

熱可塑性ポリベンゾオキサゾール(3)サーモトロピック液晶性

東邦大理 須山 典明・長谷川 匡俊、ポリマテック 下山 直之・青木 恒・布川 雄彦・木村 亨

〔緒言〕ノート型パソコン中の電子基板から発生する熱は、ハードディスクを熱暴走させる恐れがあるため、熱伝導率の高い電気絶縁性放熱材料の開発が急務となっている。電気絶縁材料である有機高分子材料では、通常熱伝導率が 0.1~0.2W/m・K の範囲であり非常に低い値を示すが、ポリベンゾオキサゾール(PBO)繊維(ザイロン)はその繊維方向に沿って、有機物としては異常に高い熱伝導率を示すことが報告されている。近年、樹脂にアルミナ等の無機フィラーを分散させた材料が放熱材料として適用されているが、樹脂/フィラー複合材料において熱伝導率を出来るだけ高く設計するためには、フィラーの熱伝導率を高くするより、樹脂の熱伝導率を高くした方が、より効果的であることが理論的な予測からわかっている。そこで本研究ではフィラーではなく樹脂自身の熱伝導性を大幅に改善することを検討した。前述のように PBO は有望な熱伝導性材料の 1 つではあるが、繊維として使用する以外は加工性に乏しいという問題がある。電子基板から発生する熱を効率的に放熱させるためには、高分子鎖を膜の厚み方向に配列することが有効であるが、ザイロン繊維を膜厚方向に配列させた熱伝導フィルムの製造工程は煩雑である。そこで本研究では、強力な磁場を印加することにより、膜厚方向に主鎖を配向することが可能なサーモトロピック液晶性 PBO の開発を検討し、磁場配向による熱伝導率の改善を試みた。

〔実験〕1.サーモトロピック液晶性 PBO の重合

PBO の重合方法として、ポリリン酸中でのワンポット重合法と、PBO 前駆体であるポリヒドロキシアミド(PHA)を得た後、熱環化して BO へ変換する二段階法の二種類があるが、ポリリン酸法ではモノマーが加水分解を受けやすい場合に適用不可である。そこで本研究では主に二段階法により PBO を合成した。

(a)エステル結合型サーモトロピック液晶性 PBO

図 1 にエステル結合型サーモトロピック液晶性 PBO の合成経路を示す。まずセバシン酸ジクロリドと、4-ヒドロキシ安息香酸より、Bis(4-Carboxy phenyl) decanedionate(BCPn-C10)を合成し、これを再結晶により精製後、塩化チオニルで塩素化・再結晶を行い、BCPn-C10-Cl を得た。次に 3,3'-ジアミノ-4,4'-ビフェノール(m-HAB)を NMP に溶解し、ピリジンを加えた後、クロロトリメチルシランを添加して室温で 1h 攪拌してテトラシル化体とし、ゲル化防止剤として LiCl を加え、m-HAB と等モル量の BCPn-C10-Cl を加えた。12 時間室温で攪拌後、均一で粘稠な PBO 前駆体(PHA)溶液を得た。これを水中に滴下して PHA を析出させ、沈殿物を濾別し、100°C/12h 真空乾燥した。これを NMP に再溶解し、ワニスガラス基板に塗布し 80°C/2h 乾燥後、真空中 300°C で 1 時間熱開環してエステル結合型液晶性 PBO を得た。

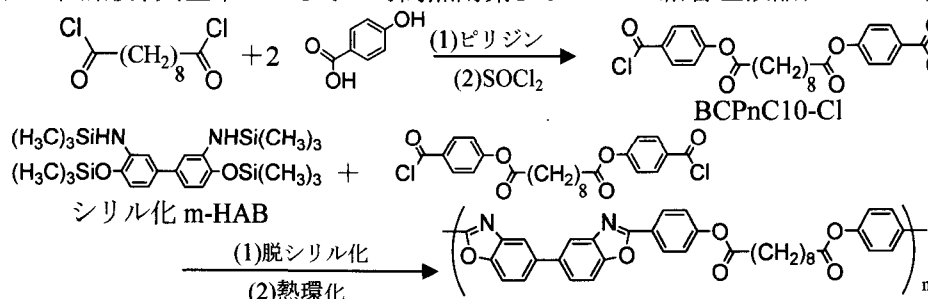


図 1 エステル結合型サーモトロピック液晶性 PBO の合成経路

(b)エーテル結合型サーモトロピック液晶性 PBO

図2にエーテル結合型サーモトロピック液晶性PBOの合成経路を示す。まず 1,10-ジブロモデカンと安息香酸メチルより、BEPnC10 メチルを合成し、再結晶した。次に末端のエステル基を KOHaq を用いて加水分解し、BEPnC10 を得た。これを塩化チオニルで塩素化して、BEPnC10-Cl を得た。上記と同様に m-HAB をシリル化し、この溶液に等モル量の BEPn-C10-Cl を加えた。12 時間室温で攪拌後、均一で粘稠な PBO 前駆体(PHA)溶液を得た。上記と同様にして製膜、熱環化してエーテル結合型 PBO を得た。

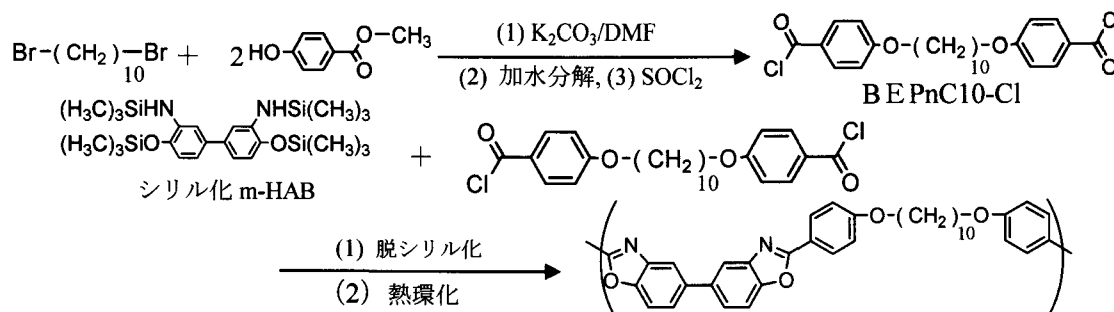


図 2 エーテル結合型サーモトロピック液晶性 PBO の合成経路

2. モデル化合物

(a)m-HAB/HBA の合成

m-HAB と 2 倍モル量の 4-AcBC を DMAc 中室温で 12h 攪拌した後、窒素雰囲気中で 2 時間リフラックスした。室温まで冷却後、析出物を濾別して、100°C で 12 時間真空乾燥した。続いて m-HAB/AcBC を NaOHaq で加水分解して m-HAB/HBA を得た。

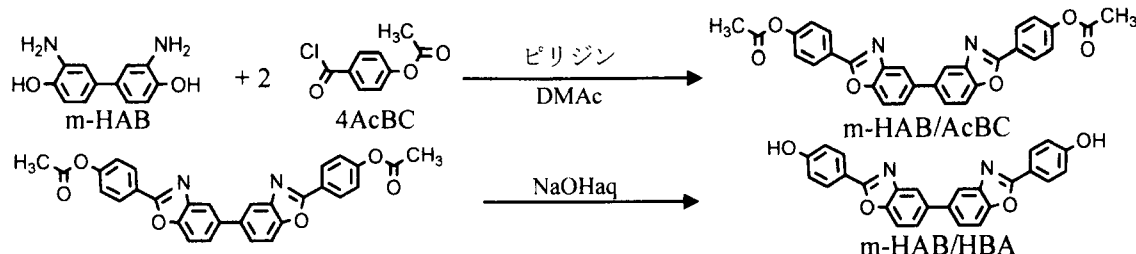


図 3 m-HAB/HBA 合成経路

(b)エステル型モデル化合物の合成

m-HAB/HBA を DMAc に溶解し、ピリジンを加えた。次に氷浴上で攪拌しながら Heptanoyl Chloride を加え更に室温で 12h 攪拌した。析出物を濾別してメタノールで洗浄し、100°C で真空乾燥してから、ジオキサンで再結晶して精製した。

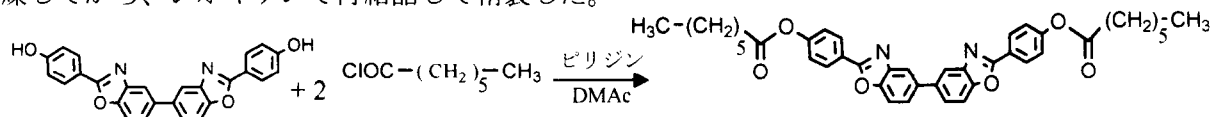


図 4 エステル型モデル化合物の合成経路

(c)エーテル型モデル化合物の合成

m-HAB/HBA, 1-Bromoheptane, K_2CO_3 を DMF に溶解し、窒素雰囲気中で 4h 時間リフラックスした。室温まで冷却後、析出物を濾別した。100°C 12 時間で真空乾燥してから、ジオキサンで再結晶して精製した。

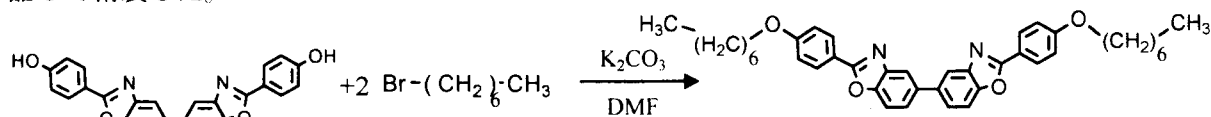


図 5 エーテル型モデル化合物の合成経路

上記モデル化合物の分子構造は FT-IR, 1H -NMR スペクトル及び元素分析より確認した。

[結果と考察]

①エステル結合型サーモトロピック液晶性 PBO

(a)モデル化合物

POM 観察では、250°C で融解が起こり、昇温過程、降温過程共にでは 250°C ~ 260°C の温度範囲において、液晶状組織が確認された。よって対応する高分子量体即ちエステル結合型 PBO もサーモトロピック液晶性を有するものと期待される。

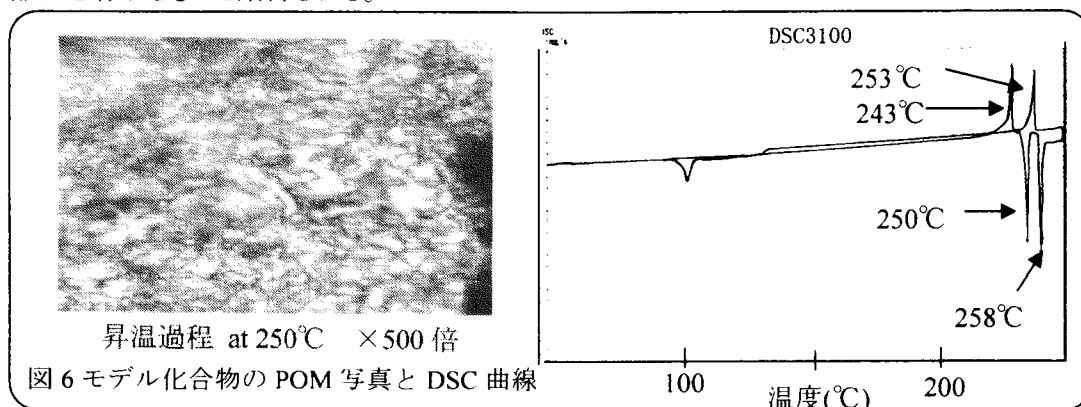


図 6 モデル化合物の POM 写真と DSC 曲線

(b)高分子量体

得られたPBOはNMPに可溶であった。NMP中、30℃で測定したPHAの固有粘度は0.97dL/gであり、十分高分子量体であった。TMA法によって決定されたPBOフィルムのガラス転移温度(Tg)は149℃であった。Tgがそれほど高くないのは、主鎖中の長いアルキル鎖の存在によるものである。また、5%熱重量減少温度は空气中で、341℃、窒素中で360℃であった。このPBOフィルムをホットステージ付偏光顕微鏡(POM)で観察したところ、昇温過程において、非常に粘性の高い光学異方性組織(図2①)がみられたが、モデル化合物において、降温過程でみられた液晶組織(図6)よりも、はるかに小さいドメインであった。これはこのPBOの粘性が高過ぎるためではないかと考えられる。

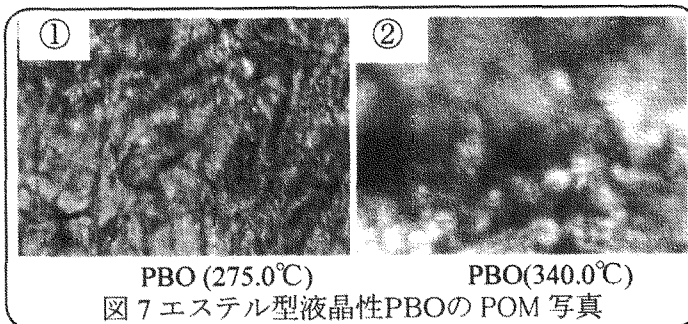


図7 エステル型液晶性PBOのPOM写真

②エーテル結合型サーモトロピック液晶性PBO

(a)モデル化合物

POM観察では、昇温過程において210~255℃、降温過程では187~248℃の温度範囲でエステル型PBOモデル化合物よりも低温領域に更に明瞭な液晶組織が確認された。よってモデル化合物どうしの比較からはエステル結合型PBOよりもエーテル結合型PBOの方が液晶形成にとって有利であると期待される。

(b)高分子量体

NMP中、30℃で測定したPHAの固有粘度は1.38dL/gであり、高分子量体であった。TMA法によって決定されたガラス転移温度(Tg)は262℃であった。また、5%熱重量減少温度は空气中で、450℃、窒素中で467℃であった。また破断伸びは86.2%であり、極めて高い靱性を示した。弾性率は3.12GPa、破断強度0.128GPaであった。このPBOフィルムをPOMで観察したところ、空气中では液晶様組織の形成を確認出来なかったため、PHAフィルムを真空中320℃で30分間熱処理しPBO化したものを、室温まで放冷後、空气中でPOM観察したところ液晶様組織が保持されたPBOフィルムを得ることができた。(図9)。

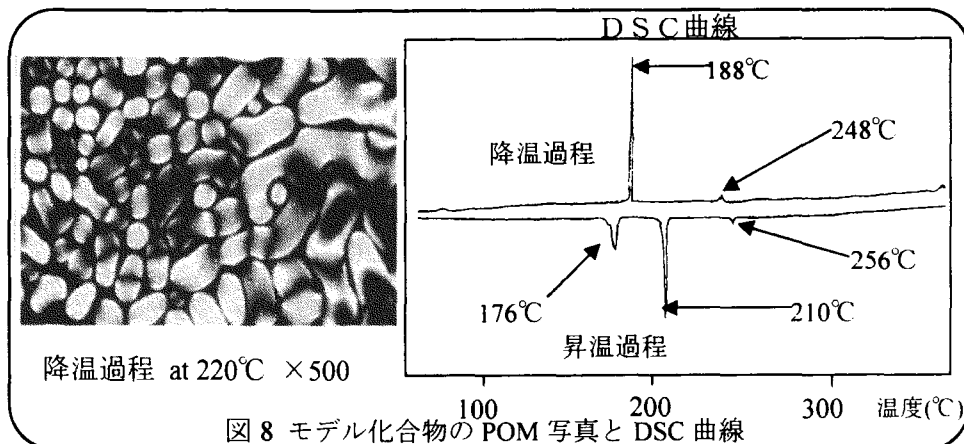


図8 モデル化合物のPOM写真とDSC曲線

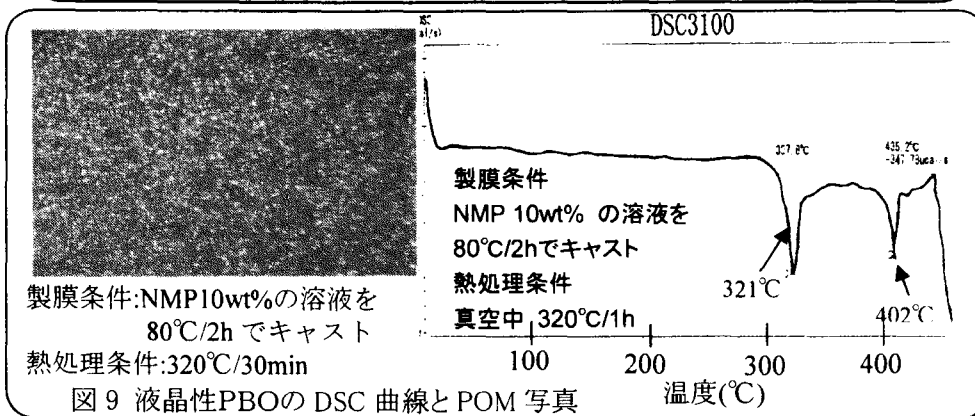


図9 液晶性PBOのDSC曲線とPOM写真

◎液晶性PBOの磁場配向について

磁場印加後の液晶性PBOフィルム(Poly-mHAB/BCPnCl0-Cl)の熱伝導性について評価した。超電導磁石を用いて、エステル結合型PBOフィルムを空气中230℃で加熱して液晶相を発現させながら、膜面に対して垂直方向に10Tの磁場を10分間印加したのち室温まで冷却したところ、膜厚方向の熱拡散率が、磁場をかけていない場合の $1.8 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ から $8.9 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ まで約5倍増加した。磁場印加PBOフィルムの断面をSEMで観察したところ、膜厚方向への繊維状の配向が確認されたことから、熱拡散率の増加は磁場配向によるものと考えられる。エーテル結合型PBOの磁場配向も現在検討中である。