

Title	エポキシ樹脂の電気物性に及ぼすイミダゾール系触媒の影響
Author(s)	殷, 暁紅; 菊池, 巧; 藤岡, 弘文
Citation	電気材料技術雑誌. 2000, 9(1), p. 28-34
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81581
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

エポキシ樹脂の電気物性に及ぼすイミダゾール系触媒の影響

殷 暁紅、菊池 巧、藤岡弘文

三菱電機（株）先端技術総合研究所
〒661 尼崎市塚口本町8-1-1

Influence of Imidazole Catalysts on Electrical Properties of Epoxy Resins

Xiao Hong Yin, Takumi Kikuchi, Hirofumi Fujioka

Mitsubishi Electric Corporation
8-1-1 Tsukaguchi-honmachi, Amagasaki City, Hyogo 661-8661, Japan

Epoxy resins cured with acid anhydride have been widely used for electrical insulating materials because of their excellent electrical and mechanical properties. However, it is necessary to add some catalysts such as tertiary amine to accelerate the curing. In this paper, electrical properties such as dissipation factor ($\tan \delta$) and conductivities of acid anhydride-cured epoxy resins added with imidazoles which are the effective accelerators are discussed in a wide range of temperature and frequency. Electrical properties of epoxy resins depend on the concentrations and structures of imidazole catalysts.

キーワード：エポキシ樹脂、イミダゾール、誘電特性、導電率

1. はじめに

酸無水物硬化エポキシ樹脂は、電気絶縁用途に広く使用される材料の一つであるが、他の硬化剤系に比べ反応速度が遅く、硬化に高温長時間を要するという欠点がある。そのため、硬化促進剤として通常三級アミンなどの触媒を添加して使用される。しかしながら、硬化触媒を添加する事により、高温で触媒がイオン化して誘電損失や導電率を増加させるなど、絶縁特性を悪化させるという事が報告されている¹⁾。

イミダゾールは、酸無水物硬化エポキシ樹脂の有効な硬化触媒として知られているが、それらがエポキシ樹脂硬化物の電気物性に与

える影響について定量的に検討された報告は数少ない²⁾。そこで、本研究では、広範囲の温度一周波数領域にわたる誘電特性および導電率を測定する事で、イミダゾール系触媒添加の影響を詳細に検討した。さらに、触媒添加量および分子構造の影響について検討した。

2. 実験

2-1. 試料

エポキシ樹脂には液状ビスフェノールA型のエポキシ樹脂、硬化剤にはメチルテトラヒドロ無水フタル酸を使用した。イミダゾール系触媒として1-メチル-2-エチルイミダゾール

(1M2EZ)、2-エチル-4-メチルイミダゾール (2E4MZ) および1-ベンジル-2-メチルイミダゾール (1B2MZ) を使用した。図1に、それらの化学構造を示す。

試料の作製方法は次の通りである。エポキシ樹脂と硬化剤を当量比で100:90となるように配合し、所定量のイミダゾール系触媒を添加して十分に攪拌した後、真空脱泡を行った。それを型に注ぎ込み、オーブン内で硬化を行った。硬化条件は、155°C×16時間とした。

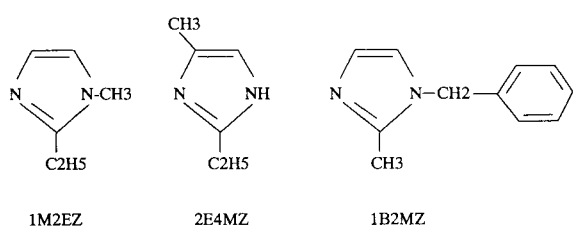


図1 使用したイミダゾール系触媒の分子構造

Fig.1 The molecular structures of imidazoles used in this study.

2-2. 測定方法

硬化物の粘弾性を強制振動型粘弾性装置 DYNAMIC ANALYZER RDA II (RHEOMETRICS 製) を用い、周波数1Hz、ねじれモードで測定した。熱膨張率 (α) 及びガラス転移温度 (T_g) は熱機械分析装置 TMA/HW100 (SEIKO 電子工業製) により測定した。誘電測定には PRECISION LCR METER 4284A (HEWLETT PACKARD 製) を使用した。試料の温度をステップ状に変化させ、各温度における誘電率と $\tan \delta$ の周波数依存性を測定した。導電率の測定は ULTRA HIGH RESISTANCE METER R8340A (ADVANTEST 製) を用いて、吸収電流が殆ど無視できるほど安定な状態で行った。

3. 結果及び考察

3-1. イミダゾール系触媒を添加したエポキシ樹脂の基本的電気特性

図2に触媒として1M2EZ を使用したエポキシ樹脂の $\tan \delta$ の温度依存性を示す。触媒添加量は0.3wt%である。図から明らかなように、温度が150°C以上に上昇すると、 $\tan \delta$ のピークが現れる。これはエポキシ樹脂の主鎖セグメントのミクロブラウン運動に起因するものと考えられる。また、周波数が高くなると、ピーク温度が高温側に移動する。これは温度の上昇に伴い、緩和時間 τ が減少するためと考えられる。

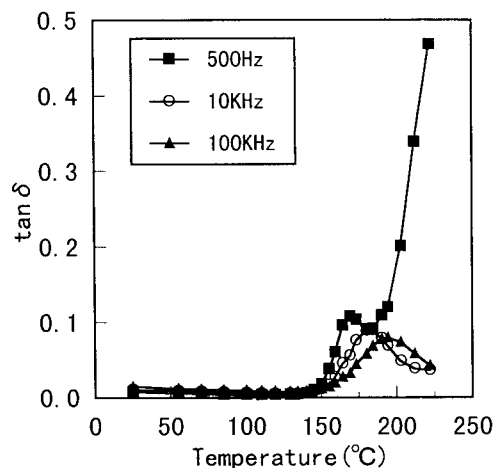


図2 1M2EZを使用した樹脂の $\tan \delta$ の温度依存性
Fig.2 Temperature dependence of $\tan \delta$ of epoxy resins added with 1M2EZ.

周波数500Hzにおいては、約175°Cから $\tan \delta$ が急激に増大する現象が観察される。一般的に、高分子の誘電特性は式(1)で表される³⁾。

$$\tan \delta = \tan \delta_{\text{dipole}} + \tan \delta_c \quad (1)$$

$$\tan \delta_c = \sigma / (\omega \epsilon_0 \epsilon) \quad (2)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 ω は角周波数、 σ は導電率、 ϵ は比誘電率である。式(1)の右辺第1

項は双極子緩和による損失成分、第2項はキャリア移動による導電損失成分である。温度が非常に高い場合、右辺第1項は無視できるようになるので高温における $\tan \delta$ は殆どキャリア移動による導電損失成分であると思われる。従って、175°C以上で見られる $\tan \delta$ の増大は電気伝導に起因するものと考えられる。

図3に1M2EZ を使用した樹脂の導電率の温度依存性を示す。図に示した通り、導電率は式(3)に示すアレニウス(Arrhenius)の式に従い、 T_g を境に、傾きの異なる2本の直線で表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (3)$$

ここで、 E_a は見かけの活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 σ_0 は頻度因子である。これはイオン性伝導の特徴である。

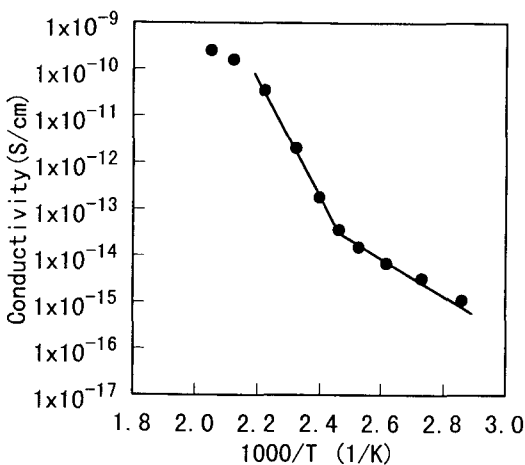


図3 1M2EZ を使用した樹脂の導電率の温度依存性
 Fig.3 Temperature dependence of conductivity of epoxy resins added with 1M2EZ.

図4に95°Cでの樹脂の電流密度と電界強度の関係を示す。電流密度(対数値)と電界強度は良好な直線関係を示し、式(4)に示す高電界の一次元モデルの電流密度 J と電界 E の関係⁴⁾ に従う。

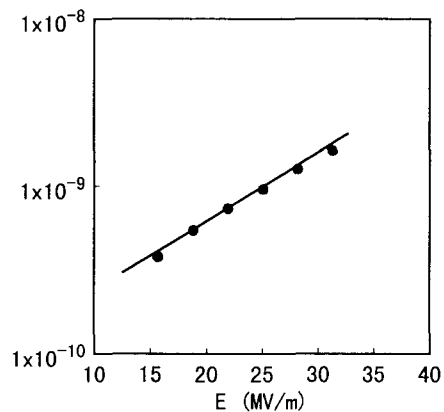


図4 1M2EZ を使用した樹脂の電流密度と電界強度の関係
 Fig.4 Relationship between current density and electrical field.

$$J = qn v_0 \exp(-U / kT) \exp(qaE / 2kT) \quad (4)$$

ここで、 q は電荷量、 n はイオン密度、 v_0 はイオン振動数、 a はホッピング距離、 U は電位障壁の高さである。

以上の結果から、イミダゾール系触媒を添加したエポキシ樹脂の高温で観察される高い $\tan \delta$ はイオン伝導によるものと考えられる。イオン源としては、原材料モノマ中に存在する不純物、使用した触媒、分子自身の解離生成物などが考えられる。ここでは、イオン源となる組成を解明するために、触媒添加量を変えて硬化させた試料について、その電気的特性を調べた。

3-2. 電気的性質に及ぼすイミダゾール系触媒添加量の影響

図5に触媒添加量の異なるエポキシ樹脂の500Hzにおける $\tan \delta$ の温度依存性を示す。触媒量が多くなるにつれて、 $\tan \delta$ ピーク温度がやや高温側に移動し、ピーク値が若干高くなる傾向が認められる。特に顕著な挙動は、 $\tan \delta$ ピークを超えた高温において $\tan \delta$ が大きく

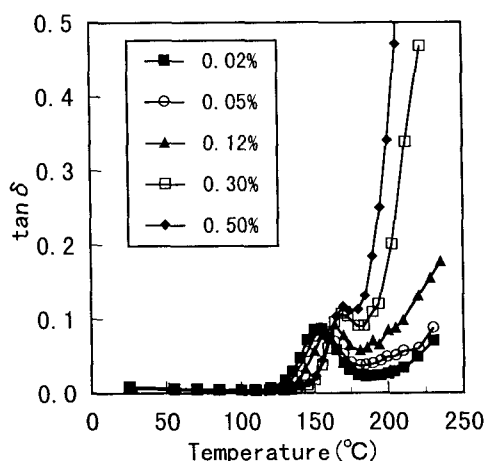


図5 1M2EZ量を変化させた場合におけるtan δの温度依存性

Fig.5 Temperature dependence of tan δ with various concentrations of 1M2EZ.

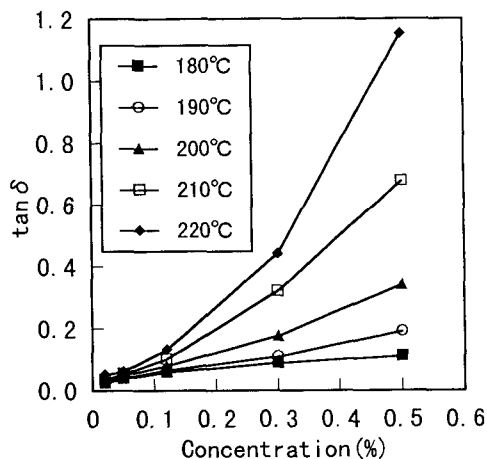


図6 異なった温度におけるtan δの触媒量依存性
Fig.6 Concentration dependence of tan δ at various temperatures.

増大する事である。これは前述したようにイオン伝導によるものと考えられる。図6には各温度における tan δの触媒量依存性を示す。高温での tan δは触媒量に強く影響され、触媒量の増加と共にほぼ直線的に増加する。このことは、高温において触媒がイオン化して主なイオン源として働くことを示唆する。

図7に触媒添加量の異なるエポキシ樹脂の導電率の温度依存性を示す。導電率は tan δと同じように触媒量に強く影響され、触媒量の

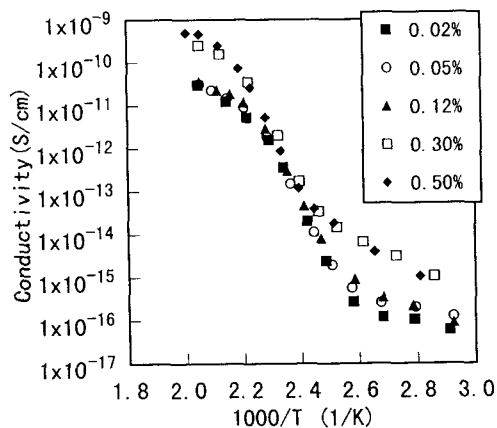


図7 1M2EZ量を変化させた場合における導電率の温度依存性

Fig.7 Temperature dependence of conductivity with various concentrations of 1M2EZ.

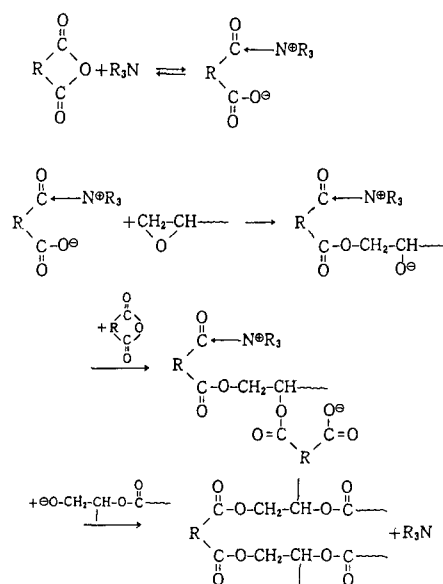


図8 イミダゾール系触媒を使用したエポキシ樹脂-酸無水物系の反応メカニズム

Fig.8 Reaction mechanism of acid anhydride cured epoxy resins added with imidazole.

増加と共に増大する。特に触媒量が0.1wt%以上になると導電率の大幅な増加が観察される。

以上の触媒量依存性は、次のように説明される。図8にイミダゾール系触媒を使用したエポキシ樹脂-酸無水物系の硬化反応メカニズムを示す⁵⁾。この反応メカニズムによると、イミダゾールは酸無水物を開環させエポキシ基と反応させる役割を担うが、最終的には樹

脂の架橋構造から離れる形になる。したがって、ほとんどの触媒は、網目中に取り込まれないで独立に存在するものと考えられる。

そのため、イミダゾール系触媒の添加量が增大していくにつれて、イオン源としてのイミダゾールがほぼ比例して増加することになり、その残留物がイオン化して高温における $\tan \delta$ および導電率を増加させ、樹脂の電気物性を悪化させると考えられる。

これは、硬化触媒の構造とも密接に関係する問題と思われる。次に、分子構造の異なるイミダゾールを添加した樹脂の電気特性を調べて触媒の分子構造との相関関係について検討した。

3-3. 電氣的・熱機械的性質に及ぼすイミダゾール系触媒構造の影響

表1にそれぞれの触媒を使用したエポキシ樹脂におけるゲルタイム及び熱機械的特性の測定結果を示す。各試料の触媒添加量は、全て同じ mol% にしている。

表1 触媒構造の違いによる樹脂の熱機械的性質
 Table 1 Thermodynamic properties of epoxy resins with different imidazoles.

触媒	T _g (°C)	α_1 (ppm/°C)	α_2 (ppm/°C)	E' X10 ⁷ (MPa)	T _{max} (°C)	ゲルタイム (S)
1M2EZ	140.1	64.7	178.6	13.4	158.7	147
2E4MZ	145.1	59.2	175.3	15.4	156.9	165
1B2MZ	140.3	61.9	180.5	13.4	153.9	141

α_1 : T_g以上の熱膨張係数
 α_2 : T_g以下の熱膨張係数
 T_g: ガラス転移温度
 E': T_{max}+40°Cにおける弾性率
 T_{max}: $\tan \delta$ (E''/E')のピーク

どの試料も、ゲルタイムはほぼ同等であり、反応性はイミダゾールの分子構造にはほとんど依存せず、モル量に比例すると考えられる。

また、硬化物の T_g (TMA 法) 及び熱膨張係数はイミダゾールの種類にあまり影響されない。さらに、粘弾性測定による α 緩和のピーク温度およびゴム領域での弾性率もほぼ同

じである。したがって、どの触媒を使用した場合もエポキシ樹脂の架橋密度および網目のセグメント運動は同様であり、触媒として添加されたイミダゾールの分子構造によって、熱機械的特性はほとんど影響されない事が明らかとなった。これは、上述の反応メカニズムから見て、基本的に触媒が主鎖の構造には影響を及ぼさないためであると考えられる。

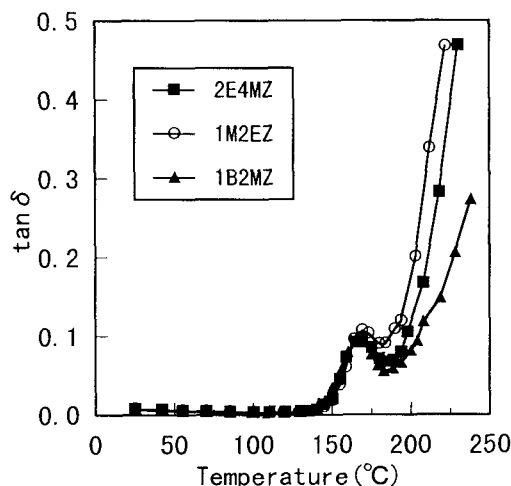


図9 触媒構造の違いによる $\tan \delta$ の温度依存性
 Fig.9 Temperature dependence of $\tan \delta$ with different imidazoles.

次に電氣的特性について検討した。図9にそれぞれのイミダゾール系触媒を添加したエポキシ樹脂の $\tan \delta$ の温度依存性を示す。約 175°C 以下では、三種類とも $\tan \delta$ の温度分散は同様であり、 $\tan \delta$ ピーク値とピーク温度はほとんど同じである。この事は、熱機械的特性評価結果と一致する。また、 $\tan \delta$ のピーク領域での各温度における誘電率と誘電損失の周波数依存性から、主鎖のセグメント運動の緩和時間 τ と温度の関係を求めた。その結果、 $\ln \tau$ と $1/T$ は直線関係となり、式(5)で表される。

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + H/kT \quad (5)$$

ここで、 τ_0 は定数、 k はボルツマン定数、 H は活性化エネルギーである。表2に式(5)から算出した各試料の活性化エネルギーを示す。表によると、緩和時間の活性化エネルギーは触媒によって殆ど変化しない。以上の結果からも、イミダゾール触媒の種類によって、樹脂の網目鎖中の主鎖のセグメントのミクロブラウン運動が影響を受けないと考えられる。

表2 触媒構造の違いによる緩和時間の活性化エネルギー
Table 2 Activation energies with different imidazoles.

触媒	1M2EZ	2E4MZ	1B2MZ
H (eV)	3.5	3.3	3.0

一方、175°C以上では、三種類の試料とも $\tan \delta$ はイオン伝導が大きくなるために増大していくが、その程度は、触媒の種類によって違って来る。図8から明らかのように、 $\tan \delta_{(1M2EZ)} > \tan \delta_{(2E4MZ)} > \tan \delta_{(1B2MZ)}$ であり、1B2MZ を添加した試料の $\tan \delta$ が最も小さい。さらに、直流導電率を測定した結果も同様に $\sigma_{(1M2EZ)} > \sigma_{(2E4MZ)} > \sigma_{(1B2MZ)}$ であった。

一般に、導電率は式(6)で表され、イオンキャリアの数と移動度の積に比例する。

$$\sigma = \sum q_i n_i \mu_i \quad (6)$$

ここで、 q 、 n 、 μ はそれぞれイオンの電荷量、密度及び移動度である。前述の反応メカニズムから、三種類の試料の導電率の差が触媒のイオン濃度の差によるとは考え難く、イオン移動度の違いに起因するものと思われる。ここで、イオン移動度に影響を与える大きな要因として、触媒分子のサイズを想定した。すなわち、1B2MZ は側鎖にベンゼン環を持っておりイオンサイズが大きいために、エポキシ樹脂網目内を移動しにくく、その結果 $\tan \delta$ が

最も小さくなっているのではないかという事である。ただ、1M2EZ と2E4MZ は分子量がほぼ同じであるにも関わらず、 $\tan \delta$ は2E4MZの方が若干小さくなっている。この理由は、2E4MZ では N-H 結合がキャップされておらず、N-H 結合がエポキシ基と反応する可能性があるため、一部がマトリクス樹脂に固定さ

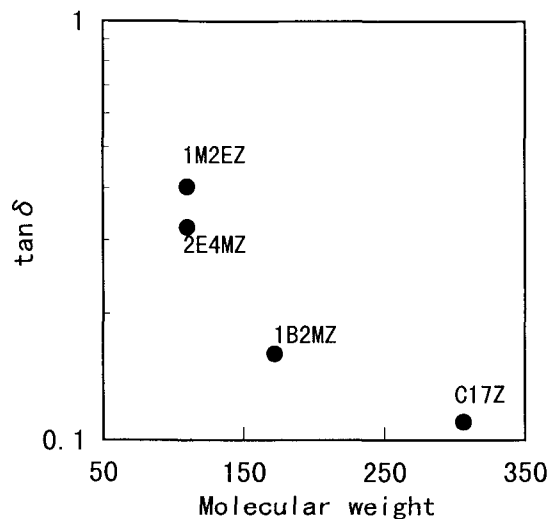


図10 $\tan \delta$ と触媒分子量との関係
Fig. 10 Relationship between $\tan \delta$ and molecular weight of imidazoles.

れているためではないかと推測される。

この分子量依存性の仮説を検証するために、分子量が1B2MZ より大きい触媒2-ヘプタデシルイミダゾール (C17Z) を用いて試料を作製した。添加量は他の触媒と同じ mol% としており、重量%では1B2MZ の約1.8倍、1M2EZ、2E4MZ の約2.8倍の量を添加している事になる。実験の結果、導電率と誘電損失は1B2MZ を用いた樹脂より明らかに低かった。一例として、図10に200°Cにおける $\tan \delta$ とイミダゾールの分子量との関係を示す。図から、触媒の分子量の増加と共に樹脂の $\tan \delta$ が低下するという相関性が認められる。従って、エポキシ樹脂の T_g を超える高温での電

気特性はイミダゾールの分子量に強く依存し、分子量の大きなイミダゾール系触媒を使用することによって電気特性が向上する。

4. おわりに

酸無水物硬化エポキシ樹脂の電気物性に及ぼすイミダゾール系触媒の影響について検討し、以下の結果を得た。

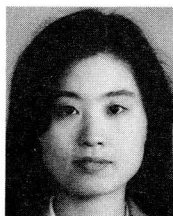
1. イミダゾール系触媒を用いたエポキシ樹脂は T_g 以上の高温において高い誘電損失が発生し、これはイオン伝導に起因したものである。また、 $\tan \delta$ と導電率はイミダゾール系触媒の添加量に強く影響され、触媒量の増加と共にほぼ直線的に増加する。したがって、イミダゾール系触媒は、硬化物の電気物性を悪化させる主なイオン源となる。

2. イミダゾール系触媒の種類によって、熱機械的特性はほとんど変化せず、樹脂の主鎖セグメントのミクロブラウン運動には影響を及ぼさない。一方、電気的特性については、特に T_g 以上の高温領域において、イミダゾールの種類によって大きく異なる。イミダゾールの分子量が大きな要因となり、触媒分子が大きいほど樹脂の電気特性が良くなる。

参考文献

- [1] R. B. Feuchtbaum, Insulation, September, 47(1962)
- [2] J. D. B. Smith, 27th National SAMP Symposium, 476(1982)
- [3] 電気学会編, "誘電体現象論", オーム社(1994)
- [4] 沢五郎, 表面, 13, 367(1977)
- [5] 新保正樹編, "エポキシ樹脂ハンドブック", 日刊工業新聞社(1987)

(2000年1月10日受理)



殷 暁 紅

昭和41年10月28日生。昭和61年8月西安交通大学電気工程系卒業。平成9年3月大阪大学大学院電子工学科博士課程修了。同年4月三菱電機株式会社入社。工学博士。主に高分子材料の電気特性に関する研究に従事。



菊 池 巧

昭和37年10月26日生。昭和62年3月九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月三菱電機株式会社入社。プリント基板、半導体封止樹脂をはじめとした絶縁材料の研究開発に従事。電気学会会員、高分子学会会員。



藤 岡 弘 文

昭和30年1月5日生。昭和54年3月大阪大学工学部プロセス工学研究科修士課程修了。同年4月三菱電機株式会社入社。絶縁材料、半導体用高分子材料、実装材料・プロセスの研究開発に従事。現在、同社先端技術総合研究所高分子材料技術部グループマネージャー。電気学会会員、高分子学会会員、日本化学会会員、エレクトロニクス実装学会会員。