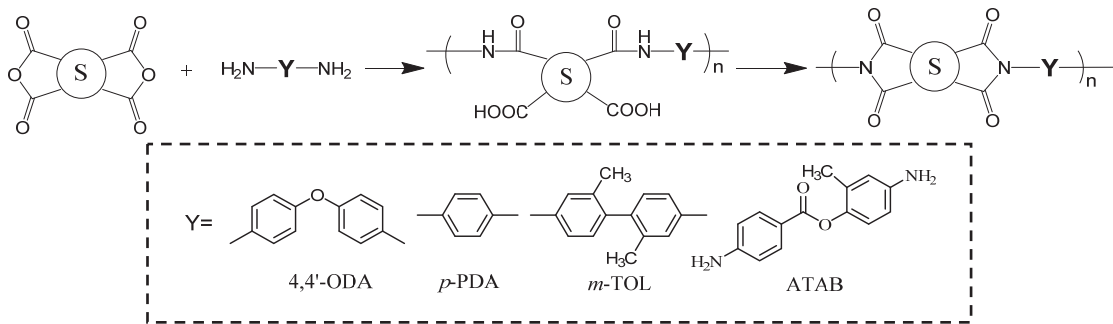


図3 硫黄含有ポリイミドの合成経路とモノマーの分子構造

【結果と考察】表1に重合結果および膜物性を示す。本研究で合成した S-DA は、各種ジアミンと遜色ない高い重合反応性を示し、高分子量の PAA を与えた。この S-DA と 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) より得られる PI フィルムは、300℃以上の高い T_g を示し、屈曲性のジアミンを用いたにもかかわらず Non-S-DA /4,4'-ODA 系より大幅に低い CTE (20.7 ppm/K) を示した。更に剛直なジアミン: *p*-PDA や ATAB を用いたところ、かなり低熱膨張化し、銅箔と同等かそれよりも低い CTE 値を示した。これは、図4に見られるように S-DA 由来のジイミドユニットの剛直な構造がメソゲンとして振る舞い液晶性が発現した事実と対応している。S-DA と *m*-TOL より得られる PI フィルムは、350℃以上の高い T_g を示した。また、対応する Non-S-DA /*m*-TOL 系と比べると、若干 CTE が増加したが、まだ比較的低い値 (34 ppm/K) を維持していた。興味深いことに、S-DA を使用することで特に難燃性が大きく改善され、UL-94, V-0 相当の優れた難燃性を有していた。TG-DTA (窒素雰囲気中、@850℃) より残炭率を求めたところ、*m*-TOL 系、ATAB 系共に硫黄含有 PI の方が高い残炭率を示した。この結果から、硫黄を導入することで難燃性が改善されると期待される。そこで実際に垂直燃焼試験を行い、燃焼試験片の燃焼部分を SEM 観察したところ、図5のように微細な発泡痕が見られたことから、気泡による断熱効果が S-DA 系 PI に見られた高い難燃性の一因として挙げられる。また、炭化層の形成による燃焼部分の被覆効果 (酸素の遮断) や揮発性物質 (燃焼ガス) 発生抑制効果も燃焼の拡大を防いだ要因であると考えられる。また、S-DA は Non-S-DA よりも若干ではあるが、低吸水性になる傾向が見られ

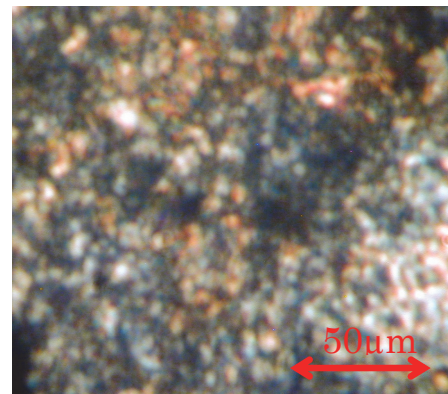
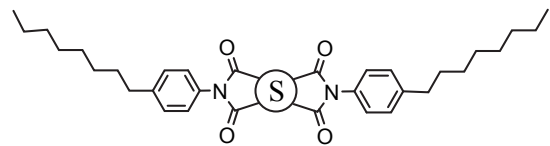


図4 硫黄含有モデル化合物の POM 写真(昇温過程@297.0℃)

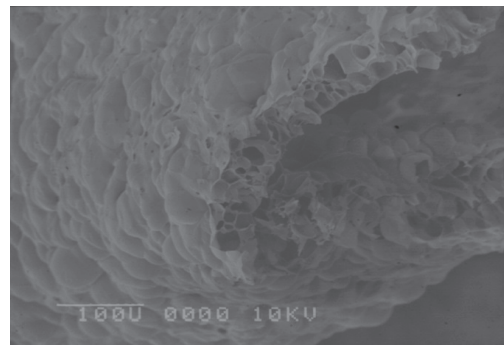


図5 S-DA/*m*-TOL の燃焼部分の SEM 写真

た。しかしながら、水滴に対する接触角測定では、逆に硫黄原子含有 PI の方が小さい値を示したことから、表面状態は硫黄含有 PI の方が親水性が高いようである。

表1 硫黄含有 PI と硫黄非含有 PI の膜物性

Diamine	Tetracarboxylic Dianhydride	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/ K)	$T_d^{5}(\text{N}_2)$ (°C)	吸水率 (%)	UL-94	残炭率 (%)
4,4'-ODA	S-DA	4.74	338	20.7	411	0.71	—	—
	Non-S-DA	4.65	354	42.6	460	0.78	NG	—
<i>p</i> -PDA	S-DA	3.70	390	16.0	422	0.97	—	—
	Non-S-DA	1.48	469	4.87	484	1.00	passed	—
<i>m</i> -TOL	S-DA	1.63	357	33.9	431	0.18	passed	61.3
	Non-S-DA	1.74	362	26.0	446	0.24	NG	53.2
ATAB	S-DA	1.06	397	12.6	414	—	V-0	55.6
	Non-S-DA	1.02	416	24.4	470	—	NG	42.7

表2に TAHQ/*p*-PDA(70);4,4'-ODA(30)系ランダム共重合体の膜物性を示す。この系は高 T_g (375°C) で低 CTE (10.6 ppm/K) を有していたが、垂直燃焼試験を行ったところ、V-0 規格には未達であった。そこでこの系に S-DA を 20 mol%ランダム共重合した。その結果、表3に示すように、低 CTE・高 T_g 特性を維持しながら最高ランクの難燃性である V-0 を達成することができた。この結果は S-DA 系ホモ PI で述べたのと同様に、燐と類似した効果によるものと考えられる。このように少量共重合するだけで、優れた難燃効果が得られたことから、難燃性の低い脂肪族 PI 系用、難燃性改善モノマーとしての用途が期待される。

表2 TAHQ/*p*-PDA(70); 4,4'-ODA(30)系ランダム共重合体の膜物性

Diamine	Tetracarboxylic Dianhydride	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/ K)	UL-94	残炭率 (%)
<i>p</i> -PDA(70) 4,4'-ODA(30)	TAHQ	1.68	375	10.6	NG	45.6

表3 TAHQ(80);S-DA(20)/*p*-PDA(70);4,4'-ODA(30)系ランダム共重合体の膜物性

Diamine	Tetracarboxylic Dianhydride	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	T_g (°C)	CTE (ppm/ K)	UL-94	残炭率 (%)
<i>p</i> -PDA (70) 4,4'-ODA(30)	TAHQ (80) S-DA(20)	0.76	316	17.7	V-0	50.0

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697 (2006).
- [2] M. Hasegawa, Y. Tsujimura, K. Koseki, T. Miyazaki, *Polym. J.*, **40**, 56 (2008).
- [3] M. Hasegawa, M. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1510 (2010).
- [4] J. Ishii, H. Yokotsuka, T. Saito, M. Hasegawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24**, 287 (2011).